

(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2005-530906**(P2005-530906A)**

(43) 公表日 平成17年10月13日(2005. 10. 13)

(51) Int.Cl.⁷**C08F 6/10****C08F 220/06**

F I

C O 8 F 6/10

C O 8 F 220/06

テーマコード (参考)

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2004-517566 (P2004-517566)
 (86) (22) 出願日 平成15年5月19日 (2003. 5. 19)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年12月24日 (2004. 12. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/015940
 (87) 国際公開番号 W02004/003036
 (87) 国際公開日 平成16年1月8日 (2004. 1. 8)
 (31) 優先権主張番号 60/392, 706
 (32) 優先日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン
 コーポレイティド
 アメリカ合衆国, ミシガン 48674,
 ミッドランド, ワシントン ストリート,
 1790 ビルディング
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低モノマーの鉄イオン含有吸水性ポリマーの製造方法

(57) 【要約】

鉄イオンを用いて吸水性カルボキシル含有ポリマーの残留モノマー含量を減少させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (I) (a) 1 種又はそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、
- (b) 1 種又はそれ以上の架橋剤、
- (c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる 1 種又はそれ以上の任意的なモノマー、
- (d) 重合媒体及び
- (e) 塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤

を含む重合混合物を重合させて、架橋したヒドロゲルを形成せしめ；

- (I I) 前記ヒドロゲルを粒子に微粉碎し；そして

(I I I) 前記ヒドロゲルを 1 0 5 より高い温度で乾燥させる工程を含んでなり、

微粉碎工程 (I I) 前、微粉碎工程 (I I) 中又は微粉碎工程 (I I) 後であって、工程 (I I I) におけるヒドロゲルの実質的な乾燥の前に、F e (I I) イオン若しくは F e (I I I) イオン又は両者の混合物をヒドロゲルに添加する吸水性ポリマーの製造方法。

10

【請求項 2】

- (I) (a) 1 種又はそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、
- (b) 1 種又はそれ以上の架橋剤、
- (c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる 1 種又はそれ以上の任意的なモノマー、
- (d) 重合媒体及び
- (e) 塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤

を含む重合混合物を重合させて、架橋ヒドロゲルを形成せしめ；

- (I I) 前記ヒドロゲルを粒子に微粉碎し；そして

(I I I) 前記ヒドロゲルを 1 0 5 より高い温度で乾燥させる工程を含んでなり、

工程 (I) の前の重合混合物に、モノマーの総重量に基づき、1 ~ 2 0 p p m の量で F e (I I) イオン若しくは F e (I I I) イオン又は両者の混合物を添加する吸水性ポリマーの製造方法。

30

【請求項 3】

- (I) (a) 1 種又はそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、
- (b) 1 種又はそれ以上の架橋剤、
- (c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる 1 種又はそれ以上の任意的なモノマー、
- (d) 重合媒体及び
- (e) 塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤

を含む重合混合物を重合させて、架橋ヒドロゲルを形成せしめ；

- (I I) 前記ヒドロゲルを粒子に微粉碎し；そして

(I I I) 前記ヒドロゲルを 1 0 5 より高い温度で乾燥させる工程を含んでなり、

工程 (I) の前の重合混合物に F e (I I I) イオン添加する吸水性ポリマーの製造方法。

40

【請求項 4】

- (I) (a) 1 種又はそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、
- (b) 1 種又はそれ以上の架橋剤、
- (c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる 1 種又はそれ以上の任意的なモノマー及び
- (d) 重合媒体

を含む重合混合物を重合させて、架橋ヒドロゲルを形成せしめ；

50

(I I) 前記ヒドロゲルを粒子に微粉碎し；

(I I I) 微粉碎工程 (I I) 前、微粉碎工程 (I I) 中又は微粉碎工程 (I I) 後に前記ヒドロゲルに塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤を適用し；そして

(I V) 前記ヒドロゲルを 1 0 5 より高い温度で乾燥させる工程を含んでなり、

F e (I I) イオン若しくは F e (I I I) イオン又は両者の混合物を；

(i) 微粉碎工程 (I I) 前又は

(i i) 微粉碎工程 (I I) 後であって、工程 (I V) のヒドロゲルの実質的乾燥前の工程の少なくとも 1 つの工程において添加する吸水性ポリマーの製造方法。

【請求項 5】

10

(I) (a) 1 種又はそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、

(b) 1 種又はそれ以上の架橋剤、

(c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる 1 種又はそれ以上の任意的なモノマー及び

(d) 重合媒体、

を含む重合混合物を重合させて、架橋ヒドロゲルを形成せしめ；

(I I) 前記ヒドロゲルを粒子に微粉碎し；

(I I I) 微粉碎工程 (I I) 前、微粉碎工程 (I I) 中又は微粉碎工程 (I I) 後に前記ヒドロゲルに塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤を適用し；そして

(I V) 前記ヒドロゲルを 1 0 5 より高い温度で乾燥させる工程を含んでなり、

20

F e (I I) イオン若しくは F e (I I I) イオン又は両者の混合物を工程 (I) 前又は工程 (I) 中の重合混合物に、モノマーの総重量に基づき、1 ~ 2 0 p p m の量で添加する吸水性ポリマーの製造方法。

【請求項 6】

(I) (a) 1 種又はそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、

(b) 1 種又はそれ以上の架橋剤、

(c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる 1 種又はそれ以上の任意的なモノマー及び

(d) 重合媒体

30

を含む重合混合物を重合させて、架橋ヒドロゲルを形成せしめ；

(I I) 前記ヒドロゲルを粒子に微粉碎し；

(I I I) 微粉碎工程 (I I) 前、微粉碎工程 (I I) 中又は微粉碎工程 (I I) 後に前記ヒドロゲルに塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤を適用し；そして

(I V) 前記ヒドロゲルを 1 0 5 より高い温度で乾燥させる工程を含んでなり、

F e (I I I) イオンを工程 (I) 前の重合混合物に添加する吸水性ポリマーの製造方法。

【請求項 7】

(I V) 工程 (I I I) 後の乾燥ヒドロゲルを磨砕し、篩い分けし、そして熱処理することを更に含む請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 8】

(I V) 工程 (I I I) 後の乾燥ヒドロゲルを磨砕し、篩い分けし、そして熱処理することを更に含む請求項 2 に記載の方法。

【請求項 9】

(I V) 工程 (I I I) 後の乾燥ヒドロゲルを磨砕し、篩い分けし、そして熱処理することを更に含む請求項 3 に記載の方法。

【請求項 1 0】

(V) 工程 (I V) 後の乾燥ヒドロゲルを磨砕し、篩い分けし、そして熱処理することを更に含む請求項 4 に記載の方法。

50

【請求項 1 1】

(V) 工程 (I V) 後の乾燥ヒドロゲルを磨砕し、篩い分けし、そして熱処理することを更に含む請求項 5 に記載の方法。

【請求項 1 2】

(V) 工程 (I V) 後の乾燥ヒドロゲルを磨砕し、篩い分けし、そして熱処理することを更に含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記 Fe (I I) イオン若しくは Fe (I I I) イオン又は両者の混合物を、モノマーの総重量に基づき、1 ~ 20 p p m の総量で添加する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

Fe (I I I) イオンを、モノマーの総重量に基づき、1 ~ 20 p p m の量で添加する請求項 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記 Fe (I I) イオン若しくは Fe (I I I) イオン又は両者の混合物を、モノマーの総重量に基づき、1 ~ 20 p p m の総量で添加する請求項 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

Fe (I I I) イオンを、モノマーの総重量に基づき、1 ~ 20 p p m の量で添加する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記 Fe (I I) イオンが酢酸鉄 (I I)、塩化鉄 (I I)、硫酸鉄 (I I)、酢酸鉄 (I I)、臭化鉄 (I I)、クエン酸鉄 (I I)、乳酸鉄 (I I) 若しくは硝酸鉄 (I I) 又はそれらの混合物に由来する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 8】

表面架橋工程 (I V) を更に含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記 Fe (I I I) イオンが塩化鉄 (I I I)、硫酸鉄 (I I I)、臭化鉄 (I I I)、クエン酸鉄 (I I I)、乳酸鉄 (I I I)、硝酸鉄 (I I I) 若しくはシュウ酸鉄 (I I I) 又はそれらの混合物に由来する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

工程 (I I I) からの乾燥ヒドロゲルを、熱処理工程 (I V) において、170 ~ 250 の温度に1 ~ 60 分間加熱する請求項 7 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤が塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、亜塩素酸ナトリウム及び亜塩素酸カリウム又はそれらの混合物からなる群から選ばれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤が塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、亜塩素酸ナトリウム及び亜塩素酸カリウム又はそれらの混合物からなる群から選ばれる請求項 2 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤が塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、亜塩素酸ナトリウム及び亜塩素酸カリウム又はそれらの混合物からなる群から選ばれる請求項 3 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤が塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、亜塩素酸ナトリウム及び亜塩素酸カリウム又はそれらの混合物からなる群から選ばれる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤が塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、亜塩素酸ナトリウム及び亜塩素酸カリウム又はそれらの混合物か

10

20

30

40

50

らなる群から選ばれる請求項 5 に記載の方法。

【請求項 26】

前記塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤が塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、亜塩素酸ナトリウム及び亜塩素酸カリウム又はそれらの混合物からなる群から選ばれる請求項 6 に記載の方法。

【請求項 27】

(I) (a) 1 種又はそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、

(b) 1 種又はそれ以上の架橋剤、

(c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる 1 種又はそれ以上の任意的なモノマー及び

(g) 重合媒体、

を含む重合混合物を重合させて、架橋ヒドロゲルを形成せしめ；

(I I) 前記ヒドロゲルを粒子に微粉碎し；そして

(I I I) 前記ヒドロゲルを 105 以上より高い温度で乾燥させる

工程を含んでなり、

ポリマー生成物中の残留モノマーレベルを低下させるのに十分な条件下で、工程 (I I) におけるヒドロゲルの実質的乾燥前に、(a) $\text{Fe}(\text{I I I})$ イオン及び (b) 少なくとも 1 種の塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤を独立に添加する吸水性ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は残留モノマー含量の低い吸水性カルボキシル含有ポリマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

