

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3941880号  
(P3941880)

(45) 発行日 平成19年7月4日(2007.7.4)

(24) 登録日 平成19年4月13日(2007.4.13)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C O 8 F 8/00 (2006.01)</b>	C O 8 F 8/00
<b>C O 8 F 220/00 (2006.01)</b>	C O 8 F 220/00 5 1 0
<b>A 6 1 F 13/53 (2006.01)</b>	A 6 1 F 13/18 3 0 7 A
<b>A 6 1 L 15/60 (2006.01)</b>	A 6 1 F 13/00 3 0 1 M
<b>A 6 1 F 13/00 (2006.01)</b>	A 4 1 B 13/02 D
請求項の数 15 (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願平8-528674	(73) 特許権者	ストックハウゼン ゲーエムベーハー
(86) (22) 出願日	平成8年7月19日(1996.7.19)		ドイツ連邦共和国 4 7 8 0 5 クレフェ
(65) 公表番号	特表平11-511183		ルド ベケルプファッド 2 5
(43) 公表日	平成11年9月28日(1999.9.28)	(74) 代理人	弁理士 岩見谷 周志
(86) 国際出願番号	PCT/EP1996/003203		
(87) 国際公開番号	W01997/006190	(72) 発明者	ダーメン, クルト
(87) 国際公開日	平成9年2月20日(1997.2.20)		ドイツ連邦共和国, モンヒェングラードバ
審査請求日	平成15年7月14日(2003.7.14)		ッハ ディー-4 1 2 3 9, フォン-フェ
(31) 優先権主張番号	19529348.7	(72) 発明者	ルゼン-シュトラーセ 6
(32) 優先日	平成7年8月9日(1995.8.9)		ベップモラー, ラインマール
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		ドイツ連邦共和国, クレフェルト ディー
			-4 7 8 0 2, アルテ ケマーホフシュト
			ラーセ 1 8 9
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水および水性液体用吸収剤並びにそれらの製造方法および用途

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) 少なくとも1種の不飽和で重合性の、酸性基を含むモノマー(5 - 30モル%の程度に中和された塩として存在する)を\_\_55 - 99.9重量%、  
b) a)のモノマーと共重合性の不飽和モノマーを\_\_0 - 40重量%、  
c) 少なくとも1種の架橋剤を0.01 - 5.0重量%、および  
d) 水溶性ポリマー0 - 30重量%で形成された(成分a)~d)の合計が100重量%になる)、水および水性液体を吸収する粉末状架橋ポリマーであって、前記ポリマー中に重合された状態にある酸基含有モノマーa)の部分が少なくとも50モル%の程度に中和されていること、該ポリマーはその後にさらに表面が架橋されていること、さらに該ポリマーが

- 0.9%NaCl水溶液に対して少なくとも25g/gポリマーの保持力、
- 50g/cm<sup>2</sup>の加圧下で少なくとも25g/gポリマーの液体吸収量、
- 1gのポリマーに対して少なくとも700gの20分後膨潤圧力、
- 16時間後に3.5 - 10重量%の最大可溶分、そして
- 2.0gの最大再湿潤量

を有することを特徴とする前記粉末状架橋ポリマー

## 【請求項 2】

該ポリマーが0.9%NaCl水溶液に対して少なくとも30g/gポリマーの保持力、50g/cm<sup>2</sup>の加圧下で少なくとも27g/gポリマーの液体吸収量および1gのポリ

マーについて少なくとも 850 g の 20 分後膨潤圧力を有することを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

該ポリマーが 0.9% NaCl 水溶液に対して少なくとも 33 g/g ポリマーの保持力、および 1 g のポリマーについて少なくとも 900 g の 20 分後膨潤圧力を有することを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 4】

少なくとも 800 g の 20 分後膨潤圧力を有し、20 分後の値に対して 2 時間後に 20% の最大圧力減少を示すことを特徴とする請求項 1 また 2 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

10

【請求項 5】

該ポリマーが 16 時間後に 3.5% の最大抽出可能部分を有することを特徴とする請求項 1 - 4 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 6】

該水溶性ポリマーが合成のポリマーもしくはコポリマー、天然ポリマーおよび/または天然ポリマーの誘導体であることを特徴とする請求項 1 - 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 7】

全溶液に対して 30 重量% の最大モノマー含有量を有する、成分 a) - d) の水溶液を製造し; 不飽和で重合性の、酸性基含有モノマー a) を 5.0 - 30 モル% の程度に重合前に塩基で中和し; 5 - 30 の範囲の温度で化学開始剤および/または UV 照射によってラジカル重合を開始し、断熱的に継続し; 該ポリマーゲルを粗粉碎の後で細粉碎に付し、さらに該ポリマーが中和された酸性基含有モノマー単位を重合された形で少なくとも 50 モル% を含むように塩基で中和し; 該ポリマーゲルを乾燥させて水分を 5 - 20 重量% とすること; さらに該乾燥粉碎ポリマーを酸性基と反応する少なくとも 1 種の二官能基性または多官能基性の架橋剤と反応させることを特徴とする、請求項 1 - 6 に記載のポリマーを製造する方法。

20

【請求項 8】

体液を吸収する衛生製品 または創傷包帯の構成要素としての請求項 1 - 6 のポリマーの使用。

30

【請求項 9】

ポリマーと綿毛の量に対して、請求項 1 - 6 に記載のポリマーを 15 - 100 重量% の量で使用する、請求項 1 - 6 のポリマーのおむつへの使用。

【請求項 10】

ポリマーおよび綿毛 (fluff) の量に対して請求項 1 - 6 のポリマーの重量% が 35 - 100 重量% になる、おむつにおける請求項 1 - 6 のポリマーの使用。

