

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-175201

(P2022-175201A)

(43)公開日 令和4年11月25日(2022.11.25)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 210/10 (2006.01)	C 0 8 F 210/10	4 F 0 7 0
B 0 1 J 20/30 (2006.01)	B 0 1 J 20/30	4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/26 (2006.01)	B 0 1 J 20/26	D 4 J 1 0 0
C 0 8 F 8/00 (2006.01)	C 0 8 F 8/00	
C 0 8 F 222/06 (2006.01)	C 0 8 F 222/06	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全13頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2021-81428(P2021-81428)	(71)出願人	514257000 三洋展創工業株式会社 奈良県磯城郡田原本町大字佐味5 3 5 番地
(22)出願日	令和3年5月13日(2021.5.13)	(74)代理人	100126675 弁理士 福本 将彦
		(72)発明者	吉岡 義紘 奈良県磯城郡田原本町大字佐味5 3 5 番地 三洋展創工業株式会社内
		F ターム(参考)	4F070 AA12 AA37 AB13 DA48 DB01 DB06 DB09 4G066 AA13D AB05D AB06D A B07D AB10D AB12D AB13D A B15D 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高吸水性樹脂の製造方法

(57)【要約】

【課題】 より低温度、及び/又は、より短時間の架橋反応により、高吸水特性がより長期間にわたって安定する高吸水性樹脂を得る製造方法を提供する。

【解決手段】 本開示による高吸水性樹脂の製造方法は、イソブチレンと無水マレイン酸との共重合体とアルカリ性物質との塩(I)と、架橋反応の触媒(II)と、官能基を2個以上有する多官能性化合物である架橋剤(III)と、を準備することと、塩(I)を、触媒(II)の存在下で、架橋剤(III)により架橋させる架橋反応を行わせることと、を含んでいる。好ましくは、準備することは、塩(I)、触媒(II)、架橋剤(III)を含有する水溶液を、加温しつつ準備することを含んでおり、架橋反応を行わせることは、水溶液を乾燥させることにより固形物を生成することと、生成される固形物に熱処理を施すことにより、架橋反応を行わせることと、を含んでいる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

イソブチレンと無水マレイン酸との共重合体とアルカリ性物質との塩（Ⅰ）と、架橋反応の触媒（Ⅱ）と、官能基を 2 個以上有する多官能性化合物である架橋剤（Ⅲ）と、を準備することと、

前記塩（Ⅰ）を、前記触媒（Ⅱ）の存在下で、前記架橋剤（Ⅲ）により架橋させる架橋反応を行わせることと、  
を含む、高吸水性樹脂の製造方法。

## 【請求項 2】

前記準備することは、前記塩（Ⅰ）、前記触媒（Ⅱ）、及び前記架橋剤（Ⅲ）を含有する水溶液を、加温しつつ準備することを含み、

前記架橋反応を行わせることは、

前記水溶液を乾燥させることにより固形物を生成することと、

生成される前記固形物に熱処理を施すことにより、前記架橋反応を行わせることと、  
を含む、請求項 1 に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

## 【請求項 3】

前記準備することは、前記塩（Ⅰ）、前記触媒（Ⅱ）、及び前記架橋剤（Ⅲ）を含有する水溶液を、加温しつつ準備することを含み、

前記架橋反応を行わせることは、

前記水溶液を、加温されたパラフィンと混合することと、

混合された前記水溶液に、熱処理を施すことにより前記架橋反応を行わせることと、  
を含む、

前記高吸水性樹脂の製造方法は、

前記架橋反応の後に、前記パラフィンを常温において除去することを、更に含む、請求項 1 に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

## 【請求項 4】

前記準備することは、前記塩（Ⅰ）、前記触媒（Ⅱ）、及び前記架橋剤（Ⅲ）を含有する水溶液を、加温しつつ準備することを含み、

前記架橋反応を行わせることは、

前記水溶液を塗工基材に塗工することと、

塗工された前記水溶液に、熱処理を施すことにより前記架橋反応を行わせることと、  
を含む、請求項 1 に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

## 【請求項 5】

前記触媒（Ⅱ）は、

酸性触媒である、蟻酸、メタンスルホン酸、P トルエンスルホン酸、リン酸、及びドデシルベンゼンスルホン酸の中から選ばれた少なくとも 1 つ、又は、

塩基性触媒である、1H-イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシベルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、N,N'-メチルベンジルアミン、ピコリン、及びピリジンの中から選ばれた少なくとも 1 つ、

