(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3744545号
(P3744545)
(45)発行日　平成18年2月15日(2006.2.15)　(24)登録日　平成17年12月2日(2005.12.2)

(51)Int.Cl.　　F I
C08F 2/32 (2006.01)　C08F 2/32
C08J 9/28 (2006.01)　C08J 9/28　CER

請求項の数 23　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願平9-542877
(86)(22)出願日　平成9年5月27日(1997.5.27)
(65)公表番号　特表2000-511228(P2000-511228A)
(43)公表日　平成12年8月29日(2000.8.29)
(86)国際出願番号　PCT/US1997/009011
(87)国際公開番号　WO1997/045479
(87)国際公開日　平成9年12月4日(1997.12.4)
審査請求日　平成16年4月13日(2004.4.13)
(31)優先権主張番号　60/018,683
(32)優先日　平成8年5月30日(1996.5.30)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
シエル・オイル・カンパニー
アメリカ合衆国、テキサス・７７２５２―２４６３、ヒユーストン、ピー．オー．ボツクス・２４６３、ルイジアナ・９００、インタレクチユアル・プロパテイ
(74)代理人
弁理士　川口　義雄
(74)代理人
弁理士　伏見　直哉
(74)代理人
弁理士　田中　夏夫
(72)発明者　バス，ロナルド・マーシヤル
アメリカ合衆国、テキサス・７７００５、ヒユーストン、インゴールド・３７７２
最終頁に続く

(54)【発明の名称】低密度多孔性架橋ポリマー物質の製法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）（ｉ）少なくとも１種の油溶解性ビニルモノマーおよび、混合物に基づき、２ないし７０重量パーセントの多官能性不飽和架橋モノマーを含む重合性モノマーの混合物、（ｉｉ）エマルジョンに基づき、少なくとも９０重量パーセントの分散相としての水、（ｉｉｉ）（Ａ）油可溶性テイルおよびアニオン性官能基を有するアニオン性界面活性剤および（Ｂ）８またはそれを超える炭素原子を有する少なくとも１種の炭化水素基を有する少なくとも１種の第四級塩を含む、油中水型エマルジョンを生成するのに有効な量の界面活性剤、および（ｉｖ）重合開始剤を含む油中水型エマルジョンを供し、
（ｂ）該重合性モノマーを重合し架橋させるのに効果的な条件下で該重合性モノマーを硬化させ；次いで、
（ｃ）該架橋したエマルジョンから少なくとも一部の水を除去し、それにより多孔性架橋ポリマー物質を生成させる；
ことを特徴とする多孔性架橋ポリマー物質の製法。
【請求項２】
該第四級塩が少なくとも１つのC_8－C_{30}炭化水素基を有する第四級塩である請求項１記載の製法。
【請求項３】
該第四級塩が１以上のリンまたは窒素原子を含有するヘッド基を有する第四級塩である請求項２記載の製法。

【請求項４】
該第四級塩が一般式：
［Ｑ］$^{x+}R_y$ Z^{x-}
［式中、Ｒは８以上の炭素原子を有する炭化水素であり、Ｑは少なくとも１のヘテロ原子を含有するｘの正電荷を有するカチオン性ヘッド基であり、ｘは０を超え、ｙは１ないし３の整数であって、Ｚはｘの負電荷を有するアニオン性対イオンである］
によって表わすことができる請求項１記載の製法。
【請求項５】
成分（ｉｉｉ）（Ｂ）に対する成分（ｉｉｉ）（Ａ）の比率が１０：１ないし１：１０の範囲内である請求項４記載の製法。
【請求項６】
該アニオン性界面活性剤が、スルホネート、スルフェート、カルボキシレートおよびホスフェート官能基を含有するアニオン性界面活性剤よりなる群から選択される請求項５記載の製法。
【請求項７】
エマルジョンに存在させる界面活性剤の量が重合性モノマーに基づき２および１２重量パーセントの間である請求項５記載の製法。
【請求項８】
該エマルジョンが、さらに、ソルビタン脂肪酸エステル、糖脂肪酸エステルおよびその混合物よりなる群から選択される非イオン性界面活性剤を含む請求項６記載の製法。
【請求項９】
該アニオン性界面活性剤がアルキルアリールスルホネートおよび脂肪酸エステルよりなる群から選択される界面活性剤を含む請求項１記載の製法。
【請求項１０】
成分（ｉｉｉ）（Ａ）を重合性モノマーに基づき１ないし６重量パーセントの量で存在させる請求項９記載の製法。
【請求項１１】
エマルジョンが少なくとも１種の糖脂肪酸エステルを含む請求項７記載の製法。
【請求項１２】
該糖脂肪酸エステルが式$C_n(H_2O)_{n-r}$［式中、ｒは０ないし３の整数であって３（ｒ＋１）＜ｎ＜１０（ｒ＋１）である］を有する糖の脂肪酸エステルである請求項１１記載の製法。
【請求項１３】
糖脂肪酸エステルが該糖のヒドロキシル部分にて部分的にアルキル化されている請求項１２記載の製法。
【請求項１４】
該ビニルモノマーがモノアルケニルアレーン、アクリレートまたはメタクリレートエステル、共役ジオレフィン、アレン、オレフィンハライドおよびその混合物よりなる群から選択される請求項３記載の製法。
【請求項１５】
多官能性不飽和架橋モノマーが少なくとも２つの官能基を有するモノマーであり、該官能基がビニル基、アクリレート基、メタクリレート基およびその混合物よりなる群から選択される請求項１４記載の製法。
【請求項１６】
油中水型エマルジョンが分散相としてエマルジョンに基づき少なくとも９０重量パーセントの水を含む請求項１５記載の製法。
【請求項１７】
（ａ）少なくとも１種のビニルモノマーおよび、混合物に基づき、２ないし７０重量パーセントの多官能性不飽和架橋モノマーを含む重合性モノマーの混合物；
（ｂ）エマルジョンに基づき少なくとも９０重量％の分散相としての水；

（ｃ）（ｉ）油可溶性テイルおよびアニオン性官能基を有するアニオン性界面活性剤および（ｉｉ）８またはそれを超える炭素原子を有する１以上の炭化水素基を有する少なくとも１種の第四級塩を含む、油中水型エマルジョンを生成するのに有効な量の界面活性剤、および
（ｄ）重合性モノマーを重合し架橋するのに有効な量の重合開始剤；
を含む硬化性油中水型エマルジョン組成物。
【請求項１８】
１種以上の該第四級塩が１以上のC_8－C_{30}炭化水素基を有する請求項１７記載の組成物。
【請求項１９】
１種以上の該第四級塩が１以上のリンまたは窒素原子を含有するヘッド基を有する第四級塩である請求項１８記載の組成物。
【請求項２０】
該第四級塩が一般式：
$[Q]^{x+}R_y\ \ Z^{x-}$
［式中、Ｒは８以上の炭素原子を有する炭化水素であり、Ｑは少なくとも１のヘテロ原子を含有するｘの正電荷を有するカチオン性ヘッド基であり、ｘは０を超え、ｙは１ないし３の整数であって、Ｚはｘの負電荷を有するアニオン性対イオンである］
によって表わすことができる請求項１９記載の組成物。
【請求項２１】
成分（Ｃ）（ｉｉ）に対する成分Ｃ（ｉ）の比率が１：１０ないし１０：１の範囲内である請求項２０記載の組成物。
【請求項２２】
該アニオン性界面活性剤が、スルホネート、スルフェート、カルボキシレートおよびホスフェート官能基を含有するアニオン性界面活性剤よりなる群から選択される請求項２０記載の組成物。
【請求項２３】
該アニオン性界面活性剤がアルキルベンゼンスルホネートであって、該第四級塩が１２ないし２０個の炭素原子を有する１種以上の炭化水素基を有する請求項１７記載の組成物。
【発明の詳細な説明】
技術分野
本発明は、低密度で多孔性の架橋されたポリマー物質の製法に関する。１の態様において、本発明は、低密度多孔性架橋ポリマー物質を製造する高分散相乳化重合プロセスのための改良された界面活性剤系に関する。
背景技術
ポリマーフォームは、一般に、独立気泡フォームおよび連続気泡フォームいずれかに分類できる。連続気泡フォームは種々の液体および気体を含有させるためのマトリックスとして使用できる。それらは、担体およびイオン交換樹脂として、例えば、タオルおよびおむつで使用されるごとき種々の産業的適用ができる。これらの適用のうちいくつかでは、非常に低密度であって液体を吸収し保持する高能力の多孔性架橋ポリマーブロックを有するのが望ましい。かかる高吸収能力で、低密度で、多孔性のポリマーブロックは、比較的少量の連続的油相および比較的大量の分散水相を有する高分散相エマルジョン（ＨＩＰＥ）として知られる特別タイプの油中水型エマルジョンを重合することによって調製できる。かかる高吸収能力で低密度のフォームは、過硫酸カリウムのごとき重合開始剤を用い、高分散相油中水型エマルジョンの連続的油相中にて、モノマーを重合し架橋することによって、米国特許第４，５２２，９５３号では調製される。一般に、これらの高分散相油中水型エマルジョンは、分散相として少なくとも９０重量％の水性液体を含有する。該高比率油中水型エマルジョンは、中程度の剪断下で、油相と水とを合わせることによって形成される。この高分散相油中水型エマルジョンを得るには、界面活性剤を用いてエマルジョンを安定化しなければならない。

