

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4132993号  
(P4132993)

(45) 発行日 平成20年8月13日(2008.8.13)

(24) 登録日 平成20年6月6日(2008.6.6)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L	1/28	(2006.01)	CO8L 1/28
CO8J	3/24	(2006.01)	CO8J 3/24 CEPZ
CO8K	5/092	(2006.01)	CO8K 5/092
CO8L	29/04	(2006.01)	CO8L 29/04 B

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-161917 (P2002-161917)	(73) 特許権者	000195661 住友精化株式会社
(22) 出願日	平成14年6月3日(2002.6.3)		兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
(65) 公開番号	特開2004-10634 (P2004-10634A)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
(43) 公開日	平成16年1月15日(2004.1.15)	(74) 代理人	100119529 弁理士 諸田 勝保
審査請求日	平成17年5月13日(2005.5.13)	(72) 発明者	吉野 一寛 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精 化株式会社機能樹脂研究所内
		(72) 発明者	縄田 康博 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精 化株式会社機能樹脂研究所内
		審査官	内田 靖恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多糖類とポリビニルアルコールを多価カルボン酸類によって架橋させて得られる吸水性樹脂。

【請求項 2】

ポリビニルアルコールの割合が、多糖類 100 重量部に対して、0.1 ~ 200 重量部である請求項 1 に記載の吸水性樹脂。

【請求項 3】

多価カルボン酸類の使用量が、多糖類とポリビニルアルコールの合計量 100 重量部に対して、0.05 ~ 50 重量部である請求項 1 または 2 に記載の吸水性樹脂。

【請求項 4】

多糖類が、カルボキシメチルセルロースである請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項に記載の吸水性樹脂。

【請求項 5】

多糖類とポリビニルアルコールと多価カルボン酸類とを混合して、加熱することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、吸水性樹脂およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、吸水能および生分

解性に優れ、しかも溶解分が少ない吸水性樹脂およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、吸水性樹脂は、紙オムツや生理用品等の衛生材料としての利用のみならず、体液吸収材等の医療分野；シーリング材（止水材）や結露防止材等の土木、建築分野；鮮度保持材等の食品分野；溶剤から水を除去する脱水剤等の工業分野；緑化等の農業、園芸分野等の非常に多種多様な分野に利用されている。そして、これらの用途に応じた吸水性樹脂が種々提案されている。中でも、ポリアクリル酸（塩）系の吸水性樹脂が吸水能に優れ、かつ、安価であるため、幅広く用いられている。しかしながら、ポリアクリル酸（塩）系の吸水性樹脂は、吸水状態では光分解性を若干有するものの、生分解性をほとんど有していない。したがって、ポリアクリル酸（塩）系の吸水性樹脂を廃棄物として処理する際、例えば、埋め立て処分等を行うと、土中の細菌や微生物により分解されにくく、環境汚染等を引き起こすといった問題がある。

10

【0003】

一方、吸水能が優れ、かつ生分解性を有する吸水性樹脂としては、例えば、多糖類そのものを架橋させた吸水性樹脂（特開昭56-5137号公報、特開昭58-79006号公報、特開昭60-58443号公報、特開平8-89796号公報）、多糖類誘導体としてセルロース誘導体を用い、このセルロース誘導体を架橋させた吸水性樹脂（特開昭49-128987号公報、特開昭50-85689号公報、特開昭54-163981号公報、特公昭55-500785号公報、特開昭54-28755号公報、特開昭57-137301号公報、特開昭58-1701号公報、特開昭61-89364号公報、特開平5-49925号公報、特開平5-123573号公報、特開平7-82301号公報）等が知られている。

20

【0004】

しかしながら、多糖類または多糖類誘導体を架橋させた吸水性樹脂の生分解性は、原料である多糖類または多糖類誘導体の生分解性よりも劣っている。さらに、吸水性樹脂の吸水能を高めるためには、理論的に架橋密度を小さくする必要があるが、架橋密度を小さくすれば未架橋の多糖類または多糖類誘導体が水に溶解し、溶解分が高くなるといった問題がある。したがって、吸水能および生分解性に優れ、しかも水への溶解分が少ない吸水性樹脂およびその製造方法が囑望されている。

