

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂に関する。更に詳しくは、逆相懸濁重合法により吸水性樹脂を製造する方法において、原料成分、特に、石油系炭化水素分散媒に由来する臭気が、従来技術により得られる吸水性樹脂と比較して、低減された吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂は、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料、ペットシート等の日用品、食品用吸水シート、ケーブル用止水材等の工業材料、緑化／農業／園芸専用の保水剤等に幅広く用いられている。

[0003] 紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料は、一般的に、トップシート、バックシート、ホットメルト接着剤、伸縮材、吸水性樹脂、パルプ繊維等からなり、多くの合成樹脂や改質剤が使用され、原料成分に由来する臭気を感じられることがある。これらの衛生材料は、人体に着用されるため、わずかな臭気であっても、使用者に不快感を与えることから、無臭化が望まれている。

[0004] これら衛生材料における構成材料の中で、吸水性樹脂についても、その製造過程で使用される物質に由来する臭気がわずかにあり、吸水時に発散しやすくなるため、臭気の低減が望ましいと考えられる。

[0005] 衛生材料に用いられる吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物、澱粉－アクリル酸グラフト重合体の中和物、澱粉－アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体のケン化物等が知られている。

[0006] このような吸水性樹脂の製造方法としては、水溶液重合法、逆相懸濁重合法等が知られているが、水溶性単量体を分散媒に懸濁させて重合する逆相懸

濁重合法によって製造された吸水性樹脂の場合、その臭気の原因は分散媒に由来していると考えられる。

[0007] 吸水性樹脂を逆相懸濁重合法により製造する従来技術としては、ラジカル重合開始剤を用いて石油系炭化水素溶媒中で α 、 β -不飽和カルボン酸およびそのアルカリ金属塩水溶液を内部架橋剤の存在下または非存在下に重合させるに際し、ショ糖脂肪酸エステルを保護コロイド剤として使用することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法（特許文献1参照）や、ラジカル重合開始剤を用いて石油系炭化水素溶媒中で、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびそのアルカリ金属塩の25質量%以上の水溶液を内部架橋剤の存在下または不存在下に重合させるに際し、界面活性剤としてHLB2～16のポリグリセリン脂肪酸エステルを使用することを特徴とする製造法（特許文献2参照）等が知られているが、これらの製造技術は、いずれも臭気の低減に着目しておらず、得られた吸水性樹脂の臭気は十分に低いものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭61-87702号公報

特許文献2：特開昭62-172006号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂に関する。更に詳しくは、逆相懸濁重合法により吸水性樹脂を製造する方法において、原料成分、特に、石油系炭化水素分散媒に由来する臭気が、従来技術により得られる吸水性樹脂と比較して、さらに低減された吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、吸水性樹脂が吸水した際の石油系炭化水素分散媒に由来す

る臭気と、吸水性樹脂の製造時に使用された石油系炭化水素分散媒との関係等を鋭意検討した結果、逆相懸濁重合による吸水性樹脂の製造方法において、石油系炭化水素分散媒に対し、界面活性剤存在下で、親水性高分子系分散剤を含有する水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を攪拌下に添加して分散させた後、ラジカル重合開始剤を用いて逆相懸濁重合を行うことより、従来技術により得られた吸水性樹脂と比較して、臭気が有意に低減された吸水性樹脂が得られることを見出した。

[0011] すなわち、本発明は、以下に示す吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂に関する。

項 1. 水溶性エチレン性不飽和単量体を石油系炭化水素分散媒中で逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造する方法であって、石油系炭化水素分散媒に対し、界面活性剤存在下で、親水性高分子系分散剤を含有する水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を攪拌下に添加して分散させた後、ラジカル重合開始剤を用いて逆相懸濁重合を行うことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

項 2. 親水性高分子系分散剤が、ポリビニルアルコールおよびポリビニルピロリドンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする項 1 に記載の製造方法。

項 3. 界面活性剤が、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルおよびソルビタン脂肪酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする項 1 または 2 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

項 4. 水溶性エチレン性不飽和単量体が、アクリル酸およびその塩、メタクリル酸およびその塩、ならびにアクリルアミドからなる群より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

項 5. 石油系炭化水素分散媒が、炭素数 6 ～ 8 の脂肪族炭化水素および脂環族炭化水素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

項 6. 項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られる吸水性樹脂

脂。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、原料成分、特に、石油系炭化水素分散媒に由来する臭気が更に低減された吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂を提供できる。

発明を実施するための形態

[0013] 逆相懸濁重合により得られる吸水性樹脂の吸水時の臭気の原因は、主に吸水性樹脂粒子内に残存した分散媒である。分散媒が吸水性樹脂粒子に残存するメカニズムとしては、単量体水溶液を分散媒へ攪拌等により分散させる際に、油相である分散媒が単量体水溶液の液滴内に取り込まれた形状の液滴、すなわちO/W/O（油／水／油）型の液滴が発生し、このO/W/O液滴が安定化されたまま重合することにより、分散媒を内包したいわばカプセル状の吸水性樹脂粒子が発生していることに起因していることを本発明者らは見出した。

本発明の吸水性樹脂の製造方法は、逆相懸濁重合を行うに際し、界面活性剤存在下に、水溶性ラジカル重合開始剤を含む水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を石油系炭化水素分散媒に分散させる際、その単量体水溶液中に親水性高分子系分散剤を存在させることで、O/W/O（油／水／油）型液滴の発生を従来よりも抑制させ、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて重合させることをひとつの特徴とする。O/W/O型液滴とは、(Oil in Water) in Oilの略記であり、油相の微細液滴が水相液滴中に分散しており、その水相液滴が更に油相に分散している状態をいう。つまり、最内油相、中間水相、最外油相より形成されており、本願では、分散媒中（油相）に存在する、単量体水溶液（水相）の液滴の中に、更に小さな分散媒（油相）の液滴が含まれている状態を示している。

[0014] 更に詳しく述べると、本願は石油系炭化水素分散媒に対し、界面活性剤存在下で、親水性高分子系分散剤を含有する水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を攪拌下に添加して分散させた後、ラジカル重合開始剤を用いて逆相懸

濁重合を行うことを特徴とする。

これらの逆相懸濁重合工程を含む製造方法により、残存する石油系炭化水素分散媒量が低減された吸水性樹脂を得ることができる。なお、本発明において「残存する石油系炭化水素分散媒量」（残存分散媒量）とは、後述する測定方法により測定した値である。

[0015] 本発明は、前記分散工程において、親水性高分子系分散剤を含有する水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液（以後、断りが無い場合「単量体水溶液」は「水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液」を指す）を石油系炭化水素分散媒（以後、断りが無い場合「分散媒」は「石油系炭化水素分散媒」を指す）に、界面活性剤存在下混合および分散させ、逆相懸濁重合を行うことを特徴とし、O/W/O型液滴の発生を従来よりも抑制することにより、残存分散媒量を低減するものである。

[0016] 本発明において用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸〔「（メタ）アクリ」とは「アクリ」および「メタクリ」を意味する。以下同じ〕、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、マレイン酸等の酸基を有する単量体およびそれらの塩；（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等のノニオン性不飽和単量体；ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有不飽和単量体およびそれらの四級化物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0017] 水溶性エチレン性不飽和単量体の中で、好ましいものとしては工業的に入手が容易である観点から、（メタ）アクリル酸およびその塩、（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

