

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4286129号
(P4286129)

(45) 発行日 平成21年6月24日 (2009. 6. 24)

(24) 登録日 平成21年4月3日 (2009. 4. 3)

(51) Int. Cl.	F 1	
C 0 8 J 3/24 (2006. 01)	C 0 8 J 3/24	C E P Z
A 6 1 F 13/49 (2006. 01)	A 4 1 B 13/02	D
A 6 1 F 13/53 (2006. 01)	A 6 1 F 13/18	3 0 7 B
A 6 1 F 13/15 (2006. 01)	C 0 8 B 15/10	
C 0 8 B 15/10 (2006. 01)	C 0 8 B 31/00	

請求項の数 45 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-500132 (P2003-500132)
 (86) (22) 出願日 平成14年5月27日 (2002. 5. 27)
 (65) 公表番号 特表2005-502735 (P2005-502735A)
 (43) 公表日 平成17年1月27日 (2005. 1. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/005799
 (87) 国際公開番号 W02002/096953
 (87) 国際公開日 平成14年12月5日 (2002. 12. 5)
 審査請求日 平成17年2月3日 (2005. 2. 3)
 (31) 優先権主張番号 101 25 599.3
 (32) 優先日 平成13年5月25日 (2001. 5. 25)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 504341139
 ストックハウゼン ゲーエムベーハー
 ドイツ連邦共和国 47805 クレフェ
 ルト ベーケルファット 25
 (74) 代理人 100098682
 弁理士 赤塚 賢次
 (74) 代理人 100071663
 弁理士 福田 保夫
 (72) 発明者 メルテンス リハルト
 ドイツ連邦共和国 47803 クレフェ
 ルト ダーレルデューク 116 a
 (72) 発明者 ヘーレル オラフ
 アメリカ合衆国 NC27407 グリー
 ンスポーロ ブリッドフォード レイク
 サークル 1142-T

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 付加ポリマー粉末、その製造方法およびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒドロゲルを、非架橋のポリカルボキシ多糖類であり且つカルボキシル基の少なくとも一部がカルボキシアルキル基の形態で多糖類に結合しているポリカルボキシ多糖類と水とから形成し、機械により粉碎、乾燥し、該乾燥したヒドロゲルを粉碎、分級することによりポリマー粉末を形成し、得られたポリマー粉末の表面架橋を行うために、該ポリマー粉末の粒子を架橋剤溶液でコートし、次いで表面後架橋して得られたものであることを特徴とする水、液体、漿液、および血液を吸収可能な付加ポリマー粉末。

【請求項 2】

ポリカルボキシ多糖類がデンプンおよび/またはセルロースおよび/またはポリガラクトマンナン類に由来するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 3】

ポリカルボキシ多糖類中のカルボキシル基が少なくとも 80% 中和されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 4】

多糖類のカルボキシル基による平均置換度が 0.3 ~ 1.5 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 5】

架橋前のポリカルボキシ多糖類の 1% 溶液の粘度が 2,000 mPa s を超えることを

特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 6】

カルボキシル基を含まない多糖類も存在することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 7】

ポリカルボキシ多糖類が塩基、塩、および発泡剤からなる群から選ばれる 1 種以上の水溶性助剤、および/または天然繊維材料および/または合成繊維材料、シリカゲル、合成シリカ、および水に不溶性の無機塩からなる群から選ばれる 1 種以上の塊状化防止添加剤を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 8】

発泡剤が触媒または熱の影響下でガスを放出する物質であることを特徴とする請求項 7 に記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 9】

水溶性助剤および塊状化防止添加剤が、それぞれポリカルボキシ多糖類に対して 0.01 ~ 20 重量%の量で含まれることを特徴とする請求項 7 又は 8 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 10】

表面後架橋ではイオン架橋剤および/または共有架橋剤が使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 11】

イオン表面架橋剤が少なくとも 2 価のカチオンの塩で、共有表面架橋剤が酸官能性物質であることを特徴とする請求項 10 に記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 12】

多価のカチオンが Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、および Zr^{4+} からなる群から選ばれるカチオンからなり、また酸官能性物質が低分子および高分子ポリカルボン酸類からなる群から選ばれる化合物からなることを特徴とする請求項 11 に記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 13】

表面架橋剤がポリカルボキシ多糖類に対して 0.01 ~ 25 重量%の量で存在することを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 14】

表面架橋剤がアルミニウムのカチオンの塩からなり、ポリカルボキシ多糖類に対して 0.2 ~ 1.0 重量%の量で使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 15】

表面架橋剤がクエン酸からなり、ポリカルボキシ多糖類に対して 0.2 ~ 8 重量%の量で存在することを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 16】

共有表面後架橋剤が 1 種以上の架橋触媒の存在下で使用されることを特徴とする請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 17】

架橋触媒が、無機酸、ルイス酸、アセチルアセトネート、および次亜リン酸塩からなる群から選ばれたエステル化触媒であることを特徴とする請求項 16 に記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 18】

表面後架橋剤と架橋触媒の重量比が 1 : 0.001 ~ 1 : 1 であることを特徴とする請求項 16 又は 17 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 19】

表面後架橋剤が 1 種以上の水溶性かつ親水性のポリマーの存在下で使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 18 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

10

20

30

40

50

【請求項 20】

ポリアルキレングリコール類またはポリビニルアルコール類を、親水性ポリマーとして使用することを特徴とする請求項 19 に記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 21】

20 g / g 以上の保持率を有すると同時に、少なくとも 11 g / g の圧力下吸収率 (A A P_{0.7}) を有することを特徴とする請求項 1 ~ 20 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 22】

25 g / g 以上の保持率を有すると同時に、少なくとも 11 g / g の圧力下吸収率 (A A P_{0.7}) を有することを特徴とする請求項 1 ~ 20 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

10

【請求項 23】

圧力下吸収率 (A A P_{0.7}) が標準条件下で 200 日経過後も当初の値の 80 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 20 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 24】

6 分間のロールミルを用いた粉末化機械処理による粒径 150 μm 未満の微粉の生成量が 5 重量 % 未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 20 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

【請求項 25】

表面架橋指数 (S C I) が 40 を超えることを特徴とする請求項 1 ~ 20 のいずれかに記載の付加ポリマー粉末。

20

【請求項 26】

ポリカルボキシ多糖類の表面を表面架橋剤で架橋することによる付加ポリマー粉末の製造方法において、ヒドロゲルを、非架橋のポリカルボキシ多糖類であり且つカルボキシル基の少なくとも一部がカルボキシアルキル基の形態で多糖類に結合しているポリカルボキシ多糖類と水とから形成し、機械により粉碎、乾燥し、該乾燥したヒドロゲルを粉碎、分級することによりポリマー粉末を形成し、得られたポリマー粉末の表面架橋を行うために、該ポリマー粉末の粒子を架橋剤溶液でコートし、次いで表面後架橋することを特徴とする付加ポリマー粉末の製造方法。

【請求項 27】

ポリカルボキシ多糖類と水の混合が連続式ミキサーで行われることを特徴とする請求項 26 に記載の方法。

30

【請求項 28】

ポリカルボキシ多糖類と水との混合がバッチ式ミキサーで行われることを特徴とする請求項 26 に記載の方法。

【請求項 29】

ポリカルボキシ多糖類と水との混合物の pH が 6 以上であることを特徴とする請求項 26 ~ 28 のいずれかに記載の方法。

【請求項 30】

ポリカルボキシ多糖類と水との混合物の pH が 10 以上であることを特徴とする請求項 26 ~ 29 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 31】

ポリカルボキシ多糖類と水との混合物がポリカルボキシ多糖類に対して 5 ~ 65 重量 % のポリカルボキシ多糖類を含むことを特徴とする請求項 26 ~ 30 のいずれかに記載の方法。

【請求項 32】

ポリカルボキシ多糖類と水との混合物が、固体含有量に対して 0.01 ~ 20 重量 % の、塩基、塩、および発泡剤からなる群から選ばれる 1 種以上の水溶性助剤を含むことを特徴とする請求項 26 ~ 31 のいずれかに記載の方法。

【請求項 33】

50

ポリカルボキシ多糖類中のカルボキシル基が少なくとも80%中和されることを特徴とする請求項26～32のいずれかに記載の方法。

【請求項34】

ポリカルボキシ多糖類と水との混合物に含まれる水の30%までがポリカルボキシ多糖類を溶解しない1種以上の水混和性有機溶媒で置換されることを特徴とする請求項26～33のいずれかに記載の方法。

【請求項35】

ポリカルボキシ多糖類と水との混合物が、固体含有量に対して0.01～20重量%の1種以上の塊状化防止添加剤を含むことを特徴とする請求項26～34のいずれかに記載の方法。

10

【請求項36】

ヒドロゲルの乾燥が70℃を超える温度で行われることを特徴とする請求項26～35のいずれかに記載の方法。

【請求項37】

ヒドロゲルが含水量が30重量%以下になるように乾燥されることを特徴とする請求項26～36のいずれかに記載の方法。

【請求項38】

ポリマー粉末に対して0.01～25重量%の共有後架橋剤および/またはイオン後架橋剤が、0.01～80重量%の水溶液の形態で添加されることを特徴とする請求項26～37のいずれかに記載の方法。

20

【請求項39】

共有後架橋剤の水溶液が架橋触媒をさらに含むことを特徴とする請求項38に記載の方法。

【請求項40】

表面架橋剤と架橋触媒の重量比が1:0.001～1:1の範囲であることを特徴とする請求項39に記載の方法。

【請求項41】

表面後架橋が40～250℃の温度で行われることを特徴とする請求項26～40のいずれかに記載の方法。

【請求項42】

請求項26～41のいずれかに記載の方法により得られる、液体を吸収可能な付加ポリマー粉末。

30

【請求項43】

請求項1～25又は42のいずれかに記載の付加ポリマー粉末を含む体液吸収用の構造体。

【請求項44】

請求項1～25又は42のいずれかに記載の付加ポリマーの液体の吸収体としての使用。

【請求項45】

体液吸収用の構造体、発泡および非発泡シート材料、包装材料、植物栽培用の構造体、および土壌改良材としての請求項44に記載の使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は表面修飾されたポリカルボキシ多糖類をベースとする超吸収体に関する。本発明の吸収体は圧力下でも水と溶液の吸収性と吸収率が高く、ゲル状に塊状化する傾向がなく、また機械的に堅牢である。この吸収材料は経時的に安定し、毒性について安全であり、また生分解性である。本発明はさらに、該吸収体を製造する簡単な方法、人間・動物用の衛生用品、食品包装材料、栽培容器における水、水溶液、懸濁液、および体液を吸収するための該吸収体の使用、土壌改良のための該吸収体の使用、およびケーブルシースとし

50

ての該吸収体の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

今日使用されている大部分の吸収材料は、短時間で大量の液体（水、尿）を吸収する能力があり、主に軽度に架橋した合成ポリマーである。この合成ポリマーとしては例えば、再生することができず、しかも生分解性が十分ではないアクリル酸またはアクリルアミドをベースとするポリマーおよびコポリマーが挙げられる。超吸収体は当初、吸収性または自由膨潤能力（FSC）として知られる、液体との接触による膨潤性を大きく高めることにだけ重点を置いて開発されていた。しかしその後、吸収される液体の量だけでなくゲル強度も重要であることが判明した。しかしながら、米国特許第3247171号明細書および米国特許再発行第32649号明細書により既に知られているように、一方の吸収性やFSCと、他方の架橋ポリマーのゲル強度は相反する特性である。その結果、吸収性が特に高いポリマーは膨潤ゲル状態における強度がごく小さいため、拘束圧、例えば衛生用品の着用者の身体による圧力のためにゲルが変形し、さらなる液体の分散と吸収がゲルにより阻止される。米国特許再発行第32,649明細書によれば、吸収性とゲル強度とのバランスを取って、超吸収体がおむつの構造体に使用される場合に、超吸収体により液体の吸収、液体の搬送、おむつの乾燥、および肌の乾燥が確保されるようにする必要がある。

10

【0003】

このため重要なのは、圧力を続けて加えた状態でも自由に膨潤したポリマーが吸収した液体を保持できなければならないということだけでない。幼児や成人が衛生用品を着用して座り、あるいは横たわる場合や、例えば脚の動きの結果として剪断力が加わる場合に実際に経験するような、同時に（すなわち、液体の吸収過程中に）圧力を加えた状態でも該ポリマーが液体を吸収することが可能でなければならないということも重要である。この特定の吸収特性は、EDANA法No. 442.1-99では「圧力下吸収率」、あるいは短縮してAAPという。超吸収体について報告されているAAP値は、加えられる圧力（例えば0.3psiで1cm²当たり21g、0.7psiで1cm²当たり50g）、測定用に選択される超吸収体の重量と面積との比率（例えば1cm²当たり0.032g）、および顆粒状の超吸収体の粒径分布により正確に測定されている。

