

(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2012-522880

(P2012-522880A)

(43) 公表日 平成24年9月27日 (2012.9.27)

| (51) Int.Cl.                 | F I            | テーマコード (参考) |
|------------------------------|----------------|-------------|
| <b>CO8L 101/14 (2006.01)</b> | CO8L 101/14    | 4FO70       |
| <b>CO8K 7/22 (2006.01)</b>   | CO8K 7/22      | 4FO74       |
| <b>CO8J 3/12 (2006.01)</b>   | CO8J 3/12 CEYA | 4J002       |
| <b>CO8J 9/14 (2006.01)</b>   | CO8J 3/12 CEZ  |             |
|                              | CO8J 9/14 CER  |             |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) |                |             |

(21) 出願番号 特願2012-503940 (P2012-503940)  
(86) (22) 出願日 平成22年3月9日 (2010.3.9)  
(85) 翻訳文提出日 平成23年11月11日 (2011.11.11)  
(86) 国際出願番号 PCT/EP2010/052931  
(87) 国際公開番号 W02010/115671  
(87) 国際公開日 平成22年10月14日 (2010.10.14)  
(31) 優先権主張番号 102009016404.9  
(32) 優先日 平成21年4月7日 (2009.4.7)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 504341139  
エボニック ストックハウゼン ゲーエム  
ベーハー  
ドイツ連邦共和国 47805 クレフェ  
ルト ベーケルファット 25  
(74) 代理人 100098682  
弁理士 赤塚 賢次  
(74) 代理人 100071663  
弁理士 福田 保夫  
(74) 代理人 100131255  
弁理士 阪田 泰之  
(74) 代理人 100125324  
弁理士 渋谷 健

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性ポリマーの製造のための中空体の使用

## (57) 【要約】

本発明は、無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体を少なくとも部分的に含む吸水性ポリマー構造体に関する。また、本発明は、吸水性ポリマー構造体の製造方法、前記方法によって得られる吸水性ポリマー構造体、複合体、複合体の製造方法、前記方法によって得られる複合体、化学製品（例えば発泡体、成形品、繊維）、吸水性ポリマー構造体又は複合体の化学製品（例えば発泡体、成形品、繊維）における使用並びに無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体の使用に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体を少なくとも部分的に含む吸水性ポリマー構造体。

## 【請求項 2】

部分的に中和された架橋アクリル酸からなる、請求項 1 に記載の吸水性ポリマー構造体。

## 【請求項 3】

前記中空体の少なくとも一部が、マトリックスとして構成された前記吸水性ポリマー構造体に埋め込まれている、請求項 1 又は 2 に記載の吸水性ポリマー構造体。

10

## 【請求項 4】

前記中空体が前記吸水性ポリマー構造体内に均一に分布している、前記請求項のいずれか 1 項に記載の吸水性ポリマー構造体。

## 【請求項 5】

前記吸水性ポリマー構造体の総重量に対して 0.001 ~ 15 重量 % の量で前記中空体を含む、前記請求項のいずれか 1 項に記載の吸水性ポリマー構造体。

## 【請求項 6】

i) (1) 重合性モノエチレン性不飽和酸性基含有モノマー又はその塩と、(2) 前記モノマー(1)と重合可能な任意のモノエチレン性不飽和モノマーと、(3) 任意の架橋剤と、を含むモノマー水溶液をフリーラジカル重合させてポリマーゲルを得る工程と、

20

ii) 必要に応じて前記ヒドロゲルを粉砕する工程と、

iii) 必要に応じて粉砕した前記ヒドロゲルを乾燥させて吸水性ポリマー粒子を得る工程と、

iv) 得られた前記吸水性ポリマー粒子を必要に応じて粉砕及び篩い分けする工程と、

v) 得られた前記吸水性ポリマー粒子を必要に応じてさらに表面変性させる工程と、  
を含み、

以下の条件 I) 及び II) の少なくとも一方を満たす方法によって得られる、前記請求項のいずれか 1 項に記載の吸水性ポリマー構造体。

I) 前記工程 i) において、無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体を前記モノマーに添加する；

30

II) 無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体を前記工程 i) において得られた前記ヒドロゲル又は前記工程 ii) において得られた前記粉砕したヒドロゲルに添加する。

## 【請求項 7】

前記有機材料が、発泡剤を含む熱可塑性ポリマー材料である、前記請求項のいずれか 1 項に記載の吸水性ポリマー構造体。

## 【請求項 8】

前記中空体が、平均体積  $V_1$  を有し、温度を上昇させることによって平均体積  $V_2 > V_1$  に膨張させることができる粒子である、請求項 7 に記載の吸水性ポリマー構造体。

40

## 【請求項 9】

前記粒子を前記工程 i) ~ v) の少なくとも 1 つにおいて膨張させる、請求項 8 に記載の吸水性ポリマー構造体。

## 【請求項 10】

前記中空体が、平均体積  $V_2$  を有し、平均体積  $V_1 < V_2$  から前記平均体積  $V_2$  に膨張させることによって得られる粒子である、請求項 7 に記載の吸水性ポリマー構造体。

## 【請求項 11】

前記ポリマー材料が非熱可塑性ポリマー材料である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の吸水性ポリマー構造体。

## 【請求項 12】

50

前記無機材料が多結晶酸化アルミニウムである、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の吸水性ポリマー構造体。

【請求項 13】

少なくとも  $0.3 \text{ g/g}$  の、本願明細書に記載した試験方法によって測定した吸収速度を有する、前記請求項のいずれか 1 項に記載の吸水性ポリマー構造体。

【請求項 14】

以下の特性の少なくとも 1 つを有する、前記請求項のいずれか 1 項に記載の吸水性ポリマー構造体。

(1) 本願明細書に記載した試験方法によって  $50 \text{ g/cm}^2$  の圧力下で測定した吸収率が少なくとも  $22.0 \text{ g/g}$ 。

(2) 本願明細書に記載した試験方法によって測定した保持率が少なくとも  $26 \text{ g/g}$ 。

(3) 本願明細書に記載した試験方法によって測定した透過率が少なくとも  $45 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ 。

【請求項 15】

吸水性ポリマー構造体の製造方法であって、

i) (1) 重合性モノエチレン性不飽和酸性基含有モノマー又はその塩と、(2) 前記モノマー(1)と重合可能な任意のモノエチレン性不飽和モノマーと、(3) 任意の架橋剤と、を含むモノマー水溶液をフリーラジカル重合させてポリマーゲルを得る工程と、

ii) 必要に応じて前記ヒドロゲルを粉砕する工程と、

iii) 必要に応じて粉砕した前記ヒドロゲルを乾燥させて吸水性ポリマー粒子を得る工程と、

iv) 得られた前記吸水性ポリマー粒子を必要に応じて粉砕及び篩い分けする工程と、

v) 得られた前記吸水性ポリマー粒子を必要に応じてさらに表面変性させる工程と、  
を含み、

以下の条件 I) 及び II) の少なくとも一方を満たす方法。

I) 前記工程 i) において、無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体を前記モノマーに添加する；

II) 無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体を前記工程 i) において得られた前記ヒドロゲル又は前記工程 ii) において得られた前記粉砕したヒドロゲルに添加する。

【請求項 16】

前記有機材料が、発泡剤を含む熱可塑性ポリマー材料であり、前記中空体が、平均体積  $V_1$  を有し、温度を上昇させることによって平均体積  $V_2 > V_1$  に膨張させることができる粒子である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記粒子を前記工程 i) ~ v) の少なくとも 1 つにおいて膨張させる、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記有機材料が、発泡剤を含む熱可塑性ポリマー材料であり、前記中空体が、平均体積  $V_2$  を有し、平均体積  $V_1 < V_2$  から前記平均体積  $V_2$  に膨張させることによって得られる粒子である、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 19】

前記ポリマー材料が非熱可塑性ポリマー材料である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 20】

前記無機材料が多結晶酸化アルミニウムである、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 21】

請求項 15 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法によって得られる吸水性ポリマー構造体。

。

10

20

30

40

50

**【請求項 22】**

少なくとも  $0.3 \text{ g/g/秒}$  の、本願明細書に記載した試験方法によって測定した吸収速度を有する、請求項 21 に記載の吸水性ポリマー構造体。

**【請求項 23】**

以下の特性の少なくとも 1 つを有する、請求項 21 又は 22 に記載の吸水性ポリマー構造体。

(1) 本願明細書に記載した試験方法によって  $50 \text{ g/cm}^2$  の圧力下で測定した吸収率が少なくとも  $22.0 \text{ g/g}$ 。

(2) 本願明細書に記載した試験方法によって測定した保持率が少なくとも  $26 \text{ g/g}$ 。

(3) 本願明細書に記載した試験方法によって測定した透過率が少なくとも  $45 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ 。

**【請求項 24】**

請求項 1 ~ 13 及び 21 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の吸水性ポリマー構造体と、基材と、を含む複合体。