水溶性エチレン性不飽和単量体が酸基を有する場合、酸基を中和して塩として用いてもよい。

酸基を有する単量体を中和して塩とする場合に用いられるアルカリ性化合

物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の化合物が挙げられる。より詳しくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等が挙げられる。

酸基を有する単量体を中和する場合、その中和度は、水溶性エチレン性不飽和単量体の酸基の30～90モル%であることが好ましい。中和度が30モル%より低い場合、酸基がイオン化されにくく、吸水能が低くなる可能性があるため好ましくない。中和度が90モル%を超えると、衛生材料として使用される場合、安全性等に問題が生ずる可能性があるため好ましくない。また、中和のタイミングは単量体状態で行うことが均一度の観点から一般的であるが、単量体重合後のポリマーに、上記アルカリ性化合物を添加して中和を行う、いわゆる後中和を併用しても構わない。

[0018] 本発明において、水溶性エチレン性不飽和単量体は、水溶液として使用される。水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の単量体濃度は、20質量%～飽和濃度であることが好ましい。水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液には、必要に応じて、連鎖移動剤等が含まれていてもよい。

[0019] 連鎖移動剤としては、例えば、チオール類、チオール酸類、第2級アルコール類、次亜リン酸、亜リン酸等の化合物が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0020] 石油系炭化水素分散媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2,3-ジメチルペンタン、3-エチルペンタン、*n*-オクタン等の炭素数6～8の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、*trans*-1,2-ジメチルシクロペンタン、*cis*-1,3-ジメチルシクロペンタン、*trans*-1,3-ジメチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの中でも、工業的に入手が容易であることと、安全性の観点から、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、*n*-オクタン等の炭素数6～8の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、

メチルシクロペンタン、および、メチルシクロヘキサン等の炭素数6～8の脂環族炭化水素がより好適に用いられる。これらの炭化水素分散媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

さらに、これらの炭化水素分散媒のなかでも、本発明におけるW/O型逆相懸濁の状態が良好で、好適な粒子径が得られやすく、工業的に入手が容易かつ品質が安定している観点から、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンが好適に用いられる。また、上記炭化水素の混合物の例として、市販されているエクソールヘプタン（エクソンモービル社製：ヘプタンおよび異性体の炭化水素75～85%含有）などを用いても好適な結果が得られる。

[0021] 石油系炭化水素分散媒の使用量は、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を均一に分散し、重合温度の制御を容易にする観点から、通常、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液100質量部に対して、50～600質量部が好ましく、60～400質量部がより好ましく、70～200質量部がさらに好ましい。

[0022] 本発明で用いられる界面活性剤としては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピルアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルグルコシド、*N*-アルキルグルコンアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、およびポリオキシエチレンアルキルアミン等のノニオン系界面活性剤、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルメチルタウリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸および

その塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸およびその塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸およびその塩等のアニオン系界面活性剤が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] これらの界面活性剤の中でも、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の分散安定性の観点から、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルおよびソルビタン脂肪酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましい。

[0024] 本発明で使用される界面活性剤の添加量は、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液100質量部に対して0.01～5質量部が好ましく、0.05～3質量部がより好ましい。界面活性剤の添加量が0.01質量部よりも少ない場合、単量体水溶液の分散安定性が低くなるため好ましくなく、5質量部よりも多い場合、経済的でないので好ましくない。

[0025] 本発明において、石油系炭化水素分散媒の残存量をより低レベルに下げる観点から、界面活性剤存在下で水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を石油系炭化水素分散媒に添加して分散させる際に、疎水性高分子系分散剤の存在下に分散させることが好ましい。

[0026] 疎水性高分子系分散剤としては、使用する前記石油系炭化水素分散媒に対し、溶解もしくは分散するものを選択して使用することが好ましく、例えば、粘度平均分子量として20,000以下、好ましくは10,000以下、さらに好ましくは5,000以下のものが挙げられる。具体的には、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、無水マレイン化ポリブタジエン、無

水マレイン化EPDM（エチレン／プロピレン／ジエン三元共重合体）等が挙げられる。

これらの中では無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレンおよび酸化型エチレン・プロピレン共重合体からなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましい。

[0027] 疎水性高分子系分散剤を用いる場合の添加量は、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液100質量部に対して5質量部以下が好ましく、0.01～3質量部がより好ましく、0.05～2質量部がさらに好ましい。疎水性高分子系分散剤の添加量が5質量部よりも多い場合、経済的でないので好ましくない。

[0028] 疎水性高分子系分散剤は、石油系炭化水素分散媒に添加後、一度前記分散媒を加温し、疎水性高分子系分散剤の一部または全部を溶解あるいは分散させた状態にしてから単量体水溶液を添加することが重要であり、加温後分散媒を冷却して、疎水性高分子系分散剤が一部または全部析出して白濁分散した状態であっても単量体水溶液添加を行って問題ない。

[0029] 水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を石油系炭化水素分散媒に添加して分散させる際、攪拌によって分散させるが、攪拌条件については、所望の分散液滴径により異なるので、一概に決定することはできない。

分散液滴径は、攪拌翼の種類、翼径、回転数等により調節することができる。

[0030] 攪拌翼としては、例えば、プロペラ翼、パドル翼、アンカー翼、タービン翼、ファウドラ翼、リボン翼、フルゾーン翼（神鋼パンテック（株）製）、マックスブレンド翼（住友重機械工業（株）製）、スーパーミックス（サタケ化学機械工業（株）製）等を使用することが可能である。

[0031] 本発明では、分散の際に、単量体水溶液中にも親水性高分子系分散剤を存在させることを特徴とする。親水性高分子系分散剤は、あらかじめ水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液に添加・溶解混合された状態で用いられることが好ましく、親水性高分子系分散剤を含む単量体水溶液は、前述の界面活性剤存在下において、石油系炭化水素分散媒中に分散させることで、O/W/O型粒子の発生をより低く抑えることができる。

[0032] 親水性高分子系分散剤としては、ポリビニルピロリドン（略称「PVP」）やポリビニルアルコール（略称「PVA」）、ポリグリセリン、ポリアクリル酸塩等を用いることができる。これらは、それぞれ単独で用いても、2種以上を併用してもよい。その中でもポリビニルピロリドンおよびポリビニルアルコールが、水への溶解性等の面での取り扱いがしやすく、また効果が出やすいので特に好ましい。

[0033] 親水性高分子系分散剤の量としては、使用する親水性高分子系分散剤の種類や分子量によって好適な量が異なるため、一概にはいえないが、水溶性エチレン単量体100質量部に対し、0.1～7質量部が好ましく、更に0.3～5質量部がより好ましく、0.5～3質量部が最も好ましい。使用量が0.1質量部未満であると、残存分散媒量の低減効果が充分得られず、また7.0質量部を超える場合、単量体水溶液の粘度が高くなり、目的の液滴径を得るために攪拌速度を大幅に高くすることが必要になり、それによりO/W/O型液滴が発生しやすくなるため好ましくない。

[0034] 親水性高分子系分散剤として分子量等は特に限定しないが、単量体水溶液に溶解添加できる範囲であればよい。例えば、ポリビニルピロリドンであればグレードとしてK-15～K-120が使用できるが、特に残存分散媒の低減効果の面から、K-30～K-90が使いやすい。また、ポリビニルアルコールであれば、けん化度等は特に限定はされないが、残存分散媒量低減の観点から、けん化度は85%以上であることが好ましい。さらに、好適に用いられるポリビニルアルコールとしては、残存分散媒の低減効果の観点および溶解させて用いる観点から、重合度が100～3000程度のものが使

