

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4913983号

(P4913983)

(45) 発行日 平成24年4月11日 (2012. 4. 11)

(24) 登録日 平成24年1月27日 (2012. 1. 27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 9/36 (2006. 01)
A 6 1 F 13/00 (2006. 01)
A 6 1 F 13/02 (2006. 01)
A 6 1 F 13/49 (2006. 01)
A 6 1 F 13/53 (2006. 01)

C O 8 J 9/36 C F A
A 6 1 F 13/00 3 O 1 J
A 6 1 F 13/00 3 5 5 L
A 6 1 F 13/02 3 1 O H
A 4 1 B 13/02 B

請求項の数 13 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-531246 (P2002-531246)
(86) (22) 出願日 平成13年9月20日 (2001. 9. 20)
(65) 公表番号 特表2004-510041 (P2004-510041A)
(43) 公表日 平成16年4月2日 (2004. 4. 2)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2001/010848
(87) 国際公開番号 W02002/026871
(87) 国際公開日 平成14年4月4日 (2002. 4. 4)
審査請求日 平成20年8月20日 (2008. 8. 20)
(31) 優先権主張番号 100 47 717.8
(32) 優先日 平成12年9月27日 (2000. 9. 27)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(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 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メラミン／ホルムアルデヒド樹脂を基礎とする親水性の弾性連続気泡発泡体、その製造および衛生用品におけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メラミン／ホルムアルデヒド樹脂から成る親水性の弾性連続気泡発泡体において、5秒未満の液滴吸収速度を有し、かつEU規格EN ISO 14184-1によるホルムアルデヒド放出は、発泡体1kg当たりホルムアルデヒド100mg未満であることを特徴とする、メラミン／ホルムアルデヒド樹脂から成る親水性の弾性連続気泡発泡体。

【請求項 2】

5～200g/lの密度、0.5m²/g超の比表面積 (BETにより測定) および20g/g超の自由膨潤能を有する、請求項1に記載の親水性の弾性連続気泡発泡体。

【請求項 3】

湿潤状態で>60N/m²の引張強さを有する、請求項1または2に記載の親水性の弾性連続気泡発泡体。

【請求項 4】

請求項1から3までのいずれか1項に記載の親水性の弾性連続気泡発泡体の製法において、

(a) それぞれ少なくとも1種のメラミン／ホルムアルデヒド初期縮合物、乳化剤、発泡剤および硬化剤を含有する水溶液または水性分散液を、発泡体の形成および初期縮合物の架橋下に加熱し、

(b) 次に発泡体を120～300℃で1～180分間熱処理し、その際揮発分を除去し、かつ

10

20

(c) 熱処理の間またはその後に、少なくとも1種の親水化剤および／またはオゾン、コロナ放電またはプラズマで処理すること
を特徴とする、親水性の弾性連続気泡発泡体の製法。

【請求項5】

メラミン／ホルムアルデヒド初期縮合物を使用し、この場合に、メラミン対ホルムアルデヒドのモル比は1：1.0～1：1.9である、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

メラミン／ホルムアルデヒド初期縮合物を使用し、この場合に、メラミン対ホルムアルデヒドのモル比は1：1.3～1：1.8である、請求項4または5に記載の方法。

【請求項7】

親水化剤として、少なくとも1種の界面活性剤を使用する、請求項4から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

親水化剤として、アミノ基および／またはアンモニウム基を含有するポリマーを使用する、請求項4から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

親水化剤として、ポリアルキレングリコールおよび／またはモノエチレン性不飽和カルボン酸のポリマーを使用する、請求項4から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

親水化剤として、ビニルアミン単位を含有するポリマーおよび／またはポリエチレンジアミンを使用する、請求項8に記載の方法。

【請求項11】

請求項4から10までのいずれか1項に記載の方法により得られる親水性の弾性連続気泡発泡体。

【請求項12】

請求項1から3までのいずれか1項に記載のメラミン／ホルムアルデヒド樹脂から成る親水性の弾性連続気泡発泡体の、体液を吸収、分散および固定するための衛生用品における使用。

【請求項13】

衛生用品が乳児用おむつ、失禁用製品、婦人用衛生用品、創傷接触材料または創傷用包帯である、請求項12に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、メラミン／ホルムアルデヒドを基礎とする親水性の弾性連続気泡発泡体およびその製法ならびに衛生用品におけるその使用に関する。

【0002】

EP-A-0017621およびEP-A-0017672には、メラミン／ホルムアルデヒド縮合生成物を基礎とする親水性の弾性連続気泡発泡体ならびにその製法が開示されている。EP-A-0037470から公知の方法では、メラミン／ホルムアルデヒド縮合生成物からの親水性の弾性連続気泡発泡体の製造を、特に有利な方法でマイクロ波エネルギー（極超短波）をメラミン／ホルムアルデヒド初期縮合物、乳化剤、発泡剤および硬化剤をそれぞれ含有する水溶液または水性分散液に作用させることにより行っている。この溶液または分散液は、発泡しかつ初期縮合物が硬化するように加熱される。このように得られる発泡体は、少量のホルムアルデヒドを放出し、その際、ホルムアルデヒドの放出は、上昇する発泡体の温度および湿分に伴って増大する。

【0003】

本願の優先日では未公開であったドイツ国特許第10034505.0号明細書には、衛生用品の組立および吸収性中間層としてのメラミン／ホルムアルデヒド樹脂から成る連続気泡発泡体が詳細に記載されている。その中に記載されているメラミン／ホルムアルデヒド樹脂から成る発泡体は、著しく親水性であるが、体液と接触する際に比較的に大量のホルムアル

10

20

30

40

50

デヒドを放出してしまう。これにより、このような発泡体を衛生用品において使用する可能性が相当に制限されてしまう。

【0004】

本願の優先日では未公開であったドイツ国特許出願第10027770.5号明細書には、メラミン／ホルムアルデヒド比1：1.0～1：1.9を有する低含分ホルムアルデヒドの連続気泡メラミン／ホルムアルデヒド樹脂から成る発泡体の製造が記載されている。これらの発泡体は、衛生用品の分野では通常の温暖／湿潤な条件下では、発泡体1kg当たりホルムアルデヒド30mg未満を放出している（EU規格EN ISO 14184-1、40℃で1時間、水中貯蔵）。従って、これらはOEKOTEX規格100の乳児衣料の要求に応える（特に有害物質が少ない繊維に対する繊維工業の品質マーク）。しかし、相当なホルムアルデヒド放出の減少は、発泡体の親水性特性の部分的な損失を犠牲にして生じ、その結果、このような発泡体層の液体捕捉速度が減少してしまう。

10

【0005】

WO-A-96/21682からは、その連続気泡構造ゆえに水性体液、特に血液を吸収するために傑出した発泡体が公知である。この発泡体は、モノマーとしての（ $C_4 \sim C_{14}$ ）アルキルアクリレート、（ $C_6 \sim C_{16}$ ）アルキルメタクリレート、（ $C_4 \sim C_{12}$ ）アルキルスチレン、有利にはコモノマーとしてのスチレンおよびエチルスチレンならびに架橋剤としての芳香族ポリビニル化合物；場合により付加的な架橋剤物質としての多官能性アクリレート、メタクリレート、アクリルアミドおよびメタクリルアミドおよびこれらの混合物を重合することにより得られる。重合は、水相：油相の質量比が20：1～125：1の範囲内であるW/OタイプのHigh-Internal-Phase-Emulsion (HIPE)中で行われ、その際、水相：油相の質量比は、20：1～125：1である。重合の終了後、ポリマー発泡体の洗浄および乾燥を行っている。

20

【0006】

WO-A-97/07832、US-A-5318554およびUS-A-5550167は、HIPEエマルジョンを基礎とする連続気泡発泡体の製造および体液を吸収するためのその使用に関する。しかし、連続気泡発泡体は衛生用品中で体液の最終的吸収（固定）を担う他の成分と一緒に常に使用される。この材料は良好な適用技術特性を有する利点があるが、しかし明らかな欠点もある。従って、方法がプロセス工学的に制御しにくいいため、これらの材料の製造には著しく費用がかかってしまう。大量の水相の消費（塩水溶液）は、経済的にも生態学的にも賢明ではない。さらに、この材料は親水化させるために表面上に塩層を有する。この層は使用の間に剥離し、かつ洗浄されて吸収剤コアの貯蔵媒体中に入る。貯蔵媒体としては、一般的に高吸収性体を使用される。高吸収性体が“塩被毒”の現象を示すことは公知である。すなわち、その吸収能は、吸収すべき溶液の塩含量の増大に応じて著しく減少してしまう。従って、吸収すべき体液中での塩負荷が付加的に増大することは欠点である。

