

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4638734号  
(P4638734)

(45) 発行日 平成23年2月23日(2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8J 3/12 (2006.01)	CO8J 3/12 C E R Z
A61F 13/49 (2006.01)	A41B 13/02 D
A61F 13/53 (2006.01)	A61F 13/18 307B
A61F 13/15 (2006.01)	

請求項の数 28 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2004-530053 (P2004-530053)  
 (86) (22) 出願日 平成15年7月24日 (2003.7.24)  
 (65) 公表番号 特表2005-536599 (P2005-536599A)  
 (43) 公表日 平成17年12月2日 (2005.12.2)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2003/008092  
 (87) 國際公開番号 WO2004/018006  
 (87) 國際公開日 平成16年3月4日 (2004.3.4)  
 審査請求日 平成18年4月7日 (2006.4.7)  
 (31) 優先権主張番号 60/405,783  
 (32) 優先日 平成14年8月23日 (2002.8.23)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 508020155  
 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ  
 ア  
 B A S F S E  
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ  
 エン (番地なし)  
 D-67056 Ludwigshaf  
 e n, Germany  
 (74) 代理人 100061815  
 弁理士 矢野 敏雄  
 (74) 代理人 100094798  
 弁理士 山崎 利臣  
 (74) 代理人 100099483  
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高吸収性ポリマーおよびその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(i) 高吸収性ポリマー 5~55質量%~85質量%、この場合、これらの高吸収性ポリマーは、0.001質量%~5質量%の表面架橋剤を含有し；  
 (ii) 粘土 15質量%~25質量%、この場合、粘土は、高吸収性粒子の表面付近において存在し；かつ、  
 (iii) ケイ酸塩、アルミン酸塩、およびアルミニケイ酸塩から成る群から選択される無機網目形成体 0~25質量%  
 を含有する表面架橋された高吸収性粒子において、  
 前記粒子が、

(a) 内部架橋モノマーの存在下で、高吸収性ポリマーを提供する能力を有する1種またはそれ以上のモノマーを重合することによって、高吸収性ポリマーヒドロゲルを形成し；  
 (b) 高吸収性ポリマーヒドロゲルを粉碎することによって、高吸収性ポリマーヒドロゲル粒子を形成し；  
 (c) 工程 (b) の高吸収性ポリマーヒドロゲル粒子を乾燥させることによって、乾燥した高吸収性粒子を提供し；

(d) 表面架橋剤および粘土を含む混合物を、工程 (c) の高吸収性粒子の表面に適用することによって、表面処理された高吸収性ポリマー粒子を提供し；かつ  
 (e) その後に、表面処理された高吸収性ポリマー粒子を、十分な時間に亘って十分な温度で加熱することによって、表面処理された高吸収性ポリマー粒子を表面架橋し、かつ表

面架橋された高吸収性粒子の表面付近において粘土を配置する、工程を含む方法によって製造されることを特徴とする、表面架橋された高吸収性粒子。

【請求項 2】

無機網目形成体が、5質量%～20質量%の量で存在する、請求項1に記載の粒子。

【請求項 3】

無機網目形成体が、ケイ酸ナトリウム、アルミニン酸ナトリウムまたはこれらの混合物を含む、請求項1または2に記載の粒子。

【請求項 4】

5質量%を下廻る粒子が、200μMまたはそれを下廻る直径を有する、請求項1から3までのいずれか1項に記載の粒子。

【請求項 5】

高吸収性ポリマーが、重合された，-不飽和カルボン酸またはこれらの塩または無水物を含有する、請求項1から4までのいずれか1項に記載の粒子。

【請求項 6】

モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、-クロロアクリル酸、-シアノアクリル酸、-メチルアクリル酸、-フェニルアクリル酸、-アクリルオキシプロピオン酸、ソルビン酸、-クロロソルビン酸、アンゲリカ酸、ケイ皮酸、p-クロロケイ皮酸、-ステアリルアクリル酸、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、マレイン酸、フマル酸、トリカルボキシエチレン、無水マレイン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、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、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-メタクリルオキシプロピルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタクリルオキシエチルホスフェートおよびこれらの混合物から成る群から選択される、請求項1から4までのいずれか1項に記載の粒子。

【請求項 7】

高吸収性ポリマーが、ポリ(アクリル酸)、加水分解デンプンアクリロニトリルグラフトコポリマー、デンプン-アクリル酸グラフトコポリマー、鹼化ビニルアセテート-アクリル酸エステルコポリマー、加水分解アクリロニトリルコポリマー、加水分解アクリルアミドコポリマー、エチレン-マレイン酸無水物コポリマー、イソブチレン-マレイン酸無水物コポリマー、ポリ(ビニルスルホン酸)、ポリ(ビニルホスホン酸)、ポリ(ビニルリン酸)、ポリ(ビニル硫酸)、スルホン化ポリスチレンおよびこれらの塩およびこれらの混合物から成る群から選択される、請求項1から4までのいずれか1項に記載の粒子。

【請求項 8】

高吸収性ポリマーが、ポリ(ビニルアミン)、ポリ(ジアルキルアミノアルキル(メト)アクリルアミド)、ポリエチレンイミン、ポリ(アリルアミン)、ポリ(アリルグアニジン)、ポリ(ジ-メチルジアリルアンモニウム水酸化物)、四級化ポリスチレン誘導体、グアニジン-変性ポリスチレン、四級化ポリ((メト)アクリルアミド)またはエステル類似体、ポリ(ビニルグアニジン)およびこれらの塩およびこれらの混合物から成る群から選択される、請求項1から4までのいずれか1項に記載の粒子。

【請求項 9】

高吸収性ポリマーが、25～100%中和されたポリアクリル酸を含有する、請求項1から4までのいずれか1項に記載の粒子。

【請求項 10】

粘土が、モンモリロナイト、サポナイト、ノントロナイト、ラポナイト、バイデライト、ヘクトライト、ソウコナイト、ステベンザイト、バーミキュライト、ボルコンスコイト、マガタイト、メドモンタイト、ケニヤイトおよびこれらの混合物から成る群から選択された膨潤粘土である、請求項1から9までのいずれか1項に記載の粒子。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

粘土が、カオリン鉱物、蛇紋岩鉱物、マイカ鉱物、クロライト鉱物、セポライト、パリゴルスカイト、ボーキサイトおよびこれらの混合物から成る群から選択された、非膨潤性粘土である、請求項1から9までのいずれか1項に記載の粒子。

【請求項12】

非膨潤性粘土がカオリナイトである、請求項1\_1に記載の粒子。

【請求項13】

粘土が、有機成分および無機成分を有する有機親和性粘土である、請求項1から9までのいずれか1項に記載の粒子。

【請求項14】

有機親和性粘土の無機成分が、スメクタイト、ベントナイト、ヘクトライト、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ステベンザイト、ノントロナイト、イライト、アタパルガイト、ゼオライト、フラー土およびこれらの混合物を含む、請求項1\_3に記載の粒子。 10

【請求項15】

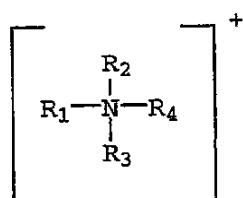
有機親和性粘土の無機成分が、モンモリロナイトを含む、請求項1\_3または1\_4に記載の粒子。

【請求項16】

有機親和性粘土の有機成分が、

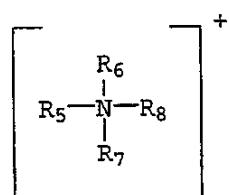
【化1】

20



[式中、R<sub>1</sub>は少なくとも20個の炭素原子を有するアルキル基であり、R<sub>2</sub>は水素、ベンジルまたは少なくとも10個の炭素原子を有するアルキル基であり、かつR<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は独立して、低級アルキル基である]； 30

【化2】



[式中、R<sub>5</sub>はC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>またはC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>であり、R<sub>6</sub>はC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>であり、かつR<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は独立して、14～22個の炭素原子を有する長鎖アルキル基を含むアルキル基である]；またはこれらの混合物を含む、請求項1\_3から1\_5までのいずれか1項に記載の粒子。 40

【請求項17】

有機親和性粘土が、ジメチルベンジル（水素添加黙脂）アンモニウムベントナイト、メチルベンジルジ（水素添加黙脂）アンモニウムベントナイト、ジメチルジ（水素添加黙脂）アンモニウムベントナイト、メチルビス（2-ヒドロキシエチル）オクタデシルアンモニウムベントナイト、3～8個の炭素原子を含有するアミンで処理されたベントナイト粘土およびこれらの混合物から成る群から選択される、請求項1\_3から1\_6までのいずれか1項に記載の粒子。

【請求項18】

50

媒体と、請求項 1 から 17までのいずれか 1 項に記載の高吸収性粒子とを接触させることを含む、水性媒体を吸収する方法。

【請求項 19】

水性媒体が電解質を含有する、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

電解質含有水性媒体が、尿、塩溶液、月経および血液からなる群から選択される、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

請求項 1 から 17のいずれか 1 項に記載の高吸収性粒子を含む、吸収性製品。

【請求項 22】

製品があむつまたは生理用品である、請求項 21 に記載の製品。

10

【請求項 23】

請求項 1 から 17のいずれか 1 項に記載の高吸収性ポリマーを少なくとも 10 質量 % 含有する芯を有するおむつ。

【請求項 24】

さらに芯の第 1 表面と接触するトップシートおよび芯の第 2 表面と接触するバックシートとを含有し、その際、芯の第 2 表面は第 1 表面とは反対側に位置する、請求項 23 に記載のおむつ。

【請求項 25】

さらにトップシートと芯との間に配置された捕捉層を有する、請求項 24 に記載のおむつ。

20

【請求項 26】

請求項 1 から 17までのいずれか 1 項に記載の、吸水性樹脂および粒子表面付近に分布する 15 質量 % ~ 25 質量 % の粘土を有する、表面架橋された高吸収性ポリマー粒子を製造するための方法において、

( a ) ( i ) 高吸収性ポリマーを形成する能力を有する少なくとも 1 種のモノマー、( ii ) 内部架橋剤および( iii ) 重合触媒を含有する水性モノマー混合物を形成し；

( b ) 水性混合物中でモノマーを重合することによって、高吸収性ポリマーヒドロゲルを形成し；

( c ) 高吸収性ポリマーヒドロゲルを粉碎することによって、高吸収性ポリマーヒドロゲル粒子を提供し；

( d ) 高吸収性ポリマーヒドロゲル粒子を、十分な時間で、十分な温度で乾燥させることによって、乾燥した高吸収性ポリマー粒子を提供し；

( e ) 粘土および表面架橋剤の混合物を、乾燥した高吸収性ポリマー粒子の表面に適用することによって、表面処理された高吸収性ポリマー粒子を提供し；かつ、

( f ) 表面処理された高吸収性ポリマー粒子を、十分な時間で、十分な温度で加熱することによって、表面処理された高吸収性ポリマー粒子を表面架橋し、かつ粒子表面付近に粘土を配置させる工程を含むことを特徴とする、表面架橋された高吸収性ポリマー粒子を製造するための方法。

【請求項 27】

30

高吸収性ポリマーを形成する能力を有するモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、2 - クロロアクリル酸、2 - シアノアクリル酸、2 - メチルアクリル酸、2 - フェニルアクリル酸、2 - アクリルオキシプロピオン酸、ソルビン酸、2 - クロロソルビン酸、アンゲリカ酸、ケイ皮酸、2 - クロロケイ皮酸、2 - ステアリルアクリル酸、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、マレイン酸、フマル酸、トリカルボキシエチレン、マレイン酸無水物、ビニルスルホン酸、アリルスルホ酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、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、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 - メタクリルオキシプロピルスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホ酸

40

50

ン酸、メタクリルオキシエチルホスフェートおよびこれらの混合物から成る群から選択される、請求項2 6に記載の方法。

【請求項 2 8】

高吸収性ポリマーが、ポリ(アクリル酸)、加水分解デンプンアクリロニトリルグラフトコポリマー、デンプン-アクリル酸グラフトコポリマー、鹼化ビニルアセテート-アクリル酸エステルコポリマー、加水分解アクリロニトリルコポリマー、加水分解アクリルアミドコポリマー、エチレンマレイン酸無水物コポリマー、イソブチレン-マレイン酸無水物コポリマー、ポリ(ビニルスルホン酸)、ポリ(ビニルホスホン酸)、ポリ(ビニルリン酸)、ポリ(ビニル硫酸)、スルホン化ポリスチレン、ポリ(ビニルアミン)、ポリ(ジアルキルアミノアルキル(メト)アクリルアミド)、軽度に架橋されたポリエチレンイミン、ポリ(アリルアミン)、ポリ(アリルグアニジン)、ポリ(ジメチルジアリルアンモニウム水酸化物)、四級化ポリスチレン誘導体、グアニジン-変性ポリスチレン、四級化ポリ((メト)アクリルアミド)またはこれらのエステル類似体およびこれらの混合物から成る群から選択される、請求項2 6に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は高吸収性ポリマー(SAPs)およびSAPsの改善された製造方法に関する。特に本発明は、表面架橋工程におけるSAP粒子中への粘土の混合に関する。得られた表面架橋されたSAP粒子は、良好な液体吸収性および液体保持特性、特に表面架橋されたSAP粒子の床を通しての液体の浸透性に関して顕著な効果を示す。

