



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 19 254 T2** 2005.08.11

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 945 143 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 19 254.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 105 941.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **24.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.09.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.08.2005**

(51) Int Cl.7: **A61L 15/42**

A61L 15/60, A61L 15/24

(30) Unionspriorität:

10067198 26.03.1998 JP

(73) Patentinhaber:

Nippon Shokubai Co. Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:

Henkel, Feiler & Hänzel, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Katsuhiko, Kajikawa, Himeji-shi, Hyogo 671-1224,
JP; Nagasuna, Kinya, Himeji-shi, Hyogo 671-1242,
JP**

(54) Bezeichnung: **Wasserabsorbierendes Mittel und Verfahren zu seiner Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

A. TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein wasserabsorbierendes Mittel und dessen Herstellungsverfahren und Verwendung, insbesondere ein wasserabsorbierendes Mittel und dessen Herstellungsverfahren und einen absorbierenden Gegenstand, wobei das wasserabsorbierende Mittel in vorteilhafter Weise nicht nur für Hygienematerialien, wie Wegwerfwindeln, Damenbinden und Inkontinenzeinlagen, sondern auch in verschiedenen Wirtschaftsbereichen, wie Bauvorhaben, Landwirtschaft und Gartenbau, verwendet wird.

B. TECHNISCHER HINTERGRUND

[0002] In den vergangenen Jahren wurden wasserabsorbierende Mittel, die wasserabsorbierende Harze umfassen, in breitem Umfang auf dem Gebiet von beispielsweise Hygienematerialien, wie Wegwerfwindeln, Damenbinden und sog. Inkontinenzeinlagen, zum Zwecke des Bewirkens der Absorption von Körperflüssigkeiten durch die wasserabsorbierenden Harze genutzt.

[0003] Bekannte Beispiele für die obigen wasserabsorbierenden Harze sind die folgenden: vernetzte Polymere von partiell neutralisierten Polyacrylsäuren, Hydrolyseprodukte von Stärke-Acrylnitril-Pfropfpolymeren, Neutralisationsprodukte von Stärke-Acrylsäure-Pfropfpolymeren, Verseifungsprodukte von Vinylacetat-Acrylsäureester-Copolymeren, Hydrolyseprodukten von Acrylnitril- oder Acrylamid-Copolymeren und deren vernetzten Polymeren und vernetzte Polymere kationischer Monomere.

[0004] Beispiele für die Eigenschaften, die die obigen wasserabsorbierenden Mittel aufweisen sollten, sind hervorragende Eigenschaften, wie die Absorptionskapazität oder -geschwindigkeit und Flüssigkeitspermeabilität bei Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten, wie Körperflüssigkeiten. Jedoch zeigen die Beziehungen zwischen diesen Eigenschaften nicht zwangsläufig positive Korrelationen. Beispielsweise werden Eigenschaften wie die Flüssigkeitspermeabilität oder Absorptionsgeschwindigkeit verschlechtert, wenn die Absorptionskapazität zunimmt.

[0005] Als Verfahren zur Verbesserung derartiger Wasserabsorptionseigenschaften des wasserabsorbierenden Mittels hinsichtlich einer guten Balance wurde eine Technik vorgeschlagen, wobei die Nachbarschaft der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzes mit Vernetzungsmitteln, wie mehrwertigen Alkoholen, vernetzt ist. Ferner sind auch Verfahren bekannt, bei denen, wenn das Vernetzungsmittel zugesetzt wird, die im folgenden angegebenen Materialien als dritte Substanzen vorhanden sein können, wodurch versucht wird, das Vernetzungsmittel auf der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzes gleichmäßiger zu verteilen, um die Oberflächenvernetzung im Laufe der obigen Vernetzungsreaktion gleichmäßig durchzuführen: inerte anorganische Pulver, zweiwertige Alkohole, Etherverbindungen, wasserlösliche Polymere und Alkylenoxidaddukte von einwertigen Alkoholen, oder Salzen einer organischen Säure oder Lactamen (beispielsweise JP-A-56-159232, JP-A-60-036534, JP-A-62-036411, JP-A-05-031362, JP-A-05-507511, JP-A-06-184320, JP-A-08-084927).

[0006] Da jedoch die meisten Vernetzungsmittel oder diese enthaltenden Behandlungslösungen, die aktuell verwendet werden, flüssige Verbindungen sind, besitzen sie eine hohe Affinität gegenüber dem wasserabsorbierenden Harz, und deren Reaktion mit dem oder deren Absorption an dem Harz gleichzeitig mit deren Mischen mit dem Harz beginnt, ist es schwierig, diese gleichförmig auf der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzes zu verteilen oder gleichförmig eine an der Oberfläche vernetzte Schicht herzustellen, und auch unmöglich, das Ausmaß der Vernetzung in der Nähe der Oberfläche frei zu steuern. Außerdem kann die obige herkömmliche Oberflächenvernetzung eine Abnahme der Flüssigkeitspermeabilität möglicherweise verhindern, es verschlechtert aber immer noch die Absorptionskapazität. Ferner wurden Verfahren berichtet, in denen anorganische Pulver oder pulverförmige Denaturierungsmittel (die durch Pulverbildung von Denaturierungsmitteln, wie flüssigen Vernetzungsmitteln, erhalten wurden) an die Oberfläche von wasserabsorbierenden Harzteilen gebunden werden (JP-A-61-257235, JP-A-09-278900) oder Verknüpfungen zwischen wasserabsorbierenden Harzteilen mit Vernetzungsmitteln gebildet werden, wodurch die Harzteile granuliert und aggregiert werden. Diese Verfahren können auch die Flüssigkeitspermeabilität verbessern, sind jedoch immer noch unzureichend im Hinblick auf die Verbesserung der Absorptionseigenschaften.

[0007] Die EP-A-0 789 047 offenbart eine absorbierende Harzzusammensetzung, die eine hohe Absorptions-

geschwindigkeit zeigt, hervorragend hinsichtlich der Fluidpermeabilität ist und sich einer hohen Absorptionskapazität unter Druck erfreut, wobei die absorbierende Harzzusammensetzung Primärteilchen eines absorbierenden Harzes und granulierten Teilchen eines absorbierenden Harzes, die durch Granulieren von Teilchen eines absorbierenden Harzes mit einer gegenüber der durchschnittlichen Teilchengröße der Primärteilchen kleineren durchschnittlichen Teilchengröße besitzen, umfasst. Ein absorbierender Gegenstand enthält die Zusammensetzung. Die absorbierende Harzzusammensetzung wird durch ein Verfahren hergestellt, das eine Stufe der Herstellung von granulierten Teilchen durch Granulieren von Teilchen eines absorbierenden Harzes einer durchschnittlichen Teilchengröße im Bereich von 10 bis 100 µm und eine Stufe des Mischens der gebildeten granulierten Teilchen des absorbierenden Harzes mit den Primärteilchen eines absorbierenden Harzes mit einer durchschnittlichen Teilchengröße im Bereich von 150 bis 800 µm umfasst. Die granulierten Teilchen eines absorbierenden Harzes werden durch ein Verfahren hergestellt, das das Mischen der Teilchen eines absorbierenden Harzes mit einem Granulationsmittel und das Extrudieren des gebildeten Gemischs durch eine mit einer kugelförmigen perforierten Platte ausgestatteten Extrusionsgranulationsvorrichtung umfasst.

[0008] Die EP-A-0 496 594 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Harzes, wobei das Verfahren das Mischen von 100 Gew.-Teilen von

(A) einem hydratisierten Gel eines absorbierenden Harzes, das das Ergebnis einer wässrigen Lösungspolymerisation war, mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 60 bis 99 %, einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser im Bereich von 0,1 bis 200 µm, einem Wassergehalt im Bereich von 30 bis 90 Gew.-% und einer Temperatur im Bereich von 40 bis 110 °C mit 1 bis 50 Gew.-Teilen von

(B) einem im wesentlichen trockenen feinen absorbierenden Harzpulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser, der kleiner als der durchschnittliche Teilchendurchmesser, der für das hydratisierte Gel des absorbierenden Harzes (A) in einem getrockneten Zustand angenommen wurde, ist, und das anschließende Erhöhen des Polymerisationsgrades des hydratisierten Gels des absorbierenden Harzes (A) auf ein höheres Niveau als der Polymerisationsgrad des hydratisierten Gels, als dieses gemischt wurde, umfasst.

[0009] Die EP-A-0 885 917 offenbart eine ein wasserabsorbierendes Harzgranulat enthaltende Zusammensetzung, die ein Produkt durch Oberflächenvernetzung eines Gemischs von Primärteilchen eines wasserabsorbierenden Harzes und einem Granulat eines wasserabsorbierenden Harzes umfasst, und ein Verfahren zur Herstellung des obigen Granulats. Primärteilchen eines wasserabsorbierenden Harzes und ein Granulat eines wasserabsorbierenden Harzes werden getrennt oberflächenvernetzt und dann gemischt oder gemischt und dann oberflächenvernetzt. Die Granulation wird durch Mischen einer zuvor erhitzten wässrigen Flüssigkeit und eines Pulvers eines wasserabsorbierenden Harzes mit hoher Geschwindigkeit oder durch Zuführen eines Pulvers eines wasserabsorbierenden Harzes stromabwärts einer wässrigen Flüssigkeit mit einem kontinuierlichen Extrusionsmischer durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

A. AUFGABE DER ERFINDUNG

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines wasserabsorbierenden Mittels, das hinsichtlich der Absorptionskapazität, der Absorptionsgeschwindigkeit und der Flüssigkeitspermeabilität in guter Balance hervorragend ist, und eines Herstellungsverfahrens und einer Verwendungsmöglichkeit für ein derartiges wasserabsorbierendes Mittel, wobei weder herkömmliche flüssige Oberflächenvernetzungsmittel noch diese enthaltende Behandlungslösungen verwendet werden.

B. OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung führten sorgfältige Untersuchungen zur Lösung der obigen Probleme durch. Als Ergebnis ermittelten Sie, dass, wenn ein wasserabsorbierendes feines Teilchen mit einer niedrigeren Absorptionskapazität als ein wasserabsorbierendes Harzteilchen an der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens fixiert wird, das feine Teilchen des geringen Quellgrades dann auf der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens existiert, so dass eine sogen. Gelblockierung, die durch die Formänderung des wasserabsorbierenden Harzteilchens, wenn dieses quillt, verursacht wird, verhindert werden kann, wobei die Flüssigkeitspermeabilität sichergestellt wird. Ferner ermittelten die Erfinder der vorliegenden Erfindung, dass durch ein derartiges Verfahren eine Verringerung der Absorptionskapazität verhindert und die Absorptionskapazität von Endprodukten ohne weiteres gesteuert werden kann, auch wenn eine Mehrzahl der feinen Teilchen auf der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens vorhanden ist, da die feinen Teilchen auf der Oberfläche ebenfalls Wasserabsorptionsvermögen in einem gewissen Grad aufweisen. Auf diese Weise gelangten die Erfinder zur vorliegenden Erfindung.

[0012] Das heißt, ein wasserabsorbierendes Mittel gemäß der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass es wasserabsorbierende Harzteilchen und wasserabsorbierende feine Teilchen umfasst, wobei der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden Harzteilchens im Bereich von 100 – 600 µm liegt und der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden feinen Teilchens im Bereich von 0,01 – 50 µm liegt, die Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden feinen Teilchens 80 % oder weniger von der des wasserabsorbierenden Harzteilchens beträgt und das wasserabsorbierende feine Teilchen an der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens fixiert ist.

[0013] Ferner ist, wenn das obige wasserabsorbierende Mittel gemäß der vorliegenden Erfindung aus einem anderen Blickwinkel, d.h. im Hinblick auf die Vernetzungsdichteverteilung der Teilchenoberfläche des wasserabsorbierenden Harzes betrachtet wird, das wasserabsorbierende Mittel gemäß der vorliegenden Erfindung dann dadurch gekennzeichnet, dass es wasserabsorbierende Harzteilchen, in denen Portionen mit einer höheren Vernetzungsdichte als innere Portionen diskontinuierlich in der Nähe der Oberfläche vorhanden sind, umfasst.

[0014] Ferner umfasst ein Herstellungsverfahren für das wasserabsorbierende Mittel gemäß der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines Vernetzungsmittels und es ist dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel ein wasserabsorbierendes Vernetzungsmittel ist, das von selbst quellbar ist.

[0015] Ferner ist ein absorbierender Gegenstand gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass er das obige wasserabsorbierende Mittel der vorliegenden Erfindung umfasst.

[0016] Diese und andere Aufgaben und die Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden detaillierten Offenbarung vollständiger klar.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG(EN)

[0017] [Fig. 1](#) ist eine Figur zur Erläuterung des Messverfahrens der Flüssigkeitspermeabilität in den Beispielen einiger bevorzugter Ausführungsformen.

[0018] [Fig. 2](#) ist eine vergrößerte schematische Darstellung, die den Oberflächenzustand des (in Beispiel 5 erhaltenen) wasserabsorbierenden Mittels (5) zeigt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

(Form des wasserabsorbierenden Mittels):

[0019] In der vorliegenden Erfindung ist die Form des Fixierens des wasserabsorbierenden feinen Teilchens nicht speziell beschränkt, und es kann eine Form sein, in der die Gesamtheit des wasserabsorbierenden feinen Teilchens entweder in das wasserabsorbierende Harzteilchen, ausgehend von dessen Oberfläche gelangt ist und daher in dem wasserabsorbierenden Harzteilchen eingebettet ist oder aus dem wasserabsorbierenden Harzteilchen herausgelangt ist. In einer besonders bevorzugten Form ist mindestens ein Teil des wasserabsorbierenden feinen Teilchens in der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens in einem Zustand eingebettet, in dem das wasserabsorbierende feine Teilchen teilweise aus der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens herausragt. Die obige Passage "das wasserabsorbierende feine Teilchen ist in der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens in einem Zustand eingebettet, in dem das wasserabsorbierende feine Teilchen teilweise aus der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens herausragt," bedeutet einen Zustand, bei dem ein Teil (beispielsweise 1/3 ~ 1/10 des Durchmessers) des wasserabsorbierenden feinen Teilchens in das wasserabsorbierende Harzteilchen, ausgehend von dessen Oberfläche gelangt ist und der Rest (beispielsweise 2/3 ~ 9/10 des Durchmessers) aus der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens gelangt ist. Für den Fall, dass die Gesamtheit des wasserabsorbierenden feinen Teilchens in das wasserabsorbierende Harzteilchen gelangt ist und dadurch in dem Harzteilchen eingebettet ist, kann das wasserabsorbierende feine Teilchen kaum als die Oberflächenvernetzungsschicht fungieren. Ferner ist auch für den Fall, dass die Gesamtheit des wasserabsorbierenden feinen Teilchens aus dem wasserabsorbierenden Harzteilchen gelangt ist, die Bindung zwischen dem wasserabsorbierenden feinen Teilchen und dem wasserabsorbierenden Harzteilchen so schwach, dass das wasserabsorbierende feine Teilchen kaum als die Oberflächenvernetzungsschicht fungieren kann.

[0020] In Bezug auf das wasserabsorbierende Mittel der vorliegenden Erfindung muss das an der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens fixierte wasserabsorbierende feine Teilchen eine niedrigere Absorp-

tionskapazität als das wasserabsorbierende Harzteilchen aufweisen, wobei die Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden feinen Teilchens 80 % oder weniger von der des wasserabsorbierenden Harzteilchens beträgt. Die Absorptionskapazität wird beispielsweise unter Verwendung von entionisiertem Wasser bewertet, wobei die Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden feinen Teilchens, das an der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens fixiert ist, für entionisiertes Wasser zweckmäßigerweise im Bereich von 1,5 ~ 100 g/g liegt, und vorzugsweise die Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden Harzteilchens für entionisiertes Wasser 200 g/g oder mehr beträgt und die Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden feinen Teilchens, das an der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens fixiert ist, für entionisiertes Wasser im Bereich von 1,5 ~ 100 g/g liegt. Die Absorptionskapazität für entionisiertes Wasser, auf die hier verwiesen wird, ist in dem hier im folgenden angegebenen Abschnitt "DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN" definiert und wohl allgemein die Absorptionskapazität für reines Wasser.

[0021] Daher umfasst das bevorzugte wasserabsorbierende Mittel in der vorliegenden Erfindung wasserabsorbierende Harzteilchen und wasserabsorbierende feine Teilchen, wobei das wasserabsorbierende Harzteilchen eine Absorptionskapazität für entionisiertes Wasser von 200 g/g oder mehr aufweist und das wasserabsorbierende feine Teilchen eine Absorptionskapazität für entionisiertes Wasser von 1,5 ~ 100 g/g aufweist und an der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens dadurch fixiert ist, dass es in der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens in einem Zustand eingebettet ist, bei dem das wasserabsorbierende feine Teilchen teilweise aus der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens herausragt. Die Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden feinen Teilchens für entionisiertes Wasser liegt vorzugsweise im Bereich von 3 ~ 50 g/g. In den Fällen, in denen die Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden feinen Teilchens für entionisiertes Wasser zu groß und zu klein ist, ist die Oberflächenvernetzungswirkung durch das feine Teilchen schwierig zu erhalten und die Verbesserung der Absorptionsgeschwindigkeit oder Flüssigkeitspermeabilität ist gering.

[0022] In der vorliegenden Erfindung kann das wasserabsorbierende feine Teilchen lediglich physikalisch an der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens fixiert sein, jedoch ist es günstig, wenn eine chemische Bindung zwischen dem wasserabsorbierenden feinen Teilchen und dem wasserabsorbierenden Harzteilchen gebildet wird. Von den chemischen Bindungen ist die kovalente Bindung gegenüber der ionischen Bindung bevorzugt, da die kovalente Bindung stärker als die ionische Bindung ist. Insbesondere ist es günstig, wenn das wasserabsorbierende feine Teilchen eine funktionelle Gruppe, vorzugsweise mindestens zwei funktionelle Gruppen, beispielsweise Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen oder Aminogruppen, die mit einer funktionellen Gruppe (beispielsweise einer Säuregruppe, wie einer Carboxylgruppe) der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens reagieren kann, aufweist (das obige wasserabsorbierende feine Teilchen mit mindestens zwei funktionelle Gruppen kann im folgenden als wasserabsorbierendes Vernetzungsmittel bezeichnet werden), da durch eine Reaktion zwischen den funktionellen Gruppen eine kovalente Bindung gebildet wird (vorzugsweise, und ferner wird die Oberflächennachbarschaft des wasserabsorbierenden Harzteilchens mit dem obigen wasserabsorbierenden Vernetzungsmittel vernetzt), wobei die Bindung zwischen dem feinen Teilchen und dem wasserabsorbierenden Harzteilchen gefestigt wird.

