

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6124874号
(P6124874)

(45) 発行日 平成29年5月10日(2017.5.10)

(24) 登録日 平成29年4月14日(2017.4.14)

(51) Int.Cl.

F 1

C08J 3/12 (2006.01)

C08J 3/12

C08F 20/06 (2006.01)

C08F 20/06

A61L 15/60 (2006.01)

A61L 15/60

CE Y A

200

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2014-510761 (P2014-510761)
 (86) (22) 出願日 平成24年5月14日 (2012.5.14)
 (65) 公表番号 特表2014-523452 (P2014-523452A)
 (43) 公表日 平成26年9月11日 (2014.9.11)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2012/058864
 (87) 國際公開番号 WO2012/156346
 (87) 國際公開日 平成24年11月22日 (2012.11.22)
 審査請求日 平成27年5月11日 (2015.5.11)
 (31) 優先権主張番号 61/487,299
 (32) 優先日 平成23年5月18日 (2011.5.18)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 508020155
 ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshaf
 en, Germany
 (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
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】血液及び／又は月経液を吸収するための吸水性ポリマー粒子の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

血液及び／又は月経液を吸収するための吸水性ポリマー粒子の使用であつて、該吸水性ポリマー粒子が、

a) 25～95モル%が中和されている、少なくとも1種のエチレン性不飽和の酸基含有モノマー、

b) 少なくとも1種の架橋剤、

c) 少なくとも1種の開始剤及び

d) 少なくとも1種の界面活性剤、

を含む、発泡された水性のモノマー溶液又はモノマー懸濁液の重合、かつ

このポリマー発泡体を5～30質量%の含水率に予備乾燥し、予備乾燥された発泡体を粉碎し、かつ後乾燥することによって得られる、使用。

10

【請求項 2】

前記中和されたモノマーa)の少なくとも50モル%が、無機塩基によって中和されていることを特徴とする、請求項1記載の使用。

【請求項 3】

前記無機塩基が、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム又は水酸化ナトリウムであることを特徴とする、請求項2記載の使用。

【請求項 4】

前記粉碎されたポリマー発泡体が、150～850μmの範囲の粒径に分級されている

20

ことを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 5】

前記モノマー溶液又はモノマー懸濁液が、前記中和されていないモノマー a) を基準として少なくとも 1 質量 % の架橋剤 b) を含むことを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 6】

前記モノマー a) の少なくとも 50 モル % がアクリル酸であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 7】

前記吸水性ポリマー粒子が、少なくとも 10 g / g の遠心分離保持容量を有することを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の使用。 10

【請求項 8】

前記吸水性ポリマー粒子が、少なくとも 15 g / g の血液吸収量を有することを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、血液及び / 又は月経液を吸収するための吸水性ポリマー粒子の使用に関し、その際、吸水性ポリマー粒子は、発泡されたモノマー溶液又はモノマー懸濁液の重合、ポリマー発泡体の乾燥及び乾燥された発泡体の粉碎によって得られる。 20

【0002】

吸水性ポリマーは、水溶液を吸収する製品として、おむつ、タンポン、ナプキン、パンティライナー、創傷カバー材及びその他の衛生用品を製造するために使用されるか、或いは農業園芸における保水剤としても使用される。

【0003】

吸水性ポリマー粒子の製造は、モノグラフ "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F. L. Buchholz and A. T. Graham, Wiley - VCH (1998年) の第 71 頁 ~ 第 103 頁に記載される。

【0004】

架橋された酸基含有モノマーをベースとする吸水性発泡体は、例えば、EP 0 858478 B1、WO 97 / 31971 A1、WO 99 / 44648 A1 及び WO 00 / 52087 A1 から知られている。それらは、例えば、少なくとも 50 モル % が中和された酸基含有エチレン性不飽和モノマー、架橋剤及び少なくとも 1 種の界面活性剤を含む重合可能な水性混合物を発泡させ、引き続き、発泡された混合物を重合することによって製造される。重合可能な混合物の発泡は、ラジカルに対して不活性なガスの微細な気泡を分散させることによって、又はかかるガスを重合可能な混合物に高圧下で溶解し、かつ該混合物を減圧することによって行われることができる。発泡体は、例えば、体液を捕捉、分散及び貯蔵するための衛生用品において使用される。 30

【0005】

吸水性ポリマー粒子は、通常、尿を吸収するための使い捨ておむつにおいて用いられ、また、この使用のために最適化される。水性懸濁液の吸収に際して、たしかに吸水性ポリマー粒子は、水性懸濁液中に含まれる水を吸収するが、しかし、懸濁液中に含まれる溶解していない固体は吸収しない。これにより、吸水性ポリマー粒子の表面が固体粒子で覆われ、そして更なる水の浸入が妨げられることになる。それゆえ、血液及び月経液のような懸濁液から水性液体を吸収するための吸水性ポリマー粒子を最適化するという試みはたくさんある。

【0006】

WO 2005 / 042042 A1 は、吸水性ポリマー粒子を、血液吸収の改善のために界面活性剤及びアルコールでコーティングすることを教示する。

50

【0007】

本発明の課題は、血液及び月経液の吸収が改善された衛生用品を提供することであった。

【0008】

該課題は、血液及び／又は月経液を吸収するための吸水性ポリマー粒子の使用によって解決され、その際、該吸水性ポリマー粒子は、

a) 25～95モル%が中和されている、少なくとも1種のエチレン性不飽和の酸基含有モノマー、

b) 少なくとも1種の架橋剤、

c) 少なくとも1種の開始剤、

d) 少なくとも1種の界面活性剤、

e) 任意に、a)で挙げられるモノマーと共に重合可能な1種以上のエチレン性不飽和モノマー、

f) 任意に、可溶化剤及び

g) 任意に、増粘剤、泡安定剤、重合調節剤、充填材、纖維及び／又はセル核生成剤を含む、発泡された水性のモノマー溶液又はモノマー懸濁液の重合、このポリマー発泡体の乾燥並びに乾燥された発泡体の粉碎によって得られる。

【0009】

モノマーa)は、好ましくは水溶性であり、すなわち、23での水への溶解度は、典型的には水100g当たり少なくとも1g、好ましくは水100g当たり少なくとも5g、特に有利には水100g当たり少なくとも25g、極めて有利には水100g当たり少なくとも35gである。

【0010】

適したモノマーa)は、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、及びイタコン酸である。特に有利なモノマーは、アクリル酸及びメタクリル酸である。極めて有利なのはアクリル酸である。