**【請求項 25】**

請求項 1 ~ 14 及び 21 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の吸水性ポリマー構造体と、基材と、任意の添加剤と、を接触させる、複合体の製造方法。

**【請求項 26】**

請求項 25 に記載の方法によって得られる複合体。

**【請求項 27】**

請求項 1 ~ 14 及び 21 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の吸水性ポリマー構造体又は請求項 24 又は 26 に記載の複合体を含む、発泡体、成形品、繊維、シート、フィルム、ケーブル、シール材、吸収性衛生用品、植物・菌類生育調節剤用担体、包装材料、土壌添加剤又は建設材料。

**【請求項 28】**

請求項 1 ~ 14 及び 21 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の吸水性ポリマー構造体又は請求項 24 又は 26 に記載の複合体の、発泡体、成形品、繊維、シート、フィルム、ケーブル、シール材、吸液性衛生用品、植物・菌類生育調節剤用担体、包装材料、活性化合物の制御放出のための土壌添加剤又は建設材料における使用。

**【請求項 29】**

無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体の、吸水性ポリマー構造体の製造のための使用。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、吸水性ポリマー構造体、吸水性ポリマー構造体の製造方法、前記方法によって得られる吸水性ポリマー構造体、複合体、複合体の製造方法、前記方法によって得られる複合体、化学製品（例えば発泡体、成形品、繊維）、吸水性ポリマー構造体又は複合体の化学製品（例えば発泡体、成形品、繊維）における使用並びに無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体の使用に関する。

**【背景技術】****【0002】**

超吸収体は大量の水性液体（特に体液、好ましくは尿又は血液）を吸収することができる非水溶性架橋ポリマーであり、水性液体を吸収することにより膨潤し、ヒドロゲルを形成すると共に圧力下で水性液体を保持する。通常、吸収される液体（水）の量は、超吸収体又は超吸収性組成物の乾燥重量の少なくとも 10 倍又は少なくとも 100 倍である。これらのポリマーは、上記特性のために、おむつ、失禁用品、生理用ナプキン等の衛生用品に主に使用されている。超吸収体、超吸収性組成物、それらの用途及び製造についての包括的な概観は、非特許文献 1 に記載されている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 3 】

通常、超吸収体は、架橋剤の存在下において、通常は部分的に中和された酸性基含有モノマーをフリーラジカル重合することによって製造される。モノマー組成、架橋剤、重合条件及び重合後に得られるヒドロゲルの加工条件を選択することにより、異なる吸収特性を有するポリマーを製造することができる。また、例えば化学変性デンプン、セルロース、ポリビニルアルコールを使用したグラフトポリマーの製造方法（特許文献 1）も異なる吸収特性を有するポリマーを製造するために使用することができる。

## 【 0 0 0 4 】

現在は、低いセルロース繊維含有量及び高い超吸収体含有量を有するより薄いおむつを製造する傾向にある。薄いおむつには、着用感が向上し、パッケージ及び保管コストが減少するという利点がある。より薄いおむつを製造する傾向に従って、超吸収剤に対する要件は大きく変化してきている。重要なことは、ヒドロゲルが液体を通過させ、分散させる能力である。衛生用品に使用される超吸収剤の量（単位面積あたりの超吸収剤の量）が増加しているため、膨潤状態のポリマーは液体に対するバリア層（ゲル閉塞）を形成してはならない。製品が優れた輸送特性を有していれば、衛生用品全体を最適に利用することができる。

## 【 0 0 0 5 】

超吸収体の透過率（「生理食塩水透過率（SFC）」）及び圧縮応力下における吸収能力に加えて、特に超吸収体粒子の吸収速度（1秒間あたりに超吸収体 1 g に吸収される液体の量）も、超吸収体を高い含有量（濃度）で含み、低い綿毛含有量を有する吸収性コアが液体と最初に接触した際に液体を急速に吸収することできる（初期吸収）か否かを決定する重要な評価基準である。高い超吸収体含有量を有する吸収性コアの場合には、初期吸収は特に超吸収性材料の吸収速度に応じて決まる。

## 【 0 0 0 6 】

超吸収体の吸収速度を向上させるために、様々な方法が従来技術に開示されている。例えば、高い表面・体積比を有する小さな超吸収体粒子を使用することによって超吸収体の表面積を増加させることができる。しかしながら、この場合には、超吸収体の透過率及び他の性能特性（保持率等）が低下してしまう。この問題を回避するために、例えば、粉碎によって不規則な形状を有する超吸収体粒子を製造することにより、粒径を減少させることなく、超吸収体の表面積を増加させることができる。例えば、特許文献 2 及び特許文献 3 は、加熱時に炭酸ガスを放出する発泡剤を重合時にモノマー溶液に分散させることを開示している。得られる超吸収体の気孔率により、ポリマー粒子は比較的大きな表面積を有し、結果として吸収速度を増加させることができる。特許文献 4 は、圧縮応力下における吸収能力を向上させるために、上述したような発泡超吸収体粒子を表面後架橋することを開示している。しかしながら、上記方法によれば、発泡超吸収体粒子の大きな表面積のために、非発泡超吸収体粒子の場合と比較して大量の表面架橋剤を使用する必要があり、表面領域における架橋密度が上昇してしまう。表面領域における架橋密度が高すぎると、吸収速度が低下することになる。また、発泡剤の使用は、モノマー溶液内に生成する気体の量（カーボネートを使用する場合）が、重合時の温度及び pH に大きく依存するという欠点がある。さらに、モノマー溶液内の発泡剤は塊集して比較的大きな気泡を形成する傾向があり、超吸収性材料の気孔率を制御することが困難になる。カーボネートを使用する場合には、モノマー溶液内の滞留時間及び特に炭酸ガス放出の正確な時間を調節することが困難となる。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 ドイツ特許第 2 6 1 2 8 4 6 号

【 特許文献 2 】 米国特許第 5 , 1 1 8 , 7 1 9 号

【 特許文献 3 】 米国特許第 5 , 1 4 5 , 7 1 3 号

【 特許文献 4 】 米国特許第 5 , 3 9 9 , 3 9 1 号

10

20

30

40

50

## 【非特許文献】

## 【0008】

【非特許文献1】F. L. Buchholz and A. T. Graham (editors), "Modern Superabsorbent Polymer Technology", Wiley-VCH, New York, 1998

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明の目的は、高い吸収速度を有する吸水性ポリマー構造体の製造に関連する従来技術から生じる欠点を克服することにある。

10

## 【0010】

より具体的には、本発明の目的は、高い超吸収体含有量を有する衛生用品に特に効率的に使用することができる吸水性ポリマー構造体を提供することにある。吸水性ポリマー構造体は、有利に高い吸収速度に加えて、圧縮応力下における特に高い吸収率、特に高い保持率及び特に高い透過率を有していなければならない。

## 【0011】

また、本発明の目的は、上述した吸収特性を有する吸水性ポリマー構造体を効率的に再現可能な方法で製造することができる、吸水性ポリマー構造体の製造方法を提供することにある。また、上記方法によってポリマーゲルの乾燥後に得られたポリマー粒子は、表面後架橋後に、従来の吸水性ポリマー構造体と比較して顕著に低い吸収速度の低下を示さなければならない。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

上述した目的は、無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体を少なくとも部分的に含む吸水性ポリマー構造体によって達成される。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

本願明細書において使用する「中空体」という用語は、発泡剤を含む無機又は有機材料からなるシェルを有する球状構造体を通常は意味する。本発明において、「発泡剤」とは、大気圧において、 $-50 \sim 100$ 、より好ましくは $0 \sim 50$ 、最も好ましくは $20 \sim 40$ の温度で少なくとも部分的に（好ましくは全体が）気体である化合物を好ましくは意味する。そのような発泡剤の例としては、空気等の気体及び短鎖炭化水素等の液体が挙げられる。

30

## 【0014】

本発明の吸水性ポリマー構造体の好適な実施形態では、吸水性ポリマー構造体は、吸水性ポリマー構造体の総重量に対して、 $0.001 \sim 15$ 重量%、より好ましくは $0.01 \sim 7.5$ 重量%、最も好ましくは $0.1 \sim 3$ 重量%の中空体を含むことが好ましい。

## 【0015】

本発明に係る好ましい吸水性ポリマー構造体は繊維、発泡体又は粒子であり、繊維及び粒子であることが好ましく、粒子であることが特に好ましい。

40

## 【0016】

本発明に係る好ましいポリマー繊維は、織糸として織物に織り込むか、織物に直接織り込むことができる寸法を有する。本発明において、ポリマー繊維は、 $1 \sim 500$ mm、好ましくは $2 \sim 500$ mm、より好ましくは $5 \sim 100$ mmの長さを有し、 $1 \sim 200$ デニール、好ましくは $3 \sim 100$ デニール、より好ましくは $5 \sim 60$ デニールの直径を有することが好ましい。

