

(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2008-508419
(P2008-508419A)

(43) 公表日 平成20年3月21日(2008.3.21)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08F 265/02 (2006.01)	C08F 265/02	3B200
A61F 13/49 (2006.01)	A41B 13/02	D 4J026
A61F 13/53 (2006.01)	A61F 13/18	307B
A61F 13/15 (2006.01)		

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2007-525018 (P2007-525018)	(71) 出願人	590005058 ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー
(86) (22) 出願日	平成17年8月4日 (2005.8.4)		アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティー, ワン プロクター アンド ギャンブル プラザ (番地なし)
(85) 翻訳文提出日	平成19年2月2日 (2007.2.2)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(86) 國際出願番号	PCT/US2005/027851	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(87) 國際公開番号	W02006/017716	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
(87) 國際公開日	平成18年2月16日 (2006.2.16)	(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝
(31) 優先権主張番号	04018801.3		
(32) 優先日	平成16年8月7日 (2004.8.7)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】官能化剤を含有する超吸収性ポリマー粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、超吸収性ポリマー粒子前駆体表面に共有結合した官能化剤を有する超吸収性ポリマー粒子に関するものである。

本発明の官能化剤には、放射活性化可能な基を備えたグラフト部、及び前記グラフト部に共有結合した官能部が含まれている。前記グラフト部は、超吸収性ポリマー粒子前駆体表面に含まれる脂肪族C - H基と結合している。前記官能部は、超吸収性ポリマー粒子前駆体内に存在しない化学構造を備えている。前記官能部は、超吸収性ポリマー粒子前駆体にさらなる機能を付加、もしくは超吸収性ポリマー粒子前駆体がすでに持つ機能を修飾する。

更に、本発明は、前記超吸収性ポリマー粒子を生成するための方法に関するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

超吸収性ポリマー粒子であって、
脂肪族 C - H 基を含み、なおかつ表面及びコアを備えた、架橋ポリ(メタ)アクリル酸及びその塩から成る超吸収性ポリマー粒子前駆体と、
前記超吸収性ポリマー粒子前駆体の表面に共有結合させた官能化剤とを含んでなり、

前記官能化剤がそれぞれ官能部とグラフト部とを含み、
前記官能部が前記グラフト部に共有結合しており、
前記官能部の分子量が 1000 以下で、前記官能部が前記超吸収性ポリマー粒子前駆体中にはない化学構造を有しており、前記官能部が前記超吸収性ポリマー粒子前駆体にさらなる機能を付加するか、前記超吸収性ポリマー粒子前駆体がすでに持つ機能を修飾し、
前記官能化剤の前記グラフト部が、前記超吸収性ポリマー粒子前駆体に含まれる前記脂肪族 C - H 基のうちの 1 つと共有結合で結合していることを特徴とする超吸収性ポリマー粒子。

【請求項 2】

前記官能部が少なくとも 1 つのヘテロ原子を含む、請求項 1 に記載の超吸収性ポリマー粒子。

【請求項 3】

前記超吸収性ポリマー粒子前駆体に含まれている前記脂肪族 C - H 基に、メチレン - 又はメチル - 基が含まれている、請求項 1 又は 2 に記載の超吸収性ポリマー粒子。

【請求項 4】

前記付加機能又は修飾機能が、親水性、疎水性、色、又はイオン交換性である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の超吸収性ポリマー粒子。

【請求項 5】

前記付加機能又は修飾機能が、抗菌又は殺真菌又はその両方の機能、又は悪臭 - 吸着機能である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の超吸収性ポリマー粒子。

【請求項 6】

前記付加機能又は修飾機能が、前記官能部と液体との接触、官能部の温度上昇、又は官能部への圧力負荷により成分を放出できる機能であり、前記成分が、放出前に前記官能部内封入されている、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の超吸収性ポリマー粒子。

【請求項 7】

前記付加機能又は修飾機能が、湿り度インジケータ機能である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の超吸収性ポリマー粒子。

【請求項 8】

前記付加機能又は修飾機能が、温度調節機能又は冷却機能である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の超吸収性ポリマー粒子。

【請求項 9】

前記付加機能又は修飾機能が、永久粘着性機能である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の超吸収性ポリマー粒子。

【請求項 10】

前記超吸収性ポリマー粒子に少なくとも 2 つの異なる官能化剤が含まれており、前記官能化剤のグラフト部、その官能部、又はその両方が異なっている、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の超吸収性ポリマー粒子。

【請求項 11】

官能化剤を有する超吸収性ポリマー粒子の製造方法であって、
a) 脂肪族 C - H 基を含み、なおかつ表面及びコアを備えた、架橋ポリ(メタ)アクリル酸及びその塩からなる超吸収性ポリマー粒子前駆体を用意する工程と、
b) 官能化剤を添加する工程であって、各官能化剤が官能部及びグラフト部を含み、前記グラフト部が放射活性化可能な基を 1 つ含み、前記グラフト部が前記官能部と共有結合

10

20

30

40

50

しており、前記官能部の分子量が 1000 以下であり、前記官能部が前記超吸収性ポリマー粒子前駆体内に存在しない化学構造を備えており、前記官能部が前記超吸収性ポリマー粒子前駆体にさらなる機能を付加するか、前記超吸収性ポリマー粒子前駆体がすでに持つ機能を修飾する工程と、

c) 前記放射活性化可能な基を活性化できる電磁照射に、前記超吸収性ポリマー粒子前駆体及び前記官能化剤を暴露する工程と

から成る製造方法であって、

これらの工程により、前記グラフト部の前記放射活性化可能な基が、前記超吸収性ポリマー粒子前駆体の前記表面へ共有結合し、前記グラフト部が、ラジカル反応により前記超吸収性ポリマー粒子前駆体に含まれる前記脂肪族 C - H 基の 1 つと共有結合する、製造方法。

10

【請求項 1 2】

前記方法の工程 c) を 100 未満の温度で行う、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記電磁照射が紫外線照射である、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記超吸収性ポリマー粒子前駆体及び前記官能化剤を 0.0001 秒～30 分間紫外線照射に暴露する、請求項 1 3 に記載の方法。

20

【請求項 1 5】

前記グラフト部に含まれている前記放射活性化可能な基が、カルボニル基を含む、請求項 1 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 6】

実質的に液体透過性のトップシートと、実質的に液体不透過性のバックシートと、前記トップシート及び前記バックシートの間に吸収性コアを備えた吸収性物品であって、前記吸収性物品が、請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の超吸収性ポリマー粒子を含有している吸収性物品。

【請求項 1 7】

超吸収性ポリマー粒子を含有している吸収性物品であって、前記超吸収性ポリマー粒子が請求項 1 1 ～ 1 5 のいずれか一項に記載の方法に従って製造されてなる、吸収性物品。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、官能化剤を含有する超吸収性ポリマー粒子に関する。官能化剤は、超吸収性ポリマー粒子にさらなる機能を付加したり、超吸収性ポリマー粒子がすでに持つ機能を修飾したりする。官能化剤は、超吸収性ポリマー粒子に共有結合される。

