(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2005-504865
(P2005-504865A)
(43)公表日　平成17年2月17日(2005.2.17)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C08F 8/30	C08F 8/30		3E086
B65D 65/02	B65D 65/02	F	4C056
C08K 5/357	C08K 5/357		4J002
C08L 101/14	C08L 101/14		4J100
// C07D 265/32	C07D 265/32		

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 62 頁）

(21)出願番号　特願2003-534464(P2003-534464)
(86)(22)出願日　平成14年9月27日(2002.9.27)
(85)翻訳文提出日　平成16年4月5日(2004.4.5)
(86)国際出願番号　PCT/EP2002/010866
(87)国際公開番号　WO2003/031482
(87)国際公開日　平成15年4月17日(2003.4.17)
(31)優先権主張番号　101 49 267.7
(32)優先日　平成13年10月5日(2001.10.5)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

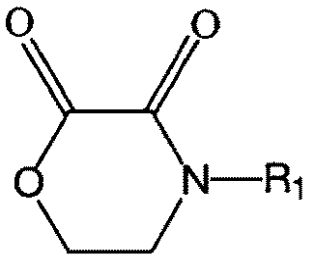
(71)出願人　595123069
ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国　デー－６７０５６　ルートビヒシャフェン（番地なし）
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

最終頁に続く

(54)【発明の名称】モルホリン－２，３－ジオンを用いたヒドロゲルの架橋法

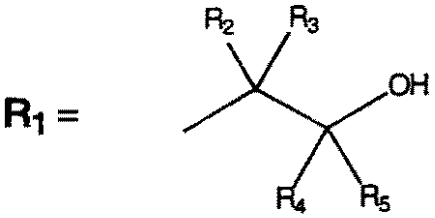
(57)【要約】
本発明は、２，３－モルホリン－２，３－ジオンを用いた、吸水性ヒドロゲルのゲル又は表面後架橋のための方法、及び後架橋されたヒドロゲル及びその使用に関する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
水性液体を吸収するヒドロゲルを形成するポリマーを製造するための出発ポリマーの架橋法において、一般式１：
【化１】



(式1)

［式中、基R_1は水素、C_1～C_4－アルキル、C_1～C_4－ヒドロキシアルキル又は式2
【化２】



(式2)

［式中、R_2、R_3、R_4、R_5は互いに無関係であり、C_1～C_4－アルキル、C_1～C_4－ヒドロキシアルキル又は水素を表す］の基の１つのいずれかを表す］の架橋剤を使用することを特徴とする、水性液体を吸収するヒドロゲルを形成するポリマーを製造するための出発ポリマーの架橋法。
【請求項２】
カルボキシル基を含有する出発ポリマーの表面後架橋法において、請求項１記載の一般式１の架橋剤を使用することを特徴とする、カルボキシル基を含有する出発ポリマーの表面後架橋法。
【請求項３】
出発ポリマーを架橋剤で処理し、処理の間又は後に、温度を上昇させることにより後架橋及び乾燥させ、その際、架橋剤が不活性溶剤中に含有されている、請求項１又は２記載の架橋法。
【請求項４】
架橋剤がＮ－ヒドロキシエチル－２，３－モルホリンジオンである、請求項１から３までのいずれか１項記載の方法。
【請求項５】
出発ポリマーが、ポリマーアクリル酸又はポリアクリレート、殊に、多官能性エチレン性不飽和ラジカル架橋剤を使用したラジカル重合により得られたポリマーアクリル酸又はポリアクリレートである、請求項１から４までのいずれか１項記載の方法。
【請求項６】
物質混合物において、請求項１又は請求項４記載の式１の架橋剤、及び、水、水と水中で無限に可溶性である１種以上の有機溶剤との混合物、又は水と１種以上の一官能性もしくは多官能性アルコールとの混合物から成る群から選択された溶剤を含有することを特徴とする物質混合物。
【請求項７】
溶剤が、この溶液のアルコール含量が１０～９０質量％、有利に１５～６５質量％であるようなアルコール／水－混合物である、請求項６記載の物質混合物。

【請求項８】
アルコールが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール又は１，３－プロパンジオールである、請求項６又は７記載の物質混合物。
【請求項９】
物質混合物中の架橋剤が０．１～１０質量％、殊に０．５～３質量％である、請求項６から８までのいずれか１項記載の物質混合物。
【請求項１０】
請求項６から９までのいずれか１項記載の物質混合物を使用する、請求項１から５までのいずれか１項記載の方法。
【請求項１１】
架橋剤及び溶剤を含有する物質混合物を、出発ポリマーの質量に対して、０．１～２０質量％、殊に０．５～１０質量％の割合で使用する、請求項１から５又は１０のいずれか１項記載の方法。
【請求項１２】
架橋剤を、出発ポリマーに対して０．０１～５．０質量％、有利に０．０２～３．０質量％、極めて殊に有利に０．０３～１．０質量％、殊に０．０５～０．１質量％の配量で使用する、請求項１から５又は１０又は１１のいずれか１項記載の方法。
【請求項１３】
請求項１から５又は１０から１２までのいずれか１項記載の方法により得ることができるポリマー。
【請求項１４】
衛生用品、包装材、及び不織布における、請求項１３記載のポリマーの使用。
【請求項１５】
架橋された、又は熱処理により架橋可能なポリマーを製造するための、請求項６から９までのいずれか１項記載の物質混合物の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、モルホリン－２，３－ジオンを用いた、吸水性ヒドロゲルのゲル又は表面後架橋のための方法、及び後架橋されたヒドロゲル及びその使用に関する。
【０００２】
膨潤可能なヒドロゲルを形成するポリマー、いわゆる高吸収体（Super-Absorbing Polymers）は先行技術から公知である。これは柔軟な親水性ポリマーの網状構造であり、このポリマーはイオン性の性質並びに非イオン性の性質を有していてもよい。これは、ヒドロゲルを形成しながら水性液体を吸収することができかつ、従って有利にタンポン、おむつ、生理帯、失禁用品、子供用のトレーニング下着、靴中敷及び体液を吸収する際の他の衛生用品の製造のために使用される。高吸収体は、更に、液体、特に水又は水溶液を吸収する他の工業分野において使用される。この分野は、例えば貯蔵、包装、輸送（水に敏感な製品の包装材料、例えば生花輸送、衝撃保護）；食料品分野（肉、精肉の輸送、精肉／肉－包装内での水、血液の吸収）；医薬品（創傷プラスター、火傷包帯用又は他の湿った傷用の吸水性材料）、化粧品（薬理化学物質及び医薬品用の担持材料、リュウマチ用プラスター、超音波ゲル、冷却ゲル、化粧品用増粘剤、サンスクリーン）；油／水－もしくは水／油－エマルション用の増粘剤；繊維製品（手袋、スポーツウェア、繊維製品中の湿分調節、靴中敷）；化学工業的用途（有機反応用の触媒、大きな機能性分子（酵素）の固定、凝集用の接着剤、蓄熱材、濾過助剤、ポリマー積層品中の親水性成分、分散剤、液化剤）；建築物又は構築物、設備（粉末射出成形品、粘土ベースの化粧塗り、振動抑制媒体、水の多い地盤のトンネル掘削の際の助剤、ケーブルコーティング）；水処理、廃棄物処理、水分離（解凍剤、例えば再利用可能な砂嚢）；清浄化；農業工業（灌漑、雪解け水及び結露沈積物の保持、コンポスト添加物、真菌／昆虫による被害からの森林保護、植物に関して

作用物質の遅延放出）；防火（火の粉）（ＳＡＰゲルを用いた家屋の被覆もしくは家の壁の被覆、水は著しく高い熱容量を有するため、着火を阻止することができる；火災時、例えば森林火災時のＳＡＰゲルの吹き付け）；熱可塑性ポリマー中での同時押出剤（多層の親水化）シート、水を吸収することができるシート及び熱可塑性成形品の製造（例えば農業用の雨水及び結露水を貯蔵するシート；果実及び野菜の鮮度維持のためのＳＡＰ含有シート、これらは湿ったシートで包装できる；凝結液滴を形成させずに果実及び野菜から出る水を保持し、かつこの水を部分的に果実及び野菜に再び放出し、腐敗及び傷みを生じさせないＳＡＰ、例えば食品用、例えば肉、魚、野菜、果実及び野菜の包装用ＳＡＰ－ポリスチレン－同時押出物）；作用物質調製剤中の担持物質（医薬、農薬）である。衛生用品では、この高吸収体は、通常、いわゆる吸収剤コア内に存在し、このコアは他の材料として特に繊維（セルロース繊維）を有し、この繊維は一種の液体リザーバーとして自発的に生じた液体量を中間貯蔵しかつ吸収剤コア内で高吸収体への体液の良好な通路網を保証する。

【０００３】

おむつ構造の最近の傾向は、わずかな割合のセルロース繊維及び高い割合のヒドロゲルを有するより薄い構造体を製造することにある。次第に薄くなるおむつ構造体のこの傾向と共に、水膨潤性の親水性ポリマーに関する要求はこの数年にわたり明らかに変化している。高吸収性のヒドロゲルの開発の初期にはまず最初に単独で著しく高い膨潤能力が強調されていたが、後になって液体を伝達及び分散する高吸収体の能力が極めて重要であることが明らかとなった。従来の高吸収体は表面が液体で濡れた場合に著しく膨潤し始めるため、粒子内部への液体の輸送が著しく困難であるか又は全く停止されてしまうことが明らかとなった。この高吸収体の特性は「ゲルブロッキング」ともいわれる。衛生用品のより高い積載能力（単位面積当たりのポリマー）に基づき、このポリマーは膨潤した状態で、後続する液体のために遮断層を形成してはならない。この製品が良好な輸送特性を示す場合には、全体の衛生用品の最適な利用を保証できる。従って極端な場合に液体の流出、いわゆる衛生用品の漏れを引き起こすこのゲルブロッキングの現象は阻止される。この液体の伝達及び分散はつまり体液の初期の吸収時にも極めて重要である。例えば膨潤状態で高いゲル強度を示すヒドロゲルは良好な輸送特性を有している。わずかなゲル強度しか示さないゲルは、適用された圧力（体圧）下で変形可能であり、高吸収体／セルロース繊維－吸収体中の孔を塞ぎ、それにより更に液体を吸収することを妨げてしまう。高めたゲル強度は通常高い架橋によって達成され、それにより確かに製品の保持率は低下する。ゲル強度を高める優れた方法は表面後架橋である。この方法の場合、平均的な架橋密度を有する乾燥した高吸収体を付加的に架橋させる。この表面後架橋により、高吸収体粒子のシェル中の架橋密度は向上し、それにより圧力負荷の下での吸収はより高水準に引き上げられる。高吸収体シェル中での吸収容量は低下する一方で、この高吸収体粒子のコアは可動のポリマー鎖の存在によってシェルと比較して改善された吸収容量を有するため、このシェル構造によってゲルブロッキング効果を生じさせずに、改善された液体伝達が保証される。高吸収体の全体の容量は突発的ではなく、時間的にずらして利用することによって十分に望ましい。この衛生用品は一般に複数回尿にさらされるため、この高吸収体の吸収能力は有利に最初の処置の後に尽きてしまってはならない。

【０００４】

親水性高膨潤性ヒドロゲルは、特に（共）重合した親水性モノマーからのポリマー、１種又は数種の親水性モノマーの適当なグラフト基体へのグラフト（コ）ポリマー、架橋したセルロースエーテル又はデンプンエーテル、架橋したカルボキシメチルセルロース、部分的に架橋したポリアルキレンオキシド又は水性液体中で膨潤可能な天然生成物、例えばグアール誘導体（Guarderivate）である。このようなヒドロゲルは水溶液吸収生成物として、おむつ、タンポン又は生理帯及びその他の衛生用品の製造のために、並びに農業園芸における水を保持する材料としても使用される。

【０００５】

適用特性、例えばおむつにおける再湿潤、及びＡＵＬを改善するために、親水性高膨潤性

ヒドロゲルは一般に表面後架橋又はゲル後架橋される。この後架橋は当業者に自体公知であり、有利に水性ゲル相中で、又は粉砕されかつ篩別されたポリマー粒子の表面後架橋として行われる。

【０００６】

このために適当な架橋剤は、親水性ポリマーのカルボキシル基と共有結合を形成し得る基を少なくとも２個含有する化合物である。適当な化合物は例えばジ－又はポリグリシジル化合物、例えばホスホン酸ジグリシジルエステル、アルコキシシリル化合物、ポリアジリジン、ポリアミン又はポリアミドアミンであり、その際、上記化合物は相互の混合物で使用されてよい（例えばＥＰ－Ａ－００８３０２２、ＥＰ－Ａ－０５４３３０３及びＥＰ－Ａ－０５３０４３８を参照のこと）。架橋剤として適当なポリアミドアミンは、殊にＥＰ－Ａ－０３４９９３５に記載されている。

【０００７】

該架橋剤の本質的な欠点の１つはその高い反応性であり、それというのも、不所望の副生成物を回避するために、製造運転中に特別な保護措置が必要となるからである。同様に、上記の架橋剤は皮膚刺激特性を有しており、これは衛生用品を使用する際に問題を生じる。

【０００８】

架橋剤として、多官能性アルコールも公知である。例えば、ＥＰ－Ａ－０３７２９８１、ＵＳ－４６６６９８３及びＵＳ－５３８５９８３には親水性ポリアルコールの使用及びポリヒドロキシ界面活性剤の使用が記載されている。反応はこれに基づいて１２０～２５０℃の高温で実施される。該方法は、架橋の際にもたらされるエステル交換反応自体が、この温度で単に緩慢に進行するに過ぎないという欠点を有する。

【０００９】

更に、架橋剤としてＷＯ９９／４２４９４には２－オキサゾリドン及びその誘導体が、ＷＯ００／３１１５３には２－オキソテトラヒドロ－１，３－オキサジン及びその誘導体が、ＷＯ００／３１１５２にはＮ－アシル－２－オキサゾリドンが、ＷＯ９９／４３７２０にはビス－及びポリ－２－オキサゾリジノンが、適当な架橋剤として記載されている。これらは確かに衛生用品における使用に関する要求を満たすが、しかしながら化合物として市販されておらず、純粋形での製造が比較的困難である。

【００１０】

更に、架橋剤としてβ－ヒドロキシアルキルアミドがＵＳ６２３９２３０に記載されている。これも衛生用品における使用に好適である。該化合物の欠点は、比較的高い使用量が必要であること、及びそれに関連するコストである。

【００１１】

従って、できる限り短い反応時間、及びできる限り低い反応温度で使用可能な、高吸収体のための他の架橋物質を見出すという課題が存在していた。

【００１２】

驚異的にも、モルホリン－２，３－ジオンは、特に前記課題を解決するための架橋剤として適当であることが見出された。

【００１３】

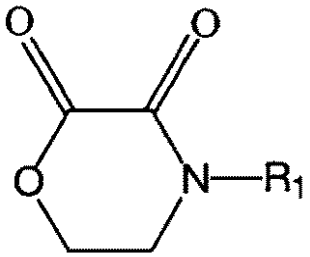
モルホリン－２，３－ジオン自体は、特定のオキサミン酸誘導体を製造するための出発物質として刊行物ＥＰ３７１６４０の記載から公知である。

【００１４】

本発明の対象は、一般式１：

【００１５】

【化１】

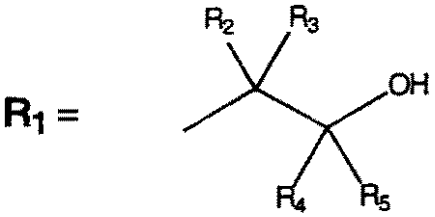


(式1)

［式中、基R_1は水素、C_1～C_4－アルキル、C_1～C_4－ヒドロキシアルキル又は式2

【００１６】

【化２】



(式2)

［式中、R_2、R_3、R_4、R_5は互いに無関係であり、C_1～C_4－アルキル、C_1～C_4－ヒドロキシアルキル又は水素を表す］の基のいずれかを表す］の架橋剤を使用することを特徴とする、水性液体を吸収するヒドロゲルを形成するポリマーを製造するための出発ポリマーの架橋法である。架橋とは、ゲル架橋（直鎖又は弱架橋されたポリマーの横架橋）及び表面後架橋であると解釈される。表面後架橋とは、出発ポリマーの表面的なより強度の横架橋と解釈され、これによりコアーシェル構造がもたらされる。出発ポリマーとは、架橋前のポリマーであると解釈される。水性液体を吸収するヒドロゲルを形成するポリマーは、少なくとも自重の蒸留水、有利に自重の１０倍の蒸留水の吸収を伴うポリマーであり、該吸収は有利に０．７ｐｓｉの圧力下でも達成される。

【００１７】

表面後架橋は有利である。出発ポリマーは、有利にカルボキシル基を含有する。

【００１８】

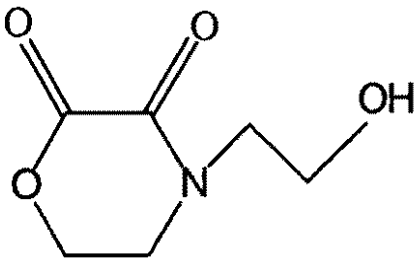
上記の架橋法の場合、出発ポリマーを架橋剤で処理し、有利に処理の間又は後に、温度を上昇させることにより後架橋及び乾燥させ、その際、架橋剤は有利に不活性溶剤中に含有されている。不活性溶剤とは、反応の際に、出発ポリマーとも架橋剤とも本質的に反応しない溶剤であると解釈される。９０％を上回って、有利に９５％を上回って、殊に有利に９９％を上回って、殊に９９．５％を上回って、化学的に出発ポリマー又は架橋剤と反応しない溶剤は有利である。

【００１９】

上記方法における殊に有利な架橋剤は、Ｎ－２－ヒドロキシエチル－モルホリン－２，３－ジオン（式３）である：

【００２０】

【化３】



(式3)

