

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月1日(01.03.2018)



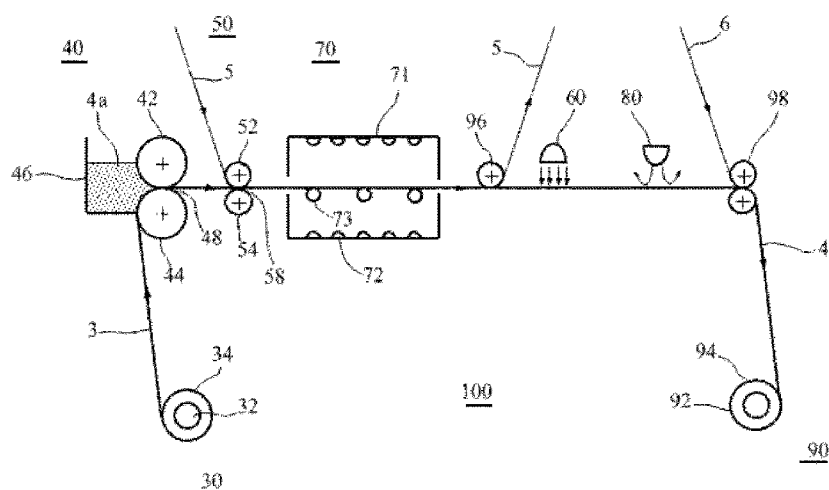
(10) 国際公開番号

WO 2018/037816 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 38/18 (2006.01) *B32B 27/16* (2006.01)
B05D 3/06 (2006.01) *C08F 2/48* (2006.01)
B05D 3/10 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/026983
- (22) 国際出願日: 2017年7月26日(26.07.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-164400 2016年8月25日(25.08.2016) JP
- (71) 出願人: デクセリアルズ株式会社(**DEXERIALS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松島 隆行(**MATSUSHIMA, Takayuki**); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 田治米国際特許事務所 (**TAJIME & TAJIME**); 〒2140034 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROUS WATER ABSORBENT SHEET

(54) 発明の名称: 含水吸水性シートの製造方法



(57) **Abstract:** According to the present invention, a photocurable composition containing a hydrophilic monomer that produces a homopolymer having a glass transition temperature of 50°C or higher is prepared; a photocurable composition layer is formed on a base film pulled out from a feed roll by applying the photocurable composition to the base film; a water absorbent sheet is formed by photocuring the photocurable composition layer by irradiating the photocurable composition layer with ultraviolet light; the water absorbent sheet is caused to contain water by subjecting the water absorbent sheet to a water addition treatment; and the thus-obtained hydrous water absorbent sheet is wound around a take-up roll together with the base film. Consequently, a hydrous water absorbent sheet having good water absorption and excellent transparency is able to be produced by a roll-to-roll process.

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: ガラス転移温度が50℃以上のホモポリマーを与える親水性モノマーを含有する光硬化性組成物を調製し、巻き出しロールから引き出された基材フィルムに前記光硬化性組成物を塗布して、基材フィルム上に光硬化性組成物層を形成し、前記光硬化性組成物層に対し紫外線を照射することにより、当該光硬化性組成物層を光硬化させて吸水性シートを形成し、前記吸水性シートに対し加水処理を施すことにより、吸水性シートに含水させ、得られた含水吸水性シートを基材フィルムと共に巻き取りロールに巻き取る。これにより、ロールツーロール方式で、良好な吸水性と、優れた透明性とを有する含水吸水性シートを製造することができる。

明 細 書

発明の名称：含水吸水性シートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、含水吸水性シートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高い吸水性が要求される紙おむつやペットシート等の吸水性シートとして、アクリル酸塩系ポリマー粒子を基材上に散布し、被覆結合材で固定したものが提案されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平11-170414号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、吸水性シートの新たな用途として、窓ガラスや透明ディスプレイに適用することが考えられているが、その場合、吸水性シートに対しては、実用的な透明度としてヘイズ度が8%を超えないことが求められている。しかしながら、従来の吸水性シートは、基材や被覆結合材として透明材料を使用したとしても、アクリル酸塩系ポリマー粒子が可視光線の波長よりも相対的に大きな粒径を有するため、白濁して見えたり、ポリマー粒子の外形が見えたりし、所期の透明性が得られないという問題があった。