【0 0 0 2】

本発明はさらに、前記超吸収性ポリマー粒子を製造するための方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

超吸収性ポリマー (SAP) は、当該技術分野において周知である。SAP は一般に、おむつ、トレーニングパンツ、成人用失禁製品及び女性用ケア製品などの吸収性物品において、製品の吸収能力を増大させ、一方でそれらの全体容量を低下させる目的で適用する。SAP は一般に、その重量の何倍もの量に等しい水性流体を吸収、保持する機能を備えている。

40

【0 0 0 4】

SAP の商業生産は、1978 年に日本で始まった。初期の超吸収体は、架橋デンブン - g - ポリアクリレートであった。SAP の商業生産においては、部分的に中和させたポリアクリル酸が最終的に初期の超吸収体に取って代わり、今日 SAP として用いられる主要なポリマーとなっている。SAP は、繊維又は顆粒のような小さい粒子の形態で適用されることが多い。SAP は一般に、部分的に中和させ、僅かに架橋させたポリマー網状組

50

織から成り、このポリマー網状組織は親水性であり、水又は生理食塩水などの水溶液に浸漬させると膨張する。ポリマー鎖間の架橋によって、SAPが水に溶解しないようにする。

【0005】

さらなる機能付加を目的としたSAP粒子表面のコーティングは、当該技術分野において周知であり、ワックス類、ポリマー類、又は無機非水溶性塩類に加えて、硫酸シリカ又は硫酸アルミニウムもまた適用することができる。コーティングは、表面架橋後の独立したプロセス工程として実施することができ、また、コーティング物質を表面架橋溶液と共に適用することもできる。

【0006】

硫酸アルミニウムの場合、SAP粒子のカルボン酸イオンとのイオン結合が形成されるが、この結合は、溶媒和効果により体液存在下で解離する。大半のワックス類やポリマー類の場合、主に弱く可逆的なファンデルワールス力が表面上への付着を提供する。

【0007】

しかしいかなる場合でも、SAP粒子の表面へ可逆的に付着してコーティングしたにすぎず、SAP粒子とコーティング物質間に非可逆的な共有結合は形成されない。従って、このようなコーティングは、比較的不安定な傾向があり、コーティングは、液体と接触すると簡単に洗い落とされたり、SAP粒子の移送中（例えば、SAP粒子を含む吸収性物品の製造又は運送中）に摩耗などの機械的手段により、部分的又は完全に除去されたりする可能性がある。

【0008】

SAP粒子を吸収性物品中で適用する場合、吸収性物品の使用中に体液と接触してコーティングが洗い落とされると、SAP粒子の表面特性が悪化する。さらに、体液中に溶解したコーティング物質により、吸収性物品の性能全般に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0009】

例えば、洗い落ちたコーティング物質が存在すると、体液の表面張力が減少する可能性がある。これによりさらに体液の毛管圧が減少し、その結果、吸収性物品中の多孔質吸脱着物質によって、その吸上性能の一部又は全部が喪失する可能性がある。

【0010】

もしくは、コーティングに含まれる有色顔料が体液中に溶解し、吸収性物品の美しい外観に悪影響を及ぼしたり、また、その色素が着用者／介護者にとって刺激物となったりする可能性がある。

【0011】

特にワックスでコーティングされている場合、液体透過性などのSAP粒子の表面特性、例えばワックスコーティングの厚さなどに悪影響が及ぶ可能性がある。

【0012】

コーティングによるさらなる欠点は、コーティングプロセス中に、例えばそのプロセスの継続時間に応じて、SAP粒子内部にコーティング物質が拡散する可能性があることである。

【0013】

当該技術分野においてさらに既知であるのが、非水溶性吸収性ヒドロゲル形成性ポリマー及びポリカチオン性ポリマーを含有している吸収性ゲル化粒子であり、前記ポリカチオン性ポリマーは、前記吸収性ゲル化粒子に共有結合している。共有結合は、特に前記吸収性ゲル化粒子の表面上に含まれるカルボキシル基を介して形成させる。しかし、吸収性ゲル材料のカルボキシル基の比較的大部分が重合工程前に中和されることが多く、一般には、吸収性ゲル化粒子とポリカチオン性ポリマーを共有結合させるためには、比較的僅かなカルボキシル基しか利用できない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

10

20

30

40

50

従って、両プロセス工程ともカルボキシル基を利用するため、吸収性ゲル化粒子へのポリカチオン性ポリマーの共有結合の必要度と中和度とのバランスをとらなければならない。

【0015】

以上の問題を解決するため、本発明の目的は、付加又は修飾させた官能基を備えたSAP粒子を用意することであり、前記官能基は、永久的に付加又は修飾させる。SAP粒子が液体と接触して洗い落とされても、前記官能基は消滅しない。さらに前記官能基は、SAP粒子の移送又は運送中、例えば前記SAP粒子を含有している吸収性物品などの製造中に消滅しないように、耐久性を持たせた形で供給できる。

【0016】

さらに、前記官能基を用意するために、SAP粒子の中和度について妥協する必要性がない。

【0017】

本発明のさらなる目的は、付加又は修飾させた官能基を備えた前記SAP粒子の製造方法を提示することである。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は超吸収性ポリマー粒子に関し、前記超吸収性ポリマー粒子には、脂肪族C-H基を含み、なおかつ表面及びコアを備えた、架橋ポリ(メタ)アクリル酸及びその塩からなる超吸収性ポリマー粒子前駆体と、

前記超吸収性ポリマー粒子前駆体の表面に共有結合した官能化剤とを含んでなり、前記官能化剤がそれぞれ官能部とグラフト部とを含み、前記官能部は前記グラフト部に共有結合しており、前記官能部の分子量1000以下で、前記官能部は前記超吸収性ポリマー粒子前駆体中に存在しない化学構造を備えており、前記官能部は前記超吸収性ポリマー粒子前駆体にさらなる機能を付加するか、前記超吸収性ポリマー粒子前駆体がすでに持つ機能を修飾し、前記官能化剤のグラフト部は、前記超吸収性ポリマー粒子前駆体に含まれる脂肪族C-H基のうちの1つと共有結合で結合している。

【0019】

本発明はさらに、官能化剤を備えた超吸収性ポリマー粒子製造方法に関し、前記方法は

a) 脂肪族C-H基を含み、なおかつ表面及びコアを備えた、架橋ポリ(メタ)アクリル酸及びその塩からなる超吸収性ポリマー粒子前駆体を用意する工程と、

b) 官能化剤を添加する工程であって、各官能化剤が官能部及びグラフト部を含み、前記グラフト部が放射活性化可能な基を1つ含み、前記グラフト部が前記官能部と共有結合しており、前記官能部の分子量が1000以下であり、前記官能部が前記超吸収性ポリマー粒子前駆体内に存在しない化学構造を備えており、前記官能部が前記超吸収性ポリマー粒子前駆体にさらなる機能を付加するか、前記超吸収性ポリマー粒子前駆体がすでに持つ機能を修飾する工程と、

c) 前記放射活性化可能な基を活性化できる電磁照射に、前記超吸収性ポリマー粒子前駆体及び前記官能化剤を暴露する工程と、から成り、

これらの工程により、前記グラフト部の前記放射活性化可能な基が、前記超吸収性ポリマー粒子前駆体の前記表面へ共有結合し、前記グラフト部が、ラジカル反応により前記超吸収性ポリマー粒子前駆体に含まれる前記脂肪族C-H基の1つと共有結合する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明によるSAPには、架橋ポリ(メタ)アクリル酸及びその塩、すなわち、-不飽和カルボン酸モノマー類、アクリル酸モノマー類、及び/又はメタクリル酸モノマー類が重合したポリマーが含まれている。

