

## 明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂粒子及び吸収体

### 技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂粒子及び吸収体に関する。

### 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。水を主成分とする液体（例えば尿）を吸収するための吸収性物品には、吸水性樹脂粒子を含有する吸収体が用いられている（例えば、特許文献1及び2参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-199805号公報

特許文献2：特開2016-28117号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 吸収体中の吸水性樹脂粒子には、吸水量が高いことに加えて液体の拡散性に優れることが求められる。本発明者らは、高通液性の吸水性樹脂粒子を含有する吸収体は、液体の拡散性に優れるが、吸収された液体の逆戻り量が増加する傾向にあることを見出した。

[0005] 本発明は、吸収体に使用した際、優れた液体の拡散性と実用上十分な逆戻り量とを両立でき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] 本発明の一側面は、 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ での0.9質量％食塩水の接触角が100度以上である、吸水性樹脂粒子に関する。

[0007] 本発明の他の側面は、上述の吸水性樹脂粒子を含有する、吸収体に関する。

## 発明の効果

[0008] 本発明によれば、吸収体に使用した際、優れた液体の拡散性と実用上十分な逆戻り量とを両立できる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

[0009] [図1]吸収性物品の一例を示す断面図である。

[図2]試験液の拡散距離の測定方法を示すイメージ図である。

## 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明のいくつかの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。

[0011] 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。本明細書に例示する材料は、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。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。「生理食塩水」とは、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液をいう。「室温」とは、 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ をいう。「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状の構造も包含される。

[0012] [吸水性樹脂粒子]

本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ での0.9質量%食塩水(室温での生理食塩水)の接触角が $100^{\circ}$ 以上である。接触角の高い吸水性樹脂粒子を吸収体に用いることによって、吸水性樹脂粒子が液体に接した

初期段階は、水を弾いて吸水が開始され難いものの、液体が拡散し易くなる。そして、液体が十分に拡散した状態で吸水が開始されるため、逆戻り量の増加を抑制することができると推定される。

[0013] 優れた液体の拡散性と実用上十分な逆戻り量とを両立する観点から、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の接触角は100度以上である。また、吸水性樹脂粒子の接触角は、102度以上、104度以上、又は108度以上であってよく、130度以下、128度以下、125度以下、又は120度以下であってよい。また、優れた液体の拡散性と優れた逆戻り量を両立する観点から、吸水性樹脂粒子の接触角は、118度以下、115度以下、又は114度以下であってよい。この場合、接触角の下限值は上に列挙した値であってよい。

[0014] 接触角は、JIS R 3257 (1999)「基盤ガラス表面のぬれ性試験方法」に準じて測定される値である。本実施形態における接触角は、以下のi)及びii)の順に行われる試験で測定することができる。

i) 25±2℃において、吸水性樹脂粒子の表面上に、生理食塩水の0.01gに相当する液滴を滴下して、当該吸水性樹脂粒子と液滴とを接触させる。

ii) 液滴が吸水性樹脂粒子の表面に接触してから、0.1秒後の時点の液滴の接触角を測定する。

[0015] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、Vortex法による吸水速度が5秒以上であると、本発明の奏する効果をより発現し易くなる。吸水性樹脂粒子の吸水速度は、56秒以上、58秒以上、60秒以上、又は61秒以上であってよく、180秒以下、150秒以下、120秒以下、100秒以下、95秒以下、又は92秒以下であってよい。Vortex法による吸水速度は、(日本工業規格JIS K 7224 (1996))に準拠して測定する。具体的には、底面が平らな100mLビーカーにおいて、600rpm (rpm=min<sup>-1</sup>)で攪拌された生理食塩水50±0.1g中に吸水性樹脂粒子2.0±0.002gを添加し、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] として吸水速度を得ることができ  
る。

[0016] 吸水性樹脂粒子の生理食塩水の保水量は、例えば、 $32\text{ g/g}$  以上、 $34\text{ g/g}$  以上、又は  $35\text{ g/g}$  以上であってもよく、 $60\text{ g/g}$  以下、 $55\text{ g/g}$  以下、 $50\text{ g/g}$  以下、 $45\text{ g/g}$  以下、又は  $43\text{ g/g}$  以下であってもよい。また、優れた液体の拡散性と優れた逆戻り量を両立する観点から、吸水性樹脂粒子の生理食塩水の保水量は、 $37\text{ g/g}$  以上、 $39\text{ g/g}$  以上、又は  $40\text{ g/g}$  以上であってよい。この場合、保水量の上限値は上に列挙した値であってよい。なお、生理食塩水の保水量は、後述する実施例に記載の方法によって測定される。