かかるプロセスによってフォームを製造するのに使用される１のクラスの界面活性剤はソルビタン脂肪酸エステルである。市販のソルビタン脂肪酸エステルは、ソルビタンC_6（H_2O）$_5H_2$のモノ－、ジ－、トリ－およびテトラ－脂肪酸エステル、ならびにイソソルビドC_6（H_2O）$_4H_2$およびポリオール不純物のモノ－およびジ－脂肪酸エステルの組合せである。市販のソルビタン脂肪酸エステル界面活性剤は、これらの界面活性剤を油相に溶解させると望ましくない水溶性スラッジを形成する。ソルビタンおよびイソソルビドのごときポリオールが該スラッジの主な成分であることが判明した。混合器具の閉塞を予防するには、油相中の界面活性剤を用いてエマルジョンを調製する前に該スラッジを除去しなければならない。かくして、ソルビタン脂肪酸エステル界面活性剤を含有する油相中のスラッジ濃度を低下させるのが有利である。

エマルジョンの安定性は、乳化剤の界面活性と直接的に結び付いている。強固な乳化剤は、高（３０：１）水：油比率までエマルジョンを安定性させるであろう。貧弱な乳化剤は安定なエマルジョンを形成せず、油に対する水の比率が高い場合においては、エマルジョンは水を取り込まないことによって崩壊し、結局は完全に壊れてしまう。

乳化剤を増強する１つの方法は、米国特許第５，２００，４３３号に報告されているごとく異なるソルビタン脂肪酸エステルを組み合わせることである。しかしながら、総じての吸収能力を増大させる高比率油中水型エマルジョンを得るには、エマルジョンの安定性をさらに増強させるのが望ましい。

さらに、高分散相エマルジョンを調製するには、比較的大量のソルビタン脂肪酸エステル界面活性剤が必要とされる。１容量部の油相中に分散した３０部の水性相よりなるエマルジョンを安定化させるには、油相中の１０重量％またはそれを超える濃度のソルビタン脂肪酸エステル界面活性剤が一般に必要である。かかる大量の界面活性剤の使用は望ましくない。というのは、それはフォームを生産する原料コストを増加させるからである。かくして、少ない界面活性剤にて安定なエマルジョンを形成できるのが望ましい。

さらに、ソルビタンモノラウレートのごときいくつかのソルビタン脂肪酸エステル界面活性剤は高温では効果的な乳化剤ではない。しかしながら、高温で高分散相エマルジョンを調製するには、これらの界面活性剤を使用できるのが望ましい。

従って、本発明の目的は、低密度架橋ポリマー物質を調製するのに有用な高分散相油中水型エマルジョンの調製用のための効果的な界面活性剤系を提供することである。

発明の記載

本発明により、

（ａ）（ｉ）少なくとも１種の油溶解性ビニルモノマーおよび、混合物に基づき、約２ないし約７０重量パーセントの少なくとも１種の多官能性不飽和架橋モノマーを含む重合性モノマーの混合物、（ｉｉ）エマルジョンに基づき、少なくとも９０重量パーセントの分散相としての水、（ｉｉｉ）（Ａ）油可溶性テイルおよびアニオン性官能基を有するアニオン性界面活性剤および（Ｂ）８またはそれを超える炭素原子を有する少なくとも１種の炭化水素基を有する少なくとも１種の第四級塩を含む界面活性剤、および（ｉｖ）重合開始剤を含む油中水型エマルジョンを供し、

（ｂ）該重合性モノマーを重合し架橋させるのに効果的な条件下で該油中水型エマルジョンを加熱する；

工程を含むことを特徴とする多孔性架橋ポリマー物質の製法が提供される。また、硬化性高分散相油中水型エマルジョンも提供される。糖脂肪酸エステルまたはソルビタン脂肪酸エステル（またはその混合物）のごとき非イオン性界面活性剤も、本発明の界面活性剤混合物にて使用できる。

好ましい実施形態の詳細な記載

硬化性高分散相油中水型エマルジョン中のアニオン性界面活性剤に界面活性剤添加剤として少なくとも１種の８またはそれを超える炭素原子の炭化水素基を有する第四級塩を添加すると、油に対し水の比率が高いエマルジョンが低い界面活性剤濃度で達成できるように、エマルジョンの安定性を増加させることが判明した。これらの安定な硬化性高分散相油中水型エマルジョンは、低密度多孔性架橋ポリマー物質（以下、「フォーム」という）を

形成するのに有用である。これらのフォームは、一般に、約０．１ｇ／ｃｃ未満の乾燥密度を有する。

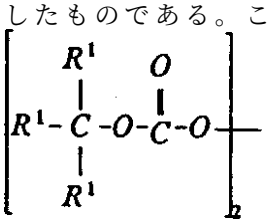
本発明の製法の１の実施形態において、フォームは、（ａ）アニオン性界面活性剤および（ｂ）第四級カチオンのヘッド基に直接または間接に結合したC_8またはそれを超える１種以上の炭化水素基を有する１種以上の第四級塩を含有する界面活性剤混合物および重合性モノマーの混合物を含有するモノマー溶液（油相）に、所望により電解質を含有していてもよい水性溶液を徐々に添加混合することにより、硬化性高分散相油中水型エマルジョンをまず形成させることによって製造される。所望の製造条件に応じて、混合前、あるいはエマルジョンの形成後に、重合開始剤もモノマー溶液または水性溶液いずれかに添加する。硬化性高分散相油中水型エマルジョンは、エマルジョンを少なくとも約２５℃の温度にてモノマーを硬化させるのに十分な時間加熱することによって、硬化される（重合され架橋される）。

重合性モノマーの混合物は、一般に、１種以上のビニルモノマーおよび１種以上の架橋剤を含有する。フォームの調製では種々のモノマーを使用できる。但し、モノマーは油中水型高分散相エマルジョンの油相（油－溶解性）に分散できるか、あるいは該油相を形成でき、かつ重合性ビニル基を有するものとする。適当なビニルモノマーは、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルエチルベンゼンおよびビニルトルエンのごときモノアルケニルアレーンモノマー；２－エチルヘキシルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ｔ－ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレートおよびイソデシルメタクリレートのごときアクリレートまたはメタクリレートエステル；ブタジエン、イソプレンおよびピペリレンのごとき共役ジオレフィン；アレン、メチルアレンおよびクロロアレンのごときアレン；塩化ビニル、フッ化ビニルおよびポリフルオロ－オレフィンのごときオレフィンハライド；およびそれらの混合物を含む。

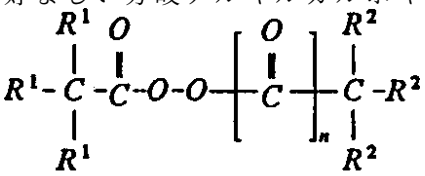
適当な架橋剤は、ビニルモノマーと反応できるいずれかの多官能性不飽和モノマーであり得る。架橋剤は少なくとも２個の官能基を含有する。該官能基は、例えば、ビニル基、アクリレート基およびメタクリレート基であり得る。多官能性不飽和架橋モノマーは、例えば、ジビニルベンゼン、ジエチレングリコールジメタクリレート、１，３－ブタンジオールメタクリレート、およびアリルメタクリレートのごとき二官能性不飽和架橋モノマーならびにトリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、およびペンタエリスリトールテトラアクリレート、グルコースペンタアクリレート、グルコースジエチルメルカプタールペンタアクリレートおよびソルビタントリアクリレートのごときトリ－、テトラ－およびペンタ－官能性不飽和架橋モノマー；およびポリアクリレート（例えば、スクロースペル（メタ）アクリレートおよびセルロース（メタ）アクリレート）のごとき多官能性不飽和架橋モノマーを含む。架橋モノマーは、典型的には、全モノマー混合物に基づき、約２重量パーセントないし約７０重量パーセント、好ましくは約５重量パーセントないし約４０重量パーセントの量で存在させる。これらの架橋モノマーのうちいくつかは、少なくとも約２重量パーセントの架橋モノマーが架橋される限りは、非架橋モノマーとして配合することができる。

適当な重合開始剤は水溶性または油溶性であり得る。水溶性開始剤は、例えば、メタ重亜硫酸ナトリウムと共に、過硫酸カリウムまたはナトリウムのごとき過硫酸塩および過硫酸アンモニウムのごとき種々のレドックス系を含む。油溶性（モノマー可溶性）開始剤は、例えば、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）のごときアゾ化合物；および過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンペルオキシド、ジ－２－エチルヘキシルペルオキシジカルボネートおよびジ－（ｓｅｃ－ブチル）ペルオキシジカルボネートのごときアルキルペルオキシカルボネートならびにｔ－ブチルペルオキシイソブチレート、２，５－ジメチル－２，５－ビス（２，３－エチルヘキサノイルペルオキシ）ヘキサンおよびｔ－ブチルペロクトエートのごときアルキルペルオキシカルボキシレートのような過酸化物を含む。速い硬化時間のためには、好ましい水溶性重合開始剤は過硫酸カリウムであって、好ましい油