しやすい。

- [0035] 一般的にポリビニルピロリドンやポリビニルアルコール等の親水性高分子系分散剤は水溶性の増粘剤として使用されることもあるが、本願においては、いわゆる水溶性高分子の増粘剤とは効果が異なる。本願発明者らの研究により、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体やグアーガム、グルコマンナンの天然多糖類等は、単量体水溶液に添加しても、前記親水性高分子系分散剤を添加した場合に比べ、残存分散媒量の低減効果が見られず、単純に単量体水溶液の粘度を増加させることだけでは、O/W/O型液滴の発生があまり抑制されないことが分かった。
- [0036] また、親水性高分子系分散剤を用いることで、残存分散媒量が低減するメカニズムは明確にはなっていないが、界面活性剤存在下の分散媒に単量体水溶液を添加、混合させると、細かい単量体水溶液の液滴に分散されるまでの間に、界面活性剤を含んだ分散媒が、単量体水溶液の液滴内部に取り込まれ、残存分散媒の原因であるO/W/O型の液滴を形成・安定化していると推定され、親水性高分子系分散剤は、その界面活性効果によって単量体水溶液の液滴の界面に存在し、液滴表面を保護することで、液滴内部への分散媒の侵入を抑制する効果を有しているのではないかと推定される。
- [0037] 前記により得られた分散液に対して、ラジカル重合を行い、石油系炭化水素分散媒に分散する含水ゲル状態の吸水性樹脂粒子を得る。
- [0038] 水溶性ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩；過酸化水素等の過酸化物；2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンジアミン]四水塩、2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]等のアゾ化合物等が挙げられる。
- [0039] これらの中では、入手が容易で取り扱いやすいという観点から、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムおよび2, 2'-アゾビス

(2-アミジノプロパン)二塩酸塩が好ましい。

なお、水溶性ラジカル重合開始剤は、亜硫酸塩、アスコルビン酸等の還元剤と併用してレドックス重合開始剤として用いてもよい。

[0040] 水溶性ラジカル重合開始剤の使用量は、通常、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部あたり、0.01～1質量部である。0.01質量部より少ない場合、重合率が低くなり、1質量部より多い場合、急激な重合反応が起こるため好ましくない。

水溶性ラジカル重合開始剤の添加時期は特に制限されないが、均一性の観点からあらかじめ水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液に添加しておくのが好ましい。

[0041] また、重合を行うに際し、単量体水溶液に内部架橋剤を添加しておいてもよい。例えば、(ポリ)エチレングリコール〔「(ポリ)」とは「ポリ」の接頭語がある場合とない場合を意味する。以下同じ〕、1,4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等のポリオール類、ポリオール類とアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和酸とを反応させて得られる2個以上のビニル基を有するポリ不飽和エステル類、N, N'-メチレンビスアクリルアミド等のビスアクリルアミド類、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールトリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリントリグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル等の2個以上のグリシジル基を含有するポリグリシジル化合物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0042] 内部架橋剤を使用する場合の添加量は、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、3質量部以下が好ましく、1質量部以下がより好ましく、0.001～0.1質量部がさらに好ましい。添加量が3質量部を超えると、架橋が過度になり、吸水性能が低くなりすぎるため好ましくない。

内部架橋剤は、あらかじめ水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液に添加し

ておくのが好ましい。

[0043] 本発明における逆相懸濁重合の際の反応温度は、使用する重合開始剤の種類や量によって異なるので一概には決定することができないが、好ましくは20～100℃、より好ましくは40～90℃である。反応温度が20℃より低い場合、重合率が低くなる可能性があり、また反応温度が100℃より高い場合は急激な重合反応が起こるため好ましくない。

[0044] 以上記載の逆相懸濁重合にて、残存分散媒量の少ない吸水性樹脂となりうる含水ゲル粒子が得られる。この得られた含水ゲル粒子を脱水・乾燥及び後架橋を行い吸水性樹脂粒子を得る。

また、この重合を1段目重合とし、重合で得られた含水ゲルを含む分散媒とのスラリー対し、更に単量体水溶液を添加して、2段重合あるいは3段重合等の多段の重合を行っても構わない。

[0045] 多段で重合を行うのであれば、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合で得られる1段目の重合後の粒子の大きさは、多段重合において、適度な凝集粒径を得る観点から、中位粒子径20～200μmが好ましく、30～150μmがより好ましく、40～100μmがさらに好ましい。なお、1段目の重合粒子の中位粒子径は、前記1段目の重合が終了した後、脱水・乾燥して得られる粒子について後述の方法で測定した値である。

[0046] 2段重合を行う場合、前記1段目の重合が終了した重合スラリーに2段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を添加し、引き続き逆相懸濁重合を実施することができる。その手順としては、まず1段目の重合終了後、前記界面活性剤を少なくとも一部析出させることから始める。

[0047] 界面活性剤は析出させることにより、界面活性剤が本来もつ、油相中の水相液滴を安定化させる能力（あるいはその逆の水相中の油相液滴を安定化させる能力）を失う。その析出方法は、特に限定はされないが、例えば、重合後のスラリーの温度を冷却により低下させる方法等が挙げられる。2段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を添加する前に、界面活性剤を少なくとも一部析出させておくことによって、添加された2段目重合の単量体

水溶液の液滴が、分散媒中に安定化されず、ゲル状の１次粒子に吸収されることで、１次粒子同士の凝集が進み、衛生材用途に好適な粒子径が得られるようになる。加えて、界面活性剤が析出していることで、２段目重合の単量体水溶液添加時の新たなＯ／Ｗ／Ｏ型の液滴の発生が抑制され、残存分散媒量の増加が抑えられることになる。従って、残存分散媒量の増加をほとんど伴わない２段目重合を行うことで、１段目重合で取り込まれた残存分散媒に対し、吸水性樹脂の取得量が実質増えるので、得られる吸水性樹脂の残存分散媒量はより少なくなる。なお、界面活性剤と共に疎水性高分子系分散剤を併用していた場合、溶解していた疎水性高分子系分散剤は、冷却されることにより分散媒に溶解できなくなり、２段目の単量体水溶液を添加するときには、分散媒中に析出する場合もある。

[0048] 界面活性剤を少なくとも一部析出させた後に、そこに水溶性ラジカル重合開始剤を含む２段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を攪拌混合し、１段目の重合ゲルに吸収・凝集させる。

２段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体としては、１段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体として例示したものと同様なものが使用できるが、単量体の種類、中和度、中和塩および単量体水溶液濃度は、１段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体と同じであっても異なってもよい。

２段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液に添加される重合開始剤についても、１段目の重合に用いられる重合開始剤として例示したものから適宜選択して使用することができる。

また、２段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液にも、必要に応じて、内部架橋剤、連鎖移動剤等を添加してもよく、１段目の重合の際に例示したものから選択して使用することができる。

２段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体の添加量は、適度な凝集粒子を得る観点及び、残存分散媒量低減の観点から、１段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体量に対して、１．０～２．０倍が好ましく、１．１～１．８倍がより好ましい。１．０倍未満であると、取得量が減るため残存分散媒

量の低減効果が薄く好ましくない。また2.0倍を超えると、1段目の重合粒子が2段目重合の単量体水溶液を吸収しきれず、微粉が発生し、適正な中位粒径を持つ凝集粒子が得られなくなるので好ましくない。