[0017] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の構成は、室温での生理食塩水の接触角が  $100^\circ$  以上であれば特に限定されない。該接触角は、例えば、(1) 逆相懸濁重合の重合工程で使用され得る界面活性剤の量及び／又は HLB を調整する、(2) 吸水性を有する重合体粒子の表面の少なくとも一部を被覆するコーティング層を形成する、(3) 前記 (1) 及び (2) の両方を採用することにより調整することができる。以下、(2) の方法について説明する。

[0018] 重合体粒子は、吸水性を有する樹脂から構成されていれば特に限定されない。重合体粒子は、例えば、エチレン性不飽和単量体を含む単量体の重合により形成された架橋重合体を含んでいてよい。該架橋重合体は、エチレン性不飽和単量体由来する単量体単位を有することができる。重合体粒子は、例えば、エチレン性不飽和単量体を含む単量体を重合させる工程を含む方法により、製造することができる。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。

[0019] 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、水  $100\text{ g}$  に対する溶解度が  $98^\circ\text{C}$  で  $1\text{ g}$  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、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、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、及びジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドが挙げられる。エチレン性不飽和単量体がアミノ基を有する場合、当該アミノ基は4級化されていてもよい。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。

[0020] 工業的に入手が容易である観点から、エチレン性不飽和単量体は、（メタ）ア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種の化合物を含んでいてもよい。エチレン性不飽和単量体が、（メタ）ア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種の化合物を含んでいてもよい。

[0021] 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。

[0022] 重合体粒子を得るための単量体としては、上述のエチレン性不飽和単量体以外の単量体が使用されてもよい。このような単量体は、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、単量体全量（吸水性樹脂粒子を得るための単量体全量。例えば、架橋重合体の構造単位を与える単量体の全量。以下同様）に対して70～100モル%であってよい。

[0023] 重合の際に自己架橋による架橋が生じ得るが、内部架橋剤を用いることで重合体粒子に架橋を促してもよい。内部架橋剤を用いると、吸水性樹脂粒子の吸水特性（保水量等）を制御し易い。内部架橋剤は、通常、重合反応の際に反応液に添加される。内部架橋剤としては、例えば、（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が挙げられる。

[0024] 重合体粒子は、表面近傍の架橋（表面架橋）が行われた粒子であってもよい。重合体粒子は、架橋重合体粒子のみから構成されていてもよいが、例えば、ゲル安定剤、金属キレート剤、流動性向上剤（滑剤）等を更に含んでいてもよい。これらの成分は、架橋重合体粒子の内部、架橋重合体粒子の表面上、又は、それらの両方に配置され得る。

[0025] 重合体粒子の形状は、特に限定されず、例えば、略球状、破碎状、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もよい。

[0026] 重合体粒子の中位粒子径は、 $130\sim800\mu\text{m}$ 、 $200\sim850\mu\text{m}$ 、 $250\sim700\mu\text{m}$ 、 $300\sim600\mu\text{m}$ 、又は $300\sim450\mu\text{m}$ であってよい。重合体粒子は、後述する製造方法により得られた時点で所望の粒度分布を有していてもよいが、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調整してもよい。

[0027] コーティング層は、水不溶性成分を含むことが好ましい。本明細書において、水不溶性成分は、完全に水に不溶な物質だけでなく、水に対して僅かに溶解性を示す物質（水難溶性の物質）を含み得る。水不溶性成分の水 $100\text{g}$ に対する溶解度は、例えば、 $25^{\circ}\text{C}$ で $10\text{g}$ 未満であり、好ましくは $5\text{g}$ 未満であり、より好ましくは $3\text{g}$ 未満であり、更に好ましくは $1\text{g}$ 未満である。

[0028] 水不溶性成分として、吸水性樹脂粒子の接触角を調整し易いことから、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリアセタール、及びこれらの酸変性物からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましく、ポリ

オレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、及びこれらの酸変性物からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることがより好ましく、ポリオレフィン、ポリウレタン、及びこれらの酸変性物からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが更に好ましく、酸変性されたポリオレフィン及び／又はポリウレタンを用いることが特に好ましい。