[0005] また、従来の吸水性シートは、アクリル酸塩系ポリマーの合成工程、粒子化工程、シート化工程等の互いに独立した複数の工程に従って作成されており、アクリル酸塩モノマーを含有する光硬化性樹脂組成物を用いて、ロールツーロール（Roll-to-Roll）方式で吸水性シートを製造することが実質的にできないという問題もあった。

[0006] 本発明の目的は、以上の従来の技術の問題点を解決することであり、吸水前後で高い透明性を有する吸水性シートをロールツーロール方式で製造でき

るようにすることである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、ガラス転移温度が50℃以上のホモポリマーを与える親水性モノマーを含有する光硬化性組成物層に紫外線照射し、更に加水処理を施すことにより、ロールツーロール方式で、良好な吸水性と、優れた透明性とを有する含水吸水性シートを製造できることを見出した。本発明者は、これらの知見に基づき、本発明を完成させるに至った。

[0008] 即ち、本発明は、透明性を有する含水吸水性シートをロールツーロール方式で製造する方法であって、以下の<工程(A)>～<工程(E)>：

<工程(A)>

ガラス転移温度が50℃以上のホモポリマーを与える親水性モノマーを含有する光硬化性組成物を調製する工程；

<工程(B)>

巻き出しロールから引き出された基材フィルムに前記光硬化性組成物を塗布して、基材フィルム上に光硬化性組成物層を形成する工程；

<工程(C)>

前記光硬化性組成物層に対し紫外線を照射することにより、当該光硬化性組成物層を光硬化させて吸水性シートを形成する工程；

<工程(D)>

前記吸水性シートに対し加水処理を施すことにより、含水吸水性シートを形成する工程；及び

<工程(E)>

前記含水吸水性シートを基材フィルムと共に巻き取りロールに巻き取る工程；

を有することを特徴とする製造方法を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明の含水吸水性シートの製造方法では、ガラス転移温度が50℃以上のホモポリマーを与える親水性モノマーを含有する光硬化性組成物層に紫外

線照射することにより吸水性シートを作成し、更に加水処理を施して含水させる。この結果、得られる含水吸水性シートは、良好な吸水性と、優れた透明性とを有しながらも、ロールツーロール方式での製造に適用可能なものとなる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、含水吸水性シートの製造装置であって、ロールツーロール方式の製造装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明は、透明性を有する含水吸水性シートをロールツーロール方式で製造する方法であって、以下の<工程(A)>~<工程(E)>を有する製造方法である。ここで、「透明性」とは、JIS K 7136に準拠して測定されたヘイズ度が8%以下、好ましくは5%以下であることを意味する。また、「吸水性」とは、シートの自重の50質量%以上の吸水率を示すことを意味する。

[0012] なお、本発明の製造方法には、公知のロールツーロール方式のシート製造装置（例えば、特開2001-89719号の図5又は図8に開示のシート製造装置）に加水手段を設けた製造装置（図1参照）を適用することができる。製造装置については、後述する。

[0013] <工程(A)>

まず、ガラス転移温度が50℃以上のホモポリマーを与える1種以上の親水性モノマーを含有する光硬化性組成物を調製する。親水性モノマーを使用するのは、それを重合させて得たポリマーシートの吸水性、吸水状態におけるタック性、シート硬さ、ロールツーロール生産適性等をコントロールするためである。

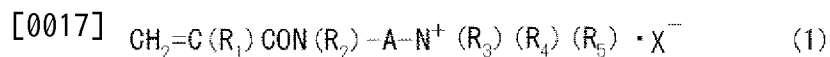
[0014] （親水性モノマー）

光硬化性組成物が含有する親水性モノマーとしては、電荷を有するモノマーないしは極性の高い置換基を含む好ましくは単官能モノマーであり、溶解度パラメータ（SP値）の観点からは、SP値が19以上を示すモノマーを

意味している。

[0015] 親水性モノマーの具体例としては、ビニルアルコール、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸アミド等が挙げられる。これらの親水性モノマーには、必要に応じて、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ポリエーテル基等の親水性基が結合していてもよい。中でも、吸水性の点から水酸基含有（メタ）アクリルアミド（好ましくはヒドロキシエチルアクリルアミド等）、（メタ）アクリル酸（好ましくはアクリル酸）、又は水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル（好ましくはヒドロキシエチルメタクリレートやヒドロキシプロピルアクリレート等）を好ましく使用することができる。