20

【0004】

欧州特許第0538904号明細書および米国特許第5247072号明細書には、カルボキシアルキル多糖類をベースとする超吸収体が記載されている。カルボキシアルキル多糖類を超吸収体にするために、カルボキシアルキル多糖類が水に溶解され、乾燥または沈殿により単離され、続いて多糖類骨格のヒドロキシル基を酸性カルボキシル基と反応させることで形成される内部エステル橋により熱架橋される。この架橋反応はpH、温度、反応時間の小さい変化に非常に影響を受けやすいため、得られる吸収体の吸収性が大きく変動する。これらの材料は負荷下の吸収率が高いという点で注目になるが、しかしながらこの吸収率は数週間が経過した後には当初の値のごく一部にまで低下する。

30

【0005】

米国特許第5550189号明細書には、カルボキシアルキル多糖類をベースとし、例えばアルミニウム塩やクエン酸等の少なくとも2官能性の架橋剤の添加により経時安定性が向上した吸収体が記載されている。これらの吸収体はカルボキシアルキル多糖類と架橋剤とが結合した均一な水溶液から製造され、該水溶液中には両成分が低濃度で存在し、これらが結合して該水溶液から単離され、ついで熱架橋される。これらの吸収体の合成は、水溶液の濃度が非常に低いために多大なエネルギーと時間を消費する。実施例の大部分で報告されているように、経時安定性は向上しているが、実用上の要求に適合していない。

40

【0006】

欧州特許出願第855405号公報では、膨潤性のデンプンのマレイン酸塩が吸収性の経時安定性に劣っていることが指摘されており、この問題の解決策としてマレイン酸置換基の二重結合にメルカプト化合物を添加することが提案されている。この製品の吸収性能

50

は特に拘束圧下で非常に低い。

【0007】

米国特許第4952550号公報には、水または有機溶媒中のカルボキシメチルセルロースを多価の金属塩と疎水剤で処理することによる、カルボキシメチルセルロースをベースとする吸収体の製造方法が記載されている。熱架橋工程は含まれない。開示内容によれば、これらの吸収体のゲル状に塊状化する傾向は疎水剤により低下する。

【0008】

多糖類ベースの超吸収体の製造用の原料は多くの場合水溶性であり、衛生用途の超吸収体として使用するためには水に不溶性の形態に転換しなければならない。既存の方法の多くには、吸収体の水溶性を低下させるための吸収体の均一な架橋が含まれている。しかし、膨潤性がポリマー鎖の架橋により過度に抑制されるために、均一に架橋された吸収体は所望の吸液性を有さないという欠点がよく生じる。

10

【0009】

さらに、膨潤が抑制されることで微生物への接近性が低下するために、均一な架橋により吸収体の生分解性が悪化する。さらに、追加に導入された置換基により酵素分解が阻害される(メールトレッターら、『米国石油化学者協会誌』第47号(1970年)522~524頁)。これらの不都合な特性を解消する試みとして、各種の表面処理の提案がなされている。

【0010】

米国特許第5811531号明細書には、多糖類を表面で少なくとも2官能性の有機架橋剤と反応させることによる、キサンタン等のウロン酸基を含有する多糖類をベースとする吸収体の製造が記載されている。開示内容によれば、カルボキシル基が糖類単位に直接ではなくアルキル基を経由して結合しているカルボキシアルキル化多糖類と比べて、これらの製品は塩溶液に対する自由膨潤の吸収性が高い。

20

【0011】

米国特許第5470964号明細書には、負荷下の吸収率が向上し、酸基を含有する多糖類をベースとし、多価の金属イオンにより表面架橋されている吸収体の製造方法が記載されている。この方法の欠点は、負荷下の吸収率の向上が比較的厚い表面層の架橋によってしか実現されないということと、開示内容によれば、それが大量の溶媒により多糖類を予め初期段階で膨潤させることでしか可能にならないということである。この初期段階で膨潤した状態により、多価の金属イオンが表面に向かって十分な深度で浸透する。吸収率の向上を実現するために、多糖類が過剰量の金属塩の水溶液に導入され、多糖類と水の重量比が1:2~1:40になるようにする。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

この厚い架橋された表面層は負荷下の吸収率が確かに良好だが、その結果として吸収体の自由膨潤性と保持性が低下するという欠点がある。記載された方法には、製造工程中に架橋剤溶液に対して最後に添加される多糖類部分が膨潤する時間が少なく、またこれに対する架橋剤の濃度が低いため、結果として表面上の架橋剤の分布が不均一になり、そのため吸収性が大きく変動するというさらなる欠点がある。

40

【0013】

米国特許第4043952号明細書には、吸水性製品の分散性を向上させるための、ポリマーが溶解しない分散媒体における水膨潤性のアニオン性高分子電解質の多価金属イオンによる表面処理が記載されている。

【0014】

本発明の広い目的は、当業界の現状から生じる欠点を克服することにある。

【0015】

本発明の目的は、再生可能原料をベースとし、上述の欠点が存在しない生分解性の超吸収性ポリマーを提供することにある。具体的には、吸収体は非常に長期間の保存中安定で

50

あると同時に、十分な吸収性を保持するものでなければならない。吸収性粒子はまた、例えば選別や運搬等の加工工程中の微粉化を回避するための機械的堅牢性を有するものでなければならない。さらに、吸収性能に関しては、吸収体はゲル状に塊となつてはならない。また、高い吸収性と保持性を有するだけでなく、水と水溶液に対する高い圧力下吸収率を有するものでなければならない。また、効果的な吸収と使用性能を実現するために、吸収体は過剰な水溶液中でも高度な不溶性を有するものでなければならない。

【0016】

本発明のさらなる目的は、実施するうえで簡単で経済的かつ安全であり、一定の品質の製品を製造することができ、また溶媒をほとんど、望ましくは全く使用しない該超吸収体の製造方法を提供することにある。さらに、この方法を実施するうえで毒性が疑われる物質は必要としない。

10

【0017】

本発明のさらなる目的は、生理用ナプキン、創傷用包帯、失禁用製品、おむつ等の衛生用品の生分解性を向上することにある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

これらの目的は、水、液体、漿液、および血液を吸収可能で、少なくとも1種の部分中和されたカルボキシル基含有多糖類を表面架橋させることにより得られる粉状の表面架橋された付加ポリマーであつて、ポリカルボキシ多糖類が非架橋の形態で予め水により膨潤し、かつ表面架橋の前に再び乾燥したものであることを特徴とする付加ポリマーにより実現される。

20

【発明の効果】

【0019】

本発明の付加ポリマーは、負荷下でも吸収性が経時的に安定し、磨耗抵抗が高く、生分解性であり、水、液体、漿液、および血液の吸収に使用される。製造方法では原料品質の変化による影響がなく、製品品質が一定に保たれる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明において使用される多糖類成分はポリカルボキシ多糖類である。ポリカルボキシ多糖類は、カルボキシル基を本来的に含有していないが後の修飾によりカルボキシル基が付与されている多糖類か、カルボキシル基を本来的に含有しており、後の修飾によりカルボキシル基が必要に応じてさらに付与されることもある多糖類のいずれかに由来する。多糖類の第1群には例えばデンプン、アミロース、アミロペクチン、セルロース、およびグアー粉やイナゴマメ粉等のポリガラクトマンナン類が含まれる。一方、第2群には例えばキサンタン、アルギン酸塩、およびアラビアゴムが含まれる。

30

【0021】

前記カルボキシル基は所与の分子構造、例えば多糖類分子中のウロン酸単位により本来的に存在するか、後のカルボキシル基含有試薬を用いた修飾によって導入されるか、酸化反応により生成される。カルボキシル基が後の修飾によって導入される多糖類のうち、カルボキシアルキル基誘導体が好ましく、カルボキシメチル基誘導体が特に好ましい。カルボキシル基が多糖類分子の酸化により生成される多糖類のうち、酸化デンプンとその誘導体が特に好ましい。

40

【0022】

本発明で使用されるポリカルボキシ多糖類は水溶性または水膨潤性であり、非架橋の形態で使用される。

【0023】

本発明で使用されるポリカルボキシ多糖類はカルボキシル基を含有するだけでなく、追加の基、特に水溶性を向上させる基、例えばヒドロキシアルキル基、特にヒドロキシエチル基、またはリン酸基によって修飾されていてもよい。

【0024】

50

特に好ましいポリカルボキシ多糖類は、カルボキシメチルグアー、カルボキシル化ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシル化ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルデンプン、酸化デンプン、カルボキシル化リン酸デンプン、キサンタン、およびこれらの混合物である。特にカルボキシメチルセルロースが好ましい。

【0025】

原則として、カルボキシル基による置換度の高低にかかわらず、ポリカルボキシ多糖類誘導体が本発明において有用である。好ましい態様では、ポリカルボキシ多糖類誘導体のカルボキシル基による置換度は平均で0.3~1.5の範囲である。置換度が0.4~1.2の範囲のポリカルボキシ多糖類誘導体が特に好ましい。

10

【0026】

好ましい水溶性ポリカルボキシ多糖類誘導体は、天然ポリマー構造により決定される分子量分布について高い平均分子量を有する。そのため、例えばリターから製造されるカルボキシメチルセルロース等では希釈水溶液中の溶液粘度が高い。カルボキシメチルセルロースの場合、有用な誘導体は1%水溶液の粘度が2,000mPa sを超える。1%水溶液の粘度が5,000mPa sを超えるカルボキシメチルセルロースを使用することが好ましく、7,000mPa sを超えるカルボキシメチルセルロースを使用することがより好ましい。

【0027】

製造方法においては、ポリカルボキシ多糖類が第2の構成物質として可変量の塩を含む。食品用カルボキシメチルセルロースの通常塩濃度は約0.5重量%である。一方、産業用カルボキシメチルセルロースの通常塩濃度は、保護コロイドとして使用される製品について約2重量%から25~50重量%までの範囲である。本発明の吸収体は塩の負荷に対する耐性が非常に高いが、使用されるポリカルボキシ多糖類中の塩の含有量は15重量%以下、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下でなければならない。

20

【0028】

吸収体はカルボキシル基を含まない多糖類の付加により修飾されていてもよい。高膨潤性の多糖類、例えばポリガラクトマンナン類またはヒドロキシアシルセルロースを使用することが好ましい。修飾目的で使用されるカルボキシル基を含まない多糖類の量は所要の性能プロファイルにより決定され、ポリカルボキシ多糖類に対して好ましくは20重量%、より好ましくは10重量%、さらに好ましくは5重量%である。

30

【0029】

ポリカルボキシ多糖類中のカルボキシル基は、少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%、最も好ましくは100%中和されている。有用な中和剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、および重炭酸カリウム等の金属水酸化物、水酸化アンモニウム、およびアミンである。

【0030】

使用される多糖類誘導体の物理的形態は本発明の吸収体の特性とは関係がない。そのため、多糖類誘導体は例えば粉末、微粉末、顆粒、繊維、薄片、ビーズ、または成形体の形態で使用してもよく、いずれの場合でも粒径が1~2,000 μ mの粉状材料の使用が計量と輸送を容易にするうえで好ましい。

40

【0031】

ポリカルボキシ多糖類は液相中で予め膨潤していてもよい。この液相には、形成中のヒドロゲルの加工性を向上させ、乾燥後もヒドロゲルを少なくとも一定程度残すために、ポリカルボキシ多糖類に対して水溶性助剤が0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%、また塊状化防止添加剤が0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%含まれる。

【0032】

本発明で用いる水溶性助剤は、塩基、塩、および発泡剤からなる群から選ばれる。発泡

50

剤は、触媒または熱の影響下でガスを放出する無機または有機化合物、例えばアゾおよびジアゾ化合物、炭酸塩、アンモニウム塩、または尿素から選ばれる。

【0033】

有用な助剤としてはさらに、例えばアルカリ金属水酸化物、アンモニア、アルカリ金属炭酸塩やアルカリ金属酢酸塩等の塩基性塩等のpH調整剤が挙げられる。有用な助剤としてはさらに溶液のイオン強度と粉状の吸収性樹脂の塩含有量を調整する中性塩、例えばアルカリ金属またはアルカリ土類金属の硫酸塩または塩酸塩が挙げられる。

【0034】

含水ヒドロゲルには水混和性有機溶媒、好ましくは沸点が100未満の水混和性有機溶媒がさらに添加されてもよい。これらの揮発性有機溶媒は、続く乾燥工程中にヒドロゲルからその全量が蒸発し、これらの溶媒は続く表面後架橋工程で完全に揮発する。