[0029] 水不溶性成分が酸変性される場合、水不溶性成分は、無水マレイン酸、無水コハク酸、及び無水フタル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸無水物によって変性されていてもよい。酸無水物による変性対象は、ポリオレフィンであることが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びエチレン・プロピレン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましく、エチレン・プロピレン共重合体であることが更に好ましい。また、変性に用いられる酸無水物は、無水マレイン酸が好ましい。

[0030] ポリウレタンは、ポリオールとポリイソシアネートとの反応物である。ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリール、及び水素化ポリブタジエンポリオールが挙げられる。ポリイソシアネートとしては、例えば、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、キシリレンジイソシアネート、p-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、イソホロンジイソシアネート等の脂環族イソシアネート；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が挙げられる。

[0031] 重合体粒子にコーティング層を形成する場合、重合体粒子と、コーティング材料とを混合して、重合体粒子の表面の少なくとも一部にコーティング層を形成してよい。コーティング材料は、例えば、上述のコーティング層を形成し得る成分又はその成分の形成材料である。例えば、コーティング層が、ポリウレタンを含む場合、コーティング材料は、ポリウレタンそのものを含んでいてもよいし、該ポリウレタンの形成材料であるポリオール及びポリイソシアネートを含んでいてもよい。

- [0032] コーティング層の形成方法は、特に限定されない。例えば、重合体粒子を分散状態とした後、分散状態にある重合体粒子にコーティング材料を接触させてコーティング層を形成することができる。具体的には、重合体粒子を分散させる分散媒にコーティング材料が溶解する場合、分散媒に重合体粒子とコーティング材料とを添加して、重合体粒子の表面にコーティング層を形成してもよい。また、コーティング材料としてポリオール及びポリイソシアネートを用いる場合、重合体粒子の分散液にポリオールの水溶液を混合することによって、重合体粒子とポリオールとを接触させた後、ポリイソシアネートを含有する液を混合して、ポリオールとポリイソシアネートとを重合させて、重合体粒子の表面にポリウレタンを含むコーティング層を形成してもよい。
- [0033] コーティング層の形成に用いられるコーティング材料の割合を適宜変更することで吸水性樹脂粒子の接触角を調整することができる。この割合は、コーティング材料によって異なるものの、例えば、0.01質量%以上、0.1質量%以上、又は0.4質量%以上であってよく、20質量%以下、18質量%以下、又は16.7質量%以下であってよい。特に、コーティング層がポリウレタンを含む場合、コーティング材料の割合は1.5質量%以下又は1.3質量%以下であってよい。また、優れた液体の拡散性と優れた逆戻り量を両立する観点から、コーティング層がポリウレタンを含む場合、コーティング材料の割合は、1.0質量%以下又は0.9質量%以下であってよい。これらの場合、コーティング材料の割合の下限值は上に列挙した値であってよい。なお、コーティング材料の割合は、後述する実施例に記載の方法によって算出される。
- [0034] 分散媒は、炭化水素系溶媒を含んでよい。炭化水素系溶媒としては、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

、 *c i s* - 1 , 3 - ジメチルシクロペンタン、 *t r a n s* - 1 , 3 - ジメチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

[0035] [吸収体]

本実施形態に係る吸収体は、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子を含有する。吸収体は、繊維状物を含有していてもよく、例えば、吸水性樹脂粒子及び繊維状物を含む混合物である。吸収体の構成としては、例えば、吸水性樹脂粒子及び繊維状物が均一混合された構成であってよく、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構成であってもよく、その他の構成であってもよい。

[0036] 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；コットンリントー；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；これらの繊維の混合物などが挙げられる。繊維状物は、単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせて用いられてもよい。繊維状物としては、親水性繊維を用いることができる。

[0037] 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、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。接着性バインダーは、単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせて用いられてもよい。

[0038] 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-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又は芯鞘構造からなる非全融型バインダーなどが挙げられる。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ことができる。

[0039] ホットメルト接着剤としては、例えば、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-ブタジ

エン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ス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ス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、酸化防止剤等との混合物が挙げられる。

[0040] 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ばれる少なくとも一種の単量体の重合物が挙げられる。

[0041] 本実施形態に係る吸収体は、無機粉末（例えば非晶質シリカ）、消臭剤、抗菌剤、顔料、染料、香料、粘着剤等を含有してもよい。吸水性樹脂粒子が無機粒子を含む場合、吸収体は、吸水性樹脂粒子中の無機粒子とは別に無機粉末を含有してよい。

