

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6250042号
(P6250042)

(45) 発行日 平成29年12月20日 (2017.12.20)

(24) 登録日 平成29年12月1日 (2017.12.1)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 2/01 (2006.01) CO8F 2/01
CO8F 220/06 (2006.01) CO8F 220/06

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-516577 (P2015-516577)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成25年6月10日 (2013.6.10)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2015-519458 (P2015-519458A)		ア
(43) 公表日	平成27年7月9日 (2015.7.9)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/061927		ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ
(87) 国際公開番号	W02013/186176		イヒスハーフェン・アム・ライン カール
(87) 国際公開日	平成25年12月19日 (2013.12.19)		-ボッシュ-シュトラッセ 38
審査請求日	平成28年6月7日 (2016.6.7)		Carl-Bosch-Strasse
(31) 優先権主張番号	12171720.1		38, 67056 Ludwigsha
(32) 優先日	平成24年6月13日 (2012.6.13)	(74) 代理人	fen am Rhein, Germa
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ny
			100114890
			弁理士 アイゼル・フェリックス=ライ
			ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軸平行に回転する少なくとも2つのシャフトを有する重合反応器における吸水性ポリマー粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

吸水性ポリマー粒子の製造方法であって、

- a) 少なくとも部分的に中和されていてよい、酸基含有エチレン性不飽和モノマー、
- b) 少なくとも1種の架橋剤、
- c) 少なくとも1種の開始剤、
- d) a)に記載のモノマーと共重合可能な少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、および

e) 任意に、1種または複数の水溶性ポリマー

を含むモノマー溶液またはモノマー懸濁液を、

軸平行に回転する少なくとも2つのシャフトを有する重合反応器内で重合することによる前記吸水性ポリマー粒子の製造方法において、該重合が、不活性ガスの存在下および 1.5 ~ 500 mbar の超過圧力下で実施されることを特徴とする前記方法。

【請求項2】

前記不活性ガスが窒素であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記不活性ガスが、酸素を0.0005体積%未満含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記重合反応器内の超過圧力が、1.5 ~ 50 mbarであることを特徴とする、請求項

1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記不活性ガスが、連続的に前記重合反応器を貫流することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

モノマー a) の少なくとも 50 mol% が、部分的に中和されたアクリル酸であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

モノマー a) の 25 ~ 85 mol% が、中和されていることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 8】

前記モノマー溶液が、前記中和されていないモノマー a) に対して 0.05 ~ 1.5 質量% の架橋剤 b) を含むことを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記吸水性ポリマー粒子が、さらに表面後架橋されることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、軸平行に回転する少なくとも 2 つのシャフトを有する重合反応器における、モノマー水溶液の重合による吸水性ポリマー粒子の製造方法であって、前記重合が、不活性ガスの存在下に、および超過圧力下を実施される前記方法に関する。

【0002】

吸水性ポリマー粒子は、おむつ、タンポン、生理用ナプキンおよび別の衛生用品の製造に使用されるが、農業園芸における保水剤としても使用される。前記吸水性ポリマー粒子は、高吸収体とも呼ばれる。

【0003】

吸水性ポリマー粒子の製造は、専攻論文 "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F. L. Buchholz und A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998, 71 ~ 103 ページに記載されている。

30

【0004】

前記吸水性ポリマー粒子の特性は、例えば、使用される架橋剤量によって調節することができる。架橋剤量が増大するにつれて、遠心分離保持容量 (CRC) は低下し、21.0 g/cm² の圧力下での吸収量 (AUL 0.3 psi) は、最大値を通過する。