[0049] 2段目重合の逆相懸濁重合における攪拌は、全体が均一に混合されていればよい。凝集粒子の中位粒子径は、界面活性剤の析出状態や1段目重合のエチレン性不飽和単量体に対する2段目重合のエチレン性不飽和単量体の量に応じて制御することができる。

なお、衛生材料用途に好適な凝集粒子の中位粒子径としては、200～600 μm が好ましく、250～500 μm がより好ましく、300～450 μm がさらに好ましい。

[0050] 2段目重合の単量体水溶液を添加した後、加温等によりラジカル重合にて重合を行う。

[0051] 2段目の逆相懸濁重合における反応温度についても、重合開始剤の種類や量によって異なるので一概には決定することができないが、好ましくは20～100℃、より好ましくは40～90℃である。

[0052] 更に、生産性の向上を目的として、前記のような2段目の逆相懸濁重合と同様に、3段目以降の重合反応を行い、多段の逆相懸濁重合を行ってもよい。

[0053] 本願に示す親水性高分子系分散剤を用いた逆相懸濁重合においては、重合終了後に共沸蒸留にて分散媒を還流することで脱水工程を行うに際し、粒子同士の凝集を防ぐために分散媒を追加することができる。特に、親水性高分子系分散剤にポリビニルアルコールやポリグリセリンを用いた場合は、重合に用いた単量体水溶液の総和質量（もし2段で重合した場合は、1段目+2段目重合の単量体水溶液の総和）を石油系炭化水素分散媒質量で除したW/O比が1.7未満、より好ましくは1.4未満になるように、分散媒を追加することが好ましい。これは、W/O比が1.7以上のまま共沸脱水にて内温80℃以上で脱水を行うと、凝集粒子同士が更に凝集して沈降する現象がみられ、得られる吸水性樹脂の中位粒径が1000 μm 以上となることがあ

る。詳細なメカニズムは不明であるが、重合により得られた含水ゲル粒子に対し、分散媒量が充分量存在していないと、粒子表面に存在している親水性高分子系分散剤のポリビニルアルコールやポリグリセリンの粘着性によって粒子同士の凝集が促進されるためであると推察される。

分散媒の追加の時期については特に限定はされず、脱水工程前ならばいつ追加してもよいが、1段目の重合終了後に界面活性剤の失活を目的に冷却を行う場合等は、冷却効果もかねて1段目重合終了時に低い温度の分散媒を追加することが好ましい。

[0054] これらの多段の逆相懸濁重合終了後、水溶性エチレン性不飽和単量体由来の官能基と反応性を有する官能基を2個以上含有する架橋剤を添加することが好ましい。重合後に架橋剤を添加し反応させることにより、吸水性樹脂粒子の表面層の架橋密度が高まり、加圧下吸水能、吸水速度、ゲル強度等の諸性能を高めることができ、衛生材料用途として好適な性能が付与される。

[0055] 前記架橋反応に用いられる後架橋剤としては、重合に用いた水溶性エチレン性不飽和単量体由来の官能基と反応しうるものであれば特に限定されない。

使用される後架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール類；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールトリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリントリグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物；エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリン等のハロエポキシ化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物等の反応性官能基を2個以上有する化合物；3-メチルー3-オキセタンメタノール、3-エチルー3-オキセタ

ンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノール等のオキセタン化合物、1,2-エチレンビスオキサゾリン等のオキサゾリン化合物、エチレンカーボネート等のカーボネート化合物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0056] これらの中でも、反応性に優れている観点から（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）エチレングリコールトリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物が好ましい。

[0057] 前記後架橋剤の添加量は、重合に付された水溶性エチレン性不飽和単量体の総量100質量部に対して、好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.02～3質量部である。後架橋剤の添加量が0.01質量部未満の場合、得られる吸水性樹脂の加圧下吸水能、吸水速度、ゲル強度等の諸性能を高めることができず、5質量部を超える場合、吸水能が低くなりすぎるため好ましくない。

[0058] 後架橋剤の添加方法としては、後架橋剤をそのまま添加しても水溶液として添加してもよいが、必要に応じて、溶媒として親水性有機溶媒を用いた溶液として添加してもよい。親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールおよびプロピレングリコール等の低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジオキサン、およびテトラヒドロフラン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、並びに、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これら親水性有機溶媒は、それぞれ単独で使用してもよく、2種類以上を併用、あるいは水との混合溶媒として使用してもよい。

[0059] 前記後架橋剤の添加時期は、重合終了後であればよく、特に限定されない。後架橋反応は、重合後、脱水・乾燥工程において、吸水性樹脂100質量部に対して、1～200質量部の範囲の水分存在下に実施されるのが好ましく、5～100質量部の範囲の水分存在下に実施されるのがより好ましく、10～50質量部の水分存在下に実施されるのがさらに好ましい。このように、後架橋剤添加時の水分量を調整することによって、より好適に吸水性樹脂の粒子表面層における後架橋を施すことができ、優れた吸水性能を発現することができる。

[0060] 後架橋反応における温度は、50～250℃が好ましく、60～180℃がより好ましく、60～140℃がさらに好ましく、70～120℃がよりさらに好ましい。

[0061] 本発明において、乾燥工程は常圧下でも減圧下で行ってもよく、乾燥効率を高めるため、窒素等の気流下で行ってもよい。乾燥工程が常圧の場合、乾燥温度は70～250℃が好ましく、80～180℃がより好ましく、80～140℃がさらに好ましく、90～130℃がよりさらに好ましい。また、減圧下の場合、乾燥温度は60～100℃が好ましく、70～90℃がより好ましい。

[0062] 乾燥後の吸水性樹脂の水分率は、流動性を持たせる観点から20%質量以下であり、通常は10質量%以下であることが好ましい。また、流動性を向上させるために、非晶質シリカ粉末等の無機系活剤を添加してもよい。

実施例

[0063] 各実施例および比較例で得られた吸水性樹脂の、中位粒子径、水分率、および残存分散媒量（吸水性樹脂粒子内部に残存する石油系炭化水素分散媒の量）は以下に示す方法により評価した。

[0064] (1) 中位粒子径

吸水性樹脂50gを、JIS標準篩の目開き250 μ mの篩を用いて通過させ、篩上に残る量がその50質量%以上の場合には< α >の篩の組み合わせを、50質量%未満の場合には< β >の篩の組み合わせを、用いて中位粒

子径を測定した。

< α > J I S標準篩を上から、目開き850 μm の篩、目開き600 μm の篩、目開き500 μm の篩、目開き425 μm の篩、目開き300 μm の篩、目開き250 μm の篩、目開き150 μm の篩および受け皿の順に組み合わせた。

< β > J I S標準篩を上から、目開き425 μm の篩、目開き250 μm の篩、目開き180 μm の篩、目開き150 μm の篩、目開き106 μm の篩、目開き75 μm の篩、目開き45 μm の篩および受け皿の順に組み合わせた。

組み合わせた最上の篩に、前記吸水性樹脂約50 gを入れ、ロータップ式振とう器を用いて20分間振とうさせて分級した。

分級後、各篩上に残った吸水性樹脂の質量を全量に対する質量百分率として計算し、粒子径の大きい方から順に積算することにより、篩の目開きと篩上に残った吸水性樹脂の質量百分率の積算値との関係に対数確率紙にプロットした。確率紙上のプロットを直線で結ぶことにより、積算質量百分率50質量%に相当する粒子径を中位粒子径とした。

