

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-522403

(P2013-522403A)

(43) 公表日 平成25年6月13日(2013.6.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 2/00 (2006.01)	C08F 2/00 A	3B200
C08J 7/00 (2006.01)	C08J 7/00 CEYZ	4F073
C08F 20/06 (2006.01)	C08F 20/06	4J011
A61F 13/49 (2006.01)	A41B 13/02 D	4J100
A61F 13/53 (2006.01)	A61F 13/18 307B	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-557484 (P2012-557484)
 (86) (22) 出願日 平成23年3月9日 (2011.3.9)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年11月19日 (2012.11.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/053498
 (87) 国際公開番号 W02011/113728
 (87) 国際公開日 平成23年9月22日 (2011.9.22)
 (31) 優先権主張番号 10157563.7
 (32) 優先日 平成22年3月24日 (2010.3.24)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 10156483.9
 (32) 優先日 平成22年3月15日 (2010.3.15)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

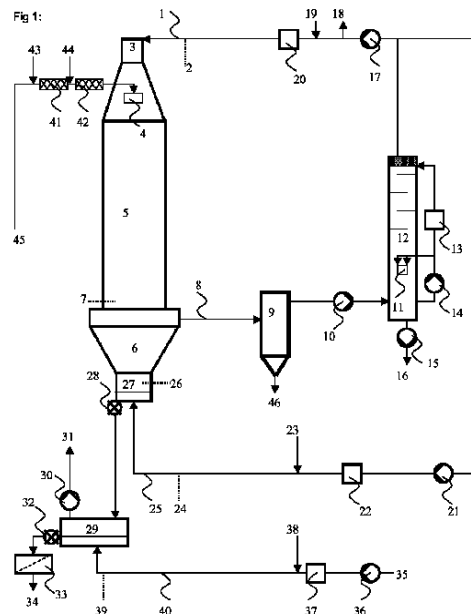
(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モノマー溶液の液滴の重合による水吸収ポリマー粒子の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、周囲加熱気相においてモノマー溶液の液滴を重合し且つガス並流を重合室に流すことによる水吸収ポリマー粒子の製造方法であって、該水吸収ポリマー粒子を、少なくとも1種のスルフィン酸、スルホン酸及び/又はそれらの塩で被覆することを含む、前記製造方法に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

周囲加熱気相において、

- a) 酸基を有し且つ少なくとも部分的に中和されてよい少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマー、
- b) 少なくとも 1 種の架橋剤、
- c) 少なくとも 1 種の開始剤、
- d) 任意に a) に記載されたモノマーと共重合可能な 1 種以上のエチレン性不飽和モノマー、
- e) 任意に 1 種以上の水溶性ポリマー、及び
- f) 水

10

を含むモノマー溶液の液滴を重合し、且つガス並流を重合室に流すことによる水吸収ポリマー粒子の製造方法であって、重合室を出るガスの温度が 90 ~ 150 であり、重合室内のガス速度が 0.1 ~ 2.5 m/s であり、水吸収ポリマー粒子を少なくとも 1 種のスルフィン酸、スルホン酸及び / 又はそれらの塩で被覆することを含む、前記製造方法。

【請求項 2】

水吸収ポリマー粒子を、少なくとも 1 種のヒドロキシスルフィン酸、ヒドロキシスルホン酸及び / 又はそれらの塩で被覆する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

水吸収ポリマー粒子を、0.01 質量% ~ 5 質量%の少なくとも 1 種のスルフィン酸、スルホン酸及び / 又はそれらの塩で被覆する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

重合室を出るガスの温度が 115 ~ 125 である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

重合室内のガス速度が 0.7 ~ 0.9 m/s である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

ポリマー粒子のカルボキシレート基との少なくとも 2 つの共有結合を形成可能な基を含む化合物で、水吸収ポリマー粒子を後架橋させる、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 7】

水吸収ポリマー粒子を、無機不活性物質、有機ポリマー、カチオン性ポリマー、多価金属カチオン、還元剤、酸化防止剤、ポリオール、フェームドシリカ及び / 又は界面活性剤で被覆する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

水吸収ポリマー粒子であって、前記ポリマー粒子が、0.86 ~ 0.99 の平均球形度、少なくとも 0.58 g/cm³ のかさ密度、250 ~ 550 μm の平均粒径、及び 1.0 未満の、2 つ以上の空隙を有する粒子に対する 1 つの空隙を有する粒子の比を有し、その際、前記水吸収ポリマー粒子が、少なくとも 1 種のスルフィン酸、スルホン酸及び / 又はそれらの塩で被覆される、前記水吸収ポリマー粒子。

40

【請求項 9】

水吸収ポリマー粒子が、少なくとも 1 種のヒドロキシスルフィン酸、ヒドロキシスルホン酸及び / 又はそれらの塩で被覆される、請求項 8 に記載のポリマー粒子。

【請求項 10】

ポリマー粒子が 0.7 ~ 1 g/cm³ のかさ密度を有する、請求項 8 又は 9 に記載のポリマー粒子。

【請求項 11】

膨潤状態の粒子において空隙が少なくとも 1 μm の内径を有する、請求項 8 又は 10 に記載のポリマー粒子。

50

【請求項 1 2】

液体吸収物品であって、

(A) 上部液体透過性層、

(B) 下部液体不透過性層、及び

(C) 層(A)と層(B)との間の液体吸収コアであって、5～90質量%の繊維材料及び10～95質量%の請求項8から11までのいずれか1項に記載の水吸収ポリマー粒子を含む、前記液体吸収コア、

(D) 任意の、(A)と(C)との間の獲得分配層であって、80～100質量%の繊維材料及び0～20質量%の請求項8から11までのいずれか1項に記載の水吸収ポリマー粒子を含む、前記獲得分配層、

(E) 任意の、(C)の真上に及び/又は真下に配置された組織層；及び

(F) 他の任意要素

を含む、前記液体吸収物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

本発明は、特殊な条件下の周囲気相においてモノマー溶液の液滴を重合することによる水吸収ポリマー粒子の製造方法であって、スルフィン酸、スルホン酸及び/又はそれらの塩で水吸収ポリマー粒子を被覆することを含む、前記製造方法に関する。

【0002】

水吸収ポリマー粒子の製法は、研究論文"Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998年、第71頁～第103頁に記載されている。

【0003】

水溶液を吸収する製品である場合、水吸収ポリマー粒子は、オムツ、タンポン、サニタリーナプキン及び他の衛生製品を製造するために使用されるが、ガーデニング市場における保水剤としても使用されている。水吸収ポリマー粒子は、さらに「超吸収ポリマー」又は「超吸収剤」を意味する。

【0004】

モノマー溶液の液滴の重合による水吸収ポリマー粒子の製法は、例えば、EP0348180A1号、WO96/40427A1号、US5,269,980号、DE10314466A1号、DE10340253A1号、DE102004024437A1号、DE102005002412A1号、DE102006001596A1号、WO2008/009580A1号、WO2008/009598A1号、WO2008/009599A1号、WO2008/009612A1号、WO2008/040715A2号、WO2008/052971号、及びWO2008/086976A1号に記載されている。

【0005】

液滴周りの気相におけるモノマー溶液の液滴の重合(「滴下重合」)により、高い平均球形度(mS P H T)の円形の水吸収ポリマー粒子が得られる。平均球形度は、ポリマー粒子の丸みの目安であり、例えば、Camsizer(登録商標)画像解析システム(Retsch Technology GmbH; Haan; 独国)を用いて測定できる。滴下重合によって得られる水吸収ポリマー粒子は通常、中空球である。

【0006】

本発明の課題は、改善された特性を有する水吸収ポリマー粒子、即ち、優れた機械的安定性と高いゲル安定性を有する水吸収ポリマー粒子を提供することであった。

【0007】

本発明の更なる課題は、高いかさ密度及び狭い粒径分布を有する水吸収ポリマー粒子を提供することであった。

10

20

30

40

50

【0008】

この課題は、重合室を出るガスの温度が90～150 であり、重合室内のガス速度が0.1～2.5 m/sである、周囲加熱気相においてモノマー溶液の液滴を重合し且つガス並流を重合室に流すことによる水吸収ポリマー粒子の製造方法であって、水吸収ポリマー粒子を少なくとも1種のスルフィン酸、スルホン酸及び/又はそれらの塩で被覆することを含む、前記製造方法によって達成される。

【0009】

本発明は、膨潤した水吸収ポリマー粒子を、少なくとも1種のスルフィン酸、スルホン酸及び/又はそれらの塩、特にヒドロキシスルホン酸及び/又はそれらの塩で被覆することにより、該粒子のゲル安定性を高めるとする知見に基づくものである。

10

【0010】

本発明は更に、0.86～0.99の平均球形度(mSPHT)、少なくとも0.58 g/cm³のかさ密度、250～550 μmの平均粒径、1.0未満の、2つ以上の空隙を有する粒子に対する1つの空隙を有する粒子の比を有する、本発明による方法によって得られる水吸収ポリマー粒子を提供し、その際、該水吸収ポリマー粒子は、少なくとも1種のスルフィン酸、スルホン酸及び/又はそれらの塩で被覆される。

【0011】

本発明は更に、本発明の水吸収ポリマー粒子を含む液体吸収物品を提供する。

【0012】

発明の詳細な説明

20

水吸収ポリマー粒子は、周囲加熱気相において、

- a) 酸基を有し且つ少なくとも部分的に中和されてよい少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、
- b) 少なくとも1種の架橋剤、
- c) 少なくとも1種の開始剤、
- d) 任意にa)に記載されたモノマーと共重合可能な1種以上のエチレン性不飽和モノマー、
- e) 任意に1種以上の水溶性ポリマー、及び
- f) 水

を含むモノマー溶液の液滴を重合し、且つガス並流を重合室に流すことによって製造され、その際、重合室を出るガスの温度が90～150 であり、重合室内のガス速度が0.1～2.5 m/sであり、水吸収ポリマー粒子を少なくとも1種のスルフィン酸、スルホン酸及び/又はそれらの塩で被覆することを含む。

30

【0013】

水吸収ポリマー粒子は通常、不溶性であるが水中で膨潤可能である。

【0014】

モノマーa)は好ましくは水溶性である、即ち、23 での水への溶解度は、典型的には、少なくとも1 g/100 gの水、好ましくは少なくとも5 g/100 gの水、更に好ましくは少なくとも25 g/100 gの水、最も好ましくは少なくとも35 g/100 gの水である。

40

【0015】

好適なモノマーa)は、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、及びイタコン酸である。特に好ましいモノマーは、アクリル酸及びメタクリル酸である。アクリル酸が非常に特に好ましい。

【0016】

更に好適なモノマーa)は、例えば、エチレン性不飽和スルホン酸、例えば、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパン-スルホン酸(AMPS)である。

【0017】

不純物は重合に強い影響を与え得る。好ましいのは特に精製されたモノマーa)である

50

。有用な精製法は、WO 2002/055469 A 1号、WO 2003/078378 A 1号及びWO 2004/035514 A 1号に開示されている。好適なモノマー a) は、WO 2004/035514 A 1号によれば、99.8460質量%のアクリル酸、0.0950質量%の酢酸、0.0332質量%の水、0.0203質量%のプロピオン酸、0.0001質量%のフルフラール、0.0001質量%のマレイン酸無水物、0.0003質量%のジアクリル酸及び0.0050質量%のヒドロキノンモノメチルエーテルを有する精製されたアクリル酸である。

【0018】

モノマー a) の全量中のアクリル酸及び/又はその塩の含有率は、好ましくは少なくとも50モル%、更に好ましくは少なくとも90モル%、最も好ましくは少なくとも95モル%である。

10

【0019】

モノマー a) の酸基は、通常、好ましくは25~85モル%の程度まで、優先的に50~80モル%、更に好ましくは60~75モル%の程度まで部分的に中和され、そのために慣用の中和剤、好ましくはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属炭酸水素塩、及びそれらの混合物を使用してよい。アルカリ金属塩の代わりに、アンモニア又は有機アミン、例えば、トリエタノールアミンを使用することも可能である。マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛又はアルミニウムの酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩及び水酸化物を、粉末、スラリー又は溶液として並びに上記の中和剤の任意の混合物として使用することも可能である。混合物の例は、アルミン酸ナトリウムの溶液である。アルカリ金属としてナトリウム及びカリウムが特に好ましいが、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム又は炭酸水素ナトリウム、及びそれらの混合物が非常に特に好ましい。典型的には、中和は、水溶液として、溶融物として又は好ましくは固体として中和剤で混合することによって達成される。例えば、50質量%より著しく低い含水率を有する水酸化ナトリウムが、23より高い融点を有するろう質材料として存在してよい。この場合、断片材料又は溶融物として高温での計量添加が可能である。

20

【0020】

任意に、安定化のために、金属イオン、例えば、鉄イオンをマスクするために、1種以上のキレート剤をモノマー溶液に、又はその出発材料に添加することが可能である。好適なキレート剤は、例えば、アルカリ金属クエン酸塩、クエン酸、アルカリ金属酒石酸塩、アルカリ金属乳酸塩及びグリコール酸塩、三リン酸五ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、及びTrilon(登録商標)の商品名で公知の全てのキレート剤、例えば、Trilon(登録商標)C(ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム)、Trilon(登録商標)D(ヒドロキシエチル)-エチレンジアミン三酢酸三ナトリウム)、及びTrilon(登録商標)M(メチルグリシン二酢酸)である。

30

【0021】

モノマー a) は典型的には重合禁止剤、好ましくはヒドロキノンモノエーテルを、貯蔵用の防止剤として含む。

【0022】

モノマー溶液は、それぞれの場合にアクリル酸を基準として、好ましくは250質量ppm以下、更に好ましくは130質量ppm以下、最も好ましくは70質量ppm以下、好ましくは10質量ppm以上、更に好ましくは30質量ppm以上、特に約50質量ppmのヒドロキノンモノエーテルを含み、その際、アクリル酸塩はアクリル酸として計算される。例えば、モノマー溶液は、適切なヒドロキノンモノエーテル含有率を有するアクリル酸を使用して製造することができる。しかしながら、ヒドロキノンモノエーテルは、例えば、活性化した炭素上で、吸着によりモノマー溶液から除去してもよい。