30

【0007】

従って、本発明の課題は、親水性であり、かつそのホルムアルデヒド放出が公知のメラミン／ホルムアルデヒド樹脂から成る発泡体と比較して著しく減少しているメラミン／ホルムアルデヒド樹脂を基礎とする弾性連続気泡発泡体を提供することである。

【0008】

前記の課題は、液体粒子吸収速度が5秒未満であり、かつEU規格EN ISO 14184-1によるホルムアルデヒド放出が発泡体1kg当たりホルムアルデヒド100mg未満であることに特徴付けられるメラミン／ホルムアルデヒド樹脂から成る親水性の弾性連続気泡発泡体により達成されることが見いだされた。

40

【0009】

このような発泡体は、例えば5～200g/lの密度、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 超の比表面積（BETにより測定）および20g/g超の自由膨潤能を有する。これらの発泡体は、例えば湿潤状態で $>60 \text{ N}/\text{m}^2$ の引張強度を有する。

【0010】

本発明の対象は、さらに

50

(a) それぞれ少なくとも1種のメラミン／ホルムアルデヒド初期縮合物、乳化剤、発泡剤および硬化剤を含有する水溶液または水性分散液を、発泡体の形成および初期縮合物の架橋下に加熱し、

(b) 次に発泡体を120～300℃で1～180分間熱処理し、その際揮発分を除去し、かつ

(c) 熱処理の間またはその後に、少なくとも1種の親水化剤および／またはオゾン、コロナ放電またはプラズマで処理することを含む親水性の連続気泡弾性発泡体の製法である。

【0011】

方法工程(a)は、先行技術から公知である(前記の参考文献EP-A-0017621、EP-A-0017672およびEP-A-0037470を参照のこと)。メラミン／ホルムアルデヒドのモル比は、例えば、1:1.0～1:5、有利には1:1.0～1.9の範囲内である。有利な範囲は、本願の優先日では未公開のドイツ国特許第10027770.5号明細書から公知である。低含分ホルムアルデヒドのメラミン／ホルムアルデヒド樹脂を製造するために、メラミン／ホルムアルデヒドのモル比は、1:1.3～1:1.8であるのが特に有利である。方法工程(a)の発泡は、発泡剤の沸点を上回る温度まで混合物を加熱し、かつ例えば初めに僅かな粘度上昇が行われ、かつ発泡プロセスが終了するときに、実質的に著しい粘度上昇下に架橋プロセスが漸く始まるように行うことができる。しかし、混合物の発泡および初期縮合物の架橋は同時に行うこともできる。混合物の加熱は、例えば熱風、水蒸気を作用させるか、または反応熱を利用することにより行われる。メラミン／ホルムアルデヒド初期縮合物、乳化剤、発泡剤および硬化剤から成る水性混合物の発泡は、有利にはEP-A-0037470から公知の方法によりマイクロ波エネルギーの作用により行われる。

【0012】

発泡体の構造および機械的特性は、EP-A-0017672から公知である：

- DIN 53420による嵩密度は、1.6～3.0、有利には2～2.0 (g/l)の間である；
- DIN 52612による熱伝導度係数は、0.06未満、有利には0.04 (W・m⁻¹・K⁻¹) 未満である；
- 嵩密度で割った60%圧縮におけるDIN 53577による圧縮強度は、0.3 [N・cm⁻²/g・l⁻¹] 未満、有利には0.2 [N・cm⁻²/g・l⁻¹] 未満であり、その際、60%圧縮における圧縮強度の測定では、元の寸法の少なくとも70%、有利には少なくとも90%、特に95%までの発泡体の回復に従わなくてはならない。

【0013】

- 嵩密度で割ったDIN 53423による弾性率は、0.25 [N・mm⁻²/g・l⁻¹] 未満、有利には0.15 [N・mm⁻²/g・l⁻¹] 未満である。

【0014】

- DIN 53423によるフラクションにおける曲げ移動は、10 [mm] 超、有利には15 超 [mm] である；
- 50%圧縮でのDIN 53527による圧縮永久歪みは、45%未満、有利には30%未満、特に10%未満である；
- 50mmの層厚の場合のDIN 18165による動的剛性は、20 [N・cm⁻³] 未満、有利には10 [N・cm⁻³] 未満、特に5 [N・cm⁻³] 未満である；
- DIN 4102による引火性：少なくとも標準的な引火性であり、有利には引火しにくい；
- 湿潤状態での引張強度 > 60 N/m²；
- B E T法による発泡体の表面積 > 0.5 m²/g。

【0015】

本発明により使用されるメラミン／ホルムアルデヒド縮合生成物を基礎とする発泡体は、開気孔である。顕微鏡による本発明の発泡体の観察では、発泡体構造は相互に連結した3次元の分枝架橋を多数含有している。メラミン／ホルムアルデヒド樹脂発泡体は、例えば、架橋がEP-A-0017672に記載された条件を満たす場合にのみ十分に弾性である。すなわ

ち、架橋の長さ：厚さの平均割合は、 $10 \text{ 超} : 1$ 、有利には $12 \text{ 超} : 1$ 、特に $15 \text{ 超} : 1$ であり、架橋密度は、 $1.10 \text{ g/cm}^3 \text{ 超}$ 、有利には $1.20 \text{ g/cm}^3 \text{ 超}$ 、特に有利には $1.30 \text{ g/cm}^3 \text{ 超}$ である。架橋の長さおよび厚さは、例えば顕微鏡下で測定され、発泡体架橋の密度は、アルキメデスの原理により、発泡体を適切な液体、例えば、イソプロパノールに浸漬することにより測定される（EP-A-0017672参照のこと）。

【0016】

方法工程（b）では、発泡体は $120 \sim 300^\circ\text{C}$ で $1 \sim 180$ 分の間熱処理される。これを $120 \sim 260^\circ\text{C}$ 、特に有利には $150 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度まで、有利には $3 \sim 60$ 分間加熱し、その際、水、発泡剤およびホルムアルデヒドを十分に除去し、かつ発泡体樹脂の後硬化を行う。この熱処理は、発泡体製造直後に同じ容器内で、または後続の容器中で行うことができる；しかし、より後の時点で発泡工程とは独立に実施することもできる。熱処理された発泡体は、実質的に縮む傾向が少なく、かつ熱処理していない生成物と比較して低い平衡湿分を有する。熱処理された発泡体のホルムアルデヒド放出は、熱処理していない生成物のホルムアルデヒド放出と比較して著しく減少している。ホルムアルデヒドの放出は、発泡体 1 kg 当たりホルムアルデヒド 100 mg 未満、有利には発泡体 1 kg 当たりホルムアルデヒド 20 mg 未満である（EU 規格 ISO 14184-1により測定）。

【0017】

発泡体は、プレート、ブロックまたは 2 m までの高さを有する網としてまたは数ミリメートル、例えば $0.5 \sim 7 \text{ mm}$ の範囲内の厚さを有する発泡体フィルムとして製造することができる。有利な発泡体の高さ（発泡方向で）は、 2.45 GHz のマイクロ波を使用する際に $10 \text{ cm} \sim 100 \text{ cm}$ の間である。このような発泡体ブロックから全ての所望のシートまたはフリースの厚さを切り取ることができる。

【0018】

水および体液に関して発泡体の吸収速度を高めるために、これらを工程（c）において親水化し、その際に親水化は、熱処理の間に、例えば、全ての揮発性成分を除去するためにメラミン／ホルムアルデヒド樹脂発泡体に熱風を通して、かつこの熱処理空気に親水化物質を例えばエーロゾルの形で添加することにより実施することができる。この方法で、発泡体を後から親水化剤で処理することなく親水化を達成できる。

【0019】

方法工程（c）中での必要な親水性の形成は、種々の方法で、例えば、少なくとも1種の親水化剤および／またはオゾン、コロナ放電またはプラズマで処理することにより行うことができる。

【0020】

発泡体を親水化剤で処理する場合には、これは場合により疎水性の変性を有する親水性成分、例えば、界面活性剤または親水性ポリマーを吸収する形をとるか、または発泡体表面上での親水性試薬、例えばポリアミン、ポリエポキシドまたはポリカルボン酸を化学的に結合する形をとることができる。発泡体の表面の親水化は、架橋ポリマーまたは親水性架橋被覆を設置することにより、例えば、

