

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、吸水性樹脂粒子は、紙おむつ及び生理用品等の衛生材料、保水材及び土壌改良材等の農園芸材料、ケーブル用止水材及び結露防止材等の工業資材等に加えて、ペットシート及び犬・猫のトイレ配合物等の動物排泄物処理材、簡易トイレ、芳香剤、肉類のドリップ吸収シート、保湿化粧品用の配合物等、応用される分野はさらに拡大している。このような用途に使用される吸水性樹脂粒子は、例えば、高い吸水量及び優れた吸水速度、更には用途に応じた適切な中位粒子径を有することが求められる。

[0003] ケーブル用止水材の分野では、海水の浸入を迅速に阻止する必要がある。また、大人用おむつ、失禁パッド、トイレトレーニングパンツ及び多い日用ナプキンのような特定の衛生材料、ペットシート、簡易トイレ等の分野では、比較的多量の体液が勢いよく排出される。このため、そのような用途では、吸収容量と吸収速度の改良が重視されてきた。吸収容量に関しては、吸収性物品中の吸水性樹脂粒子の使用量の変更でも対応可能であるが、吸収速度に関しては、吸水性樹脂粒子が有する固有の特性に依存するところが大きい。そこで、これまでも吸水性樹脂粒子の優れた吸水速度を達成するために様々な検討がなされている。

[0004] しかし、吸水速度を速めるために吸水性樹脂粒子の粒子径を小さくすると、流動性が悪化して、粉体としてのハンドリングが困難になる傾向がある。また、吸水速度に優れていても、粗い粒子が比較的多い、すなわち粒子径分布が広い場合には、吸水性物品を薄型化した場合に、厚みが不均一になる傾向がある。特にケーブル用止水材のように、吸水性樹脂粒子を不織布で挟んだシート状物の場合、吸水性樹脂粒子の散布が困難であったり、製品の厚み

が不均一となったりするため、吸水性樹脂粒子の粒子径分布は出来るだけ狭いことが望まれる。

- [0005] 適度な粒子径及び狭い粒子径分布を有しながら吸水性樹脂粒子の吸水速度を高める方法として、水溶液重合法に関しては、例えば、発泡剤の存在下で得られた多孔質の樹脂の表面近傍を架橋する方法（特許文献 1 参照）、フッ素系界面活性剤を含む単量体に窒素気泡を内在させて重合する方法（特許文献 2 参照）、が提案されている。一方で、逆相懸濁重合に関しては、アクリル酸／アクリル酸塩水溶液を HLB 8～12 の界面活性剤共存下に逆相懸濁重合させる方法（特許文献 3 参照）、異なる吸水速度を有する吸水性樹脂粒子の存在下で水溶性エチレン性不飽和単量体を重合する方法（特許文献 4 参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献 1：国際公開第 97／003114 号
特許文献 2：特開平 10－57805 号公報
特許文献 3：特開昭 56－131608 号公報
特許文献 4：特開平 9－151224 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献 1、2 に開示されている吸水性樹脂粒子は、粒子径と吸水速度の性能の両立に関して必ずしも満足できるものではない。
- [0008] 特許文献 3、4 に開示されている吸水性樹脂粒子によれば、粒子径が比較的大きいながら吸水速度の点でもある程度優れた特性が得られるものの、粒子径分布に関して未だ満足できるものではない。
- [0009] そこで、本発明の目的は、粒子径が適度でありながらも吸水速度が速く、しかも十分に狭い粒子径分布を有する吸水性樹脂粒子の製造を可能にする方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下に示すとおりの新規な吸水性樹脂粒子の製造方法に関する。

[0011] 項 1.

水溶性エチレン性不飽和単量体を、ソルビタン若しくはソルビトール又はこれらの誘導体の脂肪酸エステル化物を含む界面活性剤、及び炭化水素分散媒を含有する懸濁液中で逆相懸濁重合させることを含む工程を備え、

前記脂肪酸エステル化物が、ラウリン酸エステル化物と、パルミチン酸エステル化物、ステアリン酸エステル化物及びベヘン酸エステル化物から選ばれる少なくとも 1 種のその他のエステル化物とを含み、

前記脂肪酸エステル化物から得られる GPC クロマトグラムにおいて、前記脂肪酸エステル化物に由来するピーク面積の合計を基準として、前記ラウリン酸エステル化物に由来するピーク面積の割合が 30～60% であり、前記その他のエステル化物に由来するピーク面積の合計の割合が 10～50% である、吸水性樹脂粒子の製造方法。

[0012] 項 2.

