

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4032261号
(P4032261)

(45) 発行日 平成20年1月16日(2008.1.16)

(24) 登録日 平成19年11月2日(2007.11.2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 1/08 (2006.01)
A 6 1 F 13/49 (2006.01)
A 6 1 F 13/53 (2006.01)
A 6 1 L 15/60 (2006.01)
B O 1 J 20/26 (2006.01)

C O 8 L 1/08
A 4 1 B 13/02 D
A 6 1 F 13/18 3 O 7 A
A 6 1 F 13/20 3 2 2
B O 1 J 20/26 D

請求項の数 14 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-523785
(86) (22) 出願日 平成5年5月3日(1993.5.3)
(65) 公表番号 特表平8-510487
(43) 公表日 平成8年11月5日(1996.11.5)
(86) 国際出願番号 PCT/EP1993/001061
(87) 国際公開番号 W01994/025520
(87) 国際公開日 平成6年11月10日(1994.11.10)
審査請求日 平成12年2月28日(2000.2.28)
審判番号 不服2004-3097(P2004-3097/J1)
審判請求日 平成16年2月17日(2004.2.17)

(73) 特許権者 504341139
ストックハウゼン ゲーエムベーハー
ドイツ連邦共和国 4 7 8 0 5 クレフェ
ルト ベーケルファット 2 5
(74) 代理人 100085198
弁理士 小林 久夫
(74) 代理人 100098604
弁理士 安島 清
(74) 代理人 100061273
弁理士 佐々木 宗治
(74) 代理人 100060737
弁理士 木村 三朗
(72) 発明者 クリーメック、ヘルムット
ドイツ連邦共和国、D-4 1 5 0 クレフ
ェルト モエルザー ストラーセ 3 6 9
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー組成物、吸収材組成物、その製造および使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グアール、カルボキシメチルグアール、キサンタン、アルギネート、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン、カルボキシメチルスターチより選ばれた水溶性多糖類または架橋により随意に修飾された当該水溶性多糖類の少なくとも 1 種類を成分 A として 7 0 ~ 9 9 . 9 重量%と、

主として(メタ)アクリル酸よりなる水膨潤性合成ポリマーであって、酸基の 0 ~ 9 8 % までが中和されており、少なくとも 1 種類の 2 官能化合物により架橋されている前記ポリマーの少なくとも 1 種類を成分 B として 0 . 1 ~ 3 0 重量%と、

分離およびゲルブロッキングを防止するために、融点および軟化点が 1 8 0 以下のポリカプロラク톤をマトリックス材として前記ポリマー成分に対して 0 . 1 ~ 3 0 重量%と

、イオン性架橋剤および/または共有結合性架橋剤を、前記ポリマー成分 A および成分 B に対して 0 . 0 0 1 ~ 1 0 重量%と、

天然繊維及び/又は合成繊維及び/又はベンナイト、ゼオライト、シリカおよび活性炭から選ばれた無機材料の少なくとも 1 種類の抗ブロッキング剤を、前記ポリマー成分 A および成分 B に対して 0 ~ 5 0 重量%とから構成されるポリマー組成物。

【請求項 2】

薬物、農薬、殺菌剤および/または香料から選ばれた少なくとも 1 種類の活性物質を更に

10

20

添加したことを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

ポリマー成分として使用される

成分 A 75 ~ 90 重量%と、

成分 B 10 ~ 25 重量%と、

少なくとも 1 種類のマトリックス材を、前記ポリマー成分に対して 2.5 ~ 7.5 重量%と、

少なくとも 1 種類のイオン性架橋剤または共有結合性架橋剤を、前記ポリマーに対して 3 ~ 7 重量%と、

少なくとも 1 種類の抗ブロッキング剤を 0.5 ~ 50 重量%を含有する請求項 1 または 2 に記載のポリマー組成物。 10

【請求項 4】

成分 A が、デンプン、グアール誘導体またはセルロース誘導体の水溶性または水膨潤性ポリマーであることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

前記セルロース誘導体がカルボキシメチルセルロースであることを特徴とする請求項 4 に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

マトリックス材が、ポリカプロラクトンであることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。 20

【請求項 7】

イオン性架橋剤が、有機酸または無機酸との塩の形の金属化合物の中で、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、鉄化合物、チタン化合物および亜鉛化合物から選択されることを特徴とする、請求項 1 項 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 8】

共有結合性架橋剤が、多官能性カルボン酸、多官能性アルコール、多官能性アミン、多官能性エポキシ化合物、多官能性無水カルボン酸および / または多官能性アルデヒド、およびその誘導体、ならびに上記化合物種の異なる官能基を有するヘテロ官能基化合物から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。 30

【請求項 9】

まず第 1 に、均一になるまで成分を互いに混合すること、次に最終熱処理によって架橋剤をマトリックス材に固定することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のポリマー組成物を製造する方法。

【請求項 10】

混合前に、成分 A および成分 B を 90 ~ 630 μm の粒度にスクリーニングすることを特徴とする、請求項 9 に記載のポリマー組成物を製造する方法。

【請求項 11】

先ず成分 A および成分 B を混合すること、それに抗ブロッキング剤およびマトリックス材を混合し、前記混合物を 25 ~ 180 で熱処理にかけることによって均質になるまで混合すること、架橋剤を加えた後、同架橋剤を 25 ~ 180 でマトリックス材に固定することを特徴とする、請求項 9 または 10 に記載のポリマー組成物を製造する方法。 40