[0016] また、親水性モノマーとして、以下の式（１）の（メタ）アクリルアミド系第４級アンモニウム塩モノマーを使用することもできる。このモノマーを使用した場合には、本発明の含水吸水性シートに対し高吸水性を付与し、また、含水状態が維持されているポリマーシートにおけるタック性を抑制もしくは調整することができる。



[0018] 式（１）中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立的に水素原子又は低級アルキル基である。 R_3 及び R_4 は低級アルキル基であり、 R_5 は低級アルキル基、低級アルケニル基又はベンジル基であり、 A は低級アルキレン基であり、 X はハロゲンアニオン又は過塩素酸アニオンである。これらの置換基において、低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*Sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、中でもメチル基が好ましい。低級アルケニル基としては、エテニル基、１又は２-プロペニル基、１，２又は３-ブテニル基、１，２，３又は４-ペンテニル基、１，２，３，４又は５-ヘキセニル基等が挙げられる。低級アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。ハロゲンアニオンとしては、クロロアニオン、ブロモアニオン、イオドアニオン

ンが挙げられる。

[0019] 好ましい R_1 は水素原子であり、好ましい R_2 はメチル基であり、好ましい R_3 、 R_4 及び R_5 はメチル基であり、好ましいAはプロピレン基であり、好ましいX⁻はクロロアニオンである。

[0020] 一方、(メタ)アクリルアミド系第4級アンモニウム塩モノマーのカチオン部の具体例としては、アクリロイルアミノメチルトリメチルアンモニウム、アクリロイルアミノメチルトリエチルアンモニウム、アクリロイルアミノメチルトリプロピルアンモニウム、アクリロイルアミノエチルトリメチルアンモニウム、アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム、アクリロイルアミノプロピルメチルジエチルアンモニウム、アクリロイルアミノプロピルエチルジメチルアンモニウム、アクリロイルアミノプロピルメチルジプロピルアンモニウム、アクリロイルアミノプロピルトリエチルアンモニウム、アクリロイルアミノプロピルトリプロピルアンモニウム、アクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウム、アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム、アクリロイルアミノプロピルジエチルベンジルアンモニウムなどのアクリルアミド系第4級アンモニウムカチオンが挙げられる。中でも安価な工業的原料を入手しやすい点で、アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム、アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウムが好ましい。特に好ましくは、アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムである。

[0021] 従って、好ましい式(1)の(メタ)アクリルアミド系第4級アンモニウム塩モノマーとしては、アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、換言すれば、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル塩が挙げられる。

[0022] また、本発明においては、以上説明したような親水性モノマーは、JIS K 7121に準拠して測定したガラス転移温度が50℃以上のホモポリマーを与えるものである。

[0023] (光硬化性組成物)

以上の親水性モノマーを含有する光硬化性組成物は、架橋剤、光重合開始剤、その他の添加剤を含有することができる。

[0024] (架橋剤)

架橋剤としては、公知の架橋剤を適宜使用することができる。中でも、多官能(メタ)アクリレートモノマーを好ましく使用することができる。このような多官能(メタ)アクリレートモノマーの具体例としては、ポリプレピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールアクリレート等を挙げることができる。

[0025] 多官能(メタ)アクリレートモノマーの光硬化性組成物中の含有量は、親水性モノマー100質量部に対し、好ましくは0.01~5.0質量部、より好ましくは0.1~2.5質量部である。この範囲であれば、吸水性シートに良好な水不溶性と水吸収性とを発現させることができる。

[0026] (光重合開始剤)

光硬化性組成物は、更に、光重合開始剤、特に光ラジカル重合開始剤を含有することができ、光硬化反応させることで透明性を有する吸水性シートを得ることができる。このような光ラジカル重合開始剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アニソールメチルエーテルなどのベンゾイン類；4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン(ダロキュアー2959；BASFジャパン(株))、 α -ヒドロキシ- α 、 α' -ジメチルアセトフェノン(ダロキュアー1173；BASFジャパン(株))、メトキシアセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(イルガキュアー651；BASFジャパン(株))、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン(イルガキュアー184；BASFジャパン(株))、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチ

ルージクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン類；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-4'-イソプロピル-2-メチルプロピオフェノンなどのプロピオフェノン類；ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、p-クロルベンゾフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、ドデシルチオキサントンなどのチオキサントン類；ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4-ジ-n-ブトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフェニルホスフィンオキサイドなどのアシルホスフィンオキサイド類；ベンジル、ジベンゾスベロン、 α -アシルオキシムエステルなどが挙げられる。