【請求項 11】

電送ケーブルまたは光伝送ケーブルの構成成分としての請求項 1 - 6 のいずれか 1 項に記載のポリマーの使用。

【請求項 12】

土壌調節剤の構成成分としての請求項 1 - 6 のいずれか 1 項に記載のポリマーの使用。

40

【請求項 13】

植物栽培用人工土壌の構成成分としての請求項 1 - 6 のいずれか 1 項に記載のポリマーの使用。

【請求項 14】

梱包材の構成成分としての請求項 1 - 6 のいずれか 1 項に記載のポリマーの使用。

【請求項 15】

活性物質の制御された放出を行うため貯蔵材の構成成分としての請求項 1 - 6 のいずれか 1 項に記載のポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

50

本発明は、水および水性液体に対して高い吸収能力を有する、水に不溶で水で膨潤するポリマーに関する。これらのポリマーは、エチレン性不飽和であって酸性基を含む重合性モノマーのグラフトポリマーだけでなく架橋親水性ホモポリマーおよびコポリマーをベースとしている。さらに、本発明はこれらポリマーの製造方法および用途に関する。

大量の水性液体、特に体液（例えば尿）を吸収するポリマーは超吸収性ポリマーとして知られている。

この吸収体は、好ましくはモノエチレン性不飽和カルボン酸（例えばアクリル酸およびそのアルカリ塩）を使用し、水溶液中でまたは逆懸濁もしくは乳化重合法（これらは米国第4286082号、ドイツ第2706135号、米国第4340706号、ドイツ第3713601号およびドイツ第2840010号に記載されている）にしたがってラジカル重合によって製造される。

10

異なる吸収特性を有するポリマーは、モノマー組成、架橋剤、並びにポリマーゲルを得るための重合条件および処理条件を選択することによって製造できる。また別の可能性は、例えばDE2612846により化学的に変性した澱粉、セルロースおよびポリビニルアルコールを用いたり、例えばDE4020780C1によりポリマー粒子の二次的表面架橋によって該ポリマーゲルまたは粉末状樹脂を後処理することによってグラフトポリマーをつくることにより提供される。

保険衛生分野でポリマーを応用する場合は、重合後の酸性基含有モノマー単位の中和度が50から80モル%の範囲にあるポリマーが製造され、その結果使用された時に皮膚中性作用をもつヒドロゲルが形成される。

中和度は種々の方法で調節できるが、酸性モノマーの中和または部分的中和が重合前に実施されることが多い。しかしながら、重合後の酸性モノマー単位を含むヒドロゲルを中和または部分的中和することも知られている。

20

EP第205674A1号にしたがえば、有利なことに、完全に酸性のポリマーが0から100、好ましくは5から40の範囲の温度で製造され、その後ヒドロゲルの部分的中和によって調整される。このポリマーは、水溶性ポリマー部分が少ないだけでなく、ゲルの強度および吸収能が向上していることが目立っている。

US第5145906号およびEP第530438B1号にしたがえば、アクリル酸のポリマーゲルが水溶性のヒドロキシル基含有ポリマーとともにモノマーを中和することなく断熱条件下5から20の範囲の温度で製造される。続いてこのポリマーゲルは縮小され、さらに水性塩基で部分的または完全に中和され、二次架橋剤の存在下で再び微粉碎され熱処理に付される。開示された方法は欠点を有する。なぜならば、EP第467073A1号で実証されているように、モノマー溶液の重合は極めてゆっくりと起り、その結果バッチ法で不連続にしか実施できないからである。開始剤の増量または反応温度の引き上げは所望のポリマー特性に影響を及ぼす。さらに、完全に酸性のポリマーゲルを微粉碎することは困難で、反応が拡散によって行なわれるために中和反応はゆっくりと起る。この関係で過剰な塩基はポリマー粒子の表面領域に残存し、一方、なお反応性を有している、重合された酸性基含有モノマー単位はゲルの内部に存在し、そこではそれらモノマー単位はその後の表面領域での架橋に利用されない。

30

EP第467073A1号には、重合温度を20から70、特に55から60の範囲で制御して5時間以内に得られるポリマーが記載されている。開示された方法にしたがえば、該ポリマーはアクリル酸は次いで72%の程度まで中和される。さらに乾燥し粉碎したポリマーがその後の架橋工程に付される。しかしながら、加圧下で液体が吸収される場合、この方法で得られるポリマーは限られた液体吸収能しかもたない。さらに、液体吸収後にこの公知のポリマーは、かなりの再湿潤作用を示すが、これは不利である、特に衛生用品に使用するには。

40

そこで、吸収特性が改善されたポリマー、特に加圧下での液体吸収が改善され再湿潤作用が改良されたポリマーを提供し、さらに重合時間の短縮およびその後の架橋工程を改良した、こうしたポリマーの製造方法を提供する目的が存在する。

この目的は、a)少なくとも1種の不飽和で重合性の、酸性基を含むモノマー（少なくとも50モル%の程度に中和された塩として存在する）を重合された状態で55 - 99.9

50

重量%、b) a) のモノマーと共重合性の不飽和モノマーを重合された状態で0 - 40重量%、c) 少なくとも1種の架橋剤を0.01 - 5.0重量%、およびd) 水溶性ポリマー0 - 30重量%で形成された(成分a) ~ d) の合計が100重量%になる)、水および水性液体を吸収する粉末状架橋ポリマーであって、それが、酸性基含有モノマー部分に対して5 - 30モル%の程度に部分的に中和された酸性ポリマーゲルから形成されていることを特徴とし、さらに該ポリマーが、

- 0.9% NaCl 水溶液に対して少なくとも25 g / g ポリマーの保持力、
- 50 g / cm<sup>2</sup> の加圧下で少なくとも25 g / g ポリマーの液体吸収量、
- 1 g のポリマーに対して少なくとも700 g の20分後膨潤圧力、
- 16時間後に最大10重量%の、好ましくは最大3重量%の可溶分、そして
- 2.0 g の最大再湿潤量

