

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、及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、逆相懸濁重合によって吸水性樹脂を製造する方法において、石油系炭化水素分散媒の反応系外への放出を制御した環境の負荷に配慮した製造方法であり、高い保水能と荷重下での高い吸水能という特性を満足し、かつ水可溶分が少ない吸水性樹脂を得る方法、及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、近年、紙おむつや生理用品等の衛生材料、保水剤や土壌改良剤等の農園芸材料、止水剤や結露防止剤等の工業資材など、種々の分野で広く使用されている。これらの分野の中でも、特に紙おむつや生理用品等の衛生材料に使用される事が多い。

[0003] このような吸水性樹脂としては、例えば、澱粉－アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉－アクリル酸グラフト共重合体の中和物、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体のけん化物、アクリル酸部分中和物重合体の架橋物等が知られている。

[0004] これらの吸水性樹脂は、主として、水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合や水溶液重合することによって製造されている。これらの方法の中で、逆相懸濁重合においては、分散媒として有機溶媒が用いられるため、反応系外、例えば大気への有機溶媒の放出等の環境に対する負荷について考慮する必要があり、高い重合熱や急激な反応による有機溶媒の放出を防ぐために、有機溶媒回収装置の設置等が必要になる。

[0005] また、紙おむつ等の衛生材料において、吸水性樹脂に望まれる特性として、高い保水能を有することに加えて、吸水後に圧力がかかった場合における逆戻り量を少なくするために、荷重下での高い吸水能を有することが要求さ

れる。さらに、粘性液体の肌への付着を防止するために、水可溶分が少ないこと等も重要な条件である。しかしながら、従来の吸水性樹脂の製造方法では、これら特性のバランスを十分に満たすことは困難である。

[0006] 特に、吸水性樹脂の保水能と荷重下での吸水能は、相反する傾向にある。一般的に、高い保水能を得るには、吸水性樹脂の架橋密度を下げる必要があるが、架橋密度を下げるとゲル強度は低くなり、荷重下での吸水能は低下する。更に、吸水性樹脂の架橋密度を下げると、未架橋成分が増加し、液体と接触した際、水可溶分が溶出しやすくなる。その結果、衛生材料等に使用した場合、水可溶分によるかぶれが生じるおそれがある。

[0007] 吸水性樹脂の性能を向上させるための技術としては、特定の界面活性剤を特定量用いて逆相懸濁重合を行う方法（特許文献 1 参照）、逆相懸濁重合を 2 段以上の多段で行う方法（特許文献 2 参照）、重合開始剤として過硫酸塩を特定量用いて逆相懸濁重合を行う方法（特許文献 3 参照）、特定の内部架橋剤存在下、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を用いる方法（特許文献 4 参照）等が提案されている。

[0008] しかしながら、特許文献 1 ～ 3 に記載の方法で製造した吸水性樹脂は、高い保水能、荷重下での高い吸水能、少ない水可溶分といった性能のすべてを十分に満足することはできない。また、特許文献 4 の実施例に記載される逆相懸濁重合においては、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤の使用量が多いため、発熱や急激な反応が生じて有機溶媒が反応系外に放出される等の問題点があり、環境への負荷が考慮されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平 6－3 4 5 8 1 9 号公報
特許文献2：特開平 3－2 2 7 3 0 1 号公報
特許文献3：特開平 6－2 8 7 2 3 3 号公報
特許文献4：特開 2 0 0 6－1 7 6 5 7 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、逆相懸濁重合によって吸水性樹脂を製造する方法において、石油系炭化水素分散媒の反応系外への放出を制御して環境負荷を低減でき、形成される吸水性樹脂が、高い保水能と荷重下での高い吸水能という特性を同時に満足し、且つ水可溶分が少ないものとなる、新規な吸水性樹脂の製造方法、及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

[0011] 本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、重合開始剤として特定量の水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を用い、且つ、特定量の次亜リン酸化合物の存在下に水溶性エチレン性不飽和単量体の逆相懸濁重合を行う場合には、反応系外への有機溶媒の放出を抑制することが可能となるとともに、形成される吸水性樹脂が高い保水能、荷重下での高い吸水能、水可溶分が少ないという特性を同時に満足するものとなることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

[0012] 即ち、本発明は、下記の吸水性樹脂の製造方法及びそれにより得られる吸水性樹脂を提供するものである。

項1. 石油系炭化水素分散媒中で水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合することによる吸水性樹脂の製造方法であって、該水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を0.00005～0.00016モル用い、該水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して0.000015～0.00015モルの次亜リン酸化合物の存在下に重合反応を行うことを特徴とする方法。

項2. 水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤が、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{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩及び2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物からなる群より選ばれた少なくとも1種である項1に記載の吸水

性樹脂の製造方法。

項 3. 次亜リン酸化合物が次亜リン酸及び次亜リン酸ナトリウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である、項 1 又は 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、(メタ)アクリル酸、及びその塩からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である、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. 逆相懸濁重合を 2 段以上の多段で行う、項 1～4 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

項 6. 水溶性エチレン性不飽和単量体の逆相懸濁重合終了後、架橋剤を添加して後架橋を行う項 1～5 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