超吸収性ポリマー又は水性流体吸収性ポリマーとも称される吸水性ポリマーは、主に、体液を吸収するパーソナルケア製品、例えば赤ちゃんのおむつ、成人用失禁用品及び女性用生理用品に使用されている。このような用途では、超吸収性粒子は合成及び/若しくは天然繊維又は紙を基材とする、織及び不織構造又はフラフパッド (fluff pad) のような繊維の強化素材を含む吸収性構造中に混和される。このような構造中に使用される材料は、水性流体を急速に吸収し且つ吸収構造全体にそれらを分布させることができる。この構造は、超吸収性ポリマーの不存在下においては、吸収容量が限られ、許容され得る吸収容量を与えるのに多量の材料を必要とするために、嵩高く、圧力のかかった状態では流体を保持しない。このような吸収構造の吸収性及び流体保持特性を向上させるための手段は、流体を吸収して膨潤ヒドロゲル材料を形成する超吸収性ポリマー粒子を混和することである。

【0003】

吸水性ポリマー粒子中の残留モノマーレベルを低下させるための種々の方法が当業界で知られている。例えば特許文献 1 は、ビニル系二重結合と反応できるビニル系付加化合物とある種の H L B を有する界面活性剤との組合せによってポリ (アクリル酸) 吸水性ゲルポリマーを処理することを含む、ポリ (アクリル酸) 吸水性ゲルポリマー中に存在する残留 (メタ) アクリル酸の低減方法に関する。ビニル系付加化合物の例には、スルファイト及びビスルファイトがある。界面活性剤及びビニル系付加化合物は、酸化性陰イオン、例えばペルオクソジスルフェート及びペルオキシドと混合して使用することができる。添加剤の水溶液は乾燥ポリマー又は膨潤ゲル若しくはビーズの形態の吸水性ポリマーと混合できる。残念ながら、ポリマーが湿っている場合には、界面活性剤の存在は液体の分散に悪影響を与えると考えられる。更に、スルファイト (sulfite) 及びビスルファイトのようなビニル付加化合物は、処理の間に悪臭を発するおそれがある。

【0004】

特許文献 2 は、極めて少量のいくつかの金属イオン (Zn^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+}

10

20

30

40

50

、 Mo^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ce^{3+} 及び Ce^{2+})がエチレン系不飽和ジカルボン酸モノマー、特にマレイン酸とカルボキシル又はスルホン酸基を有する、エチレン系不飽和モノマー、例えば(メタ)アクリル酸又は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の共重合を促進し、それによって未反応ジカルボン酸モノマーの量が有意に減少することを教示している。金属イオンはモノマー混合物に添加する。得られるコポリマーは超吸収性ポリマーと記載されていないが、アンチスカラント(antiscalant)、分散剤、洗剤添加剤、解膠剤などにおいて有用である。

【0005】

重合方法への種々の金属塩の使用もまた、特許文献3から知られている。特許文献3は、 $\text{F}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Cu}(\text{I})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{VO}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 及び $\text{Ni}(\text{II})$ からなる群から選ばれた金属の塩の存在下において、アクリルモノマーを重合することによって吸水性ポリマーを製造する方法を開示している。金属塩はモノマー混合物に添加され、逆相懸濁重合が好ましい重合法である。しかし、水溶液重合法も使用できる。特許文献3には、最終ポリマー製品中の残留モノマー量を低下させるために、金属イオンを添加することは教示されていない。

10

【0006】

特許文献4は、重合後に得られるポリマーを乾燥又は微粉碎する任意の工程において還元剤及びラジカル・スカベンジャーを添加することを含む、残留モノマー量の減少した吸水性ポリマーの製造方法に関する。中でも $\text{Fe}(\text{II})$ 塩が適当な還元剤として挙げられている。

20

【0007】

特許文献5は、塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤の存在下で、不飽和カルボキシル含有モノマーを重合してヒドロゲルを形成せしめ、次いでこれを170~250、好ましくは210~235の温度において加熱することを含んでなる、吸水性ポリマー粒子の製造方法を開示している。あるいは、塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤を重合ヒドロゲルに添加することもできる。この方法は、残留モノマーの量を許容され得るレベルに保ちながら、吸収度、例えば遠心容量及び荷重下吸収度(AUL)を向上させるのに有効である。しかし、塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤の活性化に必要な高い熱処理温度は、高エネルギーの使用及び水分の損失を含む種々の理由から不利である。

【0008】

30

超吸収性材料中の残留モノマー量を減少させるための多くの他の方法、例えばスルファイト、ビスルファイト、アンモニア、アミン、システイン及びリジンのようなアミノ酸、亜硫酸、亜磷酸、ピロ亜磷酸、次亜磷酸、チオ硫酸、ヒドロキシルアミン又はその塩、並びにアスコルビン酸の使用が知られている(特許文献6、7、8、及び9を参照)。

【0009】

【特許文献1】EP 505 163

【特許文献2】米国特許第4,659,793号

【特許文献3】米国特許第5,439,993号

【特許文献4】ドイツ国特許公開4127814

【特許文献5】米国特許第5,629,377号

40

【特許文献6】米国特許第5,229,488号

【特許文献7】米国特許第5,866,687号

【特許文献8】米国特許第4,766,173号

【特許文献9】米国特許第4,929,717号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

残留モノマーレベルの低い吸水性ポリマーを製造する新規な改良方法を提供できれば非常に望ましい。

【課題を解決するための手段】

50

【0011】

本発明は、

- (I) (a) 1種又はそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、
- (b) 1種又はそれ以上の架橋剤、
- (c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる1種又はそれ以上の任意的なモノマー、
- (d) 重合媒体及び
- (e) 塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤

を含む重合混合物を重合させて、架橋したヒドロゲルを形成せしめ；

- (II) 前記ヒドロゲルを粒子に微粉碎し；そして

- (III) 前記ヒドロゲルを105℃以上の温度で乾燥させる

工程を含んでなり、微粉碎工程(II)前、微粉碎工程(II)中又は微粉碎工程(II)後であって、工程(III)におけるヒドロゲルの実質的乾燥前に、Fe(II)イオン若しくはFe(III)イオン又は両者の混合物をヒドロゲルに添加する吸水性ポリマーの製造方法に関する。

【0012】

本発明はまた、

- (I) (a) 1種又はそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、
- (b) 1種又はそれ以上の架橋剤、
- (c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる1種又はそれ以上の任意的なモノマー、
- (d) 重合媒体及び
- (e) 塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤

を含む重合混合物を重合させて、架橋ヒドロゲルを形成し；

- (II) 前記ヒドロゲルを粒子に微粉碎し；そして

- (III) 前記ヒドロゲルを105℃より高い温度で乾燥させる

工程を含んでなり、工程(I)の前の重合混合物に、モノマーの総重量に基づき、1～20ppmの量でFe(II)イオン若しくはFe(III)イオン又は両者の混合物を添加する吸水性ポリマーの製造方法に関する。

【0013】

本発明は更に、

- (I) (a) 1種又はそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、
- (b) 1種又はそれ以上の架橋剤、
- (c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる1種又はそれ以上の任意的なモノマー、
- (d) 重合媒体及び
- (e) 塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤

を含む重合混合物を重合させて、架橋ヒドロゲルを形成せしめ；

- (II) 前記ヒドロゲルを粒子に微粉碎し；そして

- (III) 前記ヒドロゲルを105℃より高い温度で乾燥させる

工程を含んでなり、工程(I)の前の重合混合物にFe(III)イオンを添加する吸水性ポリマーの製造方法に関する。

【0014】

別の側面において、本発明は、

- (I) (a) 1種又はそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、
- (b) 1種又はそれ以上の架橋剤、
- (c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる1種又はそれ以上の任意的なモノマー及び
- (d) 重合媒体、

を含む重合混合物を重合させて、架橋ヒドロゲルを形成せしめ；

10

20

30

40

50

(I I) 前記ヒドロゲルを粒子に微粉碎し ;

(I I I) 微粉碎工程 (I I) 前、微粉碎工程 (I I) 中又は微粉碎工程 (I I) 後に前記ヒドロゲルに塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤を適用し ; そして

(I V) 前記ヒドロゲルを 1 0 5 より高い温度で乾燥させる

ことを含んでなり、F e (I I) イオン若しくは F e (I I I) イオン又は両者の混合物を ;

(i) 微粉碎工程 (I I) 前、又は (i i) 微粉碎工程 (I I) 後であって、工程 (I V) のヒドロゲルの実質的乾燥前

のいずれかの少なくとも 1 つにおいて添加する吸水性ポリマーの製造方法に関する。

【 0 0 1 5 】

10

更に別の側面において、本発明は、

(I) (a) 1 種又はそれ以上のエチレン性不飽和カルボキシル含有モノマー、

(b) 1 種又はそれ以上の架橋剤、

(c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる 1 種又はそれ以上の任意的なモノマー及び

(d) 重合媒体、

を含む重合混合物を重合させて、架橋ヒドロゲルを形成せしめ ;

(I I) 前記ヒドロゲルを粒子に微粉碎し ;

(I I I) 微粉碎工程 (I I) 前、微粉碎工程 (I I) 中又は微粉碎工程 (I I) 後に前記ヒドロゲルに塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤を適用し ; そして

20

(I V) 前記ヒドロゲルを 1 0 5 より高い温度で乾燥させる

工程を含んでなり、F e (I I) イオン若しくは F e (I I I) イオン又は両者の混合物を工程 (I) 前の重合混合物に、モノマーの総重量に基づき、1 ~ 1 0 p p m の量で添加する吸水性ポリマーの製造方法に関する。