【0005】

おむつでの適用特性、例えば、膨潤したゲル床透過性 (SFC) および 49.2 g/cm² の圧力下での吸収量 (AUL 0.7 psi) を改善するために、吸水性ポリマー粒子は一般に表面後架橋される。それによって、粒子表面の架橋度が高まり、このことによって 49.2 g/cm² の圧力下での吸収量 (AUL 0.7 psi) と遠心分離保持容量 (CRC) との関係性を少なくとも部分的に断つことができる。この表面後架橋は、水性ゲル相で実施されてよい。しかし、表面上の乾燥、粉碎およびふるい分けされたポリマー粒子 (ベースポリマー) が、表面後架橋剤で被覆され、熱により表面後架橋されるのが好ましい。そのために好適な架橋剤は、前記吸水性ポリマー粒子の少なくとも 2 つのカルボキシル基と共有結合を形成することができる化合物である。

40

【0006】

軸平行に回転する少なくとも 2 つのシャフト (混練機) を有する重合反応器における吸水性ポリマー粒子の製造は、例えば、WO 01/038402 A1、WO 03/022896 A1、WO 03/051415 A1、WO 2006/034806 A1、WO 200

50

6 / 0 3 4 8 5 3 A 1 および WO 2 0 0 9 / 1 1 5 4 7 2 A 1 に記載されている。

【 0 0 0 7 】

WO 0 1 / 0 3 8 4 0 2 A 1 は、重合の間に反応熱を排出するための水の気化を開示している。

【 0 0 0 8 】

WO 0 3 / 0 2 2 8 9 6 A 1 は、水蒸気の重合反応器への供給を教示している。

【 0 0 0 9 】

WO 2 0 0 3 / 0 5 1 4 1 5 A 1 は、高温のモノマー溶液の重合反応器への供給の利点を記載している。

【 0 0 1 0 】

WO 2 0 0 6 / 0 3 4 8 0 6 A 1 は、重合のさらなる実施態様、例えば、重合反応器の液位、モノマー溶液の抑制剤の含有量、反応区域内の温度、重合の間の逆混合 (R u e c k v e r m i s c h u n g) に関する。

【 0 0 1 1 】

WO 2 0 0 6 / 0 3 4 8 5 3 A 1 は、重合反応器自体の形態に関する。

【 0 0 1 2 】

WO 2 0 0 9 / 1 1 5 4 7 2 A 1 は、高い遠心分離保持容量 (C R C) を有する吸水性ポリマー粒子を製造するために少量の不活性ガスを使用することを記載している。

【 0 0 1 3 】

本発明の課題は、吸水性ポリマー粒子、特に、 $21.0 \text{ g} / \text{cm}^2$ の圧力下での吸収量が高く (A U L 0 . 3 \text{ p s i }) 、抽出物が少なく、および残留モノマーが少ない吸水性ポリマー粒子を製造するための改善された方法を提供することであった。

【 0 0 1 4 】

前記課題は、

a) 少なくとも部分的に中和されていてよい酸基含有エチレン性不飽和モノマー、
 b) 少なくとも1種の架橋剤、
 c) 少なくとも1種の開始剤、
 d) a) に記載のモノマーと共重合可能な少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、
 および

e) 任意に、1種または複数の水溶性ポリマーを含むモノマー溶液またはモノマー懸濁液を、軸平行に回転する少なくとも2つのシャフトを有する重合反応器において重合することによる吸水性ポリマー粒子の製造方法であって、前記重合が、不活性ガスの存在下に、および超過圧力下を実施されることを特徴とする前記方法により解決された。

【 0 0 1 5 】

好適な不活性ガスは、窒素、二酸化炭素、水蒸気およびアルゴンである。前記重合反応は、酸素によって抑制される。したがって、前記不活性ガスは、酸素を、好ましくは0.001体積%未満、特に好ましくは0.0005体積%未満、殊に好ましくは0.0002体積%未満含んでいるのが望ましい。前記不活性ガスが、連続的に前記重合反応器を貫流するのが有利である。不活性ガス体積流は、反応器体積 1 m^3 あたり、好ましくは0.001 ~ $5 \text{ m}^3 / \text{h}$ 、特に好ましくは、反応器体積 1 m^3 あたり0.01 ~ $2 \text{ m}^3 / \text{h}$ 、殊に好ましくは、反応器体積 1 m^3 あたり0.2 ~ $1 \text{ m}^3 / \text{h}$ である。

