

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 110**

51 Int. Cl.:

C08F 2/18 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

C08F 20/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07742015 .6**

96 Fecha de presentación: **20.04.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2011803**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.2009**

54 Título: **PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE PARTÍCULAS HIGROSCÓPICAS DE RESINA , Y PARTÍCULAS HIGROSCÓPICAS DE RESINA PRODUCIDAS MEDIANTE DICHO PROCESO.**

30 Prioridad:
24.04.2006 JP 2006119891

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.12.2011

73 Titular/es:
SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.
346-1, MIYANISHI HARIMA-CHO
KAKO-GUN, HYOGO 675-0145, JP

72 Inventor/es:
HANDA, Masayoshi y
NAWATA, Yasuhiro

74 Agente: **Illescas Taboada, Manuel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 371 110 T3

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de partículas higroscópicas de resina, y partículas higroscópicas de resina producidas mediante dicho proceso

La presente invención se refiere a un método para producir partículas higroscópicas de resina. Más concretamente, la presente invención se refiere a un método para producir partículas higroscópicas de resina que tengan un tamaño de partícula adecuado, una distribución estrecha del tamaño de partícula, una elevada resistencia de partícula, y una excelente capacidad higroscópica a presión, como propiedades idóneas para un agente higroscópico que se utiliza en un material higiénico; y las partículas higroscópicas de resina que se obtienen mediante dicho método.

En años recientes, se ha utilizado de forma general una resina higroscópica en diversos campos, tal como en el de los artículos higiénicos, tales como pañales desechables y artículos sanitarios; materiales agrícolas y hortícolas, tales como agentes higroscópicos y acondicionadores del terreno; y en materiales industriales y de construcción, tales como agentes repelentes del agua, y de prevención contra la humedad o el rocío. Entre estos campos, se usa frecuentemente sobre todo para artículos higiénicos, tales como pañales desechables y artículos sanitarios.

Como resinas higroscópicas, se conocen, por ejemplo, productos hidrolizados de copolímeros de injerto de almidón-acrilonitrilo, productos neutralizados de copolímeros de injerto de almidón-acrilato, productos saponificados de copolímeros de acetato de vinilo-éster-acrílico y productos de ácido poliacrílico parcialmente neutralizados.

Generalmente, las propiedades que se desean para las resinas higroscópicas incluyen una gran cantidad de absorción de agua, una excelente tasa de absorción de agua, y una elevada resistencia de gel tras absorber el agua. Particularmente, las propiedades deseadas para la resina higroscópica que se utiliza en materiales absorbentes que se aplican en materiales higiénicos incluyen, además de una gran cantidad de absorción de agua, una excelente tasa de absorción de agua, y una elevada resistencia de gel tras absorber el agua, una excelente capacidad higroscópica a presión, un tamaño de partícula adecuado, una distribución estrecha del tamaño de partícula, una pequeña cantidad de reflujo de la sustancia absorbida al exterior del material absorbente y una excelente dispersabilidad de la sustancia absorbida en el interior del material absorbente.

Además, en los últimos años, al ser los materiales absorbentes utilizados en materiales higiénicos, tales como pañales desechables o compresas sanitarias, cada vez más finos y las líneas de fabricación acelerándose cada vez más, se desean partículas higroscópicas de resina cuyas partículas no se degraden aunque se expongan a altas presiones o a fuertes colisiones, lo que hasta ahora aún no se ha logrado, en otras palabras, partículas de elevada resistencia.

Por ejemplo, el material absorbente para pañales desechables generalmente se fabrica sometiendo al vacío las partículas higroscópicas de resina y las pulpas fibrosas sobre una malla metálica para laminarlas en capas, mezclándolas en aire, en un equipo llamado tambor formador. A continuación, el material absorbente se comprime con un rodillo prensor o similar para mantener su forma y aumentar su resistencia. En la fabricación de un material absorbente fino, el material absorbente se comprime a mayor presión que para los materiales absorbentes convencionales, y además, la cantidad de pulpa utilizada se disminuye. Por lo tanto, se aplica mucha fuerza sobre las partículas higroscópicas de resina, por lo que tienden a producirse una degradación de las partículas.

Además, al acelerar la línea de fabricación del material absorbente para aumentar la productividad, en el tambor formador, mencionado anteriormente, la velocidad a la que las partículas higroscópicas de resina colisionan contra la rejilla metálica y la placa de soporte en la periferia del mismo, aumenta, y las partículas higroscópicas de resina reciben golpes más elevados que antes, por lo que las partículas también tienden a degradarse.

Cuando se produce una degradación de partículas higroscópicas de resina, sus propiedades higroscópicas disminuyen. Por lo tanto, se desean partículas higroscópicas de resina que tengan una elevada resistencia de partícula contra colisiones y cuya propiedad higroscópica no disminuya.

La resina higroscópica se produce, sobre todo, sometiendo monómeros etilénicamente insaturados, solubles en agua, a una polimerización en suspensión en fase inversa o una polimerización en solución acuosa. Sin embargo, el método de polimerización en suspensión en fase inversa convencional tiene la desventaja de que es menos probable producir partículas higroscópicas de resina que tengan partículas de gran tamaño, y es menos probable obtener el tamaño de partícula idóneo para un material higiénico.

Por lo tanto, a fin de obtener partículas higroscópicas de resina que tengan un gran tamaño de partícula, se han sugerido algunas técnicas de fabricación. Por ejemplo, se ha sugerido, para los métodos de producción de acuerdo con una polimerización en suspensión en fase inversa, un método que comprende la producción de partículas higroscópicas de resina de acuerdo con una polimerización del monómero para la primera etapa, a continuación, enfriar las partículas, añadir de nuevo un monómero a la solución de reacción de polimerización en la que las partículas poliméricas de la primera etapa están suspendidas, en un estado en el que un tensioactivo se precipita, y polimerizar la mezcla, para dar partículas higroscópicas de resina grandes (Publicación de Patente 1); un método

que comprende la producción de partículas higroscópicas de resina de acuerdo con una polimerización del monómero para la primera etapa, a continuación añadir de nuevo un monómero a la solución de reacción de polimerización en la que las partículas poliméricas están suspendidas, y polimerizar la mezcla, para aglomerar las partículas poliméricas de la primera etapa (Publicación de Patente 2); un método que comprende la producción de partículas higroscópicas de resina de acuerdo con una polimerización del monómero en una primera etapa, a continuación añadir un tensioactivo específico que tenga un HLB de 7 o más a la solución de reacción de polimerización, en la que las partículas poliméricas están suspendidas, y luego añadir de nuevo un monómero a la misma, y polimerizar la mezcla, para dar partículas higroscópicas de resina grandes (Publicación de Patente 3); y un método que comprende la producción de partículas higroscópicas de resina de acuerdo con una polimerización del monómero en una primera etapa, a continuación añadir de nuevo un monómero a la solución de reacción de polimerización en la que las partículas poliméricas están suspendidas, en presencia de polvos inorgánicos, y polimerizar la mezcla, para dar partículas higroscópicas de resina grandes (Publicación de Patente 4).

De acuerdo con las técnicas anteriores, se obtuvieron resinas higroscópicas que tenían partículas de gran tamaño pero que no cumplieron adecuadamente con un tamaño de partícula adecuado, una distribución de granulometría estrecha, una elevada resistencia de partícula y una excelente capacidad higroscópica a presión. Publicación de Patente 1: JP 3-227301 A, Publicación de Patente 2: JP 5-17509 A, Publicación de Patente 3: JP 9-12613 A, Publicación de Patente 4: JP 9-77810 A EP-A-751 159, describen un método para preparar resina higroscópica con partículas con un diámetro comprendido entre 200 y 3000 μm y una distribución estrecha del tamaño de partícula.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir partículas higroscópicas de resina que tengan un tamaño de partícula adecuado, una distribución estrecha del tamaño de partícula, una elevada resistencia de partícula, y una excelente capacidad para absorber agua a presión, como propiedades idóneas para un agente higroscópico que se utiliza en un material higiénico; y las partículas higroscópicas de resina que se obtienen mediante dicho método.

La presente invención se refiere a un método para producir partículas higroscópicas de resina en el que el tamaño medio de las partículas primarias (d) y el tamaño medio de las partículas secundarias (D) satisfacen la relación de la fórmula, $5d/3+150 < D < 5d+150$, que comprende las etapas: (1) someter un monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, a una primera etapa de reacción de polimerización en suspensión en fase inversa, en un disolvente de hidrocarburos de petróleo, en presencia de un estabilizador de dispersión, para dar partículas primarias esféricas que tengan un tamaño medio de partícula (d) de 30 a 130 μm , (2) enfriar la solución de reacción de polimerización, para precipitar el estabilizador de dispersión, y (3) realizar una segunda etapa de reacción de polimerización en suspensión en fase inversa añadiendo el monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, para la segunda etapa a la solución de reacción de polimerización, para aglomerar las partículas primarias, para dar partículas secundarias que tengan un tamaño medio de partícula (D) de 200 a 500 μm , y en la que el monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, utilizado en la segunda etapa, se añade en una cantidad de 110 a 200 partes por masa basándose en 100 partes por masa del monómero de la primera etapa; y las partículas higroscópicas de resina obtenidas con este método. El tamaño medio de las partículas primarias y secundarias se determina tal y como se indica más adelante.

De acuerdo con la presente invención, pueden producirse partículas higroscópicas de resina que tienen un tamaño de partícula adecuado, una distribución estrecha del tamaño de partícula, una elevada resistencia de partícula, y una excelente capacidad higroscópica a presión, y las partículas higroscópicas de resina resultantes son idóneas para su utilización incluso en la producción de materiales absorbentes finos, sin disminuir sus propiedades.

El método de producción de la presente invención se realiza mediante una reacción de polimerización en suspensión en fase inversa de dos etapas. La presente invención se explica más adelante con ejemplos de realización, pero no se limita sólo a dichos ejemplos.

Concretamente, en el método para producir una resina higroscópica sometiendo un monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, a una polimerización en suspensión en fase inversa, en un disolvente de hidrocarburos de petróleo, en presencia de un tensioactivo como estabilizador de dispersión, utilizado junto a un agente de dispersión polimérico como estabilizador de dispersión, según se desee, la solución acuosa del monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, para la primera etapa se somete a una reacción de polimerización en suspensión en fase inversa, usando un iniciador de polimerización por radicales mientras se agita, en presencia de un agente reticulante, según se desee, en presencia de un espesante soluble en agua, según se desee, para producir partículas primarias esféricas que tengan un tamaño medio de partícula (d) de 30 a 130 μm . A continuación, la solución de reacción de polimerización se enfría de forma que el estabilizador de dispersión alcance un estado de precipitación, y se realiza la segunda etapa de la reacción de polimerización en suspensión en fase inversa, añadiendo a la misma, una solución acuosa del monómero para la segunda etapa, que contiene de 110 a 200 partes en masa de un monómero, basándose en 100 partes en masa del monómero para la primera etapa, un iniciador de polimerización por radicales, y un agente reticulante, según se desee, para producir partículas secundarias en forma de aglomerado de las partículas primarias, teniendo las partículas secundarias un tamaño medio de partícula (D) de 200 a 500 μm , y la relación entre el tamaño medio de partícula de las partículas primarias (d) y el tamaño medio de

partícula de las partículas secundarias (D) está dentro del intervalo de la fórmula, $5d/3+150 < D < 5d+150$, por la que se obtienen partículas higroscópicas de resina que tienen un tamaño adecuado de partícula, una distribución estrecha del tamaño de partícula, y una elevada resistencia de partícula.

