

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2005-502745  
(P2005-502745A)

(43) 公表日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C08F 2/01  
C08F 20/00

F I  
C O 8 F 2/01  
C O 8 F 20/00 5 1 0

テーマコード (参考)  
4 J O 1 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁)

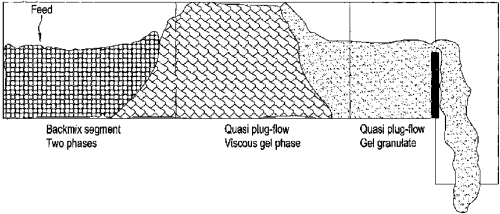
(21) 出願番号	特願2003-526967 (P2003-526967)	(71) 出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ イン コーポレイティド アメリカ合衆国, ミシガン 48674, ミッドランド, ワシントン ストリート, 1790 ビルディング
(86) (22) 出願日	平成14年8月26日 (2002.8.26)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月4日 (2004.3.4)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/027361	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02003/022896	(74) 代理人	100093665 弁理士 蛭谷 厚志
(87) 国際公開日	平成15年3月20日 (2003.3.20)		
(31) 優先権主張番号	60/318,816		
(32) 優先日	平成13年9月12日 (2001.9.12)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超吸収性重合体の製造のための連続的重合方法

(57) 【要約】

水不溶性・水膨潤性重合体の連続製造法は、単量体および開始剤を少なくとも3つの帯域がある反応器系において重合条件にさらすことからなる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 3 つの帯域を含む反応器系で単量体を連続的に重合することからなる吸水性・水不溶性重合体の製造方法であって、第一の帯域は、単量体、開始剤および水が、単量体の重合が開始されるような条件下で、連続的に供給される開始帯域であり、第二の帯域はゲル相帯域であり、第三の帯域は造粒帯域であり、反応器系は第二および第三の帯域中に少なくとも 2 つの回転軸を有し、第二および第三の帯域の中の最高点温度は 50 ~ 100 であり、かつ第一の帯域に供給される水の少なくとも一部が、随意に、蒸気の形態であることを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

単量体が中和度 50 ~ 80 モル % の部分的に中和したアクリル酸を 25 ~ 50 質量 % 含有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

開始帯域の温度が 40 ~ 85 であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

反応器の中の最高点温度が、圧力を減らし、水を蒸発させ、凝縮液が第三の帯域へ戻されるような還流条件下で水を凝縮することにより、60 ~ 85 の温度範囲に維持されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

3 つの帯域の合計平均滞留時間が 4 ~ 80 分であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

第一の帯域への全エネルギー供給量の 50 ~ 90 % が重合反応の熱によって供給され、10 ~ 40 % が注入される蒸気によって供給され、0 ~ 15 % が反応器の壁を加熱することによって供給されることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 7】

反応器から取り出された重合体が 0.2 ~ 50 mm の質量平均粒度を有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

第一の帯域への原料供給流量が反応器容積 1 リットル当たり毎時 0.5 ~ 5 kg であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

第一の帯域への原料供給速度が反応器容積 1 リットル当たり毎時 1.3 ~ 3.3 kg であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

第三の帯域、取り出し流れ、またはその両方に過硫酸塩を導入することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 11】

単量体が水溶性混合物の中にあり、該混合物は第一の帯域に供給される前に向流の不活性気体によって脱酸素されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 12】

3 つの帯域の合計滞留時間が 7 ~ 20 分であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 13】

3 つの帯域が 1 つの反応器の中に含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 14】

少なくとも第二および第三の帯域が 1 つの反応器の中に含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 15】

第一の帯域は、第二および第三の帯域とは別の容器の中にあることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 16】

第一の帯域への供給原料の中の単量体濃度は、供給原料の質量を基準にして少なくとも 4 5 質量 %であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 17】

反応器系の中の軸の少なくとも 2 つは、半径の描く範囲が重なり合い、反対方向に回転することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 18】

少なくとも 2 つの軸が異なる速度で回転することを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

## 【請求項 19】

第一の帯域への供給原料が、単量体、開始剤および水の溶液を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。 10

## 【請求項 20】

単量体はアクリル酸を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 21】

重合体微粉が再利用されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 22】

少なくとも 3 つの帯域を含む反応器系で単量体を連続的に重合することからなる吸水性・水不溶性重合体の製造方法であって、第一の帯域は、単量体、開始剤および水が、単量体の重合が開始されるような条件下で、連続的に供給される開始帯域であり、第二の帯域は高粘性のゲル相帯域であり、第三の帯域は造粒帯域であり、反応器系は第二および第三の帯域中に少なくとも 2 つの回転軸を有し、反応器系の少なくとも第二および第三の帯域の圧力が大気中より低く、かつ第一の帯域に供給される水の少なくとも一部が、随意に、蒸気の形態であることを特徴とする方法。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は超吸収性重合体の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

超吸収性重合体は、おむつのようなパーソナルケア用品に普通に使用されているよく知られた物質である。これらの重合体は、例えば水、食塩水、尿、血液および漿液状の体液を、その質量の数倍吸収することが知られている。 30

## 【0003】

超吸収性重合体を製造するいくつかの方法が知られており、その中には攪拌式および非攪拌式の回分式および連続式の方法がある。例えば、米国特許第 4,857,610 号明細書（特許文献 1）は、コンベヤベルトの上で水溶性重合体を重合するための攪拌しない回分式または連続式方法を開示している。特開昭 57-34101 号公報（特許文献 2）は、複数の回転するアームがある反応器を使用する回分式重合方法を開示している。欧州特許第 0303440 号明細書（特許文献 3）は、各々に攪拌羽根が取り付けられた複数の回転軸がある反応槽中でのバッチ重合を教示しており、その方法は連続的にも行うことができる」と述べられている。特開昭 56-32514 号公報（特許文献 4）では、反応物が栓流反応器に入るときに、反応物を混合するために、静的混合器が使用されている。米国特許第 4,769,427 号明細書（特許文献 5）は一つの回転軸がある容器中での連続重合方法を教示している。複数の回転軸がある容器中での連続重合方法は米国特許第 4,625,001 号明細書（特許文献 6）に教示されている。これらの方法にはすべて様々な欠点や欠陥がある。したがって、超吸収性重合体を製造するための改良された連続方法を持つことは望ましいであろう。 40

## 【0004】

## 【特許文献 1】

米国特許第 4,857,610 号明細書

## 【特許文献 2】

特開昭 5 7 - 3 4 1 0 1 号公報

## 【特許文献 3】

欧州特許第 0 3 0 3 4 4 0 号明細書

## 【特許文献 4】

特開昭 5 6 - 3 2 5 1 4 号公報

## 【特許文献 5】

米国特許第 4 , 7 6 9 , 4 2 7 号明細書

## 【特許文献 6】

米国特許第 4 , 6 2 5 , 0 0 1 号明細書

10

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明は吸水性・水不溶性重合体を製造するための改良された方法を含む。その方法は、少なくとも 3 つの帯域を含む反応器系で単量体を連続的に重合することからなり、第一の帯域は、単量体、開始剤および水が、単量体の重合が開始されるような条件下で、連続的に供給される開始帯域であり、第二の帯域はゲル相帯域であり、第三の帯域は造粒帯域であり、反応器系は第二および第三の帯域のそれぞれに少なくとも 2 つの回転軸を有し、第二および第三の帯域の中の最高点温度は 5 0 ~ 1 0 0 であり、かつ第一の帯域に供給される水の少なくとも一部が、随意に、蒸気の形態である。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0006】

本発明の方法においては、超吸収性重合体は少なくとも 3 つの帯域を含む反応系で連続的に製造される。第一の帯域は開始帯域である。第二の帯域は粘性ゲル帯域であり、第三の帯域は粒状ゲル帯域である。随意に、乾燥のようなさらなる処理の前に、重合を終了し、重合体を保持するための第四の帯域を使用してもよい。本発明の好ましい方法は、共有結合架橋剤および開始剤の存在下で適当な単量体を重合することを含む。

## 【0007】

本発明の方法によって適切に調製された水で膨潤するまたは軽く架橋した親水性の重合体は、大量の液体を吸収することができるいかなる既知の親水性の重合体であってもよい。特に、好ましい吸水性重合体はカルボキシル基を含む吸水性重合体である。好ましくは、1 0 0 グラムの吸水性重合体につき少なくとも約 0 . 0 1 当量のカルボキシル基が存在する。好ましいカルボキシル含有吸水性重合体の中には、デンブン・アクリル酸またはポリビニルアルコールグラフト共重合体の部分的中和生成物、アクリルアミド共重合体の水解物の架橋生成物、ポリアクリル酸の部分的中和生成物および部分的中和ポリアクリル酸の架橋生成物がある。

30

## 【0008】

適当な , - エチレン性不飽和単量体には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミドならびに 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸およびその塩がある。好ましい単量体には、アクリル酸およびメタクリル酸、ならびにそれらのそれぞれの塩（たとえばアルカリ金属塩またはアンモニウム塩）がある。好ましくは、単量体は水溶性である。水溶性単量体は、単量体水溶液の全質量を基準にして 1 0 ~ 8 0 質量% の範囲の量の水溶液で用いることができる。好ましくは、単量体の量は、単量体水溶液の全質量を基準にして 1 5 ~ 6 0 % の範囲である。随意に、例えばアクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルを含む酸単量体のアルキルエステルのような他の水溶性不飽和単量体が少量、吸水性重合体の中に存在してもよい。さらに、例えばポリビニルアルコール、デンブンおよび水溶性または膨潤性セルロースエーテルのようなある種のグラフト重合体が製品を製造するために用いられてもよい。そのようなグラフト重合体を用いるときは、グラフト重合体は , - エチレン性不飽和単量体を基準

40

50

にして約10質量%までの量で使用される。単量体の混合物を用いてもよい。

【0009】

重合は、中和されていない、または重合に先立って完全にもしくは部分的に中和された酸単量体を使用して実行してもよい。中和は、好都合には、酸単量体中に存在する酸性団の20～95%を中和するのに十分な量の塩基に単量体水溶液を接触させることによって達成される。塩基の量は、好ましくは、酸単量体中に存在する酸性団の40～85%、最も好ましくは55～75%を中和するのに十分な量である。

【0010】

単量体の酸性団を中和するのに有用な適当な化合物には、重合方法に有害な影響を与えることなしに、酸性団を十分に中和する塩基がある。そのような化合物の具体例としては、アルカリ金属水酸化物ならびにアルカリ金属炭酸塩および重炭酸塩が挙げられる。塩基の混合物を用いてもよい。好ましくは、ナトリウムまたはカリウムの水酸化物または炭酸塩が単量体を中和するために用いられる。所望の中和度を決定する際には、吸収される水溶性液体と接触されるかまたはその水溶性液体中に分散されるであろう、結果として生じる架橋吸収性重合体のpHが、重合体の予定された用途に適した範囲に維持されることを確認するよう注意しなければならない。代わりに、当技術分野において知られているように、重合は、中和されていない単量体を用い、その後中和して行ってもよい。

10

【0011】

従来のビニル付加重合開始剤が、水溶性単量体と架橋剤の重合に好都合に使用される。重合を開始するのに十分単量体溶液に溶ける遊離基重合開始剤が好ましい。例えば過硫酸カリウム、加硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムおよびその他のアルカリ金属過硫酸塩のような水溶性過硫酸塩、過酸化水素、ならびに2,2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)塩酸塩のような水溶性アゾ化合物を使用してもよい。過酸化水素のようなこれらの開始剤のうちのいくつかは、既知のレドックス型開始剤を形成するために、亜硫酸塩、アミンまたはアスコルビン酸のような還元剤物質と組み合わせることができる。使用される開始剤の合計量は、-エチレン性不飽和単量体の全質量を基準にして、0.01～1.0質量%、好ましくは0.01～0.5質量%の範囲であってもよい。

20

【0012】

吸水性重合体は、それを水不溶性および水膨潤性にするために、好ましくは軽く共有結合架橋される。所望の架橋構造は、選択された水溶性単量体と、分子単位に少なくとも2つの重合性二重結合を有する架橋剤の共重合によって得ることができる。架橋剤は、水溶性重合体を共有結合架橋するのに効果的な量で使用される。架橋剤の好ましい量は、所望の吸収能力の程度および吸収された液体を保持するために必要な強さすなわち所望の荷重下吸収(AUL)によって決定される。架橋剤は、使用される-エチレン性不飽和単量体100質量部につき0.0005～5質量部の範囲の量で好都合に使用される。より好ましくは、その量は、-エチレン性不飽和単量体100質量部につき0.1～1質量部の範囲である。通常、単量体100質量部当たり約5質量部を超える量の架橋剤を使用すると、生じる重合体は高すぎる架橋密度を持ち、吸収能力の低下およびAULの増加を示すであろう。架橋剤を単量体100質量部当たり0.0005質量部未満の量で使用すると、重合体は通常低すぎる架橋密度を持ち、吸収される液体と接触したとき粘稠になり、より低い初期吸収速度を示す。