のいずれかである、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の高吸水性樹脂の製造方法。

## 【請求項 6】

前記官能基は、水酸基、エポキシ基、及びアミノ基の中から選ばれた少なくとも 1 つである、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の高吸水性樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、高吸水性樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高吸水性樹脂はその驚異的な吸水力、即ち水と接触すると瞬時に多量の水を吸収するうえ、一旦吸収した水を多少の圧力をかけても離水しないという性質を有することから、生理用品やおむつ等の衛材、土壌改良剤、土木用薬剤、シーリング材、光ファイバー送水防止テープ、ケミカルカイロ、ルーフィング材、猫砂、鑄造用セメント、消臭剤、芳香剤、洗剤、研磨剤、蓄熱材、保冷材等の用途に幅広く用いられている（特許文献1の明細書段落0002参照）。特に、実用的な耐塩水性と湿潤耐熱性及び耐久性を満足するように改善された高吸水性樹脂と、その製造方法とが、特許文献1、2、3、4に開示されている。

10

【0003】

しかしながら、従来の高吸水性樹脂の製造方法においては、高吸水性樹脂を形成する架橋反応に、長時間を要するという問題点があった。しかも望ましい高吸水特性が得られた後にも、架橋反応が緩やかに進行し、それによって高吸水性樹脂の吸水特性が安定しない、という問題点があった。架橋反応が過度に進行すると、樹脂化して吸水量が低下したり、水を吸収した高吸水性樹脂に圧力を付与すると、水が染み出したり、という部分的な劣化の問題が発生する。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0004】

【特許文献1】特開昭57-73007号公報

【特許文献2】特開昭56-36504号公報

【特許文献3】特開平7-292023号公報

【特許文献4】特開平5-222368号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上記の問題点に鑑みてなされたもので、より低温度、及び/又は、より短時間の架橋反応により、高吸水特性がより長期間にわたって安定する高吸水性樹脂が得られる、高吸水性樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明のうち第1の態様によるものは、高吸水性樹脂の製造方法であって、イソブチレンと無水マレイン酸との共重合体とアルカリ性物質との塩（I）と、架橋反応の触媒（II）と、官能基を2個以上有する多官能性化合物である架橋剤（III）と、を準備することと、前記塩（I）を、前記触媒（II）の存在下で、前記架橋剤（III）により架橋させる架橋反応を行わせることと、を含んでいる。

【0007】

この構成によれば、触媒の存在下で架橋反応が行われるので、より低温度、及び/又は、より短時間の架橋反応により、望ましい高吸水性を有する高吸水性樹脂が得られる。しかも、得られた高吸水性樹脂の高吸水特性が、より長期間にわたって安定する。

40

【0008】

本発明のうち第2の態様によるものは、第1の態様による高吸水性樹脂の製造方法であって、前記準備することは、前記塩（I）、前記触媒（II）、及び前記架橋剤（III）を含有する水溶液を、加温しつつ準備することを含んでいる。そして、前記架橋反応を行わせることは、前記水溶液を乾燥させることにより固形物を生成することと、生成される前記固形物に熱処理を施すことにより、前記架橋反応を行わせることと、を含んでいる。

【0009】

50

この構成によれば、粉体状の高吸水性樹脂が得られる。なお、架橋反応は、塩（Ⅰ）、触媒（Ⅱ）、及び架橋剤（Ⅲ）を含有する水溶液を加温しつつ準備する過程においても、ある程度進行するが、主要には、固形物に熱処理を施すことにより進行する。

【0010】

本発明のうち第3の態様によるものは、第1の態様による高吸水性樹脂の製造方法であって、前記準備することは、前記塩（Ⅰ）、前記触媒（Ⅱ）、及び前記架橋剤（Ⅲ）を含有する水溶液を、加温しつつ準備することを含んでいる。そして、前記架橋反応を行わせることは、前記水溶液を、加温されたパラフィンと混合することと、混合された前記水溶液に、熱処理を施すことにより前記架橋反応を行わせることと、を含んでいる。さらに、前記高吸水性樹脂の製造方法は、前記架橋反応の後に、前記パラフィンを常温において除去することを、更に含んでいる。

10

【0011】

この構成によれば、球状の高吸水性樹脂が得られる。なお、架橋反応は、塩（Ⅰ）、触媒（Ⅱ）、及び架橋剤（Ⅲ）を含有する水溶液を加温しつつ準備する過程においても、ある程度進行するが、主要には、パラフィンを混合された水溶液に熱処理を施すことにより進行する。