【００２１】
これは殊に単純かつ廉価に製造可能である。
【００２２】
３０～２５０℃、殊に５０～２００℃の温度範囲は後架橋及び乾燥のために有利であり、１００～１８０℃の範囲は極めて殊に有利である。表面後架橋溶液の塗布は、有利に適当な噴霧ミキサー中でポリマーに吹付けることにより行われる。吹付けに引き続き、ポリマー粉末を熱的に乾燥させ、その際、架橋反応は乾燥の前のみならず間にも生じ得る。反応ミキサー又は混合－及び乾燥装置、例えばレーディゲーミキサー（Loedige-Mischer）、ベペックスーミキサー（BEPEX-Mischer）、ナウターミキサー(NAUTA-Mischer)、シュッギーミキサー(SHUGGI-Mischer)又はプロセスオール(PROCESSALL)中での架橋剤の溶液の吹付けは有利である。その上、流動床型乾燥器を使用することもできる。
【００２３】
この乾燥は、ミキサー自体の中で、ジャケットの加熱によるか又は加熱空気の吹込によって行うことができる。同様に、後方接続された乾燥器、例えばシェルフ(Horden)乾燥器、回転管型オーブン、又は加熱可能なスクリュー装置は適当である。しかしながら、例えば共沸蒸留を乾燥法として利用することもできる。前記温度での反応ミキサー又は乾燥器中での有利な滞留時間は、６０分未満、殊に有利に３０分未満である。
【００２４】
出発ポリマーが、ポリマーアクリル酸又はポリアクリレート、殊に、多官能性エチレン性不飽和ラジカル架橋剤を使用するラジカル重合により得られたポリマーアクリル酸又はポリアクリレートであるような上記方法は有利である。
【００２５】
更に本発明は、式１の架橋剤又は有利な架橋剤、及び、水、水と水中で無限に可溶性である１種以上の有機溶剤との混合物、又は水と１種以上の一官能性もしくは多官能性アルコール、例えばメタノール及びグリセリンとの混合物から成る群から選択された溶剤を含有する物質混合物に関する。アルコールは、有利に１、２又は３個のＯＨ基を有し、かつ有利に１～１０個、殊に４個までのＣ原子を有する。１級及び２級アルコールは有利である。
【００２６】
物質混合物において、溶剤は、１０～９０質量％、有利に３０～７０質量％、更に有利に１５～６５質量％、殊に４０～６０質量％の該溶液のアルコール含量を有するアルコール／水－混合物中に存在する。
【００２７】
有利なアルコールは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール又は１，３－プロパンジオールである。
【００２８】
有利な物質混合物は、物質混合物中に０．１～２０質量％、殊に０．５～１０質量％、有利に３質量％までの架橋剤を含有する。
【００２９】
有利な上記方法において、上記の物質混合物が使用される。
【００３０】
出発ポリマーの質量に対して、０．１～２０質量％、殊に０．５～１０質量％の割合で架橋剤及び溶剤を含有する物質混合物を使用する方法は有利である。
【００３１】
架橋剤を、出発ポリマーに対して０．０１～５質量％、有利に０．０２～３．０質量％、極めて殊に有利に０．０３～１．０質量％、殊に０．０５～０．１質量％の計量供給量で使用する方法は有利である。
【００３２】
上記の１つの方法により製造されたポリマー、及び衛生用品、包装材、及び不織布における該ポリマーの使用、並びに、架橋された、又は熱処理により架橋可能なポリマーを製造

するための、殊にラッカー及び染料における、上記の１つの物質混合物の使用の特許の保護が請求される。

【００３３】

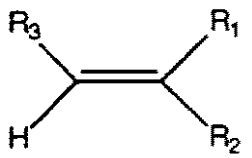
本発明による方法において使用可能な親水性高膨潤性ヒドロゲル（出発ポリマー）は、殊に（共）重合された親水性モノマーから成るポリマー、１種又は数種の親水性モノマーの適当なグラフト基体へのグラフト（コ）ポリマー、架橋したセルロース－又はデンプンエーテル、又は水性液体中で膨潤可能な天然生成物、例えばグアール誘導体（Guarderivate）である。上記ヒドロゲルは当業者に公知であり、例えばＵＳ－４２８６０８２、ＤＥ－Ｃ－２７０６１３５、ＵＳ－４３４０７０６、ＤＥ－Ｃ－３７１３６０１、ＤＥ－Ｃ－２８４００１０、ＤＥ－Ａ－４３４４５４８、ＤＥ－Ａ４０２０７８０、ＤＥ－Ａ－４０１５０８５、ＤＥ－Ａ－３９１７８４６、ＤＥ－Ａ－３８０７２８９、ＤＥ－Ａ－３５３３３３７、ＤＥ－Ａ－３５０３４５８、ＤＥ－Ａ－４２４４５４８、ＤＥ－Ａ－４２１９６０７、ＤＥ－Ａ－４０２１８４７、ＤＥ－Ａ－３８３１２６１、ＤＥ－Ａ－３５１１０８６、ＤＥ－Ａ－３１１８１７２、ＤＥ－Ａ－３０２８０４３、ＤＥ－Ａ－４４１８８８１、ＥＰ－Ａ－０８０１４８３、ＥＰ－Ａ－０４５５９８５、ＥＰ－Ａ－０４６７０７３、ＥＰ－Ａ－０３１２９５２、ＥＰ－Ａ－０２０５８７４、ＥＰ－Ａ－０４９９７７４、ＤＥ－Ａ２６１２８４６、ＤＥ－Ａ－４０２０７８０、ＥＰ－Ａ－０２０５６７４、ＵＳ－５１４５９０６、ＥＰ－Ａ－０５３０４３８、ＥＰ－Ａ－０６７００７３、ＵＳ４０５７５２１、ＵＳ－４０６２８１７、ＵＳ－４５２５５２７、ＵＳ－４２９５９８７、ＵＳ－５０１１８９２、ＵＳ－４０７６６６３又はＵＳ－４９３１４９７に記載されている。例えばＷＯ０１／３８４０２に記載されているような製造法からの高膨潤性ヒドロゲル、並びに、ＤＥ１９８５４５７５に記載されているような無機－有機ハイブリッド高膨潤性ヒドロゲルも殊に適当である。上記特許明細書の内容、殊に該方法により製造されたヒドロゲルは、本発明の開示の明らかな構成要素である。

【００３４】

この親水性高膨潤性ヒドロゲルの製造に適当な親水性モノマーは、例えば重合可能な酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、マレイン酸（その無水物を含む）、フマル酸、イタコン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンホスホン酸、並びにそのアミド、ヒドロキシアルキルエステル及びアミノ基含有又はアンモニウム基含有エステル及びアミドである。更に、水溶性Ｎ－ビニルアミド又は塩化ジアリルジメチルアンモニウムである。有利な親水性モノマーは式４

【００３５】

【化４】



(式 4)

【００３６】

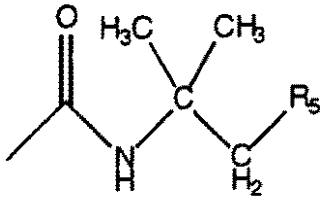
［式中、

R_1 は水素、メチル又はエチルであり、

R_2 は－$COOR_4$、スルホニル基又はホスホニル基、（C_1～C_4）－アルカノールでエステル化されたホスホニル基、又は式５

【００３７】

【化５】



(式 5)

の基であり、
R_3は水素、メチル、エチル又はカルボキシル基であり、
R_4は水素、アミノ又はヒドロキシ－（C_1～C_4）－アルキルであり、かつ
R_5はスルホニル基、ホスホニル基又はカルボキシル基を表す］の化合物である。

【００３８】

（C_1～C_4）－アルカノールのための例は、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール又はｎ－ブタノールである。

【００３９】

殊に有利な親水性モノマーは、アクリル酸及びメタクリル酸である。

【００４０】

グラフト共重合によりオレフィン性不飽和酸を得ることができる親水性ヒドロゲルのための適当なグラフト基体は、天然又は合成の原料であることができる。この例は、デンプン、セルロース又はセルロース誘導体並びに他の多糖類及びオリゴ糖類、ポリアルキレンオキシド、特にポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシド、並びに親水性ポリエステルである。

【００４１】

吸水性ポリマーは、水溶性ポリマーマトリックス上へのアクリル酸又はアクリレートのラジカルグラフト共重合により得ることができる。適当な水溶性ポリマーマトリックスは、例えば、これに限定されるものではないが、アルギネート、ポリビニルアルコール及び多糖類、例えばデンプンである。本発明の範囲内におけるグラフト共重合の場合、多官能性エチレン性不飽和ラジカル架橋剤が使用される。

【００４２】

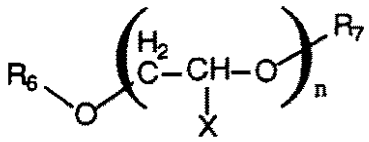
吸水性ポリマーは、一方ではポリマーアクリル酸又はポリアクリレートからの、他方ではシリケート、アルミネート、又はアルモシリケートからの有機－無機ハイブリッドポリマーであってよい。殊に、多官能性エチレン性不飽和ラジカル架橋剤を使用し、その製造方法において水中で可溶性のシリケート又は可溶性のアルミネート又は双方の混合物を使用することができるラジカル重合により得られたポリマーアクリル酸又はポリアクリレートを使用することができる。

【００４３】

適当なポリアルキレンオキシドは例えば式６

【００４４】

【化６】



(式 6)

【００４５】

［式中、
R_6及びR_7は、相互に無関係に、水素、アルキル、アルケニル又はアリールであり、
Ｘは水素又はメチルであり、かつ
ｎは１～１００００の整数を表す］を示す。

【００４６】

R_6及びR_7は、有利に水素、（C_1～C_4）－アルキル、（C_2～C_6）－アルケニル又はフェニルである。

【００４７】

有利なヒドロゲルは、殊にポリアクリレート、ポリメタクリレート及びＵＳ－４９３１４９７、ＵＳ－５０１１８９２及びＵＳ－５０４１４９６に記載されたグラフトコポリマーである。極めて殊に有利なヒドロゲルは、ＷＯ０１／３８４０２に記載された混練ポリマー(Kneterpolymere)及び、ＤＥ１９８５４５７５に記載されたポリアクリレートベースのハイブリッド有機－無機ヒドロゲルである。

【００４８】

親水性高膨潤性ヒドロゲルは有利に架橋されており、即ち、該ヒドロゲルは、ポリマー網状構造中に重合導入されている少なくとも２個の二重結合を有する化合物を含有する。適当な架橋剤は、殊にメチレンビスアクリル－もしくは－メタクリルアミド、ポリオールの不飽和モノ－又はポリカルボン酸のエステル、例えばジアクリレート又はトリアクリレート、例えばブタンジオール－又はエチレングリコールジアクリレートないし－メタクリレート、及びトリメチロールプロパントリアクリレート及びアリル化合物、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、マレイン酸ジアリルエステル、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、ホスホン酸のアリルエステル、並びに例えばＥＰ－Ａ－０３４３４２７に記載されているビニルホスホン酸誘導体である。しかしながら本発明による方法において、ポリアリルエーテルを架橋剤として使用しながら、アクリル酸の酸性単独重合により製造されるヒドロゲルは殊に有利である。適当な架橋剤は、ペンタエリトリトールトリ－及び－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、モノエチレングリコール－ジアリルエーテル、グリセロールジ－及びトリアリルエーテル、ソルビトールをベースとするポリアリルエーテル、並びにそのエトキシル化された変形である。更に殊に有利な架橋剤は、ポリエチレングリコール－ジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートのエトキシル化誘導体、例えばSartomer SR 9035、並びにグリセリンジアクリレート及びグリセリントリアクリレートのエトキシル化誘導体である。当然のことながら、上記架橋剤の混合物も使用することができる。

【００４９】

吸水性ポリマーは、有利にポリマーアクリル酸又はポリアクリレートである。この吸水性ポリマーの製造は、刊行物の記載から公知である方法により行われてよい。架橋性コモノマーを含有する（０．００１～１０モル％）ポリマーは有利であるが、しかしながら多官能性エチレン性不飽和ラジカル架橋剤を使用したラジカル重合により得られたポリマーは極めて殊に有利である。

【００５０】

親水性高膨潤性ヒドロゲルは自体公知の重合法により製造されてよい。水性溶液中でのいわゆるゲル重合による重合は有利である。この場合、１種以上の親水性モノマー及び場合により適当なグラフト基体の１５～５０質量％の水溶液を、ラジカル開始剤の存在で、有利に機械的な完全混合なしに、トロムスドルフ－ノーリッシュ効果(Makromol. Chem. 1, 169 (1947))を利用して重合させる。重合反応は０℃～１５０℃、有利に１０℃～１００℃の温度範囲内で、標準圧、及び高められたか又は低められた圧力下で実施されてよい。通常のように、この重合は、保護ガス雰囲気中で、有利に窒素下で実施することもできる。重合を生じさせるために、高エネルギー電磁放射線又は慣用の化学的重合開始剤、例えば有機ペルオキシド、例えばベンゾイルペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、アゾ化合物、例えばアゾジイソブチロニトリル、並びに無機ペルオキシ化合物、例えば$(NH_4)_2S_2O_8$、$K_4S_2O_8$又はH_2O_2を採用する。

【００５１】

これを、場合により、還元剤、例えばアスコルビン酸、亜硫酸水素ナトリウムと、硫酸鉄（ＩＩ）、又は還元成分として脂肪族及び芳香族スルフィン酸、例えばベンゼンスルフィ

ン酸及びトルエンスルフィン酸又はこれらの酸の誘導体を含有するレドックス系、例えば、ＤＥ－Ｃ－１３０１５６６に記載されているようなスルフィン酸、アルデヒド及びアミノ化合物からのマンニッヒ付加物と組み合わせて使用することができる。５０～１３０℃、有利に７０～１００℃の温度範囲内で、ポリマーゲルを数時間後加熱することにより、ポリマーの品質特性をさらに改善することができる。

【００５２】

得られたゲルは、使用されたモノマーに対して０～１００モル％、有利に２５～１００モル％、殊に有利に５０～８５モル％が中和され、その際、慣用の中和剤、有利にアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物又は相応するアルカリ金属炭酸塩、しかしながら殊に有利に水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムが使用されてよい。

【００５３】

通常、中和は中和剤を水溶液として、又は有利に固体として混入することにより達成される。これに加えてゲルは例えば肉挽き機を用いて機械的に粉砕され、中和剤が噴霧、散布又は注入され、その後慎重に混合される。それに加え、得られたゲル塊状物を更に繰り返し均質化してよい。その後、中和されたゲル塊状物は、残留湿度が有利に１０質量％未満、殊に５質量％となるまでベルト型乾燥器又はローラー乾燥器を用いて乾燥される。

【００５４】

しかしながら、重合自体は、刊行物に記載された全ての別の方法により実施されてよい。殊に、アクリル酸の中和は重合の前に実施されてよい。その後、重合は当業者に公知のベルト型反応器又は混練機中で連続的又はバッチ式で実施されてよい。ベルト型反応器中で重合を実施する際、電磁放射線を用いた、有利にＵＶ－線を用いた開始、又はレドックス開始剤系を用いた開始は殊に有利である。電磁放射線と化学的レドックス開始剤系との双方の開始法を同時に組合せることも極めて殊に有利である。

【００５５】

この後、乾燥させたヒドロゲルを粉砕及び篩別し、その際、粉砕のために通常、ロールミル、ピン型ミル又は振動ミルを使用することができる。篩別されたヒドロゲルの有利な粒径は、４５～１０００μｍ、有利に４５～８５０μｍ、殊に有利に２００～８５０μｍ、極めて殊に有利に３００～８５０μｍの範囲内である。有利に８０質量％の粒子、殊に９０質量％の粒子がこの範囲内に存在する。サイズ分布は、確立されたレーザー法を用いて測定されてよい。

【００５６】

本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマーのＣＲＣ値［ｇ／ｇ］は、明細書に記載された方法により測定することができ、かつ有利に１５より大きい、殊に１６、１８、２０、２２、２４又はそれ以上、特に有利に２５、殊に２６、２７、２８、２９、殊に３０、３１、３２、３３、３４、３５、３６、３７又はそれ以上である。

【００５７】

本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマーのＡＵＬ－０．７ｐｓｉ値［ｇ／ｇ］は、明細書に記載された方法により測定することができ、有利に８より大きい、殊に９、１０、１１、１２、１３、１４又はそれ以上、特に有利に１５、殊に１６、１７、１８、１９又はそれ以上、殊に有利に２０より大きい、殊に２１、２２、２３、２４、２５、２６、２７、２８又はそれ以上である。

【００５８】

本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマーのＡＵＬ－０．５ｐｓｉ値［ｇ／ｇ］は、明細書に記載された方法により測定することができ、有利に８より大きい、殊に９、１０、１１、１２、１３、１４又はそれ以上、特に有利に１５、殊に１６、１７、１８、１９又はそれ以上、殊に有利に２０より大きい、殊に２１、２２、２３、２４、２５、２６、２７、２８又はそれ以上である。

【００５９】

本発明によるヒドロゲルを形成するポリマーの使用及び用途

本発明は更に、

（Ａ）上側の液体透過性のカバー、
（Ｂ）下側の液体不透過性層、
（Ｃ）（Ａ）及び（Ｂ）の間に存在する、以下のものを有するコア、
本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマー１０～１００質量％、親水性繊維材料０～９０質量％、
有利に、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマー２０～１００質量％、親水性繊維材料０～８０質量％、
さらに有利に、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマー３０～１００質量％、親水性繊維材料０～７０質量％、
さらに有利に、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマー４０～１００質量％、親水性繊維材料０～６０質量％、
さらに有利に、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマー５０～１００質量％、親水性繊維材料０～５０質量％、
特に有利に、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマー６０～１００質量％、親水性繊維材料０～４０質量％、
殊に有利に、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマー７０～１００質量％、親水性繊維材料０～３０質量％、
極めて有利に、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマー８０～１００質量％、親水性繊維材料０～２０質量％、
最も有利に、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマー９０～１００質量％、親水性繊維材料０～１０質量％、
（Ｄ）場合によりコア（Ｃ）のすぐ上方又は下方に存在する薄織物層、及び
（Ｅ）場合により（Ａ）と（Ｃ）との間に存在する収容層
を含む衛生用品における、前記のヒドロゲルを形成するポリマーの使用に関する。

