

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4763602号
(P4763602)

(45) 発行日 平成23年8月31日 (2011. 8. 31)

(24) 登録日 平成23年6月17日 (2011. 6. 17)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 69/54 (2006. 01)

C O 7 C 69/54 C S P Z

C O 8 G 65/332 (2006. 01)

C O 8 G 65/332

C O 8 F 290/06 (2006. 01)

C O 8 F 290/06

C O 7 C 67/08 (2006. 01)

C O 7 C 67/08

B O 1 J 20/26 (2006. 01)

B O 1 J 20/26

D

請求項の数 13 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2006-518066 (P2006-518066)
 (86) (22) 出願日 平成16年6月30日 (2004. 6. 30)
 (65) 公表番号 特表2007-527378 (P2007-527378A)
 (43) 公表日 平成19年9月27日 (2007. 9. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/007078
 (87) 国際公開番号 W02005/005514
 (87) 国際公開日 平成17年1月20日 (2005. 1. 20)
 審査請求日 平成19年3月2日 (2007. 3. 2)
 (31) 優先権主張番号 10331450.4
 (32) 優先日 平成15年7月10日 (2003. 7. 10)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト

最終頁に続く

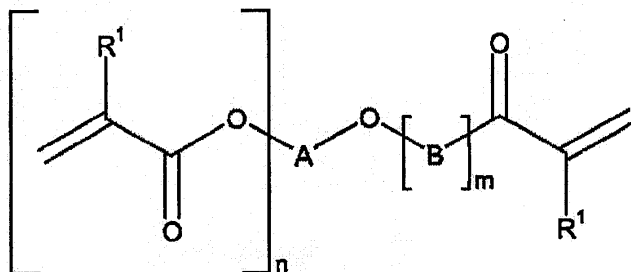
(54) 【発明の名称】 モノアルコキシル化ポリオールの (メタ) アクリル酸エステルおよびその製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



(I)

〔式中、

R¹ は、水素またはメチルを表わし、

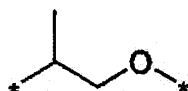
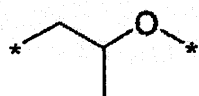
n は、2 または 3 を表わし、

m は、2 ～ 50 の整数を表わし、

A は、C₃ ～ C₁₀ - アルキ (n + 1) イルを表わし、

B は、基

【化 2】



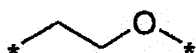
、但し、この場合、＊は、結合位置を示すものとする、から選択された同一かまたは異なる基を表わす〕で示されるモノアルコキシル化ポリオール（メタ）アクリル酸エステル。

10

【請求項 2】

R¹ が、水素またはメチルを表わし、
n が、2 を表わし、
m が、3 ～ 30 の整数を表わし、
A が、C₃ ～ C₆ - アルキ (n + 1) イルを表わし、
B が、基

【化 3】



20

、但し、この場合、＊は、結合位置を示すものとする、である、請求項 1 記載の一般式 I のモノアルコキシル化ポリオール（メタ）アクリル酸エステル。

【請求項 3】

一般式 I の A に対応するポリオールがグリセリンである、請求項 1 または 2 記載の一般式 I のモノアルコキシル化ポリオール（メタ）アクリル酸エステル。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のモノアルコキシル化ポリオール（メタ）アクリル酸エステルの製造法において、
a) 部分的に保護されたモノアルコキシル化ポリオールを少なくとも 1 つの加水分解触媒および水の存在下で加水分解し、
b) モノアルコキシル化ポリオールを（メタ）アクリル酸と少なくとも 1 つのエステル化触媒および少なくとも 1 つの重合抑制剤の存在下にモノアルコキシル化ポリオール（メタ）アクリル酸エステルを形成させながら反応させ、この場合 b) は、a) と同じ反応器中で行なうことができることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のモノアルコキシル化ポリオール（メタ）アクリル酸エステルの製造法。

30

【請求項 5】

b) で水と共に共沸物を形成する溶剤を使用する、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

付加的に b) で生成される水の少なくとも一部分を反応混合物から除去し、この場合 c) は、b) の間および／または後に行なうことができる c) を含む、請求項 4 または 5 記載の方法。

40

【請求項 7】

付加的に反応混合物を中和するための d) を含む、請求項 4 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

付加的に前記溶剤を除去するための e) を含む、請求項 5 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

50

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の一般式 I の重合導入された内部架橋剤を含有する膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマー。

【請求項 10】

請求項 9 記載の架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーの製造法において、親水性モノマー、少なくとも 1 つの (メタ) アクリル酸エステル、モノアルコキシ化ポリオール、少なくとも 1 つのラジカル開始剤を含有する水性混合物を重合させ、乾燥させ、望ましい粒径にもたらすことを特徴とする、請求項 9 記載の架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーの製造法。

【請求項 11】

重合により得られた反応生成物を後架橋させることを特徴とする、請求項 10 記載の架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーの製造法。

10

【請求項 12】

衛生製品を製造するための請求項 9 記載の架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーの使用。

【請求項 13】

請求項 9 記載の架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーを含有する衛生製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モノアルコキシ化されたポリオールの新規(メタ)アクリル酸エステル、その製造法ならびに架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーを製造するための該(メタ)アクリル酸エステルの使用および架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーに関する。

20

【0002】

(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸エステルの概念は、メタクリル酸およびアクリル酸またはメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルを表わす。

【0003】

膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマー、所謂超吸収体（超吸収性ポリマー、SAP）は、公知技術水準から公知である。

【0004】

30

親水性の高膨潤性ヒドロゲルは、殊に（共）重合された親水性モノマーからのポリマー、適当なグラフト主鎖上の 1 つ以上の親水性モノマーのグラフト（共）重合体、架橋されたセルロースエーテルまたは澱粉エーテル、架橋されたカルボキシメチルセルロース、部分的に架橋されたポリアルキレンオキシドまたは水性液体中で膨潤可能な天然製品、例えばグアール誘導体である。このようなヒドロゲルは、おむつ、タンポン、生理帯および別の衛生製品を製造するための、水溶液を吸収する製品として使用されているが、しかし、農業の園芸学における保水剤としても使用されている。

【0005】

例えば、膨潤された状態で高いゲル強度を有するヒドロゲルは、液体に対して良好な輸送特性を有する。ごく僅かなゲル強度を有するゲルは、使用された圧力（物体圧力）下で変形可能であり、超吸収体／セルロース繊維吸収体中の細孔を閉塞し、それによってさらに液体吸収を阻止する。高められたゲル強度は、一般によりいっそう高い内部架橋によって達成されるが、しかし、それによって生成物の保持率は、減少される。ゲル強度をさらに上昇させるための好ましい方法は、表面後架橋である。この方法の場合には、平均架橋密度を有する乾燥された超吸収体は、付加的に架橋にかけられる。超吸収体粒子の外殻中での架橋密度は、表面後架橋によって上昇され、それによって吸収率は、圧力の負荷下によりいっそう高い水準に高められる。吸収能力は、超吸収体外殻中で減少され、超吸収体粒子の芯材は、可動性の重合体鎖の存在によって外殻と比較して改善された吸収能力を有し、したがって外殻構造によって、ゲルブロッキングの効果を生じることなく改善された液体後管理が保証されている。超吸収体の全能力が自然発生的にではなく、時間をずらし

40

50

て利用尽くされることは、十分に望ましい。衛生製品は、一般に数回尿で衝撃を受けるので、超吸収体の吸収能力は、合理的に第1の処置後に使い尽くされる。

【0006】

特許出願の欧州特許出願公開第0238050号明細書には、超吸収体のために可能な内部架橋剤として、トリメチロールプロパントリアクリレート、少なくとも2回アクリル酸またはメタクリル酸でエステル化されたグリセリン、2回または3回アクリル酸またはメタクリル酸でエステル化された、トリメチロールプロパンへの酸化エチレンおよび／または酸化プロピレンの付加生成物が開示されている。

【0007】

例えば、Sartomer (Exton, PA, USA) 社からトリメチロールプロパントリアクリレート (SR 351)、3個所において1回エトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート (SR 454)、3個所において2回エトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート (SR 499)、3個所において3回エトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート (SR 502)、3個所において5回エトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート (SR 9035) および全部で20回エトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート (SR 415) の記載された商品名で商業的に得ることができる。プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートは、SR 492 (3個所において1回プロポキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート) および CD 501 (3個所において2回プロポキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート) の商品名で得ることができる。

【0008】

WO 93/21237 の記載から、アルコキシ化された多価の $C_2 \sim C_{10}$ -炭化水素の (メタ) アクリレートは、架橋剤として公知である。Sartomer 社の SR 351、SR 454、SR 502、SR 9035 および SR 415 に対応するトリメチロールプロパン架橋剤が使用された。前記架橋剤は、トリメチロールプロパントリアクリレート1分子当たり0、3、9、15または20個の酸化エチレン単位を有する。好ましいのは、WO 93/21237 の記載によれば、トリメチロールプロパントリアクリレート中の鎖1個当たり2~7個の酸化エチレン単位、殊にトリメチロールプロパントリアクリレート中の鎖1個当たり4~6個のEO単位である。

【0009】

エトキシ化されたトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレートは、刊行物中では依然として内部架橋剤として述べられており、この場合には、商業的にSartomer社から得ることができるトリメチロールプロパントリアクリレート誘導体を使用され、即ち例えばWO 98/47951においては、3個所において1回エトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート、WO 01/41818においては、所謂高度にエトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート (HeTMPTA) としてSartomer (登録商標) SR 9035 およびWO 01/56625においては、Sartomer (登録商標) SR 9035 およびSartomer (登録商標) SR 492 が使用されている。

【0010】

超吸収体のためのラジカル架橋剤として使用されてよい他の化合物を提供するという課題が存在した。

【0011】

更に、本発明は、さらに有利に連続的方法で製造することができる、吸収能、ゲル強度、吸収速度および抽出可能な含量に関連して計量される特性プロフィールを有する架橋された水膨潤可能なポリマーを記載するという課題を基礎にしている。

【0012】

本明細書中で、架橋は、別記しない限り、線状ポリマーまたは僅かに架橋されたポリマーのゲル架橋、内部架橋または横方向架橋である。前記の架橋は、ラジカル重合機構または陽イオン重合機構、または別の、例えばマイケル付加、エステル化機構またはエステル交換機構、有利には、ラジカル重合によって行なうことができる。