[0027] 光重合開始剤の光硬化性組成物中の含有量は、親水性モノマー100質量部に対し、好ましくは0.01～5.0質量部、より好ましくは0.1～2.5質量部である。この範囲であれば、過度に反応が進むことなく十分な光反応性が得られ、目的の透明な吸水性シートを得ることができる。

[0028] (その他の成分)

光硬化性組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、透明な熱可塑性樹脂、酸化防止剤、光安定剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、染料、水溶性抗菌剤等を含有することができる。また、後述する工程(D)において加水処理を行うものの、予め光硬化性組成物に水を含ませて、加水処理の際の水分量を調整しても良い。

[0029] 光硬化性組成物は、親水性モノマーに、架橋剤、光重合開始剤やその他の成分を混合し、公知の手法により均一に混合することにより調製することができる。

[0030] <工程 (B)>

次に、工程 (A) で調製した光硬化性組成物を、巻き出しロールから引き出された基材フィルムに塗布して、基材フィルム上に光硬化性組成物層を形成する。塗布の方法としては、公知の手法を採用することができ、例えば、カレンダー法やバーコータ法等を実施可能な「塗布ユニット」を有する製造装置を使って塗布することができる。

[0031] 基材フィルムとしては、吸水性シートの支持シートとして使用されている公知のシートを適用することができる。このような支持シートとしては、剥離処理又は未剥離処理ポリエチレンテレフタレートシートを好ましく使用できる。支持シートの厚みについては、吸水性シートの製造条件や使用目的に応じて適宜設定することができる。このような支持シートは、吸水性シートの使用時に、必要に応じて剥離してもよい。

[0032] <工程 (C)>

次に、工程 (B) で得られた前記光硬化性組成物層に対し紫外線を照射することにより、当該光硬化性組成物層を光硬化させて透明性に優れた吸水性シートを形成する。紫外線照射は、公知の紫外線照射技術を適用して行うことができる。例えば、剥離処理された透明ポリエチレンテレフタレートフィルムに積層された光硬化性組成物層に対し、ケミカルランプ、高圧水銀ランプ等の光源が発した紫外線を照射することにより行うことができる。紫外線の照射条件の一例としては、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mW/cm}^2$ に調整されたケミカルランプで $5 \sim 10$ 分間紫外線を照射し、続いて、高圧水銀ランプで $1000 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$ の積算光量で照射することが挙げられる。

[0033] なお、紫外線照射の際に、光硬化性組成物層と光源との間に剥離処理を施した透明保護フィルムを介在させるか、または光硬化性組成物層に透明保護フィルムを密着積層させる。これにより、空気中の酸素を遮断して光硬化性組成物層を光硬化させることができ、良好な硬化性を得ることができる。

[0034] <工程 (D)>

次に、前記吸水性シートに対し加水処理を施すことにより、吸水性シート

に含水させ、含水吸水性シートを得る。得られた含水吸水性シートは、シート自体が柔軟となり、ロール巻きに耐えられるようになる。

[0035] 加水処理の手法としては、本発明の効果を損なわずに吸水性シートに水分を供給できる種々の手法を採用することができる。例えば、スプレーノズルから水を吸水性シートに噴霧する方法、水中に吸水性シートを浸漬する方法、飽和水蒸気圧に保たれた加湿槽に吸水性ポリマーシートを放置する方法等を挙げることができる。なお、必要に応じ、加水処理後に、含水吸水性シートの表面に付着している水をエアブローにより除去してもよく、スキージにより掻き取ってもよい。

[0036] 含水吸水性シートにおける加水処理の程度（即ち、含水率）は、好ましくは1～50質量%、より好ましくは5～20質量%である。この範囲であればロールツーロールで製造可能な柔軟性を吸水性シートに付与することができる。

[0037] <工程（E）>

次に、前記含水吸水性シートを基材フィルムと共に巻き取りロールに巻き取る。これによりロール状に巻かれた含水吸水性シートを得ることができる。このように作成された含水吸水性シートは、基材フィルムに支持されたまま、あるいは基材フィルムを取り除いた後、透明ディスプレイ等の被着物に貼り付けて好ましく使用することができる。

