

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-169267

(P2006-169267A)

(43) 公開日 平成18年6月29日(2006.6.29)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
CO8J 3/28	(2006.01)	CO8J 3/28	CER		4FO70
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101:00			

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2004-359031 (P2004-359031)	(71) 出願人	501300757
(22) 出願日	平成16年12月10日 (2004.12.10)		ザ プロクター アンド ギャンブル カ ンパニー The Procter & Gambl e Company アメリカ合衆国, オハイオ州 45202 , シンシナティー, ワン プロクター ア ンド ギャンブル プラザ Beckett Ridge Techn ical Center, 8611 Be ckett Road, West Che ster, Ohio 45069 U. S . A. (74) 代理人 100072349 弁理士 八田 幹雄
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質された吸水性樹脂の製法

(57) 【要約】

【課題】 吸水特性に優れる改質された吸水性樹脂の製造方法を提供する。

【解決手段】 改質された吸水性樹脂の製造方法であって、 a) エチレン性不飽和単量体を添加せずに、吸水性樹脂と水溶性ラジカル重合開始剤とを混合し、 b) 得られた混合物に活性エネルギー線を照射することを含む。特に、加圧下吸収倍率や食塩水流れ誘導性が向上する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

改質された吸水性樹脂の製造方法であって、

a) エチレン性不飽和単量体を添加せずに、吸水性樹脂と水溶性ラジカル重合開始剤とを混合し、

b) 得られた混合物に活性エネルギー線を照射すること、

を含む、改質された吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 2】

該水溶性ラジカル重合開始剤が、過硫酸塩である、請求項 1 に記載の改質された吸水性樹脂の製造方法。

10

【請求項 3】

該吸水性樹脂 100 質量部に対する該水溶性ラジカル重合開始剤の添加量が、0.01 ~ 20 質量部である、請求項 1 または 2 に記載の改質された吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 4】

該水溶性ラジカル重合開始剤は、水溶液で混合される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の改質された吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 5】

該吸水性樹脂と該水溶性ラジカル重合開始剤との混合の際に、更に吸水性樹脂 100 質量部に対して水が 1 ~ 20 質量部混合される、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の改質された吸水性樹脂の製造方法。

20

【請求項 6】

該活性エネルギー線が紫外線である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の改質された吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 7】

該吸水性樹脂が、アクリル酸(塩)を主成分とするモノマーを重合して得られる粉末状吸水性樹脂である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の改質された吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 8】

該吸水性樹脂が、150 ~ 850 μm の範囲の粒径の粒子を 90 ~ 100 質量% 含むものである、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の改質された吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 9】

吸水性樹脂の 4.83 kPa の加圧下吸収倍率が、改質前の該加圧下吸収倍率よりも 1 g / g 向上する、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の改質された吸水性樹脂の製造方法。

30

【請求項 10】

改質後の吸水性樹脂の 4.83 kPa の加圧下吸収倍率が、8 ~ 40 g / g である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の改質された吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 11】

改質後の吸水性樹脂の食塩水流れ誘導性が、 $10 (10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上である、請求項 1 ~ 10 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、改質された吸水性樹脂の製造方法に関し、より詳細には、エチレン性不飽和単量体を添加することなく、水溶性ラジカル重合開始剤を混合した吸水性樹脂に活性エネルギー線を照射して、吸水性樹脂を改質する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、生理綿、紙おむつ、あるいはその他の体液を吸収する衛生材料の一構成材料として吸水性樹脂が用いられている。このような吸水性樹脂としては、例えば、デンブン - アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンブン - アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル - アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体

50

もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、これらの架橋体やポリアクリル酸部分中和物架橋体等がある。これらは、いずれも内部架橋構造を有し、水に不溶である。

【0003】

このような吸水性樹脂に望まれる特性として、高吸収倍率、優れた吸収速度、高いゲル強度、基材から水を吸い上げるための優れた吸引力等がある。しかし、吸水特性は架橋密度に影響を受けるため、架橋密度が大きくなるとゲル強度は増加するが吸水量が低下するなど、特性間の関係は必ずしも正の相関を示さない。特に、吸収倍率と、吸収速度、ゲル強度および吸引力等とは相反する関係にある。このため、吸収倍率が向上した吸水性樹脂では、液体に接した場合に、吸水が均一に行なわれず吸水性樹脂の塊になった部分を形成したり、吸水性樹脂粒子全体に水が拡散しないため吸収速度等を極端に低下させる場合がある。

10

【0004】

このような現象を緩和し、吸収倍率が高く、かつ吸収速度等も比較的良好な吸水性樹脂を得るために、吸水性樹脂粒子の表面を界面活性剤や非揮発性炭化水素によりコーティングする方法がある。この方法では、初期に吸収する水の分散性は改良されるが、粒子個々の吸収速度や吸引力の向上という面では効果が十分でない。

【0005】

また、吸水特性の改良されたポリアクリル酸系高吸水性重合体の製造方法として、ポリアクリル酸の部分アルカリ金属塩を主成分とし、架橋密度が低い重合体の水性組成物を、水溶性過氧化物ラジカル開始剤の存在下で加熱し、ラジカル架橋によって架橋を導入する方法がある（特許文献1）。内部架橋を重合体中に均一に分布することは困難であり、架橋密度の調整も容易でない。このため、架橋密度が低く水溶性のポリアクリル酸ゲルを含む重合体を得た後、重合開始剤である過硫酸塩などを添加して加熱する。該特許文献1では、開始剤添加量を調整することで架橋密度の精密な制御を可能とし、かつ架橋が均一に重合体中に存在するため、優れた吸水特性が得られ、かつ粘着性がない吸水性樹脂が得られた、としている。

20

【0006】

上記特許文献1で使用された過硫酸塩は熱によって分解されるが、紫外線によっても分解されラジカルを発生する（非特許文献1）。過硫酸塩は重合開始剤としての作用を有するから、水溶性ビニルモノマーの水溶液に光エネルギーを照射すれば、重合と同時にラジカル架橋が起こり、ハイドロゲルを製造することができる（特許文献2）。また、親水性重合体成分と光重合開始剤とに加えて、更に架橋剤を添加して、紫外線照射によって内部架橋を形成させる反応系もある（特許文献3）。

30

【0007】

一方、吸水性樹脂の表面を架橋剤を用いて処理し、吸水性樹脂の表面の架橋密度を高める方法もある（例えば、特許文献4、特許文献5）。上記の例で示したような吸水性樹脂の表面には、反応性の官能基が存在する。このような官能基と反応し得る表面架橋剤を添加して官能基間に架橋を導入すれば、吸水性樹脂の表面架橋密度が増加し、加圧下でも優れた吸水特性を有する吸水性樹脂とすることができる。

【0008】

また、上記表面架橋剤を使用すると、架橋形成反応に高温あるいは長持間を要し、未反応架橋剤の残存などの問題があるため、過氧化物ラジカル開始剤を含む水溶液を樹脂に接触させ、該樹脂を加熱してラジカル開始剤の分解を通じて樹脂の表面近傍部の重合体分子鎖に架橋を導入する方法もある（特許文献6）。実施例では、130の過熱水蒸気で6分加熱し、吸水倍率の向上した吸水性樹脂を得ている。

40

【特許文献1】米国特許第4783510号

【特許文献2】特開2004-99789号公報

【特許文献3】WO2004/031253号公報

【特許文献4】米国特許第4666983号

【特許文献5】米国特許第5422405号

50

【特許文献6】特開昭63-99211号公報

【非特許文献1】J. Phys. Chem., 1975, 79, 2693、J. Photochem. Photobiol., A, 1988, 44, 243

