

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂粒子

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂粒子に関する。

背景技術

[0002] 紙おむつ、生理用品等の衛材用品には、吸水性樹脂粒子を含む吸収体がいわれている。従来の吸収体は一般に、吸水性樹脂粒子とパルプ等の繊維状物との混合物である。従来の吸収体の弾力性又は柔軟性は、吸収体に含まれるパルプの量に大きく依存している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-179658号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 最近の衛材用品は、薄型化が潮流となっており、吸収体のパルプレス化が検討されている。しかしながら、吸収体におけるパルプ使用量を低下させると、吸水性樹脂の硬さが目立ちやすくなり、使用時の感触が固くなる。そこで、衛材用品の使用時の感触を柔らかくするため、すなわち弾力性及び柔軟性を高めるために、トップシート、バックシート等に用いられる不織布などの部材の改良が行われている（例えば、特許文献1）。一方、従来の吸水性樹脂粒子は、吸水した後の弾力性が十分ではなく、吸収体に用いられた際に、使用時の柔軟性が十分ではない。

[0005] 本発明は、吸収体に用いた場合に吸水後の弾力性に優れる吸水性樹脂粒子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、下記式（1）で表される反発率が5%以上である吸水性樹脂粒子を提供する。

$$(h_3 - h_2) / h_1 \times 100 (\%) \quad \dots (1)$$

[0007] 式(1)中、 h_1 は、メッシュ状の底部を備え、該底部に吸水性樹脂粒子0.2gが散布された内径25.4mmのシリンダーを、該吸水性樹脂粒子質量の30倍量のイオン交換水を備える容器内に載置して、該吸水性樹脂粒子に該イオン交換水を吸収させたときの、吸水開始1分後の該吸水性樹脂粒子の自由膨潤高さ(mm)を示し、 h_2 は、吸水開始1分後から 1.3×10^3 Paの荷重を1分間該吸水性樹脂粒子にかけた後の該吸水性樹脂粒子の高さ(mm)を示し、 h_3 は、 h_2 測定時に荷重を開放し、荷重解放から1分後の該吸水性樹脂粒子の高さ(mm)を示す。

[0008] 上記吸水性樹脂粒子は、吸水後の反発率が十分に高いため、吸収体に用いた場合に、吸水後に十分な弾力性を有することができる。

[0009] 上記吸水性樹脂粒子は、ボルテックス法による生理食塩水の吸水速度が10秒以下であることが好ましい。

[0010] 上記吸水性樹脂粒子は、保水量が15～39g/gであることが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、吸収体に用いた場合に吸水後の弾力性に優れる吸水性樹脂粒子が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]吸水性樹脂粒子の反発率測定方法を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 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。

[0014] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、下記式(1)で表される反発率が5

%以上である。

$$(h_3 - h_2) / h_1 (\%) \quad \dots (1)$$

[0015] 式(1)中、 h_1 は、メッシュ状の底部を備え、該底部に吸水性樹脂粒子0.2gが散布された内径25.4mmのシリンダーを、該吸水性樹脂粒子質量の30倍量のイオン交換水を備える容器内に載置して、該吸水性樹脂粒子に該イオン交換水を吸収させたときの、吸水開始1分後の該吸水性樹脂粒子の自由膨潤高さ(mm)を示し、 h_2 は、吸水開始1分後から 1.3×10^3 Paの荷重を1分間該吸水性樹脂粒子にかけた後の該吸水性樹脂粒子の高さ(mm)を示し、 h_3 は、 h_2 測定時に荷重を開放し、荷重解放から1分後の該吸水性樹脂粒子の高さ(mm)を示す。反発率の詳細な測定方法の例は、後述の実施例に記載する。

[0016] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の反発率は5%以上であり、6%以上であることが好ましく、8%以上であることがより好ましく、10%以上であることが更に好ましい。吸水性樹脂粒子の反発率が上記値であると、吸収体に用いた際の弾力性及び柔軟性が高まるため好ましい。なお、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の反発率は、20%以下、18%以下、15%以下、又は12%以下であってもよい。

[0017] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、自由膨潤高さ h_1 に対する荷重下高さ h_2 の比が、例えば、0.94以下、0.92以下、0.90以下、0.88以下、又は0.84以下であってよい。自由膨潤高さ h_1 に対する荷重下高さ h_2 の比は、例えば、0.70以上、0.75以上、又は0.78以上であってよい。

[0018] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、荷重下高さ h_2 に対する復元高さ h_3 の比が、例えば1.06以上、1.08以上、1.10以上又は1.12以上であってよい。荷重下高さ h_2 に対する復元高さ h_3 の比は、例えば、1.30以下、1.25以下又は1.22以下であってよい。

[0019] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、上述のとおり、速い吸水速度も備えている。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、ボルテックス法による生理食

塩水の吸水速度が、例えば10秒以下であってよく、7秒以下であることが好ましく、5秒以下であることがより好ましい。吸水性樹脂粒子の吸水速度は、例えば、1秒以上であってよく、2秒以上であってよい。

[0020] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の生理食塩水の保水量は、例えば15～39 g/gであってよく、15～36 g/gであってよい。生理食塩水の保水量及び生理食塩水吸水速度は、後述する実施例に記載の方法によって測定される。

[0021] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、例えば、以下に説明する製造方法によって製造することができる。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、例えば、水溶性エチレン性不飽和単量体を含有する単量体を重合させて得られる架橋重合体を含んでいてよい。

[0022] 上記単量体を重合させる方法としては、逆相懸濁重合法、水溶液重合法、バルク重合法、沈殿重合法等が挙げられる。これらの中では、得られる吸水性樹脂粒子の良好な吸水特性の確保、及び重合反応の制御が容易である観点から、逆相懸濁重合法又は水溶液重合法が好ましい。

[0023] 得られる吸水性樹脂粒子の比表面積を大きくするためには、例えば、逆相懸濁重合法においてHLB（親水性親油性バランス）6以上の非イオン性界面活性剤又はアニオン性界面活性剤を用いる方法、水溶液重合法においてアゾ化合物等の熱分解型発泡剤を用いる方法などを採用することができる。これらの中でも、逆相懸濁重合法においてHLB 6以上の非イオン性界面活性剤又はアニオン性界面活性剤を用いる方法によって得られる吸水性樹脂粒子は、好適に使用することができる。逆相懸濁重合に用いられる界面活性剤のHLBは、より好ましくは6～14であり、更に好ましくは8～12である。