【0012】

本発明のうち第4の態様によるものは、第1の態様による高吸水性樹脂の製造方法であって、前記準備することは、前記塩（Ⅰ）、前記触媒（Ⅱ）、及び前記架橋剤（Ⅲ）を含有する水溶液を、加温しつつ準備することを含んでいる。そして、前記架橋反応を行わせることは、前記水溶液を塗工基材に塗工することと、塗工された前記水溶液に、熱処理を施すことにより前記架橋反応を行わせることと、を含んでいる。

20

【0013】

この構成によれば、シート状ないしフィルム状の高吸水性樹脂が得られる。なお、架橋反応は、塩（Ⅰ）、触媒（Ⅱ）、及び架橋剤（Ⅲ）を含有する水溶液を加温しつつ準備する過程においても、ある程度進行するが、主要には、塗工された水溶液に熱処理を施すことにより進行する。

【0014】

本発明のうち第5の態様によるものは、第1から第4のいずれかの態様による高吸水性樹脂の製造方法であって、前記触媒（Ⅱ）は、酸性触媒である、蟻酸、メタン磺酸、P トルエン磺酸、リン酸、及びドデシルベンゼン磺酸の中から選ばれた少なくとも1つ、又は、塩基性触媒である、1H-イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシベルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、N,N'-メチルベンジルアミン、ピコリン、及びピリジンの中から選ばれた少なくとも1つ、のいずれかである。

30

【0015】

この構成によれば、触媒としての特性に優れた触媒が架橋反応に使用されるので、より低温度、及び/又は、より短時間の架橋反応により、高吸水特性がより長期間にわたって安定する高吸水性樹脂が得られる。

40

【0016】

本発明のうち第6の態様によるものは、第1から第5のいずれかの態様による高吸水性樹脂の製造方法であって、前記官能基は、水酸基、エポキシ基、及びアミノ基の中から選ばれた少なくとも1つである。

【0017】

この構成によれば、優れた特性を有する多官能性化合物が架橋剤として使用されるので、架橋反応が円滑に進行する。

【発明の効果】

50

## 【0018】

以上のように本発明によれば、より低温度、及び/又は、より短時間の架橋反応により、高吸水特性がより長期間にわたって安定する高吸水性樹脂が得られる、高吸水性樹脂の製造方法が実現する。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

本発明による高吸水性樹脂の製造方法は、上記の通り、

(a) イソブチレンと無水マレイン酸との共重合体とアルカリ性物質との塩(I)と、架橋反応の触媒(II)と、官能基を2個以上有する多官能性化合物である架橋剤(III)と、を準備することと、(b) 前記塩(I)を、前記触媒(II)の存在下で、前記架橋剤(III)により架橋させる架橋反応を行わせることと、を含んでいる。

10

## 【0020】

以下において、各材料物質の好ましい形態、製造工程の好ましい形態について例示する。

塩(I)及び架橋剤(III)の望ましい例については、以下に例示するように、特許文献1に記載される知見が、そのまま利用可能である。

まず、イソブチレンと無水マレイン酸との共重合体(特に交互共重合体)の分子量は、ジメチルホルムアミド溶液中、30℃で測定した極限粘度[η]の値が0.1~8(dL/g)の範囲にあるのがよく、0.2~5(dL/g)の範囲が特に好ましい。極限粘度が0.1より低いものを用いた場合、吸水倍率の大きい樹脂が得られ難いのに加え、高吸水樹脂の耐久性が低下することがある。一方、極限粘度が8より高いものを用いた場合、水溶液にした時の溶液粘度が高くなるため、製造上の問題が生じることがある。

20

## 【0021】

アルカリ性物質としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化アンモニウム、アンモニアガス、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸アンモニウム、リン酸2ナトリウム、リン酸3ナトリウム等が挙げられる。これらの中でも水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びアンモニア類が好ましく、これらのアルカリ性物質は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

30

## 【0022】

イソブチレンと無水マレイン酸の交互共重合体に対するアルカリ性物質の反応割合、即ち中和の割合(以下「中和度」と記す)は重要であり、無水マレイン酸1モルに対してアルカリ性物質2モル反応した時の中和度(%)を100%とすると、中和度(%)は10~90%の範囲にあることが望まれる。中和度(%)が10%より低いと十分な吸水性能が得られないことがある。また、中和度(%)が90%より高くなると膨潤状態でのゲル強度が低下することがある。特に好ましい範囲は30~70%である。あらかじめ想定するPHは、中和度によりほぼ定まるが、希望する触媒すなわち酸触媒及び塩基性触媒の中での選択と量によっては、多少の調整が可能である。中和度が、ほぼ中性である場合は、両者何れでも良い。中和度が小さい場合は酸触媒、大きい場合は塩基性触媒を選択することができる。

