

(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2007-327008

(P2007-327008A)

(43) 公開日 平成19年12月20日(2007.12.20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 2/44 (2006.01)</b>	C08F 2/44 C	4J011

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2006-161381 (P2006-161381)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒
(22) 出願日	平成18年6月9日(2006.6.9)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
		(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄
		(74) 代理人	100110995 弁理士 奈良 泰男
		(72) 発明者	松本 誠 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992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992番地 の1 株式会社日本触媒内
		Fターム(参考)	4J011 AA05 PA69 PB06 PB40 PC02 PC07 QA02 UA01

(54) 【発明の名称】 抗菌性吸水性樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 簡便に、かつ低コストで、加圧下吸収倍率等の吸水特性を損なうことなく、吸水性樹脂に抗菌性を付与しうる手段を提供する。

【解決手段】 吸水性樹脂の表面処理方法において、吸水性樹脂100重量部に対し、抗菌性を有するラジカル重合性化合物0.01~20重量部を混合する工程と、得られた混合物に対して加熱処理または活性エネルギー線照射処理を施す工程と、を行う。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

吸水性樹脂の表面処理方法であって、

(a) 吸水性樹脂 100 重量部に対し、抗菌性を有するラジカル重合性化合物 0.01 ~ 20 重量部を混合する工程と、

(b) 得られた混合物を加熱する工程と、

を含む、吸水性樹脂の表面処理方法。

## 【請求項 2】

吸水性樹脂の表面処理方法であって、

(a) 吸水性樹脂 100 重量部に対し、抗菌性を有するラジカル重合性化合物 0.01 ~ 20 重量部を混合する工程と、

(b') 得られた混合物に活性エネルギー線を照射する工程と、

を含む、吸水性樹脂の表面処理方法。

## 【請求項 3】

該抗菌性を有するラジカル重合性化合物が、少なくとも 1 つの不飽和結合を有する炭素数 5 以上の炭素鎖を含有する化合物、4 級アンモニウム塩、4 級ホスホニウム塩、および銀塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 または 2 に記載の表面処理方法。

## 【請求項 4】

該少なくとも 1 つの不飽和結合を有する炭素数 5 以上の炭素鎖を含有する化合物が、ウンデセン基含有化合物である、請求項 3 に記載の表面処理方法。

## 【請求項 5】

該工程 a) において、過硫酸塩、過酸化水素および水溶性アゾ化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のラジカル重合開始剤 0.01 ~ 20 重量部をさらに混合する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の表面処理方法。

## 【請求項 6】

該抗菌性を有するラジカル重合性化合物の混合量が、吸水性樹脂 100 重量部に対して 1 ~ 9 重量部である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の表面処理方法。

## 【請求項 7】

該抗菌性を有するラジカル重合性化合物は、水溶液の形態で混合される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の表面処理方法。

## 【請求項 8】

該ラジカル重合開始剤は、水溶液の形態で混合される、請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の表面処理方法。

## 【請求項 9】

該吸水性樹脂と該抗菌性を有するラジカル重合性化合物との混合の際に、更に吸水性樹脂 100 重量部に対して水を 1 ~ 20 重量部混合する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の表面処理方法。

## 【請求項 10】

該活性エネルギー線が紫外線である、請求項 2 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の表面処理方法。

## 【請求項 11】

該活性エネルギー線の照射が、加熱下で行なわれる、請求項 2 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の表面処理方法。

## 【請求項 12】

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 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の表面処理方法。

## 【請求項 13】

表面処理された吸水性樹脂の摩擦帯電電位が 0.00 ~ 0.20 kV である、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の表面処理方法。

## 【請求項 14】

少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数5以上の炭素鎖を含有する化合物を含むことを特徴とする、吸水性樹脂。

## 【請求項 15】

該少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数5以上の炭素鎖を含有する化合物が、ウンデセン基含有化合物である、請求項14に記載の吸水性樹脂。

## 【請求項 16】

摩擦帯電電位が0.00～0.20kVである、請求項14または15に記載の吸水性樹脂。

## 【請求項 17】

吸水性物品の製造に用いられるものである、請求項14～16のいずれか1項に記載の吸水性樹脂。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、吸水性樹脂の表面処理方法に関する。より詳細には、本発明は、所定のラジカル重合性化合物を混合した吸水性樹脂に、加熱処理または活性エネルギー線照射処理を施す、吸水性樹脂の表面処理方法に関する。

## 【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。

20

## 【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、粒子が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。

30

## 【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。

40

## 【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。

50

## 【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、開始剤が解離してラジカルを生成し、生成されたモノマーラジカルが次のモノマーを攻撃して、合成高分子ゲルを製造することができる(特許文献2)。特許文献2の方法では、特定構造の水溶性ビニルモノマーと過硫酸塩とを含む水溶液に紫外線を照射して、水溶性ビニルモノマーを重合し、かつ生成したポリマーの架橋を同時に行うことができる、としている。なお、親水性重合体成分および光重合開始剤に加えて、更に架橋剤を添加して、光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)。特許文献3では、光重合開始剤として過硫酸塩を使用し、架橋剤の存在下に水溶性ポリマーの水溶液に紫外線を照射して、架橋されたハイドロゲルを得ている。

10

## 【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)。上記したように、吸水性樹脂は、重合性単量体に内部架橋剤および重合開始剤を配合し、重合して製造される内部架橋を有する水不溶性のポリマーである。重合後の吸水性樹脂の表面には単量体に含まれる反応性の官能基が存在する。このため、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。

20

## 【0008】

しかし、これらの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、過酸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。また、過酸化物ラジカル開始剤を含む水溶液に、更にN,N'-メチレンビスアクリルアミドなどの親水性多官能不飽和化合物を含ませ、該水溶液を樹脂に接触させた後に加熱し、吸水倍率の向上した吸水性樹脂を得ている。

## 【0009】

ところで、吸水性樹脂は、目的とする用途(例えば、オムツなど)に用いられて、尿、血液、体液などを吸収するが、この際に吸収された液体中に含まれる有機物は、当該液体中に同様に含まれる微生物の作用によって分解され、悪臭や皮膚に対する刺激をもたらす場合がある。

30

## 【0010】

かような問題を解決することを目的として、吸水性樹脂に抗菌性を付与することが行われている。ここで、従来報告されている抗菌性が付与された吸水性樹脂は、多くの場合、抗菌成分を直接、または担体に担持させた形態で、乾燥前または乾燥後の吸水性樹脂と混合することにより製造されている。しかしながら、かような方法により製造された抗菌性吸水性樹脂では、オムツなどの用途に使用されて尿などを吸収した場合に当該抗菌成分が溶出し、その結果、人体に悪影響を及ぼしたり抗菌性が低下したりするという問題があった。

40

## 【0011】

そこで、抗菌成分を吸水性樹脂と化学的に反応させることにより、抗菌成分の溶出を防止する技術が提案されている。例えば、吸水性樹脂の側鎖に存在する酸基の一部を第4級アンモニウム塩の形態とすることが開示されている(例えば、特許文献7、特許文献8)。また、抗菌性を有する単量体を、吸水性樹脂の原料である単量体と共重合させる技術も提案されている。例えば、N-ビニルカルボン酸アミドと、側鎖に抗菌性部位を有する単量体とを共重合させて得られる重合体架橋物を抗菌性吸液剤として用いることが開示されている(例えば、特許文献9)。

50

【特許文献1】米国特許4910250号明細書

【特許文献2】特開2004-99789号公報

【特許文献3】国際公開第2004/031253号パンフレット

【特許文献4】米国特許第4666983号明細書

【特許文献5】米国特許第5422405号明細書

【特許文献6】米国特許第4783510号明細書

【特許文献7】特開平10-182311号公報

【特許文献8】特開平10-182734号公報

【特許文献9】特開2000-319337号公報

【非特許文献1】J. Phys. Chem., 1975, 79, 2693、J. Photochem. Photobiol., A, 1988, 44, 243 10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、吸水性樹脂に抗菌性を付与する際に上記特許文献7～9に記載の方法を用いると、製造工程が煩雑であり、かつ、高価な抗菌成分を吸水性樹脂粒子全体に分布させる必要があることから、製造コストが高騰し、経済的にも好ましくないという問題があった。

【0013】

このような現状のもと、本発明は、簡便に、かつ低コストで、加圧下吸収倍率等の吸水特性を損なうことなく、吸水性樹脂に抗菌性を付与しうる手段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】

【0014】

本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意研究を行った。その結果、吸水性樹脂粒子の表面近傍に集中的に抗菌成分を固定することで、上記目的が達成されうることを見出した。そしてそのための手法として、抗菌性を有するラジカル重合性化合物を吸水性樹脂と混合し、得られた混合物に対して加熱処理および/または活性エネルギー線照射処理を施すことが有効であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0015】