[0038] （本発明の製造方法の適用例）

図1は、本発明の含水吸水性シートの製造方法を実施するための製造装置の概略図である。この製造装置100は、光硬化性組成物を塗布する塗布部40と、紫外線を照射する照射部70と、吸水性シートに加水するための加水手段であるスプレーノズル60と、吸水性シート表面に付着した水を除去するための水切り手段であるエアブロー装置80とを有し、更に、基材フィルム3を供給する巻出し部30と、剥離フィルム5を積層する積層部50と、剥離フィルム5を剥離する剥離ロール96と、必要に応じて設けられる剥離保護フィルム6を積層する積層ロール98と、基材フィルム上3に形成さ

れた含水吸水性シート4'を巻き取る巻取り部90とを有している。

[0039] この製造装置100においては、まず、巻出し部30の巻出し軸32に装着された基材フィルム3のウェブ34から基材フィルム3が、塗布部40まで引き出される。

[0040] 塗布部40は、上面ロール42と下面ロール44とが一对に配置され、下面ロール44には光硬化性組成物4aを供給するためのダム46が付設されている。

[0041] 上面ロール42と下面ロール44の間には所定の間隙48が形成され、基材フィルム3が前記間隙48を通過する際に、光硬化性組成物4aが基材フィルム3上に塗布され、光硬化性組成物層が形成される。

[0042] 次に、剥離フィルム5が、剥離フィルムウェブ（図示せず）から引き出され、光硬化性組成物層上に載置され、積層部50の一对に配置された上面ロール52と下面ロール54との間隙58を通過する際に、光硬化性組成物層上に剥離フィルム5が積層される。

[0043] 基材フィルム3上に光硬化性組成物層と剥離フィルム5とが積層された基材フィルム3は、紫外線を照射する照射部70に搬送される。ここで、照射部70には、金属製の照射室71中に剥離フィルムの移動を支持する支持ローラ73と、エネルギー線として紫外線を照射する光源ランプ72とが配備されている。照射室71内に搬送された基材フィルム3上の光硬化性組成物層は、上記光源ランプ72から紫外線が照射されると、それにより重合反応を開始し、重合反応終了後に吸水性シート4となる。なお、光源ランプ72の紫外線の強度は、光硬化性組成物層が照射室71を通過する間に重合反応がほぼ完了するように設定されている。

[0044] 次に、吸水性シート4が形成された基材フィルム3は照射部70から搬出され、剥離ロール96で剥離フィルム5が剥離され、露出した吸水性シート4は、加水手段であるスプレーノズル60からの水の噴霧により加水処理が施される。これにより吸水性シート4に含水させる。この結果、含水吸水性シート4'が得られる。この含水吸水性シート4'は、更に必要に応じて水

切り手段であるエアブロー装置 80 からエアが吹き付けられ、その表面の水が除去され、更に、必要に応じて剥離保護フィルム 6 が積層され、更に、巻取り部 90 の巻取り軸 92 により巻き取られ、含水吸水性シートウェブ 94 が得られる。つぎに、このウェブ 94 を所定の大きさに裁断することにより、目的の含水吸水性シートを得ることができる。

実施例

[0045] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

[0046] 実施例 1 ～ 3、比較例 1 ～ 5

(光硬化性組成物の調製)

表 1 の光硬化性モノマー 100 質量部、光重合開始剤（ダロキュアー 1173、BASF ジャパン（株））0.3 質量部、及び架橋剤（M-400、東亜合成（株））0.3 質量部を回転翼式攪拌機（スリーワンモータ、新東科学（株））を用いて均一に混合して、光硬化性組成物を調製した。

[0047] (吸水性シートの製造)

この光硬化性組成物を、バーコータ法の塗布ユニットを有し、且つロールツーロール方式を採用した図 1 のようなシート製造装置の巻き出しロールから巻き出された基材フィルム（38 μm 厚の剥離処理ポリエチレンテレフタレートフィルム（38 GS、リンテック（株）））に、前述の塗布ユニットを用いて 200 μm 厚に塗布し、光硬化性組成物層を形成した。その上に基材フィルムと同様の剥離処理ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離保護フィルムとして積層した。

[0048] 剥離保護フィルムが積層された光硬化性組成物層に対し、1 mW / cm^2 に調整したケミカルランプから紫外線（主波長 352 nm）を 5 分間照射し、続いて高圧水銀ランプから紫外線（主波長 365 nm）を 1000 mJ / cm^2 の積算光量となるように照射することにより光硬化させて吸水性シートを作成した。

[0049] (含水吸水性シートの製造)