20

【0 0 0 2】

背景技術

吸水性樹脂は、サニタリーおよび衛生製品、ワイピングクロス、保水剤、脱水剤、スラッジ凝集剤、使い捨てタオルおよびバスマット、使い捨てドアマット、増粘剤、ペットのための使い捨てトイレシート、凝結防止剤、および種々の薬品のための放出抑制剤において広範囲に使用される。吸水性樹脂は、種々の化学薬品の形態で得ることが可能であり、この場合、これらは、置換または非置換の天然および合成ポリマー、たとえばデンプンアクリロニトリルグラフトポリマーの加水分解生成物、カルボキシメチルセルロース、架橋ポリアクリレート、架橋され、かつ部分的に中和されたイソブチレンと無水マレイン酸とのコポリマー、ビニルアセテート-アクリル酸コポリマーの鹼化生成物、硫酸ポリスチレン、加水分解されたポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドンおよびポリアクリロニトリルである。

30

【0 0 0 3】

これらのポリマーおよび他のポリマーは、従来技術において種々の名前で知られており、たとえば高吸収性ポリマー、ヒドロゲル、親水コロイドおよび吸水性の親水性ポリマーである。本明細書において用語「SAP」は高吸収性ポリマーに関し、かつ包括的に吸水性材料と呼称される。本明細書において用語「SAP粒子」は、乾燥状態での高吸収性ポリマー粒子に関し、特に、水を含まないかまたは粒子の質量を下回る程度の量の水、典型的には、約5質量%を下回る水を含有する粒子に関する。用語「SAPゲル」「SAPヒドロゲル」または「ヒドロゲル」は、水和された状態での高吸収性ポリマーに関するものであって、特に、少なくとも水中でその質量、典型的にその質量の数倍をも吸収する粒子である。「表面処理されたSAP粒子」または「表面架橋されたSAP粒子」の用語は、粒子表面に適用された多官能価化合物によって、架橋された粒子表面付近にその分子鎖を有するSAP粒子に関する。「表面架橋」の用語は、粒子表面付近におけるSAP粒子中の官能性架橋の程度が、一般に、粒子内部におけるSAP粒子中の官能性架橋の程度よりも高いことを意味する。

40

【0 0 0 4】

SAPsは軽度に架橋された親水性ポリマーであり、かつ一般にはGoldmanら、UP特許5669894および5559335で開示されている(参考のための本明細書

50

中に記載される)。SAPsはその化学的同一性において異なっていてもよいが、しかしながらすべてのSAPsは、それ自体の質量と等量かまたは何倍の水性液体の量を、中程度の圧力下であっても吸収および保持する能力を有する。たとえばSAPsは、それ自体の質量の100倍またはそれ以上の蒸留水を吸収することができる。拘束圧下での水性液体吸収能は、衛生製品、たとえばおむつにおいて使用されるSAPに関して重要である。

#### 【0005】

ポリ(アクリル酸)のようなSAPは、典型的には、少なくとも約25モル%、好ましくは少なくとも約50モル%および通常は約70~80モル%中和することで、最適な吸収性を達成する。中和は、モノマーの重合前にアクリル酸モノマーを中和することによって達成することができるか、あるいは重合反応が本質的に完了した後にポリマーを中和してもよい。モノマーの重合およびモノマーの内部架橋の後に、たとえば50~100モル%、好ましくは70~80モル%の部分的中和をおこない、ポリマーをより効果的な乾燥のために、たとえば細断機または剪断機によって細くし、その後に乾燥させ、かつ好ましい粒径に微粉化する。その後にポリマーは、好ましくは表面架橋され、再度乾燥させることで最終的な生成物を形成する。

#### 【0006】

多くの改善が、SAPsの性能および特性、たとえばゲル強度および再吸収容量についておこなわれている。しかしながら、SAPsの製造方法における改善は、相対的ないがしろにされてきた。SAP製造方法の改善は、SAPが、おむつのような吸収性製品において高価な構成成分であることから重要である。したがって、方法の改善によるSAPsコストの減少は、SAPを包含する製品のコストにおいて直接的に影響を及ぼすものである。重要な方法の改善は、SAPの製造速度を増加させることで、与えられた時間内で製造されるSAPの量を増加させることができる。

#### 【0007】

SAP粒子の製造において生じうる一つの問題は、出荷前にSAP粒子から篩分けしなければならない微細な大きさの粒子の生成である。これらの微細な大きさのSAP粒子、特にSAP微粒子は、その後に、SAP製造工程に再循環されるため、廃棄することはない。しかしながら、SAP微粒子の再循環は、SAPの製造工程において特別な工程を附加することとなり、時間消費的であり、かつ再循環されたSAP微粒子が2回に亘って乾燥されることから高価である。

#### 【0008】

SAP製造工程において、SAPヒドロゲル乾燥工程はSAPの製造における律速工程である。典型的な例において、SAPヒドロゲルを、小さい粒径に剪断する場合には、SAPヒドロゲル固体を、乾燥SAP微粒子の添加によって増加させることができ、その結果、ヒドロゲルは、約30~32質量%のポリマーおよび68~70質量%の水を含有する。したがって、SAP微粒子の生成および再循環を減少させるかまたは回避するSAP製造方法は、改善されたSAP製造方法を提供するものである。

#### 【0009】

したがって、微細な大きさのSAP粒子を減少させるか、あるいは本質的に排除することによる、SAPの製造速度を増加させるための方法を提供することは好ましい。改善された方法は、好ましくは、SAP微粒子をSAPヒドロゲルに再度導入する工程を本質的に排除し、かつSAPヒドロゲルの主要部分の二回目の乾燥を本質的に排除する。改善されたSAP製造方法は、SAP製造時間およびエネルギーコストにおける省力化を提供する。さらに改善された方法は、乾燥されたSAP粒子の液体を急速に吸収する能力、良好な液体浸透性およびSAP粒子中およびSAP粒子を介しての導電性に悪影響を及ぼすことなく、かつ加えられた応力または圧力下でのSAP分解またはフローを制限しうる。

#### 【0010】

したがって、本発明は、表面架橋工程中のSAP粒子への粘土の添加を含む、SAP粒子の改善された製造方法に関する。表面架橋工程におけるSAP粒子への粘土の添加によって、SAP微粒子の量が著しく減少し、これによってSAP製造速度の増加が提供さ

10

20

30

40

50

れる。

【0011】

SAP粒子の表面処理はよく知られている。表面架橋されたSAP粒子は、一般には、内部架橋の比較可能な程度を有するSAP粒子よりも高い液体吸収性および保持値を示すが、表面架橋は存在しないものである。従来技術においては、表面架橋されたSAP粒子は、内部よりも表面付近において高い架橋の程度を有するものと認識される。本明細書中では、「表面」は、粒子の外面の境界部分を示す。孔質のSAP粒子に関しては、露出した内部表面もまた表面の定義に包含される。SAPsの表面架橋は、一般には、F.L. Burchholz et al., ed., "Modern Superabsorbent Polymer Technology," Wiley-VCH, New York, NY, 第97頁～第108頁(1988)に記載されている。

10

【0012】

表面架橋に加えて、粘土および他の鉱物材料を、SAP性能改善のためにSAPsに添加することを試みた。たとえば、微粉化された非晶質シリカ、たとえばAEROSIL<sup>®</sup>(Degussa社、DE)またはCAB-O-SIL<sup>®</sup>(Cabot Corporation)、あるいはベントナイトを、SAP粉末またはSAP顆粒の表面上に添加することは公知である。US特許5140076および同4734478では、乾燥SAP粉末の表面架橋中のシリカの添加が開示されている。US特許4286082では、衛生製品において使用するためのシリカとSAPとの混合物を開示している。

【0013】

JP65133028AおよびJP61017542Bでは、疎水性シリカと吸収性ポリマーとの混合物が開示されている。EP0341951、US特許4990338およびUS特許5035892では、抗菌性吸収ポリマーの製造におけるシリカの使用が開示されている。US特許4535098およびEP0227666では、シリカベースのコロイド状物質を添加することによって、SAPsのゲル強度を増強させることを開示している。

20

【0014】

一般には、乾燥SAP粒子とシリカ粉末との混合物中において、シリカはSAP粒子表面と接着し、かつSAP粒子の表面特性を変化させるが、しかしながらその固有の吸収特性については変化させるものではない。たとえば、シリカ粉末は親水性または疎水性であり、この場合、これらは主に液体がSAP粒子によって吸収される速度に影響するものである。

30

【0015】

WO99/64515では、オレフィン不飽和カルボン酸の重合、および重合前、重合中または重合後におけるシリケートの添加による、SAPsの製造を開示している。膨潤ポリマー粒子は、改善された機械的安定性および増加した浸透性を有するものである。しかしながら、シリケート骨格は電荷を欠失しており、浸透圧が生じることはない。この中性のシリケート骨格は、ヒドロゲルの浸透膨潤圧に寄与するものではなく、かつ液体吸収について悪影響を与えるものである。

【0016】

WO99/55767では、カルボキシル-含有モノマーの重合および重合前、重合中および重合後のアルミネートイオンの添加によって得られる、イオン架橋されたSAPsを開示している。イオン架橋された部位の存在は、機械的荷重下で改善されたゲル安定性を提供する。しかしながら、これらヒドロゲルの塩安定性は十分ではなく、かつ網状構造の早発の崩壊が高い塩含量を生じる。

40

【0017】

SAP粒子および粘土を開示する他の特許および出願は、乾燥SPA粒子と、架橋されていないセルロース誘導体、デンプン、特定の粘土および鉱物、およびこれらの混合物から選択された增量剤材料1～75質量%を混合することによって、乾燥固体の、水膨潤性吸収材組成物を開示するものである、GB2082614を含む。

【0018】

50

U S 4 5 0 0 6 7 0 では、水膨潤可能な S A P と無機粉末、好ましくは粘土を含有する吸水性組成物を開示している。組成物は、S A P が重合し、かつ架橋した後に、無機粉末と S A P 粒子とを物理的にブレンドすることによって製造される。

【 0 0 1 9 】

U S 4 7 3 5 9 8 7 では、可逆的懸濁重合工程を介して、部分的に中和されたアクリル酸の重合を開示しており、その際、架橋剤および無機材料、たとえば粘土のポリマービーズ懸濁液中への同時添加、引き続いての共沸脱水を含む。架橋は、脱水工程中での粘土の存在下で生じる。得られた生成物は、塩溶液中での膨潤後に、高い体膨張を有する。

【 0 0 2 0 】

U S 4 9 1 4 0 6 6 では、水の存在下で、S A P とベントナイトとを混合し、ブレンドを圧縮し、かつオリフィスを通して押出すことでペレットを形成し、その後に乾燥させることによって製造される、0.5 ~ 1.5 質量%のS A P および8.5 ~ 9.9.5 質量%のベントナイトクレイを含有するペレットが開示されている。

【 0 0 2 1 】

W O 9 1 / 1 2 0 2 9 およびW O 9 1 / 1 2 0 3 1 では、バインダを用いて、S A P と香気調整剤、好ましくはゼオライトを組合せて含有する組成物を開示している。S A P 粒子は、バインダの存在下で、流動床塗布装置中で、ゼオライトで被覆するか、あるいは、乾燥 S A P 粒子および水と一緒に混合し、かつ混合物を加熱によって乾燥させる。

【 0 0 2 2 】

U S 5 4 1 9 9 5 6 では、S A P 微粒子と無機粉末、たとえばシリカまたは粘土との混合物が開示されている。

【 0 0 2 3 】

U S 5 7 3 3 5 7 6 では、( a ) 水膨潤可能な、合成ポリマーまたはコポリマー、および( b ) 通常の温度で注ぎ入れることが可能な粉末であり、かつ水中で部分的に可溶または不溶の、天然または合成のポリマー化合物を含有する吸収剤を製造するための方法を開示している。吸収剤は中性の增量剤として粘土を含有していてもよい。

【 0 0 2 4 】

E P 0 7 9 9 8 6 1 では、S A P およびS A P 樹脂粒子中に分散された粉末ゼオライトを含有する特定のデオドラント組成物を開示している。組成物は、吸水性樹脂とゼオライト粉末とを水の存在下で混練し、その後に乾燥および粉碎することによって製造する。

【 0 0 2 5 】

U S 6 1 2 4 3 9 1 では、無機粉末、たとえば粘土 0.2 ~ 1.0 質量%を含有する S A P 粒子が、改善されたケーキング防止特性を有することが開示されており、その際、粒子の 6.0 質量%以上が 300  $\mu\text{m}$  を上回る。粘土を表面架橋工程前、工程中または工程後に添加する。

【 0 0 2 6 】

W O 0 0 / 7 5 9 5 8 では、網状のポリマー / 粘土合金を、パーソナルケア製品において使用するために製造する方法を開示している。この方法は、以下の工程を含む：

( a ) 少なくともモノマー、粘土粒子、架橋剤を混合することによって、モノマー / 粘土混合物を製造し、かつ液体を容器中で混合し；

( b ) モノマー / 粘土混合物を、重合開始剤に暴露し；かつ

( c ) モノマー / 粘土混合物を重合することによって、架橋されたポリマー / 粘土合金を形成する。

【 0 0 2 7 】

W O 0 1 / 1 3 9 6 5 では、香気調整のための、ケイ素を多く含むゼオライトを含有する吸水性ポリマーを開示している。ケイ素を多く含むゼオライトは、モノマー溶液、S A P ゲルに添加することができるか、あるいは表面架橋工程中で添加することができる。