【 0 0 1 6 】

更に別の側面において、本発明は、

(I) (a) 1 種又はそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、

(b) 1 種又はそれ以上の架橋剤、

(c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる 1 種又はそれ以上の任意的なモノマー及び

30

(d) 重合媒体、

を含む重合混合物を重合させて、架橋ヒドロゲルを形成せしめ ;

(I I) ヒドロゲルを粒子に微粉碎し ;

(I I I) 微粉碎工程 (I I) 前、微粉碎工程 (I I) 中又は微粉碎工程 (I I) 後に前記ヒドロゲルに塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤を適用し ; そして

(I V) 前記ヒドロゲルを 1 0 5 より高い温度で乾燥させる

工程を含んでなり、F e (I I I) イオンを工程 (I) 前の重合混合物に添加する吸水性ポリマーの製造方法に関する。

【 0 0 1 7 】

本発明は、

40

(I) (a) 1 種又はそれ以上のエチレン系不飽和カルボキシル含有モノマー、

(b) 1 種又はそれ以上の架橋剤、

(c) カルボキシル含有モノマーと共重合できる 1 種又はそれ以上の任意的なモノマー、

(f) 重合媒体、

を含む重合混合物を重合させて、架橋ヒドロゲルを形成せしめ ;

(I I) 前記ヒドロゲルを粒子に微粉碎し ; そして

(I I I) 前記ヒドロゲルを 1 0 5 より高い温度で乾燥させる

工程を含んでなり、ポリマー生成物中の残留モノマーレベルを低下させるのに十分な条件下で、工程 (I I I) におけるヒドロゲルの実質的乾燥前に、(a) F e (I I I) イオ

50

ン及び(b)少なくとも1種の塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤を独立に添加する吸水性ポリマーの製造方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の重要な因子は、塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤を用いた吸水性ポリマーの製造方法における第一鉄及び/又は第二鉄イオンの添加である。第一鉄イオン及び/又は第二鉄イオンの添加は、意外にも、鉄イオンをプロセスにどのようにして添加するかに関わらず、残留モノマー含量を低下させることがわかった。本発明は、技術的に複雑で時間のかかる工程段階を含まず、鉄イオンを使用しない方法に比較して生産性は低下しない。

【0019】

本発明の吸水性ポリマーは、乾燥後であって全ての任意的な加熱前に、低い残留モノマー含量、好ましくは乾燥ポリマーの重量に基づき、500ppm未満、より好ましくは200ppm未満の残留モノマー含量を有する。

【0020】

本発明の重要な側面は、吸水性ポリマーの製造方法への第一鉄イオン及び/又は第二鉄イオンの添加である。これらのイオンは、鉄イオンを含まない同じ材料を用いて同一条件下で製造されたポリマーに比較して、前記ポリマー中の残留モノマーレベルを低下させるのに十分な量で使用する。鉄(II)イオン若しくは鉄(III)イオンの量又は鉄(II)及びFe(III)の混合物を使用する場合には、両イオンの総量は、モノマー(a)、(b)及び(c)の総重量に基づき、好ましくは1~20ppm、より好ましくは1~10ppm、更に好ましくは2~10ppm、最も好ましくは3~7ppmである。20ppmより多量の鉄イオンを使用すると、早期重合が起こる場合がある。早期開始は、不均一な重合条件をもたらすおそれがあり、これは残留モノマーレベルを減少させるどころか、増加させる傾向がある。更に、生成物の色は、鉄濃度の増加につれて悪化する場合がある。

【0021】

鉄イオンは、1種若しくはそれ以上の乾燥鉄塩として又は1種若しくはそれ以上の鉄塩の溶液として、又はこれらの任意の組合せとして、添加することができる。溶液は、水溶液、非水有機溶液又は水及び有機溶媒の混合物中溶液であることができ、水溶液が好ましい。水溶液は、また、水不溶性鉄塩の錯化によって調製することもできる。

【0022】

以下で可溶性鉄塩とも称する水溶性鉄塩が鉄イオンの好ましい供給源である。鉄塩の溶解度は所望の量の鉄イオンが提供されるようなものであるのが有利である。可溶性鉄塩は、好ましくは室温の中性pHの水への溶解度がFeイオン0.001g/リットルである。より好ましくは、水溶性鉄塩は、室温の水への溶解度がFeイオン少なくとも0.01g/リットル、最も好ましくは少なくとも0.1g/リットルであるものである。

【0023】

残留モノマーレベルを低下させさえすれば、Fe(II)又は(III)の任意の供給源を使用できる。Fe(II)塩の例としては、酢酸鉄(II)、臭化鉄(II)、炭酸鉄(II)水和物、塩化鉄(II)水和物、クエン酸鉄(II)、乳酸鉄(II)、硝酸鉄(II)、シュウ酸鉄(II)、酸化鉄(II)水和物、硫酸鉄(II)水和物、磷酸鉄(II)、硫酸鉄(II)アンモニウム六水和物、過塩素酸鉄(II)水和物、及びグルコン酸鉄(II)水和物が挙げられる。好ましいFe(II)塩の例は酢酸鉄(II)、臭化鉄(II)、塩化鉄(II)水和物、クエン酸鉄(II)、乳酸鉄(II)、硝酸鉄(II)及び硫酸鉄(II)水和物である。最も好ましいFe(II)塩は酢鉄(II)、塩化鉄(II)水和物及び硫酸鉄(II)水和物である。Fe(III)塩の例としては、アセチルアセトン酸鉄(III)、臭化鉄(III)水和物、塩化鉄(III)水和物、クエン酸鉄(III)、乳酸鉄(III)、硝酸鉄(III)、シュウ酸鉄(III)、磷酸鉄(III)、硫酸鉄(III)水和物及び過塩素酸鉄(III)水和物が挙げられる。好ましいFe(III)塩の例は臭化鉄(III)水和物、塩化鉄(III)

10

20

30

40

50

水和物、クエン酸鉄(Ⅲ)、乳酸鉄(Ⅲ)、硝酸鉄(Ⅲ)、シュウ酸鉄(Ⅲ)及び硫酸鉄(Ⅲ)水和物である。最も好ましいFe(Ⅲ)塩は塩化鉄(Ⅲ)水和物及び硫酸鉄(Ⅲ)水和物である。鉄塩の混合物も使用できる。

【0024】

ポリマーは、1種若しくはそれ以上のエチレン系不飽和カルボン酸、エチレン系不飽和カルボン酸無水物又はそれらの塩から得るのが有利である。更に、ポリマーは吸水性ポリマー用の又は吸水性ポリマーへのグラフト用の公知モノマー、例えばアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸若しくはその塩、セルロース系モノマー、改質セルロース系モノマー、ポリビニルアルコール又はデンプン加水分解物のようなモノマーを含むことができる。使用する場合には、モノマーは、モノマー混合物の25重量%以下を構成する。好ましい不飽和カルボン酸及びカルボン酸無水物モノマーとしては、アクリル酸に代表されるアクリル酸類、メタクリル酸、エタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -メチルアクリル酸(クロトン酸)、 α -フェニルアクリル酸、 α -アクリロイルオキシプロピオン酸、ソルビン酸、 α -クロロソルビン酸、アングリカ酸、桂皮酸、 p -クロロ桂皮酸、 α -スチレン-アクリル酸(1-カルボキシ-4-フェニルブタジエン-1,3)、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、マレイン酸、フマル酸及びマレイン酸無水物が挙げられる。より好ましくは、出発モノマーはアクリル酸、メタクリル酸又はそれらの塩であり、アクリル酸又はその塩が最も好ましい。

10

【0025】

例えば「アクリル酸」又は「アクリレート」のような一般名と共に本明細書中で使用する接頭語「(メタ)」は、アクリレート種とメタクリレート種の両方を含むように用語を拡大することを意味する。従って、用語「(メタ)アクリル酸モノマー」は、アクリル酸及びメタクリル酸を含む。

20

【0026】

好ましくは親水性ポリマーのカルボン酸単位の少なくとも25モル%を、より好ましくは少なくとも50モル%を、最も好ましくは少なくとも65モル%を塩基で中和する。この中和は、重合の完了後に実施することができる。好ましい実施態様において、出発モノマー混合物は、重合前に所望のレベルまで中和されたカルボン酸部分を有する。最終ポリマー又は出発モノマーは、塩形成性陽イオンと接触させることによって中和することができる。このような塩形成性陽イオンとしては、アルカリ金属、アンモニウム、置換アンモニウム及びアミンに基づく陽イオンが挙げられる。好ましくは、ポリマーは、例えば水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物、又は例えば炭酸ナトリウム若しくは炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩で中和する。

30

【0027】

吸水性ポリマー用の公知ポリビニル架橋剤を使用するのが有利である。少なくとも2個の重合性二重結合を有する好ましい化合物としては以下のものが挙げられる：ジ-若しくはポリビニル化合物、例えばジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン及びトリビニルベンゼン；不飽和モノ-若しくはポリカルボン酸とポリオールとのジ-若しくはポリエステル、例えば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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール及びポリオキシプロピレングリコールのようなポリオールのジ-若しくはトリ-(メタ)アクリル酸エステル；前記ポリオールのいずれかとマレイン酸のような不飽和酸とを反応させることによって得ることができる不飽和ポリエステル； $C_2 \sim C_{10}$ 多価アルコールとヒドロキシル基当たり2~8個の $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシド単位との反応によって得られるポリオールと不飽和モノ-若しくはポリカルボン酸とのジ-又はポリエステル、例えばトリメチロールプロパンヘキサエトキシトリアクリレート；ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させることによって得ることができるジ-若しくはトリ-(メタ)アクリル