【0021】

10

20

30

40

50

SAPには、部分的に中和させ、僅かに網状架橋させたポリアクリル酸（即ち、ポリ（アクリル酸ナトリウム／アクリル酸））が含まれているのが好ましい。SAPは、少なくとも50%、より好ましくは少なくとも70%、更により好ましくは少なくとも75%及び更により好ましくは75%～95%中和させるのが好ましい。網状架橋は、ポリマーを実質的に非水溶性にし、ヒドロゲルを形成する吸収性ポリマー類の吸収能力を決定するという一面もある。前記ポリマーを網状架橋するための方法及び典型的な網状架橋剤は、米国特許第4,076,663号により詳細に記載されている。

【0022】

， - 不飽和カルボン酸モノマー類を重合するための好適な方法は水溶液重合であり、これは当該技術分野において周知である。 ， - 不飽和カルボン酸モノマー類と、重合反応開始剤を含む水溶液は、重合反応にさせる。この水溶液にはまた、更に、 ， - 不飽和カルボン酸モノマー類と共に重合可能であるモノマー類を含めてよい。少なくとも、 ， - 不飽和カルボン酸は、モノマー類の重合前、重合中又は重合後に、部分的に中和させなければならない。本発明のある好ましい実施形態では、モノマー類は、少なくとも50%、より好ましくは少なくとも70%、より好ましくは少なくとも75%及びより好ましくは75%～95%中和させる。

【0023】

水溶液中のモノマー類は、標準的な遊離ラジカル技法により、一般には紫外線（UV）などの活性化用の光開始剤を用いて重合させる。あるいは、レドックス反応開始剤を使用してもよい。しかしながらこの場合、高い温度が必要になる。

【0024】

吸水性樹脂は、好ましくは、非水溶性にするために僅かに（lightly）架橋させる。望ましい架橋構造は、選択した水溶性モノマーと、分子単位で少なくとも2つの重合可能二重結合を有する架橋剤との共重合により形成させてもよい。架橋剤は、水溶性ポリマーを架橋するのに効果的な量で含有させる。好ましい架橋剤の量は、所望の吸収能力の程度及び吸収された流体を保持するのに望ましい力、即ち、負荷下での所望の吸収性によって決まる。典型的には、使用したモノマー100重量部に対し0.0005～5重量部の量の架橋剤を使用する。100部につき5重量部を超える量の架橋剤を用いると、結果として生じるポリマー類の架橋密度は非常に高く、吸収能力が低下し、吸収された流体を保持する力が増大する。100部につき0.0005重量部未満の量で架橋剤を用いると、ポリマーの架橋密度は非常に低く、吸収すべき流体と接触すると、粘着性と水溶性が高くなり、特に負荷下では吸収性能が低下する。架橋剤は、典型的には水溶性である。

【0025】

架橋剤をモノマー類と共に重合する代わりに、もしくはそれに加えて、重合後に別のプロセス工程でポリマー鎖を架橋することも可能である。

【0026】

重合、架橋及び部分的な中和の後、粘性を有するSAPを脱水（即ち、乾燥）し、乾燥したSAPを生成させる。脱水工程は、粘性を有するSAPを約1～2時間、強制空気オーブン内で約120°Cまで加熱するか、又は粘性を有するSAPを約60°Cで一晩中加熱することによって行うことができる。乾燥後の脱水させたSAP内の残留水の含有量は、主に乾燥時間及び乾燥温度に左右され、乾燥したSAPの0.5重量%～50重量%にすることができる。好ましくは、乾燥後の脱水させたSAP内の残留水の含有量は、乾燥したSAPの0.5重量%～45重量%、より好ましくは0.5重量%～30重量%、より好ましくは0.5重量%～15重量%、及び最も好ましくは0.5重量%～5重量%である。

【0027】

SAPは多数の形状の粒子に変換することができる。「粒子」という用語は、顆粒、纖維、フレーク、球体、粉末、小板、並びにSAPの当業者に既知のその他の形状及び形態のことを指す。例えば粒子は、粒径約10～1000μm、好ましくは約100～1000μmの顆粒又ビーズ状とすることができます。他の実施形態において、SAPは、纖維状

10

20

30

40

50

、すなわち細長く針状のSAP粒子とすることができます。こうした実施形態において、SAP纖維の小寸法（すなわち、纖維の直径）は、約1mm未満、通常は約500μm未満、好ましくは250未満～50μmである。纖維の長さは、好ましくは約3～約100mである。纖維はまた、織ることのできる長いフィラメントの形態であることができる。

【0028】

脱水させたSAP粒子は、表面架橋プロセス工程を経て「ゲルブロッキング」を典型的には減少させる。

【0029】

水溶液の吸収後、膨張したSAP粒子は非常に柔らかくなり、変形しやすくなる。変形により、SAP粒子間の空隙が封鎖され、これにより、液体に対する流動抵抗が劇的に増大する。これは一般に「ゲルブロッキング」と呼ばれる。ゲルブロッキング状態において、液体は、拡散によってしか、膨張したSAP粒子の間を通って移動することができず、これは、SAP粒子間の隙間を流動するよりもはるかに遅い。

10

【0030】

ゲルブロッキングを減少させるために一般的に適用する方法の1つは、粒子をより硬くすることであり、それによってSAP粒子は元の形状を保持できるので、粒子間の空隙を作り出したり維持したりする。剛性を高める周知の方法は、SAP粒子の表面上に露出するカルボキシル基を架橋することである。この方法は、一般に表面架橋と呼ばれる。

20

【0031】

一般に適用される表面架橋剤は、熱活性化可能な表面架橋剤である。用語「熱活性化可能な表面架橋剤」は、典型的には約150°Cの高温にさらすことによってのみ反応する表面架橋剤を指す。従来技術において既知の熱活性化可能な表面架橋剤は、例えば、SAPのポリマー鎖間に更なる架橋を構築することができる二官能剤又は多官能剤である。熱活性化可能な表面架橋剤の例としては、二価-又は多価アルコール類又は二価-又は多価アルコール類形成が可能なこれらの誘導体、アルキレンカーボネート類、ケタール類、及びジ-又はポリグリシジルエーテル類、ハロエポキシ化合物、ポリアルデヒド類、ポリオール類、及びポリアミン類が挙げられるが、これらに限定されない。架橋は、ポリマーに含まれる官能性基間の反応、例えばカルボキシル基（ポリマーに含まれている）とヒドロキシル基（表面架橋剤に含まれている）とのエステル化反応に基づくものである。典型的には、ポリマー鎖のカルボキシル基の比較的大部分を重合工程前に中和させてるので、一般には、当該技術分野において既知のこの表面架橋プロセスのためには、ほんの僅かなカルボキシル基しか利用できない。例えば、70%中和させたポリマーでは、共有表面架橋結合のために、10個のカルボキシル基のうちたった3個しか利用できない。

