

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-502156

(P2012-502156A)

(43) 公表日 平成24年1月26日(2012.1.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 3/24 (2006.01)	C08J 3/24	CEYZ 3B200
A61F 13/49 (2006.01)	A41B 13/02	D 4F070
A61F 13/53 (2006.01)		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2011-526478 (P2011-526478)	(71) 出願人	508020155 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(86) (22) 出願日	平成21年9月8日 (2009.9.8)		
(85) 翻訳文提出日	平成23年5月13日 (2011.5.13)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/061633		BASF SE
(87) 国際公開番号	W02010/029074		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成22年3月18日 (2010.3.18)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	08164216.7	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成20年9月12日 (2008.9.12)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100112793 弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性材料

(57) 【要約】

本発明は、A) 粒状の、表面架橋されていない吸水性ポリマーを、水性溶剤と少なくとも1つの遷移金属塩とを含む混合物で処理する工程、および B) A) によって処理されたポリマーをUV光で照射する工程、を含む方法によって得られる吸水性材料、その製造方法、および該吸水性材料を含む物品に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程

A) 粒状の、表面架橋されていない吸水性ポリマーを、水性溶剤と少なくとも 1 つの遷移金属塩とを含む混合物で処理する工程、

B) A) によって処理されたポリマーを UV 光で照射する工程を含む方法によって得られる吸水性材料。

【請求項 2】

遷移金属塩が、水素に対するレドックス電位が $+0.5\text{ V}$ であるカチオンを有する、請求項 1 に記載の吸水性材料。

10

【請求項 3】

遷移金属塩が無機塩である、請求項 1 または 2 に記載の吸水性材料。

【請求項 4】

遷移金属塩が水性溶剤中で 10 g/l の溶解性を有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の吸水性材料。

【請求項 5】

表面架橋されていない吸水性ポリマーに対して $0.1 \sim 5$ 質量% の遷移金属塩を適用する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の吸水性材料。

【請求項 6】

水溶性溶剤と遷移金属塩とを含む混合物を、粒状の、表面架橋されていない吸水性ポリマー上に流動床内で噴霧する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の吸水性材料。

20

【請求項 7】

工程 A) において、表面架橋されていない吸水性ポリマーを、少なくとも 1 つのエチレン性不飽和カルボン酸および/またはそれらのアルカリ金属塩および/またはフリーラジカル架橋剤で処理する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の吸水性材料。

【請求項 8】

工程 A) において、表面架橋されていない吸水性ポリマーを、少なくとも 1 つのフリーラジカル架橋剤で処理する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の吸水性材料。

【請求項 9】

少なくとも 1 つの解凝集剤を工程 A) において添加する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の吸水性材料。

30

【請求項 10】

以下の工程

A) 粒状の、表面架橋されていない吸水性ポリマーを、水性溶剤と少なくとも 1 つの遷移金属塩とを含む混合物で処理する工程、

B) A) によって処理されたポリマーを UV 光で照射する工程、および

C) B) によって得られた材料を引き続き乾燥させる工程

を含む方法によって得られる吸水性材料。

【請求項 11】

以下の工程

A) 粒状の、表面架橋されていない吸水性ポリマーを、水性溶剤と少なくとも 1 つの多価の遷移金属塩とを含む混合物で処理する工程、

B) A) によって処理されたポリマーを UV 光で照射する工程、および適宜、

C) B) によって得られた材料を引き続き乾燥させる工程

を含む、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に定義された吸水性材料の製造方法。

40

【請求項 12】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の吸水性材料の、衛生物品（ただし、乳児および幼児用のおむつ、女性用衛生物品、および失禁用物品を除く）における使用。

【請求項 13】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の吸水性材料の、梱包材料、動物用衛生物

50

品、医療用物品、化粧用物品、農業用物品、医薬物品、およびテキスタイル物品、建築および建設産業における物品、化学および工業用途における物品、および消火および防火用物品における使用。

【請求項 14】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の吸水性材料を含む衛生物品（ただし、乳児および幼児用のおむつ、女性用衛生物品、および失禁用物品を除く）。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

10

本発明は吸水性材料、その製造方法、およびその使用に関する。

【0002】

吸水性ポリマーは公知である。かかる材料として、例えば「高膨潤性ポリマー」、「ヒドロゲル」（しばしば乾燥した形態でも使用される）、「ヒドロゲル形成ポリマー」、「超吸収性ポリマー」、「超吸収材」、「吸収性ゲル形成材料」、「膨潤性樹脂」、「吸水性樹脂」またはその種の名称もまた一般的である。これらのポリマーは、架橋された親水性ポリマー、特に（共）重合された親水性モノマーから形成されるポリマー、適したグラフトベース上の 1 つまたはそれより多く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デンプンエーテル、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生成物、例えばグアール誘導体であり、部分的に中和されたアクリル酸ベースの吸水性ポリマーが、最も広く普及している。吸水性ポリマーの本質的な特性は、それ自体の質量の水性液体を数回吸収し、且つ、特定の圧力下でさえも、その液体を再度放出しない能力である。乾燥粉末の形態で使用される吸水性ポリマーは、それが液体を吸収するとゲルに変換され、相応して、通常、水を吸収するとヒドロゲルに変換される。今までのところ、吸収性ポリマーの最も重要な使用領域は体液の吸収である。吸水性ポリマーは、例えば乳児用のおむつ、成人用の失禁用製品、または女性用の衛生製品中で使用される。使用の他の分野は、例えば市場園芸における保水剤としてのもの、防火用の水の貯蔵としてのもの、食品梱包材における液体吸収のためのもの、または極めて一般的に湿分の吸収のためのものである。

20

30

【0003】

吸水性ポリマーが表面上で反応性化合物と架橋できることが公知である。これは有機化合物、例えばポリオールでの処理によって行うことができる。高温および長い滞留時間で、それらは遊離カルボキシレート基とポリマーの表面上で例えばポリオールのエステル化などによって反応する。かかる表面架橋は例えば US 4 734 478 号内に記載されている。

【0004】

さらなる経路は、多価の金属カチオン、例えばアルミニウム塩での処理である。この場合、ポリマー表面上の遊離カルボキシル基が多価のカチオンと共に塩を形成する。かかる表面架橋は例えば WO - A - 2 005 / 1 084 72 号内に記載されている。

40

【0005】

さらに、遊離ラジカル重合開始剤を、適宜、不飽和有機化合物および添加剤と共に適用し、且つ、高エネルギー照射または熱エネルギーを用いて処理する、表面架橋のための方法が公知である。かかる表面架橋は、例えば WO - A - 2 006 / 0 622 53 号、WO - A - 2 006 / 0 622 58 号、EP 1 504 772 号、EP 1 757 648 号、JP 2 007 - 3 210 08 号および US 2 007 / 0 238 806 号または EP 0 248 437 号内に記載されている。

【0006】

さらには、WO 2 007 / 0 249 26 号は、表面架橋された超吸収材の製造方法を記載しており、そこでは、表面架橋されていない吸水乾燥ポリマー粉末を、適宜、光開始剤

50

の水溶液を添加して、VUV光線でドラム内にて処理する。

【0007】

WO2008/018009号は、既に表面架橋された吸水乾燥ポリマー粉末を、半導体材料、例えばTiO₂で処理し、引き続き、粒子を照射して表面の親水性を増加させることを教示している。