前記脂肪酸エステル化物が、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、ソルビトール脂肪酸エステル及びポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、項 1 記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、粒子径が適度な大きさでありながらも優れた吸水速度を有し、しかも十分に狭い粒子径分布を有する吸水性樹脂粒子の製造が可能である。本発明に係る方法により得られる吸水性樹脂粒子は、狭い粒子径分布を有することから、ハンドリング性の点でも優れている。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。本明細書に記載される全ての

構成は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で任意に組み合わせることができる。例えば、本明細書に記載される数値範囲の上限値及び下限値、並びに実施例に記載される数値から任意に選択される数値を上限値又は下限値として用いて、各種特性に関する数値範囲を規定することができる。

[0015] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、水溶性エチレン性不飽和単量体を、ソルビタン若しくはソルビトール又はこれらの誘導体（以下場合により「ソルビタン等」という。）の脂肪酸エステル化物を含む界面活性剤、及び炭化水素分散媒を含有する懸濁液中で逆相懸濁重合させることを含む工程を備える。界面活性剤における脂肪酸エステル化物は、後述のように特定の組成を有する。

[0016] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、例えば、（メタ）アクリル酸（本明細書においては「アクリ」および「メタアクリ」を合わせて「（メタ）アクリ」と表記する。以下同様）及びその塩、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩（アルカリ塩）、（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、並びに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であってもよいし、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、及び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又はその4級化物であってもよい。水溶性エチレン性不飽和単量体として、これらの群から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いることができる。なかでも、工業的に入手が容易という観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸、メタアクリル酸又はその塩、アクリルアミド、メタアクリルアミド、及びN，N-ジメチルアクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であってもよい。さらに、より一層の安全性の観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸、及びメタアクリル酸又はこれらの塩であってもよい。水溶性エチレン性不飽和単量体は、内部架橋剤として機能

する2官能以上の単量体を含んでいてもよい。

[0017] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、通常、水溶液の状態で炭化水素分散媒中に分散されて、逆相懸濁重合に供される。この水溶液における水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度は、20質量%～飽和濃度の範囲であってもよい。W/O型逆相懸濁の状態が良好で好適な粒子径を得やすく、得られる吸水性樹脂粒子の吸水性能が高くなるという観点から、この濃度は25～50質量%、30～45質量%、又は35～42質量%であってもよい。

[0018] 水溶性エチレン性不飽和単量体が、例えば（メタ）アクリル酸及び2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のように酸基を有する場合、その酸基がアルカリ金属塩等のアルカリ性中和剤によって中和されていてもよい。このようなアルカリ性中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びアンモニア等の水溶液が挙げられる。これらアルカリ性中和剤は単独で用いても、併用してもよい。

[0019] アルカリ性中和剤による全酸基に対する中和度は、10～100モル%、30～90モル%、50～80モル%、又は60～78モル%であってもよい。中和度がこれら範囲内にあることにより、得られる吸水性樹脂粒子の浸透圧が高まって特に高い吸水能力が得られる。さらには、吸水性樹脂粒子中に余剰のアルカリ性中和剤が存在しにくくなって、安全性等がより改善される。

[0020] 水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液には、通常、ラジカル重合開始剤が添加される。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、および過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類；メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート及び過酸化水素等の過酸化物類；並びに、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）2塩酸塩、2, 2'-アゾビス〔2-（*N*-フェニルアミジノ）プロパン〕2塩酸塩、2, 2'-アゾビス〔2-（*N*-

アリルアミジノ)プロパン] 2 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} 2 塩酸塩、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 - (2 -ヒドロキシエチル) - プロピオンアミド] 及び4, 4' -アゾビス (4 -シアノ吉草酸) 等のアゾ化合物が挙げられる。これら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。

[0021] ラジカル重合開始剤の添加量は、通常、水溶性エチレン性不飽和単量体の総モル量に対して0.005～1モル%である。ラジカル重合開始剤の量が0.005モル%未満であると、重合反応に多大な時間を要する傾向がある。ラジカル重合開始剤の量が1モル%を超えると、急激な重合反応が起こり易くなる傾向がある。

[0022] ラジカル重合開始剤は、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄及びL-アスコルビン酸等の還元剤と組み合わせて、レドックス重合開始剤として用いることもできる。

[0023] 吸水性樹脂粒子の吸水性能を制御するために、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液に連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤としては、例えば、次亜リン酸塩、チオール、チオール酸、第2級アルコール、及びアミンが挙げられる。

[0024] 水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液に増粘剤を添加して、水溶液の粘度を変更することもできる。通常、攪拌回転数が同じであれば、単量体水溶液の粘度が高いほど吸水性樹脂粒子の粒子径が大きくなる。増粘剤としては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸(部分)中和物、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、デキストリン、及びアルギン酸ナトリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物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。

[0025] 吸水性樹脂粒子の吸水速度等の吸水性能を更に改良する目的で、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液に親水性高分子分散剤を添加しても良い。親水性高分子分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールブロック共重合体、ポリグリセリン、ポリオキシエチレングリセリン、ポリオキシプロピレングリセリン、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレングリセリン共重合体、及びポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物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。

[0026] 界面活性剤は、ソルビタン等と脂肪酸とから形成されたエステルである脂肪酸エステル化物を含む。この脂肪酸エステル化物としては、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、ソルビトール脂肪酸エステル及びポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルが挙げられる。なかでも、W/O型逆相懸濁の状態が良好で、吸収体に好適な形態の粒子が好適な粒子径、粒子径分布で特に得られやすく、工業的に入手が容易という観点から、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を用いることができる。さらに、より一層良好な諸特性を有する吸水性樹脂粒子が得られ易いという観点から、ソルビタン脂肪酸エステルを用いることができる。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。