吸水性シートの表面を覆っていた剥離保護フィルムを除去し、露出した吸

水性シートに対し、スプレーノズルから蒸留水を噴霧し、吸水性シートの含水率が1～50質量%となるように加水処理を行い、エアブローにより表面に付着していた水を除去し、続いて表面保護シートを加水処理面に積層し、シート製造装置の巻き取りロールに巻き取った。これによりロールに巻かれた含水吸水性シートを得た。

[0050] <評価>

得られた含水吸水性シートの加水処理による「含水率」を以下に説明するように測定した。また、含水吸水性シートの「吸水性」を以下に説明するように試験し、評価した。更に、含水吸水性シートの「透明性」について、以下に説明するようにヘイズ度を測定し評価した。加えて、ロールツーロール生産適性について以下のように評価した。

[0051] (加水処理による「含水率」の確認)

含水吸水性シートを10cm角に切り出し、剥離処理ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がしたものを135℃に設定されたオーブンで3時間加熱し、加熱前後の重量変化率より、含水吸水性シートの含水率を求めた。

[0052] (吸水性)

含水吸水性シートを精製水30ml中に24時間浸漬し、浸漬前後のシート質量（浸漬前の質量をW0、浸漬後の質量をW1）を測定し、式「吸水率（%）=[（W1－W0）／W0]×100」に従って吸水率を求め、吸水性を以下のように評価した。実用上、吸水率は50%以上であることが望まれる。

[0053] 評価基準

- （良好）： 吸水率が50%以上である場合
- ×（不良）： 吸水率が50%未満である場合

[0054] (透明性)

含水吸水性シートのヘイズ度をJIS K7136に準拠して測定し、以下の評価基準に従って評価した。

[0055] 評価基準

- ：ヘイズ度が8%以下である場合
 △：ヘイズ度が8%超10%以下である場合
 ×：ヘイズ度が10%超である場合

[0056] (ロールツーロール生産適性)

含水吸水性シートのロールツーロール生産適性について、含水吸水性シートを3インチ紙管に巻取り、含水吸水性シートにカールやシート割れが発生するか否かを、以下の評価基準に従って評価した。

[0057] 評価基準

- ：カールやシート割れを発生させることなく、3インチ紙管に巻取り可能な場合
 △：3インチ紙管に巻取り可能であるが、カールが発生する場合
 ×：3インチ紙管に巻取った場合にシート割れが生じる場合

[0058] [表1]

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3	比較例4	比較例5
親水性モノマー	ヒドロキシエチルアクリルアミド K.カミカズ(株)		アクリル酸 (株)日本触媒		ヒドロキシエチルメタクリレート 共栄社化学(株)		ヒドロキシプロピルアクリレート 共栄社化学(株)	
ホモポリマーのT _g	98℃		106℃		65℃		-7℃	
加水処理の有無	有(噴霧)	無	有(噴霧)	無	有(噴霧)	無	有(噴霧)	無
加水処理後の含水率(%)	12.1%	0.3%	12.5%	0.5%	12.2%	0.3%	12.5%	0.2%
吸水率(%)	312%	291%	246%	230%	1268%	1033%	1143%	1071%
透明性	○	○	○	○	○	○	○	○
ロールツーロール生産適性	○	×	○	×	○	△	○	○
備考	—	割れ発生	—	割れ発生	—	一部割れ	巻取性に差無し	

[0059] 表1から分かるように、ホモポリマーのガラス転移温度が55℃以上となる親水性モノマーを使用し、しかも加水処理を施した実施例1～3の含水吸水性シートは、透明性に優れ、しかも良好な吸水性を示していた。しかもロールツーロール生産適性にも優れていた。特に、親水性モノマーとしてヒドロキシエチルメタクリレートを使用した実施例3の含水吸水性シートは吸水性が非常に優れていた。

[0060] それに対し、比較例1～3の吸水性シートは、実施例1～3と同じ親水性モノマーを使用していたのかかわらず、加水処理を施していないので、ロールツーロール生産適性が劣っていた。

[0061] なお、ホモポリマーのガラス転移温度が -7°C となる親水性モノマーを使用した比較例4, 5の吸水性シートは、加水処理の有無で、吸水率、透明性、ロールツーロール生産適性に実質的な差は観察されなかった。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明の含水吸水性シートの製造方法においては、ガラス転移温度が 50°C 以上のホモポリマーを与える親水性モノマーを含有する光硬化性組成物層に紫外線照射した後で加水処理を施すことにより、吸水性シートに含水させる。この結果、得られる含水吸水性シートは、良好な吸水性と、優れた透明性とを有しながらも、ロールツーロール方式での製造に適用可能なものとなる。