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

吸水性樹脂に表面架橋を導入する目的は、吸収倍率と吸収速度とのバランスに優れた吸水性樹脂を製造する方法である。一般には、吸水性樹脂表面にある官能基と反応しうる、少なくとも2つの官能基を有する架橋剤を吸水性樹脂に作用させる必要がある。このような架橋剤としては、多価アルコール類、多価グリシジルエーテル類、ハロエポキシ化合物類、多価アルデヒド類、多価アミン類、多価金属塩類等があるが、一般的に反応性が低いために反応を高温で行う必要があり、場合によっては長時間加熱下に置く場合もある。このため、多くのエネルギーと時間とが要求される。

10

【0010】

過氧化物ラジカル開始剤を架橋剤として用いる特許文献6の表面処理方法においても、効率的に反応を進行させるためには、高い反応温度と反応の進行に必要な水分を保持するための加湿が必要であり、さらなる生産効率の向上が求められる。

【0011】

このような現状のもと、本発明は、生産効率に優れ、加圧下吸収倍率、吸収速度、ゲル強度、通液性等に優れた改質された吸水性樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

吸水性樹脂の表面改質された吸水性樹脂の製造方法を詳細に検討したところ、従来から重合開始剤として使用された過硫酸塩を使用し、これに活性エネルギー線を照射すると過硫酸塩からラジカルが生成し、吸水性樹脂の表面に容易に架橋構造を形成し得ることを見出した。しかも、該方法によれば、従来法では必須の成分であった表面架橋剤を使用すること無く、表面架橋を導入でき、かつ得られる吸水性樹脂の吸水特性のバランスに優れることを見出し、本発明を完成させた。

【発明の効果】

【0013】

従来は、表面架橋の際には、配合する表面架橋剤の種類に応じて100~300の高温処理が必要であったが、本発明では表面架橋剤を使用しなくても、活性エネルギー線の照射のみで表面架橋を導入することができる。このため、吸水性樹脂を高温にさらすことなく改質することができ、改質中の吸水性樹脂の熱劣化を防ぐことができる。

30

【0014】

しかも、過硫酸塩が水溶性であるため、水溶液に溶解して吸水性樹脂と混合することができ、均一な表面架橋を生成することができる。この結果、改質された吸水性樹脂は、吸収倍率、吸収速度、ゲル強度、吸引力など吸水性樹脂に望まれる特性が極めて高い。

【0015】

本発明の改質された吸水性樹脂の製造方法は、活性エネルギー線の照射によって表面架橋を行なうため、従来の製法と比較して短時間で吸水性樹脂を改質することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の第一は、改質された吸水性樹脂の製造方法であって、

a) エチレン性不飽和単量体を添加せずに、吸水性樹脂と水溶性ラジカル重合開始剤とを混合し、

b) 得られた混合物に活性エネルギー線を照射すること、

を含む、改質された吸水性樹脂の製造方法である。以下、本発明にかかる改質された吸水性樹脂の製造方法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更し

50

て実施し得る。

【0017】

(a) 吸水性樹脂

本発明で使用できる吸水性樹脂は、ヒドロゲルを形成しうる水膨潤性水不溶性の架橋重合体である。本発明において「水膨潤性」とは、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中において自由膨潤倍率が、必須に2g/g以上、好ましくは5～100g/g、より好ましくは10～60g/gの生理食塩水を吸収するものをいう。また、「水不溶性」とは、吸水性樹脂中の未架橋の水可溶性成分（水溶性高分子）が好ましくは0～50質量%、より好ましくは25重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下、特に好ましくは10重量%以下のものをいう。なお、自由膨潤倍率および水可溶性成分の数値は、後記する実施例で規定する測定方法によるものとする。また、「改質」とは、吸水性樹脂に対する全ての物理的または化学的作用をいい、吸水性樹脂の表面架橋、孔の形成、親水化、疎水化などがある。

10

【0018】

本発明において使用できる吸水性樹脂としては、エチレン性不飽和単量体を必須に含む単量体成分を用いて、従来公知の方法などを用いて重合により得られるものであれば、特に限定されない。

【0019】

エチレン性不飽和単量体としては、特に限定されず、好ましくは末端に不飽和二重結合を有する単量体、例えば、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のアニオン性単量体やその塩；(メタ)アクリルアミド、N-置換(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、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、等のノニオン性親水基含有単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(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、N,N-ジメ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やそれらの4級化物；等を挙げることができ、これらの中から選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。好ましくは、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、これらの塩、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートの4級化物、(メタ)アクリルアミドであり、特に好ましくは、アクリル酸および/またはその塩である。

20

30

【0020】

単量体としてアクリル酸塩を用いる場合には、吸水性樹脂の吸水性能の観点からアクリル酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩から選ばれるアクリル酸の1価塩が好ましい。より好ましくはアクリル酸アルカリ金属塩であり、特に好ましくは、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩から選ばれるアクリル酸塩である。

【0021】

吸水性樹脂を製造する際には、本発明の効果を損なわない範囲で、上記単量体以外の他の単量体成分を用いることができる。例えば、炭素数8～30の芳香族エチレン性不飽和単量体、炭素数2～20の脂肪族エチレン性不飽和単量体、炭素数5～15の脂環式エチレン性不飽和単量体、アルキル基の炭素数4～50の(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどの疎水性単量体を例示することができる。これら疎水性単量体の割合は、一般に、上記エチレン性不飽和単量体100質量部に対し、0～20質量部の範囲である。疎水性単量体が20質量部を超えると、得られる吸水性樹脂の吸水性能が低下する場合がある。

40

【0022】

本発明で使用する吸水性樹脂は、内部架橋の形成によって不溶性となる。このような内部架橋は、架橋剤を使用しない自己架橋型でもよいが、一分子内に2個以上の重合性不飽和基及び/又は2個以上の反応性官能基を有する内部架橋剤を使用して形成することがで

50

きる。

【0023】

このような内部架橋剤としては、特に限定されず、好ましくは、例えば、N, N' - メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N - メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、(メタ)アクリル酸多価金属塩、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等を挙げることができる。これらの内部架橋剤は2種以上を併用してもよい。

10

【0024】

内部架橋剤の使用量は、吸水性樹脂を製造する際に用いる単量体成分の全量に対して、好ましくは0.0001~1モル%、より好ましくは0.001~0.5モル%、さらに好ましくは0.005~0.2モル%である。0.0001モル%を下回ると、内部架橋が樹脂中に導入されず、一方、1モル%を超えると、吸水性樹脂のゲル強度が高くなりすぎ、吸水倍率が低下する場合がある。上記内部架橋剤を用いて架橋構造を重合体内部に導入する場合には、上記内部架橋剤を、上記単量体の重合前あるいは重合途中、あるいは重合後、または中和後に反応系に添加するようにすればよい。

20

【0025】

吸水性樹脂を得るには、上記単量体および内部架橋剤を含む単量体成分を水溶液中で重合すればよい。この際、使用できる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩；過酢酸カリウム、過酢酸ナトリウム、過炭酸カリウム、過炭酸ナトリウム、t - ブチルヒドロパーオキシド；過酸化水素；2, 2' - アゾビス(2 - アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物、等の水溶性ラジカル重合開始剤や、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン等の光重合開始剤がある。また、例えば、上記水溶性ラジカル重合開始剤に、亜硫酸塩やL - アスコルビン酸、第2鉄塩等の還元剤を組み合わせるとレドックス系開始剤として用いてもよい。

30

【0026】

上記単量体水溶液中の単量体の濃度に特に制限はないが、好ましくは15~90質量%、より好ましくは35~80質量%である。15質量%を下回ると、得られたヒドロゲルの水分量が多いため、乾燥のための熱量や時間を必要とし、不利である。

【0027】

重合方法としては特に限定されず、周知の方法、例えば、水溶液重合、逆相懸濁重合、沈殿重合、塊状重合等を採用することができる。これらの方法の中でも、重合反応の制御の容易さや、得られる吸水性樹脂の性能面から、単量体を水溶液に溶解して重合させる水溶液重合や、逆相懸濁重合が好ましい。