40

【0023】

好ましいヒドロキノンモノエーテルは、ヒドロキノンモノメチルエーテル(MEHQ)及び/又は-トコフェロール(ビタミンE)である。

【0024】

50

好適な架橋剤 b) は、少なくとも 2 つの架橋に適した基を有する化合物である。かかる基は、例えば、フリーラジカル機構によってポリマー鎖へと重合できるエチレン性不飽和基及びモノマー a) の酸基との共有結合を形成できる官能基である。更に、モノマー a) の少なくとも 2 つの酸基との配位結合を形成できる多価金属イオンも適した架橋剤 b) である。

【 0 0 2 5 】

架橋剤 b) は、好ましくは、フリーラジカル機構によってポリマー網目構造へと重合され得る、少なくとも 2 つのフリーラジカル重合性基を有する化合物である。適した架橋剤 b) は、例えば、EP0530438A1号に記載される通り、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アシルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、テトラアリルアンモニウムクロリド、テトラアリルオキシエタン、EP0547847A1号、EP0559476A1号、EP0632068A1号、WO93/21237A1号、WO2003/104299A1号、WO2003/104300A1号、WO2003/104301A1号及びDE10331450A1号に記載される通り、ジアクリレート及びトリアクリレート、DE10331456A1号及びDE10355401A1号に記載される通り、アクリレート基並びに更なるエチレン性不飽和基を含む、混合アクリレート、又は例えば、DE19543368A1号、DE19646484A1号、WO90/15830A1号及びWO2002/32962A2号に記載される通り、架橋剤混合物である。

10

20

【 0 0 2 6 】

好適な架橋剤 b) は、特に、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、15回エトキシ化されたトリメチロールプロパン、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリアリルアミンである。

【 0 0 2 7 】

非常に特に好ましい架橋剤 b) は、例えば、WO2003/104301号A1に記載される通り、アクリル酸又はメタクリル酸でエステル化されてジアクリレート又はトリアクリレートを与えるポリエトキシ化及び/又はプロポキシ化されたグリセロールである。3 ~ 10回エトキシ化されたグリセロールのジ - 及び/又はトリアクリレートは特に有利である。非常に特に、1 ~ 5回エトキシ化及び/又はプロポキシ化されたグリセロールのジアクリレート又はトリアクリレートが好ましい。3 ~ 5回エトキシ化及び/又はプロポキシ化されたグリセロールのトリアクリレート、特に3回エトキシ化されたグリセロールのトリアクリレートが最も好ましい。

30

【 0 0 2 8 】

架橋剤 b) の量は、好ましくは、それぞれの場合にモノマー a) を基準として、0.05 ~ 1.5 質量%、更に好ましくは0.1 ~ 1 質量%、最も好ましくは0.3 ~ 0.6 質量%である。架橋剤 b) の量が増大するにつれて、遠心保持能力 (C R C) は低下し且つ 21.0 g / cm^2 (A U L) の圧力下での吸着は最大値になる。

【 0 0 2 9 】

使用される開始剤 c) は、重合条件下でフリーラジカルに分解する全ての化合物、例えば、過酸化水素、ヒドロペルオキシド、過酸化水素、過硫酸塩、アゾ化合物及びレドックス開始剤であってよい。水溶性開始剤の使用が好ましい。場合によっては、種々の開始剤の混合物、例えば、過酸化水素とペルオキソ二硫酸ナトリウム又はペルオキソ二硫酸カリウムとの混合物の使用が有利である。過酸化水素とペルオキソ二硫酸ナトリウムとの混合物は、任意の比で使用してよい。

40

【 0 0 3 0 】

特に好ましい開始剤 c) は、アゾ開始剤、例えば、2, 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 二塩化水素化物及び 2, 2' - アゾビス [2 - (5 - メチル - 2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 二塩化水素化物、及び光開始剤、例え

50

ば、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン及び1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、レドックス開始剤、例えば、過硫酸ナトリウム/ヒドロキシメチルスルフィン酸、ペルオキシ二硫酸アンモニウム/ヒドロキシル-メチルスルフィン酸、過酸化水素/ヒドロキシメチルスルフィン酸、過硫酸ナトリウム/アスコルビン酸、ペルオキシ二硫酸アンモニウム/アスコルビン酸及び過酸化水素/アスコルビン酸、光開始剤、例えば、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、及びそれらの混合物である。しかしながら、使用される還元成分は、好ましくは、2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸の二ナトリウム塩、2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸の二ナトリウム塩及び亜硫酸水素ナトリウムの混合物である。かかる混合物は、Brueggolite (登録商標) FF6及びBrueggolite (登録商標) FF7 (Brueggemann Chemicals; Heilbronn; 独国)として得られる。

【0031】

開始剤は、慣用量で、例えば、モノマーa)を基準として、0.001~5質量%、好ましくは0.01~2質量%の量で使用される。

【0032】

モノマーa)と共重合可能なエチレン性不飽和モノマーc)の例は、アクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート及びジエチルアミノプロピルメタクリレートである。

【0033】

有用な水溶性ポリマーd)としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、澱粉、澱粉誘導体、変性セルロース、例えば、メチルセルロース又はヒドロキシエチルセルロース、ゼラチン、ポリグリコール又はポリアクリル酸、ポリエステル及びポリアミド、ポリ酢酸、ポリビニルアミン、好ましくは澱粉、澱粉誘導体及び変性セルロースが挙げられる。

【0034】

最適な作用のために、好ましい重合禁止剤は溶解された酸素を必要とする。従って、モノマー溶液は、不活性化、即ち、不活性ガス、好ましくは窒素を流すことによって、重合の前に溶解された酸素を除去することができる。還元剤を添加することによって溶解した酸素の濃度を低下させることも可能である。モノマー溶液の酸素含有率は、好ましくは、重合前に1質量ppm未満、更に好ましくは0.5質量ppm未満まで下げられる。

【0035】

モノマー溶液の水含有率は、好ましくは、65質量%未満、優先的に62質量%未満、更に好ましくは60質量%未満、最も好ましくは58質量%未満である。

【0036】

モノマー溶液は、20℃では、好ましくは0.002~0.02Pa·s、更に好ましくは0.004~0.015Pa·s、最も好ましくは0.005~0.01Pa·sの動的粘度を有する。液滴の平均液滴径は、動的粘度の上昇とともに上昇する。

【0037】

モノマー溶液は、20℃では、好ましくは1~1.3g/cm³、更に好ましくは1.05~1.25g/cm³、最も好ましくは1.1~1.2g/cm³の密度を有する。

【0038】

モノマー溶液は、20℃では、0.02~0.06N/m、更に好ましくは0.03~0.05N/m、最も好ましくは0.035~0.045N/mの表面張力を有する。液滴の平均液滴径は、表面張力の上昇とともに上昇する。

【0039】

重合

モノマー溶液は、液滴を形成するために、即ち、WO2008/069639A1号及びWO2008/086976A1号に記載された系を用いて、ガス相中に計量供給され

る。液滴は好ましくは滴下プレートを用いて生成される。

【0040】

滴下プレートとは、液体が上から穿孔に入る、多数の穿孔を有するプレートである。滴下プレート又は液体は振動させることができ、これにより滴下プレートの下面にてそれぞれの穿孔で理想的な単分散液滴の鎖を生成する。有利な実施態様では、滴下プレートは攪拌されない。

【0041】

穿孔の数とサイズは、所望の容量と液滴サイズに応じて選択される。液滴径は、典型的には穿孔の直径の1.9倍である。ここで重要なことは、液滴化されるべき液体が急激に穿孔を通過せず且つ穿孔への圧力があまり大きくないことである。そうでなければ、液滴は液滴化されず、むしろ高い運動エネルギーのために液体ジェットは分解（噴霧）される。穿孔当りのスループット及び穿孔径に基づいたレイノルズ数は、好ましくは、2000未満、優先的に1600未満、更に好ましくは1400未満、最も好ましくは1200未満である。

10

【0042】

滴下プレートの下面は、少なくとも一部に、水に対して好ましくは少なくとも60°、更に好ましくは少なくとも75°、最も好ましくは少なくとも90°の接触角を有する。

【0043】

接触角は、表面に関して、液体、特に水の湿潤挙動の目安であり、これは慣用法を用いて、例えば、ASTM D 5725に従って測定できる。低い接触角は良好な湿潤を意味し、高い接触角は不良な湿潤を意味する。

20

【0044】

また、滴下プレートが、水に対してより小さな接触角を有する材料、例えば、1.4571の独国建設材料コード番号を有する鋼からなり、且つ該滴下プレートを水に対してより大きな接触角を有する材料で被覆することも可能である。

【0045】

有用なコーティングとしては、例えば、フルオラスポリマー、例えば、ペルフルオロアルコキシエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-クロロトリフルオロエチレンコポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー及びフッ化ポリエチレンが挙げられる。

30

【0046】

コーティングは基材に分散液として適用することができ、その場合、溶媒を後で留去し、且つコーティングを熱処理する。ポリテトラフルオロエチレンの場合、これは例えば、US 3,243,321号に記載されている。

【0047】

更なるコーティングプロセスは、"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (最新の第6版、2000 Electronic Release)の電子版における見出し語「薄膜」の下で見出される。

【0048】

コーティングは更に化学的なニッケル化の過程でニッケル層に導入できる。

40

【0049】

滴下プレートの不良な湿潤性により、狭い液滴径分布の単分散液滴が生成される。

【0050】

滴下プレートは、好ましくは少なくとも5個、更に好ましくは少なくとも25個、最も好ましくは少なくとも50個、及び好ましくは750個以下、更に好ましくは500個以下、最も好ましくは250個以下の穿孔を有する。穿孔の直径は所望の液滴サイズに調整される。

【0051】

穿孔の離隔距離は、好ましくは10~50mm、更に好ましくは14~35mm、最も好ましくは15~30mmである。より小さな穿孔の離隔距離は、重合する液滴のアグロ

50

メレーションをもたらす。

【0052】

穿孔の直径は、好ましくは50～500 μm 、更に好ましくは100～300 μm 、最も好ましくは150～250 μm である。

【0053】

穿孔を通るモノマー溶液の温度は、好ましくは5～80、更に好ましくは10～70、最も好ましくは30～60である。

【0054】

ガスは反応室を流れる。キャリアガスは、モノマー溶液の自由降下する液滴に対して並流で、即ち、上から下に反応室を導通する。通過後、ガスは好ましくは、少なくとも部分的に、好ましくは少なくとも50%の程度まで、更に好ましくは少なくとも75%の程度まで、循環ガスとして反応室内に再循環される。典型的には、キャリアガスの一部は、好ましくは10%まで、更に好ましくは3%まで、最も好ましくは1%まで各通過後に排出される。

10

【0055】

キャリアガスの酸素含有率は、好ましくは0.5～15体積%、更に好ましくは1～10体積%、最も好ましくは2～7体積%である。

【0056】

キャリアガスは、好ましくは、酸素の他に窒素を含む。ガスの窒素含有率は、好ましくは少なくとも80体積%、更に好ましくは少なくとも90体積%、最も好ましくは少なくとも95体積%である。他の可能なキャリアガスは、二酸化炭素、アルゴン、キセノン、クリプトン、ネオン、ヘリウムから選択されてよい。キャリアガスの任意の混合物が使用されてよい。キャリアガスも水及び/又はアクリル酸の蒸気で充填されてよい。

20

【0057】

ガス速度は、好ましくは反応室内の流れが方向付けられる、例えば、全体的な流れ方向に対して反対の対流が存在せず、且つ0.1～2.5 m/s 、好ましくは0.3～1.5 m/s 、更に好ましくは0.5～1.2 m/s 、更に一層好ましくは0.6～1.0 m/s 、最も好ましくは0.7～0.9 m/s であるように調整される。

【0058】

ガス入口温度は、ガス出口温度、即ち、ガスが反応室を出る温度が、90～150、好ましくは100～140、更に好ましくは105～135、更に一層好ましくは110～130、最も好ましくは115～125であるように制御される。

30

【0059】

水吸収ポリマー粒子は、3つのカテゴリーに分けられる：タイプ1の水吸収ポリマー粒子は、1つの空隙を有する粒子であり、タイプ2の水吸収ポリマー粒子は2つ以上の空隙を有する粒子であり、タイプ3の水吸収ポリマー粒子は目に見える空隙を有していない固体粒子である。

【0060】

水吸収ポリマー粒子の形態は、重合の間の反応条件によって制御できる。多量の1つの空隙を有する粒子を有する水吸収ポリマー粒子(タイプ1)は、低いガス速度と高いガス出口温度を用いて製造できる。多量の2つ以上の空隙を有する粒子を有する水吸収ポリマー粒子(タイプ2)は、高いガス速度と低いガス出口温度を用いて製造できる。

40

【0061】

2つ以上の空隙を有する水吸収ポリマー粒子(タイプ2)は、改善された機械的安定性を示す。

【0062】

反応は高温下で又は減圧下で実施できるが、周囲圧力に対して100ミリバールまでの減圧が好ましい。

【0063】

反応のオフガス、即ち、反応室を出るガスは、例えば、熱交換器内で冷却されてよい。

50

これにより水と未変換モノマー a) が濃縮される。次に反応のオフガスを少なくとも部分的に再加熱し、循環ガスとして反応室内に再循環させる。反応のオフガスの一部を排出して新しいガスに交換することができるが、その場合、反応のオフガス中に存在する水と未変換モノマー a) を回収して再循環させることができる。