40

50

酸エステル；ビス（メタ）アクリルアミド、例えばN，N - メチレン - ビスアクリルアミド；ポリイソシアネート、例えば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、4，4' - ジフェニルメタンジイソシアネート及びNCO - 含有プレポリマー（このようなジイソシアネートを活性水素含有化合物と反応させることによって得られる）をヒドロキシル基含有モノマーと反応させることによって得ることができるカルバミルエステル、例えば前記ジイソシアネートとヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとを反応させることによって得られるジ - （メタ）アクリル酸カルバミルエステル；ポリオール、例えばアルキレングリコール、グリセロール、ポリアルキレングリコール、ポリオキシアルキレンポリオール及び炭水化物のジ - 又はポリ（メタ）アリルエーテル、例えば、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、アリル化デンプン及びアリル化セルロース；ポリカルボン酸のジ - 若しくはポリアリルエステル、例えばフタル酸ジアリル及びアジピン酸ジアリル；並びに不飽和モノ - 若しくはポリカルボン酸とポリオールのモノ（メタ）アリルエステルとのエステル、例えばポリエチレングリコールモノアリルエーテルのアリルメタクリレート若しくは（メタ）アクリル酸エステル。

10

【0028】

好ましい種類の架橋剤には以下のものがある：ビス（メタ）アクリルアミド；アリル（メタ）アクリルアミド；（メタ）アクリル酸とポリオールとのジ - 若しくはポリ - エステル、例えばジ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ポリエチレングリコールジアクリレート；及び不飽和モノ - 若しくはポリ - カルボン酸と、 $C_1 \sim C_{10}$ 多価アルコールとヒドロキシル基当たり2～8個の $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシド単位との反応によって得られるポリオールとのジ - 又はポリエステル、例えばエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート。より好ましくは、架橋剤は式（I）：

20

【0029】



[式中、 R^1 は、主鎖において1個若しくはそれ以上の酸素原子で置換されたか未置換の、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖ポリアルコキシ基であって、原子価数がxであり；

R^2 は、それぞれ独立に、炭素数2～4のアルキレン基であり；

R^3 は、それぞれ独立に、炭素数2～10の直鎖若しくは分岐鎖アルケニル部分であり

；

nは1～20の数であり；

xは2～8の数である]

に相当する。

30

【0030】

最も好ましい実施態様において、ポリビニル架橋剤は、式（I）において、 R^1 がトリメチロールプロパンに由来し、 R^2 がエチレン - (CH_2CH_2) - であり、 R^3 がビニル - $(CH=CH_2)$ であり、nの平均値が2～8であり且つxの平均値が2～3であるものである。詳細には、最も好ましいポリビニル架橋剤はトリメチロールプロパン分子当たり平均15～16個のエトキシ基を含む高エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートである。式（I）に相当する架橋剤は、Craynorから商標Craynorとして及びSartomerから商標Sartomerとして市販されている。一般に、式（I）で示される架橋剤は、式（I）で示される材料と製造方法の副生成物との混合物であることが知られている。

40

【0031】

使用できる非ビニル架橋剤は、ポリマーのカルボキシル基と反応できる少なくとも2個の官能基を有する化合物、例えばグリセリン、ポリグリコール、エチレングリコール、ジグリシジルエーテル及びジアミンである。これらの化合物の多くの例が米国特許第4，666，983号及び第4，734，478号に記載されている。これらの特許は、このような物質を吸収性ポリマー粉末表面に適用した後に加熱することによって、表面ポリマー鎖を架橋し且つ吸収容量及び吸収速度を向上させることを教示している。更に米国特許第

50

5, 145, 906号にもその例が示されている。この特許は、このような物質による後架橋を教示している。本発明において、非ビニル架橋剤は、使用する場合には、プロセスの開始時に重合混合物に均一に添加するのが有利である。好ましい非ビニル架橋剤としては、ヘキサンジアミン、グリセリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジアセテート、ポリエチレングリコール400、ポリエチレングリコール600及びポリエチレングリコール1000が挙げられる。より好ましい非ビニル架橋剤の例としては、ポリエチレングリコール400及びポリエチレングリコール600が挙げられる。

【0032】

ジモーダル (dimodal) 架橋剤は、少なくとも1個の重合性ビニル基と、カルボキシル基と反応できる少なくとも1個の官能基とを有する架橋剤である。用語「ジモーダル架橋剤」とは、2つの異なる形式の反応を用いて架橋を形成するので、通常のビニル架橋剤とこれらを区別するのに使用する。ジモーダル架橋剤の例としては、ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート及びアリルグリシジルエーテルが挙げられる。これらの架橋剤の多くの例が、米国特許第4,962,172号及び第5,147,956号に示されている。これらの特許は、(1)アクリル酸とヒドロキシル含有モノマーとの線状コポリマーを製造し、(2)これらのコポリマーの溶液を所望の形状に成形し、そして(3)ポリマーを加熱してペンダントヒドロキシル基とペンダントカルボキシル基との間にエステル架橋を形成することによって形状を固定することによる、吸収性フィルム及び繊維の製造を教示している。本発明において、ジモーダル架橋剤は、使用する場合には、プロセスの開始時に重合混合物に均一に添加するのが有利である。好ましいジモーダル架橋剤としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール400モノメタクリレート、グリシジルメタクリレートが挙げられる。ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートは、より好ましいジモーダル架橋剤の一例である。

【0033】

存在する全ての架橋剤の総量は、良好な吸収容量、良好な荷重下吸収及び低い抽出物パーセントをポリマーに与えるのに十分なものである。好ましくは、架橋剤は、存在する重合性モノマーの量に基づき、少なくとも1,000重量百万分率(ppm)、より好ましくは少なくとも2,000重量百万分率、最も好ましくは少なくとも4,000重量百万分率の量で存在する。好ましくは、架橋剤は、存在する重合性モノマーの量に基づき、50,000重量百万分率又はそれ以下、より好ましくは20,000重量百万分率又はそれ以下、最も好ましくは15,000重量百万分率又はそれ以下の量で存在する。

【0034】

ポリビニル架橋剤と非ビニル及び/又はジモーダル架橋剤とのブレンドを使用する本発明のこれらの実施態様において、3つの型全ての架橋剤の熱処理容量に対する影響は一般には本質的に付加的である。即ち1つの架橋剤の量を増大させるならば、別の架橋剤の量は減少させて同じ全熱処理容量を維持しなければならない。更に、ブレンド内の架橋剤成分の割合は、種々のポリマーの性質及び加工特性を得るために変化させることができる。詳細には、本発明のポリビニル架橋剤は典型的に、非ビニル又はジモーダル架橋剤よりも高価である。従って、架橋剤ブレンドのより多くの割合を、より高価でない非ビニル及び/又はジモーダル架橋剤から構成すれば、ポリマーの総コストは減少する。しかし、本発明の非ビニル及びジモーダル架橋剤は本質的には潜在性架橋剤の役割を果たす。即ち、これらの物質によるポリマーの架橋は、熱処理工程後までは本質的に発現も認識もされない。このような潜在的架橋剤を使用することによって重合直後にヒドロゲルには靱性がほとんど増加されない。これは、「強靱な」ゲルが望ましい方法には重要な問題である。

【0035】

総架橋剤を構成するポリビニル架橋剤が少なすぎると、重合ヒドロゲルは、容易に磨砕、処理及び乾燥されるのに十分な靱性を持たない場合がある。このため、総架橋剤ブレンド中のポリビニル架橋剤の割合は、好ましくは容易に磨砕、処理且つ乾燥されるのに充分

な靱性を有するヒドロゲルと生成するのに、少なくとも十分なものである。この靱性は、乾燥後であって熱処理前のポリマーの遠心容量に反比例する。このレベルの靱性を達成するのにブレンド中に必要なポリビニル架橋剤の正確な量は変化できるが、乾燥後であって熱処理前のポリマーの遠心容量を、好ましくは45 g / g又はそれ以下、より好ましくは40 g / g又はそれ以下、最も好ましくは35 g / g又はそれ以下とするのに十分なものである。

【0036】

当業界でよく知られた常用の添加剤、例えば界面活性剤を重合混合物中に混和することができる。重合は水性又は非水重合媒体中又は混合水性 / 非水重合媒体中で重合条件下で実施できる。非水重合媒体を用いる方法によって実施される重合は、水とは混和性でない種々の不活性疎水性液体、例えば炭化水素及び置換炭化水素、例えばハロゲン化炭化水素及びの液体炭化水素（分子当たりの炭素数が4～20）、例えば芳香族及び脂肪族炭化水素、更に前記媒体のいずれかの混合物を用いることができる。

10

【0037】

モノマー及び架橋剤は好ましくは、例えば水性媒体のような適当な重合媒体中に有利には少なくとも15重量%、より好ましくは少なくとも25重量%、最も好ましくは少なくとも29重量%の濃度で溶解、分散又は懸濁させる。モノマー及び架橋剤は好ましくは水性媒体中に溶解、分散又は懸濁させる。

【0038】

一実施態様において、ポリマー粒子は、本発明のモノマーと架橋剤とを水性媒体中、遊離基又は酸化還元（レドックス）開始系の存在下において、架橋親水性ポリマーが製造される条件下で接触させることによって製造する。本明細書中で使用する用語「水性媒体」は、水、又は水混和性溶媒と混合された水を意味する。このような水混和性溶媒としては、低級アルコール及び非架橋性アルキレングリコールが挙げられる。好ましい水性媒体は水である。

20

【0039】

超吸収性ポリマーの製造に使用する水性媒体の別の成分は、遊離基開始剤を含む。遊離基開始剤は、任意の常用の水溶性重合開始剤であることができ、その例としては、例えば過酸素化合物、例えば過硫酸ナトリウム、カリウム及びアンモニウム、カプリリルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過酸化水素、クメンヒドロペルオキシド、第三ブチルジペルフタレート、第三ブチルペルベンゾエート、過酢酸ナトリウム並びに過炭酸ナトリウムが挙げられる。常用なレドックス開始系もまた使用できる。これらは、前記過酸素化合物を、例えば亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、L-若しくはイソアスコルビン酸又はその塩又は第一鉄塩のような還元剤とを合することによって形成される。開始剤は、存在する重合性モノマーの総モルに基づき、5モル%以下であることができる。より好ましくは、開始剤は、水性媒体中の重合性モノマーの総モルに基づき、0.001～0.5モル%である。開始剤の混合物も使用できる。

