

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4313191号
(P4313191)

(45) 発行日 平成21年8月12日(2009.8.12)

(24) 登録日 平成21年5月22日(2009.5.22)

(51) Int.Cl.

F 1

A 6 1 F	13/15	(2006.01)	A 4 1 B	13/02	N
A 6 1 F	13/49	(2006.01)	A 4 1 B	13/02	D
A 6 1 F	13/53	(2006.01)	A 6 1 F	5/44	H
A 6 1 F	5/44	(2006.01)	A 6 1 F	13/18	380B
A 6 1 F	13/472	(2006.01)	C O 8 L	101/14	

請求項の数 11 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-508402 (P2003-508402)
(86) (22) 出願日	平成14年6月26日 (2002.6.26)
(65) 公表番号	特表2004-534581 (P2004-534581A)
(43) 公表日	平成16年11月18日 (2004.11.18)
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/020874
(87) 国際公開番号	W02003/002164
(87) 国際公開日	平成15年1月9日 (2003.1.9)
審査請求日	平成17年6月24日 (2005.6.24)
(31) 優先権主張番号	60/302,329
(32) 優先日	平成13年6月29日 (2001.6.29)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	500001596 シュトックハウゼン ゲゼルシャフト ミ ット ベシュレンクテル ハフツング S t o c k h a u s e n G m b H ドイツ連邦共和国 クレーフエルド ベツ ケルフアード 25 B a e k e r p f a d 25, D-47 805 K r e f e l d, German y
(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】臭気抑制特性を有する超吸収性カルボキシル含有重合体および製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(I) (a) 1つまたはそれ以上のエチレン性不飽和カルボキシル基含有単量体、または1つまたはそれ以上のエチレン性不飽和カルボキシル基含有単量体および該カルボキシル基含有単量体と共に重合し得る1つまたはそれ以上の共単量体、(b) 1つまたはそれ以上の架橋剤、および(c) 重合媒体からなる重合反応混合物を重合し、架橋ヒドロゲルを形成する工程、(II) 該ヒドロゲルを粉碎し、粒子にする工程、(III) 該ヒドロゲルを乾燥する工程、および(IV) 銀塩の添加の前または後に、1~60分間、170~250の温度に工程(II)からの乾燥重合体粒子を加熱する工程からなる吸水性・水不溶性重合体粒子の製造方法であって、

乾燥後の吸水性・水不溶性重合体粒子は、含水率が吸水性・水不溶性重合体粒子の質量を基準にして10質量%以下であり、粒度が0.05mm以上0.8mm以下であり、(i) 重合の開始前の単量体混合物に、もしくは重合中の反応混合物に、(ii) 工程(I)の粉碎前もしくは粉碎後の架橋ヒドロゲルに、または(iii) 工程(III)後での乾燥重合体粒子に、pHが中性の水における室温での溶解度が1リットル当たり1グラム以上である銀塩の水溶液を添加することを特徴とする方法。

【請求項 2】

銀塩の水溶液を工程(III)後の乾燥重合体粒子に添加することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

10

20

銀塩が硝酸銀、酢酸銀、臭素酸銀、塩素酸銀、乳酸銀、亜硝酸銀、過塩素酸銀、過マンガン酸銀、硫酸銀およびそれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】

乾燥重合体の質量を基準にして1~10,000 ppmの銀陽イオンを供給する量の銀塩を添加することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】

銀塩の水溶液がさらにポリエーテルポリオールを含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項6】

銀塩の水溶液の添加の前に、銀塩の水溶液の添加と同時に、または銀塩の水溶液の添加の後に、工程(III)からの乾燥重合体粒子を硫酸アルミニウム水溶液で処理することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項7】

銀塩の水溶液の添加前にまたは銀塩の水溶液の添加と同時に、ヒュームドシリカを工程(III)からの乾燥重合体粒子と混合することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項8】

ヒュームドシリカが水性分散液として使用されることを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項9】

銀塩の水溶液の添加の前に、その添加と同時に、またはその添加の後に、活性炭、クロロフィリン、キレート化剤、ソーダ、重炭酸ナトリウム、硫酸銅、酢酸銅、硫酸亜鉛、ケイ酸塩、ヒュームドシリカ、シリカ、粘土、シクロデキストリン、クエン酸、キトサン、イオン交換樹脂粒子、ゼオライトまたはそれらの組み合わせからなる群から選ばれた添加物を添加することをさらに含む請求項1に記載の方法。

【請求項10】

請求項1に記載の方法によって製造された吸水性・水不溶性重合体粒子。

【請求項11】

(I)(a) 1つまたはそれ以上のエチレン性不飽和カルボキシル基含有単量体、または1つまたはそれ以上のエチレン性不飽和カルボキシル基含有単量体および該カルボキシル基含有単量体と共に重合し得る1つまたはそれ以上の共単量体、(b) 1つまたはそれ以上の架橋剤、および(c) 重合媒体からなる重合反応混合物を重合し、架橋ヒドロゲルを形成する工程、(II) 該ヒドロゲルを粉碎し、粒子にする工程、(III) 該ヒドロゲルを乾燥する工程、および(IV) 銀塩の添加の前または後に、1~60分間、170~250の温度に工程(III)からの乾燥重合体粒子を加熱する工程からなる吸水性・水不溶性重合体粒子の製造方法であって、

乾燥後の吸水性・水不溶性重合体粒子は、含水率が吸水性・水不溶性重合体粒子の質量を基準にして10質量%以下であり、粒度が0.05mm以上0.8mm以下であり、

銀陽イオンを含む重合体が形成されるように、pHが中性の水における室温での溶解度が1リットル当たり1グラム以上である銀塩100~1,000ppmを水溶液でプロセスに添加することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は臭気抑制特性を有する超吸収性重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

超吸収性重合体または水溶液吸収性重合体とも呼ばれる吸水性重合体は、主に体液を吸収するパーソナルケア製品(例えば赤ん坊おむつ、成人用失禁用品、および婦人衛生用品)に用いられる。そのような用途においては、合成および/もしくは天然の繊維または紙

10

20

30

40

50

を主成分とする織布もしくは不織布、または毛羽詰め物 (fluff pads) のような纖維の強靭な固まりを含む吸収性組織体に、超吸収性重合体粒子が混合される。そのような組織体において用いられる材料は迅速に水性液体を吸収し、それらを吸収性組織体の全体に分配することができる。その組織体は、超吸収性重合体がないと、吸収能が限られ、許容される吸収能を備えるために必要とされる大量の材料のためにかさばり、加圧下では液体を保持しない。そのような吸収性組織体の吸収力および液体保持性を向上させるための手段は、液体を吸収して膨潤ヒドロゲル物質を形成する超吸収性重合体粒子を混合することである。

【0003】

超吸収性重合体粒子は迅速に液体を吸収し、漏れを防ぐために液体を保持し、かつ濡れたときでさえ吸収性組織体に「ドライ感」を与える。そのような重合体の具体例に関しては、米国特許第4,610,678号明細書（特許文献1）参照。また、米国特許第4,654,039号明細書（特許文献2）および米国再発行特許発明第32,649号明細書（特許文献3）参照。それらの特許には、超吸収性重合体の製造方法およびそのような重合体のための既知の架橋剤の使用が開示されている。また、米国特許第4,295,987号明細書（特許文献4）および米国特許第4,303,771号明細書（特許文献5）参照。基本的な製法の変形は英国特許第2,119,384号明細書（特許文献6）に教示されており、それには前もって重合された吸収性重合体粉末を架橋剤、好ましくは多価アルコール、溶媒および水と混合して重合体表面を被覆し、90～300の範囲の温度に加熱して表面を架橋する後重合表面架橋方法が開示されている。米国特許第5,506,324号明細書（特許文献7）には、多価アルコール性炭化水素の1水酸基当たり2～8個のエチレンオキシド単位でエトキシ化され、各エチレンオキシド鎖の終端の水酸基はC₂₋₁₀の不飽和カルボン酸またはそのエステルでエステル化されたC₂₋₁₀の多価アルコール性炭化水素を用いて架橋したカルボキシル基含有重合体からなる超吸収性重合体粒子が開示されている。好ましい実施態様において、超吸収性重合体粒子は粒子を乾燥し分粒した後に熱処理を受ける。

【0004】

特に、婦人衛生用品および成人用失禁用品に超吸収性重合体を使用するためには、使用中に、特に細菌に感染した尿と接触したときに発現する不快臭を減じる超吸収性重合体があると望ましい。超吸収性重合体を含む器具において悪臭を減じるために、先行技術において異なる方法が使用してきた。

【0005】

種々の臭気抑制剤が先行技術において知られている。臭気は、一般に、化学的には塩基性、酸性および中性のものに分類され得る。臭気抑制剤は、例えば悪臭の原因となる分子の吸収、吸着および包接複合体生成、悪臭の原因となる分子の遮蔽（masking）および修飾（modification）、悪臭を生産する微生物の阻害、またはそれらの機構の組合せのような種々の機構に基づいて臭気と戦い得る。

【0006】

欧州特許第392608号明細書（特許文献8）は、シクロデキストリン（特に-シクロデキストリン）および活性剤（例えば香料）を含有する使い捨ての吸収性重合体製品を開示している。国際公開第99/64485号パンフレット（特許文献9）もまた、シクロデキストリンを含有する超吸収性重合体に関する。しかし、シクロデキストリンは生分解性であり、微生物にとってよい栄養物となる。感染した尿の中の細菌のような微生物と接触したとき、細菌の増殖が増大し、悪臭の増加をもたらす。更に、シクロデキストリンは、多くの場合非常に細かい粉末状の物質であり、大規模な商業的生産工程で取扱うのが難しい。

【0007】

米国特許第4,385,632号明細書（特許文献10）は、不快臭の発生を防ぐために、細菌の増殖を妨げ、アンモニアの生成を防ぎ、錯体生成によってアンモニアと結合する水溶性銅塩（例えば酢酸銅）を含む尿吸収物品に関する。銅イオン処理は、重い尿路感

10

20

30

40

50

染症が存在する場合のような激しい失禁のときの比較的高濃度のときでさえその效能が低いだけでなく、審美的な観点から衛生用品においてその使用を制限する着色のために、それほど好ましくない。

【0008】

米国特許第6,096,299号明細書（特許文献11）は、粒径が200μmを越えるゼオライトからなる臭気抑制物質を含む吸収性物品を開示している。ゼオライトは、随意に、超吸収性重合体および活性炭と混合してもよい。国際公開第98/20915号パンフレット（特許文献12）は、Ag、CuおよびZnイオンのような殺菌性がある金属陽イオンで交換したゼオライト粉末および超吸収性重合体粉末を含む超吸収性組成物に関する。ゼオライト物質は、膨潤した超吸収性重合体ゲル中で使用するときは、臭気を抑制するのにそれほど効果的ではないということが欠点である。臭気吸収能すなわちゼオライトの細孔が、臭気の原因となる揮発性分子の代わりに水分子によって部分的に充填され得ることは当然のことと思われる。その上、ゼオライト物質は、一般に、細かい粉末状の物質であり、大規模な工業規模で取扱うのが難しい。

【0009】

特開平05-179053号公報（特許文献13）は、水不溶性の無機リン酸塩化合物、例えば磷酸水素ナトリウムジルコニア銀（米国ミリケン・ケミカルズ社から抗菌物質ALPHASAN RC 5000の商品名で販売されている。）、を含む優れた抗菌性を有する吸水性重合体の製造方法に関する。その無機リン酸塩化合物は、一般式 $M^1_a A_b M^2_c (PO_4)_d \cdot nH_2O$ を有する。 M^1 はAg、Cu、Zn、Sn、Hg、Pb、Fe、Co、Ni、Mn、As、Sb、Bi、Ba、CdおよびCrから選択される。 A は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、NH₄およびHから選択される。好ましくは、 M^1 は例えばAgであり、 A は例えばLi、Na、NH₄またはHであり、 M^2 は例えばZr、TiまたはSnである。その特定のリン酸塩化合物の網目構造の中に捕捉されたM¹イオンは、重金属イオンで交換されたゼオライトの場合のように、放出されると推測されている。しかし、これらの無機リン酸塩化合物は、上記のゼオライト物質と同様の欠点を持っている。