[0024] 以下においては、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させる方法として、逆相懸濁重合法を例にとって説明する。

[0025] 以下、「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。「アクリレート」及び「メタクリレート」も同様に「（メタ）

アクリレート」と表記する。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造に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）アクリル酸及びその塩、２－（メタ）アクリルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸及びその塩、（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、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）アクリルアミド等が挙げられる。水溶性エチレン性不飽和単量体がアミノ基を含有する場合には、当該アミノ基は４級化されていてもよい。上記単量体があるカルボキシル基及びアミノ基等の官能基は、後述する後架橋工程において架橋が可能な官能基として機能する。これらの水溶性エチレン性不飽和単量体は、単独で用いられてもよく、２種以上を組み合わせ用いられてもよい。

[0026] これらの中でも、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、アクリル酸及びその塩、メタクリル酸及びその塩、アクリルアミド、メタクリルアミド並びに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種の化合物を含むことが好ましく、アクリル酸及びその塩、メタクリル酸及びその塩並びにアクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物を含むことがより好ましい。吸水特性をより高める観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸及びその塩、並びにメタクリル酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物を含むことが更に好ましい。

[0027] 単量体としては、本発明の効果発現が阻害されない程度において、上記の水溶性エチレン性不飽和単量体以外の水溶性単量体が一部使用されてもよい。このような単量体は、例えば、上記水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液に混合して用いることができる。水溶性エチレン性不飽和単量体の使用量は、単量体全量に対し７０～１００モル％であることが好ましい。中で

もアクリル酸及びその塩が、単量体全量に対し70～100モル%であることがより好ましい。

[0028] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、通常、水溶液として用いるのが好適である。水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液（以下、単量体水溶液という）における水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度は、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%がより好ましい。使用される水は、例えば、水道水、蒸留水、イオン交換水等が挙げられる。

[0029] 単量体水溶液は、用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体が酸基を含む場合、その酸基をアルカリ性中和剤によって中和して用いてもよい。水溶性エチレン性不飽和単量体における、アルカリ性中和剤による中和度は、得られる吸水性樹脂粒子の浸透圧を高くし、吸水速度等の吸水特性をより高める観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体中の酸性基の10～100モル%、好ましくは50～90モル%、より好ましくは60～80モル%である。アルカリ性中和剤としては、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸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。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られてもよい。上述のアルカリ性中和剤は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。水溶性エチレン性不飽和単量体の酸基の中和は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液を上記単量体水溶液に滴下して混合することにより行うことができる。

[0030] 逆相懸濁重合法においては、界面活性剤の存在下で、炭化水素分散媒中で単量体水溶液を分散し、水溶性ラジカル重合開始剤等を用いて、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合が行われる。重合の際に、内部架橋剤を用いてもよい。

[0031] 界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤及びアニオン系界面活性剤が挙げられる。ノニオン系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)グリセリン脂肪酸エステル(「(ポリ)」とは「ポリ」の接頭語がある場合とない場合の双方を意味するものとする。以下同じ。)、ショ糖脂肪酸エステル、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、及びポリエチレングリコール脂肪酸エステル等が挙げられる。アニオン系界面活性剤としては、例えば、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スルホン酸塩、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、及び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が挙げられる。これらの中でも、W/O型逆相懸濁の状態が良好で、吸水性樹脂粒子が好適な粒子径で得られやすく、工業的に入手が容易であるという観点から、界面活性剤は、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及びショ糖脂肪酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。さらに、得られる吸水性樹脂粒子の吸水特性が向上するという観点から、界面活性剤は、ソルビタン脂肪酸エステルを含むことがより好ましい。これらの界面活性剤は、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。

[0032] 界面活性剤の量は、使用量に対する効果が十分得られ、かつ経済的である観点から、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0.1～5質量部であることが好ましく、0.2～3質量部であることがより好ましく、0.5～2質量部であることが更に好ましい。

[0033] 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；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；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〕、4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）等のアゾ化合物などが挙げられる。これらラジカル重合開始剤は、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。なお、本明細書における水溶性ラジカル重合開始剤の水溶性とは、25℃において水に5質量%以上の溶解性を示すことをいう。

[0034] 水溶性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100モルに対して0.005～1モルであってよい。ラジカル重合開始剤の使用量が0.005モル以上であると、重合反応に長時間を要さず、効率的である。使用量が1モル以下であると、急激な重合反応を防ぐ効果がある。

[0035] 上記水溶性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、L-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ることもできる。

[0036] 重合反応の際には、吸水性樹脂粒子の吸水特性を制御するために、重合に用いる水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の中に、連鎖移動剤を含んでいてもよい。連鎖移動剤としては、例えば、次亜リン酸塩類、チオール類、チオール酸類、第2級アルコール類、アミン類等が挙げられる。

[0037] 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、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などが挙げられる。これらの炭化水素分散媒は、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。炭化水素分散媒は、炭素数6～8の鎖状脂肪族炭化水素、及び炭素数6～8の脂環族炭化水素からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでいてもよい。W/O型逆相懸濁の状態が良好で、速い吸水速度の吸水性樹脂粒子が好適な粒子径で得られやすく、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、又はこれらの両方を含んでいてもよい。また、同観点から、上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）を用いてもよい。

[0038] 炭化水素分散媒の使用量は、重合熱を適度に除去し、重合温度を制御しやすくする観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、100～1000質量部であることが好ましく、150～800質量部であることがより好ましく、200～700質量部であることが更に好ましい。炭化水素分散媒の使用量が100質量部以上であることにより、重合温度の制御が容易となる傾向がある。炭化水素分散媒の使用量が1000質量部以下であることにより、重合の生産性が向上する傾向があり、経済的である。

[0039] 重合の際に自己架橋による内部架橋が生じるが、更に内部架橋剤を用いることで内部架橋を施し、吸水性樹脂粒子の吸水特性を制御してもよい。用いられる内部架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、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；上記ポリオール類とマレイン酸、フマル酸等の不飽和酸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（メタ）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の重合性不飽和基を2個以上有する化合物；（ポリ）エチ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、（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等が挙げられる。これらの架橋剤は、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。

