

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7315532号

(P7315532)

(45)発行日 令和5年7月26日(2023.7.26)

(24)登録日 令和5年7月18日(2023.7.18)

(51)国際特許分類

F I

E 0 2 B 3/04 (2006.01)

E 0 2 B 3/04 3 0 1

C 0 8 L 101/12 (2006.01)

C 0 8 L 101/12

C 0 8 L 101/14 (2006.01)

C 0 8 L 101/14

C 0 8 F 267/10 (2006.01)

C 0 8 F 267/10

C 0 8 F 220/56 (2006.01)

C 0 8 F 220/56

請求項の数 7 (全22頁)

(21)出願番号 特願2020-509174(P2020-509174)
(86)(22)出願日 平成31年3月27日(2019.3.27)
(86)国際出願番号 PCT/JP2019/013116
(87)国際公開番号 WO2019/189326
(87)国際公開日 令和1年10月3日(2019.10.3)
審査請求日 令和4年1月24日(2022.1.24)
(31)優先権主張番号 特願2018-59402(P2018-59402)
(32)優先日 平成30年3月27日(2018.3.27)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者 000195661
住友精化株式会社
兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1
(74)代理人 100124431
弁理士 田中 順也
(74)代理人 100174160
弁理士 水谷 馨也
(72)発明者 山本 朋依
兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1
住友精化株式会社内
(72)発明者 神吉 利彦
兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1
住友精化株式会社内
審査官 湯本 照基

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 土嚢及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透水性を有する袋と、前記袋に収容された吸水性樹脂粒子と、を有し、
前記吸水性樹脂粒子が、第 1 のポリマー粒子に第 2 のポリマーが浸透した構造を有し、
前記吸水性樹脂粒子の純水吸水倍率が、1 0 0 0 倍以上であり、かつ、前記吸水性樹脂
粒子の、純水で膨潤させた状態における圧縮破断応力が、0 . 1 N 以上である、土嚢。

【請求項 2】

前記第 1 のポリマー粒子が、単量体 A 及びその塩のうち少なくとも一方を含む第 1 の単
量体成分の重合体を含み、

前記第 2 のポリマーが、単量体 B 及びその塩のうち少なくとも一方を含む第 2 の単量体
成分の重合体を含み、

前記単量体 A の酸解離指数が、前記単量体 B の酸解離指数よりも小さい、請求項 1 に記
載の土嚢。

【請求項 3】

前記単量体 B の酸解離指数と前記単量体 A の酸解離指数の差 ($\Delta p K a$) が、1 . 5 以
上である、請求項 2 に記載の土嚢。

【請求項 4】

前記単量体 A が、不飽和スルホン酸系単量体であり、

前記単量体 B が、水溶性エチレン性不飽和単量体である、請求項 3 に記載の土嚢。

【請求項 5】

10

20

前記吸水性樹脂粒子は、顆粒状、略球状、または略球状の粒子が凝集した形状である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の土嚢。

【請求項 6】

前記吸水性樹脂粒子の中位粒子径が、200 ~ 400 μm である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の土嚢。

【請求項 7】

第 1 のポリマー粒子を用意する工程と、

前記第 1 のポリマー粒子に、第 2 のポリマーを形成する、単量体 B 及びその塩のうち少なくとも一方を含む第 2 の単量体成分を浸透させる工程と、

前記第 1 のポリマー粒子中に浸透した前記第 2 の単量体成分を重合させて、前記第 1 のポリマー粒子に前記第 2 のポリマーが浸透した構造を有する吸水性樹脂粒子を得る工程と、

前記吸水性樹脂粒子を、透水性を有する袋に収容する工程と、
を備える、土嚢の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、土嚢及びその製造方法に関し、より詳しくは、吸水性樹脂粒子が収容された土嚢及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

河川の氾濫や高潮などの水災害時に、土砂や水等の流入を防止する応急的な止水対策として、土嚢が用いられている。一般に、土嚢は、土砂を袋に詰めて使用するものである。

近年、地球温暖化等の異常気象による、河川の氾濫や高潮などの水災害の増加に伴い、持ち運び性や保管スペース等を考慮した、利便性に優れた土嚢が必要とされている。このような背景から、土砂が詰められた従来の土嚢に代わり、吸水性樹脂を透水性の袋に詰め、使用時に吸水性樹脂に水を吸水させて用いる土嚢が提案されている（例えば、特許文献 1 を参照）。

【0003】

吸水性樹脂としては、アクリル酸部分中和物重合体が、一般的に用いられている（例えば特許文献 2 参照）。アクリル酸部分中和物重合体は、その原料であるアクリル酸の工業的な入手が容易であるため、安価に製造できる。また、アクリル酸部分中和物重合体は、優れた吸水性能を有するとともに、腐敗や劣化がおこりにくい等の利点を有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開昭 61 - 169509 号公報
特開平 3 - 227301 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

吸水性樹脂粒子が土嚢の形成材料として使用される場合、袋の中の吸水性樹脂粒子が水を吸水することによって膨らみ、土嚢として適した大きさとなる。ところが、従来の吸水性樹脂粒子は、吸水することで膨らむと共に、非常に柔らかくなる。このため、従来の吸水性樹脂粒子を用いた土嚢を積み上げて使用すると、下に積まれた土嚢の袋中において、吸水性樹脂粒子は吸水した水を放出しながら潰れ易く、土嚢に適した大きさを保持し難くなるという問題がある。

本発明は、吸水性樹脂粒子を用いているにも拘わらず、吸水しても潰れにくい土嚢を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、前記吸水性樹脂粒子の純水吸水倍率が、1000倍以上であり、かつ、前記吸水性樹脂粒子の、純水で膨潤させた状態における圧縮破断応力が、0.1N以上である吸水性樹脂粒子は、吸水した後も潰れにくいことを見出した。本発明は、このような知見に基づき、完成した発明である。
【0007】

すなわち、本発明は、下記の構成を備える発明を提供する。

項1. 透水性を有する袋と、前記袋に収容された吸水性樹脂粒子と、を有し、

前記吸水性樹脂粒子の純水吸水倍率が、1000倍以上であり、かつ、前記吸水性樹脂粒子の、純水で膨潤させた状態における圧縮破断応力が、0.1N以上である、土嚢。

項2. 前記吸水性樹脂粒子が、第1のポリマー粒子に第2のポリマーが浸透した構造を有する、項1に記載の土嚢。

10

項3. 前記第1のポリマー粒子が、単量体A及びその塩のうち少なくとも一方を含む第1の単量体成分の重合体を含み、

前記第2のポリマーが、単量体B及びその塩のうち少なくとも一方を含む第2の単量体成分の重合体を含み、

前記単量体Aの酸解離指数が、前記単量体Bの酸解離指数よりも小さい、項1又は2に記載の土嚢。

項4. 前記単量体Bの酸解離指数と前記単量体Aの酸解離指数の差(ΔpK_a)が、1.5以上である、項3に記載の土嚢。

項5. 前記単量体Aが、不飽和スルホン酸系単量体であり、

20

前記単量体Bが、水溶性エチレン性不飽和単量体である、項4に記載の土嚢。

項6. 前記吸水性樹脂粒子は、顆粒状、略球状、または略球状の粒子が凝集した形状である、項1～5のいずれかに記載の土嚢。

項7. 前記吸水性樹脂粒子の中位粒子径が、200～400 μm である、項1～6のいずれかに記載の土嚢。

項8. 第1のポリマー粒子を用意する工程と、

前記第1のポリマー粒子に、第2のポリマーを形成する、単量体B及びその塩のうち少なくとも一方を含む第2の単量体成分を浸透させる工程と、

前記第1のポリマー粒子中に浸透した前記第2の単量体成分を重合させて、前記第1のポリマー粒子に前記第2のポリマーが浸透した構造を有する吸水性樹脂粒子を得る工程と、

30

前記吸水性樹脂粒子を、透水性を有する袋に収容する工程と、
を備える、土嚢の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、吸水性樹脂粒子を用いているにも拘わらず、吸水しても潰れにくい土嚢を提供することができる。さらに、本発明によれば、当該土嚢の好適な製造方法を提供することもできる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の土嚢は、透水性を有する袋と、当該袋に収容された吸水性樹脂粒子とを有する土嚢であって、吸水性樹脂粒子の純水吸水倍率が、1000倍以上であり、かつ、吸水性樹脂粒子の、純水で膨潤させた状態における圧縮破断応力が、0.1N以上であることを特徴としている。本発明の土嚢は、吸水性樹脂粒子がこのような特定の物性を備えていることより、吸水性樹脂粒子を利用した土嚢であるにも拘わらず、吸水しても潰れにくいという特性を発揮する。具体的には、前記の吸水性樹脂粒子は、高い純水吸水倍率と膨潤時における高い圧縮破断応力とを兼ね備えるため、これを利用した本発明の土嚢は、積み上げて使用した場合にも、下に積まれた土嚢の袋中において、吸水性樹脂粒子が吸水した水を放出しながら潰れることが効果的に抑制され、土嚢に適した大きさを保持し得る。