30

【0040】

本発明に係る方法は、鉄イオンに加えて塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤の存在下で実施する。好ましい塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤は、臭素酸塩及び塩素酸塩並びに亜塩素酸塩であり、塩素酸塩及び臭素酸塩が更に好ましい。臭素酸塩、塩素酸塩又は亜塩素酸塩の対イオンは、ポリマー粒子の製造又はそれらの性能をほとんど妨げない任意の対イオンであることができる。好ましくは対イオンはアルカリ土類金属イオン又はアルカリ金属イオンである。より好ましい対イオンはアルカリ金属であり、カリウム及びナトリウムが更に好ましい。塩素含有酸化剤が好ましい。

40

【0041】

塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤は、ポリマーの性質の望ましいバランスが達成されるような十分な量で存在する。有利には、塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤の対イオンは、モノマー及び架橋剤の総重量に基づき、10～2000 ppm、好ましくは50～1000 ppm、より好ましくは100～800 ppm、最も好ましくは200～500 ppmの範囲で

50

ある。好ましくは、モノマーの総重量に基づき、少なくとも10重量ppm、より好ましくは少なくとも50ppm、更に好ましくは少なくとも100ppm、最も好ましくは少なくとも200ppmの塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤を添加する。望ましくは、塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤の添加量は、モノマーの総重量に基づき、2000重量ppm又はそれ以下、より望ましくは1000ppm又はそれ以下、好ましくは800ppm又はそれ以下、最も好ましくは500ppm又はそれ以下である。塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤は好ましくは、重合開始前に重合混合物に溶解又は分散させる。しかし、それは水溶液としてヒドロゲルに適用することもできる。

【0042】

本発明の方法は、反応材料の全てが接触させられ且つ反応が進行する回分法で実施することもできるし、あるいは反応時間中に成分の1つ又はそれ以上を連続添加することによって行うこともできる。重合混合物は、吸収性ポリマーを生成するのに十分な重合条件に供する。

10

【0043】

好ましくは、反応は不活性ガス雰囲気下、例えば窒素又はアルゴン下で実施する。反応は、重合が起こるに任意の温度、好ましくは0 又はそれ以上、より好ましくは25 又はそれ以上、最も好ましくは50 又はそれ以上において実施できる。反応は架橋親水性ポリマーへのモノマーの望ましい転化を引き起こすのに十分な時間実施する。好ましくは、転化率は85%又はそれ以上、より好ましくは95%又はそれ以上、最も好ましくは98%又はそれ以上である。有利には、反応の開始は少なくとも0 の温度で起こる。

20

【0044】

反応は、架橋親水性ポリマーへのモノマーの望ましい転化を引き起こすのに十分な時間実施する。好ましくは、転化率は85%又はそれ以上、より好ましくは95%又はそれ以上、最も好ましくは98%又はそれ以上である。

【0045】

本発明のポリマーは、重合混合物への再生「微粉」の添加によって製造することもできる。米国特許第5,342,899号参照。「微粉」は一般に、乾燥され且つ磨砕された生成物が熱処理前に篩い分けされる場合に140メッシュのスクリーンを通過する吸水性ポリマー粒子のフラクションを含む（これらに限定されない）とみなす。重合混合物に添加する微粉の量は好ましくは、重合混合物中のモノマーの量に基づき12重量%未満、より好ましくは10重量%未満、最も好ましくは8重量%未満である。

30

【0046】

また、逆乳化重合及び逆懸濁重合のような多相重合法を用いて重合方法を実施することもできる。逆乳化重合又は逆懸濁重合法において、前記水性反応混合物は、シクロヘキサンのような水不混和性不活性有機溶媒のマトリックス中に小さい液滴の形態で懸濁される。重合は水相で起こる。有機溶媒中のこの水相の懸濁液又はエマルジョンは、重合の発熱のより優れた制御を可能にし、更に、水性反応混合物成分の1種又はそれ以上を制御された方法で有機相に添加する柔軟性を提供する。

【0047】

逆懸濁重合法は、米国特許第4,340,706号(Obayashiら)；米国特許第4,506,052号(Flesherら)；及び米国特許第5,744,564号(Stanleyら)に、より詳細に記載されている。逆懸濁重合又は逆乳化重合法を使用する場合には、界面活性剤、乳化剤及び重合安定剤のような追加成分を重合混合物全体に添加することができる。有機溶媒を用いる方法を用いる場合には、このような方法から回収されるヒドロゲル形成性ポリマー材料を処理して、過剰の有機溶媒を実質的に全て除去するのが好ましい。ヒドロゲル形成性ポリマーは残留有機溶媒を約0.5重量%以下しか含まないのが好ましい。

40

【0048】

重合中に、本発明のポリマーは一般に水性反応媒体を吸収して、ヒドロゲルを形成する。ポリマーは反応器から水性ヒドロゲルの形態で除去する。本明細書中で使用する用語「

50

ヒドロゲル」は、水で膨潤した給水性ポリマー又はポリマー粒子を意味する。好ましい一実施態様において、反応器から出てくるヒドロゲルは15～50重量%のポリマーを含み、残りは本質的に水である。より好ましい実施態様において、ヒドロゲルは25～45%のポリマーを含む。反応器からのヒドロゲルの除去を容易にするために、ヒドロゲルは好ましくは、重合反応プロセスの間に反応器中で攪拌機によって微粒子の形状に加工する。ヒドロゲルの好ましい粒度は、0.001～25 cm、より好ましくは0.05～10 cmの範囲である。多相重合において、吸水性ポリマーヒドロゲル粒子は、共沸蒸留及び/又は濾過並びにそれに続く乾燥によって反応媒体から回収できる。濾過によって回収される場合には、ヒドロゲル中に存在する溶媒を除去するいくつかの手段を使用しなければならない。このような手段は当業界においてよく知られている。

10

【0049】

本発明のポリマーは、粒子又は繊維のような他の形態であることができる。

【0050】

反応器からの除去後、ヒドロゲルポリマーは、例えば磨砕、細断、切断、ミンス、押出又はそれらの組合せのような粒度低下のための常用の機械的手段などによる微粉砕に供する。粒度低下後のゲル粒子の大きさは、粒子の均一乾燥が行われることができるようなものでなければならない。ヒドロゲルの好ましい粒度は0.5～3 mmである。この粒度低下は、望ましい結果を与える、当業界で知られた任意の手段によって実施できる。好ましくは、粒度低下は多孔板を通してヒドロゲルを押出することによって及び/又はヒドロゲルを細断することによって実施する。

20

【0051】

鉄イオンは、重合中に又は好ましくは重合の開始前に、重合混合物に添加することもできるし、ヒドロゲルの微粉砕前、微粉砕中又は微粉砕後であって乾燥前に、架橋ヒドロゲルに添加することもできる。乾燥前の吸水性ポリマー粒子中における鉄イオンの存在は、鉄イオンを吸水性ポリマー粒子に導入した方法に関わらず、残留モノマーへの影響を決定する。鉄イオンを重合開始前に重合混合物に添加するか、あるいは微粉砕前、微粉砕中又は微粉砕後に重合混合物に添加し、次いで乾燥工程を行う場合には、鉄イオンは、粒子表面に濃縮されるのではなく、吸水性ポリマー粒子全体に実質的に均一に分布される。好ましくは、鉄イオンは重合前に重合混合物に水溶液として添加するか、あるいは湿ったヒドロゲルに添加して、乾燥機に供給してから乾燥し、非常に改良された低残留モノマーレベルを有する吸水性ポリマー粒子を生成する。相当程度の水分が除去される前に添加が行われるならば、鉄イオンを方法のいくつかの段階で、例えば微粉砕前と後の両方において添加することは本発明の範囲内である。

30

【0052】

鉄イオンは攪拌しながら重合混合物に添加できる。重合混合物と鉄イオンとの混合は簡単な混合装置を用いて行うことができる。鉄イオンは開始剤溶液と一緒に添加することができる。鉄イオンを架橋ヒドロゲルに添加する場合には、ヒドロゲルの内部への鉄イオンの分散を改良するために追加の混合手段を適用することができる。任意の適当な混合手段を使用できる。有利な混合方法の例としては、攪拌、混練が挙げられる。ヒドロゲルを粒子に微粉砕する間には本質的に激しい混合が起こるので、鉄イオンは微粉砕前に添加するのが好ましい。

40

【0053】

水性鉄塩溶液を用いる場合には、架橋ヒドロゲル上に噴霧するのが好ましい。ヒドロゲルの内部に鉄塩の十分な分散が得られるならば、鉄溶液の濃度は重要でない。鉄塩の望ましい濃度は、ゲル中のポリマー重量に基づき、鉄1～20 ppm、好ましくは2～20 ppm、より好ましくは2～10 ppmの範囲である。

【0054】

塩素 - 又は臭素 - 含有酸化剤の水溶液をヒドロゲルに添加する場合には、これは、鉄を含む溶液を添加する方法と同様にして適用できる。即ち、微粉砕の前、微粉砕中又は微粉砕後に、鉄塩と共に又は別の溶液としてヒドロゲルと接触させることができる。塩素 - 又

50

は臭素 - 含有酸化剤の好ましい水中濃度は 0 . 1 ~ 1 0 重量 % であるが、この濃度は重要ではない。

【 0 0 5 5 】

鉄イオンを含む溶液を微粉碎後にヒドロゲルに適用する場合には、粘着を避け且つ / 又はゲル粒子の流動性を向上させ且つ / 又は鉄塩のよりよい分散を達成するために、水不溶性微細無機若しくは有機粒子、界面活性剤、有機溶媒、油、例えば鉱油及びそれらの混合物から選ばれた別の成分を添加することができる。鉄イオンを微粉碎工程前に適用する場合には、添加剤は不要であり、鉄イオンを含む溶液をそれらの添加剤の不存在下においてヒドロゲルと接触させることが好ましくすらある。これは、添加剤の混和が吸収性ポリマーの性質に悪影響を有する場合があるためである。

