

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5345554号
(P5345554)

(45) 発行日 平成25年11月20日 (2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月23日 (2013.8.23)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 J 3/12 (2006.01) C O 8 J 3/12 C E Y Z

請求項の数 16 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2009-547663 (P2009-547663)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成20年1月29日 (2008.1.29)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2010-516883 (P2010-516883A)		ア
(43) 公表日	平成22年5月20日 (2010.5.20)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/051010		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02008/092843		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成20年8月7日 (2008.8.7)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成23年1月26日 (2011.1.26)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	07101342.9	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成19年1月29日 (2007.1.29)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高吸収性および高食塩水流れ誘導性を有する白色かつ色安定性の吸水性ポリマー粒子を製造するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 少なくとも部分中和されていてもよい、少なくとも1つの不飽和カルボン酸と、
b) 少なくとも1つのヒドロキノン半エーテルと、
を含むモノマー溶液またはモノマー懸濁液を重合させ、そしてポリマー粒子を乳酸アルミニウムおよび少なくとも1つの二価金属カチオンの塩基性塩で被覆する、吸水性ポリマー粒子の製造方法であって、前記ポリマー粒子を熱により後架橋し、かつ1つ以上の酸化性ガスの合計分圧が、熱による後架橋時に前記ポリマー粒子を覆う雰囲気で140 mbar未満である、吸水性ポリマー粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記不飽和カルボン酸 a) が少なくとも25 mol %まで中和されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記モノマー溶液が、前記不飽和カルボン酸 a) に対して、0.001~0.016 質量%のヒドロキノン半エーテル b) を含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記二価金属カチオンが、周期表の第2主族の金属カチオンであることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

前記ポリマー粒子が、前記二価金属カチオンの塩基性塩の溶液または懸濁液で被覆されることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記モノマー溶液は少なくとも 1 つの無機過酸化物 c) を含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記無機過酸化物 c) が塩であることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリマー粒子が、熱による後架橋の前に乳酸アルミニウムで被覆されることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記ポリマー粒子が、熱による後架橋の前に前記二価金属カチオンの塩基性塩で被覆されることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

粗大ポリマー粒子が、熱による後架橋の前に、700 μ未満のメッシュサイズを有する篩を用いて除去されることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

少なくとも 1 つの 1, 3-ジオールが後架橋剤として用いられることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 12】

少なくとも 1 つの環状カルバメートが後架橋剤として用いられることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれか 1 項の方法によって製造可能な吸水性ポリマー粒子。

【請求項 14】

前記ポリマー粒子のうちの少なくとも 90 質量%が、150 μmを上回り600 μmまでの範囲の粒径を有する、請求項 13に記載のポリマー粒子。

【請求項 15】

前記ポリマー粒子が、60 °Cおよび相対湿度90 %において300 時間後に、15以下の b 値を有する、請求項 13または14に記載のポリマー粒子。

30

【請求項 16】

請求項 13から15までのいずれか 1 項に記載の吸水性ポリマー粒子を含む衛生用品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 つの不飽和カルボン酸と少なくとも 1 つのヒドロキノン半エーテルとを含むモノマー溶液またはモノマー懸濁液を重合させ、そのポリマー粒子をカルボンの三価金属カチオンの塩および／または三価金属カチオンの塩基性塩で被覆することによって、吸水性ポリマー粒子を製造するための方法と、その方法によって得ることができる吸水型ポリマー粒子と、衛生用品および包装材料における前記ポリマー粒子の使用とに関する。

40

【0002】

吸水性ポリマーは、具体的には、(共)重合された親水性モノマーのポリマー、適切なグラフトベース上の 1 つ以上の親水性モノマーのグラフト(コ)ポリマー、セルロースまたはデンプンの架橋エーテル、架橋カルボキシメチルセルロース、部分架橋したポリアルキレンオキシド、あるいは水性流体中で膨潤性である天然物、例えばグアー誘導体などである。かかるポリマーは、おむつ、タンポン、生理用ナプキン、およびその他の衛生用品を加工するために、水溶液を吸収することができる製品として使用されるが、また市場園芸における保水剤としても使用される。

50

【0003】

その性能特性、例えばおむつにおける食塩水流れ誘導性（SFC）、および荷重下吸収性（AUL 0.7 psi）などを向上させるために、吸水性ポリマー粒子は一般的に後架橋される。この後架橋は、水性ゲル相で実施することができる。しかし好ましくは、粉碎および分級した（ベース）ポリマー粒子を後架橋剤で表面被覆し、乾燥させ、熱により後架橋する。このために有用な架橋剤は、吸水性ポリマーのカルボキシル基と共有結合を形成できるか、あるいはベースポリマーの少なくとも2つの異なるポリマー鎖の少なくとも2つのカルボキシル基または別の官能基を共有結合的にまたはイオンのに連結させることができる2つ以上の基を含む化合物である。

【0004】

10

後架橋は、研究論文"Modern Superabsorbent Polymer Technology", F. L. Buchholz and A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998 (97~103ページ)に記載されている。典型的には、吸水性ポリマー粒子を後架橋剤で被覆し、熱風を用いて、または接触乾燥を用いてポリマー粒子を加熱し、同時に乾燥させることによって、熱により後架橋させる。

【0005】

国際特許出願公開第2006/015729(A2)号は、環状カルバメートとジオールとの混合物を使用する後架橋方法を記載している。

【0006】

国際特許出願公開第2000/053664(A1)号は、ポリマー粒子が有機後架橋剤および一価もしくは多価金属カチオンを用いて後架橋される、高い荷重下吸収性（AUL 0.7 psi）および高い食塩水流れ誘導性（SFC）を有する吸水性ポリマー粒子の製造を記載している。

20

【0007】

食塩水流れ誘導性（SFC）は、水不溶性金属リン酸塩、例えばリン酸カルシウムで被覆することによって向上させることができる。かかる方法は、例えば国際特許出願公開第2006/015729(A2)号に記載されている。

【0008】

超薄型の衛生用品は、高白色度の吸水性ポリマー粒子を必要とする。かかる高白色度の吸水性ポリマー粒子の製造は、特に本開示の一部であるドイツ特許出願公開第10 20 04 057 874(A1)号に記載されている。超薄型おむつまたは女性用衛生製品では、わずかな変色でさえ薄いトップシートを通して見ることができ、これは消費者には承認されない。しかし、より厚い衛生用品に超吸収剤を使用する場合でさえ、消費者による承認の理由から、しばしば極めて白色の製品が要求される。これは、黄変はしばしば汚損されたまたは低品質の製品と関連付けられるためである。さらに、普通の吸水性ポリマー粒子を保存する場合、最終的衛生用品への加工前または加工後に、それらの色は黄色および茶色に劣化しうる。この作用は、衛生製品の保存性および市場性を低下させるが、これは特に、例えば高い保存温度および高い相対湿度のような、好ましくない保存条件下で発生する。より具体的には、そのように製造された衛生用品は退色し、小売販売前または消費者による使用前でさえ苦情につながりうる。しかしながら、考えうる個々の衛生用品の個別包装は、高コストを伴う。

30

40

【0009】

吸水性ポリマー粒子は、特に衛生用品の使用時に流体が加えられた際に、不快臭を放つてはならない。

【0010】

したがって本発明の目的は、ポリマー粒子を好ましくない大気条件下で長期間保存した場合でも実質的に持続する高白色度を有するポリマー粒子を製造する、吸水性ポリマー粒子を製造するための改善された方法提供することである。

【0011】

本発明のさらなる目的は、特に流体が加えられた際に顕著な臭気を有さないポリマー粒

50

子を製造する、吸水性ポリマー粒子を製造するための方法を提供することである。

【0012】

本発明のさらなる目的は、衛生用品における使用のための、高白色度を有する吸水性ポリマー粒子を提供することである。

【0013】

本発明のさらに別の目的は、超薄型衛生用品における使用のための、長期保存後に高白色度、高い食塩水流れ誘導性、高吸収性、および良好な色安定性を有する吸水性ポリマー粒子を提供することである。

【0014】

本発明者らは、

a) 少なくとも部分中和されていてよい少なくとも1つの不飽和カルボン酸と、
b) 少なくとも1つのヒドロキノン半エーテルと、
を含むモノマー溶液またはモノマー懸濁液を重合させることによって吸水性ポリマー粒子を製造し、そのポリマー粒子を少なくとも1つの三価金属カチオンの塩であって、カルボン酸の塩および／または塩基性塩である三価金属カチオンの塩で被覆することによる、吸水性ポリマー粒子を製造するための方法によって本目的が達成されることを発見した。

【0015】

不飽和カルボン酸 a) の中和の程度は、好ましくは25～95mol%、より好ましくは27～80mol%、また最も好ましくは27～30mol%または40～75mol%の範囲である。

【0016】

ヒドロキノン半エーテル b) のモノマー溶液中濃度は、全て不飽和カルボン酸 a) に対して、好ましくは0.001～0.016質量%、より好ましくは0.003～0.013質量%、また最も好ましくは0.005～0.007質量%の範囲である。好ましい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である。

【0017】

三価金属カチオンは、好ましくは周期表の第3主族、第3遷移族、またはランタニド族の金属カチオン、より好ましくはアルミニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタンもしくはセリウム、また最も好ましくはアルミニウムである。

【0018】

三価金属カチオンの塩は、好ましくはカルボン酸の塩および／または塩基性塩、例えば酢酸塩、プロピオン酸塩、酒石酸塩、マレイン酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、および／または水酸化物、より好ましくは2-ヒドロキシカルボン酸の塩、例えばクエン酸塩および／または乳酸塩、最も好ましくは乳酸塩である。

【0019】

三価金属カチオンの水酸化物は、特に水溶性および水分散性のアルカリ金属およびアルカリ土類金属アルミン酸塩、およびそれらの水和物、好ましくはアルミン酸ナトリウムおよびそれらの水和物である。

【0020】

適切な三価金属カチオンの塩は、例えば、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、およびアルミン酸ナトリウムである。

【0021】

三価金属カチオンの塩の量は、ポリマー粒子に対して、典型的には0.001～5質量%、好ましくは0.01～2.5質量%、より好ましくは0.1～1.5質量%、さらに好ましくは0.1～1質量%、また最も好ましくは0.4～0.7質量%の範囲である。

【0022】

三価金属カチオンの塩は、溶液または懸濁液として使用できる。

【0023】

本発明の好適な実施態様において、ポリマー粒子は、少なくとも1つの二価金属カチオンの塩基性塩で被覆される。

10

20

30

40

50

【0024】

塩基性塩は、酸性水溶液、好ましくは0.1Nの塩酸のpHを上昇させることができる塩である。塩基性塩は、典型的には弱酸の強塩基塩である。

【0025】

二価金属カチオンは、好ましくは周期表の第2主族の金属カチオン、より好ましくはカルシウムおよび／またはマグネシウム、また最も好ましくはカルシウムである。

【0026】

二価金属カチオンの塩は、好ましくは弱無機酸の塩、弱有機酸の塩、および／またはアミノ酸の塩、より好ましくは水酸化物、重炭酸塩、炭酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、クエン酸塩、グルコン酸塩、乳酸塩、酒石酸塩、マレイン酸塩、および／またはフマル酸塩、また最も好ましくは水酸化物、重炭酸塩、炭酸塩、プロピオン酸塩、および／または乳酸塩である。

10

【0027】

有用な二価金属カチオンの塩は、例えば水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、重炭酸カルシウム、重炭酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸カルシウム、プロピオン酸マグネシウム、炭酸カルシウム、および炭酸マグネシウムである。

【0028】

二価金属カチオンの塩基性塩の量は、ポリマー粒子に対して、典型的には0.001～5質量%、好ましくは0.01～2.5質量%、より好ましくは0.1～1.5質量%、さらに好ましくは0.1～1質量%、また最も好ましくは0.4～0.7質量%の範囲である。

20

【0029】

二価金属カチオンの塩基性塩は、溶液または懸濁液として使用することができる。それらの例には、乳酸カルシウム溶液または水酸化カルシウム懸濁液がある。

【0030】

使用される二価および／または三価金属カチオンの塩は、副構成物質、例えば中和されていないカルボン酸および／または中和されたカルボン酸のアルカリ金属塩などをさらに含む。好適なアルカリ金属塩は、ナトリウム、カリウム、およびアンモニウムのものである。それらは、典型的には固体塩を水に溶解させることによって得られる水溶液として使用するか、あるいは好ましくは、適切な場合、直接そのようなものとして作成して、乾燥ステップおよび精製ステップを不要にする。

