

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂粒子の製造方法及び吸水性樹脂粒子

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂粒子の製造方法、吸水性樹脂粒子等に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂粒子は、紙おむつ、生理用品、簡易トイレ等の衛生材料；保水剤、土壌改良剤等の農園芸材料；止水剤、結露防止剤等の工業資材などの種々の分野で広く使用されている。吸水性樹脂粒子は、衛生材料の製造時において、吸水性樹脂粒子同士の衝突、機械との摩擦等により破損し、本来の吸水性能が失われてしまう可能性がある。このような問題に対し、吸水性樹脂粒子の内部気泡率を制御することで耐衝撃性等を向上させる技術が知られている（例えば、下記特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-098172号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者の知見によれば、吸水性樹脂粒子に関する従来技術においては、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させることが困難である。

[0005] 本発明の一側面は、互いに同内容の原料を使用する吸水性樹脂粒子の製造方法の対比において、荷重下における優れた吸水性能（同等以上の吸水性能）を達成しつつ耐衝撃性を向上させることが可能な吸水性樹脂粒子の製造方法を提供することを目的とする。本発明の他の一側面は、互いに同内容の原料を使用して得られた吸水性樹脂粒子の対比において、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させることが可能な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] 本発明者は、下記の知見を見出した。すなわち、荷重下における吸水性能を向上させる技術として、重合体粒子に表面架橋を施すことが考えられる。しかしながら、表面架橋を施すのみでは、荷重下における吸水性能が十分に向上しない場合があるだけでなく、吸水性樹脂粒子が破損しやすい（耐衝撃性が低い）場合がある。これに対し、重合体粒子に表面架橋を施した後に重合体粒子の表面においてモノマーを重合させる処理、又は、表面架橋されていない重合体粒子の表面においてモノマーを架橋剤の存在下で重合させる処理を行うことにより、互いに同内容の原料を使用する吸水性樹脂粒子の製造方法の対比において、これらの処理を行わない場合と比べて、荷重下における優れた吸水性能（荷重下吸水性能）を達成しつつ耐衝撃性を向上させることができる。
- [0007] 本発明の一側面に係る吸水性樹脂粒子の製造方法の第1実施形態は、表面架橋された重合体粒子の表面の少なくとも一部においてモノマーを重合させることにより重合体を得る重合工程を備える。
- [0008] 本発明の一側面に係る吸水性樹脂粒子の製造方法の第2実施形態は、表面架橋されていない重合体粒子の表面の少なくとも一部においてモノマーを架橋剤の存在下で重合させることにより重合体を得る重合工程を備える。
- [0009] これらの吸水性樹脂粒子の製造方法によれば、互いに同内容の原料を使用する吸水性樹脂粒子の製造方法の対比において、これらの重合工程を行わない場合と比べて、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させることが可能な吸水性樹脂粒子を得ることができる。
- [0010] 本発明の他の一側面に係る吸水性樹脂粒子は、表面架橋された重合体粒子と、当該重合体粒子の表面の少なくとも一部に配置された重合体と、を備える。
- [0011] このような吸水性樹脂粒子によれば、互いに同内容の原料を使用して得られた吸水性樹脂粒子の対比において、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させることができる。

発明の効果

- [0012] 本発明の一側面によれば、互いに同内容の原料を使用する吸水性樹脂粒子の製造方法の対比において、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させることが可能な吸水性樹脂粒子の製造方法を提供することができる。本発明の他の一側面によれば、互いに同内容の原料を使用して得られた吸水性樹脂粒子の対比において、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させることが可能な吸水性樹脂粒子を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]吸水性樹脂粒子の荷重下吸水量の測定装置を示す概略図である。

発明を実施するための形態

- [0014] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。
- [0015] 本明細書において、「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。「(ポリ)」とは、「ポリ」の接頭語がある場合及びない場合の双方を意味するものとする。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。室温とは、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ を意味するものとする。本明細書に例示する材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。
- [0016] 第1実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、表面架橋された重合体粒子の表面の少なくとも一部においてモノマーを重合させることにより重合

体を得る重合工程を備える。第2実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、表面架橋されていない重合体粒子の表面の少なくとも一部においてモノマーを架橋剤の存在下で重合させることにより重合体を得る重合工程を備える。重合工程では、モノマーの重合体として、重合体粒子の表面の少なくとも一部に配置された重合体を得ることができる。

[0017] 本実施形態（第1実施形態及び第2実施形態を包含する）に係る吸水性樹脂粒子の製造方法によれば、重合体粒子に表面架橋を施した後に重合体粒子の表面においてモノマーを重合させる処理、又は、表面架橋されていない重合体粒子の表面においてモノマーを架橋剤の存在下で重合させる処理を行うことにより、互いに同内容（同種、同量等）の原料を使用する吸水性樹脂粒子の製造方法の対比において、これらの処理を行わない場合と比べて、荷重下（加圧下）における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させることが可能な吸水性樹脂粒子を得ることができる。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法によれば、モノマーの重合及び架橋剤の使用の順序を調整することにより、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させることができる。

[0018] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、表面架橋された重合体粒子と、当該重合体粒子の表面の少なくとも一部に配置された重合体と、を備える。このような吸水性樹脂粒子は、第1実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法により得ることができる。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子によれば、互いに同内容の原料を使用して得られた吸水性樹脂粒子の対比において、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させることができる。

[0019] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子及びその製造方法によれば、耐衝撃性が向上することにより、吸水性樹脂粒子に圧力を印加した際に小粒子径の粒子が生じることを抑制できる。

[0020] 本発明者は、下記の機序を一因として、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性が向上すると推測している。すなわち、重合体粒子に表面架橋を施すと、その表面における架橋密度が高まることによって硬い層が

最外層として得られる。この場合、荷重下における優れた吸水性能が得られたとしても、粒子同士の衝突によって硬い最外層が破損しやすい（耐衝撃性が低い）。

一方、第1実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法によれば、重合体粒子に表面架橋を施した後に重合体粒子の表面においてモノマーを重合させることにより、重合体粒子が表面架橋された状態を維持しつつ、表面架橋が施されて得られる硬い層が最外層として露出することを抑制できる。これにより、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させることができる。