40

## 【0023】

架橋剤(III)は、(I)の塩に対して好ましくは0.01~5重量%、より好ましくは0.1~2重量%の割合で用いられる。

## 【0024】

使用しうる架橋剤(III)は水酸基、エポキシ基、アミノ基などの官能基を2個以上有する多官能性化合物であり、その例として、多価エポキシ化合物群としてエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリグリセリン、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ンジグリシジルエーテル、グ

50

リセリントリグリシジルエーテル、ポリエングリコールジグリシジルエーテル、ポリブ  
ロピレングリコールジグリシジルエーテル、多価アミン群としてポリエチレンイミン、エ  
タノールアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチロールメラミン、ペ  
ンタエリスリトール、尿素、トリエチレンジアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメ  
チレントトラミン、ジエチレントリアミン、トリエチルトトラミン、テトラエチレンペン  
タミン、ペンタエチレンヘキサミンなどが挙げられる。これらの架橋剤は、分子量が60  
~100000であることが好ましく、60~5000であることがさらに好ましい。2  
種類以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0025】

架橋反応の触媒(II)は、好ましくは、酸性触媒としては、蟻酸、トルエンスルホン  
酸、塩基性触媒としては、イミダゾール群、ピリジン、ピコリン、N,N'メチルベンジ  
ルアミンなどである。触媒の量は、適宜調整すれば良いが、基本的には架橋剤の量に応じ  
て、0.01~5重量%、より好ましくは、0.1~3重量%の割合で用いられる。

10

#### 【0026】

触媒を用いない従来技術の製造方法では、架橋レベルが目標とされる目標レベルに達す  
るのに、長い時間を要し、しかも、目標レベルに達した後も、なお、反応が進行する。こ  
のため、高吸水特性がいつまでも安定しない。これに対し、本発明の実施の形態の製造方  
法では、触媒の存在下で架橋反応が行われるので、同一の熱処理温度で比較すると、より  
短時間で、架橋反応が目標とするレベルに達する。しかも、目標とするレベルに達した後  
には、反応の進行が殆ど無い。

20

#### 【0027】

製造工程中の加工温度については、初期の溶液状態では、中和時において80~95  
を保ち、架橋剤、触媒を加える時には、40~60を保ち、粉体化法では、110  
前後の乾燥条件を保ち、球状化法ではパラフィン中で95程度に保ち、シート塗工法  
では、50程度で塗工する。最終の熱処理では、触媒を加えない場合は、約160~  
約190を目標とするが、触媒を加えた場合は、約130~約150を目安とする  
。

#### 【0028】

このように、本発明の実施の形態の製造方法では、同一の熱処理温度で比較した場合に  
、従来の製造方法よりも短時間の架橋反応により、望ましい高吸水性を有する高吸水性樹  
脂が得られ、しかも、得られた高吸水性樹脂の高吸水特性が、より長期間にわたって安定  
する。また、同一の熱処理時間で比較した場合には、本発明の実施の形態による製造方法  
では、従来の製造方法よりも低温度の架橋反応により、望ましい高吸水性を有する高吸水  
性樹脂が得られ、しかも、得られた高吸水性樹脂の高吸水特性が、より長期間にわたって  
安定する。本発明の実施の形態による製造方法の優れた効果は、以下に述べる実施例によ  
り裏付けられる。

30

なお、以下の実施例を通じた興味ある発見として、アルカリ物質を加えた塩に、架橋剤  
を加えた水溶液に、さらに触媒を加えて60~95で加熱した場合には、水溶液中に  
おいても架橋反応が始まることを見出された。

#### 【実施例】

40

#### 【0029】

製造工程の例として、「粉体化法」及び「球状化法」として知られる方法を採用するこ  
とができる。また、「シート塗工法」と称すべき方法を採用することもできる。以下にお  
いて、本発明の製造方法を、これらの方法により具体化することにより高吸水性樹脂を試  
作した実施例について述べる。

#### 【0030】

##### [実施例1.(粉体化法)]

実施例1として、以下のように粉体化法を用いて高吸水性樹脂を試作した。

イソブチレン-無水マレイン酸共重合体(ジメチルホルムアミド溶液中の30での極  
限粘度( )=1.01、共重合体中のモル比がイソブチレン:無水マレイン酸=1:1