【請求項 12】

先ず、全ての成分を物理的に混合すること、次に架橋剤をマトリックス材に固定するために、25 ~ 180 で加熱処理を実施することを特徴とする、請求項 9 または 10 に記載のポリマー組成物を製造する方法。

【請求項 13】

最終熱処理の前に、ポリマー混合物に対して、1 ~ 10 重量%の量の親水性溶媒を成分に加えることを特徴とする、請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物を製造する方法。

【請求項 1 4】

溶媒が、水または水と水溶性有機溶媒の中、4 個までの炭素を有するアルコールとの混合液であることを特徴とする、請求項 1 3 に記載のポリマー組成物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は主として再生可能な原材料を基本とするポリマー組成物、特に吸収材料に関する。このため、本組成物は原則的に生分解性である。主として天然の起源であるため、本吸収材は残留モノマーを含まないか、またはその量がポリアクリレートの基本とする吸収材に比べてかなり少ない。本発明によるポリマー組成物および吸収体は、水および水溶液に対して比較的高い吸収力および吸収速度を持ち、ゲルブロッキング（水と接触したとき吸収体の外層が固着して液体が吸収体内にさらに侵入するのを防止する）の傾向はなく、（個々の成分への分離に関して）機械的に安定である。膨潤した状態で、本組成物は個々の粒子に分離し、非水溶性であるため、ゲル安定性が非常に高い。本発明はさらに本組成物を製造する方法に関し、タンポンやオムツなどの衛生用品、動物衛生用品、特に肉や魚用の包装材料などの応用化学製品、培養ポット、ならびに土壤改良における水、水溶液または水性分散液および体液を吸収するための繊維、フィルム、粉末、または顆粒材料としての使用、およびケーブル外装としての使に関する。

超吸収体とも呼ばれる、今日使用されている吸収材料は、そのほとんどが短期間のうちに多量の液体（水、尿）を吸収することができ、主として僅かに架橋したポリアクリレートであり、したがって再生可能な原材料を基本とするものではなく、生分解性が比較的十分であるか、全く生分解性ではない。

再生可能な原材料の超吸収体を確立する努力がなされ、ドイツ特許 DE - C - 2 6 1 2 8 4 6 号に記載されている通り、多糖類、例えば、コーンスターチにアクリル酸がグラフト重合する。しかし、少量の多糖類（最大 2 5 % まで）しか使用できず、さもなければ吸収特性がかなりの程度まで低下することになる。

ドイツ特許 DE - OS 4 0 2 9 5 9 1 号、DE - OS 4 0 2 9 5 9 2 号、および DE - OS 4 0 2 9 5 9 3 号に記載されている通り、例えば繊維やアルミニウム架橋剤など、種々の補助剤を補足的に加えても、得られる超吸収体の吸収力および他の特性を明らかに悪化させずに、ポリアクリレート類の重合ゲルに多糖類を組み込むことによってポリアクリレート類を最大 2 5 % までしか置き換えることができない。多糖類は、生分解性ユニットを得るための吸収体の基本成分と考えられる。

ドイツ特許 DE - PS - 3 1 3 2 9 7 6 号は、混合物の吸収体粒子のシェルが $Al(OH)_2OOCCH_3 \cdot 1/3H_3BO_3$ など、アルミニウム架橋剤と架橋していることを特徴とする、粉末状および溶液状のポリアクリル酸と多糖類の混合を記載している。したがって、この方法は再生可能な原材料を 6 0 % を越えて含む超吸収体を提供することができない。

本明細書に記載の方法によれば、多糖類は吸収成分としてあまり貢献しない。

ドイツ特許 DE - OS 2 6 3 4 5 3 9 号など、様々な特許公報が、水系でカルボキシメチルセルロースを種々の架橋剤と架橋させることによる、カルボキシメチルセルロース吸収体、すなわち原則として生分解性である材料の吸収体の製造を記載している。しかし、これらの吸収体はひどいゲルブロッキングを示す。

米国特許 US - A - 4 9 5 9 3 4 1 号は、カルボキシメチルセルロース、セルロース繊維、疎水成分、および架橋剤としての $Al(OH)_2OOCCH_3 \cdot 1/3H_3BO_3$ の混合物からなり、液体吸収中にアルミニウム架橋剤にカルボキシメチルセルロースの架橋を生じさせる、カルボキシメチルセルロースを基本とする吸収体の製造を記載している。

以上の吸収体は優れた吸収特性を備えているが、ブロッキング現象を示す。加えて、以上の吸収体は、ふるい分けや運搬など、機械的な力により容易に分離されるため、もはや均質な製品として存在せず、このため、その応用可能性が大幅に制限される。

欧州特許 EP - B 0 2 0 1 8 9 5 号もカルボキシメチルセルロースを基本とする吸収体の製造を記載している。しかし、これらの吸収体の製造では、カルボキシメチルセルロースが低濃度で存在する水溶液が使用される。加えて、製造に多量の有機溶媒を必要とする。このカルボキシメチルセルロース吸収体の製造は非常に時間がかかる。本吸収体はそれ自