また、第2実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法によれば、表面架橋されていない重合体粒子の表面においてモノマーを架橋剤の存在下で重合させることにより、最外層の架橋密度が過剰に高くなることを抑制しつつ最外層の架橋が促進するため、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させることができる。

但し、効果が発現する機序はこれらの内容に限定されない。

[0021] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の中位粒子径は、下記の範囲であってよい。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は、 $100\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以上、 $200\mu\text{m}$ 以上、 $250\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 以上、 $350\mu\text{m}$ 以上、 $360\mu\text{m}$ 以上、 $370\mu\text{m}$ 以上、 $380\mu\text{m}$ 以上、 $400\mu\text{m}$ 以上、 $420\mu\text{m}$ 以上、又は、 $450\mu\text{m}$ 以上であってよい。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は、 $800\mu\text{m}$ 以下、 $700\mu\text{m}$ 以下、 $600\mu\text{m}$ 以下、 $500\mu\text{m}$ 以下、 $450\mu\text{m}$ 以下、 $420\mu\text{m}$ 以下、 $400\mu\text{m}$ 以下、 $380\mu\text{m}$ 以下、 $370\mu\text{m}$ 以下、又は、 $360\mu\text{m}$ 以下であってよい。これらの観点から、吸水性樹脂粒子の中位粒子径は、 $100\sim 800\mu\text{m}$ であってよい。

[0022] 第1実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法の重合工程では、表面架橋された重合体粒子の表面の少なくとも一部においてモノマーを重合させる。「表面架橋された重合体粒子」とは、粒子内部に対して表面の架橋密度が高い重合体粒子である。

- [0023] 第1実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法の重合工程では、重合体粒子の表面にモノマーを接触させる。重合工程では、重合体粒子を含有する液にモノマーを添加してよく、重合体粒子を含有する液と、モノマーを含有する液とを混合してよい。重合工程では、架橋剤が存在しない状態でモノマーを重合させる。モノマーを含有する液は、架橋剤を含有しない。なお、「架橋剤が存在しない状態」とは、重合工程において架橋剤を添加しないことと同義である。重合体粒子の形成に内部架橋剤を使用すると、重合工程中において、重合体粒子中に残存した極微量の内部架橋剤が重合体粒子の外側に漏出する可能性があるが、このような場合でも重合工程において架橋剤を新たに添加しないのであれば「架橋剤が存在しない状態」に含まれる。
- [0024] 第2実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法の重合工程では、表面架橋されていない重合体粒子の表面の少なくとも一部においてモノマーを架橋剤の存在下で重合させる。「表面架橋されていない重合体粒子」とは、粒子内部の架橋密度と表面の架橋密度とが略同等である重合体粒子である。
- [0025] 第2実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法の重合工程では、重合体粒子の表面にモノマー及び架橋剤を接触させる。重合体粒子を含有する液にモノマー及び架橋剤を添加してよく、重合体粒子を含有する液と、モノマー及び架橋剤を含有する液とを混合してよく、重合体粒子を含有する液と、モノマーを含有する液と、架橋剤を含有する液とを混合してよい。
- [0026] 重合体粒子の形状は、特に限定されず、例えば、略球状、不定形状、顆粒状等であってよく、これらの形状を有する一次粒子が凝集した形状であってよい。不定形状の重合体粒子は、例えば、重合体の塊体を破砕機で破砕することで得られる。
- [0027] 重合体粒子は、吸水性を有してよい。重合体粒子における25℃のイオン交換水の吸水量（常圧下の吸水量）は、例えば10g/g以上であってよい。
- [0028] 重合体粒子は、ゲル安定剤、金属キレート剤、流動性向上剤（滑剤）等を含んでいてもよい。これらの成分は、重合体粒子の内部、重合体粒子の表面

上、又は、それらの両方に配置され得る。

- [0029] 重合工程で得られる重合体は、水溶性であってよく、水溶性でなくてもよい（難水溶性であってよい）。重合体が水溶性である場合、重合体の溶解度は、例えば、25℃のイオン交換水100gに対して1g以上（例えば1～150g）であってよい。重合体が難水溶性である場合、重合体の溶解度は、例えば、25℃のイオン交換水100gに対して1g未満であってよい。
- [0030] 重合工程で得られる重合体は、重合体粒子（被コーティング体）の表面の少なくとも一部を被覆する被覆部を構成してよい。被覆部は、重合体粒子の表面の少なくとも一部を被覆すればよく、重合体粒子の表面の一部又は全部を被覆している。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子において被覆部の架橋密度は、重合体粒子の表面の架橋密度より低くてよい。
- [0031] 重合工程における反応温度は、例えば15～200℃であってよい。重合工程における重合反応は、連鎖重合反応、逐次重合反応等であってよい。重合工程で得られる重合体の構成材料としては、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリアルキレンオキシド、ポリアルキレングリコール等の連鎖重合反応物；ポリウレタン（ウレタン樹脂）、フェノール樹脂（例えば、フェノール化合物とアルデヒドとの縮合物）、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート等の逐次重合反応物などが挙げられる。重合体は、架橋重合体であってよい。
- [0032] 重合工程で得られる重合体は、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させやすい観点から、エチレン性不飽和単量体に由来する構造単位を有する重合体（エチレン性不飽和単量体を単量体単位として有する重合体）を含むことが好ましい。重合工程で得られる重合体は、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させやすい観点から、ポリウレタンを含むことが好ましい。
- [0033] エチレン性不飽和単量体としては、（メタ）アクリル酸及びその塩、（メタ）アクリル酸エステル（（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸

エチル、（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸 2-（ジエチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸 2-（ジエチルアミノ）プロピル等）、（メタ）アクリルアミド系単量体（（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、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、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等）、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。エチレン性不飽和単量体は、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させやすい観点から、（メタ）ア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一種を含むことが好ましい。エチレン性不飽和単量体は、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させやすい観点から、（メタ）アクリルアミド系単量体を含むことが好ましい。