40

【0010】

本発明の土嚢は、例えば以下の工程を備える製造方法によって、好適に製造することが

50

できる。すなわち、第 1 のポリマー粒子を用意する工程と、第 1 のポリマー粒子に、第 2 のポリマーを形成する、単量体 B 及びその塩のうち少なくとも一方を含む第 2 の単量体成分を浸透させる工程と、第 1 のポリマー粒子中に浸透した第 2 の単量体成分を重合させて、第 1 のポリマー粒子に第 2 のポリマーが浸透した構造を有する吸水性樹脂粒子を得る工程と、当該吸水性樹脂粒子を、透水性を有する袋に収容する工程とを備える土嚢の製造方法によって、本発明の土嚢が好適に製造される。

以下、本発明の土嚢及びその製造方法について、詳述する。

【 0 0 1 1 】

なお、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又は実施例から一義的に導き出せる値に置き換えてもよい。また、本明細書において、「～」で結ばれた数値は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。

10

【 0 0 1 2 】

本発明の土嚢は、透水性を有する袋と、当該袋に収容された吸水性樹脂粒子とを有する。本発明の土嚢は、土嚢として使用する際には、吸水性樹脂粒子が水を吸収しておらず、用時（例えば止水などの目的で土嚢を用いる際など）に、透水性を有する袋の外部から内側に浸入した水を、吸水性樹脂粒子が吸収することによって膨らみ、土嚢として適した大きさとなる。

20

【 0 0 1 3 】

（透水性を有する袋）

透水性を有する袋は、外部から内部に水が浸透可能である。透水性を有する袋は、例えば、土砂などを収容する一般的な土嚢用の袋と同様、ポリエチレンやポリプロピレンなどの合成樹脂繊維、麻などの天然繊維の織物または不織布を袋状にしたものである。これらの袋は適度な透水性を有しており、かつ、収容された吸水性樹脂粒子が外部に流出しない程度の目の細かい隙間を有している。

【 0 0 1 4 】

（吸水性樹脂粒子）

吸水性樹脂粒子は、第 1 のポリマー粒子に第 2 のポリマーが浸透した構造を有していることが好ましい。第 1 のポリマー粒子に第 2 のポリマーが浸透した構造とは、第 1 のポリマー粒子の表面から内側にかけて第 2 のポリマーが存在していることを意味しており、例えば後述のような吸水性樹脂粒子の製造方法によって形成される構造である。

30

【 0 0 1 5 】

吸水性樹脂粒子において、第 2 のポリマーは、第 1 のポリマー粒子の表面とその近傍部分のみに存在していてもよいし、表面から中心部分にまで到達していてもよい。第 2 のポリマーは、第 1 のポリマー粒子の表面の少なくとも一部を覆っており、表面の全体を覆っていてもよいし、表面の一部を覆っていてもよい。また、第 2 のポリマーが複数の第 1 のポリマー粒子を連結していてもよい。

【 0 0 1 6 】

前記の物性を備える本発明の吸水性樹脂粒子は、例えば、第 1 のポリマー粒子に、第 2 のポリマーを形成する、単量体 B 及びその塩のうち少なくとも一方を含む第 2 の単量体成分を浸透させ、第 1 のポリマー粒子中に浸透した第 2 の単量体成分を重合させることによって製造することができる。この方法の詳細については、後述の通りである。

40

【 0 0 1 7 】

吸水性に優れ、かつ、潰れにくい土嚢とする観点から、吸水性樹脂粒子の純水吸水倍率の下限値は、1 0 0 0 倍であり、好ましくは 1 0 5 0 倍であり、より好ましくは 1 1 0 0 倍である。また、純水吸水倍率の上限値は、例えば、1 5 0 0 倍であり、好ましくは 1 4 0 0 倍であり、より好ましくは 1 3 0 0 倍であり、よりさらに好ましくは 1 2 0 0 倍である。

50

なお、吸水性樹脂粒子の純水吸水倍率は、実施例に記載の方法により測定される値である。

【0018】

また、吸水性に優れ、かつ、潰れにくい土嚢とする観点から、吸水性樹脂粒子の、純水で膨潤させた状態（限界まで吸水し、これ以上吸水できない状態）における、圧縮破断応力の下限値は、0.1 Nであり、好ましくは0.13 Nであり、より好ましくは0.15 Nである。また、止水の際、積み重ねた土嚢の隙間から水が漏れ出すことを防ぐため、土嚢はある程度の柔軟性を有することが好ましい。このような観点から、圧縮破断応力の上限値は、例えば、3.0 Nであり、好ましくは2.0 Nであり、さらに好ましくは1.0 Nである。

10

なお、吸水性樹脂粒子の圧縮破断応力は、実施例に記載の方法により測定される値である。

【0019】

吸水性に優れ、かつ、潰れにくい土嚢とする観点から、吸水性樹脂粒子の中位粒子径の下限値は、好ましくは200 μm であり、より好ましくは230 μm であり、よりさらに好ましくは260 μm であり、特に好ましくは300 μm である。中位粒子径の上限値は、好ましくは850 μm であり、より好ましくは700 μm であり、よりさらに好ましくは500 μm であり、特に好ましくは400 μm である。

なお、吸水性樹脂粒子の中位粒子径は、JIS標準篩を用いて測定することができ、具体的には、実施例に記載の方法により測定される値である。

20

【0020】

吸水性樹脂粒子の形状は、例えば、顆粒状、略球状、略球状の粒子が凝集した形状、不定形破砕状、不定形破砕状の粒子が凝集した形状、板状等である。吸水性樹脂粒子が逆相懸濁重合法や噴霧液滴重合法を利用して製造される場合、顆粒状や、球状や楕円球状等の略球状の粒子形状や、略球状の粒子が凝集した形状を有する吸水性樹脂粒子が得られる。また、吸水性樹脂粒子が水溶液重合法を利用して製造される場合、不定形破砕状や、不定形破砕状の粒子が凝集した形状を有する吸水性樹脂粒子が得られる。吸水性に優れ、かつ、潰れにくい土嚢とする観点からは、吸水性樹脂粒子の形状は、顆粒状、略球状、または略球状の粒子が凝集した形状が好ましい。

【0021】

30

吸水性に優れ、かつ、潰れにくい土嚢とする観点から、吸水性樹脂粒子において、第1のポリマー粒子は、単量体A及びその塩のうち少なくとも一方を含む第1の単量体成分の重合体であり、第2のポリマーが、単量体B及びその塩のうち少なくとも一方を含む第2の単量体成分の重合体であり、単量体Aの酸解離指数（ pK_a ）が、単量体Bの酸解離指数よりも小さいことが好ましい。さらに、同様の観点から、単量体Bの酸解離指数と単量体Aの酸解離指数との差（ $\Delta pK_a = \text{単量体Bの酸解離指数} - \text{単量体Aの酸解離指数}$ ）は、好ましくは1.5以上であり、より好ましくは2.0以上であり、さらに好ましくは2.5以上である。また、 ΔpK_a は、例えば、4.0以下であり、好ましくは3.5以下であり、より好ましくは3.0以下である。