【 0 0 2 8 】

W O 0 1 / 3 2 1 1 7 では、部分的に中和された S A P を含有する S A P 組成物が開示されており、その際、ポリマーの少なくとも 30% の官能基は遊離酸の形であり、かつ積

10

20

30

40

50

層された二重の水酸化物アニオン粘土、たとえばハイドロタルサイト粘土である。たとえば、組成物は、粉末 / 粉末混合によって製造される。

【0029】

WO 01 / 68156 では、アルミニケイ酸塩を含有し、かつ増強した浸透性および改善された香気特性を有する親水性の膨潤可能なヒドロゲル - 形成ポリマーを開示している。アルミニケイ酸塩は、重合前、重合中または重合後に添加することができる。

【0030】

しかしながら、膨潤状態である場合には、改善された液体浸透性を有する架橋されたSAP粒子がなおも存在することが必要である。SAPおよび無機材料を含有する前記組成物、たとえば粘土は、この要件を満たすものではない。したがって、本発明は、粘土をSAPヒドロゲルに導入することによって、SAP粒子の浸透速度および吸収速度を改善することに関する。ヒドロゲルの中和前にSAPヒドロゲルに粘土を添加することによって、ヒドロゲルの乾燥を容易にし、かつ著しく、架橋されたSAP粒子を含むおむつ芯による液体吸収速度に関してのSAP - 性能、および膨潤架橋されたSAP粒子を介しての液体浸透性を著しく改善させることができることが見出された。

10

【0031】

したがって本発明は、表面架橋工程中において粘土をSAP粒子に導入することによる、SAP粒子の改善された製造方法に関する。表面架橋中での粘土のSAP粒子への添加は、SAP微粒子の生成を、(a) SAPによる液体吸収性および保持性に関して、および(b) 液体により膨張したSAP粒子を通しての液体吸収性および液体浸透性の速度に関しての、SAP製造に悪影響を及ぼすことなく、SAP微粒子の生成を著しく減少させる。

20

【0032】

発明の開示

本発明は、表面架橋されたSAP粒子およびそのSAP粒子の製造方法に関する。特に、本発明は、吸水性樹脂および粘土を含有するSAP粒子、およびこのような架橋されたSAP粒子を製造するための方法に関する。この場合、この方法は、表面架橋工程中で粘土をSAP粒子に添加するものである。粘土は、SAP粒子の表面付近において存在する。

【0033】

したがって本発明の一つの態様は、- 不飽和カルボン酸、たとえばアクリル酸を、中和されたかまたは中和されていない形で(すなわち、中和度(DN)0~100、好みしくは約50~約80)を含有する、水性モノマー混合物を重合することによって、SAPヒドロゲルを形成し；SAPヒドロゲルを粉碎することによって好ましい粒径にし、かつ必要であるか、あるいは好ましい場合にはSAPヒドロゲルを中和し、その後に、SAPヒドロゲル粒子を乾燥させることで、SAP粒子を提供する。SAP粒子はその後に、粘土の存在下で、表面架橋剤で処理することによる表面架橋工程に導かれる。この方法によって、SAP粒子の表面付近中で粘土を配置させる。

30

【0034】

本発明の他の態様は、SAP粒子を溶液重合法によって製造する方法を提供することであり、この場合、この方法は、(a)(i) 一種またはそれ以上のSAPを提供しうるモノマー、たとえば - 不飽和カルボン酸、たとえばアクリル酸、(ii) 内部架橋モノマーとしてのポリエチレン性不飽和重合可能なカルボン酸および(iii) レドックス触媒系および/または熱的ラジカル開始剤を含有する水性モノマー溶液を形成し、(b) モノマー溶液中でモノマーを十分な量で重合することによって、1000 ppmを下廻る遊離モノマー含量(部/ミリオン)を有するSAPヒドロゲルを形成し、(c) SAPヒドロゲルを、たとえば押出またはゲル剪断によって粉碎することによって、好ましい粒径を有するSAPヒドロゲル粒子を提供し、(d) SAPヒドロゲル粒子を乾燥させることによって、SAP粒子を提供し、かつ(e) SAP粒子の表面架橋を粘度の存在下でおこなうことを含む。

40

【0035】

50

本発明の他の態様は、表面架橋工程においてSAP粒子に、十分な量の粘土を添加することによって、SAP微粒子の製造および再利用を減少させるか、あるいは本質的に回避することを含む、SAP粒子を製造するための方法を提供することである。

【0036】

本発明の他の態様は、表面架橋工程中でSAP粒子に粘土を混合することによって、SAP粒子製造のための単位加工時間を本質的に減少させ、かつ操作コストを減少させる方法を提供することである。

【0037】

本発明の他の態様は、それぞれSAP粒子の質量に対して、約0.001～約5質量%の表面架橋剤および約12～約30%質量部の粘土を含有する、表面処理されたSAP粒子を提供し、かつSAP粒子表面に適用することによって、少なくともSAP粒子表面附近に存在する分子鎖を架橋することである。

10

【0038】

本発明の他の態様は、SAP微粒子の生成を減少させるか、あるいは本質的に排除するSAPの製造方法に関し、その際、SAP粒子は、特に約200μMを下回る直径を有する。この重要な特徴は、SAPからのSAP微粒子を篩分けする必要性を排除し、かつ、SAPヒドロゲル中でのSAP微粒子の再循環および再乾燥を減少させるかまたは本質的に排除する。

【0039】

さらに本発明の他の態様は、吸水性樹脂、25質量%までの無機網目形成体、たとえば粒子中に分散されたケイ酸塩、および約12質量%～約35質量%のSAP粒子の表面附近に分散された粘土を含有する表面架橋されたSAP粒子を提供することであり、その際、表面架橋されたSAP粒子は、良好な液体吸収性、保持性、および浸透特性を有する。

20

【0040】

本発明の他の態様は、SAPおよび粒子の表面附近に分散された粘土を含有するSAP粒子を提供することである。粒子は水性液体のための高い吸収性および保持能力、迅速な液体捕捉速度および良好な液体浸透性を膨潤状態で有し、かつ著しい液体吸収の後に「乾燥した手触り」を維持する。

【0041】

本発明の他の態様は、その表面附近で粘土を有するSAP粒子を含有する組成物を提供することであり、その際、粘土は、(a)膨潤粘土、(b)非膨潤粘土、(c)これらの混合物から成る群から選択され、その際、粘土は、表面架橋工程中においてSAP粒子中に混合される。

30

【0042】

本発明の好ましい実施態様において、SAP粒子は部分的に中和されたSAP、たとえばポリ(アクリル酸)(PAA)またはポリ(ビニルアミン)(PVAm)を含み、この場合、これらは少なくとも25%、100%までの中和されたカルボキシル基またはアミノ基、および非膨潤性の粘土を含有する。

【0043】

本発明の他の態様は、本発明の表面架橋された架橋されたSAP粒子を含む製品を提供することであり、この場合、これらは、たとえば、おむつ、生理用品、女性用衛生製品、成人用おむつ、汎用ワイプおよび織布、およびこれらに類似する吸収性製品である。

40

【0044】

本発明の他の態様および利点は、実施例および従属請求項とに関連する好ましい実施態様に関する詳細な記載から、当業者に明らかにされるものである。

【0045】

好ましい実施態様の詳細な記載

本発明は、(a)表面架橋されたSAPおよび(b)粘土を有する吸収性粒子に関する。SAPおよび粘土は、ばらばらのSAP粒子とばらばらの粘土粒子との混合物ではなく、単一粒子の形で存在する。粘土は、SAP粒子の表面架橋中に、SAP粒子に導入され

50

、かつ S A P 粒子の表面付近に存在する。

【 0 0 4 6 】

本発明の重要な特徴によれば、S A P 粒子は約 5 0 質量% ~ 約 8 8 質量%、および好ましくは約 5 5 質量% ~ 約 8 5 質量%の表面架橋された S A P を含有する。本発明の完全な利点を達成するために、粒子は、約 6 0 質量% ~ 約 8 5 質量%の表面架橋された S A P を含有する。S A P 粒子は、約 1 2 質量% ~ 約 3 5 質量%、および好ましくは約 1 5 質量% ~ 約 2 5 質量%の粘土を含有する。本発明の完全な利点を達成するために、組成物は約 1 5 質量% ~ 約 2 0 質量%の粘土を含有する。表面架橋された S A P 粒子は、場合によっては、約 2 5 質量%までの無機網目形成体、たとえばケイ酸塩、たとえばケイ酸ナトリウムを含有することができる。

10

【 0 0 4 7 】

本発明の S A P 粒子の吸水性樹脂成分は、公知の連続的および非連続的製法によって製造される。S A P 粒子の吸水性樹脂成分を含有するモノマーは、典型的には水性溶液中で重合され、S A P ヒドロゲルを形成する。しかしながら、本発明の吸水性樹脂成分は、当業者に公知の任意の他の方法によって製造されてもよく、この場合、これらは、たとえば逆懸濁重合であってもよい。

【 0 0 4 8 】

S A P のモノマーは、カルボン酸置換基またはカルボン酸置換基に対する前駆物質を有するエチレン性モノマー、たとえば、- 不飽和カルボン酸またはこれらの無水物、典型的にはアクリル酸、またはアクリロニトリルまたは(メタ)アクリルアミド、またはアミン置換基またはアミン置換基に対する前駆物質を有するエチレン性モノマー、たとえば N - ビニルアセトアミドを含む。重合中で使用されるモノマーは、中和されていないか、あるいは中和された形であって、たとえば 0 ~ 1 0 0 % のカルボキシル基またはアミノ基を、遊離酸または遊離塩基の形でそれぞれ含有する。重合工程の生成物は、S A P ヒドロゲルである。一般に、S A P ヒドロゲルは、機械的粉碎、すなわち、S A P ヒドロゲルの粒径を、たとえば剪断によって減少させる。その後に、S A P ヒドロゲル粒子を乾燥させ水を除去し、かつ乾燥 S A P 粒子を提供する。乾燥 S A P 粒子は、場合により他の機械的手段によって、粒径を減少させ、かつ剪断、粉碎および篩い分けを含む分粒を実施する。表面架橋剤を乾燥させた S A P 粒子に適用させる。一般に、表面架橋剤の適用の後に、S A P 粒子を、表面架橋剤が S A P のカルボキシル基またはアミノ基の一部分と反応する条件に置き、S A P 粒子の表面を架橋する。

20

【 0 0 4 9 】

S A P 粒子を製造するための一つの方法において、- 不飽和カルボン酸を中和されたかまたは中和されていない形で包含するモノマーを、水性溶液として、非攪拌型豊形反応器に添加する。水性モノマー溶液はさらに場合による成分を含んでいてもよく、かつ典型的には、内部架橋剤を含み、生じるポリマーを水不溶性にする。適した反応条件での適した開始剤の添加は、モノマーおよび内部架橋剤の重合を導き、S A P ヒドロゲルを形成する。このような方法において、一般に、水性モノマー溶液は、ポリマーの固体粒子が形成されるまで単相系として保持される。

【 0 0 5 0 】

40

溶液重合から得られた S A P ヒドロゲルは、典型的には、ポリマー約 2 6 質量%を含有する硬いゲルである。S A P ヒドロゲルの残りの部分は本質的にはほぼ水である。その後に S A P ヒドロゲルを粉碎工程に置き、その際、S A P ヒドロゲルは剪断されるか、あるいは押し出され、好ましい粒度分布の S A P ヒドロゲルを提供する。典型的には、ゲル剪断工程中で、乾燥 S A P 微粒子を S A P ヒドロゲル中に再循環させ、S A P ヒドロゲル中のポリマー量を、乾燥工程前に約 3 0 質量% ~ 約 3 2 質量%に増加させる。必要であるかまたは好ましい場合には、S A P ヒドロゲルを中和させ、ゲル剪断工程中の予め定められた中和の程度にする。ゲルの剪断工程の後に、S A P ヒドロゲルは、約 6 8 質量% ~ 約 7 0 質量%の水を含有し、この場合、これらは、乾燥工程中で除去され、乾燥 S A P 粒子を提供する。その後に乾燥 S A P 粒子を表面架橋する。

50

## 【0051】

SAP粒子の剪断および粉碎は、SAP微粒子の約20～約25%を生じ、特に、SAP粒子は、200μm未満の直径を有する。このような微粒子は、吸収製品中の使用のために不適切であるが、しかしながら、排除するにはかなりの費用がかかる。したがって、SAP微粒子をSAPヒドロゲル中に、前記に示したような少量で再循環させる。しかしながら、それぞれのSAP回分は、付加的なSAP微粒子を提供するため、したがって問題が生じうる。

## 【0052】

SAP微粒子の問題は、SAP粒子の篩分けを含むSAP製造工程への再循環工程の付加の費用に関するものであって、一度乾燥されたSAP微粒子を再度ヒドロゲル中に導入し、その後に、SAPの一部分を再度燥させる。SAP粒子の生成は、SAPの生成速度に悪影響を及ぼし、それというのもSAP製造工程中の律速工程が乾燥工程であって、かつ一度乾燥されたSAP微粒子の再循環が、SAP粒子の一部の再度の乾燥を要求するためである。

10

## 【0053】

したがって、SAP微粒子の製造を減少させたかまたは本質的に排除するSAP製造方法は、従来技術に対して本質的に有利である。本発明はこのような方法に関するものである。