10

【 0 0 5 6 】

ヒドロゲルを微粉碎して粒子にした後、ヒドロゲルは乾燥条件に供して、残留重合媒体並びに任意的な溶媒及び実質的に全ての水を含む任意の分散液を除去する。望ましくは、乾燥後のポリマーの含水率は 0 ~ 2 0 重量 %、好ましくは 5 ~ 1 0 重量 % である。

【 0 0 5 7 】

乾燥方法は当業者によく知られたものである。乾燥を行う温度は有利には 1 0 5 より高い温度であり、水及び任意的な溶媒を含む任意の液体が妥当な時間内に除去される充分高い温度である。乾燥温度は、ポリマー中の架橋結合を破壊するなどによってポリマーの分解を引き起こすほど高くてはならない。好ましくは、乾燥温度は 2 1 0 又はそれ以下、より好ましくは 1 8 0 又はそれ以下である。好ましくは、乾燥中の温度は 1 2 0 又はそれ以上、より好ましくは 1 5 0 又はそれ以上である。

20

【 0 0 5 8 】

水及び任意的な溶媒を実質的に全て除去するのに充分であれば、乾燥時間は重要ではない。好ましくは、最小乾燥時間は少なくとも 1 0 分であり、少なくとも 1 5 分が好ましい。好ましくは、乾燥時間は 6 0 分又はそれ以下であり、2 5 分又はそれ以下がより好ましい。好ましい一実施態様において、乾燥は、吸収性ポリマー粒子から揮発する水及び任意溶媒が除去されるような条件下で実施する。これは、真空技術の使用によって又はポリマー粒子の層上若しくは層中に、不活性ガス又は空気を通すことによって達成できる。好ましい実施態様において、乾燥は、ポリマー粒子の層中又は層上に加熱空気を吹き付ける乾燥機中で行う。好ましい乾燥機は、流動層乾燥機又はベルトドライヤーである。あるいは、ドラムドライヤーも使用できる。あるいは、水は共沸蒸留によって除去できる。このような方法は当業界でよく知られている。

30

【 0 0 5 9 】

乾燥中に、吸水性ポリマー粒子はアグロメレート（凝集体）を形成するおそれがあり、それは次に、例えばアグロメレートをバラバラにするための機械的手段などによって微粉碎に供する。好ましい一実施態様においては、吸水性ポリマー粒子を次に、機械的粒度低下手段に供する。このような手段は、細断、切断及び / 又は磨砕を含むことができる。その目的は、ポリマー粒子の粒度を、最終用途に許容され得る粒度まで低下させることである。好ましい一実施態様においては、ポリマー粒子を細断し、次いで磨砕する。最終粒度は好ましくは 2 m m 又はそれ以下、より好ましくは 0 . 8 m m 又はそれ以下である。好ましくは、粒子は少なくとも 0 . 0 1 m m、より好ましくは少なくとも 0 . 0 5 m m の粒度を有する。本発明の乾燥吸水性ポリマー粒子は、例えばアルミニウムイオンのような多価陽イオンを用いて且つ / 又は前記架橋剤の 1 つを用いて公知の表面架橋法による被覆及びそれに続く加熱によって、更に表面架橋処理するためのベースポリマーとして使用できる。

40

【 0 0 6 0 】

好ましい一実施態様において、乾燥及び任意の粒度低下の後、ポリマー粒子は熱処理工程に供する。ポリマーの熱処理は吸水性ポリマーの荷重下吸収（A U L）、特に比較的高圧下での A U L の有利な増加を提供する。適当な熱処理装置としては以下のものが挙げられるがこれらに限定されない：回転円板乾燥機、流動層乾燥機、赤外線乾燥機、攪拌トラ

50

フ・ドライヤー、櫛形乾燥機、渦流形乾燥機及び円板乾燥機。当業者ならば、使用する装置の伝熱特性に関して必要に応じて熱処理の時間及び温度を変えるであろう。所望ならば、熱処理粒子は場合によって、表面架橋プロセスに供することができる。前述の通り、従来の表面架橋法を使用できる。表面架橋工程は、熱処理前及び／又は後に実施できる。

【0061】

熱処理工程の時間及び温度は、ポリマーの吸収性が要求通りに向上されるように選ぶ。ポリマーは望ましくは、170 又はそれ以上、より望ましくは180 又はそれ以上、好ましくは200 又はそれ以上、最も好ましくは220 又はそれ以上の温度において熱処理する。170 未満では、吸収特性の向上は一般に認められない。温度は、ポリマーを分解させるほど高くてはならない。温度は、好ましくは250 又はそれ以下、より好ましくは235 又はそれ以下である。

10

【0062】

熱処理を用いる場合には、ポリマーは所望の熱処理温度に加熱し、好ましくはこのような温度に1分間又はそれ以上、より好ましくは5分間又はそれ以上、最も好ましくは10分間又はそれ以上保持する。1分未満では、特性の向上は一般に認められない。加熱時間が長すぎると、不経済になり、また、ポリマーが損なわれるおそれがある。好ましくは、ポリマー粒子は好ましい温度に60分間又はそれ以下、好ましくは40分間又はそれ以下保持する。60分を超えても性質の顕著な改良は一般には認められない。ポリマー粒子の特性は、加熱工程の温度及び時間を調節することによって調節及び特化することができる。

20

【0063】

加熱処理後は、ポリマー粒子は静電気のために取り扱いが困難である場合がある。静電気の影響を減少又は排除するために、粒子は再加湿するのが望ましい場合がある。乾燥ポリマーの再加湿方法は当業界においてよく知られている。好ましい方法においては、乾燥粒子は水蒸気と接触させる。乾燥粒子は、静電気の影響を減少又は排除するのに充分であるが粒子を凝集させるほど多くはない量の水と接触させる。好ましくは、乾燥粒子は、0.3重量%又はそれ以上、より好ましくは2重量%又はそれ以上の水で加湿する。好ましくは、乾燥粒子は10重量%又はそれ以下、より好ましくは6重量%又はそれ以下の水で加湿する。場合によっては、凝集防止又は再水和添加剤を架橋親水性ポリマーに添加することができる。このような添加剤は当業界においてよく知られており、界面活性剤及びシリカのような不活性無機粒子を含む例えば米国特許第4,286,082号；第4,734,478号；及び第4,179,367号を参照されたい。再加湿は、米国特許第6,323,252号に教示されたようにして、いくつかの塩溶液を用いて実施することもできる。

30

【0064】

再加湿工程中及び／又は再加湿工程後に、乾燥され且つ場合によっては熱処理されたポリマー粒子は、ダストコントロール剤、例えば米国特許第6,323,252号及び第5,994,440号に記載されたプロポキシ化ポリオールを含む溶液と接触させることができる。プロポキシ化ポリオールは、凝集を引き起こさずに最終超吸収性ポリマー粒子の微細ダストを結合するのに、また、表面の粉状添加剤の微粒子を結合するのに特に適している。プロポキシ化ポリオールの添加は更に、有機溶媒の不存在下において超吸収性ポリマー粒子の表面に水性添加剤をより均一に分布させる。代表的なプロポキシ化ポリオールは、The Dow Chemical CompanyからVORANOLの商標で市販されている。プロポキシ化ポリオールは、乾燥ポリマー重量に基づき、500~2,500ppmの量で使用するのが有利である。プロポキシ化ポリオールの水中濃度は好ましくは1~10重量%、より好ましくは3~6重量%である。

40

【0065】

再加湿工程中及び／又は再加湿工程後に、乾燥されたヒドロゲル粒子又は熱処理された超吸収性ポリマーは場合によっては添加剤と混合できる。可溶性鉄塩の添加前、添加中又は添加後に、乾燥及び／又は熱処理ポリマー粒子に添加される添加剤としては、例えば以

50

下のものが挙げられる。活性炭、クロロフィリン、キレート化剤、ソーダ、炭酸水素ナトリウム、硫酸亜鉛、合成ゼロライト、天然ゼオライト、二酸化珪素、シリケート、クレイ、シクロデキストリン、クエン酸、キトサン、イオン交換樹脂粒子又はそれらの組合せ。これらの添加剤は、添加剤に応じて固体として又は溶液若しくは分散液として使用できる。

【0066】

本発明に係るポリマーは、鉄イオンによる処理のため、残留モノマーレベルが低い。本方法の注目に値する利点は、本発明のイオン鉄処理をせずに得られたポリマーに比較して、熱処理ポリマー及び非熱処理ポリマーの両者において、鉄イオンが残留物を有益に低下させることである。以下の理論によって拘束するものではないが、ポリマーの加熱は通常、逆Michael反応による熱誘起開裂によって残留モノマー量を増加させると理論上想定される。しかし、鉄処理ポリマーは、ポリマーが鉄処理せずに熱処理される場合に観察されるのに比べて低い残留物レベルを示す。

10

【0067】

本発明の吸水性ポリマーは、水性流体の吸収及び結合が望ましい任意の用途に使用できる。好ましい一実施態様において、本発明の吸水性ポリマー粒子は、合成若しくは天然繊維又は紙を基材とする繊維あるいは不繊維のような吸収材料の構造中に混合するかそれに結合させて、構造を形成する。このような構造において、繊維構造又は不繊維構造は、このような流体を結合し且つ保持する吸水性ポリマー粒子に毛管現象によって流体を吸い取って輸送する機構の役目をする。このような構造の例はおむつ、成人失禁用構造物及び生理用ナプキンである。更に、非パーソナルケア用途において、例えば医療、農業、園芸、造園、肥料、ペトリッター、包装及び食品包装において低残留モノマーの超吸水性ポリマーに様々な応用される。