[0027] ソルビタン等の脂肪酸エステル化物は、ラウリン酸エステル化物と、パルミチン酸エステル化物、ステアリン酸エステル化物及びベヘン酸エステル化物から選ばれる少なくとも1種のその他のエステル化物とから構成される。後述の分析方法により脂肪酸エステル化物又は界面活性剤を分析して得られるGPCクロマトグラムにおける、各エステル化物に由来するピーク面積に基づいて、各脂肪酸エステル化物の割合が算出される。すなわち、GPCクロマトグラムにおいて、ソルビタン脂肪酸エステルに由来するピーク面積の

合計を基準として、ラウリン酸エステル化物に由来するピーク面積の割合が 30～60%であり、パルミチン酸エステル化物、ステアリン酸エステル化物及びベヘン酸エステル化物それぞれに由来するピーク面積の合計の割合が 10～50%である。本発明者らの知見によれば、脂肪酸エステル化物が係る特定の組成を有すると、粒子径が適度な大きさでありながらも優れた吸水速度を有し、しかも十分に狭い粒子径分布を有する吸水性樹脂粒子を得ることが可能である。同様の観点から、ラウリン酸エステル化物の割合は 30～55%、30～50%、又は 35～45%であってもよい。パルミチン酸エステル化物、ステアリン酸エステル化物及びベヘン酸エステル化物の合計の割合は、12～45%、15～40%、又は 15～35%であってもよい。

[0028] 界面活性剤（特に、ソルビタン等の脂肪酸エステル化物）の量は、W/O 型逆相懸濁の状態を安定させ、かつ懸濁安定化効果が得られる効率的な量を選択する観点から、逆相懸濁重合に供される水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液 100 質量部に対して、0.1～5 質量部、0.2～3 質量部、又は 0.4～2 質量部であってもよい。

[0029] W/O 型逆相懸濁の状態を安定させる目的で、界面活性剤と疎水性高分子分散剤とを併用してもよい。疎水性高分子分散剤は、通常、炭化水素分散媒に溶解される。疎水性高分子分散剤は、例えば、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 EPM（エチレン・プロピレン）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、エチレン・無水マレイン酸重合体、エチレン・プロピレン・無水マレイン酸重合体、ブタジエン・無水マレイン酸重合体、酸化型ポリエチレン、エチレン・アクリル酸重合体、エチルセルローズ、及びエチルヒドロキシエチルセルローズが挙げられる。なかでも、W/O 型逆相懸濁の安定性の面から、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・アクリル酸重合体からなる群より選ばれ、少なくとも 1 種で

あってもよい。これらの疎水性高分子分散剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0030] 疎水性高分子分散剤の量は、逆相懸濁重合に供される水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液100質量部に対して、0.1～5質量部、0.2～3質量部、又は0.4～2質量部であってもよい。

[0031] 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、及び*n*-オクタン等の鎖状脂肪族炭化水素；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、及び*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、及びキシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。これらの炭化水素分散媒は、それぞれ単独で用いられてもよいし、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。これらの炭化水素分散媒の中でも、炭素数7～8の鎖状脂肪族炭化水素、及び脂環族炭化水素からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を用いることができる。W/O型逆相懸濁の状態が良好で、優れた吸水速度の吸水性樹脂粒子が好適な粒子径で特に得られやすく、工業的に入手が容易であり、かつ品質が安定している観点から、炭化水素分散媒は、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンを含んでいてもよい。また、同観点から、記炭化水素分散媒の混合物としては、例えば、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：*n*-ヘプタン及び異性体の炭化水素75～85%含有）を用いることができる。

[0032] 炭化水素分散媒の量は、逆相懸濁重合に供される水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、50～650質量部、70～550質量部、又は100～450質量部であってもよい。炭化水素分散媒の量が50質量部未満の場合、重合温度の制御が困難になるおそれがある。炭化水素分散媒の量が650質量部を超える場合、生産性を高めることが困難になって、不経済となるおそれがある。

- [0033] 炭化水素分散媒を含む懸濁前の油相（油性液）の温度は、50℃以上、55～110℃、60～100℃、65～90℃、又は70～85℃であってもよい。
- [0034] 炭化水素分散媒と水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液とを混合し始めてからこれらの全量を混合し終わるまでの間、懸濁液の温度は、45℃以上、50～100℃、55～90℃、60～85℃又は65～80℃に維持されてもよい。混合の過程で懸濁液の温度がこれら範囲内にあることで、適度な粒子径を狭い分子量分布で得ることが特に容易になる。
- [0035] 界面活性剤の存在下に、炭化水素分散媒と水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液とを混合して懸濁液を調製した後、必要により懸濁液を加熱して逆相懸濁重合を行う。逆相懸濁重合を行う際の反応温度は、使用する水溶性ラジカル重合開始剤の種類によって異なるので、一概には決定することができない。通常、該反応温度は、重合を迅速に進行させることで重合時間を短くし、かつ重合熱を除去することが簡単で、かつ円滑に反応を行う観点から、20～110℃、又は40～90℃であってもよい。反応時間は、通常、0.5～4時間であるがこれに限られない。
- [0036] 通常、逆相懸濁重合により吸水性樹脂粒子又はその前駆体としての含水ゲル状重合体は、球状、顆粒状、破碎状、金平糖状又はそれらの凝集物等の様々な形態を有する。比表面積が大きく、速い吸水速度が得られ易いことから、含水ゲル状重合体は顆粒状であってもよく、表面に一樣な凹凸のある顆粒状であってもよい。
- [0037] 逆相懸濁重合により含水ゲル状重合体を生成させた後、反応混合物にさらに単量体水溶液を添加して、2回目の逆相懸濁重合を実施してもよいし、更に逆相懸濁重合を繰り返してもよい。複数回の逆相懸濁重合を実施する場合の回数は、2回以上であればよく、特に限定されないが、適度な粒子径かつ狭い粒子径分布を保ちながら、生産性を高める観点から、2～3回であってもよい。
- [0038] 具体的には、例えば、第1回目の逆相懸濁重合が終了した後、反応混合物

