

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5164229号
(P5164229)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.

F 1

C08J 3/24	(2006.01)	C08J 3/24	Z
C08J 7/00	(2006.01)	C08J 7/00	C E Y A
C08F 220/06	(2006.01)	C08F 220/06	
A61F 13/53	(2006.01)	A61F 13/18	307A
A61L 15/60	(2006.01)	A61F 13/18	307B

請求項の数 22 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-516971 (P2010-516971)
(86) (22) 出願日	平成19年12月28日 (2007.12.28)
(65) 公表番号	特表2010-533766 (P2010-533766A)
(43) 公表日	平成22年10月28日 (2010.10.28)
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/089047
(87) 國際公開番号	W02009/011717
(87) 國際公開日	平成21年1月22日 (2009.1.22)
審査請求日	平成22年11月26日 (2010.11.26)
(31) 優先権主張番号	11/778,372
(32) 優先日	平成19年7月16日 (2007.7.16)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	508160093 エボニック ストックハウゼン、リミティド ライアビリティ カンパニー アメリカ合衆国、ノースカロライナ 27406、グリーンズバラ、ドイル ストリート 2401
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】色安定性を有する超吸収性ポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 超吸収性ポリマーを基準として 55 重量 % ~ 99 . 9 重量 % の、重合性不飽和酸基含有モノマー；及び

b) 重合性不飽和酸基含有モノマーを基準として 0 . 001 重量 % ~ 5 重量 % の内部架橋剤；

c) 重合性不飽和酸基含有モノマーを基準として 50 ppm ~ 1000 ppm の熱開始剤；

を含む超吸収性ポリマーを含む超吸収性ポリマー組成物であって、

該超吸収性ポリマーは 25 % を超える中和度を有し；成分 a) 、 b) 及び c) は重合されて架橋ヒドロゲルとなり、次にこのヒドロゲルが超吸収性ポリマー粒子へと調製され；

該超吸収性ポリマー組成物が、超吸収性ポリマー組成物粒子を形成する次の添加剤：

i) 超吸収性ポリマー組成物を基準として 0 . 001 重量 % ~ 5 重量 % の表面架橋剤をさらに含み；

そして超吸収性ポリマー組成物を基準として 0 . 01 重量 % ~ 5 重量 % の抗酸化剤が、架橋ヒドロゲル又はその後の超吸収性ポリマー粒子若しくは超吸収性ポリマー組成物粒子のいずれの形態でもよい重合体に加えられ、該抗酸化剤は、スルフィン酸、2 - ヒドロキシ - 2 - スルフィナト酢酸、2 - ヒドロキシ - 2 - スルホナト酢酸又はスルホン酸、及びこれらの塩又は誘導体から成る群から選択され、該超吸収性ポリマー組成物が、自由膨張ゲルベッド浸透性試験により測定したときに少なくとも 6 Darcy の自由膨張ゲルベッ

10

20

ド浸透性を有することを特徴とする、超吸収性ポリマー組成物。

【請求項 2】

40 及び相対湿度 80 %で 49 日間の貯蔵後、白色度試験により測定したときに、少なくとも 7.5 の白色度を示す、請求項 1 に記載の超吸収性ポリマー組成物。

【請求項 3】

熱開始剤が、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、t - プチルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、アゾニトリル化合物、アゾアミジン化合物、環状アゾアミジン化合物、アゾアミド化合物、アルキルアゾ化合物、2 , 2' - アゾビス(2 - アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、又は 2 , 2' - アゾビス(2 - イミダゾリン - 2 - イル)プロパン)ジヒドロクロリドから選択される、請求項 1 又は 2 10 に記載の超吸収性ポリマー組成物。

【請求項 4】

添加剤が、i i i) 超吸収性ポリマー組成物を基準として、0 . 01 重量 % ~ 5 重量 % のポリマーコーティングをさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の超吸収性ポリマー組成物。

【請求項 5】

前記ポリマーコーティングが、乾燥超吸収性ポリマー組成物を基準として、0 . 01 重量 % ~ 0 . 5 重量 % の熱可塑性ポリマーを含む、請求項 4 に記載の超吸収性ポリマー組成物。

【請求項 6】

ポリマーコーティングが、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリウレタン、線状低密度ポリエチレン、エチレンアクリル酸コポリマー、スチレンコポリマー、エチレンアルキルメタクリレートコポリマー、ポリプロピレン、マレート化ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニルコポリマー、ポリアミド、ポリエステル、又はこれらの混合物及びコポリマーから選択される、請求項 5 に記載の超吸収性ポリマー組成物。 20

【請求項 7】

ポリマーコーティングが、マレート化ポリプロピレンを含む、請求項 5 に記載の超吸収性ポリマー組成物。

【請求項 8】

ポリマーコーティングがカチオン性ポリマーを含む、請求項 4 に記載の超吸収性ポリマー組成物。 30

【請求項 9】

ポリマーコーティングがポリビニルアミンを含む、請求項 8 に記載の高容量超吸収性ポリマー組成物。

【請求項 10】

少なくとも 50 重量 % の超吸収性ポリマー組成物が、300 μm ~ 600 μm の粒子径を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の超吸収性ポリマー組成物。

【請求項 11】

自由膨張ゲルベッド浸透性試験により測定したときに、少なくとも 10 Darcy の自由膨張ゲルベッド浸透性を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の超吸収性ポリマー組成物。 40

【請求項 12】

a) 超吸収性ポリマーを基準として 55 重量 % ~ 99.9 重量 % の重合性不飽和酸基含有モノマー、及び重合性不飽和酸基含有モノマーを基準として 0 . 001 重量 % ~ 5 重量 % の内部架橋剤、及び重合性不飽和酸基含有モノマーを基準として 50 ppm ~ 1000 ppm の熱開始剤を重合するプロセスによって、25 % を超える中和度を有する超吸収性ポリマーを調製する工程；

b) 前記 a) の成分をヒドロゲルへと重合する工程；

c) 前記超吸収性ポリマーから超吸収性ポリマー粒子を調製する工程；

d) i) 超吸収性ポリマー組成物を基準として 0 . 001 重量 % ~ 5 重量 % の表面架橋 50

剤を含む表面添加剤によって、超吸収性ポリマー粒子を処理する工程を含み、

超吸収性ポリマー組成物を基準として0.01重量%～5重量%の抗酸化剤が、架橋ヒドロゲル又はその後の超吸収性ポリマー粒子若しくは超吸収性ポリマー組成物粒子のいずれの形態でもよい重合体に加えられ、該抗酸化剤は、スルフィン酸、2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸、2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸、スルファミン酸及びスルホン酸、並びにこれらの塩又は誘導体から成る群から選択され、そして超吸収性ポリマー組成物が、自由膨張ゲルベッド浸透性試験により測定したときに少なくとも6Darcyの自由膨張ゲルベッド浸透性を有することを特徴とする、超吸収性ポリマー組成物の製造方法。

10

【請求項13】

前記超吸収性ポリマー組成物は、40及び相対湿度80%で42日間の貯蔵後、白色度試験により測定したときに、少なくとも7.5の白色度を示す、請求項12に記載の超吸収性ポリマー組成物の製造方法。

【請求項14】

熱開始剤が、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、t-ブチルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、アゾニトリル化合物、アゾアミジン化合物、環状アゾアミジン化合物、アゾアミド化合物、アルキルアゾ化合物、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、又は2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)ジヒドロクロリドから選択される、請求項12又は13に記載の超吸収性ポリマー組成物の製造方法。

20

【請求項15】

添加剤が、i i i)超吸収性ポリマー組成物を基準として0重量%～5重量%のポリマーコーティングをさらに含む、請求項12～14のいずれか1項に記載の超吸収性ポリマー組成物の製造方法。

【請求項16】

前記ポリマーコーティングが、乾燥超吸収性ポリマー組成物を基準として0.01重量%～0.5重量%の熱可塑性ポリマーである、請求項15に記載の超吸収性ポリマー組成物の製造方法。

30

【請求項17】

ポリマーコーティングが、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリウレタン、線状低密度ポリエチレン、エチレンアクリル酸コポリマー、スチレンコポリマー、エチレンアルキルメタクリレートコポリマー、ポリプロピレン、マレエート化ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニルコポリマー、ポリアミド、ポリエステル、又はこれらの混合物及びコポリマーから選択される、請求項16に記載の超吸収性ポリマー組成物の製造方法。

【請求項18】

ポリマーコーティングがマレエート化ポリプロピレンを含む、請求項15～17のいずれか1項に記載の超吸収性ポリマー組成物の製造方法。

【請求項19】

ポリマーコーティングがカチオン性ポリマーを含む、請求項15～18のいずれか1項に記載の超吸収性ポリマー組成物の製造方法。

40

【請求項20】

ポリマーコーティングがポリビニルアミンを含む、請求項15～19のいずれか1項に記載の超吸収性ポリマー組成物の製造方法。

【請求項21】

a) 超吸収性ポリマーを基準として55重量%～99.9重量%の、重合性不飽和酸基含有モノマー；及び

b) 重合性不飽和酸基含有モノマーを基準として0.001重量%～5重量%の内部架橋剤；

c) 重合性不飽和酸基含有モノマーを基準として50ppm～1000ppmの熱開始

50

剤

を含む超吸収性ポリマーを含む超吸収性ポリマー組成物であって、

該超吸収性ポリマーが25%を超える中和度を有し；成分a)、b)及びc)が重合されて架橋ヒドロゲルとなり、次に、このヒドロゲルが超吸収性ポリマー粒子へと調製され；

超吸収性ポリマー組成物が、超吸収性ポリマー組成物粒子を形成する次の添加剤：

i) 超吸収性ポリマー組成物を基準として0.001重量%～5重量%の表面架橋剤をさらに含み；そしてスルフィン酸、2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸、2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸又はスルホン酸、及びこれらの塩又は誘導体から選択される、超吸収性ポリマー組成物を基準として0.01重量%～5重量%の抗酸化剤が、架橋ヒドロゲル又はその後の超吸収性ポリマー粒子若しくは超吸収性ポリマー組成物粒子のいずれの形態でもよい重合体に加えられていることを特徴する、超吸収性ポリマー組成物。