【 0 0 1 6 】

不活性ガスとして、好ましくは窒素、特に好ましくは、工業的品質の窒素が使用される。工業的窒素は、通常、少なくとも99.8体積%の窒素と、0.0005体積%未満の酸素とを含んでいる。

【 0 0 1 7 】

前記重合反応器内の超過圧力は、好ましくは1 ~ 500 mbar 、特に好ましくは10 ~ 100 mbar 、殊に好ましくは15 ~ 50 mbar であり、ここで、超過圧力は、周囲圧力よりも高い圧力を意味する。

10

20

30

40

50

【0018】

本発明による方法で使用可能な混練機は、軸平行に回転する少なくとも2つのシャフトを有しており、このシャフト上に、通常、複数の混練エレメントおよび運搬エレメントがある。

【0019】

本発明による方法で使用可能な混練機は、例えば、List AG (Arisdorf; スイス) から入手可能であり、CH664704A5、EP0517068A1、WO97/12666A1、DE2123956A1、EP0603525A1、DE19536944A1およびDE4118884A1に記載されている。

【0020】

前記少なくとも2つのシャフトを有する混練機は、混練エレメントおよび運搬エレメントの配置により高い自浄性を達成し、これは、連続重合の場合に重要な要求である。前記両方のシャフトは、互いに逆方向に回転するのが好ましい。

【0021】

前記攪拌シャフト上には、ディスクセグメントがプロペラ状に配置されている。混練エレメントおよび運搬エレメントとして、例えば、壁に近接している(wandgaengig)混合棒、ならびにL型またはU型に形が整えられたアタッチメント(Aufsatz)が好適である。

【0022】

本発明の基礎をなす知見は、大気圧下の通常のコ重合から超過圧力下の重合に切り替える場合に、吸水性ポリマー粒子の特性を改善することができることである。

【0023】

以下において、前記吸水性ポリマー粒子の製造を詳細に説明する：前記吸水性ポリマー粒子は、モノマー溶液またはモノマー懸濁液を重合することにより製造され、通常は水不溶性である。

【0024】

モノマーa)は、水溶性であるのが好ましい、つまり、23での水中への溶解度は、一般的に少なくとも1g/水100g、好ましくは少なくとも5g/水100g、特に好ましくは少なくとも25g/水100g、殊に好ましくは少なくとも35g/水100gである。

【0025】

好適なモノマーa)は、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、およびイタコン酸である。特に好ましいモノマーは、アクリル酸およびメタクリル酸である。アクリル酸が殊に好ましい。

【0026】

さらなる好適なモノマーa)は、例えば、エチレン性不飽和スルホン酸、例えば、スチレンスルホン酸および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)である。

【0027】

不純物は、前記重合に著しい影響を及ぼすことがある。したがって、使用される原料は、可能な限り高純度を有しているのが望ましい。したがって、多くの場合、モノマーa)を特別に洗浄することが有利である。好適な洗浄方法は、例えば、WO02/055469A1、WO03/078378A1およびWO2004/035514A1に記載されている。好適なモノマーa)は、例えば、アクリル酸99.8460質量%、酢酸0.0950質量%、水0.0332質量%、プロピオン酸0.0203質量%、フルフラール0.0001質量%、無水マレイン酸0.0001質量%、ジアクリル酸0.0003質量%およびヒドロキノンモノメチルエーテル0.0050質量%を有する、WO2004/035514A1に記載の洗浄されたアクリル酸である。