【0011】

更なる適したモノマーa)は、例えば、エチレン性不飽和スルホン酸、例えばスチレンスルホン酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)である。

【0012】

不純物は、重合に著しい影響を与える。それゆえ、用いられる原料は、可能な限り高い純度を有するべきである。それゆえ、好ましくはモノマーa)を特別に精製することが往々にして好ましい。適した精製法は、例えばWO2002/055469A1、WO2003/078378A1及びWO2004/035514A1に記載されている。適したモノマーa)は、例えばWO2004/035514A1に従って精製された、アクリル酸99.8460質量%、酢酸0.0950質量%、水0.0332質量%、プロピオン酸0.0203質量%、フルフラール0.0001質量%、無水マレイン酸0.0001質量%、ジアクリル酸0.0003質量%及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.0050質量%を有するアクリル酸である。

【0013】

モノマーa)の量は、そのつど、中和されていないモノマーa)及びモノマー溶液又はモノマー懸濁液を基準として、好ましくは20～90質量%、特に有利には30～85質量%、極めて有利には35～75質量%である。「中和されていないモノマーa)を基準として」とは、この発明の枠内では、中和前のモノマーa)の割合を計算に使用することを意味し、すなわち、中和の影響は考慮されていない。

【0014】

モノマーa)の酸基は、25～95モル%が、好ましくは40～85モル%が、有利には50～80モル%が、特に有利には55～75モル%が中和されており、その際、通常の中和剤、例えばアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属炭酸塩又は

10

20

30

40

50

アルカリ金属炭酸水素塩並びにそれらの混合物である。しかしながら、中和は、アンモニア、アミン又はアルカノールアミン、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン又はトリエタノールアミンを用いて行ってもよい。

【0015】

有利な実施形態においては、中和されたモノマー a) の少なくとも 50 モル %、好ましくは少なくとも 75 モル %、特に有利には少なくとも 90 モル %、極めて有利には少なくとも 95 モル % が、無機塩基、好ましくは炭酸カリウム、炭酸ナトリウム又は水酸化ナトリウムで中和されたものである。

【0016】

高い中和度及び無機塩基で中和された酸基の高い割合が、得られるポリマー発泡体の可撓性を低下させ、そして続けて行われる粉碎を容易にする。10

【0017】

モノマー a) の全量におけるアクリル酸及び / 又はその塩の割合は、好ましくは少なくとも 50 モル %、特に有利には少なくとも 90 モル %、極めて有利には少なくとも 95 モル % である。

【0018】

モノマー a) は、通常、重合禁止剤、好ましくはヒドロキノン半エーテルを貯蔵安定剤として含む。

【0019】

モノマー溶液は、ヒドロキノン半エーテルを、中和されていないモノマー a) をそのつど基準として、好ましくは 250 質量 ppm まで、有利には最大でも 130 質量 ppm 、特に有利には最大でも 70 質量 ppm 、有利には少なくとも 10 質量 ppm 、特に有利には少なくとも 30 質量 ppm 、殊におよそ 50 質量 ppm 含む。例えば、モノマー溶液の製造のために、相応する含有量のヒドロキノン半エーテルを有するエチレン性不飽和の酸基含有モノマーを使用することができる。20

【0020】

有利なヒドロキノン半エーテルは、ヒドロキノンモノメチルエーテル (M E H Q) 及び / 又は - トコフェロール (ビタミン E) である。

【0021】

適した架橋剤 b) は、架橋のために適した少なくとも 2 つの基を有する化合物である。このような基は、例えば、ポリマー鎖中にラジカル的に重合導入されることができるエチレン性不飽和基、及びモノマー a) の酸基と共有結合を形成することができる官能基である。さらに、モノマー a) の少なくとも 2 つの酸基と配位結合を形成することができる多価金属塩も架橋剤 b) として適している。30

【0022】

架橋剤 b) は、好ましくは、ポリマー網目構造中にラジカル的に重合導入されるができる少なくとも 2 つの重合可能な基を有する化合物である。適した架橋剤 b) は、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、テトラアリルアンモニウムクロリド、テトラアリルオキシエタン (例えば E P 0 5 3 0 4 3 8 A 1 に記載) 、ジアクリレート及びトリアクリレート (例えば E P 0 5 4 7 8 4 7 A 1 、 E P 0 5 5 9 4 7 6 A 1 、 E P 0 6 3 2 0 6 8 A 1 、 W O 9 3 / 2 1 2 3 7 A 1 、 W O 2 0 0 3 / 1 0 4 2 9 9 A 1 、 W O 2 0 0 3 / 1 0 4 3 0 0 A 1 、 W O 2 0 0 3 / 1 0 4 3 0 1 A 1 及び D E 1 0 3 3 1 4 5 0 A 1 に記載) 、アクリレート基の他に更なるエチレン性不飽和基を含む混合アクリレート (例えば D E 1 0 3 3 1 4 5 6 A 1 及び D E 1 0 3 5 5 4 0 1 A 1 に記載) 、又は架橋剤混合物 (例えば D E 1 9 5 4 3 3 6 8 A 1 、 D E 1 9 6 4 6 4 8 4 A 1 、 W O 9 0 / 1 5 8 3 0 A 1 及び W O 2 0 0 2 / 0 3 2 9 6 2 A 2 に記載) である。40

【0023】

有利な架橋剤 b) は、ペンタエリトリルトリアリルエーテル、テトラアリルオキシ

50

エタン、メチレンビスマタクリルアミド、テトラアリルアンモニウムクロリド、15箇所でエトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリアリルアミンである。

【0024】

極めて有利な架橋剤b)は、例えばWO 2003/104301 A1に記載されているような、アクリル酸又はメタクリル酸でジアクリレート又はトリアクリレートへとエステル化された、ポリエトキシ化及び/又はポリプロポキシ化されたグリセリンである。特に好ましいのは、3~10箇所でエトキシ化されたグリセリンのジアクリレート及び/又はトリアクリレートである。極めて有利なのは、1~5箇所でエトキシ化及び/又はプロポキシ化されたグリセリンのジアクリレート又はトリアクリレートである。最も有利なのは、3~5箇所でエトキシ化及び/又はプロポキシ化されたグリセリンのトリアクリレート、殊に3箇所でエトキシ化されたグリセリンのトリアクリレートである。
10

【0025】

架橋剤b)の量は、中和されていないモノマーa)をそのつど基準として、好ましくは1~10質量%、特に有利には2~7質量%、極めて有利には3~5質量%である。架橋剤の含有量が増大するにつれて、遠心分離保持容量(CRC)は低下し、そして21.0g/cm²の圧力下(AUL0.3psi)での吸収量が最大値を通過する。