30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、吸水能および生分解性に優れ、しかも溶解分が少ない吸水性樹脂およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、多糖類とポリビニルアルコールを架橋剤によって架橋させて得られる吸水性樹脂が、吸水能および生分解性に優れ、しかも溶解分が少ないことを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、多糖類とポリビニルアルコールを架橋剤によって架橋させて得られる吸水性樹脂に関する。また、本発明は、多糖類とポリビニルアルコールと架橋剤とを混合して、加熱することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法に関する。

40

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる多糖類としては、特に限定されるものではないが、多糖類、多糖類誘導体およびこれらのナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩等が挙げられる。

多糖類としては、例えば、セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルエチルセルロース、ヘミセルロース、デンプン、メチルデンプン、エチルデンプン、メチルエチルデンプン、寒天、カラギーナン、アルギン酸、ペクチン酸、グアーガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、コンニャクマンナン、デキストラン、ザンサンガム、ブ

50

ルラン、ゲランガム、キチン、キトサン、コンドロイチン硫酸、ヘパリン、ヒアルロン酸等が挙げられる。

【0008】

多糖類誘導体としては、例えば、前記多糖類をカルボキシアルキル化あるいはヒドロキシアルキル化したカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシアシルセルロース、デンプングリコール酸、寒天誘導体、カラギーナン誘導体等が挙げられる。

なお、本明細書において多糖類には、多糖類誘導体およびこれらの金属塩も含まれる。

【0009】

これらの多糖類、多糖類誘導体及びこれらの金属塩は、単独で使用してもよく、また、二種類以上を適宜混合してもよい。中でも、高い吸水能を有する吸水性樹脂が得られる観点から、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩が好適に用いられる。

10

【0010】

前記多糖類のアルカリ金属塩および多糖類誘導体のアルカリ金属塩における塩による置換度は、0.2～1.2、好ましくは0.4～0.9であることが望ましい。置換度が0.2未満の場合、得られる吸水性樹脂の吸水能が低下するおそれがある。また、置換度が1.2を超える場合、得られる吸水性樹脂の生分解率が低下するおそれがある。

【0011】

本発明に用いられるポリビニルアルコールの重量平均分子量は、特に限定されず、好ましくは10000以下、より好ましくは9000以下、さらに好ましくは8000～10000である。重量平均分子量が10000を超える場合、得られる吸水性樹脂の生分解性が低下するおそれがある。

20

【0012】

ポリビニルアルコールのケン化度は、特に限定されず、好ましくは60～99.9%、より好ましくは80～99%である。ケン化度が60%未満の場合、または、99.9%を超える場合、得られる吸水性樹脂の吸水能が低くなるおそれがある。

【0013】

ポリビニルアルコールの好ましい割合は、多糖類100重量部に対して0.1～200重量部、より好ましくは1～150重量部、さらに好ましくは10～120重量部である。ポリビニルアルコールの割合が0.1重量部未満の場合、得られる吸水性樹脂の溶解分が多くなるおそれがある。また、ポリビニルアルコールの割合が200重量部を超える場合、得られる吸水性樹脂の吸水能が低下するおそれがある。

30

【0014】

本発明に用いられる架橋剤としては、特に限定されないが、ジアルデヒド類、多価カルボン酸類、エポキシ化合物等が挙げられる。中でも、ジアルデヒド類、多価カルボン酸類が好ましい。

【0015】

ジアルデヒド類としては、例えば、グリオキザール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド等が挙げられる。中でも、入手が容易で安価である観点から、グリオキザール、グルタルアルデヒドが好適に用いられる。

40

【0016】

多価カルボン酸類としては、シュウ酸、マレイン酸、コハク酸、アスパラギン酸、ポリアクリル酸等が挙げられる。中でも、安全性が高い観点からコハク酸が好適に用いられる。

【0017】

エポキシ化合物としては、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ジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールジ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、プロピ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、グリシドール、  
-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0018】

50

架橋剤の好ましい使用量は、多糖類とポリビニルアルコールの合計量 100 重量部に対して 0.05 ~ 50 重量部、より好ましくは 0.1 ~ 20 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 10 重量部である。架橋剤の使用量が 0.05 重量部未満の場合、得られる吸水性樹脂の溶解分が増加するおそれがある。また、架橋剤の使用量が 50 重量部を超える場合、使用量に見合った効果が得られないばかりか、得られる吸水性樹脂の吸水能が低下するおそれがある。