30

【0031】

本発明の特に好適な実施態様において、吸水性ポリマー粒子は、熱により後架橋される。

【0032】

本方法において、吸水性ポリマー粒子は、熱による後架橋の前に、好ましくは三価金属カチオンで、および／または、適切な場合には、二価金属カチオンの塩基性塩で被覆される。

【0033】

熱による後架橋時にポリマー粒子を覆う大気中の1つ以上の酸化性ガスの合計分圧は、好ましくは140mbar未満、より好ましくは100mbar未満、さらに好ましくは50mbar未満、また最も好ましくは10mbar未満である。

40

【0034】

酸化性ガスは、23℃で1013mbar以上の蒸気圧を有し、酸化過程における酸化剤として作用する物質であり、例としては、酸素、亜酸化窒素、および酸化窒素、特に酸素が挙げられる。

【0035】

吸水性ポリマー粒子を覆う大気中の熱による後架橋時の酸素分圧は、好ましくは140mbar未満、より好ましくは100mbar未満、さらに好ましくは50mbar未満

50

、また最も好ましくは10 mbar未満である。

【0036】

熱による後架橋を常圧で、すなわち全圧およそ1013 mbarで実施する場合、酸化性ガスの合計分圧は、それらの体積率によって規定される。酸化性ガスの比は、好ましくは14体積%未満、より好ましくは10体積%未満、さらに好ましくは5体積%未満、また最も好ましくは1体積%未満である。

【0037】

熱による後架橋は、好ましくは減圧下、すなわち全圧1013 mbar未満で実施する。全圧は、例えば670 mbar未満、好ましくは480 mbar未満、より好ましくは300 mbar未満、また最も好ましくは200 mbar未満である。乾燥および後架橋を酸素含有量20.8体積%を有する空気下で実施する場合、上述の全圧に対応する酸素分圧は、139 mbar (670 mbar)、100 mbar (480 mbar)、62 mbar (300 mbar)、および42 mbar (200 mbar)である(括弧内はそれぞれの全圧)。

10

【0038】

粗大ポリマー粒子は、熱による後架橋の前に、有利に除去される。例えば、好ましくは700 μm以下、より好ましくは650 μm以下、また最も好ましくは600 μm以下のメッシュサイズを有する篩を用いる。

【0039】

好適な後架橋剤は、1,3-ジオール、例えば1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、および2-メチル-1,3-プロパンジオールなど、および/または環状カルバメート、例えば2-オキサゾリドン、およびN-(2-ヒドロキシエチル)-2-オキサゾリドンなどである。

20

【0040】

ヒドロキノンモノメチルエーテルとペルオキシ二硫酸ナトリウムとを共に含むモノマー溶液の使用は、退色しやすい吸水性ポリマー粒子を生じさせる。したがって白色の吸水性ポリマー粒子を製造するための1つの方法は、重合前にヒドロキノンモノメチルエーテルを除去することであった。しかし、ペルオキシ二硫酸ナトリウムを別の重合開始剤で代用することも可能であった。

【0041】

本発明は、強酸、例えば硫酸アルミニウムなどの塩は、好ましくない気候条件下で保存した場合に退色を引き起こしうるという発見に基づく。発明者らは、弱酸の塩はこの望ましくない特性を有さないことを見いだした。

30

【0042】

さらに、この退色は、ポリマー粒子を二価金属カチオンの塩基性塩で被覆することによって防止することができる。

【0043】

退色に対する長期的な安定性は、熱による後架橋の前に比較的大型のポリマー粒子を除去することによってさらに向上させることができる。

【0044】

さらに、硫酸アルミニウムの代わりに弱酸の三価金属塩を使用することにより、改善された性能ポートフォリオ、すなわち高い食塩水流れ誘導性(SFC)および高い荷重下吸収性(AUL 0.7 psi)を有する吸水性ポリマー粒子が得られる。

40

【0045】

架橋吸水性ポリマー粒子は、例えば研究論文"Modern Superabsorbent Polymer Technology", F. L. Buchholz and A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998、またはUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, volume 35、(73~103ページ)に記載されている。

50

【0046】

吸水性ポリマー粒子は、

- a) 少なくとも1つの不飽和カルボン酸と、
 - b) 少なくとも1つのヒドロキノン半エーテルと、
 - c) 場合によっては、1つ以上の無機過酸化物と、
 - d) 場合によっては、1つ以上の架橋剤と、
 - e) 場合によっては、1つ以上のa)と共重合可能なエチレン性および／またはアリル性不飽和モノマーと、
 - f) 場合によっては、その上にモノマーa)、d)、およびe)を少なくとも部分的にグラフトすることができる、1つ以上の水溶性ポリマーと、
- を含むモノマー溶液またはモノマー懸濁液を重合させることによって得られる。

10

【0047】

有用な不飽和カルボン酸a)には、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、マレイン酸、フマル酸、およびイタコン酸などが含まれる。アクリル酸およびメタクリル酸は、特に好適な不飽和カルボン酸a)である。アクリル酸は、極めて好ましい。

【0048】

ヒドロキノン半エーテルb)は、ちょうど1つのヒドロキシル基でエーテル化されたヒドロキノンである。有用なヒドロキノン半エーテルb)には、ヒドロキノンモノアルコキシエーテル、例えばヒドロキノンモノメチルエーテルおよびヒドロキノンモノエチルエーテル、好ましくはヒドロキノンモノメチルエーテル、および／またはトコフェロール、例えば α -ートコフェロール、ラセミ α -ートコフェロール、およびRRR- α -ートコフェロール、好ましくはラセミ α -ートコフェロールおよびRRR- α -ートコフェロールがある。

20

【0049】

モノマー溶液は、全て不飽和カルボン酸a)に対して（不飽和カルボン酸塩は算術的に不飽和カルボン酸a)として数える）、好ましくは0.016質量%以下、より好ましくは0.013質量%以下、最も好ましくは0.007質量%以下、好ましくは少なくとも0.001質量%、より好ましくは少なくとも0.003質量%、また最も好ましくは少なくとも0.005質量%のヒドロキノン半エーテルを含む。例えば、モノマー溶液は、適当なヒドロキノン半エーテル含有量を有するアクリル酸を用いて作製することができる。

30

【0050】

無機過酸化物c)は、例えば水素過酸化物、過硫酸塩、例えばペルオキシ二硫酸ナトリウムなど、および／または過リン酸塩、例えばペルオキシ二リン酸ナトリウムなど、好ましくは塩、より好ましくは過硫酸塩または過リン酸塩、最も好ましくは過硫酸塩、例えばペルオキシ二硫酸ナトリウムである。

【0051】

本発明の方法は、好ましくは、ペルオキシ二硫酸および／またはペルオキシ二リン酸を含む開始剤系を用いる。

【0052】

本発明の方法は、好ましくは、ペルオキシ二硫酸、例えばペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、および／またはペルオキシ二硫酸アンモニウムと、アスコルビン酸と、過酸化水素とを含む開始剤系を用いて反応を開始する。2つの成分、アスコルビン酸および過酸化水素は、当業者に既知のその他のいかなる開始剤で代用または補完してもよい。かかる代用物には、その他の還元剤および酸化剤、また既知のアゾ開始剤および光開始剤、ならびに触媒活性金属カチオン、例えば鉄カチオンなどが含まれる。

40

【0053】

吸水性ポリマーは、好ましくは架橋状態にある、すなわち付加重合は、ポリマーネットワーク内にフリーラジカル重合導入することができる2つ以上の重合可能な基を有する化合物の存在下で実施される。有用な架橋剤d)には、例えば、欧州特許出願公開第0

50

30 438 (A1) 号に記載されているようなエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、テトラアリルオキシエタン、欧州特許出願公開第0547847 (A1) 号、欧州特許出願公開第0559476 (A1) 号、欧州特許出願公開第0632068 (A1) 号、国際特許出願公開第93/21237 (A1) 号、国際特許出願公開第2003/104299 (A1) 号、国際特許出願公開第2003/104300 (A1) 号、国際特許出願公開第2003/104301 (A1) 号、およびドイツ特許出願公開第10331450 (A1) 号に記載されているようなジアクリレートおよびトリアクリレート、ドイツ特許出願公開第10331456 (A1) 号および第10355401 (A1) 号に記載されているようなアクリレート基だけでなくさらなるエチレン性不飽和基を含む混合アクリレート、あるいは例えばドイツ特許出願公開第19543368 (A1) 号、ドイツ特許出願公開第19646484 (A1) 号、国際特許出願公開第90/15830 (A1) 号、および国際特許出願公開第2002/32962 (A2) 号に記載されているような架橋剤混合物が含まれる。

【0054】

有用な架橋剤d) には、具体的には、N, N'-メチレンビスアクリルアミドおよびN, N'-メチレンビスメタクリルアミド、ポリオールの不飽和モノもしくはポリカルボン酸のエステル、例えばジアクリレートまたはトリアクリレートなど、例えばブタンジオールジアクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、またトリメチロールプロパントリアクリレート、ならびにアリル化合物、例えばアリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルマレエート、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン、リン酸のアリルエステル、また例えば欧州特許出願公開第0343427 (A2) 号に記載されているようなビニルホスホン酸誘導体が含まれる。有用な架橋剤d) には、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、グリセロールジアリルエーテル、グリセロールトリアリルエーテル、ソルビトールに基づくポリアリルエーテル、またそれらのエトキシ化変形物がさらに含まれる。本発明の方法は、ポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレートを使用してもよく、使用されるポリエチレングリコールは、分子量300~1000を有する。

【0055】

しかしながら、特に有利な架橋剤d) は、3~20箇所エトキシ化されたグリセロール、3~20箇所エトキシ化されたトリメチロールプロパン、3~20箇所エトキシ化されたトリメチロールエタンのジ-およびトリアクリレート、特に2~6箇所エトキシ化されたグリセロールまたは2~6箇所エトキシ化されたトリメチロールプロパンのジ-およびトリアクリレート、3箇所プロポキシ化されたグリセロール、3箇所プロポキシ化されたトリメチロールプロパン、また3箇所混合エトキシ化もしくはプロポキシ化されたグリセロール、3箇所混合エトキシ化もしくはプロポキシ化されたトリメチロールプロパン、15箇所エトキシ化されたグリセロール、15箇所エトキシ化されたトリメチロールプロパン、少なくとも40箇所エトキシ化されたグリセロール、少なくとも40箇所エトキシ化されたトリメチロールエタン、また少なくとも40箇所エトキシ化されたトリメチロールプロパンのジ-およびトリアクリレートである。

【0056】

架橋剤d) としての使用に極めて好適なものは、例えば国際特許出願公開第2003/104301 (A1) 号に記載されているような、ジアクリレート化、ジメタクリレート化、トリアクリレート化、またはトリメタクリレート化した複数箇所エトキシ化および/またはプロポキシ化されたグリセロールである。3~10箇所エトキシ化されたグリセロールのジ-および/またはトリアクリレートは、特に有利である。1~5箇所エトキシ

化および／またはプロポキシ化されたグリセロールのジ－もしくはトリアクリレートは、極めて好ましい。3～5箇所エトキシ化および／またはプロポキシ化されたグリセロールのトリアクリレートは、最も好ましい。これらは吸水性ポリマー粒子中の特に低い残留濃度（典型的には0.0010質量%を下回る）が顕著であり、これらを用いて製造された吸水性ポリマー粒子の水性抽出物は、同様の温度の水と比較してほぼ変わらない表面張力を有する（典型的には0.068 N/m以上）。

【0057】

不飽和カルボン酸 a) と共重合可能なエチレン性不飽和モノマー e) の例には、アクリルアミド、メタクリルアミド、クロトンアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノブチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノネオペンチルアクリレート、およびジメチルアミノネオペンチルメタクリレートがある。

10

【0058】

有用な水溶性ポリマー f) には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、デンプン誘導体、ポリグリコール、またはポリアクリル酸、好ましくはポリビニルアルコールおよびデンプンが含まれる。

【0059】

適切なベースポリマーの製造およびさらなる有用な親水性エチレン性不飽和カルボン酸 a) は、ドイツ特許出願公開第199 41 423 (A1) 号、欧州特許出願公開第0 686 650 (A1) 号、国際特許出願公開第2001/45758 (A1) 号、および国際特許出願公開第2003/14300 (A1) 号に記載されている。

20

【0060】

反応は、好ましくは、例えば国際特許出願公開第2001/38402 (A1) 号に記載されているようなニーダー内で、あるいは例えば欧州特許出願公開第0 955 086 (A2) 号に記載されているようなベルト反応器上で実施する。