【0026】

開始剤c)として、重合条件下でラジカルを生成するすべての化合物、例えば熱開始剤、レドックス開始剤、光開始剤を使用してよい。
20

【0027】

熱開始剤は、例えば、過酸化物、ヒドロペルオキシド、過酸化水素、過硫酸塩及びアゾ開始剤である。適切なアゾ開始剤は、例えば、2,2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス-(N,N-ジメチレン)イソブチルアミジンジヒドロクロリド、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-[2-(2'-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド及び4,4'-アゾビス-(4-シアノ吉草酸)である。

【0028】

光開始剤は、例えば、開裂型、水素引き抜き系及びアジドである。適した開裂型若しくは水素引き抜き系は、例えば、ベンゾフェノン誘導体、例えばミヒラーケトン、フェナントレン誘導体、フルオレン誘導体、アントラキノン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ベンゾインエーテル及びこれらの誘導体、アゾ開始剤、例えば上記のラジカル形成剤、置換されたヘキサアリールビスイミダゾール又はアシリルホスフィンオキシドである。適したアジドは、例えば、2-(N,N-ジメチルアミノ)-エチル-4-アジドシンナメート、2-(N,N-ジメチルアミノ)-エチル-4-アジドナフチルケトン、2-(N,N-ジメチルアミノ)-エチル-4-アジドベンゾエート、5-アジド-1-ナフチル-2'-(N,N-ジメチルアミノ)エチルスルホン、N-(4-スルホニルアジドフェニル)マレインイミド、N-アセチル-4-スルホニルアジドアニリン、4-スルホニルアジドアニリン、4-アジドアニリン、4-アジドフェナシルプロミド、p-アジド安息香酸、2,6-ビス(p-アジドベンジリデン)シクロヘキサン及び2,6-ビス-(p-アジド-ベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサンである。
30
40

【0029】

開始剤c)は通常の量で、モノマーa)を基準として、好ましくは少なくとも0.01モル%、特に有利には少なくとも0.05モル%、極めて有利には少なくとも1モル%、並びに通常では5モル%未満、好ましくは2モル%未満で用いられる。

【0030】

界面活性剤d)は、発泡されたモノマー溶液又はモノマー懸濁液の製造及び安定化にとって決定的に重要である。互いに相容性である、アニオン性、カチオン性若しくは非イオン性の界面活性剤又は界面活性剤混合物を使用することができる。低分子量又はそれに高
50

分子の界面活性剤も用いることができ、その際、異なる種類又は同じ種類の界面活性剤の組合せ物が好ましいと判明した。使用可能な非イオン性界面活性剤は、例えば、アルコール、アミン、フェノール、ナフトール又はカルボン酸に付加したアルキレンオキシド、殊にエチレンオキシド、プロピレンオキシド及び／又はブチレンオキシドの付加生成物である。好ましくは、界面活性剤として、少なくとも10個の炭素原子を含むアルコールに付加したエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドの付加生成物が用いられ、その際、付加生成物は、アルコール1モル当たり3～200モルが付加されたエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを有する。この付加生成物は、アルキレンオキシド単位をブロックで又はランダム分布で有する。使用可能な非イオン性界面活性剤の例は、7モルのエチレンオキシドが1モルの獣脂アルコールに付加した付加生成物、9モルのエチレンオキシドを1モルの獣脂アルコールと反応させた反応生成物、及び80モルのエチレンオキシドが1モルの獣脂アルコールに付加した付加生成物である。更なる使用可能な市販の非イオン性界面活性剤は、オキソアルコール又はチーグラーアルコールを、アルコール1モル当たり5～12モルのエチレンオキシド、殊に7モルのエチレンオキシドと反応させた反応生成物である。更なる使用可能な市販の非イオン性界面活性剤は、ヒマシ油のエトキシ化によって得られる。ヒマシ油1モル当たり、例えば12～80モルのエチレンオキシドが付加される。更なる使用可能な市販の製品は、例えば、18モルのエチレンオキシドを1モルの獣脂アルコールと反応させた反応生成物、10モルのエチレンオキシドが1モルのC₁₃ / C₁₅オキソアルコールに付加した付加生成物、又は7～8モルのエチレンオキシドを1モルのC₁₃ / C₁₅オキソアルコールと反応させた反応生成物である。更なる適した非イオン性界面活性剤は、フェノールアルコキシレートであり、例えば、9モルのエチレンオキシドと反応させられているp-t-ブチルフェノール、又は1モルのC₁₂～C₁₈アルコールと7.5モルのエチレンオキシドとの反応生成物のメチルエーテルである。

【0031】

上記の非イオン性界面活性剤は、例えば、硫酸によるエステル化によって、相応する硫酸半エステルに変えることができる。硫酸半エステルは、アルカリ金属塩又はアンモニウム塩の形で、アニオン性界面活性剤として用いられる。アニオン性界面活性剤として適しているのは、例えば、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが脂肪アルコールに付加した付加生成物の硫酸半エステルのアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸又はアルキルフェノールエーテルスルフェートのアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩である。上述の種類の製品は市販されている。例えば、106モルのエチレンオキシドと反応させたC₁₃ / C₁₅オキソアルコールの硫酸半エステルのナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のトリエタノールアミン塩、アルキルフェノールエーテルスルフェートのナトリウム塩、及び106モルのエチレンオキシドを1モルの獣脂アルコールと反応させた反応生成物の硫酸半エステルのナトリウム塩が、市販の使用可能なアニオン性界面活性剤である。更なる適したアニオン性界面活性剤は、C₁₃ / C₁₅オキソアルコールの硫酸半エステル、パラフィンスルホン酸、例えばC₁₅アルキルスルホネート、アルキル置換されたベンゼンスルホン酸及びアルキル置換されたナフタレンスルホン酸、例えばドデシルベンゼンスルホン酸及びジ-n-ブチルナフタレンスルホン酸、並びに脂肪アルコールホスフェート、例えばC₁₅ / C₁₈脂肪アルコールホスフェートである。重合可能な水性混合物は、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤の組合せ物、又は非イオン性界面活性剤の組合せ物又はアニオン性界面活性剤の組合せ物を含んでよい。カチオン性界面活性剤も適している。これに関する例は、ジメチルスルフェートで四級化された、6.5モルのエチレンオキシドと1モルのオレイルアミンとの反応生成物、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルピリジニウムプロミド、及びジメチルスルフェートで四級化されたステアリン酸トリエタノールアミンエステルであり、それは有利にはカチオン性界面活性剤として用いられる。