を冷却しながら温度を適切に調整した後、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液を添加し、必要により適切な温度に調整した状態で水溶液を懸濁させた後、引き続き第2回目以降の逆相懸濁重合を行う。

[0039] 第1回目の逆相懸濁重合後の反応混合物に添加される、第2回目以降のラジカル重合開始剤及び水溶性エチレン性不飽和単量体としては、第1回目と同様の種類の化合物を、同様な範囲の量で用いることができる。第1回目と第2回目以降の水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液等は同じでも異なってもよい。

[0040] 第2回目及びそれ以降の逆相懸濁重合に用いる水溶性エチレン性不飽和単量体の量は、第1回目の単量体100質量部に対して、20～250質量部、40～200質量部、又は60～150質量部であってもよい。第2回目およびそれ以降の水溶性エチレン性不飽和単量体の添加量が20質量部未満では、生産性向上が困難となる傾向があり、添加量が250質量部を超える場合は、得られる吸水性樹脂粒子の粒子径が過大になる可能性がある。

[0041] 第2回目以降の水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液の濃度は、生産性向上の観点から第1回目の単量体水溶液の濃度よりも、1質量%以上、2～25質量%、3～20質量%、又は4～15質量%高くてもよい。

[0042] 第2回目以降の逆相懸濁重合は、第1回目の逆相懸濁重合と同様の条件で行うことができる。

[0043] 本実施形態に係る製造方法は、1回又は複数回の逆相懸濁重合の後、生成した含水ゲル状重合体の水分の一部を除去する工程（以下、単に「1次乾燥」ともいう。）を更に備えていてもよい。1次乾燥では、例えば、含水ゲル重合体の水分率が、含水ゲル状重合体を構成する水溶性エチレン性不飽和単量体成分に対して20～130質量%に調整される。

[0044] 1次乾燥の方法としては、特に限定されないが、含水ゲル状重合体を炭化水素分散媒に分散した状態で、外部から加熱することにより共沸蒸留による脱水を行う方法、デカンテーションにより含水ゲル状重合体を取り出し、減圧乾燥する方法、フィルターにより含水ゲル状重合体をろ別し、減圧乾燥す

る方法等が挙げられる。なかでも、製造工程における簡便さから、重合により得られる含水ゲル状重合体を炭化水素分散媒に分散し、共沸蒸留による脱水を行う方法を選択することができる。

[0045] 1次乾燥の後、含水ゲル状重合体を架橋する後架橋反応を行ってもよい。この後架橋反応により、吸水性樹脂粒子の吸水性能をさらに高めることができる。

[0046] 後架橋剤としては、水溶性エチレン性不飽和単量体中に含まれる官能基（例えば、アクリル酸の場合はカルボキシル基）と反応しうる官能基を分子内に2個以上有する化合物が用いられる。後架橋剤は、水溶性の化合物であってもよい。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及び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）プロピレングリコールジグリシジルエーテル及び（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン及び α -メチルエピクロロ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及びヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物；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及び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、ビス[N,N-ジ(β -ヒドロキシエチル)]アジプアミド等のヒドロキシアalkylアミド化合物が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0047] これらの中でも、反応性に優れている観点から、グリシジルエーテル化合物を選択することができる。なかでも、水溶性が高く、後架橋剤としてのハ

ントリンゲン性が良いという観点から、後架橋剤は、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリルジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル及びポリグリセロールグリシジルエーテルからなる群より選ばれ、少なくとも1種の化合物であつてもよい。得られる吸水性樹脂粒子の前記諸性能が高いという観点から、後架橋剤は、エチレングリコールジグリシジルエーテル及びプロピレングリコールジグリシジルエーテルから選ばれ、少なくとも1種の化合物であつてもよい。

の化合物であつてもよい。

[0048] 後架橋剤の添加量は、含水ゲル状重合体を構成する水溶性エチレン性不飽和単量体の総モル量に対して、0.0001～1モル%、0.0005～0.5モル%、0.001～0.1モル%、又は0.005～0.05モル%であつてもよい。水溶性エチレン性不飽和単量体の総モル量に対する後架橋剤の量が0.0001モル%未満であると、架橋が弱いために、吸水性樹脂粒子表面が、吸水時に粘性をおびやすく、吸水速度が遅くなる傾向がある。後架橋剤の量が1モル%を超えると、架橋が過度となるため、吸水量が低くなる傾向がある。