5 El monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, usado incluye, por ejemplo: ácido (met)acrílico ("acril-" y "metacril-" tal y como se usan colectivamente en el presente documento se refieren a "(met)acril-", denominados de la misma manera en lo sucesivo en este documento), ácido 2-(met)acrilamida-2-metilpropanosulfónico y/o sales alcalinas del mismo; monómeros no iónicos, tales como (met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, (met)acrilato de 10 2-hidroxietilo, N-metilol(met)acrilamida y mono(met)acrilato de polietilenglicol, monómeros insaturados que contienen el grupo amino, tales como (met)acrilato de N,N-dietilaminoetil, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo, y dietilaminopropil(met)acrilamida o sales cuaternarias de los mismos. Puede utilizarse, al menos, un miembro seleccionado entre estos grupos. Entre ellos, se utiliza preferentemente, el ácido acrílico, ácido metacrílico, o las sales alcalinas de los mismo, acrilamida, metacrilamida, o N,N-dimetilacrilamida. Además, el componente 15 monomérico que se utiliza en la segunda etapa y en etapas posteriores podría incluir un componente monomérico igual o diferente al componente monomérico utilizado en la primera etapa.

El monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, normalmente puede utilizarse en forma de solución acuosa. Preferentemente, la concentración de monómero en la solución acuosa del monómero está en el intervalo del 20% en masa hasta una concentración saturada.

20 Cuando el monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, tiene un grupo ácido, tal como ácido (met)acrílico y ácido 2-metacrilamida-2-metilpropanosulfónico, el grupo ácido puede neutralizarse previamente con un agente alcalino neutralizante, tal como una sal de metal alcalino. El agente neutralizante alcalino anteriormente mencionado, incluye soluciones acuosas de hidróxido sódico, hidróxido potásico e hidróxido amónico. Esto agentes neutralizantes 25 alcalinos pueden utilizarse solos o combinados.

El grado de neutralización de todos los grupos ácidos con el agente neutralizante alcalino se encuentra, preferentemente, dentro del intervalo del 10 al 100% en moles, y más preferentemente, del 30 al 80% en moles, desde el punto de vista de aumentar la presión osmótica para aumentar la capacidad de absorción de las partículas 30 higroscópicas de resina resultantes, y sin causar ninguna desventaja en cuanto a seguridad debido a la presencia de un exceso de agente neutralizante alcalino.

El iniciador de polimerización por radicales añadido a la solución acuosa del monómero incluye, por ejemplo, persulfatos, tales como persulfato potásico, persulfato amónico, y persulfato sódico; peróxidos, tales como peróxido de metil etil cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido di-t-butilo, peróxido de t-butil cumilo; peroxiacetato de 35 t-butilo, peroxisobutilato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, y peróxido de hidrógeno; compuestos azoicos, tales como diclorhidrato de [2,2'-azobis[2-(N-fenilamidino)propano], diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(N-alilamidino)propano], diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il]propano], 2,2'-azobis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida], 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)-propionamida], y 4,4'-azobis(4-ácido cianovalérico). Estos iniciadores de polimerización por radicales pueden utilizarse en solitario o en combinación de dos o más 40 clases.

El iniciador de polimerización por radicales normalmente se utiliza en una cantidad del 0,005 al 1% en moles, basada en la cantidad total del monómero. Cuando la cantidad utilizada es inferior al 0,005% en moles, no es preferible porque se necesita mucho tiempo para la reacción de polimerización. Cuando la cantidad utilizada es superior al 1% 45 en moles, no es preferible, porque se produce una reacción de polimerización brusca.

El iniciador de polimerización por radicales anteriormente mencionado, también puede utilizarse como un iniciador de polimerización redox junto con un agente reductor, tal como sulfito sódico, hidrogenosulfito sódico, sulfato ferroso, 50 y ácido L-ascórbico.

Además, con objeto de controlar la propiedad higroscópica de las partículas higroscópicas de resina, puede añadirse un agente de transferencia de cadena. Como ejemplo de agentes de transferencia de cadena anteriormente 55 mencionados, se encuentran hipofosfitos, tioles, ácidos tiólicos, alcoholes secundarios y aminas.

Puede añadirse un agente reticulante, según lo demande la situación, a la solución acuosa del monómero anteriormente mencionada, para realizar la polimerización. Como agente reticulante (agente reticulante interno) añadido a la solución acuosa del monómero antes de la reacción de polimerización, pueden utilizarse, por ejemplo, 60 compuestos que tengan cada uno, dos o más grupos insaturados polimerizables. El agente reticulante incluye, por ejemplo, ésteres de di- o tri(met)acrilato de polioles como, (poli)etilenglicol [por ejemplo, "polietilenglicol" y "etilenglicol", como se utilizan en el presente documento, se describen colectivamente como "(poli)etilenglicol," denominado como tal, en lo sucesivo en este documento], (poli)propilenglicol, trimetilol-propano, glicerol polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol, y (poli)glicerol; poliésteres insaturados, que se obtienen haciendo reaccionar el poliol anteriormente mencionado con un ácido insaturado, tal como ácido maleico y ácido fumárico; bisacrilamidas, 65 tales como N,N'-metilenbis(met)acrilamida; ésteres de di- o tri(met)acrilato que se obtienen haciendo reaccionar un poliepóxido con ácido (met)acrílico; carbamil ésteres de ácido di(met)acrílico, que se obtienen haciendo reaccionar

un poliisocianato, tal como diisocianato de tolieno o diisocianato de hexametileno con (met)acrilato de hidroxietil; almidón alilado; celulosa alilada; ftalato de dialilo; N,N',N''-trialil isocianurato; y divinilbenceno.

Además, como agente reticulante interno, además de los compuestos anteriormente mencionados, cada uno de los cuales tiene dos o más grupos insaturados polimerizables, pueden utilizarse compuestos que tengan cada uno dos o más grupos funcionales reactivos. El agente reticulante interno incluye, por ejemplo, grupos glicidílicos que contienen compuestos como, (poli)etilenglicol diglicil éter, (poli)propilenglicol diglicidil éter, y (poli)glicerol diglicidil éter, (poli)etilenglicol; (poli)propilenglicol; (poli)glicerol; pentaeritritol; etilendiamina; polietilenimina; y glicidil (met)acrilato. Estos agentes reticulantes internos pueden utilizarse en combinaciones de dos o más clases.

El agente reticulante interno se añade preferentemente, en una cantidad del 1% en moles o menos, y más preferentemente del 0,5% en moles o menos, basándose en la cantidad total de monómero, desde el punto de vista de potenciar lo suficiente la propiedad absorbente de las partículas higroscópicas resultantes. Aquí, la razón por la que la adición del agente reticulante interno es opcional se debe a que la capacidad higroscópica de las partículas higroscópicas de resina también puede controlarse añadiendo un agente reticulante para obligar a las partículas a reticular en su superficie o cerca de su superficie en cualquier etapa comprendida desde la polimerización de los monómeros hasta su secado.

El disolvente de hidrocarburos de petróleo que se utiliza como medio de dispersión incluye, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, tales como n-hexano, n-heptano, n-octano, y ligroína; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, y metilciclohexano; e hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, y xileno. Entre ellos, n-hexano, n-heptano, y ciclohexano se usan idóneamente ya que se encuentran fácilmente a nivel industrial, con una calidad estable y a bajo precio. Estos disolventes de hidrocarburos de petróleo pueden utilizarse en solitario o en mezclas de dos o más clases.

El tensioactivo como estabilizador de dispersión que se utiliza incluye, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos de sacarosa, ésteres de ácidos grasos de poliglicerol, ésteres de ácidos grasos de sorbitán, ésteres de ácidos grasos de sorbitán polioxietileno, ésteres de ácidos grasos de polioxietileno glicerol, ésteres de ácidos grasos de sorbitol, ésteres de ácidos grasos de polioxietileno sorbitol, éteres de alquilo de polioxietileno, éteres de alquilfenilo de polioxietileno, aceite de ricino de polioxietileno, aceite de ricino hidrogenado de polioxietileno, éteres de polioxietileno condensado con alquilalilformaldehído, copolímero de bloques de polioxietileno-polioxipropileno, alquil éteres de polioxietileno polioxipropilo, ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol, alquil glucósidos, N-alquil gluconamidas, amidas de ácidos grasos de polioxietileno, alquilaminas de polioxietileno, ésteres fosfóricos de alquil éteres de polioxietileno, y ésteres fosfóricos de alquilalil éteres de polioxietileno.

Entre ellos, ésteres de ácidos grasos de sacarosa, ésteres de ácidos grasos de poliglicerol, ésteres de ácidos grasos de sorbitán, ésteres de ácidos grasos de sorbitán polioxietileno, ésteres de ácidos grasos de polioxietileno glicerol, y aceite de ricino hidrogenado de polioxietileno, son preferibles desde el punto de vista de estabilidad de la dispersión de la solución acuosa del monómero. Es más, los éteres de ácidos grasos de sacarosa y ésteres de ácidos grasos de poliglicerol, son aún más preferibles, desde el punto de vista de tamaño de partícula, distribución del tamaño de partícula, y resistencia de partícula de las partículas aglomeradas resultantes. Estos tensioactivos como, estabilizadores de dispersión pueden utilizarse en solitario o en combinación de dos o más clases.

Además, como estabilizador de dispersión, puede utilizarse un agente de dispersión polimérico junto con el tensioactivo anteriormente mencionado. El agente polimérico de dispersión que se utiliza incluye polietileno modificado con anhídrido maleico, polipropileno modificado con anhídrido maleico, copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico, EPDM (terpolímero de etileno-propileno-dieno) modificado con anhídrido maleico, polibutadieno modificado con anhídrido maleico, copolímero de etileno-anhídrido maleico, copolímero de etileno-propileno-anhídrido maleico, copolímero butadieno-anhídrido maleico, polietileno oxidado, copolímero de etileno-ácido acrílico, etil celulosa y etil hidroxietil celulosa. De entre ellos, el polietileno modificado con anhídrido maleico, polipropileno modificado con anhídrido maleico, copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico, polietileno oxidado y copolímero de etileno-ácido acrílico, son preferibles, desde el punto de vista de estabilidad de la dispersión de la solución acuosa del monómero. Estos agentes poliméricos de dispersión pueden utilizarse en solitario o en combinación de dos o más clases.

La forma de las partículas primarias es el de una partícula individual de forma esférica con superficie lisa, tales como, auténticas formas esféricas, o auténticas formas elípticas. Con objeto de obtener las partículas higroscópicas de resinas esféricas anteriormente mencionadas, generalmente se utiliza como, índice el HLB (equilibrio hidrófilo/lipófilo) de un estabilizador de dispersión. El HLB no está particularmente limitado ya que el intervalo de HLB en el que se obtienen las partículas esféricas difiere dependiendo del tipo de estabilizador de dispersión que se utilice.