20

【0068】

本発明に係る吸収構造は残留モノマーレベルの低い吸水性ポリマー粒子を含む手段を含む。前記吸水性ポリマー粒子を含むことができる任意の手段（この手段は更に、吸収性ガーメントのような用具に配置されることもできる）は、本発明に使用するのに適している。多くのこのような封じ込め手段は当業者に知られている。例えば、封じ込め手段は、セルロース系繊維のエアレイド又はウェットレイドウェブ、合成ポリマー繊維のメルトブローンウェブ、合成ポリマー繊維のспанボンドウェブのような繊維マトリックス；セルロール繊維及び合成ポリマー材料から形成された繊維、合成ポリマー材料のエアレイド熱融合ウェブ又は連続気泡フォームを含んでなるコンフォームド・マトリックスから成ることができる。一実施態様において、繊維マトリックスはセルロース系繊維を10重量%未満、好ましくは5重量%未満含むのが好ましい。

30

【0069】

封じ込め手段は、吸水性ポリマー粒子が付着される、ポリマーフィルムのような支持構造を含むことができる。吸水性ポリマー粒子は透水性又は不透水性であることができる支持構造の片側又は両側に付着させることができる。

【0070】

本発明に係る吸収構造は、例えば尿、月経分泌物及び血液のような体液を含む多くの流体の吸収に適しており、おむつ、成人用失禁用品及びベッドパッドのような吸収性ガーメント；生理用ナプキン及びタンポンのような月経用品；並びに例えば雑巾、よだれかけ及び創傷包帯のような他の吸収性製品に使用するのに適当である。従って、別の側面において、本発明は、前記吸収構造を有する吸収用品に関する。

40

【実施例】

【0071】

以下の実施例は、本発明を説明するために記載するもので、「特許請求の範囲」の範囲を限定するものではない。比較例には星印をつけてある。特に断らない限り、全ての部及び百分率は重量に基づく。

【0072】

50

遠心吸収容量

吸水性ポリマー粒子 200 mg を、シール可能なティーバッグ (6.0 × 6.0 cm) の内側に入れ、0.9 重量% の塩 (塩化ナトリウム) 溶液中に 30 分間浸漬し、次いで 1300 ~ 1400 ppm において 3 分間遠心分離した。吸水性ポリマー粒子に対する吸収塩溶液の重量比を測定し、遠心吸収容量 (CC) として報告した。

【0073】

荷重下吸収

ナイロンスクリーン (50 × 50 cm; 100 メッシュ) を、孔あき金属板 (5 mm の孔) の上に置き、次いで濾紙を、最後に両端が開いている内径 26 mm、外形 37 mm 及び高さ 50 mm のステンレス鋼シリンダーを置いた。吸水性ポリマー粒子 167 mg をシリンダーに入れ、均一に分布させ、直径 26 mm の不織シートで覆い、最後に重りを有する直径 26 mm のプラスチックピストンを用いて下に押した。ピストン及びシリンダーの総重量は 109.4 g であって、2.1 kPa (0.3 psi) の荷重を生じる。比例的により重いピストンを用いて、4.1、5.5、6.2 及び 6.9 kPa (0.6、0.8、0.9 及び 1.0 psi) の荷重を適用した。濾紙及び吸水性ポリマー粒子が静水圧なしで水を吸収できるようにナイロンスクリーンと水面とが同じレベルを有するように、上部のシリンダー中に生成物を含む金属プレートを 0.9 % 塩水溶液中に浸漬した。1 時間の浸漬時間を適用した。金属板を水槽から取り出し、金属板の孔及びナイロンスクリーン中の過剰の水をティッシュペーパーによって吸収した。次いで、膨潤ゲルから重りを取り除き、ゲルを秤量した。こうして測定された、吸水性ポリマー粒子に対する、荷重下で吸収された塩溶液の重量比を、荷重下吸収 (AUL) として報告した。

【0074】

抽出物

吸水性ポリマー粒子 1 g 及び 0.9 % 塩溶液 185 mL を 250 mL のジャーに入れ、ジャーに蓋をし、振盪機上に 16 時間置いた。抽出溶液の一部を濾過した。Metrohm Titrprocessor を用いて、一定容量の濾液の pH を 0.1 N NaOH によって pH 10 に調整し、最後に 0.1 N 塩酸によって pH 2.7 に滴定し、濾液中の抽出可能な材料の量を求めた。

【0075】

残留モノマー

篩い分けされた粒子の粒度が 30 ~ 50 メッシュであるポリマー 1.0 g を 0.9 重量% 塩化ナトリウム溶液 185 g に添加し、そして混合物を 16 時間振盪することによって、残留アクリル酸を測定した。得られたスラリーを、Watman No. 3 濾紙に通した。濾液のサンプルを、ODS カラム及び 205 nm の UV 検出を用いる液体クロマトグラフ中に注入した。アクリル酸ピークのピーク面積を標準サンプルのピークと比較することによって、残留モノマーを計算した。濃度は、乾燥ポリマーの重量に基づく ppm で表す。

【0076】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 5^{*}: 最初のモノマー混合物への第一鉄イオンの添加 (製造手順 1)

以下の手順に従って種々の濃度の第一鉄イオンを用いて、一連の重合実験を行った。

【0077】

水酸化ナトリウムの 20 重量% 水溶液 281.5 g 及び脱イオン水 62.65 g を、冷却用水供給源に接続された中空ジャケットを有するガラスフラスコ中に装填した。アクリル酸 104 g をゆっくりと添加し、混合物を室温に冷却した。VERSENE X 80 (The Dow Chemical Company の商標) (ジエチレングリコールトリアミンペンタアセテート) の 40 重量% 活性溶液 0.28 g 及び 10 重量% 活性塩素酸ナトリウム溶液 0.395 g を共に予備混合物に添加した。

【0078】

HE-TMPTA (高エトキシ化トリメチロプロパントリアクリレート) 1.19 g

をアクリル酸 5.5 g 中に溶解させ、残りの酸を架橋剤と共にフラスコ中に添加した。得られたモノマー混合物を、それぞれ上部にフランジが装着された 2 つの 250 ml 丸底フラスコ中に等量ずつ入れた。

【0079】

フランジには 4 つの開口部を含むリッドでシールされ、開口部のうち 2 つは温度計及び窒素ガス供給のために確保した。1 つの開口部をベント系に接続し、第 4 の開口部をセプタムでシールした。両フラスコの内容物を、磁気攪拌機を用いて攪拌した。

【0080】

実施例 1 ~ 4 において、以下の ppm (アクリル酸に基づく重量 / 重量 ppm で表される) の Fe にそれぞれ相当する適当量の $\text{Fe}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の 0.1 重量 % 活性溶液を、シリンジを用いてセプタムから両フラスコのそれぞれに添加した: 1 ppm の Fe (溶液 0.40 g)、3 ppm の Fe (溶液 1.20 g)、5 ppm の Fe (溶液 1.98 g) 及び 10 ppm の Fe (溶液 3.97 g)。比較例 5 には Fe イオンを添加しなかった。混合物を、急速な窒素流で 5 分間パージして、痕跡量の酸素を除去した。窒素の泡立ちを減少させ、シリンジを用いてセプタムから、反応混合物に 10 重量 % 活性過硫酸ナトリウム水溶液 1.27 g 及び 1 % 活性アスコルビン酸水溶液 1.1 g を順に注入した。鉄の不存在下においては (比較例 5)、約 22 の温度においてアスコルビン酸注入の約 5 分後に重合が開始した。鉄の存在下では、開始剤の添加後ほとんど瞬時に開始が起こった。

【0081】

フラスコ内容物の温度がピークに達したら、フラスコを 70 の水浴に更に 60 分間入れた。次いで、両フラスコを開け、水性ポリマーゲルを取り出した。ゲルを普通の肉ひき機中で刻み、実験室用オープン中で 170 において 2 時間乾燥させた。生成物を、更に分析するために磨砕し、100 ~ 800 ミクロンに篩い分けした。

【0082】

熱処理手順:

実施例 1 a、2 a、3 a 及び 4 a 並びに比較例 5 a* は熱処理せず、実施例 1 b、2 b、3 b 及び 4 b 並びに比較例 5 b* は熱処理に供した。熱処理工程の前に、加熱ゾーンをホットエアガンで予熱した。目標温度に達し且つ安定したら、サンプル (30 ~ 50 メッシュの粒子のみを含むように篩い分けされた) を加熱ゾーンに入れ、接触式温度計をサンプルに接触するように入れた。ホットエアを乾燥粒子中に吹き込むことによって、塊全体を流動化させた。サンプルの温度を、220 で安定化するまで監視した。サンプルを 20 分間 220 に保持した。

【0083】

表 I は、種々の量の第一鉄イオンが種々の性質に与える影響、特に残留モノマー濃度を与える影響を記載している。

【0084】

【表 1】

表 I

例	鉄レベル [ppm、アクリル酸 に基づく]	CG[g/g]	AUL (0.6 psi) [g/g]	AUL (0.9 psi) [g/g]	押出物 [%]	残留モノマー [ppm、乾燥ポリマー に基づく]
1a	1.0	32.2	--	--	8.4	662
1b	1.0	31.6	25.3	19.5	9.2	453
2a	3.0	33.5	--	--	10.1	490
2b	3.0	32.7	25.1	18.7	11.1	304
3a	5.0	34.0	-	--	10.2	423
3b	5.0	33.4	24.8	15.9	11.5	244
4a	10.0	33.6	--	--	10.0	381
4b	10.0	32.0	23.8	14.9	11.2	260
5a*	0.0	31.8	--	--	8.6	714
5b*	0.0	30.4	24.9	20.2	9.1	570

10

20

【0085】

実施例 6 ~ 9 及び比較例 10* : 最初モノモノマー混合物への第一鉄イオンの添加

HE-TMPTAの量をフラスコ当たり0.26gに減少させ、且つPEG 600 (平均分子量が600g/モルのポリエチレングリコール)を潜在性架橋剤として添加した以外は、前記例の製造手順を繰り返した。実施例6において、Fe 2ppmに相当するFe(II)SO₄・7H₂Oの0.1重量%活性溶液0.79gを各フラスコに添加した。実施例6a、7a、8a及び9a並びに比較例10a*は熱処理せず、実施例6b、7b、8b及び9b並びに比較例10b*は前述のような熱処理に供した。