[0034] 重合工程において、複数の物質を互いに反応させて重合体を得る場合、複数の物質の組み合わせとしては、ポリオール及びポリイソシアネート；アルデヒド及びフェノール化合物；ポリオール及び多価カルボン酸；多価アミン及び多価カルボン酸；フェノール化合物及び炭酸エステル；フェノール化合物及び炭酸クロリド等が挙げられる。

[0035] ポリオールは、2 以上の水酸基を有する化合物であればよく、ジオール、トリオール等を用いることができる。ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリシロキサンポリオール、ポリイソプレンポリオール、ポリオレフィンポリオール等が挙げられる。

[0036] ポリイソシアネートは、2 以上のイソシアネート基を有する化合物であればよく、ジイソシアネート、トリイソシアネート等を用いることができる。ポリイソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジメチルジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート（例えばトリレン-2，4-ジイソシアネート）、キシリレンジイソシアネート、p

ーフェニレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート；ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート等の脂環式イソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネートなどが挙げられる。

[0037] アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等の脂肪族アルデヒド；ベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒドなどが挙げられる。

[0038] フェノール化合物としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ナフトール、ヒドロキノン等が挙げられる。

[0039] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法の重合工程におけるモノマーの量は、優れた耐衝撃性を得やすい観点、並びに、互いに同内容の原料を使用する吸水性樹脂粒子の製造方法の対比において荷重下における吸水量及び／又は耐衝撃性を向上させやすい観点から、後述の粒子作製工程において重合体粒子を得るために用いられるモノマー100モル（多段階の重合の場合、各段階のモノマーの合計量）に対して下記の範囲が好ましい。モノマーの量は、0.01モル以上、0.05モル以上、0.1モル以上、0.5モル以上、1モル以上、2モル以上、5モル以上、10モル以上、11モル以上、12モル以上、13モル以上、14モル以上、15モル以上、20モル以上、25モル以上、30モル以上、40モル以上、又は、50モル以上が好ましい。モノマーの量は、100モル以下、100モル未満、80モル以下、60モル以下、50モル以下、40モル以下、30モル以下、25モル以下、20モル以下、15モル以下、14モル以下、13モル以下、12モル以下、11モル以下、10モル以下、5モル以下、2モル以下、1モル以下、0.5モル以下、又は、0.1モル以下が好ましい。これらの観点から、モノマーの量は、0.01～100モルが好ましい。

[0040] 第2実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法の重合工程における架橋剤としては、（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、（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などが挙げられる。

[0041] 第2実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法の重合工程における架橋剤の量は、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させやすい観点から、重合工程におけるモノマー100モルに対して下記の範囲が好ましい。架橋剤の量は、0.001モル以上が好ましく、0.003モル以上がより好ましく、0.005モル以上が更に好ましく、0.008モル以上が特に好ましく、0.01モル以上が極めて好ましく、0.02モル以上が非常に好ましい。架橋剤の量は、1モル以下が好ましく、0.5モル以下がより好ましく、0.1モル以下が更に好ましく、0.05モル以下が特に好ましく、0.03モル以下が極めて好ましい。これらの観点から、架橋剤の量は、0.001～1モルが好ましい。

[0042] 第2実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、重合工程の前に、重合体粒子を表面架橋する表面架橋工程を備えていない。第1実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、重合工程の前に、重合体粒子を表面架橋する表面架橋工程を備えてよい。表面架橋工程では、重合体粒子と表面架橋剤とを混合することにより重合体粒子を表面架橋する。表面架橋工程では、モノマーの重合を伴わなくてよい。

[0043] 表面架橋剤としては、（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、（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などが挙げられる。

[0044] 表面架橋工程における表面架橋剤の量は、荷重下における優れた吸水性能を達成しつつ耐衝撃性を向上させやすい観点から、重合体粒子を得るために用いられるモノマー100モル（多段階の重合の場合、各段階のモノマーの合計量）に対して下記の範囲が好ましい。表面架橋剤の量は、0.0005

モル以上が好ましく、0.001モル以上がより好ましく、0.002モル以上が更に好ましい。表面架橋剤の量は、0.5モル以下が好ましく、0.1モル以下がより好ましく、0.05モル以下が更に好ましい。

[0045] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、表面架橋工程及び重合工程の前に、モノマーを重合して重合体粒子を得る粒子作製工程を備えてよい。粒子作製工程では、モノマーを一回又は複数回重合させることができる。

[0046] 重合体粒子は、例えば、エチレン性不飽和単量体を含むモノマーを重合させて得ることができる。すなわち、重合体粒子は、エチレン性不飽和単量体由来する構造単位を有する（エチレン性不飽和単量体を単量体単位として有する）ことができる。エチレン性不飽和単量体の重合方法としては、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。

[0047] エチレン性不飽和単量体は、水溶性エチレン性不飽和単量体（例えば、25℃のイオン交換水100gに対する溶解度が1g以上のエチレン性不飽和単量体）であってよい。エチレン性不飽和単量体としては、（メタ）アクリル酸及びその塩、（メタ）アクリル酸エステル（（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-（ジエチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ジエチルアミノ）プロピル等）、（メタ）アクリルアミド系単量体（（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、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、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等）、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。エチレン性不飽和単量体は、粒子の凝集を抑制しつつ吸水性樹脂粒子を得やすい観点から、（メタ）ア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一種を含んでよい。重合体粒子は、粒子の凝集を抑制しつつ吸水性樹脂粒子を得やすい観点から、（メタ）ア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一種由来する構造単位を有することが好ましい。