溶性重合開始剤はアルキルペルオキシカルボネートおよびアルキルペルオキシカルボキシレートである。
最も好ましいアルキルペルオキシカルボネートは１－炭素位が分岐したものであり、最も好ましいアルキルペルオキシカルボキシレートはα－炭素位及び／又は１－炭素位が分岐したものである。これらの分岐アルキルペルオキシカルボネート過酸化物は：



［式中、R^1は、独立して、C_1ないしC_{16}炭化水素または水素であり、ここに、R^1のうち少なくとも２つは炭化水素基である］
によって表すことができる。
好ましい分岐アルキルカルボキシレート過酸化物は式：

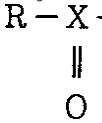


$n=0,1$

［式中、R^1およびR^2は、独立して、C_1ないしC_{16}炭化水素または水素であり、ここで、R^1またはR^2のうち少なくとも２つは炭化水素基である］
によって表すことができる。好ましくは、R^1およびR^2の双方のうち少なくとも２つは炭化水素基である。炭化水素基はアルキル、アルケニルまたはアリール基であり得る。
水溶性開始剤及び／又は油溶性開始剤は、モノマーを硬化させる（重合し架橋させる）のに効果的な量で存在させるべきである。典型的には、開始剤はモノマーに基づいて約０．００５ないし約１５重量パーセントの量で存在させることができる。開始剤は、高分散相エマルジョンの形成の前または後に油相または水性相に配合することができる。
過硫酸カリウムのごとき水溶性開始剤は、エマルジョンの形成前に水性溶液に添加することができるか、あるいはエマルジョンに添加することができる。油溶性開始剤は、モノマー溶液もしくは進んだモノマー溶液またはエマルジョンに添加することができる。高分散相油中水型エマルジョンへの重合開始剤の添加は米国特許第５，２１０，１０４号に記載されており、その開示は参照により本明細書に取り込まれる。エマルジョンに添加された開始剤は、例えば、硬化性油中水型高分散相エマルジョンを形成するための低剪断速度におけるスタティックミキサーまたはピンミキサーのごときいずれかのブレンド技術によって、所望により、エマルジョンにブレンドすることもできる。剪断速度は開始剤をブレンドするのに十分高くなければならないが、エマルジョンを凝集したり液化させないように十分低くなければならない。
便利には、開始剤はエマルジョンの形成に先立って油相（モノマー相）または水性相に添加できる。
重合させるべき高分散相エマルジョンを作成するのに使用される界面活性剤は、油中水型高分散相エマルジョンを形成するにおいて、および得られたフォームの最終特性において重要である。界面活性剤は、典型的には、モノマー相（油相）に添加される。本発明の製法においては、界面活性剤系は成分（ａ）アニオン性界面活性剤および成分（ｂ）C_8またはそれを超える炭化水素基を１種以上を有する少なくとも１種の第四級塩、および所望により糖脂肪酸エステルまたはソルビタン脂肪酸エステル（またはその混合物）を含有する。
成分（ａ）は、油溶性テイルおよび少なくとも１つのアニオン官能基を有するアニオン性界面活性剤である。アニオン性官能基は、例えば、スルホン基、硫酸基、カルボン酸基ま

たはリン酸基であり得る。このアニオン性界面活性剤はカルボキシレート、ポリアルコキシカルボキシレート、アルキルスルホネート、アルキルアレーンスルホネート、リグノスルホネート、ナフタレンスルホネート、オレフィンスルホネート、ペトローリウムスルホネート、エステル、アミドまたはエーテル結合を持つスルホネート、アルコールスルフェート、エトキシ化硫酸化アルコール、硫酸化アルキルフェノール、エトキシ化硫酸化アルキルフェノール、硫酸化脂肪酸、硫酸化アミド、硫酸化エステル、ホスフェートエステルおよびホスフェートジエステルであり得る。これらのタイプの各界面活性剤はよく知られ、また商業的に入手可能である。

成分（ａ）は、好ましくは、アニオン性硫酸化またはカルボキシレート化界面活性剤である。これらの界面活性剤は以下の式：



［式中、Ｒは油溶性炭化水素であり、
Ｘは炭素またはＳ＝Ｏであって、
M^+は水素、金属イオン、アンモニウムイオンおよび水溶性炭化水素基の群から選択される］
ものである。

Ｒは好ましくは芳香族であり、最も好ましくは６ないし２０炭素のアルキル側鎖を持つ芳香族である。側鎖は好ましくは分岐鎖または線状の約１２炭素の側鎖であるが、分岐鎖が最も好ましい。Ｒはアルコキシ基、アルキル基、または芳香族基、あるいはこれらの２以上を含む基でもあり得る。

M^+は水素、金属イオン、アンモニウムイオンまたは水溶性炭化水素基であり得る。許容される水溶性炭化水素の例はグリセロール基であり得る。アンモニウム基は成分（ｂ）としても働き得るアンモニウムアルキルであり得る。ドデシルベンゼンおよびトリデシルベンゼン硫酸塩が好ましく、ドデシルベンゼン硫酸塩が特に好ましい。商業的に入手可能なドデシルベンゼンおよびトリデシルベンゼン硫酸塩はＡＬＫＡＳＵＲＦ　ＩＰＡＭ、ＡＬＫＡＳＵＲＦ　ＬＡ　ＡＣＩＤ、ＡＬＫＡＳＵＲＦ　Ｔ　Ｔ、ＡＲＤＥＴ　Ａ－２５、ＡＲＳＵＬ、ＢＩＯ－ＳＯＦＴ、ＬＡＳ－４０Ｓ、ＢＩＯ－ＳＯＦＴ　Ｎ－３００、ＢＩＯ－ＳＯＦＴ　Ｎ０４１１、ＣＡＲＳＯＦＯＡＭ▲Ｒ▼　Ｔ　６０Ｔ、ＥＳＩ－ＴＥＲＧＥ　Ｔ－６０、ＨＡＲＴＯＦＯＬ、ＨＩＰＯＣＨＥＭ　ＮＯ．４０－Ｌ、ＨＡＲＡＮＩＬ　Ａ、ＮＡＸＥＬ　ＡＳＳ　ＳＰＥＣＩＡＬ　３、ＮＡＸＥＬ　ＡＳＳ　３５Ｓ、ＮＡＸＥＬ　ＡＳＳ　４０Ｓ、ＮＡＸＥＬ　ＡＳＳ　４５Ｓ、ＮＡＸＥＬ　ＡＳＳ　６０Ｓ、ＮＡＸＥＬ　ＡＳＳ　７０Ｓ、ＮＡＸＥＬ　ＡＳＳ　７５Ｓ、ＮＡＸＥＬ　ＡＳＳ　９０Ｆ、ＮＯＮＡＳＯＬ　ＳＮＳ－３０、ＮＯＲＦＯＸ　ＬＡＳ－９９、ＮＯＲＦＯＸ　Ｔ－６０、ＮＯＲＦＯＸ　４０、ＮＯＲＦＯＸ　８５、ＮＯＲＦＯＸ　９０、ＰＥＮＴＩＮＥ　１１８５、ＰＯＬＹＳＴＥＰ　Ａ－４、ＰＯＬＹＳＴＥＰ　Ａ－７、ＰＯＬＹＳＴＥＰ　Ａ－１１、ＰＯＬＹＳＴＥＰ　Ａ－１５、ＰＯＬＹＳＴＥＰ　Ａ－１５－３０Ｋ、ＰＯＬＹＳＴＥＰ　Ａ－１６、ＰＯＬＹＳＴＥＰ　Ａ－１７、ＰＲＩＭＡＳＯＬ　ＦＰ、ＳＩＰＯＮＡＴＥ　ＤＳ、ＳＴＥＰＡＮＴＡＮ　ＤＳ－４０、ＳＴＥＰＡＮＴＡＮ　ＤＴ－６０、ＳＴＥＰＡＮＴＡＮ　ＨＰ－９０、ＳＵＬ－ＦＯＮ－ＡＴＥ　ＡＡ－１０、ＳＵＬＦＯＴＥＸ　ＬＡＳ－９０、ＳＵＬＦＯＴＥＸ　ＵＢＬ－１００、ＴＥＸ－ＷＥＴ　１１９７、ＵＦＡＲＹＬ　Ｄ、ＵＦＡＳＳＡＮ、ＶＩＳＴＡ　Ｃ－５００、ＷＩＴＣＯ▲Ｒ▼９７Ｈ、ＷＩＴＣＯＮＡＴＥ™　Ｃ－５０Ｈ、ＷＩＴＣＯＮＡＴＥ™　Ｐ１０－５９、ＷＩＴＣＯＮＡＴＥ™　ＴＤＢ、ＷＩＴＣＯＮＡＴＥ™　ＹＬＡ、ＷＩＴＣＯＮＡＴＥ™　４５ＢＸ、ＷＩＴＣＯＮＡＴＥ™　６０Ｂ、ＷＩＴＣＯＮＡＴＥ™　９３Ｓ、およびＷＩＴＣＯＮＡＴＥ™　１８５０を含む。