10

【0035】

粉状の吸収性樹脂のゲル状に塊状化する傾向をさらに低下させるために有用な塊状化防止添加剤としては、例えば表面積が大きい天然または合成繊維材料や他の材料、例えばシリカゲル、合成シリカ、および水に不溶性の無機塩からなる群から選ばれる材料が挙げられる。

【0036】

本発明の吸収体は表面後架橋されている。ヒドロゲルの熱乾燥、粉碎、および分級の後、このポリカルボキシ多糖類粉末の表面の架橋が表面成分、好ましくはカルボキシル基、カルボキシレート基、またはヒドロキシル基と反応する共有および/またはイオン架橋剤を用い、好ましくは加熱によって行われる。表面架橋剤は、この多糖類に対して0.01~25重量%、好ましくは0.1~20重量%の量で使用される。

20

【0037】

単独またはイオン架橋剤との組み合わせで使用できる有用な共有表面後架橋剤としては、ポリカルボキシ多糖類の官能基と反応して共有結合を形成する架橋剤が挙げられる。好ましい態様では、吸収性樹脂のヒドロキシル基と反応可能な架橋剤、例えば酸官能性物質が使用される。

【0038】

有用な酸官能性物質としては、例えばマロン酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、酒石酸等の低分子ポリカルボン酸類とその誘導體、および例えばアクリル(メタクリル)酸および/またはマレイン酸をベースとする高分子ポリカルボン酸類が挙げられる。クエン酸、ブタンテトラカルボン酸、およびポリアクリル酸の使用が好ましく、クエン酸の使用が特に好ましい。クエン酸は、ポリカルボキシ多糖類に対して好ましくは0.2~8重量%、より好ましくは0.3~6重量%の量で使用される。ポリカルボン酸類はまた、例えばアルカリ金属水酸化物またはアミン塩基を用いる部分中和により、部分的に中和された形態で使用できる。

30

【0039】

単独または共有後架橋剤との組み合わせで使用できる有用なイオン後架橋剤としては、少なくとも2価の金属カチオンの塩、例えば Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等のアルカリ土類金属イオンの塩、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、または Zr^{4+} の塩が挙げられ、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、および Zr^{4+} の塩が好ましく、 Al^{3+} の塩が特に好ましい。アルミニウム塩は、ポリカルボキシ多糖類に対して好ましくは0.2~1.0重量%、より好ましくは0.25~0.85重量%の量で使用される。金属カチオンの塩は、単独だけでなく互いに混合して使用することもできる。塩の形態の金属カチオンは使用される溶媒に対する十分な溶解性を有し、錯化能力が小さいアニオンとの金属塩、例えば塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、および酢酸塩が特に好ましい。

40

【0040】

有用な後架橋剤としてはさらに、共有結合とイオン結合の両方に関与可能な後架橋剤、例えばアミド基によって共有架橋剤として働くだけでなく、アンモニウム塩錯体によってイオン架橋剤としても働くジアミンおよびポリアミン類が挙げられる。

50

【0041】

共有表面後架橋は、必要に応じて触媒によって加速されてもよい。好ましい触媒としては、カルボキシル基とヒドロキシル基のエステル化反応を触媒する化合物、例えば次亜リン酸塩、アセチルアセトネート、硫酸等の無機酸、およびルイス酸が挙げられる。

【0042】

硫酸や次亜リン酸塩の使用が好ましい。表面後架橋剤と架橋触媒の重量比は1:0.001~1:1、好ましくは1:0.1~2:1である。

【0043】

ポリカルボキシ多糖類に対して使用される表面後架橋剤の溶液は必要に応じて、吸収体の表面上における該架橋剤溶液の均一な分布を促進するための1種以上の水溶性助剤を含んでもよい。好ましい態様では、この溶液はこれらの助剤を40重量%以下で含む。そのような助剤としては、例えばエタノール、プロパノール、2-プロパノール、アセトン、グリセロール、テトラヒドロフラン、およびジオキサン等の水混和性有機溶媒に加えて、例えばポリアルキレングリコール類、ポリビニルアルコール類、およびポリアクリル酸類等の水溶性有機固体が挙げられる。有機固体のうちポリエチレングリコール類の使用が好ましい。ポリエチレングリコール類の分子量は、好ましくは1,000以上、特に好ましくは1,500以上である。

10

【0044】

好ましい態様では、2価以上のカチオンの金属塩はイオン表面架橋剤としても、表面上に架橋剤溶液を均一に分布させるための助剤としても作用する。

20

【0045】

本発明の粒子状の吸収性樹脂は、保持性と吸収性が非常に良好で、外圧下における水と液体の吸収率が著しく向上しており、これと相まって経時安定性に優れている。

【0046】

経時安定性に優れていることは、標準状態で200日経過後の加圧下吸収率(AAP_{0.7})が当初の加圧下吸収率(AAP_{0.7})の少なくとも80%であるという事実により明らかである。

【0047】

本発明の吸収体が吸収性に優れていることは、該吸収体が保水率が20g/g以上、同時に加圧下吸収率(AAP_{0.7})が少なくとも11g/g、好ましくは少なくとも15g/g、好ましくは保水率が25g/g以上で同時に加圧下吸収率(AAP_{0.7})が少なくとも11g/g、好ましくは少なくとも15g/gになるように製造されるという事実により明らかである。

30

【0048】

本発明の粒子状の吸収性樹脂のかさ密度は業界の慣行の範囲内で異なるが、通常は1,000g/dm³未満である。好ましい態様では、この製品のかさ密度は800g/dm³未満であり、より好ましくは600g/dm³未満である。

【0049】

別の顕著な特徴は、本発明の吸収体の意外な磨耗安定性である。6分間のボールミル粉碎(「機械安定性」試験法を参照)により製造される150μm未満の微粉は5%未満である。この高い磨耗安定性により、例えば吸収体が搬送中に機械応力にさらされるおむつ製造装置において、吸収体を実質的にほこりを立てずに加工される。

40

【0050】

別の顕著な特徴は、水および二酸化炭素による分解率が90日後には少なくとも40%で、以後もそれが続くという堆肥化条件下での生分解性である。

【0051】

本発明の表面後架橋は、従来技術の製品とは対照的に、極めて安定した薄い外層に集中している。これは磨耗による微粉と磨耗していない吸収体との架橋剤濃度の差である表面架橋指数(SCI)を測定することで判明した。SCI指数が高いほど、微粉によって吸収体から取り除かれる架橋剤の量も多くなる。すなわち、架橋剤が吸収体の外層に存在す

50

る濃度も高くなる。本発明の吸収体は S C I 指数が 40 を超えることが好ましい。吸収体の S C I 値が低い場合、表面架橋剤がポリマー粒子のより深部に入り込むため、吸収性が低下する。

【0052】

本発明によればさらに、ポリカルボキシ多糖類の表面を表面架橋剤で架橋することによる、吸収性が著しく向上していると同時に製品品質が一定し、機械的に安定し、表面が後架橋されたポリマー粒子の、請求項 27 に記載の簡単かつ経済的で、安全に実施可能な製造方法であり、ヒドロゲルを水と非架橋のポリカルボキシ多糖類とから形成し、機械により粉碎、乾燥し、該乾燥したヒドロゲルを粉碎、分級することによりポリマー粉末を形成し、該ポリマー粉末の粒子を架橋剤溶液でコートし、次いで表面後架橋することを特徴とする製造方法が提供される。

10

【0053】

本発明の方法によれば意外にも、保持性と吸収性が非常に良好で、外圧下における水と液体の吸収率が著しく向上し、これと相まって経時安定性に優れ、また水溶液中の溶解性が著しく低下した粒子状の吸収性樹脂が提供される。

【0054】

本発明の方法によればまったく意外にも、長期保存の場合でも非常に良好な吸収性を保持しながら、堆肥化条件下でも変わらず生分解性である、経時的に安定な超吸収性樹脂が製造される。

【0055】

本発明の方法の第 1 工程では、ポリカルボキシ多糖類誘導体が溶媒とともに固体ヒドロゲルに転換され、固体ヒドロゲルには必要に応じて添加剤または助剤が添加される。使用される溶媒としては、水または水と例えばエタノール、プロパノール、2 - プロパノール、またはアセトン等の有機溶媒との混合物が特に好ましい。1 つの態様では、ポリカルボキシ多糖類は水と有機溶媒との混合物中で、必要に応じて昇温下で予め懸濁され、懸濁液からの分離後にヒドロゲルに転換される。

20

【0056】

ヒドロゲルは、ポリカルボキシ多糖類誘導体と溶媒成分を連続工程またはバッチ工程で機械的に混合して製造することが好ましい。好適な混合手段は、例えばトラフ型ニーダー等のバッチ式ニーダー、密閉式ミキサー、または単軸のスクリュミキサーや 2 軸以上のスクリュミキサー等の連続式ニーダーである。

30

【0057】

ヒドロゲルを製造するうえで、ポリカルボキシ多糖類と水との混合物中のポリカルボキシ多糖類の量は幅広い範囲内で異なる。この工程の好ましい態様において、ポリカルボキシ多糖類と水との混合物中のポリカルボキシ多糖類の量は 5 ~ 65 重量%、より好ましくは 5 ~ 55 重量% の範囲である。ヒドロゲルの加工を促進するには、ポリカルボキシ多糖類の含有量が 4.5 重量% を超えないことが必要な場合がある。

【0058】

好ましい態様では、溶媒は乾燥ポリカルボキシ多糖類原料に対し、連続工程中に例えば押出機内で添加され、この工程は溶媒の存在が不足するようにして行われる。

40

【0059】

意外にも、本発明の超吸収体の吸収性について、最初に製造されたヒドロゲルの混合の有効性や均一性による影響はごくわずかであることがわかった。処理能力が向上した連続混合反応器内で各成分を混合することで、例えば乾燥した非膨潤のポリマー画分が増加した、均一性のより低いヒドロゲルが形成される。続く膨潤工程が粉状の吸収性樹脂に対するさらなる加工の途中に行われるため、得られる最終的な吸収性能が完全に均一に混合されたゲルのそれと同じになると考えられる。

【0060】

ポリカルボキシ多糖類と水との混合物は、本発明によれば、水と混和するがポリカルボキシ多糖類とは混和しない 1 種以上の有機溶媒を 30 重量% 以下、好ましくは 20 重量%

50

以下さらに含んでもよい。

【 0 0 6 1 】

固体成分と溶媒成分の比は広い範囲内で異なるが、得られるヒドロゲルが安定しかつ粘着性がわずかになる粘度を有するように選択されることが好ましい。膨潤ゲルが例えば肉挽き機や押出機によって搬送されてから、長期保存中でも付着し合う傾向がない固い押出品の形態になるような成分比が特に有利である。ゲル粘度は、ヒドロゲル中の有機水溶性溶媒の重量分率によって具体的に調整される。ヒドロゲル中のポリカルボキシ多糖類誘導体の濃度が低いほど、好ましいゲル粘度を得るのに必要な有機溶媒の重量分率が高くなる。例えば、使用されるポリカルボキシ多糖類誘導体が1%水溶液の粘度が4,000 mPa sを超える高分子カルボキシメチルセルロースであり、使用される溶媒が純水である場合、好ましいゲル粘度は膨潤ゲルに対して15重量%を超えるポリマー含有量で得られる。ゲル中のポリマー画分を15重量%未満まで減らした場合、粘度が好ましくない、軟らかく粘り気のあるゲルしか得られない。しかしながら、1~20重量%、好ましくは5~15重量%の水溶媒を、カルボキシメチルセルロース用の凝固剤であり、溶媒混合物中のポリマーの溶解性を低下させる、例えば2-プロパノール等の有機水混和性溶媒で置換すれば、ポリマー画分が15重量%未満のヒドロゲルでも好ましいゲル粘度が得られる。ポリマー画分を10重量%未満まで減らすには、有機溶媒の画分をこれに対して15重量%を超えるまで増やし、好ましいゲル粘度が得られるようにする必要がある。

10

【 0 0 6 2 】

有機水溶性溶媒が膨潤ゲル中に存在することで、ゲル粘度にプラスの効果があるだけでなく、意外にも粉状の超吸収体の吸収性が著しく向上する。この効果はゲルに対して5重量%未満の低含有量でも明らかであり、特に加圧下の吸液性が著しく高い吸収性樹脂において明らかである。