- [0048] エチレン性不飽和単量体が酸性基を有する場合、酸性基を中和してから重合反応に用いてもよい。エチレン性不飽和単量体における中和度は、エチレン性不飽和単量体中の酸性基の10～100モル%、50～90モル%、又は、60～80モル%であってよい。
- [0049] 重合体粒子を得るためのモノマーとしては、上述のエチレン性不飽和単量体以外のモノマーが使用されてもよい。このようなモノマーは、例えば、上述の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。エチレン性不飽和単量体の使用量は、モノマー全量（重合体粒子を得るためのモノマー全量。例えば、架橋重合体の構造単位を与えるモノマーの全量。以下同様）に対して70～100モル%であることが好ましい。中でも、（メタ）アクリル酸及びその塩の割合がモノマー全量に対して70～100モル%であることがより好ましい。「（メタ）アクリル酸及びその塩の割合」は、（メタ）アクリル酸及びその塩の合計量の割合を意味する。
- [0050] 重合体粒子を得るために内部架橋剤を用いてよい。モノマーの重合の際に内部架橋剤を用いる場合、重合体粒子の略全体において架橋密度を略均一に高めやすい。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、（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；ジビニル系化合物；ジアルコール系化合物；ジアクリレート系化合物などが挙げられる。
- [0051] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、重合工程の後に、篩により吸水性樹脂粒子を分級する工程を備えてよい。これにより、粒度分布を調整することができる。
- [0052] 本実施形態によれば、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子を用いた吸液方法を提供することができる。本実施形態に係る吸液方法は、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子に吸液対象の液を接触させる工程を備える。

実施例

[0053] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明の内容を更に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0054] (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（翼径 5 cm の 4 枚傾斜パドル翼を 2 段有する攪拌翼）を備えた内径 11 cm、容積 2 L の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。このセパラブルフラスコに、*n*-ヘプタン（炭化水素分散媒）293 g、及び、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（高分子系分散剤、三井化学株式会社、ハイワックス 1105 A）0.736 g を添加することにより混合物を得た。この混合物を回転数 300 rpm で攪拌しつつ 80℃ まで加温することにより分散剤を溶解させた後、混合物を 55℃ まで冷却した。

[0055] 次に、容積 500 mL の三角フラスコに 80.5 質量%のアクリル酸水溶液 92.0 g（アクリル酸：1.03 モル）を入れた。続いて、外部より冷却しつつ、30 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 102.2 g を滴下することにより 75 モル%のアクリル酸を中和した。その後、ヒドロキシエチルセルロース（増粘剤、住友精化株式会社、HEC AW-15F）0.092 g、過硫酸カリウム（水溶性ラジカル重合開始剤）0.0736 g（0.272 ミリモル）、エチレングリコールジグリシジルエーテル（内部架橋剤）0.0101 g（0.0581 ミリモル）、及び、イオン交換水 32.85 g を加えた後に溶解させることにより第 1 段目のモノマー水溶液を調製した。

[0056] そして、上述の第 1 段目のモノマー水溶液を上述のセパラブルフラスコに添加した後、10 分間攪拌した。その後、*n*-ヘプタン 6.62 g にショ糖ステアリン酸エステル（界面活性剤、三菱化学フーズ株式会社製、リョートーシュガーエステル S-370、HLB：3）0.736 g を加熱溶解することにより得られた界面活性剤溶液 7.356 g をセパラブルフラスコに添加することにより反応液を得た。そして、回転数 550 rpm で反応液を攪拌しながら系内を窒素で十分に置換した。その後、セパラブルフラスコを 7

0℃の水浴に浸漬して反応液を昇温し、第1段目の重合を10分間行うことにより第1段目の反応混合物を得た。

[0057] 次に、容量500mLの別の三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液128.8g（アクリル酸：1.44モル）を入れた。続いて、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液143.1gを滴下することにより75モル%のアクリル酸を中和した。その後、過硫酸カリウム0.1030g（0.3812ミリモル）、エチレングリコールジグリシジルエーテル（内部架橋剤）0.0116g（0.0655ミリモル）、及び、イオン交換水0.63gを加えた後に溶解させることにより第2段目のモノマー水溶液を調製した。

[0058] そして、上述の第1段目の反応混合物を回転数1000rpmで攪拌しつつ25℃に冷却した後、上述の第2段目のモノマー水溶液の全量を第1段目の反応混合物に添加することにより反応液を得た。そして、反応液を攪拌しながら系内を窒素で十分に置換した。その後、セパラブルフラスコを70℃の水浴に浸漬して反応液を昇温し、第2段目の重合を5分間行うことにより第2段目の反応混合物（表面架橋前の重合体粒子）を得た。

[0059] 第2段目の重合後、125℃の油浴で第2段目の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267gの水を系外へ抜き出した。続いて、表面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0.0884g（0.5075ミリモル）を加えた後、83℃で2時間保持することで表面架橋後の重合体粒子の分散液を得た。

[0060] 次に、容量500mLの別の三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液111.4g（アクリル酸：1.25モル）を入れた。続いて、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液125.8gを滴下することにより75モル%のアクリル酸を中和した。その後、過硫酸カリウム0.0891g（0.3296ミリモル）及びイオン交換水0.84gを加えた後に過硫酸カリウムを溶解させることにより第3段目のモノマー水溶液を調製した。

[0061] そして、上述の表面架橋後の重合体粒子の分散液を 83℃で 2 時間保持した後、50℃に放冷した。続いて、上述の第 3 段目のモノマー水溶液の全量を表面架橋後の重合体粒子の分散液に添加することにより反応液を得た。そして、反応液を攪拌しながら系内を窒素で十分に置換した後、45℃で 30 分保持した。さらに、セパラブルフラスコを 75℃の水浴に浸漬して昇温し、第 3 段目の重合を 15 分間行うことにより第 3 段目の反応混合物を得た。

[0062] 第 3 段目の重合後、125℃の油浴で第 3 段目の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フラスコ内の温度が 90℃になるまで水を系外へ抜き出した後、*n*-ヘプタンを蒸発させて乾燥することにより重合物を得た。この重合物を目開き 850 μm の篩を通過させることにより、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂粒子 28.62 g を得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は 436 μm であった。

[0063] (比較例 1)

比較例 1 では、第 3 段目の重合前に表面架橋を行うことなく、第 2 段目の反応混合物（表面架橋前の重合体粒子）を得た後に第 3 段目の重合及び表面架橋を順に実施したこと以外は実施例 1 と同様に吸水性樹脂粒子を作製した。

まず、第 2 段目の重合まで実施例 1 と同様に行った。

第 2 段目の重合後、125℃の油浴で第 2 段目の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 245 g の水を系外へ抜き出した。