## 【0054】

より詳細には、架橋工程中で粘土をSAP粒子に添加することによって、SAP微粒子の生成を減少させるかまたは本質的に排除することが見出され、これによってSAP微粒子の再循環工程を排除するか、あるいは再循環工程の範囲において少なくとも本質的に減少させる。表面架橋工程中の粘土の添加は、SAPの性能に悪影響を及ぼすことなく、種々の特性、たとえば、液体に対するSAP粒子の浸透性を改善させる。

20

## 【0055】

表面架橋工程は、典型的には、SAP粒子を合成し、乾燥され適切な含水量にした直後に実施され、かつ分粒する。本発明の重要な特徴によれば、粘土は、表面架橋工程中においてSAP粒子に混合される。SAP粒子中に混合された粘土量は、SAP粒子の質量に対して約12質量%～約35質量%である。粘土のSAP表面への混合は、SAP微粒子量を約70%～約95%、および典型的には約75%～約90%減少することが見出された。

30

## 【0056】

本発明によれば、SAP微粒子を含む、モノマーの重合から得られるSAP粒子は、粘土、典型的には水性粘土スラリーとしての粘土の存在下で表面架橋される。本発明の表面架橋されたSAP粒子は、SAP粒子表面付近に分散された粘土を有する。表面架橋されたSAP粒子は、たとえば、SAPを提供しうる少なくとも1種のビニルモノマー、たとえば、-不飽和カルボン酸を、中和されたか、および/または中和されていない形で重合する工程を含む方法によって、SAPヒドロゲルを形成し、SAPヒドロゲルを乾燥することでSAP粒子を形成し、粘土および表面架橋剤を含有する混合物を、SAP粒子表面に適用し、その後に、表面処理されたSAP粒子を加熱し、表面架橋を提供し、かつSAP粒子表面付近において粘土を配置する。

40

## 【0057】

本明細書中の残りの部分は、特に、アクリル酸をベースとするSAPに関する。しかしながら他のビニルモノマー（たとえばビニルアミンおよびその前駆体）および他の-不飽和カルボン酸、無水物およびカルボン酸前駆体は使用されてもよく、その質量の数倍もの水性液体を吸収する能力を有し、かつ本発明の吸収製品において有用なSAP粒子を製造する。特に、本発明の表面架橋されたSAP粒子およびその製造方法は、SAP微粒子の生成を減少させるかまたは本質的に排除し、したがって、SAP微粒子の再循環に関する時間および費用を、SAPを製造するために使用されるビニルモノマーおよび/または-不飽和カルボン酸の同一性とは無関係に減少させる。さらに本発明による表

50

面架橋された S A P 粒子は、液体膨潤された粒子の改善された液体透過性を示し、かつ、改善された、液体膨潤された粒子の乾燥した手触りを有する。

【 0 0 5 8 】

本発明の表面架橋された S A P - 粒子は、吸収性製品、たとえばおむつ、生理用品および成人用おむつにおいて使用することができる。粒子は特に、吸収性の電解質含有液、たとえば尿および血液において有用である。

【 0 0 5 9 】

本発明の種々の実施態様および本発明の表面架橋された S A P 粒子の成分の記載については、以下によって制限されることはない。

【 0 0 6 0 】

10

高吸収性ポリマー ( S A P ) 成分

本発明の架橋された S A P 粒子中で使用される S A P は、 S A P が水性液体をその質量の何倍も吸収する能力があり、かつ膨潤してヒドロゲルを形成することによってのみ限定されるものである。 S A P は、酸性の吸水性樹脂または塩基性の吸水性樹脂であってもよい。 S A P の製造において有用なモノマーは、 U S S 1 4 9 7 5 0 および W O 0 1 / 6 8 1 5 6 において開示されている（これらは参考のために示すものである）。本発明の S A P 粒子の S A P 成分は、酸性または塩基性の吸水性樹脂を、約 2 5 ~ 1 0 0 % 中和された形で、すなわち、約 2 5 ~ 約 1 0 0 の中和度 ( D N ) で有する。

【 0 0 6 1 】

20

S A P は、本来、アニオン性（酸性の吸水性樹脂）またはカチオン性（塩基性の吸水性樹脂）であってもよい。アニオン S A P s は、酸性の吸水性樹脂をベースとする。アニオン S A P s は、強酸性または弱酸性のどちらであってもよく、その中和された形で S A P として作用する任意の樹脂であってもよい。酸性樹脂は、典型的には、複数個のカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、リン酸および / または硫酸部分を有するものである。

【 0 0 6 2 】

好み S A P は、酸性の吸水性樹脂であり、この場合、これらは 2 5 ~ 1 0 0 % 中和されていてもよい。酸性の吸水性樹脂は、単一の樹脂であるか、あるいは樹脂混合物であってもよい。酸性樹脂は、ホモ - ポリマーまたはコポリマーであってもよい。酸性の吸水性樹脂の性質としては、樹脂が、中和された形の場合に、少なくともその質量の 1 0 倍の水中での膨潤性および吸収性を有する限りは制限されることはない。

30

【 0 0 6 3 】

酸性の吸水性樹脂は、典型的には軽度に架橋されたアクリル酸樹脂、たとえば軽度に架橋されたポリ（アクリル酸）である。軽度に架橋された酸性樹脂は、典型的には、アシル部分を含有する酸性モノマー、たとえばアクリル酸、または酸基を提供しうる部分、すなわちアクリロニトリルを、内部架橋モノマー、すなわち多官能価有機化合物の存在下で重合することによって製造される。酸性樹脂は、他の共重合可能な単位、すなわち他のモノエチレン性不飽和コモノマー、この場合、これらは従来技術から公知のもの、をポリマーが本質的に、すなわち少なくとも 1 0 % 、および好みは少なくとも 2 5 % の酸性モノマー単位である限り含有することができる。本発明の完全な利点を達成するために、酸性樹脂は、少なくとも 5 0 % 、および好みは少なくとも 7 5 % および 1 0 0 % までの酸性モノマー単位を含有する。

40

【 0 0 6 4 】

酸性吸水性樹脂において有用なエチレン性不飽和カルボン酸およびカルボン酸無水物モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 - クロロアクリル酸、 - シクロアクリル酸、 - メチルアクリル酸（クロトン酸）、 - フェニルアクリル酸、 - アクリルオキシ - プロピオン酸、ソルビン酸、 - クロロソルビン酸、アンゲリカ酸、ケイ皮酸、 p - クロロケイ皮酸、 - ステアリルアクリル酸、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、マレイン酸、フマル酸、トリカルボキシエチレンおよび無水マレイン酸である。アクリル酸は、 S A P の製造に関する最も好みのエチレン性不飽和カルボン酸である。

50

## 【0065】

エチレン性不飽和スルホン酸モノマーは、脂肪族および芳香族ビニルスルホン酸、たとえばビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルおよびメタクリルスルホン酸、たとえばスルホエチルアクリレート、スルホエチルメト-アクリレート、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-メタクリルオキシプロピルスルホン酸、および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である。ホスフェート-含有酸性樹脂は、リン酸部分を含有するエチレン性不飽和モノマー、たとえばメタクリルオキシエチルホスフェートを単重合または共重合することによって得られる。適したSAP-形成モノマーの広範囲の例は、U.S.特許4076663中で見出すことができる（参考のために記載する）。 10

## 【0066】

アニオンSAPsは、たとえばポリ（アクリル酸）、加水分解デンプン-アクリロニトリルグラフトコポリマー、デンプン-アクリル酸グラフトコポリマー、鹼化ビニルアセテート-アクリル酸エステルコポリマー、加水分解アクリロニトリルコポリマー、加水分解アクリルアミドコポリマー、エチレン-無水マレイン酸コポリマー、イソブチレン-無水マレイン酸コポリマー、ポリ（ビニルスルホン酸）、ポリ（ビニル-ホスホン酸）、ポリ（ビニルリン酸）、ポリ（ビニル硫酸）、スルホン化ポリスチレンおよびこれらの混合物である。好ましいアニオンSAPはポリ（アクリル酸）である。

## 【0067】

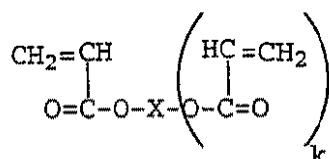
酸性モノマー、および存在する場合には共重合可能なモノマーの重合は、通常はラジカル法によって、多官能性内部架橋モノマーの存在下で実施される。酸性樹脂は、ポリマーが水不溶性である十分な程度で架橋される。架橋は、酸性樹脂を本質的に水不溶性にし、かつ部分的に、樹脂の吸収能力を定めるのに役立つ。吸収適用における使用に関しては、酸性樹脂は軽度に架橋され、特に約20%を下廻る架橋密度、好ましくは約10%を下廻る架橋密度、かつ最も好ましくは約0.01~約7%の架橋密度を有する。 20

## 【0068】

内部架橋モノマーは、最も好ましくは、全モノマー量に対して約7質量%を下廻り、かつ典型的には約0.1~約5質量%の量で使用される。内部架橋モノマーの例は、これにより制限されることは無いが、以下の式（I）

## 【0069】

## 【化1】

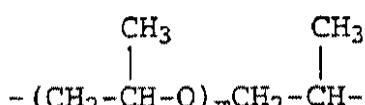


(I)

[式中、Xはエチレン、プロピレン、トリメチレン、シクロヘキシル、ヘキサメチレン、2-ヒドロキシプロピレン、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であるか、あるいは 40

## 【0070】

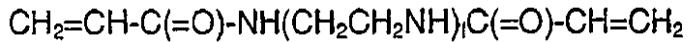
## 【化2】



（式中、nおよびmは独立して、5~40の整数である）であり、かつkは1または2である]のポリアクリル（またはポリメタクリル）酸エステル；および以下の式（II） 50

【0071】

【化3】



[式中、Iは2または3である]によって示されるビスアクリルアミドである。

【0072】

式(I)の化合物は、ポリオール、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、ペントエリトリトール、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と、アクリル酸またはメタクリル酸との反応によって製造される。式(II)の化合物は、ポリアルキレンポリアミン、たとえばジエチレントリアミンおよびトリエチレンテトラミンと、アクリル酸との反応によって得られる。特定の架橋モノマーは、U.S.特許6222091に開示されている(これらは参考のためにのみ記載されている)。特に好ましい架橋剤は、ペントエリトリトール トリアリル エーテル、ペントエリトリトール トリアクリレート、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N'-メチレンビスマタクリルアミド、エチレングリコールジメタクリレート、およびトリメチロールプロパン トリアクリレートである。

【0073】

酸性樹脂と同様に、塩基性吸水性樹脂、特にカチオンSAPは、本発明による架橋されたSAP粒子において有用であり、強塩基または弱塩基の吸水性樹脂であってもよい。塩基性の吸水性樹脂は、単一の樹脂であるか、あるいは樹脂の混合物であってもよい。塩基性樹脂はホモポリマーまたはコポリマーであってもよい。塩基性樹脂の性質は、塩基性樹脂が電荷された形である場合には、水中でその質量の少なくとも10倍の膨潤性および吸収性を有する限り、制限されることはない。弱塩基性樹脂は、好ましくはそのカチオンの形で存在し、特に約25~100%の塩基性部分、たとえばアミノ基であり、電荷の形で存在する。強塩基性樹脂は、典型的にはヒドロキシド(OH)またはバイカーボネート(HCO<sub>3</sub>)の形で存在する。

【0074】

塩基性吸水性樹脂は、典型的には軽度に架橋された樹脂、たとえばポリ(ビニルアミン)またはポリ(ジアルキルアミノアルキル(メト)アクリル-アミド)である。さらに塩基性樹脂は、たとえば軽度に架橋されたポリエチレンイミン、ポリ(アリルアミン)、ポリ(アリルグアニジン)、ポリ(ジメチルジアリルアンモニウム ヒドロキシド)、四級化ポリ-スチレン誘導体、グアニジン-改質化ポリスチレン、四級化ポリ((メト)アクリルアミド)またはエステル類似体である(参考のためにのみ記載されているU.S.特許6235965を参照)。軽度に架橋された塩基性吸水性樹脂は、他の共重合可能な単位を含有していてもよく、かつ、前記酸性吸水性樹脂で示したように、内部架橋モノマーを用いて架橋する。好ましい塩基性樹脂は、ポリ(ビニルアミン)、ポリエチレンイミン、ポリ(ビニルグアニジン)、ポリ(ジメチルアミノエチル アクリルアミド)(ポリ(DAEA))、およびポリ(ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド)(ポリ(DMAPMA))を含む。

【0075】

本発明によるSAP粒子中に使用される塩基性吸水性樹脂は、典型的には、アミノ基またはグアニジノ基を含有する。したがって、水溶性塩基性樹脂は、さらに溶液中で、水性またはアルコール性媒体中で、架橋されていない塩基性樹脂を懸濁するかまたは溶解することによって架橋することができ、その後に、塩基性樹脂のアミノ基との反応によって塩基性樹脂を架橋しうる二官能性または多官能性化合物を添加することによって、架橋することができる。このような架橋剤は、U.S.特許6235956に記載されている(これらは、参考のためにのみ示される)。さらに架橋剤は、Pinschmidt Jr.ら、U.S.特許5085787(これらは参考のためにのみ記載されている)およびEP450

923において開示されている。好ましい架橋剤は、エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)、水溶性ジグリシジルエーテル、およびジプロモアルカン、アルコール溶解性化合物である。