## 【0017】

本発明に係る好ましいポリマー粒子は、 $10 \sim 3,000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 2,000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $150 \sim 850 \mu\text{m}$ の、ERT420.2-02に準拠して測定した平均粒径を有する。 $300 \sim 600 \mu\text{m}$ の粒径を有するポリマー粒子の量は、吸

50

水性ポリマー粒子の総重量に対して、少なくとも30重量%、より好ましくは少なくとも40重量%、最も好ましくは少なくとも50重量%であることが特に好ましい。

【0018】

本発明において、本発明に係る吸水性ポリマー構造体は、部分的に中和された架橋アクリル酸からなることが好ましい。本発明に係る吸水性ポリマー構造体は、吸水性ポリマー構造体の重量に対して、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%、より好ましくは少なくとも90重量%のカルボキシレート基含有モノマーを含む架橋ポリアクリレートであることが特に好ましい。また、本発明では、本発明に係る吸水性ポリマー構造体は、吸水性ポリマー構造体の重量に対して、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%の、好ましくは少なくとも20モル%、より好ましくは少なくとも50モル%、さらに好ましくは60～85モル%が中和されたポリアクリル酸を含むことが好ましい。

10

【0019】

中空体のシェルを構成する有用な無機材料の例としては、多結晶酸化物、特に多結晶酸化アルミニウムが挙げられ、好ましい有機材料としては、熱可塑性又は非熱可塑性ポリマー材料が挙げられる。

【0020】

本発明では、有機材料からなるシェルを有する中空体は、熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する中空体及び非熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する中空体からなる群から選択されることが好ましい。

20

【0021】

通常、中空体は、熱可塑性又は非熱可塑性ポリマーからなるガス充填マイクロバルーン、高分子電解質多層カプセル、熱可塑性又は非熱可塑性ポリマーからなる中空球体、例えば、EXPANCEL（登録商標）として入手することができる熱可塑性ポリマーからなる微小球体粒子又は多結晶酸化アルミニウムからなるシェルを有する中空体であってもよい。

【0022】

本発明において、熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する中空体とは、温度が上昇した際に体積が増加する材料（発泡剤）を含む熱可塑性ポリマー材料を加熱することによって得られる中空体を好ましくは意味する。従って、そのような中空体は、発泡剤を含む熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する。そのような熱可塑性ポリマー材料の例としては、EXPANCEL（登録商標）（Akzo Nobel社（スンドスバル（スウェーデン）））として入手することができる微小球体粒子が挙げられ、その製造方法は国際公開第WO2007/142593号に開示されている。発泡剤は、熱可塑性ポリマー材料の融点又はガラス転移温度以下の沸点を有する化合物であることが好ましい。

30

【0023】

発泡剤を含む熱可塑性ポリマー材料は、例えば、イソブタン等の適当な発泡剤の存在下、懸濁重合によって熱可塑性ポリマーを製造するために使用されるモノマーを、必要に応じて架橋剤の存在下においてフリーラジカル重合することによって得ることができる。そのような方法は国際公開第WO2007/142593号に詳細に記載されている。また、米国特許第3,615,972号、米国特許第3,945,956号、米国特許第4,287,308号、米国特許第5,536,756号、米国特許第6,235,800号、米国特許第6,235,394号、米国特許第6,509,384号、米国特許出願公開第2004/0176486号、米国特許出願公開第2005/0079352号、英国特許第1024195号、欧州特許出願公開第0486080号、欧州特許出願公開第1288272号、国際公開第2004/072160号、特開1987-286534、特開2005-213379、特開2005-272633もそのような材料の製造方法を開示している。

40

【0024】

使用する熱可塑性ポリマー材料は、原則として当業者に公知の任意の熱可塑性ポリマー

50

材料であってもよく、本発明に係る熱可塑性ポリマー材料は、熱を供給することによって可塑的に変形可能なポリマー材料を好ましくは意味する。本発明では、熱可塑性ポリマー材料は、40 ~ 240、より好ましくは60 ~ 220、最も好ましくは80 ~ 200の、示差走査熱量測定(DSC)によって測定した融点又はガラス転移温度を有することが好ましい。

#### 【0025】

本発明において好適に使用され、シェルとして本発明に係る吸水性ポリマー構造体中存在する中空体を有する熱可塑性ポリマー材料は、ポリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸コポリマー(例えば、エチレン-(メタ)アクリル酸コポリマー)、(メタ)アクリレートコポリマー、マレイン酸コポリマー(例えば、マレイン酸-プロピレンコポリマー)、ポリウレタン、酢酸ビニルコポリマー(例えば、エチレン-酢酸ビニルコポリマー又は酢酸ビニル-アクリル酸ブチルコポリマー)、スチレンコポリマー(例えば、ブチルアクリレート-スチレンコポリマー)、ポリカーボネート及びポリビニルアルコールからなる群から選択される。本発明では、熱可塑性ポリマー材料が、例えば、国際公開第WO 2007/142593に開示されているようにアクリロニトリル及びビニルエーテルからなり、ビニルエーテルが、特に、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、sec-ブチルビニルエーテル及びそれらの混合物からなる群から選択されるビニルエーテルであってもよく、アクリロニトリルとビニルエーテルのコポリマーが、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート又は国際公開第WO 2007/142593号に開示された他の架橋剤等の架橋剤を使用して任意に架橋されていてもよい中空体；国際公開第WO 2007/091961号又は国際公開第WO 2007/091960号に開示されているように、熱可塑性ポリマー材料がアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルからなり、ポリマーが、国際公開第WO 2007/091961号又は国際公開第WO 2007/091960号に開示された架橋剤を使用して任意に架橋されていてもよい中空体；EXPANCEL(登録商標)として入手することができる製品等の、熱可塑性ポリマー材料がポリ塩化ビニリデンからなる中空体が好適である。

#### 【0026】

熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する中空体には、大気圧において、-50 ~ 100、より好ましくは0 ~ 50、最も好ましくは20 ~ 40の温度で少なくとも部分的に気体として存在する発泡剤が含まれることが好ましい。発泡剤は、炭化水素、例えば、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ネオヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン及びイソドデカンからなる群から選択される炭化水素、石油エーテル、ハロゲン化炭化水素、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン及びトリクロロフルオロメタンからなる群から選択されるハロゲン化炭化水素又はフッ素含有エーテル等の過フッ素化炭化水素であることが好ましい。また、水も発泡剤として機能し得る。大気圧にける発泡剤の沸点は、好ましくは-50 ~ 100、より好ましくは0 ~ 50、最も好ましくは20 ~ 40の範囲である。ただし、空気が充填された熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する中空体も原則として使用することができる。

#### 【0027】

上述した中空体以外に、ガス充填マイクロバルーン、高分子電解質多層カプセル又は気体又は液体化合物が充填された中空球体を使用することもでき、マイクロバルーン及び中空球体のシェル材料は熱可塑性ポリマー又は非熱可塑性ポリマーであってもよい。

#### 【0028】

ガス充填マイクロバルーンの例としては、架橋ポリビニルアルコールからなるシェルを有するマイクロバルーンが挙げられる。そのようなマイクロバルーンは、例えば、Cav



alieri et al., "Stable Polymeric Microballoons as Multifunctional Device for Biomedical Uses: Synthesis and Characterization", LANGMUIR 2005 (Vol. 21 (19)), pp. 8.758 ~ 8.764 に記載されている。適当な高分子電解質多層カプセルの例としては、Heuvingh et al., "Salt softening of polyelectrolyte multilayer capsules", LANGMUIR 2005 (Vol. 21 (7)), pp. 3.165 ~ 3.171 に記載されたカプセルが挙げられる。本発明に好適な中空球体の例としては、ROPAQUE (登録商標)、例えば、ROPAQUE (登録商標) ULTRA E Opaque Polymer として Rohm & Haas (フランス) から市販されている製品が挙げられる (欧州特許出願第 1757 639 号を参照)。これらの製品では、液体 (水) がポリマーシェル内に封入されており、液体は気化すると高分子膜を通過することができ、空気が充填された中空体が残る。

10

#### 【0029】

無機材料からなるシェルを有する中空体の例としては、多結晶酸化アルミニウムからなり、「気泡アルミナ」と呼ばれ、GL (登録商標)、GLHP (登録商標) 又は Duralum (登録商標) AB として Rio Tinto Alcan (フランス) から市販されている粒子が挙げられる。

20

#### 【0030】

本発明に係る吸水性ポリマー構造体の好適な実施形態では、中空体の少なくとも一部はマトリックスとして構成された吸水性ポリマー構造体に埋め込まれており、中空体は吸水性ポリマー構造体内に均一に分布 (分散) していることが特に好ましい。

#### 【0031】

そのような構造体は、例えば、無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体を、重合前又は重合時に、吸水性ポリマー構造体を製造するために使用するモノマー溶液に添加するか、重合によって得られたポリマーゲルに添加することによって得ることができ、熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する中空体を使用する場合には、使用前に既に膨張している中空体又は膨張していない中空体を使用することができる。従って、本発明に係る吸水性ポリマー構造体は、