10

20

30

40

50

身がブロッキング現象を示し、しかもゲル強度が低い。

上記の欠点をもたず、しかも次に挙げる特性を備えたポリマー組成物および吸収材組成物（以後、吸収体と呼ぶ）を単純な方法で提供することが本発明の目的である。

a) 本吸収体は主として天然起源の成分からなり、したがって原則として生分解性である。

b) 本吸収体は高い機械的強度を持ち、例えばふるい分け中、または螺旋スクリーフーダ内で個々の成分に分離してはならない。

c) 本吸収体は、水および水溶液に対して比較的高い吸収速度および吸収力を持つ。

d) 残留モノマー含有率は、ポリアクリレート類を基本とする従来の吸収体の場合よりかなり低い。

e) 本吸収体は、膨潤した状態で非常に高いゲル安定性を持ち、この点に関して、本吸収体粒子は分離した、個々の粒子の状態で存在する。

f) 本吸収体はゲルブロッキング傾向を示してはならない。

本発明によれば、この目的はポリマー組成物および実質的に4成分からなる吸収体組成物により達成される。

- 特殊な再生多糖類原料を基本とする成分A、
- 特殊な水膨潤性ポリマーからなる成分B、
- マトリックス材、
- イオン性架橋剤または共有結合性架橋剤、ならびに
- 任意に添加される抗ブロッキング剤。

したがって、本発明は、多糖類、および架橋により随意に修飾された多糖類の誘導体を基本とする水溶性および/または水膨潤性ポリマーを基本とする少なくとも1種類の成分Aを70~99.9重量%と、

(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、フマル酸、ビニルスルホン酸および/または2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ならびに上記の重合可能な酸のアミド類、N-アルキル誘導体、N,N'-ジアルキル誘導体、ヒドロキシル基含有エステルおよびアミノ基含有エステルよりなる水膨潤性、合成ポリマーおよび/またはコポリマーであって、これらの酸基の0~98%が中和されており、これらのポリマーおよび/またはコポリマーが、ポリマー成分として使用される少なくとも2官能性である少なくとも1種類の化合物により架橋された、少なくとも1種類の成分Bを0.1~30重量%と、

分離およびゲルブロッキングを防止するための融点および軟化点が180以下の少なくとも1種類のマトリックス材を、前記ポリマー成分に対して0.1~30重量%と、

少なくとも1種類のイオン性架橋剤または共有結合性架橋剤を、前記ポリマー成分に対して0.001~10重量%と、

天然繊維および/または合成繊維または表面積の大きい材料を基本とする少なくとも1種類の抗ブロッキング剤を、前記ポリマー成分に対して0~50重量%と、から実質的に構成されるポリマー組成物に関する。

加えて、本発明は前記成分からなる吸収材組成物、および前記組成をもち、持続的に活性物質を放出する、前記種類の活性物質含有貯蔵材料組成物に関する。

はなはだ意外なことに、僅かな成分Bを成分Aに加えると吸収特性が明らかに改善することが判明した。成分Bを僅かに加えさえすればよいから、このような吸収体の、アクリル酸などの残留モノマー含有率は、ポリアクリレート類を基本とする吸収体の残留モノマー含有率より明らかに低い。

さらに、吸収体系のマトリックス材の役割をする固体物質を、成分Aおよび成分Bとイオン性架橋剤の混合物であるポリマー吸収材、および随意に抗ブロッキング剤と組み合わせることで、水および水溶液に対して高い吸収速度および高吸収力を持ち、個々の乾燥粒子の分離に関して機械強度が改善された吸収材を製造することができる。加えて、本吸収体系のゲルは個々の粒子の状態で離れて存在する。

10

20

30

40

50

はなはだ意外なことに、これらの吸収体は、上記特性と組み合わせると、ポリアクリル酸ベースで確立された吸収材のゲル強度よりかなり高いゲル強度を有する。

グアール、カルボキシメチルグアール、キサンタン、アルギネート、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロースまたはヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよび他のセルロース誘導体、デンプンおよびカルボキシメチルスターチなどのデンプン誘導体および個々の多糖類の混合物など、多糖類およびその誘導体を基本とする水溶性ポリマー類および水膨潤性ポリマー類は、成分Aとして適当である。好ましいポリマー類はデンプン、グアール、およびセルロースならびにデンプン、グアール、およびセルロースの陰イオン性誘導体であり、カルボキシメチルセルロースは特に好ましい材料の代表である。

10

水に対する溶解度を低減させ、より優れた膨潤特性を達成するために、列挙した成分Aのポリマーを架橋によって装飾することも可能である。ポリマー全体にもまたは個々のポリマー粒子の表面だけでも架橋は起こる。

ポリマーの反応は、カルシウム化合物、アルミニウム化合物、ジルコン化合物、鉄(III)化合物およびチタン化合物など、イオン性架橋剤を使用して実施することが可能である。本反応は、クエン酸、ムチン酸、酒石酸、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などの多官能性カルボン酸、ポリエチレングリコール類、グリセロール、ペンタエリトリール、プロパンジオール類、蔗糖などのアルコール類、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどのカルボン酸エステル類、ポリオキシプロピレンアミン類などのアミン類、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリコールジグリシジルエーテルまたはグリコールトリグリシジルエーテルおよびエピクロロヒドリンなどのエポキシ化合物、無水コハク酸や無水マレイン酸などの酸無水物、アルデヒド類およびビス(アクリルアミド)-酢酸やメチレンビスアクリルアミド類などの多官能性(活性化)オレフィン類を使用して実施することが可能である上記化合物種の誘導体、ならびに上記化合物種の異なる官能基を有するヘテロ官能性化合物も適当である。

20

主として(メタ)アクリル酸を基本とする水膨潤性合成ポリマーまたはコポリマーが成分Bとして適当であり、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、マレイン酸、(無水)マレイン酸、イタコン酸、(無水)イタコン酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ならびに重合可能な酸類のアミド類、N-アルキル誘導体およびN,N'-ジアルキル誘導体、ヒドロキシル基含有エステルおよびアミノ基含有エステルを基本とする水膨潤性合成ポリマーまたはコポリマーも成分Bとして好ましい。架橋し、部分的に中和したポリアクリレートが好ましい。