#### 【0019】

本発明の吸水性樹脂は、多糖類とポリビニルアルコールと架橋剤とを混合して、加熱し、架橋することによって製造することができる。

多糖類とポリビニルアルコールを架橋剤によって架橋させる際には、均一な架橋反応が行われるように、均一にかつ十分に混合することが好ましい。例えば、粉体同士で混合する方法、スラリー状態で混合する方法、溶液状態で混合する方法等が挙げられる。中でも、より均一にかつ十分に混合することができる観点から、溶液状態で混合する方法が好適に用いられる。

#### 【0020】

前記混合方法において使用する溶媒は、例えば、水またはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の低級アルコール等の親水性有機溶媒等が挙げられる。

#### 【0021】

多糖類とポリビニルアルコールを溶液とする場合、その溶液の濃度は 0.1 ~ 20 重量% であることが好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 10 重量% である。濃度が、0.1 重量% 未満の場合、溶液の量が多くなるとともに、溶媒を除去するため長時間の加熱を必要とし、製造効率が低下するおそれがある。また、濃度が 20 重量% を超える場合、水溶液の粘度が高くなり、多糖類とポリビニルアルコールとを均一にかつ十分に混合することが困難となるおそれがある。

#### 【0022】

また、架橋剤を溶液とする場合、その溶液の濃度は 1 重量% ~ 飽和濃度であることが好ましく、より好ましくは 5 重量% ~ 飽和濃度である。濃度が 1 重量% 未満の場合、溶液の量が多くなるとともに、溶媒を除去するため長時間の加熱を必要とし、製造効率が低下するおそれがある。

#### 【0023】

加熱して架橋する際の、加熱温度は 60 ~ 180 であることが好ましく、より好ましくは 70 ~ 150 である。加熱温度が 60 未満の場合、架橋反応が進行しにくくなるおそれがある。また、加熱温度が 180 を超える場合、多糖類が着色したり、架橋反応が進みすぎて吸水能が低下するおそれがある。なお、加熱方法は、特に限定させるものではないが、遠赤外線、マイクロ波等を照射する方法、熱風乾燥機、減圧乾燥機等を用いる方法等が挙げられる。

加熱時間は、特に限定されるものではなく、多糖類、ポリビニルアルコール、架橋剤、および溶媒の種類や組み合わせ、加熱温度、所望する吸水性樹脂の物性に依りて、適宜設定すればよいが、通常、1 ~ 20 時間程度である。

#### 【0024】

本発明においては、必要に応じて架橋反応を円滑に進行させるために触媒を添加して架橋反応を行ってもよい。触媒としては、硫酸、塩酸、リン酸、硝酸等の酸が好適に用いられる。

触媒の使用量は、架橋剤 100 重量部に対して、1 ~ 200 重量部であることが好ましい。触媒の使用量が 1 重量部未満の場合、反応が進行しにくくなるおそれがある。また、触媒の使用量が 200 重量部を超える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

#### 【0025】

本発明の吸水性樹脂の製造方法においては、例えば、多糖類、ポリビニルアルコール、架橋剤のそれぞれを水溶液とし、多糖類とポリビニルアルコールの水溶液を予め混合した後、架橋剤の水溶液を添加して再度混合する。得られた水溶液を加熱して、架橋反応を進行

10

20

30

40

50

させながら、水溶液から水を除去して乾燥させることにより乾燥品が得られる。得られた乾燥品を粉碎することにより吸水性樹脂を製造することができる。

【0026】

かくして得られた吸水性樹脂は、その生理食塩水に対する吸水能が10g/g以上、好ましくは15~80g/gである。吸水能が10g/g未満の場合、吸水性樹脂の使用量が增大するため好ましくない。なお、本発明における吸水能とは、吸水性樹脂1gを0.9重量%食塩水200ml中に入れ、充分膨潤させ、次いで、200メッシュの金網で吸水性樹脂をろ別して得られた吸水性樹脂の重量A(g)を測定したときに、次式によって算出される値である。

$$\text{吸水能 (g/g)} = A / 1$$

10

【0027】

また、本発明の吸水性樹脂の生理食塩水に対する溶解分は、30%以下、好ましくは25%以下である。溶解分が30%を超える場合、吸水能が低下するため好ましくない。なお、本発明における溶解分とは、吸水性樹脂1gを0.9重量%食塩水250ml中に入れ、スターラーで3時間攪拌を行い、次いで、200メッシュの金網で濾過し、回収した濾液50mlをあらかじめ乾燥させた重量既知A(g)のビーカーに正確に測りとり、140℃で16時間乾燥した後の重量B(g)を測定したときに、次式によって算出される値である。