[0049] 含水ゲル状重合体と後架橋剤との混合は、1次乾燥により含水ゲル状重合体の水分率を特定の範囲に調整した後に行うことができる。含水ゲル状重合体と後架橋剤とを混合する時における水分率をコントロールすることにより、より好適に後架橋反応を進行させることができる。

[0050] 後架橋工程における含水ゲル状重合体の水分率は、含水ゲル状重合体を構成する水溶性エチレン性不飽和単量体成分に対して、20～130質量%、25～110質量%、30～90質量%、35～80質量%、又は40～70質量%であつてもよい。含水ゲル状重合体の水分率をこれら範囲内とすることで、1次乾燥を短くして効率を高めつつ、後架橋反応による吸水性の向上を最大限引き出すことが可能となる。

[0051] 後架橋工程における含水ゲル状重合体の水分率は、重合前の単量体水溶液に含まれる水分量から1次乾燥により外部に抽出された水分量を差し引いた

量（１次乾燥後の水分量）と、後架橋剤を添加する際に必要に応じて用いられる水分量との合計量の、含水ゲル状重合体を構成する水溶性エチレン性不飽和単量体成分の質量に対する割合を算出することによって求めることができる。

[0052] 含水ゲル状重合体を構成する水溶性エチレン性不飽和単量体成分の質量は、重合反応に用いた水溶性エチレン性不飽和単量体の総質量から、理論上のポリマー固形分として、計算により求めることができる。

[0053] １次乾燥後のゲルの水分量と、後架橋剤を添加する際に必要に応じて用いられる水分の量との比は、乾燥工程を合理的に短縮してプロセスの経済性を高めつつ、後架橋剤を均一に分散させる観点から、１００：０～６０：４０、９９：１～７０：３０、９８：２～８０：２０、又は９８：２～９０：１０であってもよい。

[0054] 含水ゲル状重合体と後架橋剤との混合の際には、後架橋剤を均一に分散させるため、溶媒として、水又は親水性有機溶媒を加えてもよい。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、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル、N，N－ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシドが挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、必要に応じて、水と混合してもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

[0055] 吸水性樹脂粒子を後架橋剤で後架橋反応させる際の反応温度は、６０℃以上、７０～２００℃、又は８０～１５０℃であってもよい。反応温度が６０℃未満の場合、後架橋反応が進みにくく、反応に過大な時間を要する傾向があり、反応温度が２００℃を超える場合、得られる吸水性樹脂粒子が劣化し、吸水性能が低下するおそれがある。

[0056] 後架橋の反応時間は、反応温度、後架橋剤の種類およ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分間であり、５～２００分間であってもよい。

- [0057] 後架橋反応の後、熱等のエネルギーを外部から加えることにより、水分及び炭化水素分散媒等を蒸留等により除去して、重合体を乾燥させてもよい（以下、この工程を「2次乾燥」ともいう）。この2次乾燥を行うことで、流動性に優れる粉末状の吸水性樹脂粒子が得られる。
- [0058] 2次乾燥の方法としては、特に限定されず、例えば、炭化水素分散媒に分散した後架橋反応後の重合体粒子の混合物を、蒸留することにより水分と炭化水素分散媒を同時に除去する方法、デカンテーションにより重合体粒子を取り出し、減圧乾燥する方法、フィルターにより重合体粒子をろ別し、減圧乾燥する方法等が挙げられる。なかでも、製造工程における簡便さから、炭化水素分散媒に分散した後架橋反応後の重合体粒子の混合物を、蒸留することにより水分と炭化水素分散媒を同時に除去する方法を選択することができる。
- [0059] 本実施形態に係る製造方法によれば、粒子径が適度な大きさと、優れた吸水速度を有しながら、かつ粒子径分布が狭いので粉体ハンドリングに優れた吸水性樹脂粒子を得ることができる。
- [0060] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の中位粒子径は、 $100\sim600\mu\text{m}$ であってもよい。吸水性樹脂粒子がこのような中位粒子径を有することで、吸収体の製造時における粉体としてのハンドリング性を良好に保ち、かつ、吸収体を薄くすることができる。同様の観点から、中位粒子径は、 $110\sim500\mu\text{m}$ 、 $120\sim400\mu\text{m}$ 、又は $130\sim350\mu\text{m}$ であってもよい。
- [0061] 吸水性樹脂粒子の粒子径の均一度は、 $1.0\sim3.0$ であってもよい。吸水性樹脂粒子がこのような均一度を有することで、吸収体の製造時における粉体としてのハンドリング性を良好に保ち、かつ、吸収体を薄くすることができる。この均一度は、 $1.2\sim2.8$ 、又は $1.4\sim2.5$ であってもよい。均一度の測定方法については、後述の実施例において詳細に説明される。
- [0062] 均一度と同様な観点から、標準篩いを用いて測定される吸水性樹脂粒子の粒子径分布において、 $500\mu\text{m}$ の篩い上に残留する、 $500\mu\text{m}$ を超える