【0013】

架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーは、有利に使用されたポリマーに対して少なくとも10倍の固有質量、有利に20倍の固有質量の0.9質量%の食塩溶液の吸収率を有するヒドロゲル形成ポリマーである。この吸収率は、有利に例えば0.7psiの圧力下で達成される。

【0014】

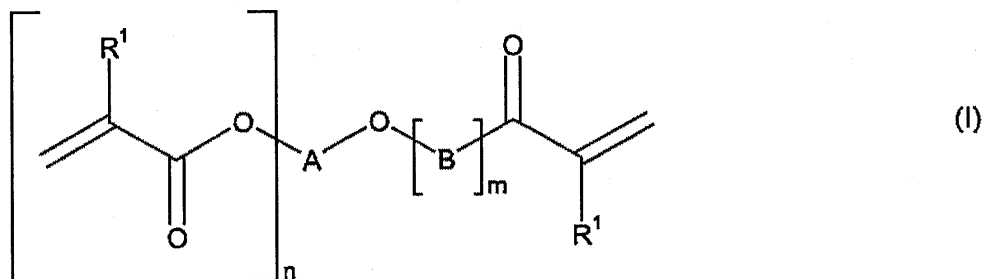
ところで、前記課題は、新規の架橋剤を使用しながら解決されることが見出された。

【0015】

それに応じて、本発明は、一般式I

【0016】

【化4】



〔式中、

R^1 は、水素またはメチルを表わし、

n は、2または3を表わし、

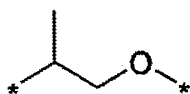
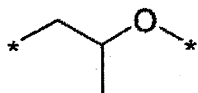
m は、2～50の整数を表わし、

A は、 $C_3 \sim C_{10}$ -アルキ $(n+1)$ イルを表わし、

B は、基

【0017】

【化5】



、但し、この場合、*は、結合位置を示すものとする、から選択された同一かまたは異なる基を表わす〕で示されるモノアルコキシシル化ポリオール（メタ）アクリル酸エステルに関する。

【0020】

好ましいのは、

R^1 が、水素またはメチルを表わし、

n が、2を表わし、

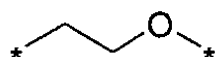
m が、3～30の整数を表わし、

A が、 $C_3 \sim C_6$ -アルキ $(n+1)$ イルを表わし、

B が、基

【0021】

【化4】



10

20

30

40

50

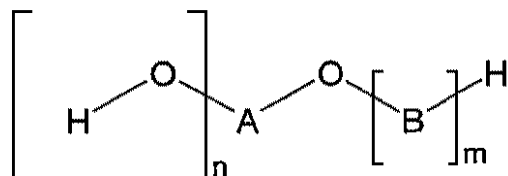
、但し、この場合、＊は、結合位置を示すものとする、であるような一般式 I のモノアルコキシル化ポリオール（メタ）アクリル酸エステルである。

【0022】

本発明によるモノアルコキシル化ポリオール（メタ）アクリル酸エステルは、例えば一般式 I I

【0023】

【化5】



(II)

10

〔式中、m、n、AおよびBは、上記の意味を有する〕で示されるアルコールから、（メタ）アクリル酸との反応、（メタ）アクリル酸エステルでのエステル交換ならびに（メタ）アクリル酸クロリドまたは（メタ）アクリル酸無水物での酸分解によって製造することができる。（メタ）アクリル酸との反応は、好ましい。

【0024】

（メタ）アクリル酸をアルカノールで酸触媒によりエステル化することによって（メタ）アクリル酸エステルを製造することは、一般に公知である。例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第A1巻, 第162～169頁, VCH 1985参照。平衡反応が（メタ）アクリル酸およびアルカノールからのエステルの形成に基づくものであることは、公知である。経済的な変換を達成させるために、一般に、使用物質は、過剰量で使用されおおよ／または形成されたエステル化水は、平衡から除去される。水の分離を促進させ、かつ簡易化するために、一般に水と混合不可能でありおおよ／または水との共沸物を形成する有機溶剤が添加される。溶剤としては、しばしば脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素おおよ／または芳香族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンまたはトルエンが使用される。例えば、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2050678号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2913218号明細書、米国特許第405304号明細書、米国特許第2917538号明細書および欧州特許出願公開第0618187号明細書参照。

20

30

【0025】

アルコールとしては、部分的に保護されたポリオールと少なくとも1つのアルキレンオキシドとの反応によって得ることができる、モノアルコキシル化されたポリオールが使用可能である。

【0026】

有利には、保護基は、エステル化の直前で初めて除去される。加水分解に適した触媒は、上記のエステル化触媒、特に硫酸である。

【0027】

適当な部分的に保護されたポリオールは、例えばメチリデングリセリン（4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン）、エチリデングリセリン（4-ヒドロキシメチル-2-メチル-1, 3-ジオキソラン）、イソプロピリデングリセリン（4-ヒドロキシメチル-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン）、第二ブチリデングリセリン（2-エチル-4-ヒドロキシメチル-2-メチル-1, 3-ジオキソラン）、グリセリン-1, 2-ジビニルエーテル、グリセリン-1, 3-ジビニルエーテル、メチリデントリメチロールプロパン（5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン）、エチリデントリメチロールプロパン（5-エチル-5-ヒドロキシメチル-2-メチル-1, 3-ジオキソラン）、イソプロピリデントリメチロールプロパン（5-エチル-5-ヒドロキシメチル-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン）、第二ブチリデントリメチロールプロパン（2, 5-ジエチル-5-ヒドロキシメチル-2-メチル-1, 3-ジオキソラン）

40

50

）、トリメチロールプロパン—ジビニルエーテルおよびペンタエリトリット—トリビニルエーテルである。好ましいのは、イソプロピリデングリセリンおよびイソプロピリデントリメチロールプロパン、殊に好ましいのは、イソプロピリデントリメチロールプロパンである。

【0028】

適当なアルキレンオキシドは、例えば酸化エチレン、酸化プロピレンおよび／または酸化ブチレンである。

【0029】

アルキレンオキシド鎖は、有利に酸化エチレン単位、酸化プロピレン単位および／または酸化ブチレン単位から構成されていてよい。このような鎖は、アルキレンオキシドの化学種またはアルキレンオキシドの混合物から構成されていてよい。混合物を使用する場合には、異なるアルキレンオキシド単位は、ランダムに存在していてもよいし、個々の化学種の単数のブロックまたは複数のブロックとして存在していてもよい。アルキレンオキシドとしては、酸化エチレン、酸化プロピレンまたはこれらの混合物が好ましく、酸化エチレンまたは酸化エチレンと酸化プロピレンとからなる混合物が特に好ましく、酸化エチレンが殊に好ましい。

10

【0030】

鎖中でのアルキレンオキシド単位の好ましい数は、1～100、有利に2～50、特に有利に3～30、殊に有利に4～20である。

【0031】

20

この場合、記載されたアルコキシル化度は、それぞれ平均のアルコキシル化度に関連する。

【0032】

部分的に保護されたポリオールとアルキレンオキシドとの反応は、当業者に公知である。可能な実施形は、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第4版、Thieme Verlag Stuttgart, 第14/2巻, 第440～444頁に見出させる。

【0033】

混合されたモノアルコキシル化ポリオールを使用する場合には、その中に含有されている異なるアルコキシ基は、互いに例えば0.05～20:1、有利に0.1～10:1、特に有利に0.2～5:1のモル比であってよい。

30

【0034】

本発明により使用可能なモノアルコキシル化されたポリオールの粘度には、特殊な要求は課されていないが、しかし、このポリオールは、約80℃までの温度で問題なしにポンプ輸送可能でなければならず、好ましくは、このポリオールは、1000 mPa s未満、特に800 mPa s未満、特に有利に500 mPa s未満の粘度を有していなければならない。

【0035】

部分的に保護されたポリオールの製造は、当業者に自体公知である。例えば、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19647395号明細書には、イソプロピリデングリセリン、第二ブチリデングリセリンおよびイソプロピリデントリメチロールプロパンの合成が記載されている。

40

【0036】

酸性のエステル化触媒としては、有利に硫酸が使用される。別の使用可能なエステル化触媒は、有機スルホン酸、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸またはドデシルベンゼンスルホン酸および／または酸性のイオン交換体である。エステル化触媒は、一般に(メタ)アクリル酸およびモノアルコキシル化されたポリオールに対して0.1～10質量%、特に0.5～5質量%の量で使用される。

【0037】

重合抑制剤としては、例えばフェノール、例えばアルキルフェノール、例えばo-クレゾール、m-クレゾールまたはp-クレゾール(メチルフェノール)、2-第三ブチルー

50

4-メチルフェノール、2, 6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノール、2-第三ブチルフェノール、4-第三ブチルフェノール、2, 4-ジ-第三ブチルフェノール、ヒドロキノン、ピロカテキン(1, 2-ジヒドロキシベンゼン)、アミノフェノール、例えばp-アミノフェノール、ニトロソフェノール、例えばp-ニトロソフェノール、p-ニトロソ-o-クレゾール、アルコキシフェノール、例えば2-メトキシフェノール(グアヤコール、ピロカテキンモノメチルエーテル)、2-エトキシフェノール、2-イソプロポキシフェノール、4-メトキシフェノール(ヒドロキノンモノメチルエーテル)、キノンおよびヒドロキノン、例えばヒドロキノンまたはヒドロキノンモノメチルエーテル、2, 5-ジ-第三ブチルヒドロキノン、ベンゾキノン、N-オキシル、例えば4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-オキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、芳香族アミン、例えばフェニレンジアミン、N, N-ジフェニルアミン、N-ニトロソジフェニルアミン、ニトロソジエチルアニリン、N, N'-ジアルキル-p-フェニレンジアミン、この場合アルキル基は、同一でも異なってもよく、それぞれ互いに独立に1~4個の炭素原子からなり、直鎖状であってもよいし、分枝鎖状であってもよく、例えばN, N'-ジ-イソブチル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、ヒドロキシルアミン、例えばN, N-ジエチルヒドロキシルアミン、尿素誘導体、例えば尿素またはチオ尿素、燐含有化合物、例えばトリフェニルホスフィン、トリフェニル亜燐酸塩、次亜燐酸またはトリチル亜燐酸塩、硫黄含有化合物、例えばジフェニルスルフィド、フェノチアジンまたは金属塩、例えば塩化銅、塩化マンガン、塩化セリウム、塩化ニッケル、塩化クロム、ジチオカルバミン酸銅、ジチオカルバミン酸マンガン、ジチオカルバミン酸セリウム、ジチオカルバミン酸ニッケル、ジチオカルバミン酸クロム、硫酸銅、硫酸マンガン、硫酸セリウム、硫酸ニッケル、硫酸クロム、サリチル酸銅、サリチル酸マンガン、サリチル酸セリウム、サリチル酸ニッケル、サリチル酸クロムまたは酢酸銅、酢酸マンガン、酢酸セリウム、酢酸ニッケル、酢酸クロム、またはその混合物が使用可能である。