すなわち、本発明の第1は、吸水性樹脂の表面処理方法であって、(a)吸水性樹脂100重量部に対し、抗菌性を有するラジカル重合性化合物0.01～20重量部を混合する工程(以下、単に「工程(a)」とも称する)と、b)得られた混合物を加熱する工程(以下、単に「工程(b)」とも称する)と、を含む、吸水性樹脂の表面処理方法である。 30

【0016】

また、本発明の第2は、吸水性樹脂の表面処理方法であって、(a)吸水性樹脂100重量部に対し、抗菌性を有するラジカル重合性化合物0.01～20重量部を混合する工程(上記工程(a)と同様である)と、(b')得られた混合物に活性エネルギー線を照射する工程(以下、単に「工程(b')」とも称する)と、を含む、吸水性樹脂の表面処理方法である。 40

【発明の効果】

【0017】

本発明の吸水性樹脂の表面処理方法によれば、簡便に、かつ低コストで、加圧下吸収倍率等の吸水特性を損なうことなく、吸水性樹脂に抗菌性が付与されうる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0019】

本発明の第1は、吸水性樹脂の表面処理方法であって、(a)吸水性樹脂100重量部 50

に対し、抗菌性を有するラジカル重合性化合物 0.01 ~ 20 重量部を混合する工程と、(b) 得られた混合物を加熱する工程と、を含む、吸水性樹脂の表面処理方法である。

【0020】

また、本発明の第2は、吸水性樹脂の表面処理方法であって、(a) 吸水性樹脂 100 重量部に対し、抗菌性を有するラジカル重合性化合物 0.01 ~ 20 重量部を混合する工程と、(b) 得られた混合物に活性エネルギー線を照射する工程と、を含む、吸水性樹脂の表面処理方法である。以下、本発明に係る吸水性樹脂の表面処理方法について詳細に説明するが、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されて実施されうる。

【0021】

[工程(a)]

(吸水性樹脂)

本工程においては、まず、吸水性樹脂を準備する。

【0022】

本工程において準備される吸水性樹脂は、ヒドロゲルを形成しうる水膨潤性かつ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、遠心分離機保持容量が 2 g / g 以上であることを意味し、好ましくは 5 ~ 100 g / g、より好ましくは 10 ~ 60 g / g である。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；以下、「溶出可溶分」とも称する)の含有量が 0 ~ 50 重量%であることを意味し、好ましくは 25 重量%以下、より好ましくは 15 重量%以下、特に好ましくは 10 重量%以下である。なお、遠心分離機保持容量の数値としては、後述する実施例で規定する測定方法により測定される値を採用するものとする。また、溶出可溶分の数値としては、後述する実施例に記載の手法により測定された値を採用するものとする。

【0023】

本工程において準備される吸水性樹脂としては、エチレン性不飽和単量体由来の構成単位を必須に含む樹脂であれば、その具体的な形態は特に制限されない。例えば、吸水性樹脂の入手経路は特に制限されない。所望の吸水性樹脂が商品として市販されている場合には当該商品を購入したものをを用いてもよいし、自ら製造した吸水性樹脂を用いてもよい。

【0024】

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；等が挙げられ、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)アクリルアミドが用いられ、特に好ましくは、(メタ)アクリル酸および/またはその塩が用いられる。

【0025】

単量体として(メタ)アクリル酸塩を用いる場合、当該単量体は、吸水性樹脂の吸水性の観点からは(メタ)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(メタ)アクリル酸の1価塩であることが好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩であり、特に好ましくは、(メタ)アクリル酸のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩から選ばれる塩である。

10

20

30

40

50

## 【0026】

吸水性樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記単量体以外の単量体由来の構成単位を有していてもよい。かような単量体としては、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が挙げられる。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重量部に対し、0～20重量部の範囲である。疎水性単量体が20重量部を超えると、得られる吸水性樹脂の吸水性能が低下する場合がある。

## 【0027】

本工程において準備される吸水性樹脂は、内部架橋の形成によって水不溶性となる。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あってもよいが、1分子中に2個以上の重合性不飽和基および/または2個以上の反応性官能基を有する内部架橋剤の使用により形成されたものであってもよい。

10

## 【0028】

このような内部架橋剤としては、特に限定されず、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1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

20

## 【0029】

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ない場合がある。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、または中和後のいずれかの時点で反応系に添加すればよい。

30

## 【0030】

自ら吸水性樹脂を製造する場合の製造方法としては、例えば、所望の単量体を含む単量体成分を重合する方法が挙げられる。この際、吸水性樹脂の製造方法について特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうる。重合方法としては特に限定されず、例えば、水溶液重合、逆相懸濁重合、沈殿重合、塊状重合等が採用されうる。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、単量体成分が水溶液に溶解した状態で重合が進行する水溶液重合や、疎水性有機溶媒中のミセル中で重合が進行する逆相懸濁重合が好ましい。水溶液重合については、例えば、米国特許第4,625,001号、同4,873,299号、同4,286,082号、同4,973,632号、同4,985,518号、同5,124,416号、同5,250,640号、同5,264,495号、同5,145,906号、同5,380,808号、欧州特許第0811636号、同0955086号、同0922717号などに記載されている。一方、逆相懸濁重合については、例えば、米国特許第4,093,776号、同4,367,323号、同4,446,261号、同4,683,274号、同5,244,735号などに記載されている。これらの文献に記載の重合形態(例えば、単量体や重合開始剤)が本工程において用いられてもよい。

40

## 【0031】

50

単量体成分を重合して吸水性樹脂を製造する際には、重合開始剤を用いることが好ましい。ここで、用いられうる重合開始剤としては、特に制限されないが、例えば、水溶性ラジカル重合開始剤や、熱分解型ラジカル重合開始剤、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などが挙げられる。なお、水溶性ラジカル重合開始剤および熱分解型ラジカル重合開始剤の具体的な形態については、後述する。また、例えば、上記水溶性ラジカル重合開始剤や熱分解型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。

#### 【0032】

水溶液重合や逆相懸濁重合の水溶液中における単量体成分の濃度は特に制限されないが、一例を挙げると、単量体成分の濃度は、単量体水溶液の全量に対して好ましくは20～80重量%であり、より好ましくは25～70重量%であり、さらに好ましくは30～60重量%であり、最も好ましくは35～50重量%である。この濃度が20重量%を下回ると、生産効率が低下し、製造コストが高騰する虞がある。一方、この濃度が80重量%を超えると吸水特性が低下する場合がある。

10

#### 【0033】

また、逆相懸濁重合において用いられる疎水性有機溶媒の量は特に制限されないが、単量体100重量部に対して、好ましくは50～500重量部であり、より好ましくは100～300重量部であり、さらに好ましくは200～1000重量部である。逆相懸濁重合に用いられる疎水性有機溶媒の量が50重量部よりも少ないと、後述する工程(b)や工程(b')において吸水性樹脂の表面処理が均一に行われぬ虞がある。一方、疎水性有機溶媒の量が500重量部を超えると、生産効率が低下して製造コストが高騰する虞がある。

20

#### 【0034】

重合を開始させるには、加熱や電磁波の照射によって前述の重合開始剤の作用を発揮させて重合を開始させるのが一般的である。ただし、紫外線や電子線、γ線などの活性エネルギー線を単独で用いて重合を開始させてもよい。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の範囲がより好ましい。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虞があるため好ましくない。

30

#### 【0035】

なお、逆相懸濁重合により吸水性樹脂を製造する場合において、樹脂の製造に用いられる装置の具体的な形態は特に限定されず、従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば、特開昭51-150592号公報、特開平3-41104号公報、特開平3-296502号公報、特開平9-157313号公報、特開2001-158802号公報、特開2003-26706号公報、特開2004-269593号公報、特開2005-132957号公報などに記載の重合反応器が、逆相懸濁重合による吸水性樹脂の製造に用いられうる。また、当該重合反応器は、攪拌翼を有するのが一般的である。

#### 【0036】

ここで、逆相懸濁重合を行う際には、反応系に分散剤を添加した状態で重合を行う。分散剤の具体的な形態は特に制限されず、重合体の製造分野において従来公知の知見が適宜参照されうるが、一例としては、界面活性剤、高分子保護コロイドが好ましく用いられうる。ここで、界面活性剤としては、例えば、非イオン性界面活性剤、または非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物などが挙げられる。具体的には、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硫酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等が例示されうる。なかでも、ソルビタン脂肪

40

50



酸エステルが好ましく用いられる。これらの界面活性剤は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0037】