[0023] Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden feinen Teilchens beträgt zweckmäßigerweise höchstens 1/10, und liegt vorzugsweise im Bereich von 1/20 ~ 1/1000 von dem des wasserabsorbierenden Harzteilchens. In dem Fall, in dem der durchschnittliche Teilchendurchmesser des feinen Teilchens zu groß ist, ist der Zustand des feinen Teilchens nahe einer Granulation des wasserabsorbierenden Harzteilchens statt einem Zustand, in dem das feine Teilchen an dem wasserabsorbierenden Harzteilchen fixiert ist oder in dem wasserabsorbierenden Harzteilchen derart eingebettet ist, dass das feine Teilchen teilweise aus dem wasserabsorbierenden Harzteilchen herausragt, weshalb es schwierig sein kann, dass das feine Teilchen die Funktion der oberflächenvernetzten Schicht, die die vorliegende Erfindung anstrebt, zeigt. Ferner beträgt die Untergrenze des durchschnittlichen Teilchendurchmessers des wasserabsorbierenden feinen Teilchens 0,01 µm oder mehr oder 1/10 000 oder mehr von dem des wasserabsorbierenden Harzteilchens im Hinblick auf die Balance zwischen den Kosten und den Wirkungen der vorliegenden Erfindung, da die Herstellung eines wasserabsorbierenden feinen Teilchens mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von weniger als 0,01 µm durch ein einfaches Verfahren mit geringen Kosten schwierig ist. Insbesondere liegt der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden Harzteilchens im Bereich von 100 ~ 600 µm und der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden feinen Teilchens im Bereich von 0,01 ~ 50 µm.

[0024] Ferner ist, wenn das obige wasserabsorbierende Mittel gemäß der vorliegenden Erfindung aus einem anderen Blickwinkel, d.h. im Hinblick auf die Vernetzungsdichteverteilung der Teilchenoberfläche des wasser-

absorbierenden Harzes betrachtet wird, dann das wasserabsorbierende Mittel gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass es ein wasserabsorbierendes Harzteilchen umfasst, in dem Portionen mit einer höheren Vernetzungsdichte als innere Portionen diskontinuierlich in der Nachbarschaft der Oberfläche vorhanden sind. Das diskontinuierliche Vorhandensein von Portionen mit einer höheren Vernetzungsdichte als innere Portionen in der Nachbarschaft der Oberfläche ergibt die gleichen Wirkungen wie oben, d.h. es kann nicht nur eine Verringerung der Absorptionskapazität verhindern, sondern auch die Flüssigkeitspermeabilität sicherstellen.

(Wasserabsorbierendes feines Teilchen)

[0025] Das wasserabsorbierende feine Teilchen in der vorliegenden Erfindung ist ein feines Teilchen mit einer spezifischen Absorptionskapazität und ein besonders bevorzugt verwendbares umfasst ein wasserabsorbierendes Harz, das durch Polymerisation eines wasserlöslichen, ethylenisch ungesättigten Monomers und Vernetzen des gebildeten Produkts in hoher Dichte erhalten wurde. Das angestrebte feine Teilchen mit niedriger Absorptionskapazität kann durch Steuern der Vernetzungsdichte erhalten werden, da die Absorptionskapazität mit der Zunahme der Vernetzungsdichte abnimmt.

[0026] Zweckmäßige Beispiele für das wasserabsorbierende feine Teilchen umfassen wasserabsorbierende Harze mit reaktiven funktionellen Gruppen, wie Amid-, Hydroxyl-, Amino-, Imino-, Epoxy-, Isocyanat-, Carbonat-, Oxazolin-, Halogenepoxy-, Silanol-, Aldehyd-, Sulfonsäure- und Carboxylgruppen, und besonders zweckmäßige sind diejenigen, die Hydroxyl-, Amino-, Epoxy- und Carbonatgruppen aufweisen. Außerdem umfassen bevorzugte Beispiele für das wasserabsorbierende feine Teilchen ferner ein Polymer, das durch Radikalkettenpolymerisation eines Monomergemischs, das

- (a) ein eine Hydroxylgruppe enthaltendes α,β -ethylenisch ungesättigtes Monomer,
- (b) ein eine Carboxylgruppe enthaltendes α,β -ethylenisch ungesättigtes Monomer und
- (c) ein eine Carbonsäuresalzgruppe enthaltendes α,β -ethylenisch ungesättigtes Monomer

umfasst, erhalten wurde. Ein derartiges Polymer ist allgemein durch Polymerisation des im folgenden genannten Monomers und Vernetzen des gebildeten Produkts in hoher Dichte erhältlich.

[0027] Beispiele für das Monomer, das zur Herstellung des wasserabsorbierenden feinen Teilchens verwendet wird, umfassen: anionische ungesättigte Monomere, wie (Meth)acrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, deren Anhydride, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure, 2-(Meth)acryl-amido-2-methylpropansulfonsäure, 2-(Meth)acryloylthansulfonsäure, 2-(Meth)acryloylpropansulfonsäure, 2-Hydroxyethyl-acryloylphosphat, 2-Hydroxyethylmethacryloylphosphat, Phenyl-2-acryloyloxyethylphosphat und Vinylphosphorsäure und deren Salze; nichtionische ungesättigte Monomere, die eine hydrophile Gruppe enthalten, wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-n-Propyl(meth)acrylamid, N-Isopropyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Polyethylenglykolmono(meth)acrylat, N-Vinylpyrrolidon, N-Acryloylpiperidin und N-Acryloylpyrrolidin; kationische ungesättigte Monomere, wie N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, Alkylamine, Vinylamin, Allylamin, N-Vinylimidazol, Vinylpyridin, Vinylpyridinaminoxid, Ethylenimin und deren quaternäre Salze; Allylalkohol; Hydroxyalkylester von Vinylcarbonsäuremonomeren, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat; Di- oder Tri-alkylenglykolmono(meth)acrylate, wie Diethylenglykolmono(meth)acrylat, Triethylenglykolmono(meth)acrylat, Dipropylenglykolmono(meth)acrylat und Tripropylenglykolmono(meth)acrylat; Polyalkylenglykolmono(meth)acrylate (worin die Zahl der Wiederholungsalkyleneinheiten 4 ~ 50 beträgt); Mono(meth)acrylate von mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerinmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat und Pentaerythritmono(meth)acrylat; und eine Glycidylgruppe enthaltende Monomere, wie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat. Diese können entweder jeweils allein oder in Kombinationen miteinander verwendet werden. Ferner stehen auch Monomere, wie Vinylalkohol, zur Verfügung, die nicht allein existieren können, jedoch Hydroxylgruppen durch Polymerisation von Vinylacetat und anschließendes Verseifen des gebildeten Polymers bilden können.

[0028] Wenn die Wirkungen der vorliegenden Erfindung nicht geschädigt werden, können andere α,β -ethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den obigen Monomeren copolymerisierbar sind, als weitere Komponenten des Monomergemischs zur Bildung des wasserabsorbierenden feinen Teilchens verwendet werden.

[0029] Ferner wird in einem bevorzugten Verfahren ein Vernetzungsmittel mit mindestens zwei ungesättigten oder reaktiven Gruppen pro Molekül dem Monomergemisch zur Bildung des wasserabsorbierenden feinen

Teilchens zugesetzt, wodurch das Monomergemisch in hoher Dichte gleichzeitig mit dessen Polymerisation vernetzt wird. Beispiele für ein derartiges Vernetzungsmittel umfassen: Ethylenglykol-di(meth)acrylat, Diethylenglykol-di(meth)acrylat, Triethylenglykol-di(meth)acrylat, Polyethylenglykol-di(meth)acrylat, Polypropylenglykol-di(meth)acrylat, Glycerin-di(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Neopentylglykol-di(meth)acrylat, N,N'-Methylenbismethacrylamid, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykoldiglycidylether, Ethylencarbonat und Polyethylenimin. Die Verwendung eines derartigen Vernetzungsmittels kann die Heizbehandlungsdauer zur Umsetzung des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels und des wasserabsorbierenden Harzteilchens verkürzen und dadurch eine Verschlechterung des Harzes, die durch Erhitzen bei hoher Temperatur über einen langen Zeitraum verursacht wird, verhindern und ferner die Klebrigkeit der Oberfläche des gebildeten gelatineartigen Polymers verringern, wodurch die Handhabungseigenschaft verbessert wird. Die Menge des vernetzbaren Monomers, das verwendet wird, liegt im Bereich von zweckmäßigerweise 0,001 ~ 0,5 Mol-%, vorzugsweise 0,01 ~ 0,3 Mol-% des Monomergemischs.