30

98%まで、好ましくは50~80%の酸基を中和することが可能である。

ポリマーは、少なくとも2官能性架橋剤により架橋することが可能である。

上記ポリマーの製造は、既知の方法(ドイツ特許DE-C-2706135号、DE-A4015085号)に従って実施される。ポリアクリレート、例えばDE-A4015085の主題である、Chemische Fabrik Stockhausen GmbHにより製造されたFAVOR^(R)型は、成分Bとして特に好ましい材料の代表である。

トリグリセロールモノステアレートや特定のワックスエステル類など、180以下で融解するか軟化し、しかも室温で軟らかい硬度を好ましく有する有機固体物質が、マトリックス材として適当である。ひまし油など、高粘性液体も適当である。

40

なるべくなら、ポリカプロラクトンがマトリックス材として適当であり、これは、例えば無水マレイン酸との反応によって装飾することも可能である。

マトリックス材は、たぶん化学的相互作用または物理的相互作用あるいはその両者により、より高い機械的強度を吸収体に与え、これによって、例えばコンベヤスクリーンの使用やスクリーニングによる輸送中の個々の成分の分離が低減する。その結果として、完成後または企図する位置にマトリックス材を組み込んだ後、より高い吸収値を持ち、さらに、より均質な系、したがってより有効な系が存在する吸収材を製造することが可能である。

50

加えて、マトリックス材に吸収材を埋めこむと、はなはだ意外なことに、ゲルブロッキングが明白に減少するか、または完全に消失し、したがって吸収体全体の高速吸収が保証される。さらに、マトリックス材は架橋剤を個々の吸収体粒子の表面に強く固定する。アグロメレーション補助剤による超吸収体細塵の顆粒化は、ドイツ特許 DE - PS 3 7 4 1 1 5 7 号および DE - PS 3 9 1 7 6 4 6 号の実施例に記載されている。このようにして製造された本生成物は、水および水溶液に対して高い吸収速度をもつ。しかし、これらの生成物は完全にポリアクリレート類から成り、このため生分解性は劣る。アグロメーション剤は、マトリックス材と違って、生成物の顆粒化において一機能を有するにすぎない。抗ブロッキング剤はゲルブロッキングを低減させ、したがって液体吸収を促進させ、改善し、ゲルが分離されて、すなわち個別の粒子として存在することを保証する。

10

一般に知られている通り、適当な抗ブロッキング剤としては、繊維性材料および他の表面積の大きい材料などがある（ドイツ特許 DE - PS - 3 1 4 1 0 9 8 号および DE - PS - 3 3 1 3 3 4 4 号参照）。

繊維は、羊毛繊維、木綿繊維、絹繊維およびセルロース繊維、またはポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリウレタン繊維、オレフィン類および他の代用製品の繊維、ならびにポリビニルアルコール繊維およびその誘導体など、天然繊維であっても合成繊維であってもよい。無機材料の例としては、ベントナイト類、ゼオライト類、アエロシル類、および活性炭素などがある。

適当な架橋剤は、水溶解度が低下し、吸引力が改善し、ブロック現象が低減した状態に上記のポリマー類を変換させる化合物である。

20

ポリマー類の官能基と相互に作用することができる金属は、イオン性架橋剤に適している。特に好ましいイオン性架橋剤は、カルボン酸の塩類や無機酸の塩類など、水中で優れた安定性を示す、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、アルミニウム化合物、ジルコン化合物、鉄化合物、チタン化合物および亜鉛化合物である。好ましいカルボン酸は、酢酸、乳酸、サリチル酸、プロピオン酸、安息香酸、脂肪酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、ムチン酸である。

好ましい無機陰イオン類は、塩化物類、臭化物類、硫酸水素塩類、硫酸塩類、リン酸塩類、ホウ素塩類、硝酸塩類、炭酸水素塩類および炭酸塩類である。

さらに、例えば、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{o-prop})_4$ など、アセチルアセトネート類やアルコラート類のような、多価金属を含む有機化合物が適当である。

30

ドイツ特許 DE - OS 3 1 3 2 9 7 6 号、DE - C 2 6 0 9 1 4 4 号および米国特許 US - A - 4 9 5 9 3 4 1 号に記載されている通り、水溶性架橋剤は、特に表面で、お互い同士とも、お互いの間でも、成分 A および成分 B の架橋を引き起こし、したがって吸収特性を改善する。

適当な共有結合性架橋剤は多官能性カルボン酸類、多官能性アルコール類、多官能性アミン類、多官能性エポキシ化合物、無水カルボン酸類、アルデヒド類ならびにその誘導体である。その例としては、クエン酸、ムチン酸、酒石酸、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ポリエチレングリコール類、グリセロール類、プロパンジオール類、ポリオキシプロピレンアミン類、エピクロロヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリコールジグリシジルエーテル、無水コハク酸、無水マレイン酸、エチレンカーボネート、およびプロピレンカーボネートなどがある。また、列挙した化合物ならびに上記化合物類種の異なる官能基をもつヘテロ官能性化合物の天然の誘導体も適当である。

40

成分 A 対成分 B の比で表した成分 A の割合は 70 ~ 99 . 9 重量%、好ましくは 75 ~ 90 重量%になる。成分 B の部分は 0 . 1 ~ 30 重量%、好ましくは 10 ~ 25 重量%になる。