【0008】

しかしながら、それらの処理は所望の吸収特性を有さない表面改質ポリマーをもたらすことが判明している。さらに、良好な空時収率を有する方法が提供されるべきである。

【0009】

従って、本発明の課題は、短い工程時間内で、且つ、熱ストレスなく、高い圧力下吸収(AUP)を有する吸水ポリマー粒子を製造するための方法を提供することである。

10

【0010】

従って、以下の工程：

A) 粒状の、表面架橋されていない吸水性ポリマーを、水性溶剤と少なくとも1つの遷移金属塩とを含む混合物で処理する工程、および

B) A)によって処理されたポリマーをUV光で照射する工程

を含む方法によって得られる吸水性材料、その製造方法、および該吸水性材料を含む物品が見出された。

【0011】

表面架橋されていない吸水性ポリマー(以下、ベースポリマーとも称する)の製造方法は公知である。

20

【0012】

例えば、

a) 酸性基を有する少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマー、

b) 少なくとも1つの架橋剤、

c) 適宜、モノマーa)と共重合可能な1つまたはそれより多くのエチレン性および/またはアリル性不飽和モノマー、および

d) 適宜、モノマーa)、b)および適宜c)を少なくとも部分的にその上にグラフトできる、1つまたはそれより多くの水溶性ポリマー

を含むモノマー溶液を重合することによって吸水性ポリマーが得られる。

30

【0013】

適したモノマーa)は、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、およびイタコン酸、またはそれらの誘導体、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、およびメタクリル酸エステルである。特に好ましいモノマーは、アクリル酸およびメタクリル酸である。非常に特に好ましくは、アクリル酸である。

【0014】

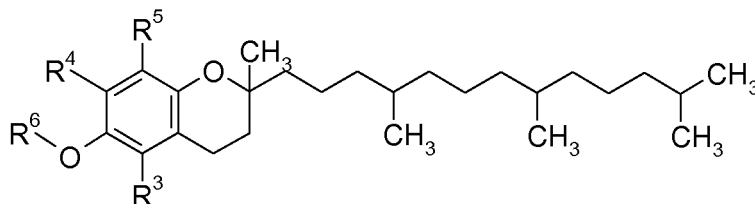
モノマーa)、特にアクリル酸は、好ましくは0.025質量%までのヒドロキノンモノエーテルを含む。好ましいヒドロキノンモノエーテルは、ヒドロキノンモノメチルエーテル(MEHQ)および/またはトコフェロールである。

40

【0015】

トコフェロールは、以下の式の化合物を意味すると理解される：

【化1】



50

[式中、

R^3 は水素またはメチル、 R^4 は水素またはメチル、 R^5 は水素またはメチル、且つ、 R^6 は水素または1～20の炭素原子を有するアシル基である]。

【 0 0 1 6 】

好ましい R^6 基はアセチル、アスコルビル、スクシニル、ニコチニルおよび他の生理学的に認容性のカルボン酸である。該カルボン酸は、モノカルボン酸、ジカルボン酸またはトリカルボン酸であってもよい。

【 0 0 1 7 】

好ましくは、 $R^1 = R^2 = R^3$ がメチルであるアルファ - トコフェロールであり、特にラセミ体のアルファ - トコフェロールである。 R^6 はより好ましくは水素またはアセチルである。特に好ましくは、RRR - アルファ - トコフェロールである。

10

【 0 0 1 8 】

該モノマー溶液は、それぞれの場合、アクリル酸に対して好ましくは最大130質量ppm、より好ましくは最大70質量ppm、好ましくは少なくとも10質量ppm、より好ましくは少なくとも30質量ppm、特に約50質量ppmのヒドロキノンモノエーテルを含み、アクリル酸塩もアクリル酸として計算される。例えば、モノマー溶液を、適切な含有量のヒドロキノンモノエーテルを有するアクリル酸を使用することによって調製することができる。

【 0 0 1 9 】

架橋剤b)は、フリーラジカル法によってポリマーの網目構造内へと重合され得る、少なくとも2つの重合可能な基を有する化合物である。適した架橋剤b)は、例えば、EP530438号A1に記載の、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミンテトラアリルオキシエタン、EP547847号A1、EP559476号A1、EP632068号A1、WO93/21237号A1、WO03/104299号A1、WO03/104300号A1、WO03/104301号A1およびDE10331450号A1に記載の、ジアクリレートおよびトリアクリレート、DE10331456号A1およびWO04/013064号A2に記載の、アクリレート基と同様にさらなるエチレン性不飽和基を含む混合アクリレート、またはDE19543368号A1、DE19646484号A1、WO90/15830号A1およびWO02/032962号A2に記載の、架橋剤混合物である。

20

30

【 0 0 2 0 】

適した架橋剤b)は、特にN, N' - メチレンビスアクリルアミドおよびN, N' - メチレンビスメタクリルアミド、ポリオールの不飽和モノカルボン酸またはポリカルボン酸のエステル、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、ブタンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、またはエチレングリコールジメタクリレート、およびさらにトリメチロールプロパントリアクリレートおよびアリル化合物、例えばアリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルマレエート、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン、リン酸のアリルエステルおよびビニルホスホン酸誘導体であり、例えばEP343427号A2内に記載される。さらに適している架橋剤b)は、ペンタエリトリールジアリルエーテル、およびペンタエリトリールトリアリルエーテル、ペンタエリトリールテトラアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、グリセリルジアリルエーテル、およびグリセリルトリアリルエーテル、ソルビトールに基づくポリアリルエーテル、およびエトキシ化されたそれらの変異形である。本発明による方法において、ポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレートの使用が可能であり、その際、使用されるポリエチレングリコールは、分子量300～1000を有する。

40

【 0 0 2 1 】

しかしながら、特に有利な架橋剤b)は、3～15個エトキシ化されたグリセロールの

50

、3～15個エトキシ化されたトリメチロールプロパンの、3～15個エトキシ化されたトリメチロールエタンの、ジアクリレートおよびトリアクリレート、特に、2～6個エトキシ化されたグリセロールまたはトリメチロールプロパンの、3個プロポキシ化されたグリセロールまたはトリメチロールプロパンの、および3個混合エトキシ化されたまたはプロポキシ化されたグリセロールまたはトリメチロールプロパンの、15個エトキシ化されたグリセロールまたはトリメチロールプロパンの、および40個エトキシ化されたグリセロール、トリメチロールエタンまたはトリメチロールプロパンの、ジアクリレートおよびトリアクリレートである。

【0022】

非常に特に好ましい架橋剤b)は、ポリエトキシ化および/またはプロポキシ化されたグリセロールであって、それらはアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化されてジアクリレートまたはトリアクリレートを生じ、例えばW003/104301号A1内に記載されている。3～10個エトキシ化されたグリセロールのジアクリレートおよび/またはトリアクリレートが特に有利である。非常に特に好ましくは、1～5個エトキシ化および/またはプロポキシ化されたグリセロールのジアクリレートまたはトリアクリレートである。最も好ましくは、3～5個エトキシ化および/またはプロポキシ化されたグリセロールのトリアクリレートである。それらの特徴、吸水性ポリマー中で特に低い残留物含有率(典型的には10質量ppm未満)、およびそれとともに生じる吸水性ポリマーの水性抽出物は、同温での水と比較してほとんど変わらない表面張力(典型的には少なくとも0.068N/m)を有する。

10

20

【0023】

モノマーa)と共重合可能なエチレン性不飽和モノマーc)は、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、クロトンアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノブチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノネオペンチルアクリレートおよびジメチルアミノネオペンチルメタクリレートである。

【0024】

使用される水溶性ポリマーd)は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、デンプン誘導体、ポリグリコール、形式的に完全または部分的にビニルアミンモノマーから形成されたポリマー、例えば部分的または完全に加水分解されたポリビニルアミド(いわゆる「ポリビニルアミン」)、またはポリアクリル酸、好ましくはポリビニルアルコールおよびデンプンであってよい。

30

【0025】

適宜、重合を慣用の重合調節剤の存在中で行う。適した重合調節剤は、例えば、チオ化合物、例えばチオグリコール酸、メルカプトアルコール、例えば2-メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、およびメルカプトブタノール、ドデシルメルカプトタン、ギ酸、アンモニア、およびアミン、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、モルホリン、およびピペリジンである。

【0026】

モノマー(a)、(b)および適宜(c)を、適宜、水溶性ポリマーd)の存在中で、互いに、20～80質量%、好ましくは20～50質量%、特に30～45質量%の水溶液中で、重合開始剤の存在中で(共)重合させる。使用される重合開始剤は、重合条件下でフリーラジカルに分解する全ての化合物、例えば過酸化物、ヒドロペルオキシド、過酸化水素、過硫酸塩、アゾ化合物、およびいわゆるレドックス開始剤であってよい。好ましくは、水溶性開始剤の使用である。いくつかの場合においては、種々の重合開始剤の混合物、例えば過酸化水素とペルオキシ二硫酸ナトリウムまたはペルオキシ二硫酸カリウムとの混合物の使用が有利である。過酸化水素とペルオキシ二硫酸ナトリウムとの混合物を、任意の所望の比で使用してよい。適した有機過酸化物は、例えば、アセチルアセトンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ク