[0030] Als Verfahren zur Radikalkettenpolymerisation des obigen Monomergemischs sind Polymerisationsverfahren, die herkömmlicherweise zur Polymerisation des wasserabsorbierenden Harzes verwendet werden, wie eine Polymerisation in wässriger Lösung, eine Umkehrphasensuspensionspolymerisation und eine Emulsionspolymerisation, ohne Modifikation verwendbar. Wenn das gebildete Polymer getrocknet wird oder nach dem Trocknen wird es auf eine Temperatur des Materials von zweckmäßigerweise 60 ~ 250 °C, vorzugsweise 150 ~ 250 °C während zweckmäßigerweise 10 min ~ 20 h, vorzugsweise 10 min ~ 10 h erhitzt, um funktionelle Gruppen in dem Molekül des obigen Polymers miteinander umzusetzen, wodurch ein Polymer einer niedrigen Absorptionskapazität erhalten werden kann. Das angestrebte wasserabsorbierende feine Teilchen kann durch Pulverisieren und Klassieren dieses Polymers, falls nötig, erhalten werden.

[0031] Als andere Verfahren zur Gewinnung des wasserabsorbierenden feinen Teilchens gibt es beispielsweise die folgenden Verfahren: ein Verfahren, wobei, wenn eine partiell neutralisierte Acrylsäure polymerisiert wird, eine große Menge von mehrwertigen Alkoholen, Polyglycidylverbindungen, Polyaziridinverbindungen, Polyaminen, Polyisocyanaten, Glyoxal, Alkylencarbonat oder Silankopplungsmitteln als Vernetzungsmittel verwendet werden, und das Erhitzen bei höherer Temperatur über einen längeren Zeitraum als üblich durchgeführt wird; und ein Verfahren, das die Verwendung einer großen Menge eines vernetzbaren Monomers, das mindestens zwei ungesättigte Gruppen pro Molekül aufweist, umfasst. Ferner kann ein Verfahren, das die Stufen des Umsetzens eines Polymers (das durch Polymerisation des obigen Monomers erhalten wird), beispielsweise eines wasserlöslichen Polymers, wie Polyacrylsäure (oder Salze derselben) oder Polyethylenimin, mit einem Vernetzungsmittel und des Pulverisierens und des Klassierens des gebildeten Produkts umfasst, ebenfalls als Beispiel für das Verfahren zur Gewinnung des wasserabsorbierenden feinen Teilchens in der vorliegenden Erfindung angegeben werden.

(Wasserabsorbierendes Harzteilchen)

[0032] Das in der vorliegenden Erfindung verwendbare wasserabsorbierende Harzteilchen kann ein herkömmlich bekanntes wasserabsorbierendes Harz sein und ist daher nicht speziell beschränkt, jedoch ist eines das eine Säuregruppe aufweist, bevorzugt, und ein eine Carboxylgruppe enthaltendes wasserabsorbierendes vernetzbares Polymer kann als Beispiel hierfür angegeben werden. Ein typisches Beispiel hierfür ist durch Polymerisation hydrophiler Monomere, deren Hauptkomponente Acrylsäure und/oder ein Salz derselben ist, erhältlich. Beispiele für ein derartiges wasserabsorbierendes Harz umfassen: vernetzte Polymere von partiell neutralisierten Polyacrylsäuren (USP 4 625 001; USP 4 654 039, USP 5 250 640, USP 5 275 773 und EP 456136), vernetzte und partiell neutralisierte Stärke-Acrylsäure-Pfropfpolymeren (USP 4 076 663), Isobutylmaleinsäure-Copolymere (USP 4 389 513), Verseifungsprodukte von Vinylacetat-Acrylsäure-Copolymeren (USP 4 124 748), Hydrolyseprodukte von Acrylamid(co)polymeren (USP 3 959 569) und Hydrolyseprodukte von Acrylnitrilpolymeren (USP 3 935 099). Insbesondere ist das vernetzte Polymer von partiell neutralisierter Polyacrylsäure bevorzugt. Vorzugsweise sind 50 ~ 90 Mol-% der Säuregruppe in dem vernetzten Polymer von partiell neutralisierter Polyacrylsäure neutralisiert. Beispiele für das Salz umfassen Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze und Aminsäuren. Das vernetzte Polymer von partiell neutralisierter Polyacrylsäure kann eines sein, das durch Copolymerisation der obigen Acrylsäure oder von deren Salz (vorzugsweise als die Hauptkomponente der Monomere verwendet) mit anderen Monomeren, falls nötig, erhalten wird. Spezifizierte Beispiele für die obigen anderen Monomere umfassen: anionische ungesättigte Monomere, wie Acrylsäure-methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, deren Anhydride, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure, 2-(Meth)acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-(Meth)acryloylethansulfonsäure, 2-(Meth)acryloylpropansulfonsäure, 2-Hydroxyethylacryloylphosphat, 2-Hydroxyethylmethacryloylphosphat, Phenyl-2-acryloyloxyethylphosphat und Vinylphosphorsäure und

deren Salze; nichtionische ungesättigte Monomere, die eine hydrophile Gruppe enthalten, wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-n-Propyl(meth)acrylamid, N-Isopropyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Polyethylenglykolmono(meth)acrylat, N-Vinylpyrrolidon, N-Acryloylpiperidin und N-Acryloylpyrrolidin; kationische ungesättigte Monomere, wie N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, Alkylamine, Vinylamin, Allylamin, N-Vinylimidazol, Vinylpyridin, Vinylpyridinaminoxid, Ethylenimin und deren quaternäre Salze. Die Menge dieser anderen Monomere als Acrylsäure, die verwendet werden, liegt üblicherweise im Bereich von zweckmäßigerweise 0 ~ 50 Mol-% (jedoch nicht einschließlich von 50 Mol-%), vorzugsweise 0 ~ 30 Mol-% der gesamten Monomere.

[0033] Beispiele für die vernetzte Struktur des wasserabsorbierenden Harzteilchens, das in der vorliegenden Erfindung verwendbar ist, umfassen: selbstvernetzende Arten ohne die Verwendung eines Vernetzungsmittels und copolymerisierte oder umgesetzte Arten mit einem internen Vernetzungsmittel mit zwei oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Gruppen oder zwei oder mehreren reaktiven Gruppen. Ein bevorzugtes ist das wasserabsorbierende Harzteilchen mit der vernetzten Struktur gemäß einer Copolymerisation oder Umsetzung mit dem internen Vernetzungsmittel.

[0034] Spezielle Beispiele für das obige interne Vernetzungsmittel umfassen: N,N-Methylenbis(meth)acrylamid, (Poly)ethylenglykol-di(meth)acrylat, (Poly)propylenglykol-di(meth)acrylat, Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Glycerinacrylatmethacrylat, ethylenoxid-denaturiertes Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tetra(meth)acrylat, dipentaerythrit-hexa(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triallylphosphat, Triallylamin, Poly(meth)allyloxyalkane, (Poly)ethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Ethylenglykol, Polyethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit, Ethylendiamin, Polyethylenimin und Glycidyl(meth)acrylat. Ferner können diese internen Vernetzungsmittel in Kombinationen miteinander verwendet werden. Insbesondere ist es in Anbetracht der Wasseraufnahmeigenschaften des gebildeten wasserabsorbierenden Harzteilchens günstig, im wesentlichen eine Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren ungesättigten Gruppen als internes Vernetzungsmittel zu verwenden. Die Menge des verwendeten obigen internen Vernetzungsmittels liegt im Bereich von vorzugsweise 0,005 ~ 3 Mol-%, vorzugsweise 0,01 ~ 1,5 Mol-% der obigen Monomerkomponenten.

[0035] Hierbei können bei der Polymerisation die folgenden Materialien zugesetzt werden: hydrophile Polymere, wie Stärke, Cellulose, deren Derivate, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure (oder deren Salze) und vernetzte Polymere von Polyacrylsäure (oder deren Salzen); und Kettentransfermittel, wie hypophosphorige Säure (oder deren Salze).

[0036] Wenn das obige Monomer (dessen Hauptkomponente beispielsweise Acrylsäure oder ein Salz derselben ist) zur Gewinnung des wasserabsorbierenden Harzteilchens, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, polymerisiert wird, kann eine Massepolymerisation oder Fällungspolymerisation durchgeführt werden. Jedoch wird in Anbetracht der Leistung oder der Leichtigkeit der Polymerisationskontrolle vorzugsweise eine Polymerisation in wässriger Lösung oder Umkehrphasensuspensionspolymerisation unter Verwendung des obigen Monomers in der Form von dessen wässriger Lösung durchgeführt. Derartige Polymerisationsverfahren sind üblicherweise öffentlich bekannt und beispielsweise in USP 4 625 001, USP 4 769 427, USP 4 873 299, USP 4 093 776, USP 4 367 323, USP 4 446 261, USP 4 683 274, USP 4 690 996, USP 4 721 647, USP 4 738 867, USP 4 748 076 offenbart.

[0037] Wenn die obige Polymerisation durchgeführt wird, kann beispielsweise das folgende verwendet werden: Radikalkettenpolymerisationsinitiatoren, wie Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Natriumpersulfat, tert.-Butylhydroperoxid, Wasserstoffperoxid und 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid; photochemisch aktive Strahlung, wie Ultraviolettstrahlung und Elektronenstrahl. Ferner können, wenn oxidierbare Radikalkettenpolymerisationsinitiatoren verwendet werden, diese mit Reduktionsmitteln, wie Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Eisen(III)-sulfat und L-Ascorbinsäure, zur Durchführung einer Redoxpolymerisation kombiniert werden. Die Menge des obigen Polymerisationsinitiators, der verwendet wird, liegt im Bereich von üblicherweise 0,001 ~ 2 Mol-%, vorzugsweise 0,01 ~ 0,5 Mol-%.