たとえ少量であっても成分 B を加えると、特に吸引力に関して、吸収特性をかなり改善させる。その結果として、純粋なカルボキシメチルセルロース材料（C . M . C . 材料）に比べて驚くほど明白な吸収特性の改善が達成される。

抗ブロッキング剤の量は、成分 A および成分 B に対して、0 . 5 ~ 50 重量%、好ましく

50

は 5 ~ 15 重量%になる。

吸収体中の架橋剤の量は、成分 A および成分 B に対して、0.001 ~ 10 重量%、好ましくは 3 ~ 7 重量%になる。

マトリックス材の添加は、成分 A および成分 B に対して、0.1 ~ 30 重量%、好ましくは 2.5 ~ 7.5 重量%とする。

マトリックス材は、吸収材の崩壊、例えば、米国特許 US - A - 4952550 号の純粋な物理的混合物で観察されるような崩壊を防止し、さらにゲルブロッキングも防止する。

好ましい吸収材の製造は、下記のように記述される。

本発明にしたがって吸収材を製造するために、成分 A および成分 B を乾燥条件下、室温で物理的に混合する。この材料を、均質混合物が生じるまで、抗ブロッキング剤、反応性添加物、およびマトリックス成分と混合する。スクリュミキサー、流動ミキサーまたはリボンミキサーなど、適当なミキサーで成分の混合を実施する。

加熱温度は 25 ~ 180、好ましくは 100 ~ 120 で実施される。加熱時間は 5 ~ 60 分、好ましくは 20 ~ 40 分になる。従来の乾燥器または加熱炉またはオーブン（例えば、ディスクドライヤ、コンベヤードライヤ、流動床ドライヤ、赤外線ドライヤ）を生成物の熱処理に使用する。次に、イオン性架橋剤、好ましくはホウ酸で安定化させたアルミニウムジヒドロキシアセテートを、均質混合物が生じるまで室温で混合する。架橋剤をマトリックス材で固定するためには、マトリックス材を融解するため、25 ~ 180、好ましくは 50 ~ 80 に、5 ~ 60 分間、再度加熱する。

混合する前に、成分 A および成分 B を、好ましくは 90 ~ 630 μm の範囲で、選別することが可能である。

マトリックス成分の混合は室温で好ましく実施されるが、マトリックス成分を融解物として使用することも可能である。

成分 A、すなわち、ポリアクリル酸ではなく多糖類の、お互いの熱修飾、ならびに成分 A の先端領域でマトリックス成分および成分 B との熱修飾を可溶化剤に引き起こさせるため、熱処理に先立って、本混合物に、好ましくは水/イソプロパノールから成る混合物を加えることが可能である。これは、吸収材の吸引力に対して正の作用を示す。水/イソプロパノールの代わりに、水、およびその他の水と水溶性有機溶媒との混合物を使用することも可能である。

欧州特許 EP - PS 0083022 号は、ポリアクリル酸からなる吸収体と、少なくとも 2 種類の官能基を含み、ポリアクリレートのカルボキシル基と反応することができる架橋剤との架橋を記載している。反応は吸収体粒子の表面で起こる。

ドイツ特許 DE - PS 3314019 号およびドイツ特許 DE - PS 3523617 号も、少なくとも 2 種類の官能基を持つ架橋剤によるポリアクリレート類の表面架橋を記載している。しかし、本発明による吸収体と違って、上記特許はシェルにおけるポリアクリレート類の修飾を記載しているだけで、多糖類の修飾は記載しておらず、これは吸収体が十分な生分解性を持つことには決してならない。

25 ~ 180、好ましくは 100 ~ 120 に、5 ~ 120 分間、好ましくは 20 ~ 60 分間加熱して、成分 A、成分 B、抗ブロッキング剤、反応性添加物、マトリックス材の物理的混合物に、イオン性架橋剤を直接混合することも可能である。

架橋剤の混合前でも混合後でも、この方法で上記溶媒ステップを実施することが可能である。

マトリックス材の添加前でも添加後でも、イオン性架橋剤の代わりに、あるいはイオン性架橋剤に加えて、共有結合性架橋剤をポリマー混合物に加えることが可能である。

好ましい任意のアルコール/水混合液に共有結合性架橋剤を溶解し、急速に攪拌しながらポリマー混合物に滴下する。溶媒の量はポリマー混合物に対して、1 ~ 10%になる。次に、5 ~ 120 分間、25 ~ 180 に加熱する。水、および水と水溶性有機溶媒の混合物を溶媒として使用することも可能である。

本発明による吸収材料は、ポリアクリル酸を基本とする製品に比べて、優れた生分解性を示し、0.9%塩化ナトリウム溶液に対する吸収力および吸引力は、既知の天然ベースの

10

20

30

40

50

吸収材に比べてかなり改善され、驚くほど高いゲル強度を有する。

本発明による吸収体のゲル強度と市販されている既知の吸収体のゲル強度

製品名	ゲル強度 (10 Hz) (N/m ²)
-----	----------------------------------

本発明による吸収体

実施例3の超吸収体	≥ 10000
実施例4の超吸収体	≥ 10000
実施例10の超吸収体	≥ 10000
実施例11の超吸収体	$= 10000$
実施例14の超吸収体	≥ 10000
実施例15の超吸収体	≥ 10000