10

を有することを特徴とする前記粉末状架橋ポリマーにより達成される。

この目的は、さらに、全溶液に対して30重量%の最大モノマー含有量を有する水溶液を製造し；不飽和で重合性の、酸性基含有モノマーを5.0 - 30モル%、好ましくは10 - 20モル%の程度に重合前に塩基で中和し；5 - 30、好ましくは8 - 15 の範囲の温度で化学開始剤および/またはUV照射によってラジカル条件下で重合を開始し、断熱的に継続し；該ポリマーゲルを粗粉碎の後で細粉碎に付し、さらに該ポリマーが中和された酸性基含有モノマー単位を重合された形で少なくとも50モル%を含むように塩基で中和し；該ポリマーゲルを乾燥させて水分を10重量%以下とすること；さらに該乾燥粉碎ポリマーを酸性基と反応する少なくとも1種の二官能基性または多官能基性の架橋剤と140 - 240 の範囲の温度で反応させることを特徴とする、前記ポリマーを製造する方法によって達成される。

20

極めて驚くべきことには、完全に酸性のポリマー溶液を用いるのではなく、少量の酸性基含有モノマーを塩基を添加し予め中和した溶液を用いて重合を実施すると、一定圧または上昇圧の下で高い保持値および高い吸収能を有するポリマーおよび溶解性の低いポリマー成分が得られることを我々は見出した。部分的中和の範囲は、酸性基含有モノマーに対して約5 - 30モル%、好ましくは5 - 20モル%、最も好ましくは5 - 10モル%である。

本発明にしたがえば、水溶性でモノエチレン性不飽和のモノおよびジカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸(ethacrylic acid)、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびビニルスルホン酸；アクリルアミド - および/またはメタクリルアミドアルキルスルホン酸、例えば2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、2 - メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、4 - ビニルベンゼンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、ビニルホスホン酸およびビニルベンゼンホスホン酸が、重合性の不飽和の酸性基含有モノマーa) として用いられる。

30

アクリル酸は、好ましい水溶性の不飽和カルボン酸である。アクリル酸の他にこのポリマー中の他の不飽和カルボン酸の割合は50重量%まで可能である。

水溶性でモノエチレン性不飽和のモノマー、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N - アルキル化(メタ)アクリルアミド、N - メチロール(メタ)アクリルアミド、N - ビニルアミド、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミドおよびN - ビニル - N - メチルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルホルムアミド、ビニルピロリドン並びにヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、例えばヒドロキシエチルアクリレートおよびポリエチレングリコールモノアリルエーテルの(メタ)アクリル酸エステルおよびポリエチレングリコールのアリルエーテルがモノマーb) として用いられる。

40

アクリル酸およびメタクリル酸エステル、例えばエチルアクリレートおよびメチルアクリレート、ビニルアセテートおよびスチレンもまた、水への溶解性が低いモノマーb) として限定された量で用いられる。これら水への溶解性が低いモノマーの割合は、全てのモノマーの合計に対して最大で10重量%である。

上記のモノマーは、ホモポリマーを製造するために、または少なくとも2種のモノマーを

50

所望のいずれかの組み合わせで用いてコポリマーを製造するために用いられる。さらに別に、モノマー混合物は、モノマー溶液の全成分に対して 0 - 30 重量%の含有量で水溶性ポリマー d) を含むことができる。合成のポリマーもしくはコポリマー及び/又は天然のポリマー及び/もしくは天然ポリマーの誘導体を水離ポリマーとして用いることができる。そのような例には上記のモノマーの水溶性ホモポリマーおよびコポリマーが含まれる。例えば、ポリアクリル酸、部分鹸化ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール、澱粉、澱粉誘導体、グラフトポリマー化澱粉、セルロースおよびセルロース誘導体、例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース並びにガラクトマンナンおよびそのオキシアルキル化 (oxalkylated) 誘導体である。

水性モノマー溶液は、当該溶液の成分 a)、b) および c) の全部に対して少なくとも 1 種の架橋剤 c) を 0.01 - 5.0 重量%、好ましくは 0.1 - 2.0 重量%の量で含む。少なくとも 2 つのエチレン性不飽和二重結合または 1 つのエチレン性不飽和二重結合と、酸性基と反応する 1 つの官能基、または酸性基と反応するいくつかの官能基を有するいずれの化合物も架橋剤として用いることができる。そのような例には以下が含まれる：メチレンビスアクリルアミド、ポリオールのアクリレートおよびメタクリレート、例えばブタンジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートおよびトリメチロールプロパンジアクリレートおよび/またはオキシアルキル化された上記のポリオール、例えばオキシアルキル化トリメチロールプロパンおよびオキシアルキル化ペンタエリトリット、のアクリレートおよびメタクリレート。この種の架橋剤は、商標名