[0042] 本実施形態に係る吸収体の形状は、例えばシート状であってよい。吸収体の厚さ（例えば、シート状の吸収体の厚さ）は、0.1～20mm又は0.3～15mmであってよい。

[0043] [吸収性物品]

本実施形態に係る吸収性物品は、本実施形態に係る吸収体を備える。吸収性物品の他の構成部材としては、吸収体を保形すると共に吸収体の構成部材の脱落や流動を防止するコアラップ；吸液対象の液が浸入する側の最外部に配置される液体透過性シート；吸液対象の液が浸入する側とは反対側の最外部に配置される液体不透過性シート等が挙げられる。吸収性物品としては、おむつ（例えば紙おむつ）、トイレトレーニングパンツ、失禁パッド、衛生材料（生理用ナプキン、タンポン等）、汗取りパッド、ペットシート、簡易トイレ用部材、動物排泄物処理材などが挙げられる。

[0044] 図1は、吸収性物品の一例を示す断面図である。図1に示す吸収性物品100は、吸収体10と、コアラップシート20a、20bと、液体透過性シート30と、液体不透過性シート40と、を備える。吸収性物品100において、液体不透過性シート40、コアラップシート20b、吸収体10、コ

アラップシート20a、及び、液体透過性シート30がこの順に積層している。図1において、部材間に間隙があるように図示されている部分があるが、当該間隙が存在することなく部材間が密着してよい。

[0045] 吸収体10は、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子10aと、繊維状物を含む繊維層10bと、を有する。吸水性樹脂粒子10aは、繊維層10b内に分散している。

[0046] コアラップシート20aは、吸収体10に接した状態で吸収体10の一方面側（図1中、吸収体10の上側）に配置されている。コアラップシート20bは、吸収体10に接した状態で吸収体10の他方面側（図1中、吸収体10の下側）に配置されている。吸収体10は、コアラップシート20aとコアラップシート20bとの間に配置されている。コアラップシート20a、20bとしては、ティッシュ、不織布、織布、液体透過孔を有する合成樹脂フィルム、網目を有するネット状シート等が挙げられる。コアラップシート20a及びコアラップシート20bは、例えば、吸収体10と同等の大きさの主面を有している。

[0047] 液体透過性シート30は、吸収対象の液が浸入する側の最外部に配置されている。液体透過性シート30は、コアラップシート20aに接した状態でコアラップシート20a上に配置されている。液体透過性シート30としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等の合成樹脂からなる不織布、多孔質シートなどが挙げられる。液体不透過性シート40は、吸収性物品100において液体透過性シート30とは反対側の最外部に配置されている。液体不透過性シート40は、コアラップシート20bに接した状態でコアラップシート20bの下側に配置されている。液体不透過性シート40としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂からなるシート、これらの合成樹脂と不織布との複合材料からなるシートなどが挙げられる。液体透過性シート30及び液体不透過性シート40は、例えば、吸収体10の主面よりも広い主面を有しており、液体透過性シート30及び液体不透過性シート40の外縁部は、吸収体10及びコアラップシート20a、20bの外縁部と一致する。

ラップシート 20 a, 20 b の周囲に延在している。

[0048] 吸収体 10、コアラップシート 20 a, 20 b、液体透過性シート 30、及び、液体不透過性シート 40 の大小関係は、特に限定されず、吸収性物品の用途等に応じて適宜調整される。また、コアラップシート 20 a, 20 b を用いて吸収体 10 を保形する方法は、特に限定されず、図 1 に示すように複数のコアラップシートにより吸収体を包んでよく、1 枚のコアラップシートにより吸収体を包んでもよい。

[0049] 本実施形態によれば、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子、吸収体又は吸収性物品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、吸収体又は吸収性物品に吸液対象の液を接触させる工程を備える。

### 実施例

[0050] 以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0051] <重合体粒子>

[製造例 1]

(第 1 段目の重合)

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 段で有する攪拌翼）を備えた、内径 11 cm、内容積 2 L の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。このフラスコに、n-ヘプタン 293 g、及び分散剤として無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、ハイワックス 1105 A）0.736 g を投入して混合した。フラスコ内の混合物を攪拌しつつ、80℃まで昇温することにより、分散剤を n-ヘプタンに溶解させた後、混合物を 50℃まで冷却した。

[0052] 内容積 300 mL のビーカーに、水溶性エチレン性不飽和単量体として 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、外部より冷却しつつ、20.9 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 1

