

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4063880号
(P4063880)

(45) 発行日 平成20年3月19日(2008.3.19)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

| | | | |
|---------------|--------------|------------------|-----------------------|
| (51) Int. Cl. | | F I | |
| C08J | 9/30 | (2006.01) | C O 8 J 9/30 C E Y |
| C08F | 2/16 | (2006.01) | C O 8 F 2/16 |
| C08F | 2/48 | (2006.01) | C O 8 F 2/48 |
| A61F | 13/00 | (2006.01) | A 6 1 F 13/00 3 O 1 J |
| A61F | 13/53 | (2006.01) | A 6 1 F 13/18 3 O 7 A |

請求項の数 15 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-530610
 (86) (22) 出願日 平成9年2月27日(1997.2.27)
 (65) 公表番号 特表2000-506911(P2000-506911A)
 (43) 公表日 平成12年6月6日(2000.6.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1997/000962
 (87) 国際公開番号 W01997/031971
 (87) 国際公開日 平成9年9月4日(1997.9.4)
 審査請求日 平成16年2月23日(2004.2.23)
 (31) 優先権主張番号 19607551.3
 (32) 優先日 平成8年2月28日(1996.2.28)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者
 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ
 フト
 ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル
 ートビヒシャフェン(番地なし)
 (74) 代理人
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人
 弁護士 ラインハルト・アインゼル

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性のフォーム状の架橋ポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第一工程で、

- (a) 酸基を有し、少なくとも50モル%が中和されているモノエチレン性不飽和モノマー、
- (b) 存在するかまたは存在しない他のモノエチレン性不飽和モノマー、
- (c) 架橋剤、
- (d) 存在するかまたは存在しない少なくとも1種の重合開始剤、
- (e) 少なくとも1種の界面活性剤0.1~20重量%、
- (f) 存在するかまたは存在しない少なくとも1種の可溶化剤および
- (g) 存在するかまたは存在しない増粘剤、気泡安定剤、重合調節剤、充填剤および/または気泡核剤

からなる重合可能な水性混合物を、ラジカルに対して不活性のガスの微細な気泡を分散させることにより発泡させ、

第二工程で、フォーム状ヒドロゲルを形成して得られたフォームを重合させ、その際混合物の一部の表面を加熱し、反対の部分の表面を光で照射することにより重合を開始し、適当な場合はフォーム状ポリマーの含水量を1~60重量%に調節することを特徴とする、架橋ポリマーからなる吸水性の連続気泡フォームの製造方法。

【請求項2】

光がUV/可視領域からの光線である請求の範囲1記載の方法。

【請求項 3】

加熱を 50 ~ 200 で接触加熱することにより実施する請求の範囲 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

2 つの面の処理を同時にまたはずらして必要な時間連続して実施する請求の範囲 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

モノマーとして、

(a) アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸またはこれらの混合物、および

(c) 少なくとも 1 種の水溶性架橋剤および少なくとも 1 種の水不溶性架橋剤の混合物を使用する請求の範囲 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 6】

水溶性架橋剤 (c) として、少なくとも二価のアルコールとアクリル酸およびメタクリル酸とのエステルまたはメチレンビスアクリルアミドを使用する請求の範囲 5 記載の方法。

【請求項 7】

界面活性剤 (e) として、少なくとも 10 個の炭素原子を有するアルコールに対するエチレンオキシドおよび / またはプロピレンオキシドの付加生成物を使用し、該付加生成物がアルコール 1 モルに対するアダクトとしてエチレンオキシドおよび / またはプロピレンオキシド 3 ~ 200 モルを含有する請求の範囲 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 8】

界面活性剤 (e) として、脂肪アルコールに対するエチレンオキシドおよび / またはプロピレンオキシドの付加生成物の硫酸半エステルのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、またはアルキルベンゼンスルホン酸またはアルキルフェノールエーテルスルフェートのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩を使用する請求の範囲 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

界面活性剤 (e) として、少なくとも 1 個の $C_{10} \sim C_{18}$ - アルキル基を有する第三級アミンまたはアミンエステルの四級化生成物を使用する請求の範囲 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 10】

増粘剤として、水に膨潤可能なまたは水溶性の合成または天然のポリマーを使用する請求の範囲 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

増粘剤として、粉末の超吸収体を使用する請求の範囲 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

発泡した水性混合物の安定剤として、沸点が発泡中の水性混合物の温度より高い脂肪族炭化水素を使用する請求の範囲 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

請求の範囲 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法により得られる架橋ポリマーからなる吸水性の連続気泡フォーム。

40

【請求項 14】

体液を吸収するために使用される衛生製品への請求項 13 記載の架橋ポリマーからなる吸水性の連続気泡フォームの使用。

【請求項 15】

傷を保護するための手当て材料への請求項 13 記載の架橋ポリマーからなる吸水性の連続気泡フォームの使用。

【発明の詳細な説明】

本発明は、吸水性のフォーム状の架橋ポリマー、その製造方法、体液を吸収するために使

50

用される衛生用品および傷を保護するための手当て材料へのその使用に関する。

水吸収体架橋ポリマーは、それ自体の重さの何倍もの水性液体を吸収し、ヒドロゲルを形成できるので、超吸収体 (superabsorbent) ポリマーまたは超吸収体と呼ばれている。超吸収体は実際にはおむつに、例えば尿を吸収するために使用される。超吸収体は機械的負荷においても吸収した液体を保持する特性を有する。

超吸収体の実施特性の変動に関して、2つの異なる種類のフォームが知られている。(1) フォームマトリックスに超吸収体を含有する混合物および(2) 超吸収材料からなるフォームである。

種類(1)のフォームは、例えば、一方ではポリウレタンフォームを形成する成分および他方では超吸収体を製造するための重合可能なモノマー、架橋剤および重合開始剤からなる混合物から製造する。この種類の混合物から、重縮合反応により、ポリウレタン成分から、相互浸透ネットワークの形で、モノマーの重合から生じる超吸収体を含有するフォームが形成される。米国特許第4725628号明細書、米国特許第4725629号明細書および米国特許第4731391号明細書参照。

米国特許第4985467号明細書には化学的に結合した超吸収体を含有するポリウレタンフォームが記載されている。更に発泡工程後に超吸収体に微細な粒状の物質が配合されているラテックスフォームの組み合わせ物は知られている。欧州特許公開第427219号明細書および米国特許第4990541号明細書参照。

種類(2)のフォームには、例えば押出機中で、高めた温度で、予め製造した超吸収体を、ポリヒドロキシ化合物および発泡剤と混合することにより得られる生成物が含まれる。混合物として形成されるフォームは押出機から押し出される。この種類の方法は、例えば米国特許第4394930号明細書、米国特許第4415388号明細書および英国特許第2136813号明細書に記載されている。

米国特許第4529739号明細書および米国特許第4649154号明細書には、水で膨潤可能なカルボキシル基を有する物質を発泡剤を用いて発泡させ、発泡剤が反応中に発泡ガスを放出し、ポリマーカルボキシルを中和することによるフォームの製造方法が記載されている。

WO-A-94/22502号の記載内容により、モノマー混合物を、50より低い沸点を有する水不溶性発泡剤を用いて発泡させ、フォームを重合させ、発泡とほぼ同時に重合が完了することにより、架橋した、部分的に中和されたポリカルボキシレートに基づとする超吸収体フォームを製造する。

欧州特許公開第0421264号明細書には、乳化した油相を有する水性モノマー混合物を、後でフォーム気泡の空間を占有するオイルを用いて重合させ、重合が完了した後に、フォーム物質を乾燥する際に、オイルを蒸発により除去することによるフォーム状超吸収体の製造が記載されている。

WO-A-88/09801号明細書には親水性ポリマー、例えばポリ(アクリル酸ナトリウム)を、ポリエポキシドのような架橋剤および発泡剤の存在で、加熱により処理してフォーム状超吸収体を生じることが記載されている。

発泡剤として炭酸塩、炭酸水素塩または二酸化炭素を、カルボキシルを有するモノマー、架橋剤および重合開始剤の混合物に添加し、発泡剤の添加と同時にまたはその少し後にモノマーの重合を開始することによる、フォーム状超吸収体の製造方法も知られている。中和反応の際に形成される二酸化炭素により超吸収体にフォーム構造が付与される。欧州特許公開第2954438号明細書および米国特許第4808637号明細書参照。WO-A-95/02002号に開示された方法により、その製造に続いてフォームの超吸収体を、反応可能な1種以上の化合物と混合し、引き続き表面架橋を形成し、100~130に加熱する。