**Sartomer および Craynor(Crayvalley Kunstharze GmbH, 47918 Tönisvorst, ドイツ)**

として知られ、そのうち Sartomer415、Sartomer454、Sartomer494、Sartomer610 および Craynor435 は特に有用である。さらにポリオールおよびオキシエチル化 (oxethylated) ポリオールの不飽和モノカルボン酸および/またはポリカルボン酸とのジエステルおよびポリエステル、例えば 1,2 - プロピレングリコール、ペンタエリトリット、グリセロールおよびポリグリセロールの (メタ) アクリル酸エステル、並びに、不飽和アルコールおよびエトキシ化不飽和アルコールの不飽和モノカルボン酸および/またはモノカルボン酸とのモノエステル、例えばアリルアクリレートおよびメタクリレート、モノアリルマレイン酸エステル、アリルポリエチレングリコールエーテルアクリレートおよびメタクリレート、アリルイタコネート、アリルポリエチレングリコールエーテルイタコネートおよびモノアリルポリエチレングリコールエーテルマレイン酸エステル；さらに、ジアリルアクリルアミド、ジアリルフタレート、ジアリルアジピン酸エステル、トリアリルクエン酸エステルおよびトリモノアリルポリエチレングリコールエーテルクエン酸エステル；さらに、ジオールおよびポリオールのアリルエーテル並びにそのオキシエチレート (oxethylates)、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールのジアリルエーテル、グリセロール、オキシエチル化グリセロール、トリメチロールプロパンおよびオキシエチル化トリメチロールプロパンのトリアリルエーテル、ペンタエリトリットおよびオキシエチル化ペンタエリトリットのテトラアリルエーテル並びにテトラアリルオキシエタンおよびポリグリシジルエーテル、例えばエチレングリコールジグリシドエーテルおよびグリセロールグリシジルエーテルがある。さらに、少なくとも 2 つのエチレン性不飽和アルキル基を有するアミンおよび/またはそれらの塩並びにアミド、例えばジおよびトリアリルアミン並びにテトラアリルアンモニウムクロリドがある。

通常の開始剤がラジカル重合を開始させるために用いられる。例えばペルオクソおよびアゾ化合物、好ましくは水溶性および/または解離性のペルオクソおよびアゾ化合物、例えば第三級ブチルヒドロペルオキシドおよび 2,2' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミド) ジヒドロクロリド；さらにまたナトリウムおよびカリウムのペルオクソー硫酸塩、ナトリウムおよびカリウムのペルオクソ二硫酸塩、並びに過酸化水素を、亜硫酸ナトリウムおよびカリウム、ホルムアミジン亜硫酸ナトリウムおよびカリウム並びにアスコルビン酸と組み合わせてなるレドックス系である。

レドックス系が用いられる場合は、酸化剤は好ましくは最初に用意され、還元剤はその後に添加される。特に連続重合の場合には、開始は紫外光および既知の増感剤を伴う光触媒によって実施される。

酸性基含有モノマーは、モノマー溶液の他の成分の添加前に、好ましくは先ず塩基を用意することによって中和されることが好ましい。適切な塩基にはアルカリ水酸化物、アンモニアおよび脂肪族の第1級及び第2級アミン並びにアルカリ炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩が含まれる。アンモニアおよびソーダとともにアルカリ水酸化物、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましい。

重合前にモノマー溶液は5 - 30、好ましくは8 - 20の範囲の温度に冷却される。開始後、阻害作用を受けることなく、すなわち開始段階相およびその後の重合過程の両方で遅延が起ることなく重合は進行する。このことは驚くべき事実であり、公知の方法と異なるところである。重合は不連続なバッチ法で実施されるか、また有利には連続的方法で（例えばベルトリアクターで）実施される。

形成されたポリマーは続いて、通常の断裂（tearing）および切断（cutting）器具によって粗粉碎および細粉碎に付される。細粉碎は、好ましくは末端の破砕板を介して切断押出機（cutting extruder）によって実施される。その開口部は2 - 20 mm、好ましくは5 - 15 mm、最も好ましくは8 - 13 mmの範囲の直径を有する。

その後の微粉碎ポリマーゲルの中和は部分的中和について述べた塩基を用いて実施され、繰り返せば、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液および/またはアンモニア又はソーダ（例えば $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ またはその水溶液として）が用いられる。中和は、単純な混合ユニット、例えば回転ドラムまたはドレイスキサー（Drais-mixer）で実施され、塩基の水溶液は、例えばノズル注入器もしくはスプレー注入器によって導入される。中和は、重合された酸性基含有モノマー単位の少なくとも50モル%、好ましくは60 - 80モル%が塩として存在するまで実施される。その後の中和が、ゲルの細粉碎中（例えば押出機でのサイズ縮小中）においても実施されてもよい。

モノマーの苛性アルカリ溶液のわずかな部分的中和のために、塩基（好ましくは苛性アルカリ溶液）に対するポリマーゲルの親和性は、簡単な混合ユニットで短時間で中和をさらに進行させるために大概十分な程度まで改善される。したがってポリマーゲルの機械的損傷は相当防止される。

ポリマーゲルは、水分含有量が5 - 20重量%、好ましくは10重量%以下の範囲に100 - 190の範囲の温度で乾燥される。その後この乾燥生成物を200 - 3000  $\mu\text{m}$ 、好ましくは150 - 850  $\mu\text{m}$ の範囲の粒子サイズを有するポリマー粉末に粉碎する。その後のポリマーの架橋は、酸性基（好ましくはカルボキシル基）と反応する少なくとも1つの二官能基性または多官能基性の架橋剤を用いてこの乾燥ポリマー粒子の表面で生じる。架橋剤は含水溶液の形で適用される。適切な二次架橋剤には、ポリオール、例えばエチレングリコール、1,2 - プロピレングリコール、1,4 - ブタンジオール、グリセロール、ジおよびポリグリセロール、ペンタエリトリット、これらのポリオールのオキシエチレート、並びにそれらのカルボン酸または炭酸とのエステルが含まれる。有利にはエステル化触媒、例えばp - トルエンスルホン酸または燐酸が添加される。さらに適切な架橋剤には、ポリオールのジおよびポリグリシジルエーテル並びにポリエチレングリコールが含まれる。そのような化合物は商品名Denacol (Nagase (ヨーロッパ) GmbH, デュッセルドルフ) として市販されている。