【００６０】

これらのパーセント数値は、１０～１００質量％の場合に、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマーについて１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９からそのそれぞれ１００質量％までであり、かつその間の％数値（例えば１２．２％）も可能であり、かつ相応する親水性繊維材料は０からそれぞれ８９、８８、８７、８６、８５、８３、８２、８１質量％までであり、かつその間のパーセント数値（例えば８７．８％）も可能であると解釈される。コア中に他の材料が存在する場合、ポリマー及び繊維のパーセント値が相応して減少する。同様のことが有利な範囲について該当し、例えば極めて有利には、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマーは８１、８２、８３、８４、８５、８６、８７、８８、８９質量％であり、繊維材料は相応して１９、１８、１７、１６、１５、１４、１３、１２、１１質量％である。本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマーの有利な範囲は２０、２１、２２、２３、２４、２５、２６、２７、２８、２９から１００質量％、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマーのさらに有利な範囲は３０、３１、３２、３３、３４、３５、３６、３７、３８、３９から１００質量％、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマーのさらに有利な範囲は４０、４１、４２、４３、４４、４５、４６、４７、４８、４９から１００質量％、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマーのさらに有利な範囲は５０、５１、５２、５３、５４、５５、５６、５７、５８、５９から１００質量％、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマーの特に有利な範囲は６０、６１、６２、６３、６４、６５、６６、６７、６８、６９から１００質量％、本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマーの殊に有利な範囲は７０、７１、７２、７３、７４、７５、７６、７７、７８、７９から１００質量％及び本発明による、ヒドロゲルを形成するポリマーの最も有利な範囲は９０、９１、９２、９３、９４、９５、９６、９７、９８、９９又は１００質量％である。

【００６１】

衛生用品とは、この場合に、大人用の失禁パッド及び失禁パンツ並びに幼児用おむつであると解釈される。

【００６２】
液体透過性のカバー（Ａ）は皮膚と直接接触する層である。このための材料は、この場合、通常の合成繊維又は半合成繊維又はポリエステル、ポリオレフィン、レイヨンのフィルム又は天然繊維、例えば綿からなる。不織布材料の場合、この繊維は一般に結合剤、例えばポリアクリレートにより結合されている。有利な材料はポリエステル、レイヨン及びこれらのブレンド、ポリエチレン及びポリプロピレンである。液体透過性の層の例は、ＷＯ９９／５７３５５Ａ１、ＥＰ１０２３８８３Ａ２に記載されている。
【００６３】
液体不透過性の層（Ｂ）は、一般にポリエチレン又はポリプロピレンからのシートからなる。
【００６４】
コア（Ｃ）は本発明によるヒドロゲルを形成するポリマーの他に親水性繊維材料を含有する。親水性とは、水性液体がこの繊維を介して迅速に分配されることであると解釈される。通常この繊維材料はセルロース、変性セルロース、レイヨン、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートである。特にセルロース繊維はパルプであるのが有利である。この繊維は一般に１～２００μｍ、有利に１０～１００μｍの直径を有する。さらに、この繊維は最短長さ１ｍｍを有する。
【００６５】
おむつの構造及び形状は一般に公知であり、例えばＷＯ９５／２６２０９第６６頁、３４行～第６９頁１１行、ＤＥ１９６０４６０１Ａ１、ＥＰ－Ａ－０３１６５１８及びＥＰ－Ａ－０２０２１２７に記載されている。一般に、おむつ及び他の衛生用品は、ＷＯ００／６５０８４の特に第６～１５頁、ＷＯ００／６５３４８の特に第４～１７頁、ＷＯ００／３５５０２の特に第３～９頁、ＤＥ１９７３７４３４、ＷＯ９８／８４３９にも記載されている。女性衛生用の衛生用品は、次の文献に記載されている。本発明による水性液体を吸収するヒドロゲルを形成するポリマーはこれらに使用することができる。文献箇所　女性衛生用品：ＷＯ９５／２４１７３：臭い制御用の吸収用品、ＷＯ９１／１１９７７：体液臭い制御、ＥＰ３８９０２３：吸収衛生用品、ＷＯ９４／２５０７７：臭い制御材料、ＷＯ９７／０１３１７：吸収衛生用品、ＷＯ９９／１８９０５、ＥＰ８３４２９７、ＵＳ５，７６２，６４４、ＵＳ５，８９５，３８１、ＷＯ９８／５７６０９、ＷＯ２０００／０６５０８３、ＷＯ２０００／０６９４８５、ＷＯ２０００／０６９４８４、ＷＯ２０００／０６９４８１、ＵＳ６，１２３，６９３、ＥＰ１１０４６６６、ＷＯ２００１／０２４７５５、ＷＯ２００１／０００１１５、ＥＰ１０５３７３、ＷＯ２００１／０４１６９２、ＥＰ１０７４２３３。タンポンは次の文献に記載されている：ＷＯ９８／４８７５３、ＷＯ９８／４１１７９、ＷＯ９７／０９０２２、ＷＯ９８／４６１８２、ＷＯ９８／４６１８１、ＷＯ２００１／０４３６７９、ＷＯ２００１／０４３６８０、ＷＯ２０００／０６１０５２、ＥＰ１１０８４０８、ＷＯ２００１／０３３９６２、ＤＥ２０００２０６６２、ＷＯ２００１／００１９１０、ＷＯ２００１／００１９０８、ＷＯ２００１／００１９０９、ＷＯ２００１／００１９０６、ＷＯ２００１／００１９０５、ＷＯ２００１／２４７２９。失禁用品は次の文献に記載されている：失禁用の使い捨て吸収用品：ＥＰ３１１３４４明細書第３～９頁；使い捨て用吸収用品：ＥＰ８５０６２３；吸収用品：ＷＯ９５／２６２０７；吸収用品：ＥＰ８９４５０２；ドライレイド繊維構造体：ＥＰ８５０６１６；ＷＯ９８／２２０６３；ＷＯ９７／４９３６５；ＥＰ９０３１３４；ＥＰ８８７０６０；ＥＰ８８７０５９；ＥＰ８８７０５８；ＥＰ８８７０５７；ＥＰ８８７０５６；ＥＰ９３１５３０；ＷＯ９９／２５２８４；ＷＯ９８／４８７５３。女性衛生用品及び失禁用品は次の文献に記載されている：月経用品、ＷＯ９３／２２９９８明細書第２６～３３頁；体液用の吸収用品：ＷＯ９５／２６２０９明細書第３６～６９頁；使い捨て用吸収用品：ＷＯ９８／２０９１６明細書第１３～２４頁；改良した複合吸収構造体：ＥＰ３０６２６２明細書第３～１４頁；排泄物吸収用品：ＷＯ９９／４５９７３。この文献及びこれらの文献は、本発明の開示に明確に取り入れられる。
【００６６】

本発明によるヒドロゲルを形成するポリマーは、水及び水性液体用の吸収材料として特に適しているため、有利に、農業園芸における水を保持する材料として、濾過助剤として及び特に衛生用品、例えばおむつ、タンポン又は生理帯の吸収性成分として使用できる。

【００６７】

本発明による高膨潤性ヒドロゲルの導入及び固定

前記した高膨潤性ヒドロゲルに対して付加的に、本発明による吸収組成物中に、高膨潤性ヒドロゲルを包含している又はこのヒドロゲルを固定している構成物が存在する。高膨潤性ヒドロゲルを収容することができかつさらに吸収層中に組み込むことができる各構成物が適している。この種の多数の組成物は既に公知であり、かつ文献中に詳細に記載されている。高膨潤性ヒドロゲルを組み込むための構成物は、例えばセルロース繊維混合物（エアレイドウェブ、ウェットレイドウェブ）からなるか又は合成のポリマー繊維（メルトブローンウェブ、スパンボンドウェブ）からなるか又はセルロース繊維と合成繊維とからなる混紡繊維製品からなる繊維マトリックスであることができる。可能な繊維材料は次の章で詳細に記載する。エアレイドウェブのプロセスは例えばＷＯ９８／２８４７８に記載されている。さらに、連続気泡フォーム又は類似の形態も高膨潤性ヒドロゲルの組み込みのために用いることができる。

【００６８】

また、この種の構成物は２枚の別個の層を融合することにより得ることができ、その際に高膨潤性ヒドロゲルを含有する１つ又は有利に多数の室が形成される。この種の室のシステムはＥＰ０６１５７３６Ａ１第７頁２６行以降に記載されている。

【００６９】

この場合に、この２つの層の少なくとも一方が水透過性であるべきである。この第２の層は水透過性であるか又は水不透過性であることができる。層材料として、薄織物又はその他の織物、独立気泡又は連続気泡フォーム、穴が開けられたフィルム、エラストマー又は繊維材料からなる織物を使用することができる。吸収性組成物が層の構成物からなる場合には、この層材料は多孔構造を有し、この孔の寸法は高膨潤性ヒドロゲル粒子を保持するために十分に小さくなければならない。吸収性組成物の構成物のための前記の例は、少なくとも２つの層からなる積層体を有し、この２つの層の間に高膨潤性ヒドロゲルが組み込まれてかつ固定されている。

【００７０】

一般に、この方法は、ヒドロゲル粒子をいわゆるドライ－集結度及びウェット－集結度の改善のために吸収体コアの内部に固定することである。ドライ－集結度及びウェット－集結度とは、高膨潤性ヒドロゲルが吸収性組成物中に、外部の力の作用に湿潤状態でも乾燥状態でも耐えられ、かつ高膨潤性ポリマーのずれ又は漏出が生じないように組み込まれている特性であると解釈される。力の作用とは、特に例えば衛生用品を身につけた場合に運動の経過において生じる機械的負荷又は特に衛生用品が失禁の場合にさらされる体重負荷であると解釈される。固定するために、当業者に公知の多くの方法がある。例えば熱処理、接着剤、熱可塑性プラスチック、結合材料の添加による固定は、ＷＯ９５／２６２０９第３７頁３６行～第４１頁１４行に記載されている。前記の箇所は従って本発明の構成要素である。湿式強度を高める方法は、ＷＯ２０００／３６２１６Ａ１にも記載されている。

【００７１】

さらに、吸収性組成物は支持材料、例えばポリマーフィルムを有し、このポリマーフィルム上に高膨潤性ヒドロゲル粒子が固定されていることができる。この固定は片面又は両面で行われていてもよい。この支持材料は水透過性であるか又は水不透過性であることができる。

【００７２】

吸収性組成物の上記の成分において、高膨潤性ヒドロゲルは、この構成物及び高膨潤性ヒドロゲルの全質量に対して、１０～１００質量％、有利に２０～１００質量％、さらに有利に３０～１００質量％、さらに有利に４０～１００質量％、さらに有利に５０～１００

質量％、特に有利に６０～１００質量％、殊に有利に７０～１００質量％、極端に有利に８０～１００質量％及び最も有利に９０～１００質量％の質量割合で組み込まれている。

【００７３】

吸収性組成物の繊維材料

本発明による吸収性組成物の構造には、繊維網目構造又はマトリックスとして使用される多様な繊維材料に基づいている。本発明の範囲内では、天然起源の繊維（変性又は非変性）も、合成繊維も含まれる。

【００７４】

本発明において使用可能な繊維の例についての詳細な概要は、特許明細書ＷＯ９５／２６２０９の第２８頁９行～第３６頁８行に記載されている。前記の箇所は従って本発明の構成要素である。

【００７５】

セルロース繊維の例は、通常の吸収用品で使用可能なもの、例えばフリースパルプ及び綿タイプのパルプが含まれる。この材料（針葉樹又は広葉樹）、製造方法、例えばケミカルパルプ、セミケミカルパルプ、ケミサーマルメカニカルパルプ（ＣＴＭＰ）及び漂白方法は特に制限はない。例えば天然のセルロース繊維、例えば綿、亜麻、絹、羊毛、ジュート、エチルセルロース及びセルロースアセテートが使用される。

【００７６】

適当な合成繊維はポリビニルクロリド、ポリビニルフルオリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンクロリド、ポリアクリル化合物、例えばＯＲＬＯＮ（登録商標）、ポリビニルアセテート、ポリエチルビニルアセテート、可溶性又は不溶性のポリビニルアルコールから製造される。合成繊維の例には、熱可塑性ポリオレフィン繊維、例えばポリエチレン繊維（ＰＵＬＰＥＸ（登録商標））、ポリプロピレン繊維及びポリエチレン－ポリプロピレン－二成分繊維、ポリエステル繊維、例えばポリエチレンテレフタレート繊維（ＤＡＣＲＯＮ（ｓ登録商標）又はＫＯＤＥＬ（登録商標））、コポリエステル、ポリビニルアセテート、ポリエチルビニルアセテート、ポリビニルクロリド、ポリビニリデンクロリド、ポリアクリル、ポリアミド、コポリアミド、ポリスチレン及び前記のポリマーのコポリマー、並びにポリエチレンテレフタレート－ポリエチレン－イソフタレート－コポリマー、ポリエチルビニルアセテート／ポリプロピレン、ポリエチレン／ポリエステル、ポリプロピレン／ポリエステル、コポリエステル／ポリエステルからの二成分繊維、ポリアミド繊維（ナイロン）、ポリウレタン繊維、ポリスチレン繊維及びポリアクリロニトリル繊維が含まれる。ポリオレフィン繊維、ポリエステル繊維及びこれらの二成分繊維が有利である。さらに、液体吸収後での優れた形状安定性のために、シェル－コア－タイプ及びサイド－バイ－サイド－タイプのポリオレフィンからなる熱で固定する二成分繊維が有利である。

【００７７】

前記の合成繊維は、熱可塑性繊維との組み合わせで使用するのが有利である。熱処理時に、この後者は部分的に存在する繊維材料のマトリックス内へ移行し、冷却時に結合箇所及び新たな補強構成要素が生じる。付加的に、熱可塑性繊維の添加は、熱処理が行われた後で存在する孔の寸法の拡大を意味する。このように、熱可塑性繊維の連続的な供給により、吸収層の形成の間に、熱可塑性繊維の割合をカバー方向に向かって連続的に向上させ、それにより同様に孔のサイズを増大させることが可能である。熱可塑性繊維は多数の熱可塑性ポリマーから形成することができ、これは１９０℃より低い、有利に７５℃～１７５℃の融点を有する。この温度の場合に、セルロース繊維の損傷は行われない。

【００７８】

前記の合成繊維の長さ及び直径は特に制限はないが、一般に、長さ１～２００ｍｍ及び直径０．１～１００デニール（９０００メーター当たりのグラム）を示すそれぞれ任意の繊維を有利に使用できる。有利な熱可塑性繊維は、長さ３～５０ｍｍ、特に有利に長さ６～１２ｍｍを有する。熱可塑性繊維の有利な直径は、１．４～１０デシテックス、特に有利に１．７～３．３デシテックス（１００００メーター当たりのグラム）である。この形状

は特に制限はなく、例えば繊物状、細い円柱状、カット－／スプリットヤーン状、ステープル繊維状及びエンドレス繊維状を含める。

【００７９】

本発明による吸収性組成物中の繊維は、親水性、疎水性又はこれらの２つの組み合わせであってよい。Robert F. Gould著の刊行物”Kontaktwinkel, Benetzbarkeit und Adhaesion”, American Chemical Society (1964)の定義によると、液体と繊維（もしくは繊維表面）との接触角が９０°より小さいか、又は液体が自発的に繊維の表面上に広がる傾向がある場合に、繊維は親水性とされる。２つの現象は通常は共存している。反対に、９０°より大きな接触角が形成されかつ広がりが観察されない場合に、繊維は疎水性とされる。

【００８０】

有利に親水性の繊維材料が使用される。特に、身体側は親水性が弱く、かつ高膨潤性ヒドロゲルの周辺領域に最も親水性が高い繊維材料を使用するのが有利である。製造プロセスにおいて、多様な親水性の層を使用することで勾配を作成し、この勾配は接する液体をヒドロゲル方向へ運び、そこで最終的に吸収が行われる。

【００８１】

本発明による吸収性組成物中で使用するために適当な親水性の繊維は、例えばセルロース繊維、変性されたセルロース繊維、レイヨン、ポリエステル繊維、例えばポリエチレンテレフタレート（ＤＡＣＲＯＮ（登録商標））及び親水性ナイロン（ＨＹＤＲＯＦＩＬ（登録商標））である。適当な親水性の繊維は、疎水性の繊維の親水化によって、例えばポリオレフィン（例えばポリエチレン又はポリプロピレン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリウレタン等）から得られた熱可塑性繊維を界面活性剤又はシリカで処理することにより得ることもできる。しかしながら、コストの理由から及び入手性の理由からセルロース繊維が有利である。

【００８２】

この高膨潤性ヒドロゲル製品は、前記の繊維材料中に埋め込まれる。これには多くの方法があり、例えばヒドロゲル材料及び繊維と一緒に吸収層をマトリックスの形で構築するか、又は高膨潤性ヒドロゲルを繊維混合物からなる層内へ導入し、そこで接着剤又は層のラミネートによって最終的に固定することにより行われる。

【００８３】

液体を吸収する及び分配する繊維マトリックスは、この場合に、合成繊維又はセルロース繊維又は合成繊維とセルロース繊維の混合物からなることができ、この場合、混合比は合成繊維（１００～０）：セルロース繊維（０～１００）の間で可変である。この使用したセルロース繊維は、衛生用品の形状安定性の向上のために付加的に化学的に補強することができる。

【００８４】

セルロース繊維の化学的補強は多様な方法によって達成することができる。一方で、適当な被覆／コーティングを繊維材料に添加することにより、繊維補強を達成することができる。この種の添加物には、例えばポリアミド－エピクロロヒドリン－被覆（Kymene（登録商標）　557 H, Hercoles, Inc. Wilmington Delaware, USA）、ポリアクリルアミド－被覆（米国特許第３，５５６，９３２号明細書に記載されてるか又はMarke Parez（登録商標）631 NC, American Cyanamid Co., Stamford, CT, USAの市販製品として）、メラミン－ホルムアルデヒド－被覆及びポリエチレンイミン－被覆が含まれる。

【００８５】

セルロース繊維の化学的補強は、化学反応によって行うこともできる。例えば、適当な架橋物質の添加が繊維内で行われる架橋を引き起こすことができる。適当な架橋物質はモノマーの架橋のために使用される一般的な物質である。しかしながらこれに限定されず、酸性官能基を有するC_2～C_8－ジアルデヒド、C_2～C_8－モノアルデヒド、特にC_2～C_9－ポリカルボン酸も含まれる。この系列からの特別な物質は、例えばグルタルアルデヒド、グリオキサール、グリオキシル酸、ホルムアルデヒド及びクエン酸である。これらの物質は、個々のセルロース鎖内で又は個々のセルロース繊維内の隣接する２つのセルロ