超吸収体を製造する前記の方法において、フォーム形成および重合を同時にまたはわずかに時間をずらせて実施する。なお不完全に重合したフォームは一般に数分の短い寿命を有するにすぎない。前記方法の欠点は、例えばかなり多くの量の発泡剤の使用、特にWO-A-94/22502号の場合のCFCの使用である。

10

20

30

40

50

本発明の課題は、フォーム状の超吸収体を提供することである。本発明の他の課題は、フォーム状の超吸収体を製造する改良された方法を提供することである。

前記課題は、本発明により、

(I) 第一工程で、

(a) 酸基を有し、少なくとも50モル%が中和されているモノエチレン性不飽和モノマー、

(b) 存在するかまたは存在しない他のモノエチレン性不飽和モノマー、

(c) 架橋剤、

(d) 開始剤、

(e) 少なくとも1種の界面活性剤0.1~20重量%、

(f) 存在するかまたは存在しない少なくとも1種の可溶化剤および

(g) 存在するかまたは存在しない増粘剤、気泡安定剤、重合調節剤、充填剤および/または気泡核剤 (cell nucleating agent)

からなる重合可能な水性混合物を、ラジカルに対して不活性のガスの微細な気泡を分散させることにより発泡させ、

(II) 第二工程で、フォーム状ヒドロゲルを形成し、ポリマーの含水量を1~60重量%に調節してまたは調節せずに、フォーム混合物を重合させることにより得られる吸水性のフォーム状の架橋ポリマーにより解決される。

本発明は、更に、第一工程で、

(a) 酸基を有し、少なくとも50モル%が中和されているモノエチレン性不飽和モノマー、

(b) 存在するかまたは存在しない他のモノエチレン性不飽和モノマー、

(c) 架橋剤、

(d) 開始剤、

(e) 少なくとも1種の界面活性剤0.1~20重量%、

(f) 存在するかまたは存在しない少なくとも1種の可溶化剤および

(g) 存在するかまたは存在しない増粘剤、気泡安定剤、重合調節剤、充填剤および/または気泡核剤

からなる重合可能な水性混合物を、ラジカルに対して不活性のガスの微細な気泡を分散させることにより発泡させ、

第二工程で、フォーム状ヒドロゲルを形成して、フォーム状ヒドロゲルの含水量を1~60重量%に調節してまたは調節せずに、得られたフォームを重合させることを特徴とする、吸水性のフォーム状の架橋ポリマーの製造方法に関する。

本発明により、重合可能な水性混合物を処理して、処理に安定なフォームを形成し、必要により成形することができる。重合可能な水性混合物は成分(a)として、酸基を有し、少なくとも50%が中和されているモノエチレン性不飽和モノマーを含有する。このモノマーの例としては、モノエチレン性不飽和のC₃~C₂₅-カルボン酸または無水物、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、クロトン酸およびマレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸およびフマル酸である。

更に群(a)のモノマーとして、モノエチレン性不飽和のスルホン酸、例えばビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシプロピルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルスルホン酸、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を使用することができる。モノマーは単独でまたは互いの混合物で超吸収体フォームの製造に使用することができる。使用される群(a)の有利なモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸またはこれらの混合物、例えばアクリル酸とメタクリル酸の混合物、アクリル酸とアクリルアミドプロパンスルホン酸の混合物、またはアクリル酸とビニルスルホン酸の混合物である。

10

20

30

40

50

モノマーは、例えばアルカリ金属塩基またはアンモニアまたはアミンを用いて、少なくとも50モル%が中和されている。有利には水酸化ナトリウム溶液または水酸化カリウム溶液を中和に使用する。しかしながら、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウムまたは他の炭酸塩または炭酸水素塩またはアンモニアを使用することにより中和を実施することもできる。モノマーの酸基は、有利には65モル%が中和されている。

重合可能な水性混合物は群(b)のモノマーを含有してもよい。本発明の目的のために、これらはモノマー(a)および(c)と共重合できる他のモノエチレン性不飽和モノマーのことであると理解される。これらには、例えばモノエチレン性不飽和カルボン酸のアミドおよびニトリル、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジアルキルジアリルアンモニウムハリド、例えばジメチルジアリルアンモニウムクロリド、ジエチルジアリルアンモニウムクロリド、アリルペリジニウムブロミド、N-ビニルイミダゾール、例えばN-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-ビニルイミダゾリン、例えばN-ビニルイミダゾリン、1-ビニル-2-メチルイミダゾリン、1-ビニル-2-エチルイミダゾリン、または1-ビニル-2-プロピルイミダゾリンが含まれ、これらは遊離塩基の形で、四級化された形で、または塩として重合に使用することができる。適当な他の化合物は、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートである。塩基性エステルは有利には四級化された形でまたは塩として使用する。更に適当な群(b)の化合物は、例えば飽和 $C_1 \sim C_4$ -カルボン酸のビニルエステル、例えばビニルホルメート、ビニルアセテートまたはビニルプロピオネート、アルキル基中に少なくとも2個の炭素原子を有するアルキルビニルエーテル、例えばエチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、モノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_6$ -カルボン酸のエステル、例えば一価の $C_1 \sim C_{18}$ -アルコールおよびアクリル酸、メタクリル酸またはマレイン酸のエステル、マレイン酸の半エステル、例えばモノメチルマレエート、前記のモノエチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、N-ビニルラクタム、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アルコキシ化した一価の飽和アルコール、例えばアルコール1モル当たりエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド2~200モルと反応させた、10~25個の炭素原子を有するアルコールのアクリル酸およびメタクリル酸のエステル、およびポリ(エチレングリコール)またはポリ(プロピレングリコール)のモノアクリル酸エステルおよびモノメタクリル酸エステルであり、この場合にポリ(アルキレングリコール)の分子量(M_N)は例えば2000までである。適当な他の群(b)のモノマーはアルキル置換されたスチレン、例えばエチルスチレンまたはt-ブチルスチレンである。群(b)のモノマーは他のモノマーとの共重合に、混合物で、例えば任意の比のビニルアセテートと2-ヒドロキシエチルアクリレートの混合物で使用することができる。

群(c)のモノマーは少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を有する。重合反応に架橋剤として有利に使用されるこの種のモノマーの例は、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレートおよびポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(これらはそれぞれ分子量106~8500、有利には400~2000のポリ(エチレングリコール)から誘導される)、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、アクリル酸またはメタクリル酸でジエステル化したまたはトリエステル化した、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのブロックコポリマーのジアクリレートおよびジメタクリレート、多価アルコ

10

20

30

40

50

ール、例えばグリセリン、ペンタエリトリトール、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、分子量126~4000のポリ(エチレングリコール)のポリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ペンタエリトリトールトリアリルエーテルおよび/またはジビニルエチレン尿素である。有利には水溶性の架橋剤、例えばN,N-メチレンビスアクリルアミド、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレートおよびポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(これらはジオールまたはポリオール1モルに対するエチレンオキシド2~400モルの付加生成物から誘導される)、ジオールまたはポリオール1モルに対するエチレンオキシド2~400モルの付加生成物のビニルエーテル、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタ

10

クリレート、またはグリセリン1モルに対するエチレンオキシド6~20モルの付加生成物のトリアクリレートおよびトリメタクリレート、ペンタエリトリトールトリアリルエーテルおよび/またはジビニル尿素を使用する。更に化合物は、少なくとも1個の重合可能なエチレン性不飽和基および少なくとも1個の他の官能基を有する架橋剤として使用することができる。これらの架橋剤の官能基は、モノマー(a)の官能基、実質的にカルボキシル基またはスルホン酸基と反応できなければならない。適当な官能基の例は、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基およびアジリジノ基である。