40

50

メンヒドロペルオキシド、tert-アミルペルピバレート、tert-ブチルペルピバレート、tert-ブチルペルネオヘキサノエート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルペルイソノナノエート、tert-ブチルペルマレエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペル-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、およびtert-アミルペルネオデカノエートである。さらなる適した重合開始剤は、アゾ化合物、例えば2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(N,N-ジメチレン)-イソブチルアミジンジヒドロクロリド、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、および4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)である。上述の重合開始剤は、慣用的な量、例えば重合されるモノマーに対して0.01~5mol%、好ましくは0.1~2mol%の量で使用される。

10

【0027】

該レドックス開始剤は、酸化成分として、少なくとも1つの上記で特定されたペル化合物および還元性分、例えばアスコルビン酸、グルコース、ソルボース、アンモニウムの亜硫酸水素、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、次亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩、または硫化物、またはアルカリ金属の亜硫酸水素塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、次亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩、または硫化物、金属塩、例えば鉄(II)イオンまたは銀イオン、またはヒドロキシメチルスルホキシル酸ナトリウムを含む。レドックス開始剤の還元成分として、アスコルビン酸またはピロ亜硫酸ナトリウムを使用することが好ましい。重合において使用されるモノマーの量に対して、レドックス開始剤の還元成分を $1 \cdot 10^{-5}$ ~1mol%、および酸化成分を $1 \cdot 10^{-5}$ ~5mol%使用する。酸化成分の代わりに、またはそれに加えて、1つまたはそれより多くの水溶性アゾ開始剤を使用することも可能である。

20

【0028】

過酸化水素、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、およびアスコルビン酸からなるレドックス開始剤を使用することが好ましい。例えば、これらの成分を、モノマーに対して過酸化水素 $1 \cdot 10^{-2}$ mol%、ペルオキシ二硫酸ナトリウム0.084mol%、およびアスコルビン酸 $2.5 \cdot 10^{-3}$ mol%の濃度で使用する。

【0029】

モノマー水溶液は、溶解または分散された形態の開始剤を含んでよい。しかしながら、開始剤を、モノマー溶液とは別に、重合反応器に供給してもよい。

30

【0030】

最適の作用のために、好ましい重合禁止剤は溶解された酸素を必要とする。従って、重合禁止剤は、不活性化、即ち不活性ガス、好ましくは窒素の流通によって、重合の前に溶解された酸素を自由にできる。これは、並流、向流、または中間の角度の侵入で導入できる不活性ガスを用いて行われる。良好な混合を例えば、ノズル、スタティックミキサーもしくはダイナミックミキサー、または気泡塔により達成できる。モノマー溶液の酸素含有率は好ましくは、重合前に1質量ppm未満、より好ましくは0.5質量ppm未満に下げられる。適宜、該モノマー溶液を、不活性ガス流と共に、反応器内を導通させる。

【0031】

適したポリマーの製造、およびさらなる適した親水性のエチレン性不飽和モノマーa)は、例えばDE19941423号A1、EP686650号A1、WO01/45758号A1およびWO03/104300号A1内に記載されている。

40

【0032】

表面架橋されていない吸水性ポリマー(ベースポリマー)は、典型的には、水性モノマー溶液を重合させ、適宜、引き続き、ヒドロゲルを粉砕することによって得られる。適した製造方法は、文献内に記載される。ベースポリマーは例えば以下によって得られる：

- ・ パッチ法、または管状反応器におけるゲル重合、および引き続き、肉挽き機、押出機またはニーダ内での粉砕(例えばEP445619号A2およびDE19846413号A1内に記載)；

- ・ ニーダ内での重合、連続的な粉砕が例えば逆回転ニーダシャフトを用いて行われる

50

(W O 0 1 / 3 8 4 0 2 号 A 1 内に記載) ;

・ ベルト上での重合、および引き続き、肉挽き機、押出機、またはニーダ内での粉碎 (E P 9 5 5 0 8 6 号 A 2、D E 3 8 2 5 3 6 6 号 A 1 または U S 6 2 4 1 9 2 8 号 内に記載) ;

・ 乳化重合 ; それは既に比較的狭いゲルサイズ分布のビーズポリマーを可能にする (E P 4 5 7 6 6 0 号 A 1 内に記載) ;

・ 液滴重合 (W O 2 0 0 6 / 0 7 9 6 3 1 号 A 1 内に記載) ;

・ 織物層の現場重合、それは通常、連続的な稼働において、水性モノマー溶液で前もって噴霧され、その後、光重合に供される (W O 0 2 / 9 4 3 2 8 号 A 2、W O 0 2 / 9 4 3 2 9 号 A 1 内に記載)。

10

【 0 0 3 3 】

方法工程の詳細に関して、ここで、引用される文献が明らかに参照される。該反応を、好ましくは、ニーダまたはベルト式反応器上で実施する。

【 0 0 3 4 】

経済的な理由から好ましく、従って現在慣例の吸水性ポリマーの製造方法は、連続的なゲル重合のものである。初めに、中和剤、随意にモノマーおよび/またはさらに助剤を、アクリル酸溶液に種々の時間で、および/または空間的に別々に、添加することによって、モノマー溶液を製造し、その後、該混合物を反応器内に移送するか、または実際に初めからそれを反応器内に装填しておく。最後の添加の際、開始剤系を、重合開始時に計量供給する。続く連続的な重合方法において、反応が進行してポリマーゲルをもたらす (即ち、ポリマーは重合の溶剤、典型的には水中でゲルへと膨張している)、ニーダ重合の場合には、前もって既に粉碎されている。ポリマーゲルを引き続き、乾燥させ、必要であればさらに押しつぶし、磨砕し、且つふるいにかけて、そして移送してさらなる表面処理をする。

20

【 0 0 3 5 】

得られるヒドロゲルの酸性基は、典型的には部分的に、一般には少なくとも 25 モル % まで、好ましくは少なくとも 27 モル % まで、およびより好ましくは少なくとも 40 モル % まで、および一般的には最大 85 モル %、好ましくは最大 80 モル %、およびより好ましくは最大 75 モル %、中和されており、そのために慣例の中和剤、好ましくはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属炭酸塩またはアルカリ金属炭酸水素塩、およびそれらの混合物を使用できる。アルカリ金属塩の代わりに、アンモニウム塩を使用することも可能である。ナトリウムおよびカリウムがアルカリ金属塩として特に好ましいが、しかしながら水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムおよびそれらの混合物が非常に特に好ましい。典型的には、中和は、水性溶液として、または好ましくは固体としての中和剤中で混合することによって達成される。例えば、50 質量 % より著しく低い含水率を有する水酸化ナトリウムが、23 より高い融点を有する口質材料として存在してよい。この場合、断片材料または溶融物として、高められた温度での計量添加が可能である。

30

【 0 0 3 6 】

中和を、重合後に、ヒドロゲルの段階で行うことができる。しかしながら、重合前に、所望の中和の程度まで、完全または部分的に中和を行うことも可能である。重合の前の部分中和の場合、一般に、モノマー中で使用される酸性基の少なくとも 10 mol %、好ましくは少なくとも 15 mol %、および一般に最大 40 mol %、好ましくは最大 30 mol %、およびより好ましくは最大 25 mol % が、中和剤の一部を実際にモノマー溶液に添加することによって重合前に中和される。この場合、中和の所望の最終的な程度は、重合の最後のほう、または重合後まで、好ましくはヒドロゲル段階でそれが乾燥される前まで確立しない。モノマー溶液を、中和剤中で混合することによって中和する。ヒドロゲルを、中和の過程で、例えば肉挽き機またはゲル状材料を粉碎するための類似した装置を用いて機械的に粉碎でき、この場合、中和剤を噴霧、散布、または注入し、その後、入念に混合する。このために、得られるゲル材料を数回、均質化のためにはより多くの回数、肉

