

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5108792号
(P5108792)

(45) 発行日 平成24年12月26日 (2012. 12. 26)

(24) 登録日 平成24年10月12日 (2012. 10. 12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 33/02 (2006. 01)
A 6 1 F 13/15 (2006. 01)
A 6 1 F 13/472 (2006. 01)
A 6 1 F 13/53 (2006. 01)
A 6 1 F 13/49 (2006. 01)

C O 8 L 33/02
A 6 1 F 13/18 3 8 O B
A 6 1 F 13/18 3 O 7 B
A 4 1 B 13/02 N
C O 8 K 5/09

請求項の数 9 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-558763 (P2008-558763)
(86) (22) 出願日 平成19年2月28日 (2007. 2. 28)
(65) 公表番号 特表2009-529599 (P2009-529599A)
(43) 公表日 平成21年8月20日 (2009. 8. 20)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2007/051868
(87) 国際公開番号 W02007/104641
(87) 国際公開日 平成19年9月20日 (2007. 9. 20)
審査請求日 平成22年2月25日 (2010. 2. 25)
(31) 優先権主張番号 06110962.5
(32) 優先日 平成18年3月10日 (2006. 3. 10)
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
B A S F S E
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
D-67056 Ludwigshafen, Germany
(74) 代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
(74) 代理人 100128679
弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善されたにおい抑制効果を有する高吸収体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高吸収体および少なくとも1のケト酸として2-ケト-L-グルロン酸および／または2-オキシグルタル酸を、高吸収体の量に対して0.005～15質量%の量で含有する組成物。

【請求項 2】

高吸収体が、部分的に中和されたアクリル酸をベースとする架橋したポリマーであることを特徴とする、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

高吸収体が、表面後架橋されていることを特徴とする、請求項1または2記載の組成物

10

【請求項 4】

請求項1から3までのいずれか1項記載の組成物の製造方法において、高吸収体の製造の際に、以下の工程

i) 少なくとも1のケト酸として2-ケト-L-グルロン酸および／または2-オキシグルタル酸を添加混合する工程、

i i) 高吸収体と少なくとも1のケト酸とを一緒に粉碎する工程、

i i i) 少なくとも1のケト酸を、場合により溶剤中に溶解して、高吸収体上に噴霧する工程、および／または

i v) 少なくとも1のモノマーの重合によって製造された高吸収体において、少なくと

20

も1のケト酸をモノマー溶液に添加するか、または重合の間に反応混合物に添加する工程の少なくとも1つを実施することを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の組成物の製造方法。

【請求項5】

請求項1から3までのいずれか1項記載の組成物を含有する衛生用品。

【請求項6】

重度および／または軽度の失禁において使用するための、請求項5記載の衛生用品。

【請求項7】

衛生用品の製造方法において、製造の際に請求項1から3までのいずれか1項記載の少なくとも1の組成物を使用することを特徴とする、衛生用品の製造方法。

【請求項8】

不快なおいを低減または回避するための 2-ケト-L-グルオン酸および／または2-オキシグルタル酸の使用。

【請求項9】

アンモニアによって生じる不快なおいを低減または回避することを特徴とする、請求項8記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改善されたにおい抑制効果を有する高吸収体、その製造方法およびその使用に関する。

【0002】

高吸収体は公知である。このような材料のためには、「高膨潤性ポリマー」、「ヒドロゲル（しばしば乾燥した形のためにも使用される）」、「ヒドロゲル形成ポリマー」、「吸水性ポリマー」、「吸収性のゲル形成材料」、「膨潤性樹脂」、「吸水性樹脂」などの名称も慣用されている。これらは架橋した親水性ポリマーであり、特には（共）重合された親水性モノマーからなるポリマー、適切なグラフトベース上の1もしくは複数の親水性モノマーのグラフト（コ）ポリマー、架橋したセルロースエーテルまたはデンプンエーテル、架橋したカルボキシメチルセルロース、部分的に架橋したポリアルキレンオキシドまたは水性の液体中で膨潤可能な天然の産物、たとえばグアー誘導体であり、この場合、部分的に中和されたアクリル酸をベースとする吸水性ポリマーが最も普及している。高吸収体の本質的な特性は、その自重の何倍もの水性の液体を吸収し、かつ該液体を一定の圧力の下でもふたたび放出しないというその能力である。乾燥した粉末の形で使用される高吸収体は、液体を吸収した際にゲルへと変化し、通常の水の吸収の際には相応してヒドロゲルへと変化する。高吸収体の極めて重要な使用分野は体液の吸収である。高吸収体はたとえば子供用のオムツ、大人用の失禁製品、または女性用衛生製品において使用される。その他の適用分野はたとえば農業における水分保持手段として、火事からの保護のための水貯蔵体として、食料品包装における液体吸収のため、またはごく一般的に湿分の吸収のためである。

【0003】

高吸収体を衛生分野で使用する場合、高吸収体は、体液、たとえば尿または月経血にさらされる。このような体液は常に不快なおいのする成分、たとえばアミン、脂肪酸および不快な体臭の元となっているその他の有機成分を含有している。このような衛生製品におけるもう1つの問題は、体液が該衛生製品を廃棄処理するまで、一定期間にわたって該衛生製品中に残留し、吸収される体液中に含有されている窒素含有化合物、たとえば尿中の尿素が微生物によって分解されることにより、アンモニアまたはその他のアミンが生じ、これらは同様に著しいにおいの発生につながることである。相応して衛生製品を頻繁に交換することによって、利用者またはその看護にあたる人員にとっての著しい費用、コストにもつながるため、これらのにおいの発生が回避される衛生製品が有利である。

【0004】

においの発生を低減するための種々の措置が公知である。においては香料添加によってマスキングすることができ、発生するアンモニアまたはアミンは吸収または反応によって除去することができ、かつ微生物による分解はたとえば殺菌剤またはウレアーゼ阻害剤によって抑制することができる。これらの措置は一方では高吸収体に、および他方では衛生用品に適用することができる。

【0005】

たとえばEP1358894A1は、一連のにおい防止用添加剤、特に無水物基、酸基、シクロデキストリン、殺菌剤、11より小さいHLB値を有する界面活性剤、吸収剤、たとえばゼオライト、粘土、活性炭、二酸化ケイ素または活性化酸化アルミニウム、不所望のにおいを形成する微生物に対するアンタゴニストとして作用する微生物、pH緩衝剤またはキレート化剤を含有してよい衛生用品を教示している。WO03/076514A2には、不快なにおいを回避するための公知の措置についての包括的な概要が記載されている。特に殺菌剤、たとえばプロノポールまたはグリオキシル酸の使用が開示されている。さらにこの文献は、無水物基を含有する高吸収体を教示しており、該無水物基はアンモニアまたはアミンと反応して、これらをこの反応によって非揮発性の形で結合することができる。

10

【0006】

アンモニアおよびアミンは低いpH値で中立的なにおいのアンモニウム塩として結合され、さらに低いpH値は、アンモニアを形成する細菌の成長を防止する。EP202127A2は、従って、皮膚のpH値を3.0～5.5の範囲に維持するpH緩衝剤、たとえば有機酸あるいはまた酸変性セルロースを含有する衛生用品を教示している。EP316518A2は、部分的に中和された高分子有機酸からなる高吸収体に関し、これは選択的に付加的に部分的に中和されたクエン酸が添加されており、かつ液体と接触すると5.0～6.0のpH値を有する。WO03/002623A1は、5.7より低いpH値を有する高吸収体を教示している。GB2296013Aは、ポリラクチド層を有する衛生用品に記載しており、これは液体と接触すると乳酸を生じ、このことによってpH値を低下させる。WO00/35502A1は、3.5～5.5の範囲のpH値を有する緩衝剤と、乳酸細菌とからなる組合せを有する衛生用品を教示している。WO00/59556A2によれば、アンモニアまたはアミンと反応することができる官能基、特にヒドロキシ酸の環式無水物、ラクチドまたはラクトンを含有する高吸収体を使用されている。WO01/32226A1は、有機酸が添加された高吸収体を開示している。