項 7. 項 1～6 のいずれか 1 項に記載の製造方法によって得られる吸水性樹脂。

[0013] 以下、本発明の吸水性樹脂の製造方法について具体的に説明する。

[0014] 吸水性樹脂の製造方法

本発明の吸水性樹脂の製造方法は、石油系炭化水素分散媒中で水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合する方法において、重合開始剤として特定量の水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を用い、特定量の次亜リン酸化合物の存在下に重合反応を行うことを特徴とする方法である。

[0015] この様な方法によれば、重合開始剤として特定量の水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を用いることによって、石油系炭化水素分散媒の反応系外への放出を抑制した上で、逆相懸濁重合反応を安定に行うことができる。さらに、上記した水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤とともに特定量の水溶性次亜リン酸化合物を用いることによって、高い保水能を有し、荷重下での吸水能が高く、水可溶分が少ないという優れた特性を同時に満足する吸水性樹脂を得ることができる。

[0016] 以下、本発明の吸水性樹脂の製造方法について具体的に説明する。

[0017] (1) 原料化合物

(i) 水溶性エチレン性不飽和単量体

本発明の製造方法では、原料としては水溶性エチレン性不飽和単量体を用いる。該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(本明細書においては「アクリル」及び「メタクリル」を合わせて「(メタ)アクリル」と表記する。以下同様)、その塩; 2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、その塩; (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、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の非イオン性単量体; N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体、その4級化物等を用いることができる。これらの水溶性エチレン性不飽和単量体は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0018] なかでも、工業的に入手が容易である点から、(メタ)アクリル酸、その塩、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が好ましく、(メタ)アクリル酸、その塩等がより好ましい。

[0019] なお、上述の水溶性エチレン性不飽和単量体は、逆相懸濁重合する際に、石油系炭化水素分散媒中での分散効率を上昇させるために水溶液にして用いてもよい。このような水溶液中における上記の単量体の濃度は特に限定はされないが、通常20質量%以上飽和濃度以下とすればよく、25~70質量%が好ましく、30~55質量%がさらに好ましい。

[0020] 水溶性エチレン性不飽和単量体が(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のように酸基を有する場合、必要に応じてその酸基が予めアルカリ性中和剤により中和されたものを用いてもよい。このようなアルカリ性中和剤としては、特に限定されるものではないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属塩; ア

ンモニア等が挙げられる。特にこれらのアルカリ性中和剤は、中和操作を簡便にするために水溶液の状態にして用いてもよい。上述のアルカリ性中和剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] アルカリ性中和剤による水溶性エチレン性不飽和単量体の中和度については、特に限定されないが、得られる吸水性樹脂の浸透圧を高めることで吸収能力を高め、且つ余剰のアルカリ性中和剤の存在に起因する安全性等に問題が生じないようにするために、水溶性エチレン性不飽和単量体が有する全ての酸基に対する中和度とし、通常10～100モル%の範囲とすればよく、30～80モル%の範囲がより好ましい。

[0022] (ii) 石油系炭化水素分散媒

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を用いることができる。これらの石油系炭化水素分散媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上の石油系炭化水素分散媒が混合された混合炭化水素分散媒としては、たとえばエクソールヘプタン（エクソンモービル社製、主成分として*n*-ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、メチルシクロヘキサンを含む混合炭化水素分散媒）があげられる。これらの石油系炭化水素分散媒のなかでも、工業的に入手が容易であり、品質が安定しており、かつ安価である点で、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、エクソールヘプタンなどが好ましい。

[0023] 石油系炭化水素分散媒の使用量は特に限定されないが、重合熱を除去し、且つ逆相懸濁重合の反応温度を制御しやすくするためには、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して通常50～600質量部とすればよく

、 100～550質量部がより好ましい。

[0024] (iii) 分散安定剤

逆相懸濁重合において使用する分散安定剤としては、界面活性剤を用いればよい。界面活性剤としては、例えば、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、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、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、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レンブロックコポリマー、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、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルのリン酸エステル等を用いることができる。なかでも、単量体水溶液の分散安定性の面から、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、ショ糖脂肪酸エステル等が好ましい。これらの界面活性剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0025] 界面活性剤の使用量は、石油系炭化水素分散媒中における、水溶性エチレン性不飽和単量体の分散状態を良好に保ち、かつ使用量に見合う分散効果を得るため、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.1～5質量部、好ましくは0.2～3質量部とされる。

[0026] また分散安定剤として、界面活性剤とともに高分子系分散剤を併用してもよい。使用できる高分子系分散剤としては、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、無水マレイン酸変性EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー）、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、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、無水マレイン酸・ブタジエン共重合体、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等が挙げられる。なかでも、単量体水溶液の分散安定性の面から、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等が好ましい。これらの高分子系分散剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0027] 高分子系分散剤の使用量は、石油系炭化水素分散媒中における、水溶性エチレン性不飽和単量体の分散状態を良好に保ち、かつ使用量に見合う分散効果を得るため、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.2～3質量部とされる。

[0028] (iv) 水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤

本発明では、重合開始剤として、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を用いることが必要である。水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤としては、そのまま水溶性を示すアゾ系化合物、又は中和されて塩になると水溶性を示すアゾ系化合物をいずれも用いることができる。

[0029] このような水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を後述する特定の量の範囲内で用いることによって、重合反応が安定に進行して良好な性能の吸水性樹脂を得ることが可能となり、さらに、急激な重合反応を防いで石油系炭化水素分散媒の反応系外への放出を抑制することができる。