50

、である株式会社クラレ製「イソパン10」) 100重量部、水酸化ナトリウム31重量部、及び水305重量部、を混合して、常温から95℃まで加温し、攪拌して、イソブチレン無水マレイン酸共重合体のナトリウム中和物の均一水溶液を調製した。中和度は、0.6であった。

【0031】

次に、上記の水溶液436重量部に、分子量が300であるポリエチレンイミン0.5重量部と、触媒である1H-イミダゾール0.5gとを加え、十分混合した後に、一辺が70cmの正方形のフッ素樹脂コーティングされたバットに流し込むことにより、フィルムを調製した。

次に、95℃にて1時間乾燥させた後、120℃にて1時間加熱し、更に150℃にて2時間熱処理を行った。乾燥を100℃以下で行ったのは、水の沸騰を抑えつつ、空気を抜くためである。熱処理によって得られた板状のものを粉砕することにより、20メッシュパスの吸水性樹脂粉末を得た。

【0032】

このようにして得られたものを、20メッシュの布で濾過し、手絞りして、吸水倍率を測り、耐久性試験を行った。試験の結果は、対比すべき比較例と共に表1に示す。

【0033】

【表1】

実験番号		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
最終熱処理条件		150℃×2h	150℃×2h	165℃×2h	180℃×2h
吸水性樹脂の蒸留水に対する吸水倍率(註2)		220倍 ○	380倍 △	280倍 △	240倍 ○
耐久性試験A (註1)	室温×1年	215倍 ○	測定せず ×	300倍 △	260倍 △
		210倍 ○	×	300倍 △	280倍 ○
耐久性試験B (註1)	70℃×30日	205倍 ○	×	280倍 △	250倍 △
		210倍 ○	(註3) ×	240倍 △	220倍 ○
耐久性試験C (註1)	100℃×48h	205倍 ○	(註3) ×	230倍 △	200倍 △黄変有り
		205倍 ○	(註3) ×	230倍 △	200倍 △黄変有り
註1 ○：初めの含水ゲル状態と変わらないもの △：初めの含水ゲルの一部が溶解したもの ×：溶解して含水ゲル状態を保持していないもの					
註2		乾燥・熱処理を施した直後の吸水倍率			
註3		吸水性樹脂の一部が水に溶解して正確には測定できなかった			

【0034】

比較例では、実施例1の工程において、触媒を加えることなく水溶液を調製し、その後、同一の工程を経ることにより、吸水性樹脂粉末を得た。但し、最終の熱処理の温度と時

間は、150 × 2時間、165 × 2時間、及び180 × 2時間の3通りとした。これらを、それぞれ比較例1-1、1-2、1-3としている。

#### 【0035】

試験の方法は以下の通りである。

吸水倍率の試験は、耐久性試験をする前においては、検体1グラムを天秤により秤り取り、精製水350ml(ミリリットル)が入ったビーカーに投入し、常温にて2時間放置した後、200メッシュのナイロン布により濾過し、その後に軽く絞ることにより、自由水を除去した後に、膨潤した検体を秤り、それにより何倍膨潤したかを測った。

耐久性試験Aでは、吸水性樹脂1gに水350gを加え、水が蒸発しないように密閉して、25にて、1年間放置した後、含水ゲルの状態を観察した。また、吸水倍率も測定した。

10

耐久性試験Bでは、吸水性樹脂1gに水350gを加え、水が蒸発しないように密閉して、70にて、30日間加熱を続けた後、含水ゲルの状態を観察した。また、吸水倍率も測定した。

耐久性試験Cでは、吸水性樹脂1gに水350gを加え、水が蒸発しないように密閉して、100にて、48時間加熱を続けた後、含水ゲルの状態を観察した。また、吸水倍率も測定した。

耐熱試験Dでは、吸水性樹脂を、150にて8時間加熱した後、含水ゲルの状態を観察した。また、吸水倍率も測定した。

耐熱試験Eでは、吸水性樹脂を、190にて4時間加熱した後、含水ゲルの状態を観察した。また、吸水倍率も測定した。

20

耐久性試験A、B、C、D、Eにおいて、放置又は加温による耐久性試験の後の吸収倍率の試験は、含水状態で置かれた試料を、200メッシュのナイロン布により軽く絞ることにより、自由水を除去した後に、膨潤した検体を秤り、それにより何倍膨潤したかを測った。