20

30

【0007】

EP894502A1は、衛生用品中のアンモニアのための吸収剤としてシクロデキストリンを使用することを教示している。EP1034800A1は、アンモニアのための吸収剤以外に、特に活性炭、高表面積二酸化ケイ素、粘土、ゼオライト、シリカゲル、キチン、pH緩衝剤、デンプン、シクロデキストリンまたはイオン交換体とならんで、さらに酸化剤、たとえば過酸またはジアシルペルオキシドを含有する衛生用品を開示している。WO91/11977A1は、においのための吸収剤としてのSiO₂/Al₂O₃比が、10より小さいゼオライトに関する。WO95/26207A1は、このために少なくとも200マイクロメートルの平均粒径を有するゼオライトを使用している。

40

【0008】

EP1149597A1には、キトサンが衛生用品のにおい抑制成分として記載されている。EP1149593A1は、カチオン性多糖類、特にキチン誘導体またはキトサンを、pH値を3.5～6の範囲に調整するpH緩衝剤との関連において教示している。

【0009】

EP739635A1は、メタホウ酸ナトリウムおよびテトラホウ酸ナトリウムを高吸収体中でのウレアーゼ抑制剤として教示している。WO94/25077A1によれば、テトラホウ酸アルカリ塩またはテトラホウ酸アルカリ土類塩およびホウ酸、クエン酸、酒石酸またはアスコルビン酸が緩衝剤としてpH7～10の範囲で使用される。WO03/053486A1は、ユッカからの抽出物をウレアーゼ抑制剤として含有するオムツを開

50

示している。EP 1 2 1 4 8 7 8 A 1 は、二価の金属イオンのキレート錯体、たとえば 1 回プロトン化されたエチレンジアミン四酢酸塩の銅錯体をウレアーゼ抑制剤として使用することを開示している。WO 9 5 / 2 4 1 7 3 A 2 は、においの制御のために、殺菌性の重金属、たとえば銀、亜鉛または銅で含浸されたゼオライトを教示している。

【0010】

EP 3 1 1 3 4 4 A 2 3 は、pH 緩衝剤以外に、殺菌剤、たとえばアルキルアンモニウムハロゲン化物またはビスグアニジンを含む衛生用品に関する。EP 3 8 9 0 2 3 A 2 は、においの制御のために、殺菌剤または吸収剤、特に分子ふるいから選択される添加剤を含む衛生用品を開示している。WO 9 8 / 2 6 8 0 8 A 2 は、シクロデキストリン、ゼオライト、活性炭、シリカゲルまたは酸性の塩を形成する物質をにおいのための吸収剤として、ならびに殺菌剤、ウレアーゼ防止剤および pH 調節剤をにおいの形成の抑制のために含有する高吸収体を記載している。

10

【0011】

WO 9 8 / 2 0 9 1 6 A 1 によれば、衛生用品中で、殺菌剤、たとえば塩化ベンザルコニウムまたはクロロヘキシジンにより被覆されている高吸収体を使用されている。これより先の、2005 年 7 月 27 日の先行する米国特許商標庁のシリアル番号 6 0 / 7 0 2 9 3 1 の US 特許出願は、におい抑制剤としての、置換されたチオリン酸トリアミドを含む貯蔵安定性の高吸収体に関する。

【0012】

においを吸収する高表面積物質を衛生用品の製造の際に十分な量で高吸収体に混合することによって、混合物の液体吸収容量は低下する。それ自体がにおい抑制特性を有する高吸収体は、低い pH 値を有するものである。しかしこのような高吸収体は、高い pH 値を有する高吸収体よりも、製造が著しく困難である。中和度の低いアクリル酸は重合に時間がかかり、かつ酸性のポリマーは中性もしくは塩基性のポリマーに比べて粘着傾向があり、このことは必要とされる後の加工（ゲルの破碎、乾燥、粉碎、分級）に著しい影響を及ぼす。さらに酸性の高吸収体は一般に、加圧下での液体保持能力が劣る。殺菌剤または抗生物質を衛生用品中で、たとえば高吸収体のための添加剤として使用することは不利である。というのも、これらの物質は拡散によって利用者の皮膚と接触し、かつその際にその作用を、においを形成する細菌に対してのみではなく、不所望の方法で展開するからである。さらにその使用は使用後の衛生用品を通常の方法で廃棄処理する際に、環境への殺菌剤または抗生物質の著しい導入につながり、これは浄化装置の機能に影響を与えるのみでなく、抗生物質耐性菌の形成にも貢献する。同様に不所望な効果は、殺菌性の重金属、たとえば亜鉛、銀または銅の使用とも結びついている。

20

30

【0013】

従ってさらに、においを抑制する特性を有するか、または改善されたにおい抑制効果を有する、改善された、または別の高吸収体、または高吸収体を含む組成物を見いだすという課題が存在する。これらはさらに、貯蔵安定性であるべきであり、特に比較的長期の貯蔵の際にも、変色したり、そのにおい抑制特性を失ったりすべきではない。皮膚と接触した場合、または成分が環境に導入された場合の不所望な副次的効果は現れるべきではない。さらに、該高吸収体または組成物は、良好な液体吸収特性および保持特性を有しているべきであり、特に迅速な初期膨潤能、ゲル床中での良好な液体輸送特性と同時に高い吸収能、高いゲル強度および良好な電解質認容性が望ましい。

40

【0014】

これに応じて、高吸収体および少なくとも 1 のケト酸を含む組成物が判明した。

【0015】

本発明による組成物は、衛生用品中で使用する場合に、体液と接触した後の不快なにおいを回避するか、または少なくとも低減することにつながる。含有されているケト酸がアンモニアを化学反応によってイミドおよび／またはアンモニウム塩の形成下に除去し、このことが、観察されたにおいの低減または回避効果につながると考えられる。さらにケト酸は、衛生用品中の高吸収体床中の pH 値を低下させるため、細菌の成長が抑制される。高

50

吸収体の吸収能力および保持能力は、ケト酸によって著しく損なわれることはない。酸性の高吸収体を使用する必要はないが、しかしその使用は可能である。ケト酸は貯蔵安定性に影響を与えず、皮膚との接触または環境へ導入される際に不所望の効果は観察されず、また予測もされない。ケト酸は殺菌性ではない。

【0016】

ケト酸（これは系統的に正確な名称である「ケトカルボン酸」の慣用の略称である）は、オキシカルボン酸の下位グループ、つまりカルボキシ基以外に、ケト基、つまり式 $RR' - C=O$ の基を有するカルボン酸であり、この場合、少なくとも基 R および R' の一つは、カルボキシ官能基を有しているが、しかしこれらの基 R または R' のいずれも、水素原子ではない。ケトカルボン酸以外に、アルデヒドカルボン酸は、オキシカルボン酸の別の下位グループである。アルデヒドカルボン酸の場合、式 $RR' - C=O$ 中の両方の基 R または R' の1つが水素である。アルデヒドカルボン酸の最も簡単な代表例は、グリオキシル酸 $HC(O) - COOH$ であり、ケトカルボン酸の最も簡単な代表例は、ピロ酒石酸 $H_3C - CO - COOH$ である。

【0017】

本発明による組成物中に含有されているケト酸は、一般式 $R^1 - C(O) - R^2 - COOH$ を有しており、その際、 R^2 は、省略されてもよく、かつ有利には省略される。有利には本発明による組成物は、高吸収体および少なくとも1の一般式 $R^1 - CO - COOH$ のケト酸、つまり α -ケト酸または2-オキソ-ケトカルボン酸を含有している。

【0018】

R^1 は、線状、分枝鎖状または環式の有機基であり、これは選択的に置換されている。 R^1 は、たとえば $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル基、有利には $C_2 \sim C_{10}$ -アルキル基、特に有利には $C_3 \sim C_4$ -アルキル基である。 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基の例は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、 n -ヘキシル、イソヘキシル、 n -ヘプチル、イソヘプチル、 n -オクチル、イソオクチル、 n -ノニル、イソノニル、 n -デシルおよびイソデシルである。とりわけ有利なアルキル基は、 n -プロピルおよび n -ブチルである。このアルキル基は選択的に、1もしくは複数の官能基によって、特に1もしくは複数のヒドロキシ基またはカルボキシ基によって置換されている。