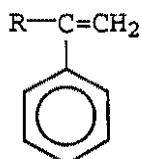
【0076】

酸性樹脂または塩基性樹脂への共重合可能なモノマーの導入は、これに制限されることはないが、エチレン、プロピレン、イソブチレン、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルアクリレートおよびメタクリレート、ビニルアセテート、メチルビニルエーテル、および以下の式

【0077】

【化4】

10



[式中、Rは水素またはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキル基であり、その際、フェニル環は場合によっては1～4個のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルまたはヒドロキシ基によって置換されている]を有するスチレン化合物を含む。

【0078】

適したC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルアクリレートは、これに制限されることはないが、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート等およびこれらの混合物を含む。適したC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルメタクリレートは、これに制限されることはないが、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-プロピルメチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート等およびこれらの混合物またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルアクリレートとの混合物を含む。適したスチレン化合物は、これに制限されることはないが、スチレン、p-メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン等およびこれらの混合物またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルアクリレートおよび/またはメタクリレートとの混合物を含む。

【0079】

20

さらに本発明の表面架橋されたSAP粒子は、0～約25質量%、好ましくは約5～約20質量%の無機網目形成体を含有し、この場合、これらは制限されることはないが、ケイ酸塩、たとえばケイ酸ナトリウム、アルミニン酸塩、たとえばアルミニン酸ナトリウム、またはアルミニノケイ酸塩である。アルミニノケイ酸塩に関する詳細については、WO01/68156に記載されている(参考のためにのみ示す)。

【0080】

SAPsの製造における使用が知られている、任意の重合開始剤を使用することができる。有用な開始剤の例はレドックスおよび熱開始剤、たとえばUS6359049に開示されているものである(これらは参考のためにのみ記載されている)。レドックスおよび熱開始剤は、単独でかまたは適した組合せ物中で使用することができる。勿論、特に好ましい開始剤は、過硫酸アンモニウムおよび亜硫酸水素ナトリウムを含むレドックス開始剤、アゾ開始剤、たとえばアゾビスイソブチロニトリルおよび2、2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジ-ヒドロクロリド、商業的に入手可能なV-50(Wako Chemicals USA Inc., Richmond, Virginia)である。開始剤は、典型的には固体として算定される。アクリル酸モノマーに対して約0.1～約10%の固体、好ましくはモノマーに対して約0.5～約5%の量で使用する。開始剤の量および種類にかかわらず、開始剤は、場合によってはイソプロピルアルコール、アルキルメルカプタンまたはポリ(アクリル酸)の分子量を調整するための他の連鎖移動剤と一緒に使用することができる。

【0081】

40

50

さらに、紫外線(UV)は、アクリル酸の重合に使用することができる。UV光は、レドックス開始剤および/またはラジカル開始剤と一緒に使用することができる。UV光を重合工程で使用する場合には、光開始剤はさらに反応混合物中に、当業者に公知の量で添加される。適した光開始剤は、これに制限されることはないが、2-ヒドロキシ-1-[4-(ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]-2-メチル-1-プロパン(Ciba Additives of Hawthorne, New York, IRGACURE<sup>®</sup> 2959)および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン(Ciba Additives DAROCUR<sup>®</sup> 1173)である。

#### 【0082】

表面架橋されたSAP粒子のSAP成分を製造するために有用な工業的方法は、SAPsを合成するために商業的に使用されるすべての方法を含み、この場合、これらは、「Modern Superabsorbent Polymer Technology」、F. L. Buchholz and A. T. Graham、P Wiley-VCH(1988)第3章に記載されている。アクリル酸を重合するための適した方法は、水性溶液重合であり、その際、アクリル酸および重合開始剤を含有する水性溶液は、重合反応および架橋反応に、内部架橋モノマー、たとえばメチレンビスアクリルアミドを添加することによって実施される。

#### 【0083】

上記で示したように、重合反応を急速に実施することで、高粘性ヒドロゲルを得て、これらを、たとえば平面、たとえば連続的可動式コンベアーベルト上で押出す。その後にSAPヒドロゲルを粉碎し、粘土をこれに添加し、ただちに粉碎されたSAPヒドロゲル粒子と一緒に混合した。均質混合物をその後に、適した塩基、たとえば炭酸ナトリウムで中和し、かつ場合によっては粉碎することで、約25%～約100%、好ましくは約50%～約85%、より好ましくは約65%～約80%の中和度(DN)を有する架橋されたSAPヒドロゲルを提供する。

#### 【0084】

中和の後に、粘性の架橋されたSAPヒドロゲル粒子を脱水し(すなわち乾燥させ)、SAP-粒子を固体または粉体の形で得た。脱水工程は、たとえば粘性のSAP粘土ヒドロゲル粒子を、約120°の温度で、約1～約2時間に亘って強制空気炉中で加熱するか、あるいは粘性ヒドロゲルを一晩に亘って約60°の温度で加熱することによって実施することができる。その後に、乾燥された架橋されたSAP粒子は、前記のように粘土の存在下で、表面架橋剤を用いて表面架橋する。

#### 【0085】

好ましいSAPは、中和されたポリ(アクリル酸)、特にPAAである。SAP粒子製造のための制限のない例は、US特許6187828に記載されている(参考のために示すものである)。適したPAAは、以下のようにして製造することができる。この開示は、主としてポリ(アクリル酸)(特にPAA)の製造方法に関するが、しかしながら他の酸性および塩基性の吸水性樹脂は、同一または異なる方法によって製造することができる。

#### 【0086】

##### 例1

一般に、PAAは約10%～約40質量%、好ましくは約15%～約35質量%、より好ましくは約20%～約30質量%、および最も好ましくは約25%～約28質量%のアクリル酸を含有する水性溶液から製造することができ、その際、内在性架橋モノマーの適切な量を含む。得られたPAAは、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウムまたはこれらの混合物で中和し、DN=60～95にした。

#### 【0087】

特に、25質量%のアクリル酸、0.07モル%のメチレンビスアクリルアミド、開始剤(2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリドおよび過硫酸ナトリウム)の適切な量を含有する溶液は、18°の開始温度でヒドロゲルを得て、炭酸ナトリ

10

20

30

40

50

ウム粉末で中和することでDN = 75%にし、その後に乾燥、粉碎、分粒および表面架橋による後変性をおこない、41.2 g m / g mの平均ゲル量、34.1 g m / g m (0.28 psi 荷重)および27.1 g m / g m (0.7 psi 荷重)の荷重(AUL)下での吸収、7.7質量%の抽出分および140部/ミリオン(ppm)の残留アクリル酸量を示した。

#### 【0088】

本発明の重要な特徴にしたがって、乾燥され、粉碎されたSAP粒子からのSAP微粒子を篩分けまたはシープすることは必要ではなく、それというのも粘土の存在下で表面架橋が、SAPからのSAP微粒子を減少させるかまたは本質的に排除するためである。必要であるか、あるいは好ましい場合には、大きい粒径のSAP粒子、たとえば、直径において800 μmを上廻るものについては、乾燥され、粉碎されたSAP粒子から篩分けまたはシープすることができる。

#### 表面架橋剤

本発明のSAP粒子は、表面架橋されている。表面架橋は、SAP粒子と表面架橋剤の溶液とを接触させ、主にSAP粒子の外表面のみを湿潤させることによって達成される。SAP粒子の表面架橋および乾燥はその後に、好ましくはSAP粒子の少なくとも湿潤された表面を加熱することによっておこなわれる。

#### 【0089】

典型的には、SAP粒子は表面架橋剤の溶液を用いて処理される。溶液は約0.01%～約4質量%、および好ましくは約0.4%～約2質量%の表面架橋剤を、適した溶剤中で、たとえば水またはアルコール中で含有する。溶液は、微粉噴霧として自由にタンブリングされたSAP粒子の表面に、SAP粒子と表面架橋剤溶液との比 約1:0.01～約1:0.5質量部で適用されてもよい。好ましい吸収特性を達成するために、表面架橋剤は、SAP粒子の表面上に均一に分散される。この目的のために、混合を適したミキサ中、たとえば流動床ミキサ、パドルミキサ、回転ディスクミキサ、リボンミキサ、スクリューミキサ、練りロールまたはツインウォームミキサである。

#### 【0090】

表面架橋剤は、表面架橋されたSAP粒子の0.001質量%～約5質量%、好ましくは0.01～約2質量%の量で存在する。本発明の完全な利点を達成するために、表面架橋剤は、約0.05～約1質量%の表面架橋されたSAP粒子の量で存在する。

#### 【0091】

架橋反応および表面処理されたSAP粒子の乾燥は、表面処理されたSAP粒子の適した温度、たとえば約25～約250、および好ましくは約105～約200で、約60～約180分および好ましくは約60～150分の加熱によって達成される。しかしながら、架橋剤を反応させるための任意の他の方法は、SAP粒子の表面架橋を達成し、かつ乾燥SAP粒子の任意の他の方法、たとえばマイクロ波エネルギーを使用することができる。

#### 【0092】

表面架橋剤での表面処理、および引き続いてまたは同時の加熱は、SAP粒子の表面付近での付加的なポリマー架橋を提供する。SAP粒子の表面から内部への架橋の勾配、特に、架橋密度の非等方性(anisotropy)は、深さおよびプロフィールの双方において可変であってもよい。したがって、たとえば、表面架橋の深さについては浅くてもよく、その際、高いレベルから低いレベルへの相対的にシャープな遷移(transition)での架橋であってもよい。二者択一的に、たとえば、表面架橋の深さは、広範囲の遷移を有するSAP粒子の寸法の顕著な部分であってもよい。

#### 【0093】

表面架橋は、一般的には、SAP粒子の最終的な範囲がほぼ確定された後に実施される(たとえば、粉碎、押出またはフォーミングによって)。しかしながら、さらに表面架橋を、最終的な範囲の形成と並行して生じることも可能である。さらに、SAP粒子境界部分におけるいくつかの付加的な変更は、表面架橋剤が導入された後であっても生じうる。

10

20

30

40

50

## 【0094】

適した表面架橋剤は、これに限定されることはないが、ジ-またはポリ-グリシジル化合物、たとえばジグリシジルホスホネート、エチレングリコールグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールのビスクロロヒドリンエーテル；アルコキシシリル化合物；ポリエーテルまたは置換された炭化水素をベースとするポリアジリジン、たとえば、ビス-N-アジリジノメタン；ポリアミンまたはポリアミドアミンおよびエピクロロヒドリンとの反応生成物；ポリオール、たとえばエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、グリセロール、メチルトリグリコール、平均分子量Mw 200~10000を有するポリエチレングリコール、ジ-およびポリグリセロール、ペンタエリトリトリット、ソルビトールおよびこれらポリオールのエトキシレートおよびカルボン酸または炭酸とのこれらのエステル、たとえばエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネート；炭酸誘導体、たとえば尿素、チオ尿素、グアニジン、ジシアンジアミド、2-オキサゾリジノンおよびその誘導体、ビスオキサゾリン、ポリオキサゾリン、ジ-およびポリイソシアネート；ジ-およびポリ-N-メチロール化合物、たとえばメチレンビス(N-メチロールメタクリルアミド)またはメラミン-ホルムアルデヒド樹脂；2個またはそれ以上のブロックドイソシアネート基を有する化合物、たとえば2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オンでブロックされたトリメチレンヘキサメチレンジシアネートを含む。  
10

## 【0095】

特に適した表面架橋剤は、ジ-またはポリグリシジル化合物、たとえばエチレングリコールジグリシジルエーテルを含む。U.S.特許6159591には、アニオンおよびカチオンSAPSのための付加的な表面架橋剤および、SAP粒子の表面架橋およびアニーリングのための方法が記載されている(この場合、この文献は参考のために示す)。  
20

## 【0096】

酸性または塩基性の吸水性樹脂に関して、適した表面架橋剤は、酸部分またはアミノ基と反応し、かつ樹脂を架橋する能力を有するものである。好ましくは、表面架橋剤はアルコール溶解性または水溶解性であり、かつ架橋が、制御された様式で、好ましくは約25~約180の温度で生じるような、樹脂との十分な反応性を有する。  
25

## 【0097】

酸性樹脂のための適した表面架橋の制限のない例は、これに制限されることはないが：  
30  
(a) ポリヒドロキシ化合物、たとえばグリコールおよびグリセロール；  
(b) 金属塩；  
(c) 第四アンモニウム化合物；  
(d) 多官能価エポキシ化合物；  
(e) アルキレンカーボネート、たとえばエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネート；  
(f) プライアジリジン、たとえば2,2-ビスヒドロキシメチルブタノール トリス[3-(1-アジリジンプロピオネート)]；  
(g) ハロエポキシ、たとえばエピクロロヒドリン；  
40  
(h) ポリアミン、たとえばエチレンジアミン；  
(i) ポリイソシアネート、たとえば2,4-トルエンジイソシアネート；  
(j) ヒドロキシアルキルアミド、ヒドロキシアルキルアミン、およびオキサゾリニウムイオン(これらはU.S.特許6376618、U.S.特許6391451、およびWO01/8959で開示されている)、たとえば、ビス[N,N-ジ(-ヒドロキシエチル)]アジパミド(PRIMID<sup>TM</sup>XL-552、EMS-CHEMIE、Dornet、Switzerland)、ビス[N,N-ジ(-ヒドロキシプロピル)]コハク酸アミド、ビス[N,N-ジ(-ヒドロキシエチル)]アゼラミド、ビス[N,N-ジ(-ヒドロキシプロピル)]アジパミド、ビス[N-メチル-N-(-ヒドロキシエチル)]オキサミド(PRIMID<sup>TM</sup>QM-1260)；  
(k) 当業者に公知の酸性の吸水性樹脂のための他の架橋剤、  
50