【0010】

国際公開第00/78281号パンフレット（特許文献14）は、粒径が1～50nmの金属銀粒子が均一に分散した抗菌性の吸収性製品を開示している。一実施態様は、超吸収性重合体からなる使い捨ての吸収性物品に関する。しかし、銀のナノ粒子の調製は複雑である。

【0011】

- 【特許文献1】米国特許第4,610,678号明細書
- 【特許文献2】米国特許第4,654,039号明細書
- 【特許文献3】米国再発行特許発明第32,649号明細書
- 【特許文献4】米国特許第4,295,987号明細書
- 【特許文献5】米国特許第4,303,771号明細書
- 【特許文献6】英国特許第2,119,384号明細書
- 【特許文献7】米国特許第5,506,324号明細書
- 【特許文献8】欧州特許第392608号明細書
- 【特許文献9】国際公開第99/64485号パンフレット
- 【特許文献10】米国特許第4,385,632号明細書
- 【特許文献11】米国特許第6,096,299号明細書
- 【特許文献12】国際公開第98/20915号パンフレット
- 【特許文献13】特開平05-179053号公報
- 【特許文献14】国際公開第00/78281号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

10

20

30

40

50

上記から分かるように、既存の方法のほとんどは悪臭を十分に減らすことができないか、またはその他の欠点がある。それらは、しばしば悪臭吸着剤での処理または香料／芳香を必要とする。香料／芳香の使用は悪臭を隠蔽することができるが、使用者の個人的な匂いの好みと一致させるのは難しいかもしれない。悪臭と香料の組合せの不快さは、悪臭だけの場合よりも不快に感じられることが多い。先行技術における種々の処理は、複雑で時間のかかる工程段階を含んでおり、また、超吸収性重合体の吸収能およびその他の特性に関して不利益であることが多い。したがって、その吸収特性に影響されない臭気抑制特性を有する超吸収性重合体を提供することは非常に望ましい。また、その超吸収材を製造する簡易な方法を開発することも望ましいことである。

【課題を解決するための手段】

10

【0013】

この発明は、ゼオライト中にイオン交換されたものでもなく水不溶性の無機リン酸塩中に結合したものでもない銀陽イオンを含有する吸水性・水不溶性重合体に関する。

【0014】

本発明のさらなる側面は、(I)(a)1つまたはそれ以上のエチレン性不飽和カルボキシル基を含有する単量体、(b)1つまたはそれ以上の架橋剤、(c)随意に、該カルボキシル基を含有する単量体と共に重合し得る1つまたはそれ以上の共単量体、および(d)重合媒体からなる重合反応混合物を重合し、架橋ヒドロゲルを形成する工程、(II)該ヒドロゲルを粉碎し、粒子にする工程、および(III)該ヒドロゲルを乾燥する工程からなる超吸収性重合体粒子の製造方法であって、(i)重合の開始前の重合反応混合物に、もしくは重合中の反応混合物に、または(ii)工程(II)の粉碎前もしくは粉碎後の架橋ヒドロゲルに、または(iii)工程(III)後の乾燥重合体粒子に、固体の銀塩または銀塩の溶液を添加することを特徴とする方法である。

20

【0015】

本発明のもう一つの側面は、本発明の方法によって製造された超吸収性重合体である。この発明はまた、本発明の超吸収性重合体と、紙、合成繊維または天然繊維の織布または不織布の少なくとも1つとを含む吸収性組織体に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の超吸収性重合体は、重合体が尿または血液のような体液に接するときに増加し得る悪臭を防ぐのに非常に効果的である。微生物が悪臭の発生に重要な役割を果たすことが知られている。例えば、ウレアーゼ酵素を生産することができる細菌株は、尿の尿素をアンモニアと二酸化炭素に分解する。皮膚刺激および尿の異臭は、主に尿中および会陰部中の細菌からのウレアーゼの尿素開裂によるアンモニアの生成によると考えられている。本発明の超吸収性重合体を含む器具の中では、細菌増殖およびアンモニア生成が著しく抑制される。

30

【0017】

原理上は、すべての金属イオンは、直接または間接的にある程度細菌細胞の外または中で反応することによって、細菌を不活性化するかもしれない。実際に、種々の金属イオンが抗菌剤として長く知られており使用されてきた。銀イオンは、驚いたことに、アルミニウム、銅および亜鉛のようなおむつ生産者に商業上受け入れられる他の抗菌性の金属イオンに対して、改善された肯定的な臭気抑制を示すことが現在見いだされている。

40

【0018】

効果的な臭気抑制を提供する銀イオンと組み合わせて、ゼオライトや特定の不溶性の無機リン酸塩のような高価で取り扱いの難しい担体を使用する必要がないということは実際に驚くべきことである。したがって、本発明の超吸収性重合体中の銀陽イオンは「遊離の」イオンである、すなわち、それらはゼオライト中に含まれているのではなく、不溶性のリン酸塩の形でリン酸陰イオンに結合しているのでもない。

【0019】

本発明の重要な点は、超吸収性重合体中に銀イオンが存在することである、すなわち超

50

吸収性重合体の製造過程で銀塩を添加することである。

【0020】

銀塩は、粉末塩の形で、または溶液もしくは懸濁液として、超吸収性重合体に加えられる。溶液は、水性でも、有機でも、それらの混合物でもよい。水溶性の銀塩は、本願において「可溶性銀塩」と称するが、それは好ましい銀イオン源である。種々の銀塩の溶解度は、一般に、それらを酸性化したり、それらをアルカリに溶解したり、それらを有機溶媒に溶解したり、それらを高温で溶解したり、溶解工程中に激しく混合したりすることによって向上させることができる。銀塩の溶解度の程度は特に重要ではない。可溶性銀塩は、好ましくは、pHが中性の水における室温での溶解度が1リットル当たり0.0016グラム以上である。より好ましくは、可溶性銀塩は、室温の水への溶解度が1リットル当たり1グラム以上である。もっとも好ましくは、可溶性銀塩は、溶解度が1リットル当たり10グラム以上である。10

【0021】

銀塩の具体例としては、例えば、酢酸銀、アセチルアセトン酸銀、アジ化銀、銀アセチリド、ヒ酸銀、安息香酸銀、フッ化水素銀、一フッ化銀、フッ化銀、ボルフッ化銀、臭素酸銀、臭化銀、炭酸銀、塩化銀、塩素酸銀、クロム酸銀、クエン酸銀、シアノ酸銀、シアノ化銀、(c i s , c i s - 1 , 5 - シクロオクタジエン) - 1 , 1 , 1 , 5 , 5 , 5 - ヘキサフルオロアセチルアセトン酸銀、二クロム酸銀テトラキス(ピリジン)錯体、ジエチルジチオカルバミン酸銀、フッ化銀(I)、フッ化銀(II)、7 , 7 - ジメチル - 1 , 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 - ヘプタフルオロ - 4 , 6 - オクタンジオン酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、ヘキサフルオロヒ酸銀、ヘキサフルオロリン酸銀、沃素酸銀、ヨウ化銀、イソチオシアノ酸銀、シアノ化銀カリウム、乳酸銀、モリブデン酸銀、硝酸銀、亜硝酸銀、酸化銀(I)、酸化銀(II)、シウ酸銀、過塩素酸銀、ペルフルオロ酪酸銀、ペルフルオロプロピオン酸銀、過マンガン酸銀、過レニウム酸銀、燐酸銀、ピクリン酸銀一水和物、プロピオン酸銀、セレン酸銀、セレン化銀、亜セレン酸銀、スルファジアジン銀、硫酸銀、硫化銀、亜硫酸銀、テルル化銀、テトラフルオロ硼酸銀、テトラヨードムキュリウム酸銀、テトラタングステン酸銀、チオシアノ酸銀、p - トルエンスルホン酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀、トリフルオロ酢酸銀、およびバナジン酸銀が挙げられる。種々の銀塩の混合物も使用することができる。好ましい銀塩は、酢酸銀、安息香酸銀、臭素酸銀、塩素酸銀、乳酸銀、モリブデン酸銀、硝酸銀、亜硝酸銀、酸化銀(I)、過塩素酸銀、過マンガン酸銀、セレン酸銀、亜セレン酸銀、スルファジアジン銀および硫酸銀である。最も好ましい銀塩は酢酸銀および硝酸銀である。銀塩の混合物を使用してもよい。20

【0022】

好都合には、使用する銀塩の量は、超吸収性重合体が銀陽イオンを重合体の乾燥質量を基準にして好ましくは1~10,000ppm、より好ましくは1~3,000ppm、さらに好ましくは10~1,000ppm、最も好ましくは25~500ppmの量で含むような量である。好ましくは、使用する銀塩の量は、乾燥重合体質量を基準にして少なくとも1ppm、より好ましくは少なくとも10ppm、最も好ましくは少なくとも25ppmである。好都合には、使用する銀塩の量は、乾燥重合体質量を基準にして、多くとも10,000ppm、好ましくは多くとも3,000ppm、より好ましくは多くとも1,000ppm、最も好ましくは多くとも500ppmである。30

【0023】

吸水性・水不溶性重合体は、好都合には、1つまたはそれ以上のエチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和カルボン酸無水物またはそれらの塩から誘導される。さらに、重合体は、超吸収性重合体に使用するためのまたは超吸収性重合体にグラフト重合するための当技術分野において既知の共单量体、例えばアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸またはその塩、のような共单量体、セルロース单量体、改質セルロース单量体、ポリビニルアルコールまたはデンプン水解物のような共单量体を含んでいてもよい。共单量体は使用するときは、含まれる共单量体は单量体混合物の240

5質量%以下である。

【0024】

好ましい不飽和カルボン酸およびカルボン酸無水物単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、-クロロアクリル酸、-シアノアクリル酸、-メチルアクリル酸(クロトン酸)、-フェニルアクリル酸、-アクリロイルオキシプロピオン酸、ソルビン酸、-クロロソルビン酸、アンゲリカ酸、ケイ皮酸、-クロロケイ皮酸、-スチレニルアクリル酸(1-カルボキシ-4-フェニルブタジエン-1,3)、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、マレイン酸、フマル酸およびマレイン酸無水物によって代表されるアクリル酸類が挙げられる。より好ましくは、出発単量体は、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの塩であり、アクリル酸またはその塩がもっとも好ましい。ここで、例えば「アクリル酸」または「アクリル酸塩」のような総称語と共に接頭辞「(メタ)」を使用するときは、アクリル酸とメタクリル酸の両方を含むようにその語を広げることを意味する。したがって、用語「(メタ)アクリル酸単量体」は、アクリル酸およびメタクリル酸を含む。
10

【0025】

好ましくは、親水性重合体のカルボン酸単位の25モルパーセント以上が塩基で中和される。より好ましくは50%以上が、最も好ましくは65%以上が中和される。この中和は重合の完了の後に行なうことができる。好ましい実施態様においては、出発単量体混合物は、重合前に所望の水準に中和されたカルボン酸基を有する。最終重合体または出発単量体を塩形成陽イオンと接触させることによって中和してもよい。そのような塩形成陽イオンには、アルカリ金属、アンモニウム、置換アンモニウムおよびアミン系陽イオンがある。好ましくは、重合体は、例えば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物、または例えは炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩で中和される。
20