[0065] (2) 水分率

吸水性樹脂約2.5 gをアルミカップに精秤し(X g)、105℃の熱風乾燥機を用いて2時間乾燥後、乾燥した吸水性樹脂の質量(Y g)を測定して、下記式より水分率を算出した。なお、アルミカップの乾燥前後の風袋質量は一定とした。

$$\text{水分率 (\%)} = (X - Y) \div X \times 100$$

[0066] (3) 残存分散媒量

吸水性樹脂粒子に内包され残存する分散媒を測定するために、密封したバイアル瓶中にて吸水性樹脂にリン酸水溶液を吸水(膨潤)させ、加熱して抽出した分散媒をヘッドスペースガスクロマトグラフにより定量を行った。

[0067] (a) 検量線の作成

残存分散媒を測定するサンプルの重合に使用した石油系炭化水素系分散媒

（以後「分散媒」と表記）を10g程度スクリュウ瓶等に入れ、氷水浴にて冷却した。同様に測定に使用するDMF（ジメチルフォルムアミド）60gと25質量％リン酸水溶液60gも氷水浴で冷却した。（仕込中の分散媒の蒸散抑制のため、充分冷却の後に仕込を行う。）

50mL容スクリュウ瓶に上記分散媒を0.2g精秤し、そこに上記冷却したDMFを加え、合計20gにして精秤し、スターラチップで攪拌して標準試料液1とした。この標準試料液1も氷水浴により冷却をした。

次いで50mL容スクリュウ瓶に上記標準試料液1を0.2g精秤し、そこに上記冷却したDMFを加え、合計20gにして精秤し、スターラチップで攪拌して標準試料液2とした。この標準試料液2も氷水浴により冷却をしておいた。

20mL容のバイアル瓶（マルエム社製、No. 5）に上記標準試料液2より、0.02、0.05、0.1、0.5gおよび上記標準試料液1より0.02、0.1、0.2gをそれぞれ精秤し、そこに冷却したDMFを加え、各バイアル瓶の内容量を計3.8g（4mL）とした。更に各バイアルに上記冷却した25質量％リン酸水溶液5mLを加え、セプタムゴム、アルミキャップで栓をして締め付けた後、瓶を振って攪拌した。

なお、20mL容のバイアルへの試料の仕込から栓の締め付けまではすばやく行い、分散媒がバイアルから蒸散するのを極力防ぐように留意した。また、DMFと25質量％リン酸水溶液の混合時の発熱で分散媒が蒸散しないように、両試薬の冷却を充分行っておき、アルミキャップ等で密栓状態にしてから、充分混合を行うようにも留意した。

[0068] このバイアル瓶を110℃で2時間加温し、冷まさないように気相部を1mL採取し、ガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを得た。（ヘッドスペースオートサンブラを使用）

各バイアル瓶中の分散媒の仕込量を算出し、その仕込量とクロマトグラムのピーク面積より、検量線を作成した。（なお、分散媒として石油系炭化水素の混合物を用いた場合、複数のピークが表れるため、その面積の総和値と

仕込量で検量線を作成した。)

[0069] (b) サンプルの残存分散媒量の測定

測定するサンプル約2 gをアルミカップに入れ、105℃の熱風乾燥機にて2時間乾燥させ、含有する水分量を調整した。

測定に使用するDMF（ジメチルフォルムアミド）と25質量%リン酸水溶液も必要量スクリュウ瓶に入れ氷水浴で冷却した。

20 ml容のバイアル瓶（マルエム社製、No. 5）に上記サンプルを0.10 g精秤し、バイアル瓶底部を氷浴に漬け、バイアル瓶と吸水性樹脂を冷却した。このバイアル瓶内に、前述の冷却したDMFを4 mL加え、更に前述の冷却した25質量%リン酸水溶液5 mLを加え、セプタムゴム、アルミキャップで栓をしてすばやく締め付けた後、軽くバイアル瓶を振り混合した。10分静置後、中の吸水性樹脂が膨潤していることを確認し、同バイアル瓶を激しく振り混ぜ内部を強撹拌した。このバイアル瓶を110℃で2時間事前加熱し、加熱後再度強撹拌を行った。

なお、20 ml容のバイアルへの仕込から栓の締め付けまでは、すばやく行い、分散媒がバイアルから蒸散するのを極力防ぐように留意した。

[0070] このバイアル瓶を110℃で2時間加温し、冷まさないように気相部を1 ml採取し、ガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを得た。（ヘッドスペースオートサンブラを使用）

得られたクロマトグラムのピーク面積を基に、先に作成した検量線から、仕込サンプル量（0.10 gの実測値）に含まれる分散媒量を算出し、サンプル1 gあたりに含まれる分散媒量〔ppm〕に換算した。

[0071] 本発明において残存分散媒量の測定に使用したガスクロマトグラフの条件は下記のとおりである。

機種：島津製作所製 GC-14A+HSS2B（ヘッドスペースオートサンブラ）

充填剤：Squalane 25% Shimadex (NAW) (101)

80-100 mesh

カラム：3.2 mm ϕ $\times$ 2.1 m

カラム温度：80℃

注入口温度：180℃

検出器温度：180℃

検出器：FID

ガスクャリア：窒素ガス

バイアル瓶加熱温度：110℃

シリンジ設定温度：110℃

[0072] (d) 界面活性剤等非存在下での単量体水溶液中に溶解する分散媒量の測定
界面活性剤等非存在下での単量体水溶液中に溶解する分散媒量を調べる目的で、下記の実験を行った。

[参考実験例]

単量体水溶液への分散媒の溶解量測定を下記の手順にて行った。

1) 500 mL 容の三角フラスコに、80 質量%アクリル酸水溶液 46.0 g を仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら 30 質量%水酸化ナトリウム 51.1 g を滴下して中和を行なった。これにイオン交換水 21.9 g を加え、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を調製した。(75 mol % 中和、38 質量%濃度のアクリル酸中和液)

2) 2 段の 50 mm ϕ 傾斜パドル翼を備えた攪拌機、温度計および冷却管を備えた 2 L 容の五ツ口円筒形丸底セパラブルフラスコ（以後「丸底フラスコ」）に、石油系炭化水素分散媒として n-ヘプタン 171 g を計量した。

3) 湯浴に前述の丸底フラスコを浸し、500 rpm で n-ヘプタンを攪拌し内温 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ に保温した。

4) 手順 1) で調整したアクリル酸中和液を投入し、30 分間 500 rpm で攪拌しながら内温 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ になるように湯浴の温度を調整して保温した。

5) 30 分間の攪拌後、攪拌機を停止し同じ湯浴温度にしたまま 30 分間

静置した。

6) 2層分離を混合しないように静かに下層の中和液層のみを回収した。

7) 残存分散媒量の測定方法に準じ、20 mL容バイアル瓶に回収した中和液約0.26 gを精秤し(単量体量で約0.1 g相当)、冷却したDMFとリン酸水溶液を加えた。

8) バイアルキャップを封鎖後、攪拌した後110℃で2時間加熱した上で、残存分散媒量の測定方法に準じて中和液中のn-ヘプタン量を測定した。

[0073] 実験の結果、本願に記載の1段目の重合と同じ条件、すなわち、40℃におけるアクリル酸中和液中(単量体水溶液)に溶解したn-ヘプタン(分散媒)の量は、単量体質量基準で80 ppmであった。従って、この分散媒量(80 ppm)が、従来方法(WO 2009/025235等)により低減可能な最低の残存分散媒量と考えられた。