[0030] 本発明で可以使用できる水溶性アゾ系ラジカル重合開始の具体例としては、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2,2'-ア

ゾビス [2- (N-フェニルアミジノ) プロパン] 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス
ゾビス {2- [N- (4-クロロフェニル) アミジノ] プロパン} 二塩酸塩
、2, 2'-アゾビス {2- [N- (4-ヒドロキシフェニル) アミジノ]
プロパン} 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [2- (N-ベンジルアミジノ)
プロパン] 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [2- (N-アリルアミジノ) プ
ロパン] 二塩酸塩、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 {2- [N- (2-ヒドロキシエチル) アミジノ] プ
ロパン} 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [2- (5-メチル-2-イミダゾ
リン-2-イル) プロパン] 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [2- (2-イ
ミダゾリン-2-イル) プロパン] 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [2- (4,
5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル) プ
ロパン] 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [2- (5-ヒドロキシ-3, 4,
5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル) プロパン] 二塩酸塩、2, 2'
'-アゾビス {2- [1- (2-ヒドロキシエチル) -2-イミダゾリン-
2-イル] プロパン} 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [2- (2-イミダゾ
リン-2-イル) プロパン]、2, 2'-アゾビス {2-メチル-N- [1,
1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミ
ド}、2, 2'-アゾビス {2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシ
メチル) エチル] プロピオンアミド}、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]、2, 2'-アゾビス (2-
メチルプロピオンアミド) 二塩酸塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノ
バレイン酸、2, 2'-アゾビス [2- (ヒドロキシメチル) プロピオニト
リル]、2, 2'-アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパ
ン] 二硫酸塩二水和物、2, 2'-アゾビス [N- (2-カルボキシエチル)
-2-メチルプロピオンアミジン] 四水和物、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
が挙げられる。これらの中では、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 {2- [1- (2-ヒドロキシエチル)

ー２－イミダゾリンー２－イル] プロパン} 二塩酸塩、２，２’－アゾビス
[N－（２－カルボキシエチル）ー２－メチルプロピオンアミジン] 四水和
物等が、重合温度等の重合反応の調整の容易さや、高い保水能、荷重下での
高い吸水能、かつ水可溶分が少ない吸水性樹脂が得られるという点から好ま
しい。これら水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤は、単独で用いても、２種以
上を併用してもよい。

[0031] 水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤の使用量は、水溶性エチレン性不飽和単
量体１モルに対して０．００００５～０．０００１６モルとすればよく、０
．００００７～０．０００１３モルとすることが好ましい。開始剤の使用量が
上記範囲を上回ると、急激な重合反応が生じて、石油系炭化水素分散媒が
反応系外へ放出されやすくなるので好ましくない。一方、開始剤の使用量が
少なすぎる場合には、重合反応に多大な時間を要し、また重合反応が不安定
化して、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合物が塊状化し易くなるので好
ましくない。

[0032] (v) 次亜リン酸化合物

本発明では、後述する特定量の次亜リン酸化合物の存在下で、水溶性エチレ
ン性不飽和単量体を逆相懸濁重合することによって、高い保水能、荷重下で
の高い吸水能を有し、且つ水可溶分の少ない吸水性樹脂を得ることができる
。

[0033] 次亜リン酸化合物としては、例えば、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム
、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸バリウム、次亜
リン酸アンモニウム等を用いることができる。これらの中では、工業的に入
手が容易であり、高い保水能及び荷重下での高い吸水能を有し、かつ水可溶
分が少ない吸水性樹脂が得られる点から次亜リン酸及び次亜リン酸ナトリウ
ムが好ましい。これら次亜リン酸化合物は、単独で用いても、２種以上を併
用してもよい。

[0034] 次亜リン酸化合物の使用量は、水溶性エチレン性不飽和単量体１モルに対
して０．００００１５～０．０００１５モルとすることが必要であり、０．

0.00025～0.00012モルとすることが好ましい。次亜リン酸化合物の使用量が少なすぎる場合には、得られる吸水性樹脂の保水能、荷重下での吸水能が劣るものとなり易く、一方、使用量が多すぎると、水可溶分の量が増加するので好ましくない。

[0035] (vi) 内部架橋剤

本発明では、水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合する際に、必要に応じて架橋剤を使用してもよい。このような架橋剤（以下、「内部架橋剤」という）としては、特に限定されるものではないが、例えば、重合性不飽和基を2個以上有する化合物を用いることができる。このような化合物の具体例としては、（ポリ）エチレングリコール（本明細書において、例えば、「ポリエチレングリコール」と「エチレングリコール」を合わせて「（ポリ）エチレングリコール」と表記する。以下同様である）、（ポリ）プロピレングリコール、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のジ又はトリ（メタ）アクリル酸エステル類；前記のポリオールとマレイン酸、フマル酸等の不飽和酸類とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；N，N′-メチレンビス（メタ）アクリルアミド等のビスアクリルアミド類；ポリエポキシドと（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるジ又はトリ（メタ）アクリル酸エステル類；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ポリイソシアネートと、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ（メタ）アクリル酸カルバミルエステル類；アリル化澱粉；アリル化セルロース；ジアリルフタレート；N，N′，N″-トリアリルイソシアヌレート；ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0036] 内部架橋剤としては、上述のような重合性不飽和基を2個以上有する化合物のほかに、その他の反応性官能基を2個以上有する化合物を用いてもよい。このような内部架橋剤としては、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジ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等のグリシジル基含有化合物；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等を例示できる。これらの内部架橋剤は単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0037] 特に、低温での反応性に優れている点から、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジ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、N, N' -メチレンビスアクリルアミド等が好ましい。