[0040] 内部架橋剤の量は、得られる重合体が適度に架橋されることにより水溶性の性質が抑制され、十分な吸水量を示すようにする観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体1モル当たり、0～0.03モルであることが好ましく、0～0.01モルであることがより好ましく、0～0.005モルであることが更に好ましい。

[0041] 水溶性エチレン性不飽和単量体、水溶性ラジカル重合開始剤、必要に応じて内部架橋剤等、界面活性剤、炭化水素分散媒を混合して、攪拌下で加熱し、油中水系において、逆相懸濁重合を行う。各成分の添加順序等は適宜調整できるが、例えば、界面活性剤を、炭化水素分散媒と予め混合しておき、また、水溶性ラジカル重合開始剤及び内部架橋剤と、水溶性エチレン性不飽和

単量体とを、予め混合しておき、それぞれで得られる混合液を混合して、重合を開始するのが好適である。また、単量体を複数回にて添加する多段重合法を用いてもよい。

[0042] 重合反応の温度は、使用する水溶性ラジカル重合開始剤によって異なるが、重合を迅速に進行させ、重合時間を短くすることにより、経済性を高めるとともに、容易に重合熱を除去して円滑に反応を行う観点から、20～110℃が好ましく、40～90℃がより好ましい。反応時間は、通常、0.5～4時間である。重合反応の終了は、例えば、反応系内の温度上昇の停止により確認することができる。これにより、吸水性樹脂粒子は、通常、含水ゲルの状態で得られる。

[0043] 重合反応後、得られた含水ゲルに中間架橋を施してもよい。中間架橋を行うことで含水ゲルの架橋度を高めて、吸水特性をより好ましく向上させることができる。中間架橋は、重合反応後の含水ゲルに対し、架橋剤を添加して加熱することで実施できる。

[0044] 中間架橋を行うための架橋剤としては、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；（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2個以上のエポキシ基を有する化合物；エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、及び 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、及びヘキサメチレンジイソシアネート等の2個以上のイソシアネート基を有する化合物；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シルアミド化合物等が挙げられる。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）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。これらの架橋剤は、単独で用いられてもよいし、２種以上を組み合わせて用いられてもよい。

[0045] 中間架橋に用いられる架橋剤の量は、得られる含水ゲルが適度に架橋されることにより水溶性の性質が抑制され、良好な吸水特性を示すようにする観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体１モル当たり、０～０．０３モルであることが好ましく、０～０．０１モルであることがより好ましく、０～０．００５モルであることが更に好ましい。

[0046] 引き続き、得られた含水ゲルより水分を除去するために、乾燥を行なう。乾燥方法としては、例えば（ａ）上記含水ゲルが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を行い、炭化水素分散媒を還流させて水分を除去する方法、（ｂ）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、（ｃ）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。中でも、製造工程における簡便さから、（ａ）の方法を用いることが好ましい。

[0047] 吸水性樹脂粒子の粒子径の制御は、例えば、重合反応時の攪拌機の回転数を調整することによって、あるいは重合反応後、又は乾燥の初期において、粉末状無機凝集剤を系内に添加することによって行うことができる。凝集剤を添加することにより、得られる吸水性樹脂粒子の粒子径を大きくすることができる。粉末状無機凝集剤の例としては、シリカ、ゼオライト、ベントナイト、酸化アルミニウム、タルク、二酸化チタン、カオリン、クレイ、ハイドロタルサイト等が挙げられ、中でも凝集効果の観点から、シリカ、酸化アルミニウム、タルク又はカオリンが好ましい。

[0048] 逆相懸濁重合において、粉末状無機凝集剤を添加する方法としては、重合で用いられるものと同種の炭化水素分散媒又は水に、粉末状無機凝集剤を予め分散させてから、攪拌下の含水ゲルを含む炭化水素分散媒中に混合する方法が好ましい。

[0049] 粉末状無機凝集剤の添加量は、水溶性エチレン性不飽和単量体 100 質量部に対して 0.001～1 質量部であることが好ましく、0.005～0.5 質量部であることがより好ましく、0.01～0.2 質量部であることが更に好ましい。粉末状無機凝集剤の添加量を上記範囲内とすることによって、目的とする粒度分布を有する吸水性樹脂粒子を得られやすい。

[0050] 上述した乾燥の初期とは、例えば、重合反応後の乾燥工程において、含水ゲルの含水率が 50 質量%以上である状態を指す。本実施形態に係る粉末無機凝集剤の具体的な添加時期としては、含水ゲルの含水率が 50 質量%以上である時点が好ましく、55 質量%以上である時点がより好ましく、60 質量%以上である時点が更に好ましい。

含水ゲルの含水率は、次の式で算出される。

$$\text{含水率} = (W_w) \div (W_w + W_s) \times 100 \text{ [質量\%]}$$

W_w : 全重合工程の重合前の水性液に含まれる水分量から、乾燥工程により外部に抽出された水分量を差し引いた量に、粉末状無機凝集剤、後架橋剤等を混合する際に必要に応じて用いられる水分量を加えた含水ゲルの水分量。

W_s : 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、架橋剤、開始剤等の材料の仕込量から算出される固形分量。

[0051] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造においては、乾燥工程あるいはそれ以降のいずれかの工程において、架橋剤を用いて含水ゲル表面部分の架橋（後架橋）が行われることが好ましい。後架橋は、含水ゲルが特定の含水率であるタイミングで行われることが好ましい。後架橋の時期は、含水ゲルの含水率が 10～60 質量%である時点が好ましく、20～55 質量%である時点がより好ましく、30～50 質量%である時点が更に好ましい。

[0052] 後架橋を行うための後架橋剤としては、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）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、トリメチロールプロパ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；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；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シルアミド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）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より好ましい。これらの後架橋剤は、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。