更に化合物は、使用される群(a)のモノマーのカルボキシル基およびスルホン酸基と反応できる少なくとも2個の官能基を有する架橋剤として使用することができる。適当な官能基は、すでに記載された、すなわちヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、エステル基、アミド基およびアジリジノ基である。この種の架橋剤の例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリ(プロピレングリコール)、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのブロックコポリマー、ソルビタン脂肪エステル、エトキシル化ソルビタン脂肪エステル、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ポリ(ビニルアルコール)、ソルビトール、ポリ(グリシジルエーテル)、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ(エチレングリコール)ジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリトリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、およびポリ(プロピレングリコール)ジグリシジルエーテル、ポリアジリジン化合物、例えば2,2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサメチレンジエチレン尿素、ジフェニルメタン-ビス-4,4-N,N-ジエチレン尿素、ハロエポキシ化合物、例えばエピクロロヒドリン、-メチルフルオロヒドリン、ポリイソシアネート、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、アルキレンカーボネート、例えば1,3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、ポリ第四級アミン、例えばジメチルアミンとエピクロロヒドリンの縮合生成物、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドのホモポリマーおよびコポリマー、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよびコポリマーであり、例えば塩化メチルで四級化されていてもよい。

20

30

40

他の適当な架橋剤は、イオン性架橋を形成できる多価金属イオンである。この種の架橋剤の例は、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムおよびアルミニウムイオンである。これらの架橋剤は、例えば水酸化物、炭酸塩または炭酸水素塩として水性重合可能な溶液に添加する。

他の適当な架橋剤は、同様にイオン性架橋を形成できる多官能性塩基、例えばポリアミンまたはその第四級塩である。ポリアミンの例は、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンお

50

よびそれぞれの場合に4000000までの分子量を有するポリエチレンイミンおよびポリ(ビニルアミン)である。

本発明の有利な実施態様においては、一方が水溶性であり、他方が水不溶性である、2つの異なる架橋剤を使用する。反応混合物の水相に溶解する親水性架橋剤は、従来の方法で、超吸収体の製造に一般的である、生じるポリマーの比較的均一の架橋を生じる。重合可能な水性混合物に溶解しないかまたはわずかに溶解する疎水性架橋剤は、気相と重合可能な水相との界面活性剤の界面に蓄積する。結果として、引き続く重合中に、フォームの表面が超吸収体ヒドロゲルの内側部分より激しく架橋する。こうして超吸収体フォームの製造中に直接、コア-シェル型フォーム構造が得られる。超吸収フォーム中のこの種の激しい表面の架橋は、公知の技術水準の製造方法で、予め形成されるフォーム状超吸収体の表面での引き続く架橋によってのみ可能である。この後架橋のために、従来の方法では分離した製造工程が必要であり、これを本発明の方法で省くことができる。

コア-シェル構造を有する本発明による生成物は、吸収速度、分散作用およびゲル安定性に関して均一に架橋された試料に比べて著しく改良された特性を示す。多価金属イオンを除いて、異なる基に配属できるすべての前記の水不溶性架橋剤が、コア-シェル構造を有するフォーム、すなわち全表面が前記のコア層と呼ばれる下にある層より激しく架橋されるフォームを製造するために適している。特に有利な疎水性架橋剤は、ジアクリレートまたはジメタクリレートまたはジビニルエーテルまたは2~25個の炭素原子を有する(分枝鎖、直鎖、任意の配置のOH基を有する)アルカンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、1,2-ドデカンジオール、ジ-またはトリプロピレングリコールジアクリレートまたはジメタクリレート、ポリ(プロピレングリコール)ジアクリレートまたはジメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルおよび前記のアルカンジオールのビスグリシジルエーテルである。

適当な親水性架橋剤は、例えばN,N'-メチレンビスアクリルアミド、分子量 M_N 200~4000を有するポリ(エチレングリコール)ジアクリレートまたはジメタクリレート、ジビニル尿素、トリアリルアミン、ジオールまたはポリオール1モルに対するエチレンオキシド2~400モルの付加生成物のジアクリレートまたはジメタクリレート、またはグリセリン1モルに対するエチレンオキシド20モルの付加生成物のトリアクリレート、およびジオールまたはポリオール1モルに対するエチレンオキシド2~400モルの付加生成物のビニルエーテルである。

群(a)のモノマーは重合可能な水性混合物中に、例えば10~80重量%、有利には20~60重量%の量で存在する。群(b)のモノマーは好ましくは超吸収体フォームを変性するためにのみ使用され、重合可能な水性混合物中に50重量%まで、有利には20重量%までの量で存在することができる。架橋剤(c)は、反応混合物中に、例えば0.001~5重量%、有利には0.01~2重量%の量で存在する。

使用することができる重合開始剤は、超吸収体の製造に一般に使用される重合条件下でラジカルを形成するすべての開始剤である。重合可能な水性混合物に電子線を作用することによる重合の開始も可能である。しかしながら、光開始剤の存在で高エネルギー放射線的作用により前記種類の開始剤の不在で重合を開始することもできる。

使用することができる重合開始剤は、重合条件下でラジカルに分解するすべての化合物であり、例えば過酸化物、ヒドロペルオキシド、過酸化水素、過硫酸塩、アゾ化合物およびレドックス触媒である。水溶性開始剤の使用が有利である。若干の場合は、異なる重合開始剤の混合物、例えば過酸化水素とペルオキシ二硫酸ナトリウムまたはペルオキシ二硫酸カリウムの混合物を使用することが有利である。過酸化水素とペルオキシ二硫酸ナトリウムの混合物は任意の比で使用することができる。適当な有機過酸化物の例は、アセチルアセトンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-アミルペルピバレート、t-ブチルペルピバレート、t-ブチルペルネオヘキサノエート、t-ブチルペルイソブチレート、t-ブチルペル-

10

20

30

40

50

2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルペルイソノナノエート、t - ブチルペルマレエート、t - ブチルペルベンゾエート、ジ(2 - エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ(4 - t - ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、ジアセチルペルオキシジカーボネート、アリルペルエステル、クミルペルオキシネオデカノエート、t - ブチルペル - 3,5,5 - トリメチルヘキサノエート、アセチルシクロヘキシルスルホニルペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、t - アミルペルネオデカノエートである。特に適した重合開始剤は、水溶性アゾ開始剤、例えば2,2 - アゾビス(2 - アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2 - アゾビス(N,N - ジメチレン)イソブチルアミジン二塩酸塩、2 - (カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2,2 - アゾビス[2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル)プロパン]二塩酸塩および4,4 - アゾビス(4 - シアノ吉草酸)である。前記重合開始剤は、一般的な量で、例えば重合されるモノマーに対して0.01 ~ 5重量%、有利には0.1 ~ 2.0重量%の量で使用する。

10

更に、適当な開始剤はレドックス触媒である。レドックス触媒は酸化成分として、少なくとも1つの前記のペル化合物および還元成分として、例えばアスコルビン酸、グルコース、ソルボース、亜硫酸水素アンモニウムまたはアルカリ金属亜硫酸水素塩、亜硫酸アンモニウムまたはアルカリ金属亜硫酸塩、チオ硫酸アンモニウムまたはアルカリ金属チオ硫酸塩、次亜硫酸アンモニウムまたはアルカリ金属次亜硫酸塩、ピロ亜硫酸アンモニウムまたはアルカリ金属ピロ亜硫酸塩、硫化アンモニウムまたはアルカリ金属硫化物、金属塩、例えば鉄(II)イオンまたは銀イオンまたはヒドロキシメチルスルホキシル酸ナトリウムを含有する。レドックス触媒の還元成分として、有利にはアスコルビン酸または亜硫酸ナトリウムを使用する。重合に使用されるモノマーの量に対して、例えばレドックス触媒系の還元成分 3×10^{-6} ~ 1モル%およびレドックス触媒の酸化成分0.001 ~ 5.0モル%を使用する。