【0019】

R^2 は、存在している場合には、2つの結合箇所を有する有機基、たとえば $-(CH_2)_n$ -基であり、その際、 n は一般に1~4の数である。該基は、線状、分枝鎖状または環式であってもよく、かつ選択的に置換されていてもよい。

【0020】

特に有利な形では、ケト酸は2-オキソ-L-グルコン酸（2-オキソ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロキシヘキサン酸のL-エナンチオマー）および／または2-オキソ-グルタル酸（2-オキソ-ペンタン-1, 5-二酸）である。

【0021】

ケト酸の製造は公知である。 α -ケト酸を製造するための慣用の方法は、 α -アミノ酸の酸化脱アミノ化である。これらの酸の多くは、通常の市販品であり、大工業的にも、またその他の方法でも酸化脱アミノ化として製造される。たとえば2-オキソ-L-グルコン酸は、ビタミンC（2-オキソ-L-グルコン酸-1, 4-ラク톤の2, 3-エノール型）の直接の前駆体として大量に、多くはソルビットから発酵法により製造されている。その他の α -ケト酸、たとえばピロ酒石酸（2-オキソプロパン酸）または β -ケト酸、たとえばアセト酢酸は同様に公知の市販品である。

【0022】

ケト酸、特に α -ケト酸を、不快なにおい、特にアンモニアにより生じる不快なにおいの低減または回避のために使用することができることが判明した。

【0023】

本発明による組成物中のケト酸の量は、組成物中の高吸収体の量に対して、一般に少な

10

20

30

40

50

くとも 0.005 質量%、有利には少なくとも 0.01 質量%、特に有利な形では少なくとも 0.1 質量%およびとりわけ有利な形では少なくとも 0.5 質量%であり、ならびに一般に最大で 15 質量%、有利には最大で 12 質量%、および特に有利な形では最大で 10 質量%である。たとえばこの量は、そのつど組成物中の高吸収体の量に対して、1 質量%、2 質量%、3 質量%、4 質量%、5 質量%、6 質量%、7 質量%、8 質量%、または 9 質量%である。該組成物はケト酸および高吸収体以外に、その他の構成要素、添加剤、助剤またはその他の成分を含有してよい。有利には該組成物は実質的に（つまり本質的でない添加剤および／または助剤まで）高吸収体とケト酸からなるか、または高吸収体とケト酸とからなっている。高吸収体は選択的に別の高吸収体、通常添加される添加剤または助剤、たとえばダスト防止剤、高吸収体の搬送特性または流動性を改善するための添加剤を含有している。

10

【0024】

本発明による組成物中に含有されている高吸収体は、その自重の数倍の水を吸収し、かつ一定の圧力の下で保持することができる慣用の高吸収体である。一般に該高吸収体は少なくとも 5 g/g、有利には少なくとも 10 g/g、および特に有利な形では少なくとも 15 g/g の C R C ("Centrifuge Retention Capacity"、測定法は以下を参照のこと)を有する。有利には該高吸収体は、部分的に中和されたアクリル酸をベースとする架橋したポリマーであり、特に有利な形では該高吸収体は表面後架橋されている。「高吸収体」は、物質的に異なった個々の高吸収体の混合物であってもよく、この場合、高吸収性の特性よりも物質的な組成が問題となる。

20

【0025】

高吸収体を製造する方法も、表面後架橋された高吸収体も公知である。合成による高吸収体はたとえば

- a) 少なくとも 1 のエチレン性不飽和の、酸基を有するモノマー、
 - b) 少なくとも 1 の架橋剤、
 - c) 選択的に 1 もしくは複数の、モノマー a) と共重合可能なエチレン性および／またはアリル不飽和モノマー、および
 - d) 選択的に、モノマー a)、b) および場合により c) を、少なくとも部分的にその上にグラフトすることができる 1 もしくは複数の水溶性ポリマー
- を含有するモノマー溶液の重合によって得られる。

30

【0026】

適切なモノマー a) は、たとえばエチレン性不飽和カルボン酸、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸であるか、またはこれらの誘導体、たとえばアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルである。特に有利なモノマーは、アクリル酸およびメタクリル酸である。とりわけ有利であるのはアクリル酸である。

【0027】

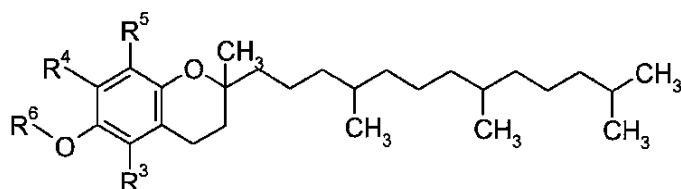
モノマー a)、特にアクリル酸は、有利には 0.025 質量%までのヒドロキノン半エーテルを含有している。有利なヒドロキノン半エーテルは、ヒドロキノンモノメチルエーテル (M E H Q) および／またはトコフェノールである。

40

【0028】

トコフェノールとは、以下の式

【化 1】



50

[式中、 R^3 は、水素またはメチルであり、 R^4 は、水素またはメチルであり、 R^5 は、水素またはメチルであり、かつ R^4 は、水素または1～20個の炭素原子を有する酸基である]の化合物であると理解される。

【0029】

R^6 のための有利な基は、アセチル、アスコルビル、スクシニル、ニコチニルおよびその他の生理学的に認容性のカルボン酸である。カルボン酸はモノカルボン酸、ジカルボン酸またはトリカルボン酸であってよい。

【0030】

有利であるのは $R^3=R^4=R^5$ =メチルの α -トコフェノール、特にラセミ体の α -トコフェノールである。 R^6 は特に有利には水素またはアセチルである。特に有利であるのはRRR- α -トコフェノールである。

10

【0031】

モノマー溶液はそのつどアクリル酸に対して、有利には最大で130質量ppm、特に有利には最大で70質量ppm、有利には少なくとも10質量ppm、特に有利には少なくとも30質量ppm、特に50質量ppmのヒドロキノン半エーテルを含有しており、その際、アクリル酸塩はアクリル酸として考慮される。たとえばモノマー溶液を製造するために、相応するヒドロキノン半エーテル含有率を有するアクリル酸を使用することができる。

【0032】

架橋剤b)は、ポリマー架橋構造にラジカル重合によって導入することができる少なくとも2の重合可能な基を有する化合物である。適切な架橋剤b)は、たとえばたとえばEP530438A1に記載されているエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、テトラアリルオキシエタン、たとえばEP547847A1、EP559476A1、EP632068A1、WO93/21237A1、WO03/104299A1、WO03/104300A1、WO03/104301A1およびDE10331450A1に記載されているジアクリレートおよびトリアクリレート、DE10331456A1およびWO04/013064A2に記載されている、アクリレート基以外に別のエチレン性不飽和基を有している混合アクリレート、またはたとえばDE19543368A1、DE19646484A1、WO90/15830A1およびWO02/032962A2に記載されている架橋剤混合物である。

20

30

【0033】

適切な架橋剤b)は、特にN,N'-メチレンビスアクリルアミドおよびN,N'-メチレンビスメタクリルアミド、ポリオールの不飽和モノカルボン酸またはポリカルボン酸のエステル、たとえばジアクリレートまたはトリアクリレート、たとえばブタンジオールジアクリレートまたはエチレングリコールジアクリレート、もしくはブタンジオールジメタクリレートまたはエチレングリコールジメタクリレート、ならびにトリメチロールプロパントリアクリレートおよびアリル化合物、たとえばアリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、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、リン酸のアリルエステルならびにビニルホスホン酸誘導体、たとえばEP343427A2に記載されているものである。さらに適切な架橋剤b)は、ペンタエリトリールジアリルエーテル、ペンタエリトリールトリアリルエーテルおよびペンタエリトリールテトラアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、グリセリンジアリルエーテルおよびグリセリントリアリルエーテル、ソルビトールをベースとするポリアリルエーテル、ならびにこれらのエトキシ化誘導体である。本発明による方法では、ポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレートを使用することができ、その際、使用されるポリエチレングリコールは、300～1000の分子量を有している。