30

【0032】

「表面」という用語は、粒子の外側に面した境界のことを指す。多孔質SAP粒子に関しては、内部露出面も表面とみなしてもよい。「表面架橋したSAP粒子」という用語は、表面架橋剤と呼ばれる化合物によって架橋した粒子表面付近に存在する分子鎖を有するSAP粒子のことをいう。表面架橋剤は、粒子表面に適用する。表面架橋したSAP粒子において、SAP粒子の表面付近の架橋レベルは一般にSAP内部の架橋レベルよりも高い。

40

【0033】

架橋ポリ（メタ）アクリル酸及びその塩から成るSAP粒子は一般に無色、無臭かつ半透明のヒドロゲルである。前記粒子の剛性は主に架橋量に依存し、一方、性能は主に中和度に依存する。色や臭いなどの特徴を付加したり、剛性などの既存機能を変更するために、SAP粒子前駆体に後処置を施さなくてはならない。

【0034】

本発明のSAP粒子前駆体は、架橋ポリ（メタ）アクリル酸及びその塩から構成されている。前記SAP粒子前駆体には、脂肪族C-H基が含まれている。さらに、SAP粒子前駆体は表面及びコアを備えている。

【0035】

50

「脂肪族C - H基」という用語は、超吸収性ポリマー粒子前駆体に含まれている脂肪族単位に属するC - H部分を意味する。前記脂肪族単位は、例えばポリ(メタ)アクリル酸の繰り返し単位にしてもよい。脂肪族C - H基には、メチン-、メチレン-、又はメチル-基、好ましくはメチレン-又はメチル-基が含まれている。

【0036】

本発明では、官能化剤はSAP粒子前駆体と共有結合している。各官能化剤分子には官能部1個とグラフト部1個が含まれており、官能部はグラフト部と共有結合している。前記SAP粒子前駆体は、架橋ポリ(メタ)アクリル酸及びその塩から成り、すなわち部分的に中和されている。

【0037】

官能部及びグラフト部は互いに共有結合しており、官能部1個とグラフト部1個で、官能化剤の1分子を形成している。官能化剤の分子はさらに、SAP粒子前駆体に含まれている脂肪族C - H基1個とラジカル反応で共有結合している。官能化剤は、そのグラフト部を介してSAP粒子前駆体と結合している。

【0038】

前記グラフト部には、放射活性化可能な基が1つ含まれている。従って、官能部に共有結合しているグラフト部は放射活性化可能であり、さらに放射活性化可能な基が1つだけ含まれているという点で1官能性である。この放射活性化可能な基を照射すると、脂肪族C - H基から水素原子の引き抜きが可能となる活性励起状態(三重項)へ遷移され、これにより、最終的にグラフト部は、ラジカル反応を経てSAP粒子前駆体と共有結合する。グラフト部には放射活性化可能な基が1つだけ含まれているため、グラフト部とSAP粒子前駆体間に形成される共有結合は、官能化剤1分子につき1ヶ所のみである。

【0039】

このような放射活性化可能な化合物及びそれらの合成物は、例えば欧州特許出願EP-A-0377191号、米国特許第3,214,492号、同第3,429,852号、同第3,622,848号、同第4,304,895号、独国特許出願DE-A-3534645号及び欧州特許出願EP-A-279475号から、当該技術分野において既知である。

【0040】

前記グラフト部は、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサントン、カンファーキノン、テレフタロフェノン、ベンジル、フルオレノン、-ケトクマリン、並びにアセトフェノン-、ベンゾフェノン-、アントラキノン-、キサントン-、チオキサントン-、カンファーキノン-、テレフタロフェノン-、ベンジル-、フルオレノン-、-ケトクマリン-誘導体から成る群から選択するのが好ましい。好適なアセトフェノン誘導体又はベンゾフェノン誘導体にはまた、例えば、アセトフェノン誘導体又はベンゾフェノン誘導体の縮合生成物などの反応生成物が含まれており、少なくとも2つのアセトフェノン又はベンゾフェノン基が含まれている。本発明のある好ましい実施形態においては、水溶性を持たせる、又はさらに高めるために、誘導体化させた前記グラフト部を使用する。

【0041】

あるいは、前記グラフト部には、メチル、ベンジル、アリール、好ましくはフェニル及び置換フェニルから成る群から選択される第1の基、及びアリール1個、炭素原子1~4個のアルキル1個、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、-ジアルコキシアルキル、及び-ヒドロキシアルキルから成る群から選択される第2の基を含有させてよく、前記第1の基は前記第2の基とさらなるカルボニル基を介して共有結合する。

【0042】

前記放射活性化可能な基が、カルボニル基を含むのが好ましい。

【0043】

前記官能部の分子量は1000以下であり、少なくとも1個のヘテロ原子を含むのが好

10

20

30

40

50

ましい。

【0044】

前記官能部は、SAP粒子前駆体内に存在しない化学構造を備えている。官能部が化学構造を「備えている」とは、官能基にさらなる原子が含まれていることを意味し、あるいは、官能部がこの化学構造のみで構成されていることを意味してもよい。

【0045】

前記官能部は、SAP粒子前駆体にさらなる機能を付加するか、SAP粒子がすでに持つ機能を修飾する。官能部によりSAP粒子にもたらされる機能は、親水性、疎水性、色(実施形態では、官能部には色素が含まれている)、又はイオン交換性の向上(実施形態では、官能部は陽イオン性又は陰イオン性のイオン交換体である)にしてもよい。

10

【0046】

あるいは、前記官能部によって、さらに抗菌又は殺真菌又はその両方の機能、又は悪臭吸着機能をSAP粒子にもたらしてもよい。

【0047】

またさらに、官能部によりSAP粒子にもたらされる機能は、官能部と液体との接触、官能部の温度上昇、又は官能部への圧力負荷により、ある成分を放出できる機能にしてもよい。

【0048】

また官能部によって、pH値に応じて色が変化する機能を選択することにより、SAP粒子に湿り度インジケータ機能をもたらすことができる。あるいは、官能部によって、SAP粒子に温度調節機能又は冷却機能をもたらしてもよい。

