

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5527916号  
(P5527916)

(45) 発行日 平成26年6月25日(2014.6.25)

(24) 登録日 平成26年4月25日(2014.4.25)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C O 8 J 3/12 (2006.01)</b>	C O 8 J 3/12 C E Y Z
<b>C O 8 J 3/24 (2006.01)</b>	C O 8 J 3/24 Z
<b>C O 8 L 33/02 (2006.01)</b>	C O 8 L 33/02

請求項の数 18 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-524550 (P2002-524550)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成13年6月5日(2001.6.5)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2004-508432 (P2004-508432A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成16年3月18日(2004.3.18)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/006362		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(87) 国際公開番号	W02002/020068	(74) 代理人	100080089
(87) 国際公開日	平成14年3月14日(2002.3.14)		弁理士 牛木 護
審査請求日	平成20年4月24日(2008.4.24)	(72) 発明者	マーテンス, リチャード
審査番号	不服2013-117 (P2013-117/J1)		ドイツ連邦共和国, クレフェルト 47803, ダーラーダイク 116アー
審査請求日	平成25年1月4日(2013.1.4)		
(31) 優先権主張番号	100 43 706.0		
(32) 優先日	平成12年9月4日(2000.9.4)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性液体および血液を吸収する粉末状の架橋ポリマー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

表面で後架橋されていて、水、水性または漿液性の液体、および、血液を吸収し、

a) 酸基を含有しており、少なくとも25mol%が中和されている、エチレン性不飽和のモノマーであって、重合されているもの： 55～99.9重量%、

b) a) と共重合することが可能なエチレン性不飽和のモノマーであって、重合されているもの： 0～40重量%、

c) 一種または二種以上の重合された架橋剤： 0.1～5.0重量%、

d) 水溶性ポリマー： 0～30重量%

[ a) ～ d) の総重量は100重量%である ]

から構成される粉末状ポリマーにおいて、前記ポリマーが、

e) 水溶液の状態にある、表面の後架橋剤としての 1, 3 - プロパンジオール：

前記ポリマーを基準として0.01～5重量%

および、

f) 水溶液に溶解した硫酸アルミニウムのカチオン：

前記ポリマーを基準として0.001～1.0重量%

[ 硫酸アルミニウム(18水和物として)と 1, 3 - プロパンジオール の重量比が 1 : 0.8～1 : 4 の範囲であり、水溶液の総重量が前記ポリマーを基準として0.5～10重量%であった ]

によりコートされ、次に150 を超え250 までの後架橋温度に加熱されたものであり、

該ポリマーは少なくとも25g/gの保持力(TB)において $70 \cdot 10^{-7} \text{ s cm}^3/\text{g}$ 超から $150 \cdot 10^{-7} \text{ s cm}^3/\text{g}$ 以下の透過性(SFC)を有し、かつ、少なくとも18g/gの圧力下液体吸収量(AAP0.7)を有するものであることを特徴とする上記粉末状ポリマー〔但し、架橋されていて、部分的に中和されているポリアクリル酸であって、重量比1:1の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ およびグリセロールで、または、重量比1:1.8の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ およびポリエチレングリコールで、または、1:2の重量比の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ およびエチレングリコールで、または、1:2の重量比の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ およびエチレングリコールで、または、1:1.6の重量比の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ およびプロピレングリコールで処理されたものを除く〕

【請求項2】

10

成分e)が0.1~2.5重量%の量で用いられ、成分f)が0.005~0.5重量%の量で用いられたことを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】

硫酸アルミニウム(18水和物として)と1,3-プロパンジオールの重量比が1:1~1:3.5の範囲であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリマー。

【請求項4】

成分e)およびf)に対する溶媒として水だけが用いられたことを特徴とする請求項1または3に記載のポリマー。

【請求項5】

成分e)およびf)が一つの水溶液中で一緒に用いられたことを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載のポリマー。

20

【請求項6】

別にまたは一緒に添加された水溶液中の水の総量が、前記ポリマーを基準として、0.75~5重量%であったことを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項7】

前記後架橋が160~220の温度において行われたことを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項8】

前記モノマー単位a)の酸基のうち、少なくとも50重量%がカルボキシル基であることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載のポリマー。

30

【請求項9】

前記モノマー単位a)がアクリル酸および/またはメタクリル酸に由来することを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項10】

スターチ、および/または、ポリビニルアルコールもしくはその誘導体が、成分d)として用いられたことを特徴とする請求項1~9のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項11】

a) 酸基を含有しており、少なくとも25mol%が中和されている、エチレン性不飽和モノマー：55~99.9重量%、

b) a)と共重合することが可能なエチレン性不飽和モノマー：0~40重量%、

40

c) 一種または二種以上の架橋化合物：0.1~5.0重量%、

d) 水溶性ポリマー：0~30重量部

〔成分a)~d)の合計は100重量%である〕

の混合物が、フリーラジカル重合に供され、その生成物が場合により細かくされ、乾燥され、粉末化され、そして、篩いにかけてられること、および、該ポリマー粉末が、

e) 前記ポリマーを基準として0.01~5重量%量の、水溶液の状態にあるその表面の後架橋剤としての1,3-プロパンジオール、および

f) 前記ポリマーを基準として0.001~1.0重量%量の、水溶液に溶解している硫酸アルミニウムのカチオンで処理され、

この際、水の合計量は前記ポリマーを基準として0.5~10重量%であり、硫酸アルミニ

50

ウム（１８水和物として）と１，３－プロパンジオールの重量比は１：０．８～１：４の範囲である方法であって、一緒にまたは別々に存在する、成分e)のおよびf)の水溶液を、同時にまたは順次、前記ポリマー粉末と激しく混合し、次いで150を超え250 までの温度に加熱して前記ポリマー粉末を熱後架橋することを特徴とする請求項１に記載の吸収性ポリマーの調製方法。

【請求項１２】

後架橋に用いられる前記ポリマー粉末が0.5～25重量%の残留湿分を有することを特徴とする請求項１１に記載の方法。

【請求項１３】

用いられる前記ポリマー粉末が粒度3,000 μm未満であることを特徴とする請求項１１または１２に記載の方法。

【請求項１４】

成分e)のおよびf)の水溶液が、使用前に、20～100 にまで加熱されることを特徴とする請求項１１～１３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１５】

前記後架橋が160～220 の温度で行われることを特徴とする請求項１１～１４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１６】

請求項１～１０のいずれか一項に記載の前記ポリマーの使用であって、水または水性液体の吸収剤としての構造体における、フォーム状および非フォーム状のシート様構造体における、パッケージ材料における、植物を育てるための構造体における使用、土壌改良剤としての使用、または活性化化合物のキャリアとしての使用。

【請求項１７】

前記水性液体が体液である、請求項１６に記載の使用。

【請求項１８】

吸収性インサート中での、主要なまたは唯一の吸収剤としての、請求項１～１０のいずれか１項に記載の前記ポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、粉末状で架橋されていて、水、水性液体および血液を吸収するポリマー（超吸収体）であって、改善された特性、特に改善された圧力下の液体の保持力、および圧力下液体保持容量、並びに、液体の運搬のための改善された保持容量を有するポリマーと、その調製と、衛生用品および産業分野における吸収剤としてのそれらの使用とに関する。