- [0053] 後架橋剤の量は、後架橋剤の種類により異なるので一概には決定することができないが、通常、重合に使用する水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して、0.00001～0.02モル、好ましくは0.0001～0.01モル、より好ましくは、0.0005～0.005モルの比である。
- [0054] 吸水性樹脂粒子の表面部分における架橋密度を十分に高め、吸水性樹脂粒子のゲル強度を高める観点から、後架橋剤の使用量は0.00001モル以上であることが好ましく、吸水性樹脂粒子の保水量を高くする観点から0.02モル以下であることが好ましい。
- [0055] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造において、例えば架橋剤として、

多価金属化合物を用いてもよい。実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、多価金属化合物を含んでいなくてもよい。

[0056] 後架橋反応後、公知の方法により、水及び炭化水素分散媒を留去することにより、表面架橋された吸水性樹脂粒子の乾燥品を得ることができる。乾燥の途中で、粒子に水を添加してもよい。水は、例えば噴霧によって添加することができる。

[0057] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、例えば、ゲル安定剤、金属キレート剤、シリカ等と混合して用いることができる。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、上述の製造方法により得られた時点で所望の粒度分布を有するものとすることができるが、更に篩による分級を用いた粒度調整等の操作を行うことにより、粒度分布を所定のものとしてもよい。

[0058] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、例えば、吸水性樹脂粒子全量に対し、粒子径が $250\mu\text{m}$ 超 $850\mu\text{m}$ 以下である粒子の割合が、70質量%以上、75質量%以上、80%質量以上、85質量%以上、90質量%以上であってよい。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、吸水性樹脂粒子全量に対し、粒子径が $250\mu\text{m}$ 以下である粒子の割合が20質量%以下、18質量%以下、15質量%以下又は10%以下であってよい。

[0059] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、中位粒子径が例えば $250\sim 850\mu\text{m}$ であってよく、 $300\sim 700\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $300\sim 500\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0060] 吸水性樹脂粒子は一般に、その製法に起因して、略球状、破碎状、顆粒状、及びそれらの凝集物等の形状をとる。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、本願発明の効果をより得やすくする観点から、例えば、顆粒状であってよい。本明細書において顆粒状とは、粒子が表面に多くの突起を有することを表し、微細凹凸状と言い換えることもできる。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、顆粒状粒子の凝集物であってもよい。

[0061] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、例えば、紙おむつ、失禁パッド、生理用品等の衛材用品の分野に好適に用いることができる。

- [0062] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、吸収体に好適に用いることができる。吸収体は、例えば、吸水性樹脂粒子を含む吸収コア、及び該吸収コアを保型するコアラップを備えていてよい。コアラップは、例えば、ティッシュ、不織布等であってよい。コアラップは、例えば、吸収コアを挟むように配置されていてもよく、吸収コア全体を包む形態であってもよい。なお、吸収体は吸収コアのみからなるものであってもよい。吸収コアは、更に繊維状物を含んでいてもよい。
- [0063] 繊維状物としては、例えば、微粉碎された木材パルプ、コットン、コットンリント、レーヨン、セルロースアセテート等のセルロース系繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン等の合成繊維が挙げられる。また、繊維状物は、上述の繊維の混合物でもよい。
- [0064] 吸収体の使用前及び使用中における形態保持性を高めるために、繊維状物に接着性バインダーを添加することによって繊維同士を接着させてもよい。接着性バインダーとしては、例えば、熱融着性合成繊維、ホットメルト接着剤、接着性エマルジョン等が挙げられる。
- [0065] 熱融着性合成繊維としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体等の全融型バインダー、ポリプロピレンとポリエチレンとのサイドバイサイドや芯鞘構造からなる非全融型バインダーが挙げられる。上述の非全融型バインダーにおいては、ポリエチレン部分のみ熱融着する。ホットメルト接着剤としては、例えば、エチレンー酢酸ビニルコポリマー、スチレンーイソプレネースチレンブロックコポリマー、スチレンーブタジエネースチレンブロックコポリマー、スチレンーエチレンーブチレンーエチレンブロックコポリマー、スチレンーエチレンープロピレンーエチレンブロックコポリマー、アモルファスポリプロピレン等のベースポリマーと粘着付与剤、可塑剤、酸化防止剤等との配合物が挙げられる。
- [0066] 接着性エマルジョンとしては、例えば、メチルメタクリレート、スチレン、アクリロニトリル、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ブタジエン、エチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選択される少な

くとも1つ以上の単量体の重合物が挙げられる。これら接着性バインダーは、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。

[0067] 吸収コアの構成としては、例えば、吸水性樹脂粒子及び繊維状物が均一混合された形態であってよく、シート状又は層状に形成された繊維状物の間に吸水性樹脂粒子が挟まれた形態であってもよく、その他の形態であってもよい。

[0068] 吸収コアにおいて、吸水性樹脂粒子及び繊維状物の合計量に対する吸水性樹脂粒子の割合は、例えば、2質量%以上、5質量%以上、10質量%以上、20質量%以上、30質量%以上、50質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上又は98質量%以上であってよい。吸水性樹脂粒子及び繊維状物の合計量に対する吸水性樹脂粒子の割合は、例えば、100質量%以下、95質量%以下、90質量%以下、80質量%以下、70質量%以下、60質量%以下又は50質量%以下であってもよい。すなわち、吸水性樹脂粒子及び繊維状物の合計量に対する吸水性樹脂粒子の割合は、例えば、2～100質量%、50～100質量%、60～100質量%、又は70～100質量%であってよい。

[0069] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、吸水後（膨潤後）の弾力性に優れるため、該吸水性樹脂粒子を備える吸収体は、吸収体中の吸収コアにおける繊維状物の割合が低い場合であっても、十分に高い弾力性を有することができる。また、上記吸水性樹脂粒子を備える吸収体は、吸収コアにおける繊維状物の割合が低くても高い弾力性を維持することができるため、吸収性能を損なうことなく薄型化することができる。

[0070] 本実施形態に係る吸収性物品は、上述の吸水性樹脂粒子を含む。本実施形態に係る吸収性物品は、例えば、透液性シートと上記吸収体と不透液シートとをこの順に備える。吸収性物品は、例えば、紙おむつ、失禁パッド、生理用ナプキン等の衛材用品に応用することができる。上記吸水性樹脂粒子は、吸水後の弾力性に優れるため、該吸水性樹脂粒子を含む吸収性物品は、高い柔軟性のある感触を有することができ、また、使用時に優れたフィット感を

