

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4220375号
(P4220375)

(45) 発行日 平成21年2月4日(2009.2.4)

(24) 登録日 平成20年11月21日(2008.11.21)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 J 3/12 (2006.01)	C O 8 J 3/12 C E Y A
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 13/18 3 8 O B
A 6 1 F 13/472 (2006.01)	A 6 1 F 13/18 3 O 7 A
請求項の数 10 (全 21 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2003-508329 (P2003-508329)	(73) 特許権者	500001596
(86) (22) 出願日	平成14年6月26日 (2002.6.26)		シュトックハウゼン ゲゼルシャフト ミ
(65) 公表番号	特表2005-516075 (P2005-516075A)		ット ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成17年6月2日 (2005.6.2)		S t o c k h a u s e n G m b H
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/020572		ドイツ連邦共和国 クレーフェルト ベツ
(87) 国際公開番号	W02003/002089		ケルファード 25
(87) 国際公開日	平成15年1月9日 (2003.1.9)		B a e k e r p f a d 25, D-47
審査請求日	平成17年6月24日 (2005.6.24)		805 K r e f e l d, G e r m a n
(31) 優先権主張番号	60/302,328	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成13年6月29日 (2001.6.29)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 臭気抑制性質を有する高吸収性のカルボキシル含有ポリマーおよび製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

吸水性の水不溶性ポリマー粒子の製造方法であって、しかも

(I)

(a) 1種またはそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、

(b) 1種またはそれ以上の架橋剤、

および

(c) 重合媒質

を含む重合混合物を重合して架橋ヒドロゲルを形成させ、

(II) このヒドロゲルを粒子に粉碎し、そして

(III) このヒドロゲルを乾燥する

ことを含む方法において、銀錯イオンを含む溶液を、次の工程の少なくとも一つにおいてすなわち

(i) 重合の開始前のモノマー混合物にもしくは重合中の重合混合物に、または

(ii) 工程 (II) における粉碎の前もしくは後の架橋ヒドロゲルに、または

(iii) 工程 (III) 後の乾燥ポリマー粒子に

添加する方法。

【請求項 2】

吸水性の水不溶性ポリマー粒子の製造方法であって、しかも

(I)

- (a) 1種またはそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、
- (b) 1種またはそれ以上の架橋剤、
- (c) 1種またはそれ以上の、該カルボキシル含有モノマーと共重合可能なコモノマー、および
- (d) 重合媒質

を含む重合混合物を重合して架橋ヒドロゲルを形成させ、

(II) このヒドロゲルを粒子に粉碎し、そして

(III) このヒドロゲルを乾燥する

ことを含む方法において、銀錯イオンを含む溶液を、次の工程の少なくとも一つにおいてすなわち

10

(i) 重合の開始前のモノマー混合物にもしくは重合中の重合混合物に、または

(ii) 工程(II)における粉碎の前もしくは後の架橋ヒドロゲルに、または

(iii) 工程(III)後の乾燥ポリマー粒子に

添加する方法。

【請求項3】

銀錯イオンが、銀クロロ錯イオンもしくは銀チオサルファート錯イオンまたはそれらの混合物である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

銀錯イオンを、乾燥ポリマーの重量を基準として1ないし10,000ppmの銀カチオンを与える量にて添加する、請求項1または2に記載の方法。

20

【請求項5】

工程(III)からの乾燥ポリマー粒子を、(IV)銀錯イオンの添加の前または後に、170から250の温度に1から60分間加熱する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項6】

銀錯イオンを含む溶液が、水溶液である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項7】

銀錯イオンを含む水溶液が、さらにポリエーテルポリオールを含む、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

30

工程(III)からの乾燥ポリマー粒子を、銀錯イオンを含む溶液の添加の前、同時または後に、硫酸アルミニウムの水溶液で処理する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項9】

ヒュームドシリカを、銀錯イオンを含む溶液の添加の前または同時に、工程(III)からの乾燥ポリマー粒子と混合する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項10】

銀錯イオンを含む溶液の添加の前、同時または後に、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、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、ポリカチオン性ポリマー、ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロライド)、ゼオライトまたはそれらの組合わせから成る群から選択された添加剤の添加を更に含む、請求項1または2に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、臭気抑制性質を有する高吸収性ポリマーに関する。

【0002】

高吸収性ポリマーまたは水性流体吸収性ポリマーとも称される吸水性ポリマーは、主として、体液を吸収するパーソナルケア製品、たとえば赤ん坊用オムツ、大人用失禁用品および女性用衛生用品において用いられる。かかる用途において、高吸収性ポリマー粒子は、合成および/もしくは天然繊維または紙を基材とした織および不織構造体にあるいは毛

50

羽パッドのような強化繊維塊を含有する吸収性構造体中に組み込まれる。かかる構造体において用いられた物質は、急速に水性流体を吸収しそしてそれらを吸収性構造体全体じゅうに分配し得る。かかる構造体は、高吸収性ポリマーの不存在下では、限られた吸収容量を有し、受容され得る吸収容量を与えるのに必要とされる材料の多量に因り嵩高であり、また加圧下では流体を保持しない。かかる吸収性構造体の吸収力および流体保持特性を改善する手段は、流体を吸収して膨潤ヒドロゲル物質を形成する高吸収性ポリマー粒子を組み込むことである。

【0003】

高吸収性ポリマー粒子は、急速に流体を吸収しそして漏出を防止するようにかかる流体を保持し、また濡らされた時でさえ「乾いた感触」を吸収性構造体に与える。かかるポリマーの例について、米国特許第4,610,678号明細書が参照される。高吸収性ポリマーの製造方法およびかかるポリマー用の公知架橋剤の使用を開示する米国特許第4,654,039号明細書および第32,649号再発行明細書も参照され、並びに米国特許第4,295,987号明細書および第4,303,771号明細書も参照される。基本方法の変型が英国特許第2,119,384号明細書に教示され、しかしてこの明細書は、重合後の表面架橋方法であって、前もって重合された吸収性ポリマー粉末が架橋剤好ましくはポリアルコール、溶媒および水と混合されてポリマー表面が被覆され、そして90ないし300の範囲の温度に加熱されて該表面を架橋する方法を開示する。米国特許第5,506,324号明細書は、カルボキシル部分を含有するポリマーを含む高吸収性ポリマー粒子であって、ポリヒドリック炭化水素（ポリヒドロキシ炭化水素）のヒドロキシル部分当たり2から8個のエチレンオキシド単位でエトキシル化されしかも各エチレンオキシド鎖の端部におけるヒドロキシル部分が C_{2-10} 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る C_{2-10} ポリヒドリック炭化水素を用いて架橋される高吸収性ポリマー粒子を開示する。好ましい具体的態様において、高吸収性ポリマー粒子は、粒子を乾燥しそして分粒した後、熱処理過程に付される。

【0004】

使用中に特に細菌汚染尿と接触された時に発現し得る不快臭を減じる高吸収性ポリマーがあることは、特に女性用衛生用品および大人用失禁用品における高吸収性ポリマーの使用にとって望ましい。高吸収性ポリマーを含有する器具における悪臭を減じるために、種々の方法が先行技術において用いられてきた。

【0005】

様々な臭気抑制剤が、先行技術において知られている。臭気は、一般に、塩基性、酸性および中性に従って化学上分類され得る。臭気抑制剤は、たとえば悪臭原因分子の吸収、吸着および包接錯化、悪臭原因分子のマスキングおよび変性、悪臭生成性微生物の阻止またはこれらのメカニズムの組合わせのような種々のメカニズムに基づいて、臭気を防除し得る。

【0006】

欧州特許第392608号公報は、使い捨て吸収性ポリマー製品であって、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たとえば香料を含む製品を開示する。国際出願公開WO99/64485号公報もまた、シクロデキストリンを含有する高吸収性ポリマーに関する。しかしながら、シクロデキストリンは生分解性であり、また微生物にとって良好な滋養物である。汚染尿中の細菌のような微生物と接触された時、細菌増殖が増加されて、増加悪臭をもたらすことになる。更に、シクロデキストリンは、しばしば、大きい商業的加工規模で取り扱うのが困難である非常に微細な粉塵状物質である。

【0007】

米国特許第4,385,632号明細書は、尿用吸収物品であって、不快臭の発生を防止するように細菌成長を妨げ、アンモニア生成を防止しおよび錯化によりアンモニアを束縛する水溶性銅塩たとえば酢酸銅を含有する尿用吸収物品に向けられている。銅イオン処理は、重態尿路感染が存在する重度失禁の場合における比較的高い濃度においてさえその低い効力に因るのみならず、審美的観点から衛生用物品におけるその使用を制限し得る着