20

【 0 0 6 3 】

溶媒または溶媒混合物は、固体含有量に対して0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%の塩基、塩、および発泡剤からなる群から選ばれる1種以上の水溶性助剤を必要に応じてさらに含んでもよく、これにより膨潤ゲルの加工性や吸収性樹脂の吸収性が向上し、また乾燥中のあらゆる架橋反応を抑制することができる。好ましい助剤としては、例えばアルカリ金属水酸化物、アンモニア、アルカリ金属炭酸塩または酢酸塩等の塩基性塩等のpH調整剤が挙げられる。好ましい助剤としてはさらに、例えば溶液のイオン強度と粉状の吸収性樹脂の塩分濃度を調整するためのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の硫酸塩または塩酸塩等の中性塩が挙げられる。その他の助剤としては、触媒または熱(発泡剤)の作用下でガスを放出して、ヒドロゲルまたは吸収性樹脂の気孔性を増大させ、これにより吸収性樹脂の吸収性をさらに向上させる化合物が好ましく使用される。通常使用される発泡剤としては例えば、アゾおよびジアゾ化合物、カルボン酸塩、アンモニウム塩、および尿素が挙げられる。

30

【 0 0 6 4 】

ヒドロゲルは必要に応じて0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%の1種以上の塊状化防止添加剤をさらに含み、粉状の吸収性樹脂の塊状化特性をさらに低下させるようにしてもよい。有用な塊状化防止添加剤としては、例えば表面積が広い天然または合成繊維材料やその他の材料、例えばシリカゲル、合成シリカ、および実質的に水に不溶性の無機塩からなる群から選ばれる材料が挙げられる。

40

【 0 0 6 5 】

本発明の方法の次の工程では、ヒドロゲルが粉碎され、水の残含量が少なくなるまで乾燥される。予備膨潤工程の直後に粉碎・乾燥工程が行われるが、本発明の超吸収体の特性を変化させることなくヒドロゲルを次の工程で処理する前に長期間、例えば数週間保存することも可能である。ゲル粉碎によりゲル表面積とゲル容積との比が特に大きくなり、結果として続く乾燥工程が必要とするエネルギー量が実質的に少なくなる。ゲル粉碎の工程には制限はない。特に好ましい態様では、ゲル粉碎はゲルをプレーカープレートによりプレスしてゲル押出品を成形することにより行われ、該押出品は必要に応じて切断器具で

50

より短い押出品に分割してもよい。

【 0 0 6 6 】

ヒドロゲル粒子の乾燥については各種の工程が知られている。考えられる工程としては例えば、揮発乾燥、蒸発乾燥、照射乾燥（例：赤外乾燥）、高周波乾燥（例：マイクロ波乾燥）、真空乾燥、凍結乾燥、または噴霧乾燥が挙げられる。従って、乾燥は例えば以下の工程、例えば2軸缶型ドライヤーを用いる薄層乾燥工程、ヒドロゲルポリマー粒子がプレート上に載せられ、熱風が内部で循環する乾燥室に入れられるプレート乾燥工程、缶型ドライヤーを用いる回転ドラム工程、または以下でベルト乾燥ともいうコンベアーベルト工程によって行うことができる。ベルト乾燥は、円形コンベアーの有孔トレーが乾燥されるべき材料とともにトンネル内に載せられ、この材料はトンネル通過中にトレーの孔から熱風が吹き付けられて乾燥されるため、水膨潤性の親水ヒドロゲルの最も経済的な乾燥工程であり、従って好ましい。

10

【 0 0 6 7 】

ヒドロゲルの乾燥により形成されたポリマー粉末の含水量は、30重量%以下、好ましくは15重量%以下、より好ましくは10重量%以下である場合に有利である。

【 0 0 6 8 】

付加ポリマーのゲルは70 を超える温度、好ましくは120 を超える温度、より好ましくは130 を超える温度で乾燥される。ヒドロゲル中のポリマー含有量、溶媒系のpH、混合方法、乾燥温度、および乾燥時間等のパラメータは関連し合っており、乾燥工程中にヒドロゲルが内部架橋しないよう各パラメータを調整することが好ましい。例えば、pHが7未満の溶媒を用いてヒドロゲルを製造する場合、多糖類誘導体に存在するカルボキシレート基の一部は遊離酸の形態に変換されるため、特に乾燥工程の終了に近づくにつれ、ヒドロキシル基のエステル化を通じて内部架橋剤として働くようになる。この根本的に望ましくない内部架橋を抑制するために、乾燥はこれらの例では70～100 の範囲の温度で行われることが好ましい。pHは通常6以上に設定される。本発明の好ましい態様では、ヒドロゲルはpHが7以上の溶媒を用い、また120 以上、好ましくは130～160 の温度で乾燥することにより製造される。

20

【 0 0 6 9 】

ヒドロゲルが連続式ミキサー、例えば押出機で製造される場合、pHが7以上で得られ、まだ表面後架橋していない前駆体製品は、40g/g以上という高い保持率を有することができ、120 で60分間の熱処理に対して安定であり、より高いpHで製造された製品とはわずかに異なるだけである。一方、ヒドロゲルがバッチ工程で製造される場合には、熱処理に対する安定性はヒドロゲルのpHが上昇するにつれて増大する。バッチ工程でのヒドロゲル形成に好ましいpHは10以上である。

30

【 0 0 7 0 】

意外にも、130 を超える特に好ましい乾燥温度では、ヒドロゲル粒子の一部が角化されて、吸収性と保持性が著しく高く、外部からの圧力下での吸収率が優れている超吸収性ポリマーが提供されることがわかった。

【 0 0 7 1 】

これに続く乾燥ヒドロゲル粒子の粉末化にあたっては、該乾燥材料を好ましいベルト乾燥工程の最終セクションで70 未満の温度、好ましくは60 未満、より好ましくは50 未満まで冷却することが有利である。冷却された乾燥ヒドロゲル粒子は、例えばナックル式粉碎機により最初に予め破壊される。次に、こうして予め粉碎されたヒドロゲル粒子の粉末化が好ましくはロールミルを用いて行われ、粒径が最小化された微粉が製造されるようになる。特に好ましい態様では、粉末化は2段階で実施され、第1段階では粗ロールミル、第2段階では仕上げロールミルが用いられ、第2段階もまた1段階または2段階で実施されてもよい。

40

【 0 0 7 2 】

続いて選別を実施し、一般的に10～3,000 μ m、好ましくは100～2,000 μ m、より好ましくは150～850 μ mの粒径分布を設定する。粒径分布を上回る粒子

50

は再び粉末化してもよく、一方で粒径分布を下回る粒子は成形工程に差し戻してもよい。

【0073】

乾燥した粉状の付加ポリマーの表面コートは、該付加ポリマーに対して0.01~25重量%、好ましくは0.1~20重量%の架橋剤であり、0.01~80重量%、好ましくは0.1~60重量%の溶液の形態で提供される架橋剤を用いて好適な混合アセンブリ内で実施される。好適なミキサーとしては例えば、パターソン・ケリー社のミキサー、DRAIS社の乱流ミキサー、レディグ社のミキサー、ルベルク社のミキサー、スクリュミキサー、流動床ミキサー、またはシューギ社のミキサーが挙げられる。架橋剤溶液の噴霧塗布に続いて、熱処理工程を好ましくは下流ドライヤー内で40~250、好ましくは60~200、より好ましくは80~160の温度で、5分~6時間、好ましくは10分~2時間、より好ましくは10分~1時間行うことで、溶媒画分を除去することができる。これに続く熱処理工程の最適な時間は、各架橋剤の種類について数回の試験で容易に決定される。この場合、熱処理時間は超吸収体に求められる性能プロファイルが熱損傷の結果として再度破壊されない範囲で決められる。熱処理は通常のドライヤーやオープンで実施できる。好適なドライヤーやオープンとしては例えば、回転管オープン、流動床ドライヤー、パンドライヤー、パドルドライヤー、および赤外線ドライヤーが挙げられる。

10

【0074】

表面架橋剤の水溶液を使用前に15~100、好ましくは20~60に調整したほうが有利な場合があることが判明した。

20

【0075】

共有表面後架橋は必要に応じて触媒によって加速することができる。好ましい触媒としては、カルボキシル基とヒドロキシル基のエステル化反応を触媒する化合物、例えば次亜リン酸塩、アセチルアセトネート、硫酸等の無機酸、およびルイス酸が挙げられる。硫酸および次亜リン酸塩の使用が好ましい。表面後架橋剤と架橋触媒の重量比は1:0.001~1:1、好ましくは1:0.1~2:1である。

【0076】

好ましい態様では、架橋触媒は表面後架橋剤の溶液中に混合される。

【0077】

後架橋溶液は、必要に応じて70重量%までの範囲で1種以上の助剤を含んでもよい。助剤とは具体的には、超吸収体粒子の内部への溶剤の浸透を遅らせることで吸収体表面上の架橋剤溶液の均一な分布を促進し、また粒子表面の溶解性を低下させることで湿潤した超吸収体粒子が付着し合う傾向を低下させる水溶性化合物である。好ましい助剤としては、例えばエタノール、プロパノール、2-プロパノール、アセトン、グリセロール、テトラヒドロフラン、およびジオキサン等の水混和性有機溶媒に加えて、水溶性で親水性の有機固体、特に例えばポリアルキレングリコール類、ポリビニルアルコール類、好ましくはポリエチレングリコール類等の重合体が挙げられる。

30

【0078】

好ましい態様では、2価以上のカチオンの金属塩はイオン表面架橋剤としても、あるいは表面上に架橋剤溶液を均一に分布させるための助剤としても作用する。

40

【0079】

本発明のポリマーは、水、水溶液、および体液の吸収性と保持性に優れているという点で注目に値する。同時に、表面の架橋が抑制されているために、超吸収性ポリマーは外部からの圧力下における水溶液の吸収率が著しく向上している。さらに、本発明の超吸収体はポリカルボキシ多糖類誘導体をベースとしているために保存安定性があり、残部のモノマー画分がなく、液体にわずかしか溶解せず、また生分解性である。

【0080】

本発明の超吸収体は、例えば乳児用および成人用のおむつ、創傷接触性材料、生理用ナプキン、タンポン等の衛生用品における吸収体として非常に有用である。この重合体は使用後に堆肥化される衛生用品において特に好適に使用されるが、これはASTM法D53

50

38-92に準じた1992年12月15日の堆肥化試験、CEN規格案「制御された堆肥化条件下における包装材の最終的な好氣的生分解性および分解の評価法」に準じた1994年5月6日の堆肥化試験、およびDIN54900、第2部、方法3に準じた1997年1月の堆肥化試験において、該重合体が生分解性であることが判明したことによる。

【0081】

吸収性衛生用品は通常、身体に面した透液性表面シート(1)、吸液層(2)、および実質的に液体非浸透性である身体から隔離された外層(3)からなる一般構造を有する。追加の構造体(4)を吸収性コアに必要に応じ使用して体液を迅速に取り込み、分散させてもよい。この構造体は、多くの場合身体に面した透液性表面シート(1)と吸液層(2)の間に設けられるが、この限りではない。

10

【0082】

透液性表面シート(1)は通常、繊維性の不織構造体または他の多孔質構造体からなる。この表面シート(1)に有用な材料としては、例えばポリ塩化ビニル類、ポリフッ化ビニル類、ポリテトラフルオロエチレン類(PTFE)、ポリビニルアルコール類とその誘導体、ポリアクリレート類、ポリアミド類、ポリエステル類、ポリウレタン類、ポリスチレン、ポリシロキサン類、またはポリオレフィン類(例えばポリエチレン類(PE)またはポリプロピレン類(PP))等の合成重合体、天然繊維材料、および混成材料、複合材料、または共重合体の形態の、上述の材料のすべての望ましい組み合わせである。

【0083】

透液性表面シート(1)は疎水性を有する。また、親水性の構成物質と疎水性の構成物質との組み合わせであってもよい。透液性表面シート(1)には一般的に親水仕上げをして体液の吸液層(2)への迅速な浸透を確保することが好ましいが、部分疎水化表面シート(1)も同様に使用される。

20

吸液層(2)

吸液層(2)としては、本発明の超吸収性粉末または顆粒、繊維材料、発泡材料、成膜材料、または多孔質材料等からなる追加の成分、およびこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。これらの各材料は天然起源あるいは合成起源のものであり、天然材料の化学修飾または物理修飾によって製造されていてもよい。これらの物質は親水性または疎水性であるが、親水性物質であることが好ましい。これが特に当てはまるのは、これらの物質が分泌された体液を十分に取り込み、体液の進入地点からより離れた吸収性コアの領域の方向に搬送しなければならない場合である。

30

【0084】

有用な親水性繊維材料としては、例えばセルロース繊維、修飾セルロース繊維(例えば強化セルロース繊維)、ポリエステル繊維(例えばダクロン)、界面活性剤で親水化したポリオレフィン類(PE、PP)等の親水性のナイロンまたは親水化した疎水性繊維、ポリエステル類、ポリアクリレート類、ポリアミド類、ポリスチレン類、ポリウレタン類等が挙げられる。