40

【0034】

しかし特に有利な架橋剤b)は、3～15回エトキシ化されたグリセリン、3～15回

50

エトキシ化されたトリメチロールプロパン、3～15回エトキシ化されたトリメチロールエタンのジアクリレートおよびトリアクリレートであり、特に2～6回エトキシ化されたグリセリンまたはトリメチロールプロパン、3回プロポキシ化されたグリセリンまたはトリメチロールプロパン、ならびに混合して3回エトキシ化もしくはプロポキシ化されたグリセリンまたはトリメチロールプロパン、15回エトキシ化されたグリセリンまたはトリメチロールプロパン、ならびに40回エトキシ化されたグリセリン、トリメチロールエタンまたはトリメチロールプロパンのジアクリレートおよびトリアクリレートである。

【0035】

とりわけ有利な架橋剤b)は、アクリル酸またはメタクリル酸によりジアクリレートまたはトリアクリレートへとエステル化される複数回エトキシ化および／またはプロポキシ化されたグリセリンであり、たとえばこれらはW003/104301A1に記載されている。特に有利であるのは3～10回エトキシ化されたグリセリンのジアクリレートおよびトリアクリレートである。とりわけ有利であるのは、1～5回エトキシ化および／またはプロポキシ化されたグリセリンのジアクリレートまたはトリアクリレートである。最も有利であるのは、3～5回エトキシ化および／またはプロポキシ化されたグリセリンのトリアクリレートである。これらは特に、吸水性ポリマー中での低い残留含有率により優れており、かつ該架橋剤を用いて製造された吸水性ポリマーの水性抽出物は、同じ温度の水と比較して、ほぼ変化のない表面張力（一般に少なくとも0.068 N/m）を有している。

【0036】

モノマーa)と共重合可能なエチレン性不飽和モノマーc)は、たとえばアクリルアミド、メタクリルアミド、クロトン酸アミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノブチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノネオペンチルアクリレートおよびジメチルアミノネオペンチルメタクリレートである。

【0037】

水溶性のポリマーd)として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンブレン、デンブレン誘導体、ポリグリコール、形式的に完全に、もしくは部分的にビニルアミンモノマーから構成されているポリマー、たとえば部分的に、もしくは完全に加水分解されたポリビニルアミド（いわゆる「ポリビニルアミン」）またはポリアクリル酸、有利にはポリビニルアルコールおよびデンブレンを使用する。

【0038】

重合は選択的に慣用の重合調節剤の存在下を実施する。適切な重合調節剤はたとえばチオール化合物、たとえばチオグリコール酸、メルカプトアルコール、たとえば2-メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、およびメルカプトブタノール、ドデシルメルカプタン、ギ酸、アンモニアおよびアミン、たとえばエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、モルホリンおよびピペリジンである。

【0039】

モノマー(a)、(b)および場合により(c)は、選択的に水溶性のポリマーd)の存在下に、20～80質量%、有利には20～50質量%、特に30～45質量%の水溶液として、重合開始剤の存在下に相互に(共)重合される。重合開始剤として、重合条件下でラジカルに分解するすべての化合物、たとえば過酸化物、ヒドロペルオキシド、過酸化水素、過硫酸塩、アゾ化合物およびいわゆるレッドックス開始剤を使用することができる。有利であるのは水溶性の開始剤を使用することである。多くの場合、種々の重合開始剤の混合物、たとえば過酸化水素とペルオキソ二硫酸ナトリウムまたはペルオキソ二硫酸カリウムとからなる混合物を使用することが有利である。任意の比率での過酸化水素とペルオキソ二硫酸ナトリウムとからなる混合物を使用することができる。適切な有機過酸化物はたとえばアセチルアセトンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-アミルペルピバレート、t-ブ

チルペルピバレート、 α -ブチルペルネオヘキサノエート、 α -ブチルペルイソブチレート、 α -ブチルペルー2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルペルイソノナノエート、 α -ブチルペルマレエート、 α -ブチルペルベンゾエート、 α -ブチルペルー3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、および α -アミルペルネオデカノエートである。その他の適切な重合開始剤は、アゾ開始剤、たとえば2, 2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス-(N, N-ジメチレン)イソブチルアミジンジヒドロクロリド、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリルおよび4, 4'-アゾビス-(4-シアノ吉草酸)である。前記の重合開始剤は慣用の量で、たとえば重合すべきモノマーに対して0.01~5モル%、有利には0.1~2モル%の量で使用する。

【0040】

10

レドックス開始剤は、酸化成分として少なくとも1の上記のペル化合物および還元成分として、たとえばアスコルビン酸、グルコース、ソルボース、アンモニウムまたはアルカリ金属の亜硫酸水素塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、次亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩または硫化物、金属塩、たとえば鉄(II)イオンまたは銀イオン、またはナトリウムヒドロキシメチルスルホキシレートを含有している。有利にはレドックス開始剤の還元成分として、アスコルビン酸またはピロ亜硫酸ナトリウムを使用する。重合の際に使用されるモノマーの量に対して、レドックス開始剤の還元成分を $1 \cdot 10^{-5}$ ~1モル%、および酸化成分を $1 \cdot 10^{-5}$ ~5モル%使用する。酸化成分の代わりに、または酸化成分に加えて1もしくは複数の水溶性アゾ開始剤を使用することもできる。

【0041】

20

有利には過酸化水素、ペルオキソ二硫酸ナトリウムおよびアスコルビン酸からなるレドックス開始剤を使用する。たとえばこれらの成分は、モノマーに対して過酸化水素 $1 \cdot 10^{-2}$ モル%、ペルオキソ二硫酸ナトリウム0.084モル%およびアスコルビン酸 $2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$ の濃度で使用する。

【0042】

水性モノマー溶液は、開始剤を溶解して、もしくは分散して含有してよい。しかし開始剤はモノマー溶液とは別にして重合反応器に供給することもできる。

【0043】

有利な重合防止剤は、最適な作用のために溶解された酸素を必要とする。従って重合防止剤は、重合前に、不活性化、つまり不活性ガスによる貫流、有利には窒素の貫流によって溶解している酸素を除去することができる。これは並流で、向流で、またはその間に存在する入口角度で導入することができる不活性ガスにより行われる。良好な混合はたとえばノズル、スタチックもしくはダイナミックミキサー、または泡鐘塔により行うことができる。有利には重合前のモノマー溶液の酸素含有率は、1質量ppm未満、特に有利には0.5質量ppm未満に低下させる。モノマー溶液は、選択的に不活性ガス流で反応器に通過させる。

30

【0044】

適切なポリマーの製造ならびにその他の適切な親水性のエチレン性不飽和モノマーa)は、たとえばDE19941423A1、EP686650A1、WO01/45758A1およびWO03/104300A1に記載されている。

40

【0045】

高吸収体は通常、水性モノマー溶液の重合および選択的にその後のヒドロゲルの粉碎により得られる。

【0046】

適切な製造法は、文献に記載されている。高吸収体は、たとえば：

●回分法または管型反応器中でのゲル重合およびその後の粉碎機、押出機または混練機中での粉碎、これはたとえばEP445619A2およびDE19846413A1に記載されている。

【0047】

●混練機中での重合、その際、たとえば向かい合わせの攪拌シャフトによって連続的に

50

粉碎される。これはたとえばW O O 1 / 3 8 4 0 2 A 1 に記載されている、

●ベルト上での重合およびその後の粉碎機、押出機または混練機中での粉碎、これはたとえばE P 9 5 5 0 8 6 A 2、D E 3 8 2 5 3 6 6 A 1 またはU S 6 2 4 1 9 2 8 に記載されている、

●乳化重合、その際すでにパールポリマーは比較的狭いゲル粒径分布で生じる。これはたとえばE P 4 5 7 6 6 0 A 1 に記載されている、

●多くの場合、連続的な運転であらかじめ水性モノマー溶液を噴霧し、かつ引き続き光重合に供する、織布層の現場での重合、これはたとえばW O O 2 / 9 4 3 2 8 A 2、W O O 2 / 9 4 3 2 9 A 1 に記載されている