次に、容量 500 mL の三角フラスコに 80.5 質量%のアクリル酸水溶液 111.4 g（アクリル酸：1.25 モル）を入れた。続いて、外部より冷却しつつ、30 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 125.8 g を滴下することにより 75 モル%のアクリル酸を中和した。その後、過硫酸カリウム 0.0891 g（0.3296 ミリモル）及びイオン交換水 0.84 g を加えた後に過硫酸カリウムを溶解させることにより第 3 段目のモノマー水溶液を調製した。

そして、上述の第2段目の反応混合物（水の抜き出し後の反応混合物）を83℃で2時間保持した後、50℃に放冷した。続いて、上述の第3段目のモノマー水溶液の全量を第2段目の反応混合物に添加することにより反応液を得た。そして、反応液を攪拌しながら系内を窒素で十分に置換した後、45℃で30分保持した。さらに、セパラブルフラスコを75℃の水浴に浸漬して昇温し、第3段目の重合を15分間行うことにより第3段目の反応混合物を得た。

第3段目の重合後、125℃の油浴で第3段目の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204gの水を系外へ抜き出した。

その後、表面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0.0884g（0.5075ミリモル）を加えた後、83℃で2時間保持した。

そして、125℃の油浴で昇温してn-ヘプタンを蒸発させて乾燥することにより重合物を得た。この重合物を目開き850μmの篩を通過させることにより、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂粒子283.36gを得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は448μmであった。

[0064]（実施例2）

実施例2では、第2段目の重合後に抜き出す水の量を267gから241gに変更したこと、及び、第3段目のモノマー水溶液の内容を変更したこと以外は実施例1と同様に吸水性樹脂粒子（球状粒子が凝集した形態）217.07gを得た。第3段目のモノマー水溶液は、容量500mLの三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液44.6g（アクリル酸：0.50モル）を入れた後、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液50.3gを滴下することにより75モル%のアクリル酸を中和し、さらに、過硫酸カリウム0.0357g（0.1319ミリモル）及びイオン交換水0.5gを加えた後に過硫酸カリウムを溶解させることにより調製した。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は370μmであった。

[0065] (比較例 2)

比較例 2 では、第 2 段目の重合後に抜き出す水の量を 245 g から 241 g に変更したこと、第 3 段目のモノマー水溶液の内容を変更したこと、及び、第 3 段目の重合後に抜き出す水の量を 204 g から 42 g に変更したこと以外は比較例 1 と同様に吸水性樹脂粒子 216.32 g を得た。第 3 段目のモノマー水溶液は、容量 500 mL の三角フラスコに 80.5 質量%のアクリル酸水溶液 44.6 g (アクリル酸：0.50 モル) を入れた後、外部より冷却しつつ、30 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 50.3 g を滴下することにより 75 モル%のアクリル酸を中和し、さらに、過硫酸カリウム 0.0357 g (0.1319 ミリモル) 及びイオン交換水 0.5 g を加えた後に過硫酸カリウムを溶解させることにより調製した。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は 386 μm であった。

[0066] (実施例 3)

実施例 3 では、第 3 段目のモノマー水溶液の内容を変更したこと、及び、第 3 段目のモノマー溶液と架橋剤とを同時に添加したこと以外は実施例 1 と同様に吸水性樹脂粒子 (球状粒子が凝集した形態) 209.29 g を得た。

まず、第 2 段目の重合まで実施例 1 と同様に行った。

次に、容量 500 mL の三角フラスコに 80.5 質量%のアクリル酸水溶液 33.4 g (アクリル酸：0.37 モル) を入れた。続いて、外部より冷却しつつ、30 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 37.7 g を滴下することにより 75 モル%のアクリル酸を中和した。その後、過硫酸カリウム 0.0267 g (0.0989 ミリモル) 及びイオン交換水 0.38 g を加えた後に過硫酸カリウムを溶解させることにより第 3 段目のモノマー水溶液を調製した。

そして、125℃の油浴で第 2 段目の反応混合物 (架橋前の重合体粒子) 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 267 g の水を系外へ抜き出した。続いて、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 0.0884 g (0.5075 ミリモル) を加

えると共に上述の第3段目のモノマー水溶液を加えた後、83℃で2時間保持することで架橋後の重合体粒子の分散液を得た。

その後、125℃の油浴で架橋後の重合体粒子の分散液を昇温し、*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フラスコ内の温度が90℃になるまで水を系外へ抜き出した後、*n*-ヘプタンを蒸発させて乾燥することにより重合物を得た。この重合物を目開き850μmの篩を通過させることにより、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂粒子209.29gを得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は372μmであった。

[0067] (比較例3)

比較例3では、第2段目の重合後に抜き出す水の量を245gから241gに変更したこと、第3段目のモノマー水溶液の内容を変更したこと、及び、第3段目の重合後に抜き出す水の量を204gから32gに変更したこと以外は比較例1と同様に吸水性樹脂粒子210.70gを得た。第3段目のモノマー水溶液は、容量500mLの三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液33.4g（アクリル酸：0.37モル）を入れた後、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液37.7gを滴下することにより75モル%のアクリル酸を中和し、さらに、過硫酸カリウム0.0267g（0.0989ミリモル）及びイオン交換水0.38gを加えた後に過硫酸カリウムを溶解させることにより調製した。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は378μmであった。

[0068] (実施例4)

実施例4では、第3段目のモノマー水溶液の内容を変更したこと以外は実施例1と同様に吸水性樹脂粒子（球状粒子が凝集した形態）201.46gを得た。第3段目のモノマー水溶液は、容量500mLの三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液22.3g（アクリル酸：0.25モル）を入れた後、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液25.1gを滴下することにより75モル%のアクリル酸を中和し、さらに、過硫酸カリウム0.0178g（0.0658ミリモル）及びイオン交換水

0.30 gを加えた後に過硫酸カリウムを溶解させることにより調製した。
吸水性樹脂粒子の中位粒子径は387 μm であった。

[0069] (比較例4)