ース鎖間で少なくとも２つのヒドロキシル基と反応する。この架橋により、繊維の補強が行われ、この繊維はこの処理によりより大きな形状安定性を付与される。その親水性の特性の他に、この繊維は補強と弾性との一体的な組み合わせを有する。この物理的特性により、この毛管構造は液体との接触と圧縮力とが同時に起こる場合であっても維持され、予め崩壊することを妨げることができる。

【００８６】

化学的に架橋したセルロース繊維は公知であり、ＷＯ９１／１１１６２、米国特許第３，２２４，９２６号明細書、米国特許第３，４４０，１３５号明細書、米国特許第３，９３２，２０９号明細書、米国特許第４，０３５，１４７号明細書、米国特許第４，８２２，４５３号明細書、米国特許第４，８８８，０９３号明細書、米国特許第４，８９８，６４２号明細書及び米国特許第５，１３７，５３７号明細書に記載されている。この化学的架橋は、繊維材料の補強を行い、これは最終的に全体の衛生用品の形状安定性の改善に反映される。この個々の層は、当業者に公知の方法、例えば熱処理による溶融、溶融接着剤、ラテックス結合剤の添加により相互に結合させられる。

【００８７】

吸収性組成物の製造方法

この吸収性組成物は、高膨潤性ヒドロゲルを包含する構成物と、前記の構成物内に存在するか又はそれに固定されている高膨潤性ヒドロゲルとから構成される。

【００８８】

例えば支持材料から成り、かつ前記支持材料の片側又は両側に高膨潤性ヒドロゲルが固定されている吸収性組成物を得るための方法の例は公知であり、本発明に含まれるが、これに限定されない。

【００８９】

例えば合成繊維（ａ）とセルロース繊維（ｂ）とからなる繊維材料混合物中に埋め込まれた高膨潤性ヒドロゲル（ｃ）からなり、その際、この混合比は合成繊維（１００～０）：セルロース繊維（０～１００）で変化してよい吸収性組成物を得る方法の例は、（１）（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）を同時に混合する方法、（２）（ａ）と（ｂ）とからなる混合物を（ｃ）と混合する方法、（３）（ｂ）と（ｃ）とからなる混合物を（ａ）と混合する方法、（４）（ａ）と（ｃ）とからなる混合物を（ｂ）と混合する方法、（５）（ｂ）と（ｃ）を混合し、連続的に（ａ）に供給する方法、（６）（ａ）と（ｃ）とを混合し、連続的に（ｂ）に供給する方法、（７）（ｂ）と（ｃ）とを別々に（ａ）と混合する方法を包含する。これらの例の中で方法（１）と（５）とが有利である。この方法に使用される装置は特に制限はなく、通常の、当業者に公知の装置を使用できる。

【００９０】

相応して得られた吸収性組成物は、場合により熱処理にかけられ、その結果、湿潤条件下で優れた形状安定性を有する吸収層が得られる。熱処理のためのこの方法は特に制限はない。例えば熱風又は赤外線の供給による熱処理も含まれる。熱処理の際の温度は６０℃～２３０℃、有利に１００℃～２００℃、特に有利に１００℃～１８０℃にある。

【００９１】

この熱処理の時間は、合成繊維の種類、その量及び衛生用品の製造速度に依存する。一般に、この熱処理の時間は０．５秒～３分、有利に１秒～１分である。

【００９２】

この吸収性組成物は、一般に例えば液体に対して透過性のカバー層と液体に対して不透過性の下層とを備えている。さらに、脚部折り返し及び接着テープを設置し、衛生用品が仕上げられる。透過性のカバー層及び不透過性の下層、並びに脚部の折り返し及び接着テープの材料及び種類は当業者に公知であり、特に制限はない。これについての例はＷＯ９５／２６２０９に記載されている。

【実施例】

【００９３】

実験の部

表面後架橋の品質を測定するために、乾燥されたヒドロゲルに以下の試験法を行うことができる。

【００９４】

試験方法

ａ）遠心分離保持容量（ＣＲＣ；Centrifuge Retention Capacity）

この方法の場合に、ヒドロゲルの自由膨潤能をティーバッグ中で測定する。ＣＲＣの測定のために、乾燥したヒドロゲル０．２０００±０．００５０ｇ（粒度フラクション１０６～８５０μｍ）を、６０×８５ｍｍの大きさのティーバッグ中に量り入れ、引き続きシールする。このティーバックを３０分間過剰量の０．９質量％の食塩溶液中に浸す（少なくとも０．８３１食塩溶液／１ｇポリマー粉末）。引き続き、ティーバックを２５０ｇで３分間遠心分離する。液体量の測定は遠心分離したティーバックの秤量によって行う。

【００９５】

ｂ）加圧下での吸収能（ＡＵＬ；Absorbency Under Load）（０．７ｐｓｉ）

ＡＵＬ０．７ｐｓｉの測定のための測定セルは、内径６０ｍｍ、高さ５０ｍｍのプレキシガラス－シリンダーであり、このシリンダは下側に接着された、メッシュ幅３６μｍの特殊鋼－メッシュ底部を有している。この測定セルには、さらに直径５９ｍｍのプラスチックプレートとプラスチックプレートと一緒に測定セル内に置くことができる重りが所属する。プラスチックプレートと重りとの重量は合計で１３４５ｇである。ＡＵＬ　０．７ｐｓｉの測定を実施するために、空のプレキシガラスシリンダとプラスチックプレートの重量を測定し、これをW_0として記録する。ヒドロゲルを形成するポリマー（粒度分布１５０～８００μｍ）０．９００±０．００５ｇをプレキシガラス－シリンダー中に量り入れ、できる限り均一に特殊鋼－スクリーン底部上に分配する。引き続きプラスチックプレートを注意深くプレキシガラス－シリンダー中に入れ、全体のユニットを計量し、この重量をWaとして記録する。そこで、プレキシガラス－シリンダー中のプラスチックプレート上に重りを置く。直径２００ｍｍ、高さ３０ｍｍのペトリ皿の中央に、直径１２０ｍｍ、多孔度０のセラミックフィルタープレートを置き、０．９質量％の塩化ナトリウム溶液を、液体表面がフィルター表面に達するが、フィルタープレートの表面が濡れていないように満たす。引き続き、直径９０ｍｍ、多孔度＜２０μｍ（S&S 589 Schwarzband, Schleicher & Schuell社）の円形の濾紙をセラミックプレート上に置く。ヒドロゲルを形成するポリマーを有するプレキシガラス－シリンダーをプラスチックプレートと重りと共に濾紙上に置き、６０分間放置する。この時間の後に、全部のユニットを濾紙のペトリ皿から取り出し、引き続きこのプレキシガラス－シリンダーから重りを取り除く。膨潤したヒドロゲルを含むプレキシガラス－シリンダーをプラスチックプレートと一緒に秤量し、この重量をW_bとして記録する。

【００９６】

加圧下での吸収能を次のように計算する：

ＡＵＬ　０．７ｐｓｉ［ｇ／ｇ］＝［$W_a - W_b$］／［$W_a - W_0$］

ＡＵＬ　０．５ｐｓｉを低下された圧力を用いて同様に測定する。

【００９７】

ｃ）食塩水流動導電性（ＳＦＣ）

ＳＦＣを測定するための試験方法はＵＳ５５９９３３５に記載されている。

【００９８】

実施例

Ｎ－２－ヒドロキシエチル－モルホリン－２，３－ジオンの製造実施例：

オキサル酸ジエチルエステル６５７．６ｇ（４．５モル）を還流冷却器、温度計、ＫＰＧ－撹拌機及び滴下漏斗を備えた２ｌ四ツ口フラスコに装入し、８０℃に加熱する。

【００９９】

２時間経過する間に、ジエタノールアミン４７３．１ｇ（４．５モル）を滴加する。８０℃で２時間撹拌させ、遊離したエタノールを真空中で除去し、その際、なおエタノールの痕跡を含有するほぼ無色の残留物約７４９．４ｇが得られる。

【０１００】
後精製のために、粗生成物７１７．４ｇを沸点でエタノール１．８ｌ中に溶解させる。室温に冷却した後、結晶をブフナー漏斗上で濾別し、氷冷エタノール各２００ｍｌで２回後洗浄する。真空中での乾燥後、無色の分析的に純粋な材料５０２．４ｇ（３．１５モル）が残存する。
【０１０１】
融点：８６．５℃（ＥｔＯＨ）
ＩＲ：３４００、１７５７、１６８２、１１４８、１０５５ｃｍ$^{-1}$
元素分析：理論値：Ｃ：４５．３１　Ｈ：５．７　Ｎ：８．８　Ｏ：４０．２
検出値：Ｃ：４５．１　Ｈ：５．７　Ｎ：８．８　Ｏ：４０．０
同定を、^{1}Ｈ－及び^{13}Ｃ－ＮＭＲ及び質量スペクトルにより確認する。
【０１０２】
別のモルホリン－２，３－ジオン－誘導体は、同様に、又は刊行物の記載により公知の方法により製造することができる。
【０１０３】
ヒドロゲル－製造例１：
４０ｌプラスチックバケツ中で、純粋なアクリル酸６．９ｋｇを、デンプン２１３ｇを溶解させた水２３ｋｇで希釈する（オランダ国在AVEBE社のPaselli SA 2）。この溶液に、ペンタエリトリトールトリアリルエーテル４５ｇを撹拌下に添加し、窒素を導通させることにより、蓋をしたバケツを不活性化させる。その後、過酸化水素約４００ｍｇ及びアスコルビン酸２００ｍｇを添加することにより重合を開始させる。反応開始後、ゲルを機械的に粉砕し、使用したアクリル酸に対して中和度が７５モル％に到達するまでの量の苛性ソーダと混合する（ゲル１ｋｇ当たり５０％ＮａＯＨ１９２ｇ）。その後、中和されたゲルをローラー乾燥器上で乾燥させ、ピン型ミルで粉砕し、最終的に３００～８００マイクロメートルで篩別する。
【０１０４】
ヒドロゲル－製造例２：
不活性化のためにＰＥバックで包まれた底面積約３０×４０ｃｍの長方形のプラスチック皿に、別個の容器中で製造され、既に窒素で不活性化された溶液をチューブ系を介して移す。溶液は以下の成分から成る：水１４６６ｇ、アクリル酸３０５ｇ、３７％ナトリウムアクリレート水溶液３２０４ｇ、SARTOMER SR 9035（米国在SARTOMER社のエトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート）１１ｇ、２，２－アゾビス－アミジノプロパン－ジヒドロクロリド０．６１ｇ及びナトリウムペルスルフェート３．１ｇ。モノマー溶液の搬入と同時に、２つの別個のチューブ系を介して、モノマー溶液との均質な完全混合が生じるように、更に２種の開始剤溶液を供給する。これは、一方では水５ｇ中の過酸化水素０．２５ｇからなる溶液、他方では水５ｇ中のアスコルビン酸０．２５ｇである。重合反応の後に厚さ約４ｃｍのゲルブロックが得られ、これを肉挽き機を用いて機械的に粉砕し、１６０℃で循環空気乾燥器中で乾燥させ、超遠心分離ミルで粉砕し、引き続き３００～８５０μｍで篩別する。
【０１０５】
ヒドロゲル－製造例３：
溶液の手法及び組成はヒドロゲル－製造例２と完全に同様である。唯一の差異は、モノマー溶液が付加的にＮ－２－ヒドロキシエチルモルホリンジオン－２，３　０．５ｇを含有することである。
【０１０６】
実施例１：
ヒドロゲル－製造例１からのベースポリマー２０ｇに、ワーリング実験室用ミキサー(Waring-Labormischer)中で以下の組成の架橋剤－溶液を噴霧する：それぞれ、使用するポリマーに対してイソプロパノール１．５質量％、水３．５質量％、Ｎ－２－ヒドロキシエチルモルホリン－ジオン－２，３　０．０８質量％。引き続き、湿潤生成物を１７５℃で６

０分間循環空気乾燥器中で熱処理する。乾燥させた生成物を引き続き８５０μｍで篩別し、塊状物を除去する。

【０１０７】

比較例１：

ヒドロゲル－製造例１からのベースポリマー２０ｇに、ワーリング実験室用ミキサー(Waring-Labormischer)中で以下の組成の架橋剤－溶液を噴霧する：それぞれ、使用するポリマーに対してイソプロパノール１．５質量％、水３．５質量％、但し、Ｎ－２－ヒドロキシエチルモルホリン－ジオン－２，３を添加しない。引き続き、湿潤生成物を１７５℃で６０分間循環空気乾燥器中で熱処理する。乾燥させた生成物を引き続き８５０μｍで篩別し、塊状物を除去する。

【０１０８】

実施例２：

ヒドロゲル－製造例２からのベースポリマー２０ｇに、ワーリング実験室用ミキサー(Waring-Labormischer)中で以下の組成の架橋剤－溶液を噴霧する：それぞれ、使用するポリマーに対してイソプロパノール１．５質量％、水３．５質量％、Ｎ－２－ヒドロキシエチルモルホリン－ジオン－２，３　０．０８質量％。引き続き、湿潤生成物を１７５℃で６０分間循環空気乾燥器中で熱処理する。乾燥させた生成物を引き続き８５０μｍで篩別し、塊状物を除去する。

【０１０９】

実施例３：

ヒドロゲル－製造例２からのベースポリマー２０ｇに、ワーリング実験室用ミキサー(Waring-Labormischer)中で以下の組成の架橋剤－溶液を噴霧する：それぞれ、使用するポリマーに対してイソプロパノール１．５質量％、水３．５質量％、Ｎ－メチルモルホリン－ジオン－２，３　０．０８質量％。引き続き、湿潤生成物を１７５℃で６０分間循環空気乾燥器中で熱処理する。乾燥させた生成物を引き続き８５０μｍで篩別し、塊状物を除去する。

【０１１０】

実施例４：

ヒドロゲル－製造例２からのベースポリマー２０ｇに、ワーリング実験室用ミキサー(Waring-Labormischer)中で以下の組成の架橋剤－溶液を噴霧する：それぞれ、使用するポリマーに対してイソプロパノール１．５質量％、水３．５質量％、Ｎ－ｔ－ブチルモルホリン－ジオン－２，３　０．０８質量％。引き続き、湿潤生成物を１７５℃で６０分間循環空気乾燥器中で熱処理する。乾燥させた生成物を引き続き８５０μｍで篩別し、塊状物を除去する。

【０１１１】

実施例５：

ヒドロゲル－製造例２からのベースポリマー２０ｇに、ワーリング実験室用ミキサー(Waring-Labormischer)中で以下の組成の架橋剤－溶液を噴霧する：それぞれ、使用するポリマーに対してイソプロパノール１．５質量％、水３．５質量％、Ｎ－エチルモルホリン－ジオン－２，３　０．０８質量％。引き続き、湿潤生成物を１７５℃で６０分間循環空気乾燥器中で熱処理する。乾燥させた生成物を引き続き８５０μｍで篩別し、塊状物を除去する。

【０１１２】

比較例２：

ヒドロゲル－製造例２からのベースポリマー２０ｇに、ワーリング実験室用ミキサー(Waring-Labormischer)中で以下の組成の架橋剤－溶液を噴霧する：それぞれ、使用するポリマーに対してイソプロパノール１．５質量％、水３．５質量％、但し、実施例２～５で使用されるモルホリン－ジオン－２，３－誘導体を添加しない。引き続き、湿潤生成物を１７５℃で６０分間循環空気乾燥器中で熱処理する。乾燥させた生成物を引き続き８５０μｍで篩別し、塊状物を除去する。

【０１１３】
実施例６：
ヒドロゲル－製造例３からのベースポリマー２０ｇに、ワーリング実験室用ミキサー(Waring-Labormischer)中で以下の組成の架橋剤－溶液を噴霧する：それぞれ、使用するポリマーに対してイソプロパノール１．５質量％、水３．５質量％、Ｎ－２－ヒドロキシエチルモルホリン－ジオン－２，３　０．０８質量％。引き続き、湿潤生成物を１７５℃で６０分間循環空気乾燥器中で熱処理する。乾燥させた生成物を引き続き８５０μｍで篩別し、塊状物を除去する。
【０１１４】
比較例３：
ヒドロゲル－製造例３からのベースポリマー２０ｇに、ワーリング実験室用ミキサー(Waring-Labormischer)中で以下の組成の架橋剤－溶液を噴霧する：それぞれ、使用するポリマーに対してイソプロパノール１．５質量％、水３．５質量％、但し、実施例６で使用されるモルホリン－ジオン－２，３－誘導体を添加しない。引き続き、湿潤生成物を１７５℃で６０分間循環空気乾燥器中で熱処理する。乾燥させた生成物を引き続き８５０μｍで篩別し、塊状物を除去する。
【０１１５】
【表１】

表

	ヒドロゲル－製造例によるベースポリマー	架 橋 剤	CRC (g/g)	AUL 0.5 psi (g/g)	AUL 0.7 psi (g/g)
実施例 1	1	0,08 % N–2–ヒドロキシエチル－モルホリン–2,3–ジオン	**34,2**	**26,8**	**23,9**
比較例 1	1	—— ——	**38,3**	**9,4**	**8,4**
実施例 2	2	0,08 % N–2–ヒドロキシエチル－モルホリン–2,3–ジオン	**35,6**	**25,2**	**19,5**
実施例 3	2	0,08 % N– メチル －モルホリン –2,3–ジオン	**37,4**	**13,7**	**9,7**
実施例 4	2	0,08 % N– t –ブチル – モルホリン –2,3–ジオン	**37,2**	**13,2**	**8,9**
実施例 5	2	0,08 % N– エチル －モルホリン － 2,3–ジオン	**37,4**	**13,2**	**12,9**
比較例 2	2	—— ——	**39,7**	**7,9**	**6,5**
実施例 6	3	0,08 % N–2–ヒドロキシエチル－モルホリン –2,3– ジオン	**34,0**	**27,6**	**24,2**
比較例 3	3	—— ——	**36,5**	**12,1**	**8,5**

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/031482 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 8/30, A61L 15/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10866

(22) Internationales Anmeldedatum: 27. September 2002 (27.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 49 267.7 5. Oktober 2001 (05.10.2001) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **DANIEL, Thomas** [DE/DE]; Joseph-Haydn-Str. 7, 67165 Waldsee (DE). **ENNER, Kai, Michael** [DE/DE]; Gerhart-Hauptmann-Str. 6, 69214 Eppelheim (DE). **MASSONNE, Klemens** [DE/DE]; Höhenweg 8, 67098 Bad Dürkheim (DE). **RIEGEL, Ulrich** [DE/DE]; Steinaecker Str. 6, 60386 Frankfurt (DE). **WEISMANTEL, Matthias** [DE/DE]; Deutelbacher Str. 2, 63637 Jossgrund (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/031482 A1

(54) **Title:** METHOD FOR CROSSLINKING HYDROGELS WITH MORPHOLINE-2,3-DIONES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR VERNETZUNG VON HYDROGELEN MIT MORPHOLIN-2,3-DIONEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for gel post-crosslinking or surface post-crosslinking water-absorbing hydrogels with morpholine-2,3-diones, to the post-crosslinked hydrogels and to the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung von wasserabsorbierenden Hydrogelen mit Morpholin-2,3-dionen und die nachvernetzten Hydrogele und deren Verwendung.