を含む。

【0098】

塩基性樹脂のための適した表面架橋剤の制限のない例は、これに制限されることはないが：

(a) ジハリドおよびジスルホネートエステル、たとえば、

式  $Y - (CH_2)_p - Y$

[式中、pは2~12の数であり、かつYは独立してハロ(好ましくはプロモ)、トシレート、メシレート、または他のアルキル、またはアリールスルホネートエステルである]の化合物、

(b) 多官能価アジリジン；

10

(c) 多官能価アルデヒド、たとえばグルタルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、テレフタルデヒド、マロンアルデヒド、およびグリオキサール、およびこれらのアセタールおよびビスルフェート；

(d) ハロヒドリン、たとえばエピクロロヒドリン；

(e) 多官能価エトキシ化合物、たとえばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジスフェノールAグリシジルエーテル、およびビスフェノールFジグリシジルエーテル、

(f) 多官能価カルボン酸およびエステル、酸塩化物、およびこれから誘導された無水物、たとえば、2~12個の炭素原子を含有するジ-およびポリカルボン酸、およびメチルおよびエチルエステル、酸塩化物、およびこれから誘導された無水物、たとえばシュウ酸、アジピン酸、コハク酸、ドデカン酸、マロン酸、グルタル酸、およびこれから誘導されたエステル、無水物、および酸塩化物；

(g) 有機チタネート、たとえばTZOR<sup>(R)</sup> AA(E.I.DuPont de Nemours, Wilmington, DE)；

(h) メラミン樹脂、たとえばCYMEL<sup>(R)</sup>樹脂(Cytec Industries, Wayne, NJ)；

(i) ヒドロキシメチル尿素、たとえばN,N'-ジヒドロキシメチル-4,5-ジヒドロキシエチレン尿素；

(j) 多官能価イソシアネート、たとえばトルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート；および

(k) 当業者に公知の塩基性吸水性樹脂のための他の架橋剤。

30

【0099】

以下の例は、SAP粒子の表面架橋を例証するものである。以下の例において、SAP粒子は、軽度に架橋されたPAAであり、水酸化ナトリウムで約75%~約80%中和されているものである。

【0100】

例2

水中のPRIMID<sup>TM</sup>XL-552 1~5質量%およびプロピレングリコール 0~37.5質量%を含有する溶液を、SAP粒子表面に適用し、その際、SAP粒子100g当たり約4~約10gの溶液の割合である。その後に、表面処理されたSAP粒子を、約150~約170で、約60~約120分に亘って熱処理した。良好な結果は、SAP粒子100gに対して約7gの溶液で適用された、3.5% PRIMID<sup>TM</sup>XL-552/25%プロピレングリコール溶液を用いて達成され、その後に160で約120分に亘って熱処理した。

40

【0101】

粘土

本発明の表面架橋されたSAP粒子において有用な粘土は、膨潤または非膨潤粘土であってもよい。膨潤粘土は吸収能力を有し、かつ膨潤可能な積層された有機材料である。適した膨潤粘土はこれには限定されないが、モンモリロナイト、サポナイト、ノントロナイト、ラポナイト、バイデライト、ヘクトライト、ソーコナイト、ステベンザイト、バーミキュライト、ボルコンスコイト、マガタイト、メドモンタイト、ケニヤイトおよびこれら

50

の混合物を含む。

【0102】

好ましくは、膨潤粘土は、スメクタイトまたはバーミキュライト粘土である。より好ましくは、粘土はスメクタイト粘土である。適したスメクタイトの例は、これには限定されないものの、モンモリロナイト（しばしばベントナイトと呼称される）、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、サポナイト、ソーコナイトおよびラボナイトを含む。ベントナイトは、モンモリロナイトをリッチに含む粘土粒子の組合せ物から天然に得られ、かつさらにスメクタイトならびに非粘土性鉱物材料を含む。

【0103】

適した非膨潤性粘土は、これに制限されないが、カオリン鉱物（カオリナイト、ジッカイトおよびナクライトを含む）蛇紋岩鉱物、マイカ鉱物（イライトを含む）、クロライト鉱物、セポライト、パリゴルスカイト、ボーキサイトおよびこれらの混合物を含む。

10

【0104】

さらに粘土は有機親和性粘土であってもよい。ここでおよび以下で使用されている用語「有機親和性」は、有機性の、水不混和性化合物を少なくともその質量、好ましくはその質量の何倍をも吸収する化合物の性質を定義するものである。有機親和性化合物は、場合によっては、水または水混和性化合物を吸収することができる。

【0105】

用語「有機親和性粘土」および「有機粘土」は、本明細書中においては相互に置換可能な形で使用され、この場合、これらは種々の型の粘土、たとえばスメクタイトに関し、金属カチオン（たとえばナトリウムおよび/またはカリウム）と置換されるオルガノアンモニウム置換が、粘土層中に存在するものである。用語「オルガノアンモニウムイオン」は、置換されたアンモニウムイオンに関し、その際、1個またはそれ以上の水素原子は、脂肪族または芳香族有機基によって置換されている。したがって、オルガノ粘土は、無機成分および有機成分を有する固体化合物である。

20

【0106】

有機親和性粘土の好ましい粘土物質は、スメクタイト粘土、特にスメクタイト-型の粘土であり、この場合、これらは、粘土 100 g 当たり少なくとも 75 ミリ等量のカチオン交換容量を有する。有用な粘土物質は、これに制限されることはないが、ベントナイトおよび同様の粘土の天然に生じるワイオミング種 (Wyoming variety) のもの、およびマグネシウム-リチウムシリケート粘土であるヘクトライトである。好ましくは、粘土は最初に、これらがすでにこの形でない場合には、ナトリウムの形に変換される。この変換は、可溶性のナトリウム化合物を用いての公知の方法によって、カチオン交換反応によって実施される。合成によって製造されたスメクタイト-型の粘土は、たとえば、モンモリロナイト、ベントナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイトおよびステブンナイト (stevensite) を使用することができる。他の有用な粘土物質はノントロナイト、イライト、アタパルガイトおよびフラー土を含む。

30

【0107】

本発明中で有用な有機粘土は、さらに Hauser の U.S 特許 2531427 (これは参考のために示される) のものを含む。これらの有機粘土は、変性粘土であり、この場合、これらは無機液体中でいくつかの性質を示すものであり、未処理粘土は水中で示すものである。たとえば、有機液体中の膨潤を可能にし、かつ安定したゲルおよびコロイド分散液の形成を可能にする。

40

【0108】

一般に、粘土物質上の置換されたオルガノアンモニウムイオンは、炭素原子 1 ~ 24 個を有する脂肪族炭化水素から芳香族有機性部分、たとえばベンジル基の範囲の有機基を有し、この場合、これらは、フェニル環上で置換された種々の基を有していてよい。アンモニウムイオン上で置換されたベンジルと脂肪族炭化水素部分との数は、脂肪族部分に対して 3 ~ 0 個の芳香族部分で可変であってもよい（特に、ジメチルジオクタデシル 0 : 2 、メチルベンジルジオクタデシル 1 : 2 、ジベンジルジオクタベンジル 2 : 2 、トリベン

50

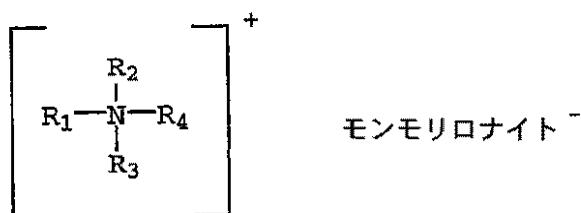
ジルオクタデシル 3 : 1、およびメチルジベンジルオクタデシル 2 : 1)。粘土物質上の置換されたオルガノアンモニウムイオンの量は、有機親和性粘土の約 0.5 ~ 50 質量% である。

【0109】

好ましいオルガノ粘土は、1種またはそれ以上の次の型のオルガノアンモニウムカチオン - 変性モンモリロナイト粘土である：

【0110】

【化5】

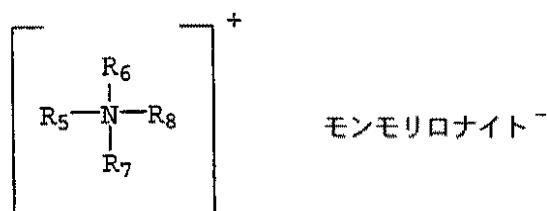


[式中、R<sub>1</sub> は少なくとも 20 個およびたとえば 24 個までの炭素原子を有するアルキル基であり、好ましくは 12 ~ 18 個の炭素原子の鎖長を有するものであり；R<sub>2</sub> は水素、ベンジル、または少なくとも 10 個およびたとえば 24 個までの炭素原子および好ましくは 12 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル基であり；かつ R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は独立して、低級アルキル基、特に 1 ~ 4 個の原子の炭素鎖を含有するアルキル基、および好ましくはメチル基である]

他の有用な有機粘土は、ベンジル有機粘土、たとえばジメチルベンジル（水素添加獸脂）アンモニウムベントナイト；メチルベンジルジ（水素添加獸脂）アンモニウムベントナイト；およびより一般的にはオルガノアンモニウムカチオン変性モンモリロナイト粘土であり、この場合、これは以下の式によって示される：

【0111】

【化6】



[式中、R<sub>5</sub> は C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> または C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> であり、R<sub>6</sub> は C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> であり、かつ R<sub>7</sub> および R<sub>8</sub> は独立して、14 ~ 22 個の炭素原子を有する長鎖アルキル基を含むアルキル基であり、かつ最も好ましくは、16 個の炭素原子を含有する前記長鎖アルキル基 20 ~ 35 % および 18 個の炭素原子を含有する前記長鎖アルキル基 60 ~ 75 % である]

。

【0112】

変性されていてもよいモンモリロナイト粘土は、ベントナイト岩の主成分であり、かつ、たとえば Berry & Mason, "Mineraloy" 第 508 ~ 509 頁 (1959) に記載された化学組成および特徴を有する。この型の変性されたモンモリロナイト粘土（特に有機粘土）は、Southern Clay Products Inc., Gonzales Texas から、CLAYTONE<sup>(R)</sup> 34 および 40 の商標で、NL Industries, Inc., New York, NY たとえば BENTON E<sup>(R)</sup> 27、34 および 38 である。本発明において有用な他の有機粘土は、高いジアルキルジメチルアンモニウム有機粘土、たとえばジメチルジ（水素化獸脂）アンモニウム

40

50

ベンゾナイト；ベンジルアンモニウム有機粘土、たとえばジメチルベンジル（水素化黒脂）アンモニウムベントナイト；およびエチルヒドロキシアンモニウム有機粘土、たとえばメチルビス（2-ヒドロキシエチル）オクタデシルアンモニウムベントナイトである。非膨潤性の有機親和性粘土の例は、3～8個の炭素原子を含有するアミンで処理されたベントナイト粘土、たとえばプロピルアミン、ブチルアミン、またはオクチルアミンである。

【0113】

他の商業的に有用な粘土は、ULTRAGLOSS<sup>®</sup>粘土（含水カオリン）（Englhard corporation, Iselin, NJ: Purified clay from Nanocor Technologies, Arlington Heights, IL）；およびHYDROGLOSS<sup>®</sup>（Huber, Atlanta, GA）を含む。

【0114】

多量の水性液体を吸収するかまたは保持することに関して、粘土はSAPのように実施されない。粘土は典型的には、SAP粒子のための希釀剤として、SAPの1種またはそれ以上の特性を改善する試みのために引用され、かつ検討されていた、さらに、他のSAP粒子が、SAPを粘土で希釀することによって悪影響を及ぼしうることが予想された。しかしながら、約12質量%～約35質量%の粘土を、表面架橋工程中でSAP粒子に添加した後に、SAPに関する有益な特性が、SAPに関する問題を改善または克服すると同時に減少しないことが見出された。

【0115】

したがって、本発明は、表面架橋工程中において十分な量の粘土をSAP粒子に導入することによるSAPの改善された製造方法に関する。改善は、SAP微粒子の製造および再循環を減少させるか、または本質的に排除することを実現する。したがってSAPの製造が増加し、かつコストが減少する。

【0116】

以下の例は、本発明の2種の制限のない実施態様を例証するものである。

例3

実施例において、SAP微粒子を含むSAP粒子は、カオリン粘土スラリーの存在下で架橋される。特に、Lodige Model M5Bコーテー中の、篩分けされていないPAA（DN=73）（1000g）を、水（21g）、プロピレングリコール（21g）、カオリン粘土スラリー（286g、70%活性）およびエチレングリコールジグリシジルエーテル（2g）を含有する混合物を用いて噴霧した。

【0117】

表面処理されたSAP粒子は、20%boaaa（アクリル酸に基づく%、以下boaaaと示す）のカオリン粘土、および0.2%boaaaエチレングリコールジグリジルエーテルを含有していた。コーテーは、表面処理されたSAP粒子を加熱するためのジャケットを配置していた。塗布時間は約1分であった。SAP粒子および混合物の双方の温度は25であった。混合物を完全に添加した後に、表面架橋されたSAP粒子を120で30分に亘って加熱した。120を達成した後に、表面架橋されたSAP粒子をさらに1時間に亘って加熱し、表面架橋に作用させた。得られた表面架橋されたSAP粒子は、SAP粒子表面付近において位置する粘土を有する。