により得られる。

10

【0048】

方法実施の詳細に関してはここでは前記の文献が明言をもって参照される。反応は有利には混練機またはベルト型反応器で実施する。

【0049】

経済的な理由から有利であり、従って目下、高吸収体のために通常の製造法は、連続的なゲル重合である。この場合、まずアクリル酸溶液に時間的に、および／または空間的に分離された添加順序で、中和剤、場合によりモノマーおよび／またはその他の助剤を添加することによりモノマー混合物を製造し、該混合物を次いで反応器に移すか、またはすでに反応器に装入する。最後の添加として、重合の開始時に開始剤系の供給を行う。その後の連続的な重合法においてポリマーゲルへの反応（つまり重合の溶剤、通常は水中でゲルに膨潤したポリマー）を行い、攪拌される重合の場合にはすでに前方領域で粉碎される。該ポリマーゲルを引き続き乾燥させ、必要であれば、破碎しながら粉碎し、かつ分級し、さらなる表面処理へと搬送する。

20

【0050】

得られるヒドロゲルの酸基は、通常、部分的に中和されており、一般に少なくとも25モル%まで、有利には少なくとも27モル%まで、および特に有利な形では少なくとも40モル%、ならびに一般に最大で85モル%、有利には最大で80モル%、および特に有利な形では最大で75モル%まで中和されており、このために慣用の中和剤、有利にはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属炭酸塩またはアルカリ金属炭酸水素塩ならびにこれらの混合物を使用することができる。アルカリ金属塩の代わりに、アンモニウム塩を使用することもできる。アルカリ金属としてナトリウムおよびカリウムは特に有利であるが、しかし殊に有利であるのは水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムならびにこれらの混合物である。通常は中和剤を水溶液として、または有利には固体としても混合することによって中和を行う。たとえば水酸化ナトリウムは、明らかに50質量%を下回る含水率で、23℃より高い融点を有するワックス状の材料として存在していてよい。この場合、塊状物として、または高めた温度で溶融物としての供給が可能である。

30

【0051】

中和は重合後にヒドロゲルの段階で実施することができる。しかしまた、所望の中和度への中和を、完全にまたは部分的に重合前に実施することも可能である。重合前の部分的な中和の場合、使用されるモノマー中の酸基の、一般に少なくとも10モル%、有利には少なくとも15モル%ならびに一般に最大で40モル%、有利には最大で30モル%および特に有利な形では最大で25モル%を、中和剤の一部をすでにモノマー溶液に添加することによって重合前に中和する。所望の最終中和度はこの場合、重合の終了時に、または重合終了後に、有利にはヒドロゲルの段階でその乾燥前に調整する。モノマー溶液は中和剤の混合によって中和する。ヒドロゲルは中和の際に機械的に、たとえば粉碎機またはこれに匹敵するゲル状の材料の粉碎のための装置を用いて粉碎することができ、その際、中和剤は、噴霧するか、散布するか、または流し、かつ次いで慎重に混合する。このために得られたゲル材料をさらに複数回、均質化のために粉碎することができる。

40

【0052】

50

有利な形では、モノマー溶液を重合前に、中和剤の添加によって所望の最終中和度に調整する。

【0053】

重合から得られるゲルは、選択的に若干の時間、たとえば少なくとも30分間、有利には少なくとも60分間、および特に有利には少なくとも90分間、ならびに一般に最大で12時間、有利には最大で8時間および特に有利な形では最大で6時間、一般に少なくとも50℃、および有利には少なくとも70℃、ならびに一般に最大で130℃、および有利には最大で100℃の温度に維持し、このことによってその特性はしばしば改善することができる。

【0054】

次いで中和されたヒドロゲルを、ベルト型もしくはドラム型乾燥器で、残留湿分が有利に15質量%未満、特に10質量%になるまで乾燥させ、その際、含水率はEDANA (European Disposables and Nonwovens Association) により推奨される試験法第430.2-02、「含水率」によって測定される。従って乾燥した高吸収体は、15質量%までの含水率、有利には最大で10質量%の含水率を有する。「乾燥」しているとの分類のために決定的なことは、特に粉末としての取り扱い（たとえば空気式搬送、充填、または固体のプロセス技術からのその他の方法工程）に関して、十分な流動性である。あるいはまた選択的に乾燥のために、流動床乾燥器または加熱されるプラウシェアミキサーを使用することもできる。特に無色の生成物を得るためには、乾燥の際にこのゲルが蒸発される水の迅速な搬出を保証することが有利である。このために乾燥温度を最適化し、空気の供給および搬出を制御して行わなくてはならず、かついずれにしても十分な換気に留意すべきである。乾燥は当然のことながらゲルの固体含有率が高いほど、より容易であり、かつ生成物はそれだけ無色になる。従って重合の際の溶剤割合は、ゲルの固体含有率が乾燥前に一般に少なくとも20質量%、有利には少なくとも25質量%、および特に有利な形では少なくとも30質量%、ならびに一般に最大で90質量%、有利には最大で85質量%、および特に有利な形では最大で80質量%である。特に有利であるのは、窒素またはその他の非酸化性不活性ガスによる乾燥器の換気であるように調整する。あるいはまた選択的に酸素の分圧のみを、乾燥の間に低下させて、酸化による黄変過程を防止する。あるいはまた、通常は十分な換気および水蒸気の排出は、なお認容可能な生成物につながる。色および生成物の品質に関して通常、できる限り短い乾燥時間が有利である。

【0055】

乾燥されたヒドロゲル（これは（しばしばそのようによばれるとしても）すでにゲルではなく、高吸収性を有する乾燥したポリマーであり、これは「高吸収体」の概念に含まれる）を、有利には粉碎し、かつ分級し、その際、粉碎のために通常はロールミル、ピンミル、ハンマーミル、切断ミルまたは揺動ミルを使用することができる。分級され、乾燥されたヒドロゲルの粒径は有利には1000 μm未満、特に有利には900 μm未満、とりわけ有利には850 μm未満であり、かつ有利には80 μmを上回り、特に有利には90 μmを上回り、とりわけ有利には100 μmを上回る。

【0056】

とりわけ有利であるのは、106～850 μmの粒径（分級画分）である。粒径はEDANA (European Disposables and Nonwovens Association) により推奨される試験法第420.2-02、「粒径分布」により測定する。

【0057】

こうして製造された乾燥した高吸収ポリマーは、通常、「ベースポリマー」とよばれ、有利には引き続き表面後架橋される。表面後架橋は、自体公知の方法で、乾燥、粉碎および分級されたポリマー粒子を用いて行うことができる。このために、ベースポリマーの官能基により架橋下に反応することができる化合物を、多くの場合、溶液の形にしてベースポリマー粒子の表面に施与する。適切な後架橋剤はたとえば以下のものである：

●ジエポキシドおよびポリエポキシド、たとえばジグリシジル化合物またはポリグリシジル化合物、たとえばホスホン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジ

10

20

30

40

50

ルエーテルまたはポリアルキレングリコールのビスクロロヒドリンエーテル、

●アルコキシシリル化合物、

●ポリアジリジン、アジリジン単位を有する、ポリエーテルもしくは置換された炭化水素ベースの化合物、たとえばビス-N-アジリジノメタン、

●ポリアミンまたはポリアミドアミンならびにこれらとエピクロロヒドリンとの反応生成物、

●ポリオール、たとえばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、メチルトリグリコール、200~10000の平均分子量Mwを有するポリエチレングリコール、ジグリセリンおよびポリグリセリン、ペンタエリトリット、ソルビット、これらのポリオールのオキシエチレートならびにこれらとカルボン酸または炭酸とのエステル、たとえばエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネート、

●炭酸誘導体、たとえば尿素、チオ尿素、グアニジン、ジシアンジアミド、2-オキサゾリジノンおよびこれらの誘導体、ビスオキサゾリン、ポリオキサゾリン、ジイソシアネートおよびポリイソシアネート、

●ジ-N-メチロール化合物およびポリ-N-メチロール化合物、たとえばメチレンビス(N-メチロールメタクリルアミド)またはメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、

●2もしくはそれ以上のブロックイソシアネート基を有する化合物、たとえば2, 2, 3, 6-テトラメチルピペリジノン-4によりブロックされたトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート。

【0058】

必要であれば、酸性触媒、たとえばp-トルエンスルホン酸、リン酸、ホウ酸またはリン酸二水素アンモニウムを添加することができる。

【0059】

特に適切な後架橋剤は、ジグリシジル化合物またはポリグリシジル化合物、たとえばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアミドアミンとエピクロロヒドリンとの反応生成物、2-オキサゾリジノンおよびN-ヒドロキシエチル-2-オキサゾリジノンである。