[0038] In Bezug auf die Form des wasserabsorbierenden Harzes, das durch die obige Polymerisation erhalten wird, stehen für die vorliegende Erfindung verschiedene zur Verfügung, und Beispiele hierfür sind durch Pulverisieren, unregelmäßige, kugelförmige, faserartige, stäbchenartige, nahezu kugelförmige oder flache Formen. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden Harzes liegt im Bereich von vorzugsweise 200 ~ 600 µm, und der Gehalt von Teilchen von 150 µm oder darunter in diesen beträgt zweck-

mäßigerweise höchstens 10 %, vorzugsweise höchstens 5 %.

(Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Mittels):

[0039] Das Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Mittels gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst die Verwendung eines Vernetzungsmittels und ist dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel ein wasserabsorbierendes Vernetzungsmittel ist, das von selbst quellbar ist. Wie im Vorhergehenden angegeben wurde, ist das wasserabsorbierende Vernetzungsmittel, auf das in der vorliegenden Erfindung verwiesen wird, ein wasserabsorbierendes feines Teilchen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (beispielsweise einer Hydroxylgruppe, Carboxylgruppe oder Aminogruppe), die mit einer funktionellen Gruppe (beispielsweise einer Säuregruppe, wie einer Carboxygruppe) der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens reagieren können.

[0040] Wie im Vorhergehenden angegeben wurde, werden, wenn das wasserabsorbierende Vernetzungsmittel verwendet wird, eine kovalente Bindung und/oder eine ionische Bindung vorzugsweise durch eine Reaktion zwischen einer funktionellen Gruppe der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens und einer funktionellen Gruppe des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels gebildet, wodurch die Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens mit dem obigen wasserabsorbierenden Vernetzungsmittel vernetzt wird, so dass die Bindung zwischen den feinen Teilchen und den wasserabsorbierenden Harzteilchen gefestigt wird.

[0041] Das wasserabsorbierende Vernetzungsmittel, das in dem Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Mittels der vorliegenden Erfindung verwendet wird, besitzt vorzugsweise eine latente Absorptionskapazität von 1,5 ~ 100 g/g für entionisiertes Wasser. Die latente Absorptionskapazität für entionisiertes Wasser, auf die hier verwiesen wird, ist hier in dem folgenden Abschnitt "DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN" definiert. Ferner liegt die latente Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels für entionisiertes Wasser vorzugsweise im Bereich von 3 ~ 50 g/g. In den Fällen, in denen die latente Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels für entionisiertes Wasser zu groß und zu klein ist, ist die Oberflächenvernetzungswirkung des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels schwierig zu erhalten und die Verbesserung der Absorptionsgeschwindigkeit oder Flüssigkeitspermeabilität ist gering.

[0042] Außerdem wird es als in der Praxis ausreichend angesehen, dass der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels 0,01 µm oder mehr, oder 1/10 000 oder mehr von dem des wasserabsorbierenden Harzteilchens im Hinblick auf die Balance zwischen den Kosten und den Wirkungen der vorliegenden Erfindung beträgt, da die Herstellung eines wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von weniger als 0,01 µm durch ein einfaches Verfahren bei niedrigen Kosten schwierig ist. Insbesondere liegt der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels, das in dem obigen Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Mittels gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, im Bereich von 0,01 ~ 50 µm und vorzugsweise 0,1 ~ 10 µm.

[0043] Das wasserabsorbierende Vernetzungsmittel, das in dem Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Mittels gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist vorzugsweise ein organisches Pulver, das eine spezifische Menge entionisiertes Wasser absorbieren kann. Ein besonders bevorzugt verwendbares umfasst ein feines Teilchen eines wasserabsorbierenden Harzes, das durch Polymerisation des im Vorhergehenden genannten wasserlöslichen, ethylenisch ungesättigten Monomers und Vernetzen des gebildeten Produkts in hoher Dichte erhalten wird. Das angestrebte feine Teilchen mit niedriger Absorptionskapazität kann durch Steuern der Vernetzungsdichte erhalten werden, da die Absorptionskapazität mit Zunahme der Vernetzungsdichte abnimmt.

[0044] Ein bevorzugt verwendbares Verfahren hierfür umfasst die Stufen des Mischens des wasserabsorbierenden Harzteilchens mit dem obigen wasserabsorbierenden Vernetzungsmittel und einer wässrigen Flüssigkeit und das Erhitzen des gebildeten Gemischs. Das heißt, wenn das wasserabsorbierende Vernetzungsmittel in der Form eines Gemischs mit der wässrigen Flüssigkeit verwendet wird, fällt die Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens in einen sogen. plastifizierten Zustand, so dass es leicht wird, das wasserabsorbierende Vernetzungsmittel an der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens zu fixieren oder das wasserabsorbierende Vernetzungsmittel in die Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens so einzubetten, dass das wasserabsorbierende Vernetzungsmittel teilweise aus der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens herausragt. Ferner bewirkt die Heizbehandlung vorzugsweise eine Reaktion zwischen einer funktionellen Gruppe der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteilchens und einer funktionellen

Gruppe des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels, wobei eine kovalente Bindung und/oder eine ionische Bindung gebildet werden, so dass die Bindung zwischen dem wasserabsorbierenden Vernetzungsmittel und den wasserabsorbierenden Harzteilen stark wird.

[0045] Die Menge des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels liegt im Bereich von zweckmäßigerweise 1 ~ 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise 5 ~ 20 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Harzes. In dem Fall, in dem die Menge des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels zu klein ist, kann die angestrebte Bildung der Oberflächenvernetzungsschicht unzureichend sein. Andererseits kann in dem Fall, in dem die Menge des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels zu groß ist, die Wasserabsorptionskapazität des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels selbst niedrig sein, so dass die Wasserabsorptionskapazität des wasserabsorbierenden Mittels verringert werden kann.

[0046] Die obige wässrige Flüssigkeit kann entweder Wasser allein oder ein Flüssigkeitsgemisch aus Wasser und einem mit diesem mischbaren hydrophilen organischen Lösemittel sein. Beispiele für das hydrophile organische Lösemittel umfassen Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Aceton und Methylethylketon. Insbesondere sind Ethanol und Isopropanol bevorzugt. Die Menge der verwendeten wässrigen Flüssigkeit liegt im Bereich von üblicherweise 10 ~ 100 Gew.-Teilen, vorzugsweise 20 ~ 80 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Harzteiles.

[0047] Herkömmliche Trockner oder Heizöfen stehen zur Heizbehandlung zur Verfügung. Beispiele hierfür umfassen Rührtrockner des Kanaltyps, Rotationstrockner, Plattentrockner, Wirbelschichttrockner, Gasstromtrockner und Infrarottrockner. In diesem Fall liegt die Heizbehandlungstemperatur im Bereich von üblicherweise 40 ~ 250 °C, zweckmäßigerweise 90 ~ 230 °C, vorzugsweise 120 ~ 220 °C. In dem Fall, in dem die Heizbehandlungstemperatur niedriger als 40 °C ist, kann die Absaugmenge verringert sein. Andererseits besteht in dem Fall, in dem die Heizbehandlungstemperatur höher als 250 °C ist, die Gefahr, dass entsprechend der Art des verwendeten wasserabsorbierenden Harzes ein thermischer Abbau erfolgt. Die Heizbehandlungsdauer liegt üblicherweise im Bereich von zweckmäßigerweise 1 ~ 120 min, vorzugsweise 10 ~ 60 min.

[0048] Hierbei kann, wenn die Wirkungen der vorliegenden Erfindung nicht geschädigt werden, vor und/oder nach der Behandlung mit dem obigen wasserabsorbierenden Vernetzungsmittel in der vorliegenden Erfindung die Oberflächenvernetzung durch herkömmliche Oberflächenvernetzungsvorgänge durchgeführt werden.

(Absorbierender Gegenstand):

[0049] Der absorbierende Gegenstand gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst eine absorbierende Schicht, die das wasserabsorbierende Mittel der vorliegenden Erfindung umfasst und zwischen eine Lage mit Flüssigkeitspermeabilität und eine Lage mit Flüssigkeitsimpermeabilität eingefügt ist. Dann weist dieser absorbierende Gegenstand, da der obige absorbierende Gegenstand die das wasserabsorbierende Mittel der vorliegenden Erfindung umfassende absorbierende Schicht aufweist, die im Vorhergehenden genannten hervorragenden Absorptionseigenschaften auf. Spezifizierte Beispiele für den absorbierenden Gegenstand umfassen Hygienematerialien, wie Wegwerfwindeln, Damenbinden und sogen. Inkontinenzunterlagen und sie sind nicht speziell beschränkt. Jedoch umfassen besonders bevorzugte Beispiele hierfür Wegwerfwindeln und Damenbinden. Da der absorbierende Gegenstand hervorragende Absorptionseigenschaften aufweist, kann er in dem Fall, in dem der absorbierende Gegenstand beispielsweise eine Wegwerfwindel ist, das Auslaufen von Urin verhindern und ein sogen. trockenes Gefühl ergeben.