【0085】

セルロース繊維や修飾セルロース繊維の使用が好ましい。セルロース繊維および/または修飾セルロース繊維と、例えばエアレイド材料や他の材料を熱接着するために使用される例えばPE/PP複合繊維等の合成繊維との組み合わせも同様に一般的である。繊維材料は各種の使用形態、例えば空気流または水相から析出または紡糸されたばらばらのままのセルロース繊維、不織布、または薄織物として存在する。各種の使用形態の組み合わせも可能である。

40

【0086】

本発明の超吸収体は、別の粉状物質、例えばシクロデキストリン、ゼオライト、無機塩または有機塩等の臭気結合物質を必要に応じて含むことができる。

【0087】

有用な多孔質材料や発泡性材料としては、例えばドイツ特許出願第4418319号公報およびドイツ特許出願第19505709号公報に記載のポリマーフォームが挙げられ

50

る。

【0088】

吸液層(2)は、熱可塑性繊維(例えばポリオレフィン類からなる複合繊維)、ポリオレフィン顆粒、ラテックス分散液、またはホットメルト接着剤を用いて機械的に安定化させてもよい。必要に応じて安定化用に1層以上の薄織物を用いる。

【0089】

吸液層(2)は1層であるか、または複数の層からなる。親水性繊維と超吸収性ポリマーとからなる構造体の使用が好ましい。親水性繊維は、好ましくはセルロース繊維であり、例えば化学強化した(修飾)セルロース繊維もしくは親水性繊維または親水化した繊維からなる高口フト織物等の、体液(4)を迅速に取り込み、分散させる構造体であること

10

【0090】

本発明の超吸収性ポリマーは、セルロース繊維または強化セルロース繊維中に均一に分散するか、セルロース繊維または強化セルロース繊維の間に層を形成するか、あるいはセルロース繊維または強化セルロース繊維中に超吸収性ポリマーの濃度が勾配を有する形で存在する。吸収性コア中の超吸収性ポリマーの総量とセルロース繊維または強化セルロース繊維の総量の比率は0%:100%と70%:30%の間で変動するが、例えば超吸収性ポリマーの濃度を勾配させるか、層を形成する場合、超吸収性ポリマーの部分濃度が100重量%となる場合もある。吸収性ポリマーの高濃度の領域を特徴とし、特定領域における吸収体の画分が60~100%、好ましくは90~100%であるこのような構造体

20

【0091】

例えば吸収速度、浸透性、保存容量、圧力下吸収率、粒径分布、または化学組成が異なる2種以上の超吸収体を、必要に応じて同時に使用することも可能である。各種の超吸収体は、それらの混合後に吸収性コアに導入されるか、部分ごとに分別して吸収性パッド中に配置される。このような分別配置は、吸収性コアの厚さ方向、もしくは吸収性パッドの長さ方向または幅方向に沿って行われる。

【0092】

吸液層(2)には、超吸収性ポリマーを含有する1種以上の上述のセルロース繊維または強化セルロース繊維が含まれる。好ましい態様においては、超吸収体を均一に含んだ層

30

【0093】

これらの構造体には、身体に面した側および/または身体に面していない側に、純粋なセルロース繊維または強化セルロース繊維の層が必要に応じて追加される。

【0094】

また、上述の構造体は複数の層を重ねることもできるが、同じ種類の層を2層以上重ね合わせてもよく、2種以上の層を重ね合わせてもよい。各層の構造体の違いは、純粋に構造自体が異なってもよく、使用される材料の種類、例えば吸収性ポリマーの特性やパルプの種類が異なってもよい。

【0095】

必要に応じて、吸収性パッド全体または吸液層(2)の各層は、薄織物の層によって他の成分から分離されていてもよいし、あるいは他の層や成分と直接接触していてもよい。

40

【0096】

例えば、体液を迅速に取り込み、分散させる構造体(4)は吸液層(2)から薄織物の層によって分離されていてもよく、あるいは吸液層と直接接触していてもよい。吸液層(2)と身体に面した透液性表面シート(1)との間に体液を迅速に取り込み、分散させる別個の構造体(4)を設けることなく、例えば特定の身体に面した透液性表面シート(1)を使用することにより液体分散効果を実現しなければならない場合、吸液層(2)も同様に必要に応じて身体に面した透液性表面シート(1)から薄織物によって分離される。

【0097】

50

薄織物に代えて不織布を吸液層(2)に組み込むことも可能である。いずれも、湿気のある状態で吸収性コアを安定化し、補強するという好ましい副次的作用をもたらす。

【0098】

(吸液層の製造方法)

超吸収体を含むし、液体を分散、保存する繊維層は複数の製造工程によって生産される。当業者が成形ホイール、成形ポケット、製品型枠、および原材料に対応して適用される計量手段を用いるドラム成形のなかに含めている従来の確立された工程に加えて、上述の液体保存層を製造する一般的な工程としては、計量、繊維の産出、および水素結合(例えば、ドイツ特許第19750890号明細書、第1欄、45行~第3欄、50行)、熱結合、ラテックス結合(例えば、欧州特許第850615号明細書、第8欄、33行~第9欄、17行)、ハイブリッド結合等の繊維の固定化のあらゆる形態が含まれるエアレイド工程(例えば、欧州特許第850615号明細書、第4欄、39行~第5欄、29行、米国特許第4640810号明細書)、ウェットレイド工程(例えば、PCT WO第99/49905号明細書、第4欄、14行~第7欄、16行)、カーディング工程、メルトブローン工程、スパンブローン工程、および超吸収体を含む(ブリュッセルのEDANAによる定義内の)不織布を単独または2種以上の組み合わせで製造するための同様な工程等の、現代において確立された工程が挙げられる。

10

【0099】

別の工程としては、最も広い意味での積層体の製造、および押出または共押出され、湿式硬化または乾式硬化され、続いて硬化される構造体の製造が挙げられる。これらの工程の組み合わせも同様に可能である。

20

【0100】

(体液の迅速な取り込みと分散のための構造体(4))

体液の迅速な吸収と分散のための構造体(4)は、例えば、化学強化(修飾)されたセルロース繊維、親水性繊維または親水化した繊維の高ロフト織物、またはこれらの組み合わせからなる。化学的に強化され、修飾されたセルロース繊維は例えば、 $C_2 \sim C_8$ のジアルデヒド、酸機能を付加した $C_2 \sim C_8$ のモノアルデヒド、または $C_2 \sim C_9$ のポリカルボン酸類等の架橋剤によって化学反応するセルロース繊維から製造される。具体例としては、グルタルアルデヒド、グリコキサル、グリオキサル酸、またはクエン酸が挙げられる。カチオン修飾デンプンやポリアミド類-エピクロロヒドリン樹脂(例えばKYMENE 557H、ハーキュリーズ社、デラウェア州ウィルミントン)も知られている。架橋により捻れと皺のある安定化した構造体を得られ、液体の取り込み速度に有利な効果もたらされる。

30

【0101】

(吸収性物品の坪量と密度)

吸収性の衛生用品はそれぞれ坪量と厚さが大きく異なり、従って密度も大幅に異なる。吸収性コアの領域の密度は通常 $0.08 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ である。坪量は $10 \sim 1,000 \text{ g/m}^2$ であるが、好ましくは $100 \sim 600 \text{ g/m}^2$ である(米国特許第5669894号明細書を参照)。密度は一般的に吸収性コアの長さに沿って変化する。これはセルロース繊維または強化セルロース繊維の含有量、あるいは超吸収性ポリマーの含有量を制御して配合した結果である。制御された配合とはすなわち、好ましい態様において、これらの成分を使い捨てる吸収性物品の正面部に選択的に配合するということである。

40

【0102】

この吸収性コアの特定領域における吸収性材料の配合比を制御しつつ増加させることは、親水セルロース繊維、必要に応じて強化セルロース繊維、または合成繊維(例えばポリオレフィン類)、および超吸収性ポリマーからなる、エアレイドまたはウェットレイドのシート材料の製造と、これに続くバックロールまたは重ね合わせ工程でシート材料の大きさを適宜調整することによって行われる。

【0103】

本発明のポリマーは、広範な用途に好適な吸収性物品に使用され、例えば紙、綿毛、ま

50

たは合成樹脂と混合するか、紙、綿毛、または不織布の基材の間に超吸収体を分散させるか、または長尺物を形成する母材になるよう加工して使用される。本発明のポリマーはさらに、液体を吸収するあらゆる用途で使用され、例えばケーブルシース、食品包装、農業分野の植物栽培において、保水手段、および管理された方法で環境に放出される活性成分の担体として使用される。

【 0 1 0 4 】

高い吸収性と保持性および良好な圧力下吸収率と生分解性を兼ね備えた本発明の製品は、毒性による欠陥がある物質を使用せずに製造できる。本発明によれば、ポリマーは連続式またはバッチ式の既存の工程による大きな工業規模で、一定の製品品質で製造することができる。

10

【 0 1 0 5 】

本発明はさらに、本発明のポリマーを含む、体液吸収用の構造体に関する。これら上述の構造体は吸収体であることが好ましい。この構造体は、別の態様においては生理用ナプキン、おむつ、または失禁用製品であり、おむつが特に好ましい。

【 0 1 0 6 】

本発明を以下の非制限的な実施例により説明する。

(実施例)

【 0 1 0 7 】

実施例で使用される試験法について説明する。

【 0 1 0 8 】

(保持性 (T B))

保持率はティーバッグ試験を実施することにより測定した。0.9%濃度のNaCl溶液を試験液として使用した。試験物質0.20g(150~850μmのものを選別)をティーバッグに封入し、試験液に30分間浸漬した。続いてティーバッグを遠心分離機、例えば市販の洗濯物脱水機において、1,400rpmで3分間回転させた。液体の吸収量は、ブランク値(回転後の空のティーバッグの重量)を差し引いた後に重量測定法で求め、試験物質1gに換算した。保持率は試験物質1g当たりの液体の吸収量(グラム)に対応する。

20

【 0 1 0 9 】

(0.3または0.7psiの圧力下の吸収率 (A A P))

外圧下で液体を吸収する能力(圧力下吸収率、AAP)はEDANA法No.442.1-99により測定した。試験物質0.90g(150~850μmのものを選別)を、内径が60.0mmで400メッシュの網目底の試験用円筒に秤量し、均一に分散させた(濃度;0.032g/cm²)。試験物質の上に外径が59.2mmの円筒状の分銅(21g/cm²=0.3psiまたは50g/cm²=0.7psi)を置く。濾紙により覆われた濾過板をプラスチックの皿の中に置く。プラスチックの皿を0.9%濃度のNaCl溶液で満たし、液面が濾過板の上縁に来るようにする。次に、上記の調製された測定用ユニットを濾過板の上に置く。60分間膨潤させた後、測定用ユニットを取り出し、分銅を取り除く。液体の吸収量を重量測定法で求め、試験物質1gに換算する。

30

【 0 1 1 0 】

(抽出可能物 (E A))

生分解性の超吸収性樹脂における抽出可能な画分は、GPC分析により以下の試験条件で測定した。

【 0 1 1 1 】

カラム材料:HEMA BIO 40、カラム長さ:300mm、カラム直径:8mm、溶離液:0.9%NaCl溶液、流速:1.0ml/分、温度:室温、注入量:50μl、測定時間:15分間、校正物質:低粘度カルボキシメチルセルロース(Finnfix(登録商標)4000G)

40

【 0 1 1 2 】

試験物質0.50gを0.9%濃度のNaCl溶液100mlと混合し、16時間攪拌

50

する。ガラス濾過るつぼ（孔径1）から濾過した後、濾過液を溶離液で1：10の比率で希釈した。この希釈液を注入し、ポリマーの面積値をピーク測定した。この試験物質の溶解性画分を、低粘度カルボキシメチルセルロースを用いて同一条件下で作成された較正曲線により算出した。

【0113】

（綿毛 - 吸収体組み合わせ試験（FACT））

セルロース綿毛2.0gを化学天秤で秤量し、3つの綿毛層に成形した。超吸収性樹脂0.22～2g（=10～50重量%）を綿毛層の間に均一に分散し、綿毛/超吸収性樹脂/綿毛/超吸収性樹脂/綿毛のサンドイッチを形成した。綿毛 - 超吸収体パッドを網目底の試験装置に置き、金属リングで秤量して、吸収性樹脂が膨潤することにより試験装置から外れないようにした。試料に分銅を載せた（0.3psiの場合21g/cm²、0.7psiの場合50g/cm²）。次に、試料を0.9%濃度のNaCl溶液中で毛管現象により膨潤させ、一方で吸収率を電子データ処理により記録した。試験は、10分間のうち吸収された試験液の量が1g未満になった時点で終了したものとした。全測定について、液体の吸収量を吸収曲線中で時間に対してプロットし、曲線から以下のパラメータを測定した。