【0064】

特に、熱統合系、即ち、オフガスの冷却中の廃熱の一部を、循環ガスの加熱のために使用することが好ましい。

【0065】

反応器はトレース加熱してよい。この場合、トレース加熱は、壁温度が内部の反応器温度よりも少なくとも5℃高く且つ反応器壁での濃縮が確実に防がれるように調整される。

10

【0066】

熱後処理

液滴重合によって得られる水吸収ポリマー粒子中の残留モノマーは、ガス流れの存在下で熱後処理によって除去することができる。残留モノマーは、比較的高い温度で且つ比較的長い滞留時間でより良く除去することができる。ここで重要なことは、水吸収ポリマー粒子があまり乾燥していないことである。過剰な乾燥粒子の場合、残留モノマーは、ほんのわずかが減少する。高すぎる水含有率は、水吸収ポリマー粒子のケーキングのし易さを増大させる。水吸収ポリマー粒子が、熱後処理の間に急速に乾燥されないためには、ガス流れは予め蒸気を含むべきである。

【0067】

熱後処理は、内部及び/又は外部の流動床で行ってよい。内部の流動床とは、滴下重合の生成物が反応室の底部で流動床に蓄積されることを意味する。

20

【0068】

流動状態では、ポリマー粒子の運動エネルギーは、ポリマー粒子間の凝集又は密着の潜在力よりも高い。

【0069】

流動状態は、流動床によって達成できる。この床では、水吸収ポリマー粒子が流動床を形成するように、該粒子に向けた上昇流が存在する。流動床の高さは、ガス流量及びガス速度によって、即ち、流動床の圧力低下(ガスの運動エネルギー)によって調整される。

【0070】

流動床中のガス流れの速度は、好ましくは0.5~2.5 m/s、更に好ましくは0.6~1.5 m/s、最も好ましくは0.7~1.0 m/sである。

30

【0071】

本発明の更に好ましい実施態様では、熱後処理は、混合ツールを動かしながら外部のミキサー内で、好ましくは水平ミキサー、例えば、スクリュミキサー、ディスクミキサー、スクリュベルトミキサー及びパドルミキサー内で行われる。好適なミキサーは、例えば、Beckerシャベルミキサー(Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH; Paderborn; 独国)、Naraパドルミキサー(NARA Machinery Europe; Frechen; 独国)、Pflugschar(登録商標)プラウシェアミキサー(Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH; Paderborn; 独国)、Vrieeco-Nauta連続ミキサー(Hosokawa Micron BV; Doetinchem; 蘭国)、Processall Mixmillミキサー(Processall Incorporated; Cincinnati; 米国)及びRuberg連続流ミキサー(Gebrueder Ruberg GmbH & Co KG, Nieheim, 独国)である。Ruberg連続流ミキサー、Beckerシャベルミキサー及びPflugschar(登録商標)プラウシェアミキサーが好ましい。

40

【0072】

熱後処理の間の水吸収ポリマー粒子の湿分は、好ましくは3~50質量%、更に好ましくは6~30質量%、最も好ましくは8~20質量%である。

【0073】

熱後処理の間の水吸収ポリマー粒子の温度は、好ましくは60~140℃、更に好ましくは70~125℃、非常に特に80~110℃である。

【0074】

50

熱後処理に使用されるミキサー内の平均滞留時間は、好ましくは10分～120分、更に好ましくは15分～90分、最も好ましくは20分～60分である。

【0075】

ガス中の蒸気含量は、好ましくは、乾燥ガス1kg当り0.01kg～1kg、更に好ましくは乾燥ガス1kg当り0.05kg～0.5kg、最も好ましくは乾燥ガス1kg当り0.1kg～0.25kgである。

【0076】

熱後処理は、不連続式の外部ミキサー又は連続式の外部ミキサー内で行ってよい。

【0077】

不連続式の外部ミキサー内で使用されるべきガスの量は、好ましくは、それぞれの場合に水吸収ポリマー粒子のkgに基づいて、0.01～5Nm³/h、更に好ましくは0.05～2Nm³/h、最も好ましくは0.1～0.5Nm³/hである。

10

【0078】

連続式の外部ミキサー内で使用されるべきガスの量は、好ましくは、それぞれの場合に水吸収ポリマー粒子のスループット(kg/h)に基づいて、0.01～5Nm³/h、更に好ましくは0.05～2Nm³/h、最も好ましくは0.1～0.5Nm³/hである。

【0079】

他のガス成分は、好ましくは窒素、二酸化炭素、アルゴン、キセノン、クリプトン、ネオン、ヘリウム、空気又は空気/窒素混合物、更に好ましくは10体積%未満の酸素を含む窒素又は空気/窒素混合物である。酸素は変色を引き起こし得る。

20

【0080】

後架橋

ポリマー粒子は、更なる特性の改善のために後架橋することができる。

【0081】

後架橋剤とは、ポリマー粒子のカルボキシレート基と少なくとも2つの共有結合を形成できる基を含む化合物である。適した化合物は、例えば、EP0083022A2号、EP0543303A1号及びEP0937736A2号に記載される通り、多官能性アミン、多官能性アミドアミン、多官能性エポキシドであり、DE3314019A1号、DE3523617A1号及びEP0450922A2号に記載される通り、二官能性又は多官能性アルコール、又はDE10204938A1号及びUS6,239,230号に記載される通り、 α -ヒドロキシアルキルアミドである。

30

【0082】

ポリビニルアミン、ポリアミドアミン及びポリビニルアルコールは、多官能性ポリマー後架橋剤の例である。

【0083】

更に、適した後架橋剤として、DE4020780C1号は環状カーボネートを記載し、DE19807502A1号は2-オキサゾリドン及びその誘導体、例えば、2-ヒドロキシエチル-2-オキサゾリドンを記載し、DE19807992C1号はビス-及びポリ-2-オキサゾリジンを記載し、DE19854573A1号は2-オキソテトラヒドロ-1,3-オキサジン及びその誘導体を記載し、DE19854574A1号はN-アシル-2-オキサゾリドンを記載し、DE10204937A1号は環状ウレアを記載し、DE10334584A1号は二環式アミドアセタールを記載し、EP1199327A2号はオキセタン及び環状ウレアを記載し、且つWO2003/31482A1号はモルホリン-2,3-ジオン及びその誘導体を記載している。

40

【0084】

特に好ましい後架橋剤は、エチレンカーボネート、プロピレングリコールと1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオールとの混合物、1,3-プロパンジオールと1,4-ブタンジオールとの混合物、エチレングリコールジグリシジルエーテル並びにポリアミドとエピクロロヒドリンとの反応生成物である。

50

【0085】

非常に特に好ましい後架橋剤は、2 - ヒドロキシエチル - 2 - オキサゾリドン、2 - オキサゾリドン及び1, 3 - プロパンジオールである。

【0086】

更に、DE3713601A1号に記載される通りの、追加の重合可能なエチレン性不飽和基を含む後架橋剤を使用することも可能である。

【0087】

後架橋剤の量は、好ましくは、それぞれの場合にポリマーを基準として、0.001 ~ 2質量%、更に好ましくは0.02 ~ 1質量%、最も好ましくは0.05 ~ 0.2質量%である。

10

【0088】

本発明の好ましい実施態様では、後架橋剤に加えて多価カチオンが、後架橋の前、その間又はその後、粒子表面に適用される。

【0089】

本発明による方法において有用な多価カチオンは、例えば、二価カチオン、例えば、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、鉄及びストロンチウムのカチオン、三価カチオン、例えば、アルミニウム、鉄、クロム、希土類及びマンガンのカチオン、四価カチオン、例えば、チタン及びジルコニウムのカチオン、及びそれらの混合物である。可能な対イオンは、塩化物、臭化物、硫酸塩、硫酸水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩、硝酸塩、水酸化物、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩及びカルボン酸塩、例えば、酢酸塩、グリコール酸塩、酒石酸塩、ギ酸塩、プロピオン酸塩、及び乳酸塩、及びそれらの混合物である。硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、及び乳酸アルミニウムが好ましい。金属塩以外に、多価カチオンとしてポリアミン及び/又はポリマーアミンを使用することも可能である。単一の金属塩、並びに上記の金属塩及び/又はポリアミンの混合物も使用してよい。

20

【0090】

使用される多価カチオンの量は、例えば、それぞれの場合にポリマーを基準として、0.001 ~ 1.5質量%、好ましくは0.005 ~ 1質量%、更に好ましくは0.02 ~ 0.8質量%である。

【0091】

後架橋は、典型的には、後架橋剤の溶液がヒドロゲル又は乾燥ポリマー粒子上に噴霧されるように実施される。噴霧後、後架橋剤で被覆されたポリマー粒子を熱により乾燥させて冷却し、後架橋反応は、乾燥の前又はその間のいずれかに行つてよい。

30

【0092】

後架橋剤の溶液の噴霧は、好ましくは、混合ツール、例えば、スクレーミキサー、ディスクミキサー及びパドルミキサーを動かしながらミキサー内で実施される。好適なミキサーは、例えば、水平Pflugschar (登録商標) プラウシェアミキサー (Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH; Paderborn; 独国)、Vrieco-Nauta連続式ミキサー (Hoso-kawa Micron BV; Doetinchem; 蘭国)、Processall Mixmillミキサー (Processall Incorporated; Cincinnati; 米国) 及びRuberg連続式流動ミキサー (Gebrueder Ruberg GmbH & Co KG, Nieheim, 独国) である。Ruberg連続式流動ミキサー及び水平Pflugschar (登録商標) プラウシェアミキサーが好ましい。後架橋剤の溶液も流動床内に噴霧してよい。

40

【0093】

外部ミキサー又は外部流動床を熱後処理のために使用する場合、後架橋剤の溶液も外部ミキサー又は外部流動床内に噴霧してよい。

【0094】

後架橋剤は典型的には水溶液として使用される。非水溶媒の添加は、後架橋剤のポリマー粒子中への侵入深さを調整するために用いてよい。

【0095】

熱乾燥は、好ましくは、接触乾燥機、更に好ましくはパドル乾燥機、最も好ましくはディスク乾燥機内で実施される。好適な乾燥機は、例えば、Hosokawa Bepex (登録商標) 水

50

平パドル乾燥機(Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; 独国)、Hosokawa Bepex(登録商標)ディスク乾燥機(Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; 独国)、Holo-Flite(登録商標)乾燥機(Metso Minerals Industries Inc.; Danville; 米国)及びNaraパドル乾燥機(NARA Machinery Europe; Frechen; 独国)である。Naraパドル乾燥機、及び多官能性エポキシドを使用する場合、Holo-Flite(登録商標)乾燥機が好ましい。更に、流動床乾燥機を使用することも可能である。

【0096】

乾燥は、外装を加熱することによって又は温かい空気を吹き込むことによって、ミキサー自体で実施することができる。同様に、下降流(downstream)乾燥器、例えば、棚乾燥器、管型回転乾燥器又は加熱可能なスクリュウが適している。特に、流動床乾燥器内で混合且つ乾燥させることが有利である。

10

【0097】

好ましい乾燥温度は、50~220、好ましくは100~180、更に好ましくは120~160、最も好ましくは130~150の範囲である。この温度での反応ミキサー又は乾燥機内における好ましい滞留時間は、好ましくは少なくとも10分、更に好ましくは少なくとも20分、最も好ましくは少なくとも30分、典型的には60分以下である。

【0098】

熱乾燥後にポリマー粒子を冷却することが好ましい。冷却は好ましくは、接触冷却器、更に好ましくはパドル冷却器、最も好ましくはディスク冷却器内で実施される。好適な冷却器は、例えば、Hosokawa Bepex(登録商標)水平パドル冷却器(Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; 独国)、Hosokawa Bepex(登録商標)ディスク冷却器(Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; 独国)、Holo-Flite(登録商標)冷却器(Metso Minerals Industries Inc.; Danville; 米国)及びNaraパドル冷却器(NARA Machinery Europe; Frechen; 独国)である。更に、流動床冷却器を使用することも可能である。

20

【0099】

冷却器内では、ポリマー粒子が、20~150、好ましくは40~120、更に好ましくは60~100、最も好ましくは70~90の範囲の温度に冷却される。特に接触冷却器が使用される時に、温かい水を用いる冷却が好ましい。

【0100】

コーティング

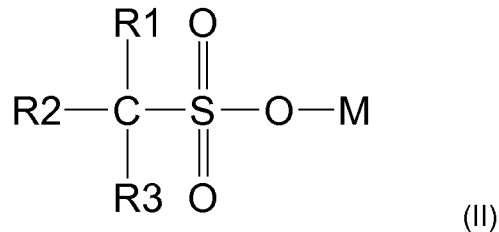
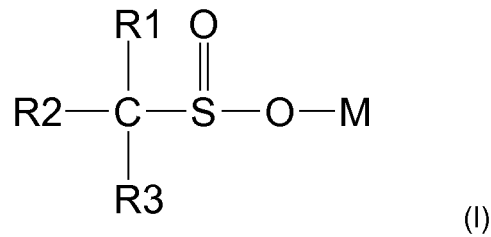
ゲル安定性を改善するために、水吸収ポリマー粒子は、少なくとも1種のスルフィン酸、スルホン酸及び/又はそれらの塩で被覆される。

30

【0101】

好ましいスルフィン酸、スルホン酸及び/又はそれらの塩は、以下の一般式I及び/又は一般式II

【化 1】



10

(式中、

Mは水素、アンモニウムイオン、一価金属イオン又は元素の周期律表の第I a族、第II a族、第II b族、第IV a族又は第VII b族の二価金属イオンの等価物であり；

R¹はOH又はNR⁴R⁵であり、その際、R⁴及びR⁵は互いに独立して水素又はC₁-C₆-アルキルであり；

20

R²は水素又はアルキル、アルケニル、シクロアルキル又はアリアル基であり、これらの基がOH、C₁-C₆-アルキル、O-C₁-C₆-アルキル、ハロゲン又はCF₃から1つ、2つ又は3つの置換基を有することが可能であり；且つ

R³はCOOM、SO₃M、COR⁴、CONR⁴R⁵又はCOOR⁴であり、その際、M、R⁴及びR⁵は上で定義された通りであるか、又はR²が上で定義される通り非置換であるか又は置換されてよいアリアルである場合、R³も水素である)