#### 【0036】

触媒を加えた実施例では、初期の吸水倍率が後まで安定しており、十分な性能を得るのに、熱処理は150 × 2時間で足りている。これに対し、比較例1-1、1-2、1-3では、架橋が十分ではなく、このため、十分な熱処理を行わないと、吸水倍率が安定しない。熱処理温度を190より高くしたり、熱処理時間を更に長くしたりして対策を採るが、このようにすると、試料は黄変し、樹脂化するので、部分的な劣化が生じる。実施例と比較例との対比により、触媒を加えることにより、安定した吸水性樹脂が得られることが理解される。

30

#### 【0037】

[実施例2(球状化法)]

特許文献3には、「実施例1」として、次のような製法が記載されている。

濃度14%の苛性ソーダ水溶液233部に、イソブチレン無水マレイン酸共重合体(株式会社クラレ製「イソパン10」)100部を加え、加熱攪拌し、中和度0.1の均一水溶液を調製した。次いで、調製した水溶液に、架橋剤として、分子量が300であるポリエチレンイミン(日本触媒化学工業株式会社製「エポミンSP-003」)0.3部を添加して十分に混合したものを、HLBが1.8の油溶性界面活性剤(花王石鹼株式会社製「レオドールSP-030」)1部を溶解した流動パラフィン333部に投入し、攪拌しながら温度95に25時間保ち、水分を十分に蒸発させた。次いで、固液分離後にヘキサンにより洗浄し、乾燥することにより、粒度32~100メッシュであり吸水量が350倍の球状高吸水性樹脂を得た。

40

#### 【0038】

本発明の実施例2として、特許文献3の上記方法において、ポリエチレンイミンSP-003を、0.3部加える時に、触媒として1H-イミダゾールを0.3g加え、攪拌速度を押さえながら、95に5時間保ち、水分を十分に蒸発させ、次いで、固液分離後にヘキサンにより洗浄し、乾燥することにより、直径0.5mm~2mmの球状物を得て、

50



さらに150 × 2時間の熱処理を行うことにより、球状高吸水性樹脂を得た。この吸水性樹脂は、蒸留水にて、約220倍の吸水能力のある球状ゲルであり、徐放効果もあり、芳香剤や消臭剤としての応用が期待できることが分かった。なお、長期の安定性に優れており、蒸留水により含水したものは、70、30日間の耐久性試験に耐え、常温にて1年間の耐久性試験の後も、200倍の吸水性を保持していた。

【0039】

一方、比較例2として、触媒を加えなかった反応系では、1年後には吸水性が見られなかった。比較例2の製造方法は、触媒を加えなかった点を除いて、実施例2の製造方法と同じである。実施例2と比較例2との対比結果を、表2に示す。

【0040】

10

【表2】

実験番号		実施例2	比較例2
触媒		有り	無し
吸水倍率		220倍	250倍
耐久性試験A	室温×1年	200倍	硬化して膨れず
		◎	×
耐久性試験B	70°C×30日	210倍	50倍
		◎	△
球状直径の大きい吸水性樹脂が出来るか		吸水後の直径が10mm程度のもは可	吸水後の直径が3mm程度のもはしかできず

20

【0041】

また、実施例2及び比較例2の各々の方法において、パラフィンに投入された試料を攪拌しながら加熱する速度を遅くし、それにより、大粒子の高吸水性樹脂ができるか否かを確認した。その結果、表2に示す通り、実施例2の方法では、直径2mm～15mmの生成物が得られた。

30

【0042】

[実施例3 (シート塗工法)]

実施例3として、以下の方法により高吸水性樹脂を試作した。

イソブチレン-無水マレイン酸共重合体100重量部(イソバン10(重量平均分子量約16.5万)60重量部とイソバン06(重量平均分子量約8.5万)40重量部との計100重量部)、水酸化ナトリウム31重量部、及び水305重量部を混合して、常温から95まで加温し、攪拌して、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体のナトリウム中和物の均一な水溶液を調製した。次いで、この水溶液を50にし、水溶液436重量部に、分子量が600であるポリエチレン0.5重量部と、触媒である2-メチルイミダゾール0.5gを加え、混合した後に、塗工液を得た。塗工液は、固形分が30%であり、30における粘度も少し高めとなっているため、塗工し易い状態にある。

40

【0043】

準備した剥離紙の上に、PE/PPの不織布を敷き、その上にステンレス鋼のパンチング板(直径5mmの孔の開いた多孔板)を置き、バーコータを用いて塗工した。これを表面塗工シートとし、剥離紙にゲル塗工した不織布を載せたまま、試料を30のオーブンに入れ、温度を上げて行き、最終的に145にて30分の熱処理を行い、シートを得た(実施例3-1)。