Por ejemplo, en el caso de un éster de ácido graso de sacarosa, las partículas esféricas se obtienen usando un estabilizador de dispersión que tenga un HLB de 5 o menos. Cuando las partículas primarias son esféricas, la forma de la superficie es suave, y también es probable que las partículas secundarias aglomeradas estén fuertemente empaquetadas, de forma que es menos probable que las partículas se degraden aunque reciban una colisión, y se

obtienen partículas higroscópicas de resina con una elevada resistencia de partícula.

Estos estabilizadores de dispersión se utilizan en una cantidad de 0,1 a 5 partes en masa, y preferentemente de 0,2 a 3 partes en masa, basándose en 100 partes en masa de la solución acuosa del monómero para la primera etapa, con objeto de mantener favorablemente, un estado de dispersión de la solución acuosa del monómero y obtener un efecto de dispersión en función de la cantidad utilizada, en un disolvente de hidrocarburos de petróleo.

La temperatura de reacción de la reacción de polimerización difiere dependiendo del iniciador de polimerización por radicales que se utilice. La temperatura de reacción normalmente es de 20 °C a 110 °C, y preferentemente de 40 °C a 90 °C. Cuando la temperatura de reacción es inferior a 20 °C, la tasa de polimerización disminuye y el tiempo de polimerización se alarga, por lo que económicamente no es preferible. Cuando la temperatura de reacción es superior a 110 °C, resulta difícil eliminar calor de la polimerización, por lo que resulta difícil llevar a cabo la reacción sin contratiempos.

En el método de producción de la presente invención, el control del tamaño de partícula de las partículas primarias durante la polimerización de la primera etapa se puede efectuar, por ejemplo, cambiando la velocidad rotacional del agitado durante la reacción de polimerización usando varios tipos de paletas de agitación. Como, paleta de agitación, es posible utilizar, por ejemplo: una paleta propulsora, paleta con forma de remo, paleta con forma de ancla, paleta de turbina, paleta Phaudler, paleta de cinta, paleta Fullzone (fabricada por Shinko Pantec Co., Ltd.), paleta MAXBLEND (fabricada por Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), o paleta Super-Mix (fabricada por Satake Chemical Equipment Mfg., Ltd.). Normalmente, cuando se utilizan los mismos tipos de paletas agitadoras, a mayor velocidad rotacional de agitación, menor tamaño de partícula de las partículas primarias.

Además, el tamaño de partícula de las partículas primarias también puede ajustarse añadiendo un espesante a la solución acuosa del monómero para la primera etapa, para cambiar la viscosidad de la solución acuosa. Como, espesante puede utilizarse, por ejemplo, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, metil celulosa, carboximetil celulosa, ácido poliacrílico, productos (parcialmente) neutralizados de ácido poliacrílico, polietilenglicol, poliácridamida, polietilenimina, dextrina, alginato de sodio, alcohol polivinílico, pirrolidona polivinílica u óxido de polietileno. Normalmente, cuando las velocidades de rotación de agitación son las mismas, a mayor viscosidad de la solución acuosa del monómero, mayor tamaño de partícula de las partículas primarias.

En consecuencia, se obtienen las partículas primarias esféricas que tienen un tamaño medio de partícula (d) de 30 a 130 µm. Entre ellas, el tamaño medio de partícula es, preferentemente de 40 a 120 µm, y aún más preferentemente de 50 a 110 µm, y particularmente preferentemente, de 50 a 100 µm, para incrementar los efectos de la presente invención.

Se seleccionan las partículas primarias que tienen el tamaño medio de partícula anteriormente mencionado, por lo que las partículas primarias se aglomeran estrechamente después de la polimerización de la segunda etapa, de forma que se obtienen partículas secundarias que tengan una elevada resistencia aglomerativa, un tamaño de partícula adecuado y una estrecha distribución del tamaño de partícula.

Cuando las partículas primarias tienen un tamaño medio de partícula inferior a 30 µm, no es preferible porque el tamaño de partícula de las partículas secundarias se vuelve demasiado pequeño, y la distribución del tamaño de partícula se ensancha. Además, cuando las partículas primarias tienen un tamaño medio de partícula superior a 130 µm, no es preferible porque el tamaño de partícula de las partículas secundarias se vuelve demasiado grande, y la resistencia aglomerativa disminuye.

Como método de control del tamaño de partícula de las partículas secundarias, se puede ajustar el tamaño de partícula de las partículas secundarias, por ejemplo, variando el radio del monómero utilizado para la segunda etapa, basándose en el monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, para la primera etapa, o variando la temperatura de enfriamiento después de la polimerización de la primera etapa, para cambiar el grado de precipitación del estabilizador de dispersión.

En la presente invención, el monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, que se utiliza en la segunda etapa se añade, preferentemente, en una cantidad de 110 a 200 partes en masa, más preferentemente de 110 a 180 partes en masa, e incluso más preferentemente de 120 a 160 partes en masa, basándose en 100 partes en masa del monómero para la primera etapa. Cuando el monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, para la segunda etapa se añade en una cantidad inferior a 90 partes en masa, el monómero necesario para la aglomeración de las partículas primarias escasea, de forma que la distribución del tamaño de partícula se ensancha, y la resistencia aglomerativa de las partículas tiende a debilitarse. Además, cuando el monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, para la segunda etapa se añade en una cantidad superior a 200 partes en masa, se genera un polímero de partículas finas a partir del monómero excedente, de forma que la distribución del tamaño de partícula tiende a ensancharse.

En la etapa en la que se enfría la solución de reacción de polimerización de la primera etapa, para precipitar el estabilizador de dispersión, la temperatura de enfriamiento no está especialmente limitada porque la temperatura de

precipitación del estabilizador de dispersión difiere dependiendo de los tipos de estabilizador de dispersión o tipos de disolvente. Normalmente, la temperatura de enfriamiento varía de 10 °C a 50 °C, y se puede apreciar una turbidez blanca por precipitación, de forma que la temperatura de enfriamiento se puede determinar visualmente o de acuerdo con un medidor de turbidez.

5

Las partículas secundarias obtenidas, de acuerdo con el método de producción de la presente invención, tienen un tamaño medio de partícula (D) dentro de un intervalo de 200 a 500 μm , y preferentemente de 250 a 450 μm .

10

Cuando las partículas secundarias tienen un tamaño medio de partícula inferior a 200 μm y se utilizan en un material absorbente, no es preferible debido a un fenómeno en el que se inhibe la difusión de líquido, en otras palabras, es probable que se produzcan bloqueos de gelatina, afectando a la uniformidad debido a la transferencia de partículas. Cuando las partículas secundarias tienen un tamaño medio de partícula superior a 500 μm y se utilizan en un material absorbente no es preferible porque es probable que el material absorbente se endurezca parcialmente, afectando a la flexibilidad.

15

Es más, el tamaño medio de partícula de las partículas secundarias (D), basándose en el tamaño medio de partícula de las partículas primarias (d), están dentro del intervalo de la fórmula, $5d/3+150 < D < 5d+150$.

20

Aquí, cuando el tamaño de partícula de las partículas secundarias es inferior al intervalo anteriormente mencionado, el número de partículas primarias que se aglomeran es demasiado pequeño, de forma que como, la distribución del tamaño de partícula de las partículas secundarias obedece a la distribución del tamaño de partícula de las partículas primarias, y la distribución del tamaño de partícula de las partículas secundarias se ensancha, y aún más, es menos probable que las partículas primarias se aglomeren estrechamente, y disminuye la resistencia de partícula, por lo tanto, no es preferible. Por otro lado, cuando el tamaño de partícula de las partículas secundarias es mayor que el intervalo anteriormente mencionado, el número de partículas primarias que se aglomeran es excesivo, por lo que es menos probable que se genere una aglomeración uniforme, y se ensancha la distribución del tamaño de partícula, por lo tanto, no es preferible.

25

30

En la presente invención, se realiza un tratamiento post-reticulante añadiendo un agente post-reticulante en una etapa comprendida entre la polimerización de la segunda etapa y el secado, por el que se obtiene una excelente capacidad higroscópica a presión.

35

El agente post-reticulante, como se ha mencionado anteriormente, puede incluir compuestos que tengan cada uno, dos o más grupos funcionales reactivos. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen: compuestos que contienen el grupo glicidilo, tales como (poli)diglicidil éter de etilenglicol, (poli)glicerol (poli)glicidil éter, (poli)propilenglicol diglicidil éter, y (poli)glicerol diglicidil éter; (poli)etilenglicol; (poli)propilenglicol; (poli)glicerol; pentaeritritol; etilendiamina; y polietilenimina. De entre ellos tienen especial preferencia, (poli)diglicidil éter de etilenglicol, (poli)propilenglicol diglicidil éter, y (poli)glicerol diglicidil éter. Estos agentes post-reticulantes pueden utilizarse en solitario o en mezclas de dos o más clases.

40

45

El agente post-reticulante se añade preferentemente, en una cantidad en el intervalo del 0,005% en moles al 1% en moles y, más preferentemente, dentro del intervalo del 0,05% en moles al 0,5% en moles, basándose en la cantidad total de monómero, desde el punto de vista de no disminuir la capacidad higroscópica de las partículas higroscópicas de resina resultantes, y de aumentar la densidad reticulante en su superficie o cerca de su superficie para potenciar la capacidad higroscópica a presión.

50

No hay un tiempo especialmente limitado para añadir el agente post-reticulante, siempre y cuando el agente post-reticulante se añada después de la polimerización de la segunda etapa. El agente post-reticulante se añade preferentemente, en presencia de agua dentro de un intervalo de 1 a 400 partes en masa, más preferentemente, en presencia de agua dentro de un intervalo de 5 a 200 partes en masa, y con mayor preferencia, en presencia de agua dentro de un intervalo de 10 a 100 partes en masa, basándose en 100 partes en masa del contenido sólido de la resina higroscópica. Como se ha mencionado anteriormente, el contenido en agua tras añadir el agente post-reticulante está controlado, por lo que las partículas higroscópicas de resina se someten con más facilidad a la reticulación sobre su superficie o cerca de su superficie, con objeto de lograr una excelente capacidad higroscópica a presión.

55

60

Cuando se añade el agente post-reticulante, puede utilizarse un disolvente orgánico hidrofílico como disolvente, según lo demande la situación. El disolvente orgánico hidrofílico incluye, por ejemplo, alcoholes inferiores, tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico y alcohol isopropílico; cetonas, tales como acetona y metil etil cetona; éteres, tales como éter dietílico, dioxano, y tetrahidrofurano; amidas, tales como N,N-dimetilformamida; y sulfóxidos, tales como dimetil sulfóxido. Estos disolventes orgánicos pueden utilizarse en solitario o en combinaciones de dos o más clases.

65

Como se ha mencionado anteriormente, las partículas higroscópicas de resina que se han sometido al tratamiento de post-reticulación tras la polimerización se secan posteriormente. El contenido final en agua de las partículas higroscópicas de resina es un 20% o menos, y preferentemente del 5 al 10%. Cuando el contenido en agua de las

partículas higroscópicas de resina excede el 20%, no es preferible porque disminuye la fluidez de los polvos.

Las partículas higroscópicas de resina de la presente invención obtenidas de esta manera tienen un tamaño de partícula adecuado y también un excelente grado de uniformidad de la distribución del tamaño de partícula, una elevada tasa de retención del tamaño de partícula tras el ensayo de colisión de partículas, y además una excelente capacidad higroscópica a presión y una excelente tasa de retención de la capacidad higroscópica a presión tras el ensayo de colisión de partículas. Por lo tanto, las partículas higroscópicas de resina de la presente invención son idóneas para su utilización en un material absorbente o material higiénico que utilice dicho material absorbente.