Verfahren zur Vernetzung von Hydrogelen mit Morpholin-2,3-dionen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung von wasserabsorbierenden Hydrogelen mit Morpholin-2,3-dionen und die nachvernetzten Hydrogele und deren Verwendung.

Quellbare Hydrogel-bildende Polymerisate, sogenannte Superabsorber (Super-Absorbing Polymers), sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierbei handelt es sich um Netzwerke flexibler hydrophiler Polymerisate, die sowohl ionischer als auch nichtionischer Natur sein können. Diese sind in der Lage, wässrige Flüssigkeiten unter Bildung eines Hydrogels zu absorbieren und zu binden und werden daher bevorzugt für die Herstellung von Tampons, Windeln, Damenbinden, Inkontinenzartikeln, Trainingsunterwäsche für Kinder, Schuheinlagen und anderen Hygieneartikeln bei der Absorption von Körperflüssigkeiten verwendet. Superabsorber weren außerdem in anderen Gebieten der Technik eingesetzt, bei denen Flüssigkeiten, insbesondere Wasser oder wässrige Lösungen absorbiert werden. Diese Gebiete sind z.B. Lagerung, Verpackung, Transport (Verpackungsmaterial wassersensitiver Artikel, wie z.B. Blumentransport, Schock Protection); Lebensmittelsektor (Transport von Fisch, Frischfleisch; Absorption von Wasser, Blut in Frischfisch/-Fleisch-Verpackungen); Medizin (Wundpflaster, wasserabsorbierendes Material für Brandverbände oder für andere nässende Wunden), Kosmetik (Trägermaterial für Pharmachemikalien und Medikamente, Rheumapflaster, Ultraschallgel, Kühlgel, Kosmetikverdicker, Sonnenschutz); Verdicker für Öl/Wasser bzw. Wasser/Öl-Emulsionen; Textil (Handschuhe, Sportbekleidung, Feuchtigkeitsregulation in Textilien, Schuheinlagen); chem.-techn. Anwendungen (Katalysator für org. Reaktionen, Immobilisierung großer funktioneller Moleküle (Enzyme), Adhesiv für Agglomerationen, Wärmespeicher, Filtrationshilfsmittel, hydrophile Komponente in Polymerlaminaten, Dispergiermittel, Verflüssiger); Bau- und Konstruktionswesen, Installation (Pulverspritzguss, lehmbasierende Putze, Vibrationshemmendes Medium, Hilfsmittel bei Tunnelgrabungen in wasserreichem Untergrund, Kabelummantelung); Wasserbehandlung, Abfallbehandlung, Wasserabtrennung (Enteisungsmittel, wiederverwendbare Sandsäcke); Reinigung; Agrarindustrie (Bewässerung, Rückhaltung von Schmelzwasser und Tauniederschläge, Kompostierungszusatz, Schutz der Wälder vor Pilz-/Insektenbefall, verzögerte Freitsetzung von Wirkstoffen an Pflanzen); im Feuerschutz (Funkenflug) (Abdecken von Häusern bzw. Bedecken von Hauswänden mit SAP Gel, da das Wasser eine sehr hohe Wärmekapazität hat,

kann ein Entflammen verhindert werden; Versprühen von SAP Gel bei Bränden wie z.B. Waldbränden); Coextrustionsmittel in thermoplastischen Polymeren (Hydrophilierung von Mehrschicht)folien; Herstellung von Folien und thermoplastischen Formkörpern, die Wasser absorbieren können (z.B. Regen- und Tauwasser speichernde Folien für die Landwirtschaft; SAP haltige Folien zum Frischhalten von Obst und Gemüse, die in feuchte Folien verpackt werden können; der SAP speichert vom Obst und Gemüse abgegebenes Wasser ohne Bildung von Kondensationstropfen und gibt das Wasser teilweise an das Obst und Gemüse wieder ab, so daß weder Faulen noch Verwelken einritt; SAP-Polystyrol Coextrudate z.B. für Lebensmittelverpackungen wie Fleisch, Fisch, Geflügel, Obst und Gemüse); Trägersubstanz in Wirkstoffformulierungen (Pharma, Pflanzenschutz). In den Hygieneartikeln befinden sich die Superabsorber in aller Regel im sog. absorbent core, der als weitere Materialien unter anderem Fasern (Cellulosefasern) umfasst, die als eine Art Flüssigkeitsreservoir die spontan beaufschlagten Flüssigkeitsmengen zwischenspeichern und eine gute Kanalisation der Körperflüssigkeiten im absorbent core hin zum Superabsorber gewährleisten sollen.

Der aktuelle Trend im Windelaufbau besteht darin, dünnere Konstruktionen mit reduziertem Cellulosefaseranteil und erhöhtem Hydrogelanteil herzustellen. Mit dem Trend zu immer dünner werdenden Windelkonstruktionen hat sich das Anforderungsprofil an die wasserquellbaren hydrophilen Polymeren über die Jahre deutlich verändert. Während zu Beginn der Entwicklung hochsaugfähiger Hydrogele zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen in Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, dass auch die Fähigkeit des Superabsorbers zur Flüssigkeitsweiterleitung und -verteilung von entscheidender Bedeutung ist. Es hat sich gezeigt, dass herkömmliche Superabsorber an der Oberfläche bei Benetzung mit Flüssigkeit stark anquellen, so dass der Flüssigkeitstransport ins Partikelinnere stark erschwert oder ganz unterbunden wird. Diese Eigenart des Superabsorbers wird auch als "Gelblocking" bezeichnet. Aufgrund der höheren Beladung des Hygieneartikels (Polymer pro Flächeneinheit) darf das Polymer im gequollenen Zustand keine Sperrschicht für nachfolgende Flüssigkeit bilden. Weist das Produkt gute Transporteigenschaften auf, so kann eine optimale Ausnutzung des gesamten Hygieneartikels gewährleistet werden. Das Phänomen des Gelblockings wird somit unterbunden, das im Extremfall zum Austritt der Flüssigkeit, der sog. Leakage des Hygieneartikels führt. Die Flüssigkeitsweiterleitung und -verteilung ist also bei der anfänglichen Absorption von Körperflüssigkeiten von entscheidender Bedeutung.

Gute Transporteigenschaften besitzen beispielsweise Hydrogele, die im gequollenen Zustand eine hohe Gelfestigkeit aufweisen. Gele mit nur geringer Gelfestigkeit sind unter einem angewendetem Druck (Körperdruck) deformierbar, verstopfen Poren in dem Superabsorber / Cellulosefaser-Saugkörper und verhindern dadurch eine weitere Flüssigkeitsaufnahme. Eine erhöhte Gelfestigkeit wird in aller Regel durch eine höhere Vernetzung erreicht, wodurch allerdings die Retention des Produktes verringert wird. Eine elegante Methode zur Erhöhung der Gelfestigkeit stellt die Oberflächennachvernetzung dar. Bei diesem Verfahren werden getrocknete Superabsorber mit durchschnittlicher Vernetzungsdichte einer zusätzlichen Vernetzung unterworfen. Durch die Oberflächennachvernetzung steigt die Vernetzungsdichte in der Schale der Superabsorberpartikel, wodurch die Absorption unter Druckbelastung auf ein höheres Niveau gehoben wird. Während die Absorptionskapazität in der Superabsorberschale sinkt, weist der Kern der Superabsorberpartikel durch das Vorhandensein beweglicher Polymerketten eine im Vergleich zur Schale verbesserte Absorptionskapazität auf, so dass durch den Schalenaufbau eine verbesserte Flüssigkeitsweiterleitung gewährleistet wird, ohne dass der Effekt des Gelblockings auftritt. Es ist durchaus wünschenswert, dass die Gesamtkapazität des Superabsorbers nicht spontan, sondern zeitversetzt ausgeschöpft wird. Da der Hygieneartikel in der Regel mehrmals mit Urin beaufschlagt wird, muss das Absorptionsvermögen des Superabsorbers sinnvollerweise nicht nach der ersten Disposition erschöpft sein.

Hydrophile, hochquellfähige Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Solche Hydrogele werden als wäßrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie z.B. Rewet in der Windel und AUL, werden hydrophile, hochquellfähige Hydrogele im allgemeinen oberflächen- oder gelnachvernetzt. Diese Nachvernetzung ist dem Fachmann an sich bekannt und erfolgt bevorzugt in wäßriger Gelphase oder als Oberflächennachvernetzung der gemahlenen und abgesiebten Polymerpartikel.

Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen des hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Di- oder Polyglycidylverbindungen, wie Phosphonsäurediglycidylester, Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine oder Polyamidoamine, wobei die genannten Verbindungen auch in Mischungen untereinander verwendet werden können (siehe beispielsweise EP-A-0 083 022, EP-A-0 543303 und EP-A-0 530 438). Als Vernetzer geeignete Polyamidoamine sind insbesondere in EP-A-0 349 935 beschrieben.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Vernetzer ist deren hohe Reaktivität, da diese besondere Schutzvorkehrungen im Produktionsbetrieb erforderlich macht, um unerwünschte Nebeneffekte zu vermeiden. Ebenso besitzen die vorgenannten Vernetzer hautreizende Eigenschaften, was bei der Verwendung in Hygieneartikeln problematisch erscheint.

Als Vernetzer sind auch polyfunktionelle Alkohole bekannt. Beispielsweise lehren EP-A-0 372 981, US-4 666 983 sowie US-5 385 983 die Verwendung von hydrophilen Polyalkoholen bzw. die Verwendung von Polyhydroxytensiden. Die Reaktion wird hiernach bei hohen Temperaturen von 120 - 250°C durchgeführt. Das Verfahren hat den Nachteil, dass die zur Vernetzung führende Veresterungsreaktion selbst bei diesen Temperaturen nur langsam abläuft.

Desweiteren sind als Vernetzer in WO 99/42494 auch 2-Oxazolidon und dessen Derivate, in WO 00/31153 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in WO 00/31152 N-Acyl-2-Oxazolidone und in WO 99/43720 Bis- und Poly-2-oxazolidinone als geeignete Vernetzer beschrieben. Diese erfüllen zwar die Anforderungen hinsichtlich einer Verwendung in Hygieneartikeln, sind aber als Verbindungen kommerziell nicht erhältlich und relativ schwierig in Reinform herstellbar.

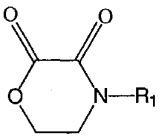
Weiterhin sind als Vernetzer ß-Hydroxyalkylamide in US 6239230 beschrieben. Auch diese sind gut geeignet für den Einsatz in Hygieneartikeln. Der Nachteil dieser Verbindungen liegt in den notwendigen relativ hohen Einsatzmengen und den damit zusammenhängenden Kosten.

Es bestand daher die Aufgabe, weitere Vernetzungssubstanzen für Superabsorber zu finden, die bei möglichst kurzer Reaktionszeit und möglichst tiefen Reaktionstemperaturen zu verwenden sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Morpholin-2,3-dione als Vernetzer hervorragend zur Lösung dieser Aufgabe geeignet sind.

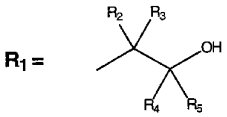
Morpholin-2,3-dione an sich sind in der Literatur bekannt als Ausgangsstoffe zur Herstellung bestimmter Oxaminsäurederivate EP 371640.

Gegenstand der Erfindung ist Verfahren zur Vernetzung von Ausgangspolymeren zur Herstellung von wässrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogel-formende Polymere, charakterisiert durch die Verwendung eines Vernetzers der allgemeinen Formel 1:



(Formel 1)

wobei der Rest R_1 entweder Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel 2 darstellt:



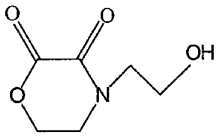
(Formel 2)

worin R_2, R_3, R_4, R_5 voneinander unabhängig sind und C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Hydroxyalkyl, oder Wasserstoff bedeuten. Unter Vernetzung wird sowohl die Gelvernetzung (Quervernetzung von linearem oder schwach vernetzten Polymer) als auch die Oberflächennachvernetzung verstanden. Durch Oberflächennachvernetzung wird die oberflächlich stärkere Quervernetzung des Ausgangspolymeren verstanden, die zu einer Kern-Schale Struktur führt. Unter Ausgangspolymer wird das Polymer vor der Vernetzung verstanden. Wässrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogel-formende Polymere sind bevorzugt solche mit einer Absorption von destilliertem Wasser von mindestens dem Eigengewicht, bevorzugt dem 10-fachem Eigengewicht, diese Absorption wird bevorzugt auch unter einem Druck von 0.7 psi erreicht.

Die Oberflächennachvernetzung ist bevorzugt. Das Ausgangspolymer enthält bevorzugt Carboxylgruppen.

Bei den oben beschriebenen Verfahren zur Vernetzung wird das Ausgangspolymer mit einem Vernetzer behandelt und bevorzugt während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet wird, wobei der Vernetzer bevorzugt in einem inerten Lösemittel enthalten ist. Unter inerten Lösemittel werden solche verstanden, die bei der Reaktion weder mit dem Ausgangspolymer noch mit dem Vernetzer im Wesentlichen reagieren. Bevorzugt sind solche Lösemittel, die zu mehr als 90%, bevorzugt mehr als 95%, besonders bevorzugt mehr als 99%, insbesondere zu mehr als 99,5% nicht chemisch mit dem Ausgangspolymer oder Vernetzer reagieren.

Einen besonders bevorzugten Vernetzer in den obigen Verfahren stellt das N-2-Hydroxyethyl-Morpholin-2,3-dion (Formel 3) dar:



(Formel 3)

Dieses ist besonders einfach und kostengünstig herstellbar.

Bevorzugt zur Nachvernetzung und Trocknung ist dabei der Temperaturbereich zwischen 30 und 250°C, insbesondere 50 - 200°C, ganz besonders bevorzugt ist der Bereich zwischen 100 - 180°C. Die Aufbringung der Oberflächennachvernetzungslösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen auf das Polymere in geeigneten Sprühmischern. Im Anschluß an das Aufsprühen wird das Polymerpulver thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Bevorzugt ist das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Lödige-Mischer, BEPEX-Mischer, NAUTA-Mischer, SHUGGI-Mischer oder PROCESSALL. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner wie z.B. ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen, oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch z.B. eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt unter 60 min., besonders bevorzugt unter 30 min.

Bevorzugt sind obige Verfahren, wobei das Ausgangspolymere eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat ist, insbesondere eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Stoffgemisch enthaltend einen Vernetzer der Formel 1 oder den bevorzugten Vernetzer und Lösemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, ein Gemisch von Wasser mit einem oder mehreren in Wasser unbegrenzt löslichen organischen Lösemittel oder ein Gemisch von Wasser mit einem oder mehreren einfachen oder mehrfachfunktionellen Alkoholen, z.B. Methanol und Glycerin. Die Alkohole tragen bevorzugt 1, 2 oder 3 OH Gruppen und weisen bevorzugt zwischen 1 bis 10, insbesondere bis 4 C-Atome auf. Bevorzugt sind primäre und sekundäre Alkohole.

Bei dem Stoffgemisch liegt bevorzugt das Lösemittel in einem Alkohol/Wasser-Gemisch mit einem Alkoholgehalt dieser Lösung von 10 - 90 Gew.-%, bevorzugt 30 - 70 Gew.-%, mehr bevorzugt 15 - 65 Gew.-%, insbesondere 40 - 60 Gew.-% vor.

Bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol.

Bevorzugtes Stoffgemisch enthält an Vernetzer im Stoffgemisch 0.1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0.5 bis 10, bevorzugt bis 3 Gew.-%.

In bevorzugten obigen Verfahren wird ein oben genanntes Stoffgemisch verwendet.

Bevorzugt werden solche Verfahren in denen das Stoffgemisch enthaltend Vernetzer und Lösemittel in einem Verhältnis von 0,1 - 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 10 Gew.-% bezogen auf die Masse des Ausgangspolymeren eingesetzt wird.

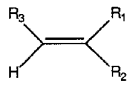
Bevorzugt werden solche Verfahren in denen der Vernetzer in einer Dosierung von 0,01 - 5,0 Gew.%, bevorzugt 0,02 - 3,0 Gew.%, ganz besonders bevorzugt 0,03 - 1,0 Gew.%, insbesondere 0,05 - 0,1 Gew.% bezogen auf das Ausgangspolymer verwendet wird.

Beansprucht werden auch Polymere hergestellt nach einem der oben genannten Verfahren und deren Verwendung in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonwovens, sowie die Verwendung von einem oben genannten Stoffgemisch zur Herstellung von vernetzten

oder durch Wärmebehandlung vernetzungsfähigen Polymeren, insbesondere in Lacken und Farben.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele (Ausgangspolymere) sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf eine geeignete Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Diese Hydrogele sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in US-4 286 082, DE-C-27 06 135, US-4 340 706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548, DE-A40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499 774, DE-A 26 12 846, DE-A-40 20 780 EP-A-0 20 5674, US-5 145 906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US4 057 521, US-4 062 817, US-4 525 527, US-4 295 987, US-5 011 892, US-4 076 663 oder US-4 931 497. Besonders geeignet sind auch hochquellfähige Hydrogele aus einem Herstellprozeß wie in WO 01/38402 beschrieben, sowie anorganisch-organische hybride hochquellfähige Hydrogele wie in DE 198 54 575 beschrieben. Der Inhalt der vorstehend genannten Patentdokumente, insbesondere die nach den Verfahren hergestellten Hydrogele, sind ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Offenbarung.