【0038】

好ましいのは、記載されたフェノールおよびキノンであり、特に好ましいのは、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2-第三ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ジ-第三ブチルフェノール、トリフェニル亜燐酸塩、次亜燐酸、CuCl₂およびグアヤコールである。

【0039】

特に好ましいのは、場合によってはトリフェニル亜燐酸塩および/または次亜燐酸と組み合わされたヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキノンおよびアルキルフェノールである。

【0040】

更に、安定化を支持するために、酸素含有ガス、好ましくは空気または空気と窒素とからなる混合物(貧空気)が存在していてもよい。特に有利には、酸素含有ガスは、酸素10体積%未満、特に有利に酸素4~6体積%を含有する。

【0041】

記載された安定剤は、有利に好氣的なものであり、即ち、完全な抑制剤作用を発揮させるために、酸素の存在を必要とする。

【0042】

勿論、エステル化の場合には、溶剤、特に水の共沸的な除去に適している溶剤、なかんずく脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素および芳香族炭化水素またはその混合物が使用されてもよい。

【0043】

有利には、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエンまたはキシレンが使用される。特に好ましいのは、シク

10

20

30

40

50

ロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびトルエンである。

【0044】

一般に、エステル化は、次のように実施されてよい。

【0045】

エステル化装置は、例えば攪拌された反応器、有利に循環型蒸発器およびその上に載置された蒸留ユニットを備えた反応器からなる。

【0046】

前記反応器は、例えば二重壁加熱装置および／または内部に存在する加熱蛇管を備えた反応器であることができる。特に、外部に存在する熱交換器および天然循環路または強制循環路、即ちポンプを使用しながらの強制循環路、特に有利には、循環路の流れが機械的な補助手段なしに実現されている天然循環路を備えた反応器が使用される。

10

【0047】

勿論、反応は、多数の反応帯域中、例えば2～4個、有利に2～3個の反応器からなるカスケード型反応器中で実施されてもよい。

【0048】

適当な循環型蒸発器は、当業者に公知であり、例えばR. Billet, "Verdampfertechnik", HTB-Verlag, Bibliographisches Institut Mannheim, 1965, 第53頁中に記載されている。循環型蒸発器の例は、管束型熱交換器、板状熱交換器等である。

【0049】

勿論、循環路内には、多数の熱交換器が存在していてもよい。

20

【0050】

部分的に保護されたモノアルコキシル化ポリオールを加水分解するために、部分的に保護されたモノアルコキシル化ポリオール、加水分解触媒および水が反応器中に添加される。この反応混合物は、循環路型蒸発器により沸騰するまで加熱され、加水分解によって分解された保護基、例えばアセトンは、場合によっては留去される。

【0051】

エステル化を実施するために、使用物質は、反応器中に供給される。反応混合物は、循環路型蒸発器を用いて沸騰加熱され、エステル化の際に形成される水は、有機溶剤との共沸混合物として留去される。これは、反応器上に載置された蒸留ユニットにより行なわれ、この場合この蒸留ユニットは、蒸留塔および凝縮器を含む。

30

【0052】

特に、加水分解およびエステル化は、順次に中間精製なしに反応器中で実施される。

【0053】

蒸留ユニットは、自体公知の構造形式を有している。この場合には、場合によっては噴霧保護部を備えている簡単な蒸留塔が重要であるかまたは精留塔が重要である。塔取付け物としては、原理的に全ての常用の取付け物、例えばプレート、梱包物および／または堆積物がこれに該当する。プレートの中では、泡鐘塔プレート、網目板、パルププレート、トルマンプレート (Thormannboeden) および／またはデュアルフロー床 (Dual-Flow-Boeden) が好ましく、堆積物中では、リング、らせん状物、鞍体または網状物を有するプレートが好ましい。

40

【0054】

一般には、5～20段の理論的棚段で十分である。

【0055】

凝縮器は、同様に公知の構造形式を有し、例えば管状熱交換器または板状熱交換器が重要である。この凝縮器は、有利に水または食塩水で運転される。

【0056】

(メタ) アクリル酸およびモノアルコキシル化されたポリオールは、エステル化において、一般にアルコールのヒドロキシル基に対する上記の記載と同様のモル過剰量で使用される。使用される過剰量は、望ましい場合には、約1000:1までであることができる。

50

【0057】

エステル化触媒としては、上記のものがこれに該当する。

【0058】

重合抑制剤（混合物）は、一般にエステル交換混合物に対して0.01～1質量%、有利に0.02～0.8質量%、特に有利には0.05～0.5質量%の全体量で使用される。

【0059】

重合抑制剤（混合物）は、例えばアルコール性溶液または溶液としてエダクトまたは生成物中で使用されてよい。

【0060】

更に、安定化を支持するために、酸素含有ガス、好ましくは空気または空気と窒素とからなる混合物（貧空気）が存在していてもよい。

【0061】

この酸素含有ガスは、特に塔の塔底範囲内および／または循環型蒸発器中に供給されおよび／または反応混合物に導通されおよび／またはこの反応混合物上に導かれる。

【0062】

反応の際に生成される水は、エステル化中またはエステル後に留去され、この場合この工程は、水との共沸物を形成する溶剤によって促進されうる。

【0063】

望ましい場合には、水を共沸的に除去するための溶剤としては、上記の炭化水素が適当である。

【0064】

好ましいのは、過剰量の（メタ）アクリル酸の存在でのエステル化の実施である。

【0065】

反応混合物から除去することができる水が共沸物を形成する溶剤により除去されない場合には、この溶剤は、不活性ガス、有利に酸素含有ガス、特に有利に空気または貧空気でのストリップにより除去することが可能である。

【0066】

エステル化の反応温度は、一般に40～160℃、有利に60～140℃、特に有利に80～120℃である。この温度は、反応の経過中に不変のままであることができるかまたは上昇することができ、好ましくは、この温度は、反応の経過中に上昇される。この場合、エステル交換の最終温度は、開始温度よりも5～30℃だけ高い。エステル化の温度は、反応混合物中の溶剤濃度を変えることによって制御させることができるかまたは反応圧力を変化させることによって制御させることができる。

【0067】

好ましくは、形成される水と有機溶剤とからなる共沸物は、蒸留塔を介して分離され、引続き凝縮器中で凝縮され、この場合この凝縮物は、水相と有機相に分解される。水相は、少なくとも部分的に排出されるかまたは水相中に含有されている（メタ）アクリル酸の取得のために他の加工に供給されてよい。有機相は、返送物であり、この返送物は、少なくとも部分的に反応器と循環型蒸発器との間の循環路中に導入される。特に、返送物の少なくとも10質量%が循環路中に導入される。この場合には、返送物は、反応器から循環型蒸発器に導かれかつ循環型蒸発器のために供給路を形成する導管内に供給されることができるかまたは選択的に供給路の範囲内の循環型蒸発器内に供給されることができる。反応混合物は、循環型蒸発器を通過した後に、反応器中に返送される。

【0068】

返送物は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19941136号明細書の記載と同様に、温度の制御のためにエステル交換において使用されることができる。

【0069】

エステル交換は、常圧下で実施されてもよいが、しかし、過圧下または低圧下で実施されてもよく、有利には、常圧下または低圧下、特に有利には、200～1013ミリバー

10

20

30

40

50

ルの反応圧力下で作業される。

【0070】

反応時間は、一般に2～20時間、特に4～15時間、特に有利に7～12時間である。

【0071】

個々の反応成分の添加の順序は、本質的なことではない。全ての成分は、混合されて装入されることができ、引続き加熱されることができるかまたは1つまたは多数の成分は、装入されなくともよいし、部分的にのみ装入されてもよく、加熱後に初めて添加されることができる。

【0072】

エステル化が天然循環型蒸発器を備えた反応器中で実施される場合には、低沸点の反応成分を少なくとも部分的に装入することは、有利である。

【0073】

使用可能な(メタ)アクリル酸は、組成の点で制限されておらず、例えば次の成分を有することができる：

(メタ)アクリル酸90～99.9質量％、

酢酸0.05～3質量％、

プロピオン酸0.01～1質量％、

ジアクリル酸0.01～5質量％、

水0.05～5質量％、

カルボニル含有物0.01～0.3質量％、

抑制剤0.01～0.1質量％、

マレイン酸(無水マレイン酸)0.001～0.5質量％。

【0074】

使用される粗製(メタ)アクリル酸は、一般にフェノチアジンまたは別の安定剤200～600ppmで比較可能な安定化を可能にする量で安定化されている。本明細書中で、カルボニル含有物は、例えばアセトンおよび低級アルデヒド、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロナルデヒド、アクロレイン、2-フルフラールおよび3-フルフラール、ならびにベンズアルデヒドを表現しているものと理解される。

【0075】

本明細書中で、粗製の(メタ)アクリル酸は、(メタ)アクリル酸含有混合物であり、この(メタ)アクリル酸含有混合物は、プロパン/プロペン/アクロレイン酸化またはイソブタン/イソブテン/メタクロレイン酸化の反応ガスの吸収後に吸収剤中で生じ、引続き吸収剤の分離後に生じるかまたは反応ガスの分別凝縮によって取得される。

【0076】

勿論、本質的にアルデヒド系の別のカルボニル含有の高沸点成分を含有しない、例えば99.5質量％を上回る純度を有する純粋な(メタ)アクリル酸が使用されてもよい。

【0077】

一般に(メタ)アクリル酸を0.1～10質量％含有することができる、エステル化中に留去され、載置された塔を介して存在する場合に分離される凝縮物の水相は、分離され、排出される。好ましくは、前記水相中に含有された(メタ)アクリル酸は、抽出剤、有利に場合によってはエステル化に使用される溶剤、例えばシクロヘキサンで10～40℃の温度および1:5～30、有利に1:10～20の水相対抽出剤の比で抽出されることができ、エステル化に返送されることができる。