【0118】

この実施例において、出発PAAは、約20質量%のSAP微粒子のSAPを含有していた（特に、<200μm直径）。通常の製造工程において、付加的な5質量%のSAP粒子を、表面架橋の後に生成物から除去した（特に、25質量%の全SAP微粒子を除去した）。前記実施例3において、4質量%のみのSAP微粒子を最終的な生成物から除去した。これは、典型的に、SAP製造工程に再循環させるといった約80%～約85%の排除/減少を生じた。

【0119】

例3は、25%のSAP微粒子を生じる本発明によるSAPの製造方法が、本質的にSAP流量に対して改善されてもよく、かつ表面架橋工程中の粘土のSAP粒子への添加によって経済的に加工される。SAP微粒子の減少または本質的な回避は、SAP製造容

10

20

30

40

50

量を増加させるが、それというのも、再循環されたSAP微粒子の少量のみを再度乾燥させなければならないためである。さらに、SAP微粒子を取り除くためのSAP粒子の篩分け、SAP微粒子の再循環、および再循環工程の制御に関しての本質的なコストは減少するかまたは回避される。

【0120】

以下の例は、さらに粘土の存在下で、SAP微粒子不含のSAP粒子の表面架橋によって得られた性能における利点を示す。

例4

一般に、80質量%PAA(DN=73)、20質量%ケイ酸ナトリウムを含み、かつSAP微粒子を含まないSAPを、以下のように粘土の存在下で表面架橋した。最初に以下の混合物を製造した：水(21g)、プロピレングリコール(21g)、例3と同様のカオリン粘土混合物(143g(10%)、246g(20%)または429g(30%  
b o a a))、およびエチレングリコールジグリシジルエーテル(2g(0.2%))または3g(0.3%  
b o a a))。

【0121】

その後に混合物をSAPに適用し、0.2質量%または0.3質量%の、エチレングリコールジグリシジルエーテル(b o a a)で架橋されたSAPを提供し、この場合、これらは10質量%、20質量%または30質量%のカオリン粘土(b o a a)をSAP粒子表面付近に含有していた。表面処理および表面架橋は例3のように実施した。

【0122】

得られた表面架橋されたSAP粒子は、典型的に測定される性質、たとえばAULおよびCRCに関して、粘土を欠いた別個の表面架橋されたSAP粒子上で、約10%の性能改善を示す。本発明による表面架橋された粒子は、SFCが本質的に増加し、すなわち約 $20 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ ～約 $100 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ に増加した。このような結果は、20%のケイ酸ナトリウムおよび20%のカオリン粘土で、全部で40質量%のSAP中での希釈剤に対して含有されているSAP粒子に関しては驚くべきことであった。したがって、例4の表面処理されたSAP粒子は、製造するためにより経済的であって、それというのもこれらは、希釈液の高い%を有するものであると同時に、改善されたSAP粒子性能を提供するためであるからである。

【0123】

以下の例およびデータは、SAP粒子の吸収特性上での、表面架橋工程中における粘土のSAPへの添加による効果を例証したものである。前記試験結果において、表面架橋されたSAP粒子は、1時間後に、荷重下で、かつ0.9psi(AUL(0.9psi)およびAUL(0.7psi))で吸収のために試験した。荷重下での吸収(AUL)は、適用された圧力下で液体を吸収するためのSAPの能力の尺度である。AULは、以下の方法によって測定される。

SAP(0.160g+/-0.001g)を、25mmの内径を有する中空プレキシガラスシリンダの底部に取り付けた $140 \mu\text{m}$ の水浸透性のメッシュ上で、注意深く拡散させた。試料を100gのカバーブレートで覆い、シリンダアセンブリをウエイトした。これによって、加圧力 $20 \text{ g/cm}^2$ が生じた(0.3psi)。二者択一的に、試料を250gまたは300gのカバーブレートでカバーし、適用された圧力 $51 \text{ g/cm}^2$ (0.7psi)を生じた。シリンダの底部スクリーンを、25mlの試験溶液(通常は0.9%塩溶液)を含有する100mmのペトリ皿中に置き、かつポリマーに1時間に亘って吸収させた。シリンダアセンブリを再度計量することによって、AUL(示された圧力で)を、吸収された液体の質量を、液体接触前のポリマーの乾燥質量で割ることによって算定した。

【0124】

CRC(遠心保持能)試験を設定し、特定の遠心力にさらされた、SAP粒子内部に保持された塩溶液の量を測定した。CRCの測定は、U.S. 187828およびU.S. 5633316で開示されている(これらはそれぞれ参考のために示されている)。

10

20

30

40

50

## 【0125】

他のSAP粒子の重要な性質は、液体で膨潤され、ヒドロゲル領域または層を形成した場合の浸透性であり、この場合、これらは、組成物粒子の塩溶液フロー導電性値(SFC)によって定義されるものである。SFCは、塩溶液を運搬するための組成物の能力を測定するものであって、たとえば、膨潤組成物から形成されたヒドロゲル相の、体液を運搬する能力を測定するものである。相対的に高いSFC値を有する材料は、ウッドパルプ纖維のエア-ライドウェブである。典型的には、パルプ纖維のエアライドウェブ(たとえば0.15 g / c cの密度を有するもの)は、約 $200 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒} / \text{g}$ のSFC値を示す。これとは対照的に、典型的なヒドロゲル-形成SAPsは、 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒} / \text{g}$ またはそれ未満のSFC値を示す。SAP粒子のSFC値を測定するための方法は、US特許5599335において示されている(参考のために記載する)。

## 【0126】

圧力試験下での捕捉時間/再湿潤は、実験室用のパッドを用いて実施される。これらの実験室用パッドを製造するために、セルロースフラフ(fluff) 11.2 g およびSAP粒子13.0 gを均一に、空気箱中で流動化し、かつわざかな減圧を適用し、成形体を $12 \times 26$ の大きさにした。その後にこの混合物をティッシュペーパー中に包み、かつそれぞれ200バールの圧力下で15秒間に亘って2回圧縮した。このように製造された実験室用パッドを水平な表面に取り付けた。パッドの中心部分を定めかつ標識付けした。塩溶液(0.9質量% NaCl)を、中心に環を有するプラスチックプレートを介して適用した(環の内径: 6.0 cm、高さ: 4.0 cm)。プラスチックプレートを、付加的なウエイトで、パッド上の全荷重が $13.6 \text{ g / cm}^2$ になるように荷重した。プラスチックプレートは、パッド上に、パッドの中心がさらに適用した環の中心にくるように配置した。塩溶液(80 ml)を3回に亘って適用した。塩溶液をメスシリンダ中で測定し、かつプレート中の環を通してパッドに一度に適用した。同時に時間を、溶液が完全にパッドに浸透するまで測定した。測定された時間は、捕捉時間1として記録した。その後に、パッドをプレートと一緒に20分に亘って計量し、その際、荷重は $13.6 \text{ g / cm}^2$ を維持していた。その後にプレートを除去し、 $10 \text{ g} \pm 0.5 \text{ g}$ のろ紙(Schleicher & Schuell, 1450 CV)を中心点上に置き、かつ15秒に亘ってウエイトで荷重をかける(10 cm x 10 cmの面積、ウエイト3.5 kg)。この期間の後に、ウエイトを取り除き、かつろ紙を再度計量した。重量比は再湿潤1として示した。その後に、適用リングを含むプラスチックプレートを再度パッド上に置き、かつ塩溶液を再度適用させた。測定された時間を、捕捉時間2と記録した。工程を記載したように反復したが、しかしながら4.5 g ± 0.5 gのろ紙を再湿潤試験のために使用した。再湿潤2を示した。同様の方法を使用して捕捉時間3を測定した。ろ紙( $50 \text{ g} \pm 0.5 \text{ g}$ )を使用して再循環3を測定した。

## 【0127】

驚くべきことに、SAP粒子の吸収および保持特性は、SAP粒子の表面架橋中において粘土をSAP粒子に添加することによって改善された。これにより得られた、SAP粒子表面付近において粘土を含有する表面架橋されたSAP粒子は、改善した液体捕捉速度、および膨潤されたSAPヒドロゲル粒子を通しての改善された液体浸透性(特にSFC)を示した。

## 【0128】

さらに、SAP粒子の表面付近における粘土の存在は、本質的に、SAP微粒子の生成および再利用を減少させ、この場合、これらは、SAPヒドロゲル粒子の製造および特に乾燥を容易にし、かつ吸収製品の製造中に簡単に取り扱い可能なSAP粒子を提供する。付加的な利点として、乾燥したSAP粒子の表面上に存在する粘土は、工程の助剤として役立ち、吸収製品の製造中のSAP粒子の取り扱いを、特に湿性の環境中での取り扱いを容易にするものである。これらの特徴は、製造時間およびSAP粒子のコストを減少させるのを可能にし、その際、単位時間あたりに製造されたSAP粒子の量において相当する改善が生じた。

## 【0129】

10

20

30

40

50

これに依存するわけではないが、表面架橋工程における粘土のSAP粒子への添加は、SAP微粒子を凝集させ、かつSAP微粒子の再循環を、SAPヒドロゲルへの添加によって減少するかまたは本質的に排除することが理論付けられた。本発明の表面架橋されたSAP粒子はさらに改善された捕捉速度、浸透性、および液体吸収後の乾燥した手触りを示す。

【0130】

以下の例および試験結果は、表面架橋工程中で、SAP粒子の表面に粘土を混合することによって達成される新規かつ予測できない結果を例証する。以下の例および試験において例証されているように、本発明は、改善された液体捕捉速度および膨潤されたSAP粒子における改善された液体の浸透性を有するSAP粒子を提供する。

10

例5

101の容量のポリエチレン容器は、発泡ポリマー材料によって良好に断熱され、3400gの脱イオン水および1400gのアクリル酸で装填した、ペンタエリトリットトリアリルエーテル(12.6g)および15質量%濃度のポリアミドアミン-エピクロロヒドリンアダクト(75g)(REten<sup>(R)</sup> 204LS, Hercules)をその後に最初の架橋モノマーとして添加した。10の温度で、2, 2'-アゾビスマジノプロパンジヒドロクロリド(2.2g)を、25gの脱イオン水中に溶解し、かつ脱イオン水150g中に溶解させた過酸化二硫酸カリウム(4g)を、連続的に搅拌しながら添加した。得られた溶液を、30分に亘って溶液を通して窒素流を発泡させることによって脱酸素化し、その後に25gの脱イオン水中に溶解させたアスコルビン酸(0.4g)を添加した。引き続いて、反応溶液を搅拌することなく放置し、かつ重合温度を約95に増加させた。固体SAPヒドロゲルが得られ、この場合、これらはその後に機械的に粉碎され、かつpH6.0に50質量%濃度の水酸化ナトリウム溶液を添加することによって調整された。その後にヒドロゲルを乾燥させ、粉碎し、かつ分粒し、粒度分布<850μmにした。SAP粒子量<150μmは、18質量%であった。その後にSAP粒子(1kg)は、プロウシェアミキサ中で、蒸留水(25g)中の1, 2-プロピレングリコール(25g)、エチレングリコールジグリシジルエーテル(2.0g)および種々の量の粘土スラリー(ULTRA WHITE<sup>(R)</sup> 90 clay slurry Engelhard Industries、粘土70質量%)で噴霧され、その後に、140に2時間に亘って加熱した。表面架橋されたSAP粒子の吸収特性および粒度分布は以下のとおりである：

20

【0131】

【表1】

粘土の量(質量%) (乾燥粉末に基づく)	CRC*(g/g)	AUL 0.9 psi*(g/g)	SFC*(cm <sup>3</sup> 秒/g)	粒子 <200 μm (質量%)	粒子 >800 μm (質量%)
0	20.5	19.6	50 × 10 <sup>-7</sup>	21	0.6
5	20.4	19.8	55 × 10 <sup>-7</sup>	20	1.2
10	20.7	19.2	60 × 10 <sup>-7</sup>	16	0.9
15	20.3	19.5	110 × 10 <sup>-7</sup>	4.5	1.6
20	20.8	19.5	155 × 10 <sup>-7</sup>	2.7	1.2
25	19.9	18.9	185 × 10 <sup>-7</sup>	1.7	2.0
30	18.2	17.8	220 × 10 <sup>-7</sup>	1.5	4.4
35	17.4	16.9	250 × 10 <sup>-7</sup>	1.2	7.8

\* 150~800 μmへの分粒後に測定された性質

比較例1

40

50

SAPヒドロゲルを乾燥させ、粉碎および分粒し、150～850μmの粒度分布にするのを除いて、例5を反復した。SAP粒子(1kg)をプラウシェアミキサ中で、1,2-プロピレンジコール(25g)、蒸留水(25g)およびエチレンジコールジグリシジルエーテル(2.0g)を含有する溶液を用いて噴霧し、その後に140で2時間に亘って加熱した。表面架橋工程中で、SAPヒドロゲルに粘土を添加することはない。表面架橋されたSAP粒子の吸収特性は以下のとおりであった：

CRC = 20.3 g / g

AUI (0.9 psi) = 19.8 g / g

SFC =  $75 \times 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>秒 / g

例5および比較例1は、表面架橋工程中のSAP粒子への粘土の添加が、本質的にSAP微粒子(すなわち、<200μm直径)の量を、SAPの液体吸収特性および保持特性に悪影響を及ぼすことなく減少させることを示す。