の化合物

並びにその塩である。

【0102】

30

更にヒドロキシスルフィン酸、ヒドロキシスルホン酸及び/又はそれらの塩が好ましい。

【0103】

最も好ましいものは、R¹がOHであり且つR³がCOOMである、一般式I及び/又は一般式IIの化合物である。

【0104】

スルフィン酸、スルホン酸及び/又はそれらの塩の使用量は、水吸収ポリマー粒子を基準として、好ましくは0.01~5質量%、更に好ましくは0.05~2質量%、最も好ましくは0.1~1質量%である。

【0105】

40

内部流動床、熱後処理のために使用される外部流動床及び/又は外部ミキサー及び/又は分離型コーター(ミキサー)を、水吸収ポリマー粒子のコーティングのために使用してよい。更に、冷却器及び/又は分離コーター(ミキサー)を、後架橋された水吸収ポリマー粒子のコーティングのために使用してよい。

【0106】

特性を改善するために、水吸収ポリマー粒子を、更に被覆及び/又は任意に湿潤してよい。獲得挙動を制御し且つ浸透性を改善するために適したコーティング(SFC及びGBP)は、例えば、無機不活性物質、例えば、水不溶性金属塩、有機ポリマー、カチオン性ポリマー及び多価金属カチオンである。色の安定性を改善するために適したコーティングは、例えば、還元剤及び酸化防止剤である。集塵に適したコーティングは、例えば、ポリ

50

オールである。ポリマー粒子の望ましくないケーキングし易さに対して適したコーティングは、例えば、フュームドシリカ、例えば、Aerosil（登録商標）200、及び界面活性剤、例えば、Span（登録商標）20である。好ましいコーティングは、モノ酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、乳酸アルミニウム及びSpan（登録商標）20である。

【0107】

好適な無機不活性物質は、ケイ酸塩、例えば、モンモリロナイト、カオリナイト及びタルク、ゼオライト、活性炭、ポリケイ酸、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、二酸化チタン及び酸化鉄（II）である。それらの製造モードに応じて沈降シリカとフュームドシリカとの間で分割された、ポリケイ酸を使用することが好ましい。2変種がそれぞれSilica FK、Sipernat（登録商標）、Wessalon（登録商標）（沈降シリカ）及びAerosil（登録商標）（フュームドシリカ）の名前で市販されている。無機不活性物質は、水性又は水混和性の分散剤又は物質の分散液として使用されてよい。

【0108】

水吸収ポリマー粒子を無機不活性物質で被覆する場合、使用される無機不活性物質の量は、水吸収ポリマー粒子を基準として、好ましくは0.05質量%～5質量%、更に好ましくは0.1質量%～1.5質量%、最も好ましくは0.3質量%～1質量%である。

【0109】

好適な有機ポリマーは、ポリアルキルメタクリレート又は熱可塑性樹脂、例えば、ポリビニルクロリド、ポリエチレン又はポリプロピレン又はポリアミド又はポリテトラフルオロエチレンをベースとしたワックスである。他の例は、スチレン-イソプレン-スチレンブロック-コポリマー又はスチレン-ブタジエン-スチレンブロック-コポリマーである。

【0110】

好適なカチオン性ポリマーは、ポリアルキレンポリアミン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン及びポリ4級アミンのカチオン性誘導体である。

【0111】

ポリ4級アミンは、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ジメチルアミン及びエピクロロヒドリン、ジメチルアミン及びエピクロロヒドリンとの縮合物、ヒドロキシエチルセルロースとジアリルジメチルアンモニウムクロリドとのコポリマー、アクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドとのコポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、エピクロロヒドリン及びトリ-メチルアミンとの縮合物、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及びエピクロロヒドリンのアミドアミンへの付加生成物である。更に、ポリ4級アミンは、ポリマー、例えば、ポリエチレンイミン、ビニルピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートとのコポリマー又はエチルメタクリレートとジエチルアミノエチルメタクリレートとのコポリマーと、ジメチルスルフェートとの反応によって得られる。ポリ4級アミンは、広い分子量範囲で入手可能である。

【0112】

しかしながら、エピクロロヒドリンのポリアミドアミンへの付加生成物などの、それら自体で網目構造を形成できる試薬を介して、又はポリエポキシド、多官能エステル、多官能酸もしくは多官能（メタ）アクリレートと組み合わせたポリアミンもしくはポリイミンなどの、付加された架橋剤と反応できるカチオン性ポリマーの適用を介して、粒子表面上にカチオン性ポリマーを生成することも可能である。

【0113】

第1級又は第2級アミノ基、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン及びポリリシンを有する全ての多官能アミンを使用することが可能である。本発明による方法によって噴霧される液体は、好ましくは、少なくとも1種のポリアミン、例えば、ポリビニルアミン又は部分的に加水分解したポリビニルホルムアミドを含む。

【0114】

カチオン性ポリマーは、水性又は水混和性の分散剤又は物質の分散液として、水性又は

水混和性の溶媒の溶液として使用されてよい。

【0115】

水吸収ポリマー粒子をカチオン性ポリマーで被覆する場合、カチオン性ポリマーの使用量は水吸収ポリマー粒子を基準として、通常、0.001質量%以上、典型的には0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%～15質量%、更に好ましくは0.5質量%～10質量%、最も好ましくは1質量%～5質量%である。

【0116】

好適な多価金属カチオンは、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mn^{2+} 、 $Fe^{2+}/^{3+}$ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 $Cu^{+}/^{2+}$ 、 Zn^{2+} 、 Y^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Ag^{+} 、 La^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Hf^{4+} 及び $Au^{+}/^{3+}$ であり；好ましい金属カチオンは Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 及び La^{3+} であり；特に好ましい金属カチオンは Al^{3+} 、 Ti^{4+} 及び Zr^{4+} である。金属カチオンは、単独で又は互いの混合物のいずれかで使用してよい。上記の金属カチオンの好適な金属塩は、使用されるべき溶媒への十分な溶解性を有する全ての塩である。特に好適な金属塩は、弱い錯体アニオン、例えば、塩化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び硫酸塩を有する。金属塩は好ましくは溶液として又は安定な水性コロイド分散液として使用される。金属塩に使用される溶媒は、水、アルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びそれらの混合物であってよい。特に好ましいのは、水及び水/アルコール混合物、例えば水/メタノール、水/イソプロパノール、水/1,3-プロパンジオール、水/1,2-プロパンジオール/1,4-ブタンジオール又は水/プロピレングリコールである。

10

20

【0117】

水吸収ポリマー粒子を多価金属カチオンで被覆する場合、使用される多価金属カチオンの量は、水吸収ポリマー粒子を基準として、好ましくは0.05質量%～5質量%、更に好ましくは0.1質量%～1.5質量%、最も好ましくは0.3質量%～1質量%である。

【0118】

好適な還元剤は、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム（重亜硫酸ナトリウム）、亜ジチオン酸ナトリウム、アスコルビン酸、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、及びホスフィン酸並びにそれらの塩である。しかしながら、好ましいのは次亜リン酸の塩、例えば、次亜リン酸ナトリウムである。

30

【0119】

還元剤は、典型的には、好適な溶媒の溶液、好ましくは水溶液の形で使用される。還元剤が純粋な物質として使用されるか又は上記の還元剤の任意の混合物が使用されてよい。

【0120】

水吸収ポリマー粒子を還元剤で被覆する場合、使用される還元剤の量は、水吸収ポリマー粒子を基準として、好ましくは0.01質量%～5質量%、更に好ましくは0.05質量%～2質量%、最も好ましくは0.1質量%～1質量%である。

【0121】

好適なポリオールは、400～20000g/モルの分子量を有するポリエチレングリコール、ポリグリセロール、3～100回エトキシ化されたポリオール、例えば、トリメチロールプロパン、グリセロール、ソルビトール及びネオペンチルグリコールである。特に適したポリオールは、7～20回エトキシ化されたグリセロール又はトリメチロールプロパン、例えば、Polyol TP 70（登録商標）（Perstorp AB, Perstorp, スウェーデン）である。該ポリオールは、特に、水吸収ポリマー粒子の水性抽出物の表面張力をほんのわずかしき低下させないという利点を有する。該ポリオールは好ましくは水性又は水混和性溶媒の溶液として使用される。

40

【0122】

水吸収ポリマー粒子をポリオールで被覆する場合、ポリオールの使用量は、水吸収ポリマー粒子を基準として、好ましくは0.005質量%～2質量%、更に好ましくは0.01質量%～1質量%、最も好ましくは0.05質量%～0.5質量%である。

50

【 0 1 2 3 】

コーティングは好ましくは、混合ツール、例えば、スクリーミキサー、ディスクミキサー、パドルミキサー及びドラムコーターを動かしながらミキサー内で実施される。好適なミキサーは、例えば、horizontal Pflugschar（登録商標）ブラウシェアミキサー（Geb r. Loedige Maschinenbau GmbH; Paderborn; 独国）、Vrieco-Nauta連続式ミキサー（Hos o-kawa Micron BV; Doetinchem; 蘭国）、Processall Mixmillミキサー（Processall Inc orporated; Cincinnati; 米国）及びRuberg連続式流動ミキサー（Gebrueder Ruberg GmbH & Co KG, Nieheim, 独国）である。更に、混合のために流動床を使用することも可能である。

【 0 1 2 4 】

凝塊形成

水吸収ポリマー粒子は更に選択的に凝塊形成され得る。凝塊形成は、重合、熱後処理、後架橋又はコーティングの後に行ってもよい。

【 0 1 2 5 】

有用な凝塊形成助剤としては、水及び水混和性有機溶媒、例えば、アルコール、テトラヒドロフラン及びアセトンが挙げられ；水溶性ポリマーを追加で使用してもよい。

【 0 1 2 6 】

凝塊形成のために、凝塊形成助剤を含む溶液を、水吸収ポリマー粒子の上に噴霧する。溶液による噴霧は、例えば、可動式混合器具を備えるミキサー、例えば、スクリーミキサー、パドルミキサー、ディスクミキサー、ブラウシェアミキサー、及びシャベルミキサーで実施してもよい。有用なミキサーとしては、例えば、Loedige（登録商標）ミキサー、B epex（登録商標）ミキサー、Nauta（登録商標）ミキサー、Processall（登録商標）ミキサー、及びSchugi（登録商標）ミキサーが挙げられる。垂直型ミキサーが好ましい。流動床装置が特に好ましい。

【 0 1 2 7 】

熱後処理、後架橋及び任意のコーティングの組み合わせ

本発明の好ましい実施態様では、熱後処理と後架橋の工程を、1プロセス工程で組み合わせる。かかる組み合わせは、最終生成物中に残留した後架橋剤の危険性が全くなく、非常に反応性の高い後架橋剤の使用を可能にする。また、これは低コストの装置の使用も可能にし、更に、このプロセスは低温で実施することができるので、コスト効果的であり且つ熱劣化による最終生成物の変色及び性能特性の損失を回避する。

【 0 1 2 8 】

この特定の好ましい実施態様における後架橋剤は、エポキシド、アジリジン、多官能エポキシド、及び多官能アジリジンから選択される。例は、エチレングリコールジ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、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロール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である。かかる化合物は、例えば、商品名Denacol（登録商標）（ナガセケムテックス株式会社、大阪、日本）の下で入手可能である。これらの化合物は、水吸収ポリマーのカルボキシレートと反応して、既に160 未満の生成物温度で架橋を形成する。

【 0 1 2 9 】

ミキサーは、熱後処理の節で挙げられた装置の選択肢のいずれかから選択されてよい。Ruberg連続流ミキサー、Beckerシャベルミキサー及びPflugschar（登録商標）ブラウシェアミキサーが好ましい。

【 0 1 3 0 】

この特定の好ましい実施態様では、後架橋溶液を、攪拌しながら水吸収ポリマー粒子の上に噴霧する。ミキサー内部の水吸収ポリマー粒子の温度は、少なくとも60 、好ましくは少なくとも80 、更に好ましくは少なくとも90 、最も好ましくは少なくとも100 、好ましくは160 以下、更に好ましくは140 以下、最も好ましくは115

10

20

30

40

50

以下である。熱後処理及び後架橋は、熱後処理の節で挙げられた湿分を有するガス流の存在下で実施する。

【0131】

熱後処理／後架橋の後に、水吸収ポリマー粒子を所望の湿分レベルまで乾燥させ、且つこの工程のために後架橋の節で挙げられた乾燥機を選択してよい。しかしながら、乾燥は特定の有利な実施態様で完了する必要があるので、単純で且つ低コストの加熱された接触乾燥機、例えば、加熱スクリュウ乾燥機、例えば、Holo-Flite(登録商標)乾燥機(Metso Minerals Industries Inc.; Danville; 米国)を使用することが可能である。あるいは流動床を使用してもよい。生成物を予め決められた短い滞留時間で乾燥させる必要がある場合、円環体のディスク乾燥機又はパドル乾燥機、例えば、Naraパドル乾燥機(NARA Machinery Europe; Frechen; 独国)を使用することが可能であるが、乾燥中の生成物温度が160を超え、好ましくは150を超え、更に好ましくは140を超え、最も好ましくは90~135であるように、設計され且つ低圧の蒸気又は加熱液体を用いて操作される。

【0132】

本発明の好ましい実施態様では、後架橋の節で挙げられた多価カチオンは、水平ミキサーの軸に沿って異なる添加点を用いて後架橋剤の添加前、その間又はその後に粒子表面に適用される。

【0133】

本発明の非常に特に好ましい実施態様では、熱後処理、後架橋、及びコーティングの工程は、1プロセス工程で組み合わせられる。好適なコーティングは、コーティングの節で挙げられたカチオン性ポリマー、界面活性剤、及び無機不活性物質である。コーティング剤も、水平ミキサーの軸に沿って異なる添加点を用いて後架橋剤の添加前、その間又はその後に粒子表面に適用してよい。

【0134】

多価カチオン及び／又はカチオン性ポリマーは残留した後架橋剤の追加の捕捉剤として作用し得る。本発明の好ましい実施態様では、多価カチオン及び／又はカチオン性ポリマーを後架橋剤と最初に反応させる前に、後架橋剤が添加される。