一方、高分子保護コロイドとしては、例えば、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、酸化変性ポリエチレン、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ブタジエン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマーなどが挙げられる。これらの高分子保護コロイドもまた、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0038】

分散剤の添加量は、吸水性樹脂の凝集を抑制し、有機溶媒における吸水性樹脂の分散性を向上させるものであれば特に制限されないが、例えば、溶媒中における吸水性樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01~40重量部、より好ましくは0.05~10重量部であり、さらに好ましくは0.1~5重量部である。

【0039】

なお、吸水性樹脂を製造する場合には、(メタ)アクリル酸等の部分中和物を重合してもよいし、(メタ)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してもよい。さらに言えば、本工程において準備される吸水性樹脂は、酸基を含有しかつ所定の中和率(全酸基中の中和された酸基のモル%)を有するものであることが好ましい。この際、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、好ましくは25~100モル%であり、より好ましくは50~90モル%であり、さらに好ましくは50~75モル%であり、最も好ましくは60~70モル%である。吸水性樹脂を製造した場合、重合により得られる重合体は通常、含水ゲル状架橋重合体である。

【0040】

本工程において、水溶液重合により吸水性樹脂を製造する場合には、得られた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してもよいが、好ましくは乾燥させて、含水率(重量%)(100-固形分(重量%))により算出される)を制御する。ここで、乾燥後の吸水性樹脂の含水率は特に制限されないが、好ましくは1~40重量%であり、より好ましくは2~30重量%であり、さらに好ましくは5~20重量%である。本工程においてより好ましくは、さらに粉碎処理および分級処理を施して、所望の粒径を有する粉末状の吸水性樹脂を得る。なお、重合により得られた含水ゲル状架橋重合体の乾燥は、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にて乾燥させればよい。このようにして得られた粉末状の吸水性樹脂は、後述する工程(b)や工程(b')に供される。

【0041】

また、粉碎処理に用いられる粉碎機としては、例えば、粉体工学便覧(粉体工学会編、初版)の表1.10に記載の粉碎機が用いられうるが、なかでも、剪断粗砕機、衝撃破碎機、高速回転式粉碎機に分類され、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用いられ、これらに該当する粉碎機の中でも切断、剪断が主機構である粉碎機が特に好ましく用いられる。例えば、ロールミル(ロール回転形)粉碎機が好ましく用いられうる。

【0042】

本工程において、粉末状の吸水性樹脂を準備する場合、当該粉末の粒径分布は特に制限されないが、好ましくは150~850 $\mu\text{m}$ (ふるい分級で規定)の範囲の粒径の粒子を90~100重量%、特に好ましくは95~100重量%含むことが好ましい。850 $\mu\text{m}$ よりも大きい粒径を有する吸水性樹脂粒子は、後述する工程(b)を経て改質されて、例えばおむつ等に適用された場合に、肌触りが悪く、おむつのバックシートを破ったりする場合がある。一方、150 $\mu\text{m}$ よりも小さい粒径を有する吸水性樹脂粒子が10重量%を超えると、後工程における取扱い時に微粉が飛散したり、製造時に配管が閉塞してしまう虞がある。また、粉末状の吸水性樹脂の重量平均粒径は、好ましくは10~1,000

10

20

30

40

50

$\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $200 \sim 600 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $300 \sim 500 \mu\text{m}$ である。重量平均粒径が $10 \mu\text{m}$ を下回ると、安全衛生上好ましくない場合がある。一方、 $1,000 \mu\text{m}$ を超えると、おむつなどに用いることができない場合がある。なお、このような粒径を有する粉末状の吸水性樹脂を調製する際には、粒径を増大させるための造粒処理や、不必要分をカットするための分級処理（例えば、篩い分け）などが行われてもよい。なお、上記粒径の数値としては、後述する実施例に記載の粒度分布の測定方法で測定された値を採用するものとする。また、重量平均粒径については、残留百分率 $R$ を対数確率紙にプロットし、このプロットから $R = 50$ 重量%に対応する粒子径を重量平均粒径（ $D_{50}$ ）として読み取る。

#### 【0043】

本工程において準備される吸水性樹脂は、低位の中和率の吸水性樹脂前駆体を得た後、当該吸水性樹脂前駆体に塩基を作用させることによって得られたものであることが好ましい。これは以下の理由による。

#### 【0044】

すなわち、従来手法では、多官能表面処理剤を使用することで吸水性樹脂の表面に架橋構造を導入していた。この多官能表面処理剤は、吸水性樹脂中のカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）とは反応するがその塩（例えば、 $-\text{COONa}$ ）とは反応しないという性質を有する。このため、予め $-\text{COOH} / -\text{COONa}$ の存在割合が適当な範囲になるように調節したエチレン性不飽和単量体混合物（例えば、アクリル酸とアクリル酸ナトリウムとの混合物）を重合することにより、 $-\text{COOH}$ と $-\text{COONa}$ が均一に分布した吸水性樹脂を製造して、これを多官能表面処理剤による表面架橋に使用すれば、均一な架橋構造が得られる。

#### 【0045】

これに対し、（メタ）アクリル酸等の酸型のエチレン性不飽和単量体を主成分として重合した後、得られた重合体を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で中和することにより得られる吸水性樹脂は、ゲル強度が高いが、多官能表面処理剤を用いて表面に架橋構造を導入しようとする、 $-\text{COOH}$ と $-\text{COONa}$ とが均一に分布していないことに起因して、吸水特性が低下してしまうという問題がある。このため、後者のような方法で得られた吸水性樹脂の表面に、従来のような多官能表面処理剤を用いて架橋構造を導入することは望ましくなかった。

#### 【0046】

しかしながら、本発明の方法においては、ラジカル重合性化合物の共存下において吸水性樹脂を表面処理することにより、吸水性樹脂中での $-\text{COOH}$ の分布の不均一性に起因する架橋反応の進行の阻害が最小限に抑制されうる。

#### 【0047】

以上のことから、本発明の方法によれば、一旦、アクリル酸等の酸型のエチレン性不飽和単量体を主成分とする単量体またはその混合物を重合して、低位の中和率の吸水性樹脂前駆体を得た後、当該吸水性樹脂前駆体を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で中和することによって得られる吸水性樹脂を用いた場合であっても、十分な改質が達成され、表面処理された吸水性樹脂は、高いゲル強度および優れた吸水特性を發揮しうるのである。

#### 【0048】

なお、「低位の中和率の吸水性樹脂前駆体」とは、中和率（全酸基中の中和された酸基のモル%）が低いまたは酸基が中和されていない（中和率が0である）吸水性樹脂前駆体を意味し、具体的には、中和率（全酸基中の中和された酸基のモル%）が $0 \sim 50$ モル%、より好ましくは $0 \sim 20$ モル%程度のものをいう。このような低位の中和率の吸水性樹脂前駆体は、上述した方法において、好ましくは中和率が上述した範囲内の値となるように、アクリル酸などの酸基を有する単量体を主成分とした単量体またはその混合物を使用することによって上記と同様の方法によって得られるため、詳細な説明はここでは省略する。

10

20

30

40

50

## 【0049】

本工程において準備される吸水性樹脂は、上述した方法で製造されたものに限定されず、他の方法で製造されたものであってもよい。また、上述した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、本工程において用いるための吸水性樹脂として、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用いて表面架橋された吸水性樹脂を準備してもよい。

## 【0050】

(抗菌性を有するラジカル重合性化合物)

上記で準備された吸水性樹脂は、工程(a)において、抗菌性を有するラジカル重合性化合物(以下、単に「抗菌性ラジカル重合性化合物」とも称する)と混合される。

10

## 【0051】

「抗菌性ラジカル重合性化合物」とは、抗菌性を有し、かつ、ラジカル重合による重合が可能な化合物を意味する。その具体的な形態について特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば、酸基が第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩、銀塩の形態の(メタ)アクリル酸; 12-メタクリロイルオキシドデシルピリジニウムブロミド; 12-メタクリロイルオキシベンザルコニウムクロリド; 特開2003-301043号公報、特開2004-210665号公報などに記載のウンデセン基含有化合物(例えば、ウンデシレノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなど)のような、少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数5以上の炭素鎖を含有する化合物等が例示される。ただし、これらのみで限定されることはない。なお、抗菌性ラジカル重合性化合物は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。なかでも、少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数5以上の炭素鎖を含有する化合物が好ましく用いられ、より好ましくは、当該化合物がウンデセン基含有化合物である。従って、本発明の好ましい形態によれば、少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数5以上の炭素鎖を含有する化合物(より好ましくは、ウンデセン基含有化合物)を含むことを特徴とする、吸水性樹脂が提供されうる。なお、吸水性樹脂が上記所定の化合物を「含む」とは、本発明の表面処理方法のように吸水性樹脂と混合されて加熱処理や活性エネルギー線照射処理によって吸水性樹脂の表面に導入される形態のほか、吸水性樹脂内部に共重合やグラフト重合によって含有されるといった形態をも包含する概念である。