Aquí, el grado de uniformidad de la distribución del tamaño de partícula, la tasa de retención del tamaño de partícula tras el ensayo de colisión de partículas, la capacidad higroscópica a presión, y la tasa de retención de la capacidad higroscópica a presión tras el ensayo de colisión de partículas se determina de acuerdo con el método de determinación descrito más adelante en los ejemplos del presente documento.

Cuando las partículas higroscópicas de resina se utilizan a modo de material absorbente fino, si abundan las partículas grandes, no es preferible porque el material absorbente tras la compresión se vuelve parcialmente duro, y si abundan las partículas pequeñas, no es preferible porque es probable que las partículas se muevan dentro del material absorbente, afectando a la uniformidad. Por lo tanto, es preferible una distribución del tamaño de partícula más estrecha, y un grado de uniformidad más pequeño es bueno. Por las razones anteriormente mencionadas, el grado de uniformidad de la distribución del tamaño de partícula se encuentra idóneamente, dentro del intervalo de 1,2 a 2,2, preferentemente dentro del intervalo de 1,2 a 2,0, y con mayor preferencia, dentro del intervalo de 1,2 a 1,8.

Cuando se utilizan partículas higroscópicas de resina en un material absorbente fino, las que tienen una mayor tasa de retención del tamaño de partícula tras el ensayo de colisión de partículas tienen menos probabilidades de degradarse, y no sólo se mantiene en grado de uniformidad de distribución del tamaño de partícula, sino que también se estabiliza la calidad del material absorbente, pudiendo mantener unas altas propiedades. Por lo tanto, la tasa de retención del tamaño de partícula tras el ensayo de colisión de partículas es preferentemente, el 80% o más, más preferentemente, el 85% o más, y con mayor preferencia, el 90% o más.

Además, cuando se utilizan las partículas higroscópicas de resina en un material absorbente fino, las que tienen una mayor capacidad higroscópica a presión pueden absorber líquido cuando se utilizan con cargas. Por lo tanto, la capacidad higroscópica a presión es, preferentemente, 30 ml/g o más, y más preferentemente, 33 ml/g o más. Es más, las que tienen una mayor tasa de retención de la capacidad higroscópica a presión tras el ensayo de colisión de partículas pueden mantener las propiedades del material absorbente. Por lo tanto, la tasa de retención de la capacidad higroscópica a presión tras el ensayo de colisión de partículas es preferentemente, el 80% o más, más preferentemente, el 85% o más, y lo más preferentemente, el 90% o más.

Ejemplos

La presente invención se describe con más detalle, a continuación mediante ejemplos, no quedando la presente invención limitada sólo a dichos ejemplos.

Ejemplo 1

Se preparó, como un agitador, un matraz separable cilíndrico, de fondo redondo, que tenía un diámetro interno de 100 mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, y una paleta agitadora que tenía cuatro paletas inclinadas de dos etapas, con un diámetro de paleta de 50 mm. Este matraz se cargó con 500 ml de n-heptano, y se añadieron al mismo, 0,92 g de un estearato de sacarosa que tenía un HLB de 3 (fabricado por Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation, éster de azúcar Ryoto S-370) y 0,92 g de un copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., Hi-wax 1105A). La temperatura se elevó a 80 °C para disolver los estabilizadores de dispersión, y a continuación se enfrió la solución a 50 °C.

Por otro lado, un matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 154,1 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,0% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla 0,11 g de persulfato potásico y 9,2 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la primera etapa.

Estableciendo la velocidad rotacional del agitador a 450 rpm, se añadió la solución acuosa del monómero, anteriormente mencionada, al matraz separable, anteriormente mencionado, y la mezcla se mantuvo a 35 °C durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema. A continuación, la mezcla de dentro del matraz se sumergió en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la primera etapa. (A propósito, esta suspensión tras la polimerización se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano usando un baño de aceite a 120 °C para retirar por

destilación sólo agua al exterior del sistema, y a continuación el n-heptano se evaporó y la mezcla se secó. Las partículas primarias esféricas resultantes tenían un tamaño medio de partícula de 85 μm .)

Por otro lado, otro matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 128,8 g de solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 174,9 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 24,7% en masa, con un enfriamiento externo para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,16 g de persulfato potásico y 12,9 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la segunda etapa, y la temperatura de la solución se mantuvo a aproximadamente 25 °C.

La velocidad rotacional de agitación de la suspensión, anteriormente mencionada, tras la polimerización se cambió a 1000 rpm. A continuación, se enfrió la suspensión a 25 °C, se añadió la solución acuosa de monómero para la segunda etapa, anteriormente mencionada, al interior del sistema, y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema.

El matraz se sumergió de nuevo en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la segunda etapa.

Posteriormente, se elevó la temperatura a 120 °C, utilizando un baño de aceite y la suspensión se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano, en la que se retiraron por destilación 264,7 g de agua al exterior del sistema con reflujo de n-heptano. A continuación se añadieron a la misma, 8,83 g de una solución acuosa de diglicidil éter de etilenglicol al 2%, y la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 2 horas. Posteriormente, se evaporó el n-heptano, y la mezcla se secó, para dar 231,2 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 332 μm y un contenido en agua del 6,3%. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Se realizaron los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 salvo que la composición de la solución acuosa de monómero durante la polimerización de la segunda etapa se cambió por 174,8 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, 237,4 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 24,7% en masa, 0,21 g de persulfato potásico y 17,5 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, y además la cantidad de deshidratación con un reflujo de n-heptano tras la polimerización de la segunda etapa se cambió por 313,9 g, y la cantidad de solución acuosa de diglicidil éter de etilenglicol al 2%, después la deshidratación, se cambió a 10,7 g, para dar 278,8 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 468 μm y un contenido en agua del 5,6%. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se preparó, como un agitador, un matraz separable cilíndrico, de fondo redondo, que tenía un diámetro interno de 100 mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, y una paleta agitadora con cuatro paletas inclinadas de dos etapas con un diámetro de paleta de 50 mm. Este matraz se cargó con 500 ml de n-heptano, y se añadieron al mismo 0,92 g de un estearato de sacarosa que tenía un HLB de 3 (fabricado por Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation, éster de azúcar Ryoto S-370) y 0,92 g de un copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., Hi-wax 1105A). La temperatura se elevó a 80 °C para disolver los estabilizadores de dispersión, y a continuación la solución se enfrió a 50 °C.

Por otro lado, un matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 92 g de solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma 154,1 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 20,0% en masa con refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla 0,11 g de persulfato potásico y 9,2 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la primera etapa.

Estableciendo la velocidad rotacional del agitador a 500 rpm, la solución acuosa de monómero anterior se añadió al matraz separable anterior, y la mezcla se mantuvo a 35 °C durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema. A continuación, la mezcla de dentro del matraz se sumergió en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la primera etapa. (A propósito, esta suspensión tras la polimerización se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano usando un baño de aceite a 120 °C para retirar por destilación sólo agua al exterior del sistema, y a continuación el n-heptano se evaporó y la mezcla se secó. Las partículas primarias esféricas resultantes tenían un tamaño medio de partícula de 60 μm .)

Por otro lado, otro matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 147,2 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 199,9 g de una solución acuosa de

hidróxido sódico al 24,70% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,18 g de persulfato potásico y 14,7 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la segunda etapa, y la temperatura de la solución se mantuvo a aproximadamente 25 °C.

5 La velocidad rotacional de agitación de la suspensión anteriormente mencionada, tras la polimerización se cambió a 1000 rpm. A continuación, se enfrió la suspensión a 25 °C, se añadió la solución acuosa de monómero para la segunda etapa, anteriormente mencionada, al interior del sistema, y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema.

10 El matraz se sumergió de nuevo en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la segunda etapa.

15 Posteriormente, se elevó la temperatura a 120 °C, utilizando un baño de aceite y la suspensión se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano, en la que se retiraron por destilación 284,5 g de agua al exterior del sistema con reflujo de n-heptano. A continuación se añadieron a la misma, 9,57 g de una solución acuosa de diglicidil éter de etilenglicol al 2%, y la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 2 horas. Posteriormente, el n-heptano se evaporó, y la mezcla se secó, para dar 252,3 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 384 µm y un contenido en agua del 7,0%. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

25 Se preparó, como un agitador, un matraz separable cilíndrico, de fondo redondo, que tenía un diámetro interno de 100 mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, y una paleta agitadora con cuatro paletas inclinadas de dos etapas con un diámetro de paleta de 50 mm. Este matraz se cargó con 500 ml de n-heptano, y se añadieron al mismo 0,92 g de monobehenilato de hexaglicerilo, que tenía un HLB de 13,1 (fabricado por Nippon Oil & Fats Co., Ltd., Nonion GV-106) y 0,92 g de un copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., Hi-wax 1105A). La temperatura se elevó a 80 °C para disolver los estabilizadores de dispersión, y a continuación la solución se enfrió a 50 °C.

30 Por otro lado, un matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 154,1 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,0% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,11 g de persulfato potásico y 18,4 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la primera etapa.

40 Estableciendo la velocidad rotacional del agitador a 450 rpm, la solución acuosa de monómero anterior se añadió al matraz separable anterior, y la mezcla se mantuvo a 35 °C durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema. A continuación, la mezcla de dentro del matraz se sumergió en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la primera etapa. (A propósito, esta suspensión tras la polimerización se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano usando un baño de aceite a 120 °C para retirar por destilación sólo agua al exterior del sistema, y a continuación el n-heptano se evaporó y la mezcla se secó. Las partículas primarias esféricas resultantes tenían un tamaño medio de partícula de 73 µm.)

50 Por otro lado, otro matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 128,8 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 174,9 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 24,7% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,16 g de persulfato potásico y 25,8 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la segunda etapa, y la temperatura de la solución se mantuvo a aproximadamente 20 °C.

55 La velocidad rotacional de agitación de la suspensión anteriormente mencionada, tras la polimerización se cambió a 1000 rpm. A continuación, se enfrió la suspensión a 20 °C, se añadió la solución acuosa de monómero para la segunda etapa, anteriormente mencionada, al interior del sistema, y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema.

60 El matraz se sumergió de nuevo en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la segunda etapa.

65 Posteriormente, se elevó la temperatura a 120 °C, utilizando un baño de aceite y la suspensión se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano, en la que se retiraron por destilación 269,7 g de agua al exterior del sistema con reflujo de n-heptano. A continuación se añadieron a la misma, 6,62 g de una solución acuosa de diglicidil éter de etilenglicol al 2%, y la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 2 horas. Posteriormente, se evaporó el n-

heptano, y la mezcla se secó, para dar 234,3 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 335 μm y un contenido en agua del 7,2%. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1.