- ネットワーク同士でネットワークを形成可能な試薬、例えば、エピクロロヒドリンおよびポリアミドアミンまたはポリアミンとの縮合生成物または
- 添加された架橋剤と反応可能なモノマーまたはポリマー、例えば、ポリカルボン酸と多官能性エポキシド、多官能性アルコールまたはポリアミンとの組み合わせ、ポリアミンと多官能性エポキシド、アクリレートまたはエステルとの組み合わせを発泡体上に作用させることにより行うことができる。親水化剤は通常、これを溶剤中に溶解させることにより溶解した形で使用される。これらは、水性分散液の形でまたは有機溶剤中での分散液の形で、親水化すべき発泡体に適用することもできる。親水化は、例えば、溶解または分散した形で親水化剤を含有する液体に、メラミン／ホルムアルデヒド発泡体を浸漬することにより行うことができる。または、溶解または分散した親水化剤を有する液体を噴霧により発泡体表面上に塗布することもできる。この後に、例えば、発泡体を乾燥させることにより溶剤を親水化された発泡体から除去する。

10

20

30

40

50

【0021】

親水化剤は、親水化すべきメラミン／ホルムアルデヒド樹脂発泡体と反応し、かつポリマー表面上で吸収される。添加する親水化剤の量は、一方では親水化が行われ、他方では発泡体の機械的特性（柔軟性）が阻害されないように調節される。有利には、親水化剤は、得られる親水化剤の量が発泡体に対して、0.05～100質量%、有利には0.1～50質量%、特に有利には0.2～30質量%の量であるように添加される。

【0022】

メラミン／ホルムアルデヒド発泡体の親水化は、例えば、発泡体上で少なくとも1種の界面活性剤を作用させることにより可能である。皮膚に優しい界面活性剤を添加するのが特に有利である。皮膚に優しい親水化剤の例は、油溶性界面活性剤、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセロール脂肪酸エステルおよびポリオキシエチレンである。前記のタイプの界面活性剤の例は、市販のポリグリセリンエステルであるTRIODAN^(R) 20、およびソルビタンセスキオレエートであるEMSORB^(R) 2502である。有利なソルビタン脂肪酸エステルは、ソルビタンラウレート（例えば、SPAN^(R) 20）、ソルビタンモノオレエート（SPAN^(R) 80）およびソルビタントリオレエート（SPAN^(R) 85）とソルビタンモノオレエート（SPAN^(R) 80）との組合わせである。特に有利には、ソルビタンモノオレエートとソルビタントリオレエートを3以上：1、特に有利には4以上：1の質量比で組合わせるのが特に有利である。ソルビタンラウレートと特定のポリグリセリン脂肪酸エステルとの組み合わせも親水化剤として使用される。ポリグリセロール脂肪酸エステルは、エステル形成ポリグリセリンと脂肪酸とから得られる（例えば、US-A-3637774参照のこと）。ポリグリセリンは、線状（特にアクリル）ジグリセリンの高い含分、三価以上のポリグリセリンの低い含分および環式ジグリセリンの低い含分により特徴付けられる。ソルビタンラウレート：ポリグリセリン脂肪酸エステルの質量比は、通常10：1～1：10の間、有利には4：1～1：1の間である。

【0023】

Nuwet^(R) 500タイプの有機変性ポリジメチルシロキサンまたはNuwet^(R) 300タイプの変性シリコーン（OSi社製）が更に有利である。ポリジメチルシロキサンもポリシリコーンも生成物を親水性に変性させることができる。この変性はアミノ基、カルボキシル基またはヒドロキシル基を組込むことにより行うことができる。同様にオリゴエチレングリコール側鎖またはポリエチレングリコール側鎖を結合することができる。

【0024】

親水化剤として、さらにポリアミンと一塩基性カルボン酸との反応により得られるアクリル化されたポリアミンが適切である。適切なポリアミンは、例えば、平均モル質量300～1000000、有利には500～500000を有するポリアルキレンポリアミンである。有利に使用されるポリアルキレンポリアミンは、ポリエチレンイミンである。

【0025】

一塩基性カルボン酸は大抵は1～18個の炭素原子を有する、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、パルミチン酸またはステアリン酸である。ある場合には、長鎖のモノカルボン酸を相互にまたはポリアルキレンポリアミンと一緒に反応させることが有利である。カルボン酸の変わりに、カルボン酸のエステルを使用することができる。ポリアルキレンポリアミンは、カルボン酸またはエステルと反応させる場合には、ポリアルキレンポリアミンのNH₂またはNH基をアミド化する。この方法で、例えばポリアルキレンポリアミン中の窒素原子の5～100%、有利には15～85%をアシル化することができる。

【0026】

その他の適切な親水化剤は、

i) 少なくとも1個のポリイソシアネートおよび

ii) イソシアネート基に対して反応性の少なくとも2個の基および付加的な少なくとも1個の第三アミノ基を有する少なくとも1種の化合物

を組込んだ形で含有するポリマーを含む。この場合に、ポリマー中で、成分ii)の第三

10

20

30

40

50

アミノ基の少なくとも一部がアンモニウム基の形で存在する。荷電したカチオン基は、成分 i i) の化合物および／またはポリマーの第三アミン窒素から、プロトン化によるかまたは四級化により製造することができる。よって、ポリマー中には第三アミノ基の少なくとも一部が、少なくとも 1 種の中和剤（プロトン化剤）および／または四級化とのその反応生成物の形で存在する。

【0027】

ポリイソシアネート i) は、有利には 2～5 個のイソシアネート基を有する化合物、平均数 2～5 個のイソシアネート基を有するイソシアネートプレポリマーおよびこれらの混合物から選択される。遊離イソシアネート基の他に、またはこれの代わりに、イソシアネート基を遊離するかまたはイソシアネート基のように反応する官能基を有する化合物が適切である。これらには、例えば、ブロックトイソシアネート基、ウレトジオン基、イソシアヌレート基および／またはビウレト基を有する化合物が含まれる。イソシアヌレート基を有する化合物は、特に簡単なトリイソシアネートイソシアヌレートであり、すなわち、ジイソシアネートの環式トリマー、または 1 個超のイソシアヌレート環を有するこれらのより高次のホモログとの混合物である。有利な成分 i i) の化合物として、例えば、アミン窒素が 3 個の置換基、有利にはヒドロキシアルキル基および／またはアミノアルキル基を有する第三アミンが有利である。成分 i i) に使用される有利な化合物は、例えば、ビス（アミノプロピル）メチルアミン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、メチルジエタノールアミンおよびこれらの化合物の混合物である。

【0028】

カチオンポリマーとして、アミノ基および／またはアンモニウム基を含有する全てのカチオン合成ポリマーが使用される。このようなカチオンポリマーの例は、ビニルアミン単位を含有するポリマー、ビニルイミダゾール単位を含有するポリマー、第四ビニルイミダゾール単位を含有するポリマー、イミダゾールとエピクロロヒドリンとの縮合物、架橋ポリアミドアミン、エチレンイミングラフト架橋ポリアミドアミン、ポリエチレンイミン、アルコキシ化ポリエチレンイミン、架橋ポリエチレンイミン、アミド化ポリエチレンイミン、アルキル化ポリエチレンイミン、ポリアミン、アミン-エポクロロヒドリン重縮合物、多官能性アミンと多官能性エポキシドとの水溶性重付加生成物、アルコキシ化ポリアミン、ポリアリルアミン、ポリジメチルジアリル塩化アンモニウム、塩基性（メタ）アクリルアミドまたは（メタ）アクリルエステル単位を含有するポリマー、塩基性第四（メタ）アクリルアミドまたは（メタ）アクリル酸エステル単位を含有するポリマー、および／またはリシン縮合物である。

【0029】

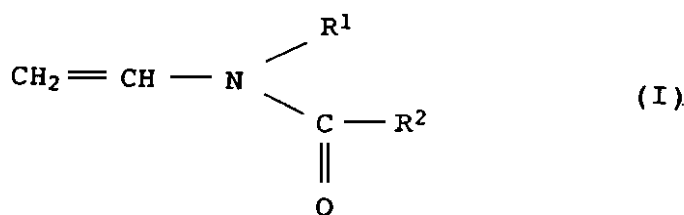
カチオンポリマーとは、正味のカチオン電荷を有する両性ポリマー、すなわち、アニオン性モノマーもカチオンモノマーも組み込み重合された形で含有されているが、しかし、ポリマー中に含有されるカチオン単位のリットル分がアニオン単位のリットル分よりも多くなっているポリマーであると解釈される。

【0030】

ビニルアミン単位を含有するポリマーを製造するために、例えば式

【0031】

【化 1】



【0032】

[式中、 R^1 および R^2 は、同じまたは異なっていてよく、かつ水素および $C_1 \sim C_6$ -アルキルを表す]