30

40

【0013】

共有結合架橋剤は、-エチレン性不飽和単量体の水溶液に溶けるのが好ましいが、架橋剤はそのような溶液に単に分散されていてもよい。適当な分散剤の使用は米国特許第4,833,222号明細書に開示されており、その教示は引用によってここに含まれる。適当な分散剤の具体例としては、カルボキシメチルセルロース沈殿防止剤、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびポリビニルアルコールが挙げられる。そのような分散剤は、好都合には、-エチレン性不飽和単量体の全質量を基準にして0.005～0.1質量%の濃度で供給される。

【0014】

50

適当な共有結合架橋剤には、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO} -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO} -$  および  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$  からなる群から選択された基を 1 分子中に 2 ~ 4 個有する化合物がある。典型的な共有結合架橋剤としては、ジアリルアミン；トリアリルアミン；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパンおよびペンタエリトリールのジアクリル酸エステルおよびジメタクリル酸エステル；トリメチロールプロパンおよびペンタエリトリールのトリアクリル酸エステルおよびトリメタクリル酸エステル；ペンタエリトリールのテトラアクリル酸エステルおよびテトラメタクリル酸エステル；メタクリル酸アリル；およびテトラアリルオキシエタン；およびトリアクリル酸高エトキシ化トリメチロールプロパンのような、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ペンタエリトリールのテトラアクリル酸エステルおよびテトラメタクリル酸エステルおよびメタクリル酸アリルの高エトキシ化誘導体が挙げられる。共有結合架橋剤の混合物を用いてもよい。

10

20

30

40

50

#### 【0015】

重合体を本発明の実施に有用にするための好ましい実施態様においては、部分的に中和された形の、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO} -$  エチレン性不飽和単量体、共有結合架橋剤、開始剤、およびもし望まれればグラフト重合体基質の水溶液が調製される。その混合物の重合は、開始剤を含む混合物の温度を上げることによって、または上述したようなレドックス型開始剤を使用することによって開始することができる。連続操作における開始温度は、以下に記述されるように、第一の帯域の温度になるであろう。当業者によって理解されるように、重合が行なわれる温度は、使用される単量体のタイプおよび用いられる特定の開始剤系に大いに依存する。重合の最高温度は、好ましくは 50 ~ 100 であり、最も好ましくは 60 ~ 85 である。

#### 【0016】

本発明の好ましい実施態様において、少なくとも 1 つの単量体、水および少なくとも 1 つの開始剤を含む供給原料混合物が、反応系の第一の帯域に連続的に供給される。もし望むならば、供給原料混合物の温度は外界温度より高くてもよい。供給原料混合物の温度は、好ましくは 10 ~ 40、より好ましくは 20 ~ 35 である。供給原料混合物は、好ましくは液相である。

#### 【0017】

反応系の第一の帯域は開始帯域である。この帯域は、1 つの比較的粘性のある液相を含んでいてもよいし、好ましくは液体供給原料流れと部分的に重合した重合体固体の比較的粘度の二相混合物を含んでいてもよい。この二相混合物は、粘性のある相より高い混合度を可能にし、この帯域に適用される任意の温度制御手段の改善された効率を促進するので、この二相混合物は有利である。二相状態においては、新しい単量体は、第一の帯域において部分的に重合された物質と容易に混合される。高い混合度が第一の帯域において達成される。したがって、反応物の内部の良好な熱交換がこの帯域において観察される。好都合には、第一の帯域への供給原料は、単量体濃度が、第一の帯域への供給原料の質量を基準にして少なくとも 35 質量%、好ましくは少なくとも 40 質量%、より好ましくは少なくとも 45 質量%である。第一の帯域の温度は好ましくは 30 ~ 100 である。より好ましくは、第一の帯域の温度は 40 ~ 85 である。本発明の 1 つの実施態様において、水蒸気が、水と熱の両方の供給源として第一の帯域に供給される。好ましくは、第一の帯域に供給される水の 0.5 ~ 5 質量%が水蒸気の形である。この帯域の転化率は約 40 % まででもよい。好ましくは、第一の帯域の転化率は 10 ~ 40 % である。第一の帯域の滞留時間は、すべての反応帯域の全滞留時間の 20 ~ 50 % である。

#### 【0018】

第一の帯域中の比較的自由に流れる物質とは対照的に、第二の帯域中の物質は非常に粘稠なゲルである。第二の帯域中の高い粘度を考慮して、この帯域を通り抜ける物質は、大部分は栓流状態で通り抜ける。第二の帯域の末端における重合体への単量体の転化率は、好ましくは 50 ~ 75 % である。概して言えば、第二の帯域の中のゲル物質の温度は、それ

がその帯域を通して移動するにつれて、徐々に増加する。第二の帯域中の温度は、好ましくは50～85である。この帯域中の重合体の滞留時間は、すべての反応帯域の全滞留時間の20～50%である。

#### 【0019】

第三の帯域の機能はゲルの塊を自由に流動する粒状の物質に変えることである。第二の帯域から第三の帯域へ、反応系中の重合体は非常に粘稠なゲルから比較的自由に流動する粒状のゲルに変化する。生産工程のこの段階では、重合反応はほとんど完了しており、転化率は、好ましくは、重合体が反応器を出る時までになくとも90%であり、99.9%まででも、それより高くてもよい。この帯域中の温度は比較的安定している。この帯域における重合体の滞留時間は、すべての反応帯域における物質の全滞留時間の10～60%である。全滞留時間が100%を越える滞留時間にはなり得ないことは当業者によって理解されるであろう。

10

#### 【0020】

少なくとも第二の帯域と第三の帯域は減圧下で操作されることが好ましい。操作圧は好ましくは100～800mbar、より好ましくは200～600mbarである。しかし、操作圧は第一の帯域中の液体が沸騰しないようなものであることも好ましい。正圧に対し、減圧下で操作することに関連した利点の中には、より低い操作温度があり、抽出物の減少および吸収特性の向上につながる。真空配管路に含まれているいかなる水も凝縮され第三の帯域へ戻されることもまた好ましい。第三の帯域に戻された凝縮液は、第三の帯域中の重合体ゲルの流動性を高める。望まれるときは、種々の添加物を、ここに述べるように、第二の帯域もしくは第三の帯域またはその両方において反応系に加えてもよい。

20

#### 【0021】

本発明の方法の主要な利点の1つは、それが3つの反応帯域の形成と、各帯域における反応のための最も適正な温度に従って3つの帯域の各々の別個の分離した温度制御を可能にすることである。供給原料流れの温度と供給原料の単量体濃度のような他の温度制御手段の中で、最も適切な手段は、ジャケットとシャフトによる加熱または冷却、反応物質中への蒸気噴射、および減圧下での蒸発冷却である。反応器の大きさに依存するが、関連するセグメントのジャケットとシャフトを介しての温度制御は、特に実験室サイズやパイロットサイズの反応器には十分かもしれない。しかしながら、工業規模の反応器にとっては、その熱交換器表面は十分な熱交換には小さすぎることがある。この場合、ジャケットによる加熱および/または冷却と組み合わせた蒸気噴射および蒸発冷却は、種々の帯域において適切な温度制御を提供するであろう。

30

#### 【0022】

本発明の1つの実施態様においては、反応系の3つの帯域はすべて1つの反応容器に含まれている。例えば、重合は、リスト社(List AG)から入手可能なORP型反応器に行うことができる。本発明のもう一つの実施態様においては、第一の帯域が1つの容器に含まれ、第二および第三の帯域が別の容器に含まれている。それぞれの実施態様は、他方に比べて長所を持っている。少なくとも第二および第三の帯域のための好ましい反応容器は、容器の軸に沿って容器内容物を少なくとも一部は運ぶ機能を有する2つのスクリーまたは混練アームを含む容器である。好ましい実施態様において、アームの1つは混練するアームの役割をし、他方は掃除するアームの役割をする。2つのアームの回転速度は同じであってもよいが、2つのアームの回転速度は異なることが好ましい。好ましくは、これらのアームは反対方向に回転し、アームの半径の描く範囲は重なり合っている。好ましい実施態様において、2つのアームはお互いに少なくとも実質的に平行である。しかしながら、3つ以上のアームを有する容器や、同一の方向に回転するアームを有する容器や、アームの半径の描く範囲が重ならない容器や、アームが少なくとも実質的に平行でない容器や、これらの任意の組み合わせを用いることも可能である。随意に、容器の内側面は、容器の壁への反応器内容物の付着度を低下する目的で、例えばポリテトラフルオロエチレンで被覆してもよい。好ましい実施態様においては、容器のシャフトは追加の熱交換能力を提供するために冷却される。

40

50

## 【 0 0 2 3 】

結果として生ずる重合体は、典型的には、当技術分野においてよく知られた手段を使用して、あらかじめ分粒され乾燥される。適当な乾燥手段には、流動床乾燥機、回転乾燥機、熱風乾燥機およびスルー・サーキュレーション・バンド乾燥機がある。ある場合には、乾燥は2つまたはそれ以上の段階起こるであろう、すなわち多段階乾燥であろう。乾燥の完了に続いて、重合体は好ましくは2 mm未満、より好ましくは1 mm未満の平均直径を有する粒子を形成するためにさらに分粒される。好ましくは、最終重合体生成物は、少なくとも160ミクロン、より好ましくは少なくとも200ミクロンの平均粒度を有する。

## 【 0 0 2 4 】

もし望むならば、乾燥粒子は、国際公開公報第93/05080号パンフレットおよび/または米国特許第5,629,377号明細書に示された手法に従って熱処理してもよく、それらの教示は引用によってここに含まれる。そのような熱処理は、好ましくは少なくとも170、より好ましくは少なくとも180、最も好ましくは少なくとも190の温度で行なわれる。そのような熱処理は、好ましくは250未満、より好ましくは240未満の温度で行なわれる。熱処理の方法は重要ではない。例えば、熱風乾燥機、流動床加熱器および加熱したスクリュコンベヤーが、成功裡に用いることができる。もし望むならば、加熱された重合体は取り扱いを容易にするために再度加湿してもよい。

## 【 0 0 2 5 】

重合体粒子の吸収特性を向上させる方法は重合体粒子を表面架橋することかもしれない。表面架橋のための手法は当技術分野においてよく知られており、例えば米国特許第4,734,478号明細書および米国特許第4,666,983号明細書に記述されている。これらの手法は重合体粒子のモジュラスおよび/または荷重下吸収性を増加するかもしれない。

## 【 0 0 2 6 】

本発明によって製造された重合体は、随意に例えば固化防止剤および低粉塵添加物のような既知の添加物を含んでもよい。本発明の1つの実施態様においては、重合体微粉を第一の帯域へ導入することによって、重合体微粉は再利用される。重合体微粉の再利用は当技術分野において知られている。例えば、米国特許第5,342,899号明細書参照。

## 【 0 0 2 7 】

超吸収性重合体は、薄いおよび極めて薄い使い捨てのおむつ、生理用ナプキン、失禁用衣服および包帯を含む使い捨てのおむつのような吸水性物品の製造に有用である。

## 【 0 0 2 8 】

吸収性物品は、超吸収性重合体を5~95質量%含むことができる。典型的な吸収性物品においては、超吸収性重合体は繊維マトリックス中に分散することができ、そのような物品においては、好都合には、超吸収性重合体は物品の質量を基準にして30~70質量%の量で存在し、繊維マトリックスは物品の質量を基準にして70~30質量%の量で存在する。別の形態の吸収性物品においては、超吸収性重合体は封じ込め組織体の中に存在してもよく、その中に超吸収性重合体は30~95質量%の量で存在する。分散した超吸収性重合体と封じ込められた超吸収性重合体の組み合わせも知られている。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 2 9 】

以下の実施例と比較実験は発明を例証するために挙げられ、発明の範囲を制限するものとして解釈されてはならない。特に断らない限り、部とパーセントはすべて質量基準である。

## 【 0 0 3 0 】

吸収能力(AC)は、エフ・エル・ブーフホルツ(Buchholz, F.L.)およびエー・ティー・グレーム(Graham, A.T.)、「現代の超吸収性重合体技術(Modern Superabsorbent Polymer Technology)」、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)(1998)、153頁に述べられた方法に従って測定される。

## 【 0 0 3 1 】

### 配合表

異なる3つの配合表を使用した。略語「AA基準で」は「アクリル酸を基準にして」を表し、これは中和される前のアクリル酸の質量を指す。用語「固形分」は、配合表に使用されるときは、配合表の成分のうち水でないものを指す。したがって、配合表1Aは、固形分45%なので、水が55%である。PEGはポリエチレングリコールを表わす。HE-TMPTAは高度にエトキシ化されたトリアクリル酸トリメチロールプロパンを表わす。Versenex 80は、ジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩の水溶液で、ダウ・ケミカル社から入手可能である。略語「n.m.」は「測定されなかった」を表す。

【0032】

10

【表1】

配合表1A（固形分45%）

成分	部	
アクリル酸（最低99%）	376.35	全体基準で37.63%
水酸化ナトリウム	142.18	
水	476.26	
PEG	2.26	AA基準で6000ppm
HE-TMPTA	1.28	AA基準で3400ppm
Versenex 80	0.70	AA基準で750ppm
塩素酸カリウム（5%水溶液）	1.99	AA基準で265ppm