10

20

30

40

50

色にも困り、好ましが劣る。

【0008】

米国特許第6,096,299号明細書は、200 μmより大きい粒子サイズを有するゼオライトより成る臭気抑制物質を含有する吸収物品を開示する。ゼオライトは、随意に、高吸収性ポリマーおよび活性炭と混合され得る。国際出願公開WO98/20915号公報は、高吸収性ポリマー粉末と、Ag、CuおよびZnイオンのような殺細菌性質を有する金属カチオンで交換されたゼオライト粉末とを含有する高吸収性組成物に関する。ゼオライト物質が膨潤高吸収性ポリマーゲル中において用いられる場合臭気の抑制において効果が劣ることが、ゼオライト物質の不利な点である。臭気吸収容量すなわちゼオライトの細孔が揮発性臭気原因分子の代わりに水分子により部分的に満たされ得ると臆断される。更に、ゼオライト物質は、一般に、大きい商業的規模で取り扱うのが困難である微細な粉塵状物質である。

10

【0009】

日本国特許第05179053号公報は、良好な抗微生物性質を有する吸水性樹脂であってしかも該樹脂が水不溶性の無機リン酸塩化合物たとえばリン酸ジルコニウム水素ナトリウム銀（米国のMilliken Chemicalsにより商品名抗微生物性ALPHASAN RC 5000下で販売されている）を含有する吸水性樹脂を製造する方法に関する。無機リン酸塩化合物は、 $M^1_a A_b M^2_c (PO_4)_d \cdot nH_2O$ の一般式を有する。 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、 NH_4 およびHから選択され、好ましくは、 M^1 はたとえばAgであり、AはたとえばLi、Na、 NH_4 またはHであり、 M^2 はたとえばZr、TiまたはSnである。特記されたリン酸塩化合物の網状構造中に捕獲された M^1 イオンは、重金属イオン交換ゼオライトの場合においてのように放出されると臆断される。しかしながら、これらの無機リン酸塩化合物は、上記に挙げられたゼオライト物質の欠点と同様な欠点を有する。

20

【0010】

国際出願公開WO00/78281号公報は、1~50 nmの範囲の粒子サイズを有する金属銀の均質に分散された粒子を含む抗微生物性吸収製品を開示する。一つの具体的な態様は、高吸収性ポリマーを含む使い捨て吸収物品に関する。しかしながら、銀ナノ粒子の製造は複雑である。

30

【0011】

上記に見られるように、たいていの現存方法は、悪臭を十分に減じることが可能でないかまたは他の欠点を有する。それらは、しばしば、悪臭吸着剤または香料/芳香剤での処理を必要とする。香料/芳香剤の使用は悪臭を遮蔽し得るが、しかし使用者の個人的な臭いの好みに合わせることは困難であり得る。しばしば、悪臭と香料の組合わせの不快さは、悪臭単独の不快さより大きいと知覚される。先行技術における様々な処理は複雑で時間のかかる方法を伴い、またしばしば高吸収性ポリマーの吸収容量および他の性質に関して有害である。それ故、臭気抑制性質を有する高吸収性ポリマーであってしかも吸収力特性が影響されない高吸収性ポリマーを提供することは高度に望ましい。かかる高吸収剤を製造するための簡単な方法を開発することも望ましい。

40

【0012】

本発明は、銀錯イオンを含む吸水性の水不溶性ポリマーに関する。

【0013】

本発明の更なる側面は、吸水性の水不溶性ポリマーの製造方法であって、しかも

(I)

(a) 1種またはそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、

(b) 1種またはそれ以上の架橋剤、

(c) 随意に、1種またはそれ以上の、該カルボキシル含有モノマーと共重合可能なモノマー、および

(d) 重合媒質

50

を含む重合混合物を重合して架橋ヒドロゲルを形成させ、

(I I) このヒドロゲルを粒子に粉碎し、そして

(I I I) このヒドロゲルを乾燥する

ことを含む方法において、銀錯イオンを含む溶液を、次の工程の少なくとも一つにおいてすなわち

(i) 重合中もしくは重合の開始前の重合混合物に、または (i i) 工程 (I I) における粉碎の前もしくは後の架橋ヒドロゲルに、または (i i i) 工程 (I I I) 後の乾燥ポリマー粒子に

添加する方法である。

【 0 0 1 4 】

10

本発明の別の側面は、本発明の方法により製造された高吸収性ポリマーである。本発明はまた、本発明の高吸収性ポリマーと、少なくとも 1 個の、紙、合成繊維または天然繊維の繊維または不織構造体とを含む吸収性構造体に関する。

【 0 0 1 5 】

本発明の高吸収性ポリマーは、ポリマーが尿または血液のような生物流体と接触する時発現し得る悪臭を防止する際に非常に有効である。微生物が悪臭の発現において重要な役割を果たす、ということが知られている。たとえば、ウレアーゼ酵素を産生することが可能である細菌株は、尿の尿素をアンモニアおよび二酸化炭素に分解する。皮膚刺激および尿の悪臭は、主として、尿中のおよび会陰域における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因る、ということが臆断される。細菌増殖およびアンモニア生成は、本発明の高吸収性ポリマーを含む器具において有意的に阻止される。

20

【 0 0 1 6 】

原則上、すべての金属イオンが、直接的または間接的のどちらかにて細菌細胞の外または内である程度反応することにより、細菌を不活性化し得る。実際、様々な金属イオンが、抗細菌剤として長く知られそして用いられてきた。銀錯イオンが、アルミニウム、銅および亜鉛のようなオムツ製品に商業的に受容され得る他の抗細菌性金属イオンに対して驚くべき程度改善された確然たる臭気抑制を示す、ということが今般見出された。

【 0 0 1 7 】

効果的臭気抑制を与えるために、高価なおよび取り扱うのが困難であるところのゼオライトのような担体および特殊な不溶性無機リン酸塩が、銀錯イオンと組み合わせて用いられる必要はない、ということは実際驚くべきである。

30

【 0 0 1 8 】

加えて、銀錯イオンは、いかなる可溶性銀塩よりも耐光性である。それらは色にマイナス的に影響を及ぼさず、そして高吸収性ポリマーの白色度を下げることは比較的ありそうにない。本高吸収性ポリマー中の銀錯イオンは「遊離」錯イオンであり得、あるいはそれらはゼオライトのような粒子状多孔質担体中に含められ得る。

【 0 0 1 9 】

本発明は、銀錯イオンを水不溶性の吸水性ポリマーと組み合わせる。

【 0 0 2 0 】

銀錯イオンは、水溶液または水と有機溶媒の混合物中の溶液のどちらかとして、本方法に適用される。有利には、銀錯イオンを含む溶液は、銀塩を錯化剤と反応させることによりその場で作製される。たとえば、広く様々な可溶性銀塩が、チオ硫酸アニオンにより錯化され得る。

40

【 0 0 2 1 】

様々な銀塩の溶解度は、一般に、酸性化する、それらをアルカリ中に溶解する、それらを有機溶媒中に溶解する、それらを高められた温度にて溶解するおよび / または溶解過程中強烈に混合することにより改善され得る。銀塩の溶解度の度合いは、特に決定的には重要でない。好ましくは、可溶性銀塩は、リットル当たり 1 0 g 未満でない溶解度を有する。

【 0 0 2 2 】

50

しかしながら、本発明の銀錯イオンの製造のための銀の好ましい源は、周囲温度において純水中に実質的に不溶である水不溶性銀塩である。好ましくは、水不溶性銀塩は、多くて50.3の pK_s 値を有する。一層好ましくは水不溶性銀塩は少なくとも7.5しかし多くて16.1の pK_s 値を有し、最も好ましくは pK_s 値は少なくとも9しかし多くて13である。

【0023】

水不溶性銀塩についての例示的錯化剤は、アンモニア、シアン化物塩、塩化物塩、臭化物塩およびチオ硫酸塩を包含する。好ましい錯化剤はアルカリ金属、アルカリ土類金属のまたはアンモニウムカチオンとの塩化物塩およびチオ硫酸塩であり、そして一層好ましい錯化剤はアルカリ金属、アルカリ土類金属のまたはアンモニウムカチオンとのチオ硫酸塩である。代表的チオ硫酸塩は、チオ硫酸リチウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸カルシウム、チオ硫酸マグネシウム、チオ硫酸バリウムおよびチオ硫酸アンモニウムである。最も好ましい錯化剤はチオ硫酸ナトリウムであり、そして最も好ましくは水溶液の形態にて用いられる。