20

重合を高エネルギー放射線の作用により開始する場合は、開始剤として一般に光開始剤を使用する。これらは、例えば - 開裂化合物、水素引き抜き系または他のアジ化物であってもよい。これらの開始剤の例は、ベンゾフェノン誘導体、例えばミヒラーケトン、フェナントレン誘導体、フルオレン誘導体、アントラキノン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ベンゾインエーテルおよびその誘導体、アゾ化合物、例えば前記のラジカル形成剤、置換されたヘキサアリアルビスイミダゾールまたはアシルホスフィンオキシドである。アジ化物の例は、2 - (N,N - ジメチルアミノ) - エチル4 - アジドシナメート、2 - (N,N - ジメチルアミノ) - エチル4 - アジドナフチルケトン、2 - (N,N - ジメチルアミノ) - エチル4 - アジドベンゾエート、5 - アジド - 1 - ナフチル2 - (N,N - ジメチルアミノ) - エチルスルホン、N - (4 - スルホニルアジドフェニル)マレイミド、N - アセチル - 4 - スルホニルアジドアニリン、4 - スルホニルアジドアニリン、4 - アジドアニリン、4 - アジドフェンアシルプロミド、p - アジド安息香酸、2,6 - ビス(p - アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、および2,6 - ビス(p - アジドベンジリデン) - 4 - メチルシクロヘキサノンである。光開始剤を使用する場合は、一般に重合されるモノマーに対して0.01 ~ 5重量%の量で使用する。

30

40

重合可能な水性混合物は、成分(e)として少なくとも1種の界面活性剤0.1 ~ 20重量%を含有する。界面活性剤はフォームの製造および安定化に基本的に重要である。アニオン性、カチオン性または非イオン性界面活性剤または互いに相容性の界面活性剤混合物を使用してもよい。低分子量またはポリマーの界面活性剤を使用してもよく、異なる種類または同じ種類の界面活性剤の組合せ物が有利であることが判明した。非イオン性界面活性剤は、例えばアルコール、アミン、フェノール、ナフトールまたはカルボン酸に対するアルキレンオキシド、特にエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび/またはブチレンオキシドの付加生成物である。使用される界面活性剤は、有利には少なくとも10個の炭素を有するアルコールに対するエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドの付加生成物、アルコール1モルに対して添加されるエチレンオキシドおよび/またはプロ

50

ピレンオキシド 3 ~ 200 モルを含有する付加生成物である。付加生成物はブロックの形のまたはランダムな分散の形のアルキレンオキシド単位を有する。非イオン性の界面活性剤の例は、獣脂アルコール 1 モルに対するエチレンオキシド 7 モルの付加生成物、エチレンオキシド 9 モルと獣脂アルコール 1 モルの反応生成物および獣脂アルコール 1 モルに対するエチレンオキシド 80 モルの付加生成物である。他の市販の非イオン性界面活性剤は、アルコール 1 モル当たりエチレンオキシド 5 ~ 12 モル、特にエチレンオキシド 7 モルを有するオキソアルコールまたはチーグラアルコールの反応生成物からなる。他の市販の非イオン性界面活性剤は、ヒマシ油のエトキシ化により得られる。例えばヒマシ油 1 モルに対してエチレンオキシド 12 ~ 80 モルを付加する。他の市販の生成物は、例えばエチレンオキシド 18 モルと獣脂アルコール 1 モルの反応生成物、 C_{13} / C_{15} -オキソアルコール 1 モルに対するエチレンオキシド 10 モルの付加生成物、またはエチレンオキシド 7 ~ 8 モルと C_{13} / C_{15} -オキソアルコール 1 モルの反応生成物である。他の適当な非イオン性界面活性剤はフェノールアルコキシレート、例えばエチレンオキシド 9 モルと反応させた *p*-*t*-ブチルフェノールまたは $C_{12} \sim C_{18}$ -アルコール 1 モルとエチレンオキシド 7.5 モルの反応生成物のメチルエーテルである。

前記の非イオン性界面活性剤は、例えば硫酸でエステル化することにより、相当する硫酸の半エステルに変換することができる。硫酸の半エステルはアルカリ金属塩またはアンモニウム塩の形でアニオン界面活性剤として使用する。適当なアニオン界面活性剤の例は、脂肪アルコールに対するエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドの付加生成物の硫酸半エステルのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸またはアルキルフェノールエーテルスルフェートのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩である。前記種類の生成物は市販されている。例えばエチレンオキシド 106 モルと反応させた C_{13} / C_{15} -オキソアルコールの硫酸半エステルのナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のトリエタノールアミン塩、アルキルフェノールエーテルスルフェートのナトリウム塩、およびエチレンオキシド 106 モルと獣脂アルコール 1 モルとの反応生成物の硫酸半エステルのナトリウム塩が市販のアニオン界面活性剤である。他の適当なアニオン界面活性剤は C_{13} / C_{15} -オキソアルコールの硫酸半エステル、パラフィンスルホン酸、例えば C_{15} -アルキルスルホネート、アルキル置換ベンゼンスルホン酸、およびアルキル置換ナフタレンスルホン酸、例えばドデシルベンゼンスルホン酸およびジ-*n*-ブチルナフタレンスルホン酸および脂肪アルコールホスフェート、例えば C_{15} / C_{18} -脂肪アルコールホスフェートである。重合可能な水性混合物は、非イオン性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤の組合せ物、または非イオン性界面活性剤の組合せ物またはアニオン性界面活性剤の組合せ物からなってもよい。カチオン性界面活性剤も適当である。これらの例は、エチレンオキシド 6.5 モルとオレイルアミン 1 モルとのジメチルスルフェート-四級化反応生成物、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルピリジニウムブロミド、およびトリエタノールアミンのジメチルスルフェート-四級化ステアリルエステルであり、これは有利にはカチオン性の界面活性剤として使用する。

重合可能な水性混合物の界面活性剤含量は 0.1 ~ 20 重量%、有利には 0.5 ~ 10 重量%である。多くの場合に重合可能な水性混合物は 1.5 ~ 6 重量%の界面活性剤含量を有する。

重合可能な水性混合物は、成分 (f) として少なくとも 1 種の可溶化剤を含有してもよい。本発明の目的のために、これらは水と混和可能な有機溶剤、例えばアルコール、グリコール、ポリ(エチレングリコール)およびこれから誘導されるモノエーテルであり、この場合にモノエーテル分子は二重結合を含有しない。適当なエーテルはメチルグリコール、ブチルグリコール、ブチルジグリコール、メチルジグリコール、ブチルトリグリコール、3-エトキシ-1-プロパノールおよびグリセリンモノメチルエーテルである。

重合可能な水性混合物は 1 種以上の可溶化剤 0 ~ 50 重量%を有する。可溶化剤を使用する場合は、重合可能な水性混合物中のその含量は、有利には 25 重量%までである。

重合可能な水性混合物は増粘剤、気泡安定剤、重合調節剤、充填剤および気泡核形成剤を

10

20

30

40

50

含有してもよい。例えばフォーム構造を最適にするためにおよびフォーム安定性を改良するために増粘剤を使用し、これにより重合中にフォームがわずかしか収縮しない。適当な増粘剤は、水性系の粘度を大きく増加するこの目的のために周知のすべての天然および合成のポリマーである。これらは水で膨潤可能なまたは水溶性の合成および天然のポリマーである。適当な増粘剤は粉末の超吸収体である。増粘剤の詳しい見解は、例えば R. Y. L. Lochhead and W. R. Fron "Cosmetics and Toiletries" 108 95 - 135 (1993, 5月) および M. T. Clarke "Rheological Additives" D. Laba (ed) "Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries" Cosmetic Science and Technology Series Vol. 13 Marcel Dekker Inc. New York 1993 の刊行物に記載されている。

10

増粘剤として適当な水で膨潤可能なまたは水溶性の合成ポリマーは、例えば (a) に記載された酸基を有するモノエチレン性不飽和モノマーの高分子量ポリマー、例えばアクリル酸および/またはメタクリル酸のホモポリマー、またはアクリル酸および/またはメタクリル酸のわずかに架橋したコポリマーおよび少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、例えばブタンジオールジアクリレートである。適当な化合物はアクリルアミドおよびメタクリルアミドの高分子量ポリマーまたは100000より多くの分子量を有するアクリル酸とアクリルアミドのコポリマーである。この種のコポリマーは増粘剤として周知である。周知の増粘剤は高分子量ポリ(エチレングリコール)またはエチレングリコールおよびプロピレングリコールのコポリマーおよび高分子量のポリサッカリド、例えばデンプン、グアールミール、イナゴマメミールまたは天然の物質の誘導体、例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、およびセルロース混合エーテルである。他の増粘剤の群は、水不溶性生成物、例えば親水性または疎水性の形の微細分酸二酸化ケイ素、熱分解珪酸、沈殿珪酸、ゼオライト、二酸化チタン、セルロース粉末、または他の超吸収体と異なる架橋ポリマーの微細分散粉末である。重合可能な水性混合物は30重量%までの量の増粘剤を含有することができる。この種の増粘剤を使用する場合は、重合可能な水性混合物中に0.1~30重量%、有利には0.5~20重量%の量で存在する。