の開鎖N-ビニルカルボン酸アミドから出発する。適切なモノマーは、例えば、N-ビニルホルムアミド（式中I、 $R^1 = R^2 = H$ ）、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-ビニル-N-エチルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルプロピオンアミドおよびN-ビニルプロピオンアミドである。ポリマーを製造するために、前記のモノマーを単独にまたは相互に混合物の形で、または他のモノエチレン性不飽和モノマーと一緒に重合することができる。有利には、N-ビニルホルムアミドのホモポリマーまたはコポリマーから出発する。ビニルアミン単位を含有するポリマーは、例えば、US-A-4421602、US-A-5334287、EP-A-0216387およびEP-A-0251182から公知である。これらは、式Iのモノマーを組み込み重合した形で含有するポリマーの加水分解により、酸、塩基または酵素を用いて得られる。

10

【0033】

N-ビニルカルボン酸アミドで共重合されたモノエチレン性不飽和モノマーとしては、これで共重合可能な全ての化合物が該当する。このための例は、1～6個の炭素原子の飽和カルボン酸のビニルエステル、例えば、ビニルホルメート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルブチレートおよびビニルエーテル、例えば、 $C_1 \sim C_6$ -アルキルビニルエーテル、例えば、メチルビニルエーテルまたはエチルビニルエーテルである。さらに適切なコモノマーは、エチレン性不飽和 $C_3 \sim C_6$ -カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸およびビニル酢酸ならびにこれらのアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、および前記のカルボン酸のエステル、アミド、ニトリル、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレートおよびエチルメタクリレートである。

20

【0034】

さらに適切なカルボン酸エステルは、グリコールまたはポリアルキレングリコールから誘導され、その際、それぞれ1個のOH基だけがエステル化され、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレートならびに500～10000のモル質量のポリアルキレングリコールのアクリル酸モノエステルである。さらに適切なコモノマーは、エチレン性不飽和カルボン酸とアミノアルコールとのエステル、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、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アクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、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およびジエチルアミノブチルメタクリレートである。塩基性アクリレートは、遊離塩基の形、鉍酸、例えば、塩酸、硫酸または硝酸との塩の形、有機酸、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸またはスルホン酸との塩の形または四級化された形で使用することができる。適切な四級化剤は、例えば、ジメチルスルフェート、ジエチルスルフェート、塩化メチル、塩化エチルまたは塩化ベンジルである。

30

【0035】

他の適切なコモノマーは、エチレン性不飽和カルボン酸のアミド、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミドならびに1～6個の炭素原子のアルキル基を有するモノエチレン性不飽和カルボン酸のN-アルキルモノアミドおよびジアミド、例えば、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミドおよびtert-ブチルアクリルアミドならびに塩基性（メタ）アクリルアミド、例えば、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ジエチルアミノエチルアクリルアミド、ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドおよびジエチルアミノプロピルメタクリルアミドである。

40

50

【0036】

さらに、モノマーとして、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-ビニルイミダゾールならびに置換N-ビニルイミダゾール、例えば、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-ビニル-4-メチルイミダゾール、N-ビニル-5-メチルイミダゾール、N-ビニル-2-エチルイミダゾールおよびN-ビニルイミダゾリン、例えば、N-ビニル-イミダゾリン、N-ビニル-2-メチルイミダゾリンおよびN-ビニル-2-エチルイミダゾリンが適切である。N-ビニルイミダゾールおよびN-ビニルイミダゾリンは、さらに遊離塩基の形で、鉍酸または有機酸と一緒に中和させるか、または四級化された形で使用することができ、その際、四級化は、有利にはジメチルスルフェート、ジエチルスルフェート、塩化メチルまたは塩化ベンジルを用いて行われる。ジアルキルジアルキル塩化アンモニウム、例えば、ジアルキルジメチル塩化アンモニウムを挙げることができる。

10

【0037】

さらに、モノマーとしては、スルホ基含有のモノマー、例えば、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、これらの酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩またはアクリル酸-3-スルホプロピルエステルを挙げることができ、その際、カチオン単位の両性コポリマーの含量は、アニオン性単位の含量を上回るため、ポリマーは全体でカチオンに負荷する。

【0038】

コポリマーは、例えば、
 一式 I の N-ビニルカルボン酸アミド 99.99 ~ 1 モル%、有利には 99.9 ~ 5 モル% および
 -これとは異なる共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー 0.01 ~ 99 質量%、有利には 0.1 ~ 95 モル%
 を組込み重合された形で含有する。

20

【0039】

ビニルアミン単位を含有するポリマーを製造するために、有利には、N-ビニルホルムアミドのホモポリマーから、または、
 -N-ビニルホルムアミドと、
 -ビニルホルメート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、アクリロニトリル、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニル尿素、アクリル酸、N-ビニルピロリドンまたは C₁ ~ C₆-アクリルビニルエーテルとを共重合することにより得られるコポリマーから出発し、
 かつ引き続きホモポリマーまたはコポリマーを加水分解（この場合、加水分解度は、例えば、0.1 ~ 100 モル%である）して、組込み重合されたN-ビニルホルムアミド単位から、ビニルアミン単位を形成するのが有利である。

30

【0040】

上記のポリマーの加水分解は、公知の方法により、酸、塩基または酵素を作用させることによって行われる。この場合に、上記の式 I の組込み重合されたモノマーから、基

【0041】

【化2】

40



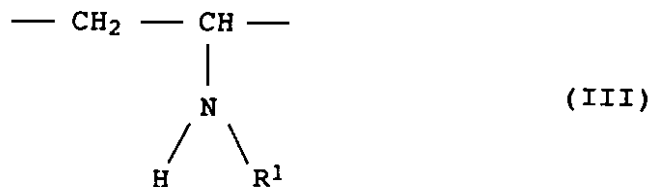
【0042】

（式中、R² は式 I で記載した意味を有する）
 を脱離することにより、式

【0043】

50

【化 3】



【0044】

(式中、 R^1 は式 I で記載した意味を有する)

のビニルアミン単位を含有するポリマーが生じる。酸を加水分解剤として使用する場合に
は、単位 III は、アンモニウム塩として存在する。

【0045】

式 I の N-ビニルカルボン酸アミドのホモポリマーおよびそのコポリマーは、0.1～100モル%、有利には70～100モル%を加水分解することができる。大抵の場合には、ホモポリマーおよびコポリマーの加水分解度は、5～95モル%である。ホモポリマーの加水分解度は、ポリマーのビニルアミン単位含量と同じ意味である。ビニルエステルを組み重合した形で含有するコポリマーの場合には、N-ビニルホルムアミド単位の加水分解の他に、ビニルアルコール単位の形成下に、エステル基の加水分解が起こる。これは、特にコポリマーの加水分解を水酸化ナトリウムの存在で行う場合である。組み重合されたアクリロニトリルは、同様に加水分解の際に化学的に変化する。この場合に、例えば、アミド基またはカルボキシル基が生じる。ビニルアミド単位を含有するホモポリマーおよびコポリマーは、場合により、アミド単位を20モル%まで含有することができ、これは、例えば、ギ酸と2個の隣り合うアミノ基との反応、またはアミノ基と隣り合うアミド基との分子内反応により、例えば、組み重合されたN-ビニルホルムアミドから生じる。ビニルアミン単位を含有するポリマーのモル質量は、例えば、1000～100000、有利には10000～500000である（光拡散により測定）。このモル質量範囲は、例えば、5～300、有利には10～250のK値に相当する（H. Fikentscherにより、5%濃度の塩化ナトリウム水溶液中、25℃、かつポリマー濃度0.5質量%で測定）。

【0046】

ビニルアミン単位を含有するポリマーは、有利には塩不含の形で使用される。ビニルアミン単位を含有するポリマーの塩不含溶液は、例えば、1000～500000ダルトン、有利には10000～300000ダルトンのカットオフで適切な膜による限外濾過を用いて、上記の塩含有ポリマー溶液から製造可能である。以下に記載するアミノ基および／またはアンモニウム基を含有する他のポリマーの水溶液も、同様に限外濾過を用いて塩不含の形で得ることができる。

【0047】

ポリエチレンイミンは、例えば、酸脱離化合物、酸またはルイス酸の存在で、水溶液中でエチレンイミンを重合することにより製造される。ポリエチレンイミンは、例えば、200000まで、有利には200～500000のモル質量を有する。特に500～100000のモル質量を有するポリエチレンイミンを使用するのが有利である。さらに、ポリエチレンイミンと架橋剤、例えば、2～100個のエチレンオキシド単位および／またはプロピレンオキシド単位を有するポリアルキレングリコールのエピクロロヒドリンまたはビスクロロヒドリンエーテルとの反応により得られる水溶性の架橋ポリエチレンイミンが適切である。例えば、ポリエチレンイミンを $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ -モノカルボン酸でアミド化することにより得られるアミドポリエチレンイミンも適切である。さらに適切なカチオンポリマーは、アルキル化されたポリエチレンイミンおよびアルコキシル化されたポリエチレンイミンである。アルコキシル化の場合には、例えば、ポリエチレンイミン中のNH-単位あたり1～5個のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシド単位を使用する。