Zur Herstellung dieser hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure sowie deren Amide, Hydroxyalkylester und aminogruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide. Desweiteren wasserlösliche N-Vinylamide oder auch Diallyldimethyl-ammoniumchlorid. Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der Formel 4

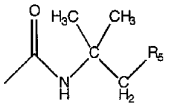


(Formel 4)

worin

R_1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R_2 die Gruppe $-COOR_4$, eine Sulfonylgruppe oder Phosphonylgruppe, eine mit einem (C_1-C_4)-Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe der Formel 5



(Formel 5)

R_3 Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine Carboxylgruppe,
R_4 Wasserstoff, Amino oder Hydroxy-(C_1-C_4)-Alkyl und
R_5 eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe oder eine Carboxylgruppe bedeuten.

Beispiele für (C_1-C_4)-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol oder n-Butanol.

Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

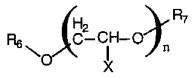
Geeignete Pfropfgrundlagen für hydrophile Hydrogele, die durch Pfropfcopolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren erhältlich sind, können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydrophile Polyester.

Das wasserabsorbierende Polymer kann über radikalische Pfropfcopolymerisation von Acryl-säure oder Acrylat auf eine wasserlösliche Polymermatrix erhalten werden. Geeignete wasserlösliche Polymermatrices sind beispielsweise, aber nicht ausschliesslich, Alginate, Polyvinylalkohol, und Polysacharide wie etwa Stärke. Bei der Pfropfcopolymerisation im erfindungsgemäßen Sinne wird ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikal-vernetzer eingesetzt.

Das wasserabsorbierende Polymer kann ein organisch-anorganisches Hybridpolymer aus einer polymeren Acrylsäure oder einem Polyacrylat einerseits und einem Silikat, Aluminat, oder Alumosilikat andererseits sein. Insbesondere können polymere Acrylsäure oder Polyacrylat verwendet werden, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden, und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde und

bei deren Herstellprozeß ein in Wasser lösliches Silikat oder lösliches Aluminat oder Gemische von beiden eingesetzt wurde.

Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel 6



(Formel 6)

worin

R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Acryl,
X Wasserstoff oder Methyl und
n eine ganze Zahl von 1 bis 10 000 bedeuten.

R_6 und R_7 bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_2-C_6)-Alkenyl oder Phenyl.

Bevorzugte Hydrogele sind insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate sowie die in US-4 931 497, US-5 011 892 und US-5 041 496 beschriebene Pfropfpolymere. Ganz besonders bevorzugte Hydrogele sind die in WO 01/38402 beschriebenen Kneterpolymere und die in DE 198 545 75 beschriebenen hybriden organisch-anorganischen Hydrogele auf Basis von Polyacrylaten.

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind bevorzugt vernetzt, d. h. sie enthalten Verbindungen mit mindestens zwei Doppelbindungen, die in das Polymernetzwerk einpolymerisiert sind. Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z. B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacrylat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Hydrogele, die unter Verwendung von Polyallylethern als Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Vernetzer sind Pentaerythritoltri- und -tetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Monoethylenglykol-diallylether, Glyceroldi- und Triallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxylierte Varianten davon. Weiterhin besonders bevorzugte Vernetzer sind die Polyethylenglykol-diacrylate, ethoxy-

lierte Derivate von Trimethylolpropantriacrylat z.B. Sartomer SR 9035, sowie ethoxylierte Derivate von Glycerindiacrylat und Glycerintriacrylat. Selbstverständlich können auch Gemische der obigen Vernetzer eingesetzt werden.

Das wasserabsorbierende Polymer ist bevorzugt eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat. Die Herstellung dieses wasserabsorbierenden Polymeren kann nach einem aus der Literatur bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind Polymere, die vernetzende Comonomere enthalten (0,001 - 10 mol-%), ganz besonders bevorzugt sind jedoch Polymere, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde.

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele können durch an sich bekannte Polymerisations-verfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wäßriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden 15 bis 50 Gew.-% ige wäßrige Lösungen eines oder mehrerer hydrophiler Monomerer und gegebenenfalls einer geeigneten Pfropfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators bevorzugt ohne mechanische Durchmischung unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Makromol. Chem. 1, 169 (1947)), polymerisiert. Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden. Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z. B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxiverbindungen wie $(NH_4)_2S_2O_8$. $K_2S_2O_8$ oder H_2O_2.

Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie z.B. Ascorbinsäure, Natriumhydrogensulfit, und Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren enthalten, wie z. B. Mannichaddukte aus Sulfinsäuren, Aldehyden und Aminoverbindungen, wie sie in der DE-C-1 301 566 beschrieben sind, verwendet werden. Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich 50° bis 130°C, vorzugsweise 70° bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

Die erhaltenen Gele werden zu 0 - 100 mol-%, bevorzugt zu 25 - 100 mol-%, und besonders bevorzugt zu 50 - 85 mol-% bezogen auf eingesetztes Monomer neutralisiert, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, bevorzugt Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide oder die entsprechenden Alkalimetallcarbonate, besonders bevorzugt jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.

Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wäßrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Das Gel wird hierzu mechanisch zerkleinert, z.B. mittels eines Fleischwolfes, und das Neutralisationsmittel wird aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen, und dann sorgfältig untergemischt. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden. Die neutralisierte Gelmasse wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise unter 10 Gew.-%, insbesondere unter 5 Gew.-% liegt.

Die Polymerisation an sich kann aber auch nach jedem anderen der in der Literatur beschriebenen Verfahren durchgeführt werden. Insbesondere kann die Neutralisation der Acrylsäure auch vor der Polymerisation durchgeführt werden. Die Polymerisation kann dann in einem dem Fachmann bekannten Bandreaktor oder einem Knetreaktor kontinuierlich oder auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei Durchführung der Polymerisation in einem Bandreaktor ist die Initiation mittels elektromagnetischer Strahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung, oder alternativ die Initiation mit einem Redoxinitiatorsystem besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist auch die Kombination beider Initiationsmethoden: elektromagnetische Strahlung und chemisches Redoxinitiatorsystem simultan.

Das getrocknete Hydrogel wird hiernach gemahlen und gesiebt, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stiftmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Die bevorzugte Partikelgröße des gesiebten Hydrogels liegt vorzugsweise im Bereich 45 - 1000 µm, bevorzugt bei 45 - 850 µm, besonders bevorzugt bei 200 - 850 µm, und ganz besonders bevorzugt bei 300 - 850 µm. In diesen Bereichen liegen bevorzugt 80 Gew.-% der Teilchen, insbesondere 90 Gew.-% der Teilchen. Die Größenverteilung kann mit etablierten Lasermethoden bestimmt werden.

Der CRC-Wert [g/g] der erfindungsgemäßen Hydrogel-formenden Polymere kann nach den in der Beschreibung angegebenen Methoden gemessen werden und liegt bevorzugt größer 15, insbesondere 16, 18, 20 22, 24, oder höher, besonders bevorzugt bei 25 ins-

besondere bei 26, 27, 28, 29, insbesondere bevorzugt bei 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37 oder höher.

Der AUL-0.7psi-Wert [g/g] der erfindungsgemäßen Hydrogel-formenden Polymere kann nach den in der Beschreibung angegebenen Methoden gemessen werden und liegt bevorzugt größer 8, insbesondere 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder höher, besonders bevorzugt bei 15 insbesondere bei 16, 17, 18, 19, oder höher, insbesondere bevorzugt größer 20, insbesondere 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, oder höher.

Der AUL-0.5psi-Wert [g/g] der erfindungsgemäßen Hydrogel-formenden Polymere kann nach den in der Beschreibung angegebenen Methoden gemessen werden und liegt bevorzugt größer 8, insbesondere 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder höher, besonders bevorzugt bei 15 insbesondere bei 16, 17, 18, 19, oder höher, insbesondere bevorzugt größer 20, insbesondere 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, oder höher.

Einsatz und Verwendung erfindungsgemäßen Hydrogel-formender Polymerer

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der oben genannten Hydrogel-formenden Polymeren in Hygieneartikel, umfassend

(A) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung
(B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht
(C) einen zwischen (A) und (B) befindlichen Kern, enthaltend
10 - 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer
0 - 90 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
bevorzugt 20 - 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer, 0 - 80 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
mehr bevorzugt 30 - 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer, 0 - 70 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
noch mehr bevorzugt 40 - 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer, 0 - 60 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
besser bevorzugt 50 - 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer 0 - 50 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
besonders bevorzugt 60 - 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer, 0 - 40 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial

insbesondere bevorzugt 70 - 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer, 0 - 30 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
außerordentlich bevorzugt 80 - 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer, 0 - 20 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
am meisten bevorzugt 90 - 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer, 0 - 10 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial

(D) gegebenenfalls eine sich unmittelbar oberhalb und unterhalb des Kerns (C) sich befindende Tissueschicht und

(E) gegebenenfalls eine zwischen (A) und (C) sich befindende Aufnahmeschicht.

Die Prozentangaben sind so zu verstehen, dass bei 10 - 100 Gew.%, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 bis jeweils 100 Gew.-% an erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer und alle dazwischenliegendnen %-Angaben (z.B. 12,2%) möglich sind und entsprechend hydrophiles Fasermaterial von 0 bis jeweils 89, 88, 87, 86, 85, 83, 82, 81 Gew.-% und dazwischen liegende Prozentangaben (z.B. 87,8%) möglich sind. Liegen weitere Materialien im Kern vor, so verringern sich entsprechend die Prozentwerte an Polymer und Faser. Das ananloge gilt für die bevorzugten Bereiche, so z.B. bei außerordentlich bevorzugt können 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89 Gew.% für das erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer und entsprechend 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11 Gew-% des Fasermaterials vorliegen. So können im bevorzugten Bereich 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 bis 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer, im mehr bevorzugten Bereich 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 bis 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer, im noch mehr bevorzugten Bereich 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 bis 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer, im besser bevorzugten Bereich 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59 bis 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer, im besonders bevorzugten Bereich 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69 bis 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer, im insbesonders bevorzugten Bereich 70, 71, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79 bis 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer und im am meisten bevorzugten Bereich 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99 oder 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer vorliegen.

Unter Hygieneartikel sind dabei sowohl Inkontinenzeinlagen und Inkontinenzhosen für Erwachsene als auch Windeln für Babys zu verstehen.

Bei der flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (A) handelt es sich um die Schicht, die direkten Hautkontakt hat. Das Material hierfür besteht hierbei aus üblichen synthetischen oder halbsynthetischen Fasern oder Filme von Polyester, Polyolefine, Rayon oder natürlichen Fasern wie Baumwolle. Bei nichtgewebten Materialien sind die Fasern in der Regel durch Bindemittel wie Polyacrylate zu verbinden. Bevorzugte Materialien sind Polyester, Rayon und deren Blends, Polyethylen und Polypropylen. Beispiele für flüssigkeitsdurchlässige Schichten sind beschrieben in WO 99/57355 A1, EP 102 388 3 A2.

Die flüssigkeitsundurchlässige Schicht (B) besteht in der Regel aus einer Folie aus Polyethylen oder Polypropylen.

Der Kern (C) enthält neben derm erfindungsgemäßen Hydrogel-formendem Polymer hydrophiles Fasermaterial . Unter hydrophil ist zu verstehen, daß sich wäßrige Flüssigkeiten schnell über die Faser verteilen. Für gewöhnlich ist das Fasermaterial Cellulose, modifizierte Cellulose, Rayon, Polyester wie Polyethylenterephthalat. Besonders bevorzugt werden Cellulosefasern wie Zellstoff. Die Fasern haben in der Regel einen Durchmesser von 1 - 200 µm, bevorzugt 10 - 100 µm. Darüberhinaus haben die Fasern eine Mindestlänge von 1 mm.

Der Aufbau und die Form von Windeln ist allgemein bekannt und beispielsweise in der WO 95 / 26 209 S. 66 Zeile 34 bis S. 69 Zeile 11, DE 196 04 601 A1, EP-A-0 316 518 und EP-A-0 202 127 beschrieben. Allgemein werden Windeln und andere Hygieneartikel auch in WO 00/65084, insbesondere auf Seiten 6-15, WO 00/65348, insbesondere auf Seiten 4 - 17, WO 00/35502, insbesondere Seiten 3-9, DE 19737434, WO 98/8439 beschrieben. Hygieneartikel für die Damenhygiene werden in folgenden Literaturstellen beschrieben. Die erfindungsgemäßen wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogel-formende Polymere können dort eingestzt werden. Literaturstellen Damenhygiene: WO 95/24173: Absorption Article for Controlling Odour, WO 91/11977: Body Fluid Odour Control, EP 389023: Absorbent Sanitary Articles, WO 94/25077: Odour Control Material, WO 97/01317: Absorbent Hygienic Article, WO 99/18905, EP 834297, US 5,762,644, US 5,895,381, WO 98/57609, WO 2000/065083, WO 2000/069485, WO 2000/069484, WO 2000/069481, US 6,123,693, EP 1104666, WO 2001/024755, WO 2001/000115, EP 105373, WO 2001/041692, EP 1074233. Tampons werden in folgenden Schriften beschrieben: WO 98/48753, WO 98/41179, WO 97/09022, WO 98/46182, WO 98/46181, WO 2001/043679, WO 2001/043680, WO 2000/061052, EP 1108408, WO 2001/033962, DE 200020662, WO 2001/001910, WO 2001/001908, WO 2001/001909, WO 2001/001906, WO 2001/001905, WO 2001/24729. Inkontinenzartikel werden in folgenden Schriften be-

schrieben: Disposable Absorbent Article for Incontinent Individuals: EP 311344 Beschreibung S. 3 - 9; Disposable Absorbent Article: EP 850623; Absorbent Article: WO 95/26207; Absorbent Article: EP 894502; Dry Laid Fibrous Structure: EP 850 616; WO 98/22063; WO 97/49365; EP 903134; EP 887060; EP 887059; EP 887058; EP 887057; EP 887056; EP 931530; WO 99/25284; WO 98/48753. Damenhygiene- und Inkontinenzartikel wird in folgenden Schriften beschrieben: Catamenial Device: WO 93/22998 Beschreibung S. 26 - 33; Absorbent Members for Body Fluids: WO 95/26209 Beschreibung S. 36 - 69; Disposable Absorbent Article: WO 98/20916 Beschreibung S. 13 - 24; Improved Composite Absorbent Structures: EP 306262 Beschreibung S. 3 - 14; Body Waste Absorbent Article: WO 99/45973. Diese Referenzen und die Referenzen dort, werden hiermit ausdrücklich in die Offenbarung der Erfindung einbezogen.

Die erfindungsgemäßen Hydrogel-formenden Polymere eignen sich hervorragend als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, so daß sie vorteilhaft als Wasser zurückhaltendes Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau, als Filtrationshilfsmittel und besonders als saugfähige Komponente in Hygieneartikeln wie Windeln, Tampons oder Damenbinden eingesetzt werden können.

Einlagerung und Fixierung der erfindungsgemäßen hochquellfähigen Hydrogele

Zusätzlich zu den oben beschriebenen hochquellfähigen Hydrogelen liegen in der absorbierenden Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung Kompositionen vor, welche die hochquellfähigen Hydrogele enthalten oder an denen sie fixiert sind. Jede Komposition ist geeignet, die die hochquellfähigen Hydrogele aufnehmen kann und die darüber hinaus in die Absorptionsschicht integriert werden kann. Eine Vielzahl derartiger Zusammensetzungen ist bereits bekannt und eingehend in der Literatur beschrieben. Eine Komposition zum Einbau der hochquellfähigen Hydrogele kann z. B. eine Fasermatrix sein, die aus einem Cellulosefasergemisch (air-laid web, wet laid web) oder aus synthetischen Polymerfasern (meltblown web, spunbonded web), oder aber aus einem Misch-Faserwerk aus Cellulosefasern und synthetischen Fasern besteht. Mögliche Fasermaterialien werden im sich anschließenden Kapitel detailliert beschrieben. Der Prozeß eines air-laid web ist beispielsweise geschildert in WO 98/28 478. Des weiteren können offenporige Schäume oder ähnliches zum Einbau hochquellfähiger Hydrogele dienen.

Alternativ kann eine derartige Komposition durch Fusion zweier Einzelschichten entstehen, wobei eine oder besser eine Vielzahl an Kammern gebildet werden, die die hochquellfähigen Hydrogele enthalten. Ein derartiges Kammersystem ist detailliert geschildert in EP 0 615 736 A1 S. 7 Zeile 26 ff.

In diesem Fall sollte mindestens eine der beiden Schichten wasserdurchlässig sein. Die zweite Schicht kann entweder wasserdurchlässig oder wasserundurchlässig sein. Als Schichtenmaterial können Tissues oder sonstiges Gewebe, geschlossene oder offenporige Schäume, perforierte Filme, Elastomere oder Gewebe aus Fasermaterial zum Einsatz gelangen. Wenn die absorbierende Zusammensetzung aus einer Komposition von Schichten besteht, sollte das Schichtenmaterial eine Porenstruktur aufweisen, deren Porenabmessungen klein genug sind, um die hochquellfähigen Hydrogelpartikel zurückzuhalten. Obige Beispiele zur Komposition der absorbierenden Zusammensetzung schließen auch Laminate aus mindestens zwei Schichten mit ein, zwischen die die hochquellfähigen Hydrogele eingebaut und fixiert werden.