【0026】

本発明の吸水性重合体は、水不溶性にするために、少し架橋される。ビニル、非ビニルまたはジモダル架橋剤を、単独で、混合物として、または種々の組合わせで、使用することができる。超吸収性重合体に使用するのに当技術分野で一般に知られているポリビニル架橋剤が好都合に使用される。少なくとも2つの重合性二重結合を有する化合物の好ましい例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトンおよびトリビニルベンゼンのようなジまたはポリビニル化合物；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、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラブロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコールおよびポリオキシプロピレングリコールのようなポリオールのジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステルのような不飽和モノまたはポリカルボン酸とポリオールのジまたはポリエステル；上述のポリオールのいずれかをマレイン酸のような不飽和酸と反応させることによって得ることができる不飽和ポリエステル；トリメチロールプロパンヘキサエトキシリトリアクリラートのような、C₂-C₁₀多価アルコールを水酸基1個当たり2~8個のC₂-C₄アルキレンオキシド単位と反応させることによって誘導されるポリオールと不飽和モノまたはポリカルボン酸とのジまたはポリエステル；ポリエポキシドを(メタ)アクリル酸と反応させることによって得ることができるジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステル；N,N-メチレンビスアクリルアミドのようなビス(メタ)アクリルアミド；トリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートおよびそのようなジイソシアナートを活性水素原子含有化合物と反応させることによって得られるNCO含有プレポリマーのようなポリイソシアナートを、水酸基含有モノマーと反応させることによって得ることができるカルバミルエステル、例えば上述のジイソシアナートを(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルと反応させることによって得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル；アルキレングリコール、グリセリン、ポリアルキレングリコール、ポリオキシアルキレンポリオールおよび炭
30
40
50

水化物のようなポリオールのジまたはポリ(メタ)アリルエーテル、例えばポリエチレングリコールジアリルエーテル、アリル化デンプンおよびアリル化セルロース；ポリカルボン酸のジまたはポリアリルエステル、例えばフタル酸ジアリルおよびアジピン酸ジアリル；およびポリオールのモノ(メタ)アリルエステルと不飽和モノまたはポリカルボン酸のエステル、例えばメタクリル酸アリルまたはポリエチレングリコールモノアリルエーテルの(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

【0027】

架橋剤の好ましい種類としては、例えば、ビス(メタ)アクリルアミド；アリル(メタ)アクリラート；ジアクリル酸ジエチレングリコール、トリアクリル酸トリメチロールプロパン、およびジアクリル酸ポリエチレングリコールのような(メタ)アクリル酸とポリオールのジまたはポリエステル；およびトリアクリル酸エトキシ化トリメチロールプロパンのようなC₁-C₁₀多価アルコールを水酸基1個当たり2~8個のC₂-C₄アルキレンオキシド単位と反応させることによって誘導されるポリオールと不飽和モノまたはポリカルボン酸とのジまたはポリエステルが挙げられる。より好ましくは、架橋剤は式1に相当するものである。

【0028】

【化1】



【0029】

ここで、R¹は、炭素原子が1~10個で価数がxの直鎖または枝分れ鎖ポリアルコキシル基であって、主鎖が1つまたはそれ以上の酸素原子で置換されていてもよく、R²は、各々独立に、炭素原子が2~4個のアルキレン基であり、R³は、各々独立に、炭素原子が2~10個の直鎖または枝分れ鎖アルケニル基であり、nは1~20の数であり、そしてxは2~8の数である。

【0030】

最も好ましい実施態様においては、ポリビニル架橋剤は、式1において、R¹がトリメチロールプロパンから誘導され、R²がエチレン-(CH₂CH₂)-であり、R³がビニル-(CH=CH₂)であり、nの平均値が2~6であり、xが3のものである。最も好ましいポリビニル架橋剤は、トリメチロールプロパン1分子当たり平均15~16個のエトキシル基を含有する高度にエトキシ化されたトリメチロールプロパンのトリアクリル酸エステルである。式1に相当する架橋剤は、クレイノール(Craynor)の商標でクレイノール社から、またサートマー(Sartomer)の商標でサートマー社から入手可能である。一般に、式1によって記述される架橋剤は、式1によって記述された物質とその製造工程から生じる副産物の混合物として見いだされる。ポリビニル架橋剤の混合物を使用してもよい。

【0031】

この発明の非ビニル架橋剤は、重合体のカルボキシル基と反応し得る少なくとも2つの官能基を有する試薬であり、グリセリン、ポリグリコール、エチレングリコールジグリシルエーテルおよびジアミンのような物質を含む。これらの試薬の多くの具体例が、米国特許第4,666,983号明細書および米国特許第4,734,478号明細書に挙げられており、それらにはそのような試薬を吸収性重合体粉末の表面に塗布し、次いで加熱し、表面鎖を架橋し、吸収能および吸収率を向上させることが教示されている。さらなる具体例が米国特許第5,145,906号明細書に挙げられており、それにはそのような試薬で後架橋することが教示されている。本発明においては、非ビニル架橋剤は、好都合

10

20

30

40

50

には、製造工程の最初に重合反応混合物に均質的に添加される。好ましい非ビニル架橋剤には、ヘキサンジアミン、グリセリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、二酢酸エチレングリコール、ポリエチレングリコール400、ポリエチレングリコール600およびポリエチレングリコール1000がある。より好ましい非ビニル架橋剤の具体例としては、ポリエチレングリコール400およびポリエチレングリコール600が挙げられる。非ビニル架橋剤の混合物を使用してもよい。

【0032】

本発明の方法において使用することができるジモダル架橋剤は、少なくとも1つの重合し得るビニル基および少なくとも1つのカルボキシル基と反応し得る官能基を有する試薬である。これらと通常のビニル架橋剤を区別するために、我々はそれらを「ジモダル(di modal)架橋剤」と呼ぶ。なぜならば、それらは架橋を形成するために2つの異なる反応形式(mode)を使用するので。ジモダル架橋剤の具体例には、メタクリル酸ヒドロキシエチル、モノメタクリル酸ポリエチレングリコール、メタクリル酸グリシジルおよびアリルグリシジルエーテルがある。この種の試薬の多くの具体例が米国特許第4,962,172号および米国特許第5,147,956号に挙げられており、それらは、(1)アクリル酸と水酸基含有モノマーの線状共重合体を調製し、(2)これらの共重合体の溶液を所望の形に成形し、そして(3)該重合体を加熱してペンドント水酸基とカルボキシル基の間にエステル架橋を形成することによって形を固定することによる吸収性フィルムおよび繊維の製造を教示している。本発明においては、ジモダル架橋剤は、好都合には、製造工程の最初に重合反応混合物に均質的に添加される。好ましいジモダル架橋剤には、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、モノメタクリル酸ポリエチレングリコール400、メタクリル酸グリシジルがある。(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルは、より好ましいジモダル架橋剤の一具体例である。ジモダル架橋剤の混合物を使用してもよい。

【0033】

架橋剤の組合せを使用してもよい。存在するすべての架橋剤の合計量は、吸収容量が良好で、荷重下吸収に優れ、かつ抽出され得る物質の百分率が低い重合体を提供するのに十分な量である。架橋剤は、存在する重合性モノマーの量を基準に、好ましくは1,000質量ppm以上、より好ましくは2,000質量ppm以上、最も好ましくは4,000質量ppm以上の量で存在する。架橋剤は、存在する重合性モノマーの量を基準に、好ましくは50,000質量ppm以下、より好ましくは20,000質量ppm以下、最も好ましくは15,000質量ppm以下の量で存在する。

【0034】

ポリビニル架橋剤と非ビニル架橋剤およびまたはジモダル架橋剤との混合物を利用する本発明のそれらの実施態様においては、それら3種すべての架橋剤の熱処理された容量に対する効果は、本来、累積的である。すなわち、1つの架橋剤の量を増やせば、別の架橋剤の量は熱処理された容量全体を同一に維持するためには減らさなければならない。さらに、混合物中の架橋剤成分の割合は、異なる重合体特性と処理特性を達成するために変えてよい。特に、ポリビニル架橋剤は典型的には非ビニル架橋剤またはジモダル架橋剤よりも高価である。したがって、より安価な非ビニル架橋剤およびまたはジモダル架橋剤の架橋剤混合物中の割合をより大きくすれば、重合体の全費用が減る。しかし、非ビニル架橋剤とジモダル架橋剤は、本質的に潜在的架橋剤として機能する。すなわち、これらの試薬によって重合体に付与される架橋は、熱処理工程の後まで、本質的に発達しないし、または見られない。もしあっても、そのような潜在的架橋剤の使用によって重合直後にヒドロゲルが堅くなることはほとんどない。これは「堅い」ゲルが望ましい製造工程にとって重要な問題である。

【0035】

全架橋剤混合物中のポリビニル架橋剤が少なすぎると、重合されたヒドロゲルは堅さが十分でなく、容易に粉碎し、処理し、乾燥することができないかもしれない。この理由から、全架橋剤混合物中のポリビニル架橋剤の割合は、少なくとも、容易に粉碎し、処理し、乾燥するのに十分な堅さを有するヒドロゲルを生成するのに十分な割合であることが好

ましい。この堅さは、乾燥後であるが熱処理前の重合体の遠心分離機で分離された容量に反比例する。この水準の堅さを達成するために必要とされる混合物中のポリビニル架橋剤の正確な量は、一様でないが、乾燥後熱処理前の重合体の遠心分離機で分離された吸収容量が少なくとも 10 g / g で、好ましくは 45 g / g 以下、より好ましくは 40 g / g 以下、最も好ましくは 35 g / g 以下になるのに十分な量である。

【0036】

界面活性剤のような当技術分野においてよく知られている従来の添加物を重合反応混合物に混合してもよい。重合は、水性または非水の重合媒体中で、または混合された水性/非水の重合媒体中で重合条件下で遂行することができる。非水重合媒体を使用する方法によって遂行される重合は、炭化水素や置換された炭化水素、例えばハロゲン化炭化水素や、芳香族および脂肪族炭化水素を含む一分子当たり 4 ~ 20 個の炭素原子を有する液体炭化水素、ならびに前述の媒体のうちのいずれかの混合物のような水と混和しない種々の不活性な疎水性の液体を使用してもよい。10

【0037】

1つの実施態様において、重合体粒子は、遊離基または酸化還元（レドックス）触媒系および隨意に塩素または臭素含有酸化剤の存在下で、水性媒体中で、架橋親水性重合体が調製されるような条件下で、本発明の単量体と架橋剤を接触させることによって調製される。ここで使用するときは、用語「水性媒体」とは、水、または水と混和する溶媒を混合した水を意味する。そのような水と混和する溶媒には、低級アルコールやアルキレングリコールがある。好ましくは、水性媒体は水である。20

【0038】

単量体と架橋剤は、好ましくは 15 質量 % 以上、より好ましくは 25 質量 % 以上、最も好ましくは 29 質量 % 以上の濃度水準で、例えば水性媒体のような適当な重合媒体に溶解させるか、分散させるか、懸濁させる。単量体と架橋剤は、好ましくは、水性媒体に溶解させるか、分散させるか、懸濁させる。

【0039】

超吸収性重合体を調製するために用いられる水性媒体のもう一つの成分は、遊離基開始剤を含む。遊離基開始剤は、いかなる従来の水溶性重合開始剤でもよく、例えばペルオキソ二硫酸ナトリウム、ペルオキソ二硫酸カリウムおよびペルオキソ二硫酸アンモニウム、過酸化カブリリル（caprylyl）、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンヒドロペルオキシド、ジ過フタル酸第三級ブチル、過安息香酸第三級ブチル、過酢酸ナトリウムおよび過炭酸ナトリウムのような過酸素化合物が挙げられる。従来のレドックス開始剤系も利用することができ、それは、例えば亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸もしくはイソアスコルビン酸もしくはその塩、または第一鉄塩のような、還元剤と前述の過酸素化合物を組み合わせることによって形成される。開始剤は、存在する重合性単量体の全モルを基準に、5 モルパーセントまで含んでもよい。より好ましくは、開始剤は、水性媒体中の重合性単量体の全モルを基準に、0.001 ~ 0.5 モルパーセント含む。開始剤の混合物を使用してもよい。30