【請求項22】

40 及び相対湿度80%で42日間の貯蔵後、白色度試験により測定したときに、少なくとも7.5の白色度を示す、請求項21に記載の超吸収性ポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

一般に、超吸収性材料は、水に0.9重量%塩化ナトリウム溶液を含む水溶液中で、その重量の少なくとも約10倍、そしてその重量の約30倍以上まで吸収できる水膨張性及び水不溶性材料に関する。本発明は、水、水性液体、及び血液を吸収する超吸収性ポリマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

超吸収性ポリマーは、超吸収性材料の一般的な定義に従うと、膨張及びヒドロゲルの形成によって尿又は血液などの大量の水性液体及び体液を吸収し、かつ一定圧力下でそれらを保持することができる、架橋していて部分的に中和されたポリマーである。超吸収性ポリマー組成物は、表面架橋、表面処理、及び他の処理などの超吸収性ポリマーの後処理を含んでもよい。超吸収性ポリマー粒子は、超吸収性ポリマー又は超吸収性ポリマー組成物の粒子である。本明細書では、超吸収性ポリマー、超吸収性ポリマー組成物、及び粒子の代わりに、頭字語SAPを使用してよい。超吸収性ポリマー組成物、並びにそれらの使用及び製造の概観は、F. L. Buchholz及びA. T. Graham(編集者)の「Modern Superabsorbent Polymer Technology」Wiley-VCH、ニューヨーク(1998年)において記載されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

市販の超吸収性ポリマー組成物としては、幾つかのカルボキシル基が水酸化ナトリウム溶液又は水酸化カリウム溶液で中和されている架橋ポリアクリル酸又は架橋でんぶん-アクリル酸グラフトポリマーが挙げられる。超吸収性ポリマー組成物の主たる用途は、幼児のおしめ、失禁用製品、又は生理用ナプキンなどの衛生製品にある。フィット感、快適さ、及び審美的な理由のために、そして環境的側面から、衛生製品をより小さく、かつより薄くする傾向が増加している。これは、それらの製品中の高体積な綿毛状纖維の含有量を減少させることにより達成されている。衛生製品において体液の一定の全保持容量を確保するために、より超吸収性のポリマー組成物が、これらの衛生製品に使用されている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、長期間の色安定性を有する超吸収性ポリマー組成物、並びに色安定で、特に測定可能な白色度を保持する超吸収性ポリマー組成物を調製する方法に関する。

【0005】

10

20

30

40

50

本発明の一実施形態は、a) 超吸収性ポリマーを基準として約55重量%～約99.9重量%の、重合性不飽和酸基含有モノマーの超吸収性ポリマー；及びb) 重合性不飽和酸基含有モノマーを基準として約0.001重量%～約5重量%の内部架橋剤；c) 重合性不飽和酸基含有モノマーを基準として約50ppm～1000ppmの熱開始剤；を含む超吸収性ポリマーを含む少なくとも1つの超吸収性ポリマー組成物であって、該超吸収性ポリマーが約25%を超える中和度を有し；成分a)、b)、及びc)が架橋ヒドロゲルへと重合されて、次にそれが超吸収性ポリマー粒子へと調製され；さらに超吸収性ポリマー組成物が超吸収性ポリマー組成物粒子を形成する次の添加剤：i) 超吸収性ポリマー組成物を基準として約0.001重量%～約5重量%の表面架橋剤を含み；そして超吸収性ポリマー組成物を基準として約0.01重量%～約5重量%の抗酸化剤が、架橋ヒドロゲル、又はその後の超吸収性ポリマー粒子、又は超吸収性ポリマー組成物のいずれの形態でもよい重合体に加えられ、超吸収性ポリマー組成物が、自由膨張ゲルベッド浸透性試験により測定したときに、少なくとも約6Darcyの自由膨張ゲルベッド浸透性を有することを特徴とする、超吸収性ポリマー組成物を含む。

【0006】

本発明の多数の他の特徴及び利点が、次の説明から明らかになるであろう。本説明では、典型的な本発明の実施形態を参照する。そのような実施形態は、本発明の全範囲を示すものではない。したがって、本発明の全範囲を把握するためには特許請求の範囲を参照するべきである。簡略かつ簡潔にするために、この明細書で説明される値の範囲は、その範囲の全ての値を含み、かつ、目標とする特定の範囲内の実際の数値である終点を有する副次的な範囲を引用するための裏づけとなるものとして解釈されたい。仮想的な説明に役立つ実例として、本明細書の開示における1～5の範囲は、次の範囲：1～5；1～4；1～3；1～2；2～5；2～4；2～3；3～5；3～4；及び4～5のいずれかを支持するものとみなすべきである。

【0007】

さらに、本発明は、本発明の超吸収性ポリマー組成物を含んでよい吸収性組成物又は衛生製品に関する。

【0008】

本発明の前述及び他の特性、態様、及び利点は、次の説明、特許請求の範囲、及び添付図面によって、より理解しやすくなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】自由膨張ゲルベッド浸透性試験のために利用される試験装置の側面図である。

【図2】図1に示した自由膨張ゲルベッド浸透性試験装置に利用されるシリンダー／カップ集成体の断面図である。

【図3】図1に示した自由膨張ゲルベッド浸透性試験装置に利用されるプランジャーの上面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

定義

本開示で利用されるとき、用語「含む（comprises）」、「含んでいる（comprising）」及び語根「含む（comprise）」由来の他の類義語は、任意の定められた特徴、要素、整数、工程、又は成分の存在を規定する無制限な用語を意味し、かつ1つ以上の他の特徴、要素、整数、工程、成分、若しくはこれらの群の存在又は追加を除外するものではないことに留意されたい。

【0011】

一般に、用語「吸収性製品」とは、液体を吸収して保持できる用具をいう。例えば、パーソナルケア吸収性製品とは、身体から排出された様々な液体を吸収して保持するために皮膚に対して又は皮膚の近くに取り付けられる用具をいう。

【0012】

10

20

30

40

50

用語「Darcy」は、浸透性のCGS単位である。1 Darcyは、個体の2つの側面間の圧力差が1 atmであるならば、1センチポアズ(centipoise)の粘度を有する1立方センチメートルの液体が、1センチメートル(cm)厚であって断面が1平方センチメートルである区画を1秒で流れるであろう固体の浸透性を意味する。浸透性が面積と同じ単位を有することが分かる。浸透性にはSI単位が無いので、平方メートルが使用される。1 Darcyは、約 $0.98692 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 又は約 $0.98692 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ と等しい。

【0013】

用語「使い捨て可能な(disposable)」は、1回の使用後に洗浄されるか、或いは吸収性製品として修理又は再利用されることのない吸収性製品を説明するために、本明細書では使用される。そのような使い捨て可能な吸収性製品の例としては、限定されるものではないが、パーソナルケア吸収性製品、健康用／医療用吸収性製品、及び家庭用／工業用吸収性製品が挙げられる。10

【0014】

超吸収性ポリマーに関して使用される用語「架橋」とは、通常の水溶性材料を、実質的に水不溶性であるが膨張性のものに効果的に変えるための任意の手段をいう。そのような架橋手段としては、例えば、物理的絡み合い、結晶性ドメイン、共有結合、イオン性錯体及び会合体、水素結合などの親水性会合、疎水性会合、又はファンデルワールス力を挙げることができる。20

【0015】

一般に、用語「乾燥超吸収性ポリマー組成物」とは、約10%未満の水分を有する超吸収性ポリマー組成物をいう。

【0016】

用語「粒子」、及び「微粒子」などは、用語「超吸収性ポリマー」とともに使用されるときに、別々のユニットの形態をいう。このユニットは、フレーク、纖維、塊、顆粒、粉末、球体、粉末材料など、並びにこれらの組み合わせを含むことができる。この粒子は、任意の好ましい形状：例えば、立方体、棒状体、多面体、球体又半球体、円形又は半円形、角のある形状、不規則な形状などを有することができる。また、針、フレーク、及び纖維のような高アスペクト比を有する形状も本明細書に含まれるものとする。また、用語「粒子」又は「微粒子」は、1つ以上の個別の粒子、微粒子などを含む凝集体を含んでよい。さらに、粒子、微粒子、又はこれらの好ましい凝集体は、1種類以上の材料からなることができる。30

【0017】

用語「ポリマー」は、限定されるものではないが、ホモポリマー、コポリマー、例えば、ブロック、グラフト、ランダム及び交互コポリマー、ターポリマーなど、並びにこれらの混合物及び修飾物を含む。さらに、別段の限定がない限り、用語「ポリマー」は、これらの材料の全ての可能な構造異性体を含むものとする。これらの構造としては、限定されるものではないが、イソタクチック、シンジオタクチック、及びアタクチック対称性が挙げられる。

【0018】

一般に、本明細書では使用される用語「ポリオレフィン」は、限定されるものではないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリスチレン、エチレン酢酸ビニルコポリマーなど、これらのホモポリマー、コポリマー、ターポリマーなど、及びこれらの混合物及び修飾物などの材料を含む。用語「ポリオレフィン」は、限定されるものではないが、イソタクチック、シンジオタクチック、及びランダム対称性を含むこれらの全ての可能な構造を含むものとする。コポリマーはアタクチック及びブロックコポリマーを含む。40

【0019】

用語「相対湿度」とは、飽和湿度の百分率として測定され、かつ一般に下記式：
相対湿度 = [(実際の蒸気密度) / (飽和蒸気密度)] × 100 %

10

20

30

40

50

により決定される空気中の水蒸気の量をいう。40では、飽和蒸気密度は51.1g/cm³であり、実際の蒸気密度は約40.83g/cm³であろう。

【0020】

用語「超吸収性材料」とは、最も有利な条件下で、0.9重量%塩化ナトリウムを含む水溶液中で、それらの重量の少なくとも約10倍、又はそれらの重量の少なくとも約15倍、又はそれらの重量の少なくとも約25倍を吸収できる超吸収性ポリマー及び超吸収性ポリマー組成物を含む水膨張性及び水不溶性有機又は無機材料をいう。