$$\text{溶解分 (\%)} = [(B - A) / 50 \times 250 - 250 \times 0.009] \times 100$$

20

【0028】

さらに、本発明の吸水性樹脂の生分解率は、15%以上、好ましくは20%以上である。生分解率が15%未満の場合、生分解性に劣り、環境汚染等の問題を引き起こすおそれがある。なお、本発明における生分解率とは、JIS K 6951に準拠し、無水りん酸二水素カリウム8.5g、無水りん酸水素二カリウム21.75g、りん酸水素二ナトリウム二水和物33.4g、塩化アンモニウム0.5gを蒸留水に溶解して1000mlにした標準試験培養液400mlに、吸水性樹脂80mgを添加し、次いで、標準活性汚泥を30ppmとなるように添加した培養液をスターラーで攪拌しながら、25℃で28日間培養したときに発生した二酸化炭素の総量A(mg)を求め、一方、吸水性樹脂を添加しない培養液から発生する二酸化炭素の総量B(mg)を同様にして求め、さらに、吸水性樹脂が完全に分解したときに発生する二酸化炭素の量の計算値C(mg)を求めたときに、次式によって算出される値である。

30

$$\text{生分解率 (\%)} = (A - B) / C \times 100$$

【0029】

本発明の吸水性樹脂には、加工性の改良および品質性能向上のために、必要に応じて、シリカ微粒子等の無機微粒子や、パルプ繊維等からなる充填剤、活性炭や鉄フタロシアニン誘導体、植物性精油等を吸着させたゼオライト等を主体とする消臭剤、芳香剤、銀や銅、亜鉛等の金属等を主体とする抗菌剤、殺菌剤、防カビ剤、防腐剤、脱酸素剤(酸化防止剤)、界面活性剤、発泡剤、香料等の添加剤を添加してもよい。前記添加剤の添加量は、添加剤の種類により一概に決定されないが、吸水性樹脂100重量部に対して、通常、0.01~5重量部程度である。

40

【0030】

本発明の吸水性樹脂は、紙オムツや生理用品等の衛生材料等の衛生分野のみならず、外科手術時の体液吸収材、創傷保護材等の医療分野；シールド工法時のシーリング材、コンクリート養生材、ゲル水嚢、結露防止材等の土木・建築分野；肉や魚等のドリップ吸収材や鮮度保持材、野菜等の鮮度保持材等の食品分野；溶剤から水を除去する脱水材等の工業分野；緑化等を行う際の土壌保水材や植物栽培用保水材、種子コーティング材等の農業、園芸分野等、さらには、油水分離材、廃液吸収剤、防振材、防音材、家庭用雑貨品、玩具、人工雪等の非常に多種多様な分野に利用することができる。

【0031】

【実施例】

50

以下、本発明を実施例および比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0032】

(参考例1)

カルボキシメチルセルロース(アルドリッチ社製、置換度0.7)の5重量%水溶液400gとポリビニルアルコール(和光純薬工業株式会社製、分子量44000、ケン化度88%)の5重量%水溶液100gとを80℃で5時間攪拌して混合した。次いで、40重量%グリオキザール水溶液5gと濃硫酸0.25gとを加え、さらに十分に攪拌して混合した。得られた混合液を100℃に設定した熱風乾燥機内に7時間静置して、架橋反応を進行させながら、混合液から水を除去して乾燥させた。得られた乾燥物をミキサーを用いて粉碎し、吸水性樹脂24.5gを得た。

10

【0033】

(参考例2)

参考例1において、熱風乾燥機内の静置時間を7時間から10時間に変更した以外は参考例1と同様にして吸水性樹脂23.8gを得た。

【0034】

(参考例3)

参考例1において、熱風乾燥機の設定温度を100℃から140℃に変更した以外は参考例1と同様にして吸水性樹脂23.4gを得た。

【0035】

(参考例4)

参考例1において、グリオキザールをグルタルアルデヒドに変更した以外は参考例1と同様にして吸水性樹脂24.4gを得た。

20

【0036】

(実施例1)

参考例1において、グリオキザールをコハク酸に変更した以外、参考例1と同様にして吸水性樹脂24.4gを得た。

【0037】

(参考例5)

参考例1において、カルボキシメチルセルロースの5重量%水溶液およびポリビニルアルコールの5重量%水溶液の量を、それぞれ250gに変更した以外は参考例1と同様にして吸水性樹脂24.2gを得た。