20

【0033】

【表2】

配合表1B（固形分36%）

成分	部	
アクリル酸（最低99%）	301.08	全体基準で30.11%
水酸化ナトリウム	113.74	
水	580.19	
PEG	1.81	AA基準で6000ppm
HE-TMPTA	1.02	AA基準で3400ppm
Versenex 80	0.56	AA基準で750ppm
塩素酸カリウム（5%水溶液）	1.60	AA基準で265ppm

30

40

【0034】

【表3】

配合表 2 A (固形分 4 5 %)

成分	部	
アクリル酸 (最低 9 9 %)	3 7 6 . 3 5	全体基準で 3 7 . 6 3 %
水酸化ナトリウム	1 4 2 . 1 8	
水	4 7 6 . 2 6	
PEG	1 . 6 9	AA基準で 4 5 0 0 p p m
HE-TMPTA	0 . 8 3	AA基準で 2 2 0 0 p p m
Versenex 80	0 . 7 0	AA基準で 7 5 0 p p m
塩素酸カリウム (5 %水溶液)	1 . 9 9	AA基準で 2 6 5 p p m

10

## 【 0 0 3 5 】

## 反応器の組み立て

すべての試作について、リスト O R P 2 5 反応器 (全容積 3 0 . 6 リットル) を用いた。反応器は 3 つのセグメントからなる概して円筒状の容器であり、各セグメントはそれ自身のジャケットを有している。攪拌機システムと 3 つのジャケットの各々の中の温度は、個々に制御することができる。取り出しセグメントはその端に垂直な導管を有し、その導管

20

## 【 0 0 3 6 】

大気圧で行なわれた重合実験のために、二方弁が反応器出口に備え付けられた。弁の一方の出口は、連続的に取り出された生成物を集める生成物容器につなぐれ、他方の弁出口はプラスチックホースにつなぐれ、そのホースは窒素パージされ、その遠い端はヒートシールされた。このプラスチックホースは、酸素排除下の操作中に試料を採取することを可能にした。反応器は 1 3 . 5 k W の駆動装置を装備していた。減圧下で行なわれる重合実験については、生成物容器の真空気密性の高い密封のために真っすぐな出口管路が取り付け

30

## 【 0 0 3 7 】

各セグメント中の固体または固体 / 液体物質の温度 (第一セグメントのための T 1、中央セグメントのための T 2 および取り出しセグメントのための T 3) を測定するために、セグメントの各々に熱電対が装備された。熱電対はまた各セグメントの入口および出口の熱交換液体 (水) の温度を測定する場所にもあった。供給端のフランジと、反応器の取り出し端に連結された通気孔システムは、反応器を窒素でパージするのを可能にした。反応器

40

の上に取り付けられた通気孔管路中の凝縮器が通気孔管路中の水蒸気を凝縮し、凝縮液は反応器の第三の帯域へ還流された。

## 【 0 0 3 8 】

蠕動ポンプは、反応器の供給端に単量体混合物と開始剤を連続的に供給した。主開始剤 (過硫酸ナトリウム) は、単量体供給管路の中に直接注入され、インラインの混合器で単量体と混合された。助開始剤は、ちょうど単量体混合物が前部フランジの穿孔を介して反応器に入る所の単量体供給原料に注入された。前部フランジの第二の穿孔は、開始帯域の反応物集合体へ水蒸気を直接噴射するための弁を支えた。

## 【 0 0 3 9 】

上記の配合表に従って調製された単量体混合物は、蓋を閉めることができる 1 5 0 リット

50

ルのプラスチックドラム缶の中に装填された。蓋は、不活性ガスの浸った管、通気孔管路、酸素が除去された単量体混合物を取り出すための浸った管および新しく準備した混合物の供給に適した開口を有していた。この設備は、十分な脱酸素のための窒素流れによる気泡塔として操作された。

#### 【0040】

##### 乾燥SAP熱処理の方法

ゲル試料を、バンド乾燥機で20分間、または熱風乾燥機で2時間、170℃で乾燥した。乾燥した吸水性重合体粒子を以下のように熱処理した。帯域は、ホットエアーガンで予熱した。一旦目標温度に到達し安定したならば、重合体試料をその帯域に入れ、温度計を試料に接するように置いた。試料の温度が目標温度で安定するまで、試料の温度を監視し、試料を所望の時間目標温度に維持した。

10

#### 【0041】

##### 遠心分離吸収能力(CC)

吸水性重合体粒子の試料200mgを、よく売れるティーバッグ(63.5×76.2mm)に入れ、0.9%の食塩水(塩化ナトリウム)に30分間浸し、それから、1400rpmで3分間遠心分離した。乾燥した吸水性重合体粒子の最初の質量に対する、吸収された食塩水からブランク(ティーバッグの組織に吸収された食塩水)を引いた質量の比を決定し、遠心分離吸収能力(CC)として報告した。

#### 【0042】

##### 荷重下吸収(AUL)

ナイロン製ふるい(50×50mm、100メッシュ)を多孔性金属板の上に置き、続いて濾紙を、最後に内径26mm、外径37mm、高さ50mmの両端が開いたステンレス鋼円筒を置いた。吸水性重合体粒子167mgを円筒の中に入れ、均一に分布させた。直径26mmの不織布で重合体を覆い、おもりを載せた直径20mmのプラスチックピストンで下へ押しつけた。ピストンとピストンの上のおもりの総質量は109.4グラムであり、0.3psiの荷重を与えた。比例してより重いおもりをピストン上に置き、0.6psiおよび0.9psiの荷重を付加した。上部の円筒中の生成物と一緒に金属板を、0.9%食塩水に浸し、ナイロン製ふるいと溶液表面が同一の高さになるようにし、そして濾紙および吸水性重合体粒子が静水圧のない液体を吸収することができるようにした。粒子を1時間浸漬した。板を水槽から取り出し、金属板の穴の中とナイロン製ふるいの中の過剰液体をティッシュペーパーで吸い取った。その後、おもりを膨潤したゲルから取り除き、ゲルの重さを量った。吸水性重合体粒子に対する荷重下で吸収された食塩水の質量比を、荷重下吸収(AUL)として報告した。

20

30

#### 【0043】

##### 抽出物

吸水性重合体粒子1グラムと0.9%食塩水185グラムを250mlの瓶に入れ、蓋をして、16時間振動機上に置いた。抽出溶液の一部をろ過した。メトローム(Metrohm)製滴定装置(Titroprocessor)の助けを借りて、確定した体積の濾液のpHを、0.1NNaOHでpH10に調整し、最後に塩酸でpH2.7まで滴定して、濾液の中の抽出物の量を決定した。これから、吸水性重合体の中の抽出物の量を計算した。

40

#### 【0044】

##### 残留単量体

吸水性重合体粒子1グラムと0.9%食塩水185グラムを250mlの瓶に入れ、蓋をして、16時間振動機上に置いた。抽出溶液の一部をろ過し、ODSカラムと約205nmでのUV検出を利用する液体クロマトグラフに濾液の試料を注入した。残留単量体は、アクリル酸のピークのピーク面積を標準試料のそれと比較することによって計算した。

#### 【0045】

##### 実施例1

単量体混合物を配合表1Aに従って調製し、上記のプラスチックドラム缶の中に導入し、窒素でバージすることによって少なくとも30分間脱酸素した。10%過硫酸ナトリウム

50

水溶液および 1 % アスコルビン酸水溶液は、別々の 2 リットル容器の中で調製し、その容器を脱酸素し、供給管路に取り付けた。すべてのジャケットセグメントおよび攪拌機システムの温度を 60 に設定し、不活性ガス雰囲気を維持するために 500 リットル / 時間の窒素流を反応器に吹き込み、混練軸の速度を 12 rpm に設定した。反応器のすべてのセグメントについて熱交換液体の温度が設定点温度に達した後、単量体混合物の供給を開始し、供給流量を 90 kg / h (反応器容積全体の 1 リットル当たり毎時 2.9 kg) に設定した。単量体混合物は温度が 22 であった。開始剤は単量体供給原料と同時に供給した。過硫酸ナトリウムは 45.25 g / 時間 (アクリル酸基準で 1350 ppm) の流量で供給し、アスコルビン酸は 4.68 g / 時間 (アクリル酸基準で 145 ppm) の流量で供給した。約 30 分後、重合は定常状態に達した。これは、以下のように、反応器に沿って比較的一定な温度プロファイルを示した。T1 (開始帯域) = 54 ± 3、T2 (ゲル相) = 81 ± 3、T3 = 82、そして生成物が回収容器に入るときの生成物温度は約 100 であった。生成物容器は、生成物が比較的迅速に冷却することができるように、断熱されていなかった。

10

## 【0046】

この重合運転は中断なしで 10 時間行なった。ゲルの試料は、二方弁の第二の出口に固定されたプラスチックホースの中にゲルを約 1 kg 充填することによって、連続操作の間に採取した。その後、ゲルの試料をホースの遠い端に移動し、試料と反応器の間でホースはヒートシールし、試料を含む部分をホースから切り取った。不活性なガス雰囲気下でそのように得られたゲルの試料を、単量体転化率を完結させるために、70 で 60 分間乾燥器中に置いた。その後、ゲルの直径が 1 ~ 5 mm になるようにゲルは分粒し、次に 170 で 2 時間熱風乾燥機で乾燥した。乾燥した重合体を家庭用器具 (肉挽き機) で粉碎し、ふるいにかけた。すべての分析法のために、30 ~ 50 のメッシュ画分を用いた。

20

## 【0047】

これらの試料の評価データを表 1 において報告する。9 つの試料の平均値も記載する。「RAA」は残留アクリル酸を表わす。

## 【0048】

## 【表 4】

表 1 : 10 時間運転の間の熱処理されていない SAP (配合表 1 A) の特性

30

試料 No.	CC [g/g]	AUL [g/g]			抽出物 [%]	RAA [ppm]
		0.3 psi	0.6 psi	0.9 psi		
1/1	31.8	13.1	—	—	10.5	432
1/2	31.6	18.2	—	—	8.7	464
1/3	30.3	18.2	—	—	9.4	459
1/4	32.6	15.5	—	—	10.5	526
1/5	31.9	17.3	—	—	9.8	449
1/6	31.3	14.2	—	—	10.1	684
1/7	30.9	18.0	—	—	10.1	454
1/8	34.3	14.7	—	—	13.1	308
1/9	32.1	16.3	—	—	10.6	529
平均	31.87	16.17			10.31	478.33

40

## 【0049】

粉碎され、ふるいにかけられた材料の試料は熱処理も受けた。この熱処理の間、生成物試料の温度が 20 分間 220 の温度で維持されるように重合体粒子を熱風流れと接触させ

50

た。試料評価から得られたデータを表 2 に報告する。

【 0 0 5 0 】

【 表 5 】

表 2 : 10 時間運転の間の熱処理された S A P ( 配合表 1 A ) の特性

試料 No.	C C [ g / g ]	A U L [ g / g ]			抽出物 [%]	R A A [ p p m ]
		0.3 psi	0.6 psi	0.9 psi		
1. 1 / 1	29. 1	27. 8	24. 2	18. 7	9. 8	394
1. 1 / 2	29. 2	27. 7	25. 0	22. 0	7. 0	420
1. 1 / 3	29. 2	28. 7	24. 9	21. 7	8. 4	559
1. 1 / 4	29. 8	27. 6	24. 8	21. 2	8. 2	549
1. 1 / 5	29. 2	28. 0	25. 4	21. 5	8. 4	529
1. 1 / 6	28. 8	28. 3	24. 9	21. 8	8. 7	676
1. 1 / 7	28. 3	27. 1	24. 9	22. 2	7. 6	510
1. 1 / 8	33. 5	28. 4	23. 1	17. 8	12. 5	388
1. 1 / 9	31. 2	30. 5	24. 5	19. 8	9. 9	608
平均	29. 81	28. 23	24. 63	20. 74	8. 94	514. 78

10

20

【 0 0 5 1 】

この実施例は、与えられた条件の下で、連続重合が超吸収性重合体の製造に信頼して適用できることを示す。

【 0 0 5 2 】

実施例 2 ~ 6

この系列においては、供給流量変更の影響を調べた。表 3 に示されるように変数を変更した点を除いて、実施例 1 で述べた実験と同一の手順および配合表を適用した。

【 0 0 5 3 】

30

【 表 6 】

表 3 : 実施例 2 ~ 6 に適用した変数

実施例	供給流量 [kg/h] (*)	過硫酸塩 [アクリル酸 基準 p p m]	アスコルビン酸 [アクリル酸 基準 p p m]	ジャケット 温度 [°C]	主軸 [rpm]	取出温度 [°C]
2	30 (1.0)	1450	160	40	6	n. m.
3	60 (2.0)	1450	160	40	7	n. m.
4	90 (2.9)	1450	160	50	7	100
5	105 (3.4)	3400	400	50	11	>100
6	120 (3.9)	2300	205	60	11	>100