【0078】

更に、循環を促進させるために、不活性ガス、有利に酸素含有ガス、特に有利に空気または空気と窒素とからなる混合物(貧空気)は、反応混合物の体積に対して0.1～1m³/m³h、有利に0.2～0.8m³/m³h、特に有利に0.3～0.7m³/m³hの量で下方から循環型蒸発器中に導入されてよい。

【0079】

エステル化の経過は、搬出された水量を追跡することによって追跡されうる。

【0080】

反応は、例えば理論的に予想することができる水量の90%、有利に少なくとも95%、特に有利に少なくとも98%が搬出されたら直ちに終結させることができる。

【0081】

エステル化の終結後に、酸性触媒は、常法で破壊されるかまたは除去される。これは、均質触媒、例えば硫酸の場合には、特に苛性ソーダを用いての中和によって行なわれ、不均質触媒、例えば酸性のイオン交換体の場合には、濾過によって行なわれる。

【0082】

もう1つの実施態様において、反応混合物は、水とのエステル交換の終結後に希釈されることができ、例えば10~90質量%、有利に20~80質量%、特に有利に20~60質量%、殊に有利に30~50質量%、殊に約40質量%の濃度に希釈されることができ、例えば濃度が減少される。

10

【0083】

必要な場合には、反応混合物は、例えば活性炭または金属酸化物、例えば酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化硼素またはその混合物での処理によって、例えば0.1~50質量%、有利に0.5~25質量%、特に有利に1~10質量%の量で例えば10~100℃、有利に20~80℃、特に有利に30~60℃の温度で脱色されることができる。

【0084】

20

これは、粉末状または顆粒状の脱色剤を前記反応混合物に添加し、次に濾過するかまたは反応混合物を脱色剤の堆積物上に任意の適当な成形体の形で導くことによって行なうことができる。

【0085】

前記の反応混合物の脱色は、後処理法の任意の個所で、例えば粗製反応混合物の段階でかまたは場合によっては中和後または溶剤の除去後に行なうことができる。

【0086】

場合によってはエステル化に使用されかつ反応混合物中に含有されている溶剤は、蒸留によって本質的に除去されてよい。この場合には、反応混合物中に含有されている低沸点物も除去される。低沸点物は、目的のエステルの沸点よりも低い沸点を有する成分である。

30

【0087】

溶剤の主要量は、例えば二重壁加熱部および／または内在する加熱蛇管を備えた攪拌釜中で減圧下、例えば20~700ミリバール、有利に30~500ミリバール、特に有利に50~150ミリバールおよび40~120℃の温度で蒸留により分離される。

【0088】

勿論、蒸留は、落下型膜蒸発器または薄膜蒸発器中で行なうこともできる。そのために、反応混合物は、有利に数回循環中で減圧下、例えば20~700ミリバール、有利に30~500ミリバール、特に有利に50~150ミリバールおよび40~120℃の温度で前記装置に導通される。

40

【0089】

水を希釈剤として使用する場合には、場合によっては含有されている溶剤は、共沸的に留去されてよい。この場合、留出物は、凝集後に相分離装置中に導入されてよい。こうして得られた相は、排出されることができ、水相は、同様に排出されるかまたは返送物として蒸留ユニット中に導入されてよい。

【0090】

好ましくは、不活性ガス、有利に酸素含有ガス、特に有利に空気または空気と窒素からなる混合物（貧空気）は、反応混合物の体積に対して例えば0.1~1 m³/m³ h、有利に0.2~0.8 m³/m³ h、特に有利に0.3~0.7 m³/m³ hで蒸留装置中に導入されてよい。

50

【0091】

残留物中での（メタ）アクリル酸の含量は、蒸留後に一般に5質量%、有利に0.001～5質量%、特に有利に0.01～3質量%である。

【0092】

分離された溶剤は、凝縮されてよく、有利に再使用されてよい。

【0093】

必要な場合には、付加的にまたは蒸留の代わりに溶剤のストリッピングが実施されてよい。

【0094】

そのために、なお微量の（メタ）アクリル酸および／または有機溶剤を含有する目的エステルは、50～90℃、有利に80～90℃に加熱され、残留する低沸点物は、適当なガスで適当な装置中で除去される。場合によっては、促進のために、真空に引かれてもよい。

10

【0095】

適当な装置は、例えば常用の取付け物、例えばプレート、堆積物または調整された梱包物、有利に堆積物を有する自体公知の構造形式の塔である。塔取付け物としては、原理的に全ての常用の取付け物、例えばプレート、梱包物および／または充填体がこれに該当する。プレートの中では、泡鐘塔プレート、網目板、バルブプレート、トルマンプレート（Thormannboeden）および／またはデュアルフロー床（Dual-Flow-Boeden）が好ましく、堆積物中では、リング、らせん状物、鞍体、ラシヒリング、イントスリング（Intos-Ringen）またはパルリング（Pall-Ringen）、バレル鞍体（Barrel-Saetteln）またはインタロックス鞍体（Intalox-Saetteln）、トップパック（Top-Pak）等または網状物を有するプレートが好ましい。

20

【0096】

また、この場合には、落下型膜蒸発器、薄膜蒸発器または自己清浄型膜蒸発器、例えば噴霧保護部として例えばデミスターを備えていてもよいルワ蒸発器（Luwaverdampfer）、ロータ膜蒸発器（Rotafilmverdampfer）またはサンベイ蒸発器（Sambayverdampfer）を考えることができる。

【0097】

適当なガスは、ストリッピング条件下で不活性のガス、有利に酸素含有ガス、特に有利に空気または空気と窒素とからなる混合物（貧空気）または水蒸気、殊に50～100℃に温度調節されているガスである。

30

【0098】

ストリッピングガス量は、例えば反応混合物の体積に対して5～20 m³/m³ h、特に有利に10～20 m³/m³ h、殊に有利に10～15 m³/m³ hである。

【0099】

必要な場合には、モノアルコキシル化されたポリオールの（メタ）アクリル酸エステルは、後処理法の任意の段階で、有利に低沸点物の除去後に濾過することができ、塩の沈殿した痕跡ならびに場合によっては含有されている脱色剤が除去される。

【0100】

上記方法により得ることができる、モノアルコキシル化されたポリオールの（メタ）アクリル酸エステルおよび本発明による水溶液は、水吸収性ヒドロゲルのラジカル架橋剤として、ポリマー分散液を製造するための出発物質として、ポリアクリレート（ヒドロゲル以外）を製造するための出発物質として、塗料原料またはセメント添加物として使用されてよい。

40

【0101】

ラジカル架橋剤として水吸収性のヒドロゲルを使用するために、少なくとも5質量%、有利に少なくとも10質量%、特に有利に少なくとも20質量%、殊に有利に少なくとも

50

30質量%、殊に少なくとも50質量%の可溶性(25℃で蒸留水中)を有するような本発明による、モノアルコキシ化されたポリオールの(メタ)アクリル酸エステルが殊に適当である。

【0102】

架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーの製造に適した親水性モノマーは、例えば重合能を有する酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、無水物を含むマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸、アリルスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホメタクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルプロピルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-メタクリル-オキシプロピルスルホン酸、アリルホスホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸ならびにそのアミド、ヒドロキシアシルエステルならびにアミノ基含有またはアンモニウム基含有のエステルおよびアミドである。モノマーは、単独でまたは互いの混合物で使用されてよい。更に、水溶性N-ビニルアミドが使用されてもよいし、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドが使用されてもよい。

10

【0103】

特に好ましい親水性モノマーは、アクリル酸およびメタクリル酸である。

【0104】

性質の最適化のために、酸基を有しないが、しかし、酸基を有するモノマーと共重合可能である付加的なモノエチレン系不飽和化合物を使用することは、重要である。このために、例えばモノエチレン系不飽和カルボン酸のアミドおよびニトリル、例えばアクリルアミド、メタクリルアミドおよびN-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-ビニルアセトアミド、アクリルニトリルおよびメタクリルニトリルが属する。更に、適当な化合物は、例えば飽和C₁~C₄-カルボン酸のビニルエステル、例えばビニルホルミエート、ビニルアセテートまたはビニルプロピオネート、アルキル基中に少なくとも2個のC原子を有するアルキルビニルエーテル、例えばエチルビニルエーテルまたはブチルビニルエーテル、モノエチレン系不飽和C₃~C₆-カルボン酸のエステル、例えば1価のC₁~C₁₈-アルコールとアクリル酸、メタクリル酸またはマレイン酸とのエステル、マレイン酸の半エステル、例えばマレイン酸モノメチルエステル、N-ビニルラクタム、N-ビニルピロリドンまたはN-ビニルカプロラクタム、アルコール1モル当たり酸化エチレンおよび/または酸化プロピレン2~200モルと反応されている、アルコキシ化された1価の飽和アルコール、例えば10~25個のC原子を有するアルコールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、ならびにポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールのモノアクリル酸エステルおよびモノメタクリル酸エステルであり、この場合ポリアルキレングリコールの分子量(M_n)は、例えば2000までであることができる。更に、適当なモノマーは、スチレンおよびアルキル置換されたスチレン、例えばエチルスチレンまたは第三ブチルスチレンである。

20

30

【0105】

また、この酸基を有しないモノマーは、別のモノマーとの混合物、例えば任意の比で酢酸ビニルと2-ヒドロキシエチルアクリレートとからなる混合物で使用されてもよい。この酸基を有しないモノマーは、0~50質量%、特に20質量%未満の量で反応混合物に添加される。

40

【0106】

好ましくは、架橋された(コ)ポリマーは、酸基を有するモノエチレン系不飽和モノマーからなり、このモノエチレン系不飽和モノマーは、場合によっては重合前または重合後にアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に変換され、全体量に対して、酸基を有しないモノエチレン系不飽和モノマー0~40質量%からなる。

【0107】

50

(メタ) アクリル酸含有の (コ) ポリマー、ポリアクリル酸および超吸収体の製造は、しばしば記載されている。例えば、"Modern Superabsorbent Polymer Technology", F. L. BuchholzおよびA.T. Graham, Wiley-VCH, 1988, 第69～117頁参照。