その後の架橋は150 - 250、好ましくは150 - 200の範囲の温度で混合ユニット（例えばナラミキサー (Nara-mixer)）中で実施される。

本発明による製造方法は、従来の製品と比較して相当改善された優れた特性を有するポリマーを提供する。それらは0.9%  $\text{NaCl}$  水溶液中で少なくとも25 g / g ポリマー、好ましくは30 g / g、最も好ましくは少なくとも33 g / g ポリマーの保持力を有する。50 g /  $\text{cm}^2$ の圧力負荷の下では、それらは少なくとも25 g / g ポリマー、好ましくは少なくとも27 g / g ポリマーの液体吸収量を達成する。本発明のポリマー（これらは水または水性液体の吸収によって膨潤する）は、膨潤状態で（加圧下でさえ）このよう

10

20

30

40

50

な液体に対して高い浸透性を有する。したがって、液体が継続的にさらに繰り返し放出されるとき、液体の良好な分布が達成され、ポリマーの吸収能は完全に利用される。さらに、吸収された水性液体の極めて少量のみが再び遊出するだけなので、再湿潤値は最大 2.0 g、好ましくは最大 1.0 g になる。それらの液体を吸収する能力はさらに、スチーブンスLFRA織物分析装置 (Texture Analyser) の方法による測定で少なくとも 700 g、好ましくは少なくとも 850 g、より好ましくは 900 g、最も好ましくは少なくとも 1000 g という極めて高い膨潤圧を有するという特徴をもつ。本発明のポリマーの可溶性ポリマーの含有量は 10 重量%未満、好ましくは 5 重量%未満、最も好ましくは 3.5 重量%未満である。

本発明の方法にしたがって得られる吸収体は他の物質と混合することができる。こうした物質には、例えば白亜、ペントナイトまたは珪藻土及び繊維材料 (例えば麻、ビスコースまたはセルロース繊維) が含まれる。着色顔料、紫外線吸収剤、抗酸化剤および農薬 (例えば肥料、除草剤、抗黴剤および殺虫剤) も成分として用いることができる。本発明のポリマーは多くの分野で、好ましくは衛生製品として (例えばおむつ、生理用ナプキン、創傷用絆創膏および失禁用バッグ) 用いられ、これらは尿、月経血および創傷滲出物を迅速、完全に吸収するに役立つ。おむつ中には該ポリマーはポリマーと毛羽 (fluff) の重量に対して 15 ~ 100 重量%、好ましくは 35 ~ 100 重量%、最も好ましくは 30 ~ 70 重量%の割合で用いられる。該ポリマーはさらに食品から遊離する液体を吸収させる梱包挿入物の成分として、海水ケーブルへの水の進入を防ぐケーブル充填材として、電送ケーブルや光伝送ケーブルの成分として、園芸および農業用底土 (これらは土壌調節材として

10

20

または活性物質の遊離制御を行うために貯蔵材として用いられる) として、又は植物栽培用人工土壌の成分として用いることができる。

本発明を以下のテスト方法を用いた後述の実施例で説明する。

#### 保持力 (T B)

200 mg の超吸収体をティーバッグに計り入れ、生理的食塩水 (0.9 重量%の NaCl) に 30 分浸漬する。その後、ティーバッグの角を 10 分間吊るして遊離の水分を除去し、続いて 1400 rpm で遠心器で遠心分離する。得られた重量からブランクの読みおよび初期重量を差し引き、結果を 1 g に換算する (T B g / g)。

#### 加圧下の吸収量 (A A P)

0.9 g の超吸収体を内径が 6 cm のシリンダに均一に分布させる。このシリンダの底は、35  $\mu$ m のメッシュサイズを有する篩の布はくから成る。重量 20 g / cm<sup>3</sup> (A A P<sub>0.3psi</sub>) または 50 g / cm<sup>3</sup> (A A P<sub>0.7psi</sub>) で超吸収体を加圧する。このシリンダユニットの重量を計り、続いてセラミックのフィルタープレートに置き、プレートを生理的食塩水中に同じ高さに沈める。1 時間後シリンダユニットの重さを再度測定する。シリンダユニットの重量差と超吸収体の初期重量との商が吸収値 [(W<sub>after</sub> - W<sub>before</sub>) / 開始重量] として得られる。

30

#### 再湿潤量 (rewet)

再湿潤試験は、EP 第 631768A1 号 (p.19, 1.39-p.20, 1.4) にしたがって実施するが、合成尿の代りに 0.9% 食塩水を用いる。

#### 膨潤圧 (S P)

40

膨潤圧 S P の測定は、スチーブンス LFRA 織物分析装置 (C. Stevens & Son Ltd., Laboratory Division, St. Albans AL1 1 Ex Hertfordshire, イギリス) を用いて実施する。サイズ分画が 20 - 50 メッシュの超吸収体 0.500 g を、直径が 2.7 cm の測定シリンダに量り入れ、10 ml の 0.9% NaCl 溶液を加える。続いて、円筒状の測定器具の下端と測定シリンダ内のサンプルの表面との間の距離が 12 mm になるまで測定シリンダを上昇台で持ち上げる。ゲルの膨張によって、測定シリンダは、二方向負荷感知セル (two-way load-sensing cell) に対して上方向に押し上げられ、負荷は装置にグラムで表示される。

#### 残留モノマー (Residual monomer, R M)

超吸収体中のアクリル酸残留量の測定は、生理的食塩水で平衡状態になるまで抽出を行っ

50

た後でガスクロマトグラフィーによって実施する。

#### 可溶分 (Soluble Contents, S C)

超吸収体中の、16時間以内に抽出でき、カルボン酸と関連するポリマー部分は、欧州特許出願公開公報第205674号 (pp.34-37) に記載された方法にしたがって測定するが、合成尿の代わりに生理的食塩水を用いる。量は、乾燥粉碎ポリマーに対する重量%で示される。