【0032】

中和されていないモノマーa)を基準とした界面活性剤含有量は、好ましくは0.01

10

20

30

40

50

~ 10 質量 %、特に有利には 0 . 1 ~ 5 質量 %、極めて有利には 0 . 5 ~ 3 質量 % である。

【 0 0 3 3 】

エチレン性不飽和の酸基含有モノマー a) と共に重合可能なエチレン性不飽和モノマー e) は、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートである。

【 0 0 3 4 】

可溶化剤 f) は、水混和性の有機溶媒、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、1価アルコール、グリコール、ポリエチレングリコール若しくはそれらから誘導されたモノエーテルであり、その際、モノエーテルは、分子中に二重結合を含まない。適したエーテルは、メチルグリコール、ブチルグリコール、ブチルジグリコール、メチルジグリコール、ブチルトリグリコール、3 - エトキシ - 1 - プロパノール及びグリセリンモノメチルエーテルである。

【 0 0 3 5 】

可溶化剤 f) を用いる場合、モノマー溶液又はモノマー懸濁液中のその含有量は、好みしくは 50 質量 % まで、特に有利には 1 ~ 25 質量 %、極めて有利には 5 ~ 10 質量 % である。

10

20

【 0 0 3 6 】

モノマー溶液又はモノマー懸濁液は、増粘剤、発泡安定剤、充填材、纖維、及び / 又はセル核生成剤 g) を含んでよい。増粘剤は、例えば、発泡構造を最適化するために、また発泡安定性を改善するために用いる。それにより、発泡体は、重合の間、ほんの僅かしか収縮しなくなる。増粘剤として、これに関して知られた、水性系の粘度を著しく高め、かつ塩基性ポリマーのアミノ基と反応しない天然及び合成のあらゆるポリマーが考慮に入れられる。これらは、水膨潤性又は水溶性の合成及び天然のポリマーであってよい。増粘剤の詳しい概要は、例えば、R . Y . L o c h h e a d 及び W . R . F r o n 著の刊行物 C o s m e t i c s & T o i l e t r i e s , 1 0 8 , 9 5 - 1 3 5 (M a i 1 9 9 3) 並びに M . T . C l a r k e 著の刊行物 D . L a b a (e d .) " R h e o l o g i c a l P r o p e r t i e s o f C o s m e t i c s a n d T o i l e t r i e s " , C o s m e t i c S c i e n c e a n d T e c h n o l o g y S e r i e s , V o l . 1 3 , M a r c e l D e k k e r I n c , N e w Y o r k 1 9 9 3 における " R h e o l o g i c a l A d d i t i v e s " に見出される。

30

【 0 0 3 7 】

増粘剤として考慮に入れられる水膨潤性又は水溶性の合成ポリマーは、例えば、高分子量のポリエチレングリコール、又はエチレングリコールとプロピレングリコールとのコポリマー、並びに高分子量の多糖類、例えばデンプン、グアーガム、イナゴマメ粉又は天然物の誘導体、例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロース混合エーテルである。増粘剤の更なる群は、水不溶性の生成物、例えば微細な二酸化ケイ素、ゼオライト、ベントナイト、セルロース粉末又はその他の架橋されたポリマーの微細な粉末である。モノマー溶液又はモノマー懸濁液は、増粘剤を 30 質量 % までの量で含んでよい。かかる増粘剤が主として用いられる場合、それらはモノマー溶液又は懸濁液中に 0 . 1 ~ 1 0 質量 %、好みしくは 0 . 5 ~ 2 0 質量 % の量で含まれる。

40

【 0 0 3 8 】

発泡構造を最適化するために、選択的に、分子中に少なくとも 5 個の炭素原子を有する炭化水素を、水性反応混合物に添加してよい。適した炭化水素は、例えば、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン及びドデカンである。考慮に入れられる脂肪族炭化水素は、直鎖状、分枝鎖状又は環状で

50

あってよく、かつ発泡の間の水性混合物の温度を上回る沸点を有する。脂肪族炭化水素は、まだ重合していない発泡された水性反応混合物の可使時間を高める。それによって、まだ重合していない発泡体の取り扱いが容易となり、プロセス信頼性が高まる。該炭化水素は、例えばセル核生成剤として作用し、かつ同時にすでに形成された発泡体を安定化する。そのうえまた、これらはモノマー溶液又はモノマー懸濁液の重合に際して、更なる発泡を引き起こすことができる。それから、これらは起泡剤の機能も有することができる。炭化水素の代わりに、又は炭化水素との混合物の代わりに、選択的に、塩素化若しくはフッ素化された炭化水素、例えばジクロロメタン、トリクロロメタン、1，2-ジクロロエタン、トリクロロフルオロメタン又は1，1，2-トリクロロトリフルオロエタンを、セル核生成剤及び/又は発泡安定剤として使用することができる。炭化水素が用いられる場合、それは、モノマー溶液又はモノマー懸濁液を基準として、例えば、0.1~20質量%、好ましくは0.1~10質量%の量で使用される。10

【0039】

発泡物質の特性に変更を加えるために、1種以上の充填材、例えば、チョーク、タルク、粘土("クレー")、二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、親水性若しくは疎水性に変性された沈降シリカ、ドロマイト及び/又は硫酸カルシウムを加えてよい。充填材は、30質量%までの量で、モノマー溶液又はモノマー懸濁液中に含まれていてよい。

【0040】

上記の水性モノマー溶液又はモノマー懸濁液は、まず発泡させられる。例えば、不活性ガス、例えば窒素、二酸化炭素又は空気を、例えば2~400barの圧力下で、水性のモノマー溶液又はモノマー懸濁液中に溶解し、これを引き続き大気圧に開放してよい。少なくとも1つのノズルからの開放に際して、流動性のモノマー発泡体が生じる。ガス溶解度は、温度が下がるにつれて増大するため、ガス飽和と、引き続き行われる発泡は、可能な限り低い温度で行われることが望ましく、その際、不所望の沈殿が回避されることが望ましい。水性のモノマー溶液又はモノマー懸濁液を、別の方法に従って、不活性ガスの微細な気泡をその中に分散させることで発泡させることもできる。実験室中での水性のモノマー溶液又はモノマー懸濁液の発泡は、例えば、水性のモノマー溶液又はモノマー懸濁液を、泡立て器付きフードプロセッサーで発泡させることによって行うことができる。さらに、中和のために炭酸塩又は炭酸水素塩を用いることで、水性のモノマー溶液又はモノマー懸濁液を二酸化炭素で発泡させることが可能である。2030