【0021】

用語「超吸収性ポリマー組成物」とは、本発明による表面添加剤を含む超吸収性ポリマーをいう。

10

【0022】

用語「超吸収性ポリマー」及び「超吸収性ポリマー半製品」とは、本明細書で説明されているような超吸収性ポリマーを形成し、その材料を乾燥し、そして粉碎機内で粗粉碎する全ての工程を行なうことにより形成される材料をいう。

【0023】

用語「表面架橋」は、一般に超吸収性ポリマー粒子の表面近くの機能的架橋度が、超吸収性ポリマー粒子の内部の機能的架橋度より高いことを意味する。本明細書で使用されるときには、「表面」は、粒子の外側に面した境界を説明するものである。多孔質超吸収性ポリマー粒子については、露出した内面も表面の定義に含まれる。

【0024】

用語「熱可塑性」は、熱に曝されたときに軟化し、室温に冷却したときに非軟化状態に実質的に戻る材料を説明するものである。

20

【0025】

本明細書で使用されるときの用語「白色度」は、Commission Internationale de l'Eclairage (CIE)によって推奨されるような光源のCIE 1976 L* a* b* 色度における色空間の測定値を基準とするものとして解釈される。CIE L* a* b* 色度は、長方形の座標におけるCIE L* a* b* の数量により作られたAdams-Nickerson空間の簡易化された立方根である。任意の光源に関するCIE L* a* b* 色度とCIE XYZ色度の関係は、CIE系を用いることにより対象の色を計算するためのASTM E 308標準的技法に説明されている。カラーフレックス (Colorflex) (登録商標) 分光色彩計 (米国、バージニア州、レストンのハンター・アソシエーツ・ラボラトリー (Hunter Associates Laboratory) 社から市販されている) を用いるCIE L* a* b* の数量の測定から、物理的観測と関係している白色度は、白色度 = (L* / b*) - a* > 7.5 = サンプルは白く見える (式中、L* - = 黒、L* + = 白; b* - = 青、b* + = 黄、a* - = 緑、及びa* + = 赤) として導き出される。理論上の「完全な白色」は、L* = 100.00、a* = 0.00 及びb* = 0.00 の対応する比色分析値を有する可視スペクトルに亘って、100%の基準値を有する。白色付近のものでは、それは、より黒く、かつより低いL* 値であり、恐らく、赤 - 緑方向 (a*) 又は黄 - 青方向 (b*) に僅かに色付いているであろう。

30

【0026】

本明細書で使用され、かつ超吸収性ポリマー組成物の成分を示すときの用語「重量%」又は「wt%」は、別段本明細書で特定しない限り、乾燥超吸収性ポリマー組成物の重量を基準とするものとして解釈されたい。

40

【0027】

これらの用語は、本明細書の残りの部分において付加的な用語を伴って規定してよい。

【0028】

詳細な説明

本発明の一実施形態としては、超吸収性ポリマー組成物を基準として約0.01重量% ~ 約5重量%の抗酸化化合物で処理された超吸収性ポリマー粒子表面を含む超吸収性ポリ

50

マー組成物であって、抗酸化剤を架橋ヒドロゲル又はその後の超吸収性ポリマー粒子若しくは超吸収性ポリマー組成物のいずれの形態でもよい重合体に加えてよい、超吸収性ポリマー組成物が挙げられる。

【0029】

本発明の別の実施形態としては、a) 超吸収性ポリマーを基準として約55重量%～約99.9重量%の、重合性不飽和酸基含有モノマーの超吸収性ポリマー；及びb) 重合性不飽和酸基含有モノマーを基準として約0.001重量%～約5重量%の内部架橋剤、c) 重合性不飽和酸基含有モノマーを基準として約50ppm～1000ppmの熱開始剤を含む超吸収性ポリマーを含む超吸収性ポリマー組成物であって；該超吸収性ポリマーが約25%を超える中和度を有し；成分a)、b) 及びc) が架橋ヒドロゲルへと重合されて、次に超吸収性ポリマー粒子として調製され；超吸収性ポリマー組成物が、超吸収性ポリマー組成物粒子を形成する次の添加剤：i) 超吸収性ポリマー組成物を基準として約0.001重量%～約5重量%の表面架橋剤をさらに含み；超吸収性ポリマー組成物を基準として約0.01重量%～約5重量%の抗酸化剤が、架橋ヒドロゲル又はその後の超吸収性ポリマー粒子若しくは超吸収性ポリマー組成物粒子のいずれの形態でもよい重合体に加えられ；超吸収性ポリマー組成物が、自由膨張ゲルベッド浸透性試験により測定したときに少なくとも約6Darcyの自由膨張ゲルベッド浸透性を有する、超吸収性ポリマー組成物が挙げられる。10

【0030】

本発明の実施形態で説明されるような超吸収性ポリマーは、約55重量%～約99.9重量%の重合性不飽和酸基含有モノマーの超吸収性ポリマーの初期重合により得られる。適切なモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、又は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの、カルボキシル基を含有するものか、又はこれらの混合物が挙げられる。カルボキシル基になる酸基は、少なくとも約50重量%であることが好ましく、少なくとも約75重量%であることがより好ましい。20

【0031】

酸基は、少なくとも約25mol%程度まで中和される。すなわち、酸基は、好ましくは、ナトリウム、カリウム、又はアンモニウム塩として存在する。幾つかの態様では、中和度は少なくとも約50mol%でよい。幾つかの態様では、内部架橋剤の存在下で、アクリル酸又はメタクリル酸（これらのカルボキシル基は、約50mol%～約80mol%程度まで中和される）の重合により得られるポリマーを利用することが好ましい。30

【0032】

幾つかの態様では、エチレン性不飽和モノマーと共に重合できる適切なモノマーとしては、限定されるものではないが、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、エトキシル化（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、又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リドが挙げられる。そのようなモノマーは、共重合されるモノマーの0～約40重量%の範囲で存在してよい。

【0033】

また、本発明の超吸収性ポリマーは内部架橋剤も含む。内部架橋剤は、内部架橋成分として使用できる少なくとも2つのエチレン性不飽和二重結合、又は1つのエチレン性不飽和二重結合、及び重合性不飽和酸基含有モノマーの酸基と反応する1つの官能基、又は酸基と反応する幾つかの官能基を有し、好ましくは重合性不飽和酸基含有モノマーの重合中に存在する。40

【0034】

内部架橋剤の例としては、限定されるものではないが、脂肪族不飽和アミド（例えば、メチレンビスアクリル-又は-メタクリルアミド又はエチレンビスアクリルアミドなど）；ポリオール又はアルコキシル化ポリオールとエチレン性不飽和酸の脂肪族エステル（例えば、ブタンジオール又はエチレングリコール、ポリグリコール又はトリメチロールプロパンのジ（メタ）アクリレート又はトリ（メタ）アクリレートなど）；約1～約30モル50

のアルキレンオキシドでオキシアルキル化、好ましくはエトキシリ化され得るトリメチロールプロパンのジ-及びトリアクリレートエステル；グリセロール及びペンタエリスリトールの、並びに好ましくは約1～約30モルのエチレンオキシドでオキシエチル化されたグリセロール及びペンタエリスリトールの、アクリレート及びメタクリレートエステル；アリル化合物（例えば、アリル（メタ）アクリレート、好ましくは約1～約30モルのエチレンオキシドと反応させられたアルコキシリ化アリル（メタ）アクリレート、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、マレエート化ジアリルエステル、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、ジオール、ポリオール、ヒドロキシアリル又はアクリレート化合物及びリン酸又は亜リン酸のアリルエステルなど）；並びに、不飽和アミドなど及びメタクリルアミド又はアクリルアミドなどのN-メチロール化合物、及びこれら由来のエーテルを架橋できるモノマーが挙げられる。また、例えば多価金属塩などのイオン性架橋剤を使用してもよい。また、上述の架橋剤の混合物を理由してもよい。内部架橋剤の含有量は、重合性不飽和酸基含有モノマーの全量を基準として、約0.001重量%～約5重量%、例えば約0.2重量%～約3重量%などである。

【0035】

また、本発明の超吸収性ポリマー組成物は、重合性不飽和酸基含有モノマーを基準として約50ppm～1000ppmの熱開始剤を含んでもよい。熱開始剤は、過硫酸塩（例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウムなど）；過酸化物（例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化t-ブチル、及び過酸化メチルエチルケトンなど）；ペルオキシエステル（例えば、t-ブチルペルオキシピバレート、t-アミルペルオキシピバレート、t-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノネット及びt-ブチルペルオキシソブチレートなど）；及びアゾ化合物（例えば、アゾニトリル化合物、アゾアミジン化合物、環状アゾアミジン化合物、アゾアミド化合物、アルキルアゾ化合物、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、及び2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)ジヒドロクロリド）を含んでよい。

【0036】

幾つかの態様では、開始剤が、フリーラジカル重合を開始するために使用され得る。適切な開始剤としては、限定されるものではないが、アゾ又はペルオキソ化合物、レドックス系又はUV開始剤、増感剤、及び/又は放射線が挙げられる。

【0037】

重合後、超吸収性ポリマーが、架橋ヒドロゲルになり、次にそれは超吸収性ポリマー粒子へと調製される。次に、超吸収性ポリマー粒子は、表面架橋剤の追加及び熱処理により、表面架橋され得る。一般に、表面架橋は、粒子内部の架橋密度に対して超吸収性粒子表面付近のポリマーマトリックスの架橋密度を増加させるものとして理解されているプロセスである。

【0038】

幾つかの特定の態様では、好ましい表面架橋剤は、ポリマー鎖のペンドント基と反応する1つ以上の官能基、典型的には酸基を有する化学物質を含む。表面架橋剤は、乾燥超吸収性ポリマー組成物の重量を基準として、乾燥超吸収性ポリマー組成物の約0.001重量%～約5重量%、例えば約0.1～約3重量%、及び例えば約0.1～約1重量%の量で存在してよい。本発明者らは、表面架橋剤の追加後の熱処理工程が好ましいことを発見した。