10

【0024】

好ましい具体的態様において、銀錯イオンを含む溶液中の銀カチオン対錯化アニオンの比率は、0.001から100である。銀錯イオンの水溶液は不均質であり得、すなわち、銀塩は銀カチオン対錯化剤のモル比に基づいて、不完全錯化により溶解され得る。銀錯イオン水溶液を作製するために、銀錯イオン溶液のその場作製中の水不溶性銀塩の溶解度および溶解速度は、過剰量の錯化アニオンを用いる、温度を高めるまたは強烈に混合することにより改善され得る。

20

【0025】

水不溶性銀塩の例は、臭化銀、炭酸銀、塩化銀、クロム酸銀、ジエチルジチオカルバミン酸銀、ヨウ素酸銀、ヨウ化銀、リン酸銀および硫化銀を包含する。好ましい水不溶性銀塩は塩化銀および臭化銀であり、そして最も好ましい水不溶性銀塩は塩化銀である。銀塩の混合物は、用いられ得る。

【0026】

高吸収性ポリマーは、すべてポリマーの乾燥重量を基準として、好ましくは1 ppmから100,000 ppm一層好ましくは1から10,000 ppm更に一層好ましくは10から1,000 ppm最も好ましくは25から1,000 ppmの量にて、銀錯イオン中の銀カチオンを含む。用いられる銀錯イオンの量は、乾燥ポリマーの重量を基準として、好ましくは少なくとも1 ppm一層好ましくは少なくとも10 ppm最も好ましくは少なくとも25 ppmである。用いられる銀錯イオンの量は、乾燥ポリマーの重量を基準として、有利には多くて10,000 ppm好ましくは多くて3,000 ppm一層好ましくは多くて1,000 ppm最も好ましくは多くて500 ppmである。

30

【0027】

吸水性の水不溶性ポリマーは、有利には、1種またはそれ以上のエチレン系不飽和カルボン酸、エチレン系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。追加的に、ポリマーは、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸もしくはその塩、セルロースモノマー、変性セルロースモノマー、ポリビニルアルコールまたはデンプン加水分解物のようなコモノマーを含めて、高吸収性ポリマーにおいて用いるためにまたは高吸収性ポリマー上にグラフトするために当該技術において知られたコモノマーを含み得る。所望される場合、コモノマーは、モノマー混合物の25重量パーセントまで構成する。

40

【0028】

好ましい不飽和カルボン酸およびカルボン酸無水物モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -メチルアクリル酸(クロトン酸)、 α -フェニルアクリル酸、 α -アクリロイルオキシプロピオン酸、ソルビン酸、 α -クロロソルビン酸、アングリカ酸、ケイ皮酸、 p -クロロケイ皮酸、ベータ-スチレンアクリル酸(1-カルボキシ-4-フェニルブタジエン-1,3)、イタ

50

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り代表されるアクリル酸を包含する。一層好ましくは、出発モノマーはアクリル酸、メタクリル酸またはそれらの塩であり、しかしてアクリル酸またはその塩が最も好ましい。たとえば「アクリル酸」または「アクリレート」のような総称についての接頭辞「(メト)」の本明細書における使用は、アクリレートおよびメタクリレート種の両方を包含するよう該総称を広げるために意図されている。かくして、用語「(メト)アクリル酸モノマー」は、アクリル酸およびメタクリル酸を包含する。

【0029】

親水性ポリマーのカルボン酸単位の好ましくは25モルパーセントまたはそれ以上更に一層好ましくは50パーセントまたはそれ以上最も好ましくは65パーセントまたはそれ以上は、塩基で中和される。この中和は、重合の完了後遂行され得る。好ましい具体的な態様において、出発モノマー混合物は、重合前に所望レベルに中和されるカルボン酸部分を有する。最終ポリマーまたは出発モノマーは、それらを塩形成性カチオンと接触させることにより中和され得る。かかる塩形成性カチオンは、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をベースとしたカチオンを包含する。好ましくは、ポリマーは、たとえば水酸化ナトリウムもしく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たとえば炭酸ナトリウムもしく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。

【0030】

本発明の吸水性ポリマーは、それらを水不溶性にするために軽度架橋される。ビニル、非ビニルまたは二様式架橋剤は、単独にて、混合物としてまたは様々な組合わせにてのいずれかにて用いられ得る。高吸収性ポリマーにおいて用いるために当該技術において普通に知られたポリビニル架橋剤は、有利に用いられる。少なくとも2個の重合性二重結合を有する好ましい化合物は、次のものを包含する。すなわち、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、テトラプ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、ジまたはトリ(メト)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とのジまたはポリエステル；上記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り得られ得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トリアクリレートのような、不飽和モノまたはポリカルボン酸と、 $C_2 \sim C_{10}$ 多価アルコールとヒドロキシル基当たり2ないし8個の $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシド単位との反応から誘導されたポリオールとのジまたはポリエステル；ポリエポキシドを(メト)アクリル酸と反応させることにより得られ得るジまたはトリ(メト)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(メト)アクリルアミド；トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびかかるジイソシアネートを活性水素原子含有化合物と反応させることにより得られたNCO含有プレポリマーのようなポリイソシアネートをヒドロキシル基含有モノマーと反応させることにより得られ得るカルバミルエステル(上記のジイソシアネートをヒドロキシエチル(メト)アクリレートと反応させることにより得られ得るジ(メト)アクリル酸カルバミルエステルのような)；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のような、アルキレングリコール、グリセロール、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水化物のようなポリオールのジまたはポリ(メト)アリルエーテル；ジアリルフタレートおよびジアリルアジペートのような、ポリカルボン酸のジまたはポリアリルエステル；並びにポリエチレングリコールモノアリルエーテルのアリルメタクリレートまたは(メト)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モノ(メト)アリルエステルとのエステル。

10

20

30

40

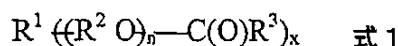
50

【 0 0 3 1 】

架橋剤の好ましいクラスは、たとえば、ビス(メト)アクリルアミド；アリル(メト)アクリレート；ジ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およびポリエチレングリコールジアクリレートのような、(メト)アクリル酸とポリオールとのジまたはポリエステル；並びにエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートのような、不飽和モノまたはポリカルボン酸と、 $C_1 \sim C_{10}$ 多価アルコールとヒドロキシル基当たり2ないし8個の $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシド単位との反応から誘導されたポリオールとのジまたはポリエステルを包含する。一層好ましくは、架橋剤は、式1に相当する。すなわち、

【 化 1 】

10



ここで、

R^1 は、1ないし10個の炭素原子を有ししかも主鎖中において1個またはそれ以上の酸素原子で随意に置換されたかつx価を有する直鎖または分岐鎖ポリアルコキシ基であり、

R^2 は、各出現において独立して、2ないし4個の炭素原子のアルキレン基であり、

20

R^3 は、各出現において独立して、2ないし10個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルケニル部分であり、

nは、1から20の数であり、そして

xは、2から8の数である。

【 0 0 3 2 】

最も好ましい具体的態様において、ポリビニル架橋剤は、 R^1 がトリメチロールプロパンから誘導され、 R^2 がエチレン - (CH_2CH_2) - であり、 R^3 がビニル - $(CH=CH_2)$ であり、nの平均値が2から6でありそしてxが3である式1に相当する。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の分子当たり平均して15ないし16個のエトキシ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トリアクリレートである。式1に相当する架橋剤は、Craynorから商標Craynor下およびSartomerから商標Sartomer下で入手できる。一般に、式1により記載された架橋剤は、該式により記載された物質とその製造方法から生じた副生成物との混合物として存在する。ポリビニル架橋剤の混合物は、用いられ得る。

30

【 0 0 3 3 】

本発明の非ビニル架橋剤は、ポリマーのカルボキシル基と反応することの可能な官能基を少なくとも2個有する薬剤であり、そしてグリセリン、ポリグリコール、エチレングリコールジグリシジルエーテルおよびジアミンのような物質を包含する。これらの薬剤の多数の例が、米国特許第4,666,983号明細書および第4,734,478号明細書に与えられており、しかしてこれらの明細書は、かかる薬剤を吸収性ポリマー粉末の表面に施用しそして次いで加熱して、表面鎖を架橋して吸収容量および吸収速度を改善することを教示する。追加的例は、米国特許第5,145,906号明細書に与えられており、しかしてこの明細書は、かかる薬剤での後架橋を教示する。本発明において、非ビニル架橋剤は、有利には、本方法の開始時に重合混合物に均質に添加される。好ましい非ビニル架橋剤は、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、エチレングリコールジアセテート、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を包含する。一層好ましい非ビニル架橋剤の例は、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を包含する。非ビニル架橋剤の混合物は、用いられ得る。