有することができる。

- [0071] 透液性シートの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド等からなる不織布、多孔質の合成樹脂フィルム等が挙げられる。不透液シートの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビニルアセテート、ポリ塩化ビニル等からなる合成樹脂フィルム、これら合成樹脂と不織布との複合材からなるフィルム、並びに、上述の合成樹脂と織布との複合材からなるフィルム等が挙げられる。不透液シートは、蒸気を透過する性質を備えていてもよい。
- [0072] 吸収体及び吸収性物品は、さらに、非晶質シリカ、消臭剤、抗菌剤、香料等の成分を含んでいてもよい。

実施例

- [0073] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0074] [実施例 1]

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び、攪拌機を備えた内径 110 mm、2 L 容の、4 箇所の側壁バッフル付き丸底円筒型セパラブルフラスコ（バッフル幅：7 mm）を準備した。攪拌機としては、翼径 50 mm の 4 枚傾斜パドル翼（フッ素樹脂にて表面処理したもの）を 2 段で有する攪拌翼を用いた。このフラスコに、石油系炭化水素分散媒として 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（ノニオン LP-20R、HLB 値 8.6、日油株式会社製）0.984 g を加え、攪拌機の回転数を 300 rpm として、50℃まで加熱した。加熱によって、ソルビタンモノラウレートを n-ヘプタンに溶解させた後、内温を 40℃まで冷却した。

- [0075] 500 ml 容の三角フラスコに 80 質量%のアクリル酸水溶液 92 g（1.02 モル）を入れ、これを外部より氷冷しながら 21 質量%水酸化ナトリウム水溶液 146 g を滴下することによって、アクリル酸の中和を行なった。次に、得られたアクリル酸部分中和物水溶液に、ラジカル重合開始剤とし

て過硫酸カリウム 0.101 g (0.374 ミリモル) を加えて溶解し、モノマー水溶液を調製した。

[0076] 上記モノマー水溶液を上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。その後、攪拌機の回転数を 700 rpm として、フラスコを 70℃ の水浴に浸漬して、60 分間保持した。

[0077] 粉末状無機凝集剤としての非晶質シリカ（エボニックデグサジャパン株式会社製、カープレックス #80）0.092 g を n-ヘプタン 100 g に分散させた液を用意した。上記セパラブルフラスコにおいて攪拌機の回転数を 1000 rpm として、生成した含水ゲル、n-ヘプタン及び界面活性剤を含む重合液に、上記液を添加して、10 分間混合した。その後、125℃ の油浴に反応液を含む上記フラスコを浸漬し、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 109 g の水を系外へ抜き出した。その後、後架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの 5 質量% 水溶液 9.94 g (2.85 ミリモル) をフラスコに添加し、内温 80 ± 2℃ で 2 時間保持した。

[0078] その後、水及び n-ヘプタンを蒸発させて、系内からの蒸発物がほとんど留出されなくなるまで乾燥させた後に、フラスコを一旦油浴から外し、スプレーにて水 13.8 g を毎秒 0.3 g の流量で噴霧した。その後、系内に毎分 200 ml の流量で窒素を吹き込みながら 80℃ で 30 分間保持して、乾燥品を得た。該乾燥品を、目開き 850 μm の篩に通し、吸水性樹脂粒子 90.5 g を得た。得られた吸水性樹脂粒子は、顆粒状（微細凹凸状）粒子が凝集した形態であった。

[0079] 得られた吸水性樹脂粒子は、その全体に占める 250 μm 超 850 μm 以下の粒子の割合が 96 質量% であり、250 μm 以下の粒子の割合が 4 質量% であった。中位粒子径は 410 μm であった。

[0080] [実施例 2]

[0081] 共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を 117 g に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして 90.4 g の吸水性樹脂粒子を得た。得られた吸水性樹

脂粒子は、顆粒状（微細凹凸状）粒子が凝集した形態であった。得られた吸水性樹脂粒子は、その全体に占める $250\text{ }\mu\text{m}$ 超 $850\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が $94\text{ }\%$ であり、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が $6\text{ }\%$ であった。中位粒子径は $390\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0082] [実施例 3]

共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を 112 g に変更したこと、及び、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 $5\text{ }\%$ 水溶液の代わりにエチレングリコールジグリシジルエーテル $10\text{ }\%$ 水溶液を 4.97 g (2.85 mmol) を添加したこと以外は実施例 1 と同様にして、 90.5 g の吸水性樹脂粒子を得た。得られた吸水性樹脂粒子は、顆粒状（微細凹凸状）粒子が凝集した形態であった。得られた吸水性樹脂粒子は、その全体に占める $250\text{ }\mu\text{m}$ 超 $850\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が $91\text{ }\%$ であり、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が $9\text{ }\%$ であった。中位粒子径は $360\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0083] [実施例 4]

共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を 108 g に変更したこと以外は実施例 3 と同様にして、 90.4 g の吸水性樹脂粒子を得た。得られた吸水性樹脂粒子は、顆粒状（微細凹凸状）粒子が凝集した形態であった。得られた吸水性樹脂粒子は、その全体に占める $250\text{ }\mu\text{m}$ 超 $850\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が $91\text{ }\%$ であり、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が $9\text{ }\%$ であった。中位粒子径は $360\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0084] [比較例 1]

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び、攪拌機を備えた内径 110 mm 、 2 L 容の、4 箇所の側壁バッフル付き丸底円筒型セパラブルフラスコ（バッフル幅： 7 mm ）を準備した。攪拌機としては、翼径 50 mm の 4 枚傾斜パドル翼（フッ素樹脂にて表面処理したもの）を 2 段で有する攪拌翼を用いた。このフラスコに、石油系炭化水素分散媒として 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（ノニオン

LP-20R、HLB値8.6、日油株式会社製) 1.10gを加え、攪拌機の回転数を300rpmとして、50℃まで加熱した。加熱によって、ソルビタンモノラウレートをn-ヘプタンに溶解させた後、内温を40℃まで冷却した。

[0085] 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)を入れ、これを外部より氷冷しながら21質量%水酸化ナトリウム水溶液146.0gを滴下することによって、アクリル酸の中和を行なった。次に、得られたアクリル酸部分中和物水溶液に、ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム0.101g(0.374ミリmol)を加えて溶解し、モノマー水溶液を調製した。