40

(\*) ( ) 中の数字は、反応器容積全体の 1 リットル当たりの毎時 k g である。

【 0 0 5 4 】

実施例 1 で述べたように、採取した試料を処理し、評価した。結果を表 4 にまとめた。

【 0 0 5 5 】

【 表 7 】

50

表 4 : 熱処理前の実施例 2 ~ 6 の結果

試料 No. (供給流量)	CC [g / g]	AUL [g / g]			抽出物 [%]	RAA [ppm]
		0.3 psi	0.6 psi	0.9 psi		
2 (30)	27.7	25.4	11	—	6.3	180
3 (60)	29.4	25.8	—	—	7.8	416
4 (90)	28.2	25.5	—	—	7.0	647
5 (105)	28.8	24.8	—	—	8.5	688
6 (120)	27.4	23.4	—	—	6.8	1071

10

【0056】

【表 8】

表 5 : 熱処理後の実施例 2 ~ 6 の生成物特性

試料 No. (供給流量)	CC [g / g]	AUL [g / g]			抽出物 [%]	RAA [ppm]
		0.3 psi	0.6 psi	0.9 psi		
2 (30)	28.9	28.9	25.3	22.1	8	163
3 (60)	27.9	28.4	25.4	22.5	6.6	495
4 (90)	27.9	28.1	24.8	22.6	6.2	536
5 (105)	27.6	27	24.3	22.5	7.5	599
6 (120)	28.9	28.2	25	22.3	8.5	591

20

【0057】

実施例 2 ~ 6 は供給流量が 120 kg / 時間まで (全反応器容積 1 リットル当たり毎時約 4 kg まで) 適用できることを示す。供給流量が増加するとともに、滞留時間は低下し、それ故、生成物の冷却が不十分になる。これは最高点温度の増加を引き起こすが、それが抽出物のわずかな増加および残留単量体値の増加の理由かもしれない。

30

【0058】

#### 実施例 7

配合表 1 A は使用し、反応器にダブルスクリュウ取り出しコンベヤーを装備した。反応器の加熱設備一式は、取り出しセグメントのジャケットを除き、すべて 60 に設定した。取り出しセグメントのジャケットは 20 に設定した。単量体混合物は 60 kg / 時間の流量で供給され、混練スクリュウの回転速度は 12 rpm であった。過硫酸ナトリウムは 45.25 グラム / 時間 (アクリル酸基準で 1350 ppm) の流量で供給され、アスコ

40

ルビン酸は 4.68 グラム / 時間 (アクリル酸基準で 145 ppm) の流量で供給された。ゲルの試料を 70 で 90 分間乾燥器の中に保持した点以外は、実施例 1 と同一の手順を適用して、ゲルの試料を採取し、処理した。乾燥し、ふるいにかけてられた生成物は以下の特性を有していた。

CC = 32.1 g / g、AUL (0.3 psi) = 21.2 g / g、抽出物 8.6%、残留アクリル酸 = 603 ppm。

【0059】

#### 実施例 8

配合表 1 B (固形物 36%) を適用し、反応器の取り出しセグメントのジャケット温度を 60 で維持した点以外は、実施例 7 の手順を繰り返した。乾燥し、ふるいにかけてられた

50

生成物は以下の特性を有していた。

$CC = 36.9 \text{ g/g}$ 、 $AUL(0.3 \text{ psi}) = 12.0 \text{ g/g}$ 、抽出物 9.7%、残留アクリル酸 = 458 ppm。

【0060】

#### 実施例 9

ダブルスクリュウ取り出しコンベヤーの代わりに、反応器の取り出し端に調整可能な堰を装備した点以外は、実施例 7 の手順を繰り返した。運転の間、堰は、次の程度に反応器取り出し口を閉じるように設定された。堰高さ 0%、すなわち取り出し口は完全に開いている。堰高さ 33%、すなわち取り出し口は 33% 閉じている。堰高さ 66%、すなわち取り出し口は 66% 閉じている。

10

【0061】

ゲル試料を反応器の出口で採取し、さらなる処理をしないで粒度分布分析に供した。反応器から取り出されたゲルの粒度分布を決定するために、100 g のゲルを採取し、粒状重合体ゲルの流動性を向上させるために、ゲルの全質量を基準にして 3000 ppm の界面活性剤 *Atlasing 1425* (アイ・シー・アイ・サーファクタンツ (ICI Surfactants) から入手可能なポリオキシエチレンソルビトールラノリン誘導体) と注意深く混合した。この処理されたゲルを、レッチェ (Retsch) AS200 篩分機を使用して、表 6 に掲載したようなふるいで組み立てられたふるい塔を通してふるい分けた。以下の調節が選択された。振幅 1 mm、永久篩、およびふるい時間 10 分。分析の結果は、ゲル全体のうち、指定されたふるいの上に保持されたゲルの % で表 6 にまとめた。

20

【0062】

【表 9】

表 6: ゲルのふるい上%画分 (\*ふるいの大きさはふるいの針金の間の mm で示す。)

篩上ゲル[%]	>0*	>3.15*	>6.3*	>10*	>16*	>25*
堰高さ0%	2	8.9	24.2	45	17.1	5.6
堰高さ33%	5.1	15	26	39.9	13.9	0
堰高さ66%	11.8	32	31.7	23.4	2.2	0

30

【0063】

結果は、堰高さの増加とともに、充填度および同時に反応器内部の剪断が増加することを示す。その結果、反応器から取り出されるゲルの粒度が小さくなる。これらの実験における平均粒度は 7 ~ 12 mm であった。

【0064】

#### 実施例 10

反応器の中の反応物集合体の温度プロフィールに影響を及ぼす選択肢を研究するために実験を行なった。

配合表 1 A を使用した。反応器にダブルスクリュウ取り出しコンベヤーを装備し、攪拌機の主軸は 12 rpm で操作した。反応器の加熱/冷却を止めた。単量体混合物供給流量は 60 kg/時間、開始剤濃度は、過硫酸ナトリウムを 1350 ppm (アクリル酸基準) およびアスコルビン酸を 145 ppm (アクリル酸基準) に設定した。

40

【0065】

#### 実施例 10 A

温度が  $T_1 = 71$ 、 $T_2 = 62$  および  $T_3 = 47$  に到達するまで、直接水蒸気噴射 (2 kg/時間) で反応器を加熱した。その後、水蒸気噴射は 1 kg/時間に減らされ、全運転時間中 (この時点から 7 時間)、この水準に維持した。反応器圧力は約 600 mbar に調節した。原料供給は目標流量よりもゆっくりと開始し、所望の供給流量に到達するまで徐々に加速した。20 ~ 30 分後、反応器は定常状態になり、温度は  $T_1 = 60.3$

50

、 $T_2 = 85$  および  $T_3 = 82$  の水準で一定を維持した。実施例 1 とは対照的に、生成物は、反応器を出た後、 $87$  の温度であった。反応器出口での転化率は  $94.8\%$  であった。

【0066】

#### 実施例 10B

反応器を水蒸気加熱しなかった点を除いて、実施例 10A の手順を繰り返した。代わりに、第一のセグメント（開始帯域）は  $60$  にジャケット加熱した。温度は、 $T_1 = 62 \pm 1$ 、 $T_2 = 84$ 、 $T_3 = 80$  で安定した。温度が安定した後、単量体混合物中の  $Fe^{3+}$  イオンの濃度が  $3\text{ ppm}$ （アクリル酸基準）になるような濃度で、 $Fe_2(SO_4)_3$  を過硫酸塩溶液に加えた。温度は  $20 \sim 30$  分後に  $T_1 = 65 \pm 1$ 、 $T_2 = 84$  および  $T_3 = 80$  で安定した。反応器出口での転化率は  $97.6\%$  であった。

【0067】

#### 実施例 10C

実施例 10A の最初の手順に従い、本質的に同一の温度に到達した。その後、鉄イオン  $5\text{ ppm}$ （アクリル酸基準）を開始剤系に添加した。これは温度の変化をもたらし、次の温度が約 1 時間記録された。 $T_1 = 70 \pm 1$ 、 $T_2 = 85$ 、 $T_3 = 82$ 。水蒸気のスイッチを切り、セグメント 1 のジャケットを  $77$  に加熱した。重合は中断せずに継続され、温度は  $T_3$  が約  $79$  に落ちた以外は、変化しなかった。反応器出口での転化率は  $98\%$  であった。

【0068】

実施例 10A ~ C の結果は、反応器内部温度が容易に調節され、重合の特定の段階のために望まれるように制御できることを示す。水蒸気噴射および / または金属イオン添加は、高い初期の重合速度に必要とされる水準で開始帯域内の温度を効率的に維持するであろう。ジャケット加熱が所望の熱交換の水準を提供するのに十分ではないようなより大きな規模ではこれが重要になるであろう。還流凝縮と組み合わせた減圧蒸発冷却もまた、最高点温度の制御に効果的であることが分かった。生成物温度は決して  $87$  を越えなかった。

【0069】

#### 実施例 11（反応器水平、 $60\text{ kg/h}$ ）

単量体混合物を配合表 2A にしたがって調製し、 $60\text{ kg/時間}$  の流量で供給した点を除いて、実施例 1 の手順を繰り返した。重合実験を開始し、安定した一定の状態に到達するまで継続した。その後、単量体混合物供給原料を、標準供給原料から、水酸化ナトリウムの代わりに水酸化カリウムによって酸を中和した点を除いて同一の配合物の供給原料に切り替えた。このカリウムを含む混合物は  $30$  秒間供給され、その後、供給原料は標準混合物に戻された。供給原料を標準供給原料へ戻した時点を、ゼロ滞留時間と定義する。ゲルの試料を、不活性気体雰囲気下で、時間 2 分から  $16$  分までは毎分、その後、時間  $30$  分まで 2 分毎に採取した。試料は、カリウムの蛍光の強度を決定するために、蛍光 X 線分析によって相対的カリウム濃度を分析した。値をプロットし、累積的なプロットから約 5 分の平均滞留時間が得られた。

【0070】

#### 実施例 12（反応器傾斜、 $60\text{ kg/h}$ ）

反応器の取り出し端を  $1.83^\circ$  高くした点を除いて、実施例 11 の方法を繰り返した。約  $6.2$  分の平均滞留時間が求められた。

【0071】

#### 実施例 13（反応器水平、 $90\text{ kg/h}$ ）

供給流量を  $90\text{ kg/時間}$  にした点を除いて、実施例 11 の方法を繰り返した。約 4 分の平均滞留時間が求められた。

結果はまた、供給原料のうちの  $80\%$  が、条件によって、8 分未満から  $12$  分の滞留時間を持ち、供給原料のうちの残りの  $20\%$  がより長い滞留時間を持っていることも示す。

以下の 4 つの実験は、重合中の最高点温度制御の利点を実証する。

【0072】

10

20

30

40

50

実施例 1 4

反応器の中の圧力を 6 0 0 m b a r に設定し、単量体混合物を配合表 2 A にし、6 0 k g / h ( 反応器容積 1 リットル当たり毎時 1 . 9 3 k g ) の流量で供給した点を除いて、実施例 1 の手順を繰り返した。確実に迅速な開始のために、1 . 2 k g の水蒸気を開始帯域に注入した。反応物の温度は決して 8 5 を超えなかった。採取したゲル試料は、7 0 で 1 時間保持し、その後さらに処理し評価した。得られた特性は、以下の表に報告する。

【 0 0 7 3 】

実験 1 4 A ( 本発明の実施態様ではない )

反応器を大気圧に維持し、供給流量を 9 0 k g / 時間 ( 反応器容積 1 リットル当たり毎時 2 . 9 k g に増やした以外は、実験 1 4 を繰り返した。水蒸気は注入しなかった。得られたゲル試料は、温度が 1 0 0 であった。

【 0 0 7 4 】

実施例 1 5

重合反応が終了するまで生成物温度を 8 0 以下に維持するために、ジャケットのセグメント 3 を 2 0 ( T 3 ) に冷却した点以外は、実施例 3 ( 供給流量 6 0 k g / 時間 ) を繰り返した。採取したゲル試料は、9 0 分間 1 0 0 で保持し、その後、さらに処理した。

【 0 0 7 5 】

実験 1 5 A ( 本発明の実施態様ではない )

供給流量を 9 0 k g / 時間、すべてのセグメントのジャケットと軸の温度を 6 0 にして、実施例 1 5 を繰り返した。この設定は、生成物温度が取り出し端で 1 0 0 に上昇することを許した。

【 0 0 7 6 】

【表 1 0 】

表 7 : 最高点温度制御の利点を実証する結果

実施例	CC [ g / g ]	AUL 0. 3 p s i [ g / g ]	抽出物 [%]
実施例 1 4	3 7 . 3	1 0 . 4	1 2 . 4
実験 1 4 A	3 7 . 3	7 . 9	1 9 . 5
実施例 1 5	3 0 . 4	1 8 . 6	7 . 3
実験 1 5 A	3 2 . 4	1 5 . 4	1 0 . 1

30

【 0 0 7 7 】

前表中のデータは、8 5 より高い最高点温度がより高い抽出物含量につながることを示す。実施例 1 4 においては温度制御のために減圧を適用した。実施例 1 5 においては、冷却は、ジャケット冷却法によって十分に達成された。実施例 1 4 および 1 5 ならびに比較実験 1 4 A および 1 5 A の結果の比較は、重合中の温度制御が重要であることを実証している。重合後に材料に適用された高い保持温度は、生成物の劣化にずっと少ない影響を及ぼす。生産規模においては、伝導性熱伝達に役に立つ低い表面 / 体積比のために、減圧が最も好ましい温度制御の選択肢になるであろう。

【図面の簡単な説明】

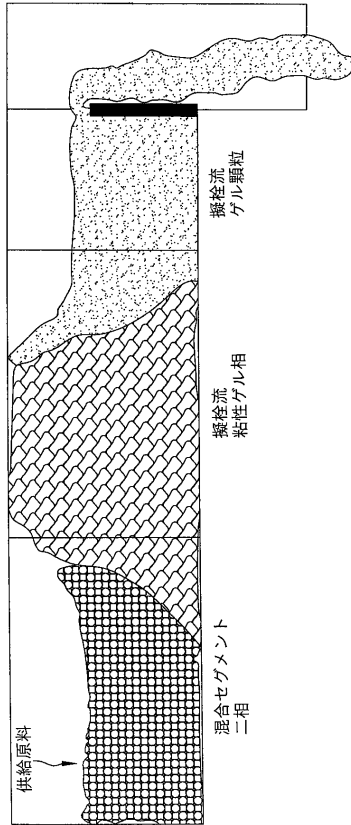
【 0 0 7 8 】

【図 1】本発明の方法に使用される反応器の好ましい実施態様における 3 つの帯域を示す模式図である。

40

【 図 1 】

FIG. 1



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
20 March 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/022896 A1(51) International Patent Classification: C08F 20/06  
2/10, B01J 19/18, A61L 15/00(74) Agents: HAYHURST, Paul, D. et al.; The Dow Chemical  
Company, Intellectual Property, P.O. Box 1967, Midland,  
MI 48641-1967 (US).