【0135】

界面活性剤及び／又は無機不活性物質を用いて、このプロセス工程の間の湿潤大気条件下での粘着又はケーキングを避けることができる。有利な界面活性剤はSpan(登録商標)20である。好ましい無機不活性物質は、粉末又は分散液の形の沈降シリカとフュームドシリカである。

【0136】

溶液／分散液の製造に使用される全液体量は、処理されるべき水吸収ポリマー粒子の質量に対して、典型的には0.01質量%~25質量%、好ましくは0.5質量%~12質量%、更に好ましくは2質量%~7質量%、最も好ましくは3質量%~6質量%である。

【0137】

好ましい実施態様は図1~図8に記載されている。

図1：プロセスのスキーム(外部流動床を用いる)

図2：プロセスのスキーム(外部流動床を用いない)

図3：T__外部測定の配置

図4：滴下装置の配置

図5：滴下装置(縦断面)

図6：滴下装置(断面図)

図7：プロセススキーム(外部熱後処理及び後架橋)

図8：プロセススキーム(外部熱後処理、後架橋及びコーティング)

【0138】

参照数字は以下の意味を有する：

1 乾燥ガス導入管

10

20

30

40

50

2	乾燥ガス量測定	
3	ガス分布板	
4	滴下装置	
5	並流噴霧乾燥機、円筒部品	
6	コーン	
7	T__外部測定	
8	塔のオフガス管	
9	バグハウスフィルタ	
10	換気機	
11	クエンチノズル	10
12	凝縮塔、向流冷却	
13	熱交換器	
14	ポンプ	
15	ポンプ	
16	水出口	
17	換気機	
18	オフガス出口	
19	窒素入口	
20	熱交換器	
21	換気機	20
22	熱交換器	
23	ノズルによる蒸気噴射	
24	水荷重計測	
25	調整した内部流動床ガス	
26	内部流動床生成物の温度測定	
27	内部流動床	
28	外部流動床への生成物の排出、回転弁	
29	外部流動床	
30	換気機	
31	バグハウスフィルタへの外部流動床オフガス出口	30
32	回転弁	
33	ふるい	
34	最終生成物	
35	濾過空気入口	
36	換気機	
37	熱交換器	
38	ノズルによる蒸気噴射	
39	水荷重計測	
40	調整した外部流動床ガス	
41	スタティックミキサー	40
42	スタティックミキサー	
43	開始剤供給物	
44	開始剤供給物	
45	モノマー供給物	
46	再生するための微粒フラクション出口	
47	T__外部測定(塔環境周りの3測定の平均温度)	
48	滴下装置	
49	開始剤供給物で予め混合されたモノマー	
50	噴霧乾燥機塔壁	
51	滴下装置の外部管	50

- 5 2 滴下装置の内部管
- 5 3 滴下装置のカセット
- 5 4 テフロンブロック
- 5 5 バルブ
- 5 6 開始剤供給物と予め混合されたモノマーの入口管継手
- 5 7 滴下プレート
- 5 8 カウンタプレート
- 5 9 温度制御水の流路
- 6 0 デッド容量のないモノマー溶液の流路
- 6 1 滴下装置カセットのステンレス鋼製ブロック
- 6 2 外部熱後処理
- 6 3 任意のコーティング供給物
- 6 4 後架橋供給物
- 6 5 熱乾燥機（後架橋）
- 6 6 冷却機
- 6 7 任意のコーティング / 水供給物
- 6 8 コーター
- 6 9 コーティング / 水供給物

10

【0139】

乾燥ガスは、ガス分布板（3）を介して図1に示した噴霧乾燥機の上で供給される。乾燥ガスを、バグハウスフィルタ（9）と凝縮塔（12）を介して部分的に再循環（乾燥ガスループ）させる。噴霧乾燥機内の圧力は周囲圧力よりも低い。

20

【0140】

噴霧乾燥機の出口温度は、好ましくは、図3に示す通り円筒部品の末端で周縁の3点で測定される。単一の測定（47）を用いて平均円筒噴霧乾燥機の出口温度を計算する。

【0141】

生成物は内部流動床（27）に蓄積した。調整された内部流動床ガスを、内部流動床（27）へライン（25）を介して供給する。内部流動床ガスの相対湿度は、好ましくは蒸気を、ライン（23）を通して添加することによって制御される。

【0142】

噴霧乾燥機のオフガスを、バグハウスフィルタ（9）で濾過し、これをクエンチ / 冷却するために凝縮塔（12）に送る。バグハウスフィルタ（9）の後、ガスを予備加熱するための再生熱交換機系を、凝縮塔（12）の後に使用することができる。過剰な水は、凝縮塔（12）内部で（一定の）充填レベルを制御することによって凝縮塔（12）から送り出される。凝縮塔（12）内部の水は、凝縮塔（12）内の温度が好ましくは20 ~ 100、更に好ましくは30 ~ 80、最も好ましくは40 ~ 75になるように、熱交換器（13）によって冷却され、且つクエンチノズル（11）を介してガスに対して向流に送り出される。凝縮塔（12）内の水は、モノマー a) の蒸気を洗浄するために中和剤を投入することによってアルカリ性の pH に設定される。凝縮塔（12）からの水溶液は、モノマー溶液の調製のために返送できる。

30

40

【0143】

凝縮塔のオフガスは、乾燥ガス入口管（1）と調整された内部流動床ガス（25）とに分けられる。ガス温度は熱交換器（20）及び（22）を通して制御される。熱い乾燥ガスは、ガス分布板（3）を介して並流噴霧乾燥機に供給される。ガス分布板（3）は好ましくは乾燥ガスの量に応じて、1 ~ 100ミリバール、更に好ましくは2 ~ 30ミリバール、最も好ましくは4 ~ 20ミリバールの圧力低下をもたらす一式のプレートからなる。乱流及び / 又は遠心速度も、必要であればガスノズル又はバッフル板を用いて、乾燥ガスに導入することができる。

【0144】

生成物は、内部流動床（27）から回転弁（28）を介して外部流動床（29）中に排

50

出される。調整された外部流動床ガスは、ライン(40)を介して外部流動床(29)へ供給される。外部流動床ガスの相対湿度は、好ましくは蒸気を、ライン(38)を通して添加することによって制御される。内部流動床(27)中に滞流する生成物は、回転弁(28)のせき高さ又は回転速度を介して制御できる。

【0145】

生成物は、外部流動床(29)から回転弁(32)を介してふるい(33)中に排出される。外部流動床(28)中に滞流する生成物は、回転弁(32)のせき高さ又は回転速度を介して制御できる。ふるい(33)を過剰分ノ塊を篩い分けるために使用する。

【0146】

モノマー溶液は、好ましくは最初にモノマーa)と中和剤とを混合し、次に架橋剤b)と混合することによって調製する。中和の間の温度は、熱交換器を使用し且つループに送り込むことによって、好ましくは5~60、更に好ましくは8~40、最も好ましくは10~30に制御される。フィルタユニットは好ましくはポンプの後のループで使用される。開始剤を、図1に示す通り、ライン(43)及び(44)を介してスタティックミキサー(41)及び(42)を用いて滴下装置の上流でモノマー溶液中に計量供給する。好ましくは5~60、更に好ましくは10~50、最も好ましくは15~40の温度を有する過酸化剤溶液を、好ましくはライン(43)を介して添加し、好ましくは2~30、更に好ましくは3~15、最も好ましくは4~8の温度を有するアゾ開始剤溶液を、好ましくはライン(44)を介して添加する。それぞれの開始剤は、好ましくはループに送り込まれ且つ制御弁を介してそれぞれの滴下装置に投入される。第2のフィルタユニットは好ましくはスタティックミキサー(42)の後に使用される。滴下プレート(57)の前に配管で完全な開始剤パッケージと混合されたモノマー溶液の平均滞留時間は、好ましくは60s未満、更に好ましくは30s未満、最も好ましくは10s未満である。

【0147】

モノマー溶液を噴霧乾燥機の上部に投入するために、好ましくは3つの滴下装置を図4に示す通り使用する。

【0148】

滴下装置は、図5に示す通り、滴下装置カセット(53)の開口部を有する外管(51)からなる。滴下装置カセット(53)は内管(52)と接続されている。末端にシーリングとしてPTFEブロック(54)を有する内管(53)は、保全のためにプロセスの運転中に外管(51)に押し込み且つ押出すことができる。

【0149】

滴下装置カセット(61)の温度は、図6に示す通り、流路(59)の水によって、好ましくは5~80、更に好ましくは10~70、最も好ましくは30~60に制御される。

【0150】

滴下装置カセットは好ましくは10~1500個、更に好ましくは50~1000個、最も好ましくは100~500個の、好ましくは50~500 μ m、更に好ましくは100~300 μ m、最も好ましくは150~250 μ mの直径を有する穿孔を有する。穿孔は円形、長方形、三角形又は任意の他の形状であってよい。円形の穿孔が好ましい。穿孔直径に対する穿孔長さの比は、好ましくは0.5~1.0、更に好ましくは0.8~5、最も好ましくは1~3である。滴下プレート(57)は、入口穿孔チャンネルを使用する時に、穿孔長さよりも大きな厚さを有し得る。滴下プレート(57)は好ましくはW02008/086976A1号に開示される通り長く且つ狭い。滴下プレート毎に、好ましくは1~20列、更に好ましくは2~5列の多列の穿孔を使用してよい。

【0151】

滴下装置カセット(61)は、予め混合されたモノマーと開始剤溶液の均質な分布のために実質的に滞留容積のない流路(60)並びに2つの滴下プレート(57)から構成される。滴下プレート(57)は、好ましくは1~90 $^{\circ}$ 、更に好ましくは3~45 $^{\circ}$ 、最

10

20

30

40

50

も好ましくは5～20°の角度の傾斜構造を有する。それぞれの滴下プレート(57)は、好ましくはステンレス鋼又はフルオロポリマー、例えば、ペルフルオロアルコキシエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-クロロトリフルオロエチレンコポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー及びフッ化ポリエチレンで作られている。WO2007/031441A1号に開示された被覆された滴下プレートも使用してよい。滴下プレートの材料の選択は、液滴の形成が必須であること除いて制限されず、その表面で重合の開始を触媒しない材料を使用することが好ましい。

【0152】

滴下装置毎の開始剤溶液を含むモノマーのスループットは、好ましくは150～2500kg/h、更に好ましくは200～1000kg/h、最も好ましくは300～600kg/hである。穿孔当りのスループットは好ましくは0.5～10kg/h、更に好ましくは0.8～5kg/h、最も好ましくは1～3kg/hである。

10

【0153】

水吸収ポリマー粒子

本発明は、2つ以上の空隙を有する水吸収ポリマー粒子であって、該空隙が好ましくは1～50μm、更に好ましくは2～30μm、更に一層好ましくは5～20μm、最も好ましくは7～15μmの内径を有するが、残りの粒子が可視の空隙を内部に有していない、水吸収ポリマー粒子を提供する。1μm未満の直径を有する空隙は、可視の空隙とは見なされない。

20

【0154】

本発明は更に、本発明の方法によって得られる水吸収ポリマー粒子であって、該ポリマー粒子が、0.86～0.99の平均球形度、少なくとも0.58g/cm³のかさ密度、及び250～550μmの平均粒径、並びに1.0未満の、2つ以上の空隙を有する粒子に対する1つの空隙を有する粒子の比を有し、その際、該水吸収ポリマー粒子が、少なくとも1種のスルフィン酸、スルホン酸及び/又はそれらの塩で被覆される、前記水吸収ポリマー粒子を提供する。

【0155】

本発明による方法によって得られる水吸収ポリマー粒子は、0.86～0.99、好ましくは0.87～0.97、更に好ましくは0.88～0.95、最も好ましくは0.89～0.93の平均球形度を有する。球形度(SPHT)は、

30

【数1】

$$SPHT = \frac{4\pi A}{U^2}$$

(式中、Aは断面積であり、Uはポリマー粒子の断面周囲長である)として定義される。平均球形度は、体積平均球形度である。

【0156】

平均球形度は、例えば、Camsizer(登録商標)画像解析システム(Retsch Technology GmbH; Haan; 独国)を用いて測定できる。

40

【0157】

測定のために、生成物は漏斗に導入されて、計量流路を有する降下シャフトに運ばれる。粒子が光壁を通過する間に、該粒子はカメラによって選択的に記録される。記録された画像を、選択されたパラメータに従ってソフトウェアによって評価する。

【0158】

真円度の特性決定のために、プログラムで球形度として示されたパラメータを利用する。報告されたパラメータは、体積平均球形度であり、粒子の体積は、相当径×c_{min}によって決定される。相当径×c_{min}を決定するために、合計32個の異なる空間方向に対する最長の弦直径を、それぞれの場合に測定する。相当径×c_{min}とは、これらの32個の弦直径の最も短いものである。粒子を記録するために、いわゆるCCDズームカメ

50

ラ (CAM-Z) を使用する。計量流路を制御するために、0.5% のカメラの検出ウィンドウにおける表面被覆フラクション (透過性) を予め定義する。

【0159】

比較的低い球形度を有する水吸収ポリマー粒子は、重合の間又はその後にポリマービーズが凝塊形成する時に、逆懸濁重合によって得られる。

【0160】

従来の溶液重合 (ゲル重合) によって製造された水吸収ポリマー粒子が、乾燥後に粉碎され且つ分級されると、不規則なポリマー粒子が得られる。これらのポリマー粒子の平均球形度は約 0.72 ~ 約 0.78 の間である。

【0161】

本発明の水吸収ポリマー粒子は、好ましくは 0.005 質量% 未満、更に好ましくは 0.002 質量% 未満、最も好ましくは 0.001 質量% 未満の疎水性溶剤の含有率を有する。疎水性溶剤の含有率は、ガスクロマトグラフィーによって、例えば、ヘッドスペース法によって測定できる。