【0028】

上記の重合を開始させる際には、前述の重合開始剤を使用して開始させる。また、前述重合開始剤以外にも紫外線や電子線、 γ 線などの活性エネルギー線を単独あるいは重合開始剤と併用しても良い。重合開始時の温度は、使用する重合開始剤の種類にもよるが、15~130の範囲が好ましく、20~120の範囲が好ましい。重合開始時の温度が上記の範囲を外れると、得られる吸水性樹脂の残存単量体の増加や、過度の自己架橋反応が進行して吸水性樹脂の吸水性能が低下するおそれがあるので好ましくない。

40

【0029】

なお、逆相懸濁重合とは、単量体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させる重合法であり、例えば、米国特許4093776号、同4367323号、同4446261号、同4683274号、同5244735号などの米国特許に記載されている。水溶液重合は分散

50

溶媒を用いずに単量体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許4625001号、同4873299号、同4286082号、同4973632号、同4985518号、同5124416号、同5250640号、同5264495号、同5145906号、同5380808号などの米国特許や、欧州特許0811636号、同0955086号、同0922717号などの欧州特許に記載されている。これら重合法に例示の単量体や開始剤なども本発明では適用できる。

【0030】

なお、水溶液重合を行なう場合には、アクリル酸等の部分中和物を重合したり、アクリル酸等の酸基含有単量体を重合した後に水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム等のアルカリ化合物により重合物を中和することもできる。なお、得られる吸水性樹脂の中和率（全酸基中の中和された酸基のモル%）は、25～100モル%の範囲であり、好ましくは50～90モル%の範囲である。

10

【0031】

重合後、通常は含水ゲル状架橋重合体である。本発明では、この含水ゲル状架橋重合体をそのまま吸水性樹脂として使用することもできるが、好ましくは乾燥され、後述の含水率（100 - 固形分）とされる。

【0032】

なお、本発明では、後記するように、水溶性ラジカル重合開始剤と活性エネルギー線の照射によって吸水性樹脂を改質するが、このような改質は重合体主鎖に対する活性ラジカル重合開始剤の作用によるものである。したがって、必ずしも前述した水溶性エチレン性不飽和モノマーを重合して得られる吸水性樹脂のみならず、ポリビニルアルコール架橋体、ポリエチレンオキサイド架橋体、ポリアスパラギン酸架橋体、カルボキシメチルセルロース架橋体等吸水性樹脂を改質することもできる。

20

【0033】

一方、本発明で用いられる吸水性樹脂としては、好ましくは特にアクリル酸(塩)を主成分とするモノマーを重合して得られる粉末状の吸水性樹脂である。重合によって得られた含水ゲル状重合体は、好ましくは乾燥の後に粉碎されて吸水性樹脂とする。前記乾燥は、例えば、熱風乾燥機などの乾燥機を用い、好ましくは100～220、より好ましくは120～200で乾燥させればよい。

【0034】

このような粉碎に用いることができる粉碎機としては、例えば、粉体工学便覧（粉体工学会編、初版）の表1.10で分類されている粉碎機種名のうちでも、剪断粗砕機、衝撃破砕機、高速回転式粉碎機に分類されて、切断、剪断、衝撃、摩擦といった粉碎機構の1つ以上の機構を有するものが好ましく使用でき、それら機種に該当する粉碎機の中でも切断、剪断機構が主機構である粉碎機が特に好ましく使用できる。例えば、ロールミル（ロール回転形）粉碎機が好ましく挙げられる。

30

【0035】

本発明で用いられる吸水性樹脂は、粉末状であることが好ましい。より好ましくは150～850 μm の範囲の粒径の粒子を90～100質量%、特に好ましくは95～100質量%含む粉末状吸水性樹脂である。850 μm よりも大きい吸水性樹脂は、例えば得られた改質された吸水性樹脂をおむつ等に用いると、肌触りが悪く、おむつのトップシートを破ったりする場合もある。一方、150 μm よりも小さい粒子が10質量%を超えると、微粉が飛散したり、使用時に目詰まりを生じ、改質された吸水性樹脂の吸水性能を低下させる場合もある。平均粒径は、10～1,000 μm 、好ましくは200～600 μm の範囲である。平均粒径が10 μm を下回ると、安全衛生上好ましくない場合がある。一方、1,000 μm を超えると、オムツなどに用いることができない場合がある。なお、上記粒径は、後記する実施例の粒度分布の測定方法で測定した値である。

40

【0036】

本発明の改質された吸水性樹脂の製造方法で使用する吸水性樹脂の含水率は、吸水性樹脂が流動性を有する限り、特に制限無い。好ましくは105で3時間乾燥した後の含水

50

率が、0～20質量%、好ましくは0～10質量%、より好ましくは0～5質量%の範囲である。

【0037】

本発明で用いる吸水性樹脂は、上記方法で製造されたものに限定されず、他の方法で調製されたものであってもよい。また、上記方法で得られた吸水性樹脂は、表面架橋されていない吸水性樹脂であるが、本発明の改質された吸水性樹脂の製造方法で使用する吸水性樹脂としては、予め多価アルコール、多価エポキシ化合物、アルキレンカーボネート、オキサゾリドン化合物等を持ちいて表面架橋された吸水性樹脂を用いることもできる。

【0038】

(b) 水溶性ラジカル重合開始剤

本発明の改質された吸水性樹脂の製造方法では、エチレン性不飽和単量体を添加することなく、水溶性ラジカル重合開始剤と前記吸水性樹脂とを混合する。従来から、吸水性樹脂の表面架橋には、表面架橋剤を配合して行われることが一般的であった。表面架橋剤を配合すれば、樹脂表面にある官能基と表面架橋剤とが化学的に強固に結合し、これによって安定な表面架橋構造を樹脂表面に導入することができる。また、表面架橋剤の鎖長を適宜選択することで表面架橋距離を容易に調整することができる。しかしながら、本発明では、このような表面架橋剤を配合することなく、水溶性ラジカル重合開始剤を使用するだけで、吸水性樹脂を改質し、具体的には吸水性樹脂の表面に架橋構造を導入することができることが判明した。なお、本発明において、「エチレン性不飽和単量体を添加することなく」としたのは、表面架橋剤にはエチレン性不飽和単量体以外にも存在するが、活性エネルギーを照射して表面架橋を導入できるのはエチレン性不飽和単量体のみであるため、これに限って排除したからである。

10

20

【0039】

本発明において、水溶性ラジカル重合開始剤と活性エネルギー線で表面架橋ができる理由は明確ではないが、架橋性化合物が存在しなくても架橋構造を形成することから、吸水性樹脂の表面に存在する主鎖または側鎖の複数箇所に、活性エネルギー線の照射によって活性化した水溶性ラジカル重合開始剤が作用し、何らかの作用によって両者を結合させるものと考えられる。例えば、吸水性樹脂の主鎖から水素を引き抜いて炭素原子を活性化し、このような炭素原子同士が近傍で結合し、結果としてランダムに架橋構造を形成する反応などが推察される。

30

【0040】

本発明において、特に「水溶性ラジカル重合開始剤」としたのは、親水性および吸水性に優れる吸水性樹脂の表面に均一に容易に分散できるからである。これによって、吸水特性に優れる吸水性樹脂を製造することができる。

【0041】

本発明で用いられる水溶性ラジカル重合開始剤としては、水(25)に1質量%以上、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上溶解するものであり、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；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〔2-2(-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕2塩酸塩等の水溶性アゾ化合物等が挙げられる。これらの中でも、特に過硫酸塩を使用すると、改質後の吸水性樹脂の加圧下吸収倍率、食塩水流れ誘導性、自由膨潤倍率がいずれも優れる点で好ましい。

40

【0042】

水溶性ラジカル重合開始剤の使用量は、吸水性樹脂100質量部に対し、0.01～20質量部の範囲が好ましく、より好ましくは0.1～15質量部の範囲、特に好ましくは1～10質量部の範囲である。水溶性ラジカル重合開始剤の混合量が0.01質量部よりも少ないと、活性エネルギー線を照射しても吸水性樹脂を改質することができなくなる場合がある。一方、水溶性ラジカル重合開始剤の混合量が20質量部よりも多いと、改質された吸水性樹脂の吸水性能が低下することがある。