40

50

挽きに供してよい。好ましくは、モノマー溶液を、重合前に中和剤を添加することによって、中和の所望の最終の程度に調節する。

【0037】

該重合から得られるゲルを適宜、特定の時間、例えば少なくとも30分、好ましくは少なくとも60分、およびより好ましくは少なくとも90分、且つ、一般に最長12時間、好ましくは最長8時間、およびより好ましくは最長6時間の間、一般に少なくとも50、および好ましくは少なくとも70、および一般に最高130、および好ましくは最高100の温度で保持し、しばしば、そのことでそれらの特性がさらに改善される。

【0038】

その後、中和されたヒドロゲルを、ベルト式乾燥器、または回転式乾燥器を用いて、残留湿分が好ましくは15質量%未満、特に10質量%未満になるまで乾燥させ、該含水率はEDANA (European Disposables and Nonwovens Association) が推奨する試験方法No. 430.2-02 "Moisture Content" によって測定されている。従って、乾燥した吸水ポリマーは15質量%まで、好ましくは最大10質量%の湿分を含む。「乾燥」としての分類のために決定的なことは、特に、粉末として扱うために(例えば、気圧式輸送、移送、ふるい分け、または固体工程技術からの他の工程段階のために)、十分に易流動性であることである。適宜、乾燥のために、流動床乾燥器または加熱ブローシェアミキサーを使用することも可能である。特に無色の生成物を得るためには、このゲルの乾燥過程において、蒸発する水を迅速に取り去ることを確実にすることが有利である。このためには、乾燥器の温度を最適化しなければならない、空気の供給および除去を制御しなければならない、且つ、それぞれの場合において十分なベントを確実にしなければならない。その性質によって、ゲルの固体含有率はより高くなり、乾燥はより容易になり、且つ、生成物はより無色になる。従って、該重合における溶剤含有率は、乾燥前のゲルの固体含有率が一般に少なくとも20質量%、好ましくは少なくとも25質量%、およびより好ましくは少なくとも30質量%であり、且つ、一般に最大90質量%、好ましくは最大85質量%、およびより好ましくは最大80質量%になるように調整される。乾燥器を窒素または他の非酸化性不活性ガスを用いてベントするのが特に有利である。しかし適宜、乾燥の間、単に酸素分圧のみを下げて酸化性の黄変工程を防ぐことも可能である。しかしながら一般に、十分にベントし且つ水蒸気を除去しても、まだ認容性のある生成物をみちびく。色および生成物の品質について、非常に短い乾燥時間が一般に有利である。

【0039】

乾燥されたヒドロゲル(それはもはやゲルではないが、まだそのように示している、しかし、むしろ超吸収特性を有する乾燥ポリマーである)を、好ましくは摩砕し、且つふるいにかける。磨砕のために、ロールミル、ピン付きミル、ハンマミル、カッティングミル、または振動ミルが典型的に使用され、且つ、ふるいのために、重力ふるい機、旋回ふるい機、タンブリングふるい機、またはドラム式ふるい機が使用される。ふるいにかけられた乾燥ヒドロゲル(ベースポリマー)の粒径は、好ましくは1000 μm 未満、より好ましくは900 μm 未満、最も好ましくは850 μm 未満、および好ましくは80 μm より大きく、より好ましくは90 μm より大きく、最も好ましくは100 μm より大きい。

【0040】

1つの実施態様において、以下の粒径分布(ふるい片(sieve cut) a)、b)およびc))を有するヒドロゲルが好ましい:

a) 好ましくは10質量%未満、より好ましくは5質量%未満、最も好ましくは1質量%未満のポリマー粒子が710 μm より大きな粒径を有する

b) 好ましくは少なくとも80質量%、より好ましくは少なくとも90質量%未満、最も好ましくは少なくとも95質量%のポリマー粒子が150~710 μm の粒径を有する、

c) 好ましくは少なくとも50質量%、より好ましくは少なくとも70質量%、最も好ましくは少なくとも90質量%のポリマー粒子が300~600 μm の粒径を有する。

【0041】

以下の粒径分布（ふるい片 a）、b）および c））を有するヒドロゲルも好ましい：

a）好ましくは10質量%未満、より好ましくは5質量%未満、最も好ましくは1質量%未満のポリマー粒子が850 μmより大きな粒径を有する

b）好ましくは少なくとも80質量%、より好ましくは少なくとも90質量%、最も好ましくは少なくとも95質量%のポリマー粒子が150～850 μmの粒径を有する、および

c）好ましくは少なくとも1質量%、より好ましくは少なくとも10質量%、最も好ましくは少なくとも20質量%のポリマー粒子が300 μm未満の粒径を有する。

【0042】

粒径分布は、EDANA（European Disposables and Nonwovens Association）推奨の試験方法No. 420.2-02 "Particle size distribution"によって測定される。

【0043】

本発明によれば、工程A）において、粒状の、表面架橋されていない吸水性ポリマー（ベースポリマー）を、水性溶剤と少なくとも1つの遷移金属塩とを含む混合物で処理する。該混合物は典型的には液体である。該塩は、溶剤中に溶解または懸濁されて存在する。本発明の文脈においては、遷移金属とは、その原子が部分的にしか満たされていないd殻を有する周期律表の元素を意味すると理解される。好ましい遷移金属は、原子番号23～29を有する第四周期の元素、原子番号41～47を有する第五周期の元素、および原子番号57～79を有する第六周期の元素である。

【0044】

水素に対するレドックス電位が +0.5 Vである遷移金属カチオンを有する塩が好ましい。ここでレドックス電位について報告される値は、25 °Cでの1規定の水溶液に基づく。

【0045】

特に水素に対するレドックス電位が +0.5 Vである遷移金属カチオンを有する無機塩が好ましい。特に水素に対するレドックス電位が +0.5 Vである多価の遷移金属カチオンを有する無機塩が特に好ましい。

【0046】

水素に対するレドックス電位が +0.5 Vである遷移金属カチオンは、例えば"Langene's Handbook of Chemistry"（第16版）2005 McGraw-Hill、1.21章内に開示されている。好ましい遷移金属カチオンは、より好ましくはAg⁺、Fe³⁺、Cr³⁺およびCe⁴⁺である。該金属カチオンを、単独またはそれらの混合物のいずれかで使用できる。さらには、混合塩として知られる複数の異なるカチオンを有する遷移金属塩が適している。この関連において、特に遷移金属とアンモニウムとの混合物である塩、例えば硝酸セリウム（IV）アンモニウムが適している。

【0047】

水素に対するレドックス電位が +0.5 Vである遷移金属カチオンを、ベースポリマー粒子表面上に直接的に生成することも可能である。この実施態様において、遷移金属カチオンを還元された形態で使用し、且つ、表面上で、以下に特定されるペル化合物または過酸化水素を用いて酸化する。還元された形態での好ましい遷移金属カチオンは、Ag⁰、Fe²⁺、Cr²⁺、およびCe³⁺である。

【0048】

遷移金属カチオンの中で、水性溶剤中で十分な溶解性を有する全ての塩が好ましい。十分な溶解性とは、それらが水性溶剤中、温度20 °C且つ1 barで、10 g/lの溶解性を示すことを意味すると理解されるべきである。特に適した金属塩は、弱く錯化したアニオンを有するもの、例えばヨウ化物、臭化物、塩化物、硝酸塩および硫酸塩、硫酸水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩およびカルボン酸塩

10

20

30

40

50

、例えばギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩および乳酸塩である。遷移金属塩として特に適しているのは、塩化物、硝酸塩、および硫酸塩である。非常に特に好ましい遷移金属塩は、硝酸セリウム(IV)アンモニウム、硫酸鉄(III)、塩化鉄(III)、硫酸クロム(III)、および硝酸銀である。