40

【 0 0 3 4 】

50

本発明の方法において用いられ得る二様式架橋剤は、重合性ビニル基を少なくとも１個およびカルボキシル基と反応することの可能な官能基を少なくとも１個有する薬剤である。これらを標準的ビニル架橋剤から区別するために、それらが二つの異なる反応様式を用いて架橋結合を形成する故、我々はそれらを「二様式架橋剤」と呼ぶ。二様式架橋剤の例は、ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレートおよびアリルグリシジエーテルを包含する。これらのタイプの薬剤の多数の例が米国特許第４，９６２，１７２号明細書および第５，１４７，９５６号明細書に与えられており、しかしてこれらの明細書は、（１）アクリル酸とヒドロキシル含有モノマーの線状コポリマーの製造、（２）これらのコポリマーの溶液の所望形状への成形および（３）このポリマーを加熱してペンダントヒドロキシルおよびカルボキシル基の間のエステル架橋結合を形成させることによる該形状の固定による吸収性のフィルムおよび繊維の製造を教示する。本発明において、二様式架橋剤は、有利には、本方法の開始時に重合混合物に均質に添加される。好ましい二様式架橋剤は、ヒドロキシエチル（メト）アクリレート、ポリエチレングリコール４００モノメタクリレート、グリシジルメタクリレートを包含する。ヒドロキシエチル（メト）アクリレートが、一層好ましい二様式架橋剤の例である。二様式架橋剤の混合物は、用いられ得る。

【００３５】

架橋剤の組合わせは、用いられ得る。存在するすべての架橋剤の総量は、良好な吸収量、良好な荷重下吸収性、および抽出可能な物質の低い百分率を与えるのに十分である。架橋剤は、存在する重合性モノマーの量を基準として、重量により好ましくは百万部当たり１，０００部またはそれ以上一層好ましくは２，０００ppmまたはそれ以上最も好ましくは４，０００ppmまたはそれ以上の量にて存在する。架橋剤は、存在する重合性モノマーの量を基準として、重量により好ましくは百万部当たり５０，０００部またはそれ以下の量にて一層好ましくは２０，０００ppmまたはそれ以下最も好ましくは１５，０００ppmまたはそれ以下の量にて存在する。

【００３６】

ポリビニル架橋剤と非ビニルおよび／または二様式架橋剤の配合物を利用する本発明の具体的態様において、熱処理された容量に対する三つのタイプの架橋剤のすべての効果は、事実上加法的である。すなわち、一つの架橋剤の量が増加される場合、別の架橋剤の量は、熱処理された同じ全容量を維持するために減少されねばならない。加えて、配合物内の諸架橋剤成分の割合は、異なるポリマー性質および加工特性を達成するために変動され得る。特に、ポリビニル架橋剤は、典型的には、非ビニルまたは二様式架橋剤より高価である。それ故、ポリマーの全コストは、架橋剤配合物のより大きい割合が比較的高価でない非ビニルおよび／または二様式架橋剤で構成される場合減少される。しかしながら、非ビニルおよび二様式架橋剤は、本質的に潜架橋剤として機能する。すなわち、これらの薬剤によりポリマーに付与される架橋は、熱処理工程後まで本質的に発現または見られない。かかる潜架橋剤の使用により、あるとしてもわずかの韌性しか、重合直後のヒドロゲルに加えられない。これは、「韌性」なゲルが望ましい方法にとって重要な関心事である。

【００３７】

全架橋剤配合物のうちあまりにも少量しかポリビニル架橋剤で構成されていない場合、重合ヒドロゲルは、容易に摩砕、加工および乾燥されるのに十分な韌性を有し得ない。この理由のために、全架橋剤配合物中のポリビニル架橋剤の割合は、好ましくは、容易に摩砕、加工および乾燥されるのに十分な韌性を有するヒドロゲルを生成するのに少なくとも十分である。この韌性は、乾燥後しかし熱処理前のポリマーの遠心分離容量に反比例する。この韌性レベルを達成するために配合物中の必要とされるポリビニル架橋剤の正確な量は変動するが、しかし少なくとも１０g/gかつ好ましくは４５g/gまたはそれ以下一層好ましくは４０g/gまたはそれ以下最も好ましくは３５g/gまたはそれ以下の、乾燥後しかし熱処理前のポリマーの遠心分離吸収容量を与えるのに十分である。

【００３８】

界面活性剤のような当該技術において周知である慣用添加剤は、重合混合物中に組み込

10

20

30

40

50

まれ得る。重合は、水性もしくは非水性重合媒質中でまたは混合水性／非水性重合媒質中で、重合条件下で成し遂げられ得る。非水性重合媒質を用いる方法により成し遂げられる重合は、芳香族および脂肪族炭化水素を含めて分子当たり4から20個の炭素原子を有する液状炭化水素だけでなく、ハロゲン化炭化水素も含めて炭化水素および置換炭化水素並びに上記の媒質のいずれかの混合物のような、水と混和可能でない様々な不活性疎水性液体を用い得る。

【0039】

一つの具体的態様において、ポリマー粒子は、架橋親水性ポリマーが製造されるような条件下で、フリーラジカルまたは酸化還元（レドックス）触媒系および随意に塩素または臭素含有酸化剤の存在下で、水性媒質中で本発明のモノマーおよび架橋剤を接触させることにより製造される。本明細書において用いられる場合、用語「水性媒質」は、水、または水混和性溶媒との混合状態の水を意味する。かかる水混和性溶媒は、低級アルコールおよびアルキレングリコールを包含する。好ましくは、水性媒質は水である。

【0040】

モノマーおよび架橋剤は、好ましくは、たとえば水性媒質のような、適当な重合媒質中に、15重量パーセントまたはそれ以上一層好ましくは25パーセントまたはそれ以上最も好ましくは29パーセントまたはそれ以上の濃度レベルにて、溶解、分散または懸濁される。モノマーおよび架橋剤は、好ましくは、水性媒質中に溶解、分散または懸濁される。

【0041】

高吸収性ポリマーを製造するために用いられる水性媒質の別の成分はフリーラジカル開始剤を含み、しかしてフリーラジカル開始剤は、たとえば、ナトリウム、カリウムおよびアンモニウムのペルオキシ二硫酸塩、カプリルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過酸化水素、クメンヒドロペルオキシド、第3級ブチルジペルフタレート、第3級ブチルペルベンゾエート、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を含めて、いかなる慣用の水溶性重合開始剤でもあり得る。慣用のレドックス開始剤系もまた利用され得、しかしてそれらは、前記の過酸素化合物をたとえば重亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、L-もしくはイソアスコルビン酸もしくはその塩、または第1鉄塩のような還元剤と一緒にすることにより形成される。開始剤は、存在する重合性モノマーの総モル数を基準として、5モルパーセントまでを構成し得る。一層好ましくは、開始剤は、水性媒質中の重合性モノマーの総モル数を基準として、0.001から0.5モルパーセントを構成する。開始剤の混合物は、用いられ得る。

【0042】

本発明の一つの具体的態様において、最終ポリマー中の残留モノマーの量を減少するために、少なくとも1種の塩素または臭素含有酸化剤が、モノマー混合物にまたは湿潤ヒドロゲルに添加される。それは、好ましくは、モノマー混合物に添加される。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添加される。臭素酸塩または塩素酸塩の対イオンは、ポリマーの製造またはそれらの性能を有意的に妨害しないいかなる対イオンでもあり得る。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。一層好ましい対イオンはアルカリ金属であり、しかしてカリウムおよびナトリウムが更に一層好ましい。塩素含有酸化剤が好ましい。酸化剤は、熱処理後に残留モノマーレベルが減少されかつ遠心分離吸収容量と荷重下吸収性（AUL）の所望均衡が達成されるのに十分な量にて存在する。

【0043】

塩素または臭素含有酸化剤は、熱処理後にポリマー性質の所望均衡が達成されるのに十分な量にて存在する。あまりにも多量の酸化剤が用いられる場合、ポリマーの最終性質が劣化される。不十分な量が添加される場合、上記に記載された性質改善は起こらず、また吸収容量は低い。モノマー（a）、（b）および（c）の総重量を基準として、好ましくは10重量ppmまたはそれ以上一層好ましくは50ppmまたはそれ以上更に一層好ましくは100ppmまたはそれ以上最も好ましくは200ppmまたはそれ以上の塩素ま

10

20

30

40

50

たは臭素含有酸化剤が添加される。添加される塩素または臭素含有酸化剤の量は、モノマーを基準として、重量により望ましくは2,000ppmまたはそれ以下一層望ましくは1,000ppmまたはそれ以下好ましくは800ppmまたはそれ以下最も好ましくは500ppmまたはそれ以下である。