【0060】

表面後架橋（しばしば単に「後架橋」ともよばれる）は、通常、表面後架橋剤（しばしば単に「後架橋剤」ともよばれる）の溶液を、ヒドロゲルまたは乾燥させたベースポリマー粉末上に噴霧して実施される。

【0061】

表面後架橋剤のための溶剤として通常の適切な溶剤、たとえば水、アルコール、DMF、DMSOならびにこれらの混合物を使用する。特に有利であるのは水および水とアルコールとの混合物、たとえば水/メタノール、水/1, 2-プロパンジオールおよび水/1, 3-プロパンジオールである。

【0062】

後架橋剤の溶液の噴霧は有利には可動式の混合装置を有するミキサー中で、たとえばスクレーミキサー、パドルミキサー、円板ミキサー、プラウシェアミキサーおよび羽根型ミキサー中で実施することができる。特に有利であるのは垂直型のミキサーであり、とりわけ有利であるのはプラウシェアミキサーおよび羽根型ミキサーである。適切な、かつ公知のミキサーはたとえばLoedige（登録商標）、Bepex（登録商標）、Nautta（登録商標）、Processall（登録商標）およびSchugli（登録商標）ミキサーである。とりわけ有利には高速ミキサー、たとえばSchugli-Flexomix（登録商標）またはTurbo-Lizer（登録商標）タイプのものを使用する。

【0063】

架橋剤溶液を噴霧した後に、選択的に、実質的に表面後架橋反応の実施のために温度処理工程（ただし多くの場合、単に「乾燥」とよばれる）を、有利には後方に接続されたミキサー（「乾燥器」）中、一般に少なくとも50℃、有利には少なくとも80℃、および

10

20

30

40

50

特に有利には少なくとも90℃、ならびに一般に最大で250℃、有利には最大で200℃および特に有利な形では最大で150℃の温度で後から実施してもよい。処理すべき高吸収体の乾燥器中での平均滞留時間（つまり個々の高吸収体粒子の平均的な滞留時間）は、一般に少なくとも1分間、有利には少なくとも3分間および特に有利な形では少なくとも5分間、ならびに一般に最大で6時間、有利には最大で2時間および特に有利には最大で1時間である。その際に本来の乾燥以外に、若干の存在する分解生成物も、溶剤割合も除去される。熱による乾燥は通常の乾燥器、たとえばホルデン乾燥器、回転管式乾燥器、または加熱可能なスクリュウ、有利には接触型乾燥器中で実施する。有利であるのは、その中で生成物が移動する乾燥器の使用、つまり加熱されるミキサー、特に有利には羽根型乾燥器、とりわけ有利には円板乾燥器の使用である。適切な乾燥器はたとえばB e p e x（登録商標）乾燥器およびN a r a（登録商標）乾燥器である。さらに流動床乾燥器を使用することもできる。あるいはまた乾燥は、ミキサー自体中で、ジャケットの加熱または予熱したガス、たとえば空気の吹き込みによって行うこともできる。あるいはまたたとえば共沸蒸留を乾燥法として利用することもできる。架橋反応は乾燥の前に行っても乾燥中に行ってもよい。

【0064】

本発明の特に有利な実施態様では、さらにベースポリマーの粒子表面の親水性を、錯体の形成によって変性する。粒子の外側のシェル上での錯体の形成は、2価もしくはそれ以上の価数を有するカチオンの溶液を噴霧することによって行い、その際、カチオンは、錯体の形成下にポリマーの酸基と反応することができる。2価もしくはそれ以上の価数を有するカチオンの例は、形式的に完全に、または部分的にビニルアミンモノマーから構成されているポリマー、たとえば部分的に、または完全に加水分解されたポリビニルアミド（いわゆる「ポリビニルアミン」）からなり、そのアミノ基は常に、極めて高いpH値であっても、部分的にアンモニウム基へとプロトン化されて存在しているか、または金属カチオン、たとえば Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mn^{2+} 、 $Fe^{2+/3+}$ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Y^{3+} 、 Zr^{4+} 、 La^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Hf^{4+} 、および Au^{3+} である。有利な金属カチオンは、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} および La^{3+} であり、かつ特に有利な金属カチオンは、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} および Zr^{4+} である。金属カチオンは、単独でも、相互の混合物としても使用することができる。前記の金属カチオンから、使用される溶剤中で十分な溶解度を有するすべての金属塩が適切である。特に適切であるのは、弱く錯化したアニオンとの金属塩、たとえば塩化物、硝酸塩および硫酸塩、硫酸水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩、硝酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩およびカルボン酸塩、たとえば酢酸塩および乳酸塩である。特に有利な形では硫酸アルミニウムを使用する。金属塩のための溶剤として、水、アルコール、DMF、DMSOならびにこれらの成分の混合物を使用することができる。特に有利であるのは水および水とアルコールとの混合物、たとえば、水／メタノール、水／1，2-プロパンジオールおよび水／1，3-プロパンジオールである。

【0065】

2価もしくはそれ以上の価数を有するカチオンの溶液によるベースポリマーの処理は、選択的な乾燥工程も含めて表面後架橋剤を用いる方法と同様の方法で行う。表面後架橋剤および多価のカチオンは、一緒の溶液としても、または別々の溶液として噴霧してもよい。金属塩溶液の、高吸収体粒子上への噴霧は、表面後架橋の前に行っても、後に行ってもよい。特に有利な方法では、金属塩溶液の噴霧を、架橋剤溶液の噴霧と同じ工程で行い、その際両方の溶液を別々に順次、または同時に2つのノズルを介して噴霧するか、または架橋剤溶液と金属塩溶液とを合して1のノズルを介して噴霧してもよい。

【0066】

表面後架橋および／または錯化剤による処理に引き続き、乾燥工程を実施する場合には、生成物を乾燥後に冷却することが有利であるが、しかしこれは必ずしも必要であるとは限らない。冷却は連続的に行っても、非連続的に行ってもよく、有利には生成物をこのために連続的に、乾燥器の後方に接続されている冷却器へと搬送する。このために粉末状の

10

20

30

40

50

固体から熱を除去するために公知の任意の装置を使用することができ、特に上記で乾燥装置として挙げた任意の装置を、これらが乾燥媒体によってではなく、冷却媒体、たとえば冷却水によって運転され、従って壁を介して、および構造に応じて攪拌装置またはその他の熱交換面を介して高吸収体に熱を導入するのではなく、ここから熱を除去する限りは、使用することができる。有利であるのは、生成物がその中で移動する冷却器、つまり冷却されるミキサー、たとえば羽根型冷却器、櫂型冷却器またはパドル型冷却器、たとえばN a r a（登録商標）またはB e p e x（登録商標）冷却器の使用である。高吸収体は、流動層中で、冷却された気体、たとえば低温の空気を吹き込むことによって冷却することもできる。冷却の条件は、その後の作業のために所望される温度を有する高吸収体が得られるように調整する。一般に冷却器中での平均滞留時間は、一般に少なくとも1分間、有利には少なくとも3分間および特に有利な形では、少なくとも5分間、ならびに一般に最大で6時間、有利には最大で2時間、および特に有利には最大で1時間に調整し、かつ冷却性能は、得られる生成物が一般に少なくとも0℃、有利には少なくとも10℃、および特に有利な形では、少なくとも20℃、ならびに一般に最大で100℃、有利には最大で80℃、および特に有利な形では最大で60℃の温度を有するように調整する。

10

【0067】

場合により高吸収体のなおさらなる変性を、微粒子状の無機固体、たとえば二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタンおよび酸化鉄（II）の混合によって行うことができ、このことによって表面後処理の効果は、なおさらに向上される。特に有利であるのは、4～50nmの一次粒子の平均粒径および50～450m²/gの比表面積を有する親水性二酸化ケイ素または酸化アルミニウムの混合である。微粒子状の無機固体の混合は、有利には架橋／錯化による表面変性の後に、あるいはまたこれらの表面変性の前または表面変性の間に実施することもできる。