本発明を以下の実施例および比較データによってより詳細に説明する。

#### 実施例 1 :

アクリル酸 (80 g) およびオキシエチル化 (15 モルのエチレンオキシド) トリメチロールプロパンのトリアクリレート (0.24 g) を 244 g の水に溶解し、4.4 g の 50% 水酸化ナトリウム溶液で予備中和する。6 - 8 に氷冷し、窒素で追い出して酸素の最大残留含有量を 0.3 ppm とした後、0.033 g の 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミジン) ジヒドロクロリド、0.12 g の過硫酸ナトリウムおよび 0.023 g の過酸化水素 (35%) を加える。続いて、0.003 のアスコルビン酸で重合を開始する。約 5 分の開始段階の後、温度は定常的に上昇し、約 20 分後に 72 の最高温度に達する。二次反応のためにさらに 15 分維持し、続いて得られたポリマーゲルを挽き肉機に通す。その後微粉碎物を水平攪拌シャフトを有するドラム中で 57.8 g の 50% 水酸化ナトリウム溶液と混合し (中和度は 70% に増加)、140 - 160 で乾燥させて水分含有量を 10% 未満にし、さらに粉碎して 180 < 粒子サイズ < 850 μm にする。炭酸エチレン (ethylene carbonate) (0.5% 絶対乾燥度、水 / アセトンに溶解) を用いて、得られた顆粒物の表層を 190 で再架橋する。 10 20

#### 実施例 2 :

アクリル酸 (80 g) およびオキシエチル化 (3 モルのエチレンオキシド) トリメチロールプロパンのトリアクリレート (0.2 g) を 244 g の水に溶解し、8.9 g の 50% 水酸化ナトリウム溶液で予備中和する。6 - 8 に氷冷し、窒素で追い出して酸素の最大残留含有量を 0.3 ppm とした後、0.033 g の 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミジン) ジヒドロクロリド、0.12 g の過硫酸ナトリウムおよび 0.023 g の過酸化水素 (35%) を加える。0.003 のアスコルビン酸で重合を開始する。約 20 分後、最高温度 74 に達する。二次反応のためにさらに 15 分維持し、続いて得られたポリマーゲルを挽き肉機に通す。その後微粉碎物を水平攪拌シャフトを有するドラム中で 53.3 g の 50% 水酸化ナトリウム溶液と混合し (中和度は 70% に増加)、140 - 160 で乾燥させて水分含有量を 10% 未満にし、さらに粉碎して 180 < 粒子サイズ < 850 μm にする。炭酸エチレン (0.5% 絶対乾燥度、水 / アセトンに溶解) を用いて、得られた顆粒物の表層を 190 で再架橋する。 30

#### 実施例 3 :

アクリル酸 (80 g) および 0.16 g のトリメチロールプロパンを 244 g の水に溶解し、8.9 g の 50% 水酸化ナトリウム溶液で予備中和する。6 - 8 に氷冷し、窒素で追い出し酸素の最大残留含有量を 0.3 ppm とした後、0.033 g の 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミジン) ジヒドロクロリド、0.12 g の過硫酸ナトリウムおよび 0.023 g の過酸化水素 (35%) を加える。0.003 のアスコルビン酸で重合を開始する。約 20 分後、最高温度 74 に達する。二次反応のためにさらに 15 分維持し、続いて得られたポリマーゲルを挽き肉機に通す。その後微粉碎物を水平攪拌シャフトを有するドラム中で 53.3 g の 50% 水酸化ナトリウム溶液と混合し (中和度は 70% に増加)、140 - 160 で乾燥させて水分含有量を 10% 未満にし、さらに粉碎して 180 < 粒子サイズ < 850 μm にする。炭酸エチレン (0.5% 絶対乾燥度、水 / アセトンに溶解) を用いて、得られた顆粒物の表層を 190 で再架橋する。 40

#### 実施例 4 :

アクリル酸 (80 g) およびオキシエチル化 (15 モルのエチレンオキシド) トリメチロールプロパンのトリアクリレート (0.24 g) を 244 g の水に溶解し、8.9 g の 50% 水酸化ナトリウム溶液で予備中和する。6 - 8 に氷冷し、窒素で追い出し酸素の最 50



大残留含有量を0.3 ppmとした後、0.033 gの2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、0.12 gの過硫酸ナトリウムおよび0.023 gの過酸化水素(35%)を加える。0.003のアスコルビン酸で重合を開始する。約20分後、最高温度74 に達する。二次反応のためにさらに15分維持し、続いて得られたポリマーゲルを挽き肉機に通す。その後微粉碎物を水平攪拌シャフトを有するドラム中で53.3 gの50%水酸化ナトリウム溶液と混合し(中和度は70%に増加)、140-160 で乾燥させて水分含有量を10%未満にし、さらに粉碎して180<粒子サイズ<850 μmにする。炭酸エチレン(0.5%絶対乾燥度、水/アセトンに溶解)を用いて、得られた顆粒物の表層を190 で再架橋する。

#### 実施例 5:

80 gのアクリル酸および1 gのポリエチレン(600)-グリコールジアクリレートと、19のモウィオール5/88(Mowiol5/88(ヘキスト社))とともに240 gの水に溶解し、8.9 gの50%水酸化ナトリウム溶液で予備中和する。6-8 に氷冷し、窒素で追い出し酸素の最大残留含有量を0.3 ppmとした後、0.23 gの2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリドおよび0.24 gの過酸化水素(35%)を加える。続いて0.02 gのアスコルビン酸で重合を開始する。約15分後、最高温度75 に達する。二次反応のために15分間稼働休止した後で、続いて得られたポリマーゲルを挽き肉機に通す。その後微粉碎物を水平攪拌シャフトを有するドラム中で190.7 gの非焙焼固形ソーダと混合し(中和度は70%に増加)、140-160 で乾燥させて水分含有量を10%未満にし、さらに粉碎して180<粒子サイズ<850 μmにする。炭酸エチレン(0.5%絶対乾燥度、水/アセトンに溶解)を用いて、得られた顆粒物の表層を190 で再架橋する。