[0086] 上記モノマー水溶液を上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。その後、攪拌機の回転数を700rpmとして、フラスコを70℃の水浴に浸漬して、60分間保持した。その後、中間架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの2質量%水溶液0.41g(0.047ミリmol)をフラスコに加えて、75℃で30分間保持した。

[0087] 粉末状無機凝集剤としての非晶質シリカ(エボニックデグサジャパン株式会社製、カープレックス#80)0.092gをn-ヘプタン100gに分散させた液を用意した。上記セパラブルフラスコにおいて、攪拌機の回転数を1000rpmとして、含水ゲル、n-ヘプタン及び界面活性剤を含む重合液に、上記液を添加して、10分間混合した。その後、125℃の油浴でフラスコ内の反応液を加熱し、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129gの水を系外へ抜き出した。その後、後架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの2質量%水溶液4.14g(0.48ミリmol)をフラスコに添加し、80℃で2時間保持した。

[0088] その後、系内に毎分200mlの流量で窒素を吹き込みながら水及びn-ヘプタンを蒸発させて乾燥することによって、乾燥品を得た。該乾燥品を、目開き850μmの篩に通し、吸水性樹脂粒子90.0gを得た。得られた吸水性樹脂粒子は、顆粒状(微細凹凸状)粒子が凝集した形態であった。

[0089] 得られた吸水性樹脂粒子は、その全体に占める $250\mu\text{m}$ 超 $850\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が92質量%であり、 $250\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が8質量%であった。中位粒子径は $350\mu\text{m}$ であった。

[0090] [比較例2]

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び、攪拌機を備えた内径110mm、2L容の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。攪拌機としては、翼径50mmの4枚傾斜パドル翼を2段で有する攪拌翼を用いた。このフラスコに、石油系炭化水素分散媒としてn-ヘプタン300gを入れ、界面活性剤としてのショ糖ステアリン酸エステル（リョートーシュガーエステルS-370、HLB値3、三菱化学フーズ株式会社製）0.74g、及び高分子系分散剤としての無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（ハイワックス1105A、三井化学株式会社製）0.74gを添加し、攪拌機の回転数を300rpmとして、80℃まで加熱した。加熱によって界面活性剤を溶解した後、50℃まで冷却した。

[0091] 500mL容の三角フラスコに80質量%のアクリル酸水溶液92g（1.02モル）を入れ、これを外部より冷却しながら、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液102.2gを滴下することによって、アクリル酸の中和を行った。中和後、増粘剤としてのヒドロキシエチルセルロース0.092g（HEC AW-15F、住友精化株式会社製）、過酸化剤としての過硫酸カリウム0.074g（0.274ミリモル）、内部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0.018g（0.106ミリモル）、及びイオン交換水43.8gを加えて溶解し、モノマー水溶液を調製した。

[0092] 上記モノマー水溶液を上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。その後、攪拌機の回転数を500rpmとして、フラスコを70℃の水浴に浸漬して、60分間保持することで第1段目の重合スラリー液を得た。

[0093] 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

、8 g (1.43 モル) を入れ、これを外部より冷却しながら、30 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 143.1 g を滴下することによってアクリル酸の中和を行った。中和後、過酸化剤としての過硫酸カリウム 0.104 g (0.382 ミリモル)、内部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 0.039 g (0.222 ミリモル) 及びイオン交換水 15.9 g をフラスコに加えて溶解し、第 2 段目のモノマー水溶液を調製した。

[0094] その後、攪拌機の回転数を 1000 rpm として、上記セパラブルフラスコ系内を 25℃ に冷却した後、第 2 段目のモノマー水溶液の全量を、第 1 段目の重合スラリー液に添加した。添加後、系内を窒素で十分に置換し、再度、フラスコを 70℃ の水浴に浸漬して 30 分間保持した。

[0095] その後、125℃ の油浴でフラスコ内の反応液を加熱し、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 273 g の水を系外へ抜き出した。その後、後架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの 2 質量% 水溶液 6.63 g (0.761 ミリモル) をフラスコに添加し、80℃ で 2 時間保持した。その後、系内に毎分 200 ml の流量で窒素を吹き込みながら水及び n-ヘプタンを蒸発させて乾燥することによって、乾燥品を得た。この乾燥品を目開き 850 μm の篩に通し、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂粒子 231.2 g を得た。

[0096] 得られた吸水性樹脂粒子は、その全体の割合に占める 150~850 μm の粒子の質量割合が 94 質量% であり、中位粒子径は 390 μm であった。

[0097] [比較例 3]

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び、攪拌機を備えた内径 110 mm、2 L 容の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。攪拌機としては、翼径 50 mm の 4 枚傾斜パドル翼を 2 段で有する攪拌翼を用いた。このフラスコに、石油系炭化水素分散媒として n-ヘプタン 300 g を入れ、界面活性剤としてのショ糖ステアリン酸エステル (リョートーシュガーエステル S-370、HLB 値 3、三菱化学フーズ株式会社製) 0.74 g、及び高分子系分散剤としての無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合

体（ハイワックス 1105A、三井化学株式会社製）0.74 g を添加し、攪拌機の回転数を 300 rpm として、80℃まで加熱した。加熱によって界面活性剤を溶解した後、50℃まで冷却した。

[0098] 500 mL 容の三角フラスコに 80 質量%のアクリル酸水溶液 92 g（1.02 モル）を入れ、これを外部より冷却しながら、21 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 146.0 g を滴下することによって、アクリル酸の中和を行った。中和後、増粘剤としてのヒドロキシルエチルセルロース 0.092 g（HEC AW-15F、住友精化株式会社製）、過酸化剤としての過硫酸カリウム 0.074 g（0.274 ミリモル）、及び内部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 0.0156 g（0.0895 ミリモル）を加えて溶解し、モノマー水溶液を調製した。

[0099] 上記モノマー水溶液を上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。その後、攪拌機の回転数を 500 rpm として、フラスコを 70℃の水浴に浸漬して 60 分間保持することで第 1 段目の重合スラリー液を得た。