(21) International Application Number: PCT/US02/27361

(22) International Filing Date: 26 August 2002 (26.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/318,816 12 September 2001 (12.09.2001) US

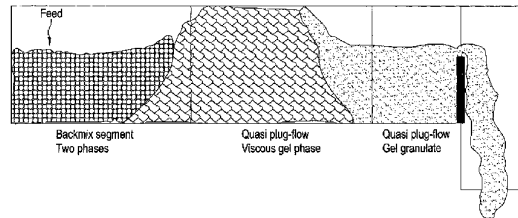
(71) Applicant (for all designated States except US): DOW  
GLOBAL TECHNOLOGIES INC. [US/US]; Washing-  
ton Street, 1790 Building, Midland, MI 48674 (US).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GL, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,  
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, YU, ZA,  
ZM, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK,  
TR), OAPI patent (BJ, BF, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): GARTNER, Her-  
bert, A. [DE/DE]; Rheingasse 15, 76534 Baden-Baden (DE).  
NUYKEN, Katrin [DE/DE]; Im Grun 61, 77815 Buhl  
(DE). O'CONNOR, Denis, F. [US/US]; 504 Heathermoor  
Drive, Midland, MI 48642 (US).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.(54) Title: A CONTINUOUS POLYMERIZATION PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF SUPERABSORBENT POLY-  
MERS

WO 03/022896 A1

(57) Abstract: A continuous process for producing water-insoluble, water-swellaable polymers comprises subjecting a monomer and  
initiator to polymerization conditions in a reactor system having at least 3 zones.

WO 03/022896

PCT/US02/27361

A CONTINUOUS POLYMERIZATION PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF  
SUPERABSORBENT POLYMERS

This invention relates to a process for preparing superabsorbent polymers.

5 Superabsorbent polymers are well-known materials that commonly are used in personal care articles such as diapers. These polymers are known to absorb several times their weight of, for example, water, saline solution, urine, blood, and serous bodily fluids.

Several processes for preparing superabsorbent polymers are known, including agitated and unagitated batch and continuous processes. For example, U.S. 4,857,610  
10 discloses an unagitated batch or continuous process for polymerizing water-soluble polymers on a conveyor belt. JP Patent Application 57-34101 discloses a batch polymerization process that uses a reactor having multiple rotating arms. EP 0 303 440 B1 teaches batch polymerization in a reaction vessel having a plurality of rotary shafts each fitted with stirring blades, although it is stated that the process can also be conducted continuously.  
15 A static mixer is used to mix reactants as they enter a plug flow reactor in JP Patent Application 56-32514. U.S. 4,769,427 teaches a continuous polymerization processes in a vessel having a single rotating shaft. A continuous polymerization processes in a vessel having multiple rotating shafts is taught in U.S. 4,625,001. These processes all have various inadequacies and deficiencies. Accordingly, it would be desirable to have an improved  
20 continuous process for preparing a superabsorbent polymer.

The present invention includes an improved process for the preparation of water-absorbent, water-insoluble polymers, the process comprising:

continuously polymerizing a monomer in a reactor system comprising at least 3 zones;

25 wherein the first zone is an initiation zone to which there is fed a monomer, an initiator and water under conditions such that the polymerization of the monomer is initiated;

wherein the second zone is a gel-phase zone;

wherein the third zone is a granulation zone;

WO 03/022896

PCT/US02/27361

wherein the reactor system has at least two rotating shafts in each of the second and third zones;

wherein the peak temperature in the second and third zones is from 50°C to 100°C ;  
and

5 wherein at least a portion of the water fed to the first zone optionally is in the form of steam.

Figure 1 is a schematic showing the three zones in a preferred embodiment of the reaction vessel employed in the process of the invention.

In the process of the present invention, superabsorbent polymer is prepared  
10 continuously in a reaction system comprising at least three zones. The first zone is an initiation zone. The second zone is a viscous gel zone, and the third zone is a granulated gel zone. Optionally, a fourth zone for finishing the polymerization and holding the polymer before further treatment, such as drying, may be used. The preferred process of the invention involves polymerizing a suitable monomer in the presence of a covalent  
15 crosslinking agent and an initiator.

The water-swellaable or lightly crosslinked hydrophilic polymers suitably prepared by the process of the present invention can be any of the known hydrophilic polymers which are capable of absorbing large quantities of fluids. In particular, preferred water-absorbent  
20 polymers are water-absorbent polymers that contain carboxyl moieties. Preferably, at least about 0.01 equivalent of carboxyl groups are present per 100 grams of the water-absorbent polymer. Among preferred carboxyl-containing water absorbent polymers are partially neutralized products of starch-acrylic acid or polyvinyl alcohol graft copolymers, crosslinked products of hydrolyzates of acrylamide copolymers, partially neutralized products of polyacrylic acids and crosslinked products of partially neutralized polyacrylic acids.

25 Suitable  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomers include, for example, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, isocrotonic acid and alkali metal salts and ammonium salts thereof; itaconic acid, acrylamide, methacrylamide and 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid and its salts. The preferred monomers include acrylic acid and methacrylic acid and their respective salt forms such as alkali metal or ammonium salts. Preferably, the

WO 03/022896

PCT/US02/27361

monomers are water soluble. The water-soluble monomers can be employed in aqueous solution in amounts ranging from 10 percent to 80 percent by weight based on the total weight of the aqueous monomer solution. Preferably, the amount of monomer ranges from 15 percent to 60 percent based on the total weight of the aqueous monomer solution.

- 5 Optionally, minor amounts of other water-soluble, unsaturated monomers, such as alkyl esters of the acid monomers, including, for example, methyl acrylate or methyl methacrylate, may be present in the water absorbent polymer. In addition, certain grafting polymers such as, for example, polyvinyl alcohol, starch and water soluble or swellable cellulose ethers may be employed to prepare products. Such grafting polymers, when employed, are used in
- 10 amounts up to about 10 weight percent based on the  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomer. Mixtures of monomers can be employed.

- The polymerization may be carried out using acid monomers that are not neutralized or that have been fully or partially neutralized prior to the polymerization. Neutralization is conveniently achieved by contacting the aqueous monomer solution with an amount of base
- 15 sufficient to neutralize between 20 and 95 percent of the acid groups present in the acid monomers. Preferably, the amount of base will be sufficient to neutralize between 40 percent and 85 percent, and most preferably between 55 percent and 75 percent of the acid groups present in the acid monomers.

- Suitable compounds that are useful to neutralize the acid groups of the monomer
- 20 include those bases that will sufficiently neutralize the acid groups without having a detrimental effect on the polymerization process. Examples of such compounds include alkali metal hydroxides, and alkali metal carbonates and bicarbonates. Mixtures of bases can be employed. Preferably, sodium or potassium hydroxides or carbonates are employed to neutralize the monomer. In determining the desired degree of neutralization, care must be
- 25 taken to ensure that the pH of the resulting crosslinked absorbent polymer, which will be contacted with or dispersed in an aqueous fluid to be absorbed, is maintained in a range appropriate for the applications for which the polymer is intended. Alternatively, the polymerization can be carried out employing unneutralized monomers and thereafter neutralizing, as is known in the art.

WO 03/022896

PCT/US02/27361

A conventional vinyl addition polymerization initiator advantageously is used in the polymerization of the water-soluble monomers and the crosslinking agent. A free radical polymerization initiator that is sufficiently soluble in the monomer solution to initiate polymerization is preferred. For example, water soluble persulfates such as potassium persulfate, ammonium persulfate, sodium persulfate, and other alkali-metal persulfates, hydrogen peroxide and water soluble azo-compounds such as 2,2'-azobis-(2-amidinopropane) hydrochloride may be used. Some of these initiators, such as hydrogen peroxide, can be combined with reducing substances such as sulfites, amines or ascorbic acid to form known redox type initiators. The total amount of initiator used may range from 0.01 to 1.0 weight percent, preferably 0.01 to 0.5 weight percent, based on the total weight of  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomer.

The water-absorbent polymer preferably is lightly covalently crosslinked to render it water-insoluble and water-swellaable. The desired crosslinked structure can be obtained by the copolymerization of the selected water-soluble monomer and a crosslinking agent possessing at least two polymerizable double bonds in the molecular unit. The crosslinking agent is employed in an amount effective to covalently crosslink the water-soluble polymer. The preferred amount of crosslinking agent is determined by the desired degree of absorption capacity and the desired strength to retain the absorbed fluid, that is, the desired absorption under load (AUL). The crosslinking agent advantageously is used in amounts ranging from 0.0005 to 5 parts by weight per 100 parts by weight of  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomer used. More preferably, the amount ranges from 0.1 to 1 part by weight per 100 parts by weight of the  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomer. Usually, if an amount over about 5 parts by weight of crosslinking agent per 100 parts monomer is used, the resulting polymer will have a crosslinking density that is too high and will exhibit reduced absorption capacity and increased AUL. If the crosslinking agent is used in an amount less than 0.0005 part by weight per 100 parts monomer, the polymer usually has a crosslinking density that is too low, and when contacted with the fluid to be absorbed becomes sticky and exhibits a lower initial absorption rate.

While the covalent crosslinking agent preferably is soluble in the aqueous solution of the  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomer, the crosslinking agent may be merely dispersible in such a solution. The use of suitable dispersing agents is disclosed in U.S. Patent

WO 03/022896

PCT/US02/27361

4,833,222, the teachings of which are incorporated herein by reference. Examples of suitable dispersing agents include carboxymethyl cellulose suspending aids, methyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, and polyvinyl alcohol. Such dispersing agents are advantageously provided at a concentration between 0.005 and 0.1 weight percent, based on the total weight of  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomer.

Suitable covalent crosslinking agents include compounds having in one molecule 2 to 4 groups selected from the group consisting of  $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$  and  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ . Exemplary covalent crosslinking agents include: diallylamine; triallylamine; diacrylates and dimethacrylates of ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, trimethylolpropane and pentaerythritol; triacrylates and trimethacrylates of trimethylolpropane and pentaerythritol; tetra-acrylate and tetramethacrylate of pentaerythritol; allyl methacrylate; and tetraallyloxyethane; and the highly ethoxylated derivatives of trimethylolpropane, pentaerythritol, tetra-acrylate and tetramethacrylate of pentaerythritol, and allyl methacrylate, such as highly ethoxylated trimethylol propane triacrylate. Mixtures of covalent crosslinking agents can be employed.

In a preferred embodiment for making polymers useful in the practice of the invention, an aqueous solution of the  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomer in the partially neutralized form, the covalent crosslinking agent, the initiator and a grafting polymer substrate, if desired, is prepared. The polymerization of the mixture can be initiated by elevating the temperature of the mixture containing the initiator or by using a redox-type initiator as described above. The initiation temperature in continuous operation will be the temperature in the first zone, as described hereinbelow. The temperature at which the polymerization is carried out is highly dependent on the type of monomers used and the specific initiator system employed, as is understood by those skilled in the art. Preferably, the maximum temperature of polymerization is from 50°C to 100°C, and most preferably is from 60°C to 85°C.

In a preferred embodiment of the invention, a feed mixture comprising at least one monomer, water, and at least one initiator are continuously fed to the first zone of the reaction system. If desired, the temperature of the feed mixture can be higher than ambient

WO 03/022896

PCT/US02/27361

temperature. Preferably, the temperature of the feed mixture is from 10 to 40°C, more preferably from 20 to 35°C. The feed mixture preferably is in the liquid phase.