【０００２】

超吸収体は水不溶性の架橋されたポリマーであって、膨潤してヒドロゲルの状態で、多量の水性液体、例えば尿または血液等の体液を吸収することができ、かつ、一定圧力下でそれらを保持できるポリマーである。これらの特徴的な特性により、これらのポリマーは主に衛生用品、例えば、赤ちゃんのおむつ、失禁用品または生理用ナプキン等に組み込んで使用される。

【０００３】

現在市販されている前記の超吸収体は、本質的に架橋されたポリアクリル酸または架橋されたスターチ－アクリル酸グラフトポリマーであって、カルボキシル基の一部が水酸化ナトリウム溶液または水酸化カリウム溶液により中和されているものである。

【０００４】

美的理由と環境的側面から、赤ちゃんのおむつ、失禁用品および生理用ナプキン等の衛生用品を、今までより小さく、そして、薄くする傾向が大きくなっている。前記生理用品について一定の合計保持容量を確保するには、大容量フラフの容量を減らすしか前記の要請に応えることができない。この結果として、前記超吸収体は、液体の運搬および分配－これらは透過特性として要約され得る－に関して、別の要求が生じる。

【０００５】

超吸収体材料の場合には、透過性とは、膨潤状態において加えられた液体を運搬し、三次元的に分配する能力（容量）を意味すると解される。このプロセスは、前記ゲル粒子の間の空間を通る毛管運搬により、膨潤した超吸収体ゲル中において進行する。膨潤した超吸収体粒子を通る液体の運搬自体は、拡散法則に従い、著しく遅いプロセスであって、このプロセスは前記の衛生用品を使用する場面における液体の分配の際には何の役割も果たさない。ゲル安定性の欠如により毛管輸送を行うことができない超吸収体材料中において、それら粒子同士を相互に分離し、ゲルブロッキング現象(gel blocking phenomenon)を回避することは、これらの材料を繊維マトリックス中に埋め込むことによって保証された。新型のおむつの構造には、液体運搬の補助のために、吸収層中にはんの僅かな繊維材料があるだけか全く無いかである。従って、ここで使用される前記超吸収体は、膨潤したゲルが液体を運搬できる十分な量の毛管空間を有するように、膨潤状態において十分な高安定性を持っていなければならない。

10

#### 【 0 0 0 6 】

高いゲル強度を持つ超吸収体材料を得るために、一方では、ポリマーの架橋度を増すことができるが、このことは膨潤性および保持容量を必然的に減少させる。特許明細書DE 1 96 46 484に記載されているように、様々な架橋剤とモノマーとを最適に組み合わせると、確かに透過特性を改善することはできるが、例えば、任意に超吸収体のみを有する層をおむつの構造中に取り込むことが可能となるような水準ではない。

#### 【 0 0 0 7 】

その上、前記ポリマー粒子の表面後架橋の方法を用いることができる。いわゆる後架橋において、前記超吸収体粒子表面のポリマー分子のカルボキシル基は、該表面近くにあるカルボキシル基のうちの少なくとも二つと反応することが可能な種々の後架橋剤と反応させられる。ゲル強度が増大することに加えて、特に圧力下での液体の吸収性が著しく改善される。というのは、膨潤したポリマー粒子は相互に接着し、その結果それ以上の液体の吸収が防止される、既知のゲルブロッキング現象が抑制されるからである。

20

#### 【 0 0 0 8 】

液体吸収性樹脂の表面処理は既に知られている。分散性を改善するために、前記表面の近くにあるカルボキシル基と多価の金属カチオンとのイオン錯体形成(ion complexing)が、米国特許第4,043,952号で提案されている。この処理は、有機溶媒中、場合により水を含む溶媒(アルコールおよび他の有機溶媒)中に分散された多価の金属の塩を用いて行われる。

30

#### 【 0 0 0 9 】

圧力下における液体吸収性を増大するために、反応性表面架橋化合物(アルキレンカーボネート)で超吸収体ポリマーを後処理することが、DE-A-40 20 780に記載されている。SiO<sub>2</sub>等の不活性無機粉末の存在下において、多価金属の化合物等の多官能性架橋剤で超吸収性ポリマーを表面後架橋して吸収特性を改善し、前記ポリマー粒子の非粘着性ゲルを製造することが、DE-A-35 03 458に記載されている。

#### 【 0 0 1 0 】

EP-A-0 574 260の見解によると、重合中に一定条件を維持し、後架橋を通常が多官能性架橋剤、例えば、ポリオール、アルキレンカーボネート、多価金属の塩等を用いて通常条件で行うと、超吸収性ポリマーが低残留モノマー含有量 表面架橋によってもはっきりとは変化しない で得られる。この後架橋ポリマーは、圧力を適用しない場合には良好な吸収性を示す。

40

#### 【 0 0 1 1 】

EP-A-0 889 063によると、好ましくは既に表面架橋されている超吸収性ポリマーを、チタンまたはジルコニウムの化合物と、これらの金属化合物とキレートを作る化合物とで後処理することによって、体液、特にL-アスコルビン酸によるフリーラジカル劣化を防ぐように処理することができる。

#### 【 0 0 1 2 】

EP 0 233 067には、表面架橋されていて、超吸収性ポリマー粉末と該ポリマー粉末を基

50

準として1～40重量%のアルミニウム化合物との反応によって得られる水吸収性樹脂が記載されている。水とジオールとの混合物 - 該混合物は過剰な溶媒として低級アルコールを利用すると言われている - が処理溶液として使用される。架橋剤溶液100重量部を、吸収体100～300重量部に対して使用するのが好ましい。ここで使用される多量の水性処理溶液によって処理される際に、反応媒体である水に添加されるジオール(例えば、ポリエチレングリコール400および2000、1,3-ブタンジオールまたは1,5-ペンタンジオール)も、とりわけ前記超吸収体の凝集を防止するよう作用する。

【0013】

前記溶媒は後工程での100 での乾燥で除去される。このように処理されたポリマーは、その特性の水準が十分ではなく、圧力下における吸収性は改善されていない。その上、多量の処理溶液を用いて処理することは、現代の連続運転プロセスにおいて経済的に行うことができない。

10

【0014】

WO 96/05234には、超吸収性ポリマーの処理方法が記載されており、その方法によると、前記吸収体粒子 少なくとも10重量%の水を含有する の表面が、反応性親水性ポリマーまたは反応性有機金属化合物と、少なくとも二官能性架橋剤とを、100 未満の温度で反応することにより得られる架橋層(crosslinked layer)で処理された。金属塩は触れられていない。使用される前記金属化合物は、架橋剤の官能基と反応できることが必須である。従って、有機金属化合物が前記金属化合物として推奨され、その金属化合物と前記架橋化合物との重量比が0.1:30で存在することが望ましい。得られるポリマーの吸収性、ゲル強度および透過性の割合が均衡のとれたものである言われており、そしてこれらの測定値は余り過酷でない条件下で測定されたことが述べられている。即ち、例えば、該吸収性および該透過性は、全く圧力負荷をかけずに測定される。この既知の方法の短所は、溶媒と、例えば、ポリイミン、アルコキシ化シランまたはチタン化合物等の有毒で許容されない架橋剤と、好ましいものとして挙げられているエポキシドを使用することである。