粒子の比率が少なくてもよい。具体的には、 $500\mu\text{m}$ を超える粒子の比率が12質量%以下、10質量%以下、又は8質量%以下であってもよい。

[0063] 吸水性樹脂粒子は、生理食塩水の吸水速度が1～20秒であってもよい。このように優れた吸水速度を有することで、吸収性物品に用いられた際に、液漏れを防止することができる。また、前記吸水速度は、1～15秒、2～10秒、2～8秒、又は2～6秒であってもよい。吸水速度の測定方法については、後述の実施例において詳細に説明される。

[0064] 吸水性樹脂粒子の生理食塩水吸水量は、特に限定されないが、より多くの水を吸収する吸水性樹脂粒子のほうが吸収性物品の吸収容量をより高めることができるため、 $30\sim 90\text{g/g}$ 、 $35\sim 80\text{g/g}$ 、 $45\sim 75\text{g/g}$ 、 $50\sim 70\text{g/g}$ 、又は $55\sim 65\text{g/g}$ であってもよい。生理食塩水吸水量の測定方法については、後述の実施例において詳細に説明される。

[0065] 吸水性樹脂粒子には、さらに目的に応じて、耐熱性安定剤、酸化防止剤、抗菌剤等の添加剤を添加してもよい。これら添加剤の量は、吸水性樹脂粒子の用途、添加剤の種類等によって異なるが、吸水性樹脂粒子100質量部に対して、0.001～10質量部、0.01～5質量部、又は0.1～2質量部であってもよい。

実施例

[0066] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明についてより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0067] 1. 界面活性剤中の各脂肪酸エステル化物割合の分析

実施例および比較例にて用いた界面活性剤をバイアル瓶に100mg秤量し、そこに20mLのテトラヒドロフランを加えて、界面活性剤を溶解させた。溶液を $0.45\mu\text{m}$ のPTFEフィルターで濾過して、測定用サンプルとした。この測定用サンプルを、以下に示す条件のGPCにより分析した。得られたクロマトグラムにおいて、各種エステル化物に相当するピークの面積値の合計を全成分の面積値とした。全成分の面積値に対する各々のエステル化物の面積値の比率から、各々のエステル化物の割合を算出した。

- ・ 装置 : HLC-8320GPC (東ソー製)
- ・ カラム : TSKgel SuperH2500 (6.0mmI.D.×15cm)×4本(東ソー製)
- ・ 検出器 : 示差屈折率計(RI検出器)
- ・ 溶離液 : テトラヒドロフラン
- ・ 流速 : 0.4mL/分
- ・ カラム温度 : 40℃
- ・ 試料注入量 : 10μL
- ・ 検量線 : ポリスチレン標準

[0068] ソルビタンモノラウレート (日油社製、ノニオンLP-20R) において

、ラウリン酸エステル化物の割合は6.4%であり、パルミチン酸エステル化物、ステアリン酸エステル化物及びベヘン酸エステル化物の割合は4%であった。ソルビタンモノステアレート (日油社製、ノニオンSP-60R) において、ラウリン酸エステル化物の割合は1%であり、パルミチン酸エステル化物、ステアリン酸エステル化物及びベヘン酸エステル化物の合計の割合は9.8%であった。これら2種類の界面活性剤を所定の割合で混合して調製した実施例1〜3および比較例3記載の界面活性剤についても同様に分析を行った。分析から求められた各エステル化物の割合を表1に示した。

[0069] 2. 吸水性樹脂粒子の作製

[実施例1]

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び攪拌機を装着した内径100mmの丸底円筒型セパラルフラスコを準備した。攪拌機として、翼径50mmの2段の4枚傾斜パドル翼を有し、フッ素樹脂で表面がコートされた攪拌翼を有する装置を用いた。このフラスコにn-ヘプタン660mLを入れ、ソルビタンモノラウレート (日油社製、ノニオンLP-20R) 0.99gとソルビタンモノステアレート (日油社製、ノニオンSP-60R) 0.11gとの混合物である界面活性剤を添加し、70℃まで昇温して界面活性剤を溶解した。

[0070] 一方、300mLのピーカーに80.5質量%のアクリル酸水溶液92g

(1.03モル)を入れ、これを氷水冷しながら20.9質量%水酸化ナトリウム水溶液147.7gを滴下して75モル%の中和を行なった。続いて過硫酸カリウム0.10gを加えてこれを溶解して、単量体水溶液を調製した。この単量体水溶液のポリマー固形分相当量は91gであり、水分量は148.6gであった。

[0071] 攪拌機の回転数を700rpmとしてセパラブルフラスコ内の界面活性剤溶液を攪拌しながら、そこに前記単量体水溶液を添加した。系内を窒素で30分間置換した後、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合反応を1時間行うことにより、含水ゲル状重合体を生成させた。

[0072] 次に、120℃の油浴を使用して昇温し、水とn-ヘプタンを共沸することにより、n-ヘプタンを還流しながら、111.7gの水を系外へ抜き出した(1次乾燥)。その後、後架橋剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテルの2%水溶液4.14g(0.00048モル)を添加した。このときの水分量は40.9gであり、含水ゲル状重合体を構成する水溶性エチレン性不飽和単量体成分に対する水分率(対ポリマー固形分)は、45質量%であった。後架橋剤を加えた後、約80℃で2時間保持した。