【0086】

表IIは、種々の量の第一鉄イオンが種々の性質に与える影響、特に残留モノマー濃度を与える影響を記載している。

30

【0087】

【表 2】

表II

例	鉄レベル [ppm、アクリル酸 に基づく]	CC[g/g]	AUL (0.6 psi) [g/g]	AUL (0.9 psi) [g/g]	押出物 [%]	残留モノマー [ppm、乾燥ポリマー に基づく]
6a	2.0	37.5	--	--	12.0	331
6b	2.0	32.3	25.5	19.8	7.5	266
7a	3.0	39.7	--	--	13.5	318
7b	3.0	34.5	25.8	20.2	8.2	244
8a	5.0	40.4	--	--	15.1	244
8b	5.0	36.1	23.5	16.6	10.3	166
9a	10.0	39.8	--	--	14.6	200
9b	10.0	34.6	23.8	17.9	10.6	143
10a*	0.0	38.5	--	--	12.9	359
10b*	0.0	30.8	24.4	20.0	7.3	306

10

20

【0088】

実施例 1 1 及び 1 2 並びに比較例 1 3^{*}： 開始剤溶液による鉄イオンの添加

実施例 1 1 においては、硫酸 Fe (I I I) 五水和物を過硫酸ナトリウム溶液と一緒に添加した（開始剤添加前に混合物に Fe (I I) S O ₄ ・ 7 H ₂ O を添加する代わりに）以外は、実施例 1 の製造手順に従った。鉄イオンのレベルは、アクリル酸に基づき、5 p p m であった。

【0089】

脱酸素工程後、硫酸鉄 (I I I) 五水和物 (F e ₂ (S O ₄) ₃ ・ 5 H ₂ O) 5 . 7 m g を含む過硫酸ナトリウム水溶液 (1 0 重量 % 活性) 2 . 7 1 g を攪拌しながらモノマー混合物に添加した。

30

【0090】

実施例 1 2 においては、鉄イオンを瞬時にキレート化するために過硫酸塩溶液に V E R S E N E X 8 0 を添加した以外は、実施例 1 1 の製造手順に従った。鉄イオンのレベルは、アクリル酸の基づき、5 p p m であった。

【0091】

脱酸素工程後、硫酸鉄 (I I I) (F e ₂ (S O ₄) ₃) 5 . 7 m g 及び V E R S E N E X 8 0 溶液 (4 0 . 3 重量 % 活性) 1 9 8 m g を含む過硫酸ナトリウム水溶液 (1 0 重量 % 活性) 2 . 7 1 g を攪拌しながら混合物に添加した。

【0092】

比較例 1 3^{*}においては、過硫酸ナトリウム水溶液 (1 0 重量 % 活性) 2 . 7 1 g を V E R S E N E X 8 0 溶液 (4 0 . 3 重量 % 活性) 1 9 8 m g と共に混合物に攪拌しながら添加した。実施例 1 1 b 及び 1 2 b 並びに比較例 1 3 b^{*}は前述のようにして 2 2 0 において 2 0 分間熱処理した。得られたポリマーの性質を表 III に報告する。

40

【0093】

【表 3】

表III

例	CC[g/g]	AUL (0.6 psi) [g/g]	AUL (0.9 psi) [g/g]	押出物 [%]	残留モノマー [ppm、乾燥ポリマー に基づく]
11a	33.2	--	--	8.5	366
11b	34.2	24.4	13.8	9.7	287
12a	33.7	--	--	8.5	314
12b	32.5	24.1	16.4	9.8	262
13a*	32.7	--	--	7.4	587
13b*	30.2	25.4	16.7	6.3	680

10

【0094】

実施例 14 ~ 17 及び比較例 18* : 湿ったポリマーゲルへの第一鉄イオンの添加

ステンレス鋼攪拌機アセンブリ及びギア減速機を有する高トルク攪拌モーターを装着したジャケット付き重合反応器中でゲルサンプルを製造した。このアセンブリは、重合中に形成されるゲルを磨砕できる。反応器のジャケットは中空であり、水を用いて反応器の内容物の加熱又は冷却をすることができる。反応器をシールし、真空系に接続した。真空系によって真空に引くことによってゲル塊を冷却することが可能であった。温度が 38 より高温にならないようにして、別の容器中において NaOH 水溶液 (50 重量%) 40.1 kg 及びプロセス水 77 kg の混合物にアクリル酸 37.2 kg をゆっくりと添加した。このプレミックスに、トリエチレンジアミンペンタアセテートの水溶液 (VERSENE X 80) 70 g を添加した。アクリル酸 15.9 kg に HE-TMPTA を 159 g 及び PEG 600 を 159 g 添加し、得られたモノマー混合物を、プレミックスを室温に冷却した後に、得られた混合物をプレミックス中に注入した。液体を窒素でパージしながら、反応器にポンプ注入した。水性過酸化水素 (15 重量% 活性溶液) 124 g、塩素酸ナトリウム水溶液 (10 重量% 活性) 141 g 及びペルオクソ二硫酸ナトリウム水溶液 (10 重量% 活性) をシリンジによって反応器に添加した。酸素を除去するために真空を 2 回引き、反応器のヘッドスペースを窒素で再び満たした。水 80 g 中に溶解されたアスコルビン酸 8 g の添加によって反応を開始した。重合の最初に、外部ヒーターを 70 に設定し、反応器全体にゆっくりとした窒素流を保持した。重合媒体がピーク温度の達した後に、真空に引くことによって反応器の内容物を 70 に冷却してから、反応器を取り外した。

20

30

【0095】

温かいヒドロゲル 500 g ずつをそれぞれ手動で $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の水溶液 40 g と混合した。水溶液中の鉄塩の濃度を、表 IV に報告した鉄レベルが得られるように、原液を用いて調整した。

40

【0096】

続いて、ヒドロゲルを普通の家庭用肉ひき機中で刻み、次いでオープン中で 170 に於いて 2 時間乾燥させた。オープン乾燥した材料を、更に特性を測定するために、磨砕し、30 ~ 50 メッシュに篩い分けした。実施例 14b、15b、16b 及び 17b 並びに比較例 18b* を前述のようにして 220 に於いて 20 分間熱処理した。得られたポリマーの性質を表 IV に報告する。

【0097】

【表 4】

表IV

例	鉄レベル [ppm、アクリル酸 に基づく]	CC[g/g]	AUL (0.6 psi) [g/g]	AUL (0.9 psi) [g/g]	押出物 [%]	残留モノマー [ppm、乾燥ポリマー に基づく]
14a	2.0	35.8	--	--	10.8	374
14b	2.0	31.4	26.1	22.1	6.9	326
15a	6.0	36.1	--	--	11.2	347
15b	6.0	33.3	26.2	21.6	9.2	247
16a	10.0	35.9	--	--	10.7	362
16b	10.0	34.6	27.1	21.7	9.1	259
17a	14.0	34.4	--	--	10.0	330
17b	14.0	34.4	25.8	19.3	11.9	222
18a*	0.0	34.3	--	--	10.1	456
18b*	0.0	28.6	25.2	22.3	5.0	438

10

20

【0098】

水溶液中の鉄塩の濃度は広範囲に変化させることができる。従って、鉄溶液をヒドロゲルに添加する実験の間に使用した水の絶対量は、ゲル500g当たり20～80mlの間であったが、残留モノマーに対して特に影響は認められなかった（鉄レベルが一定に保たれる限りにおいて）。

実施例19及び比較例20*： 最初のモノマー混合物への第二鉄イオンの添加

実施例19においては、 $\text{Fe}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の代わりに硫酸鉄(III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を用いた以外は、実施例1～4の製造手順に従った。比較例20*（鉄イオンを添加せず）の製造手順は、比較例5*の製造手順に相当する。実施例19及び比較例20b*は、前述のようにして220において30分間加熱した。得られたポリマーの性質を表Vに報告する。

30

【0099】

【表 5】

表V

例	鉄レベル [ppm、アクリル酸 に基づく]	CC[g/g]	押出物 [%]	残留モノマー [ppm、乾燥ポリマー に基づく]
19a	5.0	32.2	8.3	444
19b	5.0	32.9	9.8	449
20a*	0.0	36.6	7.1	602
20b*	0.0	30.5	7.2	711

40

【0100】

全ての例から、数ppmの鉄イオンの存在が、得られる吸収性ポリマー中の残留アクリ

50

ル酸モノマーの濃度を減少させることがわかる。鉄イオンを最初のモノマー混合物に添加する場合には、調製工程中のどの時点でも鉄イオンを適用することができ、例えば、鉄塩は開始剤溶液と別個に又は一緒に添加することができる。あるいは、鉄イオンは、重合後の湿ったヒドロゲルに添加することもできる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inter national Application No PCT/US 03/15940
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F220/06 C08L31/02		
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) IPC 7 C08F C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 629 377 A (BURGERT JOSEF H ET AL) 13 May 1997 (1997-05-13) cited in the application the whole document	1-27
Y	DE 41 27 814 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 12 March 1992 (1992-03-12) cited in the application page 4, line 59; claim 2	1-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 1 August 2003		Date of mailing of the international search report 11/09/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, TX: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rouault, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 03/15940

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5629377	A	13-05-1997	DE 69405217 D1	02-10-1997
			DE 69405217 T2	19-03-1998
			EP 0688340 A1	27-12-1995
			JP 8510484 T	05-11-1996
			WO 9420547 A1	15-09-1994
DE 4127814	A	12-03-1992	JP 4120111 A	21-04-1992
			JP 7068316 B	26-07-1995
			DE 4127814 A1	12-03-1992

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC, EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,M Z,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ブルゲルト, ヨーゼフ ハー .

ドイツ連邦共和国, デー - 7 7 8 5 5 アーヘン, アム アイヒベルク 1 5

F ターム(参考) 4J100 AJ02P AJ08P AJ09P AJ10P AM02Q AM15Q AQ08Q BB01P CA04 DA37

EA03 EA05 FA19 GB01 GC25 GC32