【0043】

50

本発明では、水溶性ラジカル重合開始剤を必須に使用することで、水溶性ラジカル重合開始剤を全く用いない場合、例えば、油溶性ラジカル重合開始剤、特に油溶性光重合開始剤のみを使用する場合などに比べて、優れた物性を達成できる。なお、ここでいう油溶性光重合開始剤とは、例えば水への溶解度が1質量%未満の化合物である。

【0044】

本発明では、過硫酸塩、過酸化水素および水溶性アゾ化合物から選ばれる水溶性ラジカル重合開始剤などを必須に使用するが、該水溶性ラジカル重合開始剤以外の開始剤を更に併用してもよい。このような併用できる他の重合開始剤として、油溶性のベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、アセトフェノン誘導体などの光重合開始剤、また油溶性のケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシエステル、パーオキシカルボネートなどの油溶性有機過酸化物が挙げられる。かかる光重合開始剤としては市販品でもよく、チバ・スペシャルティケミカルズの商品名イルガキュア184（ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン）、イルガキュア2959（1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン）などが例示できる。

10

【0045】

本発明で必要により他の開始剤を併用する場合、その使用量は吸水性樹脂100質量部に対して0~20質量部、好ましくは0~15質量部、特に0~10質量部であり、その使用比率は水溶性ラジカル重合開始剤よりも少ない量、例えば水溶性ラジカル重合開始剤の質量比の1/2以下、更には1/10以下、特に1/50以下である。

20

【0046】

(c) 吸水性樹脂と水溶性ラジカル重合開始剤との混合

上記水溶性ラジカル重合開始剤と吸水性樹脂とを混合するには、水溶性ラジカル重合開始剤をそのまま吸水性樹脂と混合してもよいが、好ましくはこれを水溶液に溶解し、得られた水溶液を吸水性樹脂と混合する。吸水性樹脂は吸水特性を有するため、水溶性ラジカル重合開始剤を水溶液に溶解して供給することで、水溶性ラジカル重合開始剤を吸水性樹脂の表面に均一に分散させ、吸水性樹脂と均一に混合することができる。なお、水溶液としては、水その他、水溶性ラジカル重合開始剤の溶解性を損なわない範囲で他の溶媒を含んでいてもよい。

【0047】

使用する水溶液の量は、吸水性樹脂100質量部（固形分100質量%に換算したもの）に対し1~20質量部の範囲である。水溶液が1質量部よりも少ないと、水溶性ラジカル重合開始剤に活性エネルギーを照射しても、十分に表面架橋が行なわれない場合がある。一方、水溶液が20質量部よりも多いと、活性エネルギー線を照射した後に乾燥工程で多くのエネルギーを必要とするため、不利となる。また、吸水性樹脂が分解する場合もある。なお、水溶液は、必ずしも水溶性ラジカル重合開始剤を溶解するための水溶液として使用する場合に限られない。水溶性ラジカル重合開始剤と吸水性樹脂とを混合した後に、上記範囲の水溶液と混合してもよい。したがって、単量体成分を重合して得た含水ゲル状架橋体を、含水率0~20質量%に乾燥したものは、これに水溶性ラジカル重合開始剤を直接混合することができる。

30

40

【0048】

一方、水溶液と吸水性樹脂との混合性を向上させるため、界面活性剤、水溶性高分子、親水性有機溶媒、水溶性無機化合物を水溶液に含有させてもよい。このような界面活性剤としては、HLBが7以上の非イオン性界面活性剤もしくはアニオン系界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を用いることができる。例えば、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、ポリグリセリン脂肪酸エステル、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ノールエーテル、ポリオキシエチレンアシルエステル、ショ糖脂肪酸エステル、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルポリオキシエチレンサルフェート塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、等が例示できる。

50

【0049】

水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンイミン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、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、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、デンプン等を挙げることができる。

【0050】

親水性有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジオキサン、アルコキシ（ポリ）エチレングリコール、テトラヒドロフラン等のエーテル類； ϵ -カプロラクタム、*N,N*-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキサイド等のスルホキサイド類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール、グリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール類；などが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0051】

水溶性の無機化合物としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩及び水酸化物、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム等の多価金属塩、炭酸水素塩、リン酸二水素塩、リン酸水素塩等の非還元性アルカリ金属塩 pH 緩衝剤が例示される。これらの界面活性剤、水溶性高分子、親水性有機溶媒、無機化合物は、水溶液全量に対して、好ましくは0~40質量%、より好ましくは0.01~30質量%、さらに好ましくは0.1~10質量%で使用するのがよい。

【0052】

なお、吸水性樹脂と水溶性ラジカル重合開始剤とを混合する方法としては、通常の混合機、例えばV型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、回転円板型混合機、気流型混合機、バッチ式ニーダー、連続式ニーダー、パドル型混合機、鋤型混合機等を用いて混合する方法が挙げられる。

【0053】

(d) 活性エネルギー線

吸水性樹脂の製造において、活性エネルギー線を照射し、重合率を向上させることは公知である。例えば、重合性単量体成分に内部架橋剤と光重合開始剤を配合し、紫外線や電子線、 γ 線などの活性エネルギー線を照射して内部架橋を有する不溶性吸水性樹脂を調製することができる。また、吸水性樹脂の表面架橋架橋方法として、表面架橋剤を使用し、加温条件で反応を促進して表面架橋を形成させることも公知である。このような吸水性樹脂の表面架橋として、多価アルコールや多価グリシジルエーテル、ハロエポキシ化合物、多価アルデヒドなどの、1分子中に複数の官能基を有する化合物を使用する。一般に、100~300に加熱すると、これらの官能基が吸水性樹脂の表面にあるカルボキシル基などと反応し、吸水性樹脂の表面に架橋構造が形成される。しかしながら本発明では、このような表面架橋剤や重合性単量体の存在がなくても、水溶性ラジカル重合開始剤と活性エネルギー線の照射によって、吸水性樹脂の表面に架橋構造を形成しうる点に特徴がある。またこれによって、改質後の吸水性樹脂の加圧下吸収倍率(AAP)や食塩水流れ誘導性(SFC)を向上させることができる。

【0054】

本発明において、活性エネルギー線の照射は、吸水性樹脂と水溶性ラジカル重合開始剤

10

20

30

40

50

との混合中に行なってもよく、両者を混合した後に照射してもよい。しかしながら、均一な表面架橋を形成しうる点で、好ましくは、吸水性樹脂と、水溶性ラジカル重合開始剤を含む水溶液との混合物を調製し、得られた混合物に活性エネルギー線を照射する方法である。

【0055】

活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、ガンマー線の1種または2種以上が挙げられる。好ましくは、紫外線、電子線である。活性エネルギー線の人体への影響を考慮すると、紫外線がより好ましく、更に好ましくは波長300nm以下、特に好ましくは180~290nmの紫外線である。

【0056】

照射条件は、紫外線を用いる場合には、好ましくは、照射強度が3~1000mW/cm²、照射量が100~10000mJ/cm²である。紫外線を照射する装置としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ等を例示することができる。紫外線が照射される限り、好ましくは300nm以下の紫外線が照射される限り、他の放射線や波長を含んでもよく、その手法は特に限定されるものではない。なお、電子線を用いる場合には、好ましくは加速電圧を50~800kV、吸収線量が0.1~100Mradとする。

【0057】

一般に、活性エネルギー線を照射する時間は、好ましくは0.1分以上60分未満でよく、より好ましくは0.2分以上30分未満、さらに好ましくは1分以上15分未満である。従来表面架橋剤を使用する場合には60分を超えることもあるなど、同一架橋密度と比較して、表面架橋処理時間を短縮することができる。