【0039】

表面架橋剤は、カルボン酸又はカルボキシリ基と反応できる官能基を含み得る化合物である。表面架橋剤は、2つの官能基を含んでよい。2つの官能基としては、アルコール、アミン、アルデヒド、及びカーボネート基が使用され得る。また、例えば、ポリオール、ポリアミン、ポリアミノアルコール、及びアルキレンカーボネートなどの、複数の異なる官能基を有する架橋剤分子も利用してよい。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、ポリグリセロール

10

20

30

40

50

、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、エトキシリ化ソルビタン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン、エトキシリ化トリメチロールプロパン、ペニタエリスリトール、エトキシリ化ペニタエリスリトール、ポリビニルアルコール、ソルビトール、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを使用してよい。ポリオール及びエチレンカーボネートを表面架橋剤として使用してよい。

【0040】

表面架橋剤は、アルキレンカーボネートを含んでよく、次に超吸収性ポリマー粒子の表面架橋密度及びゲル強度特性を増加できる表面架橋を発生させるために加熱される。より詳細には、ポリマー粒子をアルキレンカーボネート表面架橋剤の水性アルコール溶液と混合することにより、表面架橋剤が超吸収性ポリマー粒子上へコーティングされる。アルコールの量は、アルキレンカーボネートの溶解度により決定され、様々な理由から可能な限り低く保たれる。適切なアルコールは、メタノール、イソプロパノール、エタノール、ブタノール、又はブチルグリコール、並びにこれらのアルコールの混合物である。幾つかの態様では、好ましくは、溶媒は、典型的には乾燥超吸収性ポリマーの重量を基準として約0.3重量%～約5.0重量%の量で使用される水である。他の態様では、アルキレンカーボネート表面架橋剤は、任意のアルコールを用いることなく水に溶解させられる。さらに他の態様では、アルキレンカーボネート表面架橋剤は、例えば、シリコーンジオキシド(SiO₂)などの無機担体材料を用いるか、又はアルキレンカーボネートの昇華により蒸気状態で、粉末混合物から適用され得る。

【0041】

所望の表面架橋性を得るために、アルキレンカーボネートは、粒子状超吸収性ポリマー上に均一に分散させられる。このために、混合は、当技術分野で知られているような適切なミキサー（例えば、流動床ミキサー、パドルミキサー、ロータリードラムミキサー、又はツインワームミキサーなど）内で行なわれる。粒子状超吸収性ポリマーの1つの製造工程中に、粒子状超吸収性ポリマーのコーティングを行なうことも可能である。ある特定の態様では、このための適切なプロセスは、逆懸濁重合プロセスである。

【0042】

熱処理（これは、コーティング処理の後に行なってよい）は、後述のように行なってよい。一般に、熱処理は、約100～約300の温度である。高反応性エポキシド架橋剤が使用されるならば、より低い温度が可能である。しかし、アルキレンカーボネートが使用されるならば、熱処理は、適切には、約150～約250の温度である。この特定の態様では、熱処理は、滞留時間及びアルキレンカーボネートの種類に影響される。例えば、約150の温度では、熱処理は、1時間以上で行なわれる。一方、約250の温度では、好ましい表面架橋性を得るために、数分（例えば、約0.5分～約5分）で十分である。熱処理は、当技術分野で知られているような従来の乾燥機又はオープン内で行なわれ得る。

【0043】

本発明の超吸収性ポリマー組成物は、超吸収性ポリマー組成物を基準として約0.01重量%～約5重量%の抗酸化剤をさらに含んでよく、この抗酸化剤は、架橋ヒドロゲル又はその後の超吸収性ポリマー粒子若しくは超吸収性ポリマー組成物粒子のいずれの形態でもよい重合体に加えてよい。抗酸化剤は、アルカリ金属の亜硫酸塩又は重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸アンモニウム、スルフィン酸、2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸、2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸、2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸、スルファミン酸、又はスルホン酸、並びに前述の化合物の塩及び誘導体からなる群から選択してよい。ナトリウム塩形態（純粹な形態）の2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸及び2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸は、亜硫酸水素ナトリウムとともに、BRUGGOLITE（登録商標）FF6及びBRUGGOLITE（登録商標）FF7還元剤としてブリュッグマン・ケミカル（Bruggemann C

10

20

30

40

50

hemical)社(ドイツ、Heilbronn)から市販されている。2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸誘導体は、参照により本明細書に援用される米国特許第6,211,400号の実施例3に開示されている。

【0044】

本発明の超吸収性ポリマー組成物は、乾燥超吸収性ポリマー組成物の約1重量%以下のキレート化剤を含んでよい。本発明に使用されるキレート化剤としては、例えば、アミノカルボン酸金属キレート化剤(例えば、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノジアセテート、ニトリロ三酢酸、ニトリロトリプロピオン酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、五ナトリウムジエチレントリアミンpentaaセテート、トリエチレンテトラミン六酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、エチレンジアミンジプロピオン酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ジアミノプロパン四酢酸、N,N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N-二酢酸、1,6-ヘキサメチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸及びこれらの塩など)；ポリリン酸金属キレート化剤(例えば、ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸、トリメタリン酸、テトラメタリン酸、及びこれらの塩など)が挙げられる。キレート化剤は、五ナトリウムジエチレントリアミンpentaaセテート(例えば、ダウ・ケミカル(Dow Chemical)社から市販されているバーサネックス(Versenex)(登録商標)80キレート化剤)でよい。バーサネックス(登録商標)80キレート化剤は、ジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩の水溶液である。10

【0045】

本発明の超吸収性ポリマー組成物は、乾燥超吸収性ポリマー組成物の重量を基準として、ポリマーの表面上に、0～約5重量%の多価金属塩を含んでよい。多価金属塩は、好ましくは水溶性である。好ましい金属カチオンの例としては、Al、Fe、Zr、Mg及びZnのカチオンが挙げられる。好ましくは、金属カチオンは、少なくとも+3の価数を有するが、Alが最も好ましい。多価金属塩中の好ましいアニオンの例としては、ハロゲン化物、クロロハイドレート、硫酸塩、乳酸塩、硝酸塩及び酢酸塩が挙げられる。そのような多価金属塩の例としては、硫酸アルミニウム、及び乳酸アルミニウムが挙げられる。硫酸アルミニウムの形態は、水和硫酸アルミニウム、好ましくは、12～14個の水が水和している硫酸アルミニウムである。多価金属塩の混合物を利用してよい。20

【0046】

適切には、ポリマー及び多価金属塩は、当業者にとって周知の手段を用いて、乾燥混合により、又は好ましくは溶液中で、混合される。水溶液が好ましい。乾燥混合に際しては、塩及び超吸収性ポリマーの実質的に均質な混合物が維持されるのを確かにするために、バインダーが十分な量で利用され得る。バインダーは、水又は少なくとも150の沸点を有する不揮発性有機化合物でよい。バインダーの例としては、水、ポリオール(例えば、プロピレングリコール、グリセリン及びポリ(エチレングリコール)など)が挙げられる。

【0047】

幾つかの態様では、本発明の超吸収性ポリマー組成物は、約5重量%以下、及び約0.001重量%～約5重量%、及び約0.01～約0.5重量%の、ポリマーコーティング(例えば、熱可塑性コーティング、又はカチオン性コーティング、又は熱可塑性コーティング及びカチオン性コーティングの組み合わせなど)の乾燥超吸収性ポリマー組成物を含んでよい。特定の態様では、ポリマーコーティングは、好ましくは、固体、エマルション、懸濁、コロイド、若しくは可溶化の状態、又はこれらの組み合わせの状態であり得るようなポリマーである。本発明に適切なポリマーコーティングとしては、限定されるものではないが、ほぼ熱可塑性溶融温度において処理された超吸収性ポリマー粒子の温度と一致するか、又はそれに準ずる熱可塑性溶融温度(この温度でポリマーコーティングが粒子表面に適用される)を有する熱可塑性コーティングが挙げられる。4050

【0048】

熱可塑性ポリマーの例としては、限定されるものではないが、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、スチレンポリブタジエン、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、エチレンアクリル酸コポリマー（EAA）、エチレンアルキルメタクリレートコポリマー（EMA）、ポリプロピレン（PP）、マレエート化ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニルコポリマー（EVA）、ポリエステル、ポリアミド、及び全ての種類のポリオレフィンの混合物（例えば、PP、EVA、EMA、EEA、EBA、HDPE、MDPE、LDPE、LLDPE、及び／又はVLDPEの混合物など）が挙げられ、また、これらが有利に利用され得る。本明細書で使用される用語「ポリオレフィン」は、上記のものとして規定される。水溶解度又は分散性などの追加の利点を有するように、熱可塑性ポリマーは官能化されてよい。10

【0049】

また、本発明のポリマーコーティングは、カチオン性ポリマーを含んでもよい。本明細書で使用されるようなカチオン性ポリマーとは、水溶液中のイオン化によって正に帯電したイオンになる可能性のある単数若しくは複数の官能基を含む、ポリマー又はポリマーの混合物をいう。カチオン性ポリマーに適切な官能基としては、限定されるものではないが、1級、2級、又は3級アミノ基、イミノ基、イミド基、アミド基、及び四級アンモニウム基が挙げられる。合成カチオン性ポリマーの例としては、限定されるものではないが、ポリ（ビニルアミン）、ポリ（アリルアミン）、ポリ（エチレンイミン）、ポリ（アミノプロパノールビニルエーテル）、ポリ（アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド）、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）の塩又は部分塩が挙げられる。ポリ（ビニルアミン）としては、限定されるものではないが、BASF社（ニュージャージー州Mount Olive）から入手できるルパミン（LUPAMIN）（登録商標）9095が挙げられる。天然系カチオン性ポリマーの例としては、限定されるものではないが、部分的に脱アセチル化されたキチン、キトサン、及びキトサン塩が挙げられる。また、ポリアスパラギン、ポリリシン、ポリグルタミン、及びポリアルギニンなどの合成ポリペプチドが、適切なカチオン性ポリマーである。20