【0048】

適切なアミノ基および／またはアンモニウム基を含有するポリマーは、例えば、ジカルボン酸とポリアミンとの縮合により得られる他のポリアミドアミンである。適切なポリアミドアミンは、例えば、4～10個の炭素原子を有するジカルボン酸と、分子中に3～10個の塩基性窒素原子を含有するポリアルキレンポリアミンとを反応させることにより得られる。適切なジカルボン酸は、例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、コルク酸、セバシン酸またはテレフタル酸である。ポリアミドアミンを製造する際に、ジカルボン酸の混合物、同様に複数のポリアルキレンポリアミンから成る混合物を使用することもできる。適切なポリアルキレンポリアミンは、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレンテトラミン、ジヘキサメチレントリアミン、アミノプロピルエチレンジアミンおよびビスーアミノプロピルエチレンジアミンである。ジカルボン酸およびポリアルキレンポリアミンは、ポリアミドアミンを製造するために高い温度、例えば、120～220、有利には130～180℃の範囲内の温度まで加熱される。縮合の際に得られる水は、系から除去される。縮合の際に、場合により、4～8個の炭素原子を有するカルボン酸のラクトンまたはラクタムを使用することができる。ジカルボン酸1モル当たり、例えば、ポリアルキレンポリアミン0.8～1.4モルを使用する。

10

【0049】

その他のアミノ基を含有するポリマーは、エチレンイミンとグラフトしたポリアミドアミンである。これは、上記のポリアミドアミンから、酸またはルイス酸、例えば、硫酸または三フッ化ホウ素エーテラートの存在で、例えば80～100℃の温度でエチレンイミンと反応させることにより得られる。このタイプの化合物は、例えば、DE-B-2434816に記載されている。

20

【0050】

場合により付加的に架橋前にエチレンイミンとグラフトした場合により架橋されたポリアミドアミンは、カチオンポリマーとして使用される。エチレンイミンとグラフトされた架橋ポリアミドアミンは、水溶性であり、かつ例えば、3000～1000000ダルトンの平均モル質量を有する。通常の架橋剤は、例えば、アルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールのエピクロロヒドリンまたはビスクロロヒドリンエーテルである。

【0051】

アミノ基および／またはアンモニウム基含有のカチオンポリマーの他の例は、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドである。これらのタイプのポリマーも同様に公知である。

30

【0052】

さらに適切なカチオンポリマーは、例えば、アクリルアミドおよび／またはメタクリルアミド1～99モル%、有利には30～70モル%と、カチオンモノマー、例えば、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド、－エステルおよび／または－メタクリルアミドおよび／または－メタクリルエステル99～1モル%、有利には70～30モル%とから成るコポリマーである。塩基性アクリルアミドおよびメタクリルアミドは、同様に酸で中和された形または四級化された形で存在するのが有利である。例としては、N－トリメチルアンモニウムエチルアクリルアミドクロリド、N－トリメチルアンモニウムエチルメタクリルアミドクロリド、N－トリメチルアンモニウムメチルメタクリルエステルクロリド、N－トリメチルアンモニウムエチルアクリルエステルクロリド、トリメチルアンモニウムエチルアクリルアミドメトスルフェート、トリメチルアンモニウムエチルメタクリルアミドメトスルフェート、N－エチルジメチルアンモニウムエチルアクリルアミドエトスルフェート、N－エチルジメチルアンモニウムエチルメタクリルアミドエトスルフェート、トリメチルアンモニウムプロピルアクリルアミドクロリド、トリメチルアンモニウムプロピルメタクリルアミドメトスルフェート、トリメチルアンモニウムプロピルメタクリルアミドメトスルフェートおよびN－エチルジメチルアンモニウムプロピルアクリルアミドエトスルフェートが挙げられる。ト

40

50

リメチルアンモニウムプロピルメタクリルアミドクロリドが有利である。

【0053】

(メタ) アクリルアミドポリマーを製造するためにさらに適切なカチオンモノマーは、ジアリルジメチルアンモニウムハロゲン化物ならびに塩基性(メタ) アクリレートである。例えば、アクリルアミドおよび/またはメタクリルアミド1~99モル%、有利には30~70モル%とジアルキルアミノアルキルアクリレートおよび/またはメタアクリレート99~1モル%、有利には70~30モル%とから成るコポリマー、例えば、アクリルアミドとN, N'-ジメチルアミノエチルアクリレートとから成るコポリマー、またはアクリルアミドとジメチルアミノプロピルアクリレートとから成るコポリマーが適切である。塩基性アクリレートまたはメタクリレートは、酸で中和された形または四級化された形で存在するのが有利である。四級化は、例えば、塩化メチレンを用いてまたはジメチルスルフェートを用いて行うことができる。

10

【0054】

アミノ基および/またはアンモニウム基を有するカチオンポリマーとしては、ポリアリルアミンが使用される。これらのタイプのポリマーは、アリルアミンの単独重合、有利には酸で中和された形または四級化された形で、またはアリルアミンと、N-ビニルカルボン酸アミド用のコモノマーとして記載した他のモノエチレン性不飽和モノマーとの共重合により得られる。

【0055】

カチオンポリマーは、例えば、8~300、有利には15~180のK値を有する(H. Fikentscherにより、5%濃度の食塩水溶液中、25℃およびポリマー濃度0.5質量%で測定)。4.5のpH値の場合に、このポリマーは、例えば、多価電解質1g当たり少なくとも1mVal/g、有利には多価電解質1g当たり少なくとも4mVal/gの電荷密度を有する。

20

【0056】

有利に用いられるカチオンポリマーは、ポリジメチルジアリルアンモニウムクロリド、ポリエチレンイミン、ビニルアミン単位を含有するポリマー、塩基性モノマーを共重合して含有するアクリルアミドまたはメタクリルアミドのコポリマー、リシン単位を含有するポリマーまたはそれらの混合物である。有利に用いられるカチオンポリマーの例は、次のものである：

30

Mw 250~250000、有利には500~100000を有するポリリシンならびにモル質量Mw 250~250000のリシン縮合物、その際、縮合可能な成分として、例えば、アミン、ポリアミン、ケテンダイマー、ラクタム、アルコール、アルコキシ化アミン、アルコキシ化アルコールおよび/またはタンパク質に由来しないアミノ酸を使用する、

3000~500000のモル質量を有するビニルアミンホモポリマー、1~99%加水分解されたポリビニルホルムアミド、ビニルホルムアミドおよび酢酸ビニル、ビニルアルコール、ビニルピロリドンまたはアクリルアミドから成るコポリマー、

5000~500000のモル質量を有するビニルイミダゾールホモポリマー、ビニルピロリドン、ビニルホルムアミド、アクリルアミドまたは酢酸ビニルとのビニルイミダゾールコポリマーならびに四級化誘導体、

40

500~3000000のモル質量を有するポリエチレンイミン、架橋されたポリエチレンアミンまたはアミド化されたポリエチレンイミン、

アミン成分としてイミダゾール、ピペラジン、C₁~C₈-アルキルアミン、C₁~C₈-ジアルキルアミンおよび/またはジメチルアミノプロピルアミンを含有し、500~250000のモル質量を有するアミン-エピクロロヒドリン重縮合物、および

塩基性(メタ) アクリルアミド単位または(メタ) アクリルアミドエステル単位を含有するポリマー、塩基性第四(メタ) アクリルアミド単位または(メタ) アクリルアミドエステル単位を含有する10000~2000000のモル質量を有するポリマー。

【0057】

50

親水化剤としてメラミン／ホルムアルデヒド樹脂の発泡体を有するアミノ基含有ポリマーを場合によりこれに架橋することができる。アミノ基含有ポリマーで処理した発泡体の架橋は、例えば、少なくとも1個の二官能性架橋剤、例えば、エピクロロヒドリン、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、ポリエポキシド、多官能性エステル、多官能性酸または多官能性アクリレートとの反応により達成される。

【0058】

メラミン／ホルムアルデヒド樹脂を基礎とする本発明による発泡体は、体液、特に血液を吸収、分配および固定するための衛生用品において使用される。その親水性の特徴は、自発的な水性体液の吸収を可能にする。連続気泡構造により、発泡体内へのより迅速な輸送が保証される。本発明により使用すべき発泡体を含有する衛生用品とは、主に乳児用おむつ、失禁用製品、婦人用衛生用品、創傷接触材料または創傷用包帯である。

10

【0059】

衛生分野において本発明により使用すべきメラミン／ホルムアルデヒド樹脂を基礎とする発泡体は、開気孔でありかつ親水性である。本発明によるメラミン／ホルムアルデヒド発泡体の液滴吸収速度は、5秒未満、有利には2秒未満、特に有利には1秒未満である。