【0061】

得られるヒドロゲルの酸基は、典型的には部分中和された状態であり、中和の程度は好ましくは25～95 mol %、より好ましくは27～80 mol %、さらに好ましくは27～30 mol %または40～75 mol %の範囲であり、このために常用の中和剤、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、またはアルカリ金属重炭酸塩、およびこれらの混合物を使用することができる。場合によっては、あるいは上述のアルカリ金属化合物との配合物として、相当するアルカリ土類金属化合物、およびここで好ましくはマグネシウムおよびカルシウムの化合物も中和のために使用することができる。また、アルカリ金属塩の代わりにアンモニウム塩を使用してもよい。ナトリウムおよびカリウムはアルカリ金属として特に好適であるが、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、または重炭酸ナトリウム、およびこれらの混合物が最も好適である。典型的には、中和は、中和剤を水溶液として、溶解物として、あるいは好ましくは固形物として配合することによって達成する。例えば、50質量%を明らかに下回る含水率を有する水酸化ナトリウムは、23℃を上回る融点を有する蠟状の塊として存在しうる。この場合、断片物として、または高い温度で溶解物として計量供給することが可能である。

30

40

【0062】

中和は、重合後にヒドロゲルの段階で実施することができる。しかし、中和剤の一部をモノマー溶液に添加することにより、40 mol %まで、好ましくは10～30 mol %、より好ましくは15～25 mol %の酸基を重合前に中和し、所望の最終的な中和度は、重合後に初めて、ヒドロゲルの段階で設定することも可能である。モノマー溶液は、中和剤を配合することによって中和することができる。このヒドロゲルは、例えばミートグラインダを用いて機械的に細分化することができ、その場合、中和剤を噴霧、散布、または注入してから、慎重に混合することができる。このために、得られたゲル塊を繰り返し刻んで均質化させてもよい。モノマー溶液を直接最終的な中和度まで中和することが好ま

50

しい。

【0063】

本発明の特に好適な実施態様において、中和度は、膜グレードの水酸化ナトリウム水溶液50質量%を用いて65～72mol%に設定する。

【0064】

中和したヒドロゲルは、次にベルト乾燥機またはドラム乾燥機を用いて、残留水分含有量が好ましくは15質量%を下回るまで、また特に10質量%を下回るまで乾燥させるが、この含水量は、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) により推奨される試験方法No. WSP 230. 2-05「水分含有量 (Moisture Content)」によって判定する。選択的に、流動層乾燥機または加熱プロシエアミキサーを用いて、乾燥を実施してもよい。特に白色の製品を得るためには、蒸発する水を迅速に除去してこのゲルを乾燥させることが有利である。このためには、乾燥機温度を最適化しなければならず、空気の供給および除去を規制しなければならず、また常に十分な通気を確保しなければならない。乾燥は、ゲルの固形分が可能な限り高い場合に、当然いっそう簡単であり、また製品はいっそう白色である。したがって、乾燥前のゲルの固形分は好ましくは30%～80質量%である。乾燥機を窒素またはその他の非酸化性不活性ガスを用いて通気することは特に有利である。しかしながら、選択的に、乾燥時に単に酸素の分圧を低下させて、酸化黄変過程を妨げるだけでもよい。しかし一般的に、十分な通気と水蒸気の除去によっても、同様に依然として許容可能な製品が得られるであろう。非常に短い乾燥時間は、色および製品品質に関して概して有利である。

【0065】

ゲルを乾燥させることのさらなる重要な目的は、ポリマー粒子の残留モノマー含有量を継続的に減少させることである。これは、あらゆる残留開始剤が乾燥時に分解され、あらゆる残留モノマーが重合導入される結果となるためである。さらに、水の蒸発分は、依然として存在する遊離水蒸気揮発性モノマー、例えばアクリル酸などを伴出し、それによりポリマー粒子の残留モノマー含有量を同様に減少させる。

【0066】

次に、乾燥させたヒドロゲルを粉碎、篩過するが、有用な粉碎装置には、典型的には、1段もしくは多段ロールミル、好ましくは2段もしくは3段ロールミル、ピンミル、ハンマーミル、またはスイングミルが含まれる。

【0067】

乾燥させたヒドロゲルの粉碎ポリマー粒子の篩過による分級後の粒径は、典型的には0～1000 μm、好ましくは150～850 μm、より好ましくは200～800 μm、最も好ましくは200～700 μmの範囲である。

【0068】

好ましくは2質量%未満、より好ましくは1.5質量%未満、また最も好ましくは1質量%未満のポリマー粒子が、850 μmを上回る粒径を有する。

【0069】

好ましくは5質量%未満、より好ましくは3質量%未満、さらに好ましくは1質量%未満、また最も好ましくは0.3質量%未満のポリマー粒子が、150 μmを下回る粒径を有する。

【0070】

好ましくは少なくとも90質量%、より好ましくは少なくとも95質量%、さらに好ましくは少なくとも98質量%、また最も好ましくは少なくとも99質量%のポリマー粒子が、150～850 μmの範囲の粒径を有する。

【0071】

好適な実施態様において、少なくとも90質量%、より好ましくは少なくとも95質量%、さらに好ましくは少なくとも98質量%、また最も好ましくは少なくとも99質量%のポリマー粒子が、150～700 μmの範囲の粒径を有する。

【0072】

より好適な実施態様において、少なくとも90質量%、より好ましくは少なくとも95質量%、さらに好ましくは少なくとも98質量%、また最も好ましくは少なくとも99質量%のポリマー粒子が、150～600 μmの範囲の粒径を有する。

【0073】

さらに好適な実施態様において、少なくとも85質量%、より好ましくは少なくとも90質量%、さらに好ましくは少なくとも98質量%、また最も好ましくは少なくとも99質量%のポリマー粒子が、200～500 μmの範囲の粒径を有する。

【0074】

また、本発明の方法は、懸濁、噴霧、液滴重合方法によって球状粒子を製造するのに有利な方法である。特に適切なものは、狭い粒子分布を有する粒子、および球状粒子の凝集によって形成された不規則な粒子である。また、本発明の方法は、かかる重合から不規則な粒子または規則的な非球状粒子を製造する方法を提供する。

10

【0075】

本発明による方法の一実施態様において、ベースポリマーを少なくとも1つのカルボン酸の三価金属カチオンの塩、および／または少なくとも1つの二価金属カチオンの塩基性塩で被覆する。三価金属カチオンの塩は、好ましくは水溶性である。

【0076】

好ましくは、吸水性ポリマー粒子にアルミニウムカチオンを含む水溶液を噴霧する。

【0077】

20

本発明による方法の別の好適な実施態様において、周期表の第3主族、第3遷移族、またはランタニド族の元素、好ましくはアルミニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、および／またはセリウムの水溶性塩から選択した少なくとも1つの三価金属カチオン、および少なくとも1つの二価金属カチオンの塩基性塩で、ベースポリマーを被覆する。

【0078】

本発明による方法の極めて好適な実施態様において、少なくとも1つのアルミニウムの水溶性塩および少なくとも1つのカルシウムの水溶性塩基性塩で、ベースポリマーを被覆する。

【0079】

30

好ましくは、吸水性ポリマー粒子に、アルミニウムカチオンとカルシウムおよび／またはマグネシウムカチオンを含む水溶液を噴霧する。

【0080】

水溶性塩は、本発明の目的で、20℃の水への溶解性が、水1リットル当り塩少なくとも0.5 g、好ましくは水1リットル当り塩少なくとも1 g、より好ましくは水1リットル当り塩少なくとも10 g、さらに好ましくは水1リットル当り塩少なくとも100 g、また最も好ましくは水1リットル当り塩少なくとも200 gである二価および三価金属カチオンの塩である。また、噴霧溶液の噴霧温度でこの最低限の溶解性を有するような塩も本発明の目的で有用である。

【0081】

40

この水溶性が所望の濃度の噴霧溶液を製造するのに十分でない場合、その飽和水溶液中の固体塩の分散液を使用してもよい。

【0082】

三価金属カチオンの溶液が、沈殿を発生せずに二価金属カチオンの溶液と混和できない場合、それらの溶液は連続して別個に、あるいは2つのノズルから同時に噴霧調合することができる。

【0083】

三価金属カチオンおよび二価金属カチオンを含む塩の水溶液が、いかなる比率でも混和性であるような塩が特に好ましい。

【0084】

50

三価および二価金属カチオンの本発明の目的で有用な塩は、好ましくは弱無機酸または弱有機カルボン酸もしくはアミノ酸由来のアニオンを含む。本発明の塩中のアニオンの基礎となる酸は、例えば炭酸、亜硫酸、水、または酢酸のような揮発性であるか、あるいは例えば乳酸または酒石酸のような熱分解性であり、またこれらは乾燥条件下では熱的に安定であってもよい。

【0085】

本発明の方法に適するものの例には、酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、酸可溶性水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、重炭酸カルシウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、クエン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、乳酸カルシウム、酒石酸カルシウム、マレイン酸カルシウム、およびフマル酸カルシウムがある。本発明によるその他の金属カチオンの相当する塩も同様に使用できる。

10

【0086】

本発明の方法において、乳酸アルミニウム、水酸化カルシウム、重炭酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、および乳酸カルシウムが特に好ましい。

【0087】

また、上述の塩の水和物を用いることも有利である。水和物、例えば乳酸アルミニウムの五水和物は、無水塩よりも速く水に溶解する。

【0088】

典型的には、塩は、使用するポリマー粒子に対して15質量%以下、好ましくは8質量%以下、より好ましくは5質量%以下、また最も好ましくは2質量%以下の量の水とともに噴霧調合される。本発明の方法は、有利には水溶性塩を用いる。

20

【0089】

しかしながら、さらなる特定の実施態様において、ポリマー粒子に三価金属カチオンの塩を微細水分散炭酸カルシウムと共に噴霧することも可能である。三価金属カチオンの塩は、好ましくは水溶性であり、好ましくはアルミニウム塩、より好ましくは乳酸アルミニウムである。この場合、炭酸カルシウムは、好ましくは50 μm 未満、より好ましくは30 μm 未満、さらに好ましくは10 μm 未満、また最も好ましくは0.01~5 μm の範囲の粒径を有する。

【0090】

30

ベースポリマーは、好ましくは後架橋される。有用な後架橋剤は、ポリマーのカルボキシル基と共有結合を形成することができる2つ以上の基を含む化合物である。有用な化合物には、例えばアルコキシシリル化合物、ポリアジリジン、ポリアミン、ポリアミドアミン、欧州特許出願公開第0083022(A2)号、欧州特許出願公開第0543303(A1)号、および欧州特許出願公開第0937736(A2)号に記載されているようなジ-もしくはポリグリシジル化合物、ドイツ特許出願公開第3314019(A1)号、ドイツ特許出願公開第3523617(A1)号、および欧州特許出願公開第0450922(A2)号に記載されているような多価アルコール、またはドイツ特許出願公開第10204938(A1)号および米国特許第6,239,230号に記載されているような β -ヒドロキシアルキルアミドがある。また、混合官能基を有する化合物、例えばグリシドール、欧州特許出願公開第1199327(A2)号に記載されているような3-エチル-3-オキセタンメタノール(トリメチロールプロパンオキセタン)、アミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、あるいは最初の反応後にさらなる官能基を生じる化合物、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、アジリジン、アゼチジン、またはオキセタンを使用することも可能である。

40

【0091】

有用な後架橋剤には、ドイツ特許第4020780号により環状炭酸塩が、ドイツ特許出願公開第19807502(A1)号により2-オキサゾリドンおよびその誘導体、例えばN-(2-ヒドロキシエチル)-2-オキサゾリドンが、ドイツ特許第19

50

8 07 992号によりビスーおよびポリー2-オキサゾリドンが、ドイツ特許出願公開第198 54 573(A1)号により2-オキソテトラヒドロ-1, 3-オキサジンおよびその誘導体が、ドイツ特許出願公開第198 54 574(A1)号によりN-アシル-2-オキサゾリドンが、ドイツ特許出願公開第102 04 937(A1)号により環状尿素が、ドイツ特許出願公開第103 34 584(A1)号により二環式アミドアセタールが、欧州特許出願公開第1 199 327(A2)号によりオキセタンおよび環状尿素が、また国際特許出願公開第2003/031482(A1)号によりモルホリン-2, 3-ジオンおよびその誘導体がさらに含まれるとされている。