20

【0049】

さらに官能部によって、SAP粒子に永久粘着性機能を付加してもよい。

【0050】

これら全ての官能部によりもたらされる機能については、以下に詳細を記載する。

【0051】

官能部は、SAP粒子に永続的な親水性が備わるように選択してもよい。この実施形態では、官能部に含まれSAP粒子前駆体内に存在しない化学構造として、正電荷又は負電荷を持つ基、又は高極性で電荷を持たない基を含めてもよい。このような化学基の例としては、カルボン酸陰イオン類、カルボン酸類又はカルボン酸誘導体類、スルホン酸陰イオン類、スルホン酸類又はスルホン酸誘導体類、ホスホン酸陰イオン類、ホスホン酸類又はホスホン酸誘導体類、さらに、四級アンモニウム陽イオン類、ポリグリコールエステル類、又はオキシエタノール残基類がある。好ましくは、SAP粒子に親水性をもたらす官能部中の化学構造として、四級脂肪酸誘導体類、脂肪酸ポリグリコールエステル類、中和リノ酸エステル類、エトキシ化脂肪酸エステル類、ラウリルグルタミン酸ナトリウム、ステアリン酸エトキシレート、アルキルリン酸アミン塩類、ポリエーテル変性シリコーン類、又はアルキルオキシポリエチレンオキシエタノールを含むことができる。

30

【0052】

あるいは、官能部によってSAP粒子に疎水性をもたらしてもよい。この実施形態では、官能部はSAP粒子前駆体内に存在しない化学構造を備えており、前記化学構造は、好ましくはフッ素化残基類、シリコーン類、シロキサン類、又はヘテロ原子を持たない炭化水素である。

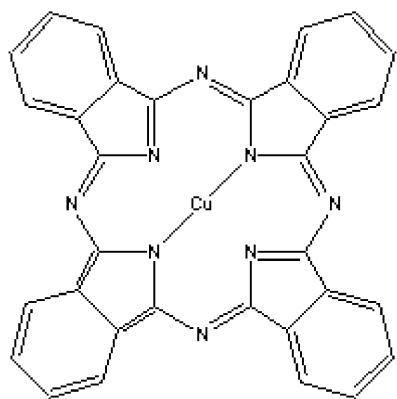
40

【0053】

あるいは、前記官能部には、SAP粒子前駆体内に存在しない化学構造として、色素を含んでもよい。前記色素は、SAP粒子に所望の色をもたらす。本発明の好適な色素の例は、ピグメントブルー15(CAS147-14-8)の誘導体である。ピグメントブルー15を式1に示す。式2は、ピグメントブルー15誘導体を官能部として含んでいる、本発明による表面官能化剤を示しており、グラフト部「G」と共有結合している。

式1：

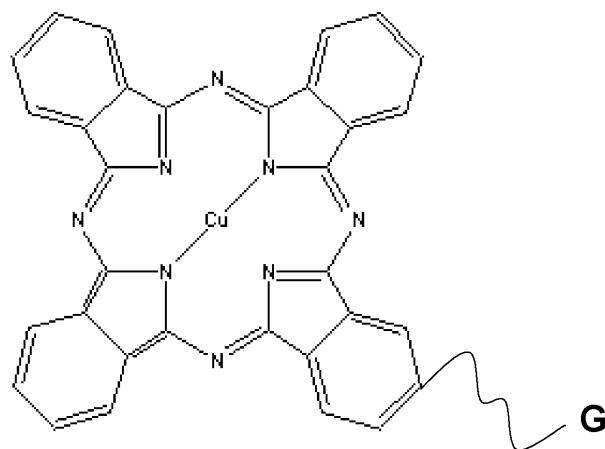
【化1】



10

式2：

【化2】



20

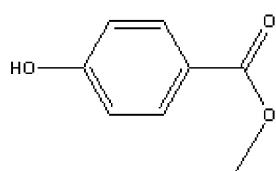
【0054】

前記官能部によってさらに、抗菌、殺真菌、又はその他の殺生物機能をSAP粒子にもたらしてもよい。この実施形態では、官能部はSAP粒子前駆体中に存在しない化学構造を備えており、前記化学構造は以下の式のように、例えばメチルパラベン(CAS99-76-3)の誘導体、又はエチルパラベン(CAS120-47-8)の誘導体であり、両物質とも抗菌性をもたらすものである。式3はメチルパラベンを、式4はメチルパラベンの誘導体を官能部として含んでいる本発明による官能化剤を示しており、グラフト部「G」と共有結合している。

30

式3：

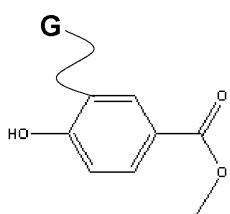
【化3】



40

式4：

【化4】



50

【0055】

本発明のさらなる実施形態では、官能部によってSAP粒子に悪臭・吸着性能をもたらす。悪臭は、例えば体液から生じる可能性があるが、吸収性物品に使われる他の材料、例えば接着剤やフィルムなどに固有の可能性もある。この実施形態では、官能部はSAP粒子前駆体内に存在しない化学構造を備えており、前記化学構造は、例えばシクロデキストリン又はその誘導体である。

【0056】

あるいは、SAP粒子が吸収性物品中に組み込まれている場合、官能部上への圧力負荷、又は体液（例えば尿）などの液体との接触すると、ある成分が放出されるような官能部を選択してもよい。さらに、官能部温がある一定のレベルを超えた場合、好ましくは30°C、より好ましくは34°C、さらに好ましくは37°Cを超えた場合に前記成分を放出させることができる。放出させる成分は、例えば悪臭マスキング性をもたらす香料にしてもよい。これらの実施形態では、官能部に含まれSAP粒子前駆体内に存在しない化学構造は、前記成分を封入した化学構造である。このような化学構造の例は、デンプンやその他適当なポリマーによるバスケット構造である。このような実施形態では、前記成分は官能化剤の一部ではなく、すなわち官能化剤に共有結合していない。それに対し、前記成分を封入している化学構造は、官能部の一部である。

10

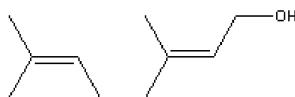
【0057】

放出される典型的な成分は、式5のゲラニオール（CAS106-24-1）又は式6のオイゲノール（CAS97-53-0）であり、両物質とも悪臭抑制のための香料として使用される。

20

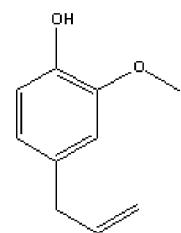
式5：

【化5】



式6：

【化6】



30

【0058】

本発明のさらに別の実施形態では、pH値に応じてその色を変えることにより、SAP粒子に湿り度インジケータ機能を付加するような官能部を選択してもよい。この実施形態では、官能部に含まれSAP粒子前駆体内に存在しない化学構造は、好ましくはpH3~5で変色するpHインジケータである。典型的には前記化学構造として、プロモクレゾルグリーン又はプロモフェノールブルー誘導体を適用してもよい。

40

【0059】

あるいは、前記官能部が備えている化学構造は、イオン交換体の群から選択してもよい。この実施形態では、イオン交換体である化学構造は、SAP粒子前駆体内に存在せず、SAP粒子のイオン交換能を高める。

【0060】

本発明のさらに別の実施形態では、温度調節機能や冷却効果それをもたらすような官能部を選択する。この実施形態では、官能部に含まれSAP粒子前駆体内に存在しない化学構造は、パラフィンワックス類である。本発明中で使用するには、前記ワックスの融