[0038] 内部架橋剤は分散媒に添加して用いてもよいが、内部架橋剤による効果をより効率的に発揮させるために、上述の単量体に添加して用いることが好ましい。

[0039] 内部架橋剤を使用する場合、その使用量は、得られる吸水性樹脂の吸水性を十分に高めるために、水溶性エチレン性不飽和単量体１モルに対して、 $0.0000001 \sim 0.01$ モルとすることが好ましく、 $0.000001 \sim 0.005$ モルとすることがより好ましい。

[0040] （２）逆相懸濁重合方法

本発明では、前述した分散安定剤を含む石油系炭化水素分散媒中で、上記した特定量の次亜リン酸化合物の存在下において、上記した特定量の水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を用いて逆相懸濁重合法によって、水溶性エチレン系不飽和単量体を重合させればよい。この際、必要に応じて、上記した内部架橋剤を用いても良い。

[0041] 本発明にかかる吸水性樹脂の製造方法では、上記の石油系炭化水素溶媒１００質量部に対して、１０～２００質量部となる量の水を用いればよい。水の使用量は、水溶性エチレン性不飽和単量体の分散状態を良好にする観点から、１０質量部以上が好ましく、工業的な生産を良好にし、経済的に好ましい観点から、２００質量部以下が好ましい。

[0042] 重合反応の反応温度は使用する水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤によって

異なるが、反応温度が20℃未満のように低すぎると重合時間が長くなるので好ましくない。一方、重合熱を除去し、円滑な重合反応を行うために、反応温度の上限は110℃とすることが好ましい。このような観点から、反応温度は、通常、20～110℃とすればよく、40～90℃とすることが好ましい。反応時間は、通常、0.1時間～4時間とすればよい。

[0043] 本発明では、逆相懸濁重合は、1段で行ってもよく、或いは、2段以上の多段で行っても良い。その段数は生産性を高める観点から、2～3段であることが好ましい。

[0044] 2段以上の逆相懸濁重合を行う場合には、上記した方法で1段目の逆相懸濁重合を行った後、1段目の重合反応で得られた反応混合物に水溶性エチレン性不飽和単量体を添加し混合して、1段目と同様の方法で2段目以降の逆相懸濁重合を行えばよい。2段目以降の各段における逆相懸濁重合では、水溶性エチレン性不飽和単量体の他に、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤及び次亜リン酸化合物と、必要に応じて添加する内部架橋剤を、2段目以降の各段における逆相懸濁重合の際に添加する水溶性エチレン性不飽和単量体の量を基準として、前述した水溶性エチレン性不飽和単量体に対する各成分のモル比の範囲内で添加して、上記した方法と同様の条件で逆相懸濁重合を行えばよい。

[0045] (3) 後架橋

本発明においては、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合後から乾燥までの工程において、後架橋剤を添加して、後架橋処理を施すことにより、表面架橋密度が高まり、荷重下の吸水能やゲル強度等の吸水性能を高めた衛生材料に好適な吸水性樹脂を得ることができる。このような後架橋剤としては、反応性官能基を2個以上有する化合物を挙げることができる。その例としては、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-3-オキセタンメタノール、3-エチル-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が挙げられる。これらの中でも、（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特に好ましい。これらの後架橋剤は、単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0046] 後架橋剤の添加量は、得られる吸水性樹脂の吸水能を低下させず、かつ表面近傍の架橋密度を強めて、諸性能を高めるために、逆相懸濁重合反応で用いる水溶性エチレン性不飽和単量体の総量1モルに対して、0.00005モル～0.01モルの範囲とすることが好ましく、0.0001モル～0.005モルの範囲とすることがより好ましい。

[0047] 後架橋剤の添加時期は、重合終了後であればよく、特に限定されないが、吸水性樹脂の固形分100質量部に対し、1～400質量部の範囲の水分存在下に添加することが好ましく、5～200質量部の範囲の水分存在下に添加することがより好ましく、10～100質量部の範囲の水分存在下に添加するのが最も好ましい。

[0048] 後架橋剤を使用する際には、必要に応じて溶媒として水や親水性有機溶媒を用いてもよい。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、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；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、単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。また、これらの親水性有機溶媒は、水との混合溶媒として用いてもよい。

[0049] 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℃が更に好ましく、70～120℃が特に好ましい。また、前記後架橋の反応時間は、反応温度、後架橋剤の種類及び量等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、通常、1～300分間、好ましくは5～200分間である。

[0050] (4) 乾燥

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℃が更に好ましく、90～130℃が特に好ましい。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。

[0051] 吸水性樹脂

上記した方法で得られる吸水性樹脂は、乾燥後の吸水性樹脂の水分率は、流動性を持たせるために20%以下であることが好ましく、1～15%であることがより好ましく、3～10%であることが更に好ましい。また、流動性を向上させるために、非晶質シリカ粉末を添加してもよい。