【0092】

後架橋は、典型的には、後架橋剤の溶液をヒドロゲルまたは乾燥ベースポリマー粒子上に噴霧することによって実施する。噴霧のあと熱乾燥を行なうが、後架橋反応は、乾燥前だけでなく乾燥中にも生じうる。

10

【0093】

少なくとも1つの三価金属カチオンを含む溶液は、後架橋の前、最中、または後に、別個に計量して噴霧調合しても、あるいは後架橋剤溶液に直接添加してもよい。好ましくは、少なくとも1つの三価金属カチオンを単に直接後架橋剤溶液に添加する。少なくとも1つの三価金属カチオンを後架橋前または後に別個に適用する場合、当業者に既知のいかなる被覆装置、およびいかなるミキサーを使用してもよい。

【0094】

少なくとも1つの三価金属カチオンと少なくとも1つの二価金属カチオンとを含む溶液は、後架橋の前、最中、または後に、別個に計量して噴霧調合するか、あるいは後架橋剤溶液に直接添加することができる。好ましくは、三価および二価金属カチオンを単に直接後架橋剤溶液に添加する。少なくとも1つの三価金属カチオンと少なくとも1つの二価金属カチオンとを含む溶液を後架橋前または後に別個に適用する場合、当業者に既知のいかなる被覆装置、およびいかなるミキサーを使用してもよい。また、2つの金属カチオン、好ましくはアルミニウムカチオンおよびカルシウムカチオンは、別個の溶液から、計量供給時間を重複させて同時に、あるいは計量供給期間を連続させて計量供給してもよい。

20

【0095】

三価金属カチオンと二価金属カチオンとを含む水溶液が、いかなる比率でも混和性であるような塩が特に好ましい。方法中に沈殿を発生させずに、後架橋溶液と直接混和性であるような溶液の混合物が特に好ましい。

30

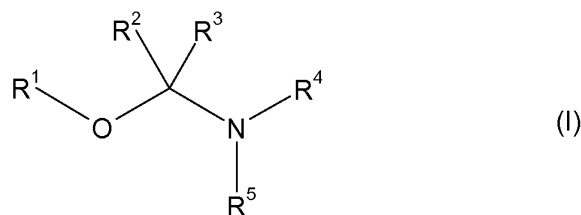
【0096】

好ましくは、適切な場合には水を添加して、水溶性塩を後架橋剤水溶液に直接溶解させるか、あるいは水溶性塩を水に溶解させるか、または適切な場合にはその飽和溶液に分散させる。

【0097】

好適な後架橋剤は、一般式(I)

【化1】



40

[式中、

R^1 は、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ -ヒドロキシアルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ -アルケニル、もしくは $C_6 \sim C_{12}$ -アリールであり、

R^2 は、Xもしくは OR^6 であり、

R^3 は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ -ヒドロキシアルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ -アル

50

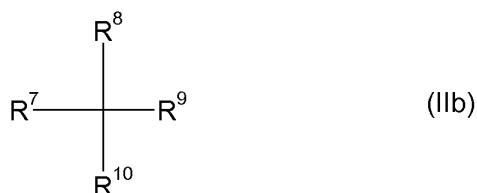
ケニル、もしくは $C_6 \sim C_{12}$ -アリール、またはXであり、
 R^4 は、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ -ヒドロキシアルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ -アルケニル、
 もしくは $C_6 \sim C_{12}$ -アリールであり、
 R^5 は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ -ヒドロキシアルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ -アルケニル、
 $C_1 \sim C_{12}$ -アシル、もしくは $C_6 \sim C_{12}$ -アリールであり、
 R^6 は、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ -ヒドロキシアルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ -アルケニル、
 もしくは $C_6 \sim C_{12}$ -アリールであり、
 Xは、 R^2 と R^3 とに共通するカルボニル酸素であり、
 R^1 と R^4 および／または R^5 と R^6 は、架橋された $C_2 \sim C_6$ -アルカンジイルであってもよく、
 また上述の基 $R^1 \sim R^6$ は、依然として合計1～2の遊離原子価を有してもよく、また
 これらの遊離原子価によって少なくとも1つの適切な基礎構造に付着していてもよい」の
 アミドアセタールまたはカルバミン酸塩であるか、
 あるいは多価アルコールであって、その場合多価アルコールの分子量は、ヒドロキシル基
 1個当たり好ましくは100 g/mol未満、好ましくは90 g/mol未満、より好まし
 くは80 g/mol未満、また最も好ましくは70 g/mol未満であり、この多価アル
 コールは、ビスナル、ジェミナル、2級、または3級ヒドロキシル基を有さず、多価アル
 コールは、一般式 (I I a)

【化2】



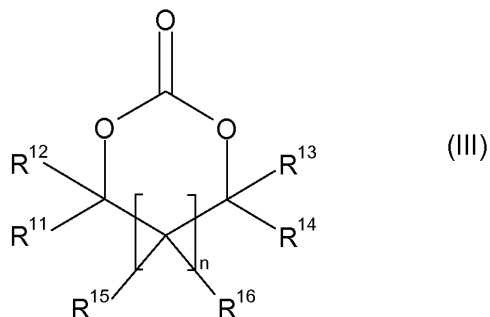
〔式中、 R^6 は、式 $-(\text{CH}_2)_n-$ (式中、 n は、3～20、また好ましくは3～12の
 整数であり、両ヒドロキシル基は末端である) の非分岐ジアルキル基である〕のジオール
 であるか、または一般式 (I I b)

【化3】



〔式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、および R^{10} は、独立して、水素、ヒドロキシル、ヒドロキシメ
 チル、ヒドロキシエチルオキシメチル、1-ヒドロキシプロプ-2-イルオキシメチル、
 2-ヒドロキシプロピルオキシメチル、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、
 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、1, 2-ジヒドロキシエチル、2-ヒドロキ
 シエチル、3-ヒドロキシプロピル、または4-ヒドロキシブチルであり、合計2、3、
 もしくは4個、好ましくは2または3個のヒドロキシル基が存在し、 R^7 、 R^8 、 R^9 、お
 よび R^{10} のうち、ヒドロキシルは1つを上回らない〕の非分岐、分岐、もしくは環状ジアル
 キル基またはポリオールである、多価アルコールであるか、
 あるいは一般式 (I I I)

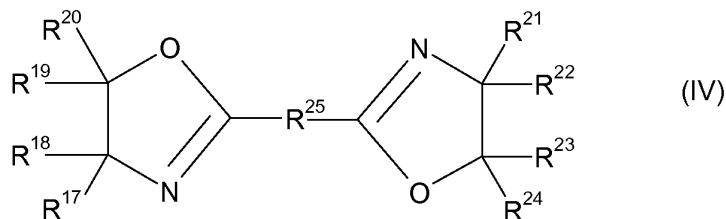
【化4】



〔式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、および R^{16} は、独立して、水素、メチル、エチ

ル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、またはイソブチルであり、*n*は0または1のいずれかである]の環状炭酸塩であるか、あるいは一般式(IV)

【化5】



10

[式中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、および R^{24} は、独立して、水素、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、またはイソブチルであり、 R^{25} は、単結合、線状、分岐、もしくは環状 $C_2 \sim C_{12}$ -ジアルキル基、または例えばポリグリコールジカルボン酸により担持されるような、1～10個のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド単位から構築されたポリアルコキシジアルキル基である]のビスオキサゾリンである。

【0098】

好適な後架橋剤は、極めて選択的である。揮発性であり、そのため悪臭を放つ化合物をもたらす副生成および二次反応は、最低限に抑えられる。それにより、好適な後架橋剤を用いて製造した吸水性ポリマーは、湿潤状態でさえも臭気が顕著でない。

20

【0099】

一方、エポキシ化合物は、高温で適切な触媒の存在下、種々の転位反応を起こして、例えばアルデヒドまたはケトンをもたらす。これらは、その後さらなる二次反応を起こして、最終的に、その臭気により衛生用品には望ましくない悪臭不純物の形成を生じることがある。したがって、エポキシ化合物は、約140～150℃を上回る温度での後架橋にはあまり適切ではない。アミノもしくはイミノを含む後架橋剤は、同様の温度で、さらに複雑な転位反応を起こし、悪臭微量不純物および製品の茶色がかった変色を発生させる傾向がある。

【0100】

30

後架橋剤として使用する多価アルコールは、その低い反応性により、高い後架橋温度を必要とする。ビスナル、ジェミナル、2級、または3級ヒドロキシル基を含むアルコールは、衛生分野では、相当する衛生用品の加工または使用時の不快臭および／または変色を引き起こすため望ましくない副生成物を生じさせる。

【0101】

一般式(I)の好適な後架橋剤は、2-オキサゾリドン、例えば2-オキサゾリドン、およびN-(2-ヒドロキシエチル)-2-オキサゾリドン、N-メチル-2-オキサゾリドン、N-アシル-2-オキサゾリドン、例えばN-アセチル-2-オキサゾリドン、2-オキシテトラヒドロ-1,3-オキサジン、二環式アミドアセタール、例えば5-メチル-1-アザ-4,6-ジオキサビシクロ[3.3.0]オクタン、1-アザ-4,6-ジオキサビシクロ[3.3.0]オクタン、および5-イソプロピル-1-アザ-4,6-ジオキサビシクロ[3.3.0]オクタン、ビス-2-オキサゾリドン、ならびにポリ-2-オキサゾリドンである。

40

【0102】

特に好適な一般式(I)の後架橋剤は、2-オキサゾリドン、N-メチル-2-オキサゾリドン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-オキサゾリドン、およびN-(2-ヒドロキシプロピル)-2-オキサゾリドンである。

【0103】

一般式(IIa)の好適な後架橋剤は、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、および1,7-ヘプタンジオールである。式(I

50

I a) の後架橋剤のさらなる例には、1, 3-ブタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、および1, 10-デカンジオールがある。

【0104】

このジオールは、一般式 (I I a) のジオールが、30質量%以上、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、また最も好ましくは60質量%以上の程度まで23℃の水に溶解するという点で、好ましくは水溶性であり、例としては1, 3-プロパンジオールおよび1, 7-ヘプタンジオールがある。25℃で液体であるような後架橋剤はさらに好ましい。

【0105】

一般式 (I I b) の好適な後架橋剤は、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、エトキシ化グリセロール、それぞれ1分子当たり1~3個のエチレンオキシド単位を有するトリメチロールエタンもしくはトリメチロールプロパン、およびそれぞれ1分子当たり1~3個のプロピレンオキシド単位を有するプロポキシ化グリセロール、トリメチロールエタン、もしくはトリメチロールプロパンである。さらに、2箇所エトキシ化もしくはプロポキシ化されたネオペンチルグリコールも好ましい。2箇所および3箇所エトキシ化されたグリセロール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、およびトリメチロールプロパンは特に好ましい。

【0106】

好適な多価アルコール (I I a) および (I I b) は、23℃での粘度が3000 mPa s未満、好ましくは1500 mPa s未満、より好ましくは1000 mPa s未満、さらに好ましくは500 mPa s未満、また最も好ましくは300 mPa s未満である。

【0107】

一般式 (I I I) の特に好適な後架橋は、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンである。

【0108】

一般式 (I V) の特に好適な後架橋は、2, 2'-ビス (2-オキサゾリン) である。

【0109】

後架橋剤は、典型的には0.30質量%以下、好ましくは0.15質量%以下、より好ましくは0.001~0.095質量%の範囲の量で (全てのパーセンテージはベースポリマーに対する)、水溶液として使用する。

【0110】

上記の選択肢から単一の後架橋剤を使用することも、あるいは種々の後架橋剤の任意の所望の混合物を使用することも可能である。

【0111】

後架橋剤水溶液は、少なくとも1つの後架橋剤だけでなく、典型的には共溶媒をさらに含んでもよい。

【0112】

技術的に非常に有用な共溶媒は、 $C_1 \sim C_6$ -アルコール、例えばメタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、または2-メチル-1-プロパノール、 $C_2 \sim C_5$ -ジオール、例えばエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、または1, 4-ブタンジオール、ケトン、例えばアセトン、あるいはカルボン酸エステル、例えば酢酸エチルである。これらの共溶媒の多くに伴う不利点は、これらが特徴的な固有の臭気を有することである。