【0049】

水性溶剤とは、水、および水と水混和性溶剤との混合物を意味すると理解される。水混和性溶剤とは、25 および1 barで、水と溶剤との混合物に対して30質量%の量まで、水と混和性であるものを意味すると理解される。それらは、アルコール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、プロパンジオール、ブタンジオール、グリセロール、およびメトキシエタノール、グリコール、例えば、平均分子量Mw 1000を有する、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよび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、エーテルおよびグリコールエーテル、例えばジオキサン、テトラヒドロフランおよびポリエチレングリコールエーテル、ケトン、例えばアセトン、ブタノンおよびシクロヘキサノンまたはカルボン酸エステル、例えば酢酸エチルを含む。水、および水/アルコール混合物、例えば水/2-プロパノール、水/1,2-プロパンジオールおよび水/1,3-プロパンジオールが特に好ましい。

10

【0050】

表面架橋されていない吸水性ポリマー(ベースポリマー)に対して、少なくとも0.0001質量%、好ましくは0.01~5質量%、より好ましくは0.1~1質量%の遷移金属塩を使用する。

20

【0051】

ベースポリマーを遷移金属塩で、例えば水性溶剤と遷移金属塩とを含む混合物、好ましくは水性溶剤中の遷移金属塩溶液をベースポリマー上に噴霧することによって処理する。混合物の噴霧を好ましくは可動式の混合器具を備えたミキサー、例えばスクリーミキサー、パドルミキサー、ディスク式ミキサー、ローシェアミキサーおよびパドルミキサー、可動式容器を備えたミキサー、例えばドラムミキサー、タンブラーミキサー、およびコーンミキサー、およびガス導入混合によるミキサー、例えば混合サイロ、ジェットミキサー、および流動床ミキサー内で行う。特に好ましくは、垂直ミキサーであり、非常に特に好ましくはローシェアミキサーおよびパドルミキサーである。適した公知のミキサーは、例えばLoedige(登録商標)、Bepex(登録商標)、Nauta(登録商標)、Processall(登録商標)およびSchugli(登録商標)ミキサーである。高速ミキサー、例えばSchugli-Flexomix(登録商標)型、またはTurboLizer(登録商標)型を使用することが非常に特に好ましい。混合物上に、特に遷移金属塩の溶液を流動床ミキサー内で噴霧することが非常に特に好ましい。

30

【0052】

さらに、工程A)において、粒状の、表面架橋されていない吸水性ポリマー(ベースポリマー)を追加的に、水溶性ペル化合物、エチレン性不飽和カルボン酸および/またはそれらの塩、フリーラジカル架橋剤、および解凝集剤を含む群から選択される少なくとも1つの化合物で処理してよい。

40

【0053】

ペル化合物は有機のペル化合物または無機のペル化合物のいずれかであってよい。無機のペル化合物、例えば過ホウ酸塩、過硫酸塩および過酸化物が好ましい。一価のカチオン、例えばナトリウム、カリウムおよび/またはアンモニウムを有する無機のペル化合物が好ましい。過硫酸塩が特に好ましい。

【0054】

表面架橋されていない吸水性ポリマー(ベースポリマー)に対して、好ましくは0.01~5質量%、より好ましくは0.1~1質量%のペル化合物を使用する。

【0055】

50

水溶性ペル化合物を用いたベースポリマーのこの処理を、ペル化合物と、遷移金属塩と、水性溶剤との混合物を用いて、または別々に、ベースポリマー上のみで一種の混合があるように実施してよい。添加を別々に実施することが好ましい。

【0056】

適したエチレン性不飽和カルボン酸は、上記モノマー a) に列記されるカルボン酸である。例は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、およびイタコン酸を含む。特に好ましいモノマーは、アクリル酸およびメタクリル酸である。アクリル酸が非常に特に好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸を、それらの酸の形態、または塩または2つの混合物としてのいずれかで使用してよい。好ましくはアルカリ金属塩であり、且つ、非常に特に好ましくはナトリウム塩である。

10

【0057】

中和度 0 ~ 80 を有するカルボン酸を使用する、即ち 80 mol % までの酸が塩の形態で存在する、酸または塩と酸との混合物を使用することが好ましい。

【0058】

表面架橋されていない吸水性ポリマー（ベースポリマー）に対して、好ましくは 0.01 ~ 5 質量% の、より好ましくは 0.1 ~ 1 質量% のエチレン性不飽和カルボン酸および/またはそれらの塩を使用し、これはカルボン酸とそれらの塩との総量である。

【0059】

エチレン性不飽和カルボン酸および/またはそれらの塩を用いたベースポリマーのこの処理を、カルボン酸および/またはそれらの塩と、水性溶剤と、遷移金属塩との混合物を用いて、または個々の物質を用いてベースポリマー上でのみ一種の混合があるように行うことができる。エチレン性不飽和カルボン酸および/またはそれらの塩は、好ましくは水性溶剤と遷移金属塩との混合物の成分である。

20

【0060】

適したフリーラジカル架橋剤は、下記 b) に列記された少なくとも2つのフリーラジカル重合可能な基を有する架橋剤である。適した架橋剤 b) は、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、テトラアリルオキシエタン、およびアクリレート基と同様にさらなるエチレン性不飽和基を含む混合アクリレートである。

30

【0061】

適した架橋剤 b) は、特に、N, N' - メチレンビスアクリルアミドおよび N, N' - メチレンビスメタクリルアミド、ポリオール、例えばジアクリレートまたはトリアクリレートの不飽和モノカルボン酸またはポリカルボン酸エステル、およびアリル化合物である。非常に特に好ましい架橋剤 b) は、アクリル酸またはメタクリル酸でエステル化されてジアクリレートまたはトリアクリレートをもたらすポリエトキシ化および/またはプロポキシ化グリセロール、およびアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化されてジアクリレートをもたらすポリエチレングリコールである。

【0062】

表面架橋されていない吸水性ポリマー（ベースポリマー）に対して、好ましくは 0.001 ~ 0.5 質量%、より好ましくは 0.01 ~ 0.1 質量% の架橋剤を使用する。

40

【0063】

フリーラジカル架橋剤を用いたベースポリマーのこの処理を、架橋剤と、水性溶剤と、遷移金属塩との混合物を用いて、または個々の物質を用いて、ベースポリマー上のみで一種の混合があるように実施してよい。該架橋剤は好ましくは水性溶剤と遷移金属塩との混合物の成分である。

【0064】

より好ましくは、工程 A) においてベースポリマーを追加的に少なくとも1つのエチレン性不飽和カルボン酸および/またはそれらの塩および/またはフリーラジカル架橋剤を用いて処理する。

50

【0065】

最も好ましくは、ベースポリマーを工程A)において追加的に少なくとも1つのフリーラジカル架橋剤を用いて処理する。

【0066】

より好ましくは、工程A)においてベースポリマーを追加的に少なくとも1つの解凝集剤を用いて処理する。

【0067】

本発明の文脈において、解凝集剤は、成分および混合物の調製条件に関して不活性である粉末形態または繊維形態の微細物質であり、且つ有機または無機質であってよい。かかる添加剤の例は以下である：微細な二酸化ケイ素、フュームドシリカ、親水性または疎水性の多型における沈降シリカ、ゼオライト、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、亜鉛酸化物、タルク、任意の種類のパントナイト、セルロース、任意の種類のリケート、グアー粉、タラ粉、イナゴマメ粉、全種のデンプン、粘度、硫酸バリウム、硫酸カルシウム。

10

【0068】

同様に、本発明の文脈における解凝集剤は、成分および混合物の調製条件に関して不活性である液体物質であり、且つ有機または無機質であってよい。かかる添加剤の例は以下のものである：シリコーン、例えば油または水中油エマルジョンの形態、ワックス、例えば官能基を有するまたは有さない天然または合成パラフィン、金属石鹸、例えば脂肪酸の金属塩、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、およびステアリン酸亜鉛、ポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリエステルおよびポリオレフィン、および非イオン性界面活性剤、好ましくはWO2006/062258号内に助剤として記載されるポリオキシエチレンアルキルエーテル。