【0114】

（a）最大到達最終値（グラム）：A b s_{max}

（b）最終値に到達した時間（分）：t_{max}

（c）最終値のx%に到達した時間（分）：t_{x%}

【0115】

（エアレイド試験）

エアレイド機械を使用して薄織物層、これに続く綿毛 - 吸収体の粉末混合層、および薄織物層からなる複合材料を製造した。直径が6cmの円形の試料を複合物からダイカットし、後続の試験に使用した。

【0116】

（保持性）

ティーバッグ試験を実施して複合物の保持率を測定した。0.9%濃度のNaCl溶液を試験液として使用した。ダイカットされた複合試料を秤量し、ティーバッグに封入し、試験液に30分間浸漬させた。続いてティーバッグを遠心分離機、例えば市販の洗濯物脱水機において、1,400rpmで3分間回転させた。液体の吸収量は、ブランク値（回転後の空のティーバッグの重量）を差し引いた後に重量測定法で求め、複合材料1m²に換算した。保持率は、エアレイド複合材料1平方メートル当たりの液体の吸収量（グラム）に対応する。

【0117】

（20または50g/cm²の圧力下（LAUL20/LAUL50）の複合材料の吸収率）

ダイカットされた複合試料を、内径が60.0mmで400メッシュの網目底の試験用円筒中にて秤量した。試験物質の上に外径が59.2mmの円筒状の分銅（20g/cm²または50g/cm²）を置く。濾過板をプラスチックの皿に置き、濾紙により覆う。プラスチックの皿を0.9%濃度のNaCl溶液で満たし、液面が濾過板の上縁と水平になるようにする。次に、上記の調製された測定用ユニットを濾過板の上に置く。60分間膨潤させた後、測定用ユニットを取り出し、分銅を取り除く。液体の吸収量を重量測定法で求め、エアレイド材料1平方メートルに換算する。

【0118】

（機械安定性）

粉末化媒体127g（円筒状の磁器、USストーンウェア社、1/2" O.D. × 1/2"）と粒径が150～850μmの粉状の超吸収性樹脂10gをボールミルポットに秤量した。ボールミルポットを密封し、95rpmでロールミル上で6分間回転させた。この機械により粉碎した超吸収体をポットから取り出し、粒径分布を分析した。

【0119】

(表面架橋指数 (S C I))

粉末化媒体 127 g (円筒状の磁器、USストーンウェア社、1/2" O.D. × 1/2") と粒径が 150 ~ 850 μm の表面架橋された超吸収性樹脂 10 g をボールミルポットに秤量した。ボールミルポットを密封し、95 rpm でボールミル上にて 30 分間回転させた。この機械により粉碎した超吸収体をポットから取り出し、粒径が 150 μm 未満の粒子を選別して除いた。この選別された微粉は超音波を用いて HNO₃ と H₂O₂ で処理し、続いて水を用いて加水分解した。次に、アルミニウムの含有量を黄色がかった赤色のアリザリン S - アルミニウム複合物を用いて光度計により測定した。S C I は、超吸収性樹脂に対して表面架橋の途中で付加された Al³⁺ の量 (= C_{SAP}) と、機械処理後に確認された微粉の Al³⁺ の濃度 (= C_F) から、方程式 S C I = (C_F - C_{SAP}) × 100 に従って算出され、C_F と C_{SAP} は % [Al³⁺] で表される。

10

【0120】

(実施例および比較例) :

本発明のすべての前処理された超吸収性樹脂は、特記なき場合は表面コートの前に粉末化され、粒径が 150 ~ 850 μm のものが選別された。粉状の吸収性樹脂の含水量はいずれも 10 重量% 未満であった。

【実施例 1】

【0121】

製造容器中で、カルボキシメチルセルロース (C M C) 100 g を 2 - プロパノール 244 g と脱塩水 156 g の混合物中で懸濁し、1 時間還流した。懸濁液を室温まで冷却した後で、カルボキシメチルセルロースを濾過した。第 2 の製造容器に NaOH で pH 9 に調整した水 900 g を投入した。濾過されたカルボキシメチルセルロースを第 2 の製造容器に導入し、激しく攪拌して固いヒドロゲルを形成した。30 分間膨潤させた後、膨潤したヒドロゲルを肉挽きプレートを備えた肉挽き機に投入、粉碎した。粉碎されたヒドロゲルを循環空気室において、80 で 12 時間乾燥した。乾燥したヒドロゲルを粗く粉碎し、レッチェ社のミルを用いて粉末化した。150 ~ 850 μm の粒径画分を選別した後、非架橋の前駆体の保持率を測定した。各種の市販のカルボキシメチルセルロース (C M C) についてこのように測定された保持率を表 1 に示す。

20

【0122】

【表 1】

サンプル No.	CMC	粘度 [mPas]	D. S. ^[a]	前駆体の保持率 [g/g]
1.1	Finnfix® 50,000 ^[b]	8,200 (1%)	0.78	46.5
1.2	Cekol® 50,000 ^[b]	8,400 (1%)	0.72	47.0
1.3	Cekol® 100,000 ^[b]	10,000 (1%)	0.76	32.2
1.4	Tylose® CB 30,000 ^[c]	>24,000 (2%)	>0.85	45.3
1.5	Blanose® 7HOF ^[d]	2,140 (1%)	0.85	36.8
1.6	Walocel® VP-C-2204 ^[e]	>7,500 (1%)	0.65~0.95	44.7

30

40

[a] : 製造者のデータによる置換度、[b] : ノビアント社、[c] : クラリアント社、[d] : アクアロン社、[e] : ウォルファーワルスローデ社

【実施例 2】

【0123】

架橋剤溶液をクエン酸 1 水和物 1.29 g、2 - プロパノール 61 g、および脱塩水 39 g から製造した。実施例 1 で製造された粉状の各前駆体を 10 g ずつ、それぞれ架橋剤溶液 (C M C に対するクエン酸濃度 0.47% に相当) 4 g でコートし、80 で 2 時間乾燥させた。続いてアニール工程を 120 で表 2 に示す時間で行うことにより表面架橋

50

を完了した。アニールの時間は、保持率と圧力下吸収率の比の均衡が確保されるように選択した。このように製造された超吸収体の特性データは以下の通りであった。

【0124】

【表2】

No.	実施例の 前駆体	アニール [分]	TB [g/g]	AAP _{0.3} [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]
2.1	1.1	30	24.0	21.6	14.4
2.2	1.2	50	21.0	20.5	16.1
2.3	1.3	30	19.4	20.9	16.8
2.4	1.4	30	20.4	21.8	17.2

10

【実施例3】

【0125】

各種の架橋剤溶液を、アセトンと硫酸アルミニウム18水和物の脱塩水溶液に添加することで製造した。

【0126】

A: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 13g / 脱塩水 100g とアセトン 36.7g

B: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 18g / 脱塩水 100g とアセトン 36.1g

実施例1の各前駆体を10gずつ、最初に粉状の前駆体を投入してから、攪拌しながら架橋剤溶液を滴下することにより製造された各架橋剤溶液4gでコートした。コート品を80で2時間乾燥し、乾燥品の保持率とAAPを測定した。

20

【0127】

【表3】

No.	実施例の 前駆体	架橋剤溶液	% Al^{3+} /CMC	TB [g/g]	AAP _{0.3} [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]
3.1	1.1	B	0.38	24.1	18.9	13.6
3.2	1.2	A	0.28	22.6	20.5	16.1
3.3	1.3	B	0.38	18.3	17.9	14.8
3.4	1.6	B	0.38	22.8	18.6	14.1

30

(比較例1)

【0128】

カルボキシメチルセルロース(Cekol(登録商標)50,000、中和度98.6%)20gを、予め膨潤させずに $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 40gを脱塩水100gとアセトン21.6gとに溶解した溶液(Al^{3+} がCMCに対して0.8%)8gでコートし、80で2時間乾燥した。両工程は実施例3と同様に実施した。次に、特性である吸収性のデータを測定した。

【0129】

サンプルNo.1.1(比較品): TB = 21.1g/g AAP_{0.7} = 10.9g/g

40

【0130】

本発明に従って前処理と後架橋を行ったサンプルNo.3.2とは対照的に、比較例1のサンプルでは極めて大量の架橋剤(Al^{3+} がCMC比0.8%、サンプルNo.3.2では0.28%)が必要であったが、これは両サンプルが同じ出発材料をベースとしていたにもかかわらずである。本発明のサンプルNo.3.2の圧力下吸収率(0.7psi)は16.1g/gで、これは比較例1のサンプルNo.1.1(比較品)のそれより著しく高い。前処理により本発明の吸収体の表面が修飾され、その結果として後架橋剤の分散と作用がより効果的になり、圧力下吸収率が著しく向上する。

50

【実施例 4】

【0131】

カルボキシメチルセルロース (Finnfix (登録商標) 50,000) を予め膨潤させて乾燥し、両工程を実施例 1 に記載のように実施した。こうして製造された非架橋の前駆体 50 g をプラスチックのコップに秤量し、家庭用ミキサーを用いて攪拌した。クエン酸 1 水和物 3.33 g とポリエチレングリコール類 (1,500 g/mol) 17.5 g を脱塩水 29.2 g に溶解した溶液のうち 3 g を粉状の前駆体上に 10 秒で注ぎ、ついで 100 秒間攪拌した。コートされた吸収体を 120 で 45 分間硬化した。吸収体は以下の特性データを示した。

【0132】

サンプル No. 4.1 : TB = 22.2 g/g AAP_{0.7} = 13.3 g/g

【実施例 5】

【0133】

実施例 4 を繰り返し行ったが、但し使用されるコーティング溶液 3.0 g はポリアクリル酸類 (Mw : 1,500 g/mol) 5.5 g と水酸化ナトリウム 0.39 g の脱塩水 10.0 g 溶液から構成されるものであった。

サンプル No. 5.1 : TB = 23.2 g/g AAP_{0.7} = 13.0 g/g

【実施例 6】

【0134】

カルボキシメチルセルロース (Finnfix (登録商標) 50,000) を下記の量のグアー豆粉と混合した。混合粉末を予め膨潤させて乾燥し、両工程を実施例 1 に記載のように実施した。乾燥した粉状の各前駆体を 10 g ずつ、それぞれクエン酸 1 水和物 0.85 g の 2-プロパノール 99.15 g 溶液 4 g でコートし、80 で 2 時間乾燥した。次に、架橋反応を 120 で 30 分間行い、反応を完了した。

【0135】

【表 4】

サンプル No.	グアー豆粉の重量%	TB [g/g]	AAP _{0.3} [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]
6.1	5	22.4	19.1	12.7
6.2	10	22.5	17.5	13.1
6.3	20	16.2	16.5	12.8

【実施例 7】

【0136】

製造容器中で、カルボキシメチルセルロース (Cekol (登録商標) 50,000、中和度 98.6%) 600 g を 2-プロパノール 1,460 g と脱塩水 940 g の混合物中で懸濁、1 時間還流した。懸濁液を室温まで冷却、濾過した。2 個目の製造容器に 10% 濃度の水酸化ナトリウム水溶液 2.5 g で pH 9 に調整した脱塩水 5000 g を投入した。濾過ケーキを 2 個目の製造容器中に導入し、強く攪拌してヒドロゲルを形成し、1 時間後にヒドロゲルを肉挽きプレートを備えた肉挽き機で粉碎した。粉碎されたヒドロゲルを半分に分け、ワイヤーメッシュ上で異なる温度で乾燥した。乾燥したヒドロゲルを粗く粉碎し、レッチェ社のミルで粉末化して、粒径が 150 ~ 850 μm のものを選別した。選別された粉状の吸収体の保持率を測定した。

【0137】

さらに、製造容器中の pH を 10% 濃度の水酸化ナトリウム水溶液で 11.3 に調整した。そこから得られる製品を実施例 2 によるクエン酸をベースとする架橋溶液でコートし、120 で 50 分間後架橋した。

【0138】

【表 5】

前駆体 サンプル No.	pH	乾燥 [°C/時]	TB [g/g]	後架橋製品		
				TB [g/g]	AAP _{0.3} [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]
7.1	9	80/12	45.2			
7.2	9	150/2.25	10.6			
7.3	11	80/12	45.2	21.0	20.5	16.1
7.4	11	150/2.25	55.6	28.2	20.5	16.0