20

フォーム構造を最適にするために、分子中に少なくとも5個の炭素を有する炭化水素を水性反応混合物に添加してもよい。適当な炭化水素の例は、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、およびドデカンである。適当な脂肪族炭化水素は直鎖、分枝鎖または環状であってもよく、発泡中の水性混合物の温度より高い沸点を有する。脂肪族炭化水素はなお重合されていないフォームの水性反応混合物の寿命を延長する。これは重合されていないフォームの取り扱いを容易にし、方法の信頼性を高める。炭化水素は重合可能な水性混合物に対して0~10重量%の量で使用する。使用する場合は、水性混合物中に存在する量は、有利には0.1~5重量%である。

30

超吸収体の特性、例えば水の吸収速度および吸収能力を変動するために、重合調節剤または複数の重合調節剤の混合物を水性反応混合物に添加することが有利である。適当な調節剤の例は、蟻酸、チオ化合物、例えば2-メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸またはアミン、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、モルホリンまたはピペリジンである。重合調節剤の量は、使用されるモノマーに対して10重量%までであってもよい。重合調節剤を使用する場合は、有利には使用されるモノマーに対して調節剤を0.1~5重量%使用する。

40

存在するかまたは存在しない(g)に記載される成分は、使用する場合は、単独でまたは混合物で本発明によるポリマーの製造に使用することができる。しかしながら増粘剤、気泡安定剤、充填剤、気泡核形成剤および重合調節剤の不在で前記の製造を実施することができる。

本発明による吸水性のフォーム状架橋ポリマーの製造において、前記の重合可能な水性混

50

合物を第一工程で発泡する。この目的のために、ラジカルに対して不活性のガスを、水性モノマー相に微細な気泡の形で分散させ、フォームを形成する。例えば粉碎、振動、攪拌または泡立て装置を使用することにより、ガス気泡を導入する。更に、液体で覆われたオリフィスからガスを排出することにより、または乱流現象を利用することによりこの種のフォームを製造することができる。最後に、ワイヤまたはスクリーン上のラメラの形成をこの目的のために利用することができる。適当な場合は、これらの種々の方法を互いに組み合わせてもよい。ラジカルに対して不活性の適当なガスの例は、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、ネオンおよびアルゴンである。有利には窒素を使用する。

発泡および重合は、有利には別々に実施する。重合可能な水性混合物を、例えば尿素/ホルムアルデヒドフォームを製造するために周知の工業的装置中で発泡することができる。

Frisch and Saunders Polymeric Foams 二部 679頁以下(1973)参照。実験的には、最も簡単には、卵泡立て器を装備した従来のキッチン器具を用いて重合可能な水性混合物を発泡することができる。有利には不活性の気相で泡立てたフォームを製造する。使用することができる不活性ガスの例は、窒素、貴ガスまたは二酸化炭素である。フォームを製造するために、反応混合物のすべての成分を組み合わせる。有利にはすべての水溶性成分をまず水に溶解し、引き続き水不溶性物質を添加する。使用される泡立てフォーム製造法および重合可能な水性混合物中に存在する開始剤に依存して、泡立て工程が終了するまで開始剤を混合物に添加しないことが有利である。泡立てフォームの稠度は広い範囲で変動することができる。従って流動しやすい泡立てフォームまたはほかの硬い切断可能なフォームを製造することができる。液体マトリックス中のガス気泡の平均粒度、その粒度分布およびその配置は、界面活性剤、可溶化剤、増粘剤、気泡安定剤、気泡核形成剤、温度および泡立て技術を選択することにより同様に広い範囲で変動することができ、従ってマトリックス材料の密度、連続気泡特性または壁厚を簡単な方法で調節することができる。発泡作業中の重合可能な水性混合物の温度は -10 ~ 100、有利には0 ~ +50 の範囲である。重合可能な水性混合物の成分の沸点より低いフォーム製造温度がつねに使用される。高めた圧力下で、例えば1.5 ~ 2.5バールでフォームを製造することもできる。しかしながら有利には大気圧を使用する。

本発明によるフォームの製造の重要な利点は、フォーム状の超吸収体を製造するこれに関して周知の製造方法に比べて、本発明による製造の第一工程で、例えば6時間までのかなり長い時間にわたり安定であるフォーム状の重合可能な水性混合物が得られ、従って、例えば、問題なく処理できることである。なお重合されていないフォーム混合物は、例えば個々の適用に必要な成形体を製造するために、引き続き重合に適した形状に処理することができる。フォーム状の重合可能な水性混合物の成形中に場合により生じる廃物のフォームは製造工程に容易に戻すことができる。例えば、フォームの重合可能な材料を、所望の厚さで、有利にはこびりつかない被覆が供給されている一時的な支持材料に塗布することができる。フォームは、例えば基体にナイフ塗布することができる。ほかの可能性は、重合可能なフォームの水性混合物を、同様にこびりつかない被覆を有する型に装入し、フォームを重合し、完了することである。

フォーム状の重合可能な水性混合物は長い寿命を有するので、該混合物は複合材料の製造に適している。従って、例えば重合可能なフォームを泡立て工程後に、永久的支持材料、例えばポリマーフィルム(例えばポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリアミドから製造されるフィルム)または金属フィルム、ウェブ、毛羽、薄葉紙、織物、天然または合成繊維、またはほかのフォームに塗布することができる。複合材料の製造において、若干の場合には、重合可能なフォームを決められた構造の形でまたは異なる層厚で支持材料に塗布することが有利である。しかしながら、重合可能なフォームを毛羽層に塗布し、この層を含浸させ、重合後に毛羽がフォームの一体成分であるようにすることも可能である。第一工程で得られるフォーム状の重合可能な水性混合物は成形して大きなブロックを形成し、重合することができる。ブロックは、重合後に、切断して小さな成形体を形成することができる。フォーム状の重合可能な水性混合物を基体に塗布し、フォーム層を、最初に使用される基体と異なる材料からなってもよいフィルム、ウェブ、薄葉紙、織物、

10

20

30

40

50

繊維またはほかのフォームで被覆し、場合によりフィルム、ウェブ、薄葉紙、織物、繊維またはほかのフォームで更に被覆してフォームを再び塗布することにより、サンドイッチ型構造を製造することもできる。引き続き、第二工程で、複合材料を重合する。しかしながら更にフォーム層を有するサンドイッチ型構造を製造することもできる。

本発明による超吸収体を製造する方法の第二工程で、フォームの重合可能な水性混合物を重合する。使用される開始剤に依存して、温度の上昇により、光的作用により、電子線の照射により、または温度の上昇および光的作用により、重合を実施することができる。フォームの重合可能な水性混合物の温度は、技術的に一般的なすべての方法により、例えばフォームを加熱可能なプレートと接触することにより、重合可能なフォームに赤外線を用いることにより、またはマイクロ波加熱により高めることができる。約1ミリメートルまでの層厚を有する本発明のフォーム層を、例えば片側から加熱するか、または特に片側から照射することにより製造する。厚いフォーム層、例えば数センチメートルの厚さのフォームを製造すべき場合は、重合可能なフォーム材料のマイクロ波加熱が特に有利であり、それはこの方法で比較的均一な加熱が達成されるからである。この場合に、例えば20 ~ 180、有利には20 ~ 100で重合を実施する。

中程度の厚さ、すなわち約1ミリメートルから約2センチメートルの厚さ、例えば約2ミリメートルから約1センチメートルの厚さを有するフォーム層を、有利には以下の方法で製造する。一方の表面だけで重合を開始する代わりに、本発明によるフォーム材料の層を両方の面で熱処理および/または光の照射により、2つの表面で重合を開始する。本発明により、フォーム層の2つの表面を、同時にまたは同時でなく、または時間をずらせて任意の時間連続して処理することができる。例えばフォーム層の両方の部分表面を同時にまたは時間をずらせて一度、または部分表面毎に繰り返して熱処理することができる。光照射により、同じ操作を使用することができる。しかしながら熱および光を用いてそれぞれの部分表面を処理する可能性が存在し、熱および光は同時にまたは所望により連続して、一度またはフォーム層の同じ部分表面に繰り返して作用することができる。しかしながら、一般には熱および/または光をフォーム層の部分表面毎に一度適用することが最も好ましい。