単量体Bの酸解離指数と単量体Aの酸解離指数との差（ ΔpK_a ）が上記範囲内であれば、第1のポリマー粒子の浸透圧が高くなり、且つ、第2の単量体成分に含まれる単量体B及び/又はその塩がイオン化し難くなることにより、第1のポリマー粒子に第2の単量体成分が良好に浸透すると考えられる。

40

【0022】

単量体Aの酸解離指数は、好ましくは0.5～2.5であり、より好ましくは1.0～2.0であり、さらに好ましくは1.0～1.5である。また、単量体Bの酸解離指数は、好ましくは2.0～6.0であり、より好ましくは3.5～5.0であり、さらに好ましくは4.0～4.5である。

なお、単量体A及びBの酸解離指数（ pK_a ）は、実施例に記載の方法により測定される値である。

50

【 0 0 2 3 】

単量体 A は、好ましくは不飽和スルホン酸系単量体が挙げられる。また、単量体 B としては、好ましくは水溶性エチレン性不飽和単量体が挙げられる。不飽和スルホン酸系単量体、水溶性エチレン性不飽和単量体、及びこれらの塩の具体例については、後述の吸水性樹脂粒子の製造方法において例示する。

【 0 0 2 4 】

(吸水性樹脂粒子の製造方法)

吸水性樹脂粒子の製造方法においては、まず、第 1 のポリマー粒子を用意する。次に、第 1 のポリマー粒子に、第 2 のポリマーを形成する、単量体 B 及びその塩のうち少なくとも一方を含む第 2 の単量体成分を浸透させる。さらに、第 1 のポリマー粒子中に浸透した第 2 の単量体成分を重合させて、第 1 のポリマー粒子に第 2 のポリマーが浸透した構造を有する吸水性樹脂粒子を得る。以下、これらの工程について詳述する。

10

【 0 0 2 5 】

第 1 のポリマー粒子は、単量体 A 及びその塩のうち少なくとも一方を含む第 1 の単量体成分を重合することによって得られる。第 1 の単量体成分が単量体 A 及び / 又はその塩のみを含む場合、第 1 のポリマー粒子は、単量体 A 及び / 又はその塩のみが重合した構造を有する。他方、第 1 の単量体成分が単量体 A 及びその塩以外の単量体 (以下、単量体 X と称する) を含む場合、第 1 のポリマー粒子は単量体 A 及び / 又はその塩に単量体 X がさらに共重合した構造を有する。単量体 A 及びその塩としては、第 1 のポリマー粒子を構成した後に、第 2 のポリマーを形成する第 2 の単量体成分が浸透して重合可能なものであれば特に制限されない。

20

【 0 0 2 6 】

第 1 のポリマー粒子は、好ましくは前記の酸解離指数を有する単量体 A を用いた重合体であり、より好ましくは単量体 A として不飽和スルホン酸系単量体を用いた重合体であり、さらに好ましくは単量体 A として前記の酸解離指数を有する不飽和スルホン酸単量体を用いた重合体である。

【 0 0 2 7 】

第 1 のポリマー粒子は、例えば、第 1 の単量体成分を炭化水素分散媒中で、内部架橋剤及びラジカル重合開始剤の存在下、逆相懸濁重合させることにより、好適に製造することができる。

30

【 0 0 2 8 】

< 第 1 の単量体成分の重合工程 >

[第 1 の単量体成分]

第 1 のポリマー粒子を形成する第 1 の単量体成分は、単量体 A のみを含んでもよいし、単量体 A の塩のみを含んでもよいし、単量体 A 及びその塩のみを含んでもよいし、単量体 A 及び / 又はその塩に加えて単量体 X を含んでもよい。

【 0 0 2 9 】

単量体 A は、前記の酸解離指数を充足するものが好ましく、不飽和スルホン酸系単量体などの強電解質の不飽和単量体が好ましい。不飽和スルホン酸系単量体の具体例としては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、3 - アリロキシ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチル (メタ) アクリレート、スルホプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシスルホプロピル (メタ) アクリレート、スルホエチルマレイミド、メタクリル酸 3 - スルホプロピルなどが挙げられ、好ましくは、2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸が用いられる。なお、本明細書においては、「アクリ」及び「メタクリ」を合わせて「(メタ) アクリ」と表記する。単量体 A は、1 種類のみを用いてもよいし、2 種類以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【 0 0 3 0 】

なお、単量体 A を 2 種以上組み合わせて用いる場合、一部の単量体 A が上述した範囲の酸解離指数を有することが好ましく、全部の単量体 A が上述した範囲の酸解離指数を有す

50

ることがより好ましい。

また、単量体 A を 2 種以上組み合わせる用いる場合、単量体 B との酸解離指数の差 (ΔpK_a) を求める際に基準となる単量体 A は、2 種以上の単量体 A のうち最も酸解離指数の大きなものである。

【0031】

単量体 X は、1 種類のみを用いてもよいし、2 種類以上を組み合わせる用いてもよい。例えば、単量体 A として、2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸などの不飽和スルホン酸系単量体を用いた場合、後述の単量体 B (例えば、水溶性エチレン性不飽和単量体として、(メタ) アクリル酸及び/又は(メタ) アクリルアミド) を単量体 X として共重合してもよい。なお、第 1 の単量体成分において、単量体 A 及び/又はその塩が占める割合 (単量体 A 及びその塩を含む場合は、両者の合計量の占める割合) は、70 モル%以上であることが好ましく、80 モル%以上であることがより好ましく、90 モル%以上であることがさらに好ましい。単量体 A 及び/又はその塩が占める割合の上限値は、100 モル%である。なお、単量体 A 及び/又はその塩が占める割合が 100 モル%である場合、第 1 の単量体成分には単量体 X が含まれていない。

10

【0032】

単量体 A の塩は、例えば、単量体 A が 2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸等のように酸基を有する場合、この酸基をアルカリ性中和剤によって中和することで得られる。このようなアルカリ性中和剤としては、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。また、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てもよい。なお、前述したアルカリ性中和剤は、単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせる用いてもよい。

20

【0033】

アルカリ性中和剤による単量体 A の中和度としては、単量体 A が有する全ての酸基に対する中和度として、10 ~ 100 モル%であることが好ましく、30 ~ 100 モル%であることがより好ましく、40 ~ 100 モル%であることがさらに好ましく、50 ~ 100 モル%であることがよりさらに好ましい。

【0034】

第 1 の単量体成分は、水溶液の状態で炭化水素分散媒中に分散されて、逆相懸濁重合に供されるのが好ましい。第 1 の単量体成分は、水溶液とすることにより、炭化水素分散媒中での分散効率を上昇させることができる。この水溶液における第 1 の単量体成分の濃度としては、20 質量% ~ 飽和濃度の範囲であることが好ましい。また、第 1 の単量体成分の濃度としては、55 質量%以下であることがより好ましく、50 質量%以下であることがさらに好ましく、45 質量%以下であることがよりさらに好ましい。一方、第 1 の単量体成分の濃度としては 25 質量%以上であることがより好ましく、28 質量%以上であることがさらに好ましく、30 質量%以上であることがよりさらに好ましい。

30

【0035】

[炭化水素分散媒]

炭化水素分散媒は、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 - オクタン等の炭素数 6 ~ 8 の脂肪族炭化水素；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等が挙げられる。これらの炭化水素分散媒の中でも、特に、工業的に入手が容易であり、品質が安定しており且つ安価である点で、n - ヘキサン、n - ヘプタン、シクロヘキサンが好適に用いられる。これらの炭化水素分散媒は、単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせた混合物を用いてもよい。なお、炭化水素分散媒の混合物の例としては、エクソールヘプタン (エクソンモービル社製：ヘプタン及びその異性体の炭化水素 75 ~ 85 質量%含有) 等の市販品が挙