10

20

市販されている既知の吸収体

製品A	2450
製品B	4200
製品C	3500
製品D	2700
製品E	4950
製品F	3700
製品G	1575

30

製品A、B、C、D、FおよびGは、架橋した、部分的に中和したポリアクリレートである。

製品Eは、架橋した、部分的に中和したポリアクリレート - デンプン - グラフトポリマーである。

40

加えて、(個々の成分への崩壊に関する)機械的強度は、再生可能な原材料を基本とする前記吸収体に比べて、かなり改善される。

本発明によるポリマー組成物は、特に水、または尿や血液などの水溶液を吸収するための繊維、フィルム、粉末または顆粒材料として、吸収材として使用することが可能であり、したがって、オムツ類、タンポン類、外科用品類、ケーブル外装類、培養ポット類、肉や魚の包装材料、および吸収材外装中における使用に特に適している。加えて、本材料は薬物、農薬(米国特許US4818534号、US4983389号、US4983390号、US4985251号)、香料など、活性物質を徐々に放出するための貯蔵媒体として適当であり、貯蔵媒体が分解可能であるという長所を備えている。従って、それ意外の長所は活性物質が完全に放出されるということになる。

50

活性物質含有貯蔵材料は、実質的に乾燥した吸収体に、好ましくは濃縮した、水溶液または含水溶液を吸収させることによって、また必要であれば、さらに随意に乾燥再生させることによって製造することも可能である。

吸収体組成物の製造過程の任意の前段階で溶液または分散液として、活性物質を直接加えることも可能である。

活性物質含有貯蔵材料は、粉末の形で、または乳化剤や安定剤などの分散安定剤などを含む疎水性媒体中の分散液として、あるいは多糖類など、他の物質との化合物中の分散液として使用される。

例えば、これらの殺菌剤貯蔵材料物質をセルロース産物、グアール産物またはデンプン産物、またはカルボキシメチルセルロースなど、その誘導体に加えると、貯蔵中および長期間にわたる水性媒体中での使用中に、これらの物質が分解するのを防止し、したがって貯蔵効果により溶液中に大量の活性物質が遊離することを避ける。

10

試験方法：

ティーバッグ試験 (T B T)

吸収力を決定するため、ティーバッグ試験を実施した。0.9% NaCl水溶液を試験溶液として使用した。

ティーバッグに計量しておいた(90 ~ 630 μm に選別した)被験物質0.2 gを、それぞれ10分および30分間、試験溶液中で膨潤させた。5分間(最大値)ドリップした後、遠心分離機、たとえば市販の回転ドライヤ中で、1400 rpmで遠心分離を実施した。重力測定により、液体吸収を決定し、物質1 gに関して表した(保持値)。

20

負荷条件下吸収 (A U L)

負荷条件下で液体吸収力を決定するため、欧州特許EP - A - 0339461号に記載されている負荷条件下吸収を決定した。

(300 ~ 600 μm に選別した)被験物質0.16 gを、1.55 kN/m² (99.8 g/in²)の加圧下、0.9% NaCl溶液中で毛細管作用により60分間、膨潤させた。重力測定により液体吸収を決定し、物質1 gに関して表した。

ゲル強度 (G')

膨潤した吸収体のゲル強度G'を決定するため、欧州特許EP - A - 0339461号に記載されている方法を使用した。

装置：コントロールド・ストレス・レオメーターCS100、Carri-Med Ltd. Dorking / 英国。

30

測定条件：プレート - プレート系、直径60 mm、プレート間の空間2 mm、温度20、トルク1000 ~ 4000 μNm 、振幅1.5 ~ 5 mrad、周波数10.0 Hz、0.9% NaCl 28 ml / g 吸収体。示度は、N / m²で示す。

流動試験 (F T)

流動試験によって本製品が試験液を吸収した速度を決定し、さらに、本製品はブロッキング現象を示すかどうか、本製品は完全に膨潤しているかどうか、本製品は全体が湿っているかどうかを試験した。さらに、粘着型か遊離型か分離型で固体中にゲルが存在するかどうかを試験した。

流動試験を実施するため、約100 mgの物質を水に浸漬したペーパークロス上に置き、本製品による水吸収を観察した。次に挙げる等級付けで吸収行動を評価した：

40

Aは速やかに吸収される

Bは非常に速やかに吸収される

Cは最初から最後まで吸収される

Dは水吸収後、分離型でゲルが存在する

Eはゲルブロッキング。

実施例 1

イソプロパノール2 mlおよび水1 mlを使用することによって、8 gのC. M. C. Walocel 40000 (カルボキシメチルセルロースナトリウム、Wolff Walsrodeの製品)を、2 gのFavor^(R) 953 (架橋し、部分的に中和したポリアクリレートナトリウム、Stockhausen

50

GmbHの製品)、0.5 gのTONE 230(カプロラクタンを基本とするポリオール、分子量1250 g/mol、Union Carbideの製品)、0.5 gのAerosil 200(薰蒸シリカ、粒子直径12 nm、Degussaの製品)、および0.5 gの $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$ と完全に混合し、オープン中で120 に60分間加熱する。

TBT(最大値/保持値) = 45 g/g / 33 g/g、AUL = 9.9 g/g、FT: BCD

実施例 2

60 gのC. M. C. Walocal 40000を、1.5 gの炭酸エチレン、1.5 mlの水および1.5 mlのイソプロパノールと均質化し、続いて120 で60分間オープン加熱する。イソプロパノール2 mlおよび水1 mlを使用することによって、この生成物8 gを、2 gのFavor^(R) 953、0.5 gのTONE 230、0.5 gの繊維BE 600 / 30(セル 10
ローズ、直径17 μm、長さ30 μm、Rettenmaierの製品)および0.5 gの $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$ と完全に混合し、オープン中で120 に60分間加熱する。