[0073] その後、n-ヘプタンを蒸発させて乾燥すること(2次乾燥)によって、顆粒状の吸水性樹脂粒子を88.2g得た。

[0074] [実施例2]

使用する界面活性剤を、ソルビタンモノラウレート(日油社製、ノニオンLP-20R)0.77gとソルビタンモノステアレート(日油社製、ノニオンSP-60R)0.33gとの混合物に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、顆粒状の吸水性樹脂粒子を89.1g得た。

[0075] [実施例3]

使用する界面活性剤を、ソルビタンモノラウレート(日油社製、ノニオンLP-20R)0.66gとソルビタンモノステアレート(日油社製、ノニオンSP-60R)0.44gとの混合物に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、顆粒状の吸水性樹脂粒子を88.4g得た。

[0076] [比較例 1]

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び攪拌機を装着した内径 100 mm の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。攪拌機として、翼径 50 mm の 2 段の 4 枚傾斜パドル翼を有し、フッ素樹脂で表面がコートされた攪拌翼を有する装置を用いた。このフラスコに *n*-ヘプタン 660 mL を入れ、界面活性剤としてのソルビタンモノラウレート（日油社製、ノニオン LP-20R）1.10 g を添加し、45℃まで昇温して界面活性剤を溶解した。

[0077] 一方、300 mL のビーカーに 80.5 質量%のアクリル酸水溶液 92 g（1.03 モル）を入れ、これを氷水冷しながら 20.9 質量%水酸化ナトリウム水溶液 147.7 g を滴下して 75 モル%の中和を行なった。続いて過硫酸カリウム 0.10 g を加えてこれを溶解して、単量体水溶液を調製した。この単量体水溶液のポリマー固形分相当量は 91 g であり、水分量は 148.6 g であった。

[0078] 攪拌機の回転数を 700 rpm としてセパラブルフラスコ内の界面活性剤溶液を攪拌しながら、そこに前記単量体水溶液を添加した。系内を窒素で 30 分間置換した後、フラスコを 70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合反応を 1 時間行うことにより、含水ゲル状重合体を生成させた。重合後、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.41 g（0.000048 モル）を加えて、架橋反応を行った。

[0079] 次いで、120℃の油浴を使用して昇温し、水と *n*-ヘプタンを共沸することにより、*n*-ヘプタンを還流しながら、127.6 g の水を系外へ抜き出した（1 次乾燥）。その後、後架橋剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテルの 2%水溶液 5.52 g（0.00063 モル）を添加した。このときの水分量は 26.3 g であり、含水ゲル状重合体を構成する水溶性エチレン性不飽和単量体成分に対する水分率（対ポリマー固形分）は、29 質量%であった。後架橋剤を加えた後、約 80℃で 2 時間保持した。

[0080] その後、*n*-ヘプタンを蒸発させて乾燥すること（2 次乾燥）によって、

顆粒状の吸水性樹脂粒子を87.4 g得た。

[0081] [比較例2]

使用する界面活性剤をソルビタンモノステアレート（日油社製、ノニオンSP-60R）1.10 gに変更したこと以外は、比較例1と同様の操作を行い、球状の吸水性樹脂粒子を89.1 g得た。

[0082] [比較例3]

使用する界面活性剤を、ソルビタンモノラウレート（日油社製、ノニオンLP-20R）0.33 gとソルビタンモノステアレート（日油社製、ノニオンSP-60R）0.77 gとの混合物に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、球状の吸水性樹脂粒子を90.3 g得た。

[0083] 3. 評価

実施例および比較例で得られた吸水性樹脂粒子について、以下の評価を行った。結果を表1に示した。

[0084] (1) 吸水性樹脂粒子の生理食塩水吸水量

500 mL 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を入れ、これに吸水性樹脂粒子2.0 gを添加して60分間攪拌した。目開き75 μmのJIS標準篩いの質量 W_a (g)をあらかじめ測定しておき、これを用いて、前記ビーカーの内容物をろ過し、篩いを水平に対して約30度の傾斜角となるように傾けた状態で、30分間放置することにより余剰の水分をろ別した。

[0085] 吸水ゲルの入った篩いの質量 W_b (g)を測定し、以下の式により、吸水量を求めた。

$$\text{生理食塩水吸水量 (g/g)} = (W_b - W_a) / 2.0$$

[0086] (2) 吸水性樹脂粒子の生理食塩水吸水速度

本試験は、25℃±1℃に調節された室内で行った。100 mL容のビーカーに、生理食塩水50±0.1 gを量りとり、マグネチックスターラー（8 mm φ×30 mmのリング無し）を投入し、ビーカーを恒温水槽に浸漬して、液温を25±0.2℃に調節した。次に、マグネチックスターラー

上にビーカーを置いて、回転数600rpmとして生理食塩水に渦を発生させ、その状態で吸水性樹脂粒子 2.0 ± 0.002 gを生理活性食塩水に素早く添加した。ストップウォッチを用いて、吸水性樹脂粒子の添加後から液面の渦が収束する時点までの時間（秒）を測定し、この時間を吸水性樹脂粒子の吸水速度とした。