20

【0068】

選択的に高吸収体に、貯蔵安定性または取り扱い性に影響を与える別の慣用の添加剤および助剤を添加してもよい。このための例は、着色剤、多くの適用において望まれる、膨潤したゲルの透明性を改善するための不透明添加剤、粉末の流動性を改善するための添加剤、界面活性剤などである。しばしば高吸収体にはダスト防止剤またはダスト結合剤が添加される。ダスト防止剤またはダスト結合剤は公知であり、たとえばポリエーテルグリコール、たとえば400～20000g／モルの分子量を有するポリエチレングリコール、ポリオール、たとえばグリセリン、ソルビット、ネオペンチルグリコールまたは選択的に7～20回エトキシ化されているトリメチロールプロパンを使用する。高吸収体の最終的な含水率もまた、所望の場合には水の添加によって調整することができる。

30

【0069】

固体、添加剤および助剤はそのつど別々の方法工程で添加することができるが、しかし多くの場合、これらを冷却器中で高吸収体に添加すること、たとえば溶液を噴霧するか、微粒子状の固体または液体の形で添加することによって添加することが最も有利な方法である。

【0070】

表面後架橋した高吸収体は、選択的に慣用の方法で粉碎および／または分級する。粉碎はこの場合、一般に不要であるが、しかし多くの場合、生成物の所望の粒径を調整するために、形成された凝集体または微粒子のふるい分けを行う。凝集体および微粒子は、廃棄処理するか、または有利には公知の方法で、および適切な箇所で方法に返送する。凝集体は粉碎後に行う。高吸収体粒子の粒径は有利には最大で1000μm、特に有利には最大で900μm、とりわけ有利には最大で850μm、および有利には少なくとも80μm、特に有利には少なくとも90μm、とりわけ有利には少なくとも100μmである。一般的なふるい画分はたとえば106～850μmまたは150～850μmである。

40

【0071】

本発明による組成物は、少なくとも1のケト酸を高吸収体に添加することにより製造される。このために、高吸収体の製造の前、製造の間または製造後に、少なくとも1の以下

50

の工程を実施する：

- i) 少なくとも1のケト酸と高吸収体とを混合する工程、
- i i) 高吸収体と少なくとも1のケト酸とを一緒に粉砕する工程、
- i i i) 少なくとも1のケト酸を、場合により溶剤中に溶解して、高吸収体上に噴霧する工程、および／または
- i v) 少なくとも1のモノマーの重合によって製造された高吸収体において、少なくとも1のケト酸をモノマー溶液に添加するか、または重合の間に反応混合物に添加する工程。

【0072】

少なくとも1のケト酸と高吸収体のとの混合の際に、ケト酸またはケト酸と高吸収体（これは後架橋前のベースポリマーであってもよい）との混合物を、任意の方法で混合する。混合のための方法および装置は公知である。高吸収体はたとえば上記で後架橋に関して挙げたミキサーおよび乾燥器中でケト酸と、有利には後架橋の間に混合する。しかし、ケト酸がほぼ固体の形で存在している場合には、ケト酸を後から混合導入することも同様に可能であり、より柔らかい、たとえばワックス状の物質の場合、混合は冷却下に行うこともできる。

10

【0073】

少なくとも1のケト酸と高吸収体とを一緒に粉砕する際に、粉砕の方法に制限はない。適切な装置は公知であり、かつすでに上記でベースポリマーの粉砕の際に記載したものである。有利にはケト酸またはケト酸の混合物を、高吸収体の製造における粉砕工程の間に添加する。より柔らかい、たとえばワックス状の物質の場合、これらを冷却下で一緒に粉砕することもできる。

20

【0074】

1もしくは複数のケト酸を噴霧する際に、噴霧の方法に同様に制限はない。ケト酸またはケト酸の混合物は、溶融物として（これは有利には微細な噴霧ミストとして）、または有利には溶液の形で、たとえば、および有利にはベースポリマーの後架橋の間に該箇所に記載した、その中で表面後架橋剤および／または金属塩溶液が噴霧されるミキサー中で噴霧することができる。ケト酸またはケト酸の混合物のための溶剤として、適切な溶剤、たとえば水、水とアセトンとの混合物、水とプロピレングリコールとの混合物、または水と1, 3-プロパンジオールとの混合物、ならびに後架橋および金属塩処理の際に挙げた溶剤および溶剤混合物を使用する。溶液中でのケト酸の濃度は、一般に少なくとも0.5質量%、有利には少なくとも1質量%、および特に有利な形では少なくとも2質量%、ならびに一般に最大で30質量%、有利には最大で20質量%、および特に有利な形では最大で10質量%である。有利にはケト酸を表面後架橋剤および場合により金属塩と一緒に、表面後架橋工程で施与する。多くの場合、溶液は、別々のノズルにより噴霧されるが、しかし後架橋剤、金属塩およびケト酸が不所望の反応を相互に開始しない限り、これらを一緒にした溶液の形で噴霧することもできる。

30

【0075】

もう1つの実施態様では、上記の方法により、少なくとも1のケト酸の比較的高い割合、一般に少なくとも1質量%、有利には少なくとも5質量%、および特に有利な形では少なくとも10質量%、ならびに一般に最大で50質量%、有利には最大で40質量%、および特に有利な形では最大で30質量%を含有する本発明による組成物が製造される。こうして得られる組成物は、次いで慣用の装置中でさらなる高吸収体と混合することによって所望のケト酸の最終含有率まで希釈することができる。

40

【0076】

本発明による組成物は、所望の粒径分布を調整するために必要である場合には、ケト酸を後から施与するか、または混合した後に再度分級する。

【0077】

さらに、本発明による高吸収体を含有する衛生用品が判明した。本発明による衛生用品は、たとえば軽度または重度の失禁が考えられる適用のために、たとえば重度または軽度

50

の失禁用のライナー、失禁用ズボン、その他にオムツ、乳児および幼児のためのいわゆる「トレーニングパンツ」、あるいはまた女性用衛生用品、たとえばライナー、生理用ナプキンまたはタンポンである。このような衛生用品は公知である。本発明による衛生用品は、本発明による高吸収体を含むことによって公知の衛生用品とは異なる。さらに、該当する衛生用品を製造する際に、少なくとも1の本発明による高吸収体を使用することを特徴とする衛生用品を製造する方法が判明した。その他の点では、高吸収体を使用して衛生用品を製造する方法は公知である。

【0078】

本発明はさらに、子供用のトレーニング下着（いわゆる「トレーニングパンツ」、つまり衛生教育のための下着）、靴の中敷き、および体液を吸収するためのその他の衛生用品における本発明による組成物の使用に関する。本発明による組成物は、さらに、液体、特に水または水性の溶液を吸収するその他の技術分野において使用することもできる。これらの分野はたとえば貯蔵、包装、輸送（水または湿分に敏感な物品、たとえば花卉の輸送のための包装材料の成分として、機械的な作用に対する保護として）、動物用衛生用品（ネコの敷料）、食料品の包装（魚、精肉の輸送、水の吸収、新鮮な魚または肉の包装における血液の吸収）、医療（絆創膏、火傷用またはその他の湿った創傷用の包帯のための吸水性材料）、化粧品（医薬用化学物質および医薬のための担体、リウマチ用硬膏、超音波ゲル、冷却用ゲル、化粧品増粘剤、日焼け防止）、水中油型もしくは油中水型エマルションのための増粘剤、テキスタイル（テキスタイルにおける湿分調整、靴の中敷き、蒸気冷却のため、たとえば防護服、手袋、ヘアバンドにおいて）、化学工業的な適用（有機反応のための触媒として、大量の機能性分子、たとえば酵素の固定化のため、凝集の際の吸着剤として、蓄熱剤、濾過助剤、ポリマー積層体における親水性成分、分散剤、液化剤）、粉末射出成形のための助剤として、土木建築およびエンジニアリングにおいて（設備装置、粘土ベースの化粧塗り中で、振動防止媒体として、水の多い地下におけるトンネル削掘の際の助剤、ケーブル被覆）、水処理、ゴミ処理、水の分離（除水剤、再使用可能な土嚢）、洗浄、農業（灌水、雪解け水および露の保持、コンポジット化添加剤、真菌／昆虫による攻撃からの森の保護、植物における作用物質の遅延された放出）、防火または火災保護のため、熱可塑性ポリマー中の同時押出成形助剤（たとえば多層フィルムの親水化のため）、水を吸収することができるフィルムおよび熱可塑性成形体の製造（たとえば雨および露を貯蔵する農業用シート、高吸収体を含む、湿ったフィルムで包装される果物および野菜の鮮度維持のためのフィルム、高吸収体ーポリスチレン同時押出成形体、たとえば食料品、たとえば肉、魚、家禽、果物および野菜の包装）または作用物質調製物中の担体物質として（医薬、植物保護）である。