比較例4では、第3段目のモノマー水溶液の内容を変更したこと、及び、第3段目の重合後に抜き出す水の量を204 gから22 gに変更したこと以外は比較例1と同様に吸水性樹脂粒子200.02 gを得た。第3段目のモノマー水溶液は、容量500 mLの三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液22.3 g (アクリル酸:0.25モル)を入れた後、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液25.1 gを滴下することにより75モル%のアクリル酸を中和し、さらに、過硫酸カリウム0.0178 g (0.0658ミリモル)及びイオン交換水0.30 gを加えた後に過硫酸カリウムを溶解させることにより調製した。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は381 μm であった。

[0070] (実施例5)

実施例5では、第2段目の重合後に抜き出す水の量を267 gから245 gに変更したこと、及び、第3段目のモノマー水溶液の内容を変更したこと以外は実施例1と同様に吸水性樹脂粒子(球状粒子が凝集した形態)173.68 gを得た。第3段目のモノマー水溶液は、容量500 mLの三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液0.2 g (アクリル酸:0.002モル)を入れた後、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液0.3 gを滴下することにより75モル%のアクリル酸を中和し、さらに、過硫酸カリウム0.000178 g (0.00066ミリモル)及びイオン交換水0.84 gを加えた後に過硫酸カリウムを溶解させることにより調製した。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は356 μm であった。

[0071] (比較例5)

比較例5では、第3段目のモノマー水溶液の内容を変更したこと、及び、第3段目の重合後に抜き出す水の量を204 gから0.2 gに変更したこと以外は比較例1と同様に吸水性樹脂粒子172.62 gを得た。第3段目の

モノマー水溶液は、容量500 mLの三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液0.2 g（アクリル酸：0.002モル）を入れた後、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液0.3 gを滴下することにより75モル%のアクリル酸を中和し、さらに、過硫酸カリウム0.00178 g（0.00066ミリモル）及びイオン交換水0.84 gを加えた後に過硫酸カリウムを溶解させることにより調製した。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は366 μm であった。

[0072]（実施例6）

実施例6では、第3段目のモノマー水溶液の内容を変更したこと以外は実施例3と同様に吸水性樹脂粒子（球状粒子が凝集した形態）193.20 gを得た。第3段目のモノマー水溶液は、アクリルアミド22.1 g（0.31モル）、過硫酸カリウム0.0177 g（0.0655ミリモル）、エチレングリコールジグリシジルエーテル（架橋剤）0.0884 g（0.5075ミリモル）及びイオン交換水22.80 gを混合して得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は385 μm であった。

[0073]（比較例6）

比較例6では、第2段目の重合後に抜き出す水の量を245 gから237 gに変更したこと、第3段目のモノマー水溶液の内容を変更したこと、及び、第3段目の重合後に抜き出す水の量を204 gから21 gに変更したこと以外は比較例1と同様に吸水性樹脂粒子（球状粒子が凝集した形態）198.28 gを得た。第3段目のモノマー水溶液は、アクリルアミド22.1 g（0.31モル）、過硫酸カリウム0.0177 g（0.0655ミリモル）及びイオン交換水27.22 gを混合して得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は413 μm であった。

[0074]（実施例7）

実施例7では、第2段目の重合後に抜き出す水の量を267 gから269 gに変更したこと、及び、第3段目のモノマー水溶液の内容を変更したこと以外は実施例1と同様に吸水性樹脂粒子（球状粒子が凝集した形態）227

． 32 g を得た。

まず、第2段目の重合まで実施例1と同様に行った。

第2段目の重合後、125℃の油浴で第2段目の反応混合物（表面架橋前の重合体粒子）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269 gの水を系外へ抜き出した。続いて、表面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0.0884 g（0.5075ミリモル）を加えた後、83℃で2時間保持することで表面架橋後の重合体粒子の分散液を得た。

次に、第3段目のモノマー溶液として、ポリエーテルポリオール（第一工業製薬株式会社、DKポリオール3817）4.4 gと蒸留水83.6 gとを混合して88 gの混合液A（ポリオール水溶液）を調製し、T o l y l e n e - 2 , 4 - d i i s o c y a n a t e 3.12 gとアセトン28.02 gとを混合して31.14 gの混合液B（イソシアネートアセトン溶液）を調製した。

そして、上述の表面架橋後の重合体粒子の分散液を83℃で2時間保持した。その後、上述の混合液Aを表面架橋後の重合体粒子の分散液に添加した後、80℃で30分間攪拌した。続いて、上述の混合液Bを添加した後、80℃で60分間攪拌し、重合体粒子の表面で逐次重合反応（第3段目の重合）を進行させてポリウレタンを重合させることにより第3段目の反応混合物を得た。

第3段目の重合後、125℃の油浴で第3段目の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*-ヘプタンを蒸発させながらフラスコ内の温度が90℃になるまで水及びアセトンを系外へ抜き出した後、*n*-ヘプタンを蒸発させて乾燥することにより重合物を得た。この重合物を目開き850 μmの篩を通過させることにより、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂粒子227.32 gを得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は373 μmであった。

[0075]（比較例7）

比較例 7 では、第 3 段目の重合前に表面架橋を行うことなく、第 2 段目の反応混合物（表面架橋前の重合体粒子）を得た後に第 3 段目の重合及び表面架橋を順に実施したこと以外は実施例 7 と同様に吸水性樹脂粒子を作製した。

まず、第 2 段目の重合まで実施例 1 と同様に行った。

第 2 段目の重合後、125℃の油浴で第 2 段目の反応混合物（表面架橋前の重合体粒子）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245 gの水を系外へ抜き出した。

次に、第 3 段目のモノマー溶液として、ポリエーテルポリオール（第一工業製薬株式会社、DKポリオール3817）4.4 gと蒸留水83.6 gとを混合して88 gの混合液A（ポリオール水溶液）を調製し、T o l y l e n e-2, 4-diisocyanate 3.12 gとアセトン28.02 gとを混合して31.14 gの混合液B（イソシアネートアセトン溶液）を調製した。

その後、上述の混合液Aを第 2 段目の反応混合物（水の抜き出し後の反応混合物）に添加した後、80℃で30分間攪拌した。続いて、上述の混合液Bを添加した後、80℃で60分間攪拌し、重合体粒子の表面で逐次重合反応（第 3 段目の重合）を進行させてポリウレタンを重合させることにより第 3 段目の反応混合物を得た。