【0041】

発泡体の生成は、好ましくは、不活性ガス雰囲気中で、また不活性ガスを用いて実施され、例えば、窒素又は希ガスを、常圧下又は高圧下、例えば25barまでの圧力で混ぜ、引き続き圧力を開放することによって行われる。モノマー発泡体の粘稠性、気泡の大きさ及びモノマー発泡体中の気泡の分布は、例えば、界面活性剤d)、可溶化剤f)、発泡安定剤、セル核生成剤、増粘剤及び充填材g)の選択によって幅広い範囲で変わり得る。それによって、モノマー発泡体の密度、開放気泡の度合い及び肉厚を容易に調節することができる。水性のモノマー溶液又はモノマー懸濁液は、好ましくは、それらの構成成分の沸点を下回る温度で、例えば100までの周辺温度、好ましくは0~50、特に有利には5~20で発泡させられる。しかしながら、水性のモノマー溶液又はモノマー懸濁液を気密封止された容器中で発泡させることで、沸点が最も低い成分の沸点を上回る温度で作業することもできる。流動性であり、かつ比較的長い時間にわたって安定なモノマー発泡体が得られる。モノマー発泡体の密度は、20の温度で、例えば0.01~0.9g/cm³である。40

【0042】

得られたモノマー発泡体は、適した基体上で重合させることができる。重合は、通常のラジカル形成開始剤c)の存在下で実施される。ラジカルは、例えば、加熱(熱重合)によって、又は適した波長の光を照射すること(UV重合)によって発生させることができる。50

【0043】

約5mmまでの層厚を有するポリマー発泡体は、例えば、モノマー発泡体を、片面若しくは両面で加熱することによって、又は殊に片面若しくは両面で照射することによって製造される。より厚みのあるポリマー発泡体、例えば数センチメートルの厚さを有するポリマー発泡体を製造する場合、モノマー発泡体をマイクロ波で加熱することが特に好ましく、なぜなら、この手法だと比較的均一に加熱することができるからである。しかし、層厚が増大するにつれて、得られるポリマー発泡体中での、反応していないモノマーa)及び架橋剤b)の割合が増大する。その際、熱重合は、例えば、20~180で、好ましくは40~160の範囲で、殊に65~140の範囲で行われる。比較的厚いポリマー発泡体の場合、モノマー発泡体は、例えば接触加熱を用いて又は照射によって又は乾燥キヤビネット内で、両面で加熱及び又は照射してよい。得られるポリマー発泡体は、開放気泡性である。開放気泡の割合は、例えば少なくとも80%であり、それは好ましくは90%を上回る。特に有利なのは、100%の開放気泡率を有するポリマー発泡体である。ポリマー発泡体における開放気泡率の割合は、例えば走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy)によって実施される。

【0044】

モノマー発泡体の重合後又は重合の間に、ポリマー発泡体を乾燥させる。その際、水及び他の揮発性成分を除去する。適した乾燥法の例は、熱による対流式乾燥、例えば循環空気式乾燥、熱による接触乾燥、例えばローラー乾燥、照射乾燥、例えば赤外線乾燥、誘電乾燥、例えばマイクロ波乾燥、及び凍結乾燥である。

【0045】

乾燥温度は通常、50~250、好ましくは70~200、特に有利には90~170、極めて有利には100~150の範囲にある。乾燥機中におけるこの温度での有利な滞留時間は、好ましくは1~60分、特に有利には2~30分、極めて有利には5~15分である。

【0046】

不所望な分解反応及び架橋反応を回避するために、減圧下、保護ガス雰囲気下及び/又は生成物温度が120、有利には100を越えない穏やかな熱条件下で乾燥を行うことが有利であり得る。特に適した乾燥法は(真空)ベルト乾燥である。

【0047】

乾燥工程の後、ポリマー発泡体は、たいていの場合、10質量%未満の水を含有する。しかしながら、ポリマー発泡体の含水量は、水又は水蒸気で湿らせることによって任意に調整することができる。

【0048】

この後に、乾燥されたポリマー発泡体を、粉碎及び分級し、その際、通常、単段式又は多段式のロールミル、ピンミル、ハンマーミル又は振動ミルを用いてよい。有利な実施形態においては、乾燥されたポリマー発泡体をカッティングミルで予め粉碎し、引き続きターボミル(Pralltellermuehle)でさらに粉碎する。

【0049】

好ましくは、含水率が5~30質量%、特に有利には8~25質量%、極めて有利には10~20質量%の予め乾燥したポリマー発泡体を粉碎し、さらに乾燥して所望の最終含水率にする。予め乾燥しただけのポリマー発泡体の粉碎は、不所望に小さいポリマー粒子をあまり生じない。

【0050】

吸水性ポリマー粒子は、相応の篩を使用して、好ましくは100~1,000μm、特に有利には150~850μm、極めて有利には150~600μmの範囲の粒径に篩分する。

【0051】

生成物画分として分離されたポリマー粒子の平均粒径は、好ましくは少なくとも200μm、特に有利には250~600μm、極めて有利には300~500μmである。該

10

20

30

40

50

生成物画分の平均粒径は、EDANAより推奨される試験法No. WSP 220.2-05 "Partikel Size distribution"により算出することができ、その際、篩画分の質量割合を累積的にプロットし、そして平均粒径をグラフにより定める。この場合、平均粒径は、累積して50質量%となるメッシュサイズの値である。

【0052】

少なくとも $150\text{ }\mu\text{m}$ の粒径を有する粒子の割合は、好ましくは少なくとも90質量%、特に有利には少なくとも95質量%、極めて有利には少なくとも98質量%である。

【0053】

過度に低い粒径を有するポリマー粒子は、透過性(SFC)を低下させる。それゆえ過度に小さいポリマー粒子(篩下)の割合は低いことが望ましい。

10

【0054】

過度に小さいポリマー粒子は、それゆえ通常は分離する。

【0055】

過度に小さいポリマー粒子を、後の方法工程で、例えば表面後架橋の後又は他のコーティング工程後に分離することも可能である。

【0056】

最大 $850\text{ }\mu\text{m}$ の粒度を有する粒子の割合は、好ましくは少なくとも90質量%、特に有利には少なくとも95質量%、極めて有利には少なくとも98質量%である。