47.7 gをビーカー内に滴下して75モル%のアクリル酸を中和した。次に、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロースを0.092 g（住友精化株式会社、HECAW-15F）、ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム0.0736 g（0.272ミリモル）、内部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0.010 g（0.057ミリモル）を加えて溶解し、第1段目の水溶液を調製した。

[0053] 第1段目の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。次いで、*n*-ヘプタン6.62 gに界面活性剤であるショ糖ステアリン酸エステル（三菱化学フーズ株式会社、リョートーシュガーエステルS-370、HLB：3）0.736 gを溶解した界面活性剤溶液をフラスコに添加することにより反応液を得た。攪拌機の回転数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、フラスコを70℃の水浴に浸漬して反応液を昇温し、重合反応を60分間進行させることにより、第1段目の重合スラリー液を得た。

[0054] （第2段目の重合）

内容積500 mLのビーカーに、80.5質量%のアクリル酸水溶液128.8 g（アクリル酸：1.43モル）を入れ、外部より冷却しつつ、27質量%の水酸化ナトリウム水溶液159.0 gを滴下して、75モル%のアクリル酸を中和した。中和後のアクリル酸水溶液が入ったビーカーに、ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム0.103 g（0.381ミリモル）と、内部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0.0116 g（0.067ミリモル）を加えてこれらを溶解することにより、第2段目の水性液を調製した。

[0055] 攪拌機の回転数を1000 rpmとして攪拌しながら、上記フラスコ内の第1段目の重合スラリー液を25℃に冷却し、第2段目の水溶液の全量を添加した。フラスコ内を窒素で30分間置換した後、再度、フラスコを70℃の水浴に浸漬して反応液を昇温し、第2段目の重合反応を60分間行うことにより、含水ゲル状重合体を得た。その後、125℃に設定した油浴に上記

フラスコを浸漬し、*n*-ヘプタンと水との共沸蒸留により257.7 gの水を系外へ抜き出した。次いで、フラスコを引き上げ、その下部が油浴にわずかに接している状態とし、内温を83℃に調節した。その後、フラスコに表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.42 g (0.507ミリモル)を添加し、内温を83℃で2時間保持した。

[0056] その後、フラスコを再度油浴に浸漬し、125℃での乾燥により*n*-ヘプタンを除去することによって、乾燥物（重合物）を得た。この乾燥物を目開き850  $\mu\text{m}$ の篩に通過させ、重合体粒子Aを220.8 g得た。重合体粒子Aの中位粒子径は357  $\mu\text{m}$ であった。

[0057] [製造例2]

第2段目の重合後の含水ゲル重合体において、*n*-ヘプタンと水との共沸蒸留により254.4 gの水を系外へ抜き出したこと以外は、製造例1と同様にして重合体粒子Bを220.8 g得た。重合体粒子Bの中位粒子径は364  $\mu\text{m}$ であった。

[0058] [製造例3]

内容積2 Lのビーカーに、水溶性エチレン性不飽和単量体として80.5質量%のアクリル酸水溶液400.0 g (アクリル酸：4.46モル)を入れ、外部より冷却しつつ、28.2質量%の水酸化ナトリウム水溶液480.6 gをビーカー内に滴下することにより、75モル%のアクリル酸を中和した。次に、内部架橋剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート0.66 g (2.23ミリモル)と、イオン交換水133.1 gを加えて溶解し、反応液を調製した。

[0059] 窒素で30分間置換した反応液を、シグマ型羽根を2本有する内容積5 Lのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を取り付けて形成した反応器に供給し、30℃に保ちながら反応器内を窒素で置換した。続いて、反応液を回転数30 rpmで攪拌しながら、重合開始剤として30質量%の過硫酸アンモニウム1.47 g (過硫酸アンモニウム：1.93ミリモル)及

び2質量%のL-アスコルビン酸1.10g（L-アスコルビン酸：0.125ミリモル）を添加したところ、約1分後に重合が開始した。30℃で60分間重合反応させ、含水ゲル状重合体を得た。含水ゲル状重合体は、約5mmの径に細分化されていた。

[0060] 細分化された含水ゲル状重合体をフッ素樹脂コーティングバット上に均一に広げ、150℃で90分間熱風乾燥して乾燥物を得た。乾燥物を高速粉砕機（ZM-200；Ret sch製）を用いて粉砕した。粉砕後の粉体を目開き850 $\mu$ mの篩に通過させ、平均粒子径が425 $\mu$ mの不定形破碎状の重合体粒子前駆体を得た。