40

50

げられる。

【 0 0 3 6 】

炭化水素分散媒の使用量は、第 1 段目の重合に供される第 1 の単量体成分 1 0 0 質量部に対して、1 0 0 ~ 1 5 0 0 質量部であることが好ましく、2 0 0 ~ 1 4 0 0 質量部であることがより好ましい。なお、後述するが、逆相懸濁重合は、1 段（単段）もしくは 2 段以上の多段で行われ、前述した第 1 段目の重合とは、単段重合又は多段重合における 1 段目の重合反応を意味する（以下も同様）。

【 0 0 3 7 】

〔分散安定剤〕

逆相懸濁重合においては、第 1 の単量体成分の炭化水素分散媒中での分散安定性を向上させるために、分散安定剤を用いてもよい。

10

【 0 0 3 8 】

（界面活性剤）

分散安定剤は、界面活性剤を用いることができる。界面活性剤としては、例えば、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、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、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルグルコシド、N - アルキルグルコンアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、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、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を用いることができる。これらの界面活性剤の中でも、特に、単量体の分散安定性の面から、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、ショ糖脂肪酸エステルを用いることが好ましい。これらの界面活性剤は、単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【 0 0 3 9 】

界面活性剤の使用量は、第 1 段目の重合に供される第 1 の単量体成分 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 ~ 3 0 質量部であることが好ましく、0 . 3 ~ 2 0 質量部であることがより好ましい。

30

【 0 0 4 0 】

（高分子系分散剤）

また、分散安定剤は、前述した界面活性剤と共に、高分子系分散剤を併せて用いてもよい。高分子系分散剤としては、例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸変性 EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー）、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・ブタジエン共重合体、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、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。これらの高分子系分散剤の中でも、特に、単量体の分散安定性の面から、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、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、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体を用いることが好ましい。これらの高分子系分散剤は、単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

40

50

【 0 0 4 1 】

高分子系分散剤の使用量は、第 1 段目の第 1 の単量体成分 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 ~ 3 0 質量部であることが好ましく、0 . 3 ~ 2 0 質量部であることがより好ましい。

【 0 0 4 2 】

〔 内部架橋剤 〕

内部架橋剤は、例えば、(ポリ)エチレングリコール〔「(ポリ)」とは「ポリ」の接頭語がある場合とない場合を意味する。以下同様〕、(ポリ)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、(ポリ)グリセリン等のポリオール類のジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステル類；前記のポリオールとマレイン酸、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 - メチレンビスアクリルアミド等のビスアクリルアミド類；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(メタ)アクリル酸エステル類又はトリ(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ネート、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)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等のジグリシジル化合物、トリグリシジル化合物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エピハロヒドリン化合物；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；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等が挙げられる。これらの内部架橋剤の中でも、ポリグリシジル化合物を用いることが好ましく、ジグリシジルエーテル化合物を用いることがより好ましく、(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を用いることが好ましい。これらの内部架橋剤は、単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 4 3 】

内部架橋剤の使用量は、第 1 の単量体成分 1 モルに対して、下限値が 0 . 0 0 0 0 1 モルであることが好ましく、0 . 0 0 0 0 5 モルであることがより好ましく、0 . 0 0 0 1 モルであることがよりさらに好ましく、0 . 0 0 0 5 モルであることが特に好ましい。また、その上限値は、第 1 の単量体成分 1 モルに対して、0 . 0 1 モルであることが好ましく、0 . 0 0 5 モルであることがさらに好ましく、0 . 0 0 3 モルであることがよりさらに好ましく、0 . 0 0 2 モルであることが特に好ましい。

【 0 0 4 4 】

〔 ラジカル重合開始剤 〕

第 1 のポリマー粒子の製造において、第 1 の単量体成分は、ラジカル重合開始剤を用いることで重合する。ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ系化合物及び過酸化物を列挙することができる。また、アゾ系化合物と過酸化物を併用することもできる。ラジカル重合開始剤の形態は、粉体であってもよいし、水溶液であってもよい。

【 0 0 4 5 】

(アゾ系化合物)

アゾ系化合物は、例えば、1 - { (1 - シアノ - 1 - メチルエチル) アゾ } ホルムアミド、2 , 2 ' - アゾビス [2 - (N - フェニルアミジノ) プロパン] 二塩酸塩、2 , 2 ' - アゾビス { 2 - [N - (4 - クロロフェニル) アミジノ] プロパン } 二塩酸塩、2 , 2 ' - アゾビス { 2 - [N - (4 - ヒドロキシフェニル) アミジノ] プロパン } 二塩酸塩、2 , 2 ' - アゾビス [2 - (N - ベンジルアミジノ) プロパン] 二塩酸塩、2 , 2 ' - アゾビス

[2 - (N - アリルアミジノ) プロパン] 二塩酸塩、 2 , 2 ' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩、 2 , 2 ' - アゾビス { 2 - [N - (2 - ヒドロキシエチル) アミジノ] プロパン } 二塩酸塩、 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (5 - メチル - 2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 二塩酸塩、 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 二塩酸塩、 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 1 H - 1 , 3 - ジアゼピン - 2 - イル) プロパン] 二塩酸塩、 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (5 - ヒドロキシ - 3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロピリミジン - 2 - イル) プロパン] 二塩酸塩、 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 } 二塩酸塩、 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン]、 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 - [1 , 1 - ビス (ヒドロキシメチル) 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]、 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミド) 二塩酸塩、 4 , 4 ' - アゾビス - 4 - シアノパレイン酸、 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (ヒドロキシメチル) プロピオニトリル]、 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 二硫酸塩二水和物、 2 , 2 ' - アゾビス [N - (2 - カルボキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン] 四水和物、 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] 等のアゾ化合物が挙げられる。これらの中でも、 2 , 2 ' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩、 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 } 二塩酸塩、 2 , 2 ' - アゾビス [N - (2 - カルボキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン] 四水和物が好ましい。これらアゾ系化合物は、単独で用いてもよく、 2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 4 6 】

(過酸化物)

過酸化物は、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類；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、過酸化水素等の過酸化物類が挙げられる。これらの過酸化物の中でも、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素を用いることが好ましく、さらに、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムを用いることがより好ましい。これらの過酸化物は、単独で用いてもよく、 2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 4 7 】

ラジカル重合開始剤の使用量は、第 1 の単量体成分 1 モルに対して 0 . 0 0 0 0 5 モル以上であることが好ましく、 0 . 0 0 0 1 モル以上であることがより好ましい。また、ラジカル重合開始剤の使用量は、第 1 の単量体成分 1 モルに対して、 0 . 0 0 5 モル以下であることが好ましく、 0 . 0 0 2 モル以下であることがより好ましい。

【 0 0 4 8 】

アゾ系化合物と過酸化物を併用する場合、アゾ系化合物及び過酸化物の使用量割合としては、アゾ系化合物がアゾ系化合物及び過酸化物の使用量全量のうち 4 0 質量 % 以上である割合とすることが好ましく、 5 0 質量 % 以上である割合とすることがより好ましく、 6 0 質量 % 以上である割合とすることがさらに好ましく、 7 0 質量 % 以上である割合とすることがよりさらに好ましい。一方、アゾ系化合物がアゾ系化合物及び過酸化物の使用量全量のうち 9 5 質量 % 以下である割合とすることが好ましく、 9 0 質量 % 以下である割合とすることがより好ましく、 8 5 質量 % 以下である割合とすることがより好ましく、 8 0 質量 % 以下である割合とすることがよりさらに好ましい。また、質量比範囲 (アゾ系化合物：過酸化物) は、 8 : 1 2 ~ 1 9 : 1 であることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

[その他の成分]

第 1 のポリマー粒子の製造では、所望により添加剤を、第 1 の単量体成分に添加して逆相懸濁重合を行うようにしてもよい。添加剤としては、例えば、連鎖移動剤、増粘剤等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

(連鎖移動剤)