【0113】

共溶媒自体は、反応条件下において、理想的には後架橋剤ではない。しかしながら、境界線上の例では、また滞留時間および温度によっては、共溶媒がある程度架橋に寄与することがある。このことは、特に後架橋剤が比較的不活性であり、そのためそれ自体もその共溶媒を構成することができる場合、例えば一般式 (I I I) の環状炭酸塩、一般式 (I I a) のジオール、または一般式 (I I b) のポリオールを使用する場合に当てはまるであろう。かかる後架橋剤は、さらなる反応性後架橋剤を配合した場合、共溶媒としても使

10

20

30

40

50

用することができるが、これは実際の後架橋反応をさらなる反応性架橋剤が存在しない場合よりも低い温度および／または短い滞留時間で実施できるためである。共溶媒は、比較的少量で使用するため、またある程度製品中に残留することになるため、毒性であってはならない。

【0114】

また、一般式 (I I a) のジオール、一般式 (I I b) のポリオール、および一般式 (I I I) の環状炭酸塩も本発明の方法において共溶媒として使用できる。これらは、一般式 (I) および／または (I V) の反応性後架橋剤、および／またはジ－もしくはトリグリシジル化合物の存在下でこの機能を果たす。しかしながら、本発明の方法において好適な共溶媒は、特に一般式 (I I a) のジオールであり、特にヒドロキシル基の反応への関与が隣接基によって立体的に阻害される場合である。かかるジオールは、原則的には後架橋剤としても有用であるが、このためには、立体的に阻害されていないジオールよりも極めて高い反応温度、または適切な場合には高い使用量が必要とされる。

10

【0115】

本発明の方法において特に好適な共溶媒には、一般式 (I I b) のポリオールがさらに含まれる。中でも、2～3箇所アルコキシ化されたポリオールは、特に好適である。しかしながら、とくに有用な共溶媒には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、またはペンタエリスリトールを主成分とする3～15箇所、また最も具体的には5～10箇所エトキシ化されたポリオールもさらに含まれる。7箇所エトキシ化されたトリメチロールプロパンは、特に有用である。

20

【0116】

適切な立体的に阻害され、そのため反応不活性である多価アルコールには、ビシナル、ジェミナル、または2級ヒドロキシル基を含まない、不特定の分子量の多価アルコールがさらに含まれる。

【0117】

このような一般式 (I I a) の立体的に阻害され、そのため共溶媒としての使用に特に好適なジオールの例には、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール (ネオペンチルグリコール)、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、および2, 4-ジメチルペンタン-2, 4-ジオールがある。

30

【0118】

有用な共溶媒には、ジ (トリメチロールプロパン) および5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノールがさらに含まれる。

【0119】

共溶媒としての低反応性後架橋剤と反応性後架橋剤との特に好適な組み合わせは、好適な多価アルコール、一般式 (I I a) のジオール、および一般式 (I I b) のポリオールと、一般式 (I) のアミドアセタールまたはカルバミン酸塩との組み合わせである。

【0120】

適切な組み合わせは、例えば2-オキサゾリドン／1, 2-プロパンジオール、およびN- (2-ヒドロキシエチル) -2-オキサゾリジン／1, 2-プロパンジオール、およびエチレングリコールジグリシジルエーテル／1, 2-プロパンジオールである。

40

【0121】

特に好適な組み合わせは、2-オキサゾリドン／1, 3-プロパンジオール、およびN- (2-ヒドロキシエチル) -2-オキサゾリドン／1, 3-プロパンジオールである。

【0122】

さらなる好適な組み合わせは、エチレングリコールジグリシジルエーテルまたはグリセロールジグリシジルもしくはトリグリシジルエーテルと以下：イソプロパノール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、またはそれらの混合物の溶媒、共溶媒、または共架橋剤との組み合わせである。

【0123】

50

共溶媒の沸点は、好ましくは 160°C 以下、より好ましくは 140°C 以下、また最も好ましくは 120°C 以下、あるいは好ましくは 200°C 以上、より好ましくは 220°C 以上、また最も好ましくは 250°C 以上である。

【0124】

したがって、本発明の方法において特に有用な共溶媒には、水または第2の共溶媒と低沸点の共沸混合物を形成するものも含まれる。この共沸混合物の沸点は、好ましくは 160°C 以下、より好ましくは 140°C 以下、また最も好ましくは 120°C 以下である。水蒸気揮発性の共溶媒も同様に非常に有用であるが、これはこれらが乾燥過程で水の蒸発に伴って完全にあるいは部分的に除去することができるためである。

【0125】

後架橋用乾燥機内の温度を明確には上回らないあるいは下回らない沸点を有する後架橋剤および共溶媒は、驚くべきことに、しばしば望ましくない化学臭を有する吸水性ポリマー粒子をもたらし、このポリマーは激しく黄変し、しばしば黒色の微小片またはその他の不純物を含む。

【0126】

後架橋剤水溶液中の共溶媒の濃度は、後架橋剤溶液に対して、しばしば $15\sim 50$ 質量%、好ましくは $15\sim 40$ 質量%、より好ましくは $20\sim 35$ 質量%の範囲である。共溶媒が限定されてはいるが水との混和性を有する場合、適切な場合には共溶媒の濃度を下げることによって、1つの相のみが存在するように、後架橋剤水溶液を調整することが有利である。

【0127】

好適な実施態様は、いかなる共溶媒も使用しない。後架橋剤は、解凝集助剤を添加して、あるいは添加せずに、水溶液としてのみ利用される。

【0128】

後架橋剤水溶液中の少なくとも1つの後架橋剤の濃度は、後架橋剤溶液に対して、例えば $1\sim 20$ 質量%、好ましくは $1.5\sim 10$ 質量%、より好ましくは $2\sim 5$ 質量%の範囲である。

【0129】

ベースポリマーに対する後架橋剤溶液の総量は、通常 $0.3\sim 15$ 質量%の範囲、好ましくは $2\sim 6$ 質量%の範囲である。

【0130】

好適な実施態様において、ベースポリマーを界面活性剤の解凝集助剤、例えばソルビタンモノエステル、例えばソルビタンモノココエートおよびソルビタンモノラウレート、またはそれらのエトキシ変形物、例えばPolysorbate 20（登録商標）と配合する。非常に有用な解凝集助剤には、ドイツ国のBASF AGによりLutensol XL（登録商標）およびLutensol XP（登録商標）の商標名で市販されている、2-プロピルヘプタノールのエトキシ化およびアルコキシ化誘導体がさらに含まれる。

【0131】

あらゆるアニオン性、カチオン性、非イオン性、または両性の界面活性剤が解凝集助剤として有用であるが、皮膚適合性の理由から、非イオン性および両性の界面活性剤が好ましい。また、界面活性剤は窒素を含んでもよい。

【0132】

解凝集助剤は、別個に添加しても、あるいは後架橋剤溶液に添加してもよい。好ましくは、解凝集助剤は後架橋剤溶液に添加する。

【0133】

ベースポリマーに対する解凝集助剤の使用量は、例えば $0\sim 0.1$ 質量%、好ましくは $0\sim 0.01$ 質量%、より好ましくは $0\sim 0.002$ 質量%の範囲である。解凝集助剤は、膨潤したベースポリマーおよび／または膨潤した後架橋された吸水性ポリマーの水性抽出物の表面張力が、 23°C において、 0.060 N/m 以上、好ましくは 0.062 N/m ／

10

20

30

40

50

m以上、より好ましくは0.065 N/m以上、また有利には0.072 N/m以上となるように調剤するのが好ましい。

【0134】

本発明の方法において使用する乾燥ベースポリマーは、乾燥後かつ後架橋溶液の適用前に、典型的には0～13質量%の範囲、好ましくは2～9質量%の範囲の残留水分含有量を有する。しかし場合によっては、この水分含有量は、例えば上流の噴霧ミキサー内に水を適用することによって、75質量%まで増加させてもよい。水分含有量は、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) により推奨される試験方法No. WSP 230.2-05「水分含有量 (Moisture Content)」によって判定する。かかる水分含有量の増加は、ベースポリマーのわずかな予備膨潤をもたらし、表面上での架橋剤の分布およびポリマー粒子への浸透を向上させる。

10

【0135】

本発明の方法において有用な噴霧ノズルは、いかなる制限も受けない。適切なノズルおよび霧化システムは、例えば以下の参考文献に記載されている：Zerstaeuben von Fluessigkeiten, Expert-Verlag, volume 660, Reihe Kontakt & Studium, Thomas Richter (2004)、およびZerstaeubungstechnik, Springer-Verlag, VDI-Reihe, Guenter Wozniak (2002)。単分散および多分散噴霧システムを用いることができる。適切な多分散システムには、一物質圧力ノズル（噴流または薄層を形成）、ロータリーアトマイザー、二物質アトマイザー、超音波アトマイザー、およびインパクトノズルが含まれる。二物質アトマイザーに関しては、液相と気相との混合は、内部だけでなく、外部で行なうこともできる。ノズルによって生じる噴霧パターンは重要ではなく、あらゆる所望の形状、例えば円形噴流、平面噴流、広角円形噴流、または円環を取ることができる。非酸化性ガスの使用は、二物質アトマイザーを使用する場合に有利であり、窒素、アルゴン、または二酸化炭素が特に好ましい。かかるノズルは、噴霧調合すべき液体を加圧供給することができる。噴霧調合すべき液体の霧化は、この場合、液体が一定の最低速度に達した後、ノズル穴内の液体を減圧することによって行うことができる。また、一物質ノズル、例えばスロットノズルまたは渦流室もしくは回転室（フルコンノズル）（例えば、Duesen-Schlick GmbH（ドイツ国）またはSpraying Systems Deutschland GmbH（ドイツ国）から入手可能）も本発明の目的で有用である。かかるノズルは、欧州特許出願公開第0 534 228 (A1)号および欧州特許出願公開第1 191 051 (A2)号にも記載されている。

20

30

【0136】

噴霧後、ポリマー粒子を熱により後架橋する。

【0137】

後架橋剤溶液による噴霧は、好ましくは、可動性混合手段を有するミキサー、例えばスクレーミキサー、パドルミキサー、ディスクミキサー、プロシエアミキサー、およびショベルミキサーなどの中で実施する。垂直ミキサーが特に好ましく、プロシエアミキサーおよびショベルミキサーは極めて好ましい。有用なミキサーには、例えばLoedigeミキサー、Bepexミキサー、Nautaミキサー、Processallミキサー、およびSchugimixミキサーが含まれる。

40

【0138】

熱による後架橋を実施する装置としては、接触乾燥機が好ましく、ショベル乾燥機はより好ましく、ディスク乾燥機は最も好ましい。適切な乾燥機には、例えばBepex乾燥機およびNara乾燥機が含まれる。また、流動層乾燥機、例えばCarman乾燥機も使用することができる。

【0139】

熱による後架橋は、ミキサー自体の中で、例えばシェルの加熱または高温不活性ガスの

50

吹き込みによって行なうことができる。下流の乾燥機、例えばトレイ乾燥機、回転管炉、または加熱可能なスクリーンも同様に使用可能である。しかし、例えば共沸蒸留を乾燥方法として利用することも可能である。

【0140】

後架橋剤の溶液を高速ミキサー、例えばSchugier-FlexomixまたはTurbolizer型の中でベースポリマーに適用することが特に好ましく、そのベースポリマーを反応乾燥機、例えばNara-Paddle-Dryer型またはディスク乾燥機の中で熱により後架橋することができる。使用するベースポリマーは、前の工程から依然として10～120℃の範囲の温度を有してもよく、後架橋剤溶液は0～150℃の範囲の温度を有してもよい。より具体的には、後架橋剤溶液を加熱して粘度を低下させることができる。好適な後架橋および乾燥の温度範囲は、30～220℃、特に120～210℃、また最も好ましくは145～190℃である。この温度での反応ミキサーまたは乾燥機内での好適な滞留時間は、100分未満、より好ましくは70分未満、また最も好ましくは40分未満である。流動層乾燥機を使用する場合、滞留時間は、好ましくは30分未満、より好ましくは20分未満、また最も好ましくは10分未満である。

10

【0141】

本発明の方法における後架橋用乾燥機は、好ましくは熱による後架橋反応中に不活性ガスでパージすることによって、蒸気を除去し、酸化性ガス、例えば大気中酸素を排出することができる。この乾燥方法を増進するために、乾燥機および付属するアセンブリを十分に断熱し、理想的には完全に加熱する。

20

【0142】

適切な不活性ガスは、例えば窒素、二酸化炭素、アルゴン、水蒸気であり、そのうち窒素が好適である。不活性ガスの比率は、吸水性ポリマー粒子1kgに対して、好ましくは0.0001～10m³、好ましくは0.001～5m³、より好ましくは0.005～1m³、また最も好ましくは0.005～0.1m³の範囲である。