[0050] Die im Vorhergehenden genannte Lage mit Flüssigkeitspermeabilität (im folgenden als flüssigkeitsdurchlässige Lage angegeben) umfasst ein Material, das für wässrige Flüssigkeiten durchlässig ist. Beispiele für das die flüssigkeitsdurchlässige Lage bildende Material umfassen: Vliesgewebe, gewirkte Gewebe; porenhaltige Kunstharzfolien aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyamid. Ferner umfasst die im Vorhergehenden genannte Lage mit Flüssigkeitsimpermeabilität (im folgenden als flüssigkeitsundurchlässige Lage bezeichnet) ein Material, das für wässrige Flüssigkeiten undurchlässig ist. Beispiele für das die flüssigkeitsundurchlässige Lage bildende Material umfassen: Kunstharzfolien aus Polyethylen, Polypropylen, Ethylvinylacetat, Polyvinylchlorid; Folien aus kombinierten Materialien dieser Kunstharze mit Vliesgeweben; Folien aus kombinierten Materialien der im Vorhergehenden genannten Kunstharze mit gewirkten Geweben. Hierbei kann die flüssigkeitsundurchlässige Lage dampfdurchlässig sein.

[0051] Der Aufbau der absorbierenden Schicht ist nicht speziell beschränkt, wenn er das wasserabsorbierende Mittel der vorliegenden Erfindung aufweist. Ferner ist das Verfahren zur Herstellung der absorbierenden

Schicht nicht speziell beschränkt. Außerdem ist das Verfahren zum Einfügen der absorbierenden Schicht zwischen die flüssigkeitsdurchlässige Lage und die flüssigkeitsundurchlässige Lage, d.h. das Verfahren zur Herstellung des absorbierenden Gegenstands, nicht speziell beschränkt.

[0052] Schließlich ist es zulässig, dem obigen wasserabsorbierenden Mittel oder absorbierenden Gegenstand verschiedenste Funktionen durch die weitere Zugabe von Materialien, wie Deodorantien, antimikrobielle Mittel, Duftstoffe, verschiedene anorganische Pulver, Schäumungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, hydrophile kurze Fasern, Düngemittel, Oxidationsmittel, Reduktionsmittel, Wasser und Salze, zu dem wasserabsorbierenden Mittel zu verleihen.

(Wirkungen und Vorteile der Erfindung):

[0053] Die vorliegende Erfindung kann ein wasserabsorbierendes Mittel, das hohe Absorptionskapazität, schnelle Absorptionsgeschwindigkeit und hervorragende Flüssigkeitspermeabilität aufweist, ergeben.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0054] Im folgenden wird die vorliegende Erfindung durch die folgenden Beispiele von einigen bevorzugten Ausführungsformen im Vergleich mit nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispielen genauer erläutert. Jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt.

[0055] In den Beispielen ist, falls nicht anders angegeben, die Einheit "Teil(e)" auf das Gewicht bezogen.

[0056] Die Leistungen des wasserabsorbierenden Mittels wurden durch die folgenden Verfahren ermittelt:

(a) Absorptionskapazität:

[0057] Zunächst wurden 0,2 g einer Harzprobe oder wasserabsorbierende feinen Teilchen gleichmäßig in einen aus Vliesgewebe bestehenden Beutel des Teebeuteltyps (40 × 150 mm) gegeben und dann in eine 0,9 gew.-%ige wässrige Natriumchloridlösung (physiologische Salzlösung) oder entionisiertes Wasser (reines Wasser) getaucht. 60 min später wurde der Beutel hochgezogen und dann 5 s in Luft belassen und dann mit einem Reinigungstuch 10 s drainiert und danach das erhaltene Gewicht W_1 (g) des Beutels ermittelt. Das gleiche Verfahren wurde unter Verwendung von weder einer Probe des Harzes noch einem wasserabsorbierenden feinen Teilchen durchgeführt und das erhaltene Gewicht wurde als das Leergewicht W_0 (g) ermittelt. Auf diese Weise wurde die Absorptionskapazität (g/g) aus diesem W_1 und W_0 gemäß der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Absorptionskapazität (g/g)} = \frac{\text{Gewicht } W_1 \text{ (g)} - \text{Gewicht } W_0 \text{ (g)}}{\text{Gewicht (g) der Probe eines Harzes oder eines wasserabsorbierenden feine Teilchens}}$$

(b) Latente Absorptionskapazität:

[0058] Ein Verfahren, das bevorzugt zur Herstellung des wasserabsorbierenden Mittels verwendbar ist, umfasst die Stufen des Mischens des wasserabsorbierenden Harzteilchens mit dem wasserabsorbierenden Vernetzungsmittel und einer wässrigen Flüssigkeit und des Erhitzens des gebildeten Gemischs. Die Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels, das nach der Behandlung des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels unter den gleichen Heizbehandlungsbedingungen wie denjenigen für das obige Verfahren mit Ausnahme der Abwesenheit des wasserabsorbierenden Harzteilchens gezeigt wurde, wird als die latente Absorptionskapazität bezeichnet, und das Messverfahren hierfür ist entsprechend dem obigen Messverfahren für die Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden feinen Teilchens.

(c) Flüssigkeitspermeabilität:

[0059] Zuallererst wurden 0,5 g einer Harzprobe in ein wie in [Fig. 1](#) angegebene Glassäule **11** mit einem Hahn ("Biocolumn CF-30K", hergestellt von Iuchi Seieido Co., Ltd., Katalog Code 22-6354-07, Filter des unteren Teils Nr. G2, Innendurchmesser = 1 inch, Länge = 400 mm) gefüllt, und die Harzprobe wurde dann im Gleichgewicht mit einem Überschuss einer physiologischen Salzlösung (in etwa 1 h) gequollen. Als nächstes wurde, nachdem sich die gequollene Harzprobe 12 h ausreichend gesetzt hatte, der Meniskus auf das Flüssigkeitsniveau von 200 ml eingestellt, und danach der Hahn geöffnet. Dann wurde die Verweildauer der physi-

ologischen Salzlösung **13** in dem Bereich (Flüssigkeitsmenge = 50 ml gemäß der Messung) zwischen zwei Standardlinien C (Meniskus von 150 ml des Flüssigkeitsniveaus) und D (Meniskus von 100 ml des Flüssigkeitsniveaus) gemessen und der Durchschnittswert der dreimaligen Messung wurde als die Flüssigkeitspermeabilität (Einheit: Sekunden) betrachtet.

[0060] Hierbei betrug der Wert, der mit der obigen Vorrichtung bei Abwesenheit der Harzprobe ermittelt wurde, 10 s.

(d) Absorptionsgeschwindigkeit:

[0061] Zuerst wurden 0,358 g einer Harzprobe (Klassierungsprodukt von 300 ~ 850 µm) in einem aus Glas bestehenden Teströhrchen (Höhe: 126 mm) eines Innendurchmessers von etwa 14,1 mm verteilt. Als nächstes wurden 10,0 g künstlicher Urin (1), dessen Temperatur auf 25 °C eingestellt war, sanft auf einmal auf die Harzprobe gegossen, um die Zahl der Sekunden hinsichtlich der Zeit, die vergangen ist, bis mit dem Auge beobachtet wurde, dass die 10 g künstlicher Urin von der Harzprobe von 0,358 g unter Bildung eines 28fach (g/g) gequollenen Gels vollständig absorbiert war, zu ermitteln. Dann wurde der Wert, der durch Division der 28fachen Menge (g/g) durch die gemessene Zahl der Sekunden erhalten wurde, als die Absorptionsgeschwindigkeit (g/g/Sekunde) betrachtet. Je größer dieser Wert ist, desto höher ist die Absorptionsgeschwindigkeit. Der obige künstliche Urin (1) ist eine wässrige Lösung, die Natriumsulfat, Kaliumchlorid, Magnesiumchloridhexahydrat, Calciumchloriddihydrat, Ammoniumdihydrogenphosphat und Diammoniumhydrogenphosphat in den Konzentrationen 0,2 Gew.-%, 0,2 Gew.-%, 0,05 Gew.-%, 0,025 Gew.-%, 0,085 Gew.-% bzw. 0,015 Gew.-% in gelöstem Zustand enthält.

(e) Saugmenge:

[0062] Etwa 1 g einer Harzprobe wurde auf 16-lagiges Toilettenpapier (55 mm × 75 mm), das in 20 ml künstlichen Urin (2) in einer Petrischale eines Innendurchmessers von 95 mm getaucht war, gegeben, wodurch die Harzprobe die Flüssigkeit 5 min absorbieren konnte. Dann wurde das gebildete gequollene Gel getrennt und dessen Gewicht ermittelt. Das ermittelte Gewicht des gequollenen Gels, das die Flüssigkeit absorbiert hatte, wurde durch das ursprüngliche Gewicht der Harzprobe dividiert, um die Saugmenge (g/g) der Harzprobe zu berechnen.

[0063] Der obige künstliche Urin (2) ist eine wässrige Lösung, die Harnstoff, Natriumchlorid, Magnesiumsulfat und Calciumchlorid in den Konzentrationen 1,9 Gew.-%, 0,8 Gew.-%, 0,1 Gew.-% bzw. 0,1 Gew.-% in gelöstem Zustand enthält.