20

【0069】

表面架橋されていない吸水性ポリマー（ベースポリマー）に対して、好ましくは0.001~10質量%、より好ましくは0.01~5質量%の解凝集剤を使用する。

【0070】

解凝集剤を用いたベースポリマーのこの処理を、解凝集剤と、水性溶剤と、遷移金属塩との混合物を用いて、または個々の物質を用いて、ベースポリマー上のみで一種の混合があるように実施してよい。解凝集剤を別々に添加することが好ましい。

30

【0071】

処理されたベースポリマー中での水性溶剤の含有率が工程A)の処理後に3質量%未満の値に低下する場合、処理されたポリマーを加湿することが勧められる。これは特に、流動床ミキサーが選択される好ましい変法において、または加熱されたミキサー中での変法において生じることがある。加湿を、上述の水性溶剤の1つ、好ましくは水を用いて遂行できる。加湿、好ましくは噴霧を、加湿されたベースポリマーに対して>3~20質量%、好ましくは5~15質量%の溶剤含有率まで行う。

【0072】

照射を、当業者に公知の慣例の方法によって行う。UV照射とは、当業者によって、1~400nm、好ましくは150~350nmの波長の照射を意味すると理解される。適した照射は例えば、通常のUV照射器、例えば高圧、中圧、および低圧水銀照射器、および蛍光管、パルス式照射器、レーザー、金属ハライド照射器、キセノン照射器、およびハロゲン照射器およびエキシマ照射器である。架橋のために典型的に十分な照射線量は、10~5000mJ/cm²の範囲内である。照射時間は、0.1秒~60分、好ましくは0.5秒~30分、特に1秒~15分である。

40

【0073】

ポリマー粒子を、液体を有する懸濁液中、またはガスもしくはガス混合物中のいずれかで照射してよい。照射を、液体を有する懸濁液中で実施する場合、該懸濁液はUV照射に対して透過性であるべきである、即ち、400nm波長の10%より多くが消滅しない。例のために述べられる、適した液体は、ヘプタンまたはシクロヘキサンである。ポリマー

50

粒子を好ましくは水蒸気を含むガス環境中で照射することが好ましい。好ましいガスまたはガス混合物は、空気、水蒸気および/または不活性ガス、例えば窒素、二酸化炭素、希ガスまたは燃焼ガスおよびさらにそれらの混合物である。ガス混合物は、より好ましくは水蒸気を含む。ポリマー粒子の照射を、20～100%の相対空気湿度を有する水蒸気含有空気から構成される雰囲気中で実施することが非常に特に好ましい。

【0074】

ポリマー粒子がガス/ガス混合物中で照射される実施態様において、ガス空間内の圧力は、0.001～10 bar、好ましくは0.1～3 bar、より好ましくは0.5～1.5 barの範囲の値、および最も好ましくは標準圧力に調節される。

【0075】

照射混合物のために選択される温度は、0～250、好ましくは20～200、より好ましくは40～180、および最も好ましくは60～140の範囲内の値である。エネルギー投入によって、照射混合物が加熱されることがある。適宜、所望の値への冷却または加熱が勧められることがある。

【0076】

本発明のさらなる実施態様において、UV照射に加えて、IR放射による処理も行ってよい。IR照射を、UV照射の前、UV照射と平行して、および/またはUV照射後に行ってよい。IR放射とは、当業者によって、780 nm～1 mmの波長の放射を意味すると理解される。

【0077】

方法工程B)における照射後、処理されたポリマーを、好ましい変法において(方法工程C)乾燥させる。含水率20質量%、好ましくは5質量%、特に3質量%までの乾燥が好ましい。この乾燥を、例えば、少なくとも40且つ最高250の温度で、好ましくは温度範囲60～200、より好ましくは80～180での熱処理によって行う。

【0078】

工程C)から得られるポリマーの乾燥器内での平均滞留時間(即ち個々の吸水性ポリマー粒子の平均滞留時間)は、一般に、少なくとも1分、好ましくは少なくとも3分、およびより好ましくは少なくとも5分、および一般に最長6時間、好ましくは最長2時間、およびより好ましくは最長1時間である。

【0079】

熱処理を、例えば加熱ミキサー(「乾燥機」)、例えばステージ型乾燥機、回転管型乾燥機、または加熱スクリュウ、好ましくは接触乾燥機内で行う。好ましくは、中で生成物が攪拌される乾燥機、即ち加熱ミキサー、より好ましくはパドル乾燥機、最も好ましくはディスク式乾燥機を使用する。適した乾燥機は、例えばB e p e x(登録商標)乾燥機およびN a r a(登録商標)乾燥機である。さらには、対流乾燥機、例えばベルト式乾燥機、および流動床乾燥機を使用することが可能である。しかしながら、乾燥をミキサー自体内で対流により、例えば外装の加熱と予熱されたガス、例えば空気の供給とを組み合わせることによって行ってよい。

【0080】

その後、本発明の吸水性材料を冷却することが有利であることがある。冷却を連続的または不連続的に行ってよく、便宜上、この目的のために生成物を連続的に乾燥機の下流に接続された冷却器内に搬送する。このために、粉末から熱を除去するための公知の任意の装置を使用して、特に乾燥装置として上に述べられた任意の装置を使用できるが、ただし、それは加熱媒体と共に供給されるのではなく、壁を介して、且つ構造によっては、さらに混合ユニットまたは他の熱交換表面を介して熱が吸水性ポリマー内に導入されず、むしろそこから熱を除去するために、冷却媒体、例えば冷却水と共に供給される。生成物が攪拌される冷却器、すなわち冷却ミキサー、例えばパドル冷却機、ディスク式冷却機、またはパドル冷却機、例えばN a r a(登録商標)、またはB e p e x(登録商標)冷却機を使用することが好ましい。吸水材料を、冷却ガス、例えば冷気を冷却器内に吹き込むこと

10

20

30

40

50

によって流動床内で冷却することもできる。冷却条件を、さらなる加工のために望ましい温度を有する吸水性材料を得るように調節する。典型的には、一般に少なくとも1分、好ましくは少なくとも3分、およびより好ましくは少なくとも5分、および一般に最長6時間、好ましくは2時間、およびより好ましくは最長1時間の冷却機内の平均滞留時間が確立されており、且つ、その冷却性能は得られる生成物が一般に少なくとも0、好ましくは少なくとも10、およびより好ましくは少なくとも20、および一般に最高100、好ましくは最高80、およびより好ましくは最高60の温度を有するようなものである。

【0081】

随意に、解凝集剤を添加することによって吸水性材料のさらなる改質を行ってもよい。適した解凝集剤は上述のものである。

10

【0082】

適宜、吸水性材料を、貯蔵または取り扱い特性に影響するさらなる慣例の添加剤および助剤と共に提供する。それらの例は、いくつかの用途で望ましい、膨潤されたゲルの可視性を改善するための着色、不透明添加剤、粉末またはその種のものの流動挙動を改善するための添加剤である。しばしば、脱塵剤またはダスト結合剤(dust binding agent)を吸水性ポリマー材料に添加する。脱塵剤またはダスト結合剤は公知であり、例えばポリエーテルグリコール、例えば分子量400~20000g/molを有するポリエチレングリコール、ポリオール、例えばグリセロール、ソルビトール、ネオペンチルグリコールまたはトリメチロールプロパン、随意にそれらの7~20個エトキシ化されたものが使用される。吸水性材料の有限の含水率は、望まれる場合、水の添加によって確立することもできる。

20

【0083】

固体、添加剤および助剤をそれぞれ別々の方法工程において添加してもよいが、しかしながら、最も便利な方法は、通常、それらを吸水性材料に冷却機内で、例えば溶液上で噴霧することによって添加するか、またはそれらを微細な固体の形態または液体の形態で添加する。