【0162】

逆懸濁重合によって得られる水吸収ポリマー粒子は、典型的には、反応媒体として使用される約 0.01 質量% の疎水性溶剤をなお含む。

【0163】

本発明の水吸収ポリマー粒子は、典型的には 1 質量% 未満、好ましくは 0.5 質量% 未満、更に好ましくは 0.1 質量% 未満、最も好ましくは 0.05 質量% 未満の分散剤含有率を有する。

【0164】

逆懸濁重合によって得られる水吸収ポリマー粒子は、典型的には、懸濁液の安定化に使用される、少なくとも 1 質量% の分散剤、即ち、エチルセルロースを更に含む。

【0165】

本発明による方法によって得られる水吸収ポリマー粒子は、好ましくは少なくとも 0.6 g/cm^3 、更に好ましくは少なくとも 0.65 g/cm^3 、最も好ましくは少なくとも 0.7 g/cm^3 、典型的には 1 g/cm^3 未満のかさ密度を有する。

【0166】

本発明の水吸収ポリマー粒子の平均粒径は、好ましくは $320 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $370 \mu\text{m} \sim 470 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $400 \mu\text{m} \sim 450 \mu\text{m}$ である。

【0167】

粒径分布は、好ましくは 0.65 未満、更に好ましくは 0.62 未満、更に好ましくは 0.6 未満である。

【0168】

水吸収ポリマー粒子の粒子形態は、顕微鏡分析によって膨潤状態で調べる。水吸収ポリマー粒子は、3つのカテゴリーに分けられる：タイプ1は、通常、直径 $0.4 \sim 2.5 \text{ mm}$ の空隙を1つ有する粒子であり、タイプ2は、通常、直径 $0.001 \sim 0.3 \text{ mm}$ の空隙を2つ以上有する粒子であり、タイプ3は可視の空隙を有していない固体粒子である。

【0169】

2つ以上の空隙を有する粒子 (タイプ2) に対する1つの空隙を有する粒子 (タイプ1) の比は、好ましくは 0.7 未満、更に好ましくは 0.5 未満、最も好ましくは 0.4 未満である。低い比は、高いかさ密度に相関している。

【0170】

本発明による方法によって得られる水吸収ポリマー粒子は、好ましくは 0.5 質量% ~ 1.5 質量%、更に好ましくは 3 質量% ~ 1.2 質量%、最も好ましくは 5 質量% ~ 1.0 質量% の湿分を有する。

【0171】

本発明の特に好ましい実施態様では、水吸収ポリマー粒子中の未反応モノマーの残留物は、高温での水蒸気による熱後処理によって低下する。この熱後処理は、水吸収ポリマ

10

20

30

40

50

一粒子が反応室を出た後に行ってもよい。また水吸収ポリマー粒子は、場合により熱後処理の前又はその後にバッファサイロに貯蔵してもよい。特に好ましい水吸収ポリマー粒子は、2000 ppm以下、典型的には1000 ppm以下、好ましくは700 ppm未満、更に好ましくは0~500 ppmの間、最も好ましくは50~400 ppmの間の残留モノマー含有率を有する。

【0172】

本発明による方法によって得られる水吸収ポリマー粒子は、通常、少なくとも20 g/g、好ましくは少なくとも25 g/g、優先的に少なくとも28 g/g、更に好ましくは少なくとも30 g/g、最も好ましくは少なくとも32 g/gの遠心保持能力(CRC)を有する。水吸収ポリマー粒子の遠心保持能力(CRC)は通常、60 g/g未満である。

10

【0173】

本発明による方法によって得られる水吸収ポリマー粒子は、通常、少なくとも15 g/g、好ましくは少なくとも16 g/g、優先的に少なくとも20 g/g、更に好ましくは少なくとも23 g/g、最も好ましくは少なくとも25 g/g、通常、50 g/g以下の49.2 g/cm²の荷重下吸収性(AUHL)を有する。

【0174】

本発明による方法によって得られる水吸収ポリマー粒子は、典型的には少なくとも10 × 10⁻⁷ cm³ s/g、通常、少なくとも20 × 10⁻⁷ cm³ s/g、好ましくは少なくとも50 × 10⁻⁷ cm³ s/g、優先的に少なくとも80 × 10⁻⁷ cm³ s/g、更に好ましくは少なくとも120 × 10⁻⁷ cm³ s/g、最も好ましくは少なくとも150 × 10⁻⁷ cm³ s/g、典型的には300 × 10⁻⁷ cm³ s/g以下の塩水流伝導度(SFC)を有する。

20

【0175】

本発明による方法によって得られる水吸収ポリマー粒子は、典型的には少なくとも5 ダルシー、通常、少なくとも10 ダルシー、好ましくは少なくとも20 ダルシー、優先的に少なくとも30 ダルシー、更に好ましくは少なくとも40 ダルシー、最も好ましくは少なくとも50 ダルシー、典型的には250 ダルシー以下の自由膨潤ゲル床浸透性(GBP)を有する。

【0176】

本発明の水吸収ポリマー粒子は、改善された機械的安定性と狭い粒径分布を有する。さらに、本発明の水吸収ポリマー粒子は、改善された加工性、低下した分離し易さ、小さい粒径分布依存の性能偏差を有し、且つ摩耗によって起こる粉塵生成が低減される。

30

【0177】

本発明の水吸収ポリマー粒子は、他の方法、即ち、溶液重合によって製造された他の水吸収ポリマー粒子と混合できる。

【0178】

本発明は更に液体吸収物品を提供する。液体吸収物品は、

(A) 上部液体透過性層

(B) 下部不液体透過性層

(C) (A)と(B)との間の液体吸収コアであって、5~90質量%の繊維材料及び10~95質量%の水吸収ポリマー粒子；好ましくは20~80質量%の繊維材料及び20~80質量%の水吸収ポリマー粒子；更に好ましくは30~75質量%の繊維材料及び25~70質量%の水吸収ポリマー粒子；最も好ましくは40~70質量%の繊維材料及び30~60質量%の水吸収ポリマー粒子を含む、前記液体吸収コア；

(D) 任意の、(A)と(C)との間の獲得分配層(acquisition-distribution layer)であって、80~100質量%の繊維材料及び0~20質量%の水吸収ポリマー粒子；好ましくは85~99.9質量%の繊維材料及び0.01~15質量%の水吸収ポリマー粒子；更に好ましくは90~99.5質量%の繊維材料及び0.5~10質量%の水吸収ポリマー粒子；最も好ましくは95~99質量%の繊維材料及び1~5質量%の水吸収ポリ

40

50

マー粒子を含む、前記獲得分配層；

(E) 任意の、(C) の真上に及び / 又は真下に配置された組織層；及び

(F) 他の任意要素

から構成される。

【0179】

液体吸収物品は、例えば、成人用の失禁パッド及び失禁ブリーフ又は乳児用のおむつを意味するものと理解される。好適な液体吸収物品、例えば、液体吸収組成物は、基材、層、シート及び / 又は液体吸収コア用の繊維ウェブ又はマトリックスを形成するために、繊維材料及び任意に水吸収ポリマー粒子を含む。

【0180】

好適な液体吸収物品は、個々の要素が好ましくは明確な機能パラメータ、例えば、上部液体透過性層に対する乾燥性、下部液体不透過性層に対するウェットスルーのない透湿性を示さなければならない複数の層；速い吸収速度を示し且つ多量の体液を保持することが可能な、可撓性の、透湿性の且つ薄い液体吸収コア；及び排出された体液を輸送し且つ分配する役割を果たす、上部層とコアとの間の獲得分配層から構成される。これらの個々の要素は、得られた液体吸収物品が、一方で、可撓性、水蒸気通気性、乾燥度、着用快適性及び保護性などの全体的な基準を満たし、他方で、関連の液体保持、再湿潤及びウェットスルーの回避を満たすように組み合わせられる。これらの層の特定の組み合わせが、高い保護水準並びに高い消費者への快適性をもたらす液体吸収物品を与える。

【0181】

水吸収ポリマー粒子及び液体吸収物品は、下記の試験方法によって試験される。

【0182】

方法：

測定は、特段記載されない限り、 23 ± 2 の周囲温度及び $50 \pm 10\%$ の相対周囲湿度にて行うものとする。水吸収ポリマーは測定の前に完全に混合される。

【0183】

塩水流伝導度 (SFC)

EP0640330A1号に記載される通り、前述の特許出願において第19頁及び図8に記載された装置が、もはやガラスフリット(40)を使用しないという効果に改変され、プランジャー(39)がシリンダ(37)と同じポリマー材料からなり、且つここで接触表面全体にそれぞれ均一に分布された直径9.65mmの21個の穿孔を含むが、塩水流伝導度は、水吸収ポリマー粒子の膨潤ゲル層のゲル層浸透性として測定される。測定の手順と評価はEP0640330A1号と変わらないままである。流量は自動的に記録される。

【0184】

塩水流伝導度 (SFC) を以下のように計算する：

$$SFC [cm^3 s / g] = (Fg(t=0) \times L0) / (d \times A \times WP)$$

(式中、 $Fg(t=0)$ は NaCl 溶液の流量 g/s であり、これは $t=0$ に対する外挿による流動決定の $F(t)$ データの線形回帰分析によって得られ、 $L0$ はゲル層の厚さ (cm) であり、 d は NaCl 溶液の密度 (g/cm^3) であり、 A はゲル層の表面積 (cm^2) であり且つ WP はゲル層に対する静水圧 (dyn/cm^2) である)。

【0185】

形態

水吸収ポリマー粒子の粒子形態は、顕微鏡分析によって膨潤状態で調べた。約100mgの水吸収ポリマー粒子を、ガラスの顕微鏡スライドの上に置いた。シリンジを用いて、0.9%のNaCl水溶液を水吸収ポリマー粒子の上に置いて、それらを膨潤させた。溶液が粒子に吸収されるように溶液を絶えず補給した。水吸収ポリマー粒子が干上がらないように注意しなければならない。30分の膨潤時間後、スライドを顕微鏡 (Leica Macroscop Z16 APO, 20倍率、Schott KL2500 LCDコールドライトソースによるバックライト、camera Leica DFC 420、全てLeica Microsysteme Vertrieb GmbHによる；ウェットラー

10

20

30

40

50

; 独国)の下に置いて、3つの画像を試料の異なる部分で撮った。

【0186】

形態は、3つのカテゴリーに分けられる：タイプ1は、直径0.4~2.5mmの空隙を1つ有する粒子であり、タイプ2は、直径0.001~0.3mmの空隙を2つ以上有する粒子であり、タイプ3は可視の空隙を有していない固体粒子である。

【0187】

図9は、直径0.94mmの空隙を有するタイプ1の膨潤粒子を示し、図10は直径0.03~0.13mm未満の15個を上回る空隙を有するタイプ2の膨潤粒子を示す。

【0188】

写真を解析して、それぞれのカテゴリーの数を記録する。未定義の又は凝塊形成した粒子は、更なる評価から除いた。各試料の3つの写真の個々の結果を平均する。

10

【0189】

自由膨潤ゲル床浸透性 (GBP)

自由膨潤ゲル床浸透性の測定方法は、US 2005/0256757号の段落[0061]~[0075]に記載されている。

【0190】

粒径分布

水吸収ポリマー粒子の粒径分布を、Camziser(登録商標)画像解析システム(Retsch Technology GmbH; Haan; 独国)を用いて測定する。

【0191】

平均粒径と粒径分布の測定のために、粒子フラクションの体積割合を、雲状微球体の形でプロットし、平均粒径をグラフから測定する。

20

【0192】

ここで平均粒径 (APD) とは、累積50質量%をもたらすメッシュサイズの値である。

【0193】

粒径分布 (PDD) を以下の通りに計算する：

【数2】

$$PDD = \frac{X_2 - X_1}{APD}$$

30

(式中、 X_1 は累積90質量%をもたらすメッシュサイズの値であり且つ X_2 は累積100質量%をもたらすメッシュサイズの値である)。

【0194】

平均球形度

平均球形度を、100~1,000 μ mの粒径フラクションを用いて、Camziser(登録商標)画像解析システム(Retsch Technology GmbH; Haan; 独国)により測定する。

【0195】

湿分

水吸収ポリマー粒子の湿分を、EDANA推奨試験法No. WSP 230.2-05 "Moisture Content"によって測定する。

40

【0196】

遠心保持能力 (CRC)

水吸収ポリマー粒子の遠心保持能力を、EDANA推奨試験法No. WSP 241.2-05 "Centrifuge Retention Capacity"によって測定し、その際、高い値の遠心保持能力の場合、大きなティーバックが使用されなければならない。

【0197】

荷重下吸収性 (AUL)

水吸収ポリマー粒子の高い荷重下吸収性を、EDANA推奨試験法No. WSP 242.2-05 "Absorption Under Pressure"によって測定する。

50

【0198】

高荷重下吸収性 (A U H L)

水吸収ポリマー粒子の高荷重下吸収性を、E D A N A 推奨試験法No. WSP 242.2-05 "Absorption Under Pressure"と同様に測定するが、 $21.0 \text{ g} / \text{cm}^2$ の重りの代わりに $49.2 \text{ g} / \text{cm}^2$ の重りを使用することを除く。

【0199】

かさ密度

水吸収ポリマー粒子のかさ密度を、E D A N A 推奨試験法No. WSP 260.2-05 "Density"によって測定する。

【0200】

ゲル安定指数 (G S I)

脱イオン水の0.9質量%の塩化ナトリウム溶液50mlを、250mlのビーカーに加える。5gの水吸収ポリマー粒子を添加し、これを水吸収ポリマー粒子が膨潤し始めるまでガラス棒で攪拌することによって均質に分散させる。膨潤したゲル粒子を有するビーカーをプラスチックフィルムで覆い、これを40の実験室の乾燥器に3時間置く。次に膨潤したゲル粒子を有するビーカーを、乾燥器から取出し、これを室温まで冷却させる。膨潤したゲルの荷重下吸収性を、E D A N A 推奨試験法No. WSP 442.2-05 "Absorption Under Pressure"と同様に測定するが、0.9gの乾燥した水吸収ポリマー粒子の代わりに9.9gの膨潤したゲル粒子を用いることを除く。膨潤したゲルの荷重下吸収性の計算は以下の通りである：