The first zone of the reaction system is the initiation zone. This zone may contain one relatively viscous liquid phase or, preferably, a relatively low viscosity two-phase mixture of the liquid feed stream and partially polymerized polymer solids. This two-phase mixture is advantageous as it allows a higher degree of mixing than the viscous phase and facilitates improved effectiveness of any temperature control measures applied to this zone. In the two-phase situation, the fresh monomer is readily mixed with the partially polymerized material in the first zone. A high degree of mixing is achieved in the first zone; thus, good heat exchange inside the reaction mass is observed in this zone. Advantageously, the feed to the first zone has a monomer concentration of at least 35 percent by weight based on the weight of the feed to the first zone, preferably at least 40 percent, and more preferably at least 45 percent. The temperature in the first zone is preferably from 30 to 100°C. More preferably, the temperature of the first zone is from 40 to 85°C. In one embodiment of the invention, steam is fed to the first zone both as a source of water and as a source of heat. Preferably, from 0.5 to 5 weight percent of the water fed to the first zone is in the form of steam. The conversion in this zone can be up to about 40 percent. Preferably, the conversion in the first zone is from 10 to 40 percent. The residence time in the first zone is from 20 to 50 percent of the total residence time in all reaction zones.

In contrast to the relatively free-flowing material in the first zone, the material in the second zone is a highly viscous gel. In view of the high viscosity in the second zone, material passing through this zone does so in a largely plug flow manner. The conversion of monomer to polymer at the end of the second zone preferably is from 50 to 75 percent. Generally speaking, the temperature of the gel material in the second zone gradually increases as it moves through the zone. The temperature in the second zone preferably is from 50 to 85°C. The residence time of polymer in this zone is from 20 to 50 percent of the total residence time in all reaction zones.

The function of the third zone is to convert the gel mass into a free-flowing granulated material. From the second to the third zone, the polymer in the reaction system changes from a highly viscous gel to a relatively free-flowing granulated gel. At this stage of

WO 03/022896

PCT/US02/27361

the process, the polymerization reaction is almost complete, and the degree of conversion preferably is at least 90 percent by the time the polymer exits the reactor, and can be up to 99.9 percent or higher. The temperature in this zone is relatively stable. The residence time of polymer in this zone is from 10 to 60 percent of the total residence time of the material in all reaction zones. It will be understood by those skilled in the art that the total residence time can not exceed 100% of the residence time.

Preferably, at least zones two and three are operated under vacuum. The operating pressure preferably is from 100 to 800 mbar, more preferably 200 to 600 mbar. However, it is also preferred that the operating pressure is such that the liquid in the first zone does not boil. Among the advantages associated with operating under vacuum, versus positive pressure, are lower operating temperature, leading to lower extractables and improved absorption characteristics. It is also preferred that any water contained in the vacuum line be condensed and returned to the third zone. The condensate returned to the third zone enhances the flowability of the polymer gel in the third zone. Various additives, as described herein, can be added to the reaction system in the second or third zone, or both, as desired.

One of the major advantages of the process of the present invention is that it allows the formation of the three reaction zones and the distinct, separate temperature control of each of the three zones according to the most appropriate temperature for the reaction in each of the zones. Among other temperature control measures, such as the temperature of the feed stream and the monomer concentration of the feed, the most appropriate measures are jacket and shaft heating or cooling, steam injection into the reacting mass and evaporative cooling under reduced pressure. Depending on the size of the reactor, temperature control via jacket and shaft of the relevant segment might be sufficient especially for laboratory and pilot size reactors. For commercial scale reactors, however, the heat exchanger surface could be too small for sufficient heat exchange. In this case, steam injection and evaporative cooling in combination with jacket heating and/or cooling will provide a adequate control of the temperatures in the various zones.

In one embodiment of the invention, the three zones of the reaction system are all contained in one reactor vessel. For example, the polymerization can be conducted in an ORP model reactor available from List AG. In another embodiment of the invention, the

WO 03/022896

PCT/US02/27361

first zone is contained in one vessel and the second and third zones are contained in a separate vessel. Each embodiment has advantages relative to the other. A preferred reactor vessel for at least the second and third zones is a vessel containing two screws or kneading arms that function, at least in part, to convey the vessel contents along the axis of the vessel.

5 In a preferred embodiment, one of the arms acts as a kneading arm and the other acts as a cleaning arm. It is preferred that the rotation speed of the two arms is different, although the speed can be the same for both arms. Preferably, these arms rotate in opposite directions, and the radii of the arms is overlapping. In a preferred embodiment, the two arms are at least substantially parallel to each other. However, it is also possible to employ a vessel  
10 having more than two arms, a vessel with arms that rotate in the same direction, a vessel in which the radii of the arms does not overlap, a vessel in which the arms are not at least substantially parallel, or any combination of these. Optionally, the internal surfaces of the vessel can be coated, for example with polytetrafluoroethylene, for the purpose of reducing the degree of adhesion of the reactor contents to the walls of the vessel. In a preferred  
15 embodiment, the shafts of the vessel are cooled in order to provide additional heat exchange capabilities.

The resultant polymer is typically pre-sized and dried using means well-known in the art. Suitable drying means include fluidized bed driers, rotary driers, forced air ovens and through-circulation band dryers. In some instances, drying will occur in two or more stages,  
20 that is, multi-stage drying. Following the completion of drying, the polymer is further sized to form particles preferably having an average diameter less than 2 mm and more preferably less than 1 mm. Preferably, the final polymer product has an average particle size of at least 160 microns, and more preferably at least 200 microns.

If desired, the dried particles may be heat treated in accordance with the procedures  
25 set forth in WO 93/05080 and/or U.S. 5,629,377, the teachings of which are incorporated herein by reference. Such heat treatment is preferably carried out at a temperature of at least 170°C, more preferably of at least 180°C, and most preferably of at least 190°C. Such heat treatment is preferably carried out at a temperature of less than 250°C, more preferably less than 240°C. The method of heat treatment is not critical. For example, forced air ovens,  
30 fluidized bed heaters, and heated screw conveyors may be successfully employed. If desired, the heated polymer may be remoisturized for ease in handling.

WO 03/022896

PCT/US02/27361

A way to improve absorptive properties of the polymer particles may be to surface crosslink the polymer particles. Procedures for surface crosslinking are well known in the art and described in, for example, U.S. 4,734,478 and U.S. 4,666,983. These procedures may increase the modulus and/or the absorbency under load of the polymer particles.

5 The polymer produced by the invention can optionally include known additives such as, for example, anticaking agents, and low dust additives. In one embodiment of the invention, polymer fines are recycled by introducing them to the first zone. Recycling of polymer fines is known in the art. For example, see U.S. 5,342,899.

10 Superabsorbent polymers are useful in the manufacture of moisture absorbent articles, such as disposable diapers, including thin and ultra thin disposable diapers, sanitary napkins, incontinence garments and bandages.

Absorbent articles can comprise from 5 percent to 95 percent by weight of superabsorbent polymers. In a typical absorbent article, the superabsorbent polymer can be dispersed in a fiber matrix; in such an article the superabsorbent advantageously is present in  
15 an amount from 30 to 70 weight percent based on the weight of the article and the fiber matrix is present in an amount of from 70 to 30 weight percent based on the weight of the article. In another form of absorbent article, the superabsorbent may be present in a containment structure in which the superabsorbent polymer is present in an amount of 30 to 95 percent by weight. Combinations of dispersed superabsorbent polymer and contained  
20 superabsorbent polymer are also known.

The following examples and comparative experiments are given to illustrate the invention and should not be construed as limiting its scope. All parts and percentages are by weight unless otherwise indicated.

25 The absorption capacity (AC) is measured according to the method stated in Buchholz, F.L. and Graham, A.T., "Modern Superabsorbent Polymer Technology," John Wiley & Sons (1998), page 153.

WO 03/022896

PCT/US02/27361

Recipes

Three different recipes were used. The abbreviation "b.o. AA" stands for "based on acrylic acid," and this refers to the weight of the acrylic acid before it is neutralized. The term "solids" as used for the recipes refers to the components of the recipe that are not water. Thus, Recipe 1A, which is 45 percent solids, is 55 percent water. PEG stands for polyethylene glycol. HE-TMPTA stands for highly ethoxylated trimethylolpropane triacrylate. VERSENEX 80 is an aqueous solution of the pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid, and is available from The Dow Chemical Company. The abbreviation "n.m." stands for "not measured."

## 10 Recipe 1A (45 percent solids)

Component	Parts	
Acrylic acid (99 percent min.)	376.35	37.63 percent b.o. total
Sodium hydroxide	142.18	
Water	476.26	
PEG	2.26	6000 ppm b.o. AA
HE-TMPTA	1.28	3400 ppm b.o. AA
Versenex 80	0.70	750 ppm b.o. AA
Potassium Chlorate (5 percent aqueous soln.)	1.99	265 ppm b.o. AA

## Recipe 1B (36 percent solids)

Component	Parts	
Acrylic acid (99 percent min.)	301.08	30.11 percent b.o. total
Sodium hydroxide	113.74	
Water	580.19	
PEG	1.81	6000 ppm b.o. AA
HE-TMPTA	1.02	3400 ppm b.o. AA
Versenex 80	0.56	750 ppm b.o. AA
Potassium Chlorate (5 percent aqueous soln.)	1.60	265 ppm b.o. AA

15

20

WO 03/022896

PCT/US02/27361

## Recipe 2A (45 percent solids)

Component	Parts	
Acrylic acid (99 percent min.)	376.35	37.63 percent b.o. total
Sodium hydroxide	142.18	
Water	476.26	
PEG	1.69	4500 ppm b.o. AA
HE-TMPTA	0.83	2200 ppm b.o. AA
Versenex 80	0.70	750 ppm b.o. AA
Potassium Chlorate (5 percent aqueous soln.)	1.99	265 ppm b.o. AA

Set-up of the reactor

5 For all trials a List ORP 25 (30.6 liters total volume) reactor was employed. The reactor is a generally cylindrical vessel having three segments, each of which has its own jacket. The temperature in the agitator system and each of the three jackets can be individually controlled. The discharge segment possesses at its end vertical channels through which the polymer product can fall down to an attached product container. If desired, a  
10 discharge double screw can be inserted into the vertical channels to provide forced product discharge.

For polymerization experiments conducted at atmospheric pressure, a two-way-valve was installed at the reactor outlet. One outlet of the valve was connected to the product container, which collected the continuously discharged product, and the other valve outlet  
15 was connected to a plastic hose, which was nitrogen purged and heat-sealed at its far end. This plastic hose allowed samples to be taken during operation under oxygen exclusion. The reactor was equipped with a 13.5 kW drive. For polymerization experiments conducted under vacuum, a straight outlet line was installed for vacuum-tight sealing of the product container. This line was piped and valved in such a way that the product containers could be  
20 exchanged while maintaining the desired vacuum in the reactor. The equipment also included a system allowing the containers to be de-oxygenated and evacuated prior to opening them to the reactor.

Each of the segments was equipped with a thermocouple to measure the temperature (T1 for the first, T2 for the middle and T3 for the discharge segment) of the solid or  
25 solid/liquid material in each segment. Thermocouples were also in place to measure the

WO 03/022896

PCT/US02/27361

temperatures of the heat exchange fluid (water) of the inlet and outlet of each segment. A flange at the feed-end and a vent system connected to the discharge end of the reactor allowed reactor purging with nitrogen. A condenser in the vent line, fixed on top of the reactor, condensed water vapor in the vent line, and the condensate was refluxed to the third zone of the reactor.

Peristaltic pumps fed the monomer mix and the initiators continuously to the feed-end of the reactor. The main initiator (sodium persulfate) was injected directly into the monomer feed line and mixed with it in an inline mixer. The co-initiator was injected to the monomer feed right at the point where the monomer mix entered the reactor via a boring through the front flange. A second boring through the front-flange carried a valve for direct steam injection to the reaction mass of the initiation zone.

The monomer mix, prepared in accordance with the above recipes, was loaded into a 150-liter plastic drum that could be closed with a lid. The lid had appropriate openings for an inert-gas dip pipe, a vent line, a dip-pipe for taking out the de-oxygenated monomer mix and a feed for newly prepared mix. This installation was operated as a bubble column with a nitrogen stream for sufficient de-oxygenation.

#### The Method of Dry SAP Heat Treatment

Gel samples were dried at 170°C either for 20 minutes in a belt dryer or in a forced-air oven for 2 hours. Dry water-absorbent polymer particles were heat-treated as follows. A zone was pre-heated with a hot-air gun. Once the target temperature was reached and stabilized, the polymer sample was placed in the zone and a thermometer was placed in contact with the sample. The temperature of the sample was monitored until it stabilized at the target temperature and the sample was maintained at the target temperature for the desired time.

#### Centrifuged Absorption Capacity (CC)

A 200 mg sample of water-absorbent polymer particles was placed in a sealable tea bag (63.5 by 76.2 mm), immersed for 30 minutes in a 0.9 percent saline solution (sodium chloride) and then centrifuged for three minutes at 1400 rpm. The weight ratio of the saline solution absorbed minus the blank (saline solution absorbed by the tissue of the tea bag) to

WO 03/022896

PCT/US02/27361

the initial weight of the dry water-absorbent polymer particles was determined and reported as centrifuged absorption capacity (CC).