Beispiel 1

[0064] Eine Reaktionslösung zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Harzteils wurde durch Lösen von 2,72 Teilen Trimethylolpropantriacrylat (als internes Vernetzungsmittel) in 4400 Teilen einer 37 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumacrylat (Neutralisationsanteil: 75 Mol-%) (als Monomerkomponente) hergestellt. Als nächstes wurde diese Reaktionslösung unter Stickstoffgasatmosphäre 30 min luftfrei gemacht.

[0065] Dann wurde die Reaktionslösung einem Reaktionsgefäß zugeführt, das durch Versehen einer aus nichtrostendem Stahl bestehenden Knetvorrichtung des Doppelarmtyps, mit zwei Schaufeln des Sigmatyps und einem Mantel, mit einem Deckel hergestellt wurde. Während die Reaktionslösung bei 30 °C gehalten wurde, wurde die Atmosphäre im Inneren des obigen Reaktionsgefäßes durch ein Stickstoffgas ersetzt. Als nächstes wurden, während die Reaktionslösung gerührt wurde, 1,1 Teile Natriumpersulfat (als Polymerisationsinitiator) und 1,1 Teile Natriumsulfit (als Reduktionsmittel zur Förderung der Zersetzung des Polymerisationsinitiators) zu der Reaktionslösung gegeben, so dass eine Polymerisationsreaktion etwa 1 min später startete. Die Polymerisation wurde bei 30 – 80 °C durchgeführt und das gebildete Hydrogelpolymer wurde 40 min nach dem Start der Polymerisation entnommen.

[0066] Das gebildete Hydrogelpolymer wurde auf einem Drahtnetz ausgebreitet und 2 h lang mit heißer Luft bei 150 °C getrocknet. Dann wurde das gebildete getrocknete Produkt mit einer Hammermühle pulverisiert und ferner mit einem Drahtnetz einer Maschengröße von 850 µm klassiert, wodurch wasserabsorbierende Harzteile (1) mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 400 µm und einer Absorptionskapazität für entionisiertes Wasser von 330 g/g erhalten wurden.

[0067] Eine Reaktionslösung zur Herstellung eines wasserabsorbierenden feinen Teilchens wurde als 1200

Teile einer wässrigen Lösung von Monomerkomponenten (Monomerkonzentration: 37 Gew.-%), die 67,5 Mol-% Natriumacrylat, 22,5 Mol-% Acrylsäure, 9,95 Mol-% Hydroxyethylacrylat und 0,05 Mol-% N,N'-Methylenbisacrylamid umfassten, hergestellt. Als nächstes wurde diese Reaktionslösung unter Stickstoffgasatmosphäre 30 min luftfrei gemacht. Dann wurde die Reaktionslösung einem Reaktionsgefäß zugeführt, das durch Versehen einer aus nichtrostendem Stahl bestehenden Knetvorrichtung des Doppelarmtyps mit zwei Schaufeln des Sigmatyps und einem Mantel mit einem Deckel hergestellt wurde. Während die Reaktionslösung bei 35 °C gehalten wurde, wurde die Atmosphäre im Inneren des obigen Reaktionsgefäßes durch ein Stickstoffgas ersetzt. Als nächstes wurden, während die Reaktionslösung gerührt wurde, 0,5 Teile Natriumpersulfat (als Polymerisationsinitiator) und 0,5 Teile Natriumsulfit (als Reduktionsmittel zur Förderung der Zersetzung des Polymerisationsinitiators) zu der Reaktionslösung gegeben, so dass eine Polymerisationsreaktion etwa 5 min später startete. Die Polymerisation wurde bei 30 – 80 °C durchgeführt und das gebildete Hydrogelpolymer wurde 60 min nach dem Start der Polymerisation entnommen.

[0068] Das gebildete Hydrogelpolymer wurde auf einem Drahtnetz ausgebreitet und 2 h lang mit heißer Luft bei 100 °C getrocknet. Dann wurde das gebildete getrocknete Produkt mit einer Strahlenmühle pulverisiert und dann 3 h lang in einem windfreien Trockner auf 180 °C erhitzt, wodurch wasserabsorbierende feine Teilchen (1) mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 25 µm, einer Absorptionskapazität für entionisiertes Wasser von 4,8 g/g und einer latenten Absorptionskapazität von 3,6 g/g für entionisiertes Wasser erhalten wurden.

[0069] Fünf Teile der obigen wasserabsorbierenden feinen Teilchen (1) wurden zu 100 Teilen der obigen wasserabsorbierenden Harzteilchen (1) zum Mischen derselben gegeben, und das gebildete Gemisch wurde ferner mit einer wässrigen Flüssigkeit (die 20 Teile Wasser und 20 Teile Isopropylalkohol umfasste) etwa 5 min unter Verwendung eines Lödige-Mixers (M5R, hergestellt von Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH) gemischt. Das gebildete Gemisch wurde in eine Trockenmaschine gegeben und dann 1 h lang auf 200 °C erhitzt, wodurch das wasserabsorbierende Mittel (1) gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 2

[0070] Das wasserabsorbierende Mittel (2) gemäß der vorliegenden Erfindung wurde auf die gleiche Weise wie Beispiel 1 erhalten, wobei jedoch die Menge der wasserabsorbierenden feinen Teilchen (1) auf 10 Teile geändert wurde.

Beispiel 3

[0071] Wasserabsorbierende feine Teilchen (2) mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 27 µm wurden auf die gleiche Weise wie die Herstellungsstufen für die wasserabsorbierenden feinen Teilchen von Beispiel 1 erhalten, wobei jedoch die Zusammensetzung der Monomerkomponenten die folgende war: 60 Mol-% Natriumacrylat, 20 Mol-% Acrylsäure, 20 Mol-% Hydroxyethylacrylat. In Bezug auf die wasserabsorbierenden feinen Teilchen (2) betrug die Absorptionskapazität für entionisiertes Wasser 2,5 g/g und die latente Absorptionskapazität für entionisiertes Wasser 2,3 g/g.

[0072] Zehn Teile der obigen wasserabsorbierenden feinen Teilchen (2) wurden zu 100 Teilen der obigen wasserabsorbierenden Harzteilchen (1) zum Mischen derselben gegeben, und das gebildete Gemisch wurde ferner mit einer wässrigen Flüssigkeit (die 20 Teile Wasser und 40 Teile Isopropylalkohol umfasste) etwa 5 min unter Verwendung eines Lödige-Mixers (M5R, hergestellt von Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH) gemischt. Das gebildete Gemisch wurde in eine Trockenmaschine gegeben und dann 2 h lang auf 200 °C erhitzt, wodurch das wasserabsorbierende Mittel (3) gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 4

[0073] Das wasserabsorbierende Mittel (4) gemäß der vorliegenden Erfindung wurde auf die gleiche Weise wie Beispiel 3 erhalten, wobei jedoch die Menge der wasserabsorbierenden feinen Teilchen (2) auf 15 Teile geändert wurde.

Beispiel 5

[0074] Eine Reaktionslösung zur Herstellung von wasserabsorbierenden feinen Teilchen wurde als 76 Teile einer wässrigen Lösung von Monomerkomponenten (Monomerkonzentration: 35 Gew.-%), die 71,25 Mol-% Natriumacrylat, 23,75 Mol-% Acrylsäure und 5,0 Mol-% Diethylenglykoldiglycidylether umfasste, hergestellt. Als

nächstes wurde diese Reaktionslösung mit Stickstoff luftfrei gemacht. Getrennt hiervon wurden 2 Teile Sorbitanmonostearat in 195 Teilen Cyclohexan bei 40 °C gelöst und luftfrei gemacht. Die obige Reaktionslösung wurde in einen abtrennbaren Kolben gegeben und erneut mit Stickstoff luftfrei gemacht, und 0,06 Teile Natriumpersulfat wurden dann unter Schnellrühren hinzugegeben. Ferner wurde die obige Cyclohexanlösung unter Rühren hinzugegossen, wobei währenddessen ein Phasenübergang erfolgte. Die Badtemperatur wurde in diesem Zustand erhöht, um eine Polymerisation bei etwa 65 °C durchzuführen. Die Ablagerung wurde 1 h ab dem Ende des Zutropfens durchgeführt. Nach der Ablagerung wurde die Badtemperatur auf 80 °C erhöht, um Wasser azeotrop abzudestillieren, wodurch der Feststoffgehalt des gebildeten Polymergels auf 50 Gew.-% eingestellt wurde. Das gebildete Hydrogel wurde durch Absaugen abfiltriert.

[0075] Das gebildete Hydrogel wurde 2 h lang mit heißer Luft bei 150 °C getrocknet, wodurch wasserabsorbierende feine Teilchen (3) mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 10 µm, einer Absorptionskapazität für entionisiertes Wasser von 46 g/g und einer latenten Absorptionskapazität für entionisiertes Wasser von 38 g/g erhalten wurden.