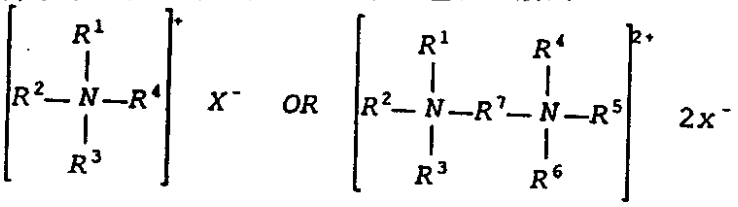
成分（ｂ）は１以上のカチオンヘッド基および１以上の炭化水素テイル基を有する第四級塩である。炭化水素テイル基は、第四級カチオンヘッド基に直接または間接に結合した、好ましくは、C_8より大きいかまたは同等であり、好ましくは約C_8－C_{30}、より好ましく

は約C_{10}－C_{20}炭化水素基である。第四級カチオンヘッド基は、アンモニウムおよびホスホニウムイオンのごとき正電荷を有する、いずれのヘテロ原子含有ヘッド基（周期表の特に第ＶＡ族）（ＣＡＳ系）でもあり得る。好ましくは、ヘテロ原子は窒素またはリン原子であり得る。好ましい第四級塩は一般式：

$[Q]^{x+}R_y\ \ Z^{x-}$

［式中、Ｒ、テイル基は８以上の炭素原子、好ましくはC_8－C_{30}を有する炭化水素であって、Ｑは少なくとも１のヘテロ原子を含有するｘの正電荷を有するカチオン性ヘッド基であり、ｘは０より大きく、好ましくは１または２であり、ｙは１ないし３の整数であって、Ｚはｘの負電荷を有するアニオン性対イオンである。］によって表すことができる。第四級塩という用語は、エマルジョン媒体のｐＨレベルにおいて正の電荷を有する化合物を含む。１を超える正電荷があり、化合物は１を超えるヘッド基を有し得る。窒素原子含有第四級塩は、例えば、アルキルアンモニウム、アルキルピリジニウム、アルキルイソキノリニウム、アルキルイミダゾリニウムおよびアルキルイミダゾリン塩を含む。リン原子含有第四級塩は、例えば、アルキルホスホニウム塩およびアリールホスホニウム塩およびアリールアルキルホスホニウム塩を含む。ヘッド基には１以上のヘテロ原子があり得る。第四級塩はエトキシレートおよびプロポキシレートのごとき不活性置換基を含有し得る。対イオンはアセテート、スルフェート、ニトライト、およびクロライド、ブロミドおよびヨージドのごときハライドのようないずれかの負に荷電した基であり得る。第四級塩界面活性剤添加剤は、それ自体が、本発明のエマルジョン系を乳化するものであってもなくてもよい。

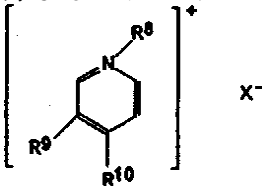
好ましいアルキルアンモニウム塩は一般式：



［式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5およびR^6は、独立して、テイル基として、少なくとも８個の炭素原子、好ましくは１０ないし３０個の炭素原子、より好ましくは１４ないし２０個の炭素原子を有する、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルおよびアルコキシレートのごときヒドロカルビル基であり（但し、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5およびR^6のうち１以上は線状及び／又は分岐鎖アルキルのごとき炭化水素基である）、好ましくは、ヒドロカルビル基はC_1ないしC_{30}ヒドロカルビル基であって、R^7は二価ヒドロカルビル基であり、かつＸはアニオン性対イオンである］

によって表すことができる。

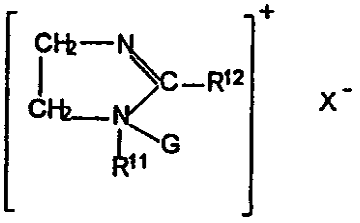
好ましいアルキルピリジニウムまたはイソキノリニウム塩は一般式：



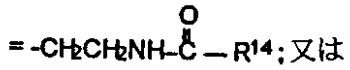
［式中、R^8は、テイル基として、少なくとも８個の炭素原子、好ましくは少なくとも８個の炭素原子ないし３０個の炭素原子、より好ましくは１２ないし２２個の炭素原子を有する炭化水素であり、R^9およびR^{10}は水素であるかまたは一緒になって縮合環を形成し、Ｘは前記したアニオン性対イオンである］

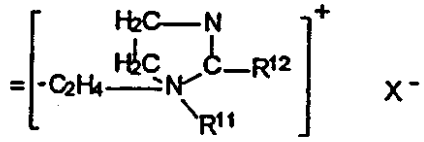
によって表すことができる。

好ましいアルキルイミダゾリニウムおよびイミダゾリン塩は一般式：



［式中、
G＝－R13；

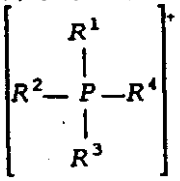


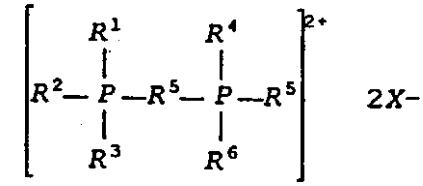


］

によって表すことができる。ここで、R7、R8、R9およびR10は、独立して、テイル基として、少なくとも８個の炭素原子、好ましくは１０ないし３０個の炭素原子、より好ましくは１４ないし２０個の炭素原子を有する、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルおよびアルコキシレートのごときヒドロカルビル基であり（但し、R8、R9およびR10のうち１以上は線状及び／又は分岐鎖アルキルのごとき炭化水素基である）、好ましくは、ヒドロカルビル基はC1ないしC30ヒドロカルビル基であって、かつXはアニオン性対イオンである。

好ましいアルキルホスホニウム塩は、一般式：





［式中、R1、R2、R3、R4、R5およびR6は、独立して、テイル基として、少なくとも８個の炭素原子、好ましくは１０ないし３０個の炭素原子、より好ましくは１２ないし２２個の炭素原子を有する、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルおよびアルコキシレートのごときヒドロカルビル基であり（但し、R1、R2、R3、R4、R5およびR6のうち１以上は線状及び／又は分岐鎖アルキルのごときヒドロカルビル基である）、好ましくは、ヒドロカルビル基はC1ないしC30ヒドロカルビル基であって、R5は二価ヒドロカルビル基であり、かつXは前記のアニオン性対イオンである］

によって表すことができる。

第四級塩の例は、ココアルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ソヤアルキルトリ－メチルアンモニウムクロライド、タロウアルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、２－エチルヘキシル－（水素化タロウ）アルキルジメチルアンモニウムメトスルホネート、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジココジメチルアンモニウムナイトライト、ジココアルキルジメチルクロライド、ジタロウアルキルジメチルクロライド、二水素化タロウアルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクタデシルジメチルクロライド、トリヘキサデシルメチルアンモニウムクロライド、ココアルキルメチル［エトキシ化（２）］クロライド、タロウアルキルエトキシ化（２）アセテート、ココアルキルメチル［エトキシ化（２）］ニトレート、ベンジルジメチル（C12－C18）アルキルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルコ

コアルキルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチル（水素化タロウ）アルキルアンモニウムクロライド、ベンジルメチルジ（水素化タロウ）アルキルアンモニウムクロライド、Ｎ－タロウペンタメチルプロパンジアンモニウムジクロライドのごときアルキルアンモニウム塩；ドデシルトリメチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、ビ（セチルピリジニウム）ジクロライド、ジステアリルピリジニウムクロライド、ラウリルピリジニウムクロライドおよびヘキサデシルピリジニウムクロライドのごときアルキル－ピリジニウム塩；ラウリルイソキノリニウムブロミドのごときアルキルイソキノリニウム塩；およびヘキサデシル－トリ－ｎ－ブチルホスホニウムブロミドのごときアルキルホスホニウム塩；およびメチル－１－ヒドロタロウアミドエチル－２－ヒドロタロウイミダゾリニウムメチルスルフェートおよびジエチルヘプタデシルイミダゾリニウムエチルスルフェートのごときアルキルイミダゾリニウム塩；およびアルキルイミダゾリン塩を含む。