【0057】

最大 $710\text{ }\mu\text{m}$ の粒度を有する粒子の割合は、好ましくは少なくとも90質量%、特に有利には少なくとも95質量%、極めて有利には少なくとも98質量%である。

20

【0058】

最大 $600\text{ }\mu\text{m}$ の粒径を有する粒子の割合は、好ましくは少なくとも90質量%、特に有利には少なくとも95質量%、極めて有利には少なくとも98質量%である。

【0059】

過度に粒径が大きいポリマー粒子は、機械的安定性に乏しい。それゆえ過度に大きいポリマー粒子の割合も同様に低いことが望ましい。

【0060】

それゆえ、過度に大きいポリマー粒子は、通常は分離し、かつ乾燥されたポリマーゲルの粉碎に返送する。

30

【0061】

ポリマー粒子は、特性の更なる改善のために表面後架橋してよい。適した表面後架橋剤は、ポリマー粒子の少なくとも2つのカルボキシレート基と共有結合を形成することができる基を含む化合物である。適した化合物は、例えば、多官能性アミン、多官能性アミドアミン、多官能性エポキシド(例えばEP0083022A2、EP0543303A1及びEP0937736A2に記載)、二官能性若しくは多官能性のアルコール(例えばDE3314019A1、DE3523617A1及びEP0450922A2に記載)、又は-ヒドロキシアルキルアミド(例えばDE10204938A1及びUS6,239,230に記載)である。

【0062】

加えて、DE4020780C1には環式カーボネートが、DE19807502A1には2-オキサゾリドン及びその誘導体、例えば2-ヒドロキシエチル-2-オキサゾリドンが、DE19807992C1にはビス-及びポリ-2-オキサゾリジノンが、DE19854573A1には2-オキソテトラヒドロ-1,3-オキサンジン及びその誘導体が、DE19854574A1にはN-アシル-2-オキサゾリドンが、DE10204937A1には環状尿素が、DE10334584A1には二環式アミドアセタールが、EP1199327A2にはオキセタン及び環式尿素が、またWO2003/031482A1にはモルホリン-2,3-ジオン及びその誘導体が、適した表面後架橋剤として記載されている。

40

【0063】

50

有利な表面後架橋剤は、エチレンカーボネット、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアミドとエピクロロヒドリンとの反応生成物及びプロピレングリコールと1,4-ブタンジオールより成る混合物である。

【0064】

極めて有利な表面後架橋剤は、2-ヒドロキシエチルオキサゾリジン-2-オン、オキサゾリジン-2-オン及び1,3-プロパンジオールである。

【0065】

さらに、D E 3 7 1 3 6 0 1 A 1に記載されているような、付加的な重合可能なエチレン性不飽和基を含む表面後架橋剤も使用してよい。

【0066】

表面後架橋剤の量は、そのつどポリマー粒子を基準として、好ましくは0.001~2質量%、特に有利には0.02~1質量%、極めて有利には0.05~0.2質量%である。

【0067】

本発明の有利な実施形態においては、表面後架橋の前、表面後架橋の間又は表面後架橋の後に、表面後架橋剤に加えて、多価カチオンを粒子表面に施与する。

【0068】

使用可能な多価カチオンは、例えば、2価のカチオン、例えば亜鉛、マグネシウム、カルシウム、鉄及びストロンチウムのカチオン、3価のカチオン、例えばアルミニウム、鉄、クロム、希土類元素及びマンガンのカチオン、4価のカチオン、例えばチタン及びジルコニウムのカチオンである。対イオンとして、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、リン酸二水素イオン及びカルボン酸イオン、例えば酢酸イオン及び乳酸イオンが可能である。アルミニウムスルフェートが有利である。金属塩の他に、多価カチオンとしてポリアミンも用いてよい。

【0069】

多価カチオンの使用量は、そのつどポリマー粒子を基準として、例えば0.001~1.5質量%、好ましくは0.005~1質量%、特に有利には0.02~0.8質量%である。

【0070】

表面後架橋は、通常、表面後架橋剤の溶液を、乾燥されたポリマー粒子上に吹き付けるようにして実施する。吹き付けに続けて、表面後架橋剤でコーティングされたポリマー粒子を熱により乾燥し、その際、表面後架橋反応は、乾燥前のみならず乾燥中に行ってよい。

【0071】

表面後架橋剤の溶液の吹き付けは、好ましくは、可動式混合ツールを備えたミキサー、例えばスクリューミキサー、ディスクミキサー及びパドルミキサー中で実施する。特に有利なのは横型ミキサー、例えばパドルミキサーであり、極めて有利なのは縦型ミキサーである。横型ミキサーと縦型ミキサーは、ミキシングシャフトの配置により区別され、すなわち、横型ミキサーは、水平方向に取り付けられたミキシングシャフトを有し、かつ縦型ミキサーは、鉛直方向に取り付けられたミキシングシャフトを有する。適したミキサーは、例えば横型 P f l u g s c h a r^(R) ミキサー (Gebr . Loedige Maschinenbau GmbH ; パーダーボルン ; ドイツ) 、 V r i e c o - N a u t a 連続ミキサー (Hosokawa Micron BV ; ドゥーティンヘム ; オランダ) 、 Processall Mixmill ミキサー (Processall Incorporated ; シンシナティ ; US) 及び Schugig Flexomix^(R) (Hosokawa Micron BV ; ドゥーティンヘム ; オランダ) である。しかし、表面後架橋剤溶液を流動床中で吹き付けることも可能である。

【0072】

表面後架橋剤は、概して水溶液として用いる。非水性溶媒の含有量若しくは全溶媒量に

10

20

30

40

50

より、ポリマー粒子中への表面後架橋剤の侵入深さを調整することができる。

【0073】

もっぱら水を溶媒として使用する場合、好ましくは界面活性剤を加える。それによって濡れ挙動が改善され、かつ凝塊傾向が抑えられる。好ましくは、しかし溶媒混合物、例えばイソプロパノール／水、1，3-プロパンジオール／水及びプロピレンギリコール／水が用いられ、その際、混合質量比は、好ましくは20：80～40：60である。

【0074】

熱による乾燥は、好ましくは接触乾燥機中で、特に有利にはパドル乾燥機、極めて有利にはディスク乾燥機中で実施する。適した乾燥機は、例えばHosokawa Bepe^{x(R)}横型パドルドライヤー(Hosokawa Micron GmbH；ラインガルテン；ドイツ)、Hosokawa Bepe^{x(R)}ディスクドライヤー(Hosokawa Micron GmbH；ラインガルテン；ドイツ)及びNaraパドルドライヤー(Nara Machinery Europe；フレッヘン；ドイツ)である。そのうえ、流動床乾燥機を用いてもよい。
10