5 Ejemplo 5

Se preparó, como un agitador, un matraz separable cilíndrico, de fondo redondo, que tenía un diámetro interno de 100 mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, y una paleta agitadora con cuatro paletas inclinadas de dos etapas con un diámetro de paleta de 50 mm. Este matraz se cargó con 500 ml de n-heptano, y se añadieron al mismo 0,92 g de monobehenilato de hexaglicerilo, que tenía un HLB de 13,1 (fabricado por Nippon Oil & Fats Co., Ltd., Nonion GV-106) y 0,92 g de un copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., Hi-wax 1105A). La temperatura se elevó a 80 °C para disolver los estabilizadores de dispersión, y a continuación la solución se enfrió a 50 °C.

Por otro lado, un matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 154,1 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,0% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,11 g de persulfato potásico y 18,4 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la primera etapa.

Estableciendo la velocidad rotacional del agitador a 500 rpm, la solución acuosa de monómero anteriormente mencionada se añadió al matraz separable, y la mezcla se mantuvo a 35 °C durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema. A continuación, la mezcla de dentro del matraz se sumergió en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la primera etapa. (A propósito, esta suspensión tras la polimerización se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano usando un baño de aceite a 120 °C para retirar por destilación sólo agua al exterior del sistema, y a continuación el n-heptano se evaporó y la mezcla se secó. Las partículas primarias esféricas resultantes tenían un tamaño medio de partícula de 55 μm .)

Por otro lado, otro matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 156,4 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 212,4 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 24,70% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,19 g de persulfato potásico y 31,3 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la segunda etapa, y la temperatura de la solución se mantuvo a aproximadamente 20 °C.

La velocidad rotacional de agitación de la suspensión anteriormente mencionada, tras la polimerización se cambió a 1000 rpm. A continuación, se enfrió la suspensión a 20 °C, se añadió la solución acuosa de monómero para la segunda etapa, anteriormente mencionada, al interior del sistema, y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema.

El matraz se sumergió de nuevo en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la segunda etapa.

Posteriormente, se elevó la temperatura a 120 °C, utilizando un baño de aceite y la suspensión se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano, en la que se retiraron por destilación 299,1 g de agua al exterior del sistema con reflujo de n-heptano. A continuación se añadieron a la misma, 7,45 g de una solución acuosa de diglicidil éter de etilenglicol al 2%, y la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 2 horas. Posteriormente, se evaporó el n-heptano, y la mezcla se secó, para dar 260,8 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 322 μm y un contenido en agua de 6,8 bio. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Se preparó, como un agitador, un matraz separable cilíndrico, de fondo redondo, que tenía un diámetro interno de 100 mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, y una paleta agitadora con cuatro paletas inclinadas de dos etapas con un diámetro de paleta de 50 mm. Este matraz se cargó con 500 ml de n-heptano, y se añadieron al mismo 0,92 g de monobehenilato de hexaglicerilo, que tenía un HLB de 13,1 (fabricado por Nippon Oil & Fats Co., Ltd., Nonion GV-106) y 0,92 g de un copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., Hi-wax 1105A). La temperatura se elevó a 80 °C para disolver los estabilizadores de dispersión, y a continuación la solución se enfrió a 50 °C.

Por otro lado, un matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 154,1 g de una solución acuosa de

hidróxido sódico al 20,0% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,11 g de persulfato potásico y 18,4 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la primera etapa.

5 Estableciendo la velocidad rotacional del agitador a 600 rpm, la solución acuosa de monómero anterior se añadió al matraz separable anterior, y la mezcla se mantuvo a 35 °C durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema. A continuación, la mezcla de dentro del matraz se sumergió en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la primera etapa. (A propósito, esta suspensión tras la polimerización se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano usando un baño de aceite a 120 °C para retirar por destilación sólo agua al exterior del sistema, y a continuación el n-heptano se evaporó y la mezcla se secó. Las partículas primarias esféricas resultantes tenían un tamaño medio de partícula de 43 µm.)

10 Por otro lado, otro matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 119,6 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 162,4 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 24,7% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,14 g de persulfato potásico y 23,9 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la segunda etapa, y la temperatura de la solución se mantuvo a aproximadamente 25 °C.

20 La velocidad rotacional de agitación de la suspensión anteriormente mencionada, tras la polimerización se cambió a 1000 rpm. A continuación, se enfrió la suspensión a 25 °C, se añadió la solución acuosa de monómero para la segunda etapa, anteriormente mencionada, al interior del sistema, y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema.

25 El matraz se sumergió de nuevo en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la segunda etapa.

30 Posteriormente, se elevó la temperatura a 120 °C, utilizando un baño de aceite y la suspensión se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano, en la que se retiraron por destilación 259,8 g de agua al exterior del sistema con reflujo de n-heptano. A continuación se añadieron a la misma, 6,35 g de una solución acuosa de diglicidil éter de etilenglicol al 2%, y la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 2 horas. Posteriormente, se evaporó el n-heptano, y la mezcla se secó, para dar 228,3 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 252 µm y un contenido en agua del 8,2%. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

40 Se preparó, como un agitador, un matraz separable cilíndrico, de fondo redondo, que tenía un diámetro interno de 100 mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, y una paleta agitadora con cuatro paletas inclinadas de dos etapas con un diámetro de paleta de 50 mm. Este matraz se cargó con 500 ml de n-heptano, y se añadieron al mismo 0,92 g de estearato de sacarosa que tenía un HLB de 3 (fabricado por Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation, éster de azúcar Ryoto S-370) y 0,92 g de un copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., Hi-wax 110spa). La temperatura se elevó a 80 °C para disolver los estabilizadores de dispersión, y a continuación la solución se enfrió a 50 °C.

50 Por otro lado, un matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 154,1 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,0% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla 0,11 g de persulfato potásico y 9,2 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la primera etapa.

55 Estableciendo la velocidad rotacional del agitador a 350 rpm, la solución acuosa de monómero anterior se añadió al matraz separable anterior, y la mezcla se mantuvo a 35 °C durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema. A continuación, la mezcla de dentro del matraz se sumergió en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la primera etapa. (A propósito, esta suspensión tras la polimerización se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano usando un baño de aceite a 120 °C para retirar por destilación sólo agua al exterior del sistema, y a continuación el n-heptano se evaporó y la mezcla se secó. Las partículas primarias esféricas resultantes tenían un tamaño medio de partícula de 110 µm.)

65 Por otro lado, otro matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 119,6 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 162,4 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 24,7% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,14 g de persulfato potásico y 12,0 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para

preparar una solución acuosa de monómero para la segunda etapa, y la temperatura de la solución se mantuvo a aproximadamente 28 °C.

La velocidad rotacional de agitación de la suspensión anteriormente mencionada, tras la polimerización se cambió a 1000 rpm. A continuación, se enfrió la suspensión a 28 °C, se añadió la solución acuosa de monómero para la segunda etapa, anteriormente mencionada, al interior del sistema, y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema.

El matraz se sumergió de nuevo en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la segunda etapa.

Posteriormente, se elevó la temperatura a 120 °C, utilizando un baño de aceite y la suspensión se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano, en la que se retiraron por destilación 255,2 g de agua al exterior del sistema con reflujo de n-heptano. A continuación se añadieron a la misma, 8,46 g de una solución acuosa de diglicidil éter de etilenglicol al 2%, y la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 2 horas. Posteriormente, se evaporó el n-heptano, y la mezcla se secó, para dar 224,6 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 395 µm y un contenido en agua del 7,0%. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 8

Se preparó, como un agitador, un matraz separable cilíndrico, de fondo redondo, que tenía un diámetro interno de 100 mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, y una paleta agitadora con cuatro paletas inclinadas de dos etapas con un diámetro de paleta de 50 mm. Este matraz se cargó con 500 ml de n-heptano, y se añadieron al mismo 0,92 g de estearato de sacarosa que tenía un HLB de 3 (fabricado por Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation, éster de azúcar Ryoto S-370) y 0,92 g de un copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., Hi-wax 1105A). La temperatura se elevó a 80 °C para disolver los estabilizadores de dispersión, y a continuación la solución se enfrió a 50 °C.

Por otro lado, un matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 154,1 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,0% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla 0,28 g de hidroxietilcelulosa (fabricada por Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd., HEC AW-151,-), 0,11 g de persulfato potásico, y 18,4 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la primera etapa.

Estableciendo la velocidad rotacional del agitador a 400 rpm, la solución acuosa de monómero anterior se añadió al matraz separable anterior, y la mezcla se mantuvo a 35 °C durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema. A continuación, la mezcla de dentro del matraz se sumergió en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la primera etapa. (A propósito, esta suspensión tras la polimerización se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano usando un baño de aceite a 120 °C para retirar por destilación sólo agua al exterior del sistema, y a continuación el n-heptano se evaporó y la mezcla se secó. Las partículas primarias esféricas resultantes tenían un tamaño medio de partícula de 128 µm.)

Por otro lado, otro matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 110,4 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 149,9 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 24,7% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,13 g de persulfato potásico y 11,0 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la segunda etapa, y la temperatura de la solución se mantuvo aproximadamente a 30 °C.

La velocidad rotacional de agitación de la suspensión anteriormente mencionada, tras la polimerización se cambió a 1000 rpm. A continuación, se enfrió la suspensión a 30 °C, se añadió la solución acuosa de monómero para la segunda etapa, anteriormente mencionada, al interior del sistema, y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema.

El matraz se sumergió de nuevo en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la segunda etapa.

Posteriormente, se elevó la temperatura a 120 °C, utilizando un baño de aceite y la suspensión se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano, en la que se retiraron por destilación 245,4 g de agua al exterior del sistema con reflujo de n-heptano. A continuación se añadieron a la misma, 8,10 g de una solución acuosa de diglicidil éter de etilenglicol al 2%, y la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 2 horas. Posteriormente, se evaporó el n-heptano, y la mezcla se secó, para dar 213,9 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de

partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 482 μm y un contenido en agua del 6,4%. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1

- 5 Se preparó, como un agitador, un matraz separable cilíndrico, de fondo redondo, que tenía un diámetro interno de 100 mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, y una paleta agitadora con cuatro paletas inclinadas de dos etapas con un diámetro de paleta de 50 mm. Este matraz se cargó con 500 ml de n-heptano, y se añadieron al mismo 0,92 g de estearato de sacarosa que tenía un
- 10 HLB de 3 (fabricado por Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation, éster de azúcar Ryoto S-370) y 0,92 g de un copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., Hi-wax 1105A). La temperatura se elevó a 80 °C para disolver los estabilizadores de dispersión, y a continuación la solución se enfrió a 50 °C.
- 15 Por otro lado, un matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 154,1 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,0% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla 0,11 g de persulfato potásico y 9,2 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la primera etapa.
- 20 Estableciendo la velocidad rotacional del agitador a 450 rpm, la solución acuosa de monómero anterior se añadió al matraz separable anterior, y la mezcla se mantuvo a 35 °C durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema. A continuación, la mezcla en el matraz se sumergió en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la primera etapa.
- 25 (Análogamente al Ejemplo 1 hasta este tiempo puntual, esta suspensión tras la polimerización se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano usando un baño de aceite a 120 °C para retirar por destilación el agua al exterior del sistema, y a continuación se evaporó el n-heptano y la mezcla se secó. Las partículas primarias esféricas resultantes tenían un tamaño medio de partícula de 85 μm .)
- 30 Por otro lado, otro matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 64,0 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 86,9 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 24,7% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla 0,08 g de persulfato potásico y 6,4 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la segunda etapa, y la temperatura de la solución se mantuvo a
- 35 aproximadamente 25 °C.
- La velocidad rotacional de agitación de la suspensión anteriormente mencionada, tras la polimerización se cambió a 1000 rpm. A continuación, se enfrió la suspensión a 25 °C, se añadió la solución acuosa de monómero para la segunda etapa, anteriormente mencionada, al interior del sistema, y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos
- 40 mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema.
- El matraz se sumergió de nuevo en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la segunda etapa.
- 45 Posteriormente, se elevó la temperatura a 120 °C, utilizando un baño de aceite y la suspensión se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano, en la que se retiraron por destilación 195,9 g de agua al exterior del sistema con reflujo de n-heptano. A continuación se añadieron a la misma, 6,24 g de una solución acuosa de diglicidil éter de etilenglicol al 2%, y la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 2 horas. Posteriormente, se evaporó el n-heptano, y la mezcla se secó, para dar 163,4 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de
- 50 partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 202 μm y un contenido en agua del 6,2%. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2