[0052] 本発明の吸水性樹脂の生理食塩水保水能は、衛生材料に用いられた際、吸収容量を多くし、液体の逆戻り量を少なくするために、40～60 g/gで

あることが好ましく、 $40 \sim 50 \text{ g/g}$ であることがより好ましい。

[0053] また、本発明の吸水性樹脂の 4.14 kPa 荷重下での生理食塩水吸水能は、衛生材料に用いられた際、吸液後の衛生材料に圧力がかかった場合における逆戻り量を少なくするために、 15 ml/g 以上であることが好ましく、 20 ml/g 以上であることがより好ましい。

[0054] 本発明の吸水性樹脂の水可溶分は、衛生材料に用いられた際、ぬめりのある粘性液体の肌への付着を防止するために、 20 質量%以下であることが好ましく、 18 質量%以下であることがより好ましい。

[0055] 吸収体やそれを用いた吸収性物品に好適な吸水性樹脂の中位粒子径としては、 $200 \sim 600 \mu\text{m}$ が好ましく、 $250 \sim 550 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $300 \sim 500 \mu\text{m}$ が更に好ましい。

[0056] 尚、上記した吸水性樹脂の水分率、生理食塩水保水能、 4.14 kPa 荷重下での生理食塩水吸水能、水可溶分及び中位粒子径は、後述の実施例に記載の測定方法により得られる値である。

発明の効果

[0057] 本発明の吸水性樹脂の製造方法によれば、石油系炭化水素分散媒の反応系外への放出を制御して環境負荷を低減することができ、更に、形成される吸水性樹脂は、高い保水能と荷重下での高い吸水能を有し、水可溶分が少ないという優れた特性を有するものとなる。このため、本発明の方法で得られる吸水性樹脂は、例えば、紙おむつ等の衛生材料に好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0058] [図1]荷重下での吸水能を測定するための装置の概略構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0059] 以下、本発明を実施例及び比較例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0060] 尚、各実施例及び比較例で得られた吸水性樹脂について、水分率、生理食

塩水保水能、4. 14 kPa 荷重下での生理食塩水吸水能、水可溶分、及び中位粒子径を、以下に示す方法により評価した。

[0061] <水分率>

吸水性樹脂約 2 g を、あらかじめ秤量したアルミホイルケース（8号）に精秤した（ W_a （g））。上記サンプルを、内温を 105℃に設定した熱風乾燥機（ADVANTEC社製）で2時間乾燥させた後、デシケーター中で放冷して、乾燥後の吸水性樹脂の質量 W_b （g）を測定した。以下の式から、吸水性樹脂の水分率を算出した。

$$\text{水分率（質量％）} = [W_a - W_b] / W_a \times 100$$

[0062] <生理食塩水保水能>

500 mL 容のビーカーに、0. 9 質量％塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）500 g を量り取り、600 回転／分で攪拌しながら、吸水性樹脂 2. 0 g を、ママコが発生しないように分散させた。攪拌した状態で30分間放置し、吸水性樹脂を十分に膨潤させた。その後、綿袋（メンブロード60番、横100 mm×縦200 mm）中に注ぎ込み、綿袋の上部を輪ゴムで縛り、遠心力が167 Gとなるよう設定した脱水機（国産遠心機株式会社製、品番：H-122）を用いて綿袋を1分間脱水し、脱水後の膨潤ゲルを含んだ綿袋の質量 W_c （g）を測定した。吸水性樹脂を添加せずに同様の操作を行ない、綿袋の湿潤時の空質量 W_d （g）を測定し、以下の式から保水能を算出した。

$$\text{生理食塩水保水能（g／g）} = [W_c - W_d] \text{（g）} / \text{吸水性樹脂の質量（g）}$$

[0063] <4. 14 kPa 荷重下での生理食塩水吸水能>

図1に概略構成を示した測定装置Xを用いて、吸水性樹脂の4. 14 kPa 荷重下での生理食塩水吸水能を測定した。

[0064] 図1に示した測定装置Xは、ビュレット部1、導管2、測定台3、測定台3上に置かれた測定部4からなっている。ビュレット部1は、ビュレット10の上部にゴム栓14、下部に空気導入管11とコック12が連結されてお

り、更に、空気導入管 11 の上部はコック 13 がある。ビュレット部 1 から測定台 3 までは、導管 2 が取り付けられており、導管 2 の直径は 6 mm である。測定台 3 の中央部には、直径 2 mm の穴があいており、導管 2 が連結されている。測定部 4 は、円筒 40 と、この円筒 40 の底部に貼着されたナイロンメッシュ 41 と、重り 42 とを有している。円筒 40 の内径は、2.0 cm である。ナイロンメッシュ 41 は、200 メッシュ（目開き 75 μ m）に形成されている。そして、ナイロンメッシュ 41 上に所定量の吸水性樹脂 5 が均一に撒布されるようになっている。重り 42 は、直径 1.9 cm、質量 119.6 g である。この重り 42 は、吸水性樹脂 5 上に置かれ、吸水性樹脂 5 に対して 4.14 kPa の荷重を均一に加えることができるようになっている。