【0075】

乾燥はミキサー自体の中で、ジャケットの加熱又は熱風の送り込みによって行ってよい。同様に適しているのは、後接続された乾燥機、例えば箱形乾燥機、回転管炉又は加熱式スクリューである。特に好ましくは、流動床乾燥機中で混合及び乾燥する。

【0076】

有利な乾燥温度は、100～250、有利には120～220、特に有利には130～210、極めて有利には150～200の範囲にある。反応ミキサー又は乾燥機中におけるこの温度での有利な滞留時間は、好ましくは10～120分、特に有利には20～90分、極めて有利には30～60分である。
20

【0077】

引き続き、表面後架橋されたポリマー粒子を新たに分級してよい。

【0078】

有利な実施形態においては、表面後架橋を早くもポリマー発泡体の段階で実施し、その際、ポリマー粒子について挙げた量及び温度が、ポリマー発泡体に相応して当てはまる。

【0079】

さらに、ポリマー粒子は、特性の改善のために、コーティング又は後湿潤化してよい。
30

【0080】

後湿潤化は、好ましくは、30～80、特に有利には35～70、極めて有利には40～60で実施する。過度に低い温度の場合、ポリマー粒子は凝塊形成する傾向にあり、かつ比較的高い温度では、早くも水が目立って蒸発する。後湿潤化に用いられる水量は、好ましくは1～10質量%、特に有利には2～8質量%、極めて有利には3～5質量%である。後湿潤化によって、機械的安定性が高められ、かつ静電帯電する傾向が抑えられる。

【0081】

膨潤速度(FSR)並びに液体誘導性(SFC)を改善するために適したコーティングは、例えば無機不活性物質、例えば水不溶性の金属塩、有機ポリマー、カチオン性ポリマー並びに2価若しくは多価の金属カチオン、例えば硫酸アルミニウム及び乳酸アルミニウムである。集塵のための適したコーティングは、例えばポリオールである。ポリマー粒子の不所望な凝結傾向に対する適したコーティングは、例えば熱分解法シリカ、例えばAerosil^(R)200、及び界面活性剤、例えばSpan^(R)20である。反応していないモノマー(残留モノマー)の含有量を減らすための適したコーティングは、例えば、亜硫酸、次亜リン酸及び/又は有機スルフィン酸の塩といった還元剤である。還元剤としては、しかし、好ましくは2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸のナトリウム塩、2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸の二ナトリウム塩及び亜硫酸水素ナトリウムからなる混合物を使用する。このような混合物は、Brueggolite^(R)FF6及びBrueggolite^(R)FF7(Brueggeman Chemicals；ハイルブロン；ドイ
40
50

ツ)として入手可能である。

【0082】

有利な実施形態においては、後湿潤化及び/又はコーティングは、早くもポリマー発泡体の段階で実施する。

【0083】

吸水性ポリマー粒子は、0~15質量%、特に有利には0.2~10質量%、極めて有利には0.5~8質量%の湿分含有率を有し、その際、含水率は、EDANAにより推奨される試験法No. WSP 230.2-05 "Moisture Content"に従って測定する。

【0084】

吸水性ポリマー粒子は、典型的には少なくとも10g/g、好ましくは少なくとも15g/g、有利には少なくとも20g/g、特に有利には少なくとも22g/g、極めて有利には少なくとも25g/gの遠心分離保持容量(CRC)を有する。吸水性ポリマー粒子の遠心分離保持容量(CRC)は、通常40g/g未満である。遠心分離保持容量(CRC)は、EDANAにより推奨される試験法No. WSP 241.2-05 "Centrifuge Retention Capacity"に従って測定する。

【0085】

吸水性ポリマー粒子は、典型的には少なくとも8g/g、好ましくは少なくとも12g/g、有利には少なくとも15g/g、特に有利には少なくとも18g/g、極めて有利には少なくとも20g/gの血液吸収量を有する。吸水性ポリマー粒子の血液吸収量は、通常30g/g未満である。

【0086】

吸水性ポリマー粒子は、49.2g/cm²の圧力下(AUL 0.7psi)で、典型的には少なくとも10g/g、好ましくは少なくとも13g/g、有利には少なくとも16g/g、特に有利には少なくとも18g/g、極めて有利には少なくとも20g/gの吸収量を有する。49.2g/cm²(AUL 0.7psi)の圧力下での吸水性ポリマー粒子の吸収量は、通常30g/g未満である。49.2g/cm²(AUL 0.7psi)の圧力下での吸収量は、EDANAにより推奨される試験法No. WSP 242.2-05 "Absorption Under Pressure"と同じように測定し、その際、21.0g/cm²の圧力の代わりに49.2g/cm²の圧力を設定する。

【0087】

本発明により使用される吸水性ポリマーは、血液に対して高い吸収容量及び高い膨潤速度を有し、かつ、それゆえ血液及び月経液を吸収するための衛生用品において使用するのに特に適している。

【0088】

方法:

測定は、別途記載がない限り、23±2の周囲温度及び50±10%の相対空気湿度で実施している。吸水性ポリマー粒子は、測定前に良く混合する。

【0089】

血液吸収量

血液吸収量は、EDANAにより推奨される試験法No. WSP 241.2-05 "Centrifuge Retention Capacity"に従って測定し、その際、0.9質量%の塩化ナトリウム水溶液の代わりに、U.S. 147, 424(第17欄、第33行目~第18欄、第45行目)に従って変性された羊血液を使用する。

【0090】

膨潤速度(Free Swell Rate)

膨潤速度(FSR)の測定のために、吸水性ポリマー粒子1.00g(W=1)を25mLのガラスビーカーに量り入れ、かつ均一に該ビーカーの底に分散させる。それから0.9質量%の食塩溶液20mLを第二のガラスビーカーに計量供給し、このビーカーの中身を第一のビーカーに素早く添加し、ストップウォッチを開始する。食塩溶液の最後の液

10

20

30

40

50

滴が吸収されたら（これは、液体表面の反射が消えることで認識される）即座に、ストップウォッチを停止する。第二のビーカーから注ぎ出された、かつ吸水性ポリマー粒子によって第一のビーカー内で吸収された正確な液体量を、第二のビーカーを再秤量することによって正確に測定する（＝W2）。ストップウォッチで測った吸収に必要な期間をtで表す。表面上の最後の液滴の消失を時点tとして測定する。