[0061] 表面架橋剤としてプロピレングリコール10質量部及びエチレングリコールジグリシジルエーテル0.5質量部と、水30質量部と、イソプロピルアルコール10質量部とを含む表面架橋剤溶液を調製した。

[0062] 攪拌機としてテフロン製錨型羽根を備える内径11cm、内容積2Lの丸底円筒型セパラブルフラスコに、重合体樹脂前駆体40gを投入し、回転数を500rpmで攪拌しながら表面架橋剤溶液4.04gを滴下し、1分間混合した。混合物を180℃で40分間熱風乾燥することにより、重合体粒子Cを得た。重合体粒子Cの中位粒子径は430 $\mu$ mであった。

[0063] （中位粒子径）

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850 $\mu$ m、710 $\mu$ m、600 $\mu$ m、500 $\mu$ m、400 $\mu$ m、300 $\mu$ m、250 $\mu$ m及び150 $\mu$ m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。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。

[0064] <吸水性樹脂粒子>

[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段で有する攪拌翼）を備えた、内径11 cm、内容積2 Lの丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。このフラスコに、n-ヘプタン480 g及び重合体粒子A40 gを投入し、1000 rpmで攪拌して、重合体粒子Aのn-ヘプタン分散液を得た。この分散液に、蒸留水1.52 gとポリエーテルポリオール（AGC株式会社、EXCENOL 750 ED）0.08 gとの混合物（1）を添加して30分間攪拌した後、アセトン0.86 gとトルエンジイソシアネート0.095 gとの混合物（2）を更に添加して120分間攪拌した。次いで、125℃に設定した油浴にフラスコを浸漬し、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水を系外へ抜き出した。

[0065] その後、125℃での乾燥によりn-ヘプタンを除去することによって、乾燥物を得た。乾燥物を目開き850  $\mu$ mの篩に通過させ、ポリウレタンを含むコーティング層を有する吸水性樹脂粒子を36 g得た。

[0066] [実施例2]

混合物（1）を蒸留水3.04 gとポリエーテルポリオール（EXCENOL 750 ED）0.16 gとの混合物に変更し、混合物（2）をアセトン1.72 gとトルエンジイソシアネート0.19 gとの混合物に変更した以外は、実施例1と同様にして吸水性樹脂粒子を36 g得た。

[0067] [実施例3]

混合物（1）を蒸留水4.56 gとポリエーテルポリオール（EXCENOL 750 ED）0.24 gとの混合物に変更し、混合物（2）をアセトン2.57 gとトルエンジイソシアネート0.29 gとの混合物に変更した以外は、実施例1と同様にして吸水性樹脂粒子を36 g得た。

[0068] [実施例4]

実施例1と同じフラスコを準備した。フラスコ内にn-ヘプタン250 g、重合体粒子A100 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（三井化学株式会社、ハイワックス1105A）20 gを投入し、1

000 rpmで攪拌しつつ、85℃まで昇温して10分間攪拌した。

[0069] その後、125℃での乾燥によりn-ヘプタンを除去することによって、乾燥物を得た。乾燥物を目開き850 μmの篩に通過させ、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体を含むコーティング層を有する吸水性樹脂粒子を112 g得た。

[0070] [比較例1]

重合体粒子Aを、吸水性樹脂粒子として用いた。

[0071] [比較例2]

重合体粒子Bを、吸水性樹脂粒子として用いた。

[0072] [比較例3]

大王製紙株式会社の子供用おむつ「Goo. N まっさらさら通気パンツ 男の子用 Lサイズ」から吸水性樹脂粒子30 gを採取した。該吸水性樹脂粒子の中位粒子径は388 μmであった。

[0073] [比較例4]

重合体粒子Cを、吸水性樹脂粒子として用いた。

[0074] 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及び表2に示す。

[0075] (コーティング材料の割合)

吸水性樹脂粒子の作製におけるコーティング材料の割合は、以下の式によって算出した。

コーティング材料の割合(質量%) = {コーティング層の形成に供したコーティング材料の質量 / (コーティング層の形成に供した重合体粒子の質量 + コーティング層の形成に供したコーティング材料の質量)} × 100

[0076] (保水量)