30

i) ( 1 ) 重合性モノエチレン性不飽和酸性基含有モノマー又はその塩と、( 2 ) 前記モノマー ( 1 ) と重合可能な任意のモノエチレン性不飽和モノマーと、( 3 ) 任意の架橋剤と、を含むモノマー水溶液をフリーラジカル重合させてポリマーゲルを得る工程と、

ii) 必要に応じてヒドロゲルを粉砕する工程と、

iii) 必要に応じて粉砕したヒドロゲルを乾燥させて吸水性ポリマー粒子を得る工程と、

、

iv) 得られた吸水性ポリマー粒子を必要に応じて粉砕及び篩い分けする工程と、

v) 得られた吸水性ポリマー粒子を必要に応じてさらに表面変性させる工程と、

を含み、

40

以下の条件 I) 及び II) の少なくとも一方、必要に応じて条件 I) 及び II) の双方を満たす方法によって好ましくは得られる。

I) 工程 i) において、無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体をモノマーに添加する；

II) 無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体を工程 i) において得られたヒドロゲル又は工程 ii) において得られた粉砕したヒドロゲルに添加する。

#### 【0032】

工程 i) では、重合性モノエチレン性不飽和酸性基含有モノマー ( 1 ) 又はその塩と、前記モノマー ( 1 ) と重合可能な任意のモノエチレン性不飽和モノマー ( 2 ) と、任意の架橋剤 ( 3 ) と、を含むモノマー水溶液をフリーラジカル重合させてポリマーゲ

50

ルを得る。モノエチレン性不飽和酸性基含有モノマー（ 1 ）は、部分的又は完全に、好ましくは部分的に中和されていてもよい。モノエチレン性不飽和酸性基含有モノマー（ 1 ）は、少なくとも 25 モル %、より好ましくは少なくとも 50 モル %、さらに好ましくは 50 ~ 80 モル % が中和されていることが好ましい。モノエチレン性不飽和酸性基含有モノマーについては、ドイツ特許出願公開第 195 29 348 A 1 号を参照する。ドイツ特許出願公開第 195 29 348 A 1 号の開示内容は本願明細書に援用する。また、重合後に部分的又は完全に中和を行うこともできる。中和は、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アンモニア、炭酸塩又は重炭酸塩を使用して行うことができる。酸と共に水溶性塩を形成する塩基も使用することができる。異なる塩基による中和も可能である。アンモニア及びアルカリ金属水酸化物による中和が好ましく、水酸化ナトリウム及びアンモニアによる中和が特に好ましい。

10

#### 【 0033 】

本発明に係る吸水性ポリマー構造体には遊離酸基が多く含まれるため、ポリマー構造体の pH は酸性領域にある。酸性の吸水性ポリマー構造体は、酸性のポリマー構造体と比較して塩基性である、遊離塩基性基、好ましくはアミン基を有するポリマー構造体によって少なくとも部分的に中和されていてもよい。これらのポリマー構造体は、文献では「混合床イオン交換性吸収性ポリマー」（MBIEA ポリマー）と呼ばれており、特に国際公開第 WO99/34843 A 1 号の開示内容に援用し、本願明細書の開示内容の一部をなすものとする。通常、MBIEA ポリマーは、アニオンを交換することができる塩基性ポリマー構造体と、塩基性ポリマー構造体と比較して酸性であり、カチオンを交換することができるポリマー構造体と、からなる組成物を構成する。塩基性ポリマー構造体は塩基性基を有し、塩基性基又は塩基性基に変換可能な基を有するモノマーを重合させることによって通常は得られる。モノマーは、主として、第一アミン、第二アミン又は第三アミン又は対応するホスフィン又はこれらの官能基の少なくとも 2 種を含有するモノマーである。そのようなモノマーの例としては、エチレンアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、4 - アミノブテン、アルキルオキシシクリン、ビニルホルムアミド、5 - アミノペンテン、カルボジイミド、ホルマールダシン、メラミン及びそれらの第二級又は第三級アミン誘導体が挙げられる。

20

#### 【 0034 】

好ましいエチレン性不飽和酸性基含有モノマー（ 1 ）は、国際公開第 WO2004/037903 A 2 号においてエチレン性不飽和酸性基含有モノマー（ 1 ）として記載されている化合物である。国際公開第 WO2004/037903 A 2 号の開示内容は本願明細書に援用する。特に好ましいモノエチレン性不飽和酸性基含有モノマー（ 1 ）はアクリル酸及びメタクリル酸であり、アクリル酸が最も好ましい。

30

#### 【 0035 】

モノマー（ 1 ）と共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー（ 2 ）としては、アクリルアミド、メタクリルアミド又はビニルアミドを使用することができる。好ましいコモノマーとしては、国際公開第 WO2004/037903 A 2 号においてコモノマー（ 2 ）として記載されている化合物が挙げられる。

40

#### 【 0036 】

架橋剤（ 3 ）としては、国際公開第 WO2004/037903 A 2 号において架橋剤（ 3 ）として記載されている化合物が好ましい。これらの架橋剤のうち、水溶性架橋剤が特に好ましい。水溶性架橋剤としては、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、塩化トリアリルメチルアンモニウム、塩化テトラアリルアンモニウム、アクリル酸 1 モル当たり 9 モルのエチレンオキシドを使用して得られるアリルノナエチレングリコールアクリレートが最も好ましい。

#### 【 0037 】

モノマー（ 1 ）及び任意のモノマー（ 2 ）及び架橋剤（ 3 ）に加えて、モノマー溶液は水溶性ポリマー（ 4 ）を含むことができる。好ましい水溶性ポリマー（ 4 ）と

50

しては、部分的又は完全にケン化されたポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、澱粉、澱粉誘導体、ポリグリコール、ポリアクリル酸が挙げられる。これらのポリマーの分子量は、ポリマーが水溶性であれば限定されない。好ましい水溶性ポリマーは、デンプン、デンプン誘導体又はポリビニルアルコールである。水溶性ポリマー、好ましくはポリビニルアルコール等の合成水溶性ポリマーは、重合させるモノマーのグラフト基材以外としても使用することができる。これらの水溶性ポリマーは、重合後にポリマーゲルに混合するか、乾燥させた吸水性ポリマーゲルに混合することもできる。

#### 【0038】

また、モノマー溶液は、EDTA等の重合に必要となる場合のある開始剤又は錯化剤等の助剤（５）を含むことができる。

10

#### 【0039】

モノマー溶液の溶媒としては、水、有機溶媒及び水と有機溶媒の混合物が挙げられ、特に重合方法に応じて選択する。

#### 【0040】

モノマー溶液（ポリマー材料からなる中空体は除外）におけるモノマー（１）及び（２）と、架橋剤（３）、水溶性ポリマー（４）及び助剤（５）の相対的な量は、工程 i i i）における乾燥後に得られる吸水性ポリマー構造体が以下の成分からなるように選択する。

- ・ 20～99.999重量％、好ましくは55～98.99重量％、より好ましくは70～98.79重量％のモノマー（１）
- ・ 0～80重量％、好ましくは0～44.99重量％、より好ましくは0.1～44.89重量％のモノマー（２）
- ・ 0～5重量％、好ましくは0.001～3重量％、より好ましくは0.01～2.5重量％の架橋剤（３）
- ・ 0～30重量％、好ましくは0～5重量％、より好ましくは0.1～5重量％の水溶性ポリマー（４）
- ・ 0～20重量％、好ましくは0～10重量％、より好ましくは0.1～8重量％の助剤（５）
- ・ 0.5～25重量％、好ましくは1～10重量％、より好ましくは3～7重量％の水（６）

20

30

なお、成分（１）～（６）の合計は100重量％である。モノマー溶液におけるモノマー、架橋剤、水溶性ポリマーの濃度の最適値は、簡単な予備実験によって決定するか、米国特許第4,286,082号、ドイツ特許第27 06 135 A1号、米国特許第4,076,663号、ドイツ特許第35 03 458 A1号、ドイツ特許第4 0 20 780 C1号、ドイツ特許第4 2 44 548 A1号、ドイツ特許第4 3 33 056 A1号、ドイツ特許第4 4 18 818 A1号に記載された方法によって決定することができる。モノマー溶液のフリーラジカル重合に関しては、当業者に公知の任意の重合法が原則として有用である。例えば、好ましくは押出機等の混練反応器内において行う塊状重合、溶液重合、噴霧重合、逆乳化重合及び逆懸濁重合が挙げられる。

40

#### 【0041】

溶液重合は、好ましくは水を溶媒として使用して行う。溶液重合は連続的又は回分式に行うことができる。従来技術には、様々な反応条件（開始剤及び反応溶液の温度、種類、量等）が開示されている。典型的な方法は、米国特許第4,286,082号、ドイツ特許第27 06 135 A1号、米国特許第4,076,663号、ドイツ特許第35 03 458 A1号、ドイツ特許第4 0 20 780 C1号、ドイツ特許第4 2 44 548 A1号、ドイツ特許第4 3 33 056 A1号、ドイツ特許第4 4 18 818 A1号に開示されている。これらの文献の開示内容は本願明細書に援用し、本願明細書の開示内容の一部をなすものとする。