【0028】

モノマーa)の総質量中のアクリル酸および/またはその塩の割合は、好ましくは少な

10

20

30

40

50

くとも50mol%、特に好ましくは少なくとも90mol%、殊に好ましくは少なくとも95mol%である。

【0029】

モノマーa)は、通常、重合抑制剤、好ましくは、ヒドロキノン半エーテルを、貯蔵安定剤として含んでいる。

【0030】

前記モノマー溶液は、ヒドロキノン半エーテルを、それぞれ中和されていないモノマーa)に対して、好ましくは250質量ppmまで、好ましくは多くても130質量ppm、特に好ましくは多くても70質量ppm、好ましくは少なくとも10質量ppm、特に好ましくは少なくとも30質量ppm、特に約50質量ppm含んでいる。例えば、前記モノマー溶液を製造するために、相応の含有量のヒドロキノン半エーテルを有する酸基含有エチレン性不飽和モノマーが使用されてよい。

10

【0031】

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

【0032】

好適な架橋剤b)は、架橋に好適な少なくとも2つの基を有する化合物である。前記基は、例えば、ポリマー鎖にラジカルにより重合導入することができるエチレン性不飽和基、およびモノマーa)の酸基によって共有結合を形成することができる官能基である。さらに、モノマーa)の少なくとも2つの酸基と共有結合を形成することができる多価金属塩も、架橋剤b)として好適である。

20

【0033】

架橋剤b)は、重合網目構造にラジカルにより重合導入することができる、少なくとも2つの重合可能な基を有する化合物であるのが好ましい。好適な架橋剤b)は、例えば、EP0530438A1に記載の、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、トリアリルアミン、テトラアリルアンモニウムクロリド、テトラアリルオキシエタン、EP0547847A1、EP0559476A1、EP0632068A1、WO93/21237A1、WO03/104299A1、WO03/104300A1、WO03/104301A1およびDE10331450A1に記載のジアクリレートおよびトリアクリレート、DE10331456A1およびDE10355401A1に記載の、アクリレート基の他に、さらなるエチレン性不飽和基を含む混合されたアクリレート、または例えば、DE19543368A1、DE19646484A1、WO90/15830A1およびWO02/032962A2に記載の架橋剤混合物である。

30

【0034】

好ましい架橋剤b)は、ペンタエリトリールトリアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、メチレンビスメタクリルアミド、15回エトキシ化されたトリメチロールプロパンリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレートおよびトリアリルアミンである。

40

【0035】

殊に好ましい架橋剤b)は、例えば、WO03/104301A1に記載の、アクリル酸またはメタクリル酸でエステル化された、ジアクリレートまたはトリアクリレートにされた、複数回エトキシ化および/またはプロポキシ化されたグリセリンである。3~10回エトキシ化されたグリセリンのジアクリレートおよび/またはトリアクリレートが特に有利である。1~5回エトキシ化および/またはプロポキシ化されたグリセリンのジアクリレートまたはトリアクリレートが、殊に好ましい。3~5回エトキシ化および/またはプロポキシ化されたグリセリンのトリアクリレート、特に3回エトキシ化されたグリセリンのトリアクリレートが最も好ましい。

【0036】

50

架橋剤 b) の量は、それぞれ中和されていないモノマー a) に対して、好ましくは 0.05 ~ 1.5 質量%、特に好ましくは 0.1 ~ 1 質量%、殊に好ましくは 0.2 ~ 0.6 質量% である。架橋剤含有量が増えるにつれて、遠心分離保持容量 (CRC) は低下し、 21.0 g/cm^2 の圧力下での吸着量は最大値を通過する。

【0037】

開始剤 c) として、重合条件下にラジカルを生成するあらゆる化合物、例えば、熱開始剤、レドックス開始剤、光開始剤が使用されてよい。好適なレドックス開始剤は、ペルオキシ二硫酸ナトリウム / アスコルビン酸、過酸化水素 / アスコルビン酸、ペルオキシ二硫酸ナトリウム / 亜硫酸水素ナトリウム、および過酸化水素 / 亜硫酸水素ナトリウムである。熱開始剤とレドックス開始剤との混合物、例えば、ペルオキシ二硫酸ナトリウム / 過酸化水素 / アスコルビン酸が使用されるのが好ましい。しかし、還元する成分として 2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸のナトリウム塩、2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸のジナトリウム塩、および亜硫酸水素ナトリウムの混合物が使用されるのが好ましい。このような混合物は、Brueggolite (登録商標) FF6 および Brueggolite (登録商標) FF7 (Brueggemann Chemicals; Heilbronn; ドイツ) として入手可能である。