例えば、吸水性樹脂粒子の吸水性能を制御するために、連鎖移動剤の存在下に第 1 の単量体成分の重合を行うようにしてもよい。

【 0 0 5 1 】

連鎖移動剤は、例えば、エタンチオール、プロパンチオール、ドデカンチオール等のチオール類；チオグリコール酸、チオリンゴ酸、ジメチルジチオカルバミン酸、ジエチルジチオカルバミン酸又はそれらの塩等のチオール酸類；イソプロパノール等の第 2 級アルコール類；亜リン酸、亜リン酸二ナトリウム、亜リン酸二カリウム、亜リン酸二アンモニウム等の亜リン酸の正塩、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸水素アンモニウム等の亜リン酸の酸性塩等の亜リン酸化合物；リン酸、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム等のリン酸の正塩、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二アンモニウム等のリン酸の酸性塩等のリン酸化合物；次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸アンモニウム等の次亜リン酸塩等の次亜リン酸化合物；ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸及びそれらの塩；リン酸トリメチル、ニトリロトリメチレントリホスホン酸等が挙げられる。これらの連鎖移動剤は、単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、連鎖移動剤としては、その水和物を用いてもよい。

【 0 0 5 2 】

連鎖移動剤の使用量は、第 1 の単量体成分 1 モルに対して、0 . 0 0 0 0 1 ~ 0 . 0 0 0 5 モルであることが好ましく、0 . 0 0 0 0 2 5 ~ 0 . 0 0 0 1 2 モルであることがより好ましい。

【 0 0 5 3 】

(増粘剤)

また、第 1 の単量体成分を含む水溶液に対して増粘剤を添加して逆相懸濁重合を行うようにしてもよい。このように増粘剤を添加して水溶液粘度を調整することによって、逆相懸濁重合において得られる中位粒子径を制御することも可能である。

【 0 0 5 4 】

増粘剤は、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸（部分）中和物、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等を用いることができる。なお、重合時の攪拌速度が同じであれば、第 1 の単量体成分の水溶液の粘度が高いほど得られる粒子の中位粒子径は大きくなる傾向にある。

【 0 0 5 5 】

[逆相懸濁重合]

逆相懸濁重合を行うにあたっては、例えば、分散安定剤の存在下に、第 1 の単量体成分を含む水溶液を、炭化水素分散媒に分散させる。このとき、重合反応を開始する前であれば、分散安定剤（界面活性剤や高分子系分散剤）の添加時期は、第 1 の単量体成分の水溶液を炭化水素分散媒に分散させる前後どちらであってもよい。

【 0 0 5 6 】

その中でも、得られる第 1 のポリマー粒子に残存する炭化水素分散媒量を低減しやすいという観点から、高分子系分散剤を分散させた炭化水素分散媒に、第 1 の単量体成分の水溶液を分散させた後に、さらに界面活性剤を添加してから重合を行うことが好ましい。

【 0 0 5 7 】

第 1 のポリマー粒子の製造方法においては、このような逆相懸濁重合を、1 段もしくは 2 段以上の多段で行うことが可能である。また、生産性を高める観点から 2 ～ 3 段で行ってもよい。

【 0 0 5 8 】

2 段以上の多段で逆相懸濁重合を行う場合には、1 段目の逆相懸濁重合を行った後、1 段目の重合反応で得られた反応混合物に第 1 の単量体成分を添加して混合し、1 段目と同様の方法で 2 段目以降の逆相懸濁重合を行えばよい。2 段目以降の各段における逆相懸濁重合では、第 1 の単量体成分の他に、必要に応じて添加される前述の内部架橋剤、アゾ化合物、過酸化化合物などを、2 段目以降の各段における逆相懸濁重合の際に添加する第 1 の単量体成分の量を基準として、前述した第 1 の単量体成分に対する各成分のモル比の範囲内で添加して逆相懸濁重合を行うことが好ましい。なお、第 1 のポリマー粒子の製造においては、2 段目以降の重合においても、アゾ系化合物及び過酸化化合物の少なくとも一方の存在下に重合を行うことが好ましい。

10

【 0 0 5 9 】

第 1 の単量体成分の重合反応の反応温度は、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わせる観点から、20 ～ 110 であることが好ましく、40 ～ 90 であることがより好ましい。また、反応時間としては、0.1 ～ 4 時間であることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

以上のようにして、第 1 のポリマー粒子を好適に製造することができる。第 1 のポリマー粒子の中位粒子径は、第 2 のポリマーを浸透させた後に得られる吸水性樹脂粒子の中位粒子径が上述した範囲となるように適宜調整すればよく、例えば 50 ～ 450 μm とすることが好ましい。

20

【 0 0 6 1 】

< 第 2 の単量体成分の浸透工程 >

次に、第 1 のポリマー粒子に、第 2 のポリマーを形成する、単量体 B 及びその塩のうち少なくとも一方を含む第 2 の単量体成分を浸透させる。第 2 の単量体成分は、単量体 B のみを含んでいてもよいし、単量体 B の塩のみを含んでいてもよいし、単量体 B 及びその塩のみを含んでいてもよいし、単量体 B 及び / 又はその塩に加えて単量体 B 及びその塩以外の単量体（以下、単量体 Y と称する）を含んでいてもよい。

30

【 0 0 6 2 】

単量体 B としては、前記の酸解離指数を充足するものが好ましく、水溶性エチレン性不飽和単量体が好ましい。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；（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）アクリレート等の非イオン性単量体；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）アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体及びその 4 級化物等が挙げられる。これらの水溶性エチレン性不飽和単量体の中でも、工業的に入手が容易であること等の観点から、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミドが好ましく、（メタ）アクリル酸がより好ましい。単量体 B は、1 種類のみを用いてもよいし、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【 0 0 6 3 】

なお、単量体 B を 2 種類以上組み合わせ用いる場合、一部の単量体 B が上述した範囲の酸解離指数を有することが好ましく、全部の単量体 B が上述した範囲の酸解離指数を有することがより好ましい。

また、単量体 B を 2 種類以上組み合わせ用いる場合、単量体 A との酸解離指数の差（ ΔpK_a ）を求める際に基準となる単量体 B は、2 種類以上の単量体 B のうち最も酸解離指数の小さなものである。

【 0 0 6 4 】

50

単量体 Y は、1 種類のみを用いてもよいし、2 種類以上を混合して用いてもよい。例えば、単量体 B として、(メタ)アクリル酸などの水溶性エチレン性不飽和単量体を用いた場合、上述の単量体 A (例えば、不飽和スルホン酸系単量体として、アリルスルホン酸及び/又はメタリルスルホン酸)を単量体 Y として用いてもよい。なお、第 2 の単量体成分において、単量体 B 及び/又はその塩が占める割合(単量体 B 及びその塩を含む場合は、両者の合計量の占める割合)は、70 モル%以上であることが好ましく、80 モル%以上であることがより好ましく、90 モル%以上であることがさらに好ましい。単量体 B 及び/又はその塩が占める割合の上限値は、100 モル%である。なお、単量体 B 及び/又はその塩が占める割合が100 モル%である場合、第 2 の単量体成分には単量体 Y が含まれていない。

10

【0065】

単量体 B の塩は、例えば、単量体 B が(メタ)アクリル酸等のように酸基を有する場合、この酸基をアルカリ性中和剤によって中和することで得られる。このようなアルカリ性中和剤としては、上述した単量体 A の中和に用いた中和剤と同様のものが挙げられる。

【0066】

アルカリ性中和剤による単量体 B の中和度としては、単量体 B が有する全ての酸基に対する中和度として、10 ~ 100 モル%であることが好ましく、30 ~ 90 モル%であることがより好ましく、40 ~ 85 モル%であることがさらに好ましく、50 ~ 80 モル%であることがよりさらに好ましい。

【0067】

20

第 1 のポリマー粒子に第 2 の単量体成分を浸透させる方法としては、例えば、第 1 のポリマー粒子と第 2 の単量体成分を混合すればよい。このとき、第 1 のポリマー粒子の内部にまで十分に第 2 の単量体成分を浸透させるために、第 1 のポリマー粒子は、乾燥させておくことが好ましい。第 1 のポリマー粒子の乾燥は、後述の吸水性樹脂粒子の乾燥工程と同様に行うことができる。