吸水性樹脂粒子の生理食塩水の保水量(室温)を下記手順で測定した。まず、吸水性樹脂粒子2.0 gを量り取った綿袋(メンブロード60番、横100 mm×縦200 mm)を内容積500 mLのビーカー内に設置した。吸水性樹脂粒子の入った綿袋内に生理食塩水500 gをママコができないよう

に一度に注ぎ込んだ後、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となるように設定した脱水機（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、下記式から吸水性樹脂粒子の生理食塩水の保水量を算出した。

$$\text{保水量 [g/g]} = (W_a - W_b) / 2.0$$

[0077] (Vortex法による吸水速度)

回転子（8mm×30mm、リング無し）入り100mLビーカーに、生理食塩水50gを加え、恒温槽内で25℃にて保持した。次いで、評価用の吸水性樹脂粒子2.0gを、600rpmで攪拌した生理食塩水の渦中に投入し、同時にストップウォッチによる計測を開始した。渦が消えて液面が水平になった時点を終点として、それまでの時間（秒）を吸水速度とした。

[0078] (通液性)

測定は、室温で行った。ナイロンメッシュシート（250メッシュ）が接着された、内径26mm、外径40mm、高さ80mmのプレキシグラス製円筒状容器（1）に、250～500μmのサイズに分級した吸水性樹脂粒子0.20gを均一に入れ、上部から同様のナイロンメッシュシートが接着された、内径19mm、外径25mm、高さ120mmのプレキシグラス製円筒状容器（2）を挿入し、測定部とした。生理食塩水30gを入れた内径が約90mmのシャーレに、測定部のメッシュ側を浸漬して30分間膨潤させ、膨潤ゲルを形成した。

[0079] 次に、測定部全体を空のシャーレ上に移動させ、200gの重りを円筒状容器（2）の上部にゆっくりと載置し、膨潤ゲルを3分間荷重した。

[0080] 空の質量を測定したシャーレ（ $W_e$ ）上に、100mm×100mmのサイズで、2mm四方の格子状開口部を有する金網を載置し、さらに膨潤ゲルを含む測定部を載置した。次いで、円筒状容器（2）の上部から生理食塩水

20 g を添加すると同時にストップウォッチをスタートさせた。投入から30秒間（0.5分間）が経過するまでに、膨潤ゲルを通過して流出した生理食塩水を含むシャーレ質量（Wf）を測定し、通液速度（g／分）を、以下の式により求めた。

$$\text{通液性 (g／分)} = (Wf - We) / 0.5$$

[0081] （接触角）

接触角の測定は温度25℃、湿度50℃±10%の環境下で行った。ガラス製プレパレート（25mm×75mm）に両面テープ（ニチバン製内スタック：10mm×75mm）を貼付し、粘着面が露出したものを用意した。まず、プレパレートに貼付された両面テープ上に吸水性樹脂粒子1.0gを均一に散布した。その後、プレパレートを垂直に立て、余剰の吸水性樹脂粒子を除き、測定サンプルを作製した。

[0082] マイクロスコープ（キーエンス製：VHX-5000）は、上下方向に可動な試料載置用ステージと、ステージと並行であるときを0度としたとき下方90度まで可動なスコープ固定部を備えるフリーアングル観察スタンドからなっている。接触角の測定は、上記マイクロスコープと、マイクロピペット（GILSON製Pipetman 容量100-1000μL）と、ピペットチップ（Eppendorf ep T. I. P. S. Standard 50-1000μL）を用いて以下の手順で行った。

[0083] マイクロスコープのスコープ部がステージ部と水平になるよう調整し、ステージ部の中心に測定用サンプルを載置した。マイクロピペットに取り付けたピペットチップの先端部を測定サンプル表面から鉛直上に高さ7±1mmに設置した。サンプルの表面が平滑な場所に、マイクロピペットにて測り取った生理食塩水を1滴（0.01g）滴下して、測定サンプル表面にその液が吸収されるまでの動画を撮影した。液がサンプル表面に着液（その時点をとt=0（秒）とする）してからt=0.1（秒）の時点での画像を取り出し、上記食塩水液滴と両面テープ表面との接触面における左右端点と頂点を結ぶ直線の両面テープ表面に対する角度をマイクロスコープの機能を用いて測

定し、その角度を $\theta/2$ とした。これを2倍することによって接触角 $\theta$ を求めた。測定は5回繰り返し、平均した値を、その吸水性樹脂粒子の接触角とした。角度の読み取り方法は、JIS R 3257 (1999)「基盤ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠している。