【0050】

本発明による超吸収性ポリマー組成物は、乾燥超吸収性ポリマー組成物を基準として0～約5重量%、又は0.05重量%～約2.0重量%の多価金属塩を含んでよい。多価金属塩は、超吸収性ポリマー組成物の表面に適用してよい。好ましくは、多価金属塩は水溶性である。好ましい金属カチオンの例としては、Al、Fe、Zr、Mg及びZnのカチオンが挙げられる。好ましくは、金属カチオンは少なくとも+3の価数を有するが、Alが最も好ましい。多価金属塩中の好ましいアニオンの例としては、ハロゲン化物、クロロハイドレート、硫酸塩、乳酸塩、硝酸塩及び酢酸塩が挙げられるが、塩化物、硫酸塩、クロロハイドレート及び酢酸塩が好ましく、クロロハイドレート及び硫酸塩がより好ましく、硫酸塩が最も好ましい。硫酸アルミニウムが、最も好ましい多価金属塩であり、かつ容易に入手できる。多価金属塩は、例えば、水和硫酸アルミニウム（例えば、12～14個の水が水和している硫酸アルミニウムなど）などの硫酸アルミニウムでよい。多価金属塩は、乳酸アルミニウムでよい。多価金属塩の混合物が利用され得る。3040

【0051】

本発明による超吸収性ポリマー組成物は、乾燥超吸収性ポリマー組成物を基準として、約0.01重量%～約2重量%又は約0.01重量%～約1重量%の水不溶性無機金属化合物を含んでよい。水不溶性無機金属化合物は、超吸収性ポリマー組成物の表面に適用してよい。水不溶性無機金属化合物としては、限定されるものではないが、アルミニウム、チタン、カルシウム、又は鉄から選択されるカチオン、及びリン酸塩、ホウ酸塩、又はクロム酸塩から選択されるアニオンが挙げられる。水不溶性無機金属化合物の例としては、リン酸アルミニウム及び不溶性金属ホウ酸塩が挙げられる。不溶性金属ホウ酸塩は、ホウ酸チタン、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸鉄、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガン、又はホウ酸カルシウムから選択される。化学式TiBO₄は、ホウ酸チタン及び、例えばホウ酸50

チタン(III)TiBO₃などの類似体化合物を示すために、本明細書で使用される場合がある。さらに、この化学式は、ホウ酸チタン(IV)を得るためにホウ酸チタン(III)TiBO₃が過酸化水素で処理される場合も示す。無機金属化合物は、約2μm未満の質量中央粒子径を有してよく、さらに約1μm未満の質量中央粒子径を有してよい。

【0052】

無機金属化合物は、超吸収性ポリマー粒子の表面に乾燥物理形態で適用できる。このために、超吸収性ポリマー粒子は、微粉化した無機金属化合物と密接に混合できる。通常、微粉化した無機金属化合物は、ほぼ室温で超吸収性ポリマー粒子に加えられて、均質混合物が存在するまで混合される。この目的のために、混合は、当技術分野で知られているよう 10 な適切なミキサー(例えば、流動床ミキサー、パドルミキサー、ロータリードラムミキサー、又はツインワームミキサーなど)中で行なわれる。超吸収性ポリマー粒子と微粉化した水不溶性無機金属化合物の混合は、任意の表面架橋の前後に、例えば表面架橋剤の適用中に、行なってよい。

【0053】

また、微粉化した水不溶性無機金属化合物の懸濁液が調製されて、粒子状水吸収性ポリマーに適用され得る。懸濁液は、例えばスプレーによって適用される。懸濁液を調製するための有用な分散媒体としては、水、アルコール(例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール)、ケトン(例えばアセトン、メチルエチルケトン)などの有機溶媒、又は前述の有機溶媒と水の混合物が挙げられる。他の有用な分散媒体としては、分散助剤、界面活性剤、保護コロイド、粘度改質剤、及び懸濁液の調製を補助する他の補助剤が挙げられる。懸濁液は、室温~分散媒体の沸点未満の温度で、好ましくは、ほぼ室温で、従来の反応ミキサー又は前述の混合・乾燥システム内で利用できる。表面架橋剤の溶液中に微粉化した水不溶性金属塩を分散させることにより、懸濁液の利用と表面架橋工程を組み合わせることも適切である。また、懸濁液は、表面架橋工程の前後でも利用できる。本スライ 20 リーの利用は乾燥工程の次でよい。

【0054】

幾つかの態様では、本発明による超吸収性ポリマー組成物は、乾燥超吸収性ポリマー組成物の0~約5重量%、又は別の態様では約0.01重量%~約3重量%のシリカを含むことができる。シリカの例としては、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、二酸化ケイ素、ケイ酸、及びケイ酸塩が挙げられる。特定の態様では、微細な非晶質二酸化ケイ素が好ましい。製品としては、Degussa社(ニュージャージー州、Parssippany)から入手可能なSIPERNAT(登録商標)22S及びAEROSIL(登録商標)200が挙げられる。幾つかの態様では、無機粉末の粒子直径は、1,000μm以下、例えば、100μm以下でよい。

【0055】

また、幾つかの態様では、超吸収性ポリマー組成物は、乾燥超吸収性ポリマー組成物の重量を基準として、乾燥超吸収性ポリマー組成物の0~約30重量%、例えば、約0.1重量%~約5重量%の水溶性ポリマー、部分的に又は完全に加水分解したポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロドン、でんぶん又はでんぶん誘導体、ポリグリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、又はポリアクリル酸を含んでもよい。

【0056】

幾つかの態様では、所望により、例えば、臭気結合物質(例えば、シクロデキストリン、ゼオライト、無機又は有機塩、及び類似の材料など);抗凝結添加剤、流動改質剤、界面活性剤、粘度改質剤などの追加の表面添加剤を超吸収性ポリマー粒子と共に利用してよい。さらに、表面改質中に幾つかの役割を担う表面添加剤を利用してよい。例えば、単純な添加剤は、界面活性剤、粘度改質剤でよく、またポリマー鎖を架橋するために反応し得る。

【0057】

幾つかの態様では、超吸収性ポリマー組成物が超吸収性ポリマー組成物の約10重量%以下の含水量を有するように、本発明の超吸収性ポリマー組成物は、熱処理工程後に、水 50

で処理してよい。この水に1つ以上の上述の表面添加剤を加えて、超吸収性ポリマーに加えてよい。

【0058】

好ましくは、本発明による超吸収性ポリマー組成物は2つの方法により調製される。本組成物は、大規模の工業的態様で連続的又は不連続的に調製することができ、それ故に、本発明によって後架橋が行なわれる。

【0059】

一方法によれば、架橋剤及び任意のさらなる成分の存在下で、水溶液中のフリーラジカル重合により、アクリル酸などの部分的に中和されたモノマーがゲルに変えられて、そのゲルは、粉碎され、乾燥され、粉末にされ、そしてふるいにかけられて所望の粒子径にされる。この重合は、連続的又は不連続的に行なうことができる。本発明については、高容量超吸収性ポリマー組成物粒子の粒径は、ミリング及び篩分けを含む製造工程に左右される。超吸収性ポリマー粒子の粒径分布は、正規分布又は鐘型カーブに似ていることが、当業者によく知られている。また、様々な理由のために、粒径分布の正規分布はいずれの方向にも傾斜してよいことも知られている。10

【0060】

一般に、本発明の超吸収性ポリマー粒子は、約50μm～約1000μm、又は約150μm～約850μmの範囲の粒子径を含む。本発明は、U.S.スタンダード30メッシュスクリーンを通して、U.S.スタンダード50メッシュスクリーン上に残ったものを測定したときに、約300μm～約600μmの粒子径を有する少なくとも約40重量%の粒子、約300μm～約600μmの粒子径を有する少なくとも約50重量%の粒子、又は約300μm～約600μmの粒子径を有する少なくとも約60重量%の粒子を含んでよい。さらに、本発明の超吸収性ポリマー粒子の粒径分布は、例えばW.S.Tyler社(オハイオ州、Mentor)から入手可能なRO-TAP(登録商標)メカニカルシープシェーカーB型を用いて測定したときに、約600μm以上の粒径を有する約30重量%未満の粒子、及び約300μm未満の粒径を有する約30重量%未満の粒子を含んでよい。20

【0061】

粒子の形態が、超吸収性ポリマー組成物の物理形態の一例として利用され得る一方で、本発明は、この形態に限定されることなく、上述の通り、纖維、発泡体、フィルム、ビーズ、ロッドなどの他の形態に利用できる。幾つかの態様では、超吸収性ポリマー組成物が、粒子としてか、又は顆粒形態で存在するときに、これらの粒子は、超吸収性製品業界で周知である篩分け・プロセスを基準として約150μm～約850μmの粒径を有することが好ましい。30

【0062】

また、別の方法によれば、逆懸濁及び乳化重合は、本発明による製品の調製のために使用できる。これらのプロセスによれば、アクリル酸などのモノマーの水溶性かつ部分的に中和された溶液が、保護コロイド及び/又は乳化剤を用いて疎水性有機溶媒中で分散されて、フリーラジカル開始剤により重合が始まる。内部架橋剤は、モノマー溶液に溶解して、これと共に測るか、又は所望により重合中に別々に加えるかのいずれかでよい。所望により、グラフト塩基としての水溶性ポリマーの追加は、モノマー溶液を介するか、又は有機溶媒中への直接導入により行なわれる。次に混合物から水が共沸除去されて、ポリマーがろ過されて、所望により乾燥される。モノマー溶液に溶解した多官能架橋剤中における重合により、及び/又は重合工程中における適切な架橋剤とポリマーの官能基の反応により、内部架橋が行なわれ得る。40

【0063】

これらの方針の結果が、超吸収性半製品である。材料の乾燥、粉碎機内での粗粉碎、並びに約850μmを超える粒子及び約150μm未満の粒子の除去を含む、超吸収性を得るために工程の全てを繰り返すことにより、本明細書で使用されるような超吸収性半製品が調製される。50