20

## 【0052】

工程(a)において、吸水性樹脂と混合される抗菌性ラジカル重合性化合物の量は、吸水性樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01~20重量部であり、より好ましくは0.1~9重量部であり、さらに好ましくは0.3~5重量部であり、特に好ましくは0.5~3重量部である。抗菌性ラジカル重合性化合物の量が0.01重量部未満であると、吸水性樹脂の表面処理によっても十分な抗菌性が付与されない虞がある。一方、抗菌性ラジカル重合性化合物の量が20重量部を超えると、表面処理された吸水性樹脂の吸収特性が低下する虞がある。

30

## 【0053】

(他の成分)

上述した通り、工程(a)においては、吸水性樹脂が所定量の抗菌性ラジカル重合開始剤と混合されることが必須であるが、これに加えて、他の成分と混合されてもよい。当該他の成分としては、例えば、抗菌性を有しないラジカル重合性化合物、ラジカル重合開始剤、溶媒、混合助剤などが挙げられる。これらの具体的な形態は特に制限されず、吸水性樹脂の表面処理について従来公知の知見が適宜参照されうる。以下にこれらの具体的な形態の一例を記載するが、下記の形態のみに限定されることはない。

40

## 【0054】

「抗菌性を有しないラジカル重合性化合物」とは、抗菌性を有さず、ラジカル重合による重合が可能な化合物を意味する。具体的には、例えば、上記の「吸水性樹脂」の欄において吸水性樹脂の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体(単官能ラジカル重合性化合物)や内部架橋剤(多官能ラジカル重合性化合物)の例として挙げた化合物が好ましく用

50

いられうる。従って、ここでは詳細な説明を省略する。

【0055】

なお、本工程においては、例えば単官能ラジカル重合性化合物および多官能ラジカル重合性化合物のいずれか一方のみが用いられてもよいし、これらの双方が併用されてもよい。また、ラジカル重合性化合物としては、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。好ましい形態においては、製造の簡便さの観点から、吸水性樹脂の製造時にエチレン性不飽和単量体および内部架橋剤として用いられた化合物が、本工程におけるラジカル重合性化合物としても用いられる。なお、かような形態において用いられる単官能ラジカル重合性化合物と多官能ラジカル重合性化合物との使用量のモル比は、吸水性樹脂の製造時におけるエチレン性不飽和単量体と内部架橋剤とのモル比と同一であつてもよいし、異なつていてもよい。好ましくは、吸水性樹脂製造時の組成と比較して、多官能ラジカル重合性化合物を多めに用いるとよい。なお、本工程において好ましくは、ラジカル重合性化合物は、1分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する化合物（例えば、上記の内部架橋剤のうち、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物）を含む。かような形態によれば、加圧下吸収倍率をより一層向上させることが可能となる。

10

【0056】

本工程において用いられる抗菌性を有しないラジカル重合性化合物の量は、好ましくは吸水性樹脂100重量部に対し1～9重量部の範囲、より好ましくは2～6重量部の範囲である。抗菌性を有しないラジカル重合性化合物の量が1重量部以上であれば、吸水性樹脂の加圧下吸収性能が十分な値に維持されうる。一方、抗菌性を有しないラジカル重合性化合物の量が9重量部以下であれば、表面処理された吸水性樹脂の吸収倍率の低下が防止されうる。この際、用いられる抗菌性を有しないラジカル重合性化合物の全量に占める多官能ラジカル重合性化合物の割合は、当該ラジカル重合性化合物の全量に対して、好ましくは0.05～20モル%の範囲、より好ましくは0.1～10モル%の範囲、さらに好ましくは0.3～5モル%の範囲である。

20

【0057】

本工程において、ラジカル重合性化合物の吸水性樹脂との混合形態は特に制限されず、粉末の形態で混合されてもあるいは溶液中に溶解、分散若しくは懸濁させて使用してもよいが、好ましくは水溶液の形態で使用される。

【0058】

本工程において、吸水性樹脂は、ラジカル重合性化合物に加えて、ラジカル重合開始剤と混合されてもよい。かような形態によれば、改質後の吸水性樹脂の通液性等の物性が向上するという利点が得られる。

30

【0059】

本形態において、吸水性樹脂に含まれるラジカル重合開始剤の具体的な形態について特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されるが、より好ましくは、ラジカル重合開始剤として、水溶性ラジカル重合開始剤および/または熱分解型ラジカル重合開始剤が吸水性樹脂中に含まれる。

【0060】

ここで、「水溶性ラジカル重合開始剤」とは、水(25 )に1重量%以上溶解する開始剤を意味し、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上溶解するものである。吸水性樹脂がかような水溶性ラジカル重合開始剤をさらに含むことで、当該重合開始剤が親水性および吸水性に優れる吸水性樹脂の表面に均一かつ容易に分散しうる。その結果、表面処理された吸水性樹脂の吸水特性を向上させることが可能となる。

40

【0061】

水溶性ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩；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)二塩酸塩等の水溶性アゾ化合物などが挙げられる。なかでも、好ましくは過硫酸塩、過酸化水素および水溶性アゾ化合物が用いられ、特に

50

好ましくは過硫酸塩が用いられる。特に過硫酸塩を使用すると、改質後の吸水性樹脂の生理食塩水に対する加圧下吸収倍率（本明細書では、単に「加圧下吸収倍率」とも称する）、通液性、生理食塩水に対する遠心分離機保持容量（本明細書では、単に「遠心分離機保持容量」とも称する）がいずれも優れる点で好ましい。

#### 【0062】

本形態において、吸水性樹脂に含まれる水溶性ラジカル重合開始剤の含有量は、好ましくは吸水性樹脂100重量部に対して0.01~20重量部であり、より好ましくは0.1~15重量部であり、特に好ましくは0.5~10重量部であり、最も好ましくは1~5重量部である。水溶性ラジカル重合開始剤の含有量が0.01重量部以上であれば、後述する工程（b）や工程（b'）における吸水性樹脂の表面処理が効率的に行われうる。一方、水溶性ラジカル重合開始剤の含有量が20重量部以下であれば、表面処理された吸水性樹脂の吸水性能の低下が防止されうる。

10

#### 【0063】

また、「熱分解型ラジカル重合開始剤」とは、加熱により分解してラジカルを発生する化合物を意味し、なかでも10時間半減期温度が0以上120以下のものが好ましく、20以上100以下のものがより好ましく、活性エネルギー線を照射する温度条件等を考慮すると、40以上80以下のものが特に好ましい。10時間半減期温度が0（下限値）以上であれば、貯蔵時に安定であり、120（上限値）以下であれば、適度な反応性が確保されうる。吸水性樹脂がかような熱分解型ラジカル重合開始剤をさらに含むことで、低温かつ短時間での表面処理が可能となり、表面処理された吸水性樹脂において、高いゲル強度および優れた吸水特性が達成されうる。

20

#### 【0064】

ここで、熱分解型ラジカル重合開始剤としては、油溶性および水溶性のいずれが用いられてもよい。油溶性熱分解型ラジカル重合開始剤は、水溶性熱分解型ラジカル重合開始剤と比較して分解速度がpHやイオン強度の影響を受けにくいという特徴がある。しかしながら、吸水性樹脂は親水性であるため、吸水性樹脂への浸透性を考慮すると、水溶性熱分解型ラジカル重合開始剤を使用することがより好ましい。

#### 【0065】

熱分解型ラジカル重合開始剤は、光分解型ラジカル重合開始剤として市販されている化合物と比べて比較的安価で、厳密な遮光が必ずしも必要でないため製造プロセス、製造装置を簡略化できる。熱分解型ラジカル重合開始剤の具体例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；過炭酸ナトリウムなどの過炭酸塩；過酢酸、過酢酸ナトリウムなどの過酢酸塩；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]二塩酸塩、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）などのアゾ化合物が挙げられる。なかでも、10時間半減期温度が40~80である、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、および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]二塩酸塩、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）などのアゾ化合物が好ましい。これらの中でも、特に過硫酸塩を使用すると、加圧下吸収倍率、遠心分離機保持容量がいずれも優れる点で好ましい。