【0108】

好ましいのは、酸基を有するモノエチレン系不飽和モノマーまたはその塩を架橋重合または共重合することによって得ることができるようなヒドロゲルである。

【0109】

後架橋するための方法の場合には、出発ポリマーは、後架橋剤で処理され、好ましくは、温度上昇による処理中または処理後に後架橋され、乾燥され、この場合、架橋剤は、有利に不活性溶剤中に含有されている。不活性溶剤は、反応の際に出発ポリマーと反応しないし、後架橋剤とも本質的に反応しないような溶剤である。好ましいのは、90%以上、有利に95%以上、特に有利に99%以上、殊に99.5%以上が出発ポリマーまたは後架橋剤と化学的に反応しないような溶剤である。

【0110】

この場合、後架橋および乾燥のために好ましいのは、30～250℃、殊に50～200℃の温度範囲であり、特に好ましいのは、100～180℃の範囲である。表面後架橋溶液は、有利に適当な噴霧混合装置中でポリマー上への噴霧によって施こされる。噴霧に続いて、ポリマー粉末は、熱的に乾燥され、この場合架橋反応は、乾燥前ならびに乾燥中に行なうことができる。好ましいのは、反応混合装置または混合装置および乾燥装置中、例えばレーディゲ混合機 (Loedige-Mischer)、BEP EX混合機、NAUTA混合機、SHUGGI混合機またはPROCESSALL中での架橋剤の溶液の噴霧である。その上、渦動床乾燥機が使用されてもよい。

【0111】

乾燥は、混合装置それ自体中で、ジャケットを加熱するかまたは熱風を吹き込むことによって行なうことができる。同様に、後接続された乾燥機、例えばチャンバードライヤー、回転管炉または加熱可能なスクリュウが適している。しかし、例えば共沸蒸留は、乾燥法として利用されてもよい。反応混合装置または乾燥機中での前記温度での好ましい滞留時間は、60分未満、特に有利に30分未満である。

【0112】

好ましいのは、上記方法であり、この場合、出発ポリマーは、ラジカル重合により得ることができるポリマーの (メタ) アクリル酸またはポリ (メタ) アクリレート、殊にポリマーのアクリル酸またはポリアクリレートであり、この場合には、多官能性のエチレン系不飽和ラジカル架橋剤が使用された。

【0113】

好ましいのは、ラジカル架橋剤が出発ポリマーに対して0.01～5.0質量%、有利に0.02～3.0質量%、特に有利に0.03～2.5質量%、殊に0.05～1.0質量%、特に0.1～0.75質量%の用量で使用されるような方法である。

【0114】

また、本発明の対象は、上記方法の1つにより製造されたポリマーおよび衛生製品、包装材料および不織布への該ポリマーの使用ならびに架橋されたかまたは熱処理によって架橋能を有するポリマーを製造するための上記物質混合物、殊に塗料および染料への使用である。

【0115】

この場合使用することができる架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマー (出発ポリマー) は、殊に (共) 重合された親水性モノマーからなるポリマー、適当なグラフト主鎖上への1つ以上の親水性モノマーのグラフト (コ) ポリマー、架橋されたセルロースエーテルまたは澱粉エーテル、または水性液体中で膨潤可能な天然生成物、例えばグアール誘導体である。前記のヒドロゲルは、当業者に公知であり、例えば米国特許第428082号明細書、ドイツ連邦共和国特許第2706135号明細書、米国特許第4340706号明細書、ドイツ連邦共和国特許第3713601号明細書、ドイツ連邦共和国特許第

10

20

30

40

50

2840010号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4344548号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4020780号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4015085号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3917846号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3807289号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3533337号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3503458号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4244548号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4219607号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4021847号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3831261号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3511086号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3118172号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3028043号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4418881号明細書、欧州特許出願公開第0801483号明細書、欧州特許出願公開第0455985号明細書、欧州特許出願公開第0467073号明細書、欧州特許出願公開第0312952号明細書、欧州特許出願公開第0205874号明細書、欧州特許出願公開第0499774号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2612846号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4020780号明細書、欧州特許出願公開第0205674号明細書、米国特許第5145906号明細書、欧州特許出願公開第0530438号明細書、欧州特許出願公開第0670073号明細書、米国特許第4057521号明細書、米国特許第4062817号明細書、米国特許第4525527号明細書、米国特許第4295987号明細書、米国特許第5011892号明細書、米国特許第4076663号明細書または米国特許第4931497号明細書中に記載されている。特に好適なのは、WO 01/38402の記載と同様の製造方法による架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマー、ならびにドイツ連邦共和国特許出願公開第19854575号明細書の記載と同様の無機有機ハイブリッド架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーである。前記の特許明細書の記載内容、殊に該方法により製造されたヒドロゲルは、表現的に本明細書中での成分である。

10

20

【0116】

グラフト重合によってオレフィン系不飽和酸を得ることができる、架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーに適したグラフト主鎖は、天然に由来してもよいし、合成に由来してもよい。例は、澱粉、セルロースまたはセルロース誘導体ならびに別の多糖類およびオリゴ糖類、ポリアルキレンオキシド、殊にポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシド、ならびに親水性ポリエステルである。

30

【0117】

架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーは、水溶性ポリマーマトリックス上にアクリル酸またはアクリレート راジカルグラフト共重合させることにより得ることができる。適当な水溶性ポリマーマトリックスは、例えばこれに限定される訳ではないが、アルギン酸塩、ポリビニルアルコールおよび多糖類、例えば澱粉である。本発明の範囲内でグラフト重合の場合には、多官能価エチレン系不飽和ラジカル架橋剤が使用される。

【0118】

架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーは、一面でポリマーのアクリル酸またはポリアクリレートからなる有機無機ハイブリッドポリマーであることができ、他面、珪酸塩、アルミン酸塩またはアルミノケイ酸塩であることができる。殊に、ラジカル重合により得ることができたポリマーのアクリル酸またはポリアクリレートを使用することができ、この場合には、多官能価エチレン系不飽和ラジカル架橋剤が使用され、製造法の場合には、水中で可溶性の珪酸塩または可溶性アルミン酸塩またはこれら双方の混合物が使用された。

40

【0119】

好ましい架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーは、殊にポリアクリレート、ポリメタクリレートならびに米国特許第4931497号明細書、米国特許第5011892号明細書および米国特許第5041496号明細書中に記載されたグラフトポリマーである。殊に好ましい架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーは、WO 01/38

50

402中に記載された混練機用ポリマーおよびドイツ連邦共和国特許出願公開第19854575号明細書中に記載された、ポリアクリレートをベースとするハイブリッド有機無機架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーである。

【0120】

本発明により製造された、ラジカル架橋剤として架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーに使用可能な物質は、単独で使用されてもよいし、別の架橋剤、例えば内部架橋剤または表面架橋剤との組合せ物で使用されてもよく、例えば次のもの：

メチレンビスアクリルアミドまたはメチレンビスメタクリルアミド、不飽和モノカルボン酸またはポリカルボン酸とポリオールとのエステル、例えばジアクリレートまたはトリアクリレート、例えばブタンジオールジアクリレートまたはエチレングリコールジアクリレート、またはブタンジオールメタクリレートまたはエチレングリコールメタクリレートならびにトリメチロールプロパントリアクリレートおよびアシル化合物、例えばアシル（メタ）アクリレート、トリアシルシアヌレート、マレイン酸ジアシルエステル、ポリアルキルエステル、テトラアシルオキシエタン、トリアシルアミン、テトラアシルエチレンジアミン、燐酸のアシルエステルならびに例えば欧州特許出願公開第0343427号明細書に記載されているようなビニルホスホン酸誘導体を使用されてよい。更に、適当な共架橋剤は、ペンタエリトリットトリアシルエーテルおよびペンタエリトリットテトラアシルエーテル、ポリエチレングリコールジアシルエーテル、モノエチレングリコールジアシルエーテル、グリセロールジアシルエーテルおよびグリセロールトリアシルエーテル、ソルビトールをベースとするポリアルシルエーテルならびにそのエトキシ化された変体を使用されてもよい。更に、特に好ましい共架橋剤は、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートのエトキシ化誘導体、例えばSartomer社のSartomer（登録商標）SR 9035、ならびにグリセリンジアクリレートおよびグリセリントリアクリレートのエトキシ化誘導体である。勿論、上記架橋剤の混合物が使用されてもよい。

【0121】

特に好ましいのは、唯一のラジカル架橋剤として本発明により製造された、モノアルコキシ化されたポリオールの（メタ）アクリル酸エステルを用いて製造されるような架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーである。

【0122】

架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーは、有利にポリマーのアクリル酸またはポリアクリレートである。

【0123】

架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーは、自体公知の重合法によって製造されることができる。好ましいのは、所謂ゲル重合の方法による水溶液中での重合である。この場合には、上記したように、1つ以上の親水性モノマーおよび場合によっては適当なグラフト主鎖の希釈された、有利に水性の、特に有利に15～50質量%の水溶液は、ラジカル開始剤の存在で有利に機械的混合なしに、トロムスドルフノーリッシュ効果（Trommsdorff-Norrish-Effekt）（Makromolekulare Chemie, 第1巻, 1947年版, 第169頁以降）を利用しながら重合される。重合反応は、0～150℃、特に10～100℃の温度範囲内で、ならびに常圧ならびに高められたかまたは減少された圧力下で実施されてよい。常法と同様に重合は、保護ガス雰囲気中、特に窒素雰囲気下で実施されてよい。重合の開始のために、エネルギーに富んだ電磁線または通常の化学的重合開始剤、例えば有機過酸化物、例えばベンゾイルペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、アゾ化合物、例えばアゾジイソブチロニトリルならびに無機ペルオキシ化合物、例えば $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ または H_2O_2 が採用されてよい。

【0124】

前記の化学的重合開始剤は、場合によっては還元剤、例えばアスコルビン酸、亜硫酸水素ナトリウムおよび硫酸鉄（II）または還元性成分として脂肪族スルフィン酸および芳

香族スルフィン酸、例えばベンゼンスルフィン酸およびトルエンスルフィン酸または前記酸の誘導体を含有する酸化還元系、例えばドイツ連邦共和国特許第1301566号明細書中に記載されているような、スルフィン酸、アルデヒドおよびアミノ化合物からなるマンニヒ付加物との組合せで使用されてよい。ポリマーの品質特性は、ポリマーゲルを50～130℃、特に70～100℃の温度範囲内で数時間、後加熱することによってなお改善されることができる。

【0125】

得られたゲルは、使用されたモノマーに対して0～100モル%、有利に25～100モル%、特に有利に50～85モル%が中和され、この場合には、通常の中和剤、有利にアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物または相応するアルカリ金属炭酸塩、特に有