熱処理を有利には接触加熱により実施し、このために使用される支持材料は一般に不透明であるので、最も有利には、一方の部分表面を接触加熱し、例えば同時に反対の部分表面を照射することにより両面の重合の開始を実施する。特に複合材料を製造するために、この変法および両面の接触加熱が適している。

2つの面で重合を開始する場合に、熱処理は、一般に約50 ~ 約200、有利には約80 ~ 約160の範囲で、フォーム層の部分表面当たり典型的には約0.5 ~ 約25分、有利には約2 ~ 約15分の接触時間で実施する。有利にはUV / 可視領域の光線を照射のために使用し、例えば約200 nmより大きく約750 nmまで、例えば約250 nmから約700 nmまでの波長を有する光線、例えば315 ~ 400 nmの波長のUV - A放射線を使用する。照射の時間は同様に、フォーム層の部分表面当たり約0.5 ~ 約25分、有利には約1 ~ 10分の範囲である。

フォーム層の同じかまたは反対の部分表面の熱処理と照射の組合せの場合に、熱処理および照射のそれぞれの時間は同じかまたは異なってもよい。しかしながら、フォーム層の組成および厚さ、使用される重合開始剤の種類および量、光の強度および波長、接触加熱装置の温度およびほかの基準に依存して、熱処理および照射を異なる長さの時間にわたり実施することが有利である。選択される時間は、例えば時間的に連続して継続する。例えば第一の部分表面を3分加熱し、引き続き、例えば反対の第二の部分表面を2分照射する。これに引き続き、例えば第一および/または第二の部分表面を2分熱処理してもよい。適当な場合は、選択時間を維持してまたは変動して、一度または二回以上この熱処理のリズムを繰り返してもよい。しかしながら選択される時間を重ねることもできる。例えば照射を熱処理時間の一部のために維持することができる。こうして、例えばフォーム層の第一の部分表面を、例えば2分加熱し、引き続き、例えば更に4分加熱し、これと同時に反対の表面を4分照射することができる。同様に、最初に2つの部分表面を、例えば3分

10

20

30

40

50

同時に加熱または照射し、引き続き一方の部分表面の熱処理を、他方の部分表面の照射が終了した後に、例えば2分継続することも考えられる。この処理サイクルは、適当な場合は、選択される時間間隔を維持してまたは変動して、一度または二回以上繰り返すこともできる。

フォームの重合可能な材料上の光の作用により重合を開始する場合は、放出スペクトルが使用される光開始剤に適合するかぎり、すべての常用の照明源を使用することができる。重合を照明により開始する場合は、有利には光開始剤と熱開始剤の組合せを使用するか、または有利には熱開始剤として作用することもできる光開始剤、例えばアゾ開始剤を使用する。重合の高い熱により重合中にフォームが大いに加熱されるので、重合は特に速く達成され、効果的な重合反応の実施を達成する。重合を光の作用により開始する場合は、重合温度は0~150、有利には10~100の範囲である。

本発明の方法の実質的な利点は、フォームの重合可能な水性混合物の構造を実質的に維持して重合を実施する、すなわち重合可能なフォームが重合中に容積においてわずかしき変化しないことである。重合反応は開始温度、開始方法または熱の除去に影響される。重合温度は、有利には重合可能な水性混合物の沸騰を阻止するために調節する。重合が進行すると同時に、ゲル形成の増加によりフォームの固化が生じる。重合が終了後、水30~80重量%を含有するフォームのヒドロゲルが存在する。フォームは、少なくとも一部分連続気泡構造を有する。超吸収体としてフォームを使用するために、残留水分1~60重量%、有利には15~35重量%が好ましい。従って重合中に製造されたフォームのヒドロゲルは一般に乾燥している。柔軟なフォームを得るために、いくらかの水分含量を有しなければならない。含水量は製造されるフォームの密度にきわめて依存する。密度が高いほど、設定されなければならない残留水分は多くなる。従って水35~60重量%の下限がきわめて有利である。きわめて高い固体含量を有するバッチを重合し、きわめて高い密度を有するフォームを形成する場合は、必要な柔軟性を得るために、重合の後にフォームを更に湿らせることが必要である。

フォームを常用の方法を使用して、例えば熱ガス流で加熱することにより、真空を適用することにより、赤外線照射により、またはマイクロ波加熱により乾燥することができ、この場合にマイクロ波加熱が再び多くの容積の成形体の乾燥に有利であることが判明した。本発明の方法を用いて、比較的硬質であり、完全な乾燥状態で脆い、大部分がまた少なくとも一部が連続気泡の超吸収体フォームが得られる。しかしながら多くの適用のためには、柔軟なフォームが要求され、最初に得られる比較的硬質の、脆いフォームを柔軟にすることができる。これは、外部の可塑剤を使用することにより、または内部の柔軟化により達成することができる。

外部の可塑剤は、ゲル形成成分のほかに、発泡する前に反応混合物に添加するか、または後でフォームに適用する成分である。使用される可塑剤の例は、親水性および疎水性物質である。外部の柔軟化は、まず決められた残留含水量の具体的な設定により達成される。更に、例えばポリオール、例えばグリセリン、ポリ(アルキレングリコール)、例えばポリ(エチレングリコール)またはポリ(プロピレングリコール)またはカチオン界面活性剤を使用することにより柔軟性を改良することができる。適当なカチオン界面活性剤の例は、オレイルアミン1モルとエチレンオキシド5~10モルのジメチルスルフェート-四級化反応生成物、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルピリジニウムプロミド、長鎖脂肪酸のエタノールアミンエステル、例えばジエタノールアミンステアレート、エタノールアミンステアレート、およびトリエタノールアミンステアレートであり、これらは有利には外部可塑剤として使用される。フォームの内部柔軟化はゲル構造に配合される可塑剤成分の使用である。これらの成分はそれ自体不飽和の基を有し、重合中にモノマー(b)として重合可能な水性混合物中に存在し、ゲル構造と一緒に配合されるか、またはゲル形成物質と反応する物質である。内部可塑剤は超吸収体からなるポリマーのガラス温度を低下することを目的とする。内部可塑剤の例は、オレフィン、エチレン性不飽和C₃~C₅-カルボン酸および一価のC₂~C₃₀-アルコールのエステルまたはモノエチレン性不飽和C₃~C₅-カルボン酸のポリ(エチ

10

20

30

40

50

レングリコール)モノエステルまたはポリ(プロピレングリコール)モノエステルである。内部の柔軟化のために、モノマー(a)と共に形成されるコポリマーのガラス温度を低下するモノマー(b)、例えば少なくとも4個の炭素を有する飽和カルボン酸のビニルエステル、アルキル基中に少なくとも2個の炭素原子を有するアルキルビニルエーテル、ビニルラクタムおよびアルキル置換スチレン、例えばエチルスチレンが適している。

すでに記載されるように、本発明の超吸収体フォームに、製造中においても不均一な密度が生じることがある。これは、前記成分のモノマーとして、

(a)アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸またはこれらの混合物、および

(c)少なくとも1種の水溶性架橋剤および少なくとも1種の水不溶性架橋剤の混合物を使用する場合に、特に有利である。

しかしながらフォームの架橋度を後で変性することが好ましい。この目的を達成するために、例えばフォーム製造条件下で架橋反応を生じないが、後で使用することができる特定の条件下で、例えばかなり高めた温度の結果として、ゲル構造中にほかの架橋点を形成できる適当なモノマーを添加することにより、重合中にゲルに潜在性架橋座を組み込むことができる。この種のモノマーの使用の例は、高めた温度で、すなわち150以上で、フォーム構造中でカルボキシルと反応することができるヒドロキシル含有化合物の組み込みである。潜在性架橋座を有する適当な化合物の例は、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、グリセリンのモノアクリル酸エステル、少なくとも2個のエチレングリコール単位を有するポリ(エチレングリコール)のモノアクリレートまたはメタクリレート、少なくとも2個のプロピレングリコール単位を有するポリ(プロピレングリコール)のモノアクリレートまたはモノメタクリレート、および多価アルコールのモノメタクリレート、例えばヒドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートまたはグリセリンモノメタクリレートである。

均一な後架橋のほかの可能な方法は、架橋剤、すなわち適当な条件下で、例えば70より高い加熱でフォームのヒドロゲルの酸基と反応することができる少なくとも2個の反応性基を有する化合物の引き続く添加である。この場合に、架橋剤が深く浸透するように制御して不均一な架橋密度を変性することも可能である。適当な架橋剤はポリマーマトリックスカルボキシルと共有結合またはイオン結合を形成する。これは同じかまたは異なる種類の少なくとも2個の官能基、例えばヒドロキシル、アミノ、第四級アンモニウム、イソシアネート、エポキシ、アジリジノ、エステルまたはアミドを有する化合物である。有利な架橋剤は多価アルコール、例えばグリセリンまたはビスエポキシドである。架橋剤は、例えば噴霧、浸漬または気相沈殿によりフォーム材料に塗布してもよい。

本発明の超吸収体は、例えば $10^{-3} \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 、有利には $0.05 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する。フォーム密度は重量分析法により、たとえば3~5mmの決められた厚さを有する均一なフォーム層から鋭いナイフで長さ5cmの面を有する正方形を切断することにより決定する。試料を計量し、得られた重量を寸法から計算した容積で割る。

フォームの超吸収体から抽出可能な内容物の量を決定するために、乾燥したおよび粉碎したフォーム試料を濃度0.9重量%の塩化ナトリウム溶液に分散させ、分散液を1時間攪拌する。引き続きフォーム材料を濾過し、濾液中の抽出可能な内容物の量を滴定により決定する。

フォームの超吸収体1g当たりの水吸収能力はそれぞれ重さ1gの、厚さ3mmを有するフォーム断片で決定する。この場合にティーバッグ試験により保有率を調べる。試験に使用される液体は濃度0.9%塩化ナトリウムである。フォーム材料1gをティーバッグ中に配置し、引き続きティーバッグが完全に膨潤するために十分な空間を残すことが保証されるように配慮して、ティーバッグを密閉する。引き続きティーバッグを決められた時間液体に浸漬し、10分間液体を排出した後に再び計量する。吸収能力を計算するために、フォームの超吸収体を有しないティーバッグを溶液に浸漬し、前記の10分間の排出時間後にティーバッグの重量を決定する空試験を実施しなければならない。この場合に吸収能

10

20

30

40

50

力は以下の式(1)で表される。

吸収能力 = (超吸収体フォームを有するティーバッグの重量 - 空試験のティーバッグの重量) / (超吸収体フォームの最初の重量) (1)

保有率は以下のように決定する。

前記と同じ操作を行うが、排出する代わりに、ティーバッグを加速度250gで3分間遠心分離する。以下の式(2)を使用して保有率を計算する。

保有率 = (遠心分離後のティーバッグの重量 - 空試験のティーバッグの重量) / (超吸収体フォームの最初の重量) (2)

吸収速度(以下ASと記載する)は、均一な厚さ3mmを有するフォーム層から鋭いナイフを使用して長方形の試料を切断し、ペトリ皿に試料上の合成の尿20gを注ぎ、ストップウォッチでフォームが合成の尿を完全に吸収するために必要な時間を測定することにより決定した。吸収速度(AS、g/g・秒)は以下の式(3)から計算する。

$AS = 20 \text{ g} / [1 \text{ g} \cdot \text{測定時間(秒)}]$ (3)

更に、この試験において、液体吸収の均一性を6点等級基準により評価する。等級1~6は以下の意味を表す。

1: フォームは最初から均一に膨潤する。

2: フォームは数秒後に均一に膨潤する。

3: フォームは30秒後に均一に膨潤する。

4: フォームはすべての時間不均一に膨潤するが、ごく一部は影響される。

5: フォームはすべての時間不均一に膨潤するが、かなりの部分が影響される。

6: フォームはすべての時間表面のみで膨潤する。

合成の尿の組成:

以下の塩を蒸留水1リットルに溶かす。

KCl 2.00g

Na₂SO₄ 2.00g

NH₄H₂PO₄ 0.85g

(NH₄)₂HPO₄ 0.15g

CaCl₂ 0.19g

MgCl₂ 0.23g

使用される塩は無水物でなければならない。

膨潤した状態でのフォーム安定性:

前記の試験で得られた試料で4点等級基準を使用して膨潤した材料の安定性を評価した。

等級1~4は以下の意味を表す。

1: フォームはペトリ皿から損傷せずに除去することができ、引き裂かれずに180°まで曲げることができる。

2: フォームはペトリ皿から損傷せずに除去することができる。

3: フォームはペトリ皿から除去する際に引き裂かれる。

4: フォームは分解して、はらばらのゲル堆積物を形成する。

前記の吸水性のフォーム状架橋ポリマーは、文献に記載されたフォーム状超吸収体が使用されるすべての目的に使用することができる。このポリマーは、例えば体液を吸収するために使用される衛生用品および傷を保護する手当て材料に使用する。前記ポリマーは、例えばおむつ、生理用ナプキン、失禁用品に、吸水成分として適している。ポリマーは複合材料の形で使用することができる。フォーム状超吸収体は、更にシール材料、土壌改良剤、土壌代用物、および包装材料として使用することもできる。フォームの超吸収体を含む製品の具体的な構成は、例えばWO-A-94/22502号に詳しく記載されている。フォーム状超吸収体は、更に汚泥の脱水、水性塗料の増粘、例えば粉末のフォーム状超吸収体を固化が生じるまで水性塗料残留物に添加することによる未使用の水性塗料または染料の残留量の処理に適している。更にフォームの吸水性架橋ポリマーは水含有オイルの脱水に使用することができる。このポリマーは、例えば150μm~5mmの平均粒子直径を有する粉末の形で、前記の適用に使用することができる。

10

20

30

40

50

前記フォームは、その特性により、体液を保存する衛生用品における種々の機能を果たすことができる。

取得

分散および/または

保存。

体液の保存は完全にフォームにより行われるが、取得および分散に関しては、必要により、ふくらみの多い不織布、ポリプロピレンウェット、ポリエステルウェットまたは化学的に変性されたセルロースをフォーム上の層として補強するために使用してもよい。

以下の例においてパーセントはほかにことわりのない限り重量%である。

例 1

ガラスビーカー中で電磁攪拌機を使用して以下の成分を混合した。

水中の濃度 37.3% アクリル酸ナトリウム溶液 224.23 g、

水 49.68 g、

アクリル酸 21.36 g、

獣脂アルコール 1 モルに対してエチレンオキシド 80 モルを添加した生成物 3.15 g

、

ペンタン 1.58 g、

エチレンオキシド 20 モルでエーテル化したグリセリンのトリアクリル酸エステル 1.05 g、

1,4-ブタンジオールジアクリレート 0.53 g

生じる均一な混合物を 2 l フラスコに入れ、アルゴンを底部から導入する。それぞれ形式 RW20DZM Janke and Kunkel の攪拌機に接続されている 2 つの卵泡立て器をフラスコに挿入する。フラスコが毎時 80 l の速度で反応混合物を介して泡立つようにアルゴン流を調節する。2 つの攪拌機を最初に 60 rpm の速度に調節する。微細に粉碎した超吸収体 (粒度 100 μm 未満) 45.00 g を反応混合物に添加し、均一に混合する。開いたフラスコ開口をパラフィンでほぼ完全に密閉し、攪拌機の速度を 1000 rpm に調節する。混合物をこの速度で 20 分攪拌し、攪拌が終了する 5 分前に濃度 3% の 2,2-アゾピス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 11.9 g をフラスコに添加する。攪拌時間が終了後、微細な気泡の容易に流動可能な泡立てたフォームが得られる。フォームを 3 mm の高さの縁を有するテフロン処理したアルミニウム型 (幅 10 cm、長さ 20 cm) に注ぎ、常用のホットプレート (Ceran 500) 上で、125 °C で 6 分重合し、この間に同時に他方の面から UV ランプ (UV 1000 Hoehnle) で照射する。

得られたフォーム層を真空乾燥棚中で 70 °C で完全に乾燥する。完全に乾燥した試料の一部を抽出可能な内容物の量を決定するために粉末にする。蒸留水を用いて残りの部分を含水量 25% に調節し、湿ったフォームを平衡のために密閉したポリエチレンバッグ中に夜通し保存する。