- 55 Se preparó, como un agitador, un matraz separable cilíndrico, de fondo redondo, que tenía un diámetro interno de 100 mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, y una paleta agitadora con cuatro paletas inclinadas de dos etapas con un diámetro de paleta de 50 mm. Este matraz se cargó con 500 ml de n-heptano, y se añadieron al mismo 0,92 g de estearato de sacarosa que tenía un
- 60 HLB de 3 (fabricado por Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation, éster de azúcar Ryoto S-370) y 0,92 g de un copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., Hi-wax 1105A). La temperatura se elevó a 80 °C para disolver los estabilizadores de dispersión, y a continuación la solución se enfrió a 50 °C.
- 65 Por otro lado, un matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 154,1 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,0% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación,

se añadieron a la misma para disolverla 0,11 g de persulfato potásico y 9,2 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la primera etapa.

Estableciendo la velocidad rotacional del agitador a 500 rpm, la solución acuosa de monómero anterior se añadió al matraz separable anterior, y la mezcla se mantuvo a 35 °C durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema. A continuación, la mezcla en el matraz se sumergió en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la primera etapa. (Análogamente al Ejemplo 3 hasta este tiempo puntual, esta suspensión tras la polimerización se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano usando un baño de aceite a 120 °C para retirar por destilación el agua al exterior del sistema, y a continuación se evaporó el n-heptano y la mezcla se secó. Las partículas primarias esféricas resultantes tenían un tamaño medio de partícula de 60 µm.)

Por otro lado, otro matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 211,6 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 287,4 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 24,7% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,25 g de persulfato potásico y 21,2 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la segunda etapa, y la temperatura de la solución se mantuvo a aproximadamente 25 °C.

La velocidad rotacional de agitación de la suspensión anteriormente mencionada, tras la polimerización se cambió a 1000 rpm. A continuación, se enfrió la suspensión a 25 °C, se añadió la solución acuosa de monómero para la segunda etapa, anteriormente mencionada, al interior del sistema, y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema.

El matraz se sumergió de nuevo en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la segunda etapa.

Posteriormente, se elevó la temperatura a 120 °C, utilizando un baño de aceite y la suspensión se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano, en la que se retiraron por destilación 353,4 g de agua al exterior del sistema con reflujo de n-heptano. A continuación se añadieron a la misma, 12,14 g de una solución acuosa de diglicidil éter de etilenglicol al 2%, y la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 2 horas. Posteriormente, se evaporó el n-heptano, y la mezcla se secó, para dar 324,1 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 653 µm y un contenido en agua del 7,5%. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 3

Se realizaron los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 salvo que la velocidad rotacional de agitación durante la polimerización de la primera etapa se cambió a 1000 rpm, para dar 232,8 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 144 µm y un contenido en agua del 6,6%. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1. (A propósito, esta suspensión tras la polimerización se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano usando un baño de aceite a 120 °C para retirar por destilación sólo agua al exterior del sistema, y a continuación el n-heptano se evaporó y la mezcla se secó. Las partículas primarias esféricas resultantes tenían un tamaño medio de partícula de 25 µm.)

Ejemplo Comparativo 4

Se preparó, como un agitador, un matraz separable cilíndrico, de fondo redondo, que tenía un diámetro interno de 100 mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, y una paleta agitadora con cuatro paletas inclinadas de dos etapas con un diámetro de paleta de 50 mm. Este matraz se cargó con 500 ml de n-heptano, y se añadieron al mismo 0,92 g de estearato de sacarosa que tenía un HLB de 3 (fabricado por Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation, éster de azúcar Ryoto S-370) y 0,92 g de un copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., Hi-wax 1105A). La temperatura se elevó a 80 °C para disolver los estabilizadores de dispersión, y a continuación la solución se enfrió a 50 °C.

Por otro lado, un matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 154,1 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,0% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla 0,28 g de hidroxietilcelulosa (fabricada por Sumitomo Sieka Chemicals Co., Ltd, HECAW-15F), 0,11 g de persulfato potásico y 9,2 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la primera etapa.

Estableciendo la velocidad rotacional del agitador a 350 rpm, la solución acuosa de monómero anterior se añadió al matraz separable anterior, y la mezcla se mantuvo a 35 °C durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el

interior del sistema. A continuación, la mezcla en el matraz se sumergió en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la primera etapa. (A propósito, esta suspensión tras la polimerización se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano usando un baño de aceite a 120 °C para retirar por destilación sólo agua al exterior del sistema, y a continuación el n-heptano se evaporó y la mezcla se secó. Las partículas primarias esféricas resultantes tenían un tamaño medio de partícula de 172 µm.)

Por otro lado, otro matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 156,4 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 212,4 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 24,7% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,19 g de persulfato potásico y 15,6 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la segunda etapa, y la temperatura de la solución se mantuvo a aproximadamente 28 °C.

La velocidad rotacional de agitación de la suspensión anteriormente mencionada, tras la polimerización se cambió a 1000 rpm. A continuación, se enfrió la suspensión a 28 °C, se añadió la solución acuosa de monómero para la segunda etapa, anteriormente mencionada, al interior del sistema, y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema.

El matraz se sumergió de nuevo en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la segunda etapa.

Posteriormente, se elevó la temperatura a 120 °C, utilizando un baño de aceite y la suspensión se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano, en la que se retiraron por destilación 294,3 g de agua al exterior del sistema con reflujo de n-heptano. A continuación se añadieron a la misma, 9,94 g de una solución acuosa de diglicidil éter de etilenglicol al 2%, y la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 2 horas. Posteriormente, se evaporó el n-heptano, y la mezcla se secó, para dar 259,9 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 1122 µm y un contenido en agua del 5,8%. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 5

Se realizaron los mismos procedimientos que en el Ejemplo 8, salvo que la composición de la solución acuosa de monómero durante la polimerización de la segunda etapa se cambió por 55,2 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, 75,0 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 24,7% en masa, 0,07 g de persulfato potásico y 5,5 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, y además la cantidad de deshidratación con un reflujo de n-heptano tras la polimerización de la segunda etapa se cambió a 185,3 g, y la cantidad de solución acuosa de diglicidil éter de etilenglicol al 2% después la deshidratación, se cambió a 5,89 g, para dar 155,0 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 302 µm y un contenido en agua del 6,2%. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 6

Se preparó, como un agitador, un matraz separable cilíndrico, de fondo redondo, que tenía un diámetro interno de 100 mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso, y una paleta agitadora con cuatro paletas inclinadas de dos etapas con un diámetro de paleta de 50 mm. Este matraz se cargó con 500 ml de n-heptano, y se añadieron al mismo 1,38 g de monoestearato de sorbitán con un HLB de 4,7 (fabricado por Nippon Oil & Fats Co., Ltd., SP-60R) y 0,46 g de un copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., Hi-wax 1105A). La temperatura se elevó a 80 °C para disolver los estabilizadores de dispersión, y a continuación la solución se enfrió a 50 °C.

Por otro lado, un matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 154,1 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,0% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,28 g de hidroxietilcelulosa (fabricada por Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd., HEC AW-15F), 0,11 g de persulfato potásico y 9,2 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la primera etapa.

Estableciendo la velocidad rotacional del agitador a 370 rpm, la solución acuosa de monómero anterior se añadió al matraz separable anterior, y la mezcla se mantuvo a 35 °C durante 15 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema. A continuación, la mezcla en el matraz se sumergió en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la primera etapa. (A propósito, esta suspensión tras la polimerización se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano usando un baño de aceite a 120 °C para retirar por destilación sólo agua al exterior del sistema, y a continuación el n-heptano se evaporó y la mezcla se secó. Las partículas primarias esféricas resultantes tenían un tamaño medio de

partícula de 146 μm .)

- 5 Por otro lado, otro matraz Erlenmeyer que tenía un volumen de 500 ml, se cargó con 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5% en masa, y se añadieron, gota a gota, a la misma, 124,9 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 24,7% en masa, con una refrigeración externa para neutralizar el 75% en moles. A continuación, se añadieron a la misma para disolverla, 0,11 g de persulfato potásico y 9,2 mg de N,N'-metilenbisacrilamida, para preparar una solución acuosa de monómero para la segunda etapa, y la temperatura de la solución se mantuvo a aproximadamente 22 °C.
- 10 La velocidad rotacional de agitación de la suspensión anteriormente mencionada, tras la polimerización se cambió a 1000 rpm. A continuación, se enfrió la suspensión a 22 °C, se añadió la solución acuosa de monómero para la segunda etapa, anteriormente mencionada, al interior del sistema, y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos mientras se sustituía con nitrógeno el interior del sistema.
- 15 El matraz se sumergió de nuevo en un baño de agua a 70 °C para elevar la temperatura, y se realizó la polimerización, para dar una suspensión tras la polimerización de la segunda etapa.
- 20 Posteriormente, se elevó la temperatura a 120 °C, utilizando un baño de aceite y la suspensión se sometió a una destilación azeotrópica de agua y n-heptano, en la que se retiraron por destilación 225,8 g de agua al exterior del sistema con reflujo de n-heptano. A continuación se añadieron a la misma, 7,36 g de una solución acuosa de diglicidil éter de etilenglicol al 2%, y la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 2 horas. Posteriormente, se evaporó el n-heptano, y la mezcla se secó, para dar 195,1 g de partículas higroscópicas de resina en forma de aglomerado de partículas esféricas. Las partículas secundarias tenían un tamaño medio de partícula de 478 μm y un contenido de agua del 5,9%. Los resultados obtenidos para cada propiedad se muestran en la Tabla 1.
- 25

[Tabla 1]

	Tamaño medio de partícula de las partículas primarias (d) (μm)	Radio del monómero en la segunda etapa (%)	Tamaño medio de partícula de las partículas secundarias (D)	Relación entre (D) y (d) ($5d/3+150 < D < 5d+150$)	Grado de homogeneidad de la distribución del tamaño de partícula	Retención del tamaño de partícula tras ensayo de impacto (%)	Capacidad higroscópica (g/g)	Capacidad higroscópica bajo presión (ml/g)	Retención de la capacidad higroscópica bajo presión (%)
Ej. 1	85	140	332	$292 < D < 575$	1,6	95	62	35	91
Ej. 2	85	190	468	$292 < D < 575$	1,8	88	61	34	91
Ej. 3	60	160	384	$250 < D < 450$	1,5	97	60	34	94
Ej. 4	73	140	355	$272 < D < 515$	1,8	95	59	35	91
Ej. 5	55	170	322	$242 < D < 425$	1,7	96	57	34	91
Ej. 6	43	130	252	$222 < D < 365$	1,9	87	60	34	88
Ej. 7	110	130	395	$333 < D < 700$	1,8	85	58	34	88
Ej. 8	128	120	482	$363 < D < 790$	1,9	82	61	34	85
Ej. Comp. 1	85	70	202	- 1)	2,3	75	62	34	75
Ej. Comp. 2	60	230	653	- 1)	2,9	68	60	32	76
Ej. Comp. 3	25	140	144	- 1)	2,4	85	58	31	71
Ej. Comp. 4	172	170	1122	- 1)	3,0	72	59	34	70
Ej. Comp. 5	128	60	302	- 1)	2,3	75	62	32	69
Ej. Comp. 6	145	100	478	$393 < D < 880$	2,5	78	58	30	81

1): No satisface la relación

La capacidad higroscópica, el tamaño medio de partícula, el grado de uniformidad de la distribución del tamaño de partícula, la tasa de retención del tamaño de partícula tras el ensayo de colisión de partículas, la capacidad higroscópica a presión, y la tasa de retención de la capacidad higroscópica a presión tras el ensayo de colisión de partículas de las partículas higroscópicas de resina obtenidas en cada ejemplo y en cada ejemplo comparativo, se determinaron de acuerdo con los siguientes métodos.