【0044】

さらに、含水後のゲルの脱落を防ぐために、不織布をレーヨン/ポリエステルに換え、

50

塗工後に、不織布によりサンドイッチ構造とした。剥離紙にゲル塗工した不織布に載せたまま、試料を30のオープンに入れ、温度を上げてゆき、最終的に145にて30分の熱処理を行い、複合シートを得た（実施例3-2）。



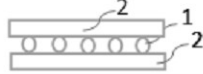
【0045】

比較例として、触媒である2-メチルイミダゾールを加えずに、実施例3-1と同様の工程を経て、表面塗工シートを得た（比較例3-1）。熱処理によってゲルだけでなく、被着体にも劣化や破れ、脆さや黄変が起こる。

これらの試作品について、試験を行った結果を表3に示す。

【0046】

【表3】

実験番号	実施例3-1	比較例3-1	実施例3-2	
シート形態	表面塗工シート	表面塗工シート	複合シート	
塗工液の吸水倍率*1	220倍	380倍	230倍	
触媒	有	無	有	
不織布	1:塗工液 2:不織布			
	素材内容	PP/PE	PP/PE	レーヨン/ポリエステル
複合シートの吸水状態	吸収倍率*2 80倍 離水なくしっかり	架橋せず、不織布の吸水力しかなかった	60倍 離水なくしっかり	
註*1	塗工液そのものだけで測定した時の吸水倍率（方法は粉体化法に準じる）			
註*2	10cm×10cmの試料の吸水後の重量÷吸水前の重量=吸水倍率とした			

10

20

【0047】

触媒を用いたことにより、以下の利点を確認することができた。

(1) 分子量分布の幅を拡げることができる。それにより、塗工条件の幅を広げることができる。

(2) 塗工液の濃度を高めることができる。それにより、塗工条件の幅を広げることができる。

(3) 被塗工シートの素材の種類を選択の幅を大幅に広げ、特に耐熱性に関して、劣化を防ぐことができる。

(4) 熱処理の温度及び時間の低下が期待できる。それにより、省エネルギー効果が得られる。

(5) 塗工液の粘度及びPHの情報分かり易い。このため、現場対応がし易い。

30

【0048】

[実施例4.]

高吸水性樹脂の製造方法に関する様々な因子が、製造される高吸水性樹脂の特性に、どのように影響するのかわかり、実験により調べた。評価の仕方は、実施例1、比較例1の配合をもとに、軽量、加熱、攪拌を行い、最終熱処理は、触媒無しの場合は、180×4時間、触媒有りの場合は、150×2時間とした。その結果を、表4に示す。

表4において特徴的なことは、混合液、すなわち粉体のイソブチレン無水マレイン酸を、温度を上げながら水中で攪拌をし、まずアルカリ物質を加え、中和して水に溶かし、架橋させるために架橋剤を加える過程の中で、501時間後の溶液粘度を測り、さらに、触媒を加えた後に溶液粘度を測ったところ、比較例4、実施例4の溶液粘度から分かるように、溶液中の加熱により粘度が上昇したことが分かる。すなわち、水溶液状態において架橋が始まることを発見した。