第 3 段目の重合後、125℃の油浴で第 3 段目の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47 gの水及びアセトンを系外へ抜き出した。

その後、表面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0.0884 g（0.5075ミリモル）を加えた後、83℃で2時間保持した。

そして、125℃の油浴で昇温してn-ヘプタンを蒸発させて乾燥することにより重合物を得た。この重合物を目開き850 μmの篩を通過させることにより、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂粒子230.16 gを得た。

。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は450 μm であった。

[0076] (実施例8)

実施例8では、水溶液重合法によって重合体粒子を作製した後、吸水性樹脂粒子を作製した。

[0077] 還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び、攪拌機（翼径5 cmの4枚傾斜パドル翼を2段有する攪拌翼）を備えた内径11 cm、容量2 Lの丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。このセパラブルフラスコに509.71 g（7.07 mol）の100%アクリル酸を入れた。このアクリル酸を攪拌しながら、セパラブルフラスコ内にイオン交換水436.47 gを加えた。その後、氷浴（1℃）下で444.68 gの48質量%水酸化ナトリウムを滴下することにより単量体濃度45.08質量%のアクリル酸部分中和液（中和率：75.44 mol%）1390.86 gを調製した。本操作を再度行い、合計2781.72 gのアクリル酸部分中和液を用意した。

[0078] 上述のアクリル酸部分中和液2781.72 gにイオン交換水406.89 g及びポリエチレングリコールジアクリレート（内部架橋剤、 $n=9$ ）2.90 g（5.576ミリモル）を加えて反応液（単量体水溶液）を得た。次に、この反応液を窒素ガス雰囲気下で30分間窒素ガス置換した。次いで、温度計、窒素吹込み管、開閉可能な蓋、2本のシグマ型羽根及びジャケットを備えるステンレス製双腕型ニーダーに上述の反応液を供給した後、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、2.0質量%の過硫酸ナトリウム水溶液92.63 g（7.780ミリモル）及び0.5質量%のL-アスコルビン酸水溶液15.85 gを加えた。約1分後に温度が上昇し始め、重合が開始した。6分後に重合中の最高温度として93℃を示した。その後、ジャケット温度を60℃に保ちながら攪拌し続け、重合を開始してから60分後に、1段目の重合反応物である含水ゲルを取り出した。得られた含水ゲルを喜連ローヤル株式会社製のミートチョッパー12VR-750SDXに順次投入し、細分化した。ミートチョッパーの先端に位置するプレートの穴の径は6.4 mmであった。

- [0079] この細分化された粒子状含水ゲルを目開き0.8 cm×0.8 cmの金網上に広げた後、160℃で60分間熱風乾燥することによって乾燥物を得た。
- [0080] 次に、遠心粉碎機（Retsch社製、ZM200、スクリーン口径1 mm、12000 rpm）を用いて乾燥物を粉碎し、不定形破砕状の樹脂粉末Aを得た。さらに、この樹脂粉末Aを目開き850 μmの金網、目開き250 μmの金網及び目開き180 μmの金網で分級することにより、目開き850 μmの金網を通過し、かつ、目開き250 μmの金網を通過しなかった分画である樹脂粉末Bを得た。
- [0081] 還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び、攪拌機（翼径5 cmの4枚傾斜パドル翼を2段有する攪拌翼）を備えた内径11 cm、容量2 Lの丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。このセパラブルフラスコに、上述の樹脂粉末Bを100 g入れた後、炭化水素分散媒としてn-ヘプタン560 gを加えた。
- [0082] その後、セパラブルフラスコを125℃の油浴で83℃まで昇温した後、表面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0.040 g（0.230ミリモル）を加えた後、83℃で2時間保持することにより表面架橋後の重合体粒子の分散液を得た。
- [0083] 次に、容量500 mLの三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液10.1 g（アクリル酸：0.11モル）を入れた。続いて、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液11.4 gを滴下することにより75モル%のアクリル酸を中和した。その後、過硫酸カリウム0.00810 g（0.0300ミリモル）を加えた後に過硫酸カリウムを溶解させることにより第2段目のモノマー水溶液を調製した。
- [0084] そして、上述の表面架橋後の重合体粒子の分散液を83℃で2時間保持した後、50℃に放冷した。続いて、上述の第2段目のモノマー水溶液の全量を表面架橋後の重合体粒子の分散液に添加することにより反応液を得た。そして、反応液を攪拌しながら系内を窒素で十分に置換した後、45℃で30

分保持した。さらに、セパラブルフラスコを75℃の水浴に浸漬して昇温し、第2段目の重合を15分間行うことにより第2段目の反応混合物を得た。

[0085] 第2段目の重合後、125℃の油浴で第2段目の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フラスコ内の温度が90℃になるまで水を系外へ抜き出した後、*n*-ヘプタンを蒸発させて乾燥することにより重合物を得た。この重合物を目開き850μmの篩を通過させることにより、吸水性樹脂粒子109.19gを得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は460μmであった。

[0086] (比較例8)

比較例8では、第2段目の重合前に表面架橋を行うことなく、樹脂粉末Bを得た後に第2段目の重合及び表面架橋を順に実施したこと以外は実施例8と同様に吸水性樹脂粒子を作製した。

まず、実施例8と同様に、樹脂粉末Bを得た後、セパラブルフラスコ中で100gの樹脂粉末Bと*n*-ヘプタン（炭化水素分散媒）560gとを混合した。

その後、セパラブルフラスコを125℃の油浴で83℃まで昇温した後、50℃に放冷することにより表面架橋前の重合体粒子の分散液Aを得た。

続いて、実施例8と同様の第2段目のモノマー水溶液の全量を表面架橋前の重合体粒子の分散液Aに添加することにより反応液を得た。そして、反応液を攪拌しながら系内を窒素で十分に置換した後、45℃で30分保持した。さらに、セパラブルフラスコを75℃の水浴に浸漬して昇温し、第2段目の重合を15分間行うことにより第2段目の反応混合物を得た。

第2段目の重合後、125℃の油浴で第2段目の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9gの水を系外へ抜き出すことにより表面架橋前の重合体粒子の分散液Bを得た。