商業的に入手可能な第四級塩のいくつかの特別の例は、例えば、ＶＡＲＩＱＵＡＴ▲Ｒ▼第四級物Ｂ３４５、５０ ＭＣ、８０ ＭＣ ＬＣ ８０、６０ ＬＣ、Ｅ２２８、Ｅ２９０、Ｋ３００、Ｋ３７５のごときアルキルアンモニウム塩；ＶＡＲＩＳＯＦＴ▲Ｒ▼第四級物ＳＤＣ、ＡＤＯＧＥＮ第四級物４１５、４４１、４４４、４６１、４７１、Ｒ－６、４３２、４３４、４３６、４４２、４６２、４７０、４７７、１３７および４６４；ＡＥＲＯＳＵＲＦ▲Ｒ▼第四級物ＴＡ－１００（シェレックス・ケミカル・カンパニー、インコーポレイテッド（Ｓｈｅｒｅｘ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ.， Ｉｎｃ.）から）；ＡＲＡＱＵＡＤ▲Ｒ▼塩 Ｃ－３３Ｗ、Ｃ－５０、Ｓ－５０、Ｔ－２７Ｗ、１２－５０、１６－２９Ｗ、１６－５０、１８－５０、ＨＴＬ８（Ｗ） ＭＳ－８５、２１０－５０、２Ｃ－７０、Ｎｉｔｒｉｔｅ、２Ｃ－７５、２Ｔ－７５、２ＨＴ－７５、２１８－７５、２１８－１００、３１６（Ｗ）、Ｂ－１００、ＤＭＣＢ－８０、ＤＭＨＴＢ－７５、Ｍ２ＨＴＢ－８０；ＤＵＯＱＵＡＤ▲Ｒ▼塩 Ｔ－５０、Ｏ－５０（アクゾ（Ａｋｚｏ）から）；ＥＴＨＯＱＵＡＤ▲Ｒ▼塩 Ｃ－１２－７５、Ｃ１２ NO_3、Ｃ／１２Ｗ、Ｃ／１２Ｂ、Ｃ／２５、Ｏ／１２、１８／１２、１８／２５、Ｔ／１２、Ｔ１３－５０（アクゾ（Ａｋｚｏ）から）；ＥＴＨＯＤＵＯＱＵＡＤ▲Ｒ▼塩 Ｔ／１５－５０；ＰＲＯＰＯＱＵＡＤ▲Ｒ▼塩 ２ＨＴ／１１およびＴ／１２ならびにＶＡＲＩＳＯＦＴ▲Ｒ▼第四級塩 ４４５、４７５、３６９０、６１１２のごときイミダゾリニウム塩（シェレックス・ケミカル・カンパニー、インコーポレイテッド（Ｓｈｅｒｅｘ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ.， Ｉｎｃ.）から）；および商業的に入手可能なアルキルピリジニウム塩を含む。

好ましいソルビタン脂肪酸エステルは、式C_6（H_2O）$_5H_2$を有するソルビタンの脂肪酸エステルを含む。好ましくは、ソルビタン脂肪酸エステルは、C_8ないしC_{30}ヒドロカルビルセグメント、より好ましくはC_{12}ないしC_{20}ヒドロカルビルセグメントを有する少なくとも１つの脂肪酸エステル部位を有する。これらのヒドロカルビルセグメントはアルキル（直鎖または分岐鎖）、アリール、環状もしくはアリールアルキルであり得る。脂肪酸エステルは他の不活性置換基を含有し得る。好ましいソルビタン脂肪酸エステルは、例えば、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンモノステアレートおよびソルビタントリステアレートを含む。商業的に入手可能なソルビタン脂肪酸エステル界面活性剤は、とりわけ、例えば、ＳＰＡＮ▲Ｒ▼乳化剤２０、４０、６０、６５、８０および８５（フルカ・ケミカル・コーポレーション（Ｆｌｕｋａ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｒｐ.）またはアルドリッチ・ケミカル・カンパニー（Ａｌｄｒｉｃｈ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ.）から）、ＥＭＳＯＲＢ ２５０２（ヘンケル（Ｈｅｎｋｅｌ）から）およびＡＬＫＡＭＵＬＳ▲Ｒ▼ソルビタンエステルＳＭＬ、ＳＭＯ、ＳＭＳ、ＳＴＯ（アルカリル・ケミカルズ・リミテッド（Ａｌｋａｒｉｌ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ Ｌｔｄ.）を含む。ＳＰＡＮ▲Ｒ▼２０および４０乳化剤の組合せのごときソルビタンエステルの組合せも使用できる。特に、親水性フォームが所望される場合、１以上のソルビタン脂肪酸エステルが好ましい。

糖脂肪酸エステル界面活性剤は単糖またはオリゴ糖であり得る。単糖は、ｎが３、４、５、６、７、８、９または１０、好ましくは５または６である一般化学式C_n（H_2O）$_n$を

有するポリヒドロキシアルデヒドまたはケトンである。ｎが６である単糖の例はＤ－グルコース、Ｄ－フラクトース、Ｄ－マンノースおよびｄ－ガラクトースである。オリゴ糖は、ｍが６ないし４０の整数であって、ｒがＯ－グリコシド結合の数（またはオリゴ等を形成する単糖分子の数から１をひいたもの）である一般化学式$C_m(H_2O)_{m-r}$を有するＯ－グリコシド結合によって連結した２以上の糖の組合せである。通常生じる二糖の例はスクロース（Ｄ－グルコース＋Ｄ－フラクトース）、ラクトース（Ｄ－ガラクトース＋Ｄ－グルコース）、およびマルトース（Ｄ－グルコース＋Ｄ－グルコース）である。これらの各分子は一般化学式$C_{12}(H_2O)_{11}$を有する。ラフィノースは通常に生じる三糖（Ｄ－グルコース＋Ｄ－フラクトース＋Ｄ－ガラクトース）であり、化学式$C_{18}(H_2O)_{16}$を有する。

単糖およびオリゴ糖は脂肪酸で部分的にエステル化して糖脂肪酸エステルを得ることができる。糖をエステル化する１つの方法は、糖およびエステルとの間のエステル交換によるものであり、それにより、アシル基は塩基触媒、例えば、炭酸カリウムの存在下で糖に移される。典型的な糖については、脂肪酸エステルでのエステル化は、好ましくは、メチルヒドロキシ側鎖基で起こり、生成した糖脂肪酸エステルはエステルの混合物を含有できる。例えば、スクロース脂肪酸エステルはモノ－、ジ－、トリ－エステルの混合物を含有できる。

好ましい糖脂肪酸エステルはｒが０ないし３の整数であって３（ｒ＋１）≦ｎ≦１０（ｒ＋１）（ｎは３ないし４０、より好ましくは３ないし３２の整数である）である式$C_n(H_2O)_{n-r}$を有する糖の脂肪酸エステルである。より好ましくは、界面活性剤の糖セグメントは単糖（ｒ＝０）、二糖（ｒ＝１）、三糖（ｒ＝２）である。好ましくは、糖脂肪酸エステルはC_8ないしC_{30}ヒドロカルビルセグメント、より好ましくはC_{12}ないしC_{20}ヒドロカルビルセグメントを有する少なくとも１つの脂肪酸エステル部位を有する。これらのヒドロカルビルセグメントはアルキル（直鎖または分岐鎖）、アリール、環状もしくはアリールアルキルであり得る。脂肪酸エステルは他の不活性置換基を含有し得る。高分散相油中水型エマルジョンを調製するための好ましい単糖およびオリゴ糖脂肪酸エステル界面活性剤は約１００ないし約２５０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇの範囲内のエステル価を有し、ヒドロキシル価は約１００ないし約５００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内である。糖脂肪酸エステル界面活性剤を含有するフォームは一般に疎水性である。

商業的に入手可能な糖脂肪酸エステル界面活性剤のいくつかの特別の例はＣｒｏｄｅｓｔａ　Ｆ－５０乳化剤（クロダ・インコーポレイテッド（Ｃｒｏｄａ　Ｉｎｃ．）からのスクロースジステアレート）およびＣｒｏｄｅｓｔａ　Ｆ－１１０乳化剤（クロダ・インコーポレイテッド（Ｃｒｏｄａ　Ｉｎｃ．）からのスクロースモノ－、ジ－ステアレート）である。いくつかの他の適当な脂肪酸エステルはスクロースジラウレート、スクロースジオレエート、スクロースジパルミテート、フラクトースモノパルミテート、フラクトースジパルミテート、グルコースモノデカノエート、グルコースモノオクタノエート、グルコースジオクタノエート、ラクトースジラウレート、マルトースモノラウレート、マルトースジラウレート、マンノースモノデカノエート、マンノースジデカノエート、アラビトール脂肪酸エステル、マンニトール脂肪酸エステル、キシリトール脂肪酸エステル、エリスリトールモノオレエート、マンニトールモノラウレート、およびキシリトールジオレエートである。

前記した単糖およびオリゴ糖の部分アルキル化誘導体も使用でき、糖脂肪酸エステル界面活性剤の定義に含まれる。アルキル化誘導体において、単糖またはオリゴ糖脂肪酸エステルのヒドロキシル部分は低級アルキル基、好ましくはC_{1-6}、より好ましくはC_{1-3}、最も好ましくはC_1アルキル基（すなわち、メチル化）で部分的にアルキル化されている。例えば、メチル化誘導体は糖のヒドロキシル位置でメチル化されている。これらのアルキル糖脂肪酸エステルは、非アルキル化糖脂肪酸エステルとの、またはソルビタン脂肪酸エステルとの混合物として使用できる。これらのアルキル糖脂肪酸エステル（または糖エーテル脂肪酸エステル）は、例えば、出願公開０４０１６１９４－Ａおよびアデルホルスト・ケイ（Ａｄｅｌｈｏｒｓｔ，Ｋ．）ら、Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ、（２）、１１２－１５（１