【0040】

本発明の 1 つの実施態様においては、少なくとも 1 つの塩素または臭素含有酸化剤が、最終重合体中の残留単量体の量を減らすために、単量体混合物にまたは湿ったヒドロゲルに加えられる。それは、好ましくは単量体混合物に加えられる。好ましい酸化剤は、臭素酸塩、塩素酸塩および亜塩素酸塩である。好ましくは、塩素酸塩または臭素酸塩が加えられる。臭素酸塩または塩素酸塩の対イオンは、重合体の調製またはその性能を著しく妨げない限りいかなる対イオンであってもよい。好ましくは、対イオンは、アルカリ土類金属イオンまたはアルカリ金属イオンである。より好ましい対イオンはアルカリ金属であり、カリウムとナトリウムがさらに好ましい。塩素含有酸化剤が好ましい。酸化剤は、熱処理後、残留単量体含量が減少し、遠心分離機で分離された吸収容量と荷重下での吸収（AUL）の望ましい均衡が達成されるのに十分な量で存在する。40

【0041】

10

20

30

40

50

塩素または臭素含有酸化剤は、熱処理後、重合体特性の望ましい均衡が達成されるのに十分な量で存在する。酸化剤の使用量が多すぎると、重合体の最終特性が低下する。添加量が不十分であれば、上記特性向上は起こらず、吸収容量は低くなる。好ましくは、単量体(a)、(b)および(c)の全質量を基準にして 10 質量 ppm 以上、より好ましくは 50 質量 ppm 以上、さらに好ましくは 100 質量 ppm 以上、最も好ましくは 200 質量 ppm 以上の塩素または臭素含有酸化剤が添加される。望ましくは、添加される塩素または臭素含有酸化剤の量は、単量体を基準にして 2000 質量 ppm 以下、より望ましくは 1000 質量 ppm 以下、さらに好ましくは 800 質量 ppm 以下、最も好ましくは 500 質量 ppm 以下である。

【 0042 】

10

本発明の方法は、反応物質がすべて接触し反応が進む回分方式において行なってもよいし、反応期間中 1 つまたはそれ以上の成分を連続的に添加しながら行ってもよい。重合媒体中の重合反応混合物は、吸水性重合体を生成するのに十分な重合条件にさらされる。

【 0043 】

好ましくは、反応は、不活性気体雰囲気で、例えば窒素またはアルゴン雰囲気で行なわれる。反応は、重合が起こるいかなる温度で行なってもよいが、好ましくは 0 以上、より好ましくは 25 以上、最も好ましくは 50 以上で行う。反応は、単量体の架橋親水性重合体への所望の転化率が得られるのに十分な時間行う。転化率は、好ましくは 85 % 以上、より好ましくは 95 % 以上、最も好ましくは 98 % 以上である。好都合には、反応の開始は少なくとも 0 の温度で起こる。

20

【 0044 】

また、重合反応混合物に再利用「微粉」を添加して本発明の重合体を調製することも可能である。米国特許第 5,342,899 号明細書参照。重合反応混合物に添加される微粉の量は、重合反応混合物中の単量体の量を基準にして、好ましくは 12 質量 % 未満、より好ましくは 10 質量 % 未満、最も好ましくは 8 質量 % 未満である。

【 0045 】

また、逆乳化重合法または逆懸濁重合法のような多相重合法技術を使用して重合法を実施することも可能である。逆乳化重合法または逆懸濁重合法において、前記したような水性反応混合物は、シクロヘキサンのような水に混和しない不活性な有機溶媒のマトリックス中に小さな小滴の形態で懸濁される。重合は水相中で起こり、有機溶媒中のこの水相の懸濁または乳濁は、重合熱の発熱のよりよい制御を可能にし、さらに制御された方式で水性反応混合物成分の 1 つまたはそれ以上を有機相に添加する融通性を提供する。

30

【 0046 】

逆懸濁重合法は、大林らの米国特許第 4,340,706 号明細書、フレッシャー (Flesher) らの米国特許第 4,506,052 号明細書、およびスタンリー (Stanley) らの米国特許第 5,744,564 号明細書に、より詳しく記述されている。逆懸濁重合法または逆乳化重合法を使用するとき、界面活性剤、乳化剤および重合安定剤のような追加の成分を重合反応混合物全体に添加してもよい。有機溶媒を使用する任意の方法を利用するときは、そのような方法から回収されるヒドロゲル形成性重合体材料は、過剰の有機溶媒をすべて実質的に除去するように処理することが重要である。好ましくは、ヒドロゲル形成性重合体は、残留有機溶媒をたった 0.5 質量 % しか含まない。

40

【 0047 】

重合中に、本発明の重合体は、通常、水性反応媒体をすべて吸収し、ヒドロゲルを形成する。重合体は、水性ヒドロゲルの形態で反応器から取り除かれる。用語「ヒドロゲル」は、ここで使用するときは、水で膨潤した超吸収性重合体または重合体粒子をいう。好ましい実施態様において、反応器から出て来たヒドロゲルは、15 ~ 50 質量 % の重合体を含み、残りは水である。より好ましい実施態様において、ヒドロゲルは 25 ~ 45 % の重合体を含む。反応器からヒドロゲルを取り除くのを容易にするために、ヒドロゲルは、好ましくは、重合反応工程中に反応器の中で攪拌機によって粒子状に加工される。ヒドロゲルの好ましい粒度は 0.001 ~ 25 cm の範囲であり、より好ましくは 0.05 ~ 1.0

50

c mの範囲である。多相重合においては、超吸収性重合体ヒドロゲル粒子は、共沸蒸留および／または濾過後、乾燥することによって反応媒体から回収してもよい。濾過によって回収するときは、ヒドロゲル中にある溶媒を除去する手段を用いなければならない。そのような手段は、当技術分野において一般に知られている。

【0048】

本発明の重合体は、粒子の形をしていてもよいし、その他の形、たとえば纖維のような形をしていてもよい。好ましくは、重合体は、ゼオライトの中に交換された銀陽イオンも、水不溶性の無機リン酸塩の中に結合された銀陽イオンも実質的に含まない。

【0049】

反応器から取り除いた後、ヒドロゲル重合体は、例えば、すり砕き、切り刻み、切断または押し出しのような粒度を小さくする都合のよい機械的な手段によって、粉碎される。粒度を小さくした後のゲル粒子の大きさは、粒子の均一な乾燥が起こり得るようなものでなければならない。ヒドロゲルの好ましい粒度は、0.5～3 mmの範囲である。この粒度の縮小は、望まれる結果が得られるものであれば、当技術分野において知られたいかなる手段によって行なってもよい。好ましくは、粒度の縮小は、ヒドロゲルを押し加工することによって行なわれる。

【0050】

粉碎されたヒドロゲル重合体粒子は、残存する重合媒体およびすべての分散液体（随意の溶媒および実質的に水のすべてを含む）を除去する乾燥条件にさらされる。好ましくは、随意の溶媒および実質的に水のすべてを含む、重合媒体およびすべての分散液体を除去するために乾燥した後の重合体の含水率は0～20質量%、好ましくは5～10質量%である。

【0051】

乾燥が起こる温度は、水および随意の溶媒を含む重合媒体および液体を合理的な時間内に除去するのに十分に高い温度であるが、例えば重合体中の架橋結合の切断によって重合体粒子の劣化を引き起こすほどには高くない温度である。好ましくは、乾燥温度は180

以下である。好ましくは、乾燥中の温度は100以上、好ましくは120以上、より好ましくは150以上である。乾燥時間は、実質的に水のすべておよび随意の溶媒を除去するのに十分な時間でなければならない。好ましくは、乾燥のための最小の時間は10分以上であり、15分以上がより好ましい。好ましくは、乾燥時間は60分以下であり、25分以下がより好ましい。好ましい実施態様においては、乾燥は、吸収性重合体粒子から揮発して出て行く水および随意の溶媒が除去されるような条件下で行なわれる。これは、真空技術を使用したり、重合体粒子の層の上または中に不活性気体または空気を通すことによって、達成することができる。好ましい実施態様においては、乾燥は、加熱した空気を重合体粒子の層の中または上に送るような乾燥機の中で起こる。好ましい乾燥機は流動床またはバンド乾燥機である。代わりに、ドラム乾燥機を使用してもよい。代わりに、水を共沸蒸留によって除去してもよい。そのような技術は当技術分野においてよく知られている。

【0052】

乾燥中に、超吸収性重合体粒子は、集塊を形成してもよく、その後、例えば集塊を解体するための機械的手段によって、粉碎してもよい。好ましい実施態様においては、超吸収性重合体粒子は機械的な粒子縮小手段にさらされる。そのような手段には、切り刻み、切断、および／またはすり砕きがあり得る。その目的は、重合体粒子の粒度を最終用途において受け入れられる粒度まで小さくすることである。好ましい実施態様においては、重合体粒子は、切り刻まれ、その後、すり砕かれる。最終的な粒度は、好ましくは2 mm以下、より好ましくは0.8 mm以下である。粒度は、好ましくは0.01 mm以上、より好ましくは0.05 mm以上である。本発明の乾燥超吸収性重合体粒子は、例えばアルミニウムイオンのような多価陽イオンを用いて、および／または上述の架橋剤の1つを用いて、塗布し、その後高温で加熱することによる、さらなる表面架橋処理のための基剤重合体として用いることができる。

10

20

30

40

50

【0053】

本発明の一実施態様においては、重合体粒子は、乾燥および随意の粒度縮小後に熱処理工程にさらされる。重合体の熱処理は、超吸収性重合体の荷重下吸収(AUL)、特により高圧力下でのAULの有益な増加を与える。適当な熱処理用装置としては、回転円板乾燥機、流動床乾燥機、赤外線乾燥機、溝型搅拌乾燥機、櫂乾燥機、渦乾燥機、および円板乾燥機が挙げられるが、これらに限定されない。当業者は、用いる特定の装置の伝熱特性に適した熱処理時間および温度を変更するであろう。

【0054】

熱処理工程の時間および温度は、望まれるように重合体の吸収特性が向上するように選択される。重合体は、好ましくは170以上、より好ましくは180以上、さらに好ましくは200以上、最も好ましくは220以上の温度で熱処理される。170未満では、吸収特性の向上が見られない。その温度は、重合体を劣化させるほど高くてはならない。その温度は、好ましくは250以下、より好ましくは235以下である。重合体は、所望の熱処理温度に加熱され、好ましくは1分以上、より好ましくは5分以上、最も好ましくは10分以上、そのような温度で維持される。1分未満では、特性の向上は通常見られない。加熱時間が長すぎると、不経済になり、かつ重合体が損傷する危険性がある。重合体粒子は、好ましくは60分以下、より好ましくは40分以下、所望の温度に維持される。60分を超えると、特性の有意な向上が認められない。加熱工程の温度および時間の調整によって、重合体粒子の特性を調整し適合させることができる。

【0055】

熱処理後、重合体粒子は静電気のために取り扱いが困難かもしれない。静電気の影響を弱めまたは取り除くために粒子を再度湿らすことは望ましいかもしれない。乾燥重合体の給湿の方法は、当技術分野においてよく知られている。好ましい態様においては、乾燥粒子を水蒸気と接触させる。乾燥粒子は、静電気の影響を弱めまたは取り除くのに十分な量であるが、粒子を集塊させるほど多くはない量の水と接触させる。乾燥粒子は、好ましくは0.3質量%以上の水で、より好ましくは5質量%以上の水で加湿される。乾燥粒子は、好ましくは10質量%以下の水で、より好ましくは6質量%以下の水で加湿される。随意に、集塊予防または再水和添加物を架橋親水性重合体に添加してもよい。そのような添加物は、当技術分野においてよく知られており、界面活性剤およびシリカのような不活性無機粒子が挙げられる。例えば、米国特許第4,286,082号明細書、米国特許第4,734,478号明細書、および独国特許発明第2706135号明細書を参照。再加湿は、欧州特許第0979250号明細書に教示されているように、ある種の塩溶液を用いて達成することもできる。