[0074] 以下に本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0075] [実施例1]

親水性高分子系分散剤としてポリビニールアルコール(以後「PVA」と略記)を単量体質量に対し0.7質量%添加して重合実験を行った。

単量体水溶液の調整に先立ちPVAとしてゴーセノールGH-20(日本合成化学工業株式会社:重合度2000・けん化度86.5-89.0 mol%)を蒸留水に加温攪拌溶解後、室温まで放冷した5質量%水溶液100 gを作製した。

500 mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液92.0 gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム102.2 gを滴下して中和を行なった。これに過硫酸カリウム0.073 gとエチレングリコールジグリシジルエーテル10.1 mg、前述の5質量%PVA水溶液を12.6 g及び蒸留水31.4 gを加え、単量体濃度が38%の単量体水溶液を調製した。

[0076] 1 段の 5 0 m m ϕ 傾斜パドル翼を備えた攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた 2 L 容の五ツ口丸底フラスコに、石油系炭化水素分散媒としてエクソールヘプタン（エクソンモービル社製：混合炭化水素、以後“分散媒”と記す）2 8 2 g を計量した。丸底フラスコ内に界面活性剤として、ショ糖脂肪酸エステル（三菱化学フーズ株式会社、商品名：S-370）0.74 g と、疎水性高分子系分散剤として無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、商品名：ハイワックス 1105A）0.74 g を加えて 3 0 0 r p m の攪拌下 8 5 $^{\circ}$ C の湯浴で約 8 0 $^{\circ}$ C に加温し溶解・分散させた後、内温 6 4 $^{\circ}$ C まで空冷した。先端の開口部が内径 8 m m ϕ の S U S 製ロートを用いて、攪拌を 5 0 0 r p m に増速した上記分散媒中に、上記単量体水溶液を一括で投入した。単量体水溶液添加後、内温を 4 0 $^{\circ}$ C に保持しながら系内を十分に窒素置換した後、7 0 $^{\circ}$ C の湯浴を用いて 1 時間加温し、ラジカル重合反応を行なった。

重合反応後、攪拌速度を 1 0 0 0 r p m に増速し、フラスコ内に分散媒を 1 0 0 g 追加して、1 2 0 $^{\circ}$ C の油浴を用いて加熱し共沸蒸留により、分散媒をフラスコに還流しながら 1 2 5 g の水を系外に除去することにより分散媒に分散された脱水重合体を得た。得られた分散媒中の脱水重合体に対し、後架橋剤として 2 % エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液 3.4 g を添加し、8 3 $^{\circ}$ C で 2 時間、後架橋反応を行なった。

その後、1 2 0 $^{\circ}$ C の油浴を用いて加熱し、分散媒と水を蒸留により系外へ除去後、窒素気流下で乾燥し、8 5 0 μ m の篩を通過させ、球状形状（一部は球状が凝集した形状）の吸水性樹脂 8 7 g を得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は 8 3 μ m で、水分率は 3.4 % であった。

[0077] [実施例 2]

実施例 1 において、分散媒に単量体水溶液を混合・重合する攪拌速度を 5 0 0 r p m から 5 5 0 r p m に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、球状形状（一部は球状が凝集した形状）の吸水性樹脂 8 8 g を得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は 6 3 μ m で、水分率は 2.8 % であった。

[0078] [実施例 3]

実施例 1 において、PVA をゴーセノール GH-20 の代わりにゴーセノール GH-23（日本合成化学工業株式会社：重合度 2300・けん化度 86.5-89.0 mol%）を 0.7 質量% 用いた。

具体的には単量体水溶液の調整に先立ち上記 PVA（GH-23）を蒸留水に加温攪拌溶解後、室温まで放冷した 5 質量% 水溶液 100 g を作製した。

500 mL 容の三角フラスコに、80 質量% アクリル酸水溶液 92.0 g を仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら 30 質量% 水酸化ナトリウム 102.2 g を滴下して中和を行なった。これに過硫酸カリウム 0.11 g とエチレングリコールジグリシジルエーテル 8.3 mg、前述の 5 質量% PVA 水溶液を 12.6 g 及び蒸留水 31.4 g を加え、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を調製した。

以降、実施例 1 と同様の操作を行い、球状形状（一部は球状が凝集した形状）の吸水性樹脂 86 g を得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は 100 μ m で、水分率は 3.3% であった。

[0079] [実施例 4]

親水性高分子系分散剤として、PVA を単量体質量に対し 2.0 質量% を用いた。

具体的には 500 mL 容の三角フラスコに、80 質量% アクリル酸水溶液 92.0 g を仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら 30 質量% 水酸化ナトリウム 102.2 g を滴下して中和を行なった。これに 32.1 g の蒸留水を加え、更に親水性高分子系分散剤として PVA：ポバール 403（株式会社クラレ：重合度 300・けん化度 78-83 mol%）を 1.81 g 加え攪拌し溶解させた。これに過硫酸カリウム 0.073 g とエチレングリコールジグリシジルエーテル 10.1 mg 及び蒸留水 10 g を加え、単量体水溶液を調製した。

以降、分散媒に上記単量体水溶液を混合・重合する攪拌速度を 500 rpm

mから700rpmに変更した以外は、実施例1と同様の操作を行い、球形状（一部は球状が凝集した形状）の吸水性樹脂90gを得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は51 μ mで、水分率は2.3%であった。

[0080] [実施例5]

実施例2に準じた重合を1段目の重合として、2段重合を行った。

500mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液92.0gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム102.2gを滴下して中和を行なった。これに過硫酸カリウム0.07gとエチレングリコールジグリシジルエーテル10.1mg、親水性高分子系分散剤として実施例2に前述の5質量%PVA水溶液を12.7g及び蒸留水30.9gを加え、単量体水溶液を調製・攪拌混合した。

2段の50mm ϕ 傾斜パドル翼を備えた攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた2L容の五ツ口丸底フラスコに、石油系炭化水素分散媒としてエクソールヘプタン（エクソンモービル社製：混合炭化水素、以後“分散媒”と記す）282gを計量した。丸底フラスコ内に界面活性剤として、ショ糖脂肪酸エステル（三菱化学フーズ株式会社、商品名：S-370）0.74gと、疎水性高分子系分散剤として無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、商品名：ハイワックス1105A）0.74gを加えて300rpmの攪拌下85 $^{\circ}$ Cの湯浴で約80 $^{\circ}$ Cまで加温し溶解・分散させた後、内温64 $^{\circ}$ Cまで空冷した。先端の開口部が内径8mm ϕ のSUS製ロートを用いて、攪拌を550rpmに増速した上記分散媒中に、上記単量体水溶液を一括で投入した。単量体水溶液添加後、内温を40 $^{\circ}$ Cに保持しながら系内を十分に窒素置換した後、70 $^{\circ}$ Cの湯浴を用いて1時間加温し、1段目のラジカル重合反応を行なった。

1段目重合終了後、室温の分散媒141gを追加した後、攪拌速度を1000rpmに増速し、内温を30 $^{\circ}$ C付近まで冷却し界面活性剤を少なくとも一部析出させた。