10

【0126】

通常、中和は、中和剤の混入によって水溶液として達成されるかまたは有利には、固体として達成されてもよい。そのために、ゲルは、機械的に、例えば肉挽き機を用いて微粉砕され、中和剤は、噴霧されるか、散布されるか、または注入され、次に注意深く混合される。そのために、得られたゲル物質は、なお数回均質化のためにウィロー（開繊機）に掛けられてよい。更に、中和されたゲル物質は、ベルト型乾燥機またはロール型乾燥機で、残留湿分含量が特に10質量%、殊に5質量%未満になるまで乾燥される。

【0127】

しかし、重合それ自体は、刊行物中に記載された別の全ての方法により実施されてもよい。殊に、アクリル酸の中和は、上記の記載と同様に重合前に実施されてもよい。更に、重合は、当業者に公知のベルト型反応器または混練反応器中で連続的に実施されてもよいし、非連続的に実施されてもよい。重合をベルト型反応器中で実施する場合には、電磁線、有利にUV線を用いる開始または選択的に酸化還元系を用いる開始が特に好ましい。また、2つの開始方法、電磁線と化学的酸化還元開始剤系との同時の組合せも殊に好ましい。

20

【0128】

その後、乾燥され架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーは、粉碎されかつ篩別されてもよく、この場合には、粉碎のために、通常、シリンダーミル、ピンで留められたディスクミルまたは振動型粉碎ミルが使用されてよい。篩別されたヒドロゲルの好ましい

30

【0129】

更に、本発明の対象は、架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーであり、これは、少なくとも1つの親水性モノマーを重合導入された形で含有しかつ式(I)のモノアルコキシル化されたポリオールの(メタ)アクリル酸エステルと架橋されている。

【0130】

モノアルコキシル化されたポリオールの好ましい(メタ)アクリル酸エステルは、上記に定義されたような式(I)の(メタ)アクリル酸エステルである。

40

【0131】

式(II)によって記載された、(メタ)アクリル酸エステルが架橋剤として前記の架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマー中に使用されているようなモノアルコキシル化されたポリオールは、それぞれアルコキシル化、特にエトキシル化、プロポキシル化または混合されてエトキシル化およびプロポキシル化、殊にエトキシル化または混合されてエトキシル化およびプロポキシル化されており、特に好ましくは、引続きエトキシル化されている。

【0132】

モノアルコキシル化されたポリオールの特に好ましい(メタ)アクリル酸エステルは、

50

モノアルコキシ化されたポリオールがイソプロピリデングリセリンまたはイソプロピリデントリメチロールプロパンに由来する式 (I) の (メタ) アクリル酸エステルである。

【0133】

本発明による架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーのCRC値[g/g]は、本明細書中に記載された方法により測定されることができ、有利に15を上廻り、殊に20を上廻り、特に有利に25を上廻り、殊に30を上廻り、殊に有利に35を上廻る。

【0134】

本発明による架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーのAUL-0.7psi値[g/g]は、本明細書中に記載された方法により測定されることができ、後架橋後に有利に5を上廻り、殊に10を上廻り、特に有利に15を上廻り、殊に20を上廻り、殊に有利に25を上廻る。

10

【0135】

更に、本発明は、衛生製品中への上記の架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーの使用に関する。例えば、衛生製品は、次のように形成されていてよい：

(A) 液体透過性の上部被覆、

(B) 液体非透過性の下部層、

(C) 本発明による架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマー10～100質量%、親水性の繊維材料0～90質量%、

有利に本発明による架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマー30～100質量%、親水性の繊維材料0～70質量%、特に有利に本発明による架橋された膨潤可能なヒドロ

20

ゲル形成ポリマー50～100質量%、親水性の繊維材料0～50質量%、殊に有利に本発明による架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマー70～100質量%、親水性の繊維材料0～30質量%、多くの場合に有利に本発明による架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマー90～100質量%、親水性の繊維材料0～10質量%を含有する(A)と(B)との間に存在する芯材、

(D) 場合によっては直接に芯材(C)の上方または下方に存在する薄織物層および

(E) 場合によっては(A)と(C)との間に存在する吸収層。

【0136】

この場合、衛生製品は、例えば失禁用パット、成人のための失禁用ズボンまたは赤ん坊のためのおむつである。

30

【0137】

液体透過性の被覆(A)は、直接に皮膚との接触を有する層である。この場合、このための材料は、通常合成繊維または半合成繊維からなるかまたはポリエステル、ポリオレフィン、レーヨンまたは天然繊維、例えば木綿のフィルムからなる。編織されていない材料の場合、繊維は、一般に結合剤、例えばポリアクリレートによって結合させることができる。好ましい材料は、ポリエステル、レーヨンおよびその混紡、ポリエチレンおよびポリプロピレンである。液体透過性層のための例は、WO 99/57355、欧州特許出願公開第1023883号明細書中に記載されている。

【0138】

液体非透過性層(B)は、一般にポリエチレンまたはポリプロピレンからのフィルムからなる。

40

【0139】

芯材(C)は、本発明による架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーとともに、親水性の繊維材料を含む。親水性とは、水性液体が急速に繊維上に分布することを意味する。一般に、繊維材料は、セルロース、変性されたセルロース、レーヨン、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートである。特に好ましいのは、セルロース繊維、例えばセルロースである。繊維は、一般に1～200μm、有利に10～100μmの直径を有する。更に、繊維は、1mmの最小長を有する。

【0140】

おむつの構造および形は、一般に公知であり、例えばWO 95/26209、第66頁

50

、第34行～第69頁、第11行、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19604601号明細書、欧州特許出願公開第0316518号明細書および欧州特許出願公開第02020127号明細書中に記載されている。一般に、おむつおよび別の衛生製品は、WO 00/65084、殊に第6～15頁、WO 00/65348、殊に第4～17頁、WO 00/35502、殊に第3～9頁、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19737434号明細書およびWO 98/08439中にも記載されている。女性の衛生のための衛生製品は、以下の刊行物中に記載されている。本発明による、水性液体を吸収する架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーは、女性の衛生のための衛生製品に使用されてよい。女性の衛生についての刊行物は、次の通りである：WO 95/24173：臭いを制御するための吸収製品、WO 91/11977：体液の臭い制御、欧州特許出願公開第0389023号明細書：吸収性衛生製品、WO 94/25077：臭い制御材料、WO 97/01317：吸収性衛生製品、WO 99/18905、欧州特許出願公開第0834297号明細書、米国特許第5762644号明細書、米国特許第5895381号明細書、WO 98/57609、WO 00/65083、WO 00/69485、WO 00/69484、WO 00/69481、米国特許第6123693号明細書、欧州特許出願公開第1104666号明細書、WO 01/24755、WO 01/00115、欧州特許出願公開第0105373号明細書、WO 01/41692、欧州特許出願公開第1074233号明細書。タンポンは、次の明細書中に記載されている：WO 98/48753、WO 98/41179、WO 97/09022、WO 98/46182、WO 98/46181、WO 01/43679、WO 01/43680、WO 00/61052、欧州特許出願公開第1108408号明細書、WO 01/33962、ドイツ連邦共和国特許出願公開第10020662号明細書、WO 01910、WO 01/01908、WO 01/01909、WO 01/01908、WO 01/01905、WO 01/24729。失禁用製品は、次の明細書中に記載されている：個々の失禁者のための廃棄可能な吸収性製品：欧州特許出願公開第0311344号明細書第3～9頁、廃棄可能な吸収性製品：欧州特許出願公開第0850623号明細書、吸収性製品：WO 95/26207、吸収性製品：欧州特許出願公開第0894502号明細書、乾式レイドファブリック構造体：欧州特許出願公開第0850616号明細書、WO 98/22063、WO 97/49365、欧州特許出願公開第0903134号明細書、欧州特許出願公開第0887060号明細書、欧州特許出願公開第0887059号明細書、欧州特許出願公開第0887058号明細書、欧州特許出願公開第0887057号明細書、欧州特許出願公開第0887056号明細書、欧州特許出願公開第0931530号明細書、WO 99/25284、WO 98/48753。女性の衛生製品および失禁用製品は、次の明細書中に記載されている：月経用デバイス：WO 93/22998第26～33頁、体液のための吸収部材：WO 95/26209第36～69頁、廃棄可能な吸収性製品：WO 98/20916第13～24頁、改善された複合吸収性構造体：欧州特許出願公開第0306262号明細書第3～14頁、身体用使い捨て吸収性製品：WO 99/45973。前記の刊行物は、参考のために本明細書中に記載されたものである。

【0141】

本発明による架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーは、卓越して水および水性液体のための吸収剤として適当であり、したがってこのヒドロゲル形成ポリマーは、農場での園芸における水を保持するための手段として、濾過補助手段として、特に衛生製品、例えばおむつ、タンポンまたは生理帯における吸収能を有する構成成分として使用されてよい。

【0142】

上記の架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーに加えて、本発明による吸収性組成物中には、架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーを含有するかまたは架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーが固定されていてよい複合体が存在する。架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーを吸収することができかつさらに吸収層中に組み込

まれていてよい全ての複合体が適している。この種の数多くの組成物は、既に公知である。架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーを組み込むための複合体は、例えば繊維マトリックスであることができ、この繊維マトリックスは、セルロース繊維混合物（エアレイドウェブ、湿式レイドウェブ）または合成ポリマー繊維（溶融吹込成形ウェブ、スパンボンデッドのウェブ）からなるかまたはセルロース繊維と合成繊維からの混紡製品からなる。可能な繊維材料は、引続き以下に詳細に説明されている。エアレイドウェブの方法は、例えばWO 98/28478中に記載されている。更に、連続気泡フォームまたは類似物は、架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーの組み込みのために使用されてよい。

【0143】

選択的にこの種の複合体は、2つの個別層を融合することによって生成することができ、この場合には、架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーを含有する1つの室またはよりいっそう良好に多数の室が形成される。この種の室系は、欧州特許出願公開第0615736号明細書第7頁第26行以降に詳細に記載されている。