【0058】

活性エネルギー線を照射して表面処理する際には、加温する必要はない。ただし、活性エネルギー線を照射すると、輻射熱が発生する場合がある。一般には、吸水性樹脂を、好ましくは150℃未満、より好ましくは120℃未満、さらに好ましくは室温~100℃、特に好ましくは50~100℃の範囲で処理すればよい。したがって、従来表面処理温度よりも処理温度を低く設定することができる。

【0059】

活性エネルギー線の照射の際には、吸水性樹脂を攪拌することが好ましい。攪拌によって水溶性ラジカル重合開始剤と吸水性樹脂との混合物に、活性エネルギー線を均一に照射することができる。活性エネルギー線の照射の際に吸水性樹脂を攪拌できる装置としては、振動型混合機、振動フィダー、リボン型混合機、円錐型リボン型混合機、スクリュウ型混合押出機、気流型混合機、バッチ式ニーダー、連続式ニーダー、パドル型混合機、高速流動式混合機、浮上流動式混合機等が挙げられる。

【0060】

一般に、ラジカルを活性種とする反応は、酸素によって阻害されることが知られている。しかし、本発明の製造方法においては、系中に酸素が存在していても表面処理された吸水性樹脂の物性は低下しなかった。このことから、活性エネルギー線の照射の際には、雰囲気の不活性雰囲気にする必要はない。

【0061】**(e) その他の処理**

活性エネルギー線の照射後には、乾燥などのために、必要に応じて、吸水性樹脂を50~250℃の温度で加熱処理してもよい。

【0062】

また、活性エネルギー線照射後に、従来周知の多価アルコール、多価エポキシ化合物、アルキレンカーボネート等の表面架橋剤を使用して、表面架橋を形成させてもよい。

【0063】

本発明の改質された吸水性樹脂の製造方法では、活性エネルギー線照射の前後または同時に、吸水性樹脂に通液性向上剤を添加してもよい。このような通液性向上剤の例として

10

20

30

40

50

は、タルク、カオリン、フラー土、ベントナイト、活性白土、重晶石、天然アスファルト、ストロンチウム鉱石、イルメナイト、パーライトなどの鉱産物；硫酸アルミニウム14～18水塩（または無水物）、硫酸カリウムアルミニウム12水塩、硫酸ナトリウムアルミニウム12水塩、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、酸化アルミニウムなどのアルミニウム化合物類、及びそれらの水溶液；その他の多価金属塩類；親水性のアモルファスシリカ（例、乾式法：トクヤマ社 Reolosil QS-20、沈殿法：DEGUSSA社 Siperнат 22S, Siperнат 2200）類；酸化ケイ素・酸化アルミ・酸化マグネシウム複合体（例、ENGELHARD社 Attagel #50）、酸化ケイ素・酸化アルミニウム複合体、酸化ケイ素・酸化マグネシウム複合体などの酸化物複合体類などがある。このような通液性向上剤は、改質後の吸水性樹脂100質量部に対して、0～20質量部、より好ましくは0.01～10質量部、特に好ましくは0.1～5質量部を、混合する。通液性向上剤では、水に溶けるものは水溶液で、溶けないものは粉末やスラリーで添加することができる。また、これらの通液性向上剤は、ラジカル重合開始剤と混合して添加してもよい。その他、添加剤として、抗菌剤、消臭剤、キレート剤などを適宜前記範囲で添加してもよい。

【0064】

（f）改質された吸水性樹脂

本発明の改質された吸水性樹脂の製造方法を行なうと、得られた吸水性樹脂の加圧下吸収倍率が向上する。従来から、表面架橋を形成すると、自由膨潤倍率は若干低下するが、圧力をかけた状態でも吸液を維持できる能力、すなわち加圧下吸収倍率が向上することが知られている。本発明の方法によれば、表面架橋剤やエチレン性不飽和単量体を使用しなくても、吸水性樹脂の4.83kPaの加圧下吸収倍率が1g/g以上増加する。このことは、本発明の方法によって吸水性樹脂の表面に架橋構造が導入されたことを示すものと考えられる。改質後の物性で、好ましくは8g/g以上、より好ましくは12g/g以上、さらに好ましくは15g/g以上、特に好ましくは20g/g以上である。また、本発明の改質された吸水性樹脂は、4.83kPaの加圧下吸収倍率が、8～40g/gである。なお、上限は特に問わないが、製造の困難によるコストアップから40g/g程度で十分である場合もある。

【0065】

また、自由膨潤倍率（GV）は、好ましくは8g/g以上、より好ましくは15g/g以上、さらに好ましくは20g/g以上、特に好ましくは25g/g以上である。上限値は特に限定されないが、好ましくは50g/g以下であり、より好ましくは40g/g以下であり、更に好ましくは35g/g以下である。自由膨潤倍率（GV）が8g/g未満の場合、吸収量が少なすぎ、オムツなどの衛生材料の使用に適さない。また、自由膨潤倍率（GV）が50g/gよりも大きい場合、ゲル強度が弱く、通液性に優れる吸水性樹脂をうる事ができないおそれがある。

【0066】

また、本発明によって得られる改質された吸水性樹脂は、その食塩水流れ誘導性（SFC）が、好ましくは $10 (\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、より好ましくは $30 (\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、さらに好ましくは $50 (\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上である。なお、これらの数値は、後記する実施例で特定した方法で測定した値とする。

【0067】

本発明によって得られる表面処理された吸水性樹脂の形状は、処理前の吸水性樹脂の形状などの処理条件や、処理後の造粒・成形などによって適宜調整できるが、一般には粉末状である。かかる粉末は、重量平均粒子径（ふるい分級で規定）が $10 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $200 \sim 600 \mu\text{m}$ の粉末状であり、好ましくは $150 \sim 850 \mu\text{m}$ の含有量が $90 \sim 100$ 質量%、更に好ましくは $95 \sim 100$ 質量%である。

【0068】

本発明の製造方法では、吸水性樹脂の表面架橋時に、吸水性樹脂の製造時に発生する微

粉を造粒する効果がある。このため、改質前の吸水性樹脂に微粉が含まれていても、本発明の改質された吸水性樹脂の製造方法を行なうと、含まれる微粉が造粒されるため、得られる表面処理された吸水性樹脂に含まれる微粉量を低減させることができる。得られる改質された吸水性樹脂の粒度分布は改質前の吸水性樹脂と比較して高粒度側へシフトする。ただし、シフトする割合は、吸水性樹脂と混合させる水溶性ラジカル重合開始剤の種類や量、さらにこれを水溶液とした場合は水の比率、活性エネルギー線の照射条件、照射時の流動のさせ方などにより変化する。

【0069】

本発明の方法で得られる改質された吸水性樹脂は、吸水性樹脂表面全体にわたって均一かつ架橋密度の高い表面架橋が形成され、吸水性樹脂に望まれる特性、例えば、吸収倍率、吸収速度、ゲル強度、吸引力を極めて高いレベルとすることができる。なお、多価アルコール、多価エポキシ化合物、アルキレンカーボネート等の表面架橋剤を用いてアクリル酸系吸水性樹脂を表面架橋する場合には、表面架橋の速度や程度は吸水性樹脂の中和率に依存していた。具体的には、中和率が低いと表面架橋が早く進行し、中和率が高いと表面架橋されにくくなる。また、ポリアクリル酸の後中和によって得られる吸水性樹脂を表面架橋するには、表面架橋処理後に、均一に後中和する必要性があった。しかしながら本発明では、吸水性樹脂の中和率や後中和の均一性に依存することなく、吸水性樹脂を改質して、吸水特性に優れた吸水樹脂を製造することができる。表面架橋が、水溶性ラジカル重合開始剤による吸水性樹脂の主鎖などへの作用に依存するため、カルボキシル基が酸で存在するか、塩となっているかなどを問題とすることなく、進行することによって考えられる。

【0070】

なお、エチレン性不飽和単量体の存在下に本発明を実施すると、水溶性ラジカル重合開始剤がエチレン性不飽和単量体の重合に消費されてしまうので、本発明の意図するものではない。