９９０）で知られている。商業的に入手可能な界面活性剤のいくつかの特別な例はＧｌｕｃａｔｅ▲Ｒ▼ＳＳ（アメルコール・コーポレーション（Ａｍｅｒｃｈｏｌ　Ｃｏｒｐ．）からのメチルグルコースセスキステアレート）、Ｇｌｕｃａｔｅ▲Ｒ▼　ＤＯ（アメルコール・コーポレーション（Ａｍｅｒｃｈｏｌ　Ｃｏｒｐ．）からのメチルグルコースジオレエート）、Ｇｒｉｌｌｏｃｏｓｅ　ＰＳ（アール・アイ・ティ・エイ・コーポレーション（Ｒ．Ｉ．Ｔ．Ａ．）Ｃｏｒｐ．）からのメチルグルコースステアレート）およびＧｒｉｌｌｏｃｏｓｅ　ＩＳ（アール・アイ・ティ・エイ・コーポレーション（Ｒ．Ｉ．Ｔ．Ａ．）Ｃｏｒｐ．）からのメチルグルコースイソステアレート）乳化剤である。いくつかの他の好ましいアルキル糖脂肪酸エステルは、エチルグルコピラノシドジドデカノエート、エチルグルコピラノシドジオクタデカノエート、エチルガラクトピラノシルグルコピラノシドジドデカノエート、エチルガラクトピラノシルグルコピラノシドモノドデカノエート、メチルマンノシドジドデカノエートを含む。

界面活性剤系の量は、油中水型高分散相エマルジョンが形成されるようなものでなければならない。一般に、界面活性剤系は油中水型高分散相エマルジョン（ＨＩＰＥ）を形成するのに十分な量で存在させる。好ましくは、界面活性剤系は、モノマーに基づき約０．１ないし約４０重量％、より好ましくは約０．１ないし約２５重量％存在させ得る。糖脂肪酸エステルが成分（ａ）として使用される場合、糖脂肪酸界面活性剤は、好ましくは、モノマーに基づき約０．１重量％ないし約３６重量％、より好ましくは約０．１ないし約２５重量％で存在させる。

界面活性剤成分（ｂ）に対する界面活性剤成分（ａ）の割合は、好ましくは、約１０：１ないし約１：１０、好ましくは約３：１ないし約１：３の範囲内である。非乳化界面活性剤が成分（ｂ）として使用される場合、（ｂ）に対する（ａ）の比率は、好ましくは、約１０：１ないし約５：１の範囲内である。乳化界面活性剤成分（ｂ）については、より多量の成分（ｂ）を使用でき、ある場合には、好ましくは所望のフォーム特性に依存する。界面活性剤が界面活性剤それ自体として少なくとも３０：１の水／油比率の油中水型高分散相エマルジョンを形成しない場合、界面活性剤は非乳化性である。非乳化性共界面活性剤の例は、例えば、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドを含む。

要求される低界面活性剤のための特に好ましい実施形態において、カチオン性界面活性剤に対するアニオン性界面活性剤が１：１のモル比が使用できる。例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウムをモノマー混合物中でＡｄｏｇｅｎ　４４４と合わせ、続いて沈殿した塩化ナトリウムを除去し、アニオン性／カチオン性界面活性剤塩を使用することができる。

高分散相エマルジョンを形成するのに使用される水および電解質を含有する水性相およびモノマー混合物および界面活性剤を含有するモノマー相の相対量は、得られるポリマーフォームの構造、機械的および性能的特性を決定するにおける要因である。エマルジョンにおける水および油の比率は、フォーム生成物の密度、セルサイズ、および比表面積に影響し得る。適当な密度および高吸収能力を持つポリマーフォーム生成物を形成するには、油中水型高分散相エマルジョン（ＨＩＰＥ）は、典型的には、分散相として、少なくとも９：１の水／油重量比に対応する、エマルジョンに基づき、少なくとも約９０重量％の水、より好ましくは少なくとも約９５重量％の水、最も好ましくは少なくとも約３３：１の水／油重量比に対応する少なくとも約９７重量％の水を含有する。

内部水性相は、好ましくは、ＨＩＰＥを安定化し、フォームをより水で湿潤するようにするための水溶性電解質を含有することができる。適当な電解質は無機塩（一価、二価、三価またはその混合物）、例えば、ハライド、硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩およびその混合物のごときアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩および重金属塩を含む。かかる電解質は、例えば、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化アルミニウムおよびその混合物を含む。ハライドのごとき一価アニオンとの一価または二価塩が好ましい。

油中水型高分散相エマルジョンの形成は、使用するモノマー、水／油比率、使用する界面活性剤のタイプおよび量、混合条件、水溶性電解質の存在および量のごとき多数の因子に

依存する。これらの因子の全てが、油中水型エマルジョンの形成に好都合であるのでなければ、エマルジョンは油中水型高分散相エマルジョンではなくむしろ水中油型エマルジョンを形成するであろう。成分（ｂ）の要件を満足するアニオン性界面活性剤のごとき界面活性剤に第四級塩を添加することによって、より安定なエマルジョンが形成され、より高い水／油比率が達成され、その結果、より高い吸収能力フォームが得られることが判明した。

油中水型エマルジョンの形成は米国特許第４，５２２，９５３号に記載されており、その開示は参照により本明細書に取り込まれる。一般に、油中水型エマルジョンを形成するには、約４：１の水／油比率となるまで水を混合することができる。もし約４：１の水／油比率を超えて一度に水を添加するならば、水中油型エマルジョンが好ましくなる。典型的には、水は中程度の剪断速度でもって徐々に添加しなければならない。少なくとも約５s^{-1}、好ましくは少なくとも約１０s^{-1}の剪断速度のペイントミキサーのごとき小能力ミキサーを用いて油中水型エマルジョンを混合することができる。少なくとも約１０s^{-1}の剪断速度のインペラーを備えたより大きなミキサーまたは少なくとも約５０s^{-1}、好ましくは少なくとも約１００s^{-1}の剪断速度のピンギャップミキサーも使用できる。もし剪断速度が余りにも低ければ、油中水型エマルジョンは水中油型エマルジョンに戻ってしまうであろう。高吸収能力フォームのためには、約４：１、好ましくは少なくとも約１９：１、より好ましくは少なくとも約３０：１の水／油比率を少なくとも有するのが望ましい。

ＨＩＰＥはバッチ方式にてまたは連続的に調製することができる。バッチ方式でＨＩＰＥを調製するには、所望の水／油比率に到達するまで、中程度の剪断速度下で、水性相をモノマー混合物に徐々に添加することによって、エマルジョンを容器中または容器中で形成させる。

ＨＩＰＥは、前記した方法によって所望のエマルジョンとほとんど同一の特性の予備形成されたエマルジョンをまず調製し、次いで、予備形成エマルジョンに、水性相およびモノマー相を双方を、所望のエマルジョンが生成されるような割合で導入することによって連続的に調製できる。乳化された塊は、塊の有効粘度が導入された相の粘度近くまで低下するが、所望のエマルジョンの固有剪断安定点を超えないのに十分な連続的剪断の状態に維持し、次いで、所望の速度で調製されたエマルジョンを引き出す。

バッチプロセスおよび連続プロセスのための水性相およびモノマー相は、各々、１以上の入口を通って、水性流またはモノマー流によって混合容器に導入することができる。該流れを、混合容器に入る前または後に合わせ、次いで、所望のＨＩＰＥを生じるように混合することができる。混合容器は、ミキサーのタイプまたは使用するミキサーヘッドに拘わらず、高分散相エマルジョンが作成されるいずれの容器でもある。

硬化性油中水型高分散相エマルジョン（硬化性ＨＩＰＥ）はバッチプロセスまたは連続プロセスにて硬化させることができる。エマルジョンまたは水性流もしくはモノマー流は、開始剤の添加の前または後に加熱することができる。

バッチプロセスにおいては、所望の形状を持つ適当な容器に硬化性ＨＩＰＥを収集し、少なくとも約２５℃の温度で、モノマーを重合し、硬化させるのに十分な時間硬化させる。ＨＩＰＥは、好ましくは、エマルジョンが硬化温度で安定である限り、約２５℃ないし約９０℃の範囲内の温度で重合し、硬化させる。別法として、１９９３年２月２３日に発行された米国特許第５，１８９，０７０号に記載された複数工程プロセスを用いることもでき、その開示は参照により本明細書に取り込まれる。該複数工程プロセスにおいては、エマルジョンが約５００パスカルを超えるレオメーター動的剪断モジュラスを有するようになるまで（「ゲル」というゼリーまたはゼラチン様の粘度を有し、わずかにゲル化）、約６５℃未満の温度でエマルジョンを予備硬化させ、次いで、ゲルを硬化させるのに十分な時間、約７０℃を超える温度で硬化させる。硬化は、水が沸騰するのを防止するのに適当な圧力下で、約１７５℃まで高くし得る。