TBT(最大値/保持値) = 46 g/g / 29 g/g、AUL = 14.4 g/g、FT: BCD

実施例 3

15 gのC. M. C. Walocal 40000を、3 gの炭酸プロピレン、0.375 mlの水および1.0 mlのイソプロパノールと均質化し、続いてオープン中で120 に60分間加熱する。このようにして得られた生成物8 gに、2.0 gのFavor^(R) 953(Stockhausen, GmbHの製品)、0.5 gのTONE 230(Union Carbideの製品)、1.0 gのカルシウムベントナイト(S=dchemieの製品)および0.5 gの $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$ 、ならびにイソプロパノール2 mlおよび水1 mlを加え、続いて均質化し、上記の通り熱後処理 20
する。

TBT(最大値/保持値) = 43 g/g / 27 g/g、AUL = 14.2 g/g、FT: BCD

実施例 4

実施例 3と同様の手順であるが、0.5 gの繊維BE 600 / 30を生成物に追加的に混合する。

TBT(最大値/保持値) = 42 g/g / 25 g/g、AUL = 15.1 g/g、FT: BCD

実施例 5

イソプロパノール2 mlおよび水1 mlを使用することによって、2.0 gのC. M. C. Walocal 40000、1 gのポリアクリレート超吸収体(ドイツ特許DE - P 4015085; 実施例 4に従って製造した、以下、SAB "A"と呼ぶ、Chemische Fabrik Stockhausen 30
GmbH)、0.25 gのTONE 230、2.25 gの繊維BE 600 / 30、および0.25 gの $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$ を完全に混合し、オープン中で120 に60分間加熱する。

TBT(最大値/保持値) = 33 g/g / 20 g/g、AUL = 14.8 g/g、FT: AD

実施例 6

イソプロパノール1 mlおよび水0.5 mlを使用することによって、2.5 gのC. M. C. Walocal 40000を、2.5 gのKelzan(キサンタン、Kelcoの製品)および1 gのFavor^(R) SAB 953、0.25 gのTONE 230、0.25 gの繊維BE 600 / 30、および0.25 gの $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$ を完全に混合し、オープン中で120 に60分間加熱する。 40

TBT(最大値/保持値) = 39 g/g / 22 g/g、AUL = 14.5 g/g、FT: CD

実施例 7

2.5 gのC. M. C. Walocal 30000を、2.5 gのNatrosol 250 MR(ヒドロキシエチルセルローズ、Aqualonの製品)、1.0 gのSAB "A"、0.5 gの繊維BE 600 / 30、0.25 gのTONE 230、0.25 gの $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$ および1.675 mlの水/イソプロパノール(1:1)と完全に混合し、オープン中で120 に60分間加熱する。

TBT(最大値/保持値) = 29 g/g / 19 g/g、AUL = 13.8 g/g、FT: ACD

実施例 8

2.5 gのC. M. C. 30000、2.5 gのNatrosol 250 MR(Aqualonの製品)、1.0 50

gのSAB "A"、0.5gのカルシウムベントナイト、0.25gのTONE 230、0.25gの $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$ および1.675mlの水/イソプロパノール(1:1)と完全に混合し、オープン中で120 に60分間加熱する。

TBT(最大値/保持値) = 27g/g/23g/g、AUL = 13.1g/g、FT:AD

実施例 9

4.0gのC.M.C.Walocel 30000、0.1gのクエン酸、1.0gのSAB "A"、0.25gの繊維BE600/30、0.25gのTONE 230、および1.675mlの水/イソプロパノール(1:1)を完全に混合し、続いてオープン中で120 に30分間加熱する。本生成物に0.25gの $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$ を混合し、オープン中で50 に60分間加熱する。

TBT(最大値/保持値) = 44g/g/32g/g、AUL = 11.0g/g、FT:ACD

実施例 10

実施例9と同様の手順であるが、繊維BE600/30を0.25gの繊維(PESを主成分とする、3.3dtex、0.55mm、Wilhem GmbH & Co.KG)と置き換える。

TBT(最大値/保持値) = 44g/g/34g/g、AUL = 14.8g/g、FT:AC

実施例 11

実施例8と同様の手順であるが、0.5gの繊維BE600/30を生成物に追加的に混合する。

TBT(最大値/保持値) : 27g/g/21g/g、AUL = 13.5g/g、FT:ACD

実施例 12、13

4.0gのC.M.C.Walocel 30000を、1gのSAB "A"、0.5gの繊維BE600/30、0.25gのTONE 230、および下記の表に列挙した化合物を各々0.1gずつ水/イソプロパノール(1:1)1.675mlに加えたものと均質化し、オープン中で120 に30分間加熱する。本生成物に0.25gの $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$ を混合し、続いてオープン中で60 に60分間加熱する。

番 号	化合物	TBT 最大値/保持値 (g/g)	AUL (g/g)	FT
実施例12	GTGE ¹⁾	39/27	15.6	AD
実施例13	EGDGE ²⁾	35/21	15.5	AD

1)グリセロールトリグリシジルエーテル

2)エチレングリコールジグリシジルエーテル

実施例 14

8gのC.M.C.40000を、2gのFavor SAB 835(架橋した、部分的に中和したポリアクリレートナトリウム、Stockhausen GmbHの製品)、0.5gの繊維(繊維BE600/30、Rettenmaierの製品)、0.5gのTONE 230、1mlの水および2mlのイソプロパノールと均質化し、オープン中で120 に30分間加熱する。次に、0.4gの $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$ を加え、続いてオープン中で50 に60分間加熱する。