【0064】

本発明の超吸収性ポリマー組成物は、自由膨張ゲルベッド浸透性（FSGBP）により測定したときに特定の特性、又は性質、白色度試験により測定したときに特性の白色度特性を示し、本発明の超吸収性ポリマー組成物の残留モノマーが、残留モノエチレン性不飽和モノマー試験で説明される。自由膨張ゲルベッド浸透性試験は、一般に「自由膨張」条件と呼ばれるものの後の封圧下において、（例えは吸収性構造から分離された）Darcy 単位の超吸収性材料の膨張したベッドの浸透性の測定である。これについて、用語「自由膨張」は、説明されるような試験溶液を吸収する際に膨張抑制荷重なしで超吸収性材料を膨張させることを意味する。本発明の超吸収性ポリマー組成物は、約 6 Darcy 以上；又は約 10 Darcy 以上；又は約 20 Darcy 以上；又は約 6 Darcy ~ 約 20 Darcy；又は約 10 Darcy ~ 約 180 Darcy、又は約 20 ~ 約 160 Darcy の自由膨張ゲルベッド浸透性を有してよい。

【0065】

超吸収性ポリマー組成物は、白色度試験により測定したときに、約 42 日のエイジング後に少なくとも約 7.5 の白色度、又は約 49 日のエイジング後に少なくとも約 7.5 の白色度、又は約 62 日のエイジング後に少なくとも約 7.5 の白色度を有してよい。超吸収性ポリマー組成物は、残留モノエチレン性不飽和モノマー試験により測定したときに、約 200 ppm 未満の残留モノマーを有するか、又は約 100 ppm 未満のモノマーを有してよい。

【0066】

本発明による超吸収性ポリマー組成物は、生理用ナプキン、おむつ、又は創傷包帯を含む多くの製品に利用されることが可能で、それらは、それらは大量の経血、尿、又は他の体液を急速に吸収する性質を有する。本発明による製剤は、加圧下でさえも吸収された液体を保持して、膨張状態の構造なしに液体をさらに分配することもできるので、それらは、より好ましくは、従来の最新の超吸収性組成物と比べたときに親水性纖維材料（例えは綿毛など）について、より高い濃度で利用される。また、それらは、おむつ構造内に綿毛含有物のない均質な超吸収剤層として使用するの適しており、その結果として、特に薄い製品が可能である。さらに、ポリマーは、大人向けの失禁用製品に用いるのに適する。

【0067】

広い意味での積層品の調製と、押し出し及び共押し出しされて湿潤及び乾燥結合するだけでなくその後に結合した構造体の調製が、さらなる調製プロセスとして可能である。また、これらの可能なプロセスとお互いの組み合わせも可能である。

【0068】

また、本発明による超吸収性ポリマー組成物は、さらなる使用に適した吸収性製品に利用してもよい。具体的には、本発明の超吸収性ポリマー組成物は、水又は水性液体のための吸収剤のための吸収性組成物に、好ましくは、体液の吸収のための構造に、発泡及び非発泡シート状構造に、包装材料に、植物成長のための構造に、土壤改良剤として、又は活性化合物担体として使用できる。このために、紙若しくは綿毛若しくは合成纖維との混合により、又は紙、綿毛、又は不織テキスタイルの物質間に超吸収性ポリマー組成物粒子を分配することにより、又はキャリヤー材料への加工により、それらはウェブに加工される。さらに、それらは、例えは創傷包帯、包装材、農業吸収剤、フードトレイ及びパッドなどの吸収性組成物に適する。

【0069】

既知の超吸収性ポリマー組成物と比べて、本発明による超吸収性ポリマー組成物は、高吸収及び保持容量を維持しながら、浸透性における重大な向上、すなわち、膨張状態の液体の輸送における向上を示す。

【0070】

次の実施例を参照することによって、本発明をより詳細に理解され得るであろう。

【0071】

試験手順

10

20

30

40

50

残留モノエチレン性不飽和モノマー試験

残留モノエチレン性不飽和モノマー分析は、ポリマー溶液又は超吸収性組成物から得られた固体フィルムを用いて行なう。この試験の説明のための一例として、モノエチレン性不飽和モノマーはアクリル酸である。残留アクリル酸モノマー含有量を決定するために、S P D - I O A v p S h i m a d z u U V 検出器を備えた高性能液体クロマトグラフィー (H P L C) (米国コロンビア州メリーランドに営業所を有する S h i m a d z u S c i e n t i f i c I n s t r u m e n t s 社製) を使用する。残留アクリル酸モノマーを決定するために、約 9 5 0 0 r p m の速度で U l t r a - T u r r a x T 2 5 ホモジナイザー分散ツールを用いて、8 8 . 0 m l の 0 . 9 % N a C l 溶液及び 1 0 m l の 2 0 % 硫酸アルミニウムの混合物中で、約 2 . 0 0 0 0 + / - 0 . 0 0 1 0 グラムの乾燥超吸収性ポリマーを 1 0 分間攪拌する。0 . 4 5 μ m 濾紙で混合物をろ過して、次に N u c l e o s i l C 8 1 2 0 A 逆相カラム (米国カリフォルニア州オントリオに営業所を有する C o l u m n E n g i n e e r i n g I n c o r p o r a t e d 社製) にろ液を通してアクリル酸モノマーを分離する。アクリル酸モノマーが一定時間で溶出して、約 1 0 p p m で検出限界になる。次に、クロマトグラムから計算された、得られた溶出物のピーク面積を使用して、ポリマー中の残留アクリル酸モノマーの量を計算する。最初に、その既知の量 (p p m) に対する純アクリル酸溶出物の応答面積をプロットすることにより、較正曲線を得た。0 . 9 9 6 を超える相関係数を有する線形曲線を得た。

【0072】

白色度試験

5 mm リング及び白色セラミック及び黒色ガラスディスクを備えた C o l o r F l e x (登録商標) 分光色彩計 (バージニア州レストンの H u n t e r A s s o c i a t e s Laboratory 社製) を用いて C I E の L * , a * , b * 色度 (D 6 5 / 1 0) 及び不透明度 (Y) を決定した。C I E L * , a * , b * スケール上ではサンプルについて、「L *」は、明度 (1 0 0 - 0) を示し、「a *」は赤み (+) 又は緑み (-) を示し、「b *」は黄み (+) 又は青み (-) を示す。このスケールは、C I E 系を用いることにより、対象の色を計算するための A S T M E 3 0 8 標準技法に説明されている原理を基準とする。白色度は、式 : = (L * / b *) - a * > 7 . 5 (この数値は、サンプルが、物理的観測を基準として白く見えることを意味する) により計算される。

【0073】

含水量

「水分%」として測定される含水量は、次のように計算できる：1) 予め秤量したアルミニウム秤量皿中の 4 . 5 ~ 5 . 5 g の超吸収性ポリマー組成物 (S A P) を正確に秤量する；2) S A P 及び皿を 1 5 0 ℃ に前加熱した標準的なラボオーブンに 3 0 分間入れる；3) 皿及び内容物を取り出して再秤量する；並びに 4) 次式：

$$\text{水分\%} = [\{ (\text{皿重量} + \text{初期 S A P 重量}) - (\text{乾燥した S A P 及び皿重量}) \} \times 1 0 0] / \text{乾燥した S A P 重量}$$

を用いて水分%を計算する。

【0074】

自由膨張ゲルベッド浸透性試験 (F S G B P)

また、本明細書では、自由膨張ゲルベッド浸透性試験は、0 p s i 膨張圧力試験下のゲルベッド浸透性 (G B P) ともいい、一般に「自由膨張」条件と呼ばれる条件下で、ゲル粒子 (例えば、表面処理された吸収性材料又は表面処理される前の超吸収性材料など) の膨張したベッドの浸透性を決定する。用語「自由膨張」は、説明されるような試験溶液を吸収する際に保持荷重なしでゲル粒子が膨張させられることを意味する。ゲルベッド浸透性試験を行なうための適切な装置は、図 1、2 及び 3 に示されており、一般に 5 0 0 として示されている。試験装置集成体 5 2 8 は試験容器を含み、一般に 5 3 0 として示され、プランジャーは一般に 5 3 8 として示される。プランジャーは、長手軸方向に開けられたシリンダーホールを有するシャフト 5 3 8 及びシャフトの底に位置するヘッド 5 5 0 を含む。シャフトホール 5 6 2 は、約 1 6 mm の直径を有する。例えば接着剤などにより、ブ

ランジャーヘッドはシャフトに接続される。12個のホール445は、シャフトの放射軸に穿孔されており、3個は、90°ごとに配置されて、約6.4mmの直径を有する。シャフト538は、LEXANロッド又は同等の材料から機械加工されて、約2.2cmの外径及び約16mmの内径を有する。

【0075】

プランジャーへッド550は、7個のホール560の同心円状の内輪及び14個のホール554の外輪を有し、全てのホールは、約8.8mmの直径並びにシャフトに沿って約16mmの孔を有する。プランジャーへッド550は、LEXANロッド又は同等の材料から機械加工されており、約16mmの高さ、及びそれが最低壁間隔を有するシリンドー534内に適合するが、依然として自由にスライドするように調整されている直径を有する。プランジャーへッド550及びシャフト538の全長は約8.25cmであるが、プランジャー536の所望の質量を得るために、シャフトの上部を機械加工することができる。プランジャー536は、しっかりと張るために二軸延伸されて、かつプランジャー536の下端に取り付けられた100メッシュステンレス鋼クロススクリーン564を含む。スクリーンをプランジャーへッド550にしっかりと取り付けるようにする適切な溶媒を用いて、スクリーンはプランジャーへッド550に取り付けられる。過剰な溶媒がスクリーンの開口部中に移動して、液流のための開口面積を減らすことのないように、慎重になる必要がある。IPS社(米国カリフォルニア州Gardenに営業所を有する)製アクリル溶媒Weld-on 4が適切な溶媒である。

【0076】

試験容器530は、シリンドー534、及びしっかりと張るために二軸延伸されてシリンドー534の下端に取り付けられている400メッシュステンレス鋼クロススクリーン566を含む。スクリーンをシリンドーにしっかりと取り付けるようにする適切な溶媒を用いて、スクリーンはシリンドーに取り付けられる。過剰な溶媒がスクリーンの開口部中に移動して、液流のための開口面積を減らさないようにするために、慎重になる必要がある。IPS社(米国カリフォルニア州Gardenに営業所を有する)製アクリル溶媒Weld-on 4が、適切な溶媒である。図2に568として示されるゲル粒子サンプルは、試験中にシリンドー534内のスクリーン566上に支持されている。