[0100] 別の 500 mL 容の三角フラスコに 80 質量%のアクリル酸水溶液 128.8 g（1.43 モル）を入れ、これを外部より冷却しながら、27 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 159.0 g を滴下してアクリル酸の中和を行った。中和後、過酸化剤としての過硫酸カリウム 0.104 g（0.382 ミリモル）、及び内部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 0.0155 g（0.0890 ミリモル）を加えて溶解し、第 2 段目のモノマー水溶液を調製した。

[0101] その後、攪拌機の回転数を 1000 rpm とし、上記セパラブルフラスコ系内を 25℃に冷却し、第 2 段目のモノマー水溶液の全量を、第 1 段目の重合スラリー液に添加した。添加後、系内を窒素で十分に置換し、再度、フラスコを 70℃の水浴に浸漬して、30 分間保持した。

[0102] その後、125℃の油浴でフラスコ内の反応液を加熱し、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 273 g の水を系外へ抜

き出した。その後、後架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの2質量%水溶液6.62g(0.76ミリモル)をフラスコに添加し、80℃で2時間保持した。その後、n-ヘプタンを蒸発させて乾燥することによって、乾燥品を得た。この乾燥品に対して0.3質量%の非晶質シリカ(エボニックデグサジャパン株式会社製、カープレックス#80)を混合した。得られた混合物を目開き850 μ mの篩に通し、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂粒子231.4gを得た。

[0103] 得られた吸水性樹脂粒子は、その全体の割合に占める150~850 μ mの粒子の質量割合が97.1質量%であり、中位粒子径は360 μ mであった。

[0104] [比較例4]

2L容のセパブルフラスコに、195.36gの100%アクリル酸を加えた。当該セパブルフラスコ内を攪拌しながら135.13gのイオン交換水を加え、氷浴下で357.93gの30%水酸化ナトリウムを滴下した。その後、104.73gの100%アクリル酸を加えて、中和度65m.o.l.%のアクリル酸部分中和液を調製した。

[0105] 2L容のポリ瓶に、中和度65m.o.l.%の上記アクリル酸部分中和液780g、内部架橋剤溶液としての2%ポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキシドの平均繰返し単位:9)水溶液43.78g、及びイオン交換水180.7gを投入して混合し、モノマー水溶液を調製した。このモノマー水溶液をステンレス製バット中に流し、窒素を吹き込むことで溶液中の溶存酸素を0.1ppm以下とした。引き続き窒素雰囲気下にて、上記モノマー水溶液の温度を18℃に調整し、次いで、攪拌下で、5%過硫酸ナトリウム水溶液1.58g、5%2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩水溶液1.58g、0.5%L-アスコルビン酸水溶液1.50g及び0.35%過酸化水素水溶液1.70gをこの順に滴下した。過酸化水素水溶液を滴下後、攪拌を停止した。停止後、直ちに重合が開始し、9分後にモノマー水溶液の温度は86℃のピーク温度に達した。引き続き

、上記バットを80℃の湯浴に浸して10分間保持し、架橋重合体の含水ゲルを得た。

[0106] 続いて、得られた架橋重合体の含水ゲルを30℃まで冷却した。冷却後の架橋重合体の含水ゲルの含水率は63%であった。架橋重合体の含水ゲルを、1L容の双腕型ニーダーで粗砕した後、180℃で30分間乾燥して乾燥物を得た。その後、乾燥物を粉碎機（ロータビータミル）を用いてスクリーンの穴サイズ1mmで粉碎した。粉碎後に850μm以上の粉碎物と150μm未満の粉碎物を除去することで、中位粒径が380μmの吸水性樹脂粒子（その全体の割合に占める150μm以上850μm未満の粒子の質量割合が100質量%）を得た。

[0107] [吸水性樹脂粒子の評価試験]

上記実施例及び比較例にて得られた吸水性樹脂粒子について、下記に示す各種の試験に供して評価した。結果を表1に示す。

[0108] (1) 生理食塩水保水量

吸水性樹脂粒子2.00gを量り取った綿袋（メンブロード60番、横100mm×縦200mm）を500mL容のビーカー内に設置した。吸水性樹脂粒子の入った綿袋中に0.9質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）500gをママコができないように一度に注ぎ込み、綿袋の上部を輪ゴムで縛り、30分静置させることで吸水性樹脂粒子を膨潤させた。30分経過後の綿袋を、遠心力が167Gとなるよう設定した脱水機（株式会社コクサン製、品番：H-122）を用いて1分間脱水し、脱水後の膨潤ゲルを含んだ綿袋の質量 W_a （g）を測定した。吸水性樹脂粒子を添加せずに同様の操作を行い、綿袋の湿潤時の空質量 W_b （g）を測定し、以下の式から生理食塩水保水量を算出した。

$$\text{生理食塩水保水量 (g/g)} = [W_a - W_b] / 2.00$$

[0109] (2) 生理食塩水の吸水速度

生理食塩水の吸水速度は、25℃±1℃に調節した室内でボルテックス法により測定した。具体的には、100mL容ビーカー内に入れた生理食塩水

50 ± 0.1 g を恒温水槽にて 25 ± 0.2 °C の温度に調整した後、マグネチックスターラーバー（8 mm φ × 30 mm、リング無し）で 600 rpm に攪拌して渦を発生させた。吸水性樹脂粒子 2.0 ± 0.002 g を、上記生理食塩水中に一度に添加し、吸水性樹脂粒子の添加後から、渦が消失し液面が平坦になるまでの時間（秒）を測定し、当該時間を吸水性樹脂粒子の生理食塩水の吸水速度とした。

[0110] （３）粒度分布

吸水性樹脂粒子 50 g を粒度分布測定に用いた。

JIS 標準篩を上から、目開き 850 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 180 μm の篩、目開き 150 μm の篩、及び受け皿の順に組み合わせた。

[0111] 組み合わせた最上の篩に、吸水性樹脂粒子を入れ、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粒子の質量を全量に対する質量百分率として算出し粒度分布を求めた。この粒度分布に関して粒子径の大きい方から順に篩上を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粒子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。