【0143】

本発明の方法における不活性ガスは、後架橋温度および後架橋用乾燥機内の所定の圧力においてガス形態で存在し、またこれらの条件下で、乾燥中のポリマー粒子の構成物質に対する酸化作用を有さない物質である。

【0144】

極めて白色のポリマー粒子を製造するため、本発明の方法において、乾燥機内の気層が可能な限り酸化性ガスを含まないように維持する。

30

【0145】

本発明によると、乾燥機内の接触面を介して、あるいは温不活性ガスの添加によって、あるいは1つ以上の不活性ガスと水蒸気との混合物によって、あるいは水蒸気のみによって、ポリマー粒子を加熱することが可能である。接触面を介して熱を供給する場合、わずかにまたは完全に加圧した不活性ガス下で反応を行なうことが可能である。水蒸気を用いてポリマー粒子を直接加熱する場合、本発明によると、大気圧または高圧で乾燥機を作動させることが望ましい。この場合、後架橋ステップを加熱ステップと、不活性ガス下ではあるが水蒸気を用いない反応ステップとに分割することが賢明であるかもしれない。これは1つ以上の装置で実現することができる。本発明によると、ポリマー粒子は、後架橋用ミキサー内で水蒸気を用いて加熱できる。

40

【0146】

本発明の方法では、水蒸気を含まなければ、不活性ガスを後架橋用乾燥機内にノズルを通して吹き込んでもよいが、後架橋用ミキサー内あるいはその少し上流で、ポリマー粒子流に不活性ガスをノズルを通して添加することが特に好ましい。例えば、後架橋用乾燥機または後架橋用ミキサーの雰囲気中の酸素含有量は、酸素プローブによって規制することができる。

【0147】

蒸気とともに除去した共溶媒は、当然、後架橋用乾燥機の外部で再び凝縮してもよく、

50

適切な場合には再利用してもよい。

【0148】

熱による後架橋の終了後、乾燥された吸水性ポリマー粒子を冷却する。このために、温かくかつ乾燥したポリマー粒子を好ましくは断続的に下流の冷却器内に移動させる。これは例えばディスク冷却器、Naraパドル冷却器、またはスクリュ冷却器でよい。冷却は、冷却器の壁および適切な場合には攪拌要素を介して行ない、それらを通して適切な冷却媒体、例えば温水または冷水を流す。しかしながら、選択的に、流動層冷却器を用いてもよい。水または添加剤の水溶液、例えば水溶液としての本発明による金属塩を好ましくは冷却器内で噴霧する。これにより、冷却効率が向上し（一部の水の蒸発）、また最終製品中の残留水分含有量を0～6質量%、好ましくは0.01～4質量%、より好ましくは0.1～3質量%の範囲の値に調整することができる。残留水分含有量を増加させると、製品の含塵量が減少する。

10

【0149】

しかしながら、場合によっては、冷却器を冷却のためのみに使用し、水および添加剤の添加は下流の別個のミキサー内で行なうことも可能である。冷却は、反応温度を下回るまで温度を低下させることによって反応を停止し、その温度は、製品をプラスチック袋またはサイロトラックに容易に詰め込むことができる程度までのみ低下させる必要がある。

【0150】

しかしながら、場合によっては、既知の全ての被覆剤、例えば膜形成ポリマー、熱可塑性ポリマー、デンドリマー、ポリカチオン性ポリマー（例えば、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、またはポリアリルアミン）、水不溶性多価金属塩、例えば炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、またはリン酸カルシウム、当業者に既知のあらゆる水溶性の一価もしくは多価金属塩、例えば硫酸アルミニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ジルコニウム塩、または鉄塩、あるいは親水性無機粒子、例えば粘土鉱物、ヒュームドシリカ、アルミナ、およびマグネシアなども付加的に適用することができる。これにより、付加的な作用、例えば固化傾向の低減、加工特性の改善、または食塩水流れ誘導性（SFC）のさらなる向上などを達成することが可能になる。添加剤を使用して分散液の形態で噴霧する場合、それらは好ましくは水性分散液として使用し、また吸水性ポリマーの表面上に添加剤を固定するために、防塵剤を付加的に適用することが好ましい。防塵剤は、無機粉末添加剤の分散液に直接添加するが、場合によっては、無機粉末添加剤を適用する前、最中、または後に、別個の溶液として噴霧によって添加してもよい。後架橋時に、後架橋剤、防塵剤、および粉末無機添加剤を同時に噴霧することが最も好ましい。しかしながら、方法のさらなる好適な変形例では、防塵剤を例えば上部、下部、または側部から噴霧することによって、冷却器に別個に添加する。粉末無機添加剤を吸水性ポリマー粒子の表面に固定する役割も果たすことができる。特に適切な防塵剤は、400～20000 g/molの範囲の分子量を有するポリエチレングリコール、ポリグリセリン、3～100箇所エトキシ化されたポリオール、例えばトリメチロールプロパン、グリセロール、ソルビトール、およびネオペンチルグリコールである。特に適しているのは、7～20箇所エトキシ化されたグリセロールまたはトリメチロールプロパン、例えばPolyol TP 70（登録商標）（Perstorp、スウェーデン）である。後者は、吸水性ポリマー粒子の水性抽出物の表面張力をわずかに低下させるだけであるという特定の利点を有する。

20

30

40

【0151】

本発明の特に好適な実施態様において、後架橋剤（好ましくは2-オキサゾリドン、またはN-(2-ヒドロキシエチル)-2-オキサゾリドン、および/または1,3-プロパンジオール）、有機溶媒（好ましくはイソプロパノール）、乳酸アルミニウム、および適切な場合には何らかの界面活性剤（好ましくはSpan（登録商標）20）を水で懸濁させてから、噴霧ミキサー（好ましくはSchugli-Mix）を用いて、二物質ノズルまたは一物質ノズルによってポリマー粒子に適用するが、噴霧ミキサーだけでなく下流の熱による後架橋も不活性ガス（好ましくは窒素）でパージすることによって、これらの

50

アセンブリ内の酸素の体積率を14体積%未満、好ましくは10体積%未満、より好ましくは5体積%未満、また最も好ましくは1体積%未満にする。

【0152】

本発明の別の特に好適な実施態様において、後架橋剤（好ましくは2-オキサゾリドン、またはN-（2-ヒドロキシエチル）-2-オキサゾリドン、および／または1,3-プロパンジオール）、有機溶媒（好ましくはイソプロパノール）、乳酸アルミニウム、および適切な場合には何らかの界面活性剤（好ましくはSpan（登録商標）20）を水で懸濁させてから、噴霧ミキサー（好ましくはSchugimix）を用いて、二物質ノズルまたは一物質ノズルによってポリマー粒子に適用するが、噴霧ミキサーだけでなく下流の熱による後架橋剤も不活性ガス（好ましくは窒素）でパージすることによって、これらのアセンブリ内の酸素の体積率を14体積%未満、好ましくは10体積%未満、より好ましくは5体積%未満、また最も好ましくは1体積%未満にする。別個の供給ラインを用いて、この後架橋溶液に、微細分散した固体水酸化カルシウムを含む水酸化カルシウムの飽和水溶液を同時に噴霧調合する。

10

【0153】

本発明のさらなる特に好適な実施態様において、後架橋剤（好ましくはエチレングリコールジグリシジルエーテル、または2-オキサゾリドン、またはN-（2-ヒドロキシエチル）-2-オキサゾリドン、および／または1,3-プロパンジオール、および／または1,2-プロパンジオール）、適切な場合には有機溶媒（好ましくはイソプロパノール）、水性カルシウム塩（好ましくは乳酸カルシウム）、および乳酸アルミニウム、および適切な場合には何らかの界面活性剤（好ましくはSpan（登録商標）20）を水で懸濁させてから、噴霧ミキサー（好ましくはSchugimix）を用いて、二物質ノズルまたは一物質ノズルによってポリマーに適用するが、噴霧ミキサーだけでなく下流の後架橋剤も不活性ガス（好ましくは窒素）でパージすることによって、これらのアセンブリ内の酸素の体積率を14体積%未満、好ましくは10体積%未満、より好ましくは5体積%未満、また最も好ましくは1体積%未満にする。

20

【0154】

本発明は、本発明の方法によって得ることができる吸水性ポリマー粒子をさらに提供する。

【0155】

本発明の吸水性ポリマー粒子は、典型的には遠心保持容量（CRC）が少なくとも25 g/g、好ましくは少なくとも26 g/g、より好ましくは少なくとも27 g/g、さらに好ましくは少なくとも28 g/g、また最も好ましくは少なくとも29 g/gであり、通例40 g/gを上回らない。遠心保持容量（CRC）は、EDANA（European Disposables and Nonwovens Association）により推奨される試験方法No. WSP 241.2-05「遠心保持容量（Centrifuge retention capacity）」によって判定する。

30

【0156】

本発明の吸水性ポリマー粒子は、典型的には4.83 kPa荷重下吸収性（AUL 0.7 psi）が少なくとも21 g/g、好ましくは少なくとも22 g/g、より好ましくは少なくとも23 g/g、さらに好ましくは少なくとも24 g/g、また最も好ましくは少なくとも25 g/gであり、通例30 g/gを上回らない。荷重下吸収性（AUL 0.7 psi）は、EDANA（European Disposables and Nonwovens Association）により推奨される試験方法No. WSP 242.2-05「加圧下吸収（Absorption under pressure）」と同様に判定する。

40

【0157】

本発明の吸水性ポリマー粒子は、典型的には食塩水流れ誘導性（SFC）が少なくとも $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ 、好ましくは少なくとも $45 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ 、さらに好ましくは少なくとも $80 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ 、さらに好ましくは少なくとも 100×10^{-7}

50

$7 \text{ cm}^3 \text{ s} / \text{g}$ 、また最も好ましくは少なくとも $140 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s} / \text{g}$ であり、通例 $700 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s} / \text{g}$ を上回らない。

【0158】

本発明の方法は、高白色度を有する吸水性ポリマー粒子を提供する。得られた吸水性ポリマー粒子は、高い周囲温度および高い相対湿度で保存することが可能であり、通常の吸水性ポリマー粒子と比較して退色が非常に遅く、したがってポリマー粒子として、また加工後は衛生用品として、より良好な保存性およびより長期の有用性を有する。より具体的には、カルシウム塩およびアルミニウム塩の両塩で被覆した吸水性ポリマー粒子は、高い食塩水流れ誘導性（SFC）を高い吸収性能（CRCおよびAUL 0.7 psi）とともに備え、また良好な色安定性および高白色度も有する。

10

【0159】

未保存状態での白色ポリマー粒子のL値は、典型的には少なくとも75、好ましくは少なくとも80、より好ましくは少なくとも85、最も好ましくは少なくとも90であり、100を上回らない。

【0160】

未保存状態での白色ポリマー粒子のa値は、典型的には $-2.5 \sim +2.5$ 、好ましくは $-2.0 \sim +2.0$ 、より好ましくは $-1.5 \sim +1.5$ 、また最も好ましくは $-0.5 \sim +0.5$ の範囲である。

【0161】

未保存状態での白色ポリマー粒子のb値は、典型的には $0 \sim 10$ 、好ましくは $2 \sim 8$ 、より好ましくは $3 \sim 7$ 、また最も好ましくは $4 \sim 6.5$ の範囲である。

20

【0162】

高温および高相対湿度での「保存試験」後、本発明の吸水性ポリマー粒子をL値およびa値について測定すると、未保存状態での試料の範囲内の結果を有することがわかる。これらは保存100時間後にも依然として好ましくは12以下、より好ましくは10以下のb値を有し、保存300時間後にも好ましくは15以下、より好ましくは12以下のb値を有する。12を上回るb値は女性用衛生用品および超薄型おむつにおいて重大であり、15を超えるb値は通常のおむつにおいてさえ重大であるが、これはこの程度の退色は使用時に消費者が認識しうるためである。

【0163】

さらに、本発明の吸水性ポリマー粒子は、特に使用中の不快感をもたらし化合物を実質的に含まない。

30

【0164】

本発明は、本発明による吸水性ポリマー粒子を含む衛生用品、好ましくは本発明の吸水性ポリマー粒子50～100質量%、好ましくは60～100質量%、より好ましくは70～100質量%、さらに好ましくは80～100質量%、また最も好ましくは90～100質量%からなる吸収剤層を含む（吸収剤層を覆う外皮は当然含まない）超薄型おむつをさらに提供する。