【0044】

本発明の方法は、反応物質のすべてが接触されそして反応が進行する回分態様にて遂行され得、あるいはそれは、反応期間中諸成分の一つまたはそれ以上の連続添加でもって行われ得る。重合媒質中の重合混合物は、吸水性ポリマーを生成するのに十分である重合条件に付される。好ましくは、反応は、不活性ガス雰囲気下でたとえば窒素またはアルゴン下で遂行される。反応は、重合が起こるいかなる温度にても好ましくは0 またはそれ以上一層好ましくは25 またはそれ以上最も好ましくは50 またはそれ以上にて遂行され得る。反応は、架橋親水性ポリマーへのモノマーの所望転化度をもたらすことになるのに十分な時間行われる。転化度は、好ましくは85パーセントまたはそれ以上一層好ましくは95パーセントまたはそれ以上最も好ましくは98パーセントまたはそれ以上である。有利には、反応の開始は、少なくとも0 の温度にて行われる。

【0045】

重合混合物への再循環「微粉」の添加でもって、本発明のポリマーを製造することも可能である。米国特許第5,342,899号明細書が参照される。重合混合物に添加される微粉の量は、重合混合物中のモノマーの量を基準として、好ましくは12重量パーセント未満一層好ましくは10重量パーセント未満最も好ましくは8重量パーセント未満である。

【0046】

逆乳化重合または逆懸濁重合手法のような多相重合加工技法を用いて重合方法を行うことも可能である。逆乳化重合または逆懸濁重合手法において、前記に記載されたような水性反応混合物は、シクロヘキサンのような水不混和性の不活性有機溶媒のマトリックス中の小さい液滴の形態にて懸濁される。重合は水性相において起こり、そして有機溶媒中におけるこの水性相の懸濁液または乳濁液は、重合の発熱のより良好な制御を可能にし、また更に有機相に制御態様にて水性反応混合物諸成分の一つまたはそれ以上を添加するという融通性を与える。

【0047】

逆懸濁重合手法は、Obayashi等の米国特許第4,340,706号明細書、Flesher等の米国特許第4,506,052号明細書およびStanley等の米国特許第5,744,564号明細書に一層詳細に記載されている。逆懸濁重合または逆乳濁重合技法が用いられる場合、界面活性剤、乳化剤および重合安定剤のような追加的成分は、全重合混合物に添加され得る。有機溶媒を用いるいずれかの方法が利用される場合、かかる方法から回収されたヒドロゲル形成性ポリマー物質は、過剰の有機溶媒の実質的にすべてを除去するように処理されることが重要である。好ましくは、ヒドロゲル形成性ポリマーは、0.5重量パーセントより多い残留有機溶媒を含有しない。

【0048】

重合中、本発明のポリマーは、一般に、水性反応媒質のすべてを吸収してヒドロゲルを形成する。ポリマーは、水性ヒドロゲルの形態にて反応器から除去される。本明細書において用いられる場合の用語「ヒドロゲル」は、水で膨潤された高吸収性ポリマーまたはポリマー粒子を指す。好ましい具体的態様において、反応器から出てくるヒドロゲルは15ないし50重量パーセントのポリマーを含み、しかして残部は水より成る。一層好ましい具体的態様において、ヒドロゲルは、25ないし45パーセントのポリマーを含む。ヒドロゲルは、好ましくは、反応器からのヒドロゲルの除去を容易にするために、反応器中で重合反応過程にかき混ぜ機により粒状の形状に加工される。ヒドロゲルの好ましい粒子サイズは、0.001から25cm一層好ましくは0.05から10cmの範囲にある。多相重合において、高吸収性ポリマーヒドロゲル粒子は、共沸蒸留および/または濾過により反応媒質から回収されそして次いで乾燥され得る。濾過により回収される場合は、ヒ

ドロゲル中に存在する溶媒を除去する何らかの手段が用いられねばならない。かかる手段は、当該技術において普通に知られている。

【 0 0 4 9 】

本発明のポリマーは、粒子、または繊維のような他の形態にあり得る。

【 0 0 5 0 】

反応器からの除去後、ヒドロゲルポリマーは、たとえば摩砕、チョッピング（「細断」）、カッティング（「切断」）または押出しのような粒子サイズ減少の好都合な機械的手段によるような、粉碎に付される。粒子サイズ減少後のゲル粒子のサイズは、粒子の均質な乾燥が起こり得るようなサイズであるべきである。ヒドロゲルの好ましい粒子サイズは、0.5 から 3 mm の範囲にある。この粒子サイズ減少は、所望結果をもたらす当該技術において知られたいかなる手段によっても遂行され得る。好ましくは、粒子サイズ減少は、ヒドロゲルを押し出すことにより遂行される。

10

【 0 0 5 1 】

別の具体的態様において、銀錯イオンを含む溶液は粉碎の前または後の架橋湿潤ヒドロゲルに添加され、そしてそれは好ましくはゲル上に吹き付けられる。銀錯イオンは、次いで、表面上に集中されるよりむしろ高吸収性ポリマー粒子じゅうに実質的に均一に分配される。

【 0 0 5 2 】

粉碎ヒドロゲルポリマー粒子は、随意溶媒および水の実質的にすべてを含めて残存重合媒質および分散用液体を除去するために、乾燥条件に付される。随意溶媒および水の実質的にすべてを含めて残存重合媒質および分散用液体を除去する乾燥後のポリマーの湿分は、望ましくはゼロと 20 重量パーセントの間好ましくは 5 と 10 重量パーセントの間にある。

20

【 0 0 5 3 】

乾燥が行われる温度は、水および随意溶媒を含めて重合媒質および液体が妥当な時間にて除去されるのに十分に高いがしかしポリマー中の架橋結合の破断によるようなポリマー粒子の劣化を引き起こすような程高くない温度である。好ましくは、乾燥温度は、180

またはそれ以下である。乾燥中の温度は、望ましくは 100 またはそれ以上好ましくは 120 またはそれ以上一層好ましくは 150 またはそれ以上である。乾燥時間は、水および随意溶媒の実質的にすべてを除去するのに十分であるべきである。好ましくは、乾燥のための最小時間は 10 分またはそれ以上であり、しかして 15 分またはそれ以上が好ましい。好ましくは、乾燥時間は 60 分またはそれ以下であり、しかして 25 分またはそれ以下が一層好ましい。好ましい具体的態様において、乾燥は、吸収性ポリマー粒子から揮発して去っていく水および随意溶媒が除去されるような条件下で遂行される。これは、真空技法の使用によりまたはポリマー粒子の層上にもしくは層を通じて不活性ガスもしくは空気を通すことにより達成され得る。好ましい具体的態様において、乾燥は、加熱空気がポリマー粒子の層を通じてまたは層上に吹き込まれる乾燥機にて行われる。好ましい乾燥機は、流動床またはベルト乾燥機である。その代わりに、ドラム乾燥機が用いられ得る。その代わりに、水は、共沸蒸留により除去され得る。かかる技法は、当該技術において周知である。

30

40

【 0 0 5 4 】

乾燥中、高吸収性ポリマー粒子は集塊を形成し得、そして次いでたとえば集塊を粉々に砕く機械的手段によるような、粉碎に付され得る。好ましい具体的態様において、高吸収性ポリマー粒子は、機械的粒子減少手段に付される。かかる手段は、細断、切断および/または摩砕を包含し得る。その目的は、最終用途において受容され得る粒子サイズにポリマー粒子の粒子サイズを減少することである。好ましい具体的態様において、ポリマー粒子は細断され、そして次いで摩砕される。最終粒子サイズは、好ましくは 2 mm またはそれ以下一層好ましくは 0.8 mm またはそれ以下である。粒子は、好ましくは 0.01 mm またはそれ以上一層好ましくは 0.05 mm またはそれ以上のサイズを有する。本発明の乾燥高吸収性ポリマー粒子は、更なる表面架橋処理（たとえば、アルミニウムイオンの

50

ような多価カチオンを用いておよび／または上記に挙げられた架橋剤の一つを用いて被覆しそして引き続いて高められた温度にて加熱することにより)のための基礎ポリマーとして用いられ得る。

【 0 0 5 5 】

本発明の一つの具体的態様において、ポリマー粒子は、乾燥および随意的粒子サイズ減少後、熱処理工程に付される。ポリマーの熱処理は、高吸収性ポリマーの荷重下吸収性 (A U L) 特により高い圧力下の A U L の有益な増加をもたらす。熱処理のための適当な装置は、回転円盤乾燥機、流動床乾燥機、赤外線乾燥機、掻き混ぜ式トラフ乾燥機、パドル乾燥機、渦巻乾燥機および円盤乾燥機を包含するが、しかしそれらに限定されない。当業者は、用いられる特定の装置の伝熱性質について適切であるように、熱処理の時間および温度を変動する。