【0060】

弾性連続気泡発泡体は、有利にはシート状構造物として0.1～10mm、有利には1～5mmの厚さを有する泡状フリースの形で、乳児用おむつ、失禁用製品、婦人用衛生用品、創傷接触材料または創傷用包帯のような衛生用品中に組込まれる。発泡体の密度は、例えば5～200g/l、有利には10～50g/lである。この発泡体は、有利には翼状構造を有し、BET法により測定して0.5m²/g超、例えば、1～7m²/gの比表面積、20g/g超、例えば、80～120g/gの自由膨張能、および湿潤状態で>60N/m²、例えば、100～600N/m²の引張強さを有する。

20

【0061】

衛生用品中には、一般的に液体不浸透性バックシート、液体浸透性トップシートおよび吸収性中間層（吸収剤コア）の組合せが存在する。このタイプの衛生用品は公知であり、例えば、DE-G-92 18991およびEP-A-0689818に記載されている。吸収組成物は、トップシートとバックシートの間に固定されている。弾性カフスと自己粘着性キャップを場合により衛生用品中に組込んでよい。有利な衛生用品組成物は、例えば、US-A-3,860,003から公知である。

30

【0062】

親水性の弾性連続気泡発泡体を衛生用品中で使用する場合には、例えば、中間層の構成には2つの可能性がある：

1. メラミン／ホルムアルデヒド発泡体層を他の層を用いずに、吸収性の中間層として使用する。次にこれは同時に捕捉または捕捉／分配層として、かつ貯蔵層として作用する。

【0063】

2. 吸収性中間層は、

(a) 捕捉または捕捉／分配層として作用するメラミン／ホルムアルデヒド発泡体層、および

(b) 高膨潤性ヒドロゲル10～100質量%を含有する貯蔵層から成る。

40

【0064】

貯蔵層は、ヒドロゲルから成る層であるか、または高膨潤性ヒドロゲルを含有するか若しくはこれに固定された組成物である。高膨潤性ヒドロゲルを吸収でき、かつ更に吸収性中間層中に組込むことができるいずれの組成物も適切である。このタイプの多くの組成物は既に公知であり、かつ文献中に詳説されている。高膨潤性ヒドロゲルを組込むための組成物は、セルロース繊維混合物（airlaid web、wet laid web）または合成ポリマー繊維（meltblown web、spunbonded web）またはセルロース繊維と合成繊維との繊維ブレンドから成る、例えば繊維状マトリックスであることができる。さらに、開気孔気泡体またはこのようなものは、高膨潤性ヒドロゲルを組込むために使用することができる。

50

【0065】

また、このタイプの組成物は、2個の個々の層を融合することにより生じ、その際、高膨潤性ヒドロゲルを含有する1個以上、有利には多数の室が形成される。この場合に、2個の層のうち少なくとも1個は、水浸透性であるべきである。2番目の層は、水浸透性であるか、または水不浸透性である。層材料としては、組織または他の織物、独立気泡または開気孔気泡体、有孔フィルム、エラストマー、または繊維材料から成る織物を使用できる。貯蔵層が層の組成物から成る場合には、この層材料は、孔の直径が高膨潤性ヒドロゲル粒子を保持する程十分に小さい孔構造を有するべきである。上記貯蔵層の組成物の例には、少なくとも2層から成るラミネートが含まれ、この間に高膨潤性ヒドロゲルが組込まれかつ固定されていてもよい。

10

【0066】

さらに、貯蔵層は例えばポリマーフィルムのような担体材料から成ることができ、この上に高膨潤性ヒドロゲル粒子を固定させることができる。固定は、1面だけではなく両面で行うことができる。この担体材料は、水浸透性であるかまたは水不浸透性であることができる。

【0067】

上記の貯蔵層の組成物中には、高膨潤性ヒドロゲルを例えば、10～100質量%、有利には40～100質量%、特に有利には70～100質量%の重量含分で存在させることができる。上記の貯蔵層の組成物が繊維マトリックスから成る場合には、吸収性組成物は繊維材料および高膨潤性ヒドロゲルから成る混合物から構成される。

20

【0068】

貯蔵層は、繊維ネットワークまたはマトリックスとして使用される多様な繊維材料を含有することができる。本発明は、天然起源の繊維（変性または非変性）と合成繊維の両方を含む。

【0069】

セルロース繊維の例は、吸収性製品において一般的に使用されるセルロース繊維、例えば、毛羽パルプおよびコットンタイプのパルプを含む。材料（硬材または軟材）、製法、例えばケミカルパルプ、セミケミカルパルプ、ケモサーモメカニカルパルプ（CTMP）および漂白法は、特に限定されるものではない。例えば、天然セルロース繊維、例えば、綿、亜麻、絹、ウール、ジュート、エチルセルロースおよび酢酸セルロースが使用される。

30

【0070】

適切な合成繊維は、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル化合物、例えば、ORLOM^(R)、ポリ酢酸ビニル、ポリエチルビニルアセテート、可溶性または不溶性ポリビニルアルコールから製造される。合成繊維の例には、熱可塑性ポリオレフィン繊維、例えば、ポリエチレン繊維（PULPEX^(R)）、ポリプロピレン繊維およびポリエチレンーポリプロピレン複合繊維、ポリエステル繊維、例えば、ポリエチレンテレフタレート繊維（DACRON^(R)またはKODEL^(R)）、コポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチルビニルアセテート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル酸、ポリアミド、コポリアミド、ポリスチレンおよび前記のポリマーのコポリマーならびにポリエチレンテレフタレートーポリエチレンーイソフタレートコポリマー、ポリエチル酢酸ビニル／ポリプロピレン、ポリエチレン／ポリエステル、ポリプロピレン／ポリエステル、コポリエステル／ポリエステル、ポリアミド繊維（ナイロン）、ポリウレタン繊維、ポリスチレン繊維およびポリアクリロニトリル繊維から成る複合繊維が含まれる。ポリオレフィン繊維、ポリエステル繊維およびこれらの複合繊維が有利である。さらに、液体吸収の後のその優れた寸法安定性ゆえにコアーシェルタイプおよびサイドバイーサイドタイプのポリオレフィンから成る熱接着性の複合繊維が有利である。

40

【0071】

記載された合成繊維は、熱可塑性繊維と組み合わせて使用するのが有利である。熱処理の際に、これは部分的に、存在する繊維材料のマトリックス中に移動し、冷却により結合部

50

位を形成し、かつ強化要素を取り戻す。熱可塑性繊維の添加は、熱処理の後に孔の寸法の増大が生じていることを付加的に意味する。この方法により、吸収層の形成の間に熱可塑性繊維を連続的に添加することにより、トップシートの方角での熱可塑性繊維のフラクションの連続的な増大が可能になり、その結果、同様に孔サイズにおいて連続的な増大を生じる。熱可塑性繊維は、融点190℃未満、有利には75℃～175℃を有する多数の熱可塑性ポリマーから形成することができる。これらの温度は、セルロース繊維を損傷することがないと見込まれる。

【0072】

上記の合成繊維は、例えば、長さ1～200mm、および直径0.1～100デニールを有することができる（g/9000m）。有利な熱可塑性繊維は、長さ3～50mm、特に有利には6～12mmを有する。熱可塑性繊維の有利な直径は、1.4～10デシテックスの間であり、かつ1.7～3.3デシテックスの間が特に有利である（g/10000m）。繊維は種々の形を有することができる；例えば、織物タイプ、狭いシリンダータイプ、切断／粉碎した糸タイプ、ステーブルファイバータイプまたは連続フィラメント繊維タイプが含まれる。

10

【0073】

本発明の吸収性組成物中の繊維は、親水性および／または疎水性であることができる。2つの繊維の形から成る組合せも可能である。"Contact angle, wettability and adhesion" American Chemical Society (1964)におけるRobert F. Gouldの定義によれば、液体と繊維（または繊維表面）の間の接触角度が90°未満である場合、または液体が同じ表面上で自発的に広がろうとする場合には、親水性の繊維である。2つの方法は、一般的に共存する。反対に、90°超の接触角度が形成され、広がりが観察されない場合には、疎水性の繊維である。

20

【0074】

親水性繊維材料を使用するのが有利である。特に有利には、ボディー側で弱く親水性であり、かつ高膨潤性ヒドロゲルの囲む領域で最も強く親水性である繊維材料の使用が挙げられる。製造プロセスにおいて、異なる親水性を有する層を使用することにより、衝突する液体をヒドロゲルの方向に誘導するグラジエントが形成され、ここで最後には吸収が行われる。