【0068】

また、第 1 のポリマー粒子の内部にまで十分に第 2 の単量体成分を浸透させるために、第 2 の単量体成分は、水溶液の状態で、第 1 のポリマー粒子に浸透させることが好ましい。より具体的には、第 2 の単量体成分の水溶液中に、第 1 のポリマー粒子を浸漬することによって、第 2 の単量体成分を第 1 のポリマー粒子に好適に浸透させることができる。浸漬時間としては、例えば、0.3 ~ 48 時間が挙げられる。

30

【0069】

第 2 の単量体成分の水溶液における第 2 の単量体成分の濃度としては、20 質量% ~ 飽和濃度の範囲であることが好ましい。また、第 2 の単量体成分の濃度としては、55 質量%以下であることがより好ましく、50 質量%以下であることがさらに好ましく、45 質量%以下であることがよりさらに好ましい。一方、第 2 の単量体成分の濃度としては25 質量%以上であることがより好ましく、28 質量%以上であることがさらに好ましく、30 質量%以上であることがよりさらに好ましい。

【0070】

また、第 1 のポリマー粒子に浸透させた第 2 の単量体成分を好適に重合させる観点から、内部架橋剤、アゾ系化合物、過酸化物などのうち少なくとも1種の成分をさらに分散させた水分散体の状態で、第 1 のポリマー粒子に第 2 の単量体成分を浸透させてもよい。これらの成分としては、前記の第 1 の単量体成分の重合工程で例示したものと同一ものが例示される。また、これらの成分の使用量としては、前記の第 1 の単量体成分についての例示と同様とすることができる。

40

【0071】

< 第 2 の単量体成分の重合工程 >

次に、第 1 のポリマー粒子中に浸透した第 2 の単量体成分を重合させて、第 1 のポリマー粒子に第 2 のポリマーが浸透した構造を有する吸水性樹脂粒子を得る。

【0072】

50

第2の単量体成分の重合は、前記の第1の単量体成分の重合と同様、逆相懸濁重合の条件で行うことができる。すなわち、例えば、分散安定剤の存在下に、第2の単量体成分が浸透した第1のポリマー粒子を、炭化水素分散媒に分散させる。このとき、第2の単量体成分の重合反応を開始する前であれば、分散安定剤（界面活性剤や高分子系分散剤）の添加時期は、第2の単量体成分が浸透した第1のポリマー粒子を、炭化水素分散媒に分散させる前後どちらであってもよい。なお、炭化水素分散媒及び分散安定剤は、前記の第1の単量体成分の重合工程で例示したものと同一ものが用いられ、これらの使用量としては、前記の第1の単量体成分についての例示と同様とすることができる。

【0073】

また、得られる吸水性樹脂粒子に残存する炭化水素分散媒の量を低減しやすいという観点から、高分子系分散剤を分散させた炭化水素分散媒に、第2の単量体成分が浸透した第1のポリマー粒子を分散させた後に、さらに界面活性剤を添加してから重合を行うことが好ましい。

【0074】

第2の単量体成分の重合反応の反応温度としては、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わせる観点から、20～110であることが好ましく、40～90であることがより好ましい。また、反応時間としては、0.5～4時間であることが好ましい。

【0075】

<後架橋工程>

吸水性樹脂粒子の製造方法においては、前記の方法によって得られた、第1のポリマー粒子に第2のポリマーが浸透した構造を有する吸水性樹脂粒子の含水ゲル状物に対して、後架橋剤で後架橋する（後架橋反応）こともできる。この後架橋反応は、第2の単量体成分の重合後以降に後架橋剤の存在下に行うことが好ましい。このように、重合後以降に、吸水性樹脂粒子の含水ゲル状物に対して後架橋反応を施すことによって、吸水性樹脂粒子の表面近傍の架橋密度を高めて、荷重下における吸水性や圧縮破断応力をより高めた吸水性樹脂粒子を得ることができる。

【0076】

後架橋剤は、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。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、エピプロムヒドリン、 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。これらの後架橋剤の中でも、（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、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が好ましい。これらの後架橋剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0077】

10

20

30

40

50

後架橋剤の使用量は、重合に使用した第2の単量体成分1モルに対して、0.00001～0.01モルであることが好ましく、0.00005～0.005モルであることがより好ましく、0.0001～0.002モルであることがさらに好ましい。

【0078】

後架橋剤の添加方法は、後架橋剤をそのまま添加しても、水溶液として添加してもよいが、必要に応じて、溶媒として親水性有機溶媒を用いた溶液として添加してもよい。親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これら親水性有機溶媒は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ、又は水との混合溶媒として用いてもよい。

10

【0079】

後架橋剤の添加時期は、第2の単量体成分の重合反応がほぼすべて終了した後であればよい。後架橋剤は、第1の単量体成分及び第2の単量体成分の合計100質量部に対して、1～400質量部の範囲の水分存在下に添加することが好ましく、5～200質量部の範囲の水分存在下に添加することがより好ましく、10～100質量部の範囲の水分存在下に添加することがさらに好ましく、20～70質量部の範囲の水分存在下に添加することがよりさらに好ましい。なお、水分の量は、重合反応系に含まれる水分と後架橋剤を添加する際に必要に応じて用いられる水分との合計量を意味する。

20

【0080】

後架橋反応における反応温度は、50～250であることが好ましく、60～180であることがより好ましく、60～140であることがさらに好ましく、70～120であることがよりさらに好ましい。また、後架橋反応の反応時間としては、1～300分間であることが好ましく、5～200分間であることがより好ましい。

【0081】

<乾燥工程>

吸水性樹脂粒子の製造方法は、第2の単量体成分の重合を行った後、乾燥工程を含んでもよい。乾燥工程は、例えば、第2の単量体成分の重合を行った後、系に熱等のエネルギーを外部から加えることで、水、炭化水素分散媒等を蒸留により系（反応が行われる容器をいう）から除去する工程である。重合後の含水ゲルから脱水を行う場合、炭化水素分散媒中に含水ゲルが分散している系を加熱することで、水と炭化水素分散媒を共沸蒸留により系外に一旦留去する。このとき、留去した炭化水素分散媒のみを系内へ返送すると、連続的な共沸蒸留が可能である。その場合、乾燥中の系内の温度が、炭化水素分散媒との共沸温度以下に維持されるため、樹脂が劣化しにくい。引き続き、水及び炭化水素分散媒を留去することにより、吸水性樹脂粒子が得られる。この重合後における乾燥工程の処理条件を制御して脱水量を調整することにより、得られる吸水性樹脂粒子の諸性能を制御することが可能である。

30

【0082】

乾燥工程は、常圧下で行ってもよく、減圧下で行ってもよい。また、乾燥効率を高める観点から、窒素等の気流下で行ってもよい。乾燥工程を常圧下で行う場合においては、乾燥温度としては、70～250であることが好ましく、80～180であることがより好ましく、80～140であることがさらに好ましく、90～130であることがよりさらに好ましい。また、乾燥工程を減圧下で行う場合においては、乾燥温度としては、40～160であることが好ましく、50～120であることがより好ましい。

40

【0083】

なお、後架橋剤による後架橋工程を行った場合には、その後架橋工程後に、前述した乾燥工程を行うようにすることが好ましい。

【0084】

吸水性樹脂粒子は、目的に応じた添加剤を含んでもよい。このような添加剤として

50

は、無機粉末、界面活性剤、酸化剤、還元剤、金属キレート剤、ラジカル連鎖禁止剤、酸化防止剤、抗菌剤、消臭剤等が挙げられる。また、吸水性樹脂粒子には、第1のポリマー粒子及び第2のポリマーの重合に際して使用した各種成分（例えば、炭化水素分散媒、分散安定剤、内部架橋剤、アゾ系化合物、過酸化物、連鎖移動剤、増粘剤など）やその反応物が含まれ得る。

【0085】

本発明の土嚢は、以上のようにして得られた吸水性樹脂粒子を、透水性を有する袋に収容することによって、製造することができる。

【0086】

本発明の土嚢は、吸水性樹脂粒子の吸水能を妨げない範囲で土、砂利、砂、泥などと混合し、透水性の袋の中に詰めることによって土嚢としてもよい。

10

【0087】

本発明の土嚢において、透水性の袋に詰める本発明の吸水性樹脂粒子の割合としては、特に制限されないが、例えば50質量%以上、好ましくは、60～100質量%、70～100質量%とすることができる。