20

【0015】

WO 95/22356およびWO 97/12575の見解によると、透過性および液体運搬特性の改善は、市販の超吸収体ポリマーをアミノポリマーで有機溶媒中で適切に処理することによって達成される。そこに記載の方法の深刻な欠点は、毒学的に許容されないポリアミンとポリイミンとを使用することに加えて、多量の有機溶媒を使用することであるが、この有機溶媒は前記ポリマーの処理に必須のものである。これに伴う安全面と経費面とが、工業的な大規模での生産を難しくする。これらの処理剤が毒学的に許容されないことに加えて、これらの処理剤は高い後架橋温度の下で分解する傾向もあり、これは、とりわけ、吸収体粒子の黄変として現わされる点も考慮する必要がある。

30

【0016】

磨耗耐性が改善された水吸収性ポリマーを調製するために、日本で公開された明細書JP -A-09124879の見解は、多官能性架橋剤で表面後架橋することであって、ポリマー粒子の水含有量は表面架橋後に3～9重量%に再調整されるが、この量の水は金属塩等の無機化合物を含有することができる。

【0017】

WO 98/48857により、粒子状態で乾燥混合により多価金属の塩と接触させられ、次いで、水またはポリオール等の一定量の液体結合剤を供給される超吸収性ポリマーは、水性液体を吸収する間のゲルブロッキングが改良されていると言われている。該ポリマー粒子は、この処理をする前に、表面後架橋に付すこともできる。

40

【0018】

WO 98/49221は、静電気が原因で超吸収性後架橋ポリマー粒子が凝集する傾向を最小限にするために、添加用水溶液を用いて10重量%程度の水分にまで前記ポリマー粒子を再度湿らせることを推奨している。これらの水溶液は、1価もしくは多価のイオン、または、プロポキシ化ポリオールを含有することができる。前記ポリマー粒子は表面後処理の前に、前記添加用水溶液と予め接触させておくことも可能であり、その結果として、前記の

50

表面後処理剤のより均一な分布が達成されると述べられている。

【 0 0 1 9 】

後架橋段階において、圧力下における高い液体に対する保持容量と吸収性と維持する一方で、透過特性も飛躍的に増大できることに關して、上述の従来技術には何の示唆も見当たらない。

【 0 0 2 0 】

従って、本発明の目的は、改善された特性の組み合わせ、特に圧力下における高吸収性 (absorptive ability) だけでなく、従来は相反する特性である高保持容量と良好な透過性とを兼備すること、即ち、25g/g以上の保持力値を有するとともに、少なくとも  $45 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ 、好ましくは  $50 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$  のSFC値を有するという、特性を兼備した水準の超吸収性ポリマーを提供することであった。特に、前記の目的は、とりわけ、きわめて高い吸収体容量を持つ超薄型おむつ構造体への使用に好適な超吸収性ポリマーを提供することであった。この場合、25g/g以上の保持力値および  $70 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$  を超えるSFCの透過性値を持つポリマーが特に必要とされる。

【 0 0 2 1 】

本発明の別の目的は、簡単に、経済的に、そして、高い信頼性で実施することができ、均一な製品品質を実現することができる調製方法であり、特に、少量の溶媒しか使用されず、可能な有機溶媒は回避できる、超吸収性ポリマーの調製方法を発見することであった。その上、この方法は、毒学的に許容されない物質を使用せずに行うことのできる方法であるべきである。

【 0 0 2 2 】

本発明によると、前記の目的は、  
表面で後架橋されていて、水、水性または漿液性の液体、および、血液を吸収し、  
a) 酸基を含有しており、少なくとも25mol%が中和されている、エチレン性不飽和のモノマーであって、重合されているもの： 55 ~ 99.9重量%、  
b) a) と共重合することが可能なエチレン性不飽和のモノマーであって、重合されているもの： 0 ~ 40重量%、  
c) 一種または二種以上の重合された架橋剤： 0.1 ~ 5.0重量%、  
d) 水溶性ポリマー： 0 ~ 30重量%

[ a) ~ d) の総重量は100重量%である ]

から構成される粉末状ポリマーにおいて、前記ポリマーが、

e) 水溶液状態にある、表面の後架橋剤としての少なくとも一種のポリオール：  
前記ポリマーを基準として0.01 ~ 5重量%

により、かつ、

f) 水溶液に溶解した塩の状態のカチオン：

前記ポリマーを基準として0.001 ~ 1.0重量%

[ 塩とポリオールの重量比が 1 : 0.8 ~ 1 : 4 の範囲であり、水溶液の総重量が前記ポリマーを基準として0.5 ~ 10重量%であった ]

によりコートされ、次に150 を超え250 までの後架橋温度に加熱されたものであることを特徴とする上記粉末状ポリマー。

[ 但し、架橋されていて、部分的に中和されているポリアクリル酸であって、1 : 1の重量比の  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  およびグリセリンで、または、1 : 1.8の重量比の  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  およびポリエチレングリコールで、または、1 : 2の重量比の  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  およびポリエチレングリコールで、または、1 : 2の重量比の  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  およびポリエチレングリコールで、または、1 : 1.6の重量比の  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  およびプロピレングリコールで処理されたものを除く ]

を提供することにより達成される。

【 0 0 2 3 】

意外にも、150 を超えて250 以下に加熱しながら、水溶性の塩のカチオンの存在下において、表面近くの分子の基と、好ましくはカルボキシル基と反応したポリオールの水溶

10

20

30

40

50

液で、粉末状吸収性ポリマーをコーティングすることにより、実際に、前記の水溶性の塩がポリオールと一定の重量比で存在し、かつ、加えられた水の量が本発明の範囲内で存在する場合に、透過特性に顕著な改善が見られるとともに極めて良好な保持容量とを兼備した超吸収性ポリマーが得られる。

【0024】

本発明により、後架橋成分を組合せたものの水溶液での処理により、全く予想外に所望の結果、即ち 圧力下においてさえも 高保持容量を有し、同時に優れた透過特性を有するポリマーが得られる。特に、加熱しながら、有機後架橋剤の水溶液と、塩の水溶液とを連続して別々に使用しても、匹敵するような良好な製品特性は得られない。

【0025】

水溶液中の有機後架橋剤として、ポリオールのみを使用すると、実際、高保持容量(retention capacity)、高ゲル強度、および、圧力下における高吸収特性(absorptive ability)を備えた生成物となる。しかしながら、膨潤状態における透過性の有意な増大は、重合中に該ポリマーの架橋度を高めるか、または後架橋をより強烈にする(後架橋剤の量を増すか、強烈な条件を採用)によってしか達成されず、しかもそれに伴う保持容量の低下は避けられない。

【0026】

高い正電荷密度を有するカチオンによる後架橋を単独に行っても、所望の特性を組み合わせを持つポリマーは得られない。特に、圧力下における液体吸収量は満足のいく値が得られず、良好な透過特性も得られない。その上、圧力下における安定性も膨潤状態における液体運搬特性も達成されない。