#### Absorption Under Load (AUL)

5 A nylon screen (50 by 50 mm; 100 mesh) was put on top of a perforated metal plate followed by a filter paper and finally by a stainless steel cylinder of 26 mm inner diameter, 37 mm outer diameter and a height of 50 mm, whose ends were both open. A 167 mg portion of water-absorbent polymer particles was placed in the cylinder and evenly distributed. A nonwoven sheet of a diameter of 26 mm covered the polymer and was pressed down with a plastic piston of a diameter of 20 mm, which carried a weight. The total mass of the piston and the weight on top the piston was 109.4 gram to give a 0.3-psi load. Proportionally 10 heavier weights were placed onto the piston to apply loads of 0.6 and 0.9 psi. The metal plate with the product in the cylinder on top was immersed into a 0.9 percent saline solution such that the nylon screen and the solution surface had the same level so that the filter paper and the water-absorbent polymer particles were able to absorb the liquid without any 15 hydrostatic pressure. The particles were soaked for one hour. The plate was removed from the water reservoir and the excess liquid in the holes of the metal plate and in the nylon screen was soaked up by paper tissue. Then the weight was removed from the swollen gel and the gel was weighed. The weight ratio of saline solution absorbed under load to water-absorbent polymer particles was reported as the absorption under load (AUL).

#### 20 Extractables

A 1 gram portion of water absorbent polymer particles and 185 grams of 0.9 percent saline solution were placed in a 250 ml jar which was capped and put onto a shaker for 16 hours. A part of the extraction solution was filtered. With the aid of a Metrohm 25 Titroprocessor, the pH of a defined volume of the filtrate was adjusted to pH 10 by 0.1 N NaOH and finally titrated to pH 2.7 by hydrochloric acid to determine the amount of extractables in the filtrate. From this, the amount of extractables in the water-absorbent polymer was calculated.

WO 03/022896

PCT/US02/27361

## Residual Monomer

A 1 gram portion of water absorbent polymer particles and 185 grams of 0.9 percent saline solution were placed in a 250 ml jar which was capped and put onto a shaker for 16 hours. A part of the extraction solution was filtered and a sample of the filtrate was injected into a liquid chromatograph utilizing an ODS column and UV detection at about 205 nm. The residual monomer was calculated by comparing the peak area of the acrylic acid peak to that of a standard sample.

Example 1

A monomer mix was prepared according to recipe 1A, introduced into the plastic drum described above and de-oxygenated for at least 30 minutes by purging it with nitrogen. A 10 percent aqueous sodium persulfate solution and a 1 percent aqueous ascorbic acid solution were prepared in separate 2-liter containers, which were deoxygenated and fixed to the feed lines. The temperature of all jacket segments and of the agitator system was set to 60°C, a nitrogen stream of 500 liter/hour was blown through the reactor to maintain the inert-gas atmosphere, and the speed of the kneading shaft was set to 12 rpm. After the temperature of the heat exchange fluid for all segments of the reactor reached the set point temperature, the monomer mix feed was started and set to a feed rate of 90 kg/h (2.9 kg per hour per liter of total reactor volume). The monomer mix had a temperature of 22°C. The initiators were fed simultaneously with the monomer feed. Sodium persulfate was fed at a rate of 45.25 g/hour (1350 ppm b. o. AA) and ascorbic acid was fed at a rate of 4.68 g/hour (145 ppm b. o. AA). After about 30 minutes the polymerization reached steady-state. This was indicated a relatively constant temperature profile along the reactor, as follows: T1 (initiation zone) =  $54 \pm 3^\circ\text{C}$ , T2 (gel phase) =  $81 \pm 3^\circ\text{C}$ , T3 = 82°C and the product temperature as it entered the recovery container was approximately 100°C. The product container was not insulated, so that the product could cool down relatively quickly.

This polymerization run was conducted for 10 hours without interruption. Gel samples were taken during continuous operation by charging about one kg of gel into the plastic hose fixed to the second outlet of the two-way valve. The gel sample was then moved to the far end of the hose, the hose was heat-sealed between the sample and the reactor, and the sample-containing portion was cut from the hose. The gel samples obtained

WO 03/022896

PCT/US02/27361

such under inert gas atmosphere were placed in an oven for 60 minutes at 70°C to complete the monomer conversion. The gel was then sized so that it was from 1 to 5 mm in diameter, and then dried in a forced air oven at 170°C for two hours. The dry polymer was ground in a household appliance (Moulinette) and sieved. For all analytical methods a 30 to 50 mesh fraction was employed.

The data of the evaluation of these samples are reported in Table 1. The average values of the nine samples are also given. "RAA" stands for residual acrylic acid.

Table 1: Properties of the non heat-treated SAP (recipe 1A) in the course of the 10h-run

Sample #	CC [g/g]	AUL [g/g]			Extract. [percent]	RAA [ppm]
		0.3 psi	0.6 psi	0.9 psi		
1/1	31.8	13.1	---	---	10.5	432
1/2	31.6	18.2	---	---	8.7	464
1/3	30.3	18.2	---	---	9.4	459
1/4	32.6	15.5	---	---	10.5	526
1/5	31.9	17.3	---	---	9.8	449
1/6	31.3	14.2	---	---	10.1	684
1/7	30.9	18.0	---	---	10.1	454
1/8	34.3	14.7	---	---	13.1	308
1/9	32.1	16.3	---	---	10.6	529
Average	31.87	16.17			10.31	478.33

Samples of the ground and sieved materials were also subjected to heat treatment. During this heat treatment the polymer particles were contacted with a hot air stream such that the temperature of the product sample was maintained at a temperature of 220°C for 20 minutes. The data obtained from the sample evaluation is reported in Table 2.

WO 03/022896

PCT/US02/27361

Table 2: Properties of the heat-treated SAP (recipe 1A) in the course of the 10h run

Sample #	CC	AUL			Extract.	RAA
	[g/g]	0.3 psi	0.6 psi	0.9 psi	[percent]	[ppm]
1.1/1	29.1	27.8	24.2	18.7	9.8	394
1.1/2	29.2	27.7	25.0	22.0	7.0	420
1.1/3	29.2	28.7	24.9	21.7	8.4	559
1.1/4	29.8	27.6	24.8	21.2	8.2	549
1.1/5	29.2	28.0	25.4	21.5	8.4	529
1.1/6	28.8	28.3	24.9	21.8	8.7	676
1.1/7	28.3	27.1	24.9	22.2	7.6	510
1.1/8	33.5	28.4	23.1	17.8	12.5	388
1.1/9	31.2	30.5	24.5	19.8	9.9	608
Averages	29.81	28.23	24.63	20.74	8.94	514.78

This example shows that under the given conditions, continuous polymerization can be reliably applied to produce superabsorbent polymer.

#### Examples 2 to 6

In this series the impact of feed rate variations was studied. The same procedure and recipe was applied as for the experiments as described in Example 1 except that the variables were changed as indicated in Table 3.

10

Table 3: Variables applied for Examples 2 to 6

Example	Feed rate [kg/h] (*)	Persulfate [ppm b. o. AA]	Ascorbic acid [ppm b. o. AA]	Jacket temp. [°C]	Main shaft [rpm]	Discharge temp. [°C]
2	30 (1.0)	1450	160	40	6	n. m.
3	60 (2.0)	1450	160	40	7	n.m.
4	90 (2.9)	1450	160	50	7	100
5	105 (3.4)	3400	400	50	11	>100
6	120 (3.9)	2300	205	60	11	>100

(\*) figures in ( ) are kg per hour per liter of total reactor volume.

15

The samples that were taken were processed and evaluated as described in Example 1. The results are collected in Table 4.

WO 03/022896

PCT/US02/27361

Table 4: Results from Examples 2 to 6 prior to heat treatment

Sample # (feed rate)	CC [g/g]	0.3 psi	AUL [g/g]			Extract. [percent]	RAA [ppm]
			0.6 psi	0.9 psi			
2 (30)	27.7	25.4	11	-	-	6.3	180
3 (60)	29.4	25.8	-	-	-	7.8	416
4 (90)	28.2	25.5	-	-	-	7.0	647
5 (105)	28.8	24.8	-	-	-	8.5	688
6 (120)	27.4	23.4	-	-	-	6.8	1071

5 Table 5: Product properties of Examples 2 to 6 after heat treatment

Sample #	CC [g/g]	0.3 psi	AUL [g/g]		Extract. [percent]	RAA [ppm]
			0.6 psi	0.9 psi		
2 (30)	28.9	28.9	25.3	22.1	8	163
3 (60)	27.9	28.4	25.4	22.5	6.6	495
4 (90)	27.9	28.1	24.8	22.6	6.2	536
5 (105)	27.6	27	24.3	22.5	7.5	599
6 (120)	28.9	28.2	25	22.3	8.5	591

Examples 2 to 6 show that feed rates can be applied up to 120 kg/hour (up to about 4 kg/liter of total reactor volume per hour). As the feed rate increases, the residence time decreases and so, less cooling to the product occurs. This causes increased peak temperatures which may be the reason for slightly increasing extractables and increasing residual monomer values.

Example 7

Recipe 1A was used and the reactor was equipped with a two-screw discharge conveyor. All heating units of the reactor were set to 60°C except the jacket of the discharge segment, which was set to 20°C. The monomer mix was fed at a rate of 60 kg/hour, and the rotation speed of the kneading screw was 12 rpm. Sodium persulfate was fed at a rate of 45.25 grams/hour (1350 ppm b. o. AA) and ascorbic acid at a rate of 4.68 gram/hour (145 ppm, b. o. AA). Gel samples were taken and processed applying the same procedures as in Example 1, except that the sample was held in the oven at 70°C for 90 minutes. The dried and sieved product had the following properties:

CC = 32.1 g/g, AUL(0.3 psi) = 21.2 g/g, extractables 8.6 percent, residual AA = 603 ppm.

WO 03/022896

PCT/US02/27361

Example 8

The procedure of Example 7 was repeated, except that recipe 1B was applied (36 percent solids) and the jacket temperature of the discharge segment of the reactor was kept at 60°C. The dried and sieved product had the following properties:

- 5 CC = 36.9 g/g, AUL(0.3 psi) = 12.0 g/g, extractables 9.7 percent, residual AA = 458 ppm.

Example 9

- The procedure of Example 7 was repeated, except that the reactor was equipped with an adjustable weir at the discharge end instead of the two-screw discharge conveyor. In the course of the run, the weir was set to close the reactor discharge-opening to the following  
 10 degrees: weir-height 0 percent, that is, the discharge opening is completely open; weir-height 33 percent, that is, the discharge opening is 33 percent closed; and weir-height 66 percent, that is, the discharge opening is 66 percent closed.

- Gel samples were taken at the outlet of the reactor and were subjected to particle size distribution analysis without further processing. To determine the particle size distribution of  
 15 the gel as discharged from the reactor, 100g of gel was taken and carefully mixed with 3000 ppm, based on the total weight of the gel, of the surfactant Atlas G 1425, a polyoxyethylene sorbitol lanolin derivative available from ICI Surfactants, in order to improve the flowability of the granulated polymer gel. This treated gel was sieved through the sieving tower assembled by the sieves as listed in Table 6, using a Retsch AS 200 sieving machine. The  
 20 following adjustments were selected: amplitude 1 mm, permanent sieving, and sieving time 10 minutes. The results of the analysis are gathered in Table 6 in the form of percent gel of the total retained on the specified screen.

Table 6: Gel fraction in percent on the screen (\* screen size is given in mm between wires of the screen)

Gel on the screen [percent]	> 0*	> 3.15*	> 6.3*	> 10*	> 16*	> 25*
Weir-height 0 percent	2	8.9	24.2	45	17.1	5.6
Weir-height 33 percent	5.1	15	26	39.9	13.9	0
Weir-height 66 percent	11.8	32	31.7	23.4	2.2	0

WO 03/022896

PCT/US02/27361

The results show that with increasing weir height the degree of filling and simultaneously the shear inside the reactor is increased. This results in a reduction of particle size of the gel that is discharged from the reactor. The average particle size in these experiments was between 7 and 12 mm.

5    Example 10

Experiments were performed in order to study options to influence the temperature profile of the reacting mass in the reactor.

Recipe 1A was used. The reactor was equipped with the double-screw discharge conveyor and the main shaft of the agitator was operated at 12 rpm. Reactor heating/cooling  
10    was turned off. The monomer mix feed rate as 60 kg/hour and the initiator concentration was set to 1350 ppm (b. o. AA) of sodium persulfate and 145 ppm (b. o. AA) of ascorbic acid.