エマルジョンは、例えば、熱湯、熱空気、蒸気、ＩＲ、ＲＦ、マイクロ波またはオーム加熱によって加熱することができる。ＨＩＰＥは所望の特性が得られるまで硬化させるべきである。典型的には、硬化したフォームを得るには、ＨＩＰＥは、６０℃で少なくとも約

８時間、あるいは６０℃で少なくとも約１時間、次いで約７０℃を超える温度で３時間硬化させるべきである。一般に、硬化後の反応の程度は、良好な特性を得るには、モノマーの少なくとも約８５％、好ましくは少なくとも約９０％、より好ましくは少なくとも約９５％（すなわち、遊離モノマーが約５％未満）、最も好ましくは少なくとも約９９％（すなわち、遊離モノマーが約１％未満）である。

これらのフォームは、所望により、後硬化させてフォーム特性を改良することができる。フォームの後硬化は、フォームを約７５℃を超える温度、好ましくは蒸気、熱空気または他の加熱源によって９０℃を超える温度で行うことができる。かかる加熱は、まず、熱交換器、オーブン中で、加熱したローラー上で、または他の手段によって行うことができる。

温度が水の沸点近くまたは沸点を超える場合、好ましくは圧力をかけて水を液相に維持する。圧力は、所望ならば、一般に大気圧を超える圧力で、典型的には約大気圧ないし約１．０３ＭＰａ（１５０ｐｓｉｇ）の範囲内でエマルジョンにかける。温度が約１００℃である場合、約7ないし７０ｋＰａゲージ（約１ないし１０ｐｓｉｇ）の圧力が十分であり；温度が約１３０℃である場合、約２１０ないし４８０ｋＰａゲージ（約３０ｐｓｉｇないし７０ｐｓｉｇ）の圧力が好ましい。好ましい圧力は、（絶対圧力ベースに基づき）溶液の自然蒸気圧を丁度超えるところからその圧力の約２倍までとなろう。

例えば、エマルジョンは、所与の温度にて純粋な水から生成した蒸気の自然圧下で操作するオートクレーブを用い、窒素または空気圧を適用してエマルジョンの沸騰を防ぐか、またはローラー、ピストン、モールド等のごとき機械的手段によって加圧下で硬化させることができる。

一旦硬化及び／又は後硬化プロセスが完了したら、フォームに導入された水を除去し、絞り、加熱によって乾燥するか、あるいは圧力を適当なレベルまで低下させて残存する液体を蒸発させることによってフラッシュし、生成物フォーム中の所望の乾燥度を得ることができる。これらの乾燥技術は、好ましくは、硬化の所望の状態がフォーム物質で生じた後に使用されるであろう。

本発明の製法によって調製されたこれらのフォームは、乾燥段階に先立って、その後にまたはそれらの間に洗浄して（少なくとも一部の水を除去して）吸収性ブロックが得られ、これは液体の吸収に特に有用である。典型的には、これらのフォームを洗浄して、例えば、アルコール、１％塩化カルシウム溶液または脱イオン水のごとき低濃度電解質溶液（水相よりも低い濃度）のような溶媒を含むフォームの電解質含量を低下させる。洗浄されたフォームは、便宜には、水及び／又は溶媒をフォームから絞り出し、風乾または加熱乾燥することによって乾燥することができる。

本発明の製法によって製造されたフォームは、例えばタオル、おむつおよび生理用品のごとき液体吸収製品として使用するのに特に適した高吸収能力および良好な均一特性を保有する。

例示的実施形態

以下の例示的実施形態は本発明の製法を記載し、例示的目的で掲げるものであって本発明を限定する意図のものではない。

利用した界面活性剤は、フルカ・ケミカル・コーポレーション（Ｆｌｕｋａ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）、アルドリッチ・ケミカル・カンパニー（Ａｌｄｒｉｃｈ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙ）またはインペリアル・ケミカル・インダストリーズ（Ｉｍｐｅｒｉａｌ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｉｎｄｕｓｔｔｉｅｓ）からのＳＰＡＮ▲Ｒ▼２０（ソルビタンモノラウレート）乳化剤；シェレックス・ケミカル・カンパニー、インコーポレイテッド（Ｓｈｅｒｅｘ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．，Ｉｎｃ．）からのＡＤＯＧＥＮ▲Ｒ▼４４４（トリメチルセチル第四級アンモニウムクロライド）；シェレックス・ケミカル・カンパニー、インコーポレイテッド（Ｓｈｅｒｅｘ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．，Ｉｎｃ．）からのＶＡＲＩＱＵＡＴＢ３４７（ジメチルアルキル（Ｃ１４－Ｃ１８）ベンジルアンモニウムクロライド）；シェレックス・ケミカル・カンパニー、インコーポレイテッド（Ｓｈｅｒｅｘ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．，Ｉｎｃ．）からのＶＡ

ＲＩＳＯＦＴ　４７５（メチル－１－タロウアミドエチル－２－タロウイミダゾリニウム－メチルスルフェート）；ベンチュアー・リミテッド・ケミカル・プロダクツ（Ｖｅｎｔｕｒｅ　Ｌｔｄ．　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓ）からのＭＩＲＡＭＩＮＥ　ＯＣ（オレイン酸のイニデアゾリン）；ウィトコ・ケミカル・リミテッド（Ｗｉｔｃｏ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｌｔｄ．）からのＷＩＴＣＡＭＩＤＥ　５１１（オレイックジエタノールアミド）；アルド・プロダクツ・カンパニー・インコーポレイテッド（Ａｌｄｏ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓ　Ｃｏ．　Ｉｎｃ．）からのＡＬＤＯ▲Ｒ▼　ＭＳＬＧ（グリセロールモノステアレート）；およびドデシルベンゼン硫酸ナトリウム塩「ＤＤＢＳＳ」であった。アルドリッチ・ケミカル・カンパニー（Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ）からの５５％ジビニルベンゼンを含有する市販のジビニルベンゼンを用いた。１バッチで作成されたモノマー相の量は１－３リットルの間であった。

実施例１－１５は、アニオン性界面活性剤と共に第四級塩界面活性剤を用いる本発明の製法を示す。

洗浄および乾燥方法

以下の洗浄および乾燥方法を以下の全ての実施例で用いた：

フォームブロックが硬化した後、該ブロックを０．３５インチ（０．８９ｃｍ）厚にスライスした。次いで、各個々のスライスを、該スライスを０．０４５インチ（１．１４ｍｍ）厚まで圧搾する９″×６．７５″（２２．９ｃｍ×１７．１ｃｍ）ステンレス鋼プレート間の０．０４インチ（０．１ｃｍ）メッシュスクリーン上に置いた。圧搾したスライスをＤＡＫＥ製のＡｒｂｏｒ－プレス中に入れ、塩化カルシウム溶液を十分に圧搾した。次いで、スライスを洗浄し、１％塩化カルシウム溶液７．６リットル（２ＵＳガロン）にスライスを浸漬し、Ａｒｂｏｒ－プレスに入れることによって、２回圧搾した。次いで、スライスを圧搾した後、ペーパータオルを洗浄したスライスの両面に載せ、これを再度圧搾して過剰の水をスライスから除去した。次いで、スライスを６０℃の温度のオーブンに４時間入れて乾燥した。洗浄し乾燥したフォームスライスを、後記するごとくに物理的特性につき分析した。

テスト方法

自由膨潤（「ＦＳ」）／パーセント回復／フォーム密度（「ＦＤ」）／パーセント歪み／圧縮たわみに対する抵抗性（「ＲＴＣＤ」）／膨潤率：

フォームスライスから２″×２″（５．０８×５．０８ｃｍ）平方を切断する。フォーム試料の厚みは、１．６０″直径ディスクに適用される５０グラムの力を発揮する死荷重厚みゲージ（小野測器製デジタルリニアゲージ・モデルＥＧ－２２５）を用い、乾燥している間に測定する（「乾燥厚み」）。この厚みは「キャリパ」と呼ばれる。正方形フォームを暖かい８８°Ｆ（３１℃）のヤイコ（Ｊａｙｃｏ）からのＳｙｎ－Ｕｒｉｎｅに１７分間浸漬させる。２″×２″（５．０８×５．０８ｃｍ）平方から、１．１２９″（２．８６８ｃｍ）直径の円を切断する。このディスクをＳｙｎ－Ｕｒｉｎｅ中で５分間再平衡化させる。湿潤ディスクを次いで秤量する（「初期湿潤重量」）。

湿潤試料の厚みを同一負荷ゲージを用いて測定する（「初期湿潤キャリパ」）。次いで、該ディスクを０．７４ｐｓｉ張力下に置き、ここに張力はゲージに適用された全死荷重を断面積で割ったものである。該ディスクの厚みを１５分後にこの張力下で測定する（「湿潤キャリパ」）。１５分後、被検ディスクを秤量して保持された流体を測定する。