【0027】

所望の特性は少量のポリオールと多量のカチオンとによっても達成できない。

【0028】

本発明によると、ポリマーの表面近くにあるCOOH基と反応するポリオールが、有機後架橋成分e)として使用される。

【0029】

好ましく用いられるポリオールは、例えば、好ましくは分子量250以下の脂肪族ポリヒドロキシ化合物であり、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールおよびジ無水ソルビトールのようなC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>-アルキレンジオール；例えばグリセリンおよびトリメチロールプロパンのようなC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>-アルキレントリオール；例えばペンタエリスリトールのようなより多官能性のヒドロキシ化合物、ソルビトールのような糖類アルコール、ジエチレングリコール、ジ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、テトラプロピレングリコール、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールのようなジ-およびポリアルキレングリコール；例えばエチレンオキシド単位およびプロピレンオキシド単位のポリグリコールのような2種以上の異なるアルコキシドに基づくポリグリコール等である。有機後架橋成分またはそれらの混合物は、架橋ポリマーを基準として、0.01~5重量%、好ましくは0.1~2.5重量%、特に好ましくは0.5~1.5重量%が使用されている。

【0030】

本発明によると、水溶性の塩 そのアニオンとしては、塩化物、臭化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩のアニオン、または、酢酸塩および乳酸塩のような有機アニオンがある の水溶液が表面近くにあるカルボキシル基を架橋するための成分f)として好ましく用いられる。それらの塩のカチオンは、1価および多価のカチオンに由来することが好ましく、特にカリウム、ナトリウムおよびリチウムのようなアルカリ金属、好ましくはリチウムに由来する1価のカチオンである。本発明により、使用される2価のカチオンは、亜鉛と、ベリリウムと、マグネシウム、カルシウムおよびストロンチウムのようなアルカリ土類金属、好ましくはマグネシウム、に由来するものである。本発明により、用いることができる多価のカチオンの他の例は、アルミニウム、鉄、クロム、マンガン、チタン、

10

20

30

40

50

ジルコニウムおよび他の遷移金属の塩のカチオン、ならびに、そのようなカチオンの複塩または前述の塩の混合物のカチオンである。3価のカチオンと、より多価のカチオンとが好ましく用いられ、これらの内で、特に水溶性の、無機塩のカチオン、そしてこれらの内でアルミニウム塩と、ミョウバンと、例えば、 $AlCl_3 \times 6H_2O$ 、 $NaAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ 、 $KAl(SO_4)_4 \times 12H_2O$ または $Al_2(SO_4)_3 \times 14 \sim 18H_2O$ または $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$ のようなそれらの様々な水和物のカチオンが好ましく用いられる。 $Al_2(SO_4)_3$ もしくは $Al(NO_3)_3$ 及びこれらの水和物が特に好ましく用いられる。カチオンについて計算された該塩成分の量は、ポリマーを基準として、0.001~1.0重量%、好ましくは0.005~0.5重量%、特に好ましくは0.01~0.2重量%である。水溶性の塩対後架橋剤の好ましい重量比は、好ましくは1:1~1:3.5、特に好ましくは1:1.2~1:2.5である。

10

#### 【0031】

本発明に従って表面架橋される水吸収性ポリマーは、とりわけ、a)酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマー55~99.9重量%を重合することにより得られる。アクリル酸、メタクリル酸または2-アクリルアミノ-2-メチルプロパンスルホン酸のようなカルボキシル基を含有するモノマー、または、これらのモノマーの混合物がここでは好適である。酸基の少なくとも50重量%がカルボキシル基であることが好ましく、酸基の少なくとも75重量%がカルボキシル基であることが特に好ましい。該酸基は、少なくとも25モル%の程度まで中和されており、即ち、それらはナトリウム塩、カリウム塩またはアンモニウム塩として存在する。中和度は、好ましくは、少なくとも50モル%である。カルボキシル基の50~80モル%程度が中和されているアクリル酸またはメタクリル酸を、架橋剤の存在下で重合することにより得られたポリマーが特に好ましい。

20

#### 【0032】

本発明の吸収性ポリマーの調製に用いることができる他のモノマーb)は、a)と共重合可能なエチレン性不飽和モノマー0~40重量%であって、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ジメチルアミノアルキル(メタ)-アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドまたはアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドである。これらのモノマーが40重量%を超えると、ポリマーの膨潤性を損なう可能性がある。

#### 【0033】

30

少なくとも二つのエチレン性不飽和二重結合を有するか、または、一つのエチレン性不飽和二重結合とモノマーa)の酸基に対して反応性を有する一つの置換基とを有するか、あるいは、酸基に対して反応性を有する幾つかの置換基を有するすべての化合物が、a)とb)との重合中に存在する架橋成分c)として使用され得る。前記の例には：例えば、メチレンビスアクリル-または-メタクリルアミドあるいはエチレンビスアクリルアミド等の脂肪族アミド；ブタンジオールまたはエチレングリコール、ポリグリコールまたはトリメチロールプロパンのジ(メタ)アクリレートまたはトリ(メタ)アクリレート、好ましくはアルキレンオキシド1~30molでオキシアルキル化、好ましくはエトキシ化されたトリメチロールプロパンのジアクリレートまたはトリアクリレートエステル、グリセロールおよびペンタエリスリトールの、ならびに、好ましくはエチレンオキシド1~30molでオキシエチル化されたグリセロールおよびペンタエリスリトールのアクリレートおよびメタクリレートエステル等の、ポリオールあるいはアルコキシ化ポリオールのエチレン性不飽和酸との脂肪族エステル；アリル(メタ)アクリレート、好ましくはエチレンオキシド1~30molと反応したアルコキシ化アリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン、および、リン酸またはホスホン酸のアリルエステル等の、アリル化合物；不飽和アミド、例えばメタクリルアミドまたはアクリルアミド、および、これらに由来するエステルのN-メチロール化合物等の、架橋可能なモノマーがある。上述の架橋剤の混合物も使用することができる。該架橋コモノマーの含有量は、モノマーの総量を基準として、0.1~5重量%であ

40

50



り、好ましくは0.01～3.0重量%である。

【0034】

本発明に係る吸収性ポリマーは、水溶性ポリマーとして、部分的にまたは完全に加水分解されたポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、スターチまたはスターチ誘導体、ポリグリコールまたはポリアクリル酸、等の水溶性ポリマーd) 0～30重量%を、好ましくは重合され取込まれた状態で有することができる。これらのポリマーの分子量は、それらが水溶性である限り、あまり重要ではない。好ましい水溶性ポリマーは、スターチおよびポリビニルアルコールである。本発明に係る前記吸収性ポリマー中のこのような水溶性ポリマーの好ましい量は、成分a)～d)の総量を基準として、0～30重量%であり、好ましくは0～5重量%である。水溶性ポリマー、好ましくはポリビニルアルコール等の合成ポリマーは、前記の重合されるモノマーの、グラフトのベースとしても機能し得る。

10

【0035】

例えば、パーオキシ化合物レドックス系またはUV開始剤、(感光剤)等の通常の開始剤が、フリーラジカル重合の開始に使用される。

【0036】

本発明に係るポリマーは、好ましくは、2種の方法によって調製される。

【0037】

最初の方法によると、部分的に中和されたモノマーa)、好ましくは、アクリル酸は、架橋剤および場合によって他成分の存在下で、水溶液中でフリーラジカル重合することによってゲルに変換され、前記ゲルは細かくされ、乾燥され、粉末化され、ふるい分けられて、所望の粒度になる。この溶液重合は、連続的にまたは非連続的に行うことができる。従来技術には、濃度比と、温度と特性、および、開始剤の量の点で、広い範囲の可能なバリエーションがある。典型的な方法は、次の公報：米国特許4 286 082、DE27 06 135および米国特許4 076 663に記載されているが、これらの開示内容をここに引用し本明細書に導入する。