10

【 0 0 5 6 】

熱処理工程の時間および温度は、ポリマーの吸収性質が所望されるように改善されるよう選ばれる。ポリマーは、望ましくは 1 7 0 またはそれ以上一層望ましくは 1 8 0 またはそれ以上の温度にて、好ましくは 2 0 0 またはそれ以上にて最も好ましくは 2 2 0

またはそれ以上にて熱処理される。1 7 0 未満では、吸収性質の改善は見られない。温度は、ポリマーを劣化させるような程高くあるべきでない。温度は、好ましくは 2 5 0

またはそれ以下一層好ましくは 2 3 5 またはそれ以下である。ポリマーは所望熱処理温度に加熱され、そして好ましくはかかる温度に 1 分間またはそれ以上一層好ましくは 5 分間またはそれ以上最も好ましくは 1 0 分間またはそれ以上維持される。1 分未満では、性質の改善は一般に見られない。加熱時間が長すぎる場合、それは不経済になり、またポリマーが損傷され得る危険性がある。好ましくは、ポリマー粒子は、所望温度に 6 0 分間またはそれ以下好ましくは 4 0 分間またはそれ以下維持される。6 0 分を越えると、性質の有意改善は認められない。ポリマー粒子の性質は、加熱工程の温度および時間の調節により調整および適応され得る。

20

【 0 0 5 7 】

熱処理後、ポリマー粒子は、静電気により、取り扱うのが困難であり得る。静電気の効果を低減または除去するために、粒子を再加湿することが望ましくあり得る。乾燥ポリマーの加湿方法は、当該技術において周知である。好ましい態様において、乾燥粒子は、水蒸気と接触される。乾燥粒子は、静電気の効果を低減または除去するのに十分なしかし粒子を集塊化させる程多くない量の水と接触される。乾燥粒子は、好ましくは 0 . 3 重量パーセントまたはそれ以上の水一層好ましくは 5 重量パーセントまたはそれ以上の水で加湿される。乾燥粒子は、好ましくは 1 0 重量パーセントまたはそれ以下の水一層好ましくは 6 重量パーセントまたはそれ以下の水で加湿される。随意に、集塊化防止または再水和用の添加剤が、架橋親水性ポリマーに添加され得る。かかる添加剤は当該技術において周知であり、そして界面活性剤および不活性無機粒子 (シリカのような) を包含する。たとえば米国特許第 4 , 2 8 6 , 0 8 2 号明細書および第 4 , 7 3 4 , 4 7 8 号明細書並びに独国特許第 2 7 0 6 1 3 5 号明細書が参照される。再加湿はまた、欧州特許第 0 9 7 9 2 5 0 号明細書に教示されているように、或る塩溶液を用いて成し遂げられ得る。

30

【 0 0 5 8 】

臭気抑制性質を有する高吸収性ポリマーの製造のための本発明の方法によれば、銀錯イオンは、好ましくは、溶液にて該方法に添加される。銀錯イオンは、有利には、最終ポリマーに 1 ないし 1 0 0 , 0 0 0 p p m の銀を与える量にて添加される。溶液中の銀錯イオンの濃度は、決定的には重要でない。水中の銀錯イオンの望ましい濃度は、0 . 0 1 から 2 0 重量パーセントの範囲にある。銀錯イオンを含む溶液の量は、乾燥ポリマーを基準として、好ましくは 0 . 1 から 1 0 重量パーセント一層好ましくは 1 から 6 重量パーセントの範囲にある。

40

【 0 0 5 9 】

銀錯イオンは、(i) 重合中もしくは重合の開始前の重合混合物に、または (i i) 粉碎の前もしくは後の架橋ヒドロゲルに、または (i i i) 熱処理が遂行される場合、熱処

50

理の前もしくは後の乾燥ポリマー粒子に添加され得る。製造方法の様々な段階において銀錯イオンを数回添加することも、本発明の範囲内である。銀錯イオンを含む溶液を乾燥ポリマー粒子（随意に、熱処理されている）に添加することが好ましい。銀錯イオンは、次いで、ポリマー粒子表面上に分配されそして吸着され、何故なら内部粒子域中へのそれらの移行は制限されるからである。ポリマー粒子の表面上における銀錯イオンの分配を改善するために、掻き混ぜおよび攪拌のような追加的混合手段が適用され得る。ポリマー粒子表面上にある銀錯イオンは、細菌汚染尿のような液体と接触された時に放出され得、しかしてこれは臭気抑制剤の経済的使用である。

【0060】

銀錯イオンを含む水溶液が、乾燥されそして随意に熱処理されたポリマーに添加される場合、該溶液は、追加的に、粉塵制御剤たとえば米国特許第6,323,252号明細書および第5,994,440号明細書に記載されているようなプロポキシシル化ポリオールを含有し得る。プロポキシシル化ポリオールは、集塊化を引き起こすことなく最終高吸収性ポリマー粒子の微細な粉塵を束縛するためにおよび表面上の粉末状添加剤の微細な粒子を束縛するために特に適する。プロポキシシル化ポリオールの添加は、更に、有機溶媒の不存在下で、高吸収性ポリマー粒子の表面上における銀錯イオンまたは他の水性添加剤のより均質な分配をもたらすことになる。例示的プロポキシシル化ポリオールは、The Dow Chemical Companyから商標名VORANOL下で入手できる。プロポキシシル化ポリオールは、有利には、乾燥ポリマーの重量を基準として、500から2,500ppmの量にて用いられる。水中のプロポキシシル化ポリオールの濃度は、好ましくは1から10重量パーセント層好ましくは3から6重量パーセントの範囲にある。

【0061】

一つの具体的態様において、乾燥されそして随意に熱処理されたポリマー粒子は、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、銀錯イオンの添加の前または後に水溶液として添加され得、あるいは硫酸アルミニウムは、銀錯イオンを含む水溶液に添加されそしてかくして銀錯イオンと一緒にポリマーに施用され得る。硫酸アルミニウムは、好ましくは、乾燥ポリマーを基準として0.1から10重量パーセントの量にて用いられ、そして水中のその濃度は、望ましくは、5から49重量パーセントである。銀錯イオンとプロポキシシル化ポリオールおよび硫酸アルミニウムの両方とを含む水溶液の使用が特に好ましい。

【0062】

何らかの臭気抑制機能を属性とする担体タイプまたは非担体タイプの他の添加剤は、銀錯イオンに加えて用いられ得る。追加的添加剤は、乾燥されそして随意に熱処理されたポリマーに、銀錯イオンの添加の前、同時または後に添加され得る。例示的添加剤は、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合わせである。たとえば種々の分子量のポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）のような、ポリカチオン性ポリマーは、高吸収性ポリマー粒子表面上のアニオン性銀錯イオンのより良好な吸着のために用いられ得る。ゼオライトもまた、銀錯イオンに加えて用いられ得る。天然または合成ゼオライトは、担体として、無処理形態にてまたは銀錯イオンでの前処理（たとえば、銀錯イオンをゼオライトの細孔中に組み込むことにより）後に用いられ得る。随意に、たとえばポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）のような、ポリカチオン性ポリマーもまた、ゼオライト粒子が高吸収性ポリマー粒子と共に用いられる場合、良好な吸着のために用いられ得る。ゼオライトまたは他の粉末化添加剤が用いられる場合、ポリカチオン性ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）は、高吸収性ポリマー粒子表面と微細粒子の間の結合を増強し得、しかしてより低い粉塵の発現をもたらすことになる。

【0063】

乾燥されそして随意に熱処理されたポリマー粒子の流動性を増加するために、二酸化ケイ素好ましくはフュームドシリカ、または他の微細な無機もしくは有機粉末は、ポリマー

10

20

30

40

50

粒子と混合され得る。粉末状添加剤は、望ましくは、フュームドシリカと一緒にポリマー粒子に添加されそして混合される。フュームドシリカは、すべて乾燥ポリマーを基準として、好ましくは0.01から5重量パーセント一層好ましくは0.05から3重量パーセントの量にて用いられる。例示的フュームドシリカは、独国のDegussa AGから入手できるAerosil R972である。添加剤は、乾燥状態にて、または水性分散体の形態にてのような分散形態にて添加され得る。