#### 【0042】

50

重合は、従来の方法のように開始剤によって開始させる。重合を開始させるために使用する開始剤としては、重合条件下においてフリーラジカルを生成し、超吸収体の製造に通常使用されている任意の開始剤を使用することができる。また、重合性水性混合物に対する電子線の作用によって重合を開始させることもできる。また、上述した開始剤を使用せずに、光開始剤の存在下における高エネルギー放射線の作用によって重合を開始させることもできる。重合開始剤は、モノマー溶液に溶解又は分散させた状態で使用することができる。有用な開始剤の例としては、フリーラジカルに分解する公知の化合物が挙げられる。特に、国際公開第W O 2 0 0 4 / 0 3 7 9 0 3 A 2号において使用可能な開始剤として記載されている開始剤が挙げられる。吸水性ポリマー構造体は、過酸化水素、ペルオキシ二硫酸ナトリウム及びアスコルビン酸からなるレドックス系を使用して製造することが特に好ましい。

10

#### 【0043】

吸水性ポリマー構造体の製造には逆懸濁重合又は逆乳化重合を使用することもできる。逆懸濁重合又は逆乳化重合では、保護コロイド及び/又は乳化剤を使用し、必要に応じて水溶性ポリマー(4)及び助剤(5)を含む、モノマー(1)及び(2)の部分的に中和された水溶液を疎水性有機溶媒中に分散させ、フリーラジカル開始剤によって重合を開始させる。架橋剤(3)は、モノマー溶液に溶解させるか、モノマー溶液と共に添加するか、重合時に必要に応じて個別に添加する。グラフト基材として添加する水溶性ポリマー(4)は、モノマー溶液を介して添加してもよく、油相に直接添加してもよい。次に、水を混合物から共沸除去し、ポリマーを濾別する。

20

#### 【0044】

また、溶液重合、逆懸濁重合及び逆乳化重合のいずれの場合にも、モノマー溶液に溶解した多官能架橋剤(3)の共重合及び/又は重合工程時における適当な架橋剤とポリマーの官能基との反応によって架橋を行うことができる。上記工程は、例えば、米国特許第4,340,706号、ドイツ特許第3713601号、ドイツ特許第2840010号、国際公開第W O 9 6 / 0 5 2 3 4号に記載されている。これらの文献の対応する開示内容は本願明細書に援用する。

#### 【0045】

工程i i)では、工程i)において得られたポリマーゲルを必要に応じて粉砕する。粉砕は、特に、重合を溶液重合によって行った場合に行う。粉砕は公知の粉砕装置(肉挽機等)を使用して行うことができる。

30

#### 【0046】

工程i i i)では、必要に応じて粉砕したポリマーゲルを乾燥させる。ポリマーゲルは、適当な乾燥機又はオープン内で乾燥させることが好ましい。例えば、回転オープン(rotary tube oven)、流動床乾燥機、プレート乾燥機(pan drier)、パドル乾燥機又は赤外線乾燥機を使用することができる。本発明では、工程i i i)におけるポリマーゲルの乾燥は、水分が0.5~25重量%、好ましくは1~10重量%となるまで行うことが好ましく、乾燥温度は通常は100~200である。

#### 【0047】

工程i v)では、工程i i i)において(特に溶液重合によって)得られた吸水性ポリマー構造体を粉砕し、上述した所望の粒径に篩い分けることができる。乾燥させた吸水性ポリマー構造体の粉砕は、ボールミル等の適当な機械的粉砕装置内で行うことが好ましい。また、篩い分けは、例えば適当なメッシュ幅の篩を使用して行うことができる。

40

#### 【0048】

工程v)では、必要に応じて粉砕し、篩い分けた吸水性ポリマー構造体を表面変性させる。表面変性は、好ましくは表面後架橋を含む。

#### 【0049】

表面後架橋では、乾燥させ、必要に応じて粉砕し、篩い分けた工程i i i)又はi v)で得られた吸水性ポリマー構造体あるいは乾燥させておらず、好ましくは粉砕した工程i i)で得られたポリマーゲルを好ましくは有機化学表面後架橋剤と接触させる。特に、後

50

架橋剤が後架橋条件において液体ではない場合には、後架橋剤と溶媒を含む流体として後架橋剤を吸水性ポリマー構造体又はポリマーゲルに接触させることが好ましい。溶媒としては、水、水混和性有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール）又はそれらの少なくとも2種の混合物を使用することが好ましく、水が溶媒として最も好ましい。また、後架橋剤は、流体の総重量に対して、5～75重量%、好ましくは10～50重量%、最も好ましくは15～40重量%の量で流体に含まれることが好ましい。

#### 【0050】

吸水性ポリマー構造体又は必要に応じて粉碎したポリマーゲルと後架橋剤を含む流体との接触は、流体をポリマー構造体又はポリマーゲルと十分に混合することによって行うことが好ましい。

10

#### 【0051】

流体を塗布するための適当なミキサーとしては、パターンソン・ケリー（Patterson-Kelly）ミキサー、DRAIS乱流ミキサー、ロディジ（Lodige）ミキサー、ルベルク（Ruberg）ミキサー、スクリュミキサー、パンミキサー、流動床ミキサー、回転刃を使用して高周波数でポリマー構造体を混合する連続垂直ミキサー（シュージ（Schugli）ミキサー）を挙げることができる。

#### 【0052】

後架橋時に、ポリマー構造体又はポリマーゲルを、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは15重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下の溶媒（好ましくは水）と接触させる。

20

#### 【0053】

本発明では、好ましくは球状粒子であるポリマー構造体を使用する場合には、粒子状ポリマー構造体の外部領域のみを流体（後架橋剤）と接触させることが好ましい。

#### 【0054】

後架橋剤とは、縮合反応（＝縮合架橋剤）、付加反応又は開環反応によってポリマー構造体の官能基と反応することができる官能基を少なくとも2つ有する化合物を好ましくは意味する。好適な後架橋剤は、国際公開第WO2004/037903号において架橋剤IIとして記載されている架橋剤である。

#### 【0055】

これらの化合物のうち、後架橋剤としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン/オキシプロピレンブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリビニルアルコール、ソルビトール、1,3-ジオキソラン-2-オン（炭酸エチレン）、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン（炭酸プロピレン）、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,3-ジオキサン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサン-2-オン、4,6-ジメチル-1,3-ジオキサン-2-オン、1,3-ジオキソラン-2-オン等の縮合後架橋剤が特に好ましい。

30

40

#### 【0056】

後架橋剤又は後架橋剤を含む流体と接触させたポリマー構造体又はポリマーゲルは、好ましくはポリマー構造体の外部領域を内部領域よりも高度に架橋させる（後架橋）ように、50～300、好ましくは75～275、特に好ましくは150～250に加熱する。ポリマーゲルを使用する場合には、ポリマーゲルも加熱する。加熱処理時間は、ポリマー構造体の所望の特性プロファイルが熱によって損なわれないように制限する。

#### 【0057】

また、工程v)における表面変性は、アルミニウム含有化合物（好ましくは $Al^{3+}$ イ

50

オン含有化合物) による処理を含むことができ、上記処理は、後架橋剤及びアルミニウム含有化合物(好ましくは $Al^{3+}$ イオン含有化合物)を含む水溶液を吸水性ポリマー構造体と接触させ、次に加熱することによって表面後架橋と同時に行うことが好ましい。

#### 【0058】

アルミニウム含有化合物は、吸水性ポリマー構造体の重量に対して、0.01~30重量%、より好ましくは0.1~20重量%、さらに好ましくは0.3~5重量%の量で吸水性ポリマー構造体と接触させることが好ましい。

#### 【0059】

好ましいアルミニウム含有化合物は、 $Al^{3+}$ イオン含有水溶性化合物( $AlCl_3 \times 6H_2O$ 、 $NaAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ 、 $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ 、 $Al_2(SO_4)_3 \times 14-18H_2O$ 又は乳酸アルミニウム等)又は非水溶性アルミニウム化合物(酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ 等)又はアルミン酸塩)等)である。乳酸アルミニウムと硫酸アルミニウムの混合物を使用することが特に好ましい。

10

#### 【0060】

本発明では、以下の条件Ⅰ)及びⅡ)の少なくとも一方、場合によっては条件Ⅰ)及びⅡ)の双方を満たすことが好ましい。

Ⅰ) 工程 i) において、無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体をモノマーに添加する；

Ⅱ) 無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体を工程 i) において得られたヒドロゲル又は工程 ii) において得られた粉砕したヒドロゲルに添加する。