20

【0038】

逆懸濁重合または逆乳化重合も、本発明に係る生成物を調製するのに使用することができる。これらの方法によると、部分的に中和されたモノマーa)、好ましくはアクリル酸の水溶液は、疎水性の有機溶媒中に、保護コロイドおよび/または乳化剤により分散され、フリーラジカル開始剤により前記重合が開始される。前記架橋剤はモノマー溶液に溶解され、これと一緒に処理されるか、または別に添加され、場合により重合中にも添加される。グラフトのベースとして水溶性ポリマーd)を添加することは、場合により、モノマー溶液を介して、または、油相に直接、導入により行われる。次いで、水が共沸によって前記混合物から取り除かれ、前記ポリマーは濾過され、場合により乾燥される。架橋は、モノマー溶液中に溶解された多官能性架橋剤の重合(polymerizing-in)によって、および/または、適切な架橋剤の前記ポリマーの官能基との反応によって、重合プロセス中に行われてもよい。該プロセスは、例えば、米国特許第43 40 706号、DE 37 13 601、DE 28 40 010およびWO 96/05234の公報に記載されており、これを引用してその開示ここに含める。

30

【0039】

前記ポリマーゲルの乾燥は、水含有量0.5～25重量%、好ましくは1～10重量%、特に好ましくは1～8重量%まで、通常100～200 °Cの範囲の温度で行われる。

40

【0040】

本発明に係る吸収性ポリマーの粒子形状については、特に制限はない。該ポリマーは、球状 逆懸濁重合により得られたもの でもよいし、不規則な形状の粒子 溶液重合で得られたゲル塊を乾燥、粉碎して得られる であってもよい。該粒度は通常3,000 μm未満であり、好ましくは20～2,000 μm、特に好ましくは150～850 μmである。

【0041】

本発明に係る後架橋成分は、水溶液の状態で適用される。適切な溶媒は水および、場合により極性で、水混和性の有機溶媒 若干水分を含んでいる 、例えば、アセトン、メタノール、エタノールまたは2-プロパノール、あるいは、それらの混合物等である。本発

50

明において「水溶液」という用語は、溶媒成分としては、水の他に有機溶媒も含むことができることを意味する。水性溶媒中の特定の後架橋成分の濃度は、広範囲に変化することが可能であり、それは1～80重量%、好ましくは5～65重量%の範囲、さらに特に好ましくは10～40重量%の範囲である。後架橋剤としての前記ポリオールに対して好ましい溶媒、または、前記塩成分に対して好ましい溶媒は、水であって、前記ポリマーを基準に、総量0.5～10重量%、好ましくは0.75～5重量%、特に好ましくは1.0～4重量%が使用される。

#### 【0042】

好ましい溶液は、例えば、水1.5～3重量部と、ポリオール成分0.5～1重量部と、無機塩0.4～0.6重量部とを有してなる。溶媒の総量は、前記ポリマーを基準に、通常、0.5～12重量%、好ましくは1～7重量%、特に好ましくは1～5重量%である。

10

#### 【0043】

2成分e)およびf)の溶解性に応じて、前記ポリマーに適用される前に、該溶液は、20～100℃に、好ましくは20～60℃に加熱される。前記ポリマー上での2成分の様な分布が確保される場合には、前記ポリオール水溶液および前記塩成分の水溶液を別々に、好ましくは同時に計量供給することも可能である。前記ポリマーに対して、2成分が溶解している一水溶液の適用が好ましい。

#### 【0044】

後架橋剤溶液は、前記ポリマー粒子と共に十分混合されるべきである。後架橋剤溶液を適用するのに好ましい混合装置は、例えば、Patterson-Kelleyミキサー、DRAIS乱流ミキサー、Loedigeミキサー、Ruebergミキサー、スクリュミキサー、プレートミキサー、および、流動床ミキサー、ならびに、その内部で回転ブレードによって高速でポリマー粉末を混合する、連続運転式垂直型ミキサー(Schugimixミキサー)である。前記ポリマーの調製におけるステップにおいて、前記ポリマーのコーティングを行う可能性もある。逆懸濁重合のプロセスは、特にこのコーティングに適している。

20

#### 【0045】

後架橋剤溶液が前記ポリマー粒子と混合された後に、後架橋反応が、150℃を超え250℃以下、好ましくは160～220℃、特に好ましくは170～200℃の範囲の温度で行われる。それぞれの架橋剤の種類に対する後加熱の最適な時間は、数回の実験をして、容易に決めることが可能である。その限界は、熱損傷により該超吸収体の総体としての所望の特性が再度失われる時点である。熱処理は、通常の乾燥機またはオープン-回転チューブオープン、流動床乾燥機(fluidized bed dryer)、プレート乾燥機(plate dryer)、パドル乾燥機(pad dle dryer)、または、赤外線乾燥機が例示されてもよい-中で行うことができる。

30

#### 【0046】

本発明のポリマーは、前述の既知の方法により、大規模な工業的方法で、連続的にまたは非連続的に調製することができ、本発明の後架橋が前述したように行われる。

#### 【0047】

本発明の前記ポリマーは、幅広い分野の用途に用いることができる。

#### 【0048】

これらのポリマーが、例えば、生理用ナプキン、おむつまたは絆創膏に吸収剤として使用される場合、該ポリマーは、大量の月経の血、尿または他の体液を素早く吸収する特性を有する。本発明の吸収剤は圧力下においてさえ吸収された液体を保持し、さらに膨潤状態にあるその構造中に液体を分配することができるので、該吸収剤は、例えば、フラフ等の親水性繊維材料に関して、これまで可能であったものよりも高濃度で使用されることが特に好ましい。該ポリマーは、おむつの構造中のフラフを含有しない均一の超吸収体層としての使用にも好適であり、その結果特に薄いおむつが可能である。さらに、該ポリマーは大人用の衛生用品(失禁用品)での使用に好適である。

40

#### 【0049】

一般に、このような吸収性衛生用品は、身体に面した通常の構造の液体透過性カバー(1

50

)と、液体吸収性の吸収層(2)と、身体とは反対を向く実質的に液体非透過性の外側層(3)とで構成されている。場合により、他の構造も、吸収コア中に体液(4)を迅速に吸収し分配するために使用される。これらの構造は、身体に面した液体透過性カバー(1)と液体吸収性の吸収層(2)の間でしばしば使用されるが、しかしながら必ずしも必要ではない。

【0050】

一般に、液体透過性カバー(1)は、不織の繊維からなるフリースまたは他の多孔質構造物を有する。このカバー(1)に適した材料には、例えば、ポリ塩化ビニルもしくはポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリビニルアルコールおよび誘導体、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリシロキサンまたはポリオレフィン(、例えば、ポリエチレン(PE)またはポリプロピレン(PP))等の合成ポリマー、ならびに、天然繊維材料が挙げられ、さらに混合材料または複合材料またはコポリマーという意味で、前述の材料の任意の適切な組合せがある。