[0081] 別途、500mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液12

8. 8 g を仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら 30 質量%水酸化ナトリウム 142.9 g を滴下して中和を行ない、これに過硫酸カリウム 0.10 g とエチレングリコールジグリシジルエーテル 11.6 mg と蒸留水 16.7 g を加えて 2 段目重合の単量体水溶液を調製した。次に冷却した前述の重合スラリーに前記 2 段目重合の単量体水溶液を滴下ロートで添加し、しばらく攪拌混合し、分散させて 1 段目重合ゲルに吸収させ、含水ゲル粒子を凝集させた。次いで丸底フラスコの内温を室温程度に保持しながら系内を十分に窒素置換した後、70℃の湯浴を用いて 1 時間加温し、2 段目のラジカル重合反応を行なった。

2 段目の重合反応後、120℃の油浴を用いて加熱し、共沸蒸留により、分散媒をフラスコに還流しながら 223 g の水を系外に除去することにより分散媒に分散された脱水重合体を得た。得られた分散媒中の脱水重合体に対し、後架橋剤として 2 %エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液 3.9 g を添加し、83℃で 2 時間、後架橋反応を行なった。

その後、120℃の油浴を用いて加熱し、分散媒と水を蒸留により系外へ除去後、窒素気流下で乾燥し、850 μm の篩を通過させ、球状粒子が凝集した形状の吸水性樹脂 224 g を得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は 388 μm で、水分率は 6.2 %であった。

[0082] [比較例 1]

実施例 1 において、PVA を用いない以外は同様に実験を行った。

単量体水溶液の調整において、PVA の 5 質量%溶液 12.6 g の代わりに蒸留水 12.6 g を添加した以外は実施例 1 と同様の実験を行い、球状形状（一部は球状が凝集した形状）の吸水性樹脂 91 g を得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は 61 μm で、水分率は 2.6 %であった。

[0083] [比較例 2]

比較例として増粘剤のヒドロキシエチルセルロース（以後「HEC」と略記）を単量体質量に対して 0.3 質量%用いて重合を行った。

具体的には 500 mL 容の三角フラスコに、80 質量%アクリル酸水溶液

92.0 g を仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム102.2 g を滴下して中和を行なった。これに水32.1 g を加え、更にH E C（住友精化株式会社：AW-15F）を0.272 g 加え攪拌して溶解させた。これに過硫酸カリウム0.073 g とエチレングリコールジグリシジルエーテル8.3 m g、蒸留水10 g を加え、単量体水溶液を調製した。

以降、上記単量体水溶液を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、球状形状（一部は球状が凝集した形状）の吸水性樹脂89 g を得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は87 μ m で、水分率は3.1%であった。

[0084] [比較例3]

比較例2において、分散媒に単量体水溶液を混合・重合する攪拌速度を500 r p m から700 r p m に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行い、球状形状（一部は球状が凝集した形状）の吸水性樹脂90 g を得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は55 μ m で、水分率は2.4%であった。

[0085] [比較例4]

比較例2において、増粘剤のH E C を単量体質量に対して1.0質量%に増量して重合を行った。

具体的には500 m L 容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液92.0 g を仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム102.2 g を滴下して中和を行なった。これに水32.1 g を加え、更にH E C（住友精化株式会社：AW-15F）を0.904 g 加え攪拌して溶解させた。これに過硫酸カリウム0.073 g とエチレングリコールジグリシジルエーテル8.3 m g、蒸留水10 g を加え、単量体水溶液を調製した。

以降、上記単量体水溶液を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、球状形状（一部は球状が凝集した形状）の吸水性樹脂86 g を得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は183 μ m で、水分率は4.0%であった。

[0086] [比較例5]

比較例 2 において、増粘剤として H E C O . 3 質量%の代わりにキサンタンガム 0 . 1 質量%用いて重合を行った。

具体的には、500 mL 容の三角フラスコに、80 質量%アクリル酸水溶液 92 . 0 g を仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら 30 質量%水酸化ナトリウム 102 . 2 g を滴下して中和を行なった。これに水 32 . 3 g を加え、更にキサンタンガム（三晶株式会社：ケルザン）を 0 . 091 g 加え攪拌して溶解・分散させた。これに過硫酸カリウム 0 . 11 g とエチレングリコールジグリシジルエーテル 8 . 3 m g、蒸留水 10 g を加え、単量体水溶液を調製した。

以降、上記単量体水溶液を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、球状形状（一部は球状が凝集した形状）の吸水性樹脂 87 g を得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は $89\ \mu\text{m}$ で、水分率は 3 . 3 %であった。

[0087] [比較例 6]

P V A を用いない 2 段重合を行った。

500 mL 容の三角フラスコに、80 質量%アクリル酸水溶液 92 . 0 g を仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら 30 質量%水酸化ナトリウム 102 . 2 g を滴下して中和を行なった。これに過硫酸カリウム 0 . 07 g とエチレングリコールジグリシジルエーテル 10 . 1 m g、蒸留水 30 . 9 g を加え、単量体水溶液を調製・攪拌混合した。

2 段の 50 mm ϕ 傾斜パドル翼を備えた攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた 2 L 容の五ツ口丸底フラスコに、石油系炭化水素分散媒としてエクソールヘプタン（エクソンモービル社製：混合炭化水素、以後“分散媒”と記す）282 g を計量した。丸底フラスコ内に界面活性剤として、ショ糖脂肪酸エステル（三菱化学フーズ株式会社、商品名：S-370）0 . 74 g と、疎水性高分子系分散剤として無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、商品名：ハイワックス 1105A）0 . 74 g を加えて 300 r p m の攪拌下 85℃の湯浴で約 80℃まで加温し溶解・分散させた後、内温 64℃まで空冷した。先端の開口部が

内径 8 mm ϕ の SUS 製ロートを用いて、攪拌を 500 rpm に増速した上記分散媒中に、上記単量体水溶液を一括で投入した。単量体水溶液添加後、内温を 40°C に保持しながら系内を十分に窒素置換した後、70°C の湯浴を用いて 1 時間加温し、1 段目のラジカル重合反応を行なった。

1 段目重合終了後、攪拌速度を 1000 rpm に増速し、内温を 30°C 付近まで冷却し界面活性剤を少なくとも一部析出させた。

[0088] 別途、500 mL 容の三角フラスコに、80 質量% アクリル酸水溶液 128.8 g を仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら 30 質量% 水酸化ナトリウム 142.9 g を滴下して中和を行ない、これに過硫酸カリウム 0.10 g とエチレングリコールジグリシジルエーテル 11.6 mg と蒸留水 16.7 g を加えて 2 段目重合の単量体水溶液を調製した。次に冷却した前述の重合スラリーに前記 2 段目重合の単量体水溶液を滴下ロートで添加し、しばらく攪拌混合し、分散させて 1 段目重合ゲルに吸収させ、含水ゲル粒子を凝集させた。次いで丸底フラスコの内温を室温程度に保持しながら系内を十分に窒素置換した後、70°C の湯浴を用いて 1 時間加温し、2 段目のラジカル重合反応を行なった。

2 段目の重合反応後、120°C の油浴を用いて加熱し、共沸蒸留により、分散媒をフラスコに還流しながら 224 g の水を系外に除去することにより分散媒に分散された脱水重合体を得た。得られた分散媒中の脱水重合体に対し、後架橋剤として 2% エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液 3.9 g を添加し、83°C で 2 時間、後架橋反応を行なった。

その後、120°C の油浴を用いて加熱し、分散媒と水を蒸留により系外へ除去後、窒素気流下で乾燥し、850 μ m の篩を通過させ、球状粒子が凝集した形状の吸水性樹脂 225 g を得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は 428 μ m で、水分率は 6.3% であった。

[0089] [比較例 7]