【0165】

また、本発明の吸水性ポリマー粒子は、例えば米国特許第2003/0181115号および米国特許第2004/0019342号に記載されているような積層物および複合構造を製造するためにも非常に有利である。これら2つの参考文献に記載されているかかる、新規の吸収構造を製造するためのホットメルト接着剤、また特に米国特許第2003/0181115号に記載されている、吸水性ポリマー粒子が結合するホットメルト接着繊維に加え、本発明の吸水性ポリマー粒子は、例えばAC-Resin（登録商標）として市販されている（BASF AG、ドイツ国）UV架橋可能なホットメルト接着剤を使用して、完全に類似する構造体を製造するためにも有用である。このようなUV架橋可能なホットメルト接着剤は、 $120 \sim 140^\circ \text{C}$ 程度の低い温度でも可能であるという利点を有し、そのため多くの熱可塑性基板とのより良好な適合性を有する。UV架橋可能なホットメルト接着剤が、非常に安全であるとして毒物学者により一般に認められており、また

40

50

衛生用品においていかなるガス放出も生じないことは、さらなる重大な利点である。本発明の吸水性ポリマー粒子に関する非常に重大な利点は、加工および架橋時に黄変しないというUV架橋可能なホットメルト接着剤の特性である。これは、超薄型または部分的に透明な衛生用品を製造する場合に特に有利である。したがって、本発明の吸水性ポリマー粒子とUV架橋可能なホットメルト接着剤との組み合わせは、特に有利である。適切なUV架橋可能なホットメルト接着剤は、例えば欧州特許出願公開第0 377 199 (A2)号、欧州特許出願公開第0 445 641 (A1)号、米国特許第5,026,806号、欧州特許出願公開第0 655 465 (A1)号、および欧州特許出願公開第0 377 191 (A2)号に記載されている。

【0166】

10

後架橋の質を判定するために、以下に記載の試験方法を用いて、乾燥させた吸水性ポリマー粒子をテストする。

【0167】

方法：

特に明記しない限り、測定は周囲温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ および相対湿度 $50 \pm 10\%$ で行なうものとする。吸水性ポリマー粒子は、測定前に十分よく混ぜる。

【0168】

遠心保持容量 (CRC)

遠心保持容量は、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) により推奨される試験方法 No. WSP 241.5-0.2 「遠心保持容量 (Centrifuge retention capacity)」によって判定する。

20

【0169】

荷重下吸収性 (AUL 0.3 psi)

2.07 kPa (0.3 psi) 荷重下での吸収性は、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) により推奨される試験方法 No. WSP 242.2-05 「加圧下吸収性 (Absorption under pressure)」によって、吸水性ポリマー粒子に対して判定する。

【0170】

30

荷重下吸収性 (AUL 0.7 psi)

4.83 kPa (0.7 psi) 荷重下での吸収性は、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) により推奨される試験方法 No. WSP 242.2-05 「加圧下吸収性 (Absorption under pressure)」によって、質量 21 g/cm^2 (0.3 psi) の代わりに質量 49 g/cm^2 (0.7 psi) を用いて、吸水性ポリマー粒子に対して判定する。

【0171】

食塩水流れ誘導性 (SFC)

拘束圧 0.3 psi (2070 Pa) 下でのゲル膨潤層の流れ誘導性を、吸水性ポリマー粒子の膨潤ゲル層のゲル層透過性 (Gel Layer Permeability) として欧州特許出願公開第0 640 330 (A1)号に記載されているとおりに判定するが、前述の特許出願の19ページおよび図8に記載されている装置は、ガラスフリット (40) をもはや使用せず、ピストン (39) はシリンダー (37) と同じプラスチック材料で作製し、また接触面全体にわたり均一に分布された21個の同じサイズの孔を含むという趣旨の変更を行なった。測定の手順および評価は、欧州特許出願公開第0 640 330 (A1)号と比較して変更はない。流速は、自動的に記録する。

40

【0172】

食塩水流れ誘導性 (SFC) は、以下のように計算する：

$$\text{SFC} [\text{cm}^3 \text{s} / \text{g}] = (\text{Fg} (t=0) \times L0) / (d \times A \times \text{WP})$$

50

[式中、 $Fg(t=0)$ は、NaCl 溶液の流速 (g/s) であり、これは流速判定の $Fg(t)$ データの線形回帰分析から $t=0$ に対する外挿によって得られ、 L_0 はゲル層の厚さ (cm) であり、 d は NaCl 溶液の密度 (g/cm^3) であり、 A はゲル層の面積 (cm^2) であり、 WP はゲル層に対する静水圧 (dyn/cm^2) である]。

【0173】

16 時間での抽出可能物

吸水性ポリマー粒子中の抽出可能な構成物質の量は、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) により推奨される試験方法 No. WSP 241. 2-05 「抽出可能物 (Extractables)」によって判定する。

10

【0174】

ヒドロゲルの水分含有量

吸水性ポリマー粒子の含水量は、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) により推奨される試験方法 No. WSP 230. 2-05 「水分含有量 (Moisture content)」によって判定する。

【0175】

CIE 色度 (L a b)

測色は、CIELAB 法 (Hunter Lab, volume 8, 1996, issue 7, 1~4 ページ) に従って実施する。CIELAB システムでは、色は、三次元系の L 座標、a 座標、および b 座標によって表現される。L は明度を表わし、 $L=0$ は黒を、また $L=100$ は白を示す。a 値および b 値は、それぞれ赤/緑および黄/青の色軸上のその色の位置を表わし、 $+a$ は赤を示し、 $-a$ は緑を示し、 $+b$ は黄色を示し、 $-b$ は青を示す。

20

【0176】

測色は、ドイツ標準規格 DIN 5033-6 の 3 領域法に従う。

【0177】

LabScan XE S/N LX17309 (Hunter Lab、米国レストン) 比色計を使用した。

【0178】

保存試験

測定 1：内径 9 cm、高さ 1.5 cm のガラス皿に吸水性ポリマー粒子をあふれる程満たしてから、周縁にナイフを渡して平坦にならし、CIE 色度を判定する。

30

【0179】

測定 2：内径 9 cm、高さ 1.5 cm のガラス皿に吸水性ポリマー粒子をあふれる程満たしてから、周縁にナイフを渡して平坦にならす。その皿を適合するガラス蓋で覆い、CIE 色度を判定する。

【0180】

測定 3 および保存：内径 9 cm、高さ 1.5 cm のガラス皿に吸水性ポリマー粒子 30 g を満たしてから、平らにする。次にその皿を蓋をせずに一定の相対湿度の加熱した空調庫に入れる。粒子はこの方法中に多少膨潤し、既定の期間、この雰囲気条件に置かれる。保存は、60℃、相対湿度 90%で行なう。

40

【0181】

保存時間終了後、皿を取り出し、適合するガラス蓋で覆い、CIE 色度を判定する。

【0182】

EDANA 試験法は、例えば、European Disposables and Nonwovens Association (Avenue Eugene Plasky 157, B-1030 Brussels, Belgium) で入手できる。

【0183】

実施例 1 (比較例)

50

Loedige VT 5R-MKプロシエアニーダー（容量5 L）に、水459 gと、アクリル酸（0.02質量%のヒドロキノンモノメチルエーテルを用いて安定化）213.9 gと、あらかじめ活性炭を通して濾過し、ヒドロキノンモノメチルエーテルを除去した37.3質量%のアクリル酸ナトリウム溶液（100mol%中和）1924.9 gと、3箇所エトキシ化されたグリセロールトリアクリレート2.52 gとを装填した。初期装填物は窒素をバブリングすることによって20分間不活性化した。アクリル酸に対するヒドロキノンモノメチルエーテル含有量は、約0.005質量%であった。続いての開始剤の添加が約20℃で行なえるように、反応混合物を外部から冷却した。最後に、過硫酸ナトリウム（水12.12 gに溶解）2.139 gと、アスコルビン酸（水9.12 gに溶解）0.046 gと、30質量%の過酸化水素（水1.15 gに溶解）0.127 gとを連続して、攪拌しながらニーダー内に迅速に添加した。続いて即座に反応が起こり、内部温度が30℃に達したとき、ジャケットを80℃の高温熱伝達媒体で加熱して、可能な限り断熱に近い条件下で反応を完了できるようにした。最高温度到達後、冷却流体（-12℃）を用いて得られたゲルを50℃を下回るまで冷却してから、そのゲルを取り出した。

10

【0184】

ゲルを2つの網底金属トレイ上に分配し、140℃、250mbarで真空乾燥庫内で乾燥させた。次にこれを超遠心ミルを用いて細分化し、その後小さ過ぎるものと大き過ぎるものとを篩過によって取り除き、生成物を粒径150～850 μmに分級した。

20

【0185】

このようにして製造したベースポリマーは、以下の特性を有した

CRC=36.5 g/g

AUL 0.3 psi=8.3 g/g

16時間での抽出可能物=12.8質量%

残留水分含有量=2.6質量%

【表1】

色度	測定1	測定2	測定3 (100時間後)	測定3 (300時間後)
L	91,2	86,2	76,0	70,0
a	-1,3	-1,8	0,8	2,5
b	6,9	7,2	11,5	16,0

30

【0186】

実施例2（比較例）

実施例1で製造したベースポリマー20 gに、N-（2-ヒドロキシエチル）-2-オキサゾリジノン0.02 gと、水0.60 gと、1,3-プロパンジオール0.30 gとからなる後架橋剤溶液を、中度の攪拌レベルのWaring実験室用ミキサー内にシリンジを用いて噴霧した。湿潤ポリマー粒子をスパチュラを用いてさらに均質化してから、内径18.5 cmのペトリ皿に均一に分配し、真空乾燥庫（Heraeus VACUTHERM VT 6060M; Kendro Laboratory Products GmbH、ドイツ国）に入れて、175℃で60分間熱処理した。この方法において、ポリマー粒子は約1013mbarで約1200 l/hの窒素流下に置き、酸素分圧<10 mbarとした。

40

【0187】

後架橋されたポリマー粒子を850 μmの篩に通して塊を除去し、分析した。

【0188】

このようにして製造された後架橋されたポリマー粒子は、以下の特性を有した：

CRC=31.0 g/g

AUL 0.7 psi=24.5 g/g

50

$$SFC = 30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s} / \text{ g}$$

【表 2】

色度	測定1	測定2	測定3 (100時間後)	測定3 (300時間後)
L	89,2	84,3	73,9	65,0
a	-1,0	-1,5	2,1	4,5
b	7,9	8,2	13,5	20,5

【0189】

10

実施例 3 (比較例)

実施例 1 で製造したベースポリマー 20 g に、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-オキサゾリジノン 0.02 g と、水 0.60 g と、1,3-プロパンジオール 0.30 g と、この溶液中に分散した水酸化カルシウム 0.20 g とからなる後架橋剤溶液を、中度の攪拌レベルの Waring 実験室用ミキサー内にシリンジを用いて噴霧した。湿潤ポリマー粒子をスパチュラを用いてさらに均質化してから、内径 18.5 cm のペトリ皿に均一に分配し、真空乾燥庫 (Heraeus VACUTHERM VT 6060M; Kendro Laboratory Products GmbH、ドイツ国) に入れて、175℃で 60 分間熱処理した。この方法において、ポリマー粒子は約 1013 mbar で約 1200 l/h の窒素流下に置き、酸素分圧 < 10 mbar とした。

20

【0190】

後架橋されたポリマー粒子を 850 μm の篩に通して塊を除去し、分析した。

【0191】

このようにして製造された後架橋されたポリマー粒子は、以下の特性を有した：

$$CRC = 30.7 \text{ g} / \text{ g}$$

$$AUL \quad 0.7 \text{ psi} = 24.2 \text{ g} / \text{ g}$$

$$SFC = 35 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s} / \text{ g}$$

【表 3】

色度	測定1	測定2	測定3 (100時間後)	測定3 (300時間後)
L	93,3	89,1	80,5	81,0
a	-0,8	-1,5	1,0	0,1
b	5,2	5,9	9,9	12,4

30

【0192】

実施例 4

実施例 1 で製造したベースポリマー 20 g に、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-オキサゾリジノン 0.02 g と、水 0.60 g と、1,3-プロパンジオール 0.30 g と、この溶液中に分散した水酸化カルシウム 0.20 g とからなる後架橋剤溶液を、中度の攪拌レベルの Waring 実験室用ミキサー内にシリンジを用いて噴霧した。次に、乳酸アルミニウム 0.12 g を含む水溶液 0.48 g を噴霧により適用した。湿潤ポリマー粒子をスパチュラを用いてさらに均質化してから、内径 18.5 cm のペトリ皿に均一に分配し、真空乾燥庫 (Heraeus VACUTHERM VT 6060M; Kendro Laboratory Products GmbH、ドイツ国) に入れて、175℃で 60 分間熱処理した。この方法において、ポリマー粒子は約 1013 mbar で約 1200 l/h の窒素流下に置き、酸素分圧 < 10 mbar とした。