【0084】

吸水性材料を適宜、典型的には磨砕および/またはふるいにかける。磨砕は、典型的にはここでは必要とされないが、しかし、形成された凝集物または微粉をふるって排除することは通常、生成物の所望の粒径分布を確立するために適している。凝集物および微粉は、廃棄されるか、または好ましくは公知の方法で、且つ適した点；粉碎後の凝集物で、工程に再利用されるかのいずれかである。吸水性材料の粒径は、好ましくは最大1000μm、より好ましくは最大900μm、最も好ましくは最大850μm、および好ましくは少なくとも80μm、より好ましくは少なくとも90μm、最も好ましくは少なくとも100μmである。典型的なふるい片は例えば、106~850μmまたは150~710μmである。

30

【0085】

本発明の吸水性材料は良好な圧力下吸収(AUP)を示し、且つ、短い加工時間内で且つ熱応力なく製造できる。本発明による方法において、照射によって、架橋反応が同様にベースポリマー表面で生じる。それは酸性基を介した縮合反応による架橋ではなく、むしろフリーラジカル反応が生じているであろうと想定される。

40

【0086】

さらに、本発明の吸水性材料を含む衛生物品が見出された。本発明の衛生物品とは、例えば軽度または重度の失禁の場合の使用を意図されたもの、例えば重度または軽度の失禁のためのパッド、失禁用パンツ、およびさらに乳児および幼児用のおむつ、また他には女性用衛生物品、例えばパッド、生理用ナプキンまたはタンポンである。かかる衛生物品は公知である。

【0087】

「乳児および幼児用おむつ」、「女性用衛生物品」および「失禁用物品」は、身体的な

50

液体（例えば血液および尿）を吸収および保持する手段を示し、且つ、より特定には装着者の身体に対してまたは近接して設置されて身体から排出される様々な浸出物を吸収および含有する手段を示す。用語「乳児および幼児用おむつ」は、一般に胴体下部に装着される吸収物品を示す。用語「乳児および幼児用おむつ」は、着用者にテープまたは適した封止手段を使用してあてがわれるテープ式おむつを含む。用語「乳児および幼児用おむつ」は、固定された脇部および足用の開口部を有するパンツ状おむつであるブルオン式パンツ、およびブルオン式トレーニングパンツも含む。かかるパンツ状おむつは、着用者の足を足用の開口部に差し込み、そして該パンツ状おむつを着用者の胴体下部の位置へと滑らせることによって着用者の所定の位置に設置される。

【0088】

「女性用衛生物品」は、生理用ナプキン、パンティライナー、陰唇間装置（interlabial device）およびタンポンを示す。

【0089】

「失禁用物品」は、一般に成人の胴体下部に着用される吸収物品を示す。用語「失禁用物品」は、成人の着用者にテープまたは適した封止手段を使用してあてがわれるテープ式おむつを含む。用語「失禁用物品」は、固定された脇部および足用の開口部を有する成人用パンツ状おむつである、成人用ブルオン式パンツ、および成人用ブルオン式トレーニングパンツも含む。かかるパンツ状おむつは、着用者の足を足用の開口部に差し込み、そして該パンツ状おむつを着用者の胴体下部の位置へと滑らせることによって成人の着用者の所定の位置に設置される。用語「失禁用物品」は、成人用の失禁用ブリーフも含む。

【0090】

本発明の乳児および幼児用おむつ、女性用衛生物品、および失禁用物品は好ましくは使い捨てである。「使い捨て」とは、ここで、一般に洗濯、また他には復元または再度使用されることが意図されていない物品を記載するために使用される（即ち、それらは1回の使用後に廃棄され、且つ、好ましくは、環境適合性のあるように再利用、コンポスト、また他には処分されることが意図されている）。

【0091】

本発明の衛生物品は、それらが本発明の吸水性材料を含んでいる点で、公知の衛生物品とは異なる。当該の衛生物品の製造において、少なくとも1つの本発明の吸水性材料を使用することを含む、衛生物品の製造方法も見出された。他の点では、吸水性材料を使用する衛生物品の製造方法は公知である。

【0092】

本発明はさらに、本発明の吸水性材料を、水を含む液体の吸収のために用いる使用に関する。本発明の吸水性材料を、追加的に、産業の他の分野において使用してもよく、その際、液体、特に水または水溶液が吸収される。それらの分野は、例えば貯蔵、梱包、輸送（水または湿分に敏感な物品のための梱包材料成分として、例えば花の輸送のために、およびさらに機械的な衝撃に対する保護として）；（キャットリター内の）動物用衛生物品；食品梱包（魚、鮮肉の輸送；鮮魚または肉の梱包中での水、血液の吸収）；医療（絆創膏（wound plaster）、火傷用包帯のための、または他の滲出性の傷のための吸水性材料）、化粧品（医薬品および薬剤のための担体材料、リウマチのプラスター、超音波ゲル、冷却ゲル、化粧品増粘剤、日焼け止め）；油/水または水/油エマルションのための増粘剤；テキスタイル（テキスタイル、靴インサートにおける湿分制御、例えば保護衣、手袋、ヘッドバンドにおける蒸発冷却用、）；化学工学用途（有機反応のための触媒として、大きな官能分子、例えば酵素の固定のために、凝集物中の接着材、蓄熱材、ろ過助剤、ポリマー積層品内の親水性成分、分散剤、液化剤（liquefier）として）；建築および建設産業における粉末射出成形における助剤として（据え付け、ロームベースの下塗りにおいて、振動抑制媒体として、水を多く含む土地でのトンネル掘削における補助、ケーブルシース）；水処理， 廃棄物処理， 水除去（防水剤， 再利用可能なサンドバッグ）；洗浄；農業産業（灌がい， 融雪氷水および露堆積物の保持， コンポスト添加剤， 菌類/昆虫発生からの森林の保護、植物への

10

20

30

40

50

活性成分の緩効性放出)； 消火または防火用； 熱可塑性ポリマーの同時押出剤（例えば多層膜の親水化用）； 水を吸収できる膜および熱可塑性成形体の製造（例えば農業用の雨および露結水を貯蔵する膜； 加湿膜で梱包された果物および野菜を新鮮に保つための吸水性ポリマーを含む膜； 吸水性ポリマー - ポリスチレン同時押出物 (coextrudate)、例えば食品、例えば肉、魚、鶏肉、果物および野菜梱包用)； または活性成分配合物の担体物質として(薬剤、農作物保護)である。

【0093】

試験方法

圧力下吸収 ("AUP"、"Absorption Under Pressure")：
AAP (0.3 psi) は、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association, Avenue Eugene Plasky 157, 1030 ブリュッセル、ベルギー) 推奨の試験方法第 442.2-02号によって測定され、そこから得られた。

10

【0094】

実施例

A) ベースポリマーの調製

Loedige VT 5R - MK プロシエアニーダ (容量 5 リットル) に、まず水 183 g、アクリル酸 239 g、および 37.3 質量% のアクリル酸ナトリウム溶液 2148 g (100 モル% 中和)、および 3 個エトキシ化されたグリセリルトリアクリレート 2.8 g から構成される反応混合物を充填し、20 分間、窒素散布することによって不活性化した。該反応混合物を、引き続き開始剤の添加が約 20 で実施されるように、外的に冷却した。攪拌しながら、開始剤 (過硫酸ナトリウム 2.39 g (13.53 g の水中に溶解))、アスコルビン酸 0.05 g (水 10.18 g 中に溶解)、および 30 質量% の過酸化水素 0.14 g (1.28 g の水中に溶解) を該ニーダに、素早く連続して添加した。反応は素早く、且つ、内部温度が 30 に達した際に起こり、該ニーダのジャケットを、熱担持媒体を用いて 80 で加熱し、可能な限り断熱的に反応を終了にみちびいた。最高温度に達した際、形成されたゲルを、ニーダ内で冷却液 (-12) を用いて 50 未満に冷却し、その後、排出した。

20

【0095】

該ゲルを、ワイヤベースを有する 2 つの金属シート上に分布させ、且つ、通風乾燥キャビネット内で 160 で乾燥させた。引き続き、Retzsch 製の研究所用超遠心分離ミルを使用して、それを 150 ~ 600 μm の粒径に粉碎した。そのように調製されたベースポリマー GP - A は、10.9 g / g の AAP (0.3 psi) を有していた。