得られた試験結果を表 1 に記載する。

例 2

例 1 を繰り返すが、ただし今回はフォームを 120 °C の温度に加熱した 2 つのテフロン処理したアルミニウムプレートの間で、層厚 3 mm で終了するまで重合する。

得られた試験結果を表 1 に記載する。

例 3

例 1 を繰り返すが、ただし今回はガラスプレートに層厚 3 mm で散布する。例 1 で使用されるように、UV ランプを用いてフォーム試料を両側から同時に 4 分照射する。

得られた試験結果を表 1 に記載する。

例 4

例 1 を繰り返すが、ただし今回はフォームを層厚 2 mm で塗布する。

得られた試験結果を表 1 に記載する。

例 5

10

20

30

40

50

例 1 を繰り返すが、ただし今回はフォームを層厚 4 mm で塗布する。
得られた試験結果を表 1 に記載する。

例 6

例 1 を繰り返すが、ただし今回はフォームを層厚 6 mm で塗布する。
得られた試験結果を表 1 に記載する。

例 7

以下の成分をローラースタンド上のねじ込みキャップボトル中で夜通し均一に混合する。
水中の濃度 37.3% アクリル酸ナトリウム 224.23 g、
アクリル酸 21.36 g、
トリメチロールプロパントリアクリレート 1.10 g、
C₁₃/C₁₅-オキソアルコールの硫酸半エステルナトリウム塩 4.20 g、
N a t r o x o l 2 5 0 H 4 B R (ヒ ド ロ キ シ エ チ ル セ ル ロ ー ス A q u a l o n 社) 1
. 1 0 g

10

前記混合物 100 g を、CO₂下で、2つの泡立て器を有する Bosch キッチン装置中
で混合速度 4 で攪拌し、フォームを形成する。引き続き 2, 2 - アゾピス (2 - アミジ
ノプロパン) 二塩酸塩の濃度 3% 水溶液 4.00 g およびペンタン 5 g を添加し、混合物
を更に 5 分攪拌する。微細な気泡の容易に流動する泡立てフォームが得られる。

ほかの操作は例 1 と同じである。

得られた試験結果を表 1 に記載する。

比較例 1

20

例 1 を繰り返すが、ただし今回は 125 で通常のホットプレート上で片面加熱により 6
分重合し、高さ 3 mm のフォームを形成する。

得られた試験結果を表 2 に記載する。

比較例 2

例 1 を繰り返すが、ただし今回はフォームを、前記の UV ランプを用いて 6 分照射し、層
厚 3 mm のフォームを形成する。

得られた試験結果を表 2 に記載する。

比較例 3

例 1 を繰り返すが、ただし今回はフォームを長方形のポリプロピレン容器 (幅 20 cm、
長さ 20 cm) に層厚 3 mm で注ぎ、2250 W の出力を有するマイクロ波炉中で 5 分重
合する。

30

得られた試験結果を表 2 に記載する。

比較例 4

例 1 を繰り返すが、ただし今回はフォームを出力 60 W の赤外線ランプを用いて片面に 8
分照射し、層厚 3 mm のフォームを形成する。

得られた試験結果を表 2 に記載する。

比較例 5

例 1 を繰り返すが、ただし今回はフォームを片側から 6 分加熱し、他方の面から前記形式
の赤外線ランプを用いて照射する。

得られた試験結果を表 2 に記載する。

40

比較例 6

例 5 を繰り返すが、ただしフォームを例 1 に記載の UV ランプを用いてガラスプレート
を介して照射し、一方同時に前記の赤外線ランプを用いて未処理の面から照射する。

得られた試験結果を表 2 に記載する。

表1：本発明によるフォームの特性

| 例 No. | フォーム層の外観 | 密度 [g/cm ³] | 吸収率 ^{a)} [g/g] | 保有率 ^{b)} [g/g] | 抽出可能 [%] | ASC) [g/g 秒] |
|-------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------|--------------------|
| 1 | 連続気泡フォーム構造、両面均一、重合しないフォーム残留物なし | 0.52 | 23.5 | 10.1 | 9.0 | 0.91 |
| 2 | 連続気泡フォーム構造、両面均一、重合しないフォーム残留物なし | 0.48 | 24.1 | 10.3 | 8.0 | 0.80 |
| 3 | 連続気泡フォーム構造、両面均一、重合しないフォーム残留物なし | 0.53 | 22.8 | 9.8 | 9.3 | 0.95 |
| 4 | 連続気泡フォーム構造、両面均一、重合しないフォーム残留物なし | 0.46 | 23.3 | 9.7 | 11.1 | 1.24 |
| 5 | 連続気泡フォーム構造、両面均一、重合しないフォーム残留物なし | 0.49 | 21.8 | 9.5 | 10.4 | 0.89 |
| 6 | 連続気泡フォーム構造、両面均一、重合しないフォーム残留物なし | 0.51 | 23.6 | 10.2 | 9.2 | 0.77 |
| 7 | 連続気泡フォーム構造、両面均一、重合しないフォーム残留物なし | 0.49 | 23.4 | 10.5 | 9.2 | 1.35 |

a) 吸収能力は式(1)により決定した

b) 保有率は式(2)により決定した

c) 吸収速度は式(3)により決定した

表2：本発明によらないフォームの特性

| 例 No. | フォーム層の外観 | 密度 [g/cm ³] | 吸収率 ^{a)} [g/g] | 保有率 ^{b)} [g/g] | 抽出可能割合 [%] | AS ^{c)} [g/g 秒] |
|-------|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|--------------------------|
| 1 | 加熱しない面で著しいスキン形成、加熱した面でわずかなスキン形成 | 0.55 | 23.5 | 10.4 | 9.3 | <0.06 |
| 2 | 照射面で連続気泡構造、照射しない面で重合しない残留物 | 0.46 | 21.8 | 9.2 | 15.8 | 1.18 |
| 3 | 直径1～3 cmのいくつかの孔、重合しないフォーム | 0.49 | 21.6 | 8.9 | 0.49 | - |
| 4 | 赤外線照射面できわめて顕著なスキン形成、照射しない面で少量の重合しないフォーム残留物 | 0.53 | 22.8 | 9.0 | 14.3 | 0.14 |
| 5 | 赤外線照射面できわめて顕著なスキン形成、接触加熱面で連続気泡構造 | 0.55 | 23.6 | 10.1 | 10.2 | 0.15 |
| 6 | 赤外線照射面できわめて顕著なスキン形成、UV加熱面で連続気泡構造 | 0.56 | 22.9 | 9.8 | 9.5 | 0.18 |

a) 吸収能力は式(1)により決定した

b) 保有率は式(2)により決定した

c) 吸収速度は式(3)により決定した

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
 A 6 1 L 15/60 (2006.01) A 6 1 L 15/01
 A 6 1 L 15/16 (2006.01)
- (72)発明者 ハンス ヨアヒム ヘーンレ
 ドイツ連邦共和国 D 6 7 4 3 5 ノイシュタット ベールエッカーシュトラーセ 2 7
- (72)発明者 マンフレート ヴァルター
 ドイツ連邦共和国 D 6 7 3 4 6 シュパイアー ハンス ブルマン アレー 1 8
- (72)発明者 ユルゲン トロプシュ
 ドイツ連邦共和国 D 6 7 3 5 4 レーマーベルク イム オーベレン ベルク 8 1
- (72)発明者 イェンス クレーメスケッター
 ドイツ連邦共和国 D 6 7 0 6 3 ルートヴィッヒスハーフェン ガルテンシュトラーセ 1 4
- (72)発明者 グナー ショルニック
 ドイツ連邦共和国 D 6 7 2 7 1 ノイライニンゲン ドクトーア コンラート アーデナウアー
 シュトラーセ 8
- (72)発明者 トーマス アンシュトック
 ドイツ連邦共和国 D 6 7 2 5 6 ヴァイゼンハイム コンラート アーデナウアー シュトラ
 ーセ 9

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特表平 1 1 - 5 1 4 6 9 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 9/30

C08F 2/16 - 2/30

C08F 2/48 - 2/50

C08F 20/02 - 20/06,22/02,28/02,30/02