40

【0193】

後架橋されたポリマー粒子を 850 μm の篩に通して塊を除去し、分析した。

【0194】

50

このようにして製造された後架橋されたポリマー粒子は、以下の特性を有した：

CRC = 30.4 g / g

AUL 0.7 psi = 24.5 g / g

SFC = $50 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s} / \text{g}$

【表 4】

色度	測定1	測定2	測定3 (100時間後)	測定3 (300時間後)
L	93,2	89,3	81,0	80,9
a	-0,8	-1,5	0,8	0,1
b	5,4	6,0	9,8	12,1

10

【0195】

実施例 5

実施例 1 で製造したベースポリマーは、篩過によって小さ過ぎるものと大き過ぎるものを取り除いて 150 ~ 700 μm に分級した。分級したベースポリマー 20 g に、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-オキサゾリジノン 0.02 g と、水 0.30 g と、1,3-プロパンジオール 0.30 g と、Span (登録商標) 20 0.0006 g とからなる後架橋剤溶液を、中度の攪拌レベルの Warning 実験室用ミキサー内にシリンジを用いて噴霧した。続いて、乳酸カルシウム 0.20 g と乳酸アルミニウム 0.12 g とを含む水溶液 1.3 g を噴霧により適用した。湿潤ポリマー粒子をスパチュラを用いてさらに均質化してから、内径 18.5 cm のペトリ皿に均一に分配し、真空乾燥庫 (Heraeus VACUTHERM VT 6060 M; Kendro Laboratory Products GmbH、ドイツ国) に入れて、175 °C で 90 分間熱処理した。この方法において、ポリマー粒子は約 1013 mbar で約 1200 l / h の窒素流下に置き、酸素分圧 < 10 mbar とした。

20

【0196】

後架橋されたポリマー粒子を 700 μm の篩に通して塊を除去し、分析した。150 μm 未満の粒子の比率は、0.3 質量% 未満であった。

【0197】

このようにして製造された後架橋されたポリマー粒子は、以下の特性を有した：

CRC = 29.0 g / g

AUL 0.7 psi = 24.2 g / g

SFC = $130 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s} / \text{g}$

【表 5】

色度	測定1	測定2	測定3 (100時間後)	測定3 (300時間後)
L	90,5	86,6	80,0	78,0
a	-0,9	-1,2	0,1	0,2
b	5,2	5,8	9,6	11,7

30

40

【0198】

実施例 6

実施例 1 で製造したベースポリマーは、篩過によって小さ過ぎるものと大き過ぎるものを取り除いて 150 ~ 600 μm に分級した。分級したベースポリマー 20 g に、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-オキサゾリジノン 0.02 g と、水 0.30 g と、1,3-プロパンジオール 0.30 g と、Span (登録商標) 20 0.0006 g とからなる後架橋剤溶液を、中度の攪拌レベルの Warning 実験室用ミキサー内にシリンジを用いて噴霧した。続いて、乳酸カルシウム 0.20 g と乳酸アルミニウム 0.12 g と

50

を含む水溶液 1.3 g を噴霧により適用した。湿潤ポリマー粒子をスパチュラを用いてさらに均質化してから、内径 18.5 cm のペトリ皿に均一に分配し、真空乾燥庫（Heraeus VACUTHERM VT 6060M; Kendro Laboratory Products GmbH、ドイツ国）に入れて、175℃で90分間熱処理した。この方法において、ポリマー粒子は約 1013 mbar で約 1200 l/h の窒素流下に置き、酸素分圧 < 10 mbar とした。

【0199】

後架橋されたポリマー粒子を 600 μm の篩に通して塊を除去し、分析した。150 μm 未満の粒子の比率は、0.3 質量% 未満であった。

【0200】

このようにして製造された後架橋されたポリマー粒子は、以下の特性を有した：

CRC = 28.2 g/g

AUL 0.7 psi = 24.4 g/g

SFC = $115 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$

【表 6】

色度	測定1	測定2	測定3 (100時間後)	測定3 (300時間後)
L	91,4	87,6	81,0	79,5
a	-0,7	-1,0	0,2	0,2
b	5,1	6,0	9,1	11,3

【0201】

実施例 7（比較例）

実施例 1 で製造したベースポリマーは、篩過によって小さ過ぎるものと大き過ぎるものを取り除いて 150 ~ 600 μm に分級した。分級したベースポリマー 20 g に、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-オキサゾリジノン 0.02 g と、水 0.30 g と、1,3-プロパンジオール 0.30 g と、Span（登録商標）20 0.0006 g とからなる後架橋剤溶液を、中度の攪拌レベルの Waring 実験室用ミキサー内にシリンジを用いて噴霧した。続いて、乳酸アルミニウム 0.05 g を含む水溶液 1.3 g を噴霧により適用した。湿潤ポリマー粒子をスパチュラを用いてさらに均質化してから、内径 18.5 cm のペトリ皿に均一に分配し、真空乾燥庫（Heraeus VACUTHERM VT 6060M; Kendro Laboratory Products GmbH、ドイツ国）に入れて、175℃で90分間熱処理した。この方法において、ポリマー粒子は約 1013 mbar で約 1200 l/h の窒素流下に置き、酸素分圧 < 10 mbar とした。

【0202】

後架橋されたポリマー粒子を 600 μm の篩に通して塊を除去し、分析した。150 μm 未満の粒子の比率は、0.3 質量% 未満であった。

【0203】

このようにして製造された後架橋されたポリマー粒子は、以下の特性を有した：

CRC = 25.9 g/g

AUL 0.7 psi = 22.2 g/g

SFC = $97 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$

【表 7】

色度	測定1	測定2	測定3 (100時間後)	測定3 (300時間後)
L	93,3	89,7	69,0	62,8
a	-1,1	-1,8	2,2	3,5
b	5,5	6,1	15,1	18,7

【0204】

実施例 8（比較例）

実施例 1 で製造したベースポリマーは、篩過によって小さ過ぎるものと大き過ぎるものを取り除いて 150～600 μm に分級した。分級したベースポリマー 20 g に、N-（2-ヒドロキシエチル）-2-オキサゾリジノン 0.02 g と、水 0.30 g と、1,3-プロパンジオール 0.30 g と、Span（登録商標）20 0.0006 g とからなる後架橋剤溶液を、中度の攪拌レベルの Waring 実験室用ミキサー内にシリンジを用いて噴霧した。続いて、水酸化カルシウム 0.05 g を含む水性分散液 0.7 g と、硫酸アルミニウム 0.05 g を含む水溶液 0.6 g とを連続して噴霧により適用した。湿潤ポリマー粒子をスパチュラを用いてさらに均質化してから、内径 18.5 cm のペトリ皿に均一に分配し、真空乾燥庫（Heraeus VACUTHERM VT 6060 M；Kendro Laboratory Products GmbH、ドイツ国）に入れて、175℃で90分間熱処理した。この方法において、ポリマー粒子は約 1013 mbar で約 1200 l/h の窒素流下に置き、酸素分圧 < 10 mbar とした。

【0205】

後架橋されたポリマー粒子を 600 μm の篩に通して塊を除去し、分析した。150 μm 未満の粒子の比率は、0.3 質量% 未満であった。

【0206】

このようにして製造された後架橋されたポリマー粒子は、以下の特性を有した：

CR C = 26.5 g/g

A U L 0.7 p s i = 22.0 g/g

S F C = 100 × 10⁻⁷ cm³ s/g

【表 8】

色度	測定1	測定2	測定3 (100時間後)	測定3 (300時間後)
L	91,8	87,4	80,3	79,0
a	-0,8	-1,2	0,4	0,3
b	5,2	6,3	9,8	11,9

【0207】

実施例 9（比較例）

実施例 1 で製造したベースポリマー 20 g に、N-（2-ヒドロキシエチル）-2-オキサゾリジノン 0.02 g と、水 0.60 g と、1,3-プロパンジオール 0.30 g と、硫酸アルミニウム 0.04 g とからなる後架橋剤溶液を、中度の攪拌レベルの Waring 実験室用ミキサー内にシリンジを用いて噴霧した。湿潤ポリマー粒子をスパチュラを用いてさらに均質化してから、内径 18.5 cm のペトリ皿に均一に分配し、真空乾燥庫（Heraeus VACUTHERM VT 6060 M；Kendro Laboratory Products GmbH、ドイツ国）に入れて、175℃で60分間熱処理した。この方法において、ポリマー粒子は約 1013 mbar で約 1200 l/h の窒素流下に置き、酸素分圧 < 10 mbar とした。

【0208】

後架橋されたポリマー粒子を $850\text{ }\mu\text{m}$ の篩に通して塊を除去し、分析した。

【0209】

このようにして製造された後架橋されたポリマー粒子は、以下の特性を有した：

$$\text{CRC} = 30.8\text{ g/g}$$

$$\text{AUL } 0.7\text{ psi} = 23.2\text{ g/g}$$

$$\text{SFC} = 28 \times 10^{-7}\text{ cm}^3\text{ s/g}$$

【表9】

色度	測定1	測定2	測定3 (100時間後)	測定3 (300時間後)
L	89,8	84,9	76,9	69,0
a	-0,5	-1,0	2,5	4,6
b	8,0	8,4	11,5	16,1

10

【0210】

実施例10

実施例1で製造したベースポリマー20gに、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-オキサゾリジノン0.02gと、水0.80gと、1,3-プロパンジオール0.30gと、乳酸アルミニウム0.10gとからなる後架橋剤溶液を、中度の攪拌レベルのWaring実験室用ミキサー内にシリンジを用いて噴霧した。湿潤ポリマー粒子をスパチュラを用いてさらに均質化してから、内径18.5cmのペトリ皿に均一に分配し、真空乾燥庫(Heraeus VACUTHERM VT 6060M; Kendro Laboratory Products GmbH、ドイツ国)に入れて、175℃で60分間熱処理した。この方法において、ポリマー粒子は約1013mbarで約1200l/hの窒素流下に置き、酸素分圧<10mbarとした。

20

【0211】

後架橋されたポリマー粒子を $850\text{ }\mu\text{m}$ の篩に通して塊を除去し、分析した。

【0212】

このようにして製造された後架橋されたポリマー粒子は、以下の特性を有した：

$$\text{CRC} = 30.1\text{ g/g}$$

$$\text{AUL } 0.7\text{ psi} = 24.7\text{ g/g}$$

$$\text{SFC} = 47 \times 10^{-7}\text{ cm}^3\text{ s/g}$$

【表10】

色度	測定1	測定2	測定3 (100時間後)	測定3 (300時間後)
L	93,3	89,8	80,0	79,8
a	-1,1	-1,8	0,9	0,3
b	5,5	6,1	9,2	14,7

30

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ウルリッヒ リーゲル
ドイツ連邦共和国 ラントシュトゥール カルディナール フォン ベッティンガーシュトラッセ
6
- (72)発明者 トーマス ダニエル
ドイツ連邦共和国 ヴァルトゼー ヨーゼフ＝ハイドン＝シュトラッセ 7
- (72)発明者 ウーヴェ シュテューフェン
ドイツ連邦共和国 バート ゴーデン イム ホプフェンガルテン 35
- (72)発明者 マーク エリオット
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ニーチェシュトラッセ 76
- (72)発明者 フォルカー ブライク
ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム＝リュッツェルザクセン イン デア シュタイク 4
- (72)発明者 ミヒャエル ド マルコ
アメリカ合衆国 カリフォルニア パロアルト ウェーバリー ストリート 3448

審査官 河原 肇

- (56)参考文献 特開2000-327926 (JP, A)
特開2006-116535 (JP, A)
特表2002-538275 (JP, A)
特表2009-534482 (JP, A)
国際公開第2006/058682 (WO, A1)
特表2009-520834 (JP, A)
国際公開第00/055245 (WO, A1)
特表2008-521951 (JP, A)
特開平09-067522 (JP, A)
国際公開第2006/008905 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61F 13/00- 13/84
A61L 15/60
B01J 20/00- 20/34
C08F 2/00- 2/60
6/00-246/00
301/00
C08J 3/00- 3/28
99/00