比較例として増粘剤の HEC を単量体質量に対して 0.3 質量% を添加した 1 段目単量体水溶液を用いた 2 段重合を行った。

500 mL 容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液92.0 gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム102.2 gを滴下して中和を行なった。これに水32.1 gを加え、更にHEC（住友精化株式会社：AW-15F）を0.272 g加え攪拌して溶解させた。これに過硫酸カリウム0.073 gとエチレングリコールジグリシジルエーテル8.3 mg、蒸留水10 gを加え、単量体水溶液を調製した。

以降、分散媒に上記単量体水溶液を混合・重合する攪拌速度を500 rpmから700 rpmに変更した以外は、比較例6と同様の実験操作を行い、球状形状（一部は球状が凝集した形状）の吸水性樹脂223 gを得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は371 μm で、水分率は5.9%であった。

[0090] [実施例6]

親水性高分子系分散剤としてポリビニルピロリドン（以下「PVP」と記す）を1段目重合の単量体水溶液に、単量体質量に対し1.0質量%を添加した。

単量体水溶液の調整に先立ちPVP（アイエスピー・ジャパン株式会社：K-90）の5質量%水溶液を50 g作製した。次いで500 mL 容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液92.0 gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム102.2 gを滴下して中和を行なった。これに過硫酸カリウム0.11 gとエチレングリコールジグリシジルエーテル8.3 mg、前述の5質量%PVP水溶液を18.1 g及びイオン交換水25.5 gを加え、単量体水溶液を調製・攪拌混合した。

2段の50 mm ϕ 傾斜パドル翼を備えた攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた2 L 容の六ツ口丸底フラスコに、石油系炭化水素分散媒としてn-ヘプタン342 gを計量した。丸底フラスコ内に界面活性剤として、ショ糖脂肪酸エステル（三菱化学フーズ株式会社、商品名：S-370）0.92 gと疎水性高分子系分散剤として酸化型エチレン・プロピ

レン共重合体（三井化学株式会社、商品名：ハイワックス4052E）0.46gと無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、商品名：ハイワックス1105A）0.46gを加えて300rpmの攪拌下90℃の湯浴で83～86℃に加温し溶解・分散させた後、内温61℃まで空冷した。先端の開口部が内径8mmφのSUS製ロートを用いて、単量体水溶液添加後、300rpmのまま単量体水溶液を分散させた。10分間300rpmで攪拌した後、500rpmに増速した。

前記分散液を含む丸底フラスコの内温を40℃に保持しながら系内を充分に窒素置換した後、70℃の湯浴を用いて1時間加温し、ラジカル重合反応を行なった。

1段目重合終了後、攪拌速度を1000rpmに増速し、内温を30℃以下まで冷却し、界面活性剤を少なくとも一部析出させた。

[0091] 別途、500mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液128.8gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム142.9gを滴下して中和を行ない、これに過硫酸カリウム0.15gとエチレングリコールジグリシジルエーテル11.6mgと蒸留水16.7gを加えて2段目重合の単量体水溶液を調製した。次に冷却した前述の重合スラリーに前記2段目重合の単量体水溶液を滴下ロートで添加し、しばらく攪拌混合し、分散させて1段目重合ゲルに吸収させ、含水ゲル粒子を凝集させた。次いで丸底フラスコの内温を保持しながら系内を充分に窒素置換した後、70℃の湯浴を用いて1時間加温し、ラジカル重合反応を行なった。

2段目の重合反応後、120℃の油浴を用いて加熱し、共沸蒸留により、ヘプタンをフラスコに還流しながら260gの水を系外に除去することによりヘプタンに分散された脱水重合体を得た。得られたヘプタン分散脱水重合体に、後架橋剤として2%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液8.2gを添加し、83℃で2時間、後架橋反応を行なった。

その後、120℃の油浴を用いて加熱し、ヘプタンと水を蒸留により系外

へ除去後、窒素気流下で乾燥し、 $850\mu\text{m}$ の篩を通過させ、球状粒子が凝集した形状の吸水性樹脂 225g を得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は $389\mu\text{m}$ で、水分率は 4.8% であった。

[0092] 下表に実施例及び比較例で得られた吸水性樹脂の残存分散媒の測定結果を示す。なお、先述のように実験に用いたエクソールヘプタンは、混合炭化水素分散媒であるため、残存分散媒量測定時のヘッドスペースによるガスクロマトグラムには複数のピークがみられたが、各ピークエリアを積算してその残存分散媒量を算出した。

[0093] [表1]

	重合	1 段目モノマー 添加剤		重合時 攪拌速度 [rpm] 1段目 /2段目	中位粒 径 [μm]	残存分散媒 量 [ppm]
		種類	添加量 (vs単量体) [質量%]			
実施例 1	1 段	PVA GH-20	0.7	500	83	496
実施例 2	1 段	PVA GH-20	0.7	550	63	581
実施例 3	1 段	PVA GH-23	0.7	500	100	420
実施例 4	1 段	PVA PVA403	2.0	700	51	383
実施例 5	2 段	PVA GH-20	0.7	550/1000	388	297
実施例 6	2 段	PVP K-90	1.0	500/1000	389	309
比較例 1	1 段	—	—	500	61	18038
比較例 2	1 段	HEC	0.3	500	87	5680
比較例 3	1 段	HEC	0.3	700	55	7604
比較例 4	1 段	HEC	1.0	500	183	1472
比較例 5	1 段	キサント ンガム	0.1	500	89	5014
比較例 6	2 段	—	—	500/1000	428	8534
比較例 7	2 段	HEC	0.3	700/1000	371	2855

PVA…ポリビニルアルコール

HEC…ヒドロキシエチルセルロース

[0094] 表に示すごとく、実施例 1～6 のいずれの吸水性樹脂も、全ての比較例のものと比較して、有意に低減された残存分散媒量を有した。より詳しくは、

添加剤不使用の比較例 1 に対し、単量体水溶液に水溶性の増粘剤を添加することで、比較例 2 ～ 5 に示すように残存分散媒量が低減しているが、親水性高分子系分散剤を添加して重合を行うと、実施例 1 ～ 6 に示すように、1000 ppm 以下にまで更に低減できることがわかった。親水性高分子系分散剤は増粘剤にくらべ、粒子径の増加効果は小さいので粒子制御の観点から使用しやすく、かつ残存分散媒量を低減する効果はかなり大きいことから、吸水性樹脂の残存分散媒量の低減、すなわち吸水時の分散媒由来の臭気を低減するのに非常に効果的であるといえる。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明により、吸水性樹脂中に含まれる逆相懸濁重合に使用された石油系炭化水素分散媒の残存量が少なく、石油系炭化水素分散媒に由来する臭気がさらに低減された吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂が提供される。

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性エチレン性不飽和単量体を石油系炭化水素分散媒中で逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造する方法であって、石油系炭化水素分散媒に対し、界面活性剤存在下で、親水性高分子系分散剤を含有する水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を攪拌下に添加して分散させた後、ラジカル重合開始剤を用いて逆相懸濁重合を行うことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項2] 親水性高分子系分散剤が、ポリビニルアルコールおよびポリビニルピロリドンからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 界面活性剤が、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルおよびソルビタン脂肪酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項4] 水溶性エチレン性不飽和単量体が、アクリル酸およびその塩、メタクリル酸およびその塩、ならびにアクリルアミドからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項5] 石油系炭化水素分散媒が、炭素数6～8の脂肪族炭化水素および脂環族炭化水素からなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法により得られる吸水性樹脂。