[0065] このような構成の測定装置 X では、まずビュレット部 1 のコック 12 とコック 13 を閉め、25℃に調節された生理食塩水をビュレット 10 上部から入れ、ゴム栓 14 でビュレット上部の栓をした後、ビュレット部 1 のコック 12、コック 13 を開ける。次に、測定台 3 中心部における導管 2 の先端と空気導入管 11 の空気導入口とが同じ高さになるように測定台 3 の高さの調整を行う。

[0066] 一方、円筒 40 のナイロンメッシュ 41 上に 0.10 g の吸水性樹脂 5 を均一に撒布して、この吸水性樹脂 5 上に重り 42 を置く。測定部 4 は、その中心部が測定台 3 中心部の導管口に一致するようにして置く。

[0067] 吸水性樹脂 5 が吸水し始めた時点から継続的に、ビュレット 10 内の生理食塩水の減少量（吸水性樹脂 5 が吸水した生理食塩水量） W_e (mL) を読み取る。吸水開始から 60 分間経過後における吸水性樹脂 5 の荷重下での生理食塩水吸水能は、次式により求めた。

$$\begin{aligned} & 4.14 \text{ kPa 荷重下での生理食塩水吸水能 (mL/g)} \\ & = W_e \text{ (mL)} \div 0.10 \text{ (g)} \end{aligned}$$

[0068] <水可溶分>

500 mL 容のビーカーに、生理食塩水 500 ± 0.1 g を量り取り、マ

グネチックスターラーバー（8 mm ϕ × 30 mmのリング無し）を投入し、マグネチックスターラー（i u c h i社製、品番：HS-30D）の上に配置した。引き続きマグネチックスターラーバーを600回転／分で回転するように調整し、更に、マグネチックスターラーバーの回転により生ずる渦の底部は、マグネチックスターラーバーの上部近くになるように調整した。

[0069] 次に、吸水性樹脂2.0 ± 0.002 gを、ビーカー中の渦中央とビーカー側面の間に素早く流し込み分散させ、3時間攪拌した。3時間攪拌後の吸水性樹脂分散水を、標準ふるい（目開き75 μ m）でろ過し、得られたろ液を更に桐山式ロート（ADVANTEC社製、濾紙No. 6）を用い吸引ろ過した。

[0070] 得られたろ液を恒量化した100 mL容のビーカーに80 ± 0.0005 g量りとり、140℃の熱風乾燥機（ADVANTEC社製、型番：FV-320）で恒量になるまで乾燥させ、ろ液固形分の質量Wf（g）を測定した。

[0071] 一方、吸水性樹脂を用いずに前記操作と同様に行ない、ろ液固形分の質量Wg（g）を測定して、次式より水可溶分を算出した。

$$\text{水可溶分（質量％）} = \left[\left[(Wf - Wg) \times (500 / 80) \right] / 2 \right] \times 100$$

[0072] <中位粒子径>

吸水性樹脂50 gに、滑剤として、0.25 gの非晶質シリカ（デグサジャパン（株）、Sipernat 200）を混合した。

[0073] JIS標準篩を上から、目開き850 μ mの篩、目開き600 μ mの篩、目開き500 μ mの篩、目開き425 μ mの篩、目開き300 μ mの篩、目開き250 μ mの篩、目開き150 μ mの篩及び受け皿の順に組み合わせ、組み合わせた最上の篩に、前記吸水性樹脂を入れ、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。

[0074] 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。

[0075] [実施例1]

ドラフトチャンバー内に、攪拌機、2段パドル翼、還流冷却器（冷却部分：アリーン冷却器、長さ60cm）、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えた内径110mm、2L容の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。また、冷却部分には冷却水循環装置（東京理化工機（株）製：EYELA COOL ACE CA-1112）を用いて、5℃の冷却液を循環させた。

[0076] このフラスコにn-ヘプタン290gを取り、ショ糖ステアリン酸エステル（三菱化学フーズ（株）、リョートーシュガーエステルS-370）0.74g及び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）、ハイワックス1105A）0.74gを添加し、攪拌しつつ80℃まで昇温して界面活性剤を溶解した後、50℃まで冷却した。

[0077] 一方、500mL容の三角フラスコに80質量%のアクリル酸水溶液92g（1.02mol）をとり、外部より冷却しつつ、21質量%の水酸化ナトリウム水溶液146.0gを滴下して75mol%の中和を行った後、ラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.028g（0.103ミリモル）、内部架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.010g（0.0649ミリモル）、次亜リン酸化合物として次亜リン酸ナトリウム一水和物4.6mg（0.0434ミリモル）を加えて溶解し、第1段目の単量体水溶液を調製した。

[0078] 前記の第1段目の単量体水溶液の全量を、前記セパラブルフラスコに添加して、系内を窒素で十分に置換した後、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、第1段目の重合を30分間行い、第1段目の反応混合物を得た。

[0079] 一方、別の500mL容の三角フラスコに80質量%のアクリル酸水溶液128.8g（1.43mol）をとり、外部より冷却しつつ、27質量%の水酸化ナトリウム水溶液159.0gを滴下して75mol%の中和を行った

後、ラジカル重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0.039 g (0.144ミリモル)、内部架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド0.012 g (0.0778ミリモル)、次亜リン酸化合物として次亜リン酸ナトリウム一水和物6.4 mg (0.0608ミリモル)を加えて溶解して、第2段目の単量体水溶液を調製した。