【0075】

本発明の吸収性中間層中で使用するために適切な親水性繊維は、例えば、セルロース繊維、変性セルロース繊維、レーヨン、ポリエステル繊維、例えば、ポリエチレンテレフタレート（DACRON^{（R）}）、および親水性ナイロン（HYDROFIL^{（R）}）である。適切な親水性繊維は、疎水性繊維の親水化により、例えば、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリウレタンなど）から得られる熱可塑性繊維を界面活性剤またはシリカで処理することにより得ることができる。しかし、コストおよび利用性の理由から、セルロース繊維が有利である。

30

【0076】

高膨潤性ヒドロゲル粒子は、記載された繊維材料中に埋め込まれる。この事は、種々の方法により、例えばヒドロゲル材料と繊維を一緒に使用して、吸収層をマトリックスの形にするか、または高膨潤性ヒドロゲルを繊維混合物から成る層に埋め込むことにより行うことができ、これらは最後には粘着剤または層の積層法により最後には固定される。

40

【0077】

液体捕捉繊維マトリックスおよび液体分散繊維マトリックスは、合成繊維またはセルロース繊維または合成繊維とセルロース性繊維との混合物を含有することができ、その際に混合比は、合成繊維（100～0）：セルロース性繊維（0～100）で変化できる。使用されたセルロース性繊維は、衛生用品の寸法安定性を高めるために化学的に強化させてもよい。

【0078】

セルロース繊維の化学的強化は、種々の方法で達成することができる。繊維強化は、1つ

50

には適切な被覆剤／コーティングを繊維材料に添加することにより達成できる。このような添加剤には、例えば、ポリアミドーエピクロロヒドリン被覆剤（Kymene^(R) 557H）、ポリアクリルアミド被覆剤（米国特許3,556,932に記載されているかまたは市販品Parez^(R) 631 NCとして）、メラミンーホルムアルデヒド被覆剤およびポリエチレンイミン被覆剤が含まれる。

【0079】

セルロース性繊維の化学的強化は、化学反応により行うことができる。例えば、適切な架橋剤物質の添加は、繊維中で行われる架橋を生じる。適切な架橋剤物質は、モノマーを架橋するために使用される一般的な物質である。適切な架橋剤物質には、次のものに限定されるわけではないが酸官能性を有するC₂～C₈ージアルデヒド、C₂～C₈ーモノアルデヒド、特にC₂～C₉ーポリカルボン酸が含まれる。この系からの特異的な物質は、例えば、グルタルアルデヒド、グリオキサール、グリオキシル酸、ホルムアルデヒドおよびクエン酸である。これらの物質は、個々のセルロース鎖内の少なくとも2個のヒドロキシル基と、または個々のセルロース繊維内の2個の隣り合うセルロース鎖の間で反応する。架橋により繊維の強化が行われ、この処理の結果、大きな寸法安定性が付与される。親水性特性の他に、これらの繊維は、強化と弾性の均一な組合せを有する。この物理的特性は、液体と圧縮力が同時に接触する場合でさえも毛管構造を保持させることができ、かつ早期の崩壊を防ぐことができる。

【0080】

化学的に架橋されたセルロース繊維は、例えば、W0-A-91/11162から公知である。化学架橋は、繊維材料の強化を引き起こし、これは最終的に全体の衛生用品の改善された寸法安定性に反映される。個々の層は、当業者に公知の方法で、例えば、熱処理による溶融、ホットメルト接着剤、ラテックスバインダーなどの添加により結合される。

【0081】

一般的に、本発明は極めて低いホルムアルデヒド放出を有する弾性のメラミンーホルムアルデヒド樹脂連続気泡発泡体から成る親水化されたフリースを、吸収中間層としてまたはこの中で利用する。吸収中間層の寸法（厚さ）は、吸収剤コアとしての機能を用いて使用される場合には、一般的には0.5～10mm、有利には1～5mmの間である。貯蔵層と組み合わせて捕捉層および分配層として使用する場合には、この厚さは0.1～10mm、有利には0.5～3mmの間である。

【0082】

トップシートは、種々の方法で、例えば、織物、不織布、紡績またはコーマ繊維混合物として製造することができる。熱により結合してトップシートになるコーマ繊維混合物が有利である。トップコートの面積重量は、18～25g/m²の範囲内である。乾燥状態で少なくとも400g/cm、湿潤状態で55g/cmの引張強さを有する。

【0083】

バックシートとしては、通常の液体不透過性材料、例えば、着用者の衣服を可能性としてあり得る漏れから守るポリオレフィン（例えばポリエチレンバックシート）が使用される。

【0084】

衛生用品が形成される個々の層は、公知の方法、例えば、熱処理により層を溶融するか、またはホットメルト接着剤、ラテックス結合剤などを添加することにより相互に結合させる。吸収性中間層は、トップシートとバックシートの間に位置する。

【0085】

・測定法
液滴吸収速度

5mm厚さの発泡体層上にピペットを用いて、0.9%塩化ナトリウム溶液を1滴だけ加え、かつ1滴が発泡体の中に消えるまでにかかる時間を記録した。5秒未満の吸収時間の場合には、発泡体は親水性であると評価した。

【0086】

・密度

適切な重量法を発泡体の密度を測定するために使用することができる。測定されたものは、发泡体構造の単位体積あたりの固体发泡体の量である。发泡体の密度を測定する法は、ASTM Method No. D 3574-86、Test Aに記載されている。この方法は、ウレタン发泡体の密度測定を本来は発展させたものであるが、しかし、このために使用することもできる。記載された方法のように、前処理した試料において $22 \pm 2^\circ\text{C}$ で、その乾燥重量および体積を測定した。より大きな試験体サイズの体積測定は、大気圧下で行う。

【0087】

・自由膨潤能 (F S C)

この方法では、弾性メラミン／ホルムアルデヒド連続気泡发泡体の自由膨潤性が測定される。F S Cを測定するために、发泡体パターンから適切なサイズの試料（例えば、約 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の面積を有する試料）を切り取り、かつ秤量した。試料を $0.9\% \text{ NaCl}$ 過剰溶液（发泡体 1 g 当たり塩化ナトリウム溶液少なくとも 0.83 リットル）中に 30 分間置いた。引き続き发泡体試料を1つのコーナーに掛けることにより 10 分間滴下させて、その際、試料の圧縮を絶対に回避した。吸収された液体量の測定は、发泡体－試験体の秤量により行われた。

【0088】

・捕捉時間

弾性メラミン／ホルムアルデヒド連続気泡发泡体を $1.5 \sim 2\text{ mm}$ または 4 mm の厚さに切断した。市販のおむつを慎重に切り開き、捕捉媒体として使用されたハイロフト (high loft) を取り除き、かつその代わりに弾性メラミン／ホルムアルデヒド連続気泡发泡体一層を挿入した。このおむつを再び封じた。合成尿素溶液の添加は、リングを真ん中に有するプラスチックプレートを通して行った（リングの内径 6.0 cm 、高さ 4.0 cm ）。プレートを付加的におもりで負荷しておむつの全負荷が 13.6 g/cm^2 になるようにした。おむつの中心が同時に添加リングの中心であるように、このプラスチックプレートをおむつの上に置いた。 0.9 質量%塩化ナトリウム溶液 60 ml を3回添加した。塩化ナトリウム溶液をメスシリンダー中で測量し、かつプレート中のリングを通して、おむつの上に連続的に添加した。同時に、おむつ中に溶液が完全に浸透するのに必要な時間を記録した。測定された時間は、捕捉時間1と記録した。この後に、おむつをプレートで 20 分間負荷し、その際、負荷を更に 13.6 g/cm^2 で保持した。この後に、液体の 2 回目の添加を行った。測定時間を捕捉時間2と記録した。捕捉時間3の測定にも同じ方法を用いた。

【0089】

・比表面積

比表面積の測定は、DIN 66132によるBET法により行った。

【0090】

ホルムアルデヒド放出

測定は、Edana法 210.1-99 (EU規格EN ISO 14184-1による試験) により行った。

【0091】

試験すべき发泡体試料 1 g を小さな断片に切断し、エルレンマイヤーフラスコ中に水 100 ml で充填し、かつ緊密に密閉した。エルレンマイヤーフラスコを 40°C に熱処理された水浴中に置き、かつこの中に周期的に振盪させて 60 分間おいた。引き続き、得られた溶液を濾別するか、または发泡体を取り出した。得られた溶液中のホルムアルデヒド含量をアセチルアセトン法により測定した。特記されない限り、実施例中の%表示は質量%である。

【0092】

実施例

比較例1

噴霧乾燥したメラミン／ホルムアルデヒド予備縮合物（モル比 $1:3$ ） 75 部を、水 25 部中に溶解させた。この樹脂溶液を、それぞれ樹脂に対してギ酸 3% 、 $\text{Na-C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{S}$