【0144】

この場合、2つの層の中の少なくとも1つは、水透過性である。第2の層は、水透過性かまたは水不透過性の何れか1つであることができる。層材料としては、薄織物または他の織物、独立気泡フォームまたは連続気泡フォーム、有孔フィルム、エラストマーまたは繊維材料からなる織物が使用されてよい。吸収性組成物が層の複合体からなる場合には、層材料は、細孔寸法が小さくて十分である細孔構造を有し、架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマー粒子が保留されうる。また、吸収性組成物の複合体についての上記例は、少なくとも2つの層からなるラミネートをも含めており、この場合これらの層の間には、架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーが組み込まれかつ固着されている。

【0145】

一般に、ヒドロゲル粒子を吸収体の内部の芯材に、所謂乾式および湿式の結合性を改善するために固着する方法が存在する。乾式および湿式の結合性とは、架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーが外部からの力の作用を湿式状態でも乾式状態でも保持し、高度に膨潤可能なポリマーの移動または退出を生じないように、架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーを吸収性組成物中に組み込む能力のことである。力の作用とは、なかんずく衛生製品を身に着けた場合に運動の進行中に発生するような機械的負荷のことであるか、または失禁の場合に衛生製品がなかんずく体重の負荷下にあるような体重の負荷のことである。固着のために、当業者に公知である数多くの方法が存在する。熱処理、接着剤、熱可塑性樹脂、結合剤材料の添加による固着の例は、WO 95/26209、第37頁、第36行～第41頁、第14行に記載されている。従って、前記の記載は、本発明の構成成分である。また、湿式強度を上昇させるための方法は、WO 00/36216中に見出される。

【0146】

更に、吸収性の組成物は、担体材料、例えばポリマーフィルムからなることができ、この担体材料上には、高膨潤能を有するヒドロゲル粒子が固着されている。固着は、片側で行なわれてもよいし、両側で行なわれてもよい。担体材料は、水透過性または水不透過性であることができる。

【0147】

吸収性組成物の複合体中には、複合体および架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーの全質量に対して10～100質量%、有利に30～100質量%、特に有利に50～100質量%、殊に有利に70～100質量%、多くの場合に有利には90～100質量%の質量含量を有する架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーが組み込まれている。

【0148】

本発明による吸収性組成物の構造は、繊維網状組織またはマトリックスとして使用される多種多様の繊維材料が基礎となっている。本発明に含まれるのは、天然に由来する繊維

10

20

30

40

50

(変性されたかまたは変性されていない)ならびに合成繊維である。

【0149】

本発明で使用されうる繊維の例についての詳細な概要は、WO 95/26209、第28頁、第9行～第36頁第8行に記載されている。従って、前記の記載は、本発明の構成成分である。

【0150】

セルロース繊維の例は、通常、吸収生成物の場合に使用される全てのもの、例えばフリーズセルロースおよび木綿タイプのセルロースを含む。材料(針葉樹または広葉樹)、製造法、例えば化学的セルロース、半化学的セルロース、化学熱的機械的セルロース(CTMP)および漂白法は、特に制限されていない。即ち、例えば天然のセルロース繊維、例えば木綿、亜麻、絹、羊毛、ジュート、エチルセルロースおよびセルロースアセテートが使用される。

【0151】

適当な合成繊維は、ポリ塩化ビニル、ポリ弗化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル化合物、例えばORLON(登録商標)、ポリビニルアセテート、ポリエチルビニルアセテート、可溶性ポリビニルアルコールまたは非可溶性ポリビニルアルコールから製造されている。合成繊維の例は、熱可塑性ポリオレフィン繊維、例えばポリエチレン繊維(PULPEX(登録商標))、ポリプロピレン繊維およびポリエチレン-ポリプロピレン二成分系繊維、ポリエステル繊維、例えばポリエチレンテレフタレート繊維(DACRON(登録商標)またはKODEL(登録商標))、コポリエステル、ポリビニルアセテート、ポリエチルビニルアセテート、ポリビニルクロリド、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル、ポリアミド、コポリアミド、ポリスチレンおよび前記ポリマーのコポリマーならびにポリエチレンテレフタレート-ポリエチレン-イソフタレートコポリマー、ポリエチルビニルアセテート/ポリプロピレン、ポリエチレン/ポリエステル、ポリプロピレン/ポリエステル、コポリエステル/ポリエステル、ポリアミド繊維(ナイロン)、ポリウレタン繊維、ポリスチレン繊維およびポリアクリルニトリル繊維を含む。好ましいのは、ポリオレフィン繊維、ポリエステル繊維およびその二成分系繊維である。更に、好ましいのは、液体吸収後の顕著な形状安定性のためにスリープ-コア型および並列型のポリオレフィンからの熱時に付着する二成分系繊維である。

【0152】

記載された合成繊維は、有利に熱可塑性繊維との組合せで使用される。熱処理の場合、この熱可塑性繊維は、一部分が存在する繊維材料のマトリックス中に移動し、こうして冷却時に結合個所および新たな補強要素を製出する。付加的に、熱可塑性繊維の添加は、熱処理後に存在する細孔寸法の拡大を意味する。こうして、熱可塑性繊維の連続的な供給によって吸収層の形成中に熱可塑性繊維の含量をラッパーシート(Deckblatt)に向かって上昇させ、それによって同様に孔径の連続的な上昇を生じることが可能にする。熱可塑性繊維は、190℃未満、有利に75～175℃の融点を有する多数の熱可塑性ポリマーから形成されることができる。この温度の場合には、なおセルロース繊維の損傷を予想することができない。

【0153】

前記の合成繊維の長さおよび直径は、特に制限されておらず、一般に1～200mmの長さおよび0.1～100デニール(9000メートル当りのグラム)の直径を有する任意の全ての繊維が有利に使用されてよい。好ましい熱可塑性繊維は、3～50mmの長さ、特に有利に6～12mmの長さを有する。熱可塑性繊維の好ましい直径は、1.4～10デシテックス、特に有利に1.7～3.3デシテックス(10000メートル当りのグラム)である。形状は、特に制限されておらず、例は、織物状、狭い円筒状、切断された糸状/裂けた糸状、ステーブルファイバー状およびエンドレスファイバー状を含む。

【0154】

本発明による吸収性組成物中の繊維は、親水性、疎水性またはこれら双方の組合せであることができる。刊行物"Kontaktwinkel, Benetzbarkeit und Adhaesion", American C

10

20

30

40

50

hemical Society (1964)におけるRobert F. Gouldの定義によれば、液体と繊維（または繊維の表面）との接触角度が 90° 未満であるかまたは液体が同一表面上で自然に拡大する傾向にある場合には、繊維は、親水性と呼称される。これら2つの過程は、一般に同時に存在する。反対に、 90° を上回る接触角度が形成されかつ拡大が観察されない場合には、繊維は、疎水性と呼称される。

【0155】

有利には、親水性繊維材料が使用される。特に有利には、物体側に向かって弱い親水性であり、架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーの周囲領域で最も強い親水性である繊維材料が使用される。製造法において、異なる親水性の層を使用することによって、衝突する液体がヒドロゲルに導かれるような勾配が発生し、この勾配で最終的に吸収が行なわれる。

10

【0156】

本発明による吸収性組成物に使用するのに適した親水性の繊維は、例えばセルロース繊維、変性されたセルロース繊維、レーヨン、ポリエステル繊維、例えばポリエチレンテレフタレート（DACRON（登録商標））および親水性ナイロン（HYDROFIL（登録商標））である。適当な親水性の繊維は、疎水性繊維の親水性化、例えばポリオレフィン（例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリウレタン等）からの熱可塑性繊維を界面活性剤またはシリカで処理することによって得ることもできる。しかし、費用の理由および使用可能性の理由からセルロース繊維が好ましい。

20

【0157】

架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマー粒子は、記載された繊維材料中に埋設される。これは、多種多様な方法で、例えばヒドロゲル材料および繊維と一緒に吸収層をマトリックスの形で形成させることにより行なわれるかまたは高膨潤性のヒドロゲルを繊維混合物からなる層中に堆積させ、この層中で前記ヒドロゲルを最終的に付着剤または層の貼り合わせにより固着させることによって行なわれる。

【0158】

この場合、液体を吸収しかつ分布させる繊維マトリックスは、合成繊維またはセルロース繊維、または合成繊維とセルロース繊維とからなる混紡からなり、この場合（100～0）の合成繊維：（0～100）セルロース繊維の混合比は、変動することができる。使用されるセルロース繊維は、衛生製品の形状安定性を上昇させるために、付加的に化学的に強化されていてよい。

30

【0159】

セルロース繊維の化学的な強化は、種々の方法で達成されることができる。一面で、繊維の強化は、適当な被覆／コーティングを繊維材料に添加することによって達成される。この種の添加剤は、例えばポリアミドエピクロロヒドリン被覆（Kymener（登録商標）557 H, Hercules, Inc. Wilmington Delaware, USA）、ポリアクリルアミド被覆（米国特許第3556932号明細書中の記載または商標Parez（登録商標）631 NC, American Cyanamid Co., Stamford, CT, USAの市販製品として）、メラミンホルムアルデヒド被覆およびポリエチレンイミン被覆を一緒に含む。

【0160】

40

セルロース繊維の化学的強化は、化学反応によって行なわれてもよい。即ち、例えば適当な架橋剤の添加は、繊維内部で起こる架橋を生じさせることができる。適当な架橋剤は、モノマーの架橋に使用される典型的な物質である。この架橋剤に含まれるのは、これに限定されるものではないが、 $C_2 \sim C_8$ ジアルデヒド、酸性の官能基を有する $C_2 \sim C_8$ モノアルデヒドおよび殊に $C_2 \sim C_9$ ポリカルボン酸である。前記系列からの特殊な物質は、例えばグルタルアルデヒド、グリオキサール、グリオキシル酸、ホルムアルデヒドおよびクエン酸である。この物質は、個々のセルロース鎖内で少なくとも2個のヒドロキシル基と反応するかまたは個々のセルロース繊維内で2個の隣接したセルロース鎖間で反応する。架橋によって、繊維の強化が行なわれ、この繊維には、前記処理によってよりいっそう大きな形成安定性が付与される。この繊維は、親水性の性質とともに、強化および弾

50

性からの単一の組合せを有する。この物理的性質は、液体と圧縮力との同時の接触の際にも毛管構造を維持し、早期の崩壊を阻止することを可能にする。

【0161】

化学的に架橋されたセルロース繊維は、公知であり、WO 91/11162、米国特許第3224926号明細書、米国特許第3440135号明細書、米国特許第3932209号明細書、米国特許第4035147号明細書、米国特許第4822453号明細書、米国特許第4888093号明細書、米国特許第4898642号明細書および米国特許第5137537号明細書中に記載されている。化学的架橋は、繊維材料の強化を生じさせ、このことは、最終的に全部の衛生製品の改善された形状安定性に反映されている。個々の層は、当業者に公知の方法、例えば熱処理による溶融、溶融接着剤、ラテックス結合剤の添加等によって互いに結合される。