20

#### 【0061】

熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する中空体を使用する場合には、原則として、条件Ⅰ)又はⅡ)に従って、既に膨張させた熱可塑性ポリマー材料又は膨張させていない(例えば、発泡剤(炭化水素等)が液体である場合)が、重合時の熱の放出、乾燥時の熱の供給又は表面後架橋時の熱の供給によって膨張する熱可塑性ポリマー材料を使用することができる。

#### 【0062】

熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する中空体を使用する本発明に係る吸水性ポリマー構造体の製造方法の特定の実施形態では、条件Ⅰ)及びⅡ)に従って使用する中空体は、平均体積 $V_1$ を有し、温度を上昇させることによって平均体積 $V_2 > V_1$ に膨張させることができる粒子であり、粒子は工程 i) ~ v) の少なくとも1つにおいて膨張させることが好ましい。膨張させていない粒子状の熱可塑性ポリマー材料に関連して、これらの粒子の少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも75重量%、最も好ましくは少なくとも90重量%が、0.01~60 $\mu m$ 、より好ましくは1~50 $\mu m$ 、最も好ましくは5~40 $\mu m$ の範囲の粒径を有することが特に好ましい。

30

#### 【0063】

膨張させていない熱可塑性ポリマー材料の例としては、EXPANCEL(登録商標) 551 DU 20、EXPANCEL(登録商標) 551 DU 40、EXPANCEL(登録商標) 461 DU 20、EXPANCEL(登録商標) 461 DU 40、EXPANCEL(登録商標) 051 DU 40、EXPANCEL(登録商標) 053 DU 40、EXPANCEL(登録商標) 009 DU 80、EXPANCEL(登録商標) 091 DU 80、EXPANCEL(登録商標) 091 DU 140、EXPANCEL(登録商標) 092 DU 80、EXPANCEL(登録商標) 092 DU 140、EXPANCEL(登録商標) 093 DU 120、EXPANCEL(登録商標) 920 DU 40、EXPANCEL(登録商標) 930 DU 120、EXPANCEL(登録商標) 950 DU 80、EXPANCEL(登録商標) 950 DU 120、EXPANCEL(登録商標) 642 WU 40、EXPANCEL(登録商標) 551 WU 20、EXPANCEL(登録商標) 551 WU 40、EXPANCEL(登録商標) 551 WU 80、EXPANCEL(登録商標) 461 WU 20、EXPANCEL(登録商標) 461 WU 40、E

40

50

EXPANCEL (登録商標) 051 WU 40、EXPANCEL (登録商標) 007 WU 40、EXPANCEL (登録商標) 053 WU 40、EXPANCEL (登録商標) 054 WUF 40、EXPANCEL (登録商標) 091 WU 80 and EXPANCEL (登録商標) 920 WUF 40 (Akzo Nobel 社製) が挙げられる。そのような粒子状の熱可塑性ポリマー材料は、少なくとも部分的に液体として存在しており (例えば、液体炭化水素)、熱可塑性ポリマー材料からなるシェルによって取り囲まれ、加熱時に少なくとも部分的に気化し、熱可塑性ポリマー材料の膨張を引き起こして中空体を形成する発泡剤を含むことが好ましい。

【0064】

また、本発明では、膨張していない発泡剤を取り囲む熱可塑性ポリマー材料は、通常は 40 ~ 180 、より好ましくは 60 ~ 160 、好ましくは 70 ~ 150 の範囲の温度  $T_{start}$  (発泡剤を取り囲む熱可塑性ポリマー材料の膨張が開始する温度) を有し、通常は 100 ~ 240 、より好ましくは 120 ~ 220 、最も好ましくは 140 ~ 210 の範囲の温度  $T_{max}$  (膨張が最大に達する温度) を有することが好ましい。

【0065】

熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する中空体を使用する本発明に係る吸水性ポリマー構造体の製造方法の別の実施形態では、条件 I ) 及び II ) に従って使用する中空体は、平均体積  $V_2$  を有し、平均体積  $V_1 < V_2$  から平均体積  $V_2$  に膨張させることによって得られる粒子であることが好ましい。

【0066】

使用時にすでに膨張させた粒子状の熱可塑性ポリマー材料に関連して、これらの粒子の少なくとも 50 重量%、より好ましくは少なくとも 75 重量%、最も好ましくは少なくとも 90 重量%が、20 ~ 100  $\mu m$ 、最も好ましくは 30 ~ 60  $\mu m$  の範囲の粒径を有することが好ましい。

【0067】

既に膨張させた粒子状の熱可塑性ポリマー材料の例としては、EXPANCEL (登録商標) WE 及び EXPANCEL (登録商標) DE (Akzo Nobel 社製) が挙げられる。そのような粒子状の熱可塑性ポリマー材料は、少なくとも部分的に気体として存在しており (例えば、少なくとも部分的に気体として存在する炭化水素)、熱可塑性ポリマー材料からなるシェルによって取り囲まれた発泡剤を含むことが好ましい。

【0068】

非熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する中空体を使用する本発明に係る吸水性ポリマー構造体の製造方法の特定の実施形態では、これらの粒子の少なくとも 50 重量%、より好ましくは少なくとも 75 重量%、最も好ましくは少なくとも 90 重量%が、10 nm ~ 100  $\mu m$ 、より好ましくは 25 nm ~ 50  $\mu m$ 、最も好ましくは 50 nm ~ 30  $\mu m$  の範囲の粒径を有することが好ましい。

【0069】

条件 I ) に従って無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体をモノマー溶液に添加する場合には、モノマー溶液内において中空体を直接攪拌することができる。ただし、少量の溶媒 (水等) 内において中空体を最初に攪拌し、得られた分散液をモノマー溶液に添加することもできる。ROPACQUE (登録商標) (Rohm & Haas 社製) 等の中空体はエマルジョンであり、必要に応じてエマルジョンとしてモノマー溶液に添加することができる。条件 II ) に従って無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体をヒドロゲル又は粉碎したヒドロゲルに添加する場合には、適当な混練装置を使用して直接又は溶媒 (水等) に予め分散させた後に中空体をゲルに添加する。

【0070】

本発明に係る吸水性ポリマー構造体の特定の実施形態では、吸水性ポリマー構造体は、少なくとも 0.30 g / g / 秒、より好ましくは少なくとも 0.35 g / g / 秒、最も好ましくは少なくとも 0.40 g / g / 秒の、本願明細書に記載する試験方法に準拠して測定した吸収速度を有し、吸収率の上限は、好ましくは 1.0 g / g / 秒以下、より好まし

10

20

30

40

50

くは  $0.6 \text{ g/g/秒}$  以下である。

【0071】

また、本発明では、吸水性ポリマー構造体は以下の特性の少なくとも1つを有することが好ましい。

(1) 本願明細書に記載する試験方法に準拠して測定した  $50 \text{ g/cm}^2$  の圧力下における吸収率が、少なくとも  $22.0 \text{ g/g}$ 、好ましくは少なくとも  $23.5 \text{ g/g}$ 、最も好ましくは少なくとも  $24 \text{ g/g}$  であって、好ましくは  $28 \text{ g/g}$  以下、より好ましくは  $27 \text{ g/g}$  以下、最も好ましくは  $26 \text{ g/g}$  以下。

(2) 本願明細書に記載する試験方法に準拠して測定した保持率が、少なくとも  $26 \text{ g/g}$ 、好ましくは少なくとも  $26.5 \text{ g/g}$ 、最も好ましくは少なくとも  $27 \text{ g/g}$  であって、好ましくは  $36 \text{ g/g}$  以下、より好ましくは  $34 \text{ g/g}$  以下、最も好ましくは  $32 \text{ g/g}$  以下。

(3) 本願明細書に記載する試験方法に準拠して測定した透過率が、少なくとも  $45 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ 、好ましくは少なくとも  $75 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ 、最も好ましくは少なくとも  $100 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$  であって、好ましくは  $190 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$  以下、より好ましくは  $170 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$  以下、最も好ましくは  $150 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$  以下。

【0072】

本発明において好適な吸水性ポリマー構造体は、上述した有利な吸収速度に加えて、以下の特性又は特性の組み合わせ(1)、(2)、(3)、(1)(2)、(1)(3)、(2)(3)、(1)(2)(3)を有する。

【0073】

また、上述した目的は、吸水性ポリマー構造体の製造方法であって、

i) (1) 重合性モノエチレン性不飽和酸性基含有モノマー又はその塩と、(2) 前記モノマー(1)と重合可能な任意のモノエチレン性不飽和モノマーと、(3) 任意の架橋剤と、を含むモノマー水溶液をフリーラジカル重合させてポリマーゲルを得る工程と、

ii) 必要に応じてヒドロゲルを粉砕する工程と、

iii) 必要に応じて粉砕したヒドロゲルを乾燥させて吸水性ポリマー粒子を得る工程と、

iv) 得られた吸水性ポリマー粒子を必要に応じて粉砕及び篩い分けする工程と、

v) 得られた吸水性ポリマー粒子を必要に応じてさらに表面変性させる工程と、

を含み、

以下の条件I)及びII)の少なくとも一方、場合によっては条件I)及びII)の双方を満たす方法によって達成される。

I) 工程i)において、無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体をモノマーに添加する；

II) 無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体を工程i)において得られたヒドロゲル又は工程ii)において得られた粉砕したヒドロゲルに添加する。