[0080] 前記第1段目の反応混合物を28℃に冷却し、同温度の前記第2段目の単量体水溶液を系内に添加し、30分間吸収させると同時に系内を窒素で十分に置換した後、再度、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、第2段目の重合を30分間行った。逆相懸濁重合反応時にフラスコ外に放出したn-ヘプタンを還流冷却部分においてトラップで回収し、重合終了後にその質量を測定した結果、反応系外に放出されたn-ヘプタン量は4.52 gであった。

[0081] 第2段目の重合後、125℃の油浴で反応混合物を昇温し、n-ヘプタンと水との共沸蒸留によりn-ヘプタンを還流しながら248 gの水を系外へ抜き出した後、エチレングリコールジグリシジルエーテルの2%水溶液4.42 g (0.51ミリモル)を添加し、80℃で2時間、後架橋反応を行った。その後、125℃の油浴で反応混合物を昇温し、n-ヘプタンを蒸発させて乾燥することによって、吸水性樹脂230.5 gを得た。吸水性樹脂の中間粒子径は400 μm、水分率は5.1%であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0082] [実施例2]

実施例1において、ラジカル重合開始剤である2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の第1段目の使用量を0.020 g (0.0737ミリモル)、第2段目の使用量を0.028 g (0.103ミリモル)に変更し、次亜リン酸化合物である次亜リン酸ナトリウム一水和物の第1段目の使用量を2.8 mg (0.0264ミリモル)、第2段目の使用量を3.9 mg (0.0368ミリモル)に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂230.7 gを得た。逆相懸濁重合終了時に測定した反

応系外に放出した *n*-ヘプタン量は、2.91 g であった。吸水性樹脂の中位粒子径は $400\ \mu\text{m}$ 、水分率は 6.0% であった。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0083] [実施例 3]

実施例 1 において、ラジカル重合開始剤である 2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩の第 1 段目の使用量を 0.035 g (0.129 ミリモル)、第 2 段目の使用量を 0.049 g (0.181 ミリモル) に変更し、次亜リン酸化合物である次亜リン酸ナトリウム一水和物の第 1 段目の使用量を 0.012 g (0.113 ミリモル)、第 2 段目の使用量を 0.017 g (0.160 ミリモル) に変更し、第 2 段目の重合終了後に系外に抜き出す水の量を 241 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 231.8 g を得た。逆相懸濁重合終了時に測定した反応系外に放出した *n*-ヘプタン量は、5.78 g であった。吸水性樹脂の中位粒子径は $390\ \mu\text{m}$ 、水分率は 5.8% であった。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0084] [実施例 4]

実施例 1 において、ラジカル重合開始剤を 2, 2'-アゾビス [N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] 四水和物に変更し、第 1 段目の使用量を 0.035 g (0.103 ミリモル) とし、第 2 段目の使用量を 0.049 g (0.143 ミリモル) としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 229.3 g を得た。逆相懸濁重合終了時に測定した反応系外に放出した *n*-ヘプタン量は、5.53 g であった。吸水性樹脂の中位粒子径は $410\ \mu\text{m}$ 、水分率は 4.9% であった。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0085] [実施例 5]

実施例 1 において、次亜リン酸化合物を次亜リン酸に変更し、第 1 段目の使用量を 3.7 mg (0.0561 ミリモル) とし、第 2 段目の使用量を 5.2 mg (0.0788 ミリモル) としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作

を行い、吸水性樹脂 229.8 g を得た。逆相懸濁重合終了時に測定した反応系外に放出した *n*-ヘプタン量は、4.38 g であった。吸水性樹脂の中位粒子径は 400 μm 、水分率は 5.8% であった。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0086] [比較例 1]

実施例 1 において、ラジカル重合開始剤である 2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩の第 1 段目の使用量を 9.2 mg (0.0339 ミリモル)、第 2 段目の使用量を 0.013 g (0.0479 ミリモル) に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。結果、第 2 段目の重合反応が不安定化し、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合物が塊状化した。逆相懸濁重合終了時に測定した反応系外に放出した *n*-ヘプタン量は、2.16 g であった。各性能については、塊状化物のため、測定できなかった。

[0087] [比較例 2]

実施例 1 において、ラジカル重合開始剤である 2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩の第 1 段目の使用量を 0.051 g (0.188 ミリモル)、第 2 段目の使用量を 0.071 g (0.262 ミリモル) に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 231.2 g を得た。逆相懸濁重合終了時に測定した反応系外に放出した *n*-ヘプタン量は、9.59 g であった。吸水性樹脂の中位粒子径は 380 μm 、水分率は 5.2% であった。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0088] [比較例 3]

実施例 1 において、次亜リン酸化合物である次亜リン酸ナトリウム一水和物の第 1 段目の使用量を 1.0 mg (0.00943 ミリモル)、第 2 段目の使用量を 1.4 mg (0.0132 ミリモル) に変更し、第 2 段目の重合終了後に系外に抜き出す水の量を 252 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 228.7 g を得た。逆相懸濁重合終了時に測定した反応系外に放出した *n*-ヘプタン量は、4.65 g であった。吸水性樹脂の中位粒子径は 400 μm 、水分率は 4.9% であった。各性能の測定結

果を表 1 に示す。

[0089] [比較例 4]