【0201】

$$\text{膨潤したゲルの荷重下吸収性} = 10 \text{ g} / \text{g} + [(m_A - m_B) / m_s]$$

m_A は、吸込み前のシリンダ群のグラムで表された質量

m_B は、吸込み後のシリンダ群のグラムで表された質量

m_s は、膨潤したゲル粒子の測定試料のグラムで表された質量

【0202】

ゲル安定指数 (G S I) をここで次の通り定義する：

$$G S I = (\text{膨潤したゲルの荷重下吸収性}) / (\text{荷重下吸収性})$$

【0203】

E D A N A 試験法は、例えば、EDANA, Avenue Eugene Plasky 157, B-1030 Brussels, Belgiumから得られる。

【図面の簡単な説明】

【0204】

【図1】図1は、外部流動床を用いる並流噴霧乾燥プラントである。

【図2】図2は、外部流動床を用いない並流噴霧乾燥プラントである。

【図3】図3は、T__外部測定の配置を示す。

【図4】図4は、滴下装置の配置を示す。

【図5】図5は、滴下装置の縦断面を示す。

【図6】図6は、滴下装置の断面図を示す。

【図7】図7は、外部熱後処理及び後架橋のプロセススキームを示す。

【図8】図8は、外部熱後処理、後架橋及びコーティングのプロセススキームを示す。

【図9】図9は、直径0.94mmの空隙を有するタイプ1の膨潤粒子を示す。

【図10】図10は、直径0.03~0.13mm未満の15個を上回る空隙を有するタイプ2の膨潤粒子を示す。

【0205】

実施例

実施例1 (ベースポリマーの調製)

このプロセスは、図1に示す通り、統合流動床(27)と外部流動床(29)を備えた並流噴霧乾燥プラントで実施した。噴霧乾燥機(5)の円柱形部分は、2.2mの高さと3.4mの直径を有していた。内部流動床(I F B)は2.0mの直径と0.4mのせき高さ

10

20

30

40

50

を有していた。外部流動床 (E F B) は、 3 . 0 m の長さ、 0 . 6 5 m の幅、 及び 0 . 5 m のせき高さを有していた。

【 0 2 0 6 】

乾燥ガスを、噴霧乾燥機の上でガス分布板 (3) を介して供給した。乾燥ガスを、バグハウスフィルタ (9) と凝縮塔 (1 2) を介して部分的に再循環 (乾燥ガスループ) させた。乾燥ガスは、 1 体積 % ~ 5 体積 % の残留酸素を含む窒素であった。重合の開始前に、残留酸素が 5 体積 % 未満になるまで乾燥ガスループを窒素で満たした。噴霧乾燥機 (5) の円筒形部分の乾燥ガスのガス速度は 0 . 7 3 m / s であった。噴霧乾燥機内部の圧力は周囲圧力よりも低い 4 ミリバールであった。

【 0 2 0 7 】

噴霧乾燥機の出口温度は、図 3 に示す通り円筒部品の末端で周縁の 3 点で測定した。 3 つの単一測定 (4 7) を用いて平均円筒噴霧乾燥機出口温度を計算した。乾燥ガスループを加熱し且つモノマー溶液の投入を開始した。この時点から噴霧乾燥機の出口温度を、熱交換器 (2 0) を介してガス入口温度を調整することによって 1 2 5 に制御した。

【 0 2 0 8 】

生成物は、せき高さに達するまで内部流動床 (2 7) に蓄積した。 9 6 の温度及び 4 5 % の相対湿度を有する調整した内部流動床ガスを、内部流動床 (2 7) ヘライン (2 5) を介して供給した。相対湿度を、蒸気をライン (2 3) を介して添加することによって制御した。内部流動床 (2 7) 内の内部流動床ガスのガス速度は 0 . 8 m / s であった。生成物の滞留時間は 3 5 分であった。

【 0 2 0 9 】

噴霧乾燥機の排ガスを、バグハウスフィルタ (9) で濾過し、これをクエンチ / 冷却するために凝縮塔 (1 2) に送った。過剰な水は、凝縮塔 (1 2) 内部で (一定の) 充填レベルを制御することによって凝縮塔 (1 2) から送り出した。凝縮塔 (1 2) 内部の水を、凝縮塔 (1 2) の内部温度が 4 5 になるように、熱交換器 (1 3) によって冷却し、且つクエンチノズル (1 1) を介してガスに対して向流に送った。凝縮塔 (1 2) 内の水を、アクリル酸蒸気を洗うために水酸化ナトリウム溶液を投入することによってアルカリ性の p H に設定した。

【 0 2 1 0 】

凝縮塔のオフガスを、乾燥ガス入口管 (1) と調整された内部流動床ガス (2 5) とに分けた。ガス温度を熱交換器 (2 0) 及び (2 2) を介して制御した。熱い乾燥ガスを、ガス分布板 (3) を介して並流噴霧乾燥機に供給した。ガス分布板 (3) は、乾燥ガスの量に応じて 5 ~ 1 0 ミリバールの圧力低下をもたらす一式のプレートからなる。

【 0 2 1 1 】

生成物を、内部流動床 (2 7) から回転弁 (2 8) を介して外部流動床 (2 9) 中に排出した。 5 5 の温度を有する調整した外部流動床ガスを、ライン (4 0) を介して外部流動床 (2 9) に供給した。外部流動床ガスは空気であった。外部流動床 (2 9) 内の外部流動床ガスのガス速度は 0 . 8 m / s であった。生成物の滞留時間は 1 1 分であった。

【 0 2 1 2 】

生成物を、外部流動床 (2 9) から回転弁 (3 2) を介してふるい (3 3) 中に排出した。ふるい (3 3) を、 8 5 0 μ m を超える粒径を有する過剰分 / 塊を篩い分けるために使用した。

【 0 2 1 3 】

モノマー溶液を、最初に 3 回エトキシ化されたグリセロールトリアクリレート (内部架橋剤) と混合し、次に 3 7 . 3 質量 % のアクリル酸ナトリウム溶液と混合することによって調製した。得られたモノマー溶液の温度を、熱交換器を使用し且つループに送り込むことによって 1 0 に制御した。 2 5 0 μ m のメッシュサイズを有するフィルタユニットを、ポンプの後にループで使用した。開始剤を、図 1 に示す通り、ライン (4 3) 及び (4 4) を介してスタティックミキサー (4 1) 及び (4 2) を用いて滴下装置の上流でモノマー溶液中に計量供給した。 2 0 の温度を有するペルオキソ二硫酸ナトリウム溶液を

10

20

30

40

50

、ライン(43)を介して添加し、5の温度を有する2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩の溶液を、ライン(44)を介して添加した。それぞれの開始剤を、ループに送り込み且つ制御弁を介してそれぞれの滴下装置に投与した。100 μ mのメッシュサイズを有する第2のフィルタユニットを、スタティックミキサー(42)の後に使用した。モノマー溶液を噴霧乾燥機の上部に投入するために、3つの滴下装置を図4に示す通り使用した。

【0214】

滴下装置は、図5に示す通り、滴下装置カセット(53)の開口部を有する外管(51)から構成された。滴下装置カセット(53)を内管(52)と接続した。末端にシーリングとしてPTFEブロック(54)を有する内管(53)は、保全のためにプロセスの

10

【0215】

滴下装置カセット(61)の温度を、図6に示す通り、流路(59)の水によって25に制御した。滴下装置カセットは250個の直径200 μ mの穿孔と15mmの穿孔隔離距離を有していた。滴下装置カセット(61)は、予め混合されたモノマーと開始剤溶液の均質な分布のために実質的に滞留容積のない流路(60)並びに2つの滴下プレート(57)から構成された。滴下プレート(57)は10°の角度の傾斜構造を有していた。それぞれの滴下プレート(57)は、ステンレス鋼から作られ且つ長さ500mm、幅25mm、及び厚さ1mmを有していた。

20

【0216】

噴霧乾燥機への供給物は、10.25質量%のアクリル酸、32.75質量%のアクリル酸ナトリウム、0.074質量%の3回エトキシ化されたグリセロールトリアクリレート(約85質量%の濃度)、0.12質量%の2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)-プロパン]二塩酸塩の溶液(水中15質量%)、0.12質量%のペルオキソ二硫酸ナトリウムの溶液(水中15質量%)及び水から構成された。中和度は71%であった。穿孔当りの供給は2.0kg/hであった。

【0217】

得られたポリマー粒子は、70.4g/100mlのかさ密度、424 μ mの平均粒径、0.57の粒径分布、0.91の平均球形度、6.0質量%の湿分、33.0g/gの遠心保持能力(CRC)、28.1g/gの荷重下吸収性(AUL)、 1.2×10^{-7} cm³s/gの塩水流伝導度(SFC)、及び6ダルシーの自由膨潤ゲル床浸透性(GBP)を有していた。

30

【0218】

また、得られたポリマー粒子の形態を解析した。タイプ1とタイプ2の比は0.19であった。

【0219】

実施例2

実施例1で得られた1000gの水吸収ポリマー粒子を、ブラウシェアミキサー(model M5; Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH製; パーダーボルン; 独国)に供給した。Brueggolit(登録商標)FF6M(2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸の二ナトリウム塩、2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸の二ナトリウム塩、及び亜硫酸ナトリウムからなる混合物; L. Brueggemann KGから入手可能; Heilbronn; 独国)の6.7gの水溶液(7.5質量%の濃度)を、室温にて450rpmのミキサーシャフトの回転速度で4分以内にポリマー粒子上に噴霧した。ミキサーシャフトの回転速度を60rpmに減速し、且つ混合を更に5分間継続した。被覆したポリマー粒子を、ミキサーから排出し、850 μ mで篩分けしてアグロメレートを除去了。

40

【0220】

実施例3

実施例1で得られた1000gの水吸収ポリマー粒子を、ブラウシェアミキサー(model M5; Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH製; パーダーボルン; 独国)に供給した。Br

50

ueggolite (登録商標) FF6M (2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸の二ナトリウム塩、2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸の二ナトリウム塩、及び亜硫酸ナトリウムからなる混合物; L. Brueggemann KGから入手可能; Heilbronn; 独国) の13.3gの水溶液(7.5質量%の濃度)を、室温にて450rpmのミキサーシャフトの回転速度で4分以内にポリマー粒子上に噴霧した。ミキサーシャフトの回転速度を60rpmに減速し、且つ混合を更に5分間継続した。被覆したポリマー粒子を、ミキサーから排出し、850 μ mで篩分けしてアグロメレート除去した。

【0221】

実施例4

実施例1で得られた1000gの水吸収ポリマー粒子を、ブラウシェアミキサー(model M5; Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH製; パーダーボルン; 独国)に供給した。Brueggolite (登録商標) FF6M (2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸の二ナトリウム塩、2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸の二ナトリウム塩、及び亜硫酸ナトリウムからなる混合物; L. Brueggemann KGから入手可能; Heilbronn; 独国) の40.0gの水溶液(7.5質量%の濃度)を、室温にて450rpmのミキサーシャフトの回転速度で4分以内にポリマー粒子上に噴霧した。ミキサーシャフトの回転速度を60rpmに減速し、且つ混合を更に5分間継続した。被覆したポリマー粒子を、ミキサーから排出し、850 μ mで篩分けしてアグロメレート除去した。

【0222】

実施例5(比較例)

実施例1で得られた1000gの水吸収ポリマー粒子を、ブラウシェアミキサー(model M5; Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH製; パーダーボルン; 独国)に供給した。20.0gの乳酸アルミニウム水溶液(25質量%の濃度)を、室温にて450rpmのミキサーシャフトの回転速度で4分以内にポリマー粒子上に噴霧した。ミキサーシャフトの回転速度を60rpmに減速し、且つ混合を更に5分間継続した。被覆したポリマー粒子を、ミキサーから排出し、850 μ mで篩分けしてアグロメレート除去した。

【0223】

実施例6

実施例5で得られた800gの水吸収ポリマー粒子を、ブラウシェアミキサー(model M5; Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH製; パーダーボルン; 独国)に供給した。Brueggolite (登録商標) FF6M (2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸の二ナトリウム塩、2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸の二ナトリウム塩、及び亜硫酸ナトリウムからなる混合物; L. Brueggemann KGから入手可能; Heilbronn; 独国) の16.0gの水溶液(7.5質量%の濃度)を、室温にて450rpmのミキサーシャフトの回転速度で4分以内にポリマー粒子上に噴霧した。ミキサーシャフトの回転速度を60rpmに減速し、且つ混合を更に5分間継続した。被覆したポリマー粒子を、ミキサーから排出し、850 μ mで篩分けしてアグロメレート除去した。

【0224】

実施例7(比較例)

実施例1で得られた1000gの水吸収ポリマー粒子を、ブラウシェアミキサー(model M5; Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH製; パーダーボルン; 独国)に供給した。22.4gの硫酸アルミニウム水溶液(26.8質量%の濃度)を、室温にて450rpmのミキサーシャフトの回転速度で4分以内にポリマー粒子上に噴霧した。ミキサーシャフトの回転速度を60rpmに減速し、且つ混合を更に5分間継続した。被覆したポリマー粒子を、ミキサーから排出し、850 μ mで篩分けしてアグロメレート除去した。

【0225】

実施例8

実施例5で得られた800gの水吸収ポリマー粒子を、ブラウシェアミキサー(model M5; Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH製; パーダーボルン; 独国)に供給した。60.0gの2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸の二ナトリウム塩水溶液(5質量%の濃度

)を、室温にて450rpmのミキサーシャフトの回転速度で4分以内にポリマー粒子上に噴霧した。ミキサーシャフトの回転速度を60rpmに減速し、且つ混合を更に5分間継続した。被覆したポリマー粒子を排出し、実験室の乾燥器内で105℃にて60分間乾燥した。ポリマー粒子を室温まで冷却し、850μmで篩分けしてアグロメレート除去した。