[0087] (3) 吸水性樹脂粒子の中位粒子径

吸水性樹脂粒子100gに、滑剤として、0.5gの非晶質シリカ（デグサジャパン社製、品番：Sipernat 200）を混合した。

[0088] この測定では13種類のJIS標準篩（目開き1.7mm、1.4mm、850 μ m、600 μ m、500 μ m、355 μ m、250 μ m、180 μ m、150 μ m、106 μ m、75 μ m、45 μ m、38 μ m）の中から、連続する7種類を使用する。

[0089] 前記吸水性樹脂粒子を、500 μ m、355 μ m、250 μ m、180 μ m、150 μ m、106 μ m、75 μ m、受け皿の順に組み合わせた篩のうち最上段に位置する篩に入れた。その後、ロータップ式振とう器を用いて、篩を20分間振とうさせた。

[0090] 次に、各篩上に残った吸水性樹脂粒子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吸水性樹脂粒子の中位粒子径とした。

[0091] 最上段の篩上、あるいは最下段の皿に残った吸水性樹脂粒子の質量百分率のいずれかが15.9%を越えた場合、後述する均一度が正確に求められないため、前記篩の中から連続する7種類の組み合わせを選択し直して、最上段の篩上、及び最下段の皿に残った吸水性樹脂粒子の質量百分率が15.9%以下になるように、粒子径分布を再測定した。

[0092] (4) 粒子径分布の均一度

前記中位粒子径測定において、積算質量百分率が15.9質量%に相当す

る粒子径（X 1）、及び84.1質量%に相当する粒子径（X 2）を求め、下記式により均一度を求めた。

$$\text{均一度} = X 1 / X 2$$

[0093] すなわち、粒子径分布が狭いほど均一度は1に近づき、粒子径分布が広くなれば、均一度が1より大きくなる。

[0094] （5）吸水性樹脂粒子における粒径500 μm を超える粒子の質量比率（500 μm を超える粒子の質量比率）

前記中位粒子径測定において、目開きが500 μm 以上の篩に残留した粒子の質量を合計し、試験に供した吸水性樹脂粒子の質量で除することにより、吸水性樹脂粒子における粒径500 μm を超える粒子の質量比率を求めた。

[0095] （6）粉体ハンドリング性

実施例、比較例の吸水性樹脂粒子の粉体ハンドリング性を、前記（1）～（4）の測定評価を行った5名の分析者に、以下基準に従って評価してもらい、最も多かった項目をその吸水性樹脂粒子の粉体ハンドリング性とした。

良好：粉立ちが少ない。流動性が適度にあり、計量及び清掃等の操作が容易。

不良：粉立ちが多い。流動性が低いので、計量及び清掃等の操作が難しい。

[0096] [表1]

	界面活性剤中のエステル比率		吸水量 g/g	吸水速度 秒	中位粒径 μm	均一度	500 μm を超える粒子の 質量比率 %	粉体ハンド リング性 目視
	ラウリン酸エステル %	パルミチン酸エステル、 ステアリン酸エステル、 ベヘン酸エステル %						
実施例1	57	15	62	2	130	2.2	5	良好
実施例2	45	32	61	3	130	2.3	6	良好
実施例3	38	42	59	4	150	2.4	8	良好
比較例1	64	4	65	2	130	3.2	13	良好
比較例2	1	98	64	14	90	7.2	21	不良
比較例3	19	70	63	12	100	4.8	18	不良

[0097] 表1に示すように、実施例で得られた吸水性樹脂粒子は、いずれも、粒子径が適度でありながらも吸水速度等の吸水性能に優れ、かつ粒子径分布が狭

いので粉体ハンドリングに優れていることがわかる。一方、比較例で得られた吸水性樹脂粒子は、これらの性能面において充分ではないことがわかる。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明の吸水性樹脂粒子は、紙おむつ、生理用品、ペットシート等の衛生材料用、保水材、土壌改良材等の農園芸材料用、電力・通信用ケーブル用止水材、結露防止材等の工業資材用等種々の分野で使用することができ、特に大人用おむつ、失禁パッド、トイレトレーニングパンツ、多い日用ナプキンのような特定の衛生材料、ペットシート、簡易トイレ、ケーブル用止水材等の分野に好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 水溶性エチレン性不飽和単量体を、ソルビタン若しくはソルビトール又はこれらの誘導体の脂肪酸エステル化物を含む界面活性剤、及び炭化水素分散媒を含有する懸濁液中で逆相懸濁重合させることを含む工程を備え、

前記脂肪酸エステル化物が、ラウリン酸エステル化物と、パルミチン酸エステル化物、ステアリン酸エステル化物及びベヘン酸エステル化物から選ばれる少なくとも1種のその他のエステル化物とを含み、

前記脂肪酸エステル化物から得られるGPCクロマトグラムにおいて、前記脂肪酸エステル化物に由来するピーク面積の合計を基準として、前記ラウリン酸エステル化物に由来するピーク面積の割合が30～60%であり、前記その他のエステル化物に由来するピーク面積の合計の割合が10～50%である、吸水性樹脂粒子の製造方法。

[請求項2] 前記脂肪酸エステル化物が、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、ソルビトール脂肪酸エステル及びポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。