【0074】

工程i)～v)並びに条件(I)及び(II)に関しては、本発明に係る吸水性ポリマー構造体に関連して上述した説明を参照されたい。

【0075】

また、本発明に係る吸水性ポリマー構造体の製造方法に関連して、条件(I)又は(II)に従って熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する中空体を使用する場合には、既に膨張させた熱可塑性ポリマー材料又は膨張させていない熱可塑性ポリマー材料を使用することができる。

【0076】

熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する中空体を使用する本発明に係る方法の好適な実施形態では、条件I)及びII)に従って使用する中空体は、平均体積  $V_1$  を有し

10

20

30

40

50



、温度を上昇させることによって平均体積  $V_2 > V_1$  に膨張させることができる粒子であり、粒子は工程 i) ~ v) の少なくとも 1 つにおいて膨張させることが好ましい。膨張させていない材料の好ましい粒径及び適当な材料の具体例に関しては、本発明に係る吸水性ポリマー構造体に関連して上述した説明を参照されたい。

【0077】

熱可塑性ポリマー材料からなるシェルを有する中空体を使用する本発明に係る方法の別の特定の実施形態では、条件 I) 及び II) に従って使用する中空体は、平均体積  $V_2$  を有し、平均体積  $V_1 < V_2$  から平均体積  $V_2$  に膨張させることによって得られる粒子である。既に膨張させた材料の好ましい粒径及び適当な材料の具体例に関しては、本発明に係る吸水性ポリマー構造体に関連して上述した説明を参照されたい。

10

【0078】

また、無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体は、0.001 ~ 15 重量%、より好ましくは 0.01 ~ 7.5 重量%、最も好ましくは 0.1 ~ 3 重量%の量で使用する事が好ましい。

【0079】

また、上述した目的は、上記方法によって得られる吸水性ポリマー構造体によって達成される。

【0080】

また、上述した目的は、上記本発明に係る吸水性ポリマー構造体又は本発明に係る方法によって得られる吸水性ポリマー構造体と、基材と、を含む複合体によって達成される。本発明に係るポリマー構造体と基材とは強固に結合されていることが好ましい。好ましい基材は、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリアミド等のポリマーのフィルム、金属、不織布、綿毛、織物、織布、天然又は合成繊維又は発泡体である。本発明では、複合体は、複合体の総重量に対して、約 15 ~ 100 重量%、好ましくは約 30 ~ 100 重量%、より好ましくは約 50 ~ 99.99 重量%、さらに好ましくは約 60 ~ 99.99 重量%、さらに好ましくは約 70 ~ 99 重量%の本発明に係る吸水性ポリマー構造体を含む少なくとも 1 つの領域を含み、該領域は、少なくとも  $0.01 \text{ cm}^3$ 、好ましくは少なくとも  $0.1 \text{ cm}^3$ 、最も好ましくは少なくとも  $0.5 \text{ cm}^3$  の体積を有することが好ましい。

20

【0081】

本発明に係る複合体の特に好適な実施形態では、複合体は、「吸収性材料」として国際公開第 WO 02 / 056812 号に記載されているような平坦な複合体である。国際公開第 WO 02 / 056812 号の特に複合体の構造、構成要素の目付及び厚みに関する開示内容は本願明細書に援用し、本願明細書の開示内容の一部をなすものとする。

30

【0082】

また、上述した目的は、本発明に係る吸水性ポリマー構造体又は本発明に係る方法によって得られる吸水性ポリマー構造体と、基材と、任意の添加剤と、を接触させる複合体の製造方法によって達成される。基材としては、本発明に係る複合体に関連して上述した基材を使用することが好ましい。

【0083】

また、上述した目的は、上記方法によって得られ、上述した本発明に係る複合体と同一の特性を好ましくは有する複合体によって達成される。

40

【0084】

また、上述した目的は、本発明に係る吸水性ポリマー構造体又は本発明に係る複合体を含む化学製品によって達成される。好適な化学製品は、発泡体、成形品、繊維、シート、フィルム、ケーブル、シール材、液体吸収性衛生用品（特におむつ及び生理用ナプキン）、植物 / 菌類生育調節剤・植物保護活性物質の担体、建設材料の添加剤、包装材料、土壌添加剤である。

【0085】

また、上述した目的は、本発明に係るポリマー構造体又は本発明に係る複合体の、化学製品、好ましくは上述した化学製品、特におむつ及び生理用ナプキン等の衛生用品におけ

50

る使用並びに超吸収体粒子の植物、菌類生育調節剤又は植物保護活性化合物の担体における使用によって達成される。植物、菌類生育調節剤又は植物保護活性物質の担体としての使用では、植物、菌類生育調節剤または植物保護活性物質は、担体によって制御される期間が経過した後に放出させることができることが好ましい。

#### 【0086】

また、上述した目的は、無機又は有機材料からなるシェルを有する中空体の、吸水性ポリマー構造体の製造のための使用によって達成される。この場合、本発明に係る吸水性ポリマー構造体に関連して好ましい中空体として特定した中空体を使用することが特に好ましい。

#### 【実施例】

10

#### 【0087】

以下、試験方法及び実施例を参照して本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0088】

##### 試験方法

#### 【0089】

##### 吸収速度の測定

#### 【0090】

吸収速度は、欧州特許第0 4 4 3 6 2 7号の12頁に記載された方法に準拠して自由膨張率(Free Swell Rate(FSR))を測定することによって測定した。

20

#### 【0091】

##### 圧力下吸収率の測定

#### 【0092】

0.7 psi (約50 g/cm<sup>2</sup>)の圧力下における吸収率(AAP)は、ERT(EDANA(欧州不織布協会)推奨試験(EDANA recommended Test))442.2-02に準拠して測定した。

#### 【0093】

##### 保持率の測定

#### 【0094】

保持率(CRC)は、ERT 441.2-02に準拠して測定した。

30

#### 【0095】

##### 透過率の測定

#### 【0096】

透過率は、国際公開第WO95/26209号に記載された試験方法に準拠して生理食塩水透過率(Saline Flow Conductivity(SFC))を測定することによって測定した。

#### 【0097】

##### 比較例

#### 【0098】

320 gのアクリル酸、248.649 gのNaOH(濃度:50%)、407.022 gの脱イオン水、0.631 gのポリエチレングリコール-300ジアクリレート(活性物質含有量:76.1重量%)及び1.31 gのポリエチレングリコール1-500 O-モノアリルエーテルアクリレート(活性物質含有量:73.1重量%)からなるモノマー溶液から窒素フラッシュによって溶存酸素を除去した。次に、モノマー溶液を開始温度(4 )に冷却した。開始温度に到達した時に、開始剤溶液(10.0 gのH<sub>2</sub>Oに溶解した0.3 gのナトリウムペルオキシジサルフェート、10.0 gのH<sub>2</sub>Oに溶解した0.07 gの35%過酸化水素溶液及び2.0 gのH<sub>2</sub>Oに溶解した0.015 gのアスコルビン酸)を添加した。約110 の終了温度に到達した後、得られたゲルを肉挽機で粉砕し、150 で2時間乾燥棚内で乾燥させた。乾燥させたポリマーを粗く砕き、2 m

40

50

mの篩いを備えたSM 100ナイフミルで粉砕し、粒径が150～710 $\mu$ mの粉末(=粉末A)に篩い分けた。

#### 【0099】

実験室用ミキサー内において、粉末Aを、炭酸エチレン(粉末Aに対して1重量%)、乳酸アルミニウム(粉末Aに対して0.3重量%)、硫酸アルミニウム(粉末Aに対して0.3重量%)及び水(粉末Aに対して3重量%)からなる水溶液と混合した後、混合物をオープン内において170で90分間加熱した(=比較粉末A)。

#### 【0100】

##### 実施例1

#### 【0101】

50mLの水に予め分散させたEXPANCEL(登録商標)930 DU 120粒子(0.25重量%(モノマー溶液の総重量に対する量))をモノマー溶液に添加した以外は、比較例1と同様な操作を行った。これにより、本発明の粉末Bを得た。

#### 【0102】

##### 実施例2

#### 【0103】

50mLの水に予め分散させたEXPANCEL(登録商標)930 DU 120粒子(0.5重量%(モノマー溶液の総重量に対する量))をモノマー溶液に添加した以外は、比較例1と同様な操作を行った。これにより、本発明の粉末Cを得た。

#### 【0104】

##### 実施例3

#### 【0105】

50mLの水に予め分散させたEXPANCEL(登録商標)091 WU 80粒子(0.5重量%(モノマー溶液の総重量に対する量))をモノマー溶液に添加した以外は、比較例1と同様な操作を行った。これにより、本発明の粉末Dを得た。