50

点幅は狭くしなくてはならず、典型的には 25 °C (おむつ背部の着用温度) ~ 37 °C (尿温度) である。そのようなワックス類は、吸収性物品を着用した状態では固体であるが、体温程度の体液に接触すると融解する。融解すると、前記ワックス類は可逆的に周囲から熱を抽出して潜熱として保持するため、ワックスの融解温度で周囲温度が維持され、冷却効果をもたらす。

【0061】

さらに官能部は、SAP 粒子に永久粘着性を与えるように選択してもよい。このような化学構造の例としては、ホットメルト接着剤、例えば、ロジンエステル誘導体又は二重結合を含む短鎖ポリオレフィン類（重合数 50 まで）などに典型的に適用される樹脂類がある。永久粘着性を有する SAP 粒子は、吸収性物品中で、含水時及び乾燥時に吸収性コア内 SAP 粒子を接着剤を必要とすることなく不動化するために使用することができる。

10

【0062】

プロセス

上述した官能化剤は、そのグラフト部に放射活性化可能な基を含有しているため、電磁照射への暴露により共有結合を形成することができる。電子ビーム、加えて紫外線は、好適な電磁照射を生成することができる。好ましくは、本発明に従えば、選択した官能化剤に応じ、波長 220 ~ 380 ナノメートルの紫外線を使用する。紫外線は、電子ビームと組み合わせて使用しても、赤外線と組み合わせて使用してもよい。紫外線照射を他の電磁照射と組み合わせる場合、紫外線の適用が他の電磁照射（即ち、電子ビーム又は赤外線）と同時に行われるのか、又は一連の異なる照射工程にて照射が行われるのかは重要ではない。官能化剤については、グラフト部の放射活性化可能な基は比較的高い活性エネルギーを必要とし、電子ビームによる活性化が必要となる。

20

【0063】

本発明において、官能化剤は、SAP 粒子前駆体の 50 重量 % 未満の量、好ましくは 25 重量 % 未満の量、より好ましくは 15 重量 % 未満の量、更により好ましくは 5 重量 % 未満の量、及び最も好ましくは 0.1 重量 % ~ 5 重量 % の量で適用する。

30

【0064】

官能化剤は、流動床スプレーチャンバーを用いて、SAP 粒子前駆体上にスプレーしてもよい。同時に、乾燥させるために赤外線照射を適用してもよく、また、同時に流動床でのラジカル反応を起こすために紫外線を適用してもよい。

【0065】

しかし、乾燥とラジカル反応を連続した 2 工程で実施する場合は、いかなる順序で実施してもよい。代わりに、赤外線と組み合わせて、乾燥工程においてあらゆる従来の乾燥装置を使用することができる。しかしながら、本発明の実施形態の中には、例えば、ほんの少量の官能化剤を少量の溶媒に溶解して適用する場合など、ほとんど又は全く乾燥を必要としないものもある。

【0066】

本発明による SAP 粒子前駆体及び官能化剤間のラジカル反応は、官能化剤に含まれるグラフト部の放射活性化可能な基で効率的に実施し、SAP 粒子前駆体と共有結合を形成させる。電磁照射、最も好ましくは紫外線照射へ曝露されると、化学グラフト反応によって共有結合が形成される。

40

【0067】

理論によって限定されないが、グラフト部の放射活性化可能な基に含まれるカルボニル基は、- 照射により活性化三重項状態に励起され - 超吸収性ポリマー粒子前駆体に含まれる脂肪族 C - H 基から水素原子の抽出が可能となると考えられている。水素抽出反応の結果、活性化カルボニル基はケチルラジカルに、脂肪族 C - H 基は炭素中心ラジカルに変化する。ケチルラジカルと炭素中心ラジカルが反応し、グラフト部と超吸収性ポリマー粒子前駆体間に、新たな共有結合を形成されると考えられる。従って、グラフト部に含まれるカルボニル基は一連の反応で還元され、すなわちグラフト反応の完了後にヒドロキシル基に変化する（光還元）。

50

【0068】

理論的には、グラフト部の反応基は、照射により、超吸収性ポリマー粒子前駆体に含まれるカルボキシル基と反応する場合もある。しかし反応中間体は、ほぼ非極性の脂肪族C-H基と反応する傾向が強い。前記反応中間体が、強い極性を持つカルボキシル基から水素ラジカルを引き抜く可能性はさらに低い。

【0069】

上述した反応の結果として、官能化剤の少なくとも一部は、SAP粒子前駆体のポリマー鎖に含まれる脂肪族基に共有結合する。官能化剤は、これらの脂肪族C-H結合と主に結合し、少なくとも部分的にはSAP粒子前駆体の表面上に暴露される。本発明のラジカル反応はカルボキシル基に限られたものではなく、大部分はSAP粒子前駆体内の多くの脂肪族C-H基で起こるため、反応可能な部位数は、先行技術で既知のSAP粒子のカルボキシル基に限られた反応よりもかなり多い。以上のことから、SAP粒子表面に共有結合する官能化剤を均質かつ均一的に分布させることが可能となる。

10

【0070】

本発明の方法による上述のラジカル反応は、SAP粒子の中和と関係するさらなる利点をもたらし、 $\text{--}\text{C}=\text{C}\text{--}$ 不飽和カルボン酸モノマー類は、重合工程前に中和されることが多い（プレ中和）。中和反応を重合後に行う場合もある（ポスト中和）。モノマー類の酸性基を中和するのに有用な化合物は、典型的には、重合プロセスに有害な影響を及ぼさずに酸性基を十分に中和するものである。前記化合物としては、アルカリ金属の水酸化物類、炭酸及び重炭酸のアルカリ金属塩類が挙げられる。好ましくは、モノマー類の中和に使用する材料は、水酸化ナトリウム若しくはカリウム又は炭酸ナトリウム又はカリウムである。中和化合物は、好ましくは、 $\text{--}\text{C}=\text{C}\text{--}$ 不飽和カルボン酸モノマー類が含まれている水溶液に添加する（プレ中和）。結果として、 $\text{--}\text{C}=\text{C}\text{--}$ 不飽和カルボン酸モノマー類が含むカルボキシル基が少なくとも部分的に中和される。従って、重合工程後、ポリマーの $\text{--}\text{C}=\text{C}\text{--}$ 不飽和カルボン酸に含まれるカルボキシル基もまた少なくとも部分的に中和される。またポスト中和のため、ポリマーの $\text{--}\text{C}=\text{C}\text{--}$ 不飽和カルボン酸に含まれるカルボキシル基も、少なくとも部分的に中和される。水酸化ナトリウムを使用する場合、中和によりアクリル酸ナトリウムが生じ、これが水中でマイナスに帯電したアクリル酸モノマーと、プラスに帯電したナトリウムイオンとに解離する。