【0071】

本発明によれば、吸水性樹脂を表面処理するにあたって、室温付近の反応温度でも十分に表面処理可能であり、しかも、得られる表面処理された吸水性樹脂は、吸収倍率、吸収速度、ゲル強度、吸引力など吸水性樹脂に望まれる特性が極めて高いレベルにある。したがって、本発明によって得られる吸水性樹脂は、生理綿、紙おむつ、或いはその他の体液を吸収する衛生材料や農業用の吸水性樹脂としても最適なものである。

【実施例】

【0072】

以下に、実施例および比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下では、便宜上、「質量部」を単に「部」と、「リットル」を単に「L」と記すことがある。実施例および比較例における、測定方法および評価方法を以下に示す。

【0073】

(1) 粒度分布

表面処理前および表面処理後の吸水性樹脂 10 g を直径 75 mm、目開き 850 μm 、600 μm 、300 μm のテストふるい (IIDA 製作所製) で篩い分けし、それぞれの質量を測定し、各粒度の質量 % を求めた。篩い分けは、IIDA 製作所製の SIEVE SHAKER ES-65 型を用いて 5 分間振とうすることにより行った。なお、吸水性樹脂は、予め 60 ± 5 で減圧 (1 mmHg (133.3 Pa) 未満) 下で 24 時間乾燥してから測定した。

【0074】

(2) 固形分の測定

底面の直径が 4 cm、高さ 2 cm のアルミ製カップに吸水性樹脂 1 g をアルミ袋カップ底面に均一に広げた。これを、180 に調温した熱風乾燥機中に 3 時間放置し、前後の重量減少より、吸水性樹脂の固形分 (%) を算出した。

【0075】

(3) 自由膨潤倍率 (GV)

吸水性樹脂 0.2 g を不織布製の袋 (南国パルプ工業 (株) 製、商品名 : ヒートロンペーパー、型式 : G S P - 2 2、大きさ : 6 0 m m × 6 0 m m) に均一に入れ、大過剰 (通常は 5 0 0 m L) の 0.9 質量 % 塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) 中に室温 (2 5 ± 2) で浸漬した。3 0 分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて 2 5 0 G の遠心力で 3 分間水切りを行った後、袋の質量 W_1 (g) を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂を用いに行い、その時の袋の質量 W_2 (g) を測定した。そして、 W_1 、 W_2 から、次式によって自由膨潤倍率 (GV) (g / g) を算出した。

【0076】

【数1】

自由膨潤倍率 (g / g) = $[W_1$ (g) - W_2 (g) - 吸水性樹脂の質量 (g)] / 吸水性樹脂の質量 (g)

【0077】

(4) 加圧下吸収倍率 (AAP)

内径 6 0 m m のプラスチックの支持円筒の底に、ステンレス製 4 0 0 メッシュの金網 (目開きの大きさ 3 8 μ m) を融着させ、室温 (2 5 ± 2)、湿度 5 0 R H % の条件下で、金網上に吸水性樹脂 0.9 0 0 g を均一に散布し、その上に、吸水性樹脂に対して 4.8 3 k P a の荷重を均一に加えることができるよう調整された、外径が 6 0 m m よりわずかに小さく支持円筒の内壁面との間に隙間が生じず、かつ上下の動きが妨げられないピストンと荷重とをこの順に載置して、この測定装置一式の質量 W_a (g) を測定した。

【0078】

直径 1 5 0 m m のペトリ皿の内側に直径 9 0 m m のガラスフィルター (株式会社相互理化学硝子製作所社製、細孔直径 : 1 0 0 ~ 1 2 0 μ m) を置き、0.9 質量 % 塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) (2 0 ~ 2 5) をガラスフィルターの上面と同じレベルになるように加えた。その上に、直径 9 0 m m の濾紙 1 枚 (A D V A N T E C 東洋株式会社製、品名 : (J I S P 3 8 0 1、No. 2)、厚さ 0.2 6 m m、保留粒子径 5 μ m) を載せ、表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除いた。

【0079】

測定装置一式を前記湿った濾紙上に載せ、液を荷重下で所定時間吸収させた。この吸収時間は、測定開始から算出して、1 時間後とした。具体的には、1 時間後、測定装置一式を持ち上げ、その質量 W_b (g) を測定した。この質量測定はできるだけすばやく、かつ振動を与えないように行わなくてはならない。そして、 W_a 、 W_b から、次式によって加圧下吸収倍率 (AAP) (g / g) を算出した。

【0080】

【数2】

AAP (g / g) = $[W_b$ (g) - W_a (g)] / 吸水性樹脂の質量 (g)

【0081】

(5) 食塩水流れ誘導性 (SFC)

食塩水流れ誘導性 (S F C) は吸水性樹脂粒子の膨潤時の液透過性を示す値である。SFC の値が大きいほど高い液透過性を有することを示している。

【0082】

特表平 9 - 5 0 9 5 9 1 号公報記載の食塩水流れ誘導性 (S F C) 試験に準じて行った。

【0083】

図 1 に示す装置を用い、容器 4 0 に均一に入れた吸水性樹脂粒子 (0.9 0 0 g) を人工尿中で 0.3 p s i (2.0 7 k P a) の加圧下、6 0 分間膨潤させ、ゲル 4 4 のゲル層の高さを記録し、次に 0.3 p s i (2.0 7 k P a) の加圧下、0.6 9 質量 % 食塩

10

20

30

40

50

水 3 3 を、一定の静水圧でタンク 3 1 から膨潤したゲル層を通液させた。この S F C 試験は室温 (2 0 ~ 2 5) で行った。コンピューターと天秤を用い、時間の関数として 2 0 秒間隔でゲル層を通過する液体量を 1 0 分間記録した。膨潤したゲル 4 4 (の主に粒子間) を通過する流速 $F_s (T)$ は増加質量 (g) を増加時間 (s) で割ることにより g / s の単位で決定した。一定の静水圧と安定した流速が得られた時間を T_s とし、 T_s と 1 0 分間の間に得たデータだけを流速計算に使用して、 T_s と 1 0 分間の間に得た流速を使用して $F_s (T = 0)$ の値、つまりゲル層を通る最初の流速を計算した。 $F_s (T = 0)$ は $F_s (T)$ 対時間の最小 2 乗法の結果を $T = 0$ に外挿することにより計算した。

【 0 0 8 4 】

【 数 3 】

10

食塩水流れ誘導性 (S F C)

$$= (F_s (t = 0) \times L_0) / (\rho \times A \times \Delta P)$$

$$= (F_s (t = 0) \times L_0) / 139506$$

【 0 0 8 5 】

ここで、

$F_s (t = 0)$: g / s で表した流速、

L_0 : cm で表したゲル層の高さ、

ρ : $NaCl$ 溶液の密度 ($1.003 g / cm^3$)、

A : セル 4 1 中のゲル層上側の面積 ($28.27 cm^2$)、

20

P : ゲル層にかかる静水圧 ($4920 dyne / cm^2$)、および

S F C 値の単位は ($10^{-7} \cdot cm^3 \cdot s \cdot g^{-1}$) である。

【 0 0 8 6 】

図 1 に示す装置としては、タンク 3 1 には、ガラス管 3 2 が挿入されており、ガラス管 3 2 の下端は、0.69 質量% 食塩水 3 3 をセル 4 1 中の膨潤ゲル 4 4 の底部から、5 cm 上の高さに維持できるように配置した。タンク 3 1 中の 0.69 質量% 食塩水 3 3 は、コック付き L 字管 3 4 を通じてセル 4 1 へ供給された。セル 4 1 の下には、通過した液を補集する容器 4 8 が配置されており、補集容器 4 8 は上皿天秤 4 9 の上に設置されていた。セル 4 1 の内径は 6 cm であり、下部の底面には No. 400 ステンレス製金網 (目開き $38 \mu m$) 4 2 が設置されていた。ピストン 4 6 の下部には液が通過するのに十分な穴 4 7 があり、底部には吸水性樹脂粒子あるいはその膨潤ゲルが、穴 4 7 へ入り込まないように透過性の良いガラスフィルター 4 5 が取り付けられていた。セル 4 1 は、セルを乗せるための台の上に置かれ、セルと接する台の面は、液の透過を妨げないステンレス製の金網 4 3 の上に設置した。