実施例 3 において、ラジカル重合開始剤である 2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の第 1 段目の使用量を 0.041 g (0.151 ミリモル)、第 2 段目の使用量を 0.058 g (0.214 ミリモル)に変更し、次亜リン酸化合物である次亜リン酸ナトリウム一水和物の第 1 段目の使用量を 0.019 g (0.179 ミリモル)、第 2 段目の使用量を 0.027 g (0.255 ミリモル)に変更した以外は、実施例 3 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 232.1 g を得た。逆相懸濁重合終了時に測定した反応系外に放出した n-ヘプタン量は、7.48 g であった。吸水性樹脂の中位粒子径は 420 μm 、水分率は 6.8% であった。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0090] [比較例 5]

実施例 3 において、ラジカル重合開始剤を過硫酸カリウムに変更し、第 1 段目の使用量を 0.028 g (0.104 ミリモル)とし、第 2 段目の使用量を 0.039 g (0.144 ミリモル)としたこと以外は、実施例 3 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 230.5 g を得た。逆相懸濁重合終了時に測定した反応系外に放出した n-ヘプタン量は、1.73 g であった。吸水性樹脂の中位粒子径は 410 μm 、水分率は 5.2% であった。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0091]

[表1]

	ラジカル重合開始剤		次亜リン酸化合物		石油系炭化水素分散媒 反応系外放出 量 [質量% ^{b)}]	吸水性樹脂性能		
	種類	使用量	種類	使用量		生理食塩水 保水能 [g/g]	4. 14kPa荷重下での 生理食塩水吸水能 [mL/g]	水可溶分 [質量%]
		[モル ^{a)}]		[モル ^{a)}]				
実施例1	V-50	0.00010	次亜リン酸ナトリウム	0.000043	1.6	46	24	13
実施例2	V-50	0.000072	次亜リン酸ナトリウム	0.000026	1.0	48	20	12
実施例3	V-50	0.00013	次亜リン酸ナトリウム	0.00011	2.0	46	26	18
実施例4	VA-057	0.00011	次亜リン酸ナトリウム	0.000043	1.9	48	21	17
実施例5	V-50	0.00010	次亜リン酸	0.000055	1.5	47	22	15
比較例1	V-50	0.000033	次亜リン酸ナトリウム	0.000043	0.7	測定不能 ^{c)}		
比較例2	V-50	0.00018	次亜リン酸ナトリウム	0.000043	3.2	45	23	14
比較例3	V-50	0.00010	次亜リン酸ナトリウム	0.000092	1.6	46	11	12
比較例4	V-50	0.00015	次亜リン酸ナトリウム	0.00018	2.8	46	23	45
比較例5	PPS	0.00010	次亜リン酸ナトリウム	0.00011	0.6	48	13	24

a) 使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の1molに対する。

b) 逆相懸濁重合に使用した石油系炭化水素分散媒に対する。

c) 単量体重合物が塊状化したため。

<ラジカル重合開始剤 略称一覧>

V-50 : 2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩

VA-057: 2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミン]四水和物

PPS : 過硫酸カリウム

[0092] 表1から明らかなように、実施例1～5の製造方法は、石油系炭化水素分散媒の反応系外への放出を抑制して環境の負荷に配慮した製造方法であり、更に、高い保水能と荷重下での高い吸水能を有し、かつ水可溶分が少ない吸水性樹脂が得られた。

[0093] 一方、比較例においては、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤の使用量が少ない場合（比較例1）には、逆相懸濁重合が不安定化し、水溶性エチレン性不飽和単量体重合物が塊状化した。また、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤の使用量が多い場合（比較例2）には、諸性能の高い吸水性樹脂は得られるものの、石油系炭化水素分散媒の反応系外への放出量が多かった。また、次亜リン酸化合物の使用量が少ない場合（比較例3）には、荷重下での吸水能が低い吸水性樹脂が得られ、次亜リン酸化合物の使用量が多い場合（比較例4）には、水可溶分が多い吸水性樹脂が得られた。また水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤以外のラジカル開始剤として過硫酸塩を使用した場合（比較例5）には、荷重下での吸水能が低い吸水性樹脂が得られた。

符号の説明

- [0094] X 測定装置
- 1 ビュレット部
- 10 ビュレット

- 1 1 空気導入管
- 1 2 コック
- 1 3 コック
- 1 4 ゴム栓
- 2 導管
- 3 測定台
- 4 測定部
- 4 0 円筒
- 4 1 ナイロンメッシュ
- 4 2 重り
- 5 吸水性樹脂

請求の範囲

- [請求項1] 石油系炭化水素分散媒中で水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合することによる吸水性樹脂の製造方法であって、該水溶性エチレン性不飽和単量体 1 モルに対して水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を 0.00005～0.00016 モル用い、該水溶性エチレン性不飽和単量体 1 モルに対して 0.000015～0.00015 モルの次亜リン酸化合物の存在下に重合反応を行うことを特徴とする方法。
- [請求項2] 水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤が、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{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩及び2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項3] 次亜リン酸化合物が次亜リン酸及び次亜リン酸ナトリウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 1 又は 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、(メタ)アクリル酸、及びその塩からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である、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] 逆相懸濁重合を 2 段以上の多段で行う、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項6] 水溶性エチレン性不飽和単量体の逆相懸濁重合終了後、架橋剤を添加して後架橋を行う請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項7] 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の製造方法によって得られる吸水性樹脂。