30

40

#### 【0066】

本形態において、吸水性樹脂に含まれる熱分解型ラジカル重合開始剤の含有量は、好ましくは吸水性樹脂100重量部に対して0.01~20重量部であり、より好ましくは0.1~15重量部であり、さらに好ましくは1~10重量部である。熱分解型ラジカル重合開始剤の含有量が0.01重量部以上であれば、後述する工程（b）や工程（b'）における吸水性樹脂の表面処理が効率的に行われうる。一方、熱分解型ラジカル重合開始剤の含有量が20重量部以下であれば、表面処理された吸水性樹脂の吸水性能の低下が防止されうる。

#### 【0067】

50

本形態においては、吸水性樹脂が水溶性ラジカル重合開始剤および/または熱分解型ラジカル重合開始剤をさらに含むが、当該吸水性樹脂は、水溶性ラジカル重合開始剤および熱分解型ラジカル重合開始剤以外の他の重合開始剤をさらに含んでもよい。他の重合開始剤としては、例えば、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などが挙げられる。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社製の商品名イルガキュア（登録商標）184（ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン）、長瀬産業株式会社製の商品名イルガキュア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）などが例示されうる。これらの他の重合開始剤もまた、吸水性樹脂の製造工程からそのまま樹脂中に残存したものであってもよいし、別途添加されたものであってもよい。

10

**【0068】**

他の重合開始剤を併用する場合、その含有量は、好ましくは吸水性樹脂100重量部に対して0~20重量部であり、より好ましくは0~15重量部であり、特に好ましくは0~10重量部であり、最も好ましくは0~5重量部である。そして、他の重合開始剤の含有量は水溶性ラジカル重合開始剤および熱分解型ラジカル重合開始剤の合計含有量よりも少ないことが好ましく、より好ましくは前記合計含有量に対して重量比で1/2以下であり、さらに好ましくは1/10以下であり、特に好ましくは1/50以下である。

20

**【0069】**

本形態においては、吸水性樹脂がラジカル重合開始剤（特に、水溶性ラジカル重合開始剤および/または熱分解型ラジカル重合開始剤）をさらに含むことで、ラジカル重合開始剤を全く用いない場合に比べて、表面処理された吸水性樹脂において、優れた物性が達成されうる。

**【0070】**

本工程において、ラジカル重合開始剤が混合される場合、当該ラジカル重合開始剤の吸水性樹脂との混合形態は特に制限されず、粉末の形態で混合されてもあるいは溶液中に溶解、分散若しくは懸濁させて使用してもよいが、好ましくは水溶液の形態で使用される。

**【0071】**

工程(a)において、吸水性樹脂は、ラジカル重合性化合物に加えて、溶媒と混合されてもよい。かような形態によれば、水溶液と吸水性樹脂とが均一に混合できるため、次工程で活性エネルギー線を照射する際に、活性エネルギー線を吸水性樹脂に均等にかつまんべんなく照射することができ、吸水性樹脂全体を均一に表面架橋することが可能となる。

30

**【0072】**

工程(a)において吸水性樹脂と混合される溶媒は特に制限されないが、水が好ましく用いられる。すなわち、本工程において、吸水性樹脂は、水と混合されることが好ましい。ただし、かような形態のみには限定されず、後述する混合助剤としての親水性有機溶媒のような、水以外の溶媒と混合されても、勿論よい。

**【0073】**

工程(a)において、吸水性樹脂が溶媒とも混合される場合において、混合される溶媒の量は特に制限されないが、吸水性樹脂100重量部に対して、好ましくは1~20重量部である。溶媒の混合量が1重量部以上であれば、ラジカル重合開始剤に活性エネルギー線を照射した場合に十分に表面架橋が行なわれうるという点で好ましい。一方、水の混合量が20重量部以下であれば、加熱処理や活性エネルギー線照射処理の後の乾燥工程で過剰なエネルギーを必要とせず、また、吸水性樹脂の分解も抑制されうるという点で好ましい。なお、溶媒以外の成分が水溶液などの溶液の形態で吸水性樹脂と混合される場合には、当該溶液中に含まれる溶媒の量もまた、上記の溶媒量の算出に用いられる。

40

**【0074】**

また、工程(a)においては、水溶液と吸水性樹脂との混合性を向上させるため、水以

50

外の混合助剤を添加することが好ましい。この際、混合助剤の添加時期は特に制限されないが、混合助剤を、吸水性樹脂と水溶性ラジカル重合開始剤との混合工程 a ) と同時にまたは当該工程 a ) の前に添加することが好ましい。ここで、水以外の混合助剤は、上述したラジカル重合性化合物またはラジカル重合開始剤以外の水溶性または水分散性の化合物であり、吸水性樹脂の水による凝集を抑制し、抗菌性ラジカル重合性化合物と吸水性樹脂との混合性を向上できるものであれば特に制限されない。かような混合助剤としては、具体的には、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、無機酸、無機酸塩、有機酸及び有機酸塩が使用できる。なお、本明細書において、水溶性の化合物とは、室温で水 100 g に対する溶解度が 1 g 以上、好ましくは 10 g 以上のものをいう。水以外の混合助剤を添加することによって、吸水性樹脂の水による凝集を抑制して、水溶液と吸水性樹脂とが均一に混合できるため、後述する工程 ( b ) または工程 ( b ' ) において、吸水性樹脂の表面全体を均一に表面処理することが可能になる。 10

**【 0 0 7 5 】**

混合助剤を使用する場合の、混合助剤の使用形態は特に制限されず、粉末の形態で使用されてもあるいは溶液中に溶解、分散若しくは懸濁させて使用してもよいが、好ましくは水溶液の形態で使用される。

**【 0 0 7 6 】**

また、混合助剤を使用する場合の、混合助剤の添加順序もまた特に制限されず、吸水性樹脂に予め混合助剤を加えた後、これに水などの溶媒を添加して混合する方法、および混合助剤を水などの溶媒に溶解させた後に吸水性樹脂と混合する方法など、どのような方法も使用できる。 20

**【 0 0 7 7 】**

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。中でも、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい。ポリオキシエチレンアルキルエーテルの数平均分子量は、200 ~ 100,000 が好ましく、500 ~ 10,000 がさらに好ましい。数平均分子量が大き過ぎると、水への溶解度が低下して、添加量を増やせない上、溶液の粘度も増加するので、吸水性樹脂との混合性がよくない。一方、数平均分子量が小さ過ぎると、混合助剤として効果が劣る。 30

**【 0 0 7 8 】**

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。中でも、ポリエチレングリコールが好ましい。ポリオキシエチレンアルキルエーテルと同じく、数平均分子量は 200 ~ 100,000 が好ましく、500 ~ 10,000 がさらに好ましい。 40

**【 0 0 7 9 】**

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； $\gamma$  - 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、ジブ 50

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。

#### 【0080】

水溶性無機化合物としては、塩化ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩、塩化アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物や、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、塩化カルシウム、アルコキシチタン、炭酸ジルコニウムアンモニウム、酢酸ジルコニウムなどの多価金属塩、および炭酸水素塩、リン酸二水素塩、リン酸水素塩などの非還元性アルカリ金属塩pH緩衝剤が例示される。

10

#### 【0081】

また、無機酸(塩)としては、塩酸、硫酸、リン酸、炭酸、ホウ酸、およびそれらの塩、例えば、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が、また、有機酸(塩)としては、酢酸、プロピオン酸、乳酸、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸およびそれらの塩、例えば、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が代表的なものとして例示される。

20

#### 【0082】

上記例示のうち、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリエチレングリコール、水溶性多価金属塩、塩化ナトリウム、硫酸水素アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸、及び塩酸が混合助剤として好ましく使用される。

#### 【0083】

これらの混合助剤は、単独で使用されてあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。また、混合助剤の添加量は、上記したように、吸水性樹脂の水による凝集を抑制し、水溶液と吸水性樹脂との混合性を向上できるものであれば特に制限されないが、例えば、吸水性樹脂100重量部に対して、0.01~40重量部、より好ましくは0.1~5重量部の量で添加されることが好ましい。または、本発明では、混合助剤は、水溶液全量に対して、好ましくは0~40重量%、より好ましくは0.01~30重量%、さらに好ましくは0.1~10重量%の量で使用されてもよい。ここで、混合助剤の添加量が下限値以上であれば、吸水性樹脂とラジカル重合性化合物との混合が十分に均一に行われ、次工程の活性エネルギー線照射によって得られる表面処理された吸水性樹脂の吸水性能が十分に確保されるため、好ましい。一方、混合助剤の添加量が上限値以下であれば、過剰な製造コストが発生せず、表面処理された吸水性樹脂の単位重量あたりの吸水性能の低下が抑制されるため、好ましい。

30

#### 【0084】

(吸水性樹脂とラジカル重合性化合物との混合)