10

【0038】

前記酸基含有エチレン性不飽和モノマー a) によって共重合可能なエチレン性不飽和モノマー d) は、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートである。

20

【0039】

水溶性ポリマー e) として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、デンプン誘導体、変性セルロース、例えば、メチルセルロースまたはヒドロキシエチルセルロース、ゼラチン、ポリグリコールまたはポリアクリル酸、好ましくは、デンプン、デンプン誘導体および変性セルロースが使用されてよい。

【0040】

通常、モノマー水溶液が使用される。このモノマー溶液の含水量は、好ましくは 40 ~ 75 質量%、特に好ましくは 45 ~ 70 質量%、殊に好ましくは 50 ~ 65 質量% である。モノマー懸濁液、つまり、過剰なモノマー a)、例えば、アクリル酸ナトリウムを有するモノマー溶液を使用することも可能である。含水量が増えるにつれて、後続の乾燥でのエネルギー消費は増大し、含水量が減少するにつれて、重合熱は不十分にしか排出できない。

30

【0041】

前記好ましい重合開始剤は、最適な作用に対して、溶解された酸素を必要とする。したがって、重合の前に、不活性化、つまり、不活性ガス、好ましくは窒素または二酸化炭素が貫流することにより、前記モノマー溶液から溶解された酸素を除去することができる。重合前の前記モノマー溶液の酸素含有量は、1 質量 ppm 未満、特に好ましくは 0.5 質量 ppm 未満、殊に好ましくは 0.1 質量 ppm 未満に下げられるのが好ましい。

40

【0042】

乾燥特性を改善するために、前記得られた粉砕されたポリマーゲルはさらに押し出しされてよい。

【0043】

前記得られたポリマーゲルの酸基は、通常、部分的に中和されている。中和は、モノマーの段階で実施されるのが好ましい。これは、通常、水溶液である中和剤、または好ましくは固体でもある中和剤を混入することにより行われる。中和度は、好ましくは 25 ~ 85 mol%、特に好ましくは 30 ~ 80 mol%、殊に好ましくは 40 ~ 75 mol% であり、通常、中和剤、好ましくは、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカ

50

リ金属炭酸塩またはアルカリ金属炭酸水素塩、ならびにその混合物が使用されてよい。アルカリ金属塩の代わりに、アンモニウム塩が使用されてもよい。ナトリウムおよびカリウムは、アルカリ金属塩として特に好ましいが、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムならびにその混合物が殊に好ましい。

【0044】

しかし、前記中和を重合後に、この重合で生じるポリマーゲルの段階で実施することも可能である。さらに、中和剤の一部をすでに前記モノマー溶液に添加し、所望の最終中和度を重合後に初めてポリマーゲルの段階で調整することで、酸基を重合前に40mol%まで、好ましくは10~30mol%、特に好ましくは15~25mol%中和させることが可能である。前記ポリマーゲルが少なくとも部分的に重合後に中和される場合、このポリマーゲルは、機械的に、例えば、押出機によって粉碎されるのが好ましく、ここで、前記中和剤は、吹付、散布または注ぎ込みされて、その後、入念に混ぜ合わされてよい。そのために、前記得られたゲル材料は、さらに複数回押し出しされて均一化されてよい。