10

【0162】

例えば、片側または両側で架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーが固着されている担持材料からなる吸収性組成物を得ることができる方法の例は、公知であり、本発明に含まれるが、しかし、これに限定されるものではない。

【0163】

例えば、合成繊維（a）とセルロース繊維（b）とからなる繊維材料混合物中に埋設された、架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマー（c）からなる吸収性組成物を得ることができる方法、但し、この場合（100～0）合成繊維：（0～100）セルロース繊維の混合比は、変動してよいものとし、の例は、（1）（a）、（b）および（c）を同時に混合する方法、（2）（a）と（b）とからなる混合物を（c）中に混入する方法、（3）（b）と（c）とからなる混合物を（a）と混合する方法、（4）（a）と（c）とからなる混合物を（b）中に混入する方法、（5）（b）と（c）を混合し、（a）を連続的に供給する方法、（6）（a）と（c）を混合し、（b）を連続的に供給する方法、および（7）（b）と（c）を別々に（a）中に混入する方法を含む。前記例の中、方法（1）および（5）が好ましい。前記方法で使用される装置は、特に制限されておらず、当業者に公知の通常の装置が使用されてよい。

20

【0164】

相応して製造された吸収性組成物は、場合によっては加熱処理に掛けることができ、したがって卓越した形状安定性を有する吸収性層が生じる。加熱処理のための方法は、特に制限されるものではない。例は、熱風または赤外線を供給することによる加熱処理を含む。加熱処理の場合の温度は、60～230℃、有利に100～200℃、特に有利に100～180℃の範囲内にある。

30

【0165】

加熱処理の時間は、合成繊維の種類、合成繊維の量および衛生製品の製造速度に依存する。一般に、加熱処理の時間は、0.5秒～3分間、有利に1秒～1分間である。

【0166】

吸収性組成物には、一般に、例えば液体に対して透過性の被覆層および液体に対して非透過性の下部層が備えられている。更に、脚部遮断部および接着テープが取り付けられており、こうして衛生製品が完成される。透過性被覆層および非透過性被覆層の材料および種類ならびに脚部遮断部および接着テープの材料および種類は、当業者に公知であり、特に制限されるものではない。このための例は、WO 95/26209中に見出される。

40

【0167】

更に、本発明の対象は、少なくとも1つの親水性のモノマーを重合導入した形で含有しかつ式（I）のモノアルコキシル化されたポリオール（メタ）アクリル酸エステルと架橋されている架橋された膨潤可能なヒドロゲル形成ポリマーを含有する衛生製品である。

【0168】

本発明による方法は、次に例によって詳説される。

【0169】

実施例：

50

全ての量の記載は、別記しない限り、質量部である。

【0170】

例1

イソプロピリデントリメチロールプロパン87gを水中のKOH2.4gと一緒にオートクレーブ中に装入し、共に80℃および減圧（約20ミリバール）下で脱水する。次に、145～155℃で酸化エチレン440gを供給し、前記温度で高められた圧力で反応させる。反応は、圧力変化がもはや観察されなくなった時点で終結している。更に、約150℃でなお30分間さらに攪拌する。不活性ガスでの洗浄および60℃への冷却後に、触媒をピロリン酸ナトリウムの添加および引続く濾過によって分離する。

【0171】

例2

例1と同様に実施する。イソプロピリデングリセリン66gを使用する。

【0172】

例3

約20回エトキシ化されたイソプロピリデントリメチロールプロパン917部（例1による）を水150部および硫酸5部で加水分解し、メチルシクロヘキサン345部中のアクリル酸216部でエステル化する。補助物質として、ヒドロキノンモノメチルエーテル3部、トリフェニル亜リン酸塩1部および次亜リン酸1部を添加する。連行剤が真空蒸留によって除去される前に、水29部を分離する。生成物をK300フィルターにより精製する。

【0173】

例4

例3と同様に実施する。約20回エトキシ化されたイソプロピリデングリセリン880部を使用する（例2による）。

【0174】

比較例

約10cmの縁部の高さおよび18.5cmの直径を有するガラスからなるペトリ皿中に、別の容器中で製造された溶液を移す。この溶液は、次の成分から構成されている：水440g、アクリル酸91.5g、37.3質量%のアクリル酸ナトリウム溶液961.1g、Sartomer（登録商標）SR 9035 3.66g（Sartomer社の約15回エトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート）、過硫酸ナトリウム0.256g、DA ROCURE（登録商標）1173 0.098gおよびIRGACURE（登録商標）651 0.049g（CIBA GEIGY社の2つの光開始剤）。前記のペトリ皿をUV灯UVASPOT L 400 T（Dr. Hoenle GmbH社）の下方で照明箱の中心に置く。このペトリ皿をUV灯と液体表面との距離が20cmであるように置き、それによって約30mW/cm²のUV A照明強さを達成する。この条件下で12分間照射する。重合反応（80～90℃への温度上昇）のために、約5.5cmの厚さのゲル円筒状物が得られ、これを機械的に肉挽き機を用いて粉碎し、160℃で空気循環乾燥箱中で乾燥させ、超遠心ミルを用いて微粉碎する。引き続き、150～800μmの篩画分を単離する。

【0175】

例5

比較例と同様に実施する。約20回モノエトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート4.43部を使用する（例3による）。

【0176】

例6

比較例と同様に実施する。約20回モノエトキシ化されたグリセリントリアクリレート4.28部を使用する（例4による）。

【0177】

試験方法

表面架橋の品質の等級を測定するために、乾燥されたヒドロゲルを次の試験方法を用い

10

20

30

40

50

て試験することができる。

【0178】

遠心分離保持能力（CRC Centrifuge Retention Capacity）

この方法の場合には、ヒドロゲルの自由な膨張可能性をティーバッグ中で測定する。CRCを測定するために、乾燥されたヒドロゲル0.2000±0.0050g（粒子画分106～850μm）を60×85mmの大きさのティーバッグ中に計量供給し、引き続きこのティーバッグを溶接する。このティーバッグを30分間、過剰量の0.9質量%の食塩溶液中に入れる（食塩溶液少なくとも0.831/ポリマー粉末1g）。引き続き、このティーバッグを3分間250Gで遠心分離する。ヒドロゲルによって維持される液体量を遠心分離されたティーバッグを計量することによって測定する。

10

【0179】

0.3psi（2070Pa）の圧力下での吸収量（AUL Absorbency Under Load）

0.3psiでのAULを測定するための測定セルは、下側に36μmの目開きを有する接着された特殊鋼製篩板を有する、60mmの内径および50mmの高さを有するプレキシガラス円筒体である。更に、測定セルには、59mmの直径を有するプラスチック板およびプラスチック板と一緒に測定セル中に組み込むことができる重りが属する。プラスチック板の質量および重りは、一緒になって576gである。0.3psiでのAULの測定を実施するために、空のプレキシガラス円筒体およびプラスチック板の質量を測定し、 W_0 として記録する。次に、ヒドロゲル形成ポリマー0.900±0.005g（粒度分布150～800μm）をプレキシガラス円筒体中に計量供給し、できるだけ均一に特殊鋼製篩板上に分布させる。引き続き、プラスチック板を注意深くプレキシガラス円筒体中に入れ、全体のユニットを計量し、この質量を W_a として記録する。次に、重りをプレキシガラス円筒体中のプラスチック板上に置く。120mmの直径および30mmの高さを有するペトリ皿の中心に、120mmの直径および多孔度0を有するセラミック濾板を置き、濾板の表面が湿潤されることなく、液体表面が濾板表面で閉鎖されるように0.9質量%の塩化ナトリウム溶液を供給する。引き続き、90mmの直径および20μm未満の孔径を有する円形の濾紙（Schleicher & Schuell社のS&S 589黒色テープ）をセラミック板上に置く。次に、ヒドロゲル形成ポリマーを含有するプレキシガラス円筒体をプラスチック板および重りと一緒に濾紙上に置き、そこで60分間放置する。この時間の後、完全なユニットを濾紙のペトリ皿から取り出し、引き続き重りをプレキシガラス円筒体から除去する。膨潤されたヒドロゲルを含むプレキシガラス円筒体をプラスチック板と一緒に計量し、質量を W_b として記録する。

20

30

【0180】

圧力下での吸収量（AUL）は、次のように計算される：

$$AUL \text{ 0.3psi [g/g]} = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

【0181】

抽出可能な含量

16時間後に抽出可能な含量の測定（抽出可能16時間）は、欧州特許出願公開第0811636号明細書第13頁、第1～19行の記載と同様に行なわれる。

【0182】

ヒドロゲルの達成される性質は、次に表中に記載されている：

40

【0183】

【表1】

	CRC [g/g]	AUL (0,3psi)	抽出可能 [%]
比較例	42,0	7,9	15,3
実施例5	38,6	6,9	12,6
実施例6	38,8	6,1	13,4

50

【0184】

当業者にとっては、本発明による架橋剤は、当モル量の使用量でよりいっそう良好に架橋することを簡単に確認することができ、このことは、殊に低い抽出可能な含量で示される。

フロントページの続き

- (72)発明者 ディーター ヘルメリング
ドイツ連邦共和国 ベールーイッゲルハイム アム ヴァッサートゥルム 19
- (72)発明者 トーマス ダニエル
ドイツ連邦共和国 ヴァルトゼー ヨーゼフーハイドンーシュトラッセ 7
- (72)発明者 マルク エリオット
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ニーチェシュトラッセ 76
- (72)発明者 ウルリッヒ リーゲル
ドイツ連邦共和国 ラントシュトゥール カーディナルーフォンベッティンガーシュトラッセ
6
- (72)発明者 フランク ディーチェ
ドイツ連邦共和国 シュリースハイム ドライスイヒーモルゲンヴェーク 1
- (72)発明者 ラインホルト シュヴァルム
ドイツ連邦共和国 ヴァッヘンハイム アム ヒュッテンヴィンガート 6

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 特開昭62-007711 (JP, A)
特表2002-515079 (JP, A)
特開平05-094007 (JP, A)
特表2005-532431 (JP, A)
特開昭60-092324 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 69/54