#### 実施例 6:

80 gのアクリル酸および1 gのポリエチレン(400)-グリコールジアクリレートと、1 gのモウィオール5/88(Mowiol5/88(ヘキスト社))とともに240 gの水に溶解し、26.7 gの50%水酸化ナトリウム溶液で予備中和する。6-8 に氷冷し、窒素で追い出し酸素の最大残留含有量を0.3 ppmとした後、0.23 gの2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリドおよび0.24 gの過酸化水素(35%)を加える。続いて0.02 gのアスコルビン酸で重合を開始する。約15分後、最高温度75 に達する。二次反応のために20分間停止した後、実施例1で述べたように更なる処理を実施した。すなわちその後の中和のために35.5 gの50%水酸化ナトリウム溶液を用いた。

#### 実施例 7:

80 gのアクリル酸および1 gのポリエチレン(400)-グリコールジアクリレートと、1 gのモウィオール5/88(Mowiol5/88(ヘキスト社))とともに240 gの水に溶解し、4.5 gの50%水酸化ナトリウム溶液で予備中和する。6-8 に氷冷し、窒素で追い出し酸素の最大残留含有量を0.3 ppmとした後、0.23 gの2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリドおよび0.24 gの過酸化水素(35%)を加える。続いて0.02 gのアスコルビン酸で重合を開始する。約25分後、最高温度72 に達する。二次反応のために20分間停止した後、実施例1で述べたように更なる処理を実施した。その後の中和のために39.9 gの50%水酸化ナトリウム溶液を用いた。

#### 比較例 1:

##### 予備中和段階なしの重合実験:

アクリル酸(80 g)およびオキシエチル化(3モルのエチレンオキシド)トリメチロールプロパンのトリアクリレート(0.24 g)を244 gの水に溶解した。6-8 に氷冷し、窒素で追い出し酸素の最大残留含有量を0.3 ppmとした後、0.033 gの2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、0.12 gの過硫酸ナトリウムおよび0.023 gの過酸化水素(35%)を加えた。(実施例1のように)0.003 gのアスコルビン酸で重合の開始を試みた。しかし開始に至らなかったの

10

20

30

40

50

で 0.02 g のアスコルビン酸を追加した。約 5 分の停止後、重合が開始し、約 30 分後に最高温度 64 に達した。二次反応のためにさらに 15 分維持し、次いで得られたポリマーゲルを挽き肉機に通した。その後微粉碎物を水平攪拌シャフトを有するドラム中で 62.2 g の水酸化ナトリウム溶液と混合し（中和度は 70 % に増加）、140 - 160 で乾燥させて水分含有量を 10 % 未満にし、さらに粉碎して 180 < 粒子サイズ < 850  $\mu\text{m}$  にした。炭酸エチレン（0.5 % 絶対乾燥度、水 / アセトンに溶解）を用いて得られた顆粒物の表層を 190 で再架橋した。

表 1

## ポリマーの特性

	TB	AAP <sub>0.3</sub>	AAP <sub>0.7</sub>	SP20/120 分	SC	再湿潤
	(g/g)	(g/g)	(g/g)	(g)	重量%	(g)
実施例 1	34	36	28	850/900	4.5	0.5
実施例 2	35	36	29	880/920	5	1.0
実施例 3	35	36	28	850/890	5	1.0
実施例 4	35	36	29	860/920	5	1.0
実施例 5	34	37	30	1040/940	4	0.2
実施例 6	34	37	30	1120/925	5	1.0
実施例 7	35	36	29	910/920	4	2.0
比較例 1	32	34	25	820/850	4	2.5
SanwetIM4000 *	31	29	19	577/496	5.2	2.5
SanwetIM7000 *	35	29.5	16	609/522	5.4	2.9
SanwetIM7000 *	33	34	20	529/567	2.8	8.5

\* ヘキスト社 (Hoechst AG) 製

10

20

30

表 2

種々の中和度を有する酸性ポリマーゲル（実施例 2 または  
比較例 1 による、アクリル酸に対して約 24% の活性物質）の保持力

実施例	中和度 (%)	TB (g/g)
比較例 1	0	2.04
2	5	2.25
2	10	2.80
2	20	4.96
2	30	8.90

10

20

表 2 のデータは、生理的食塩水の保持力値に関して、アクリレートゲルの水性液体に対する吸収能が、アクリル酸ポリマーゲルの中和度 0 ~ 30% の範囲において顕著に増加することを示している。

以下、本明細書の要点を示す。

1) a) 少なくとも 1 種の不飽和で重合性の、酸性基を含むモノマー（少なくとも 50 モル% の程度に中和された塩として存在する）を重合された状態で 55 - 99.9 重量%、b) a) のモノマーと共重合性の不飽和モノマーを重合された状態で 0 - 40 重量%、c) 少なくとも 1 種の架橋剤を 0.01 - 5.0 重量%、および d) 水溶性ポリマー 0 - 30 重量% で形成された（成分 a）~ d）の合計が 100 重量% になる）、水および水性液体を吸収する粉末状架橋ポリマーにおいて、該ポリマーが、酸性基含有モノマー部分に対して 5 - 30 モル% の範囲で部分的に中和された重合された状態の酸性モノマーで形成されていることを特徴とし、さらに該ポリマーが、

30

- 0.9% NaCl 水溶液に対して少なくとも 25 g/g ポリマーの保持力、
- 50 g/cm<sup>2</sup> の加圧下で少なくとも 25 g/g ポリマーの液体吸収量、
- 1 g のポリマーに対して少なくとも 700 g の 20 分後膨潤圧力、
- 16 時間後に 3.5 - 10 重量% の最大可溶分、そして
- 2.0 g の最大再湿潤量