[0084] <吸収体>

吸水性樹脂粒子12.0gと解砕パルプ（レオニア社製レイフロック）8gを用い、空気抄造によって均一混合することにより、40cm×12cmの大きさのシート状の吸収体コアを作製した。次に、吸収体コアの上下を、吸収体コアと同じ大きさで、坪量16g/m<sup>2</sup>の2枚のティッシュペーパーではさんだ状態で、全体に141kPaの荷重を30秒間加えてプレスすることにより、吸水性樹脂粒子の含有率が60質量%の吸収体を作製した。

[0085] <吸収性物品>

吸収体の上面に、吸収体と同じ大きさで、坪量22g/m<sup>2</sup>のポリエチ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、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、吸収性物品を作製した。吸収性物品を用いて、以下の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0086] (試験液の調製)

蒸留水9866.0g、塩化ナトリウム100.0g、塩化カルシウム二水和物3.0g、塩化マグネシウム六水和物6.0g、1質量%トリトンX溶液（富士フイルム和光純薬株式会社製のトリトンX-100と水との混合物）25.0g、及び食用青色1号（着色用）0.25gを混合することにより、試験液を調製した。

[0087] (逆戻り量)

逆戻り量の試験は25℃、湿度50%（RH）に調節された室内で行った。水平の台上に吸収性物品を置いた。内径3cmの開口部を有する液投入用シリンダーを吸収性物品の中央部に置き、80mLの試験液をシリンダー内に投入した。シリンダーを外し、吸収性物品をそのままの状態に静置した。

1 回目の試験液の投入終了から 30 分後に、1 回目と同じ位置にシリンダーを用いて同様の操作を行った。この操作を計 5 回行った。

[0088] 5 回目の試験液の投入終了から 60 分経過後、吸収性物品上の試験液投入位置付近に、あらかじめ質量 ( $W_d$  (g)) を測定しておいた 10 cm 四方の濾紙を 40 枚置き、その上に底面が 10 cm  $\times$  10 cm の質量 5 kg の重りを載せた。5 分間の荷重後、濾紙の質量 ( $W$  (g)) を測定し、増加した質量を逆戻り量 (g) とした。

$$\text{逆戻り量 (g)} = W - W_d$$

[0089] (拡散性)

5 回目の試験液の投入終了から 60 分経過後に吸収性物品から吸収体を取り出し、試験液が広がった長さを測定した。具体的には、図 2 に示すように、吸収体の中心部 (吸水性物品上の試験液投入位置に対応する部分) を通る長手方向における試験液の拡散距離、吸収体のそれぞれの短手方向の端から中心部に向かって 2 cm 内側を通る長手方向における試験液の拡散距離を測定し、この 3 値の平均値を拡散距離 (cm) とした。

[0090] [表1]

| 実施例                  | 1      | 2      | 3      | 4           |
|----------------------|--------|--------|--------|-------------|
| コーティング層              | ポリウレタン | ポリウレタン | ポリウレタン | ハイワックス1105A |
| コーティング材料の割合<br>(質量%) | 0.4    | 0.9    | 1.3    | 16.7        |
| 接触角(度)               | 108    | 114    | 120    | 120         |
| 吸水速度(秒)              | 63     | 68     | 92     | 61          |
| 保水量(g/g)             | 43     | 40     | 37     | 35          |
| 通液速度(g/分)            | 5      | 10     | 11     | 4           |
| 逆戻り量(g)              | 48     | 48     | 54     | 54          |
| 拡散距離(cm)             | 35     | 35     | 37     | 35          |

[0091]

[表2]

| 比較例       | 1  | 2  | 3  | 4   |
|-----------|----|----|----|-----|
| コーティング層   | —  | —  | —  | —   |
| 接触角(度)    | 87 | 74 | 40 | 51  |
| 吸水速度(秒)   | 38 | 40 | 53 | 100 |
| 保水量(g/g)  | 40 | 31 | 37 | 33  |
| 通液速度(g/分) | 4  | 19 | 13 | 16  |
| 逆戻り量(g)   | 46 | 60 | 57 | 59  |
| 拡散距離(cm)  | 31 | 36 | 35 | 38  |

## 符号の説明

[0092] 10…吸収体、10a…吸水性樹脂粒子、10b…繊維層、20a、20b…コアラップシート、30…液体透過性シート、40…液体不透過性シート。