20

【0071】

30

水溶液を吸収した後、最終的なSAP粒子が膨張状態にある場合、ナトリウムイオンはSAP粒子内を自由に移動することができる。おむづ又はトレーニングパンツなどの吸収性物品において、SAP粒子は典型的には尿を吸収する。蒸留水と比較して、尿には、少なくとも部分的に解離した形態で存在する塩が比較的多く含まれている。尿に含まれる解離した塩のために、液体はSAP粒子内に吸収されにくくなる。それは、解離した塩のイオンに起因する浸透圧に逆らって液体を吸収しなければならないからである。SAP粒子内で自由に移動することができるナトリウムイオンは浸透圧を低下させるので、液体が粒子内に吸収されるのを大きく促進する。従って、高程度の中和は、概して、SAP粒子の能力及び液体吸収速度を大いに高めることができる。

【0072】

40

当該技術分野において既知の、SAP粒子の表面特性の修飾方法は、SAP粒子と表面特性を修飾する分子間に共有結合が含まれている場合、SAP粒子のカルボキシル基と修飾分子間に共有結合が存在することが必要である。従って、いずれのプロセス工程でもカルボキシル基を使用するので、中和の程度は、表面架橋に対する必要性と調和を保たなければならない。

【0073】

50

本発明では、官能化剤のグラフト部には放射活性化可能な基が含まれており、例えば紫外線照射などにより活性化した場合、ポリマーに含まれる脂肪族C-H基と反応可能である。従って、官能化剤のSAP粒子への共有結合数を著しく減少させることなく、高レベルのSAP粒子の中和が可能となる。

【0074】

本発明では、 α,β -不飽和カルボン酸モノマー類に含まれるカルボキシル基は、好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも70%、更に好ましくは少なくとも75%及び更に好ましくは75%~95%中和させる。従って、ポリマーの α,β -不飽和カルボン酸に含まれるカルボキシル基は、少なくとも50%、より好ましくは少なくとも70%、更により好ましくは少なくとも75%及び更により好ましくは75%~95%中和させる。

【0075】

紫外線照射は、好ましくは、電力が50W~2kW、より好ましくは200W~700W、更により好ましくは400W~600Wの紫外線ランプを使って従来の方法で行うことができる。照射時間は、好ましくは0.1秒~30分、より好ましくは0.1秒~15分、更に好ましくは0.1秒~5分、最も好ましくは0.1秒~2分である。市販の高圧水銀紫外線ランプを使用することができる。ランプの選択は、使用した官能化剤分子の吸収スペクトルによって決まる。紫外線ランプ(1つ又は複数)と、架橋すべきSAPとの距離は、5cm~15cmの間で変化させるのが好ましい。

10

【0076】

先行技術で既知の、SAP粒子の表面コーティングプロセスと比較すると、本発明による方法の方がはるかに迅速である。先行技術のコーティングプロセスは、一般に20分を要する。20分を要するプロセス工程では、SAP粒子の製造方法は、所望よりも経済性が低い。これに反して、本発明による方法は非常に迅速に行うことができるので、製造方法全体の効果性及び経済性が大きく向上する。

20

【0077】

さらに、本発明の方法によるラジカル反応は迅速に行えるため、SAP粒子前駆体表面上に適用した官能化剤が、SAP粒子内部に浸透するまでの時間が短い。その結果、ラジカル反応は、実際にはSAP粒子の表面に限られ、材料の無駄、さらにはSAP粒子内部における望ましくない副反応が回避される。

【0078】

本発明の方法によるラジカル反応は、必ずしも高温を必要とせず、紫外線照射などの電磁照射を用いて中程度の温度で行うこともできる。本発明では、ラジカル反応は、好ましくは、100°C、好ましくは80°C未満、より好ましくは50°C未満、更に好ましくは40°C未満、最も好ましくは20~40°Cで達成することができる。更なるプロセス工程では、SAPの乾燥は、典型的には100°C超で行う。

30

【0079】

本発明では、1つの官能化剤を選択することができ、別の方法としては、2つ又はそれ以上の異なる官能化剤を適用することができる。官能化剤は、そのグラフト部、官能部、又はその両方でそれぞれ異なっていてもよい。

【0080】

官能化剤は、好ましくは溶液で、より好ましくは水溶液で使用する。

【0081】

均質な表面特性を持つSAP粒子を得るために、紫外線照射前又は照射中に官能化剤をSAP粒子前駆体上に均一に配置しなくてはならない。従って、官能化剤は、SAP粒子前駆体上にスプレーによって適用するのが好ましい。

40

【0082】

吸収性物品

本発明のSAP粒子は、好ましくは吸収性物品の吸収性コア内に適用される。本明細書で使用する時、吸収性物品とは、液体を吸収して収容する道具を指し、より具体的には、着用者の身体に接触させたり隣接させたりして、身体から排泄される様々な排出物を吸収して収容する道具を指す。吸収性物品としては、おむつ、成人用失禁ブリーフ、おむつホールダー及びおむつライナー、生理用ナプキン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0083】

50

本発明の好ましい吸収性物品はおむつである。本明細書で使用する時、「おむつ」とは、一般に乳幼児及び失禁者が胴体下部の周囲に着用する吸収性物品を指す。

【0084】

本発明に特に好適な吸収性物品は、液体透過性トップシート、液体不透過性バックシート、一般には前記トップシートとバックシート間に配置した吸収性コアを備えた外側カバーから典型的には構成されている。吸収性コアには、一般に圧縮可能かつ快適で、着用者の皮膚に刺激を与えることなく、尿および他の体の排出物などの液体を吸収および保持可能な吸収性材料を含有させてもよい。吸収性コアには、本発明のSAP粒子に加え、使い捨ておむつと他の吸収性物品で通常使用される、一般にエアフェルトと呼ばれる粉碎木材パルプなどの多種多様の液体吸収性材料を含有させてもよい。

10

【0085】

吸収性集合体として使用される代表的な吸収性構造は、米国特許第5,137,537号「個別化されたポリカルボン酸架橋木材パルプセルロース纖維を含有する吸収性構造(Absorbent Structure Containing Individualized, Polycarboxylic Acid Crosslinked Wood Pulp Cellulose Fibers)」(Herronら、1992年8月11日発行)、米国特許第5,147,345号「失禁管理用高性能吸収体(High Efficiency Absorbent Articles For Incontinence Management)」(Youngら、1992年9月15日発行)、米国特許第5,342,338号「低粘度排泄物用使い捨て吸収性物品(Disposable Absorbent Article For Low-Viscosity Fecal Material)」(Roe、1994年8月30日発行)、米国特許第5,260,345号「水性体液用の泡状吸収剤、及びこのような素材を含んだ吸収剤製品(Absorbent Foam Materials For Aqueous Body Fluids and Absorbent Articles Containing Such Materials)」(DesMaraisら、1993年11月9日発行)、米国特許第5,387,207号「水性体液吸収用薄型吸収発泡材及びその製造プロセス(Thin-Until-Wet Absorbent Foam Materials For Aqueous Body Fluids And Process For Making Same)」(Dyerら、1995年2月7日発行)、米国特許第5,397,316号「膨張性吸収材からなり切り込みが入れられた水性体液吸収部(Slitted Absorbent Members For Aqueous Body Fluids Formed Of Expandable Absorbent Materials)」(Lavonら、1995年3月14日発行)、米国特許第5,625,222号「非常に高い水対油比を有する高不連続相エマルジョンから製造された水性流体用の吸収性発泡材料(Absorbent Foam Materials For Aqueous Fluids Made From high Internal Phase Emulsions Having Very High Water-to-Oil Ratios)」(DesMaraisら、1997年7月22日発行)に記載されている。