【0091】

これより膨潤速度（FSR）が以下の通りに算出される：

$$FSR [g / g s] = W2 / (W1 \times t)$$

吸水性ポリマー粒子の湿分含有率が3質量%を超えたなら、質量W1をこの湿分含有率について修正する。

10

【0092】

例

例1

アクリル酸81.1g、37.3質量%のアクリル酸ナトリウム水溶液425.7g、Sartomer^(R) SR-344（約400g/molの分子量を有するポリエチレンリコールのジアクリレート）3.0g、15質量%のLutensol^(R) AT80の水溶液（80モルのエチレンオキシドが1モルの直鎖飽和C₁₆～C₁₈脂肪アルコールに付加した付加生成物；BASF SE；ルートヴィヒスハーフェン；ドイツ）12.8g、Irgacure^(R) 2959（1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン）0.4g及び水77.1gを、ガラスピーカー内で混合した。

20

【0093】

得られた均質な溶液を圧力容器中に移し、そこで10barの圧力及び3001/hの流量にて二酸化炭素で25分間飽和させた。圧力下で、3質量%の2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド水溶液4.0gを添加し、強力な二酸化炭素流と混ぜ合わせた。引き続き、さらに5分間、二酸化炭素を反応混合物に通した。その後、二酸化炭素で飽和された反応混合物を、12barの圧力で、直径1.0mmのノズルに通して押し出し、その際、微細な気泡を有する、易流動性の発泡体が形成された。

【0094】

得られたモノマー発泡体を、DIN A3サイズの、3mm高の縁を有するガラス板に施与し、第二のガラス板で覆った。この発泡体試料の両面に、同時に4分間にわたって紫外光を、上側からはUV/VIS照射器UVASPORT 1000/T（Dr. Hoenle AG；グレーフェルフィング；ドイツ）で、下側からは2つのUV/VIS照射器UVASPORT 400/T（Dr. Hoenle AG；グレーフェルフィング；ドイツ）で照射した。

30

【0095】

得られた発泡体層を、循環空気式乾燥キャビネット内で100にて完全に乾燥させ、引き続きレッヂェ社製ミルで粉碎し、かつ150～600μmの粒径に篩分した。

【0096】

反応混合物の固体含有率：40.6質量%

40

中和度：60モル%

得られた吸水性ポリマー粒子は、17.9g/gの血液吸収量及び2.0g/gsの膨潤速度を有していた。

【0097】

例2（比較例）

例1と同じように処理を行った。モノマー溶液は発泡させなかつた。得られた吸水性ポリマー粒子は、14.6g/gの血液吸収量及び0.17g/gsの膨潤速度を有していた。

【0098】

例3

50

アクリル酸 135.24 g、37.3 質量%のアクリル酸ナトリウム水溶液 709.82 g、Sartomer^(R) SR-344(約400 g / モルの分子量を有するポリエチレングリコールのジアクリレート) 8.0 g、15 質量%のLutensol^(R) AT 80の水溶液(80 モルのエチレンオキシドが1モルの直鎖飽和C₁₆~C₁₈脂肪アルコールに付加した付加生成物; BASF SE; ルートヴィヒスハーフェン; ドイツ) 21.33 g、Irgacure^(R) 2959(1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン) 0.333 g 及び水 125.61 g を、ガラスピーカー内で混合した。

【0099】

得られた均質な溶液を圧力容器中に移し、そこで 12 bar の圧力及び 3001 / h の流量にて二酸化炭素で 25 分間飽和させた。圧力下で、3 質量%の Wakao^(R) V-50(2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド)の水溶液 6.67 g を添加し、強力な二酸化炭素流と混ぜ合わせた。引き続き、さらに 5 分間、二酸化炭素を反応混合物に通した。その後、二酸化炭素で飽和された反応混合物を、12 bar の圧力で、直径 1.0 mm のノズルに通して押し出し、その際、微細な気泡を有する、易流動性の発泡体が形成された。

【0100】

DIN A3 サイズの、3 mm 高の縁を有するガラス板の底部を、透明なポリエステルフィルムで覆った。得られたモノマー発泡体をガラス板に施与し、かつ第二の透明なポリエステルフィルム及び第二のガラス板で覆った。この発泡体試料の両面に、同時に 4 分間にわたって紫外光を、上側からは UV/VIS 照射器 UVASpot 1000/T(Dr. Hoenle AG; グレーフェルフィング; ドイツ)で、下側からは 2 つの UV/VIS 照射器 UVASpot 400/T(Dr. Hoenle AG; グレーフェルフィング; ドイツ)で照射した。

【0101】

得られたポリマー発泡体に、5 質量%の水性メタ重亜硫酸ナトリウムを、それが引き続き無水ポリマーを基準として 3 質量%のメタ重亜硫酸ナトリウムを含むように噴霧した。生成物を、引き続き 30 分間、循環空気式乾燥キャビネット内で 100 °C にて乾燥させ、引き続きレッヂェ社製ミルで粉碎し、かつ 150 ~ 850 μm の粒径に篩分した。

【0102】

反応混合物の固体含有率: 40.9 質量%

中和度: 6.0 モル%

得られた吸水性ポリマー粒子は、16.0 g / g の血液吸収量及び 2.4 g / g s の膨潤速度を有していた。

フロントページの続き

(72)発明者 フランシスコ ハビエル ロペス ビジャヌエバ
　　ドイツ連邦共和国 シファーシュタット アム メンヒホーフ 26
(72)発明者 マークス リンゼンピューラー¹
　　ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク クラウゼンプファート 22
(72)発明者 マティアス ヴァイスマンテル
　　ドイツ連邦共和国 ヨスグルント ドイテルバッハ シュトラーセ 2
(72)発明者 ベアント ズィーゲル
　　ドイツ連邦共和国 オッターシュタット フランケンシュトラーセ 18

審査官 久保田 葵

(56)参考文献 国際公開第96/017884(WO, A1)
特開平10-119042(JP, A)
特表2000-506911(JP, A)
特開平10-168129(JP, A)
特開平10-251310(JP, A)
特開平06-025543(JP, A)
米国特許出願公開第2008/0215026(US, A1)
特表2007-510024(JP, A)
特表2007-525568(JP, A)
特表2009-543918(JP, A)
国際公開第2010/071584(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00 - 3/28、99/00
C08C 19/00 - 19/44
C08F 6/00 - 246/00、301/00
A61F 13/00、13/15 - 13/30、
13/42 - 13/494、13/511 - 13/84