(Capacidad higroscópica)

Se cargó un vaso de precipitados de 500 ml con 500 g de solución salina al 0,9% en masa, se añadieron al mismo 2,0 g de partículas higroscópicas de resina, y se agitó la mezcla durante 60 minutos. Previamente se determinó una masa W_a (g) con un tamiz JIS convencional que tenía una abertura de 75 μm , y se filtró el contenido del vaso de precipitados anteriormente mencionado, usando dicho tamiz. Luego, se mantuvo el tamiz durante 30 minutos en una posición inclinada con un ángulo de inclinación de unos 30 grados con respecto a la horizontal para filtrar el exceso de agua.

Se determinó la masa W_b (g) del gel contenido en el tamiz tras haber absorbido el agua, y la capacidad higroscópica se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$\text{Capacidad Higroscópica (g/g)} = (W_b - W_a)/2,0$$

(Tamaño medio de partícula de las partículas primarias)

Se mezclaron 50 g de partículas higroscópicas de resina, con 0,25 g de una sílice amorfa (fabricada por Degussa Japan Co., Ltd., Sipernat 200) como lubricante.

Se combinaron tamices JIS convencionales, tamices que tenían aberturas de 500 μm , 250 μm , 180 μm , 150 μm , 106 μm , 75 μm , y 38 μm , y un recipiente receptor, en orden decreciente. Las partículas higroscópicas de resina anteriores se colocaron en el tamiz superior, y se sacudió durante 20 minutos con un agitador ro-tap (un agitador por rotación y trepidación).

Después, las relaciones entre la abertura del tamiz y la integral de un porcentaje de la masa de las partículas higroscópicas de resina que quedaron sobre el tamiz se representaron en un papel probabilístico logarítmico, calculando la masa de las partículas higroscópicas de resina que quedaron sobre cada tamiz como porcentaje de la masa de la cantidad total, y acumulando los porcentajes de masa en orden, empezando por los que tenían partículas más grandes. Un tamaño de partícula correspondiente al 50% en masa del porcentaje de masa acumulativo, se definió como el tamaño medio de partícula de las partículas primarias uniendo las representaciones gráficas en el papel probabilístico logarítmico, en una línea recta.

(Tamaño medio de partícula de las partículas secundarias)

Se mezclaron 100 g de partículas higroscópicas de resina con 0,5 g de una sílice amorfa (fabricada por Degussa Japan Co., Ltd., Sipernat 200) como lubricante.

En esta determinación, de entre los 13 tamices JIS convencionales (tamices que tenían aberturas de 2,36 mm, 1,7 mm, 1,4 mm, 850 μm , 600 μm , 500 μm , 355 μm , 300 μm , 250 μm , 180 μm , 106 μm , 75 μm , y 45 μm), se utilizaron 7 tamices consecutivos.

Las partículas higroscópicas de resina anteriores se colocaron sobre un tamiz combinado con tamices que tenían aberturas de 600 μm , 500 μm , 355 μm , 300 μm , 250 μm , 180 μm , y 106 μm , y un recipiente receptor en orden, y se sacudieron durante 20 minutos con un agitador ro-tap (agitador por rotación y trepidación).

A continuación, las relaciones entre las aberturas del tamiz y una integral del porcentaje de la masa que quedó sobre el tamiz, se representó gráficamente en un papel probabilístico logarítmico, calculando la masa de las partículas higroscópicas de resina que quedaron sobre cada tamiz como porcentajes de masa de la cantidad total, y acumulando los porcentajes de masa en orden, empezando por los que tenían mayor tamaño de partícula. Un tamaño de partícula correspondiente al 50% en masa del porcentaje de masa acumulativo, se definió como el tamaño medio de partícula de las partículas secundarias uniendo las representaciones gráficas en el papel probabilístico logarítmico, en una línea recta.

Cuando el porcentaje de masa de la resina higroscópica que o bien permaneció sobre el tamiz de arriba del todo o bien permaneció en la bandeja de abajo del todo superaba el 15,9%, el grado de uniformidad expuesto más adelante en el presente documento, no se obtenía con precisión. Por lo tanto, se volvió a seleccionar la combinación de 7 tamices consecutivos a partir de los tamices anteriores, y el tamaño medio de partícula se volvió a determinar, de forma que el porcentaje de masa de las resinas higroscópicas que quedaron sobre el tamiz de arriba del todo o la bandeja de abajo del todo fuera del 15,9% o menor.

(Grado de uniformidad de la distribución del tamaño de partícula)

- 5 En la determinación anterior del tamaño medio de partículas de las partículas secundarias, se obtuvo un tamaño de partículas correspondiente al 15,9% en masa del porcentaje de masa acumulado (X1) y un tamaño de partícula correspondiente al 84,1% en masa del porcentaje de masa acumulado (X2), y el grado de uniformidad se obtuvo mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Grado de Uniformidad} = X1/X2$$

- 10 En otras palabras, cuando la distribución del tamaño de partícula es estrecha, el grado de uniformidad se acerca a 1, y cuando la distribución del tamaño de partícula se ensancha, el grado de uniformidad es mayor que 1.

(Tasa de retención del tamaño de partícula tras el ensayo de colisión de partículas)

- 15 La tasa de retención del tamaño de partícula en el ensayo de colisión de partículas de las partículas higroscópicas de resina, se obtuvo determinando la distribución del tamaño de partícula cuando las partículas higroscópicas de resina se hicieron colisionar contra una placa de colisión usando un equipo de ensayo X cuyo esquema se muestra en la figura 1.

- 20 El aparato de ensayo X que se muestra en la figura 1 comprende una tolva (con una tapa) 1, un tubo 2 para introducir aire presurizado, un inyector 3, una placa de colisión 4, y un caudalímetro 5. El tubo 2 para introducir aire presurizado se introduce en la parte interior de la tolva 1, y el inyector 3 se conecta a la tolva 1. El tubo 2 de introducción de aire presurizado tiene un diámetro externo de 3,7 mm y un diámetro interno de 2,5 mm. El inyector 3 tiene un diámetro externo de 8 mm, un diámetro interno de 6 mm, y una longitud de 300 mm. La placa de colisión 4 está fabricada con SUS304 y tiene un espesor de 4 mm, y la distancia entre el final del inyector 3 y la placa de colisión 4 se fija en 1,0 mm. El caudalímetro 5 se ajusta de forma que el caudal del aire presurizado sea de 50 m/s al final del inyector 3.

- 30 En el aparato de ensayo X que tienen la constitución anteriormente descrita, primero, se colocan en la tolva 1, 100 g de partículas higroscópicas de resina 6 cuyo tamaño medio de partícula antes de la colisión (A1) se ha determinado previamente, y se cierra la tapa de la tolva 1. Posteriormente, el aire presurizado, cuya presión se ha ajustado, se introduce desde el tubo 2 de introducción de aire presurizado, y las partículas higroscópicas de resina 6 se inyectan desde el inyector 3 contra la placa de colisión 4. Tras inyectar y hacer colisionar la cantidad completa de resina higroscópica se recoge ésta, y se determina la distribución del tamaño de partícula, para obtener un tamaño medio de partícula tras la colisión (A2).

Usando el valor de determinación resultante, la tasa de retención del tamaño de partícula tras el ensayo de colisión de partículas se obtuvo mediante la siguiente fórmula:

- 40 **Tasa de retención del tamaño de partícula tras el ensayo de colisión de partículas (%) = $[A2/A1] \times 100$**

(Capacidad higroscópica bajo presión)

- 45 La capacidad higroscópica de las partículas higroscópicas de resina, a presión, se determinó usando un aparato de medida Y, que se muestra en la figura 2.

- 50 El aparato de medida Y que se muestra en la figura 2 comprende una sección de bureta 1, un tubo conductor 2, una tabla medidora 3, y una sección medidora 4 situada sobre la tabla medidora 3. En la sección de bureta 1 se coloca un tapón de goma 14 en la parte superior de la bureta 10, y un tubo 11 de introducción de aire 11 y una llave 12 en la parte inferior de la bureta 10, y además, el tubo 11 de introducción de aire 11 tiene una llave 13 al final. El tubo conector 2 se fija entre la sección de bureta 1 y la tabla medidora 3. El tubo conector 2 tiene un diámetro de 6 mm. Se practica un agujero de 2 mm de diámetro en la sección central de la tabla medidora 3, y el tubo conector 2 se conecta al mismo. La sección medidora 4 tiene un cilindro 40 (fabricado de Plexiglás), una malla de nylon 41 adherida a la parte inferior del cilindro 40, y una pesa 42. El cilindro 40 tiene un diámetro interior de 20 mm. La malla de nylon 41 tiene una abertura de 75 μm (malla 200), y las partículas higroscópicas de resina 5 se distribuyen uniformemente sobre la malla de nylon 41 en el momento de la determinación. La pesa 42 tiene un diámetro de 19 mm y una masa de 59,8 g. La pesa se coloca sobre las partículas higroscópicas de resina 5, de forma que se pueda aplicar una carga de 2,07 kPa a las partículas higroscópicas de resina 5.

- 60 A continuación, se describirán los procedimientos de determinación. La determinación se realiza en una sala a 25 °C. Primero, la llave 12 y la llave 13 de la sección de bureta 1 se cierran, y la solución salina al 0,9% en masa ajustada a 25 °C, se vierte desde la parte superior de la bureta 10, y se coloca el tapón de goma 14 en la parte superior de la bureta. A continuación, la llave 12 y la llave 13 de la sección de bureta 1 se abren. Después, la altura de la tabla medidora 3 se ajusta, de forma que el nivel de la superficie de la solución salina al 0,9% en masa que sale por el orificio del tubo conector en la sección central de la tabla medidora 3, y la superficie superior de la tabla medidora 3 tengan la misma altura.