30

【0038】

(比較例1)

カルボキシメチルセルロース(アルドリッチ社製、置換度0.7)の5重量%水溶液500g、40重量%グリオキザール水溶液5g、濃硫酸0.25gを攪拌して混合した。得られた混合液を100℃に設定した熱風乾燥機内に7時間静置して、架橋反応を進行させながら、混合液から水を除去して乾燥させた。得られた乾燥物をミキサーを用いて粉碎し、吸水性樹脂24.3gを得た。

【0039】

(比較例2)

ポリビニルアルコール(和光純薬工業株式会社製、分子量44000、ケン化度88%)の5重量%水溶液500g、40重量%グリオキザール水溶液5g、濃硫酸0.25gを攪拌して混合した。得られた混合液を100℃に設定した熱風乾燥機内に7時間静置して、架橋反応を進行させながら、混合液から水を除去して乾燥させた。得られた乾燥物をミキサーを用いて粉碎し、吸水性樹脂24.1gを得た。

40

【0040】

各実施例および比較例において得られた吸水性樹脂の物性値は以下に示す方法により測定した。結果を表1に示した。

【0041】

50

## (1) 吸水能 (g/g)

吸水性樹脂 1 g を 0.9 重量% 食塩水 200 ml 中に入れ、充分膨潤させた。次いで、200 メッシュの金網で吸水性樹脂をろ別した。得られた吸水性樹脂の重量 A (g) を測定し、次式によって吸水能 (g/g) を算出した。

$$\text{吸水能 (g/g)} = A / 1$$

## 【0042】

## (2) 溶解分

吸水性樹脂 1 g を 0.9 重量% 食塩水 250 ml 中に入れ、スターラーで 3 時間攪拌を行った。次いで、200 メッシュの金網で濾過し、濾液を回収した。回収した濾液 50 ml をあらかじめ乾燥させた重量既知 A (g) のピーカーに正確に測りとり、140 ℃ で 16 時間乾燥した後の重量 B (g) を測定し、次式によって、溶解分を算出した。

$$\text{溶解分 (\%)} = [(B - A) / 50 \times 250 - 250 \times 0.009] \times 100$$

## 【0043】

## (3) 生分解率

JIS K 6951 に準拠し、無水りん酸二水素カリウム 8.5 g、無水りん酸水素二カリウム 21.75 g、りん酸水素二ナトリウム二水和物 33.4 g、塩化アンモニウム 0.5 g を蒸留水に溶解して 1000 ml にした標準試験培養液 400 ml に、吸水性樹脂 80 mg を添加し、次いで、標準活性汚泥 (財) 化学物質評価研究機構製) が 30 ppm となるように添加した。この培養液をスターラーで攪拌しながら、25 ℃ で 28 日間培養した。前記期間中に発生した二酸化炭素の量を定期的に測定し、発生した二酸化炭素の総量 A (mg) を求めた。また、吸水性樹脂を添加しない培養液から発生する二酸化炭素の総量 B (mg) を同様に求めた。さらに、吸水性樹脂が完全に分解した時に発生する二酸化炭素の量の計算値 C (mg) とから、次式によって生分解率 (%) を算出した。

$$\text{生分解率 (\%)} = (A - B) / C \times 100$$

## 【0044】

## 【表 1】

	吸水能 (g/g)	溶解分 (%)	生分解率 (%)
参考例 1	25	17	45
参考例 2	19	18	27
参考例 3	16	16	22
参考例 4	23	24	33
実施例 1	22	25	35
参考例 5	20	18	50
比較例 1	16	33	20
比較例 2	7	10	12

## 【0045】

表 1 より、実施例 1、参考例 1 ~ 5 の吸水性樹脂は、吸水能および生分解性に優れ、しかも溶解分が少ないことがわかる。それに対して、多糖類のみを架橋させた比較例 1 の吸水性樹脂は、吸水能および生分解率に優れているものの、溶解分が多いことがわかる。また、ポリビニルアルコールのみを架橋させた比較例 2 の吸水性樹脂は、溶解分が少ないものの、吸水能および生分解率が低いことがわかる。

## 【0046】

## 【発明の効果】

本発明によると、吸水能および生分解性に優れ、しかも溶解分が少ない吸水性樹脂およびその製造方法を提供することができる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-238734(JP,A)  
特開2003-231788(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-5/16

C08J 3/24

C08K 5/092

C08L 29/04