[0112] 250 μm 超 850 μm 以下の粒子径を有する吸水性樹脂粒子の存在割合は、500 μm、425 μm、300 μm 及び 250 μm 目開きの篩上に残った吸水性樹脂粒子の割合の合計であり、同様に 250 μm 以下の粒子径を有する吸水性樹脂粒子の存在割合は、180 μm、150 μm 各目開きの篩上及び受け皿に残った吸水性樹脂粒子の割合を全て加算した数値である。

[0113] （４）吸水性樹脂粒子の反発率試験

図 1 は、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の反発率測定方法を示す概略図である。シャーレ 1（装置 1：内径 48 mm、高さ 15 mm）に 6.0 g のイオン交換水 3 を入れた。次に、底面に 100 メッシュの金網 11 が接着さ

れ、垂直高さ方向に1 mm間隔の目盛りが付されたアクリル製シリンダー10（内径25.4 mm、高さ35.6 mm、質量17.1 g）からなる装置2の内部に、0.20 gの吸水性樹脂粒子15を均一に散布し、シリンダー上部にアクリル製ピストン17（装置3：内径25.2 mm、質量5.6 g）を載置した。なお、シリンダー10の側壁13は、内部が目視で確認できるようになっている。装置2を装置1の上に載置すると同時に、ストップウォッチをスタートさせ（ $t = 0$ 分）、吸水性樹脂粒子15に吸水させた（図1（a））。すなわち吸水性樹脂粒子15は、イオン交換水3により、自重の30倍に膨潤させられる。

[0114] 1分後（ $t = 1$ 分）、自由膨潤高さ h_1 mm（装置2の底面から装置3の底面までの高さ（金網11の上面からピストン17の底面までの高さ。以下同様。））を読み取った（図1（b））。自由膨潤高さ h_1 を読み取ると同時に、金属製重り19（装置4：外径19.1 mm、質量59.8 g）を装置3の上に載置した。このとき吸水性樹脂粒子15にかかる圧力は、重り19とピストン17とを合わせて 1.3×10^3 Pa（0.19 Psi）となる。さらに1分後（ $t = 2$ 分）、荷重下高さ h_2 mm（装置2の底面から装置3の底面までの高さ）を読み取った（図1（c））。荷重下高さ h_2 を読み取ると同時に、装置4を取り外し、荷重を開放した。さらに1分後（ $t = 3$ 分）、荷重解放後の復元高さ h_3 mm（装置2の底面から装置3の底面までの高さ）を読み取った（図1（d））。得られた h_1 mm、 h_2 mm、 h_3 mmの数値を用いて、以下の式から反発率を算出した。

$$\text{反発率 (\%)} = (h_3 - h_2) / h_1 \times 100$$

[0115] 実施例1～4の吸水性樹脂粒子は、吸水開始から1分でシャーレ内のイオン交換水を全て吸収した。

[0116]

[表1]

	生理食塩水 吸水速度 (秒)	生理食塩水 保水量 (g/g)	自由膨潤 高さ h_1 (mm)	荷重下 高さ h_2 (mm)	復元高さ h_3 (mm)	反発率 (h_3-h_2)/ h_1 $\times 100(\%)$	h_2/h_1	h_3/h_2
実施例1	4	19	23.5	19.2	22.9	15.7	0.82	1.19
実施例2	4	28	17.6	14.4	16.3	10.8	0.82	1.13
実施例3	5	36	14.3	12.7	13.6	6.3	0.89	1.07
実施例4	4	31	14.3	11.5	12.9	9.7	0.80	1.13
比較例1	4	34	11.9	11.6	11.6	0.3	0.97	1.00
比較例2	43	31	15.0	14.4	15.0	3.9	0.96	1.04
比較例3	37	43	12.2	12.1	12.5	3.1	0.99	1.03
比較例4	70	40	12.0	12.3	12.6	2.3	1.03	1.02

[0117] [吸収性物品の評価]

(1) 吸収体及び吸収性物品の作製

実施例及び比較例で得られた吸水性樹脂粒子を用いて、吸収体及び吸収性物品を作製した。坪量 12 g/m^2 のスパンボンドーメルトブローンーメルトブローンースパンボンド (SMMS) 不織布 ($16 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) に吸水性樹脂粒子 0.52 g を均一散布した後、同サイズの SMMS 不織布で上部から挟みつけることにより、シート状の吸収体を作製した。さらに、吸収体の上面に、該吸収体と同じ大きさで、坪量 22 g/m^2 のポリエチレンーポリプロピレン製エアスルー型多孔質液体透過性シートを配置し、同じ大きさで同じ坪量のポリエチレン製液体不透過性シートを吸収体の下面に配置して、吸収体を挟みつけることにより、吸水性樹脂粒子の坪量が 65 g/m^2 である吸収性物品を得た。

[0118] (3) 吸収性物品の弾力性評価試験 (官能試験)

水平の実験台上に吸収性物品を載置した。液投入口の開度を流速 8 mL/秒 に調整した 100 mL 滴下漏斗を、吸収性物品の中心部から高さ 1.5 cm 上部に液投入口に位置するよう設置した後、滴下漏斗上部から 15 mL のイオン交換水を一度に投入した。投入から 1 分後に滴下漏斗を取り除き、パネリストが吸収性物品の上面を指で軽く数回押し、その際に感じられる弾力性 (押し戻される感覚) を下記基準にしたがって評価した。パネリストは 5

名（A～E）にて実施し、平均値を吸収性物品の弾力性とした。結果を表2に示す。

[0119] <弾力性の評価基準>

5点：弾力性が非常に高い。

4点：弾力性が比較的高い。

3点：弾力性が許容レベルである。

2点：弾力性が低い。

1点：弾力性が認められない。

[0120] [表2]

	吸収性物品の弾力性評価試験(点)					
	A	B	C	D	E	平均
実施例1	5	5	5	5	5	5.0
実施例2	4	3	4	4	3	3.6
実施例3	3	3	4	4	4	3.6
実施例4	3	3	3	3	3	3.0
比較例1	1	2	2	2	2	1.8
比較例2	2	3	2	2	2	2.2
比較例3	2	2	1	1	2	1.6
比較例4	2	2	2	2	3	2.2

符号の説明

[0121] 1…シャーレ、3…イオン交換水、10…シリンダー、11…金網、13…側壁、15…吸水性樹脂粒子、17…ピストン、19…重り。