過剰の尿を該ディスクおよびそれを切り出した正方形の残りから絞り出す。フォームを沸騰する脱イオン水に１５分間入れる。フォームをこのようにして数回洗浄して無機物を除去する。次いで、フォームを取り出し、拭って乾燥させ、次いで、６０－７０℃のオーブンに入れ、フォームが十分に膨張するまで乾燥させる。次いで、乾燥ディスク試料の重量をグラム単位で測定する（「最終乾燥重量」）。

以下の値は前記測定値から計算した。

自由膨潤＝初期湿潤重量／最終乾燥重量

圧縮たわみに対する抵抗性（「ＲＴＣＤ」）＝

１５分における負荷後の湿潤重量／最終乾燥重量

膨潤比＝ＲＴＣＤ／重量膨潤×１００

$$\%\text{歪み} = \frac{(\text{初期湿潤キャリパー湿潤キャリパ})}{(\text{初期湿潤キャリパ})} \times 100$$

フォーム容量（cm^3）＝
（直径／２）^{2}×３．１４２×１．１２９″直径円切断（ｃｍ単位）に基づく初期湿潤キャリパ
フォーム密度（mg/cm^3）＝最終乾燥重量×１０００／フォーム容量
％回復＝乾燥厚み／初期湿潤キャリパ×１００
垂直ウィッキング率（「ＶＷＲ」）：
０．３５インチ（０．８９ｃｍ）厚みに切ったフォームスライスから、５ｃｍを超える長さの１ないし２ｃｍ幅ストリップを切り出す。フォームの該ストリップを、フォームストリップの底を金属定規の０マークと揃えて、該定規に締め付けてまたはテープにて止める。定規およびフォームを、ストリップの底（０マーク）がＳｙｎ－Ｕｒｉｎｅの表面にかろうじて接触するように（１ｍｍ未満）、９９°Ｆ（３７℃）のインキュベーター中、ヤイコ（Ｊａｙｃｏ）のほぼ１００ｍｌ　Ｓｙｎ－Ｕｒｉｎｅの容器に入れる。該Ｓｙｎ－Ｕｒｉｎｅを食品着色料で染色して、フォームにおけるその吸収および上昇をより容易にモニターする。ストップウォッチを用いて、液体レベルがフォーム試料における５ｃｍ垂直高さに到達するのに要する時間を測定する。
パーセント自由液体：
未吸収水の量は、予備硬化または硬化段階後に容器中のフォームから流体をデカントし、デカントした流体を秤量することによって測定した。
実施例１－１５
各実施例では、水中の約１０重量％塩化カルシウムおよび０．１５重量％過硫酸カリウムの溶液を、モノマーおよび界面活性剤混合物を含有するビーカーに、空気駆動ペイントスターラーで混合しつつ添加した。該モノマー溶液は１０重量％スチレン、４０重量％ジビニルベンゼンおよび５０重量％２－エチルヘキシルアクリレートである実施例１０を除き、２０重量％スチレン、２０重量％ジビニルベンゼン、および６０重量％２－エチルヘキシルアクリレートであった。加えて、実施例１５については、存在するモノマーに基づき１．１重量％をエマルジョンが形成された後に添加し、次いで、ペイントスターラーでの撹拌をさらに２分間継続した。エマルジョンは４０℃の温度で形成された。次いで、エマルジョンをプラスチック容器に入れ、蓋で覆い、オーブンに入れて硬化させた。表１はモノマーに対する水の比、界面活性剤の量およびタイプ（モノマーに基づく重量％）、硬化温度、硬化時間、および硬化後のパーセント自由水を含む。次いで、硬化させたフォームをすすぎ、前記したごとく乾燥し、パーセント歪み（「歪み」）、圧縮たわみに対するパーセント歪み（「ＲＴＣＤ」）、フォーム密度（「ＦＤ」）、自由膨潤（「ＦＳ」）、および垂直ウィッキング率（「ＶＷＲ」）を前記したごとくに測定した。フォーム特性を後記表２にリストする。

表 1

実施例番号	油に対する水の比	モノマーに基づく界面活性剤重量%	硬化温度(℃)	硬化時間(時間)	自由水(%)
1	30/1	5.8 WITCAMIDE 511 5.8 DDBSS	60	69	4.3
2	30/1	5.8 WITCAMIDE 511 5.8 DDBSS	126	4	0.0
3	60/1	0.64 MIRAMINE OC 1.3 ADOGEN 444 0.64 DDBSS	60	22	4.9
4	30/1	4.5 MIRAMINE OC 1.5 DDBSS	60	24	24.2
5	30/1	1.0 ADOGEN 444 1.0 DDBSS	60	22	4.0
6	50/1	1.0 ADOGEN 444 1.0 DDBSS	60	22	13.9
7	30/1	6.0 VARIQUAT B345 3.0 DDBSS	60	22	12.0
8 **	30/1	3.2 VARISOFT 475 3.2 ALDO MSLG	60	22	0.8
9**	50/1	1.5 VARISOFT 475 1.5 ALDO MSLG	60	22	32.7
10	60/1	12.6 SPAN 20 1.0 ADOGEN 444 1.0 DDBSS	60	23	1.64
11	30/1	1.0 ADOGEN 444 1.0 DDBSS	115	4	0.0
12	30/1	3.0 ADOGEN 444 3.0 DDBSSS	125	4	0.0
13	30/1	2.0 SPAN 20 0.5 ADOGEN 444 0.6 DDBSSS	60	26	13.0
14	30/1	6.3 SPAN 20 0.4 ADOGEN 444 0.3 DDBSS	100	17	0.0
15	30/1	6.3 SPAN 20 2.0 ADOGEN 444 2.0 DDBSS	100	1.25	8.0

**比較例

表　2

フォーム特性

実施例	歪み (%)	RTCD g/g	FD mg/cm³	FS g/g	VWR 秒
1	58.2	13.9	26.2	28.6	54.0
2	53.2	13.9	29.5	30.1	170.0
3	73.4	13.5	17.2	44.5	50.0
4	28.9	16.0	32.3	22.8	73.0
5	15.5	2.31	31.7	24.7	187.0
6	35.5	30.3	20.1	38.6	294.0
7	25.6	16.7	31.2	21.3	63.0
8 **	51.4	28.7	32.4	28.7	>600.0
9 **	67.4	6.1	30.6	9.7	>600.0
10	58.4	27.0	15.4	53.7	96.0
11	34.1	15.0	31.2	22.8	65.8
12	52.3	9.0	33.9	19.7	105.0
13	11.8	14.7	37.2	16.5	49.0
14	42.6	22.9	27.7	29.4	>600.0
15	65.0	10.4	*	28.6	335.0

＊データは得られず

**比較例

実施例２、１１、１２、１４および１５は、エマルジョンが１００℃ないし１２６℃の温度の硬化の十分な時間、安定であったことを示す。比較すると、本発明の界面活性剤の代わりに（モノマーに基づき）１２重量％のＳＰＡＮ２０を用い同様のエマルジョンは急速に破壊され、１２６℃まで加熱するとフォームへと硬化しないであろう。より高い温度での硬化の実施可能の重要なことは、硬化が硬化温度にて止まるのがかなり短くて達成できるということである。（モノマーに基づき）１２重量％のＳＰＡＮ２０にての他は同様のエマルジョンは６０℃で硬化するのに約１６ないし２４時間要するであろう。

実施例１、２、１０および１５以外の実施例は、各々、安定なエマルジョンが、混合物中１０重量％よりかなり未満の界面活性剤にて形成されることを示す。比較すると、ＳＰＡＮ２０が同様の条件下で使用されると、約１２重量％の界面活性剤が必要である。界面活性剤は得られたフォームのコストのかなりの部分を占め、従って、必要な界面活性剤の量をかなり減少させると大いに益となる。

実施例３、６、９および１０は、５０または６０いずれかの水／油比率にて調製した。比較すると、約１２重量％　ＳＰＡＮ▲Ｒ▼２０界面活性剤にては、約４０の水／油比が達成可能に過ぎない。より高い水／油比率の結果、密度が低いフォームが得られ、従って、該容量のフォームを生成させるのに必要なモノマーおよび界面活性剤はより少なく、一般に、より大量の流体が該フォームによって吸収され得る。

従って、これらの実施例は、本発明の界面活性剤混合物の使用からの有意で予期せぬ結果を示す。本発明のカチオン性およびアニオン性界面活性剤の組合せの使用は、エマルジョンが破壊することなく高温の迅速な硬化を可能とし、その結果、フォーム特性が改良され、界面活性剤必要性が劇的に低下する。

フロントページの続き

(72)発明者　ブラウンスコーム，トーマス・フエアチヤイルド
アメリカ合衆国、テキサス・７００５、ヒユーストン、アムヘルスト・２７３７

審査官　▲吉▼澤　英一

(56)参考文献　特表平１１－５００７６３（ＪＰ，Ａ）
特表２０００－５１１２２７（ＪＰ，Ａ）
特表２０００－５００７９６（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５０２３１４（ＪＰ，Ａ）
特表平０７－５０７３４０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F 2/00 - 2/60