工程(a)において、吸水性樹脂、抗菌性ラジカル重合性化合物および必要に応じて他の成分を混合する際の混合順序には限定がない。したがって、例えば、予めラジカル重合性化合物を含む水溶液を調製し、これを吸水性樹脂に混合してもよい。なお、抗菌性ラジカル重合性化合物を吸水性樹脂と混合した後に、水と混合してもよい。

40

#### 【0085】

なお、吸水性樹脂とラジカル重合性化合物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。

#### 【0086】

以上、本発明の第1の吸水性樹脂の表面処理方法および本発明の第2の吸水性樹脂の表

50



面処理方法に共通の工程である工程 ( a ) について説明したが、本発明の第 1 と本発明の第 2 とでは、その後の処理が異なる。以下、本発明の第 1 に特徴的な工程である工程 ( b ) について詳細に説明し、その後、本発明の第 2 に特徴的な工程である工程 ( b ' ) について詳細に説明する。

【 0 0 8 7 】

[ 工程 ( b ) ]

本発明の第 1 の方法では、上述した工程 ( a ) 後に、工程 ( b ) として、工程 ( a ) で得られた混合物を加熱する。

【 0 0 8 8 】

工程 ( b ) における加熱処理の具体的な条件について特に制限はなく、工程 ( a ) で得られた混合物中の吸水性樹脂の表面処理が効率的に行われるように、各種条件が適宜設定されうる。一例を挙げると、加熱温度は、好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 であり、より好ましくは 3 0 ~ 1 8 0 であり、さらに好ましくは 5 0 ~ 1 5 0 であり、特に好ましくは 7 0 ~ 1 2 0 である。加熱温度が 2 0 以上であれば、添加したラジカル重合開始剤が十分に分解するという点で好ましい。一方、加熱温度が 2 0 0 以下であれば、添加した水分の急激な蒸発が抑えられるという点で好ましい。また、加熱時間は、好ましくは 0 . 5 ~ 1 2 0 分間であり、より好ましくは 1 ~ 6 0 分間であり、さらに好ましくは 3 ~ 3 0 分間であり、特に好ましくは 5 ~ 1 5 分間である。加熱時間が 0 . 5 分間以上であれば、表面処理反応が十分に進行するという点で好ましい。一方、加熱時間が 1 2 0 分間以下であれば、加熱にかかるエネルギーの量が抑えられるという点で好ましい。

10

20

【 0 0 8 9 】

加熱処理に用いられる加熱手段について特に制限はなく、従来公知の乾燥機や加熱炉などの加熱手段が適宜用いられうる。例えば、溝型攪拌乾燥機、回転乾燥機、円盤乾燥機、捏和乾燥機、流動層乾燥機、気流乾燥機、赤外線乾燥機などが加熱手段として用いられうる。その他の装置が用いられても、勿論よい。

【 0 0 9 0 】

[ 工程 ( b ' ) ]

本発明の第 2 の方法では、上述した工程 ( a ) 後に、工程 ( b ' ) として、工程 ( a ) で得られた混合物に活性エネルギー線を照射する。

【 0 0 9 1 】

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、 $\gamma$ 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、1 0 0 ~ 3 0 0 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、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 ( A A P ) や通液性を向上させることができる。

30

40

【 0 0 9 2 】

本発明において、活性エネルギー線の照射は、吸水性樹脂と抗菌性ラジカル重合性化合物との混合中に行なってもよく、両者が完全に混合されて得られた混合物に対して照射を行ってもよい。しかしながら、均一な表面架橋を形成しうる点で、両者が完全に混合されて得られた混合物に対して活性エネルギー線を照射する方法が好ましく用いられる。また、吸水性樹脂に活性エネルギー線を照射している間は、吸水性樹脂を含む混合物を常に流動状態に置くことがさらに好ましい。

50

## 【0093】

また、活性エネルギー線照射時の吸水性樹脂の含水率について特に制限はないが、好ましくは0.1～40重量%であり、より好ましくは2～30重量%であり、さらに好ましくは5～20重量%である。

## 【0094】

活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、線の1種または2種以上が用いられる。好ましくは、紫外線または電子線である。活性エネルギー線の人体への影響を考慮すると、波長400nm以下の紫外線がより好ましく、さらに好ましくは波長300nm以下の紫外線であり、特に好ましくは波長180～290nmの紫外線であり、最も好ましくは波長200～250nmの紫外線である。

10

## 【0095】

照射条件は特に制限されないが、例えば紫外線を用いる場合には、好ましくは、照射強度が3～1000mW/cm<sup>2</sup>、照射量が100～10000mJ/cm<sup>2</sup>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、吸収線量を0.1～100Mradとする。

## 【0096】

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分未満であり、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。場合によっては60分を超える処理時間を要する従来の表面架橋剤を使用した加熱による処理と比較すると、同一架橋密度の表面架橋の形成に要する時間が大幅に短縮される。

20

## 【0097】

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℃の範囲に加温した状態で活性エネルギー線を照射するとよい。従って、加熱する場合でも従来の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。

30

## 【0098】

活性エネルギー線の照射の際には、吸水性樹脂を含む混合物を攪拌することが好ましい。攪拌によって、吸水性樹脂に対して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するための攪拌手段としては、振動型混合機、振動フィーダー、リボン型混合機、円錐型リボン型混合機、スクリュウ型混合機、気流型混合機、パッチ式ニーダー、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。なお、これらの攪拌手段を用いて攪拌しながら活性エネルギー線を照射する場合、活性エネルギー線を分散液まで十分に到達させる必要がある。このような目的を達成するための手法としては、例えば、攪拌手段における活性エネルギー線の透過部を開口部とする手法や、活性エネルギー線の透過によっても損傷を受けず実質的に透明な部材（例えば、石英ガラス）で構成する手法が例示される。

40

## 【0099】

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。なお、本工程において、活性エネルギー線の照射と同時にまたは照射後に、吸水性樹脂を加温または加熱する形態は、工程(b')において工程(b)が行われる、すなわち、本発明の第1と本発明の第2とが同時に行われる形態に相当し、当該形態もまた、本発明の技術的範囲に含まれる。

## 【0100】

[その他の工程]

50

本発明の吸水性樹脂の表面処理方法においては、工程(b)や工程(b')後に、従来公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。

#### 【0101】

また、本発明の吸水性樹脂の表面処理方法においては、工程(b)や工程(b')の前後またはこれと同時に、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、天然アスファルタム、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 Attage 1 #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重量部に対して、0~20重量部、より好ましくは0.01~10重量部、特に好ましくは0.1~5重量部を混合する。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、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。

#### 【0102】

##### [表面処理された吸水性樹脂]

本発明の吸水性樹脂の表面処理方法によれば、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。当該加圧下吸収倍率の増加量は、表面処理後の物性で、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、最も好ましくは22g/g以上である。また、本発明の表面処理された吸水性樹脂は、4.83kPaの加圧下吸収倍率が、好ましくは8~40g/gである。

#### 【0103】

また、表面処理された吸水性樹脂の遠心分離機保持容量(CRC)は、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、さらに好ましくは35g/g以下である。下限値は特に限定されないが、好ましくは10g/g以上であり、より好ましくは20g/g以上であり、さらに好ましくは25g/g以上である。遠心分離機保持容量(CRC)が50g/gを超えると、ゲル強度が低下し、それに伴って加圧下吸水倍率が低下する虞がある。一方、遠心分離機保持容量(CRC)が10g/g未満であると、十分な吸収倍率が得られず、おむつとして使用した際に尿漏れが発生する虞がある。

#### 【0104】

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、重量平均粒径(ふるい分級で規定)が10~1,000 $\mu$ m、好ましくは200~600 $\mu$ mの粉末状であり、好ましくは150~850 $\mu$ mの含有量が90~100重量%、更に好ましくは95~100重量%である。

#### 【0105】

本発明の表面処理方法では、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、表面処理前の吸水性樹脂に微粉が含まれていて

も、本発明の表面処理方法を行なうと、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。得られる表面処理された吸水性樹脂の粒度分布は表面処理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、加熱処理や活性エネルギー線照射処理の条件、当該処理時の流動のさせ方などにより変化する。

#### 【0106】

本発明の方法で得られる表面処理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、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。