を有することを特徴とする前記粉末状架橋ポリマー。

2) 該ポリマーが 0.9% NaCl 水溶液に対して少なくとも 30 g/g、好ましくは少なくとも 33 g/g ポリマーの保持力、50 g/cm<sup>2</sup> の加圧下で少なくとも 27 g/g ポリマーの液体吸収量および 1 g のポリマーについて少なくとも 850 g、好ましくは少なくとも 900 g の 20 分後膨潤圧力を有することを特徴とする上記の項 1) に記載のポリマー。

40

3) 該ポリマーが、少なくとも 800 g の 20 分後膨潤圧力を有し、さらに 20 分後の値に対して 2 時間後に 20% の最大圧力減少を有することを特徴とする上記の項 1) または 2) のいずれか 1 項に記載のポリマー。

4) 該ポリマーが 16 時間後に 3.5% の最大抽出可能部分を有することを特徴とする 1) - 3) のいずれか 1 項に記載のポリマー。

5) 該水溶性ポリマーが合成のポリマーもしくはコポリマーおよび/または天然ポリマ

50

ーおよび/または天然ポリマーの誘導体であることを特徴とする項1) - 4)のいずれか1項に記載のポリマー。

6) 全溶液に対して30重量%の最大モノマー含有量を有する水溶液を製造し;不飽和で重合性の、酸性基含有モノマーa)を5.0 - 30モル%、好ましくは10 - 20モル%の程度に重合前に塩基で中和し;5 - 30、好ましくは8 - 15の範囲の温度で化学開始剤および/またはUV照射によってラジカル重合を開始し、断熱的に継続し;該ポリマーゲルを粗粉碎の後で細粉碎に付し、さらに該ポリマーが中和された酸性基含有モノマー単位を重合された形で少なくとも50モル%を含むように塩基で中和し;該ポリマーゲルを乾燥させて水分を5 - 20重量%、好ましくは10重量%以下とすること;さらに該乾燥粉碎ポリマーを酸性基と反応する少なくとも1種の二官能基性または多官能基性の架橋剤と140 - 240の範囲の温度で反応させることを特徴とする、項1) - 5)に記載のポリマーを製造する方法。

10

7) オレフィン様不飽和の重合可能なモノおよび/またはジカルボン酸、好ましくはアクリル酸が、不飽和で重合性の酸性基含有モノマーa)として用いられることを特徴とする項6)に記載の方法。

8) 酸性基含有モノマーa)の他に、他の水溶性で不飽和な重合性モノマーb)、好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミド、N - アルキル化(メタ)アクリルアミド、N - メチロール(メタ)アクリルアミド、N - ビニルアミド、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミドおよびN - ビニル - N - メチルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルホルムアミド、ビニルピロリドン、並びにヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(例えばヒドロキシエチルアクリレートおよびポリエチレングリコールモノアリルエーテルの(メタ)アクリル酸エステル)およびポリエチレングリコールのアリルエーテルが用いられることを特徴とする項6)および7)に記載の方法。

20

9) 水に不溶または難溶のモノマーb)が全モノマー量に対して10重量%までの量で用いられ、好ましくはアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル(例えばアクリル酸エチルおよびアクリル酸メチル)、酢酸ビニルおよびスチレンが用いられることを特徴とする項6) - 8)に記載の方法。

10) その開口部の直径が2 - 20mm、好ましくは5 - 15mm、最も好ましくは8 - 13mmである、末端破碎板を有する押し出し機を用いることによって微粉碎が実施されることを特徴とする項5) - 9)に記載の方法。

30

11) 体液を吸収する衛生製品または創傷包帯の構成要素としての項1) - 5)のポリマーの使用。

12) おむつ、衛生ナプキンおよび失禁用製品の構成要素としての項1) - 5)のポリマーの使用。

13) ポリマーおよび綿毛(fluff)の重量に対して項1 - 5のポリマーの重量%が15 - 100重量%、好ましくは35 - 100重量%、最も好ましくは30 - 70重量%になる、おむつにおける項1) - 5)のポリマーの使用。

14) 電導ケーブルまたは光伝送ケーブルの構成成分としての項1) - 5)のいずれか1項に記載のポリマーの使用。

15) 土壌調節剤の構成成分としての項1) - 5)のいずれか1項に記載のポリマーの使用。

40

16) 植物栽培用人工土壌の構成成分としての項1) - 5)のいずれか1項に記載のポリマーの使用。

17) 梱包材の構成成分としての項1) - 5)のいずれか1項に記載のポリマーの使用。

18) 活性物質制御された放出を行うため貯蔵材の構成成分としての項1) - 5)のいずれか1項に記載のポリマーの使用。

---

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
<b>A 6 1 F 13/49 (2006.01)</b>		A 0 1 G 1/00		3 0 3 D
<b>A 0 1 G 1/00 (2006.01)</b>		C 0 9 K 3/00		1 1 0 B
<b>C 0 9 K 3/00 (2006.01)</b>		C 0 9 K 17/18		H
<b>C 0 9 K 17/18 (2006.01)</b>		C 0 9 K 101:00		
<b>C 0 9 K 101/00 (2006.01)</b>				

審査官 武貞 亜弓

(56) 参考文献 国際公開第 9 5 / 1 1 9 3 2 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 9 5 / 0 2 0 0 2 ( W O , A 1 )  
 特表平 0 5 - 5 0 7 5 0 8 ( J P , A )  
 特開平 0 1 - 3 1 8 0 2 2 ( J P , A )  
 特開平 0 1 - 1 2 1 3 0 6 ( J P , A )

(58) 調査した分野 ( Int.Cl. , D B 名 )  
 C08F 8/00 - 8/50  
 PLUSPAT ( QWEB )