【0056】

臭気抑制特性を有する超吸収性重合体の製造のための本発明の方法によれば、銀塩は、好ましくは、溶液として製造工程に添加される。水溶性の銀塩を用いるか、水不溶性の銀塩を用いるか、その両方の混合物を用いるかによって、銀塩を水、有機溶媒またはその両方の混合物に溶解する。好ましくは、可溶性の銀塩を水溶液の形で添加する。銀塩は、好都合には、最終的な重合体の中に1~10,000ppmの銀を与える量で添加される。溶液中の銀塩の濃度は重要ではない。水中で銀塩の望ましい濃度は0.01~20質量%の範囲である。銀溶液の量は、乾燥重合体を基準にして、好ましくは0.1~10質量%、より好ましくは1~6質量%の範囲である。

【0057】

銀塩は、(i)重合の開始前の重合反応混合物に、もしくは重合中に反応混合物に、(ii)粉碎前もしくは粉碎後の架橋ヒドロゲルに、または(iii)もし熱処理工程を行うならば、熱処理前もしくは熱処理後の乾燥重合体粒子に、添加することができる。また製造工程の種々の段階で数回に分けて銀塩を添加するのも本発明の範囲内である。

【0058】

本発明の一実施態様においては、銀塩溶液は、粉碎前または粉碎後の架橋湿潤ヒドロゲルに添加され、好ましくはゲル上に噴霧される。好ましくは、銀イオンは、表面に集中さ

10

20

30

40

50

れるよりむしろ、超吸収性重合体粒子の全体にわたって実質的に一様に分配される。

【0059】

随意に熱処理された乾燥重合体粒子に銀塩溶液を添加するのが好ましい。その後、銀イオンは、粒子内部への移動が制限されるので、重合体粒子表面の上に分配され、その表面に吸着される。追加の混合手段（例えば搅拌およびかきませ）を重合体粒子の表面の銀イオンの分布を改善するために適用してもよい。重合体粒子表面に位置する銀イオンは、細菌に感染した尿のような液体と接触したときに放出され得る。これは、臭気抑制剤の経済的な使用を表わす。

【0060】

銀塩の水溶液を、乾燥され随意に熱処理された重合体に添加するときは、その溶液にさらに粉塵制御剤（例えば米国特許第6,323,252号明細書および米国特許第5,994,440号明細書に記述されているようなプロポキシ化ポリオール）を含有せしめてもよい。プロポキシ化ポリオールは、集塊を起こさせずに、最終の超吸収性重合体粒子の細かい粉塵を結び付けるのに、また表面に粉状の添加物の微粒子を結び付けるのに特にふさわしい。プロポキシ化ポリオールの添加は、さらに、有機溶媒なしで、超吸収性重合体粒子の表面に、銀塩溶液または他の水性添加物のより均質な分布をもたらす。典型的なプロポキシ化ポリオールは、VORANOLの商標でダウ・ケミカル社から入手可能である。プロポキシ化ポリオールは、好都合には、乾燥重合体の質量を基準にして、500~2,500 ppmの量で用いられる。水の中のプロポキシ化ポリオールの濃度は、好ましくは1~10質量%、より好ましくは3~6質量%の範囲である。

10

20

【0061】

1つの実施態様においては、乾燥され随意に熱処理された重合体粒子は硫酸アルミニウムで表面処理される。硫酸アルミニウムは、銀塩の添加前にまたは添加後に、水溶液として添加してもよいし、硫酸アルミニウムを銀塩水溶液に添加しそれにより銀塩と一緒に重合体に付与してもよい。硫酸アルミニウムは、好ましくは、乾燥重合体を基準にして、0.1~10質量%の量で用いられ、水の中のその濃度は望ましくは5~49質量%である。プロポキシ化ポリオールおよび硫酸アルミニウムの両方を含む銀塩水溶液の使用が特に好ましい。

【0062】

ある臭気制御機能がそれに起因すると考えられる他の添加物を、銀塩に加えて用いてもよい。追加の添加物は、銀塩溶液の添加の前に、添加と同時に、または添加の後に、乾燥され随意に熱処理された重合体に添加してもよい。典型的な添加物は、活性炭、クロロフィリン、キレート化剤、ソーダ、重炭酸ナトリウム、硫酸銅、酢酸銅、硫酸亜鉛、ケイ酸塩、粘土、シクロデキストリン、クエン酸、キトサン、イオン交換樹脂粒子またはそれらの組み合わせである。ゼオライトも、銀塩に加えて、用いてもよい。それによって、ゼオライトは銀塩で前処理されていない、すなわち、ゼオライトは銀陽イオンでイオン交換されていない。

30

【0063】

乾燥され随意に熱処理された重合体粒子の流動性を増加させるために、二酸化ケイ素、好ましくはヒュームドシリカ、またはその他の細かい無機または有機の粉末を重合体粒子に混合してもよい。粉状の添加物は、望ましくは、ヒュームドシリカと一緒に重合体粒子に添加され、混合される。ヒュームドシリカは、乾燥重合体を基準にして、好ましくは0.01~5質量%、より好ましくは0.05~3質量%の量で用いられる。典型的なヒュームドシリカは独デグサ社から入手可能なエアロジル(Aerosil) R972である。添加物は、乾燥状態で添加してもよいし、水性分散液のような分散した形で添加してもよい。

40

【0064】

さらに別の実施態様においては、乾燥され随意に熱処理された銀を含まない重合体を、銀処理した超吸収性重合体と組み合わせる。銀処理した超吸収性重合体は、普通の大きさの材料であってもよいし、「微粉」であってもよいし、それらの混合物であってもよい。「微粉」は、乾燥、摩碎および典型的なゲル工程の輸送および熱処理工程中の自然摩滅に

50

よって生成する超吸収性重合体粒子である。微粉粒群は、一般に望ましくないほどに小さいので、米国特許第5,342,899号明細書に記述されているように、おむつのようなパーソナルケア用品に混合するには適当でない。この微粒子粒群は、しばしば、製造時の粉塵問題を引き起こし、初期の湿潤時によく知られたゲル・ブロッキング傾向による性能劣化の原因となるのに十分に小さい。好ましい実施態様においては、銀処理された「微粉」は、好ましくは45メッシュ(350μm)の篩を通り抜けて、隨意に上述したように銀塩溶液の添加前に170~250℃の温度に1~60分間加熱された超吸収性重合体粒子である。

【0065】

本発明の吸水性重合体は、水性液体の吸収および捕捉が望まれるいかなる用途にも用いることができ、悪臭の発生を防止することが望まれるような用途に特にふさわしい。好ましい実施態様においては、本発明の超吸収性重合体粒子は、組織体を形成する合成もしくは天然纖維または紙を主成分とする織布または不織布纖維のような吸収材料の組織体に混合するかまたは付着させる。そのような組織体において、織布または不織布組織体は、灯心材料のための機構および液体を捕捉し保持する超吸収性重合体粒子へ液体を毛管作用により運搬するための機構として機能する。そのような組織体の具体例は、生理用ナプキン、おむつ、および成人失禁組織体である。さらに、臭気抑制特性を有する超吸収性重合体は、パーソナルケア用途以外の用途においても種々の用途がある。例えば、医療、農業、園芸、造園、ペットごみ、肥料、包装、および食品包装の用途がある。

【0066】

本発明の吸収性組織体は、臭気抑制特性を有する超吸収性重合体粒子を含有する手段を含む。記述された超吸収性重合体粒子を含有することができ、さらに吸収性衣服のような考案物の中に置くことができるいかなる手段も、本発明において使用するのに適している。多くのそのような封じ込め手段が当業者に知られている。例えば、封じ込め手段は、セルロース系纖維のエアレイド(airlaid)またはウェットレイド(wetlaid)布帛(web)、合成重合体纖維のメルトブロー(meltblown)布帛、合成重合体纖維のスパンボンデッド布帛のような纖維マトリックス、セルロース系纖維と合成重合体物質から形成された纖維からなるコフォームド(coformed)マトリックス、合成重合体物質のエアレイド熱融合布帛、または連続気泡発泡体からなるものでもよい。一実施態様においては、纖維マトリックスは、セルロース系纖維を10質量%未満含むことが好ましく、より好ましくは5質量%未満含む。さらに、封じ込め手段は、その上に超吸収性重合体粒子が付着される、重合体フィルムのような、支持体からなるものでもよい。超吸収性重合体粒子は、支持体の片面に付着してもよいし、両面に付着してもよく、その支持体は水透過性であってもよく、水不浸透性であってもよい。

【0067】

本発明の吸収性組織体は、例えば尿、月経および血液のような体液を含む多くの液体を吸収するのに適し、おむつ、成人失禁用品およびベッドパッドのような吸収性衣類、生理用ナプキンやタンポンのような月経用具、および例えばふき取り布、よだれかけおよび傷包帯のようなその他の吸収性製品に使用するのに適している。したがって、別の側面において、本発明は、上述したような吸収性組織体を含む吸収性衣類に関する。

【0068】

さらに別の側面においては、本発明は、超吸収性重合体粒子は使わずに溶液中のイオンの銀で処理した上述の吸収性組織体に関する。本発明の銀溶液を、上述した吸収性用品の1つまたはそれ以上の組織体に噴霧してもよいし、含浸してもよい。そのような組織体もまた、超吸収性重合体粒子を含有しないけれども、成人失禁組織体、おむつ、生理用ナプキン、包装、食品包装および傷包帯のような医療のような種々の用途に使用することができる。

【実施例】

【0069】

次の実施例は本発明を例証するために含まれるが、特許請求の範囲を限定するものでは

10

20

30

40

50

ない。特に断らない限り、部およびパーセントはすべて質量基準である。

【0070】

試験方法

【0071】

微生物学的評価方法

細菌株懸濁液の調製

次の分析用等級の成分を容器に加え、15分間攪拌して、合成尿溶液を10kg作った

尿素	200 g	10
NaCl	90 g	
Mg ₂ S O ₄ · 7H ₂ O	11.0 g	
CaCl ₂ · 2H ₂ O	7.95 g	
蒸留水	9691.0 g	

【0072】

その中で種々の細菌株が増殖することができる本物の尿をまねた合成尿培地が、これらの実験に使用するために開発された。ペプトン(トリプトン大豆ブイヨン(英国オクソイド社(Oxoid Company)))が合成尿溶液中の細菌増殖のための栄養培地として有用なことが見いだされた。

【0073】

ペプトン溶液は、1000gの蒸留水にトリプトン大豆ブイヨン粉末(製品コード: CM 129、英国オクソイド社)60gを溶解し、完全に混合することによって調製した。その後、溶液を20分間121で高圧滅菌によって殺菌した。

【0074】

培地は、培養増殖の開始前に1000mlのエルレンマイヤーフラスコ中で合成尿溶液400gにペプトン溶液4gを加えることによって調製した。これは合成尿1000g中に0.60gのペプトン濃度に相当する。培地には、1週間以内4に維持されたコロンビア羊血液(5%)寒天平板(ベクトン・ディキンソン)から2~3個の細菌の集落を接種した。ミラビリス変形菌(*Proteus mirabilis*)の場合には、ほぼ等量の細菌を使用した。

【0075】

培養増殖を始めるために、4で接種した培地を含む各フラスコを38の恒温器の中に置いた。接種した培地の温度が38に上昇するのに約14時間かかった。

【0076】

次の細菌株を使用した。大腸菌(以下EC)(ATTC 25922(American Tissue Type Culture Collection)標準菌株);ミラビリス変形菌(以下PM)(ATTC 14153);および肺炎杆菌(以下KP)(ATTC 10031)。以下に行なう試験には、各培養菌株を、単一の細菌株懸濁液として使用するか、または他の2つの菌株の懸濁液と混合し3つの懸濁液の各々の体積が等しい混合物を作った。懸濁液の混合物は、単一の菌株懸濁液の全細菌含量とほぼ等しい全細菌含量を持っていた。