Example 10A

The reactor was heated by direct steam injection (two kg/hour) until the following  
15    temperatures were reached: T1 = 71°C, T2 = 62°C, T3 = 47°C. The steam injection was then reduced to 1 kg/hour and maintained at this level for the course of the whole run (7 hours from this point on). The reactor pressure was adjusted to about 600 mbar. The feed was started slower than the target rate and was gradually accelerated until the desired feed rate was reached. After 20 to 30 minutes the reactor was at steady-state conditions and the  
20    temperatures maintained constant at the following levels: T1 = 60±3°C, T2 = 85°C, T3 = 82°C. In contrast to Example 1, the product had a temperature of 87°C after leaving the reactor. The conversion at the reactor outlet was 94.8 percent.

Example 10B

The procedure of example 10A was repeated except that the reactor was not steam-  
25    heated. Instead, the first segment (initiation zone) was jacket heated at 60°C. The temperatures stabilized at T1 = 62 ± 1°C, T2 = 84°C, T3 = 80°C. After the temperatures stabilized, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> was added to the persulfate solution in a concentration such that the concentration of Fe<sup>3+</sup> ions in the monomer mix was 3 ppm (b. o. AA). The temperatures

WO 03/022896

PCT/US02/27361

stabilized 20 – 30 minutes later at:  $T1 = 65 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $T2 = 84^\circ\text{C}$ ,  $T3 = 80^\circ\text{C}$ . The conversion at the reactor outlet was 97.6 percent.

Example 10C

The initial procedure of Example 10A was followed and essentially the same  
5 temperatures were reached. Then, 5 ppm (b. o. AA) of iron ions were added to the initiator system. This led to a change in temperature, and the following temperatures were recorded for about one hour:  $T1 = 70 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $T2 = 85^\circ\text{C}$ ,  $T3 = 82^\circ\text{C}$ . The steam was switched off, and the jacket of segment one heated to  $77^\circ\text{C}$ . Polymerization continued without interruption and the temperatures did not change, except that  $T3$  dropped to about  $79^\circ\text{C}$ . The  
10 conversion at the reactor outlet was 98 percent.

The results of Examples 10A-C show that the temperature inside the reactor can be easily be adjusted and controlled as desired for the specific stages of polymerization. Steam injection and/or metal ion addition will efficiently maintain the temperature in the initiation zone at the level needed for a high initial polymerization rate. This will be important at  
15 larger scale where jacket heating may not be sufficient to provide the level of heat exchange desired. Evaporative cooling at reduced pressure combined with reflux condensation also proved to be efficient for control of peak temperature. The product temperature never exceeded  $87^\circ\text{C}$ .

Example 11 (reactor horizontal, 60 kg/h)

The procedure of Example 1 was repeated except that the monomer mixture was prepared in accordance to Recipe 2A and fed at a rate of 60 kg/hour. The polymerization experiment was started and continued until stable, constant conditions were reached. Then, the monomer mix feed was switched over from the standard feed to a feed of the same formulation except that the acid had been neutralized by potassium hydroxide instead of  
20 sodium hydroxide. This potassium-containing mix was fed for 30 seconds, then the feed was changed back to the standard mix. The point in time of the feed change back to standard feed is defined as zero residence time. Samples of gel were taken under inert gas atmosphere every minute from the time –2 until 16 minutes and then on a two minute basis up to the time  
25 30 minutes. The samples were analyzed for the relative potassium concentration by X-ray

WO 03/022896

PCT/US02/27361

fluorescence to determine the intensity of the potassium fluorescence. The values were plotted and an average residence time of about 5 minutes was obtained from the cumulative plot.

Example 12 (reactor inclined, 60 kg/h)

5       The method of Example 11 was repeated except that the reactor was raised at the discharge end by 1.83°. An average residence time of about 6.2 minutes was determined.

Example 13 (reactor horizontal, 90 kg/h)

      The method of Example 11 was repeated except that the feed rate was 90 kg/hour. An average residence time of about 4 minutes was determined

10       The results also show that 80 percent of the feed has a residence time of less than 8 to 12 minutes, depending on the conditions, and that the residual 20 percent of the feed has a longer residence time.

      The following four experiments demonstrate the benefit of peak-temperature control during polymerization.

15       Example 14

      The procedure of Example 1 was repeated except that the pressure in the reactor was set to 600 mbar and the monomer mix was Recipe 2A fed at a feed rate of 60 kg/h (1.93 kg/liter reactor volume per hour). 1.2 kg of steam was injected to the initiation zone for reliable and fast initiation. The temperature of the reaction mass never exceeded 85°C. The  
20       gel sample taken was held at 70°C for 1 hour and then further processed and evaluated. The properties obtained are reported in the following table.

Experiment 14A (Not an embodiment of the invention)

      Experiment 14 was repeated except that the reactor was maintained at atmospheric pressure and that the feed rate was increased to 90 kg/hour (2.9 kg/liter reactor volume per  
25       hour). No steam was injected. The gel sample obtained had a temperature of 100°C.

WO 03/022896

PCT/US02/27361

Example 15

Example 3 (feed rate 60 kg / hour) was repeated, except that segment 3 of the jacket was cooled to 20°C (I3) in order to maintain the product temperature at 80°C or below until the reaction of polymerization had finished. The gel sample taken was held at 100°C for 90 minutes and then further processed.

Experiment 15A (Not an embodiment of the invention)

Example 15 was repeated with a feed rate of 90 kg/hour and with jacket and shaft temperatures of 60°C in all segments. This setting allowed the product temperature to rise to 100°C at the discharge end.

Table 7: Results demonstrating the benefit of peak-temperature control

Example	CC[g/g]	AUL 0.3 psi [g/g]	Extractables [percent]
Example 14	37.3	10.4	12.4
Experiment 14A	37.3	7.9	19.5
Example 15	30.4	18.6	7.3
Experiment 15A	32.4	15.4	10.1

The data in the preceding table show that peak temperatures of higher than 85°C lead to higher extractables levels. Vacuum was applied in Example 14 for temperature control.

In Example 15, cooling was sufficiently achieved by jacket cooling. Comparison of the results of Examples 14, 15 and Comparative Experiments 14A and 15A demonstrates that temperature control during polymerization is important. High hold temperatures applied to the material after polymerization have much less of an effect on product deterioration. On a production scale, reduced pressure will be the most preferred choice of temperature control due to the low surface/volume ratio available for conductive heat transfer.

WO 03/022896

PCT/US02/27361

## WHAT IS CLAIMED IS:

1. A process for the preparation of water-absorbent, water-insoluble polymers,  
the process comprising:  
continuously polymerizing a monomer in a reactor system comprising at least 3  
5 zones;  
wherein the first zone is an initiation zone to which there is continuously fed a  
monomer, an initiator and water under conditions such that the polymerization of the  
monomer is initiated;  
wherein the second zone is a gel-phase zone;  
10 wherein the third zone is a granulation zone;  
wherein the reactor system has at least two rotating shafts in the second and third  
zones;  
wherein the peak temperature in the second and third zones is from 50°C to 100°C ;  
and  
15 wherein at least a portion of the water fed to the first zone optionally is in the form of  
steam.
2. The process of Claim 1 wherein the monomer comprises from 25 to 50  
weight percent partially neutralized acrylic acid having a degree of neutralization in the range  
20 of 50 to 80 mole percent.
3. The process of Claim 1 wherein the temperature of the initiation zone is from  
40 to 85°C.
- 25 4. The process of Claim 1 wherein the peak-temperature in the reactor is  
maintained in a temperature range of 60 to 85°C by reducing the pressure, evaporating  
water, and condensing the water under reflux conditions such that the condensate is sent  
back to the third zone.
- 30 5. The process of Claim 1 wherein the combined average residence time in the  
three zones is from 4 to 80 minutes.

WO 03/022896

PCT/US02/27361

6. The process of Claim 3 wherein 50 to 90 percent of the total energy input into the first zone is supplied by the heat of the polymerization reaction, 10 to 40 percent is supplied by injected steam, and 0 to 15 percent is supplied by heating the walls of the reaction vessel.

5

7. The process of Claim 1 wherein the polymer discharged from the reactor has a weight average particle size of from 0.2 to 50 mm.

8. The process of Claim 1 wherein the feed rate to the first zone is from 0.5 to 5 kg per liter of reactor volume per hour.

10

9. The process of Claim 1 wherein the feed rate to the first zone is from 1.3 to 3.3 kg per liter of reactor volume per hour.

10. The process of Claim 1 wherein a persulfate is introduced into the third zone, the discharge stream, or both.

15

11. The process of Claim 1 wherein the monomer is in an aqueous mixture, and wherein the mixture is deoxygenated by countercurrent flow of an inert gas prior to being fed to the first zone.

20

12. The process of Claim 1 wherein the combined residence time in the three zones is from 7 to 20 minutes.

13. The process of Claim 1 wherein the three zones are contained in one reactor vessel.

25

14. The process of Claim 1 wherein at least the second and third zone are contained in one reactor vessel.

30

15. The process of Claim 1 wherein the first zone is in a vessel separate from the second and third zones.

WO 03/022896

PCT/US02/27361

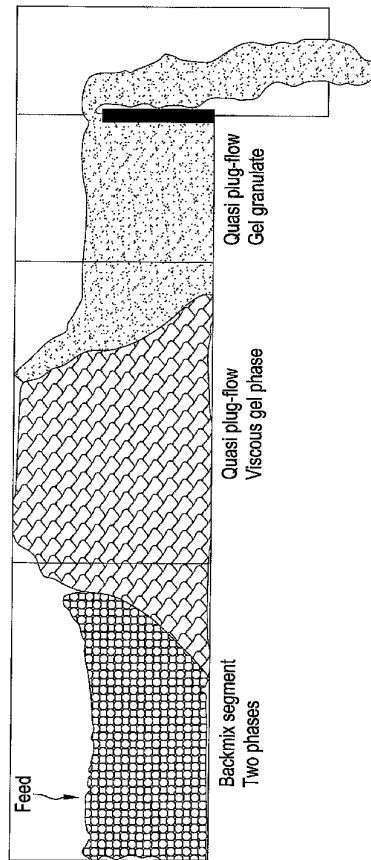
16. The process of Claim 1 wherein the monomer concentration in the feed to the first zone is at least 45 weight percent based on the weight of the feed.
- 5 17. The process of Claim 1 wherein the wherein at least 2 of the shafts in the reactor system have overlapping radii and rotate in opposite directions.
18. The process of Claim 17 wherein at least 2 shafts rotate at different speeds.
- 10 19. The process of Claim 1 wherein the feed to the first zone comprises a solution of monomer, initiator, and water.
20. The process of Claim 1 wherein the monomer comprises acrylic acid.
- 15 21. The process of Claim 1 wherein polymer fines are recycled.
22. A process for the preparation of water-absorbent, water-insoluble polymers, the process comprising:  
continuously polymerizing a monomer in a reactor system comprising at least 3  
20 zones;  
wherein the first zone is an initiation zone to which there is continuously fed a monomer, an initiator and water under conditions such that the polymerization of the monomer is initiated;  
wherein the second zone is a highly viscous gel-phase zone;  
25 wherein the third zone is a granulation zone;  
wherein the reactor system has at least two rotating shafts in the second and third zones;  
wherein the pressure in at least the second and third zones of the reactor system is subatmospheric; and  
30 wherein at least a portion of the water fed to the first zone optionally is in the form of steam.

WO 03/022896

PCT/US02/27361

1/1

FIG. 1



## 【国際調査報告】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		II national Application No. PCT/US 02/27361
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F20/06 C08F2/10 B01J19/18 A61L15/60		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F B01J A61L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 625 001 A (TSUBAKIMOTO TSUNEO ET AL) 25 November 1986 (1986-11-25) whole document	1-21
X	EP 0 783 005 A (BAYER AG) 9 July 1997 (1997-07-09) whole document	1-22
A	US 5 439 993 A (ITO KIICHI ET AL) 8 August 1995 (1995-08-08) whole document	1-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. *E* earlier document but published on or after the international filing date. *L* document which may throw doubt on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified). *O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means. *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family.		
Date of the actual completion of the international search  17 October 2002		Date of mailing of the international search report  06/11/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5516 Patentkan 2 NL-2260 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2000, Tx. 31 601 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Gold, J

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/US 02/27361

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4625001	A	25-11-1986	NONE
EP 0783005	A	09-07-1997	DE 19600163 A1 10-07-1997 DE 59603712 D1 30-12-1999 EP 0783005 A2 09-07-1997 JP 9194531 A 29-07-1997 TW 444026 B 01-07-2001 US 5728774 A 17-03-1998
US 5439993	A	08-08-1995	JP 3155294 B2 09-04-2001 JP 4372604 A 25-12-1992 CN 1067899 A ,B 13-01-1993 CN 1102831 A ,B 24-05-1995 DE 69227861 D1 28-01-1999 DE 69227861 T2 02-06-1999 EP 0521355 A1 07-01-1993

## フロントページの続き

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

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ガルトナー, ヘルベルト アー.

ドイツ連邦共和国, 7 6 5 3 4 バーデン - バーデン, レブガッセ 1 5

(72)発明者 ヌイケン, カトリン

ドイツ連邦共和国, 7 7 8 1 5 ブール, イム グルン 6 1

(72)発明者 オコナー, デノ エフ.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 2, ミッドランド, ヘザームーア ドライブ 5 0 4

Fターム(参考) 4J011 AA04 AB02 AB04 DB13