10

【0139】

本実施例では、乾燥温度とpHが内部架橋とCMCの表面角化に与える効果が示されている。サンプル7.2は150 という高い乾燥温度で内部架橋し、保持率が低い。乾燥温度が低下した場合には(サンプル7.1)内部架橋は起こらない。サンプル7.4が示すように、高温での内部架橋はpHを上げることで防がれる。サンプル7.3とサンプル7.4の比較では、高温が本発明の吸収性樹脂の特性に与える影響が示されている。高温での乾燥により表面角化が生じ、これにより著しく高い保持率で優れた圧力下吸収率が得られるものと思われる。

【0140】

内部架橋を抑制するために、以下の実験では前処理用の膨潤媒体のpHを(特記なき場合は)150 の乾燥温度で前駆体の保持率を少なくとも40g/gにすることにより調整した。なお、保持率は乾燥した前駆体を120 で60分間アニールした場合でも40g/gより低下しなかった。

20

【実施例8】

【0141】

脱塩水を製造容器に投入し、異なる量の2-プロパノールと混合する。溶媒のpHを10%濃度のNaOH1,000ml溶液4.7gで11.7に調整し、カルボキシメチルセルロース(Cekol(登録商標)100,000、中和度98.6%)を添加して激しく攪拌し、バッチ全体に対するカルボキシメチルセルロースの最終濃度が8~20重量%になるようにする。1時間膨潤させた後、膨潤したヒドロゲルを肉挽きプレートを用意した肉挽き機に投入、粉碎した。粉碎されたヒドロゲルを循環空気室において150 で2.5時間乾燥した。乾燥したヒドロゲルを粗く粉碎し、レッチェ社のミルで粉末化した。150~850µmの粒径画分を選別した後、各粉状の前駆体50gをプラスチックの皿に置き、ミキサーで攪拌し、50%濃度の硫酸アルミニウム・14H₂Oの脱塩水溶液4.0g(CMCに対するAl³⁺0.36%に相当)を10秒間で噴霧した。コートされた粉末をさらに110秒間攪拌し、続いて150 で10分間乾燥した。次に、乾燥した表面架橋の吸収体の特性である吸収性のデータを測定した。

30

【0142】

【表 6】

サンプル No.	溶媒中の 2-プロパノール [wt%]	バッチ中の CMC [wt%]	TB [g/g]	AAP _{0.3} [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]	かさ密度 [g/dm ³]
8.1	19.8	8	28.2	20.5	16.0	450
8.2	13.8	12	23.2	17.5	13.5	490
8.3	7.1	16	27.3	16.7	13.2	550
8.4	5	20	28.5	16.4	13.4	570
8.5	3	20	28.8	16.0	13.2	590
8.6	1	20	28.8	16.0	12.8	610
8.7	0	20	27.7	14.4	12.5	650

10

【0143】

実施例 8 では、膨潤媒体中のイソプロパノールの濃度が 5 % 未満である場合に、本発明の吸収体のかさ密度が低下し、圧力下吸収率が著しく向上することが示されている。本実施例の結果は、前駆体の乾燥中に溶媒が迅速に気化することで多孔性が増した粒子構造体が得られ、これは特に圧力下吸収率について有利であることを示唆している。

【実施例 9】

20

【0144】

脱塩水 4, 800 g を製造容器に投入し、pH が 12 になるまで水酸化ナトリウム（各水 1, 000 ml に 10 % 濃度の水酸化ナトリウム水溶液 4.7 g を含有）と混合する。カルボキシメチルセルロース 1, 200 g（Cekol（登録商標）100, 000、中和度 98.6 %、NaCl 含有量 0.74 重量%）を添加し、攪拌して固いヒドロゲルを形成する。2 時間膨潤させた後、ヒドロゲルを肉挽きプレートを備えた肉挽き機に移し、粉碎した。粉碎したヒドロゲルを 150 で 2 時間乾燥し、粗く粉碎し、レッチェ社のミルで粉末化した。150 ~ 850 μm の粒径画分を選別し、前駆体の特性データを測定した。

【0145】

30

サンプル No. 9.1 :

TB = 54.8 g/g AAP_{0.3} = 8.6 g/g AAP_{0.7} = 8.3 g/g

【0146】

選別された前駆体製品 No. 9.1 の 50 g を最初に投入し、50 % 濃度の Al₂(SO₄)₃ · 14 H₂O の脱塩水溶液 6 g（CMC に対して Al³⁺ が 0.54 %）で攪拌しながらコートし、150 で 10 分間乾燥した。

【0147】

サンプル No. 9.2 :

TB = 27.7 g/g AAP_{0.3} = 14.4 g/g AAP_{0.7} = 12.5 g/g

【0148】

40

50 g の選別された前駆体製品 No. 9.1 を最初に投入し、クエン酸 1 水和物 16.67 g と次亜リン酸ナトリウム 8.33 g を 37.5 % 濃度のポリエチレングリコール 1, 500 の脱塩水溶液 25 g に溶解した溶液（CMC に対してクエン酸 5.1 %、次亜リン酸ナトリウム 2.6 %、PEG 3 %）8 g で攪拌しながらコートし、150 で 20 分間後架橋した。

【0149】

サンプル No. 9.3 :

TB = 23.0 g/g AAP_{0.3} = 14.3 g/g AAP_{0.7} = 11.6 g/g

【0150】

50 g の選別された前駆体製品 No. 9.1 を最初に投入し、50 % 濃度の Al₂(S

50

O₄)₃・14H₂Oの脱塩水溶液67重量%と40%クエン酸1水和物の脱塩水溶液33重量%とからなる溶液(CMCに対してAl³⁺が0.43%、クエン酸が1.7%)7gで攪拌しながらコートし、140で20分間後架橋した。

【0151】

サンプルNo. 9.4:

TB = 26.3 g/g AAP_{0.3} = 14.3 g/g AAP_{0.7} = 12.1 g/g

【実施例10】

【0152】

予め膨潤し、架橋したカルボキシメチルセルロースNo. 9.1と、別途表面架橋した吸収体No. 9.2とNo. 9.3を、それぞれ0.5gずつ0.9%濃度のNaCl溶液100mlに移し、室温で16時間攪拌した。抽出可能物をGPCクロマトグラフィーで測定した。この分析においては、未処理原料は溶解性が80%より高い。

10

【0153】

【表7】

サンプルNo.	9.1	9.2	9.3
抽出可能物(%)	42	30	21

【0154】

本発明の前処理によれば、前駆体の溶解性を使用される原料のそれと比べて著しく低下させることができる。続く表面架橋により溶解性はさらに低下する。

20

【実施例11】

【0155】

A: 粉状のカルボキシメチルセルロース(Cekol(登録商標)100,000、中和度98.6%)を異なるpH値の水とともに2軸スクリー押出機から共押出した。総処理能力は56kg/時で、ヒドロゲル中のカルボキシメチルセルロース画分は20~25重量%であった。水性溶媒のpHを水酸化ナトリウムの添加により調整した。押出機のスクリーには、ヒドロゲルの均一性を向上させるために追加の混練エレメントが備えられていた。形成されたヒドロゲルをブレイカープレートから押し出し、得られたゲル押出物を150で乾燥し、続いて粉末化し、150~580μmのものを選別した。選別された粉状の前駆体製品について保持性を分析した:

30

【0156】

【表8】

サンプルNo.	膨潤媒体のpH	TB [g/g]
11.1	7	42.9
11.2	8	41.8
11.3	9	41.0
11.4	10	41.1

40

【0157】

B: Aを繰り返したが、ただし混練エレメントは使用せず、総処理能力は1時間当たりヒドロゲル99kgであった。ゲルの均一性はAと比べて目にみえて劣っていた。所々でゲル押出物は乾燥粒子を含んでいた。

【0158】

【表 9】

サンプル No.	膨潤媒体の pH	TB [g/g]
11.5	7	43.1
11.6	8	45.2
11.7	9	42.7
11.8	10	41.6

【0159】

C : Bを繰り返したが、ただし総処理能力は1時間当たりヒドロゲル97～102kgであり、ヒドロゲル中のカルボキシメチルセルロース画分は20～45重量%の間で異なっていた。膨潤媒体のpHをすべての例で水酸化ナトリウムにより7.5に調整した。

10

【0160】

【表10】

サンプル No.	ヒドロゲル中の CMC [重量%]	TB [g/g]
11.9	23	44.5
11.10	29	41.7
11.11	35	43.1
11.12	40	45.2
11.13	45	42.4

20

【0161】

A、B、Cの各粉状の前駆体製品を50gずつ混合反応器に投入した。前駆体製品の表面を、各例について50%濃度の硫酸アルミニウム14水和物溶液5gでコートしながら攪拌した。コート品をそれぞれ120で20分間乾燥し、その保持率と圧力下吸収率を分析した。

【0162】

【表11】

サンプル No.	前駆体 No.	TB [g/g]	AAP _{0.3} [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]
11.14	11.1	25.4	16.0	12.6
11.15	11.4	30.2	15.1	11.9
11.16	11.5	27.0	15.9	12.7
11.17	11.6	31.4	15.9	12.6
11.18	11.7	29.4	15.3	11.6
11.19	11.11	34.4	15.9	12.9

30

【0163】

この結果は、本発明の吸収体は連続工程で大規模に得ることができ、押出工程は明らかに何の制限も受けないということを示している。例えば高処理能力と低水量による押出で混練エレメントを使用せずに得られた、比較的均一性の低いゲル押出品でも、本発明の吸収性樹脂の吸収性が損なわれることはない。さらに、実施例11では内部架橋に対するpHと混合技術の影響が示されている。この例のように、混合工程で乾燥原料が膨潤媒体に連続供給され、膨潤媒体が常に過剰に存在することがない場合、乾燥中に内部架橋しない前駆体がpH7でも得られる。原材料の可溶度と内部架橋に対する反応度との間には関連性があると考えられる。先行する実施例1～10では膨潤媒体を最初の投入時に導入していた。すなわち、多糖類は膨潤の開始時から高い希釈度で存在しており、より反応性の高い好ましい構造を呈することができた。pHを上昇させることで遊離酸の官能基が中和され、従って内部架橋が抑制された。

40

50

(比較例2)

【0164】

本比較例は米国特許第5470964号明細書または米国特許第5550189号明細書に沿って実施される。各例について反応容器に硫酸アルミニウム水溶液200gを投入したが、硫酸アルミニウム・14H₂Oの濃度は溶液に対して0.25~0.75%の範囲内で異なった。各溶液をカルボキシメチルセルロース(Cekol(登録商標)100,000、中和度98.6%)50gと混合しながら激しく攪拌した。溶液が非常に迅速にゲル状に変化したため、均一な混合は添加時間の終了まで不可能になった。膨潤したヒドロゲルを80で5時間乾燥し、粗く粉碎して、レッチェ社のミルによる粉末化の後、150~850μmのものを選別した。選別された粒径画分の特性データは以下の通りであった。

10

【0165】

【表12】

サンプル No.	CMC [g] に対する Al ₂ (SO ₄) ₃ ・14H ₂ O [mg]	[Al ³⁺]*/ CMC	TB [g/g]	AAP _{0.3} [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]
2.1 (比較品)	10	0.09	32.8	12.3	9.9
2.2 (比較品)	15	0.14	27.9	13.5	10.7
2.3 (比較品)	20	0.18	23.7	14.1	11.7
2.4 (比較品)	40	0.36	16.3	14.4	12.4
2.5 (比較品)	70	0.63	15.3	14.0	12.0
2.6# (比較品)	15	0.14	12.3	12.5	10.2

20

2.6# comp: 150°Cで30分間乾燥

[*]: 重量%

【0166】

比較例2では、大量の溶媒による表面架橋では本発明の吸収性樹脂の特性プロファイルは得られないことが示されている。14g/g以上の圧力下吸収率(0.3psi)が得られるのは保持率が25g/g未満の場合だけである。25g/g以上の保持率が得られるのはAAP_{0.7}が11g/g未満の場合だけである。サンプルNo.2.6(比較品)の例では、乾燥温度が高くなれば実質的に架橋し、吸収性が著しく劣るようになる。一方、同じ原材料をベースとする本発明の吸収体No.9.2は、27.7g/gという保持率と高い圧力下吸収率(14.4g/g[0.3psi]、12.5g/g[0.7psi])を兼ね備えている。

30

(比較例3)

【0167】

酸性pH条件下のCMCの内部架橋が、欧州特許第538904号登録明細書または米国特許第5247964号明細書に沿って再現される。カルボキシメチルセルロース(Cekol(登録商標)100,000、中和度98.6%)を実施例11に記載のように共押出する。膨潤媒体のpHを硫酸で6に調整した。ヒドロゲルの固体含有量は23~25%であり、一方で総処理能力は異なっていた。膨潤したヒドロゲルを150で60分間乾燥し、その間ポリマー粒子は膨潤媒体の酸性pHのために内部架橋した。乾燥したポリマー粒子を粉末化し、150~850μmのものを選別し、その特性である吸収性のデータを分析した。