Generell besteht die Möglichkeit, Hydrogelpartikel innerhalb des Absorbent Cores zur Verbesserung der sog. Dry- und Wet-Integrity zu fixieren. Unter Dry- und Wet-Integrity versteht man die Fähigkeit, hochquellfähige Hydrogele derart in die absorbierende Zusammensetzung einzubauen, daß sie äußeren Krafteinwirkungen sowohl im nassen als auch im trockenen Zustand standhalten und es nicht zu Verschiebungen oder Austritt von hochquellfähigem Polymer kommt. Unter Krafteinwirkungen sind vor allem mechanische Belastungen zu verstehen, wie sie im Bewegungsablauf beim Tragen des Hygieneartikels auftreten, oder aber die Gewichtsbelastung, unter der der Hygieneartikel vor allem im Inkontinenzfall steht. Zur Fixierung gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten, die dem Fachmann bekannt sind. Beispiele wie die Fixierung durch Wärmebehandlung, Zusatz von Adhäsiven, Thermoplasten, Bindermaterialien sind verzeichnet in WO 95/26 209 S. 37 Zeile 36 bis S. 41 Zeile 14. Besagte Passage ist somit Bestandteil dieser Erfindung. Methoden zur Erhöhung der Wet Strength finden sich auch in WO 2000/36216 A1.

Des weiteren kann die absorbierende Zusammensetzung aus einem Trägermaterial, wie z. B. einem Polymerfilm bestehen, auf dem die hochquellfähigen Hydrogelpartikel fixiert werden. Die Fixierung kann sowohl ein- als auch beidseitig vorgenommen werden. Das Trägermaterial kann wasserdurchlässig oder wasserundurchlässig sein.

In obige Kompositionen der absorbierenden Zusammensetzung werden die hochquellfähigen Hydrogele mit einem Gewichtsanteil von 10 bis 100 Gew%, bevorzugt 20 - 100 Gew.-%, mehr bevorzugt 30 - 100 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 40 - 100 Gew.-%, besser bevorzugt 50 - 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 - 100 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 70 - 100 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 80 - 100 Gew.-% und am meisten bevorzugt 90 - 100 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht der Komposition und der hochquellfähigen Hydrogele eingebaut.

Fasermaterialien der absorbierenden Zusammensetzung

Dem Aufbau der vorliegenden erfindungsgemäßen absorbierenden Zusammensetzung liegen vielfältige Fasermaterialien zugrunde, die als Fasernetzwerk oder Matrices zum Einsatz gelangen. Mit eingeschlossen von der vorliegenden Erfindung sind sowohl Fasern natürlichen Ursprungs (modifiziert oder unmodifiziert), als auch Synthesefasern.

Einen detaillierten Überblick über Beispiele von Fasern, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, gibt Patent WO 95/26 209 S. 28 Zeile 9 bis S. 36 Zeile 8. Besagte Passage ist somit Bestandteil dieser Erfindung.

Beispiele für Cellulosefasern schließen jene ein, die üblicherweise bei Absorptionsprodukten verwendet werden, wie Flauschzellstoff und Zellstoff vom Baumwolltyp. Die Materialien (Nadel- oder Laubhölzer), Herstellungsverfahren, wie chemischer Zellstoff, halbchemischer Zellstoff, chemothermischer mechanischer Zellstoff (CTMP) und Bleichverfahren sind nicht besonders eingeschränkt. So finden beispielsweise natürliche Cellulosefasern wie Baumwolle, Flachs, Seide, Wolle, Jute, Ethylcellulose und Celluloseacetat Anwendung.

Geeignete synthetische Fasern werden hergestellt aus Polyvinylchlorid, Polyvinylflourid, Polytetraflourethylen, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylverbindungen wie ORLON®, Polyvinylacetat, Polyethylvinylacetat, löslicher oder unlöslicher Polyvinylalkohol. Beispiele für synthetische Fasern schließen thermoplastische Polyolefinfasern, wie Polyethylenfasern (PULPEX®), Polypropylenfasern und Polyethylen-Polypropylen-Zweikomponentenfasern, Polyesterfasern, wie Polyethylenterephthalatfasern (DACRON® oder KODEL®), Copolyester, Polyvinylacetat, Polyethylvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyacryle, Polyamide, Copolyamide, Polystyrol und Copolymere der vorstehend genannten Polymere, sowie Zweikomponentenfasern aus Polyethylenterephthalat-Polyethylen-Isophthalat-Copolymer, Polyethylvinyla-

cetat/Polypropylen, Polyethylen/Polyester, Polypropylen/Polyester, Copolyester/Polyester, Polyamidfasern (Nylon), Polyurethanfasern, Polystyrolfasern und Polyacrylnitrilfasern ein. Bevorzugt sind Polyolefinfasern, Polyesterfasern und deren Zweikomponentenfasern. Weiterhin bevorzugt sind in der Wärme haftende Zweikomponentenfasern aus Polyolefin vom Hülle-Kern-Typ und Seite-an-Seite-Typ wegen ihrer ausgezeichneten Formbeständigkeit nach der Flüssigkeitsabsorption.

Die genannten synthetischen Fasern werden bevorzugt in Kombination mit thermoplastischen Fasern eingesetzt. Bei der Hitzebehandlung migrieren letztere teilweise in die Matrix des vorhandenen Fasermaterials und stellen so beim Abkühlen Verbindungsstellen und erneute Versteifungselemente dar. Zusätzlich bedeutet der Zusatz thermoplastischer Fasern eine Erweiterung der vorliegenden Porenabmessungen nach erfolgter Hitzebehandlung. Auf diese Weise ist es möglich, durch kontinuierliches Zudosieren von thermoplastischen Fasern während der Bildung der Absorptionsschicht den Anteil thermoplastischer Fasern zum Deckblatt hin kontinuierlich zu steigern, wodurch ein ebenso kontinuierlicher Anstieg der Porengrößen resultiert. Thermoplastische Fasern können aus einer Vielzahl thermoplastischer Polymere gebildet werden, die einen Schmelzpunkt von weniger als 190°C, bevorzugt zwischen 75°C und 175°C aufweisen. Bei diesen Temperaturen ist noch keine Schädigung der Cellulosefasern zu erwarten.

Längen und Durchmesser der vorstehend beschriebenen Synthesefasern sind nicht besonders eingeschränkt und im allgemeinen kann jede beliebige Faser mit einer Länge von 1 bis 200 mm und einem Durchmesser von 0.1 bis 100 Denier (Gramm pro 9 000 Meter) bevorzugt verwendet werden. Bevorzugte thermoplastische Fasern weisen eine Länge von 3 bis 50 mm, besonders bevorzugte eine Länge von 6 bis 12 mm auf. Der bevorzugte Durchmesser der thermoplastischen Faser liegt zwischen 1,4 und 10 Decitex, besonders bevorzugt zwischen 1,7 und 3,3 Decitex (Gramm pro 10 000 Meter). Die Form ist nicht besonders eingeschränkt und Beispiele schließen gewebeartige, schmale zylinderartige, geschnitten-/spaltgarnartige, stapelfaserartige und endlosfaserartige ein.

Die Fasern in der erfindungsgemäßen absorbierenden Zusammensetzung können hydrophil, hydrophob oder eine Kombination aus beiden sein. Gemäß der Definition von Robert F. Gould in der Publikation "Kontaktwinkel, Benetzbarkeit und Adhäsion", American Chemical Society (1964) wird eine Faser als hydrophil bezeichnet, wenn der Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und der Faser (bzw. ihrer Oberfläche) kleiner aus 90° ist, oder wenn die Flüssigkeit zum spontanen Spreiten auf derselben Oberfläche tendiert.

Beide Vorgänge sind in aller Regel coexistent. Umgekehrt wird eine Faser als hydrophob bezeichnet, wenn ein Kontaktwinkel von größer als 90° ausgebildet wird und kein Spreiten beobachtet wird.

Bevorzugt wird hydrophiles Fasermaterial eingesetzt. Besonders bevorzugt gelangt Fasermaterial zum Einsatz, das zur Körperseite hin schwach hydrophil und in der Region um die hochquellfähigen Hydrogele am stärksten hydrophil ist. Im Herstellungsprozeß wird durch den Einsatz von Schichten unterschiedlicher Hydrophilie ein Gradient erzeugt, der die auftreffende Flüssigkeit zum Hydrogel kanalisiert, wo letztendlich die Absorption erfolgt.

Geeignete hydrophile Fasern für den Einsatz in der erfindungsgemäßen absorbierenden Zusammensetzung sind beispielsweise Cellulosefasern, modifizierte Cellulosefasern, Rayon, Polyesterfasern wie z. B. Polyethylenterephthalat (DACRON®), und hydrophiles Nylon (HYDROFIL®). Geeignete hydrophile Fasern können auch erhalten werden durch Hydrophilierung hydrophober Fasern, wie z.B. die Behandlung thermoplastischer Fasern, erhalten aus Polyolefinen (wie z. B. Polyethylen oder Polypropylen, Polyamide, Polystyrole, Polyurethane usw.) mit Tensiden oder Silica. Aus Kostengründen und aus Gründen der Verfügbarkeit werden jedoch Cellulosefasern bevorzugt.

Die hochquellfähigen Hydrogelpartikel werden in das beschriebene Fasermaterial eingebettet. Dies kann auf vielfältige Weise geschehen, indem man z. B. mit dem Hydrogelmaterial und den Fasern zusammen eine Absorptionsschicht in Form einer Matrix aufbaut, oder durch Einlagerung hochquellfähiger Hydrogele in Schichten aus Fasergemisch, wo sie letztendlich fixiert werden, sei es durch Haftmittel oder Laminierung der Schichten.

Die flüssigkeitsaufnehmende und -verteilende Fasermatrix kann dabei aus synthetischer Faser oder Cellulosefaser oder einem Gemisch aus synthetischer Faser und Cellulosefaser bestehen, wobei das Mischungsverhältnis von (100 bis 0) synthetische Faser : (0 bis 100) Cellulosefaser variieren kann. Die eingesetzten Cellulosefasern können zur Erhöhung der Formbeständigkeit des Hygieneartikels zusätzlich chemisch versteift sein.

Die chemische Versteifung von Cellulosefasern kann auf unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Zum einen kann eine Faserversteifung erreicht werden durch Zusatz geeigneter Überzüge / Coatings zum Fasermaterial. Derartige Zusätze schließen beispielsweise Polyamid-Epichlorhydrin-Überzüge (Kymene® 557 H, Hercoles, Inc. Wilmington Delaware, USA), Polyacrylamid- Überzüge (beschrieben in U.S. Patent 3,556,932 oder als Handelsprodukt der

Marke Parez® 631 NC, American Cyanamid Co., Stamford, CT, USA), Melamin-Formaldehyd-Überzüge und Polyethylenimin-Überzüge mit ein.

Die chemische Versteifung von Cellulosefasern kann auch durch chemische Reaktion erfolgen. So kann z. B. die Zugabe von geeigneten Vernetzersubstanzen eine Vernetzung bewirken, die innerhalb der Faser stattfindet. Geeignete Vernetzersubstanzen sind typische Substanzen, die zur Vernetzung von Monomeren eingesetzt werden. Mit eingeschlossen, jedoch nicht limitiert darauf, sind C_2-C_8 Dialdehyde, C_2-C_8 Monoaldehyde mit saurer Funktionalität, und insbesondere C_2-C_9 Polycarbonsäuren. Spezifische Substanzen aus dieser Reihe sind beispielswiese Glutaraldehyd, Glyoxal, Glyoxylsäure, Formaldehyd und Citronensäure. Diese Substanzen reagieren mit mindestens 2 Hydroxyl-Gruppen innerhalb einer einzelnen Cellulosekette oder zwischen zwei benachbarten Cellulosekette innerhalb einer einzelnen Cellulosefaser. Durch die Vernetzung erfolgt eine Verteifung der Fasern, die durch diese Behandlung eine größere Formbeständigkeit verliehen bekommen. Zusätzlich zu ihrem hydrophilen Charakter weisen diese Fasern einheitliche Kombinationen aus Versteifung und Elastizität auf. Diese physikalische Eigenschaft ermöglicht es, die kapillare Struktur auch bei gleichzeitigem Kontakt mit Flüssigkeit und Kompressionskräften beizubehalten und ein vorzeitiges Kollabieren zu verhindern.

Chemisch vernetzte Cellulosefaseren sind bekannt und in WO 91/11162, U.S. Patent 3,224,926, U.S. Patent 3,440,135, U.S. Patent 3,932,209, U.S. Patent 4,035,147, U.S. Patent 4,822,453, U.S. Patent 4,888,093, U.S. Patent 4,898,642 und U.S. Patent 5,137,537 beschrieben. Die chemische Vernetzung bewirkt eine Versteifung des Fasermaterials, was sich letztendlich in einer verbesserten Formbeständigkeit des gesamten Hygieneartikels widerspiegelt. Die einzelnen Schichten werden durch dem Fachmann bekannte Methoden, wie z. B. Verschmelzen durch Wärmebehandlung, Zugabe von Schmelzklebern, Latexbindern usw. miteinander verbunden.

Herstellungsverfahren der absorbierenden Zusammensetzung

Die absorbierende Zusammensetzung setzt sich zusammen aus Kompositionen, welche hochquellfähige Hydrogele enthalten, und den hochquellfähigen Hydrogelen, die in besagten Kompositionen vorliegen oder daran fixiert sind.

Beispiele für Verfahren, mit denen man eine absorbierende Zusammensetzung erhält, die beispielsweise aus einem Trägermaterial bestehen, an den ein- oder beidseitig hochquellfähige Hydrogele fixiert sind, sind bekannt und von der Erfindung mit eingeschlossen, jedoch nicht limitiert darauf.

Beispiele für Verfahren, mit denen man eine absorbierende Zusammensetzng erhält, die beispielsweise aus in ein Fasermaterial-Gemisch aus synthetischen Fasern (a) und Cellulosefasern (b) eingebetteten hochquellfähigen Hydrogelen (c) besteht, wobei das Mischungsverhältnis von (100 bis 0) synthetische Faser : (0 bis 100) Cellulosefaser variieren kann, schließen (1) ein Verfahren, bei dem (a), (b) und (c) gleichzeitig gemischt werden, (2) ein Verfahren, bei dem ein Gemisch aus (a) und (b) in (c) eingemischt wird, (3) ein Verfahren, bei dem ein Gemisch aus (b) und (c) mit (a) gemischt wird, (4) ein Verfahren, bei dem ein Gemisch aus (a) und (c) in (b) eingemischt wird, (5) ein Verfahren, bei dem (b) und (c) gemischt werden und (a) kontinuierlich zudosiert wird, (6) ein Verfahren, bei dem (a) und (c) gemischt werden und (b) kontinuierlich zudosiert wird, und (7) ein Verfahren, bei dem (b) und (c) getrennt in (a) eingemischt werden, ein. Von diesen Beispielen sind die Verfahren (1) und (5) bevorzugt. Die Vorrichtung, die in diesem Verfahren verwendet wird, ist nicht besonders eingeschränkt und es kann eine übliche, dem Fachmann bekannte Vorrichtung verwendet werden.

Die entsprechend erzeugte absorbierende Zusammensetzung kann optional einer Hitzebehandlung unterworfen werden, so daß eine Absorptionsschicht mit hervorragender Formbeständigkeit im feuchten Zustand resultiert. Das Verfahren zur Hitzebehandlung ist nicht besonders eingeschränkt. Beispiele schließen Hitzebehandlung durch Zufuhr heißer Luft oder Infrarotbestrahlung mit ein. Die Temperatur bei der Hitzebehandlung liegt im Bereich 60°C bis 230°C, bevorzugt zwischen 100°C und 200°C, besonders bevorzugt zwischen 100°C und 180°C.

Die Dauer der Hitzebehandlung hängt ab von der Art der synthetischen Faser, deren Menge und der Herstellungsgeschwindigkeit des Hygieneartikels. Generell beträgt die Dauer der Hitzebehandlung zwischen 0.5 Sekunde bis 3 Minuten, bevorzugt 1 Sekunde bis 1 Minute.

Die absorbierende Zusammensetzung wird im allgemeinen beispielsweise mit einer für Flüssigkeit durchlässien Deckschicht und einer für Flüssigkeit undurchlässigen Unterschicht versehen. Wieterhin werden Beinabschlüsse und Klebebänder angebracht und so der Hygieneartikel fertiggestellt. Die Materialien und Arten der

durchlässien Deckschicht und undurchlässigen Unterschicht, sowie der Beinabschlüsse und Klebebänder sind dem Fachmann bekannt und nicht besonders eingeschränkt. Beispiele hierfür finden sich in WO 95/26 209.

Experimenteller Teil

Zur Bestimmung der Güte der Oberflächenvernetzung kann das getrocknete Hydrogel mit folgenden Testmethoden untersucht werden.

Testmethoden

a) Zentrifugenretentionskapazität (CRC Centrifuge Retention Capacity)

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der CRC werden 0.2000 ± 0.0050 g getrocknetes Hydrogel (Kornfraktion 106 - 850 µm) in einem 60 x 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird für 30 Minuten in einen Überschuss von 0.9 Gew.%igen Kochsalzlösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalz-Lösung / 1 g Polymerpulver). Anschließend wird der Teebeutel 3 Minuten lang bei 250 g zentrifugiert. Die Bestimmung der Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswägen des zentrifugierten Teebeutels.

b) Absorption unter Druck (AUL Absorbency Under Load) (0.7 psi)

Die Messzelle zur Bestimmung der AUL 0.7 psi stellt ein Plexiglas-Zylinder mit einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Höhe von 50 mm dar, der an der Unterseite einen angeklebten Edelstahl-Siebboden mit einer Maschenweite von 36 µm besitzt. Zu der Messzelle gehört weiterhin eine Plastikplatte mit einem Durchmesser von 59 mm und ein Gewicht, welches zusammen mit der Plastikplatte in die Messzelle hineingestellt werden kann. Das Gewicht der Plastikplatte und das Gewicht betragen zusammen 1345 g. Zur Durchführung der Bestimmung der AUL 0.7 psi wird das Gewicht des leeren Plexiglas-Zylinders und der Plastikplatte ermittelt und als W_0 notiert. Dann werden 0,900 ± 0.005 g Hydrogel-formendes Polymer (Korngrößenverteilung 150 - 800 µm) in den Plexiglas-Zylinder eingewogen und möglichst gleichmäßig auf dem Edelstahl-Siebboden verteilt. Anschließend wird die Plastikplatte vorsichtig in den Plexiglas-Zylinder hineingelegt und die gesamte Einheit gewogen; das Gewicht wird als W_a notiert. Nun wird das Gewicht auf die Plastikplatte in dem Plexiglas-Zylinder gestellt. In die Mitte der Petrischale mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 30 mm wird eine keramische Filterplatte mit einem Durchmesser von

120 mm und einer Porosität 0 gelegt und soviel 0.9 Gew.%ige Natriumchloridlösung eingefüllt, dass die Flüssigkeitsoberfläche mit der Filterplattenoberfläche abschließt, ohne dass die Oberfläche der Filterplatte benetzt wird. Anschließend wird ein rundes Filterpapier mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Porengröße < 20 µm (S&S 589 Schwarzband von Schleicher & Schüll) auf die keramische Platte gelegt. Der Hydrogel-formendes Polymer enthaltende Plexiglas-Zylinder wird mit Plastikplatte und Gewicht nun auf das Filterpapier gestellt und dort für 60 Minuten belassen. Nach dieser Zeit wird die komplette Einheit aus der Petrischale vom Filterpapier herausgenommen und anschließend das Gewicht aus dem Plexiglas-Zylinder entfernt. Der gequollenes Hydrogel enthaltende Plexiglas-Zylinder wird zusammen mit der Plastikplatte ausgewogen und das Gewicht als W_b notiert.