#### 【0106】

上述したようにして得た粉末A～Dの特性は以下の通りである。

#### 【0107】

#### 【表1】

| 粉末 | AAP <sub>0.7psi</sub><br>[g/g] | CRC<br>[g/g] | SFC<br>[ $\times 10^{-7}$ cm <sup>3</sup> 秒/g] | FSR<br>[g/g/秒] |
|----|--------------------------------|--------------|--|----------------|
| A  | 23.5                           | 27.3         | 115  | 0.20           |
| B  | 23.3                           | 26.7         | 87   | 0.38           |
| C  | 23.1                           | 26.3         | 90   | 0.37           |
| D  | 23.2                           | 26.9         | 105  | 0.40           |

#### 【0108】

上記表から推測されるように、EXPANCEL(登録商標)粒子を使用することにより、その他の吸収特性(AAP<sub>0.7psi</sub>、CRC及びSFC)を大きく低下させることなく、吸収速度(FSR)を有意に向上させることができる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/052931

|   |   |  |
|---|---|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>  |   |  |
| INV. A61L15/22<br>C08K9/10  | A61L15/60<br>C08L101/14   | C08F2/44<br>A61F13/00  |
| C08F20/10<br>B32B27/00  |   |  |
| C08K7/22  |   |  |
| ADD.  |   |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>   |   |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>A61L C08F C08K C08L A61F B32B  |   |  |
| 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)<br>EPO-Internal, WPI Data  |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| X   | US 2005/137546 A1 (JOY MARK C [US] ET AL)<br>23 June 2005 (2005-06-23)<br>paragraphs [0018], [0033], [0036],<br>[0037]; claims 1-21; examples 5-7   | 1-29   |
| X   | US 6 284 362 B1 (TAKAI HITOSHI [JP] ET AL)<br>4 September 2001 (2001-09-04)<br>column 6, line 31 - column 6, line 49<br>column 7, line 25 - column 11, line 11<br>column 20, line 10 - line 27; claims 1-28;<br>examples 1-52 | 1-29   |
| X   | WO 2004/080498 A1 (3M INNOVATIVE<br>PROPERTIES CO [US]; HYDE PATRICK D [US];<br>MENZIES ROBERT)<br>23 September 2004 (2004-09-23)<br>page 16, line 18 - page 22, line 24;<br>claims 1-34                                      | 1-14,<br>21-29   |
| -----<br>-/-  |   |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |   |  |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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.<br>"&" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>21 May 2010  |   | Date of mailing of the international search report<br><br>28/05/2010 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |   | Authorized officer<br><br>Gold, Josef                                |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/052931

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| X  | WO 2008/029428 A1 (FINTEX & PARTNERS<br>ITALIA S P A [IT]; CECCONI RICCARDO [IT];<br>ALLEGRINI) 13 March 2008 (2008-03-13)<br>page 3, line 13 - page 5, line 4; claims<br>1-35; figure 3; examples 1,2<br>----- | 1-14,<br>21-29        |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/052931

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---------------------|--|--|
| US 2005137546 A1                          | 23-06-2005          | BR PI0417784 A<br>CN 1889987 A<br>EP 1694372 A1<br>JP 2007514833 T<br>US 2007088093 A1<br>WO 2005063313 A1   | 20-03-2007<br>03-01-2007<br>30-08-2006<br>07-06-2007<br>19-04-2007<br>14-07-2005   |
| US 6284362 B1                             | 04-09-2001          | NONE   |  |
| WO 2004080498 A1                          | 23-09-2004          | AT 332713 T<br>AT 463264 T<br>AU 2004220628 A1<br>BR PI0408206 A<br>CA 2518554 A1<br>CN 1774271 A<br>DE 602004001515 T2<br>EP 1601386 A1<br>EP 1721623 A2<br>ES 2268627 T3<br>JP 2006523260 T<br>MX PA05009557 A<br>US 2006173087 A1<br>ZA 200508207 A | 15-08-2006<br>15-04-2010<br>23-09-2004<br>14-02-2006<br>23-09-2004<br>17-05-2006<br>01-03-2007<br>07-12-2005<br>15-11-2006<br>16-03-2007<br>12-10-2006<br>17-03-2006<br>03-08-2006<br>28-02-2007 |
| WO 2008029428 A1                          | 13-03-2008          | NONE   |  |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/052931

|   |  |  |
|---|--|--|
| <b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>   |  |  |
| INV. A61L15/22  | A61L15/60  | C08F2/44   |
| C08K9/10  | C08L101/14   | A61F13/00  |
|   |  | C08F20/10  |
|   |  | B32B27/00  |
| C08K7/22  |  |  |
| ADD.  |  |  |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC   |  |  |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>   |  |  |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  |  |  |
| A61L C08F C08K C08L A61F B32B   |  |  |
| 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  |  |  |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>  |  |  |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.                                 |
| X   | US 2005/137546 A1 (JOY MARK C [US] ET AL)<br>23. Juni 2005 (2005-06-23)<br>Absätze [0018], [0033], [0036], [0037];<br>Ansprüche 1-21; Beispiele 5-7  | 1-29   |
| X   | US 6 284 362 B1 (TAKAI HITOSHI [JP] ET AL)<br>4. September 2001 (2001-09-04)<br>Spalte 6, Zeile 31 - Spalte 6, Zeile 49<br>Spalte 7, Zeile 25 - Spalte 11, Zeile 11<br>Spalte 20, Zeile 10 - Zeile 27; Ansprüche<br>1-28; Beispiele 1-52 | 1-29   |
| X   | WO 2004/080498 A1 (3M INNOVATIVE<br>PROPERTIES CO [US]; HYDE PATRICK D [US];<br>MENZIES ROBERT)<br>23. September 2004 (2004-09-23)<br>Seite 16, Zeile 18 - Seite 22, Zeile 24;<br>Ansprüche 1-34   | 1-14,<br>21-29                                     |
| -----<br>-/--   |  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie  |  |  |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"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)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"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<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"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<br>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |  |  |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   |  | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 21. Mai 2010  |  | 28/05/2010   |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |  | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Gold, Josef   |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/052931

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|---|--|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
| X   | WO 2008/029428 A1 (FINTEX & PARTNERS<br>ITALIA S P A [IT]; CECCONI RICCARDO [IT];<br>ALLEGRINI) 13. März 2008 (2008-03-13)<br>Seite 3, Zeile 13 - Seite 5, Zeile 4;<br>Ansprüche 1-35; Abbildung 3; Beispiele 1,2<br>----- | 1-14,<br>21-29     |



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/052931

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 2005137546 A1                                   | 23-06-2005                    | BR P10417784 A                    | 20-03-2007                    |
|  |                               | CN 1889987 A                      | 03-01-2007                    |
|  |                               | EP 1694372 A1                     | 30-08-2006                    |
|  |                               | JP 2007514833 T                   | 07-06-2007                    |
|  |                               | US 2007088093 A1                  | 19-04-2007                    |
|  |                               | WO 2005063313 A1                  | 14-07-2005                    |
| US 6284362 B1                                      | 04-09-2001                    | KEINE                             |                               |
| WO 2004080498 A1                                   | 23-09-2004                    | AT 332713 T                       | 15-08-2006                    |
|  |                               | AT 463264 T                       | 15-04-2010                    |
|  |                               | AU 2004220628 A1                  | 23-09-2004                    |
|  |                               | BR P10408206 A                    | 14-02-2006                    |
|  |                               | CA 2518554 A1                     | 23-09-2004                    |
|  |                               | CN 1774271 A                      | 17-05-2006                    |
|  |                               | DE 602004001515 T2                | 01-03-2007                    |
|  |                               | EP 1601386 A1                     | 07-12-2005                    |
|  |                               | EP 1721623 A2                     | 15-11-2006                    |
|  |                               | ES 2268627 T3                     | 16-03-2007                    |
|  |                               | JP 2006523260 T                   | 12-10-2006                    |
|  |                               | MX PA05009557 A                   | 17-03-2006                    |
|  |                               | US 2006173087 A1                  | 03-08-2006                    |
|  |                               | ZA 200508207 A                    | 28-02-2007                    |
| WO 2008029428 A1                                   | 13-03-2008                    | KEINE                             |                               |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 バッテブレット ラウレント

ドイツ連邦共和国 4 0 5 8 9 デュッセルドルフ アム ファルデル 6 0

(72)発明者 テニ ライナー

ドイツ連邦共和国 4 7 4 4 7 モエルス パッペルシュトラッセ 1 5

(72)発明者 ハーレン イエルク

ドイツ連邦共和国 5 2 4 9 9 バエスベイレル ツム フォイエルシュテイン 1 7

F ターム(参考) 4F070 AA29 AC74 AD03 BA10 DA44 DA58 DB09

4F074 AA46 BA35 CA21 DA02 DA33 DA46 DA59

4J002 BC072 BE022 BF022 BF032 BG011 BG102 BH002 CG002 CK022 DE146

FA102 FA106 GA00 GD02 GD03 GG02 GK01 GL00