10

【0051】

液体透過性カバー(1)は、親水性の特性を有する。それは、親水性成分と疎水性成分の組合せをさらに有してよい。一般には液体透過性カバー(1)を疎水性にすることが好ましいが、体液が液体吸収性の吸収層(2)に迅速に染み込むことを可能にするために、部分的に疎水性であるカバー(1)も使用される。

【0052】

液体吸収性の吸収層(2)は、超吸収性の粉末または顆粒を有し、さらに場合によっては、例えば、繊維材料、フォーム材料、フィルム形成材料または多孔質材料、ならびに、これらの材料の2つ以上の組合せ等の成分を含む。これらの材料は各々、元々天然のものであっても合成由来のものであってよく、天然材料の化学的または物理的改質によって製造されたものでもよい。これらの材料は親水性または疎水性であってよいが、親水性の材料が好ましい。このことは特に、分泌された体液を効率よく吸収し、体液の入り口箇所からより離れた吸収コアの領域の方向に体液を運搬することを意図した組成物に当てはまる。

20

【0053】

適切な親水性繊維状材料には、例えば、セルロース繊維、改質セルロース繊維(例えば、補強型セルロース繊維)、ポリエステル繊維(例えば、ダクロン(Dacron))、親水性ナイロンだけでなく、界面活性剤を用いて親水化した、例えば、ポリオレフィン(PE、PP)、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリスチレン、ポリウレタン等で例示される疎水性繊維を親水化したものもある。

30

【0054】

セルロース繊維および改質セルロース繊維を使用することが好ましい。セルロース繊維および/または改質セルロース繊維と、合成繊維、例えば、PE/PP複合材料、例えば、エアレイをした材料を熱結合させるために使用されるようないわゆる二成分繊維またはその他の材料、との組合せも、一般に使用される。繊維材料は、たとえば空気流または水性相から沈殿しないしは析出したばらけたセルロース繊維として、不織布フリースとして、あるいはティッシューとして、さまざまな使用形態で存在してよい。さまざまな使用形態の組合せが可能である。

【0055】

本発明の超吸収性ポリマーに加えて、他の粉末状物質、例えば、シクロデキストリンなどの脱臭物質、ゼオライト、無機塩または有機塩、および、類似の物質などを、場合によっては使用することができる。

40

【0056】

例えば、DE 44 18 319 A1およびDE 195 05 709 A1の明細書に記載される、ポリマー・フォームをたとえば多孔質材料およびフォーム材料として使用することができる。

【0057】

熱可塑性繊維(例えば、ポリオレフィンから得られる二成分繊維)、ポリオレフィン粒、ラテックス分散液またはホットメルト接着剤は、液体吸収性の吸収層(2)を機械的に安定させるために使用することができる。場合によっては、1以上のティッシュー層が安定

50

化用に使用される。

【0058】

このために、親水性繊維、好ましくはセルロース繊維 これは場合によっては、体液(4)を迅速に吸収し分配する構造を有していてもよい 例えば、化学的補強型(改質型)セルロース繊維または高口フトフリースの親水性もしくは親水化された繊維と、超吸収性ポリマーとを備える構造を使用することができる。

【0059】

本発明の超吸収性ポリマーは、セルロース繊維または補強型セルロース繊維中に均質に分布させることができるが、セルロース繊維間あるいは補強型セルロース繊維間に層の形で取り込むことができ、あるいは、セルロース繊維または補強型セルロース繊維中で超吸収性ポリマーの濃度が勾配を示してもよい。吸収性の吸収体コア中における、超吸収性ポリマーの全量とセルロース繊維または補強型セルロース繊維の全量との比重は、0~100重量%の間で変わってよく、一実施形態では、例えば、勾配型または層型の取り込みによって、100%までの超吸収剤の濃度を局所的に得ることができる。吸収性ポリマーの濃度が高い領域を有し、領域によっては超吸収剤の割合が60重量%と100重量%の間、好ましくは90重量%と100重量%の間であるこのような構造は、例えば、米国特許明細書第5,669,894号にも記載されている。

【0060】

場合によっては、例えば、吸収速度、透過性、貯蔵容量、圧力下での吸収量、粒度の分布、あるいはさらに化学的組成が異なる、いくつかの異なる超吸収剤を、同時に使用することもできる。さまざまな超吸収体を吸収クッション中に互いに混合させて導入することができるし、あるいは、吸収コア中の異なった位置に配置することができる。このような異なった仕方での配置は、吸収クッションの厚さ方向に、あるいは吸収クッションの長さまたは幅の方向に起こってもよい。

【0061】

液体吸収性の吸収層(2)は、本発明の超吸収性ポリマーを含む1以上の層を有し、これには場合により、セルロース繊維または補強型セルロース繊維が伴っていてもよい。好ましい実施形態では、超吸収体が均質に導入され複数の層と、層型での取り込みとの組合せからなる構造体を使用される。

【0062】

場合によっては、これらの吸収体は、身体に面した側および/または身体に面しない側で、純粋なセルロース繊維または補強型セルロース繊維からなる別の層を有することもできる。

【0063】

前述の可能な構造は複数回繰り返されてもよい。即ち、2つ以上の同種の層を一つの別の層の上に積層すること、あるいは2種以上の異なる構造の構造体と相互に積層することであってよい。この場合の「異なる」とは純粋に構造的なものであるか、あるいは使用する材料の種類、例えば、本発明の吸収性ポリマーを使用するか、または、セルロースの種類が異なる他のポリマーとともに使用するかという点に存在する。

【0064】

場合によっては、吸収クッション全体も、あるいは液体吸収性の吸収層(2)の個々の層も、該吸収用品の他のコンポーネントのティッシュの層によって隔てられるか、または、他の層もしくはコンポーネントと直接接触させられてもよい。

【0065】

例えば、体液(4)を迅速に吸収し分配するための構造体と液体吸収性の吸収層(2)とを、ティッシュによって互いに隔てることができるし、互いに直接接触させることもできる。体液(4)を迅速に吸収し分配するために液体吸収性の吸収層(2)と身体に面した液体透過性カバー(1)の間を分離する構造は存在しないが、例えば、身体に面した特別な液体透過性カバー(1)を使用することによって液体分配効果を得る必要がある場合には、必要に応じて、前記液体吸収性の吸収層(2)を、身体に面した液体透過性カバー(1)からティッシュ

10

20

30

40

50

ーによって隔てることができる。

【0066】

ティッシュの代わりに不織フリースを、場合によっては、液体吸収性の吸収層(2)中に取り込むこともできる。いずれのコンポーネントも、湿潤状態の吸収コアを安定させ強化する、望ましい副次的な効果をもたらす。

【0067】

前記の液体吸収性の吸収層、特に、液体を分配し貯蔵する、繊維を含有し超吸収性ポリマーを含有する層は、多数の製造法によって製造することができる。

【0068】

成形ホイール、ポケットおよび製品用金型、ならびに、これらに適合した原材料の計量供給装置を用いるドラム形成法と要約されるような、確立された従来の方法のほか、あらゆる形式の計量供給方法、繊維敷設方法および結合方法、例えば水素結合法(例えば、DE 197 50 890、第1欄第45行~第3欄第50行)、熱結合法、ラテックス結合法(例えば、EP 850 615、第8欄第33行~第9欄第17行)およびハイブリット結合法などを用いるエアレイド(airlaid)法(例えば、EP 850 615、第4欄第39行~第5欄第29行、米国特許第4,640,810号)、湿式堆積法(wetlaid process)(例えば、PCT WO 99/49905、第4欄第14行~第7欄第16行)、カーディング法、メルトブラウン法、およびスパンブラウン法並びに超吸収剤を含む不織布を製造するための類似の方法(EDANA(Brussels)定義の意味で)などの確立された現代の方法、さらにこれらの方法の相互の組合せを前述の液体貯蔵媒体を製造するための従来の方法として理解すべきである。