40

【0168】

【表 1 3】

サンプル No.	総ヒドロゲル処理能力 [kg/時]	TB [g/g]	AAP _{0.3} [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]
3.1 (比較品)	56	25.1	11.6	8.2
3.2 (比較品)	99	28.2	14.3	8.9

【0169】

この比較例では、酸性 pH において押し出された前駆体が内部架橋のために乾燥している場合、保持率が 30 g / g 未満になることが示されている。本発明の吸収性樹脂とは異なり、この内部架橋した製品は圧力下吸収率 (AAP_{0.7}) が向上していない。

10

【実施例 1 2】

【0170】

カルボキシメチルセルロース (Finnfix (登録商標) 50,000) 1,200 g を予め膨潤させ、乾燥、粉末化し、150 ~ 850 μm のものを選別し、各工程を実施例 9 に記載のように実施した。各選別された前駆体 50 g を 50 % 濃度の Al₂(SO₄)₃ · 14H₂O の脱塩水溶液でコートしながら攪拌し、120 で 20 分間乾燥した。表面コートされた吸収体の表面架橋指数を分析した。

【0171】

【表 1 4】

サンプル No.	前駆体 50g に対する 50%Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14H ₂ O 溶液 (g)	C _{SAP} [Al ³⁺]*	C _F [Al ³⁺]*	SCI
12.1	4.00	0.36	0.78	42
12.2	5.00	0.45	0.90	45
12.3	7.00	0.64	1.20	56

20

[*]: 重量%

(比較例 4)

【0172】

比較例 2 で製造された吸収体の表面架橋指数を分析した。

30

【0173】

【表 1 5】

サンプル No.	C _{SAP} [Al ³⁺]	C _F [Al ³⁺]	SCI
4.1 (比較品)	0.14	0.26	12
4.2 (比較品)	0.18	0.36	18
4.3 (比較品)	0.36	0.71	35
4.4 (比較品)	0.64	0.99	35

[*]: 重量%

40

【実施例 1 3】

【0174】

粉状の吸収性樹脂サンプル No. 11.17 の圧力下吸収率の試験を、合成超吸収体 (製品名 Z1030、合成前架橋・後架橋ポリアクリル酸ポリマー、中和度 = 70 %、AAP_{0.3} = 31.6 g / g、AAP_{0.7} = 24.4 g / g、ストックハウゼン社製) との比較による綿毛 - 吸収体組み合わせ試験により行った。以下の特性データを超吸収体 (SAP) の濃度関数である吸収曲線から測定した。

【0175】

【表 16】

サンプル	パラメータ	0.3psi の FACT			0.7psi の FACT		
		パッドの SAP 濃度			パッドの SAP 濃度		
		10%	31%	50%	10%	31%	50%
11.17	Abs _{max} [g/g]	20.0	29.7	42.3	15.0	23.0	29.0
	t _{max} [分]	16	27	84	16	25	47
	t _{50%} [分]	1	3	9	1	2	7
Z1030	Abs _{max} [g/g]	21.8	39.7	68.5	17.4	32.8	53.5
	t _{max} [分]	20	29	48	19	36	69
	t _{50%} [分]	2	4	9	2	6	12

10

【0176】

実施例 13 では、本発明の吸収性樹脂の吸収性は、母体材料との組み合わせにより合成ポリアクリレート吸収体と比べて著しく向上していることが示されている。サンプル No. 11.17 の圧力下 (0.3 psi、0.7 psi) の吸収率は Z1030 製品の 50% 未満だが、この割合は綿毛 - SAP 混合体中の SAP が 50% の場合には 55% 以上に上昇し、綿毛 - SAP 混合体中の SAP が 10% の場合には 86% 以上に上昇する。

【実施例 14】

【0177】

実施例 11 の表面架橋された粉状の吸収性樹脂サンプル No. 11.15 を様々なセルロース綿毛量で加工してエアレイド複合品を成形した。合成ポリアクリレート超吸収体 (Z1030、ストックハウゼン社) を比較用に同一条件下で複合品に加工した。複合品の保持率と 20 g/cm² または 50 g/cm² の圧力下の吸液率を明らかにした。

20

【0178】

【表 17】

複合品中の 綿毛含有量		エアレイド複合品						
		SAP (種類)	保持率		LAUL20 (0.3psi)		LAUL60 (0.7psi)	
			絶対値 [g/m ²]	相対値*	絶対値 [g/m ²]	相対値*	絶対値 [g/m ²]	相対値*
50%	11.15	6,821	86.6	7,784	65.0	6,337	67.0	
	Z1030	7,878	-	11,963	-	9,452	-	
70%	11.15	3,566	82.1	5,284	68.9	4,314	72.2	
	Z1030	4,345	-	7,673	-	5,974	-	
90%	11.15	1,219	86.7	3,210	81.7	2,568	80.2	
	Z1030	1,406	-	3,928	-	3,199	-	

30

【0179】

【表 18】

綿毛なし		純粋な粉状の超吸収性樹脂の特性データ						
		SAP (種類)	保持率		AAP _{0.3}		AAP _{0.7}	
			絶対値 [g/g]	相対値*	絶対値 [g/g]	相対値*	絶対値 [g/g]	相対値*
-	11.15	50.2	97.4	15.1	47.8	11.9	48.7	
	Z1030	31.0	-	31.6	-	24.4	-	

40

* : Z1030 製品を 100 とする

【0180】

実施例 14 は、エアレイド複合品において本発明の吸収体が合成超吸収体と比較して性能が向上していることを示している。母体材料と吸収体の混合がより均一であるため、この相対的な性能向上が実施例 13 と比べて、特に母体中の高い吸収体の含有量という点で明確になる。

【実施例 15】

【0181】

50

経時安定性は、生分解性の超吸収性樹脂を長期間50%を超える平均湿度で室温保存し、その後保持率と圧力下吸収率を測定することにより明らかにした。

【0182】

【表19】

合成後データ				保存後データ			
サンプル	TB	AAP _{0.3}	AAP _{0.7}	保存日数	TB	AAP _{0.3}	AAP _{0.7}
No	[g/g]	[g/g]	[g/g]		[g/g]	[g/g]	[g/g]
2.3	19.4	20.9	16.8	513	19.2	19.4	15.4
2.4	20.4	21.8	17.2	384	20.5	22.0	15.8
8.1	28.2	20.5	16.0	222	32.6	19.0	14.1
9.2	27.7	14.4	12.5	225	25.5	14.1	11.4

10

(比較例5)

【0183】

欧州特許第538904号明細書または米国特許第5247072号明細書の指示に沿って、脱塩水1,980gを製造容器に投入してNaOHでpH9に調整した。カルボキシメチルセルロース(Blanose(登録商標)7HOF、アクアロン社)を攪拌しながら添加した。この2%溶液を80℃で20時間乾燥した。乾燥品を粉末化し、粒径が150~850μmのものを選別し、150℃で120分間アニールした。この製品の吸収率データを合成後と、50%を超える平均湿度での室温保存後に直接測定した。

20

【0184】

サンプルNo.5.1(比較品)

合成後:TB=23.6g/g AAP_{0.3}=20.4g/g

10日後:TB=23.9g/g AAP_{0.3}=15.1g/g

100日後:TB=26.3g/g AAP_{0.3}=7.4g/g

200日後:TB=29.2g/g AAP_{0.3}=7.2g/g

【0185】

比較例5では、高いAAP_{0.3}値は乾燥と希釈CMC溶液中の内部架橋とによる合成直後に得られることが示されている。しかしながら本発明の超吸収体とは異なり、これらの製品は経時的に安定でないため、短時間のうちに商業製品中の超吸収体として使用できなくなる。

30

【実施例16】

【0186】

粉状の超吸収体の粒径分布をボールミル粉碎の前後に測定し、機械安定性を明らかにした。下表中のデータは各粒径画分の含有量を重量%で示す。

【0187】

【表20】

サンプル	ボールミル粉碎前の粒径画分			ボールミル粉碎後の粒径画分			
	150~ 300μm	300~ 600μm	600~ 850μm	600~ 850μm	150~ 300μm	300~ 600μm	<150μm
8.1	12.8	53.6	33.6	16.0	55.6	27.4	1.0
11.15	19.6	53.7	26.7	21.6	51.9	25.7	0.8
11.17	23.3	52.2	24.5	23.5	52.6	22.5	1.3
11.19	11.0	61.6	27.4	24.6	50.7	23.4	1.3

40

【0188】

この例では、本発明の超吸収体は機械的に非常に堅牢であり、例えば製品搬送の際に起きるような機械応力が加わった後でも粒径分布がほとんど同じであり、150μm未満の

50

微粉画分が非常に少ない。これにより搬送工程と計量工程の後でも一定の製品品質が確保される。

(比較例6)

【0189】

本比較例では、米国特許第4043952号明細書の実施例20がBlanosel Hカルボキシメチルセルロースを用いて繰り返される。CMCをメタノール懸濁液中のCMC1グラム当たり0.64ミリグラム当量のAlカチオンと反応させた。反応生成物の特性データは以下の通りであった。

保持率：28.9g/g、AAP(0.3psi)：9.2g/g、AAP(0.7psi)：7.4g/g

10

【0190】

本比較例では、米国特許第4043952号明細書のCMC製品は不活性溶媒中で製造され、多価カチオンで表面処理されているため、圧力下吸収率が非常に低いことが示されている。

(比較例7)

【0191】

本比較例では米国特許第5811531号明細書の実施例1を、キサンタンガムと含水メタノールがエチレングリコールジグリシジルエーテルに溶解した少量の溶液とを混合し、140で加熱することにより繰り返した。得られた製品の特性は以下の通りである。

【0192】

保持率：29.3g/g、AAP(0.3psi)：7.9g/g、AAP(0.7psi)：5.7g/g

20

【0193】

米国特許第5811531号明細書に記載の方法によれば、圧力下吸収率が低い製品しか得られないことが改めて確認された。

【0194】

上記の実施例では、本発明のポリマーは保持率が非常に高く、同時に外圧下で水と液体を吸収する能力が著しく向上していることが示されている。さらに、長期保存安定性が良好で、同時に堆肥化条件下での生分解性が良好である。また、本発明の方法だけが、ヒドロゲルを製造した後で角化を引き起こすが内部架橋を引き起こさない条件下で乾燥させ、続いてわずかな層厚で表面架橋することを含むため、高い保持性、高い外圧下吸収率、保存安定性、および生分解性の唯一の組み合わせを提供できることが示された。実施例19および20では特に、本発明のポリマーを吸収性構造体中で体液の取り込み用に、例えばセルロース綿毛等の母体材料とともに使用する場合、構造体中の吸収性樹脂の濃度が高くても、特に外圧下での吸液率が合成吸収性樹脂と比べて著しく高くなることが示されている。予め膨潤していない製品を表面架橋した場合、これに比類する圧力下吸収率の向上はみられない(比較例1、6、および7)。同様に、ヒドロゲルまたは希釈溶液から出発する内部架橋によれば、所望の特性が得られない(比較例3および5)。層がより厚くなる表面架橋では、実施例に記載の製品に比類する超吸収体には程遠い(比較例2)。一方、これらの製品は保持率が著しく低下した場合のみ一定程度の圧力下吸収率を示す。さらに、層がより厚くなるポリマーの表面架橋により、方法の実行可能性(フィージビリティ)に関して大きな問題(混合物中の材料の完全な凝集や実質的な不均一性)が発生する。

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
<i>C 0 8 B</i>	<i>31/00 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>3/34</i>
<i>C 0 8 K</i>	<i>3/34 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>7/02</i>
<i>C 0 8 K</i>	<i>7/02 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>1/00</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>1/00 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>3/00</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>3/00 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>5/00</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>5/00 (2006.01)</i>	<i>C 0 9 K</i>	<i>17/18</i>
<i>C 0 9 K</i>	<i>17/18 (2006.01)</i>	<i>C 0 9 K</i>	<i>101:00</i>
<i>C 0 9 K</i>	<i>101/00 (2006.01)</i>		

H

審査官 堀 洋樹

- (56) 参考文献 特開平 0 6 - 1 5 4 5 9 6 (J P , A)
 特表平 0 9 - 5 0 4 3 3 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 2 9 0 3 7 1 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C08J 3/00-3/28
 A61F 13/00-13/20
 C08B 1/00-37/18
 C08K 3/00-13/08
 C08L 1/00-101/14
 C09K 17/18