【実施例】

【0088】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。但し本発明は実施例に限定されるものではない。純水吸水倍率、圧縮破断応力、及び単量体のpKaは、それぞれ以下の方法によって測定した。

20

【0089】

<純水吸水倍率の測定方法>

作製した吸水性樹脂粒子を目開き500μmのJIS標準篩を通過し、目開き250μmのJIS標準篩の上に残る粒子に分級した。500mL容のビーカーに、純水500gをはかりとり、マグネチックスターラー（8mmφ×30mmのリングなし）で攪拌回転数600rpmにて攪拌しながら、250μmから500μmに分級した吸水性樹脂粒子0.25±0.0002gを、ままこが発生しないように分散させた。攪拌した状態で30分間放置し、吸水性樹脂粒子を十分に膨潤させた。その後、あらかじめ目開き75μmのJIS標準篩の質量Wa（g）を測定しておき、これを用いて、前記ビーカーの内容物をろ過し、篩を水平に対して約30度の傾斜角となるように傾けた状態で、30分間放置することにより余剰の水分をろ別した。吸水ゲルの入った篩の質量Wb（g）を測定し、以下の式により、純水吸水倍率を求めた。

30

$$\text{純水吸水倍率 (g/g)} = [Wb - Wa] (g) / \text{吸水性樹脂粒子の質量 (g)}$$

【0090】

<圧縮破断応力の測定方法>

作製した吸水性樹脂粒子を目開き500μmのJIS標準篩を通過し、目開き250μmのJIS標準篩の上に残る粒子を分級した。500mL容のビーカーに、純水500gをはかりとり、マグネチックスターラー（8mmφ×30mmのリングなし）で攪拌回転数600rpmにて攪拌しながら、250μmから500μmに分級した吸水性樹脂粒子0.25±0.0002gを、ままこが発生しないように分散させた。攪拌した状態で30分間放置し、吸水性樹脂粒子を十分に膨潤させた。その後、目開き75μmのJIS標準篩を用いて、前記ビーカーの内容物をろ過し、篩を水平に対して約30度の傾斜角となるように傾けた状態で、30分間放置することにより膨潤ゲルと余剰の水分をろ別した。小型圧縮・引張試験機（島津製作所製「Eztest/CE」）を用いて、以下の操作および条件に基づいて、ろ別した膨潤ゲルの1粒の破断に必要な荷重の測定を行った。ろ別した膨潤ゲル1粒を測定台の中央に置き、膨潤ゲルの上方から圧子を下記条件に示す一定の速度（変位速度）で降下させ、圧子の移動距離に対する荷重のグラフを表示させながら、荷重の変動を記録した。荷重は、圧子が膨潤ゲルと接触すると膨潤ゲルの反発力で増加する。一方、膨潤ゲルが破断すると反発力が低下するため荷重が減少する。このことから、圧子の降下に伴う荷重の増加が止まり、その後減少するまで圧子を移動させた

40

50

。荷重の減少が起こる直前の最大の荷重を測定し、膨潤ゲルの降伏荷重とみなした。この降伏荷重が膨潤ゲルの破断に必要な荷重と判断した。この測定を計3粒の膨潤ゲルにおいて実施し、その平均値を圧縮破断応力(N)とした。なお、圧縮破断応力の値は、架橋重合体の強度を示す指標の一つであり、圧縮破断応力が高いほど、膨潤ゲルが壊されにくい傾向がある。

【0091】

荷重測定の際に使用したロードセルの条件は下記の通りである。

ロードセルの定量上限値：2(N)

ロードセルの定量下限値：0.04(N)

変位速度：0.5(mm/min)

測定条件として設定したロードセルの負荷限界(上限)：1.5(N)

圧子：15(mmφ)

【0092】

<単量体のpKaの測定方法>

pKaの測定対象である単量体20.4gに対し、イオン交換水29.6gを100mLのガラスビーカーに量り取り、マグネチックスターラー(8mmφ×30mmのリングなし)で攪拌しながら5分間混ぜて40.8質量%の水溶液を作製した。この水溶液2.4gと生理食塩水50.0gを100mLのガラスビーカーに量り取り、マグネチックスターラー(8mmφ×30mmのリングなし)で攪拌し、測定用水溶液を作製した。測定用水溶液は測定直前まで17に調節した。酸解離指数の測定は、平沼産業株式会社の自動滴定装置(COM-1600)を用いて行った。測定用水溶液を攪拌しながら、10秒ごとに0.1Mの水酸化ナトリウムを0.025mLずつ滴下し、滴下毎に測定用水溶液のpHの測定を行った。測定用水溶液の濃度と水酸化ナトリウムの滴下量および測定したpHからHenderson-Hasselbalch式を用いて単量体の酸解離指数pKaを求めた。

【0093】

(実施例1)

還流冷却器、窒素ガス導入管、並びに、攪拌機として、翼径50mmの4枚傾斜パドル翼を2段有する攪拌翼を備えた内径110mm、2L容の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。このフラスコに、炭化水素分散剤として、n-ヘプタン293gをとり、高分子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1105A)0.74gを添加し、攪拌しつつ加温溶解した後、58まで冷却した。

【0094】

一方、500mL容の三角フラスコに単量体Aとして予め上述の方法により酸解離指数(pKa)を測定した2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸82.69g(0.389mol、pKa1.4)を入れ、イオン交換水68.59gを添加し、水溶液を作製した。この水溶液を外部より冷却しつつ30質量%の水酸化ナトリウム水溶液51.60gを滴下して単量体Aの97mol%中和を行った後、増粘剤として、ヒドロキシセルロース0.08g(住友精化株式会社、HEC AW-15F)、アゾ系化合物として5質量%の2,2'-アゾビス(2-アジミノプロパン)二塩酸塩水溶液2.19g、内部架橋剤として、1質量%のN,N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液7.75gとイオン交換水27.39gを加えて溶解し、単量体A及びそのナトリウム塩を第1の単量体成分として含む水溶液を調製した。

【0095】

そして、上述のように調製した第1の単量体成分を含む水溶液をセパラブルフラスコに添加して、系内に0.2L/分の窒素を通気しつつ10分間攪拌数300rpmで攪拌した。別途、n-ヘプタン6.62gに界面活性剤として、HLB3の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)0.74gを加熱溶解した界面活性剤溶液7.36gを調製した。界面活性剤溶液を第1の単量体

成分を含む素溶液に添加して、攪拌数 400 rpm で 20 分間攪拌しながら系内を窒素で十分に置換した後、70 の水浴に浸漬して昇温し、第 1 段目の重合を 26 分間行った。

【0096】

第 1 段目の重合後、系内に n - ヘプタン 110 g を添加し、攪拌数を 1000 rpm に変更した後、125 の油浴で反応液を昇温し、n - ヘプタンと水の共沸蒸留により、n - ヘプタンを還流しながら、130 g の水を系外へ抜き出した。その後、n - ヘプタンを蒸発させて乾燥することによって、架橋重合体の乾燥品（第 1 のポリマー粒子）を得た。

【0097】

JIS 標準篩を上から、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 106 μm の篩、目開き 75 μm の篩、目開き 45 μm の篩、及び受け皿の順に組み合わせた。組み合わせた最上の篩に、第 1 のポリマー粒子 10 g を入れ、目開きの大きな篩から順に手で第 1 のポリマー粒子をこすりつけ、一部凝集している第 1 のポリマー粒子をばらばらにほぐした。

【0098】

（株）セイシン企業製の ROBOT SIFTER RPS 205 を用いて、音波強度 40 W / m²、周波数 80 Hz、パルス間隔 1 秒、分級時間 2 分の条件の下、ROBOT SIFTER 用の JIS 標準篩を上から、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 106 μm の篩、目開き 75 μm の篩、目開き 45 μm の篩、を組み合わせ、ほぐした第 1 のポリマー粒子を装置の充填容器に入れ、分級した。分級後、各篩上に残った第 1 のポリマー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第 1 のポリマー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。この結果、得られた第 1 のポリマー粒子の中位粒子径は 154 μm であった。