10

20

#### 【0107】

本発明の方法で得られる表面処理された吸水性樹脂にあつては、好ましくはその摩擦帯電電位が所定の範囲内の値に制御される。具体的には、表面処理された吸水性樹脂の摩擦帯電電位は、好ましくは0.00~0.20kVであり、より好ましくは0.01~0.15kVであり、さらに好ましくは0.02~0.10kVである。ここで「摩擦帯電電位」とは、吸水性樹脂粒子どうしの接触時の摩擦により当該粒子の表面において起こる帯電（摩擦帯電）に起因する当該粒子表面の電位（帯電電位）を意味する。この「摩擦帯電電位」は、吸水性樹脂粒子表面の帯電性を示すパラメータであり、吸水性樹脂から吸水性物品を製造する製造ラインなどにおいて吸水性樹脂粒子を流通させる際の取扱い易さの指標となる。なお、摩擦帯電電位の値としては、後述する実施例に記載の手法により測定された値を採用するものとする。一般に、吸水性物品（例えば、おむつなど）の基材として汎用されている親水性繊維は負に帯電していることから、吸水性樹脂の摩擦帯電電位の値が上述した範囲の下限値以上の値であれば、吸水性物品の製造時に吸水性樹脂と親水性繊維とが均一に混合され、その結果、得られた吸水性物品において吸水性樹脂が自身の吸水性能（自由膨潤倍率（GV）、加圧下吸収倍率（AAP）など）を十分に発揮することが可能となる。一方、吸水性樹脂の摩擦帯電電位の値が上述した範囲の上限値以下の値であれば、電位の絶対値が小さい値に制御される結果、吸水性物品の製造ラインにおいて吸水性樹脂粒子を空気搬送する際の搬送速度の低下や振れの発生が抑制され、性能の安定した吸水性物品の連続生産が可能となる。ただし、表面処理された吸水性樹脂の摩擦帯電電位が上述した範囲内の値となる方法のみに、本発明の表面処理方法の技術的範囲が制限されるわけではない。

30

40

#### 【0108】

なお、吸水性物品の基材として用いられる親水性繊維としては、例えば、粉碎された木材パルプ、コットンリナー、架橋セルロース繊維、レーヨン、綿、羊毛、アセテート、ビニロンなどが挙げられるが、これら以外の繊維を用いて吸水性物品を製造しても、勿論よい。

#### 【0109】

本発明によれば、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

50

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。そして、抗菌性ラジカル重合性化合物が吸水性樹脂粒子の表面近傍に集中して存在しうるため、低コストで抗菌性に優れた吸水性樹脂の製造が可能となる。

【実施例】

【0110】

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、「重量部」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。

【0111】

(1) 粒度分布

表面処理前および表面処理後の吸水性樹脂10gを直径75mm、目開き850 $\mu$ m、600 $\mu$ m、300 $\mu$ m、150 $\mu$ m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、各粒度の重量%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。

【0112】

なお、吸水性樹脂は、予め $60 \pm 5$  で減圧（1mmHg（133.3pa）未満）下で24時間乾燥してから測定した。

【0113】

(2) 含水率

底面の直径が4cm、高さ2cmのアルミ製カップに、吸水性樹脂1.00gをアルミ製カップ底面に均一に広げ、この吸水性樹脂入りアルミ製カップの重さ $[W_1(g)]$ を測定した。これを180 に調温した熱風乾燥機に3時間放置し、熱風乾燥機から取り出した直後（遅くとも1分以内）の吸水性樹脂入りアルミ製カップの重さ $[W_2(g)]$ を測定した。そして、これら $W_1$ 、 $W_2$  から、次式に従って含水率（重量%）を算出した。

【0114】

【数1】

含水率（重量%）

$$= [(W_1(g) - W_2(g)) / (\text{吸水性樹脂の重量}(g))] \times 100$$

【0115】

(3) 自由膨潤倍率（GV）

吸水性樹脂0.2g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：GSP-22、大きさ：60mm $\times$ 60mm）に均一に入れ、大過剰（通常は500mL）の0.9重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に室温（ $25 \pm 2$ ）で浸漬した。30分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gの遠心力で3分間水切りを行った後、袋の質量 $W_3(g)$ を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂を用いないで行い、その時の袋の質量 $W_4(g)$ を測定した。そして、 $W_3$ 、 $W_4$  から、次式によって自由膨潤倍率（GV）（g/g）を算出した。

【0116】

【数2】

自由膨潤倍率（g/g）

$$= [W_3(g) - W_4(g) - \text{吸水性樹脂の質量}(g)] / \text{吸水性樹脂の質量}(g)$$

【0117】

(4) 加圧下吸収倍率（AAP）

内径60mmのプラスチックの支持円筒の底に、ステンレス製400メッシュの金網（目開きの大きさ38 $\mu$ m）を融着させ、室温（ $25 \pm 2$ ）、湿度50RH%の条件下で、金網上に吸水性樹脂0.900gを均一に散布し、その上に、吸水性樹脂に対して4.83kPa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60mmよりわず

10

20

30

40

50

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。

## 【0118】

直径150mmのペトリ皿の内側に直径90mm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:100~120 $\mu$ m)を置き、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)(20~25 )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90mmの濾紙1枚(ADVANTEC東洋株式会社製、品名:(JIS P 3801、No.2)、厚さ0.26mm、保留粒子径5 $\mu$ 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。

## 【0119】

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。

## 【0120】

## 【数3】

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

## 【0121】

## (5) 溶出可溶分

250mL容量の蓋付きプラスチック容器(直径6cm×高さ9cm)に、0.900重量%塩化ナトリウム水溶液の184.3gを測り取り、その水溶液中に粒子状吸水性樹脂1.00gを加え、16時間、直径8mm、長さ25mmの磁気攪拌子を用いて500rpm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(ADVANTEC東洋株式会社、品名:JIS P 3801 No.2、厚さ:0.26mm、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50.0gを測り取り、測定溶液とした。

## 【0122】

はじめに0.900重量%塩化ナトリウム水溶液だけを、まず、0.1NのNaOH水溶液で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([bNaOH]mL、[bHCl]mL)を得た。

## 【0123】

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。

## 【0124】

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、吸水性樹脂中の溶出可溶分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。

## 【0125】

## 【数4】

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

## 【0126】

## 【数5】

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

## 【0127】

10

20

30

40

50

## (6) 抗菌性試験

## &lt; 実験操作 &gt;

表面処理された吸水性樹脂 1 g を 250 mL のポリプロピレン製カップ (株式会社テラオカ製、商品名: パックエース) に加え、0.5 重量% のグラニュー糖水溶液 50 g を加えて 10 分間膨潤させた。

## 【0128】

続いて、0.5 重量% グラニュー糖水溶液 50 g に 20 mg のクロカビを加えて攪拌した分散液 1 mL を膨潤させた吸水性樹脂に添加し、密閉して常温 (23 ) で静置した。

## 【0129】

## &lt; 抗菌性の評価 &gt;

通常、膨潤させた吸水性樹脂は白色であるが、クロカビが増殖すると表面に黒色斑点が目視で確認できる。クロカビの分散液を膨潤させた吸水性樹脂に添加してから、黒色斑点が確認できるまでの経過日数で抗菌性を評価した。

## 【0130】

## (7) 摩擦帯電電位

上記 (2) に記載された測定方法により算出された含水率が 0.5 質量% 未満になるように乾燥した、表面処理された吸水性樹脂 15 g を、ガラス製のスクリー管 (株式会社マルエム社製、スクリー管 No. 7、口内径 × 胴径 × 高さ = 23 mm × 35 mm × 78 mm、キャップ: ポリプロピレン製、パッキン: 耐熱ハイシート) に入れて密閉した。

## 【0131】

吸水性樹脂が密閉されたこのスクリー管を、連続で 60 秒間、手動で振盪した。なお、この振盪の操作は、機械で行ってもよい。振盪条件は、1 秒間に 4 回の振動数で、振幅の距離は 15 cm で行った。この振盪は、出来るだけスクリー管内の吸水性樹脂が大きく速く動くようになされる必要がある。

## 【0132】

60 秒間の振盪後、すぐにスクリー管内の吸水性樹脂をシート上に広げ、非接触の静電気測定器 (製品名: シムコ静電気測定器 FMX-002、シムコジャパン株式会社製) を用いて、測定器に備えられたメーカー作成のマニュアルに従い、吸水性樹脂の帯電電位を測定した。帯電電位の測定は、吸水性樹脂をシート上に広げてから 15 秒以内に完了させた。さらに上記マニュアルに記載されているように、測定時において、静電気測定器と吸水性樹脂との距離は 25 mm ± 1 mm とした。この 15 秒以内の測定時間において静電気測定装置に表示される帯電電位を即座に読み取った。