【0077】

培養のCFU(集落形成単位)は、その後、生存可能な平板菌数によって決定した。

【0078】

CFU(集落形成単位)分析

特に断らない限り、100~800μmの粒度画分を有する重合体試料をCFU分析に使用した。CFU数は次の手順を用いて決定した。各重合体試料5.00gを単一または混合細菌株懸濁液(PM、EC、KP)150mlを含む500mlガラス瓶の中に置いた。その後、重合体と細菌懸濁液の混合物を、攪拌が重合体ゲルの膨潤によって止まる(時間ゼロ)まで、5cmの長さの亜鉛形の磁気攪拌機を用いて攪拌(100rpm)した。膨潤したゲルを1g取り、ねじ蓋を備えた小さなプラスチックの管の中に入れた。0.9%NaCl溶液10mlを管に加え、直ちに管を激しく振った。その後、0.9%塩化

40

50

30

20

ナトリウム溶液を用い、上澄み液をさらなる一連の希釈（例えば最終希釈1,000倍および10,000倍（ここで上記の0.9%塩化ナトリウム溶液10mlによる希釈を含む））に用いた。特に断らない限り、CFU結果は10,000倍希釈から得られた結果である。よりよい比較のために、ある場合には、1,000倍希釈の結果は、CFU数が1より小さくなる10,000倍希釈の結果に再標準化した。各希釈溶液25μlを板の上に置き、38℃で24時間温置した後CFUを数えた。CFU分析は、時間ゼロから0時間後、4時間後および24時間後に行なった。すべての実験において、本発明の試料は、純粋な細菌懸濁液および対照重合体試料と一緒に、CFUについて分析した。CFU分析は二重反復試験を行い、すべての場合に相加平均を取った。

【0079】

10

ドレーゲル(DRAEGER)管を用いたアンモニア試験

細菌懸濁液150mlを500mlガラス瓶の中に置き、5.5cmの骨形の磁気攪拌子を加えた。重合体5gをビーカーの中に入れた。瓶を攪拌機(100rpm)の上を置いた。重合体を瓶に加え、その後、3口のねじ蓋で封をした。攪拌の動きが重合体ゲルの膨潤によって止まったとき（時間ゼロ）、瓶を38℃にあらかじめ暖めた実験室用乾燥器の中に置いた。まず3cmの長さのシリコンチューブ、次にアンモニア試験のためのドレーゲル（独国ドレーゲル社の商標）試験管を、瓶の1つの口に付けた。上部空隙中のアンモニア濃度は、ppm尺度で色の変化として示され、38℃で時間の関数として読み取った。

【0080】

20

においかぎ試験

においかぎ試験は一人の経験を積んだ検査技師によって行った。細菌を接種したゲル試料は、重合体5gを上記で調製された接種した培地150mlと混合することによって調製した。においかぎ試験は、重合体を38℃で24時間温置した後、細菌を接種したゲル試料を用いて、行なった。重合体ゲルのにおいを記述するのに、次の評価を用いた。

【0081】

【表1】

表1：においかぎ試験結果の等級

30

等級	においの記述
++	非常に強いアンモニア臭、非常に強い悪臭
+	強いアンモニア臭、強い悪臭
-	アンモニア臭、悪臭
0	アンモニア臭なし、悪臭なし

【0082】

40

重合体

重合体Aは、ダウ・ドイツ社(Dow Deutschland GmbH & Co. OHG)から商業的に入手可能な超吸収性重合体DRYTECH S230Rである。それは約68モル%の中和度を有していた。それは100~800μmの粒度画分を有していた。

重合体Bは、ダウ・ドイツ社によって製造された熱処理されていない超吸収性重合体DRYTECH XZS 91041.00である。それは本発明の工程(I)~(III)に従ってゲル重合の回分操作によって製造され、約68モル%の中和度を有していた。それは100~800μmの粒度画分を有していた。

【0083】

試料調製手順

50

下記手順は、特に言及のあるもの以外は、すべての実験に用いられた。

乾燥した重合体 A 粉末 (1.2 kg) を、5 リットルの実験室規模混合機（独国レー・デイゲ社 (Loedige Company)) の中に室温で置いた。ヒュームドシリカ (3.0 g) (A E R O S I L R 972、独国デグサ・ヒュルス社 (Degussa-Huels Company) から入手可能) を、流動性を増加させるために、重合体粉末に加えた。他の粉末添加物 (例えばシクロデキストリン、活性炭、クロロフィリンなど) を用いるときは、それらを重合体とヒュームドシリカの混合物に加えた。その後、混合機内容物を 15 分間混合した。

【0084】

必要とされる量の水溶性の塩または他の水溶性添加物を、脱イオン水 36 g とプロポキシ化ポリオール VORANOL CP 755 (VORANOL はダウ・ケミカル社の商標) 1.14 g の混合物に溶解した。その結果生じた水性の液体を、その後、攪拌 (126 rpm) 中のローディグ (Loedige) 混合機の中に直接噴霧し、混合物全体を荷降し前にさらに 15 分間混合した。CFU (集落形成単位) 分析は、上述したように、その後、混合細菌株懸濁液を用いて行なった。

【0085】

以下のすべての表の中の銀イオン濃度は乾燥した重合体を基準にした。以下の実験のすべてにおいて、「対照」試料は臭気制御添加物なしの対応する接種した重合体であった。「-0」の指定がある実験は、重合体も添加物も含まない細菌懸濁液を表わす。*のしるしが付いた実験例はすべて比較実験であり、本発明の実施例ではない。

【0086】

実験系列 1

0.189 g の硝酸銀塩 (乾燥重合体を基準にして銀イオン 100 ppm) (実験 1-1) を用いて、試料調製手順に従った。実験 1-2 においては、比較実験として、-シクロデキストリン (乾燥した重合体を基準にして 2%) 24 g を乾燥添加物として用いた。用いた細菌懸濁液は単一のミラビリス変形菌 (PM) 株であった。種々の試料の上部空隙中のアンモニア濃度は「ドレーゲル管を用いたアンモニア試験」を使って、測定し、結果を表 2 にまとめた。

【0087】

10

20

【表2】

表2：シクロデキストリンおよび銀イオン処理—
单一のミラビリス変形菌（PM）株懸濁液を用いた
時間の関数としてのアンモニア濃度（ppm）

時間 (h)	NH ₃			
	実験1-0 細菌懸濁液 (PM)	対照1* （100 ppmのAg ⁺ ）	実験1-1 (100 ppmのAg ⁺)	実験1-2* (2%のβ- シクロデキス トリン)
0	0	0	0	0
0. 83	0	0	0	0
1. 5	1. 5	0	0	0
2. 5	2	0	0	0
3. 5	2. 5	0	0	0
4. 5	3. 3	0	0	0
5. 17	4. 3	0	0	0
18. 67	65	4. 8	0	5. 3
19. 5	70	5	0	7. 5
20. 17	73	6. 3	0	9
21	83	9	0	16
22	—	12	0	20
23	—	15	0	24
24	—	18	0	29
25. 08	—	20	0	32
26. 17	—	25	0	39
27	—	27	0	42. 5
27. 42	—	28	0	45
41. 3	—	71. 7	0	115
45. 47	—	97. 5	0	—
47. 55	—	105	—	—

【0088】

本発明の実験1-1の材料は、延長された時間中、上部空隙において検知できるアンモニア濃度を示さなかった。この材料は、未処理の対照試料および2%のβ-シクロデキストリンを含む試料（実験1-2）より優れていた。興味深いことに、シクロデキストリンを含有する重合体は、対照試料よりもずっと高いアンモニア濃度を示した。この事実は、シクロデキストリンが、用いた細菌によって容易に代謝され得るという事実によって部分的に説明される。

【0089】

実験系列2

異なる量の硝酸銀を用いて、試料調製手順に従った。

【0090】

10

20

30

40

【表3】

**表3：種々の量の硝酸銀の添加
異なる銀イオン濃度を含む種々の重合体のCFU数
(PM、EC、KPの細菌株混合物)**

試料	時間	CFU	
実験2-0 細菌株懸濁液 (PM, ECおよびKPの混合物)*	0 h	21. 5	10
	4 h	24	
	24 h	23. 5	
対照2*	0 h	21	20
	4 h	24. 5	
	24 h	61	
実験2-1 25 ppm Ag ⁺ =0. 00472 g AgNO ₃	0 h	23	20
	4 h	2	
	24 h	0. 3	
実験2-2 50 ppm Ag ⁺ =0. 0945 g AgNO ₃	0 h	29	20
	4 h	1. 1	
	24 h	0	
実験2-3 100 ppm Ag ⁺ =0. 1890 g AgNO ₃	0 h	25	30
	4 h	0. 1	
	24 h	0	
実験2-4 250 ppm Ag ⁺ =0. 4724 g AgNO ₃	0 h	26. 5	30
	4 h	0	
	24 h	0	
実験2-5 500 ppm Ag ⁺ =0. 9449 g AgNO ₃	0 h	32	30
	4 h	0. 05	
	24 h	0	
実験2-6 1, 000 ppm Ag ⁺ =1. 8898 g AgNO ₃	0 h	10	40
	4 h	0	
	24 h	0	

【0091】

以下の実験の多くにおいて、実験2-3を、異なる処理の抗菌効果を明らかにするための基準点として繰り返した。

【0092】

実験系列3

【0093】

【表4】

表4： 細菌株懸濁液（PM, EC, KP）の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数

試料	時間	CFU	におい
実験3-0 細菌株懸濁液（PM, EC, KP）*	0 h	191	+++
	4 h	154.5	
	24 h	38.5	
対照3*	0 h	151.5	++
	4 h	208.5	
	24 h	254	
実験3-1* Ag ⁺ イオンなし 添加物としてヒュームドシリカのみ	0 h	117.5	++
	4 h	212	
	24 h	253	
実験3-2 100 ppm Ag ⁺ =0.1890 g AgNO ₃	0 h	176	0
	4 h	0.85	
	24 h	0	

10

20

【0094】

対照試料を実験3-1と比較すると、ヒュームドシリカがCFUまたは悪臭に効果がなかったことを示している。したがって、実験3-2に示される臭気抑制特性は、銀イオンの存在に起因すると考えなければならない。

【0095】

実験系列4

CuSO₄·5H₂OまたはCu(O₂CC₂H₃)₂·H₂O(酢酸銅)を用いて、試料調製手順に従った。

30

【0096】

【表5】

表5：銀イオンおよび銅イオン処理
細菌株懸濁液（PM、ECおよびKP）の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数

試料	時間	CFU	におい
実験4-0 細菌株懸濁液 (PM、ECおよびKPの混合物) *	0 h	73	+++
	4 h	94	
	24 h	33	
対照4 *	0 h	70	++
	4 h	264	
	24 h	211	
実験4-1 * 0.25% Cu ²⁺ = 1.2 g CuSO ₄ · 5H ₂ O	0 h	104	+
	4 h	195	
	24 h	244	
実験4-2 * 0.06% Cu ²⁺ = 2.4 g Cu(O ₂ CCH ₃) ₂ · H ₂ O	0 h	98	++
	4 h	184	
	24 h	121	
実験4-3 100 ppm Ag ⁺ = 0.1890 g AgNO ₃	0 h	57	0
	4 h	0	
	24 h	0	

10

20

【0097】

結果は、硫酸銅および酢酸銅の銅イオンでの処理は、CFUまたは臭気を減少させるのに、銀イオン処理ほど効果的でなかったことを示している。

【0098】

実験系列5

30

異なる量の - シクロデキストリンを用いて、試料調製手順に従った。

【0099】

【表6】

表6：シクロデキストリンおよび銀イオン処理
細菌株懸濁液(PM, EC, KP)の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数