Por separado, se prepara la sección medidora 4, distribuyendo uniformemente 0,10 g de partículas higroscópicas de resina 5 sobre la malla de nylon 41 en el cilindro 40, y colocando la pesa 42 sobre las partículas higroscópicas de resina 5. Posteriormente, la sección medidora 4 se coloca de manera que su sección central esté alineada con un orificio del tubo conector en la sección central de la tabla medidora 3.

La reducción de volumen de la solución salina al 0,9% en masa en la bureta 10, es decir, el volumen de la solución salina al 0,9% en masa absorbida por las partículas higroscópicas de resina 5, W_e (ml), se deduce a partir del tiempo puntual en el que las partículas higroscópicas de resina 5 empezaron a absorber agua. La capacidad higroscópica de las partículas higroscópicas de resina 5 a presión una vez transcurridos 60 minutos tras el principio de la absorción de agua, se obtuvo mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Capacidad higroscópica bajo presión (ml/g)} = W_e/0,10$$

(Tasa de retención de la capacidad higroscópica bajo presión tras el ensayo de colisión de partículas)

Cien gramos partículas higroscópicas de resina cuya capacidad higroscópica a presión antes del ensayo de colisión de partículas (B1) se ha determinado previamente, de acuerdo con el método anteriormente descrito en el apartado sobre capacidad higroscópica a presión, se sometió al ensayo de colisión de partículas, de acuerdo con el método anteriormente descrito en el apartado sobre la tasa de retención de tamaño de partícula tras el ensayo de colisión de partículas.

Usando las partículas higroscópicas de resina recogidas, la capacidad higroscópica a presión se determinó de nuevo de acuerdo con el método descrito en el apartado sobre capacidad higroscópica a presión, para obtener la capacidad higroscópica a presión tras el ensayo de colisión de partículas (B2).

Usando el valor de determinación resultante, la tasa de retención de capacidad higroscópica a presión tras el ensayo de colisión de partículas se obtuvo mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Tasa de retención de la capacidad higroscópica bajo presión tras el ensayo de colisión de partículas (\%)} = [B2/B1] \times 100$$

(Contenido de agua)

Se pesó con precisión una cantidad de 2 g de partículas higroscópicas de resina (W_d (g)) en un estuche de papel de aluminio (No. 8) previamente pesado. La muestra anterior se secó durante 2 horas en un horno de convección forzada (fabricado por ADVANTEC) establecido a una temperatura interna de 105 °C. A continuación, se dejó que la muestra seca se enfriara en un desecador, y entonces se determinó una masa W_e (g) de partículas higroscópicas de resina tras el secado. El contenido en agua de las partículas higroscópicas de resina se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Contenido de agua (\%)} = [W_d - W_e] / W_d \times 100$$

Aplicabilidad industrial

De acuerdo con el método de producción de la presente invención, se pueden obtener partículas higroscópicas de resina que tienen un tamaño adecuado de partícula, una distribución estrecha del tamaño de partícula, una elevada resistencia de partícula, y una excelente capacidad higroscópica a presión. Las partículas higroscópicas de resina que tienen las propiedades anteriormente mencionadas, son idóneas para su uso en materiales higiénicos.

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] Vista esquemática que muestra un esquema de la constitución de un aparato para efectuar el ensayo de colisión.

[Figura 2] Vista esquemática que muestra un esquema de la constitución de un aparato para determinar la capacidad higroscópica bajo presión.

Explicación de los símbolos numéricos

- X Aparato para el ensayo de colisión
- 1 Tolva
- 2 Tubo de introducción de aire presurizado
- 3 Inyector
- 4 Placa de colisión

- 5 Caudalímetro
- 6 Partículas higroscópicas de resina

- Y Equipo medidor
- 1 Sección de bureta
- 10 Bureta
- 11 Tubo de introducción de aire
- 12 Llave
- 13 Llave
- 14 Tapón de goma
- 2 Tubo conector
- 3 Tabla medidora
- 4 Sección medidora
- 40 Cilindro
- 41 Malla de nylon
- 42 Pesa
- 5 Partículas higroscópicas de resina

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir partículas higroscópicas de resina con un tamaño medio de partícula de las partículas primarias (d) y un tamaño medio de partícula de las partículas secundarias (D) que satisfacen la relación de la fórmula, $5d/3+150 < D < 5d+150$, que comprende las etapas:

(1) someter a un monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, a una primera etapa de reacción de polimerización en suspensión en fase inversa, en un disolvente de hidrocarburos de petróleo, en presencia de un estabilizador de dispersión, para dar partículas primarias esféricas que tienen un tamaño medio de partícula (d) de 30 a 130 μm ;

(2) enfriar la solución de reacción de polimerización, para precipitar el estabilizador de dispersión, y

(3) realizar una segunda etapa de reacción de polimerización en suspensión en fase inversa añadiendo un monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, para la segunda etapa, a la solución de reacción de polimerización, para aglomerar las partículas primarias, para dar partículas secundarias que tienen un tamaño medio de partícula (D) de 200 a 500 μm ; en la que el tamaño medio de partícula de las partículas primarias y secundarias, (d) y (D) se determina tal y como se ha descrito en la descripción, y en la que el monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, que se utiliza en la segunda etapa se añade en una cantidad que varía de 110 a 200 partes en masa, basándose en 100 partes en masa del monómero para la primera etapa.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el estabilizador de dispersión es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en ésteres de ácidos grasos de sacarosa y ésteres de ácidos grasos de poliglicerol.

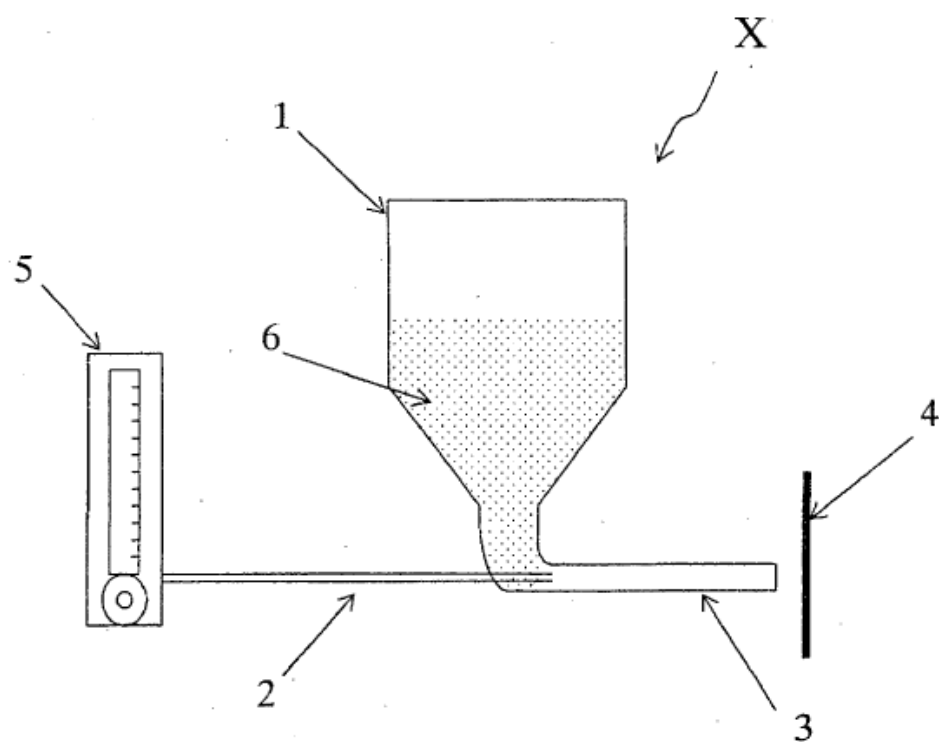
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que al menos un miembro seleccionado entre polietileno modificado con anhídrido maleico, polipropileno modificado con anhídrido maleico, copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico, polietileno oxidado y copolímero de etileno-ácido acrílico se utiliza conjuntamente como estabilizador de dispersión.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, es ácido acrílico, ácido metacrílico o una sal de metal alcalino de los mismos.

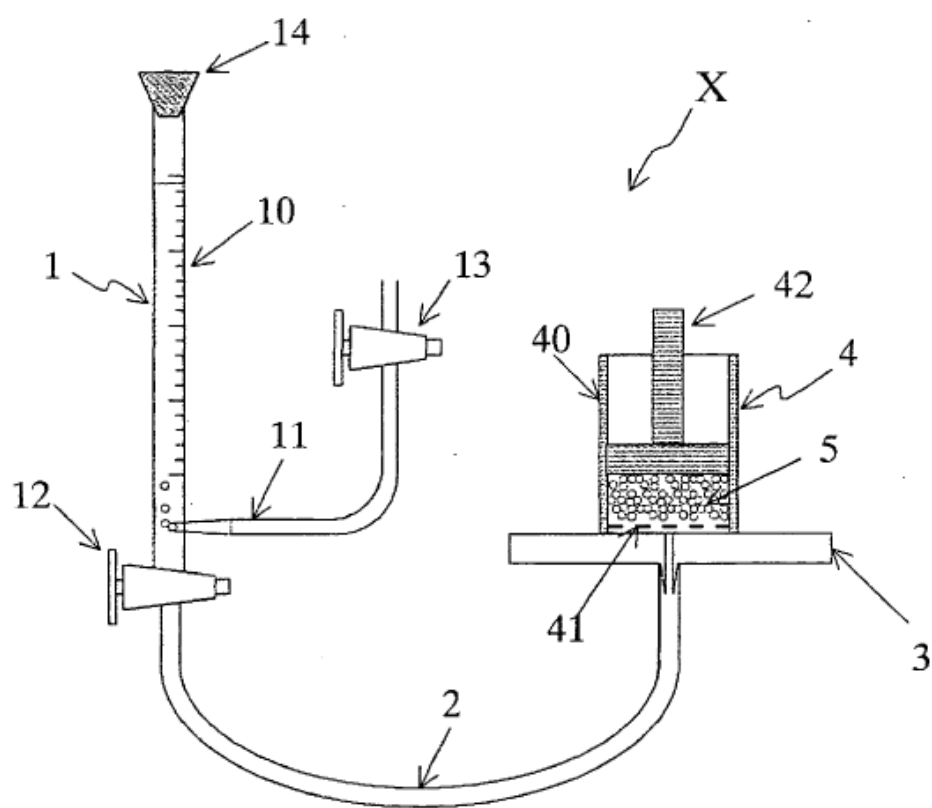
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** se realiza un tratamiento de post-reticulación añadiendo un agente reticulante tras la reacción de polimerización en suspensión en fase inversa de la segunda etapa.

6. Partículas higroscópicas de resina en forma aglomerada de las partículas esféricas, que se obtienen mediante el método que se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las partículas higroscópicas de resina tienen un grado de uniformidad de distribución del tamaño de partícula de 1,2 a 2,2, en el que la uniformidad de la distribución del tamaño de partícula se determina tal y como se ha descrito en la descripción.

[Figura 1]



[Figura 2]



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citadas por el solicitante es, únicamente, para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Si bien se ha tenido gran cuidado al compilar las referencias, 5 no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- JP 3227301 A [0011]
- JP 5017509 A [0011]
- JP 9012613 A [0011]
- JP 9077810 A [0011]
- EP 751159 A [0011]