【0132】

例6

25質量%のアクリル酸、0.6質量%のエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート(アクリル酸に基づく(b o a a))、0.28質量%の過硫酸ナトリウム(b o a a)、0.075質量%DAROCURE<sup>(R)</sup>1173(b o a a)、および0.025質量%IRGACURE<sup>(R)</sup>651を含有する水性モノマー混合物を製造し、かつ12に冷却した。得られたモノマー混合物をその後にUV光下で12.5分に亘って重合した(UV強度=20mW/cm<sup>2</sup>)。得られたPAAヒドロゲルを、肉剪断装置を備えた家庭用モデルK5SSミキサによって押し出した。その後に、炭酸ナトリウムをヒドロゲルに添加し、アクリル酸基を75モル%まで中和させ、その後に2種の付加的な押出をおこなった。ヒドロゲルを150で1時間に亘って乾燥させ、その後に粉碎し、かつ<800μmに分粒した。直径<200μmであるSAP粒子の量は21質量%であった。乾燥SAP粒子はその後に、粉末をベースとする0.1質量%のエチレンジコールジグリシジルエーテル、粉体をベースとする1.65質量%プロピレンジコール、粉体をベースとする3.33質量%蒸留水および種々の量の粘土スラリー(粘土70質量%を含有するULTRA WHITE<sup>(R)</sup>90粘土スラリー)の溶液を用いて、SAP粒子上に噴霧し、その後に150で1時間に亘って加熱した。得られた表面架橋されたSAP粒子の吸収特性は以下のとおりである：

【0133】

【表2】

粘土の量(質量%) (乾燥粉末に基づく)	CRC <sup>*</sup> (g/g)	AUL 0.7 psi <sup>*</sup> (g/g)	AUL 0.7 psi <sup>*</sup> (g/g)	粒子 <200 μm (質量%)	粒子 >800 μm (質量%)
0	29.2	29.9	23.4	26	1.3
5	28.9	29.5	23.2	24	1.2
10	28.5	29.3	22.8	20	1.5
15	28.1	29.0	22.4	5	1.6
20	27.1	28.7	22.0	3	1.8
25	26.8	28.3	21.5	2	2.0
30	25.1	26.9	20.1	2	3.5
35	23.4	24.1	17.8	2	5.8

\* 200～800μmへの分粒後に測定された性質

SAP微粒子の質量は、表面架橋工程中の粘土の添加によって本質的に減少し、その際

10

20

30

40

50

、SAP性能上での悪影響を及ぼすことはなかった。

【0134】

200~800 μmの分粒後の表面架橋されたSAP粒子（特に、SAP微粒子は、SAP粒子から篩分けしたもの）は、さらに圧力試験下での捕捉時間／再湿潤を用いて試験した：

【0135】

【表3】

粘土の量 (質量%) (乾燥粒子 に基づく)	捕捉時間1 (秒)	捕捉時間2 (秒)	捕捉時間3 (秒)	再湿潤1 (g)	再湿潤2 (g)	再湿潤3 (g)
0	28	89	143	<0.1	0.6	3.0
5	29	86	139	<0.1	0.6	2.9
10	27	79	132	<0.1	0.7	3.2
15	24	65	118	<0.1	0.6	2.9
20	21	59	98	<0.1	0.7	3.3
25	18	55	85	0.1	0.9	3.1
30	17	52	80	0.3	1.3	4.4
35	19	58	78	0.6	1.8	7.5

10

20

【0136】

前記表は、本発明による表面架橋されたSAP粒子が、SAP微粒子の問題を本質的に排除するのに加えて、多量の粘土の存在下ですら良好に実施される。

【0137】

前記試験結果は、本発明の表面架橋されたSAP粒子が、水性液体を吸収するために使用できることを示す。液体は、体液、工業廃液、または吸収することが望ましい任意の他の液体であってもよい。吸収された液体は、任意の水含有液体であってもよく、かつ典型的には電解質、たとえば尿、血液、塩溶液、月経等の液体であってもよい。

30

【0138】

SAP粒子は、本質的に、吸収製品、たとえばおむつ、成人用おむつ、タンポンおよび生理用ナプキン等において有用である。したがって、本発明のSAP粒子は、日用の衛生製品において有用であり、この場合、これらは：

- (A) 液体浸透性のトップシート；
- (B) 液体不浸透性のバックシート；
- (C) (A) と (B) との間に配置された芯、この場合、これらの芯は：
- (C1) 本発明の表面架橋されたSAP粒子約10~100質量%、および
- (C2) 繊維材料0~約90質量%；
- (D) 場合によっては、前記芯(C)の上または下に直接的に配置された、1種またはそれ以上のティッシュ層；および
- (E) 場合によっては、(A)と(C)との間に配置された捕捉層を含む。

40

【0139】

液体浸透性のトップシート(A)は、装着者の皮膚と直接的に接触する層である。トップシート(A)は一般に、合成またはセルロース繊維またはフィルム、特にポリエーテル、ポリオレフィン、レーヨン、または天然繊維、たとえばコットンを含む。不織布材料の場合には、繊維は一般には、結合剤、たとえばポリアクリレートによって一緒に結合され

50

る。好ましい材料はポリエステル、レーヨンおよびこれらの混合物、ポリエチレン、およびポリプロピレンである。液体不浸透性の層（B）は、一般には、ポリエチレンまたはポリプロピレンのシートである。

【0140】

芯（C）は、本発明のSAP粒子（C1）およびさらには纖維材料（C2）を含有していてもよい。纖維材料（C2）は典型的には、親水性であり、特に水性液体は、纖維を介して急速に分散される。纖維材料は、典型的にはセルロース、変性セルロース、レーヨン、またはポリエステル、たとえばポリエチレンテレフタレートである。好ましい纖維は、セルロース纖維、たとえばパルプである。纖維は一般に、約1～約200μm、好ましくは約10～100μmの直径を有し、かつ約1mmの最少の長さを有する。

10

【0141】

芯の全量に基づく纖維材料（C2）の量は、典型的には約20～約80質量%、好ましくは約40～約70質量%のC（1）およびC（2）である。芯（C）は典型的にはさらに、強力に荷重された芯であってもよい（たとえば60～95質量%のSAP粒子/5～40質量%のフラフ）。

【0142】

SAP粒子はしばしば、芯（C）中に、粒子、および場合によってはフラフおよび/または不織纖維を含有するプレシートとして存在する。本発明のSAP粒子を含有する単一の吸収層またはシートは、芯（C）の吸収成分として使用することができる。好ましくは、複数個の吸収層またはシートは、芯（C）中で、より好ましくは、吸収層またはシートとの間の吸上げ層（たとえばティッシュ層）と一緒に使用され、吸収シート間およびシートを介しての液体の改善された吸上げを提供する。より好ましい実施態様において、芯（C）中の少なくとも1種の吸収層またはシートは、不織纖維を含有し、吸収芯の湿潤強度を改善し、かつ吸上げを補助する。

20

【0143】

好ましい芯（C）は、2～5種の吸収層またはシートを含有する。薄い吸収層またはシートの積層を使用することによって、単一のより厚い吸収層またはシートとは対照的に、芯の水平方向への伸長は減少し、かつ垂直方向への伸長が促進される。この特徴は、芯を介しての良好な液体の運搬が提供され、最初のおもらし（initial insult）の後にも良好なおむつのフィッティングが提供され、かつその後に2回目および付加的なおもらしによっておむつが再湿潤した後の漏れを回避する。より好ましい実施態様において、芯（C）は、SAP粒子の2種またはそれ以上の吸収層の積層物を含有し、その際、吸い上げ層は、それぞれ吸収シート層またはシート間、および積層物の上部および底部との間に配置される。

30

【0144】

本発明の表面架橋されたSAP粒子を含有する吸収層またはシート、またはこのような層またはシートを含有する積層物は、吸収芯中に存在し、好ましい基本重量（特に、芯中のSAPの質量）約50～約800gsm（g/m<sup>2</sup>）、および好ましくは約150～約600hを提供する。本発明の十分な利点を達成するためには、基本重量は約300～約500gsmである。芯の好ましい基本重量は、芯の最終的な用途に関する、たとえば、不織布のおむつは、低い基本重量を有し、この場合、これは、幼児用のものの平均基本重量とは対照的であって、かつ夜用おむつの場合には高い基本重量を有している。

40

【0145】

好ましい実施態様において、本発明のおむつ芯は、本質的にトップシート（A）、芯（C）およびバックシート（B）から成り、特に、捕捉層は存在しない。トップシート（A）の例は、約1.5デニールを有するステープルファイバー・ポリプロピレンであり、たとえばHercules-型151ポリプロピレン（Hercules, Inc., Wilmington, DEの商標）である。これに関して使用されるものとしては、用語「ステープルファイバー（Staple length fiber）」は、少なくとも約15.9mm（0.62インチ）の長さを有する纖維である。バックシート（B）は、液体に対して不浸透性であり、かつ典型的には薄いプラスチ

50

ックフィルムから製造されるが、しかしながら他のフレキシブルな液体不浸透性材料をさらに使用することができる。バックシートは、吸収芯（C）中で吸収され、かつ含有された滲出物が、おむつと接触する湿潤製品、たとえばベッドシートおよび肌着と接触するのを防止する。

【0146】

「フラフ」成分を含有する芯（C）を有する吸収製品に関して、「フラフ」は、ウェブまたはマトリックスの形で纖維材料を含有する。纖維は、天然纖維（変性または非変性のもの）を含有する。適した非変性／変性の天然の纖維は、綿、エスパルト草、バガス、ケンブ、亜麻、シルク、ウール、ウールパルプ、化学変性ウールパルプおよびジュートである。WO 98 / 37149 およびU.S.特許5859074には、たとえば吸収性シート製品に使用される「フラフ」製品についての完全な記載がある（これらの文献については参考のためにのみ示す）。

【0147】

さらに芯は、場合による不織纖維、たとえばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ビスコースおよびこれらの混合物が含まれる。さらに、不織纖維のオープンファイバー-メッシュが使用されてもよく、たとえばセルロースアセテート纖維である。不織纖維は、乾燥熱結合、カードエアスルー結合、スピン結合、またはスピン-溶融プロセス-スピン工程によって製造されてもよい。不織布纖維は、付加的な湿潤強度を吸収層またはシートに、シート材料1m<sup>2</sup>（g）当たり約10～約20gの量で使用する場合には付与する。

【0148】

適した纖維、および纖維メッシュは、塩化ポリビニル、フッ化ポリビニル、テトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、アクリル系ポリマー、たとえばORLON（R）、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸エチルビニル、不溶性または溶解性のポリビニルアルコール、ポリオレフィン、たとえばポリエチレン（たとえばPULSEX（R））およびポリプロピレン、ポリアミド（たとえばナイロン）、ポリエステル（たとえばDACRON（R）またはKODEL（R））、ポリウレタン、ポリスチレン等である。

【0149】

親水性纖維が好ましく、かつレーヨン、ポリエステル纖維、たとえばポリエチレンテレフタレート（たとえばDACRON（R））等を含む。適した親水性纖維はさたに、疎水性纖維の親水性化によって得られてもよく、たとえば表面処理されたか、あるいはシリカ-処理された、たとえばポリオレフィン、たとえばポリエチレンまたはポリプロピレン、アクリル系ポリマー、ポリアミド、ポリスチレン、ポリウレタン等から誘導された熱可塑性纖維である。

【0150】

本発明による表面架橋されたSAP粒子を含有する芯によって得られた改善された結果は、芯の厚さを減少させることを許容するものである。典型的に、50%またはそれ以上のフラフまたはパルプを含む芯は、ゲルブロッキング等の問題を回避しながらも迅速な液体吸収性を達成する。本発明によるSAP粒子を含む芯は、十分迅速に液体を捕捉することによって、ゲルブロッキング等の問題を回避するものであって、したがって、芯におけるフラフまたはパルプの量を減少させることができるか、あるいは排除することができる。低い密度の量の減少は、薄い芯において生じ、したがって、より薄いおむつが得られる。したがって、本発明の芯は少なくとも50%のSAP粒子、好ましくは少なくとも60%、および80%までのSAP粒子を含有することができる。種々の実施態様において、あるいは好ましくは、フラフの存在はもはや必要ではない。

【0151】

前記に示した多くの改変および変法は、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなくおこなうことができ、したがって、従属請求項において示されたような限定のみを考慮すべきである。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(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

(72)発明者 ノルベルト ヘルフェルト

アメリカ合衆国 ノースカロライナ シャーロット トレフォイル ドライブ 3204

(72)発明者 マイケル エー ミッチャエル

アメリカ合衆国 ノースカロライナ ワックスハウ スイートウォーター プレス 8805

(72)発明者 マイケル エム アザード

アメリカ合衆国 ノースカロライナ シャーロット ブラドック レーン 6848

(72)発明者 ガイ ティー ウッドラム

アメリカ合衆国 ヴァージニア サフォーク ダラル ウッズ コート 5300

(72)発明者 ウィリアム ジー・ジェイ チャン

アメリカ合衆国 ヴァージニア ヨークタウン ブリージー ポイント ドライブ 130

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開平11-240959(JP, A)

特開平11-012367(JP, A)

特表2002-523526(JP, A)

特表2002-513059(JP, A)

特開平09-278900(JP, A)

特開平07-070328(JP, A)

特表昭62-500033(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00