【0079】

試験法

遠心保持能力（CRC、Centrifuge Retention Capacity）：

遠心保持能力（CR）を、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association, Avenue Eugene Plasky 157, 1030ブリュッセル、ベルギー)により推奨され、かつここから得られる試験法第441.2-02、「遠心保持能力」により測定する。

【0080】

におい抑制効果の測定

本発明による組成物のにおい抑制効果の評価のために、尿素からアンモニアを形成する際のウレアーゼの活性の抑制を測定する。測定は室温で行う。試験物質（高吸収体、本発明による組成物）2gを、100mlのエレンマイヤーフラスコ中に秤量する。固体のウレアーゼ（ナタマメ由来、凍結乾燥、血清中尿素の測定のため5U/mg、Merck、Artikelnr. 4194753）30gを100mlのガラスビーカーに秤量する。ウレアーゼに、尿素（8.56g/L）を溶解した0.9%濃度の食塩溶液50mlを添加する。ガラスビーカーの全内容物を直ちにエレンマイヤーフラスコ中の試料に注ぎ、拡散管（ドレーガー(Draeger)管、アンモニア20/a-D、20~1500ppm*_h、注文番号8101301）を予定どおりに破壊して開け、エレンマイヤーフラスコ

に適合したゴム栓に差し込み、かつ拡散管の開放端が内側を向くように、エルレンマイヤーフラスコを栓で密閉する。合計して6時間にわたり、拡散管に表示される値を30分ごとに読み取り、記録する。測定はそのつど、二重測定として実施し、結果として、最も近い整数値に平均した両方の読み取り値を使用する。

【0081】

実施例

以下の実施例において使用される、表面後架橋された高吸収体は、WO01/038402A1の例1の方法で製造したものだが、ただし72モル%（77モル%ではなく）の中和度および106～850 μm （<800 μm ではなく）のふるい画分を有していた。使用されるケト酸の質量パーセントの記載は、使用される高吸収体の量に対するものである。

10

【0082】

比較例V1

高吸収体をケト酸の添加なしで試験した。

【0083】

比較例V2

高吸収体を、50質量%のグリオキシル酸水溶液の相応する量を攪拌下に噴霧することによって、市販のキッチン用装置中で、グリオキシル酸1.5質量%と混合した。

【0084】

比較例V3

高吸収体を、50質量%のグリオキシル酸水溶液の相応する量を攪拌下に噴霧することによって、市販のキッチン用装置中で、グリオキシル酸3.0質量%と混合した。

20

【0085】

比較例V4

高吸収体を、50質量%のグリオキシル酸水溶液の相応する量を攪拌下に噴霧することによって、市販のキッチン用装置中で、グリオキシル酸6.0質量%と混合した。

【0086】

例1

高吸収体を、揺動式ミキサー中で約20分間揺動することによって、微粉碎された2-ケト-L-グルロン酸0.5質量%と混合した。

30

【0087】

例2

高吸収体を、揺動式ミキサー中で約20分間揺動することによって、微粉碎された2-ケト-L-グルロン酸1.0質量%と混合した。

【0088】

例3

高吸収体を、揺動式ミキサー中で約20分間揺動することによって、微粉碎された2-ケト-L-グルロン酸3.0質量%と混合した。

【0089】

例4

高吸収体を、揺動式ミキサー中で約20分間揺動することによって、微粉碎された2-オキソグルタル酸0.5質量%と混合した。

40

【0090】

例5

高吸収体を、揺動式ミキサー中で約20分間揺動することによって、微粉碎された2-オキソグルタル酸1.0質量%と混合した。

【0091】

例6

高吸収体を、揺動式ミキサー中で約20分間揺動することによって、微粉碎された2-オキソグルタル酸3.0質量%と混合した。

50

【0092】

実施例で得られた高吸収体および組成物のCRCおよびにおい抑制効果を、上記のとおり測定した。その結果は第1表に記載されている。

【0093】

実施例と比較例との比較は、公知のにおい防止剤であるグリオキシル酸はにおい抑制効果を示すが、しかしケト酸ははるかに低い濃度ですではるかに強力なにおい抑制効果を有していることを示している。高吸収体の吸収性能は、酸の添加によりほとんど影響を受けていない。

【0094】

【表 1】

第1表

例番号										
V1		V2	V3	V4	1	2	3	4	5	6
-		グリオキシシル酸、[質量%]			2-ケト-L-グルロン酸、質量%			2-オキシングルタル酸、質量%		
-		1,5	3,0	6,0	0,5	1,0	3,0	0,5	3,0	1,0
CRC [g/g]	30,0	28,5	28,3	27,3	29,6	28,9	28,4	28,9	27,7	29,8
時間 [h]	においの抑制の測定									
0,5	5	35	45	48	10	3	5	3	5	3
1	16,5	55	78	85	20	3	5	15	13	3
1,5	45	83	100	100	55	5	8	40	15	3
2	100	100	130	115	100	8	8	85	25	3
2,5	185	125	145	135	160	10	8	170	28	3
3	260	160	180	150	205	13	8	255	30	3
3,5	350	215	225	180	270	23	8	310	33	3
4	440	250	275	200	325	30	8	410	33	3
4,5	525	345	350	205	405	55	8	495	33	3
5	625	400	400	235	425	75	8	590	33	3
5,5	740	450	450	270	500	105	8	675	33	3
6	850	550	575	300	575	138	8	800	33	3

【0095】

例 7 ~ 12

そのつど例 2 (ケト-L-グルロン酸 1.0 質量%) および例 3 (ケト-L-グルロン酸 3.0 質量%) による高吸収体 1.0 g を、生理食塩溶液 (水中の NaCl 0.9 質量%の溶液) 100 ml 中に懸濁させ、かつ菌懸濁液をそのつど 0.1 ml 添加した。室温で 10 分間、4 時間および 8 時間のインキュベーション時間後に、試料を取り出し、かつコロニー形成単位の数 (通常英語では "colony forming units"、略して 「cfu」 とよばれる

10

20

30

40

50

) を測定した。以下の 3 種類の菌懸濁液を記載の出発濃度で使用した：

大腸菌 1. $6 \cdot 10^6 \text{ cfu/ml}$ 、

黄色ブドウ球菌 2. $2 \cdot 10^6 \text{ cfu/ml}$ 、

プロテウス・ミラビリス 1. $4 \cdot 10^6 \text{ cfu/ml}$ 。

【0096】

その結果は以下の第 2 表にまとめられている。

【0097】

【表 2】

第2表

例	菌	高吸収体	菌数 [10^5 cfu/g]		
			10分後	4時間後	8時間後
7	大腸菌	例2	1,3	2,4	2,9
8	黄色ブドウ球菌	例2	1,7	2,5	2,7
9	プロテウス・ミラビリス	例2	1,9	2,9	3,0
10	大腸菌	例3	2,3	1,2	2,4
11	黄色ブドウ球菌	例3	1,5	1,9	1,4
12	プロテウス・ミラビリス	例3	1,8	1,7	3,1

10

【0098】

例 7～12 は、ケートー L - グロン酸を含有する高吸収体は、顕著な殺菌効果を有していないことを示している。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

C 0 8 K 5/09 (2006.01)

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 フォルカー ブライク

ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム＝リュッツェルザクセン イン デア シュタイク 4

(72)発明者 トーマス ゼルフアイ

ドイツ連邦共和国 ヴォルムス リヒャルト＝クニース＝シュトラッセ 37

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開昭63-315200 (JP, A)

特開平09-208787 (JP, A)

特開平10-292044 (JP, A)

特開平11-060729 (JP, A)

特開2002-285021 (JP, A)

国際公開第03/051413 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 33/00 - 33/26

A61F 13/00 - 13/84