試料	時間	CFU	におい
実験5-0 細菌株懸濁液 (PM、ECおよびKPの混合物)*	0 h	61	+++
	4 h	68	
	24 h	75	
対照5*	0 h	51	++
	4 h	129	
	24 h	293.5	
実験5-1* 1%β-シクロデキストリン=12g	0 h	45.5	+
	4 h	146	
	24 h	252.5	
実験5-2* 2%β-シクロデキストリン=24g	0 h	24.5	++
	4 h	141.5	
	24 h	309.5	
実験5-3 2%β-シクロデキストリン +100ppm Ag ⁺	0 h	24	0
	4 h	0.25	
	24 h	0	
実験5-4 100ppm Ag ⁺ =0.1890g AgNO ₃	0 h	32.5	0
	4 h	4	
	24 h	0	

10

20

30

【0100】

- シクロデキストリンはCFUもにおいも減少させなかったが、重合体に単一の添加物として用いたときはCFUおよびにおいに否定的な影響を及ぼすように思われた。
- シクロデキストリンと銀イオンを組み合わせて使用すると臭気抑制特性を有する製品が得られた。

【0101】

実験系列6

活性炭またはクロロフィリン粉末を用いて、試料調製手順に従った。

【0102】

【表7】

表7：活性炭またはクロロフィリンで処理した重合体
細菌株懸濁液（PM, EC, KP）の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数

試料	時間	CFU	におい
実験6-0 細菌株懸濁液 (PM、ECおよびKPの混合物) *	0 h	42.5	+++
	4 h	75.5	
	24 h	29	
対照6*	0 h	41	++
	4 h	138.5	
	24 h	295	
実験6-1* 1%活性炭=12g	0 h	48	+
	4 h	228.5	
	24 h	316.5	
実験6-2* 1%クロロフィリン=12g	0 h	53.5	+
	4 h	122.5	
	24 h	518	
実験6-3 100 ppm Ag ⁺ =0.1890 g AgNO ₃	0 h	39.5	0
	4 h	0.2	
	24 h	0	

10

20

【0103】

活性炭およびクロロフィリンによる処理はわずかににおいの減少を示したが、細菌の高い増殖を示すCFUの増加に帰着した。

【0104】

30

実験系列7

異なる量のキレート化剤VERSENEX 80（ダウ・ケミカル社、ジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩の40.2%水溶液）を用いて、試料調製手順に従った。

【0105】

【表8】

表8： 銀イオンおよびVERSENEX 80で処理された重合体
細菌株懸濁液 (PM, EC, KP) の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数

試料	時間	CFU	におい
実験7-0 細菌株懸濁液 (PM、ECおよびKPの混合物) *	0 h	70	+++
	4 h	78	
	24 h	57.5	
対照7*	0 h	101.5	++
	4 h	129.5	
	24 h	186.5	
実験7-1* 1250 ppm VERSENEX 80 =3.75 g 溶液	0 h	80	+
	4 h	158.5	
	24 h	215	
実験7-2* 2500 ppm VERSENEX 80 =7.5 g 溶液	0 h	104.5	+
	4 h	136	
	24 h	239	
実験7-3* 5000 ppm VERSENEX 80 =15.0 g 溶液	0 h	64.5	+
	4 h	142	
	24 h	135.5	
実験7-4* 7500 ppm VERSENEX 80 =22.4 g 溶液	0 h	93.5	++
	4 h	167.5	
	24 h	208	
実験7-5* 10000 ppm VERSENEX 80 =29.85 g 溶液	0 h	97	++
	4 h	137.5	
	24 h	195.5	
実験7-6 75 ppm Ag ⁺ =0.1415 g AgNO ₃	0 h	87.5	0
	4 h	2	
	24 h	0	
実験7-7 5000 ppm VERSENEX 80 +75 ppm Ag ⁺	0 h	114.5	0
	4 h	2.5	
	24 h	0	
実験7-8 100 ppm Ag ⁺ =0.1890 g AgNO ₃	0 h	66.5	0
	4 h	0.7	
	24 h	0	

10

20

30

40

【0106】

キレート化剤VERSENEX 80は、重合体に単独の添加物として用いたとき、0~10,000 ppmの濃度範囲内では、その効果観察されなかった。VERSENEX 80と銀イオンを組み合わせて使用すると、臭気抑制特性を有する重合体を生じた。

【0107】

実験系列8

Na₂CO₃またはNaHCO₃粉末を用いて、特記する点以外は、試料調製手順に従つた。実験8-1においては、グリシンを多価アルコールの溶液に添加した。実験8-2と8-3においては、ヒュームドシリカを1.2 g (1%) 使用した。

50

【0108】

【表9】

表9： グリシン、 Na_2CO_3 および NaHCO_3 で処理された重合体
細菌株懸濁液（PM, EC, KP）の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数

試料	時間	CFU	におい
実験8-0 細菌株懸濁液 (PM, ECおよびKPの混合物) *	0 h	52.5	+++
	4 h	57	
	24 h	52.5	
対照8*	0 h	49.5	++
	4 h	205	
	24 h	266	
実験8-1* 1%グリシン=12g	0 h	54.5	+
	4 h	188	
	24 h	169	
実験8-2* 5% Na_2CO_3 =60g	0 h	47	+
	4 h	165.5	
	24 h	219	
実験8-3* 5% NaHCO_3 =60g	0 h	40	++
	4 h	154	
	24 h	215	
実験8-4 100 ppm Ag ⁺ $=0.1890 \text{ g AgNO}_3$	0 h	24.5	0
	4 h	0	
	24 h	0	

【0109】

10

実験系列9および10

系列9については中和度35%の超吸収性重合体試料、系列10については中和度50%の超吸収性重合体試料を用いたこと以外は、試料調製手順に従った。重合体は、ステンレス鋼攪拌機を備えた重合反応器（スイス国リスト社（LIST AG））を用いて、回分操作によって調製した。攪拌機は、重合中に形成されたゲルの粉碎を許した。反応器には、水循環ヒーター（独国G WK社）を介して加熱または冷却を可能にするためにジャケットを付けた。反応器は、還流冷却器、金属漏斗、窒素給入管、熱電対および真空ポンプを装備していた。反応器の中のゲルの固まりは真空に引くことによって冷却した。すべての場合に、重合体固体は35%に保った。表10に記載された物質を用いて180kgのモノマー混合物を調製した。

30

【0110】

40

【表10】

**表10：中和度（ND）50%および35%の
超吸収性重合体粒子の製造のための重合処方**

中和度（ND）		ND 50% (実験系列10)	ND 35% (実験系列9)
成分	加えた媒体中の 成分の質量%	質量	質量
アクリル酸	99	55.2 kg	57.5 kg
水酸化ナトリウム	50	30.7 kg	22.4 kg
水		91.9 kg	98.7 kg
HE-TMPTA ⁽¹⁾	100	165 g	172 g
VERSENEX 80 ⁽²⁾	40.2	68 g	72 g
PEG-600-60 ⁽³⁾	100	165 g	172 g
過酸化水素	30	64 g	67 g
塩素酸ナトリウム	10	146 g	152 g
ペルオキソニ硫酸ナトリウム	10	938 g	977 g
アスコルビン酸	1	828 g	862 g

(1) 高エトキシ化トリメチロールプロパンのトリアクリル酸エステル

(2) ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム

(3) 平均分子量600 g/molのポリエチレングリコール（スイス国クラリアント・インターナショナル社から入手可能）

【0111】

単量体混合物の調製

重合手順は、中和度50%の重合体について述べる。中和度35%の重合体については、表10に示された対応する量を用い、同一の手順を使用した。アクリル酸27.6 kgを、温度が38℃を越えるのを防ぐような方法で、50質量%水酸化ナトリウム溶液30.7 kgおよび工程用水77 kgに加えた。67 gのVERSENEX 80をあらかじめ中和した単量体混合物に加えた。166 gのHE-TMPTAおよび166 gのPEG-600を、アクリル酸27.6 kgに溶解し、室温に冷却した後、あらかじめ中和した単量体混合物に注いだ。10質量%塩素酸ナトリウム水溶液146 gを単量体混合物に加えた。結果として生じた単量体混合物を、その後、反応器の中に送り込み、反応器を一度脱気し、窒素で浄化した。

【0112】

単量体混合物を充填した反応器は、25℃に制御した。重合は、ほとんどの場合、30質量%過酸化水素水64 g、10質量%ペルオキソニ硫酸ナトリウム水溶液938 g、そして最後に1質量%アスコルビン酸水溶液828 gを反応器に注ぐことによって25±2℃で開始した。ペルオキソニ硫酸とアスコルビン酸溶液の添加の間は2~3分間混合（攪拌速度20 rpm）し、攪拌速度は再び10 rpmに減らした。金属漏斗は、各添加の後、500 mlの水を流してきれいにした。反応器は、アスコルビン酸の添加の前に再び脱気・浄化を行った。酸素が反応器に入るのを防ぐために、重合中、反応器内は非常にわずかな正の窒素圧を維持した。

【0113】

アスコルビン酸溶液の添加の後、加熱装置のスイッチを入れ、75℃に調整した。反応混合物の温度は約20分間にわたって約75℃の最高点温度に上昇した。最高点温度に達

10

20

30

40

50

した後、ゲルを搅拌しながら反応器中でさらに60分間70℃に維持した。

【0114】

重合からのゲルは、実験室用押し出し機（独国M A D O社）を用いて小片に分割し、実験室用熱風乾燥器（ヘレウス（HERAEUS））で170℃で2時間乾燥した。乾燥した超吸収性重合体は、その後、バウマイスター粉碎機（独国バウマイスター社（Baumeister GmbH））を用いて粉碎し、0.8mmおよび0.1mmのふるいでふるい分けた。

【0115】

熱処理手順

熱処理は流動床（独国アールガイヤ社（Allgaier GmbH））を用いて行なった。一旦、目標温度に達し安定したら、約1.8kgの重合体試料を帯域に置き、接点温度計を試料中に置いた。試料の温度が目標温度に安定するまで、試料の温度を監視した。試料は、所望の時間、目標温度に維持した。
10

【0116】

実験9-1～実験9-3および対応する対照試料においては、重合体粒子は190℃で30分間熱処理した。AgNO₃、CuSO₄・5H₂OおよびZnSO₄・7H₂Oを用いて、別々に、試料調製手順に従った。

【0117】

【表11】

20

表11：Ag、CuまたはZnで処理された35%中和重合体
細菌株懸濁液（PM、EC、KP）の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数

試料	時間	CFU	におい
実験9-0 細菌株懸濁液 (PM、ECおよびKPの混合物) *	0 h	52	+++
	4 h	115	
	24 h	41.5	
対照9*	0 h	91	++
	4 h	83	
	24 h	113.5	
実験9-1 100 ppm Ag ⁺ = 0.1890 g AgNO ₃	0 h	76	0
	4 h	0.25	
	24 h	0.35	
実験9-2* 0.25% Cu ²⁺ = 12 g CuSO ₄ ・5H ₂ O	0 h	51	+
	4 h	20	
	24 h	38	
実験9-3* 0.23% Zn ²⁺ = 12 g ZnSO ₄ ・7H ₂ O	0 h	82	+
	4 h	58.5	
	24 h	145.5	

30

40

【0118】

実験10-1～実験10-3および対応する対照試料においては、重合体粒子は200℃で30分間熱処理した。

【0119】

【表12】

**表12 : Ag、CuまたはZnで処理した50%中和重合体
細菌株懸濁液(PM, EC, KP)の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数**

試料	時間	CFU	におい
実験10-0 細菌株懸濁液 (PM、ECおよびKPの混合物) *	0 h	60.5	+++
	4 h	101.5	
	24 h	52.5	
対照10*	0 h	98	++
	4 h	175	
	24 h	183	
実験10-1 100 ppm Ag ⁺ = 0.1890 g AgNO ₃	0 h	43.5	0
	4 h	3	
	24 h	0	
実験10-2* 0.25% Cu ²⁺ = 12 g CuSO ₄ · 5H ₂ O	0 h	41.5	+
	4 h	147.5	
	24 h	140	
実験10-3* 0.23% Zn ²⁺ = 12 g ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0 h	56.5	+
	4 h	238.5	
	24 h	226.5	