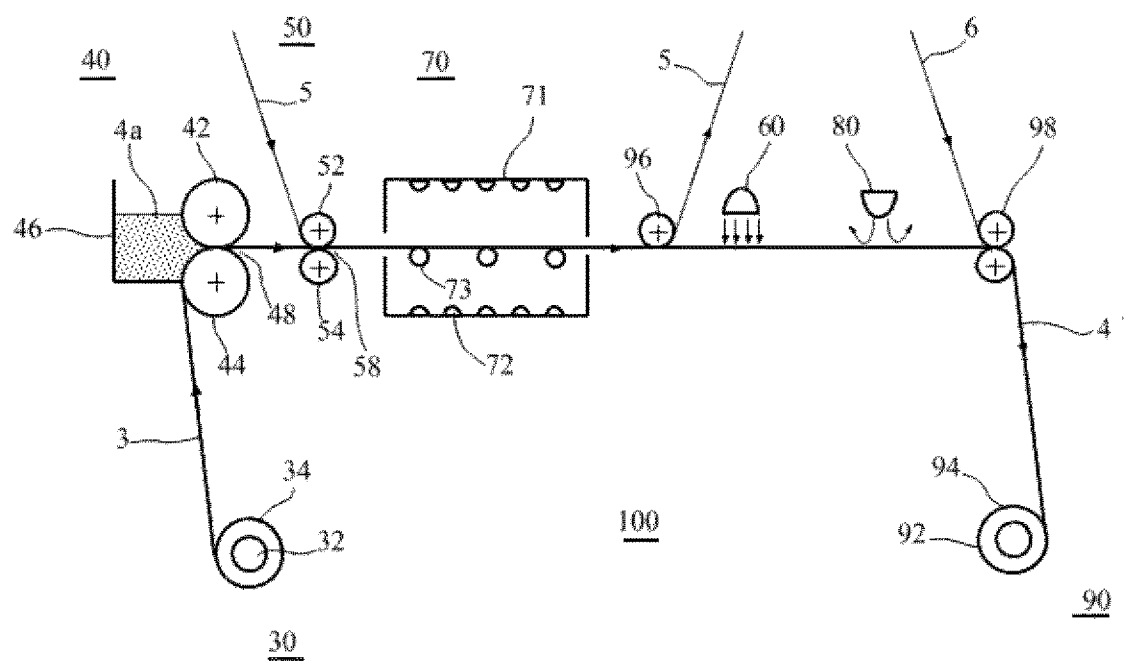
符号の説明

- [0063]
- 3 基材フィルム
 - 4 含水吸水性シート
 - 5 剥離フィルム
 - 6 剥離保護フィルム
 - 30 巻出し部
 - 40 塗布部
 - 50 積層部
 - 60 スプレーノズル
 - 70 照射部
 - 80 エアブロー装置
 - 90 巻取り部
 - 96 剥離ロール
 - 98 積層ロール
 - 100 製造装置

請求の範囲

- [請求項1] 透明性を有する含水吸水性シートをロールツーロール方式で製造する方法であって、以下の<工程（A）>～<工程（E）>：
- <工程（A）>
- ガラス転移温度が50℃以上のホモポリマーを与える親水性モノマーを含有する光硬化性組成物を調製する工程；
- <工程（B）>
- 巻き出しロールから引き出された基材フィルムに前記光硬化性組成物を塗布して、基材フィルム上に光硬化性組成物層を形成する工程；
- <工程（C）>
- 前記光硬化性組成物層に対し紫外線を照射することにより、当該光硬化性組成物層を光硬化させて吸水性シートを形成する工程；
- <工程（D）>
- 前記吸水性シートに対し加水処理を施すことにより、含水吸水性シートを形成する工程；及び
- <工程（E）>
- 前記含水吸水性シートを基材フィルムと共に巻き取りロールに巻き取る工程；
- を有することを特徴とする製造方法。
- [請求項2] 工程（D）における加水処理が、スプレーノズルにより水を噴霧することである請求項1記載の製造方法。
- [請求項3] 工程（D）における含水吸水性シートの含水率が、1～50質量％である請求項1又は2記載の製造方法。
- [請求項4] 工程（A）における親水性モノマーが、水酸基含有（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸、又は水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルである請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 工程（A）における光硬化性組成物が、更に光重合開始剤と架橋剤とを含有する請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B38/18(2006.01)i, B05D3/06(2006.01)i, B05D3/10(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B05D3/06, B05D3/10, B05D5/00, B32B27/16, B32B38/18, C08F2/48, C08F220/60, C08J5/18, G02B1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-79269 A (Dexerials Corp.), 16 May 2016 (16.05.2016), claims; paragraphs [0001], [0007] to [0054] & WO 2016/059973 A1 & TW 201627362 A & CN 107075149 A	1-5
Y	JP 2012-66407 A (Nitto Denko Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraphs [0001], [0004] to [0013], [0033] to [0034], [0044] to [0049] (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 October 2017 (03.10.17)