【0069】

他の適切な方法としては、最も広い意味でのラミネートの製造、ならびに押出型および共押出型、湿潤結合型および乾燥結合型、並びに後結合型の構造体の製造が可能である。

【0070】

これらの方法をお互いに組み合わせることも可能である。

【0071】

体液(4)を迅速に吸収し分配するための吸収用品を製造するために、例えば、化学的に補強された(改質された)セルロース繊維、または、親水性もしくは親水化した繊維のハイロフト・フリース、あるいは、さらに、これら2つの組合せを使用してもよい。

【0072】

化学的に補強された改質型セルロース繊維は、例えばセルロース繊維から製造でき、例えばセルロース繊維は化学反応で、例えば追加的な酸官能性を有する $C_2 \sim C_8$ ジアルデヒド、 $C_2 \sim C_8$ モノアルデヒド、または $C_2 \sim C_8$ ポリカルボキシル酸などの架橋剤によって転換される。具体的な例には、グルタルアルデヒド、グリオキサール、グリオキシル酸またはクエン酸がある。陽イオンの改質されたスターチまたはポリアミド-エピクロロヒドリン樹脂(例えば、Hercules Inc., Wilmington, DelawareからのKYMENE557H)も知られている。液体吸収の速度に有利に働く、ねじれたしわしわの構造は、架橋によって製造され安定化される。

【0073】

吸収性の衛生製品はその単位面積当たりの重量および厚さが、したがって密度も、広い範囲でバリエーションがあってよい。典型的には、吸収コアの領域の密度は、 $0.08 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ の間である。単位面積当たりの重量は $10 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ の間であり、単位面積当たりの重量は $100 \sim 600 \text{ g/m}^2$ の間で実現することが好ましい(米国特許第5,669,894号も参照のこと)。一般に、密度は、吸収コアの長さによって変わる。これは、セルロース繊維もしくは補強型セルロース繊維の計量供給量、または、超吸収性ポリマーの計量供給量の制御の結果として起こる。なぜなら、これらの成分は、好ましい実施形態において、使い捨て吸収用品の前部領域に、より高レベルで導入されるからである。

【0074】

本発明のポリマーは、他の用途に好適な吸収体用品にも使用される。このために、前記超吸収性ポリマーを紙、フラフもしくは合成繊維と混合したり、紙、フラフもしくは不織

10

20

30

40

50

繊維製品からなる基材中に分布させたり、キャリア材料中に加工したりすることによりウェブに加工される。さらに、本発明のポリマーは、水性液体が吸収されなくてはならないあらゆる場合に、例えば、ケーブル鎧装、食料品梱包、農業部門の植物の生育等に、並びに水貯蔵媒体として、環境に活性化合物を時間遅延放出させる活性混合物キャリアとして使用される。

#### 【 0 0 7 5 】

意外にも、本発明の超吸収性ポリマーは、透過性の顕著な改良、即ち、膨潤状態における液体運搬の改善を示す。少なくとも27g/gの保持力(TB)において $70 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$ までの透過性の数値(SFC)を持つポリマー、好ましくは、少なくとも25g・gの保持力(TB)において、 $70 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$ 超から $150 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$ 以上のSFC値を持つポリマーが得られる。これらの優れたSFC値と保持力の数値のほかにも、本発明のポリマーは、圧力下液体吸収量(AAP0.7)の測定値として少なくとも18g/gを示す。

#### 【 0 0 7 6 】

とても高いSFC値、高い保持力、および、高い圧力下吸収量という特性の優れた組み合わせを備えた本発明の製品は、有害で許容され難い物質を使用することなく調製することができる。

#### 【 0 0 7 7 】

- 試験方法 -

本発明の吸収性ポリマーの特性を明らかにするために、保持力(TB)、圧力下吸収量(AAP)、および、膨潤状態(AAP)における0.9%塩化ナトリウム溶液に対する透過性が、測定された。

#### 【 0 0 7 8 】

a) ティーバッグ法により保持力を測定し、3回の測定の平均値としてこれを得る。約200mgのポリマーをティーバッグ中に一体化させ、0.9% NaCl 溶液中に30分間浸す。次いで、ティーバッグを、遠心分離機(直径23cm、1,400r.p.m.)中で3分間遠心にかけ、重量を計る。水吸収性ポリマーを含まないティーバッグも、ブランク値として処理にかける。

#### 【 0 0 7 9 】

保持力 = 最終重量 - ブランク値 / 初期重量 (g/g)

#### 【 0 0 8 0 】

b) 圧力下液体吸収量 (EP 0 339 461によるAAP試験)

#### 【 0 0 8 1 】

圧力下(圧力荷重50g/cm<sup>2</sup>)での吸収量を、EP 0339461、7ページに記載される方法に従って測定する。約0.9gの超吸収体を計量し、底に穴があいているシリンダーに入れる。超吸収体の均一に分散した層を乳棒で詰めるが、このとき50g/cm<sup>2</sup>の圧力が加えられる。次いで、予め計量したシリンダーを、0.9% NaCl 溶液を入れた皿の中に配置したガラス製フィルター・プレート上に置くが、その際に液体レベルが該フィルター・プレートの高さに正確に一致するようになっている。このシリンダー・ユニットに0.9% NaCl 溶液を1時間吸収させた後、シリンダー・ユニットを再び計量し、AAPを次式で計算する。

#### 【 0 0 8 2 】

AAP = 最終重量 (シリンダー・ユニット + 超吸収体) - 初期重量 (シリンダー・ユニット + 完全に含浸した超吸収体) / 超吸収体の初期重量

#### 【 0 0 8 3 】

c) 膨潤状態における透過性 (WO 95/22356によるSFC試験)

#### 【 0 0 8 4 】

約0.9gの超吸収体材料を底に穴があいているシリンダーに計量し、穴あき面上に注意深く分配する。この超吸収体材料を、JAYCO合成尿[組成: 1リットルの蒸留水に溶解している塩化カリウム2.0g; 硫酸ナトリウム2.0g; リン酸二水素アンモニウム0.85g; リン酸水素アンモニウム0.15g; 塩化カルシウム0.19g; 塩化マグネシウム0.23g(無水塩として)]中において1時間、20g/cm<sup>2</sup>の圧力で膨潤させる。超吸収体の膨潤した高さ(swo

llen height)を記録した後、0.118MのNaCl溶液を一定の静水圧下で、水平においた貯蔵容器から膨潤したゲル層を介して流す。この測定中、膨潤したゲル層は、特別な穴あきシリンダーで覆うことによって、ゲル上での0.118MのNaCl溶液の均一な分布、および、測定中のゲル床の状態に関する一定した条件（測定温度20～25℃）を確かなものにする。膨潤した超吸収体に働く圧力は継続的に20g/cm<sup>2</sup>である。コンピュータと天秤によって、ゲル層を通過する液体の量を時間の関数として、10分間にわたって20秒間隔で測定する。膨潤したゲル層を通る流速(g/秒)を、勾配を外挿し、2～10分以内での流量の時間t=0での中間点を決定するによる回帰分析によって測定する。SFC値(K)は次式で計算する。