[0076] Als nächstes wurden 0,2 Teile der obigen wasserabsorbierenden feinen Teilchen (3) zu 100 Teilen der obigen wasserabsorbierenden Harzteilchen (1) (die in Beispiel 1 erhalten wurden) zum Mischen derselben gegeben, und das gebildete Gemisch wurde ferner mit einer wässrigen Flüssigkeit (die 20 Teile Wasser und 0,1 Teile Isopropylalkohol umfasste) etwa 5 min unter Verwendung eines Lödige-Mixers (M5R, hergestellt von Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH) gemischt. Das gebildete Gemisch wurde in eine Trockenvorrichtung gegeben und dann 30 min lang bei 180 °C erhitzt, wodurch das wasserabsorbierende Mittel (5) gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wurde.

[0077] Das wasserabsorbierende Mittel (5) wurde mit einem Elektronenmikroskop betrachtet. Infolgedessen wurde festgestellt, dass das wasserabsorbierende feine Teilchen in dem wasserabsorbierenden Harzteilchen in einem Zustand eingebettet war, in dem das wasserabsorbierende feine Teilchen teilweise aus dem wasserabsorbierenden Harzteilchen herausragte, genauer gesagt am tiefsten etwa 1/3 und am flachsten etwa 1/10 des Durchmessers des wasserabsorbierenden feinen Teilchens in dem wasserabsorbierenden Harzteilchen eingebettet war. Dies ist in [Fig. 2](#) gezeigt.

Vergleichsbeispiel 1

[0078] Das in Beispiel 1 erhaltene wasserabsorbierende Harzteilchen (1) wurde als wasserabsorbierendes Mittel zum Vergleich (1) bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 2

[0079] Zunächst wurden 100 Teile der wasserabsorbierenden Harzteilchen (1), die in Beispiel 1 erhalten wurden, mit einer wässrigen Flüssigkeit (die 0,5 Teile Glycerin, 2 Teile Wasser und 0,5 Teile Isopropylalkohol umfasste) etwa 30 min unter Verwendung eines Lödige-Mixers (M5R, hergestellt von Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH) gemischt. Das gebildete Gemisch wurde in eine Trockenvorrichtung gegeben und dann 1 h lang bei 180 °C erhitzt, wodurch das wasserabsorbierende Mittel zum Vergleich (2) erhalten wurde.

Vergleichsbeispiel 3

[0080] Das wasserabsorbierende Mittel zum Vergleich (3) wurde auf die gleiche Weise wie das Vergleichsbeispiel 2 erhalten, wobei jedoch die Heiztemperatur des Gemischs auf 200 °C geändert wurde.

[0081] Die Absorptionskapazität, die Flüssigkeitspermeabilität, die Absorptionsgeschwindigkeit und die Saugmenge wurden für die wie oben erhaltenen wasserabsorbierenden Mittel (1) ~ (5) und wasserabsorbierenden Mittel zum Vergleich (1) ~ (3) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

TABELLE 1

		Absorp- tions- kapazi- tät (g/g)	Absorp- tionsge- schwin- digkeit (g/g/s)	Saug- menge (g/g)	Flüssig- keits- permea- bilität (s)
Beispiel 1	wasserabsorbierendes Mittel (1)	48	0,60	16,0	120
Beispiel 2	wasserabsorbierendes Mittel (2)	46	0,76	16,5	110
Beispiel 3	wasserabsorbierendes Mittel (3)	46	0,78	16,6	105
Beispiel 4	wasserabsorbierendes Mittel (4)	45	0,65	15,6	90
Beispiel 5	wasserabsorbierendes Mittel (5)	46	0,50	15,2	110
Vergleichs- beispiel 1	wasserabsorbierendes Mittel zum Vergleich (1)	48	0,02	8,2	230
Vergleichs- beispiel 2	wasserabsorbierendes Mittel zum Vergleich (2)	40	0,16	15,5	160
Vergleichs- beispiel 3	wasserabsorbierendes Mittel zum Vergleich (3)	35	0,25	15,6	130

[0082] Die wasserabsorbierenden Mittel zum Vergleich (2) und (3) (die durch Oberflächenvernetzung der wasserabsorbierenden Harzteile von Vergleichsbeispiel 1 mit Glycerin erhalten wurden) sind in Bezug auf die Absorptiongeschwindigkeit, die Saugmenge und die Flüssigkeitspermeabilität verbessert, jedoch in Bezug auf die Absorptionskapazität verschlechtert, wenn sie mit den wasserabsorbierenden Harzteile von Vergleichsbeispiel 1 verglichen werden. Im Gegensatz dazu sind die wasserabsorbierenden Mittel (1) ~ (5) (in denen das wasserabsorbierende feine Teilchen einer niedrigen Absorptionskapazität fixiert oder in einem Zustand eingebettet ist, in dem das wasserabsorbierende feine Teilchen teilweise herausragt) in Bezug auf die Absorptiongeschwindigkeit, die Saugmenge und die Flüssigkeitspermeabilität gegenüber den wasserabsorbierenden Mitteln zum Vergleich (2) und (3) stark verbessert, da die wasserabsorbierenden Mittel (1) ~ (5) eine gleichförmige Oberflächenvernetzungsschicht aufweisen. Ferner wird im Hinblick auf die wasserabsorbierenden Mittel (1) (5) fast keine Verringerung der Absorptionskapazität beobachtet, da das wasserabsorbierende feine Teilchen in das wasserabsorbierende Harzteile kaum eintaucht.

Patentansprüche

1. Wasserabsorbierendes Mittel, das wasserabsorbierende Harzteile und wasserabsorbierende feine Teilchen umfasst, wobei der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden Harzteiles im Bereich von 100 – 600 µm liegt und der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden feinen Teilchens im Bereich von 0,01 – 50 µm liegt, die Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden feinen Teilchens 80 % oder weniger von der des wasserabsorbierenden Harzteiles beträgt und das wasserabsorbierende feine Teilchen an der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteiles fixiert ist.

2. Wasserabsorbierendes Mittel gemäß Anspruch 1, wobei das Fixieren durch Einbetten von mindestens einem Teil des wasserabsorbierenden feinen Teilchens in die Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteiles derart erfolgt, dass mindestens ein Teil des wasserabsorbierenden feinen Teilchens aus der Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzteiles teilweise hervorsteht.

3. Wasserabsorbierendes Mittel gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Fixieren durch Ausbilden einer chemischen Bindung zwischen dem wasserabsorbierenden feinen Teilchen und dem wasserabsorbierenden Harz-

teilchen erfolgt.

4. Wasserabsorbierendes Mittel gemäß Anspruch 3, wobei die chemische Bindung eine kovalente Bindung ist.

5. Wasserabsorbierendes Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden feinen Teilchens im Bereich von 1,5 – 100 g/g für entionisiertes Wasser liegt.

6. Wasserabsorbierendes Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden Harzteilchens 200 g/g oder mehr für entionisiertes Wasser beträgt.

7. Wasserabsorbierendes Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden feinen Teilchens 1/10 oder weniger von dem des wasserabsorbierenden Harzteilchens beträgt.

8. Wasserabsorbierendes Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das wasserabsorbierende feine Teilchen ein organisches Pulver ist.

9. Herstellungsverfahren für ein wasserabsorbierendes Mittel gemäß Anspruch 1, das die Stufe des Behandelns der Oberfläche eines wasserabsorbierenden Harzes mit dem wasserabsorbierenden Vernetzungsmittel, das von selbst quellbar ist, umfasst, wobei der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden Harzes im Bereich von 100 – 600 μm liegt und der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels im Bereich von 0,01 – 50 μm liegt und die Absorptionskapazität des wasserabsorbierenden Vernetzungsmittels 80 % oder weniger von der des wasserabsorbierenden Harzes beträgt.

10. Herstellungsverfahren gemäß Anspruch 9, wobei das wasserabsorbierende Vernetzungsmittel eine latente Absorptionskapazität von 1,5 – 100 g/g für entionisiertes Wasser besitzt.

11. Herstellungsverfahren gemäß Anspruch 9, wobei das wasserabsorbierende Vernetzungsmittel ein organisches Pulver ist.

12. Absorbierender Gegenstand, der das wasserabsorbierende Mittel gemäß Anspruch 1 umfasst.

13. Absorbierender Gegenstand gemäß Anspruch 12, der eine Wegwerfwindel ist.

14. Absorbierender Gegenstand gemäß Anspruch 12, der eine Damenbinde ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

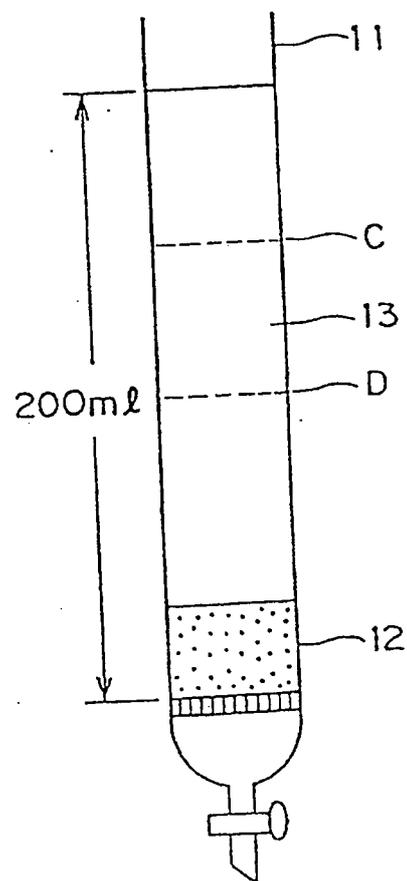


Fig. 2