10

【0045】

その後、前記ポリマーゲルは、残留湿分が、好ましくは0.5~15質量%、特に好ましくは1~10質量%、殊に好ましくは2~8質量%になるまで、ベルト乾燥機で乾燥されるのが好ましく、ここで、残留湿分は、EDANAにより推奨される試験方法No. WSP230.2-05 "Mass Loss Upon Heating" に準拠して測定される。残留湿分が高すぎると、前記乾燥されたポリマーゲルは、過剰に低いガラス転移温度T_gを有し、さらに加工することがほとんどできない。残留湿分が低すぎると、前記乾燥されたポリマーゲルは、非常に脆性となり、後続の粉碎工程で、粒径が過度に小さいポリマー粒子(微細(fines))が不所望に大量に生じる。前記ゲルの固体含有量は、乾燥前に、好ましくは25~90質量%、特に好ましくは35~70質量%、殊に好ましくは40~60質量%である。しかし、乾燥のために、選択的に流動床乾燥機またはパドルドライヤーが使用されてもよい。

20

【0046】

前記乾燥されたポリマーゲルは、こののち粉碎されて分級され、ここで、粉碎のために、通常1段階または多段階のロールミル、好ましくは2段階または3段階のロールミル、ピンミル、ハンマーミルまたは振動ミルが使用されてよい。

【0047】

生成物留分として分離されるポリマー粒子の平均粒径は、好ましくは少なくとも200μm、特に好ましくは250~600μm、殊に好ましくは300~500μmである。生成物留分の平均粒径は、EDANAにより推奨される試験方法No. WSP220.2-05 "Particle Size Distribution" により求めることができ、ふるい分級物の質量割合は、累積的にプロットして、平均粒径はグラフにより定める。ここで、平均粒径は、累積して50質量%となるメッシュ幅の値である。

30

【0048】

150μmより大きい粒径を有する粒子の割合は、好ましくは少なくとも90質量%、特に好ましくは少なくとも95質量%、殊に好ましくは少なくとも98質量%である。

【0049】

過度に小さい粒径を有するポリマー粒子は、透過性(SFC)を低下させる。したがって、過度に小さいポリマー粒子(微細)の割合は、低いのが望ましい。

40

【0050】

したがって、過度に小さいポリマー粒子は、通常分離されて、前記方法に返送される。これは、重合の前、その間またはその直後、つまり、ポリマーゲルの乾燥前に行われるのが好ましい。前記過度に小さいポリマー粒子は、水および/または水性界面活性剤により返送される前、または間に湿らされてよい。

【0051】

後々の方法段階、例えば、表面後架橋後または別のコーティング段階後に、過度に小さいポリマー粒子を分離することも可能である。この場合、前記返送された過度に小さいポ

50

リマー粒子は、表面後架橋される、もしくは他の方法で、例えば、熱分解法シリカで被覆される。

【0052】

重合のために混練反応器が使用される場合、前記過度に小さいポリマー粒子は、重合の最後の三分の一の間に添加されるのが好ましい。

【0053】

前記過度に小さいポリマー粒子が、きわめて早期に、例えば、すでに前記モノマー溶液に添加される場合、それによって、得られる吸水性ポリマー粒子の遠心分離保持容量(CRC)は低下する。しかし、これは、例えば、架橋剤b)の使用量を適合させることによって補正することができる。

10

【0054】

前記過度に小さいポリマー粒子が、きわめて遅い段階、例えば、重合反応器に後接続された装置、例えば、押出機内で初めて添加される場合、この過度に小さいポリマー粒子は、得られるポリマーゲルに容易に混入できない。しかし、不十分に混入された過度に小さいポリマー粒子は、粉碎の間、再び、前記乾燥されたポリマーゲルから離れるため、分級の間、再び分離され、返送される過度に小さいポリマー粒子の量は増加する。