【0085】

10

【数1】

$$K = \frac{F_s(t=0) \cdot L_0}{r \cdot A \cdot \Delta P} = \frac{F_s(t=0) \cdot L_0}{139506}$$

上式で、 $F_s(t=0)$ は流速(g/秒)であり、

$L_0$ は、ゲル層の厚さ(cm)であり、

$r$ は、NaCl溶液の密度(1.003g/cm<sup>3</sup>)であり、

$A$ は、計量用シリンダー中のゲル層上面の面積(28.27cm<sup>2</sup>)であり、

$P$ は、ゲル層に働く静水圧(4920ダイン/cm<sup>2</sup>)であり、

20

$K$ は、SFC値[cm<sup>3</sup>・s・g<sup>-1</sup>]である。

【0086】

ティーバッグ保持力の数値と、SFC値との形式的な和から、未処理の超吸収体粉末または既知の方法で表面後架橋された製品と比較して、本発明のポリマーでは、これらの特性の組み合わせの顕著な増加がわかる。この数値は、本発明の製品におけるこれら2つの数値のうちの1つの大きな寄与（例えば、高いTB保持力値と低いSFC値、ならびに、その逆）によって達成されるものではない。

【実施例】

【0087】

例および比較例において、表面架橋に使用される(envisaged)粉末は、各々の場合において、150μm～850μmの粒度に篩こしされた。

30

【0088】

- 例1 -

架橋剤として、ポリエチレングリコール(300)ジアクリレート1.05gとポリエチレングリコール(750)モノアリルエーテルアクリレート1.35gを、70mol%の中和度のナトリウムアクリレートの水溶液965.115g（モノマー濃度：37.7%）中に溶解した。該モノマー溶液に、溶存酸素を取り除くために30分間、プラスチック製重合容器中で窒素を通した。過酸化二硫酸ナトリウム(sodium peroxydisulfate)0.3gを蒸留水10gに加えたもの、2,2'-アゾビス-2-アミノプロパンジハイドロクロライド0.1gを蒸留水10g加えたものに、35%過酸化水素溶液0.07gを蒸留水10gに加えたもの、そして、アスコルビン酸0.015gを蒸留水2gに加えたものを、順次添加することにより、重合を40℃の温度で開始させる。終わりの温度（約100℃）に達したら、ゲルをミートチョッパーで細断し、回転エアオープン(circulating air oven)中、150℃で、2時間乾燥した。その乾燥された生成物を、粗く砕き、すりつぶし、150～850μmのサイズの粒子を更なる反応のために篩分けた（粉末A）。

40

【0089】

粉末A50gを、激しく攪拌しながら、1,3-プロパンジオール0.5gと、水1.25gと、硫酸アルミニウム18水和物0.25gとの溶液と混合し、次いで、その混合物は、180℃に温度調節されたオープンで30分間加熱した。比較のために、粉末A50gを、1,3-プロパンジオール0.5gと、水1.25gとの溶液と混合し、次いで、その混合物を、130℃に温度調節された

50

オーブンで30分間加熱した（比較例1）。

【0090】

【表1】

生成物	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [cm <sup>3</sup> s 10 <sup>-7</sup> /g]	TB+SFC
粉末A	31.0		0	31.0
例1	26.0	22.6	130	156.0
比較例1	27.0	24.0	40	67

10

【0091】

- 例2 -

架橋剤として、トリアリルアミン0.84gと、ポリエチレングリコール(750)モノアリルエーテルアクリレート1.5gを、70mol%の中和度のナトリウムアクリレートの水溶液965.175g中に溶解した（モノマー濃度：37.7%）。該モノマー溶液は、溶存酸素を取り除くために30分間、プラスチックの重合容器中で、窒素を通した。過酸化二硫酸ナトリウム(sodium peroxydisulfate)0.3gを蒸留水10g中に加えたもの、2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド0.1gを蒸留水10g中に加えたもの、35%過酸化水素溶液0.07gを蒸留水10g中に加えたもの、そして、アスコルビン酸0.015gを蒸留水2gに加えたものを、順次添加することにより、重合を40℃の温度で開始させた。終わりの温度（約100℃）に達したら、ゲルをミートチョッパーで細断し、空気循環式オーブン中、150℃で、2時間乾燥した。その乾燥された生成物を、粗く砕き、すりつぶして、150～850μmのサイズの粒子を更なる反応のために篩分けた（粉末B）。

20

【0092】

粉末B50gは、激しく攪拌しながら、硫酸アルミニウム18水和物0.25gと、水0.25gとの溶液と混合し、次いで、エチレングリコール0.5gと、水0.5gとの溶液と混合し、そして、その混合物を、170℃に温度調節されたオーブンで60分間加熱した（参考例）。

30

【0093】

粉末50gは、激しく攪拌しながら、グリセロール0.5gと、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05gと、水1.25gとの溶液と混合し、次いで、その混合物を、170℃に温度調節したオーブンで60分間加熱した（比較例2）。

【0094】

粉末Bを、激しく攪拌しながら、グリセロール0.25gと、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.25gと、水1.25g、その混合物を、170℃に温度調節されたオーブンで60分間加熱した（比較例3）。

【0095】

粉末Bを、激しく攪拌しながら、エチレングリコール0.25gと、エチレンジアミン0.25gと、水1.25gとの溶液と混合し、次いで、その混合物を、170℃に温度調節されたオーブンで60分間加熱した（比較例4）。

40

【0096】



【表 2】

生成物	TB	AAP <sub>0.7</sub>	SFC	TB+SFC
	[g/g]	[g/g]	[cm <sup>3</sup> s 10 <sup>-7</sup> /g]	
粉末 B	30.5		0	30.5
<u>参考例</u>	26.5	23.5	60	86.5
比較例 <u>2</u>	26.0	23.5	35	61.0
比較例 <u>3</u>	26.4	24.0	33	59.4
比較例 <u>4</u>	27.0	23.5	10	37.0

10

## 【 0 0 9 7 】

## - 産業上の利用可能性 -

本発明の方法を記載した上記の例は、全て、非常に良好な総合的性能、特に、保持力および透過性の点で示している。容易に計量供給可能な自由流動性の被覆粉末(coated powder)が得られる。コーティングのため使用する溶液を少量にし、有機溶媒、無機粉末または他の助剤物質を省略すると、経済的で信頼性のある製造方法が得られる。高い保持力を同時に伴った透過性の顕著な改善は、専ら、有機後架橋剤と塩成分との組み合わせによって成し遂げられるものである。

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 ハーレン, イエルク  
ドイツ連邦共和国, クレフェルト 47807, ロバート-ライヒリンク-シュトラッセ 2

合議体

審判長 蔵野 雅昭

審判官 大島 祥吾

審判官 塩見 篤史

(56)参考文献 特表2001-523287(JP,A)  
特開平3-179008(JP,A)  
国際公開第2000/22018(WO,A1)  
特表2002-539281(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08J 3/00 - 3/28  
C08F 8/00 - 8/50