【0064】

更に別の具体的態様において、乾燥されそして随意に熱処理された銀不含ポリマーは、銀処理された高吸収性ポリマーと一緒にされる。銀処理された高吸収性ポリマーは、標準サイズの物質であり得あるいは「微粉」またはこれらの混合物であり得る。「微粉」は、乾燥、摩砕、並びに典型的ゲル法の輸送および熱処理過程中的自然摩損から生じる高吸収性ポリマー粒子である。米国特許第5,342,899号明細書に記載されているように、微細粒子サイズ画分は一般に望ましくない程小さく、そしてそれ故オムツのようなパーソナルケア物品に組み込むのに適さない。この微細粒子サイズ画分は、しばしば、製造の際の粉塵化問題および周知の初期湿潤時のゲルブロッキング傾向に因る性能劣化の原因を生じるのに十分に小さい。好ましい具体的態様において、銀処理された「微粉」は、好ましくは45メッシュ(350 μm)スクリーンを通過しかつ随意に上記に記載されたように溶解状態の銀錯イオンの添加前に170から250の温度に1から60分間加熱された高吸収性ポリマー粒子である。

【0065】

本発明の吸水性ポリマー粒子は、水性流体の吸収および束縛が所望されるいかなる使用においても用いられ得、そして悪臭の発現を阻止することが望ましいような用途に特に適する。好ましい具体的態様において、本発明の高吸収性ポリマー粒子は、合成もしくは天然繊維または紙を基材とした織または不織繊維のような吸収材料の構造体に混入または付着されて構造体を形成する。かかる構造体において、織または不織構造体は、毛管作用によって流体を吸い上げそして高吸収性ポリマー粒子に輸送するための機構として機能し、しかして高吸収性ポリマー粒子はかかる流体を束縛および保持する。かかる構造体の例は、生理用ナプキン、オムツおよび大人用失禁用構造体である。加えて、非パーソナルケア用途において、たとえば医用ケア、農業、園芸、ガーデニング、ペトリター、肥料、包装および食品包装において、臭気抑制性質を有する高吸収性ポリマーの様々な用途がある。

【0066】

本発明による吸収性構造体は、臭気抑制性質を有する高吸収性ポリマー粒子を収容する手段を含む。記載された高吸収性ポリマー粒子を収容することの可能な手段であって、更に吸収性ガーメント(「衣類」)のような器具において設置されることが可能であるいかなる手段も、本発明における使用に適する。多数のかかる収容手段が、当業者に知られている。たとえば、収容手段は、セルロース繊維のエアレイまたはウエットレイウエブ、合成ポリマー繊維のメルトブローウエブ、合成ポリマー繊維のспанボンドウエブ、セルロース繊維と合成ポリマー物質から形成された繊維とを含む共形成マトリックス、合成ポリマー物質または連続気泡発泡体のエアレイ熱融合ウエブのような繊維マトリックスを含み得る。一つの具体的態様において、繊維マトリックスは、10重量パーセント未満好ましくは5重量パーセント未満のセルロース繊維を含む、ということが好ましい。更に、収容手段は、高吸収性ポリマー粒子が固着されるところの、ポリマーフィルムのような支持構造体を含み得る。高吸収性ポリマー粒子は、透水性または不透水性であり得る支持構造体の片側または両側に固着され得る。

【0067】

本発明による吸収性構造体は、たとえば尿、月経および血液のような体液を含めて多種の流体を吸収するのに適合し、またオムツ、大人用失禁用品およびベッドパッドのような吸収性衣類において、生理用ナプキンおよびタンポンのような月経用器具において、並びにたとえば拭き取り用品、よだれ掛けおよび傷の手当用品のような他の吸収製品において

用いるのに適合する。従って、別の側面において、本発明は、上記に記載されたような吸収性構造体を含む吸収性衣類に関する。

【0068】

別の側面において、本発明は、上記に記載された吸収性構造体であって、しかし高吸収性ポリマー粒子を有さない溶液中の銀錯イオンの処理でもっての吸収性構造体に関する。本発明の銀溶液は、1個またはそれ以上の、上記に挙げられた吸収物品の構造体に吹き付けられまたは含浸され得る。かかる構造体もまた、高吸収性ポリマー粒子を含有しないけれども、大人用失禁用構造体、オムツ、生理用ナプキン、包装、食品包装および医用ケア（傷の手当用品のような）のような種々の用途において用いられ得る。

【0069】

次の例は、本発明を例示するために含まれておりそして特許請求の範囲を限定しない。別段記載されていなければ、部および百分率はすべて重量による。

【0070】

試験方法

微生物学的評価方法

細菌株懸濁液の作製

次の分析級成分を容器に添加しそして15分間攪拌して、10kgの合成尿溶液を作った。

200gの尿

90gのNaCl

11.0gの $Mg_2SO_4 \cdot 7H_2O$

7.95gの $CaCl_2 \cdot 2H_2O$

9691.0gの蒸留水

【0071】

様々な細菌株が増殖し得る本物の尿をシミュレートする合成尿培地が、これらの実験において用いるために開発された。ペプトン（トリプトンダイズブイヨン（英国のOxoid Company））が、該合成尿溶液中における細菌増殖用の栄養培地として有用であることが分かった。

【0072】

十分に混合しながらトリプトンダイズブイヨン粉末（製品コード：CM 129，英国のOxoid Company）60gを蒸留水1,000g中に溶解することにより、ペプトン溶液を作製した。次いで、121にて20分間オートクレーブ滅菌することにより、該溶液を滅菌した。

【0073】

培養増殖の開始前に、1,000mlエーレンマイヤーフラスコ中の合成尿溶液400gにペプトン溶液4gを添加することにより、培地を作製した。これは、合成尿1,000g中0.60gのペプトン濃度に相当する。4に1週間より長くない時間保たれていたコロンビアヒツジ血液（5パーセント）寒天平板（Becton Dickinson）からの2～3個の細菌コロニーを、該培地に接種した。プロテウス・ミラビリス（*Proteus mirabilis*）の場合、おおよそ当量の細菌が用いられた。

【0074】

培養増殖を開始するために、4における接種された培地を含有する各フラスコを、38におけるインキュベーター中に置いた。接種された培地の温度が38に上昇するのに約14時間かった。

【0075】

次の細菌株を用いた。すなわち、エシェリキア・コリ（*Escherichia coli*）（大腸菌）（以後、EC）、ATTC 25922（American Tissue Type Culture Collection）型菌株；プロテウス・ミラビリス（*Proteus mirabilis*）（以後、PM）（ATTC 14153）；およびクレブシエラ・ニューモニエ（*Klebsiella pneumoniae*）（以後、KP）（ATCC 10031）。下記で行われた試験について、各培養菌株は、単一細菌株懸

10

20

30

40

50

濁液として用いるかまたはその他の2種の菌株の懸濁液と混合されて各々等容量の3種の懸濁液を有する混合物を作るかのどちらかであった。諸懸濁液の混合物は、単一菌株懸濁液の全細菌含有率におおよそ等しい全細菌含有率を有していた。次いで、培養物のCFU（コロニー形成単位）を、平板生菌計数により決定した。

【0076】

CFU（コロニー形成単位）分析

別段記載されていなければ、100と800 μ mの間の粒子サイズ画分を有するポリマーサンプルが、CFU分析について用いられた。CFU計数を、次の手順を用いて決定した。単一または混合細菌株懸濁液（PM、EC、KP）150mlを含有する500mlガラスビン中に、各ポリマーサンプル5.00gを入れた。次いで、5cmの長さのダンベル形磁気攪拌機を用いて、ポリマーと細菌懸濁液の混合物を、攪拌が膨潤するポリマーゲルにより停止されるまで攪拌した（時間ゼロ）。この膨潤ゲル1gを取り、そしてネジ蓋を備えた小さいプラスチックチューブの中に入れた。0.9パーセントNaCl溶液10mlを該チューブに添加し、次いで直ちにこのチューブを激しく振とうした。次いで、上澄み液を、0.9パーセント塩化ナトリウム溶液を用いての更なる一連の希釈、たとえば上記の0.9パーセント塩化ナトリウム溶液10mlでの希釈を含めて1,000および10,000倍の最終希釈のために用いた。別段記載されていなければ、CFUの結果は、10,000倍希釈から得られたものであった。一層良好な比較のために、いくつかの場合において、1,000倍希釈の結果を10,000倍希釈についての結果に再標準化した（これは、1より小さいCFU数をもたらすことになる）。各希釈溶液25 μ lを平板上に置き、そして38における24hのインキュベーション後、CFUを計数した。CFU分析は、時間ゼロ後0、4および24hにて遂行された。すべての実験において、本発明のサンプルは、純細菌懸濁液および対照ポリマーサンプルと一緒に、CFUについて分析された。CFU分析は二重反復にて遂行され、そして算術平均がすべての場合において取られた。