【0077】

シリンドー534は、透明なLEXANロッド又は同等の材料からくり貫くか、又はLEXAN管又は同等の材料から切削してよく、約6cmの内径(例えば、約28.27cm²の断面積)、約0.5cmの壁厚及び約7.95cmの高さを有する。66mmの外径を有する領域534aがシリンドー534の下部31mmに存在するように、ステップがシリンドー534の外径に機械加工される。領域534aの直径と適合するo-リング540が、ステップの上部に位置してよい。

【0078】

輪状ウェイト548は、シャフト538上で自由にスライドするように、直径約2.2cm及び深さ1.3cmの反対に掘られたホールを有する。また、輪状ウェイトは約16mmの貫通孔548aも有する。輪状ウェイト548は、ステンレス鋼から、又は蒸留水中の0.9重量%塩化ナトリウム溶液である試験溶液の存在下で、腐食に耐性のある他の最適な材料から形成できる。プランジャー536及び輪状ウェイト548の合計重量は、約596グラム(g)と等しく、それは約28.27cm²のサンプル面積に対して、約0.3ポンド/平方インチ(psi)、又は約20.7ダイン/cm²(2.07kPa)のサンプル568にかけられた圧力に対応する。

【0079】

上述の試験中に試験溶液が試験装置を通過するときに、一般に試験容器530は堰600上に置かれる。堰の用途は、試験容器530の上部からあふれ出した液体をそらして、あふれ出した液体を個別の回収デバイス601に移すことである。堰は、ビーカー603を備えた天秤602の上方に位置することができて、膨張したサンプル568を通過していく食塩水を回収するためにその上に残っている。

10

20

30

40

50

【0080】

「自由膨張」条件下のゲルベッド浸透性試験を行なうために、プランジャー536（その上に乗っているウェイト548を有する）が、空の試験容器530に置かれ、ウェイト548の上部から試験容器530の下部までの高さは、正確には0.01mmの適切なゲージを用いて測定される。測定中に厚さゲージがかける力は、可能な限り低くなるべきであり、好ましくは、約0.74ニュートン未満である。それぞれ空の試験容器530、プランジャー536、及びウェイト548の組み合わせの高さを測定して、トラック（その中で、複数の試験装置を用いるときにプランジャー536及びウェイト548が使われる）を維持することが重要である。サンプル568が後で膨張した次の飽和状態であるときに、同プランジャー536及びウェイト548が、測定のために使われるべきである。また、サンプルカップ530が置かれている台が水平であり、ウェイト548の上面がサンプルカップ530の底面と平行であることも好ましい。10

【0081】

被試験サンプルは、U.S.スタンダード30メッシュスクリーンによって予めスクリーニングされて、U.S.スタンダード50メッシュスクリーン上に保持されている超吸収性ポリマー組成物粒子から調製される。結果として、試験サンプルは、約300μm～約600μmの粒径の粒子を含む。超吸収性ポリマー粒子は、例えば、W.S.Tyler社（オハイオ州Mentor）製RO-TAPメカニカルシープシェイカーB型によって、予めスクリーニングできる。篩分けは、10分間行なわれる。約2.0gのサンプルは、試験容器530内に置かれ、試験容器の底上に均一に広げられる。次に、サンプルを飽和させて、サンプルを制限荷重のない膨張状態にさせるために、容器（その中には、2.0gのサンプルを有し、プランジャー536及びウェイト548がない）を0.9%食塩水に約60分間沈める。サンプルカップ530が、液体容器の底の僅かに上に上げられるように、飽和中に、サンプルカップ530は、液体容器内に位置するメッシュ上にセットされる。メッシュは、サンプルカップ530中への食塩水の流れを制限しない。適切なメッシュは、Eagle Supply and Plastic社（米国ウィスconsin州Appletonに営業所を有する）から部品番号7308として得ることができる。試験セル内の完全に平坦な食塩水表面からも明らかなように、食塩水は超吸収性ポリマー組成物粒子を余り覆わない。また、食塩水の深さは余り低くないので、セル内の表面は、食塩水というよりも、もっぱら膨張超吸収性によって規定される。2030

【0082】

この期間の終了時に、プランジャー536及びウェイト548の集成体が、試験容器530内の飽和したサンプル568上に置かれて、次に、試験容器530、プランジャー536、ウェイト548、及びサンプル568が、溶液から取り出される。取り出し後、測定前に、試験容器530、プランジャー536、ウェイト548、及びサンプル568は、均一な厚さの適切で平坦かつ大型の格子状非変形プレート上に約30秒間に置かれることになる。0点が初期高さの測定値から変わっていないならば、前に使ったものと同じ厚さゲージを用いて、ウェイト548の上部から試験容器530の底までの高さを再び測定することにより、飽和したサンプル568の厚さは決定できる。試験容器530、プランジャー536、ウェイト548、及びサンプル568は、均一な厚さの平坦かつ大型の格子状非変形プレート（試験容器内の液体が表面張力によって平坦な表面上に流れないようにするであろう）上に置かれるであろう。プレートは縦7.6cm、横7.6cmの全体寸法を有しており、各グリッドは、長さ1.59cm、幅1.59cm、深さ1.12cmのセルの大きさの寸法を有する。適切で平坦かつ大型の格子状非変形プレート材料は、McMaster Carr Supply社（米国イリノイ州シカゴに営業所を有する）から入手可能なカタログ番号1624K27の放物状拡散パネルであって、次に、それは適切な寸法に切断することができる。また、最初の空の集成体の高さを測定するときには、この平坦かつ大型のメッシュ非変形プレートが存在しなければならない。厚さゲージが係合された後に、できる限り早く高さ測定が行なわれるべきである。空の試験容器530、プランジャー536、及びウェイト548を測定することから得られた高さ測定値が4050

、サンプル 568 を飽和させた後に得られた高さ測定値から引かれる。得られた値は、膨張サンプルの厚さ、又は高さ「H」である。

【0083】

内部に飽和したサンプル 568、プランジャー 536、及びウェイト 548 を有する試験容器 530 中に 0.9% 食塩水の流れを送達することにより、浸透性測定が始まられる。容器中への試験溶液の流速が、食塩水がシリンドラー 534 の上部を浸すようにするために調製され、それによって、試験容器 530 の高さと等しい一定のヘッド圧になる。例えば定量ポンプ 604 を備えたシリンドラーの上部から少量であるが一定の量を確実に出すのに十分である任意の適切な手段により、試験溶液は加えられてよい。あふれ出した液体は、個別の回収デバイス 601 に移される。天秤 602 及びビーカー 603 を用いて、時間に対するサンプル 568 を通過する溶液の量が、重量測定法で測定される。排水が始まると直ぐに、天秤 602 からのデータ点が、毎秒で少なくとも 60 秒間集められる。手動で又はデータ収集ソフトウェアによって、データ収集が行なわれてよい。膨張したサンプル 568 を通過する流速 Q が、サンプル 568 を通過する液体（グラム単位）対時間（秒単位）の線形最小自乗フィットによりグラム／秒（g/s）の単位で決定される。10

【0084】

c m 単位の浸透性が、次の化学反応式： $K = [Q * H * \mu] / [A * p * P]$ { 式中、
 K = 浸透性（c m²）、 Q = 流速（g/s）、 H = 膨張したサンプルの高さ（c m）、 μ = 液体粘度（poise）（この試験で使われる試験溶液について約 1 センチポアズ）、
 A = 液流の断面積（この試験で使われる試験容器について 28.27 c m²）、 p = 液体密度（g/c m³）（この試験で使われる試験溶液について約 1 g/c m³）及び P = 静水圧（ダイン/c m²）（通常は約 7,797 ダイン/c m²）} により得られる。静水圧が、 $P = \rho * g * h$ { ρ = 液体密度（g/c m³）、 g = 重力加速度、名目上 981 c m/s²、及び h = 液体の高さ、例えば本明細書で記述されるゲルベッド浸透性試験について 7.95 c m } から計算される。20

【0085】

最低でも 2 つのサンプルが試験されて、その結果が、サンプルのゲルベッド浸透性を決定するために平均される。

【実施例】

【0086】

次の実施例及び実施例のための半製品が、本発明を説明するために提供されるが、特許請求の範囲を限定するものではない。特に明記しない限り、全ての部、及びパーセント（%）は重量を基準とする。30

【0087】

半製品 A [典型的な調製手順]

攪拌機及び冷却コイルを備えたポリエチレン容器中に、25.0 kg の 50% NaOH と 37 kg の蒸留水を加えて、20℃ に冷却した。次に、9.6 kg の氷アクリル酸をその苛性溶液に加えて、溶液を 20℃ に再冷却した。47.8 g のポリエチレングリコールモノアリルエーテルアクリレート、47.8 g のエトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート SARTOMER (登録商標) 454 製品、及び 19.2 kg の氷アクリル酸を第一の溶液に加えて、次に 4~6℃ に冷却した。そのモノマー溶液に窒素を約 10 分間バブリングした。次に、モノマー溶液を 7.7 kg の回分で長方形のトレイ中に放出した。モノマータンクからトレイ中へ搬送されているモノマー溶液流中にエリソルビン酸ナトリウム溶液を注入することにより、各回分に対して、80 g の 1 重量% の H₂O₂ 水溶液、120 g の 2 重量% 過硫酸ナトリウム水溶液、及び 72 g の 0.5 重量% エリソルビン酸ナトリウム水溶液をモノマー溶液流中に均質的に加えた。投与されたモノマーを 20 分間で重合させた。得られたヒドロゲルを切り刻んで、Hobart 4M6 工業用押し出し機で押し出して、次に Procter & Schwartz 062 型の空気吹き込み型オープン内において 175℃ で、20 インチ × 40 インチ穴あき金属トレイ上で、空気の上昇流で 10 分間、空気の下降流で 6 分間、5 重量% 未満の最終製品水分レベルまで乾40

燥させた。乾燥した材料を Prodeva 315-S 型粉碎機内で粗粉碎し、MPI 666-F3 段ロールミル内で粉碎し、Minox MTS 600 DS 3V を用いてふるいにかけて、850 μm より大きくて 150 μm より小さい粒子を除去した。