【0055】

大きくても850 μmの粒径を有する粒子の割合は、好ましくは少なくとも90質量%、特に好ましくは少なくとも95質量%、殊に好ましくは少なくとも98質量%である。

【0056】

大きくても600 μmの粒径を有する粒子の割合は、好ましくは少なくとも90質量%、特に好ましくは少なくとも95質量%、殊に好ましくは少なくとも98質量%である。

20

【0057】

粒径が過度に大きいポリマー粒子は、膨潤速度を低下させる。したがって、過度に大きいポリマー粒子の割合も低いのが望ましい。

【0058】

したがって、過度に大きいポリマー粒子は、通常、分離されて、前記乾燥されたポリマーゲルの粉碎に返送される。

【0059】

前記ポリマー粒子は、特性をさらに改善するために表面後架橋されてよい。好適な表面後架橋剤は、前記ポリマー粒子の少なくとも2つのカルボキシル基と共有結合を形成することができる基を含む化合物である。好適な化合物は、例えば、EP0083022A2、EP0543303A1およびEP0937736A2に記載の多官能性アミン、多官能性アミドアミン、多官能性エポキシド、DE3314019A1、DE3523617A1およびEP0450922A2に記載の二官能性または多官能性アルコール、またはDE10204938A1およびUS6,239,230に記載の - ヒドロキシアルキルアミドである。

30

【0060】

さらに、DE4020780C1には、環状カーボネート、DE19807502A1には2-オキサゾリジノンおよびその誘導体、例えば、2-ヒドロキシエチル-2-オキサゾリジノン、DE19807992C1にはビス-2-オキサゾリジノンおよびポリ-2-オキサゾリジノン、DE19854573A1には2-オキソテトラヒドロ-1,3-オキサジンおよびその誘導体、DE19854574A1にはN-アクリル-2-オキサゾリジノン、DE10204937A1には環状尿素、DE10334584A1には二環式アミドアセタール、EP1199327A2にはオキセタンおよび環状尿素、ならびにWO03/031482A1にはモルホリン-2,3-ジオンおよびその誘導体が、好適な表面後架橋剤として記載されている。

40

【0061】

好ましい表面後架橋剤は、炭酸エチレン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアミドとエピクロロヒドリンとの反応生成物、およびプロピレングリコールと1,4

50

- ブタンジオールとの混合物である。

【0062】

殊に好ましい表面後架橋剤は、2 - ヒドロキシエチル - 2 - オキサゾリジノン、2 - オキサゾリジノンおよび1, 3 - プロパンジオールである。

【0063】

さらに、DE3713601A1に記載の、さらなる重合可能なエチレン性不飽和基を含む表面後架橋剤が使用されてもよい。

【0064】

表面後架橋剤の量は、それぞれ前記ポリマー粒子に対して好ましくは0.001 ~ 2質量%、特に好ましくは0.02 ~ 1質量%、殊に好ましくは0.05 ~ 0.2質量%である。

10

【0065】

本発明の好ましい実施態様では、表面後架橋の前、その間、またはその後、表面後架橋剤に加えて、多価カチオンが前記粒子表面に塗布される。

【0066】

本発明による方法で使用される多価カチオンは、例えば、二価カチオン、例えば、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、鉄およびストロンチウムのカチオン、三価カチオン、例えば、アルミニウム、鉄、クロム、希土類元素およびマンガンのカチオン、四価カチオン、例えば、チタンおよびジルコニウムのカチオンである。対イオンとして、水酸化イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、リン酸二水素イオンおよびカルボン酸イオン、例えば、酢酸イオン、クエン酸イオン、および乳酸イオンが考えられる。異なる対イオンを有する塩、例えば、塩基性アルミニウム塩、例えば、アルミニウムモノアセテートまたはアルミニウムモノラクテートも考えられる。硫酸アルミニウム、アルミニウムモノアセテート、および乳酸アルミニウムが好ましい。金属塩の他に、ポリアミンが多価カチオンとして使用されてもよい。

20

【0067】

多価カチオンの使用量は、例えば、それぞれ前記ポリマー粒子に対して0.001 ~ 1.5質量%、好ましくは0.005 ~ 1質量%、特に好ましくは0.02 ~ 0.8質量%である。

30

【0068】

表面後架橋は、通常、表面後架橋剤の溶液が前記乾燥したポリマー粒子に吹き付けられて実施される。この吹付に続いて、表面後架橋剤で被覆されたポリマー粒子が表面後架橋されて乾燥され、ここで、この表面後架橋反応は、乾燥の前に行われても、その間に行われてもよい。