【0077】

嗅覚試験

1人の熟達した試験専門技術者が、嗅覚試験を行った。ポリマー5gを上記で作製された接種された培地150mlと混合することにより、細菌で接種されたゲルサンプルを作製した。細菌で接種されたゲルサンプルを用いて、38における24時間のポリマーのインキュベーション後、嗅覚試験を遂行した。ポリマーゲルの臭気を記述するために、次の評点を用いた。

【0078】

【表1】

表1： 嗅覚試験結果の度合い

度合い	臭気の記述
+++	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

【0079】

ポリマー-A

ポリマー-Aは、Dow Deutschland GmbH & Co. OHGから商業的に入手できるDRYTECH S23 OR（商標）高吸収性ポリマーである。それは、68モルパーセントの中和度を有していた。それは、100と800 μ mの間の粒子サイズ画分を有していた。

【 0 0 8 0 】

銀錯体溶液の作製

銀チオサルファト錯体

チオ硫酸塩を用いて、塩化銀塩の錯化を室温にて行った。銀チオサルファト錯体を作るために、過剰量のチオ硫酸塩を用いた。所要量のチオ硫酸ナトリウム五水和物 (S T P) 塩を、 1 0 0 m L ガラスビン中に量り取った。次いで、水 3 6 g を添加し、そしてこの溶液を磁気攪拌機でもって攪拌した。次いで、掻き混ぜながら、この溶液に塩化銀を添加した。ビンを密閉し、そして溶液を室温にて約 5 分間攪拌した。

【 0 0 8 1 】

銀クロロ錯体

塩化ナトリウム 1 3 g を、水 6 0 g 中に溶解した。磁気攪拌機の掻き混ぜ下で、この溶液を水浴中で 9 5 ° に加熱した。この溶液に、塩化銀 0 . 1 5 9 6 g を添加した。水浴中で 5 分後、銀塩が溶解しなかった場合、 N a C l 1 g を添加した。この手順を、銀塩が溶解するまで繰り返した。

【 0 0 8 2 】

サンプル作製手順

異なった具合に注記されていること以外は、次の手順をすべての実験について用いた。

【 0 0 8 3 】

乾燥ポリマー A 粉末 (1 . 2 k g) を、室温にて 5 リットルの実験室規模のブレンダー (独国の Loedige Company) 中に入れた。流動性を増加するために、このポリマー粉末に、フュームドシリカ (3 . 0 g) (独国の Degussa - Huel's Company から入手できる AEROSIL R972) を添加した。他の粉末添加剤たとえばシクロデキストリン、活性炭、クロロフィリン、等が用いられる場合、それらは該ポリマーと該フュームドシリカの混合物に添加された。次いで、ブレンダーの内容物を、 1 5 分間ブレンドした。

【 0 0 8 4 】

所要量の水溶性塩または他の水溶性添加剤を、脱イオン水 3 6 g と VORANOL CP 755 (商標) プロポキシ化ポリオール (VORANOL は、The Dow Chemical Company の商標である) 1 . 1 4 g の混合物中に溶解した。次いで、生じた水性流体を掻き混ぜ (1 2 6 r p m) 中の Loedige ブレンダー中に直接的に噴霧し、そしてこの混合物全体を更に 1 5 分間ブレンドした後取り出した。次いで、前記に記載されたような C F U (コロニー形成単位) 分析を、混合細菌株懸濁液を用いて遂行した。

【 0 0 8 5 】

以下の表のすべてにおける銀イオン濃度は、乾燥ポリマーを基準とされた。以下の実験のすべてにおいて、「対照」サンプルは、臭気抑制用添加剤を有さない対応する接種されたポリマーであった。表示「 - 0 」を有する実験は、ポリマーも添加剤も有さない細菌懸濁液を表す。「*」と印されたすべての例は比較実験であり、本発明の例でない。

【 0 0 8 6 】

実験系列 1

変動量の塩化銀およびチオ硫酸ナトリウム五水和物 (「 S T P 」) を上記に記載されたように溶解することにより作製された銀チオサルファト錯体溶液を用いて、サンプル作製手順に従った。

【 0 0 8 7 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2： 様々な量の銀チオサルファート錯イオンの添加 — 細菌株懸濁液（PM、EC、KP）の混合物を用いての様々なポリマーについてのCFU計数

サンプル	時間	CFU	臭気
例 1 - 0 細菌株懸濁液 (PM、ECおよびKPの混合物) *	0h	57	+++
	4h	82	
	24h	41	
対照 1 *	0h	60.5	++
	4h	119.5	
	24h	150	
例 1 - 1 100ppm $A g^+ = 0.1596g A g C l / 0.83g S T P$	0h	59	0
	4h	9.2	
	24h	0.6	
例 1 - 2 300ppm $A g^+ = 0.4788g A g C l / 1.66g S T P$	0h	42	0
	4h	11.2	
	24h	0.4	

【0088】

CFUの結果は、明らかに、銀チオサルファート錯イオンが抗細菌効果による臭気抑制について非常に有効であったことを示している。嗅覚試験の結果もまた、明らかに、対照と比べて減少悪臭を示した。

【0089】

実験系列 2

変動量の塩化銀および過剰の塩化ナトリウムを上記に記載されたように溶解することにより作製された銀クロロ錯体溶液を用いて、サンプル作製手順に従った。

【0090】

【表 3】

表 3： 塩化銀錯イオンの添加 — 細菌株懸濁液（PM、EC、KP）の混合物を用いての様々なポリマーについてのCFU計数

サンプル	時間	CFU	臭気
例 2 - 0 細菌株懸濁液 (PM、ECおよびKPの混合物) *	0h	130	+++
	4h	120.5	
	24h	39.5	
対照 2 *	0h	200	++
	4h	172	
	24h	164	
例 2 - 1 100ppm $A g^+ = 0.1596g A g C l / 21g N a C l$	0h	169.5	0
	4h	0.1	
	24h	0	

10

20

30

40

50

【 0 0 9 1 】

これらの結果は、C F Uおよび嗅覚試験において見られ得るように、明らかに、銀クロロ錯イオンもまた抗細菌効果によって臭気を抑制することを示している。

【 0 0 9 2 】

実験系列 3

例 3 - 1 において、アグリコライトゼオライトを、銀チオサルファート錯イオンに加えて用いた。アグリコライトは、シャブチ口沸石型のアルミノケイ酸ナトリウムカリウムであるところの天然に存在するゼオライトである。0 から 0 . 5 m m の粒子サイズ分布を有するアグリコライトゼオライト物質を篩うことにより、0 から 1 0 0 μ m の粒子サイズ分布を有するアグリコライトゼオライト物質を得た。このゼオライト (0 ~ 1 0 0 μ m) を強制通風実験室炉中で 1 9 0 にて 3 h 乾燥し、そしてデシケーター中で室温まで冷却した。このゼオライトを更に摩砕し、そして 1 0 0 μ m 篩を用いて再び篩った。

【 0 0 9 3 】

銀チオサルファート錯体溶液を用いて、サンプル作製手順に従った。

【 0 0 9 4 】

【表 4】

表 4 : 銀チオサルファート錯イオンおよびゼオライト粉末の添加 - 細菌株懸濁液 (P M 、 E C 、 K P) の混合物を用いての様々なポリマーについての C F U 計数

サンプル	時間	C F U	臭気
例 3 - 0 細菌株懸濁液 (P M 、 E C および K P の混合物) *	0h	96.5	+++
	4h	123	
	24h	75.5	
対照 3 *	0h	118.5	++
	4h	168	
	24h	157	
例 3 - 1 100ppm A g ⁺ = 0.1596g A g C l / 0.9g S T P および 24g アグリコライト	0h	70	0
	4h	2	
	24h	0	

【 0 0 9 5 】

ゼオライトと組み合わされた銀チオサルファート錯イオンで処理された本発明の高吸収性ポリマーが臭気抑制について非常に有効であった、ということが見られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
A 6 1 L 15/60 (2006.01) C 0 8 F 2/44 C
C 0 8 F 2/44 (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, ヨン - サム
ドイツ連邦共和国, 7 7 8 1 5 ブエール, ハウプトシュトラッセ 1 0 2

審査官 吉 澤 英一

(56)参考文献 特開平 0 1 - 2 8 7 1 7 2 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 3 1 6 3 1 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 7 9 8 1 8 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 1 9 8 0 2 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 6 5 2 6 1 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 4 0 2 2 2 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 2 2 4 0 2 (J P , A)
特表平 0 7 - 5 0 5 9 1 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 3/00-3/28

C08F 2/00-2/60