30

【0096】

実施例 1

20 ml のビーカーに、アセトン 3 g、脱塩水 7 g、および硝酸セリウム (IV) アンモニウム 2.5 g を装填し、それを 10 分間攪拌した。得られる溶液を 2 g、注射器を用いて吸引した (容量 10 ml、スチールのカニュレを有する)。実施例 A) によって調製されたベースポリマー GP - A を 20 g、Waring 製の研究所用ブレンダー内に導入した。該ブレンダーをレベル I に設定し、そして溶液 2 g を混合しているベースポリマーに、注射器を介して同時に噴霧した。噴霧されたベースポリマー BP - 1 がそのようにして得られた。噴霧されたベースポリマー BP - 1 を、噴霧直後に、ペトリ皿 (直径 12 cm) の領域全体に非常に均質に広げた。Hoehnle 製 UV 照射器 (UVA - Spot 400、電力 400 ワット) をその後、直ちに、充填されたペトリ皿の上に 5 cm の距離で設置し、且つ、該ポリマー試料を 1 分間照射した。この経路で、表面架橋ポリマー OP - 2 が得られた。

40

【0097】

生じる生成物 (OP - 1 として示される) は、良好な性能特性を示した。さらには、生成物 OP - 1 を通風乾燥キャビネット内で 105 で 1 時間乾燥させ、この方法で乾燥材料 TG - 1 が得られた。

50

【0098】

AAP (0.3 psi) の測定は、噴霧されたベースポリマーBP-1について16.1 g/g の値、照射されたポリマーOP-1について21.4 g/g の値、および乾燥材料TG-1について23.2 g/g の値をもたらした。

【0099】

実施例2 (本発明ではない)

20 ml のビーカーに、アセトン3 g、脱塩水7 g、およびオキサゾリジノン0.5 g を装填し、それを10分間攪拌した。得られる溶液を2 g、注射器を用いて吸引した(容量10 ml、スチールのカニュレを有する)。

【0100】

ベースポリマーGP-Aを20 g、Waring製の研究所用ブレンダー内に導入した。該ブレンダーをレベルIに設定し、そして溶液2 gを混合しているベースポリマーに、注射器を介して同時に噴霧した。噴霧されたベースポリマーBP-2がそのようにして得られた。噴霧されたベースポリマーBP-2を、噴霧直後に、ペトリ皿(直径12 cm)の領域全体に非常に均質に広げた。該ポリマー試料をその後、200 に予熱された通風乾燥キャビネット内に設置し、そして再度、1分後に取り出した。この方法で、表面架橋ポリマーOP-2が得られた。

【0101】

AAP (0.3 psi) の測定は、噴霧されたベースポリマーBP-2について9.4 g/g の値、および表面架橋ポリマーOP-2について10.7 g/g の値をもたらした。

【0102】

実施例3 (本発明ではない)

20 ml のビーカーに、アセトン3 g、脱塩水7 g、および30質量%の過酸化水素水溶液2.5 gを装填し、それを10分間攪拌した。得られる溶液を2 g、注射器を用いて吸引した(容量10 ml、スチールのカニュレを有する)。

【0103】

ベースポリマーGP-Aを20 g、Waring製の研究所用ブレンダー内に導入した。該ブレンダーをレベルIに設定し、そして溶液2 gを混合しているベースポリマーに、注射器を介して同時に噴霧した。噴霧されたベースポリマーBP-3がそのようにして得られた。噴霧されたベースポリマーBP-3を、噴霧直後に、ペトリ皿(直径12 cm)の領域全体に非常に均質に広げた。Hoehnle製のUV照射器(UVA-Spot 400、電力400ワット)をその後、直ちに、充填されたペトリ皿の上に5 cmの距離で設置し、且つ、該ポリマー試料を1分間照射した。この方法で、照射されたポリマーOP-3が得られた。

【0104】

AAP (0.3 psi) の測定は、噴霧されたベースポリマーBP-3について10.4 g/g の値、および照射されたポリマーOP-3について8.0 g/g の値をもたらした。

【0105】

実施例4

20 ml のビーカーに、アセトン3 g、脱塩水7 g、および塩化鉄(III)2.5 g およびアクリル酸2.5 gを装填し、それを10分間攪拌した。得られる溶液を2 g、注射器を用いて吸引した(容量10 ml、スチールのカニュレを有する)。

【0106】

実施例A)によって調製されたベースポリマーGP-Aを20 g、Waring製の研究所用ブレンダー内に導入した。該ブレンダーをレベルIに設定し、そして溶液2 gを混合しているベースポリマーに、注射器を介して同時に噴霧した。噴霧されたベースポリマーBP-4がそのようにして得られた。

【0107】

噴霧されたベースポリマーBP-4を、噴霧直後に、ペトリ皿（直径12cm）の領域全体に非常に均質に広げた。Hoehnle製UV照射器（UVA-Spot 400、電力400ワット）をその後、直ちに、充填されたペトリ皿の上に5cmの距離で設置し、且つ、該ポリマー試料を1分間照射した。生じる生成物をOP-4として示す。さらには、生成物OP-4を通風乾燥キャビネット内で105で1時間乾燥させ、この方法で乾燥材料TG-4が得られた。

【0108】

AAP(0.3psi)の測定は、噴霧されたベースポリマーBP-4について14.7g/gの値、照射されたポリマーOP-4について22.9g/gの値、および乾燥材料TG-4について26.3g/gの値をもたらした。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/061633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C08J3/24	A61L15/60	C08J3/12 C08J3/28
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J C08L A61L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/254177 A1 (SMITH SCOTT [US] ET AL) 1 November 2007 (2007-11-01) paragraph [0021] - paragraph [0024] paragraph [0027] - paragraph [0030] paragraph [0043] paragraph [0045] paragraph [0061] paragraph [0065] paragraph [0068] - paragraph [0070] paragraph [0087] paragraph [0093] paragraph [0130] paragraph [0132] - paragraph [0134] paragraph [0136] - paragraph [0137] ----- -/-	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 March 2010		Date of mailing of the international search report 10/03/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Costantini, Nicola

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2009/061633

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/176544 A1 (MERTENS RICHARD [DE] ET AL) 9 September 2004 (2004-09-09) claim 1 paragraph [0039] paragraph [0049] - paragraph [0050] paragraph [0052] -----	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/061633

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007254177 A1	01-11-2007	AU 1826402 A	15-05-2002
		BR 0115003 A	30-09-2003
		CA 2427607 A1	29-04-2003
		CN 1471555 A	28-01-2004
		CN 1880363 A	20-12-2006
		DE 10053858 A1	08-05-2002
		WO 0236663 A1	10-05-2002
		EP 1332169 A1	06-08-2003
		JP 2004513198 T	30-04-2004
		MX PA03003806 A	20-04-2004
		US 2004220350 A1	04-11-2004
US 2004176544 A1	09-09-2004	AT 337362 T	15-09-2006
		AU 6905401 A	26-03-2002
		BR 0114053 A	08-07-2003
		CA 2426514 A1	04-03-2003
		CN 1630678 A	22-06-2005
		DE 10043710 A1	21-03-2002
		WO 0222717 A1	21-03-2002
		EP 1315770 A1	04-06-2003
		JP 2004509196 T	25-03-2004
		TW 290154 B	21-11-2007
		US 2008021131 A1	24-01-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(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 ファイト シュテークマン

ドイツ連邦共和国 マンハイム ズィークシュトラッセ 14

(72)発明者 クレメンス マツソーネ

ドイツ連邦共和国 パート デュルクハイム ヘーエンヴェーク 8

(72)発明者 フランツ ニクラウス ヴィントリン

ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ケプラーシュトラッセ 15

(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 ヒュッテンヴィンゲルト 6

(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 - イゲルハイム アム ヴァッサートウアム 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 オットー ハーン シュトラッセ 9

(72)発明者 シュテファン ブルーンズ

ドイツ連邦共和国 マンハイム ラーテナウシュトラッセ 8

Fターム(参考) 3B200 AA01 AA03 BB18 CA02 CA11 EA05

4F070 AA29 AA32 GA04 GB09 GB10 GC01