## 【0133】

なお、上記した測定の際に使用するシートとしては、ショーワ株式会社製の手袋 (商品名: ビニトップ厚手、材料名 (表): 塩化ビニル樹脂 (非フタル酸エステル系可塑剤)、材料名 (裏): レーヨン (植毛)) を 12 cm × 12 cm に切り取ったものを使用した。また、吸水性樹脂をシート上に広げる際は、手袋の表をシートの上面として使用し、このシート上面に吸水性樹脂をシートからこぼれず、かつ山盛りの状態となるように広げ、この状態で摩擦帯電電位を測定した。この山盛り状態とは、例えば、シート上に広げられた吸水性樹脂が、高さ 2 ~ 4 cm で、かつ底面の直径が 7 ~ 12 cm である円錐形状である。さらに、この摩擦帯電電位の測定は、室温を 23 ± 2 、相対湿度を 40 ± 3 % RH に調整した部屋にて行われた。また、本測定に使用する吸水性樹脂の含水率は 0.5 質量% 未満であるから、0.5 質量% 以上の含水率を有する吸水性樹脂の場合、適宜乾燥して含水率を下げてから摩擦帯電電位の測定を行った。吸水性樹脂の含水率を 0.5 質量% 未満に下げするための乾燥温度は、使用される乾燥機の設定温度で 180 ± 3 とし、吸水性樹脂の含水率を 0.5 質量% 未満に下げするための乾燥時間は、3 時間とした。

## 【0134】

## (製造例)

シグマ型羽根を 2 本有する内容積 10 L のジャケット付きステンレス製双腕型ニーダー

10

20

30

40

50

に蓋を付けて形成した反応器中に、70モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5433g(単量体濃度:39重量%)を仕込み、当該水溶液に内部架橋剤である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: $n=9$ )12.83gを溶解させて反応液とした。次いで、この反応液を窒素ガス雰囲気下において脱気した。続いて、重合開始剤である過硫酸ナトリウムの10重量%水溶液29.43gおよびL-アスコルビン酸の0.1重量%水溶液24.53gを攪拌しながら反応液に添加した。その結果、約1分後に重合が開始した。そして、生成したゲルを粉砕しながら、20~95にて重合を行い、重合が開始して30分後に含水ゲル状架橋重合体を取り出した。得られた含水ゲル状架橋重合体の粒子径は5mm以下であった。この粉砕された含水ゲル状架橋重合体を50メッシュ(目開き300 $\mu\text{m}$ )の金網上に広げ、175にて50分間熱風乾燥した。このようにして、不定形で、容易に粉砕されうる粉末状凝集体を得た。

10

## 【0135】

得られた粉末状凝集体をロールミルを用いて粉砕し、さらに目開き710 $\mu\text{m}$ のJIS標準ふるいを用いて分級した。次いで、前記の操作で目開き710 $\mu\text{m}$ のふるいを通過した粒子を目開き150 $\mu\text{m}$ のJIS標準ふるいを用いて分級し、目開き150 $\mu\text{m}$ のふるいを通過した粒子を除去した。このようにして、吸水性樹脂(A)を得た。

## 【0136】

得られたベースポリマーとしての粒子状吸水性樹脂(A)の各種評価結果を表1に示す。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(A)の粒度分布を表2に示す。

20

## 【0137】

## (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、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: $n=9$ )0.020g、アクリル酸ナトリウム0.199g、アクリル酸0.079g、ウンデシレノキシポリエチレングリコールアクリレート(平均ポリエチレングリコールユニット数: $n=8$ )0.002g、工業純水0.90g、過硫酸アンモニウム0.10gを予め混合した処理液を加えた。10分間攪拌を続けた後、メタルハライドランプ(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/cm<sup>2</sup>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。

30

## 【0138】

## (実施例2)

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: $n=9$ )0.0185g、アクリル酸ナトリウム0.188g、アクリル酸0.075g、ウンデシレノキシポリエチレングリコールアクリレート(平均ポリエチレングリコールユニット数: $n=8$ )0.0185g、工業純水0.90g、過硫酸アンモニウム0.10gを予め混合した処理液を使用したこと以外は、上記の実施例1と同様の手法により、表面処理された吸水性樹脂(2)を得た。

40

## 【0139】

## (実施例3)

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: $n=9$ )0.014g、アクリル酸ナトリウム0.152g、アクリル酸0.063g、ウンデシレノキシポリエチレングリコールアクリレート(平均ポリエチレングリコールユニット数: $n=8$ )0.071g、工業純水0.90g、過硫酸アンモニウム0.10gを予め混合した処理液を使用したこと以外は、上記の実施例1と同様の手法により、表面処理された吸水性樹脂(3)を得た。

## 【0140】

## (実施例4)

50



ポリエチレングリコールジアクリレート（平均エチレンオキサイドユニット数：n = 9）0.018 g、アクリル酸ナトリウム0.184 g、アクリル酸0.073 g、ウンデシレノキシポリエチレングリコールメタクリレート（平均ポリエチレングリコールユニット数：n = 12）0.024 g、工業純水0.90 g、過硫酸アンモニウム0.10 gを予め混合した処理液を使用したこと以外は、上記の実施例1と同様の手法により、表面処理された吸水性樹脂（4）を得た。

## 【0141】

（実施例5）

過硫酸アンモニウムに代えて、過硫酸ナトリウム0.00045 gとイルガキュア2959（チバ・スペシャルティケミカルズ製）0.003 gとの混合物を使用したこと以外は、上記の実施例1と同様の手法により、表面処理された吸水性樹脂（5）を得た。

10

## 【0142】

（実施例6）

過硫酸アンモニウムに代えて、過硫酸ナトリウム0.00045 gとイルガキュア2959（チバ・スペシャルティケミカルズ製）0.003 gとの混合物を使用したこと以外は、上記の実施例2と同様の手法により、表面処理された吸水性樹脂（6）を得た。

## 【0143】

（比較例1）

ポリエチレングリコールジアクリレート（平均エチレンオキサイドユニット数：n = 9）0.02 g、アクリル酸ナトリウム0.20 g、アクリル酸0.08 g、工業純水0.90 g、過硫酸アンモニウム0.10 gを予め混合した処理液を使用したこと以外は、上記の実施例1と同様の手法により、表面処理された比較吸水性樹脂（1）を得た。

20

## 【0144】

（比較例2）

ポリエチレングリコールジアクリレート（平均エチレンオキサイドユニット数：n = 9）0.02 g、アクリル酸ナトリウム0.20 g、アクリル酸0.08 g、過硫酸ナトリウム0.00045 g、イルガキュア2959（チバ・スペシャルティケミカルズ製）0.003 g、工業純水0.90 gを予め混合した処理液を使用したこと以外は、上記の実施例1と同様の手法により、表面処理された比較吸水性樹脂（2）を得た。

## 【0145】

上記の各実施例および各比較例において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3に示す。

30

## 【0146】

【表1】

	GV (g/g)	AAP (g/g)	溶出可溶分 (重量%)
ベースポリマー(A)	31.2	7.7	9.6

## 【0147】

【表2】

粒度	製造例1 ベースポリマー(A)
850 μm <	0.0%
600-850 μm	1.1%
300-600 μm	65.0%
150-300 μm	32.3%
150 μm >	1.6%

40

## 【0148】

【表 3】

	製造例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	表面処理条件				吸水特性		クロロピロリン酸が確認できるまでの経過日数	摩擦帯電電位 (kV)	
										抗菌性モノマー	過硫酸塩 (重量%)	イルガキュア2959 (重量%)	GV (g/g)	AAP (g/g)				
	ベースポリマー(A)									—	—	—	—	—	—	—	—	—
	吸水性樹脂(1)	ウンデシレンノキシ ポリエチレングリコール アクリレート	0.02	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	吸水性樹脂(2)	ウンデシレンノキシ ポリエチレングリコール アクリレート	0.185	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	吸水性樹脂(3)	ウンデシレンノキシ ポリエチレングリコール アクリレート	0.75	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	吸水性樹脂(4)	ウンデシレンノキシ ポリエチレングリコール メタクリレート	0.24	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	吸水性樹脂(5)	ウンデシレンノキシ ポリエチレングリコール アクリレート	0.02	0.0045	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	吸水性樹脂(6)	ウンデシレンノキシ ポリエチレングリコール アクリレート	0.185	0.0045	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	比較例1	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	比較例2	—	—	0.0045	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

10

20

30

40

## 【0149】

上記の各実施例および各比較例の結果から、本発明の吸水性樹脂の表面処理方法によれば、簡便に、かつ低コストで、加圧下吸収倍率等の吸水特性を損なうことなく、吸水性樹脂に抗菌性が付与されることが示唆される。また、本発明の表面処理方法によれば、摩擦帯電電位が所定の範囲内の値に制御された表面処理された吸水性樹脂の製造が可能となる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0150】

50

本発明により表面処理された吸水性樹脂は、十分な吸水特性を保持しつつ、優れた抗菌性を発揮する。このため、紙オムツ等として利用することができ、産業上有用である。