【0088】

実施例 1 ~ 8

20 重量 % の水溶液を並びに表 1 に示した量の抗酸化剤及びキレート化剤を用いて、半製品 A を 1 重量 % のエチレンカーボネート及び 4 重量 % の水でコーティングした。次に、コーティングされた半製品 A を対流式オープン内において 190 ° で 45 分間加熱した。次に、1000 ppm のポリエチレングリコール 8000 (8000 の平均分子量を有するポリエチレングリコール) 及び 5 % の水によって、表面架橋した粒子材料を後処理した

10

。

【0089】

【表 1】

表 1 実施例 1~8

サンプル	熱開始剤、 NaPS ppm	抗酸化剤	抗酸化剤 の量 Wt %	キレート 化剤 Wt %	白色度 ^{1,2}	残留 モノマー ppm	自由膨張 GBP Darcy
実施例1 206-55-5	300	Bruggolite® FF6	1	0	9.90	170	105.82
実施例2 206-55-2	300	Bruggolite® FF7	1	0	7.88	613	26.71
実施例3 206-65-1	300	Bruggolite® FF6	1	0.5	7.60	499	34.25
実施例4 206-65-7	300	Bruggolite® FF7	1	0.5	9.39		48.49
実施例5 206-75-1	100	Bruggolite® FF7	1	0	12.48	614	65.78
実施例6 196-62-2	80	Bruggolite® FF6	0.11	0	15.37	540	28.96
実施例7 196-63-1	75	Bruggolite® FF6	0.5	0	12.57	67	6.18
実施例8 196-63-2	75	Bruggolite® FF6	1.0	0	10.80	49	6.83

20

30

【0090】

1. 白色度 = (L / b) - a > 7.5 = サンプルは白く見える。

式中、L - = 黒、L + = 白

b - = 青、b + = 黄

a - = 緑、a + = 赤

2. 40 °C、相対湿度 80 % で 12 週間エイジングしたときの白色度。

40

【0091】

半製品 B

ベースポリマー A の調製について上述した押し出し機の後に切り刻んだヒドロゲルに Bruggolite (登録商標) FF6 の 10 % 水溶液をスプレーした。半製品 A について述べたものと類似の方法により、コーティングされたヒドロゲルを乾燥して、粒子へと粉碎した。

【0092】

50

実施例9～10

20重量%の水溶液を用いて、1重量%のエチレンカーボネート及び4重量%の水で半製品Bをコーティングした。次に、コーティングされた半製品Bを対流式オーブン内において190℃で30分間加熱した。次に、1000ppmのポリエチレングリコール8000(8000の平均分子量を有するポリエチレングリコール)及び5%の水で表面架橋した粒子材料を後処理した。

【0093】

【表2】

表2 実施例9-10

サンプル	熱開始剤、 NaPS ppm	抗酸化剤	抗酸化剤 の量 Wt%	白色度 ¹	残留 モノマー ppm	自由膨張 GBP Darcy
実施例9 206-91-1	300	Bruggolite [®] FF6	1	9.73	110	63.22
実施例10 206-91-2	300	Bruggolite [®] FF7	1	8.28	727	42.77

10

【0094】

1.40℃、相対湿度80%で10週間エイジングしたときの白色度。

【0095】

実施例11～14

キッチンエイドミキサーで、噴霧器により最低速度で、様々な量の亜硫酸水素ナトリウムNaHSO₃(Sigma-Aldrich社製ACS試薬品質、製品番号:243973)を含む50gの水溶液を、半製品A由来の約200gの乾燥粒子ポリマーにスプレーした。湿潤ポリマーを対流式オーブン内において176℃で30分間乾燥した。次に、Brinkmann-Retschミルを用いて乾燥したサンプルを粉碎した。次に、20及び100メッシュサイズのスクリーン間でコーティングした粉碎ポリマーをふるいにかけた。

30

【0096】

次に、20重量%の水溶液を用いて、1重量%エチレンカーボネート及び4重量%の水をスプレーすることにより、NaHSC₃で処理した各サンプルを表面架橋させて、次に対流式オーブン内において190℃で30分間加熱した。次に、1000ppmのポリエチレングリコール8000(8000の平均分子量を有するポリエチレングリコール)及び5%の水で表面架橋した粒子材料を後処理した。

【0097】

【表3】

表3 実施例11-14

サンプル	熱開始剤、 NaPS ppm	抗酸化剤	抗酸化剤 の量 Wt%	白色度 ¹	残留 モノマー ppm	自由膨張 GBP Darcy
実施例11 196-66-2	300	亜硫酸水素 ナトリウム NaHSO ₃	0.1	22.16	188	56.65
実施例12 196-66-3	300	亜硫酸水素 ナトリウム NaHSO ₃	0.25	22.10	110	18.66
実施例13 196-66-4	300	亜硫酸水素 ナトリウム NaHSO ₃	0.50	16.45	74	29.38
実施例14 196-66-5	300	亜硫酸水素 ナトリウム NaHSO ₃	1.0	13.36	78	30.73

10

20

1.4.0、相対湿度80%で6週間エイジングした。

【0098】

上記実施例以外に、又は他に示さない限り、含有物、反応条件、その他、明細書及び特許請求の範囲中で使用されたものなどの量を表している全ての数は、全ての場合に用語「約」によって修飾されているものと解されたい。それ故に、反対に示さない限り、明細書及び添付の特許請求の範囲中で説明されている数値パラメータは近似値であって、本発明により得られることになる所望の性質によって変わるであろう。少なくとも、特許請求の範囲に対して均等の原理の適用を制限することなく、各数値パラメータは、重要な桁の数及び通常の端数処理の観点から解釈されるべきである。

30

【0099】

本発明の広範囲を示している数値範囲及びパラメータが近似値であるにもかかわらず、具体的な実施例で説明されている数値は、できる限り正確に示されている。しかし、任意の数値は、それらの各試験測定値に見られる標準偏差から必然的に生まれるある種の誤差を本質的に含む。

【図1】

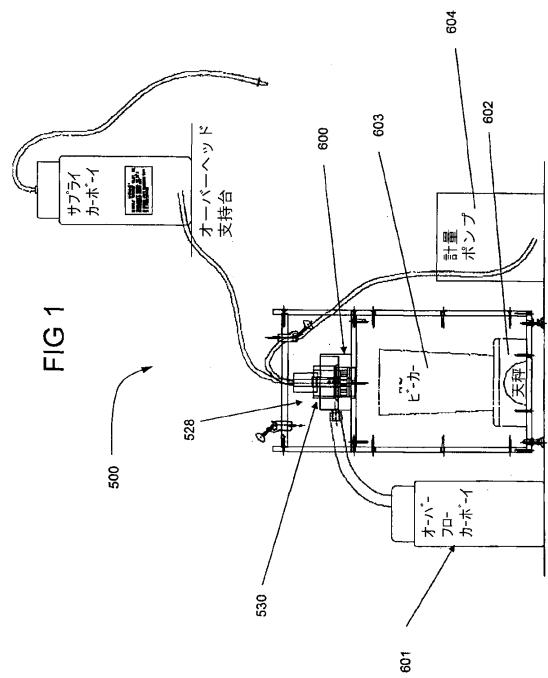


FIG 1

【図2】

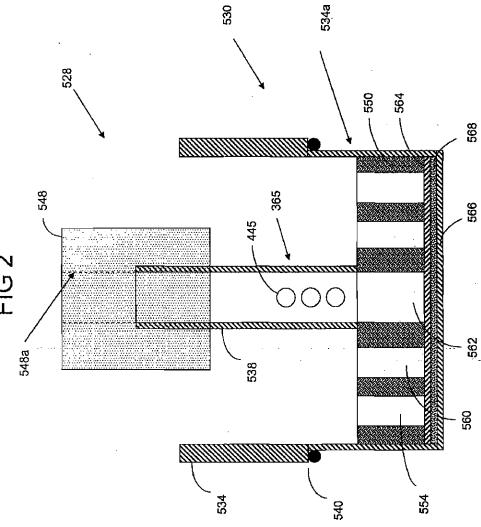


FIG 2

【図3】

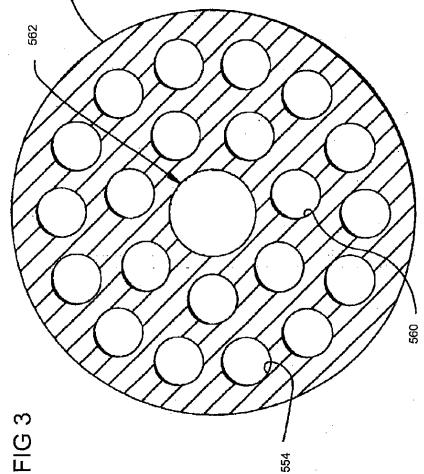


FIG 3

フロントページの続き

(51)Int.CI. F I
A 6 1 F 13/15 (2006.01) A 4 1 B 13/02 D
A 6 1 F 13/49 (2006.01)

(74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志
(74)代理人 100135895
弁理士 三間 俊介
(72)発明者 アーメド, イクバル
アメリカ合衆国, ノースカロライナ 27410, グリーンズバラ, チャンス ロード 3605
(72)発明者 バルデン, ミルコ
ドイツ連邦共和国, 45699 ヘルテン, バッハシュトラーセ 48
(72)発明者 キング, ブライアン
アメリカ合衆国, ノースカロライナ 27408, グリーンズバラ, ロビン フッド ドライブ
3015
(72)発明者 スミス, スコット ジェイ.
アメリカ合衆国, ノースカロライナ 27407, グリーンズバラ, ダプリン コート 4100
(72)発明者 シュミット, ハラルト
ドイツ連邦共和国, 47918 テニスフォルスト, ホテザー ベーク 48

審査官 吉澤 英一

(56)参考文献 特開2003-052742 (JP, A)
特開2003-206305 (JP, A)
国際公開第2004/084962 (WO, A1)
国際公開第2007/070776 (WO, A1)
特開2003-062460 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C08J 3/24
A61F 13/15
A61F 13/49
A61F 13/53
A61L 15/60
C08F 220/06
C08J 7/00