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2005/027851
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F265/04 C08L51/00 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) C08F C08L C09D C09J 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 ¹	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/55393 A (SCA HYGIENE PROD AB ; STRANDQVIST KERSTI (SE)) 4 November 1999 (1999-11-04) page 5, lines 24,27-31 page 6, line 4 claim 2 page 6, lines 28-31 -----	1-10,16
X	US 6 043 311 A (HOUVEN JOCHEN ET AL) 28 March 2000 (2000-03-28) abstract column 2, lines 50-67 column 4, lines 8-11 column 3, lines 49-62 claims 1,2,6; examples 1-5 ----- -/-	1-10,16
<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: "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		
Date of the actual completion of the international search 9 November 2005	Date of mailing of the International search report 16-03-2006	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. Box 5810 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hammond, A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2005/027851
C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 19 680 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH) 20 November 1997 (1997-11-20) * page 2, line 9 ; page 3, line 41-42 * page 2, line 45 - page 3, line 60 ----- DE 102 21 202 A (BASF AG) 10 July 2003 (2003-07-10) page 2, line 1 - page 11, line 40; claims 1-9 ----- WO 96/15180 A (PALUMBO GIANFRANCO ; PROCTER & GAMBLE (US)) 23 May 1996 (1996-05-23) * page 5, line 4-5, 8 "polyacrylic acid" ; page 5, line 14-19 *claims 1-12 ----- US 6 403 674 B1 (SCHUBERT MARK A) 11 June 2002 (2002-06-11) * claims 2,3,1,7,9,13,1-42 ; column 1, line 1-9 *	1-4,6-9
A	US 5 635 569 A (SACKMANN GUENTER ET AL) 3 June 1997 (1997-06-03) column 2, line 24 - column 4, line 2 ----- WO 99/47093 A (SCA HYGIENE PROD AB ; LAGERSTEDT EIDRUP MARIE LOUISE (SE)) 23 September 1999 (1999-09-23) abstract; claims 1-16 ----- WO 96/17681 A (PALUMBO GIANFRANCO ; PROCTER & GAMBLE (US)) 13 June 1996 (1996-06-13) * abstract ; claims 1-25 *	1-10,16
A	DE 102 57 449 A (BASF AG) 6 November 2003 (2003-11-06) abstract; claims 1-10 -----	1-10,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2005/027851

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 5.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1 - 10, 16

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2005/ 027851

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-10,16

A superabsorbent polymer particle comprising - a precursor superabsorbent polymer particle consisting of cross-linked poly(meth)acrylic acid and salts thereof as described in application claim 1 ; functionalisers covalently bound to the surface of said precursor superabsorbent polymer particle, wherein said functionalisers comprise a functional unit and a grafting unit as described in application claim 1.

2. claims: 11-15,17

An independent general method of making superabsorbent polymer particles having functionalisers which are not dependent on any previous claims, the said method comprises the steps (a), (b) and (c) as described in application claim 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2005/027851

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9955393	A	04-11-1999		AT 292480 T AU 758225 B2 AU 4298899 A CA 2330008 A1 DE 69924605 D1 DK 1073482 T3 EP 1073482 A1 ES 2241322 T3 JP 2002513043 T PL 344082 A1 RU 2216359 C2 SE 511857 C2 SE 9801490 A TW 457102 B		15-04-2005 20-03-2003 16-11-1999 04-11-1999 12-05-2005 13-06-2005 07-02-2001 16-10-2005 08-05-2002 24-09-2001 20-11-2003 06-12-1999 29-10-1999 01-10-2001
US 6043311	A	28-03-2000		AT 215974 T CA 2221562 A1 CN 1192761 A DE 19521431 A1 DK 832152 T3 WO 9700280 A1 EP 0832152 A1 ES 2175103 T3 JP 11514018 T PL 324006 A1 RU 2192437 C2 TR 9701631 T1		15-04-2002 03-01-1997 09-09-1998 19-12-1996 05-08-2002 03-01-1997 01-04-1998 16-11-2002 30-11-1999 27-04-1998 10-11-2002 21-03-1998
DE 19619680	A	20-11-1997		NONE		
DE 10221202	A	10-07-2003		NONE		
WO 9615180	A	23-05-1996		AU 4235096 A BR 9509651 A CA 2204888 A1 CN 1171802 A CZ 9701406 A3 EP 0791031 A1 HU 77798 A2 IT T0940889 A1 JP 10509611 T		06-06-1996 16-09-1997 23-05-1996 28-01-1998 15-10-1997 27-08-1997 28-08-1998 10-05-1996 22-09-1998
US 6403674	B1	11-06-2002		NONE		
US 5635569	A	03-06-1997		DE 4429318 A1 EP 0697416 A1 JP 8245719 A TW 442304 B		22-02-1996 21-02-1996 24-09-1996 23-06-2001
WO 9947093	A	23-09-1999		AT 269043 T AU 2965999 A DE 69918080 D1 DE 69918080 T2 EP 1069879 A1 JP 2002506714 T PL 342940 A1 SE 521501 C2 SE 9800846 A		15-07-2004 11-10-1999 22-07-2004 07-07-2005 24-01-2001 05-03-2002 16-07-2001 04-11-2003 17-09-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2005/027851

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9947093	A		SK 11862000 A3 TW 482666 B	12-02-2001 11-04-2002
WO 9617681	A	13-06-1996	AU 4241796 A BR 9509864 A CA 2207081 A1 CN 1173146 A CZ 9701699 A3 EP 0796144 A1 FI 972385 A HU 77680 A2 IT T0940991 A1 JP 10509915 T NO 972549 A	26-06-1996 25-11-1997 13-06-1996 11-02-1998 15-10-1997 24-09-1997 05-06-1997 28-07-1998 06-06-1996 29-09-1998 06-08-1997
DE 10257449	A	06-11-2003	AU 2003294814 A1 BR 0316864 A CA 2507548 A1 CN 1723223 A WO 2004052949 A1 EP 1583779 A1 US 2006036043 A1	30-06-2004 18-10-2005 24-06-2004 18-01-2006 24-06-2004 12-10-2005 16-02-2006

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,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,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,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,L,S,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100113365

弁理士 高村 雅晴

(72)発明者 アンドレアス、フロール

ドイツ連邦共和国クロンベルク、アム、アイッヒブーヘル、1

(72)発明者 トルステン、リンドナー

ドイツ連邦共和国クロンベルク、イム、ビーゼンタール、17

F ターム(参考) 3B200 AA01 AA03 BB18 DB02

4J026 AA43 AC30 AC31 BB06 BB08 BB09 BB10 CA09 FA03 FA07

GA01 GA02 GA08