Die Absorption unter Druck (AUL) wird wie folgt berechnet:

$$AUL\ 0.7\ psi\ [g/g] = [W_b-W_a] / [W_a-W_0]$$

Der AUL 0.5psi wird analog mit geringerem Druck gemessen.

c) Saline Flow Conductivity (SFC)

Die Testmethode zur Bestimmung der SFC ist beschrieben in U.S. 5 599 335.

Beispiele

Herstellbeispiel für N-2-Hydroxyethyl-Morpholin-2,3-dion:

657.6 g (4.5 mol) Oxalsäurediethylester werden in einem 2 l Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Thermometer, KPG-Rührer und Tropftrichter vorgelegt und auf 80°C aufgeheizt.

Im Laufe von 2 h werden 473.1 g (4.5 mol) Diethanolamin zugetropft. Man rührt 2 h bei 80°C nach und entfernt das freigesetzte Ethanol i. Vak., wobei ca. 749.4 g nahezu farbloser Rückstand erhalten werden, die noch Spuren von Ethanol enthalten.

Zur weiteren Reinigung werden 717.4 g des Rohproduktes in 1.8 l Ethanol in der Siedehitze gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Kristallisat über einen Büchnertrichter abgesaugt und zweimal mit je 200 ml eiskaltem Ethanol nachgewaschen. Nach Trockenen i. Vak. Verbleiben 502.4 g (3.15 mol) farbloses, analysenreines Material.

Schmp.: 86.5°C (EtOH)

IR: 3400, 1757, 1682, 1148, 1055 cm-1

Elementaranalyse: theoret: C: 45.31 H: 5.7 N: 8.8 O: 40.2
gefunden: C: 45.1 H: 5.7 N: 8.8 O: 40.0

Die Identität wird durch ^{1}H- und ^{13}C-NMR sowie Massenspektrum bestätigt.

Die anderen Morpholin-2,3-dion-Derivate können in analoger Weise oder durch Literatur-bekannte Verfahren hergestellt werden.

Hydrogel-Herstellbeispiel 1:

In einem 40 l-Plastikeimer werden 6,9 kg reine Acrylsäure verdünnt mit 23 kg Wasser, in dem 213 g Stärke gelöst sind (Paselli SA 2 der Firma AVEBE - Netherlands). Zu dieser Lösung fügt man 45 g Pentaerythritoltriallylether unter Rühren hinzu und inertisiert den verschlossenen Eimer durch Durchleiten von Stickstoff. Die Polymerisation wird dann durch Zugabe von ca. 400 mg Wasserstoffperoxid und 200 mg Ascorbinsäure gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gel mechanisch zerkleinert und mit soviel Natronlauge versetzt bis ein Neutralisationsgrad von 75 mol-%, bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure, erreicht wird (192 g NaOH 50 % pro kg Gel). Das neutralisierte Gel wird dann auf einem Walzentrockner getrocknet, mit einer Stiftmühle gemahlen und schließlich bei 300-800 Mikrometer abgesiebt.

Hydrogel-Herstellbeispiel 2:

In eine zur Inertisierung in einen PE-Beutel eingebunden rechteckige Kunststoffschale einer Grundfläche von ca. 30x40 cm wird eine in einem separaten Gefäß hergestellte und bereits mit Stickstoff inertisierte Lösung über ein Schlauchsystem überführt. Die Lösung setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen: 1466 g Wasser, 305 g Acrylsäure, 3204 g Natriumacrylat 37 %ig wässrig, 11 g SARTOMER SR 9035 (ethoxiliertes Trimethylolpropantriacrylat der Firma SARTOMER - USA), 0,61 g 2,2-Azobis-amidinopropan-dihydrochlorid und 3,1 g Natriumpersulfat. Zeitgleich zum Eintrag der Monomerlösung werden über 2 getrennte Schlauchsysteme 2 weitere Initiatorenlösungen so zudosiert, dass eine homogene Durchmischung mit der Monomerlösung stattfindet. Es sind dies zum einen eine Lösung aus 0,25 g Wasserstoffperoxid in 5 g Wasser und zum anderen 0,25 g Ascorbinsäure in 5 g Wasser. Infolge Polymerisationsreaktion erhält man einen ca. 4cm dicken Gelquarder, der mechanisch mittels Fleischwolf zerkleinert, bei 160 °C im Umluft-

trockenschrank getrocknet, mit einer Ultrazentrifugalmühle gemahlen und anschließend bei 300-850 µm abgesiebt.

Hydrogel-Herstellbeispiel 3:

Vorgehensweise und Zusammensetzung der Lösungen vollkommen analog zu Hydrogel-Herstellbeispiel-2. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Monomerlösung zusätzlich 0,5 g N-2-Hydroxyethylmorpholindion-2,3 enthält.

Beispiel 1:

20 g des Grundpolymers aus Hydrogel-Herstellbeispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5 Gew.-% Wasser, 0,08 Gew.-% N-2-Hydroxyethylmorpholin-dion-2,3, jeweils bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird das feuchte Produkt bei 175°C für 60 Minuten im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird anschließend bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Vergleichsbeispiel 1:

20 g des Grundpolymers aus Hydrogel-Herstellbeispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5 Gew.-% Wasser, aber ohne jeden Zusatz von N-2-Hydroxyethylmorpholin-dion-2,3, jeweils bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird das feuchte Produkt bei 175°C für 60 Minuten im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird anschließend bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Beispiel 2:

20 g des Grundpolymers aus Hydrogel-Herstellbeispiel 2 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5 Gew.-% Wasser, 0,08 Gew.-% N-2-Hydroxyethylmorpholin-dion-2,3, jeweils bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird das feuchte Produkt bei 175°C für 60 Minuten im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird anschließend bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Beispiel 3:

20 g des Grundpolymers aus Hydrogel-Herstellbeispiel 2 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5 Gew.-% Wasser, 0,08 Gew.-% N-Methylmorpholin-dion-2,3, jeweils bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird das feuchte Produkt bei 175°C für 60 Minuten im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird anschließend bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Beispiel 4:

20 g des Grundpolymers aus Hydrogel-Herstellbeispiel 2 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5 Gew.-% Wasser, 0,08 Gew.-% N-Tert.-Butylmorpholin-dion-2,3, jeweils bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird das feuchte Produkt bei 175°C für 60 Minuten im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird anschließend bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Beispiel 5:

20 g des Grundpolymers aus Hydrogel-Herstellbeispiel 2 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5 Gew.-% Wasser, 0,08 Gew.-% N-Ethylmorpholin-dion-2,3, jeweils bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird das feuchte Produkt bei 175°C für 60 Minuten im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird anschließend bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Vergleichsbeispiel 2:

20 g des Grundpolymers aus Hydrogel-Herstellbeispiel 2 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5 Gew.-% Wasser, aber ohne jeden Zusatz von Morpholin-dion-2,3-derivaten, wie sie in den Beispielen 2 bis 5 zum Einsatz gelangen, jeweils bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird das feuchte Produkt bei 175°C für 60 Minuten im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird anschließend bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Beispiel 6:

20 g des Grundpolymers aus Hydrogel-Herstellbeispiel 3 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5 Gew.-% Wasser, 0,08 Gew.-% N-2-Hydroxyethylmorpholin-dion-2,3, jeweils bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird das feuchte Produkt bei 175°C für 60 Minuten im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird anschließend bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Vergleichsbeispiel 3:

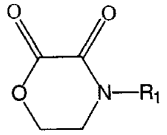
20 g des Grundpolymers aus Hydrogel-Herstellbeispiel 3 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5 Gew.-% Wasser, aber ohne jeden Zusatz von Morpholin-dion-2,3-derivaten, wie sie in dem Beispiel 6 zum Einsatz gelangen, jeweils bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird das feuchte Produkt bei 175°C für 60 Minuten im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird anschließend bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Tabelle

	Grundpolymer gemäß Hydrogel–Herstellbeispiel	Vernetzer	CRC (g/g)	AUL 0.5 psi (g/g)	AUL 0.7 psi (g/g)
Beispiel 1	1	0,08 % N–2–Hydroxyethyl–Morpholin–2,3–dion	**34,2**	**26,8**	**23,9**
Vergleichs–Beispiel 1	1	— —	**38,3**	**9,4**	**8,4**
Beispiel 2	2	0,08 % N–2–Hydroxyethyl–Morpholin–2,3–dion	**35,6**	**25,2**	**19,5**
Beispiel 3	2	0,08 % N–Methyl–Morpholin–2,3–dion	**37,4**	**13,7**	**9,7**
Beispiel 4	2	0,08 % N–Tert.–Butyl–Morpholin–2,3–dion	**37,2**	**13,2**	**8,9**
Beispiel 5	2	0,08 % N–Ethyl–Morpholin–2,3–dion	**37,4**	**13,2**	**12,9**
Vergleichs–Beispiel 2	2	— —	**39,7**	**7,9**	**6,5**
Beispiel 6	3	0,08 % N–2–Hydroxyethyl–Morpholin–2,3–dion	**34,0**	**27,6**	**24,2**
Vergleichs–Beispiel 3	3	— —	**36,5**	**12,1**	**8,5**

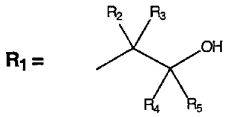
Patentansprüche

1. Verfahren zur Vernetzung von Ausgangspolymeren zur Herstellung von wässrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogel-formende Polymere, charakterisiert durch die Verwendung eines Vernetzers der allgemeinen Formel 1:



(Formel 1)

wobei der Rest R_1 entweder Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel 2 darstellt:



(Formel 2)

worin R_2, R_3, R_4, R_5 voneinander unabhängig sind und C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Hydroxyalkyl, oder Wasserstoff bedeuten.

2. Verfahren zur Oberfächennachvernetzung von Ausgangspolymeren, die Carboxylgruppen enthalten, charakterisiert durch die Verwendung eines Vernetzers der allgemeinen Formel 1 gemäß Anspruch 1.

3. Verfahren zur Vernetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, in dem das Ausgangspolymer mit einem Vernetzer behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet wird, wobei der Vernetzer in einem inerten Lösemittel enthalten ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Vernetzer N-Hydroxyethyl-2,3-Morpholindion ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Ausgangspolymere eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat ist, insbesondere eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat, die über radikalische Polymerisation erhalten

wurden und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde.

6. Stoffgemisch enthaltend einen Vernetzer der Formel 1 gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 4 und Lösemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, ein Gemisch von Wasser mit einem oder mehreren in Wasser unbegrenzt löslichen organischen Lösemittel oder ein Gemisch von Wasser mit einem oder mehreren einfachen oder mehrfachfunktionellen Alkoholen.

7. Stoffgemisch nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösemittel ein Alkohol/Wasser-Gemisch mit einem Alkoholgehalt dieser Lösung von 10 - 90 Gew.-%, bevorzugt 15 - 65 Gew.-% ist.

8. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol ist.

9. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer im Stoffgemisch zu 0.1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0.5 bis 3 Gew.-% beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 6 bis 9 verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Stoffgemisch enthaltend Vernetzer und Lösemittel in einem Verhältnis von 0,1 - 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 10 Gew.-% bezogen auf die Masse des Ausgangspolymeren eingesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer in einer Dosierung von 0,01 - 5,0 Gew.%, bevorzugt 0,02 - 3,0 Gew.%, ganz besonders bevorzugt 0,03 - 1,0 Gew.%, insbesondere 0,05 - 0,1 Gew.% bezogen auf das Ausgangspolymer verwendet wird.

13. Polymer erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 5 oder 10 bis 12.

14. Verwendung der Polymere gemäss Anspruch 13 in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonwovens.

15. Verwendung von einem Stoffgemisch gemäß Anspruch 6 bis 9 zur Herstellung von Vernetzten oder durch Wärmebehandlung vernetzungsfähigen Polymeren.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/30 A61L15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 42494 A (WEISMANTEL MATTHIAS ;BASF AG (DE); FUNK RUEDIGER (DE); RIEGEL ULRI) 26 August 1999 (1999-08-26) the whole document ---	1-15
A	WO 00 31153 A (WEISMANTEL MATTHIAS ;BASF AG (DE); RIEGEL ULRICH (DE); FRENZ VOLKE) 2 June 2000 (2000-06-02) the whole document ---	1-15
A	WO 99 43720 A (WEISMANTEL MATTHIAS ;BASF AG (DE); FUNK RUEDIGER (DE); RIEGEL ULRI) 2 September 1999 (1999-09-02) the whole document ---	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 December 2002	20/12/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Marquis, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10866

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HARWOOD L M ET AL: "A Novel Synthetic Route to Morpholin-2,3-Diones from 2-Aminoalcohols" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 37, no. 24, 10 June 1996 (1996-06-10), pages 4217-4220, XP004029120 ISSN: 0040-4039 the whole document	1-15

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/10866

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9942494	A	26-08-1999	DE	19807502 A1	16-09-1999
			AU	2927199 A	06-09-1999
			BR	9908006 A	24-10-2000
			CA	2320778 A1	26-08-1999
			CN	1291202 T	11-04-2001
			WO	9942494 A1	26-08-1999
			EP	1056787 A1	06-12-2000
			JP	2002504566 T	12-02-2002
			US	6472478 B1	29-10-2002
WO 0031153	A	02-06-2000	DE	19854573 A1	31-05-2000
			WO	0031153 A1	02-06-2000
			EP	1141039 A1	10-10-2001
			JP	2002530491 T	17-09-2002
WO 9943720	A	02-09-1999	DE	19807992 C1	15-07-1999
			AU	2726199 A	15-09-1999
			BR	9908248 A	31-10-2000
			CA	2319453 A1	02-09-1999
			CN	1291998 T	18-04-2001
			WO	9943720 A1	02-09-1999
			EP	1058695 A1	13-12-2000
			JP	2002504597 T	12-02-2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/10866

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F8/30 A61L15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 42494 A (WEISMANTEL MATTHIAS ;BASF AG (DE); FUNK RUEDIGER (DE); RIEGEL ULRI) 26. August 1999 (1999-08-26) das ganze Dokument ---	1-15
A	WO 00 31153 A (WEISMANTEL MATTHIAS ;BASF AG (DE); RIEGEL ULRICH (DE); FRENZ VOLKE) 2. Juni 2000 (2000-06-02) das ganze Dokument ---	1-15
A	WO 99 43720 A (WEISMANTEL MATTHIAS ;BASF AG (DE); FUNK RUEDIGER (DE); RIEGEL ULRI) 2. September 1999 (1999-09-02) das ganze Dokument ---	1-15

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Dezember 2002	20/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Marquis, D

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/10866

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	HARWOOD L M ET AL: "A Novel Synthetic Route to Morpholin-2,3-Diones from 2-Aminoalcohols" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 37, Nr. 24, 10. Juni 1996 (1996-06-10), Seiten 4217-4220, XP004029120 ISSN: 0040-4039 das ganze Dokument	1-15

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/10866

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9942494	A	26-08-1999	DE	19807502 A1	16-09-1999
			AU	2927199 A	06-09-1999
			BR	9908006 A	24-10-2000
			CA	2320778 A1	26-08-1999
			CN	1291202 T	11-04-2001
			WO	9942494 A1	26-08-1999
			EP	1056787 A1	06-12-2000
			JP	2002504566 T	12-02-2002
			US	6472478 B1	29-10-2002
WO 0031153	A	02-06-2000	DE	19854573 A1	31-05-2000
			WO	0031153 A1	02-06-2000
			EP	1141039 A1	10-10-2001
			JP	2002530491 T	17-09-2002
WO 9943720	A	02-09-1999	DE	19807992 C1	15-07-1999
			AU	2726199 A	15-09-1999
			BR	9908248 A	31-10-2000
			CA	2319453 A1	02-09-1999
			CN	1291998 T	18-04-2001
			WO	9943720 A1	02-09-1999
			EP	1058695 A1	13-12-2000
			JP	2002504597 T	12-02-2002

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
(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－シュトラーセ 7
(72)発明者 カイ ミヒャエル エクスナー
ドイツ連邦共和国 エッペルハイム ゲルハルト－ハウプトマン－シュトラーセ 6
(72)発明者 クレメンス マッソーネ
ドイツ連邦共和国 バート デュルクハイム ヘーエンヴェーク 8
(72)発明者 ウルリッヒ リーゲル
ドイツ連邦共和国 フランクフルト シュタインエッカーシュトラーセ 6
(72)発明者 マティアス ヴァイスマンテル
ドイツ連邦共和国 ヨスグルント ドイテルバッハー シュトラーセ 2

Fターム(参考) 3E086 AB02 AD30 BA04 BA15 BA18 BA19 BA25 BB44 BB45 CA17
CA18 CA22 CA25 CA29
4C056 AA02 AB01 AC03 AD01 AE03 AF05 EA01 EB04 EC08
4J002 AA061 BG011 BG041 EC047 EC057 EU236 FD146 GB00 GC00 GG02
GK00
4J100 AJ02P AJ08P AJ09P AK32P AL03P AM21P AP01P AP07P BA03P BA56P
BA64P CA31 DA37 EA03 HA53 HC47 HE13 HE32 HG06 HG07
HG12 JA11 JA19 JA58 JA60