10

20

30

40

50

18-アルカンスルホネート2%およびペンタン19%と混合した。この混合物を強力に攪拌し、引き続きポリプロピレンから成る発泡体金型中で、2.54GHzのマイクロ波エネルギーを照射するにより発泡させた。この発泡体を100℃で乾燥させ、引き続き220℃で30分間熱処理した。このように製造されたメラミン／ホルムアルデヒド発泡体は親水性であり、かつ10g/lの密度を有していた。水中で、40℃で1時間貯蔵した後のホルムアルデヒドの放出は、発泡体1kg当たりホルムアルデヒド150mgであった。ティーバッグ試験により測定した自由膨潤能(FSC)は、130g/gであった。発泡体は、BET比表面5.3m²/gを有していた。

【0093】

比較例2

10

噴霧乾燥したメラミン／ホルムアルデヒド初期縮合物(モル比1:1.6)70部を水30部中に溶解させた。この樹脂溶液を、アルカノールアミドおよびエトキシ化脂肪族アルコールならびに3%ギ酸および10%ペンタンから成る乳化剤混合物3%と混合した。この混合物を発泡させ、かつ発泡体を乾燥させかつ熱処理した。この方法で製造された発泡体は疎水性であり、かつその密度は同様に10g/lであった。ホルムアルデヒドの放出は、発泡体1kg当たりホルムアルデヒド20g未満であった。

【0094】

本発明の例1~15

比較例2から製造された発泡体の5mm厚さの発泡体層を、表1に記載された被覆剤の1%濃度水溶液中に浸透させ、かつ縮絨により完全に湿潤させた。発泡体試料をそれぞれ30分後に溶液から取り出し、絞り、空気中で約18時間予備乾燥した。引き続きこの試料を110℃で真空中で1時間乾燥させた。この後に、処理した全ての発泡体試料は親水性であった(表1参照)。

20

【0095】

界面活性剤1の製造

数平均分子量約5000を有する53%濃度のポリエチレンイミン水溶液121gを120℃および25mbarで脱水した。80℃で窒素下で攪拌したポリエチレンイミンをC₁₂~C₁₄-脂肪酸(酸価271g KOH/g)(Edenor^(R) C1270、ヘンケル社)15.5gと混合した。加熱後、160℃で6時間攪拌した。形成された反応水を留去した。140℃まで冷却した後、ギ酸51.8gを滴加し、かつ140℃で4.5時間後攪拌した。アミド化の終了後に、90℃まで冷却し、かつ攪拌下に完全な脱塩水230mlを添加した。5.0%がC₁₂~C₁₄-脂肪酸で、かつ完全にギ酸でアミド化されたポリエチレンイミンの31.5%濃度の水溶液332gが得られた。

30

【0096】

界面活性剤2の製造

攪拌機、滴加漏斗、温度計および還流冷却器を備えた4つ首フラスコ中で、ビス(アミノプロピル)ピペラジン20.0g(0.1mol)をアセトン200g中に溶解した。これに、温度が30℃を上回らないようにイソホロンジイソシアネート22.2g(0.1mol)を添加した。反応混合物をさらに1時間還流下に攪拌し、引き続きHCl(1N)110gおよび水100gを添加した。引き続きアセトンを減圧下に留去した。固体含量16.7質量%およびpH値7.2を有するポリウレア溶液が得られた。

40

【0097】

表1中に挙げられたポリマーのK値の測定条件:

【0098】

【表1】

ポリマー	溶 剤	溶液のポリマー濃度 (質量%)	溶液のpH
ポリビニルアミン	3% NaCl水溶液	0.5	11.0
ポリアクリル酸	水	1.0	7.0 (NaOHで中和)
ポリリシン	水	1.0	10.3
アクリルアミドとビニル イミダゾールとのコポリ マー	3% NaCl水溶液	0.1	8.0
アクリルアミドとN-トリ メチル-アンモニウム メチルアクリレートクロ リドとのコポリマー	3% NaCl水溶液	0.1	4.8

10

20

【0099】

本発明の例16

本発明の例10により親水化されたメラミン／ホルムアルデヒド樹脂発泡体を2mmの厚さに切断した。市販のおむつを慎重に切り開き、ハイロフトを取り除き、かつその代わりに厚さ2mmの発泡体層をおむつに挿入した。このおむつを再び封じた。この後に3回連続して添加した合成尿それぞれ60mlを吸収するのに必要な時間を測定した。測定値は表2中に纏められている。

【0100】

本発明の例17

本発明の例16に相応して、但し本発明の例6により親水化された発泡体をおむつ中に組込み、かつ捕捉時間を測定した。結果は表2中に挙げられている。

30

【0101】

比較例3

市販のおむつを慎重に切り開き、ハイロフトを取り除き、引き続き再び挿入し、このおむつを再び封じた。この方法は最適な比較可能性を保証すべきである。結果は表2中に挙げられている。

【0102】

比較例4

比較例2により製造されたメラミン／ホルムアルデヒド縮合物から成る低含分ホルムアルデヒド発泡体を本発明の例16で記載したように、おむつ中に組込んだ。引き続き、捕捉時間を測定した。結果は表2中に挙げられている。

40

【0103】

比較例5

比較例1により製造されたメラミン／ホルムアルデヒド縮合物の発泡体を本発明の例16で記載されたようび、おむつ中に組込んだ。引き続き、捕捉時間を測定した。結果は表2中に挙げられている。

【0104】

【表2】

表 1

例	被 覆 剤	親水性	疎水性
比較例 1	-	X	
比較例 2	-		X
本発明 1	ジグリセロールモノオレエート	X	
本発明 2	ソルビタンモノオレエート	X	
本発明 3	不飽和 C13C15オキソアルコールと 4 エチレンオキシド単位および 4 プロピ レンオキシド単位との反応生成物	X	
本発明 4	25%ステアリルアルコールおよびステ アリルアルコールと 6 エチレンオキシド 単位との 75%反応生成物の混合物	X	
本発明 5	ポリアクリル酸、K 値 110	X	
本発明 6	ポリビニルアミン、K 値 90	X	
本発明 7	N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン	X	
本発明 8	アミノ変性シリコンポリエーテルコポリマー、 OSi 社製の Nuwet(R) 300	X	
本発明 9	ポリアルキレンオキシド変性ポリジメチル シロキサン、 OSi 社製の Nuwet(R) 500	X	
本発明 10	オルガノ変性ポリメチルシロキサン OSi 社製の Nuwet(R) 100	X	
本発明 11	質量比 40/1 のポリビニルアミン (K 値 90) とエチレングリコールジグリシジル エーテルとの反応混合物	X	
本発明 12	モル比 1/1、K 値 30 を有するアクリル アミドとビニルイミダゾールとのコポリマー	X	
本発明 13	モル比 1/1、K 値 30 を有するアクリルアミ ドと N-トリメチルアンモニウムメチルアクリ レートクロリドとのコポリマー	X	
14	界面活性剤 1	X	
15	界面活性剤 2	X	

【0105】

表 2 から、親水化された低含分ホルムアルデヒド発泡体の捕捉時間が市販のおむつの捕捉時間よりも著しく良好であり、かつ比較例 1 により製造された高含分ホルムアルデヒド発泡体の捕捉時間と同じレベルであることが分かる。

【0106】

【表 3】

10

20

30

40

表 2

おむつ	1 回目の 60 ml 吸収時間 [秒]	2 回目の 60 ml 吸収時間 [秒]	3 回目の 60 ml 吸収時間 [秒]
比較例 3	7	19	29
比較例 4	80	125	148
比較例 5	3	6	8
本発明の例 16	3	4	6
本発明の例 17	4	6	8

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
A 6 1 F	13/15	(2006.01)
C 0 8 G	12/32	(2006.01)
C 0 8 L	61/28	(2006.01)

A 6 1 F	13/18	3 0 5
C 0 8 G	12/32	
C 0 8 L	61/28	

(72)発明者 ハンスーヨアヒム ヘーンレ
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ベーレッカーシュトラッセ 2 7

(72)発明者 ホルスト バウムガルトル
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン シュテルンシュトラッセ 2 1 7

(72)発明者 マルティン ベック
ドイツ連邦共和国 マックスドルフ ヴァルトシュトラッセ 3 1

(72)発明者 ノルベルト ヘルフェルト
ドイツ連邦共和国 アルテンシュタット オーバーガッセ 5 9アー

(72)発明者 ベルンハルト モーア
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク オーベレ ゼーガッセ 1 2

(72)発明者 ユルゲン フフ
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ハーゲルロッホシュトラッセ 4 8

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開昭56-152848 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C08J 9/36
A61F 13/00
A61F 13/02
A61F 13/15