TBT(最大値/保持値) = 45g/g/33g/g、AUL = 11.4g/g、FT:ACD

比較例 1

実施例 1 4 と同様の手順であるが、Favor^(R) S A B 8 3 5 を削除する。

T B T (最大値 / 保持値) = 3 0 g/g / 2 7 g/g、A U L = 1 0 . 0 g/g、F T : E

本生成物は吸収材料として適当ではない。

実施例 1 5

実施例 1 4 と同様の手順であるが、0 . 7 g のアルミニウム塩を追加する。

T B T (最大値 / 保持値) = 4 7 g/g / 3 6 g/g、A U L = 9 . 4 g/g、F T : A C D

実施例 1 6

実施例 1 4 と同様の手順であるが、0 . 5 g のアルミニウム塩および 1 g の繊維を追加する。

T B T (最大値 / 保持値) = 4 8 g/g / 3 4 g/g、A U L = 9 . 6 g/g、F T : B C D

10

実施例 1 7

8 g の C . M . C . 40000、2 g の Favor S A B 8 3 5、0 . 5 g の繊維 B E 6 0 0 / 3 0、0 . 1 g の Aerosil R 9 7 2 (疎水化した薰蒸シリカ、粒子直径 1 6 nm、Degussa AG の製品)、1 g の水および 2 g のイソプロパノールを均質化する。0 . 5 g の融解した、酸終結させた T O N E 2 3 0 を混合し、続いてオープン中で 1 2 0 に 3 0 分間加熱する。本生成物を 0 . 6 g の前記アルミニウム塩と均質化し、オープン中で 5 0 に 6 0 分間加熱する。

T B T (最大値 / 保持値) : 4 8 g/g / 3 5 g/g、A U L = 1 0 . 3 g/g、F T : B C D

実施例 1 8

実施例 1 7 と同様の手順であるが、Favor^(R) S A B 8 3 5 の代わりに S A B " A " を使用する。

20

T B T (最大値 / 保持値) = 5 0 g/g / 3 6 g/g、A U L = 1 1 . 0 g/g、F T : A C D

実施例 1 9

8 g の C . M . C . Walocel 40000、2 g の Favor^(R) S A B 8 3 5、0 . 5 g の繊維 B E 6 0 0 / 3 0、0 . 2 5 g の T O N E 2 3 0、1 g の水および 2 g のイソプロパノールを均質化し、オープン中で 1 2 0 に 3 0 分間加熱する。続いて、0 . 6 g の $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$ を加え、続いてオープン中で 5 0 に 6 0 分間加熱する。

T B T (最大値 / 保持値) = 4 8 g/g / 3 2 g/g、A U L = 9 . 0 g/g、F T : A C D

実施例 2 0

実施例 1 9 と同様の手順であるが、0 . 1 g の T O N E 2 3 0 のみを追加する。

30

T B T (最大値 / 保持値) = 4 5 g/g / 3 0 g/g、A U L = 8 . 6 g/g、F T : A D

実施例 2 1

実施例 1 で得られた生成物 1 0 0 g を、0 . 1 2 5 % の 3 , 7 - ビス (ジメチルアミノ) フェノチアジニウムクロリド水溶液 1 0 0 ml と混合し、再循環空気ドライヤ中、6 0 で 2 時間乾燥する。

このようにして得られた生成物 2 0 0 mg をティバッグに入れる。これを、0 . 2 % 塩化ナトリウム水溶液 5 0 ml が入ったビーカー内に懸垂させる。塩化ナトリウム溶液の色素を査定し、この手順を新しい NaCl 溶液で繰り返す。1 時間後、ティバッグを取り除く。

5 サイクル後でも、塩化ナトリウム溶液の青さは、貯蔵媒体の役割をするポリマー組成物からの活性物質の放出を表す。

40

比較例 2 ~ 5

T O N E 2 3 0 を加えずに、実施例 1、3、1 1、および 1 9 に記載の生成物の製造を繰り返す。このようにして得られた生成物は不均質であり、スクリーニングにより容易に分離し、ブロッキングする可能性がある。生成物が不均質な (スクリーニング中に分離する) ため、T B T および A U L - 試験に関して、再現性のある値を得ることはできない。

比較例 6

8 g のイソプロパノール、2 0 0 g の水、0 . 4 g の $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$ 、および 0 . 8 g の酢酸と共に、2 0 g の C . M . C . Walocel 30000 を 5 0 に 4 時間保つ。次に 8 0 で乾燥する。

T B T (最大値 / 保持値) = 1 6 g/g / 1 1 g/g、A U L = 8 . 9 g/g、F T : E

50

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 L 3/04 (2006.01) C 0 8 L 3/04
C 0 8 L 5/00 (2006.01) C 0 8 L 5/00

(72)発明者 ギューンター, ウーベ
 ドイツ連邦共和国、D—4 1 5 4 トーニスフォルスト 2、フォルケンベーク 6
 (72)発明者 ブルーゲツマン, ヘルムット
 ドイツ連邦共和国、D—4 1 0 0 ドゥーイスブルグ コロニー ストラーセ 2 0 0

合議体

審判長 原 健司
 審判官 井上 彌一
 審判官 鴨野 研一

(56)参考文献 特表平4 - 5 0 4 9 6 9 (J P , A)
 欧州特許出願公開第4 7 6 5 7 4 (E P , A 2)
 欧州特許出願公開第4 8 1 2 2 5 (E P , A 1)
 特表平8 - 5 1 0 2 6 9 (J P , A)
 特表平8 - 5 0 9 5 1 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C08L1/08
 C08L3/04
 C08L5/00