そして、表面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0.040g（0.230ミリモル）を表面架橋前の重合体粒子の分散液Bに加えた後、83℃で2時間保持することにより表面架橋後の重合体粒子の分散

液を得た。

その後、125℃の油浴で表面架橋後の重合体粒子の分散液を昇温してn-ヘプタンを蒸発させて乾燥することにより重合物を得た。この重合物を目開き850μmの篩を通過させ、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂粒子230.16gを得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は454μmであった。

[0087] <中位粒子径>

吸水性樹脂粒子の上述の中位粒子径は次の手順で測定した。連続全自動音波振動式ふるい分け測定器（ロボットシフター RPS-205、株式会社セイシン企業製）と、JIS規格の目開き850μm、710μm、600μm、500μm、400μm、300μm、250μm及び150μmの篩と、受け皿とを用いて、吸水性樹脂粒子5gの粒度分布を測定した。この粒度分布に関して、粒子径の大きい方から順に、篩上に残った粒子の質量を積算することにより、篩の目開きと、篩上に残った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。対数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て得た。

[0088] <荷重下吸水量>

図1に示す測定装置Yを用いて吸水性樹脂粒子の荷重下（加圧下）の生理食塩水の吸水量（室温、25℃±2℃）を測定した。測定装置Yは、ビュレット部61、導管62、測定台63、及び、測定台63上に置かれた測定部64から構成される。ビュレット部61は、鉛直方向に伸びるビュレット61aと、ビュレット61aの上端に配置されたゴム栓61bと、ビュレット61aの下端に配置されたコック61cと、コック61cの近傍において一端がビュレット61a内に伸びる空気導入管61dと、空気導入管61dの他端側に配置されたコック61eとを有している。導管62は、ビュレット部61と測定台63との間に取り付けられている。導管62の内径は6mmである。測定台63の中央部には、直径2mmの穴があいており、導管62

が連結されている。測定部64は、円筒64a（アクリル樹脂（プレキシングラス）製）と、円筒64aの底部に接着されたナイロンメッシュ64bと、重り64cとを有している。円筒64aの内径は20mmである。ナイロンメッシュ64bの目開きは $57\mu\text{m}$ （255メッシュ）である。そして、測定時にはナイロンメッシュ64b上に測定対象の吸水性樹脂粒子65が均一に撒布される。重り64cの直径は19mmであり、重り64cの質量は120gである。重り64cは、吸水性樹脂粒子65上に置かれ、吸水性樹脂粒子65に対して4.14kPaの荷重を加えることができる。

[0089] 測定装置Yの円筒64aの中に0.100gの吸水性樹脂粒子65を入れた後、重り64cを載せて測定を開始した。吸水性樹脂粒子65が吸水した生理食塩水と同容積の空気が、空気導入管より、速やかにかつスムーズにビュレット61aの内部に供給されるため、ビュレット61aの内部の生理食塩水の水位の減量が、吸水性樹脂粒子65が吸水した生理食塩水量となる。ビュレット61aの目盛は、上から下方向に0mLから0.5mL刻みで刻印されており、生理食塩水の水位として、吸水開始前のビュレット61aの目盛りVaと、吸水開始から60分後のビュレット61aの目盛りVbとを読み取り、下記式より荷重下吸水量及び向上率を算出した。結果を表1に示す。

$$\text{荷重下吸水量} [\text{mL} / \text{g}] = (Vb - Va) / 0.1$$

$$\text{荷重下吸水量の向上率} [\%] = \{ (\text{実施例の吸水量} - \text{比較例の吸水量}) / (\text{比較例の吸水量}) \} \times 100$$

[0090] <破損率>

容量400mLのボールミル用アルミナポットに、直径15mmの球形のアルミナボール（アルミナボール HD-15、株式会社ニッカトー製）15個（約100g）及び吸水性樹脂粒子10gを入れ、回転数140rpmで吸水性樹脂粒子を15分粉碎した。その後、目開き $150\mu\text{m}$ のJIS標準篩を用いて粉碎物を2分間手作業でこの篩を通過させた。篩を通過した粒子の総質量 W_A 、及び、篩を通過しなかった粒子の総質量 W_B に基づき、下記

式より破損率及び向上率を算出した。結果を表 1 に示す。

$$\text{破損率 [質量\%]} = \{W_A / (W_A + W_B)\} \times 100$$

$$\text{破損率の向上率 [\%]} = \{ | \text{実施例の破損率} - \text{比較例の破損率} | / (\text{比較例の破損率}) \} \times 100$$

[0091] [表1]

	重合体粒子の 重合法	最表面の 重合体	最表面の重合時の モノマー量 [モル]	荷重下吸水量	破損率
実施例 1 比較例 1 向上率	逆相懸濁 重合	アクリル酸 重合体	1.25	17 mL/g	3.9%
				3 mL/g	5.0%
				467%	22%
実施例 2 比較例 2 向上率			0.5	22 mL/g	6.8%
				20 mL/g	8.2%
				10%	17%
実施例 3 比較例 3 向上率			0.37	25 mL/g	5.0%
				21 mL/g	7.4%
				19%	32%
実施例 4 比較例 4 向上率		アクリルアミド 重合体	0.25	13 mL/g	3.3%
				12 mL/g	6.4%
				8%	48%
実施例 5 比較例 5 向上率		0.002		10 mL/g	2.9%
				9 mL/g	4.2%
				11%	31%
実施例 6 比較例 6 向上率	水溶液 重合	アクリル酸 重合体	0.31	26 mL/g	4.3%
				26 mL/g	6.7%
				0%	36%
実施例 7 比較例 7 向上率		ポリウレタン		23 mL/g	1.0%
				18 mL/g	1.7%
				28%	41%
実施例 8 比較例 8 向上率		アクリル酸 重合体	0.11	24 mL/g	2.0%
				20 mL/g	2.5%
				20%	20%

符号の説明

[0092] 61…ピュレット部、61a…ピュレット、61b…ゴム栓、61c、61e…コック、61d…空気導入管、62…導管、63…測定台、64…測

定部、64 a…円筒、64 b…ナイロンメッシュ、64 c…重り、65…吸水
水性樹脂粒子、Y…測定装置。