【0226】

実施例9

実施例4で得られた800gの水吸収ポリマー粒子を、ブラウシェアミキサー(model M5; Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH製; パーダーボルン; 独国)に供給した。17.9gの硫酸アルミニウムの水溶液(26.8質量%の濃度)を、室温にて450rpmのミキサーシャフトの回転速度で4分以内にポリマー粒子上に噴霧した。ミキサーシャフトの回転速度を60rpmに減速し、且つ混合を更に5分間継続した。被覆したポリマー粒子を排出し、実験室の乾燥器内で105℃にて60分間乾燥した。ポリマー粒子を室温まで冷却し、850μmで篩分けしてアグロメレートを除去した。

10

【0227】

実施例10

実施例1で得られた1000gの水吸収ポリマー粒子を、実験室の乾燥器内で50℃まで温めて、ブラウシェアミキサー(model M5; Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH製; パーダーボルン; 独国)に供給した。40.0gの2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸の二ナトリウム塩の水溶液(5質量%の濃度)及び30gのジヒドロキシ酢酸アルミニウムの水溶液(17質量%の濃度; ホウ酸で安定化)を、同時に別々に2つの噴霧ノズルによって450rpmのミキサーシャフトの回転速度で4分以内にポリマー粒子上に噴霧した。ミキサーシャフトの回転速度を60rpmに減速し、且つ混合を更に5分間継続した。被覆したポリマー粒子を排出し、実験室の乾燥器内で105℃にて60分間乾燥した。ポリマー粒子を室温まで冷却し、850μmで篩分けしてアグロメレートを除去した。

20

【0228】

実施例11

実施例1で得られた1000gの水吸収ポリマー粒子を、ブラウシェアミキサー(model M5; Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH製; パーダーボルン; 独国)に供給した。5gのAerossil(登録商標)200(フュームドシリカ; Evonik Degussa GmbHから入手可能; フランクフルト・アム・マイン; 独国)を、室温にて450rpmのミキサーシャフトの回転速度で添加した。混合を3分間継続し、次いで30gの2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸の二ナトリウム塩の水溶液(5質量%の濃度)を4分以内に添加した。ミキサーシャフトの回転速度を60rpmに減速し、且つ混合を更に5分間継続した。被覆したポリマー粒子を排出し、850μmで篩分けしてアグロメレートを除去した。

30

【0229】

実施例12

実施例7で得られた800gの水吸収ポリマー粒子を、ブラウシェアミキサー(model M5; Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH製; パーダーボルン; 独国)に供給した。20.0gの2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸の二ナトリウム塩の水溶液(5質量%の濃度)を、室温にて450rpmのミキサーシャフトの回転速度で4分以内にポリマー粒子上に噴霧した。ミキサーシャフトの回転速度を60rpmに減速し、2.4gのAerossil(登録商標)130(フュームドシリカ; Evonik Degussa GmbHから入手可能; フランクフルト・アム・マイン; 独国)を添加し、混合を更に5分間継続した。被覆したポリマー粒子を排出し、850μmで篩分けしてアグロメレートを除去した。

40

【0230】

【表 1】

表 1：水吸収ポリマー粒子の性能

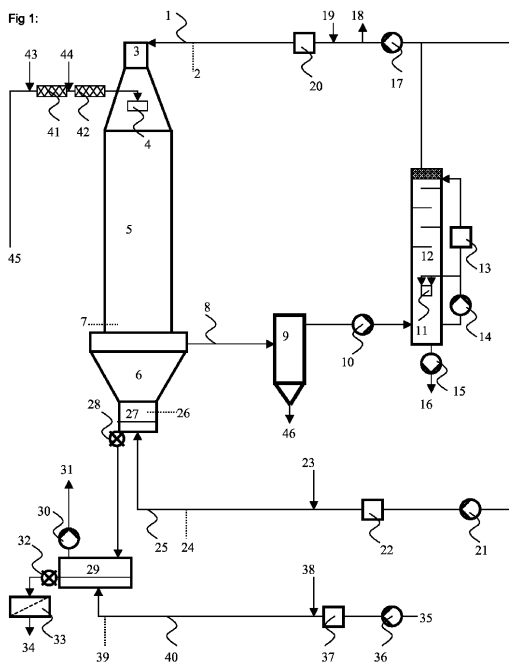
	平均 球形度	CRC [g/g]	AUHL [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ ×cm ³ s/g]	GBP [ダルシー]	GSI
実施例 1 ^{*)}	0.91	33.0	28.1	12	6	0.81
実施例 2	0.90	32.9	27.8	13	5	0.86
実施例 3	0.91	32.7	27.7	12	5	0.91
実施例 4	0.89	32.5	27.6	11	6	0.95
実施例 5 ^{*)}	0.92	32.6	28.5	45	8	0.82
実施例 6	0.91	32.3	28.1	43	7	0.92
実施例 7 ^{*)}	0.90	31.8	26.8	38	42	0.79
実施例 8	0.90	32.6	27.2	40	39	0.96
実施例 9	0.89	32.4	27.4	37	45	0.95
実施例 10	0.91	32.6	28.0	22	50	0.94
実施例 11	0.90	32.8	26.0	50	32	0.93
実施例 12	0.89	32.7	26.9	24	18	0.89

^{*)} 比較

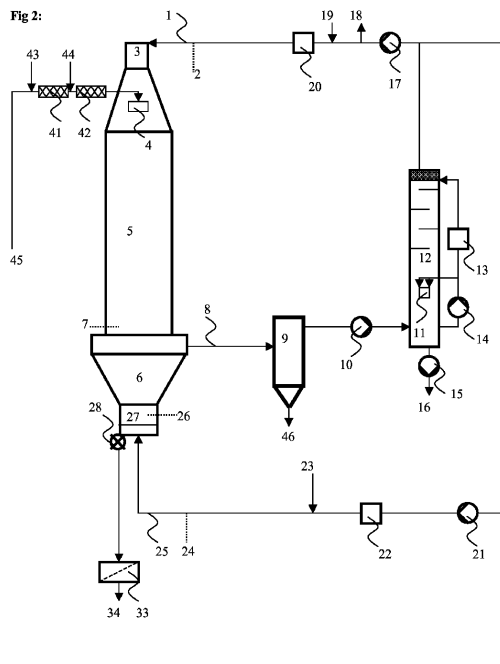
10

20

【図 1】

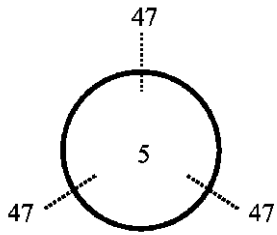


【図 2】



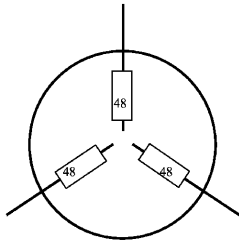
【 図 3 】

Fig 3:



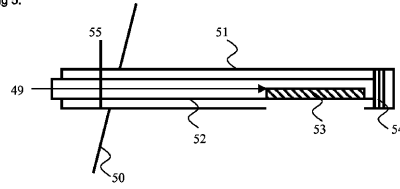
【 図 4 】

Fig 4:



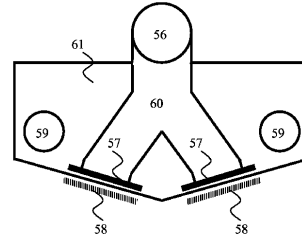
【 図 5 】

Fig 5:



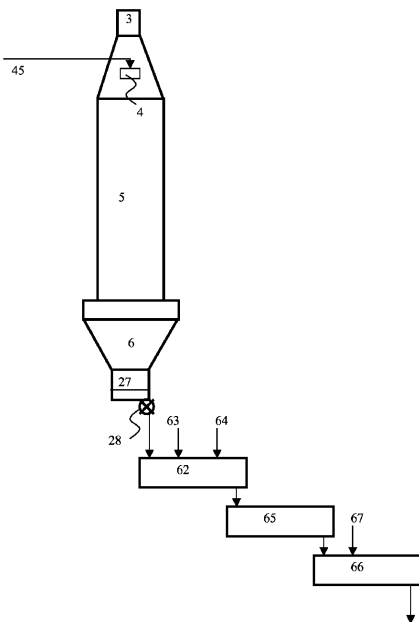
【 図 6 】

Fig 6:



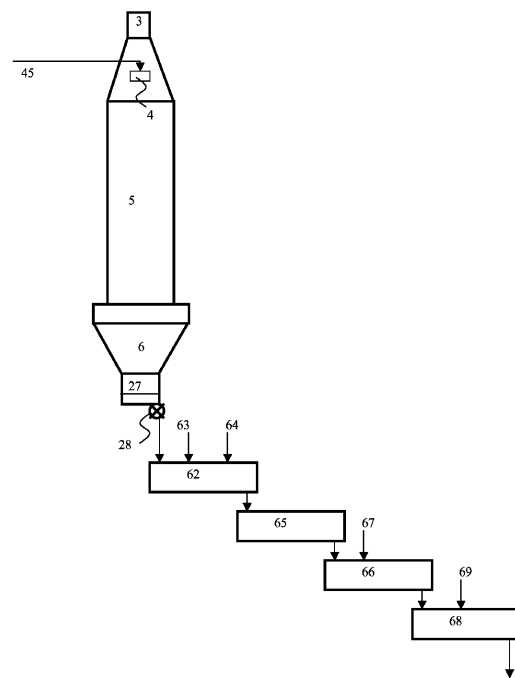
【 図 7 】

Fig 7:



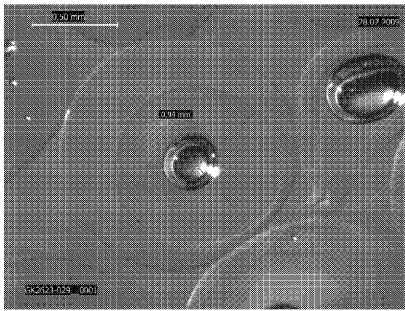
【 図 8 】

Fig 8:



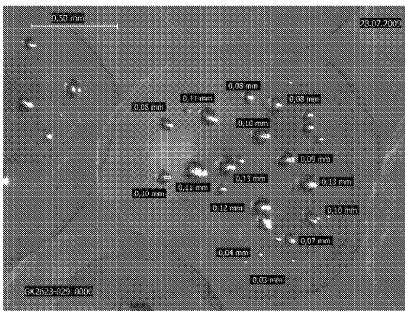
【 図 9 】

Fig. 9:



【 図 10 】

Fig. 10:



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/053498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F2/34 C08F2/10 C08F2/16 A61L15/60 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F A61L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/012762 A2 (BASF SE [DE]; RIEGEL ULRICH [DE]; DANIEL THOMAS [DE]; HERFERT NORBERT) 4 February 2010 (2010-02-04) page 7, line 37 - page 9, line 39; claims -----	1-12
X	WO 2010/004020 A1 (BASF SE [DE]; FUNK RUEDIGER [DE]; HEIDE WILFRIED [DE]; STUEVEN UWE [DE]) 14 January 2010 (2010-01-14) page 2, line 5 - line 15 page 5, line 10 - line 11; claims -----	1-12
X	US 2009/315204 A1 (LOESCH DENNIS [DE] ET AL) 24 December 2009 (2009-12-24) cited in the application paragraphs [0061], [0062], [0069]; claims ----- -/--	1-12
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 23 May 2011		Date of mailing of the international search report 30/05/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kaumann, Edgar

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2011/053498

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/111088 A1 (BASF AG [DE]; HUNGENBERG KLAUS-DIETER [DE]; LÖESCH DENNIS [DE]; SEIDL) 24 November 2005 (2005-11-24) cited in the application page 2, line 30 - page 4, line 2; claims -----	1-12
X	US 5 447 982 A (KAMBA MOTOI [JP] ET AL) 5 September 1995 (1995-09-05) claims -----	1-12
A	US 3 544 499 A (HATCH MELVIN J) 1 December 1970 (1970-12-01) column 1, line 27 - line 32; claims -----	1-12
E	WO 2011/026876 A1 (BASF SE [DE]; DOBRAWA RAINER [DE]; DANIEL THOMAS [DE]; STUEVEN UWE [DE]) 10 March 2011 (2011-03-10) page 5, line 36 - line 39 claims -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/053498

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010012762 A2	04-02-2010	EP 2307486 A2	13-04-2011
WO 2010004020 A1	14-01-2010	EP 2300061 A1	30-03-2011
US 2009315204 A1	24-12-2009	CN 101583633 A EP 2111417 A1 WO 2008086976 A1 JP 2010515815 T	18-11-2009 28-10-2009 24-07-2008 13-05-2010
WO 2005111088 A1	24-11-2005	DE 102004024437 A1	08-12-2005
US 5447982 A	05-09-1995	NONE	
US 3544499 A	01-12-1970	NONE	
WO 2011026876 A1	10-03-2011	US 2011059329 A1	10-03-2011

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
A 6 1 F 13/15 (2006.01)

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

(72) 発明者 ノルベルト ヘアファート
 ドイツ連邦共和国 アルテンシュタット オーバーガッセ 5 9 アー

(72) 発明者 トーマス ダニエル
 ドイツ連邦共和国 ヴァルトゼー オットー ハーン シュトラーセ 9

(72) 発明者 ライナー ドブラウ
 ドイツ連邦共和国 シュトゥットガート フンスリュックシュトラーセ 2 1

F ターム (参考) 3B200 BB17 BB18 DB02 EA05
 4F073 AA32 BA18 BB00 EA01 EA11 EA31 EA32 EA36 EA53 HA15
 4J011 AA05 AA08 AB01 AB02 BA01 BA07 BA08 BB10 DA00 DA04
 DB15 DB18 DB27 HA02 HB02 HB06 HB11
 4J100 AJ02Q AK08P AL63R CA05 DA16 EA09 FA03 FA17 FA19 FA27
 FA28 FA47 GC25 GC37 GD19 JA51 JA60