30

【 0 0 8 7 】

上記人工尿は、塩化カルシウムの 2 水和物 0.25 g、塩化カリウム 2.0 g、塩化マグネシウムの 6 水和物 0.50 g、硫酸ナトリウム 2.0 g、りん酸 2 水素アンモニウム 0.85 g、りん酸水素 2 アンモニウム 0.15 g、および、純水 994.25 g を加えたものである。

【 0 0 8 8 】

40

(6) 可溶分量

250 ml 容量の蓋付きプラスチック容器 (直径 6 cm × 高さ 9 cm) に、0.900 重量% 塩化ナトリウム水溶液の 184.3 g を測り取り、その水溶液中に粒子状吸水性樹脂 1.00 g を加え、16 時間、直径 8 mm、長さ 25 mm の磁気攪拌子を用いて 500 rpm の回転数で攪拌することにより、樹脂中の可溶分を抽出した。この抽出液を濾紙 1 枚 (A D V A N T E C 東洋株式会社、品名 : J I S P 3801 No. 2、厚さ : 0.26 mm、保留粒子径 $5 \mu m$) を用いて濾過することにより得られた濾液の 50.0 g を測り取り、測定溶液とした。

【 0 0 8 9 】

はじめに 0.900 重量% 塩化ナトリウム水溶液だけを、まず、0.1 N の $NaOH$ 水

50

溶液でpH10まで滴定を行い、その後、0.1NのHCl水溶液でpH2.7まで滴定して空滴定量（[NaOH]ml、[HCl]ml）を得た。

【0090】

同様の滴定操作を測定溶液についても行なうことにより、滴定量（[NaOH]ml、[HCl]ml）を求めた。

【0091】

例えば、既知量のアクリル酸とそのナトリウム塩からなる吸水性樹脂の場合、そのモノマーの平均分子量と上記操作により得られた滴定量をもとに、吸水性樹脂中の可溶分量を下式により算出することができる。未知量の場合は滴定により求めた中和率を用いてモノマーの平均分子量を算出した。

【0092】

【数4】

可溶分量（質量%）= $0.1 \times (\text{平均分子量}) \times 184.3 \times 100 \times ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}]) / 1000 / 1.0 / 50.0$

【0093】

【数5】

中和率（mol%）= $[1 - ([\text{NaOH}] - [\text{bNaOH}]) / ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}])] \times 100$

【0094】

（製造例1）

2本のシグマ型ブレードを備えたニーダーに、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸、および水からなるアクリル酸塩系単量体水溶液（単量体濃度：38質量%、中和率：75モル%）を調製し、内部架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート（平均エチレンオキシドユニット数：n=8）を前記単量体に対して0.05モル%となるように溶解させた。

【0095】

次に、この水溶液に窒素ガスを吹き込むことで、水溶液中の酸素濃度を低減させるとともに、反応容器内全体を窒素置換した。続いて、2本のシグマ型ブレードを回転させながら、重合開始剤として、0.05モル%（対単量体）の過硫酸ナトリウムおよび0.006モル%（対単量体）のL-アスコルビン酸を添加し、ニーダー内で攪拌重合を行い、40分後に、平均粒子径2mmの含水ゲル状重合体を得た。

【0096】

得られた含水ゲル状重合体を170℃に設定した熱風乾燥機中で45分間乾燥させた後、乾燥物をロールミル粉砕機で粉砕し、目開き850μmのふるいで分級して、粒径が850μmよりも大きい粒子を除去することにより、ベースポリマーとしての粉末状吸水性樹脂（A）を得た。

【0097】

得られたベースポリマーとしての吸水性樹脂（A）の各種評価結果を表1に示した。

【0098】

また、得られたベースポリマーとしての吸水性樹脂（A）の粒度分布を表2に示した。

【0099】

（実施例1）

ベースポリマーとしての吸水性樹脂（A）10gを石英製セパラブルフラスコに加え、攪拌羽根で攪拌下、23.8重量%の過硫酸アンモニウム水溶液1.05gを加えた。10分間攪拌を続けた後、メタルハイドランプ（ウシオ電機製、UVL-1500M2-N1）を取り付けた紫外線照射装置（同、UV-152/1MNSC3-AA06）を用いて、照射強度60mW/cm²で10分間、室温で紫外線を照射し、表面処理された吸水性樹脂（1）を得た。表3に表面処理条件、吸水特性を示す。

10

20

30

40

50

【0100】

(実施例2)

38.5重量%の過硫酸アンモニウム水溶液1.30gを使用した以外は実施例1と同様にして、表面処理された吸水性樹脂(2)を得た。

【0101】

(実施例3)

紫外線の照射時間を5分間にする以外は実施例2と同様にして、表面処理された吸水性樹脂(3)を得た。

【0102】

(実施例4)

38.5重量%の過硫酸ナトリウム水溶液1.30gを使用した以外は実施例1と同様にして、表面処理された吸水性樹脂(4)を得た。

【0103】

(比較例1)

紫外線を照射する代わりに、80の湯浴で10分間加熱した以外は実施例2と同様にして、表面処理された比較吸水性樹脂(1)を得た。

【0104】

(製造例2)

製造例1の内部架橋剤量を単量体に対して0.065モル%とした以外は製造例1と同様に重合を行うことで含水ゲル状重合体を得た。得られた含水ゲル状重合体を175に設定した熱風乾燥機中で50分間乾燥させた後、乾燥物をロールミル粉砕機で粉砕し、目開き500 μ mのふるいと目開き300 μ mのふるいで分級して、粒径が500 μ mよりも大きい粒子と粒径が300 μ mよりも小さい粒子を除去することにより、ベースポリマーとしての吸水性樹脂(B)を得た。

【0105】

得られたベースポリマーとしての吸水性樹脂(B)の各種評価結果を表1に示した。

【0106】

また、得られたベースポリマーとしての吸水性樹脂(B)の粒度分布を表2に示した。

【0107】

(実施例5)

ベースポリマーとしての吸水性樹脂(B)10gを、38.5重量%の過硫酸ナトリウム水溶液1.3gを使用した以外は実施例1と同様にして、表面処理された吸水性樹脂(5)を得た。

【0108】

(比較例2)

水溶性ラジカル重合開始剤を使用せず、イオン交換水0.8gを使用した以外は実施例5と同様にして、表面処理された比較吸水性樹脂(2)を得た。

【0109】

(比較例3)

紫外線を照射する代わりに、180に調温した熱風乾燥機中に1時間置いて加熱した以外は実施例5と同様にして、比較吸水性樹脂(3)を得た。

【0110】

(実施例6)

38.5重量%の過硫酸ナトリウム水溶液1.3gと50重量%硫酸アルミニウム水溶液0.2gの混合液を使用した以外は実施例5と同様にして、表面処理された吸水性樹脂(6)を得た。

【0111】

(比較例4)

50重量%硫酸アルミニウム水溶液0.2gを使用した以外は実施例5と同様にして、表面処理された比較吸水性樹脂(4)を得た。

10

20

30

40

50

【0112】

(比較例5)

紫外線を照射する代わりに、180 に調温した熱風乾燥機中に1時間置いて加熱した以外は実施例6と同様にして、比較吸水性樹脂(5)を得た。

【0113】

(製造例3)

製造例1の内部架橋剤量を単量体に対して0.09モル%とした以外は製造例1と同様に重合を行うことで含水ゲル状重合体を得た。得られた含水ゲル状重合体を175 に設定した熱風乾燥機中で50分間乾燥させた後、乾燥物をロールミル粉碎機で粉碎し、目開き600 μ mのふるいで分級して、粒径が600 μ mよりも大きい粒子を除去することにより、ベースポリマーとしての粒子状吸水性樹脂(C)を得た。