Date of mailing of the international search report
17 October 2017 (17.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026983

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-63605 A (Nitto Denko Corp.), 11 April 2013 (11.04.2013), claims; paragraphs [0001], [0006], [0056] to [0064], [0082] to [0084], [0087] to [0090], [0100] to [0102], [0112] to [0114] (Family: none)	1-5
A	JP 2-111484 A (Dynic Corp.), 24 April 1990 (24.04.1990), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2016/059975 A1 (Dexerials Corp.), 21 April 2016 (21.04.2016), entire text & US 2016/0337738 A1 & JP 2016-79267 A & TW 201627336 A & CN 106795304 A	1-5
A	WO 2014/125942 A1 (Fujifilm Corp.), 21 August 2014 (21.08.2014), entire text & US 2015/0353721 A1 & JP 2014-176840 A & EP 2957588 A1 & CN 104918986 A	1-5
A	JP 2016-56347 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 21 April 2016 (21.04.2016), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2015-132760 A (Toagosei Co., Ltd.), 23 July 2015 (23.07.2015), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2008-212832 A (JSR Corp.), 18 September 2008 (18.09.2008), entire text & KR 10-2008-0081829 A	1-5
A	JP 2003-298194 A (Toray Industries, Inc.), 17 October 2003 (17.10.2003), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2011-136270 A (Seiko Epson Corp.), 14 July 2011 (14.07.2011), paragraphs [0013], [0071] to [0073] (Family: none)	1-5
P, A	US 2016/0263614 A1 (STRONG-COAT, LLC), 15 September 2016 (15.09.2016), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B38/18(2006.01)i, B05D3/06(2006.01)i, B05D3/10(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i,
B32B27/16(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B05D3/06, B05D3/10, B05D5/00, B32B27/16, B32B38/18, C08F2/48, C08F220/60, C08J5/18, G02B1/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2016-79269 A (デクセリアルズ株式会社) 2016.05.16, 特許請求の範囲の記載, 段落[0001], [0007]-[0054] & WO 2016/059973 A1 & TW 201627362 A & CN 107075149 A	1-5
Y	JP 2012-66407 A (日東電工株式会社) 2012.04.05, 段落[0001], [0004]-[0013], [0033]-[0034], [0044]-[0049] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2013-63605 A (日東電工株式会社) 2013.04.11, 特許請求の範囲の記載, 段落[0001], [0006], [0056]-[0064], [0082]-[0084],	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

03.10.2017

国際調査報告の発送日

17.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松岡 美和

4 S

9 6 1 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	[0087]-[0090], [0100]-[0102], [0112]-[0114] (ファミリーなし)	
A	JP 2-111484 A (ダイニック株式会社) 1990. 04. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2016/059975 A1 (デクセリアルズ株式会社) 2016. 04. 21, 全文 & US 2016/0337738 A1 & JP 2016-79267 A & TW 201627336 A & CN 106795304 A	1-5
A	WO 2014/125942 A1 (富士フイルム株式会社) 2014. 08. 21, 全文 & US 2015/0353721 A1 & JP 2014-176840 A & EP 2957588 A1 & CN 104918986 A	1-5
A	JP 2016-56347 A (日本合成化学工業株式会社) 2016. 04. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2015-132760 A (東亜合成株式会社) 2015. 07. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-212832 A (J S R株式会社) 2008. 09. 18, 全文 & KR 10-2008-0081829 A	1-5
A	JP 2003-298194 A (東レ株式会社) 2003. 10. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-136270 A (セイコーエプソン株式会社) 2011. 07. 14, 段落 [0013], [0071]-[0073] (ファミリーなし)	1-5
P, A	US 2016/0263614 A1 (STRONG-COAT, LLC) 2016. 09. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-5