表4に示すように、触媒の存在により、イソブチレン無水マレイン酸の分子量の幅が広がり、PHも少し低下することが分かった。また、熱処理条件も低くなり、生産性も向上

40

50

することが分かった。また、様々な加工法が可能となり、多種の形態が考えられ、用途が広がるものと期待される。

【 0 0 4 9 】

【表 4】

実験番号	試料 No	配合例 水溶性 ポリマー	(I)		(II)	(III)	混合液の粘度 (DS30%のmPa・s)		乾燥・加熱後の物性		生産性	製品性能
			重量平均分子 量	中和剤 (アルカリ 性物質)の種 類と中和 度	触媒の有無と 種類	エポキシ基、 アミノ基など の官能基を2 個以上有する 多官能化合物	50°C×1 時間後	85°C× 20分後	吸水後の PHと状 態	吸水率 (倍)		
比較 例 4	1	イソブチレン・無水マレイン酸共重合体	30万～35万	NaOH α=0.58	なし	ポリエチレン 分子量600	(25%)* 7500	(25%)* 8300	10 しっかり	180	○～×	◎
	2		16万～17万	NaOH α=0.58	なし	ポリエチレン 分子量600	5800	5800	10 しっかり	200	○	○
	3		8万～9万	NaOH α=0.58	なし	ポリエチレン 分子量600	1050	1040	10 ぬめり有 り	280	○	○
	4		5.5万～6.5万	NaOH α=0.58	なし	ポリエチレン 分子量600	220	210	10 ずるずる 感有り	320	△～×	△
	5		16万～17万	NaOH α=0.40	なし	ポリエチレン 分子量600	5700	5700	8 しっかり	220	○	○
	6		16万～17万	NH3 α=0.58	なし	ポリエチレン 分子量600	5800	5800	10 しっかり	230	○	○
実 施 例 4	7	イソブチレン・無水マレイン酸共重合体	16万～17万	NaOH α=0.58	塩基性触媒 1H-イミダ ゾール	ポリエチレン イミン 分子量300	5800	6500	8 しっかり	220	◎	◎
	8		16万～17万	NaOH α=0.58	塩基性触媒 N, N'メチ ルベンジルア ミン	ポリエチレン イミン 分子量300	5900	6980	8 しっかり	220	◎	◎
	9		16万～17万	NaOH α=0.58	酸性触媒 P-ートルエン スルホン酸	ポリエチレン イミン 分子量1200	5700	6980	8 しっかり	230	◎	◎
	10		16万～17万	NaOH α=0.40	酸性触媒 蟻酸	ポリエチレン イミン 分子量300	5700	6730	7 しっかり	230	◎	◎
	11		16万～17万	NaOH α=0.58	塩基性触媒 2-メチルイ ミダゾール	水溶性エポキ シグリシジル エーテル	5700	6300	8 しっかり	240	◎	◎
	12		16万～17万	NH3 α=0.58	塩基性触媒 2-メチルイ ミダゾール	ポリエチレン イミン 分子量1200	5300	6000	8 しっかり	230	◎	◎
	13		8万～9万	NaOH α=0.58	塩基性触媒 2-メチルイ ミダゾール	ポリエチレン イミン 分子量1200	1050	1250	8 ぬめり無 し	220	◎	◎
	14		5.5万～6.5万	NaOH α=0.58	塩基性触媒 2-メチルイ ミダゾール	ポリエチレン イミン 分子量1200	220	300	8 ぬめり少	240	○	○

註\* 試料No1のみ、固形分(DS)2.5%。その他の試料は、固形分3.0%。全ての試料において、粘度の単位は、mPa・sである。

【 0 0 5 0 】

実験においては、以下の点に留意した。

(1) イソブチレン・無水マレイン酸の共重合体を用いること。さらに、最適な吸水性樹脂を得るためには、分子量に最適範囲があること。

(2) 水中での架橋反応をスタートさせるために、水に溶ける中和剤を使用し、アルカリ性物質の量によって、中和度を決めること。アルカリ性物質の量には、適量が存在すること。

(3) 架橋剤は、水に溶ける物を選択し、適量をイソブチレン・無水マレイン酸のアルカ

10

20

30

40

50

り中和液に加え、十分に攪拌混合すること。

(4) 触媒は、固体触媒よりも液体触媒を選択し、中和度によって、酸性触媒、塩基性触媒を適宜選択すること。中性領域では、いずれでも可であること。

(5) 架橋反応を起こす目安は、溶液粘度により確認し、反応の終点は、最終的に得る吸水性樹脂の形状、性能により選択すること。

【0051】

おおよその吸水性樹脂の性能に関し、吸水させた状態の含水ゲルの吸水倍率を計るときには、200メッシュの布により濾過し、絞る。そのときに、布から出てくる水(自由水)のヌメリの有無及び硬さにより、おおよその見当が可能である。「しっかり」、「ヌメリ有り」、「ずるずる感の有無」などは、分かり易い表現であると思われた。生産性の善し悪しは、「二重丸」、「丸」、「三角」等の記号により示したが、熱処理温度が低く、熱処理時間の短いもので、吸水倍率の大きいもの(「しっかり」したもの)は、「二重丸」と判断した。得られた製品の性能は、触媒を使用したものの方が、安定していることが理解される。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類

**C 0 8 J 3/12 (2006.01)**

F I

C 0 8 J

3/12

A

テーマコード (参考)

F ターム (参考)

AB19D AC13B AC17B AC35B BA03 BA20 BA28 BA36 CA43 DA07

FA03 FA09 FA21 FA38 FA40

4J100

AA06P AK32Q BA02H BA15H BA34H BA37H BC75H CA03 CA31 DA37

EA05 HA11 HA53 HA62 HC39 HC46 HC63 HD19 HE08 HE12 JA19