【0120】

銀イオンが中和度にかかわらず、銅または亜鉛イオンより臭気抑制にずっと効果的であることが表11および表12中の結果から明白である。

【0121】

実験系列11

熱処理されていない製品である乾燥重合体Bをアルミニウムイオンを用いて表面処理し、処理した重合体をその後続いて銀イオンまたは他の金属イオンでさらに処理した。

【0122】

4.85 g の Al₂(SO₄)₃ · 14H₂O を 5.15 g の蒸留水に溶解することによって 48.5 質量 % の溶液を調製した。アルミニウムイオン表面処理をしたときはヒュームドシリカを用いなかったという点を除いて、試料調製手順に従った。重合体試料の各々に、硫酸アルミニウム溶液(乾燥重合体を基準にして 6.25 %) 7.5 g を、重合体の上に直接噴霧し、混合物を 15 分間混合した。結果を表13に示す。

【0123】

10

20

30

【表13】

表13 : Ag、CuまたはZnで処理した表面処理重合体
細菌株懸濁液(PM, EC, KP)の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数

試料	時間	CFU	におい
実験11-0 細菌株懸濁液 (PM、ECおよびKPの混合物)*	0 h	60.5	+++
	4 h	101.5	
	24 h	52.5	
対照11* (Al ³⁺ イオンで表面処理)	0 h	36	++
	4 h	81.5	
	24 h	43	
実験11-1 100 ppm Ag ⁺ =0.1890 g AgNO ₃	0 h	33	0
	4 h	0	
	24 h	0	
実験11-2* 0.25% Cu ²⁺ =12 g CuSO ₄ ·5H ₂ O	0 h	39.5	++
	4 h	60.5	
	24 h	52	
実験11-3* 0.23% Zn ²⁺ =12 g ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0 h	40	++
	4 h	79.5	
	24 h	122.5	

【0124】

アルミニウムイオンで表面処理した重合体は臭気抑制には有効でなかった。銅または亜鉛のイオンの添加は臭気抑制機能を改善しなかった。その一方で銀イオンの添加は明白に正の効果を示した。

【0125】

実験系列12、13および14

種々の銀塩および銀コロイド(メルク)を用いて、試料調製手順に従った。結果を、それぞれ、表14、表15および表16に示す。

【0126】

10

20

30

【表14】

表14：種々の銀塩の添加（実験系列12）
細菌株懸濁液（PM, EC, KP）の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数

試料	時間	CFU	におい
実験12-0 細菌株懸濁液 (PM, ECおよびKPの混合物) *	0 h	41.5	+++
	4 h	126	
	24 h	89	
対照12*	0 h	52	++
	4 h	226	
	24 h	106.5	
実験12-1 0.186 g 酢酸銀	0 h	50	0
	4 h	4.5	
	24 h	0	
実験12-2 0.255 安息香酸銀	0 h	73.5	0
	4 h	0.25	
	24 h	0.15	
実験12-3 0.1890 g AgNO ₃	0 h	74.5	0
	4 h	30.5	
	24 h	0	

10

20

【0127】

【表15】

表15：硫酸銀および銀コロイドの添加（実験系列13）
細菌株懸濁液（PM, EC, KP）の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数

試料	時間	CFU	におい
実験13-0 細菌株懸濁液 (PM, ECおよびKPの混合物) *	0 h	80. 5	+++
	4 h	101	
	24 h	51. 5	
対照13*	0 h	49	++
	4 h	126	
	24 h	176	
実験13-1 0. 347 g Ag ₂ SO ₄	0 h	88	0
	4 h	0. 2	
	24 h	0. 6	
実験13-2* 0. 12 g Agコロイド	0 h	81	+
	4 h	23	
	24 h	25. 5	
実験13-3 0. 1890 g AgNO ₃	0 h	79. 5	0
	4 h	0. 35	
	24 h	0	

【0128】

【表16】

表16：スルファジアジン銀の添加（実験系列14）
細菌株懸濁液（PM, EC, KP）の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数

試料	時間	CFU	におい
実験14-0 細菌株懸濁液 (PM, ECおよびKPの混合物) *	0 h	41. 5	+++
	4 h	126	
	24 h	89	
対照14*	0 h	52	++
	4 h	226	
	24 h	106. 5	
実験14-1 0. 397 g スルファジアジン銀	0 h	50	0
	4 h	4. 5	
	24 h	0	
実験14-2 0. 1890 g AgNO ₃	0 h	73. 5	0
	4 h	0. 25	
	24 h	0. 15	

【0129】

10

20

30

40

50

上記の C F U 数は、銀コロイド中の銀原子はほんのわずかな臭気抑制効果しかなかったが、試験した銀塩水溶液はすべて効果的であったことを実証している。

【0130】

実験系列 15

実験 15-1 ~ 実験 15-4 においては、ミリケン・ケミカルズから商業的に入手可能な粉状の水不溶性の銀を含有する無機磷酸塩化合物 ALPHASAN RC 5000 (磷酸水素ナトリウムジルコニウム銀 ; 銀含有量 3.8%) の影響を硝酸銀の影響と比較した。銀を含有する抗菌性無機磷酸塩粉末を、室温でヒュームドシリカと乾式混合することによって加えた。

【0131】

【表 17】

10

**表 17 : 銀を含有する無機磷酸塩の添加
細菌株懸濁液 (PM, EC, KP) の混合物を用いた
種々の重合体についての C F U 数**

試料	時間	C F U	におい
実験 15-0 細菌株懸濁液 (PM, EC および KP の混合物) *	0 h	197	+++
	4 h	189	
	24 h	103.5	
対照 15 *	0 h	132	++
	4 h	122	
	24 h	248	
実験 15-1 * 0.13% ALPHASAN = 50 ppm Ag ⁺	0 h	136.5	0
	4 h	1.6	
	24 h	0	
実験 15-2 * 0.26% ALPHASAN = 100 ppm Ag ⁺	0 h	119	0
	4 h	2.1	
	24 h	1	
実験 15-3 * 0.53% ALPHASAN = 120 ppm Ag ⁺	0 h	106	0
	4 h	0.8	
	24 h	0.3	
実験 15-4 * 1.0% ALPHASAN = 380 ppm Ag ⁺	0 h	91	0
	4 h	1	
	24 h	0.55	
実験 15-5 0.1890 g AgNO ₃ = 100 ppm Ag ⁺	0 h	92	0
	4 h	1.2	
	24 h	0	

20

30

40

【0132】

銀イオンを計算量で 380 ppm 含有する 1% ALPHASAN 粉末で処理した実験 15-4 は、銀イオンをわずか 100 ppm しか含有していない本発明の実験 15-5 と同様の臭気抑制効果があった。驚いたことに、本発明の可溶性銀塩を用いたならば、より少ない銀が必要であったことを示した。

【0133】

実験系列 16

AgNO₃, CuSO₄ · 5H₂O または ZnSO₄ · 7H₂O に加えて天然ゼオライト (

50

アグリコライト (AGRICOLITE)) を 24 g 用いて、試料調製手順に従った。アグリコライト (米国アグリコラ・メタルズ社 (Agricola Metals Corporation) の商標) はクリノブチロライト型アルミニノ珪酸カリウムナトリウムである。

【0134】

【表18】

表18：銀イオンおよびゼオライトで処理した重合体
細菌株懸濁液 (PM, EC, KP) の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数

10

試料	時間	CFU	におい
実験16-0 細菌株懸濁液 (PM, EC および KP の混合物)	0 h	79	+++
	4 h	72	
	24 h	41.5	
対照16*	0 h	50	++
	4 h	57.5	
	24 h	57	
実験16-1* 12 g アグリコライト	0 h	49.5	+
	4 h	64.5	
	24 h	75.5	
実験16-2 12 g アグリコライト + 100 ppm Ag ⁺ = 0.1890 g AgNO ₃	0 h	49.5	0
	4 h	66	
	24 h	0	
実験16-3* 12 g アグリコライト + 0.25% Cu ²⁺ = 12 g CuSO ₄ · 5H ₂ O	0 h	54.5	+
	4 h	67	
	24 h	95.5	
実験16-4* 12 g アグリコライト + 0.23% Zn ²⁺ = 12 g ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0 h	36.5	+
	4 h	44.5	
	24 h	160	

20

30

【0135】

結果は、天然ゼオライト (アグリコライト) が効果的な臭気抑制剤ではないことを示している。CFUの結果は、天然ゼオライトと銀イオンを含有する重合体 (実験16-2) が臭気抑制に効果的であったが、天然ゼオライトと組み合わせた銅および亜鉛イオンは臭気抑制に対し正の効果を示さなかったことを示している。

【0136】

実験系列17

以下の実施例においては、銀イオン交換ゼオライトを調製し、次に超吸収性重合体粒子をゼオライトで処理した。

40

【0137】

粒度分布が 0 ~ 0.5 mm のアグリコライトゼオライト物質をふるいにかけることによって、粒度分布 0 ~ 100 μm のアグリコライトゼオライト物質を得た。ゼオライト (0 ~ 100 μm) を 190 ℃ で 3 時間実験室用熱風乾燥器で乾燥し、それから室温に冷却した。乾燥したゼオライト 100.0 g を 1 リットルのポリエチレンの瓶中で脱イオン水 300 g と混合し、磁気攪拌機で攪拌した。1.00 g の硝酸銀を含有する硝酸銀水溶液 50 g をゼオライトと水のスラリーに加え、磁気攪拌機を用いて 16 時間攪拌した。その後、ゼオライトのスラリーをろ過し、ゼオライトの濾過ケーキを 190 ℃ で 3 時間熱風乾燥器で乾燥し、それから室温に冷却した。ゼオライトをさらにすり砕き、100 μm のふる

50

いを用いてふるい分けた。

【0138】

異なる量の銀イオンを交換したアグリコライトを用いて、試料調製手順に従った。

【0139】

【表19】

表19：銀イオン交換ゼオライト処理した重合体
細菌株懸濁液(PM, EC, KP)の混合物を用いた
種々の重合体についてのCFU数

10

試料	時間	CFU	におい
実験17-0 細菌株懸濁液 (PM, ECおよびKPの混合物) *	0 h	111	+++
	4 h	122	
	24 h	85	
対照17*	0 h	120.5	++
	4 h	406	
	24 h	232	
実験17-1* 0.42%アグリコライト =26 ppm Ag ⁺	0 h	94.5	0
	4 h	37.5	
	24 h	0.5	
実験17-2* 0.83%アグリコライト =53 ppm Ag ⁺	0 h	132.5	0
	4 h	47.3	
	24 h	0	
実験17-3* 1.67%アグリコライト =106 ppm Ag ⁺	0 h	37	0
	4 h	5.5	
	24 h	0	
実験17-4* 2.5%アグリコライト =159 ppm Ag ⁺	0 h	83.5	0
	4 h	0	
	24 h	0	
実験17-5 0.1890 g AgNO ₃ =100 ppm Ag ⁺	0 h	68.5	0
	4 h	0	
	24 h	0	

20

30

【0140】

銀イオンを計算量で159 ppm含有する2.5%銀イオン交換ゼオライトは、銀イオンをわずか100 ppmしか含有していない本発明の実験17-5と同様の臭気抑制効果があった。それは予想外に本発明の可溶性銀塩を用いたならばより少ない銀が必要であったことを示している。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C08L 101/14 (2006.01)

(74)代理人 100102990
弁理士 小林 良博

(74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100089901
弁理士 吉井 一男

(72)発明者 キム, ヨウン - サム
ドイツ連邦共和国, 77815 ピュール, ハウプトシュトラーセ 102

審査官 山口 直

(56)参考文献 特開平10-298442 (JP, A)
特開平05-277148 (JP, A)
特開平05-277143 (JP, A)
特開平08-322874 (JP, A)
特開平10-204727 (JP, A)
特開平08-284011 (JP, A)
特開平02-253847 (JP, A)
特表2000-505692 (JP, A)
国際公開第00/063295 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61F 13/15-13/84
C08L 101/14