【0099】

単量体 B として予め上述の方法により酸解離指数 (pKa) を測定したアクリル酸 (pKa 4.1) を用意し、これをイオン交換水に溶解させて 80 質量%のアクリル酸水溶液 384.6 g (アクリル酸を 4.27 モル含む) を調製した。この水溶液を 2 L の丸口幅広ポリ容器に入れ、外部より冷却しつつ、30 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 427.6 g (3.21 モル) を滴下して 75 モル%の中和を行った。この容器にアゾ系化合物として 5 質量%の 2,2'-アゾビス(2-アジミノプロパン)二塩酸塩 6.42 g、内部架橋剤として、1 質量%の N,N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液 6.17 g とイオン交換水 164.78 g を加えて溶解し、単量体 B 及びそのナトリウム塩を第 2 の単量体成分として含む水溶液を調製した。第 2 の単量体成分を含む水溶液に、第 1 のポリマー粒子 15 g を浸漬させて、冷蔵庫で 14 時間かけて十分に膨潤させた。目開き 38 μm の篩を用いて、膨潤した第 1 のポリマー粒子と余分な第 2 の単量体成分を含む水溶液を分離した。膨潤した第 1 のポリマー粒子は第 2 の単量体成分を含む水溶液を 429.29 g 吸収していた。

【0100】

還流冷却器、窒素ガス導入管、並びに、攪拌機として、翼径 50 mm の 4 枚傾斜パドル翼を 2 段有する攪拌翼を備えた内径 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。このフラスコに、炭化水素分散剤として、n - ヘプタン 293 g をとり、高分子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 1105A) 0.74 g を添加し、攪拌数 300 rpm で攪拌しつつ加温溶解した後、60 まで冷却した。

【0101】

60 まで冷却した後、n - ヘプタン 6.62 g に界面活性剤として、HLB 3 の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) 0.74 g を加熱溶解した界面活性剤溶液 7.36 g をさらに添加して、10 分間

10

20

30

40

50

撈拌した。

【0102】

撈拌後、系内に膨潤した第1のポリマー粒子366.4gを添加し、30分間撈拌数1000rpmで撈拌しながら系内を0.2L/minの窒素で十分に置換した。その後、フラスコを80℃の水浴に浸漬して昇温し、第2段目の重合を67分間行って、第1のポリマー粒子に浸透した第2の単量体成分を重合させて、第1のポリマー粒子に第2のポリマーが浸透した構造を有する吸水性樹脂粒子を得た。

【0103】

第2段目の重合後、系内にn-ヘプタンを110g添加した後、125℃の油浴で反応液を昇温し、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176.6gの水を系外へ抜き出した。水の抜き出し後、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%の水溶液3.65gを系内に添加し、80℃から83℃で2時間保持した。その後、n-ヘプタンを蒸留させて、乾燥することによって、後架橋を施した複合架橋重合体の乾燥品を取得した。この乾燥品を目開き850μmのJIS標準篩を通過させ、第1のポリマー粒子に第2のポリマーが浸透した構造を有する目的の吸水性樹脂粒子147.71gを得た。

【0104】

JIS標準篩を上から、目開き850μmの篩、目開き600μmの篩、目開き500μmの篩、目開き425μmの篩、目開き300μmの篩、目開き250μmの篩、目開き150μmの篩、及び受け皿の順に組み合わせた。組み合わせた最上の篩に、吸水性樹脂粒子50gを入れ、ロータップ式振とう器を用いて10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。この結果、この吸水性樹脂粒子の中位粒子径は370μmであった。

【0105】

続いて、作製した吸水性樹脂粒子の純水吸水倍率及び圧縮破断応力を、上述の方法により測定した。その結果を表1に示す。

【0106】

(比較例1)

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び、翼径50mmの4枚傾斜パドル翼を2段で有する撈拌翼を備えた内径110mmで2L容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、炭化水素分散媒としてn-ヘプタン300gをとり、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)0.74g、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)0.74gを添加し、撈拌しつつ加温溶解した後、55℃まで冷却した。

【0107】

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)をとり、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液102.2gを滴下して75mol%の中和を行った。そこへ、増粘剤としてヒドロキシルエチルセルロース0.092g(住友精化株式会社、HEC-AW-15F)、アゾ化合物として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0.055g(0.204ミリモル)、過硫酸塩として過硫酸カリウム0.009g(0.034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0.005g(0.026ミリモル)及びイオン交換水48.0gを加えて溶解し、第1段目の重合に供されるモノマー水溶液を調製した。

【0108】

該モノマー水溶液を、前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後、フラスコを 70 の水浴に浸漬して昇温し、重合反応を 10 分間行うことで第 1 段目の反応混合物を得た。

【0109】

一方、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) をとり、外部より冷却しつつ、30 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 143.1 g を滴下して 75 モル%の中和を行った。そこへ、アゾ系化合物として 2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩 0.077 g (0.285 ミリモル)、過酸化化物として過硫酸カリウム 0.013 g (0.048 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 0.012 g (0.069 ミリモル) 及びイオン交換水 12.5 g を加えて溶解し、第 2 段目の重合に供されるモノマー水溶液を調製した。

10

【0110】

第 1 段目の反応混合物を 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 段目の反応混合物に添加して、系内を窒素で置換しながら 25 で 30 分間保持した。その後、再度、フラスコを 70 の水浴に浸漬して昇温し、第 2 段目の重合反応を 5 分間行うことで第 2 段目の反応混合物を得た。

【0111】

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 255 g の水を系外へ抜き出した後、キレート剤としてジエチレントリアミン五酢酸・五ナトリウム塩の 4.5% 水溶液 5.89 g (0.53 ミリモル) を添加し、さらに n-ヘプタンを還流しながら 41 g の水を系外へ抜き出した。水を抜き出した後、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%の水溶液 4.48 g を系内に添加し、80 から 83 で 2 時間保持した。その後、n-ヘプタンを蒸留させて、乾燥することによって、後架橋を施した複合架橋重合体の乾燥品(吸水性樹脂粒子)を取得した。得られた吸水性樹脂粒子を目開き 850 μm の篩に通過させ、球状粒子が凝集した 2 次粒子の形態の吸水性樹脂粒子 236.6 g を得た。

20

【0112】

続いて、作製した吸水性樹脂粒子の純水吸水倍率及び圧縮破断応力を、上述の方法により測定した。その結果を表 1 に示す。

【0113】

30

(比較例 2)

単量体成分としてアクリル酸およびその塩のみを用いたポリマーである、住友精化株式会社製の高吸水性ポリマー(商品名アクアキープ SA60II (中位粒子径: 242 μm)) を比較例 2 の吸水性樹脂粒子として用意した。

用意した吸水性樹脂粒子の純水吸水倍率及び圧縮破断応力を、上述の方法により測定した。その結果を表 1 に示す。

【0114】

【表 1】

	純水吸水倍率 (g/g)	圧縮破断応力 (N)
実施例 1	1123	0.19
比較例 1	1158	0.04 未満 (定量下限未満)
比較例 2	429	0.07

40

【0115】

実施例 1 の吸水性樹脂粒子は、純水吸水倍率及び純水で膨潤させた状態における圧縮破断応力が十分に高く、土壌に用いても潰れにくい。他方、比較例 1 及び 2 の吸水性樹脂は

50

、純水で膨潤させた際における圧縮破断応力が低く、土嚢に用いると潰れ易い。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭 6 1 - 1 6 9 5 0 9 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 2 1 4 8 7 6 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 3 6 9 7 4 (J P , A)
特開昭 6 2 - 2 3 0 8 1 3 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 5 7 1 5 1 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 9 7 7 6 8 (J P , A)
特開平 9 - 3 2 3 0 3 8 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 2 8 1 3 1 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
E 0 2 B 3 / 0 4
C 0 8 L 1 0 1 / 1 2
C 0 8 L 1 0 1 / 1 4
C 0 8 F 2 6 7 / 1 0
C 0 8 F 2 2 0 / 5 6