10

【0114】

得られたベースポリマーとしての粒子状吸水性樹脂(C)の各種評価結果を表1に示した。

【0115】

また、得られたベースポリマーとしての粒子状吸水性樹脂(C)の粒度分布を表2に示した。

【0116】

(実施例7)

ベースポリマーとして吸水性樹脂(C)10gを使用した以外は実施例5と同様にして、表面処理された吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂を60 に調温した減圧乾燥機中に減圧下12時間放置することで吸水性樹脂(7)を得た。得られた吸水性樹脂(7)の固形分量(180、3時間の乾燥減量で規定)は94.0%であった。

20

【0117】

(実施例8)

38.5重量%の過硫酸ナトリウム水溶液1.3gと50重量%硫酸アルミニウム水溶液0.2gの混合液を使用した以外は実施例7と同様にして、吸水性樹脂(8)を得た。得られた吸水性樹脂(8)の固形分量(180、3時間の乾燥減量で規定)は93.3%であった。

【0118】

(実施例9)

38.5重量%の過硫酸ナトリウム水溶液1.3gと、50重量%硫酸アルミニウム水溶液と50重量%乳酸ナトリウム水溶液と5対1で混合した溶液0.2gの混合液を使用した以外は実施例7と同様にして、吸水性樹脂(9)を得た。得られた吸水性樹脂(9)の固形分量(180、3時間の乾燥減量で規定)は93.7%であった。

30

【0119】

得られた表面処理された吸水性樹脂の各種評価結果を表1に示した。

【0120】

【表1】

	GV (g/g)	可溶分量 (%)	含水率 (%)
ベースポリマー(A)	34.5	12.4	1.9
ベースポリマー(B)	33.4	9.2	2.3
ベースポリマー(C)	32.8	7.9	2.1

40

【0121】

【表 2】

粒度	製造例1 A ^o -スホ ^o リマ- (A)	製造例2 A ^o -スホ ^o リマ- (B)	製造例3 A ^o -スホ ^o リマ- (C)
850 μm <	0.0%	0.0%	0.0%
600 - 850 μm	28.0%	0.0%	0.0%
300 - 600 μm	54.8%	100.0%	67.3%
300 - 150 μm	15.0%	0.0%	30.5%
150 μm >	2.2%	0.0%	2.2%

【0122】

【表 3】

	ハースポ リマー	表面処理条件				吸水特性		
		水溶性ラジカル 重合開始剤	開始剤 (質量%)	UVor加熱	他の添加 剤(質量%)	GV (g/g)	AAP (g/g)	SFC ($10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$)
製造例 1	ハースポリマー(A)	-	-	-	-	34.5	7.5	0
実施例 1	吸水性樹脂(1)	過硫酸アモニウム	2.5	UV10分	-	25.8	18.7	28
実施例 2	吸水性樹脂(2)	過硫酸アモニウム	5.0	UV10分	-	24.1	19.5	48
実施例 3	吸水性樹脂(3)	過硫酸アモニウム	5.0	UV5分	-	24.5	18.7	21
実施例 4	吸水性樹脂(4)	過硫酸ナトリウム	5.0	UV10分	-	25.1	18.8	47
比較例 1	比較吸水性樹脂(1)	過硫酸アモニウム	5.0	80°C加熱10分	-	31.4	8.0	0
製造例 2	ハースポリマー(B)	-	-	-	-	33.4	7.2	0
実施例 5	吸水性樹脂(5)	過硫酸ナトリウム	5.0	UV10分	-	25.7	20.8	45
比較例 2	比較吸水性樹脂(2)	-	-	UV10分	-	30.9	9.4	0
比較例 3	比較吸水性樹脂(3)	過硫酸ナトリウム	5.0	180°C加熱60分	-	33.6	7.2	0
実施例 6	吸水性樹脂(6)	過硫酸ナトリウム	5.0	UV10分	Al ^(*) :2	23.8	19.5	102
比較例 4	比較吸水性樹脂(4)	-	-	UV10分	Al ^(*) :2	33.8	7.9	0
比較例 5	比較吸水性樹脂(5)	過硫酸ナトリウム	5.0	180°C加熱60分	Al ^(*) :2	32.8	7.4	0
製造例 3	ハースポリマー(C)	-	-	-	-	32.8	7.2	0
実施例 7	吸水性樹脂(7)	過硫酸ナトリウム	5.0	UV10分	-	26.7	21.3	40
実施例 8	吸水性樹脂(8)	過硫酸ナトリウム	5.0	UV10分	Al ^(*) :2	24.0	20.4	71
実施例 9	吸水性樹脂(9)	過硫酸ナトリウム	5.0	UV10分	Al ^(**) :2	25.3	22.1	73

*)50重量%硫酸アルミニウム水溶液

**)50重量%硫酸アルミニウム水溶液と50%乳酸ナトリウム水溶液を5対1の割合で混合した溶液
水溶性ラジカル重合開始剤と他の添加剤の配合量は、ベースポリマーに対する質量%

【 0 1 2 3 】

本発明によれば、吸水性樹脂を改質するにあたって、室温付近の反応温度でも十分に表面処理可能であり、得られる改質された吸水性樹脂は、吸水特性に優れるため、紙おむつ等として利用することができ、産業上有用である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 2 4 】

【 図 1 】 食塩水流れ誘導性 (S F C) の測定に用いる測定装置の概略図である。

【 符号の説明 】

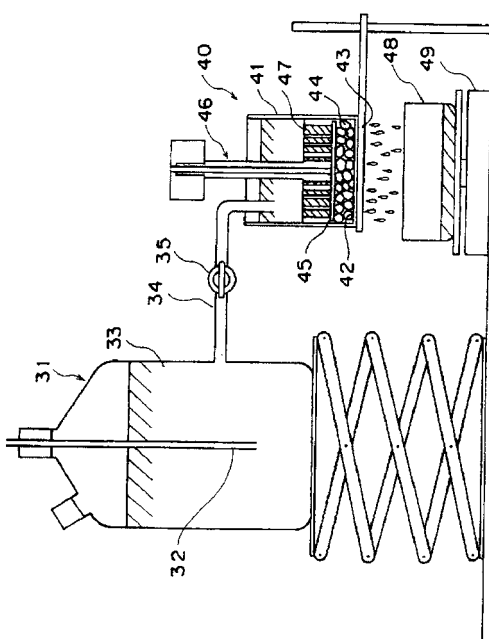
【 0 1 2 5 】

- 31・・・タンク、
- 32・・・ガラス管、
- 33・・・0.69質量%塩化ナトリウム水溶液、
- 34・・・コック付きL字管、
- 35・・・コック、
- 40・・・容器、
- 41・・・セル、
- 42・・・ステンレス製金網、
- 43・・・ステンレス製金網、
- 44・・・膨潤ゲル、
- 45・・・ガラスフィルター、
- 46・・・ピストン、
- 47・・・ピストン中の穴、
- 48・・・補集容器、
- 49・・・上皿天秤。

10

20

【 図 1 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100110995
弁理士 奈良 泰男
- (74)代理人 100114649
弁理士 宇谷 勝幸
- (74)代理人 100129126
弁理士 藤田 健
- (74)代理人 100130971
弁理士 都祭 正則
- (74)代理人 100134348
弁理士 長谷川 俊弘
- (72)発明者 アンドレアス, フロール
ドイツ, 6 1 4 7 6 クロンベルグ, アム エイヒビューヘル 1
- (72)発明者 トルステン, リンドナー
ドイツ, 6 1 4 7 6 クロンベルグ, イム ヴィーゼンタール 1 7
- (72)発明者 松本 誠
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 光上 義朗
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 池内 博之
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 鳥井 一司
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
- F ターム(参考) 4F070 AA29 AB13 AC56 AE08 GA04 HA02 HB01 HB12 HB14