【0069】

前記表面後架橋剤の溶液の吹付は、可動式の混合器具を有するミキサー、例えば、スクリュミキサー、ディスクミキサーおよびブレードミキサーで実施されるのが好ましい。横型ミキサー、例えば、ブレードミキサーが特に好ましく、縦型ミキサーが殊に好ましい。横型ミキサーおよび縦型ミキサーは、混合シャフトの軸受け構造で区別される、つまり、横型ミキサーは、水平に置かれた混合シャフトを有し、縦型ミキサーは、垂直に置かれた混合シャフトを有している。好適なミキサーは、例えば、Horizontale Pflugschar (登録商標) Mischer (Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH; Paderborn; ドイツ)、Vrieco - Nauta Continuous Mixer (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; オランダ)、Processall Mixmill Mixer (Processall Incorporated; Cincinnati; USA) および Schugi Flexomix (登録商標) (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; オランダ) である。しかし、前記表面後架橋剤溶液を流動床で吹き付けることも可能である。

40

50

【0070】

前記表面後架橋剤は、一般的に、水溶液として使用される。非水性溶媒の含有量もしくは溶媒総量によって、前記表面後架橋剤の前記ポリマー粒子への浸透深さを調節することができる。

【0071】

水だけが溶媒として使用される場合、界面活性剤が添加されるのが有利である。それにより、湿潤挙動が改善されて、凝集作用傾向が低下する。しかし、溶媒混合物、例えば、イソプロパノール/水、1,3-プロパンジオール/水、およびプロピレングリコール/水が使用されるのが好ましく、混合質量比は、20:80~40:60であるのが好ましい。

10

【0072】

前記表面後架橋は、接触乾燥機、特に好ましくは、パドルドライヤー、殊に好ましくは、ディスクミキサーで実施されるのが好ましい。好適な乾燥機は、例えば、Hosokawa Bepex (登録商標) Horizontal Paddle Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; ドイツ)、Hosokawa Bepex (登録商標) Disc Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; ドイツ)、Holo-Flite (登録商標) dryers (Metso Minerals Industries Inc.; Danville; USA) および Nara Paddle Dryer (NARA Machinery Europe; Frechen; ドイツ) である。さらに、流動層乾燥機が

20

【0073】

前記表面後架橋は、混合機それ自体において、ジャケットを加熱するか、または温風を吹き入れて行われてよい。同じく、後続の乾燥機、例えば、箱形乾燥機、ロータリーキルンまたは加熱可能のスクリューが好適である。流動層乾燥機内で混合されて乾燥されるのが特に有利である。

【0074】

好ましい反応温度は、100~250、好ましくは120~220、特に好ましくは130~210、殊に好ましくは150~200の範囲にある。この温度での好ましい待機時間は、好ましくは少なくとも10分、特に好ましくは少なくとも20分、殊に好ましくは少なくとも30分であり、通常、多くても60分である。

30

【0075】

本発明の好ましい実施態様では、前記吸水性ポリマー粒子は、表面後架橋後に冷却される。冷却は、好ましくは、接触冷却器、特に好ましくはパドル冷却器、殊に好ましくはディスク冷却器で実施される。好適な冷却器は、例えば、Hosokawa Bepex (登録商標) Horizontal Paddle Cooler (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; ドイツ)、Hosokawa Bepex (登録商標) Disc Cooler (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; ドイツ)、Holo-Flite (登録商標) coolers (Metso Minerals Industries Inc.; Danville; USA) および Nara Paddle Cooler (NARA Machinery Europe; Frechen; ドイツ) である。さらに、流動層冷却器が使用されてもよい。

40

【0076】

前記冷却器において、前記吸水性ポリマー粒子は、20~150、好ましくは30~120、特に好ましくは40~100、殊に好ましくは50~80に冷却される。

【0077】

次に、前記表面後架橋されたポリマー粒子は、再び分級されてよく、ここで、過度に小さいポリマー粒子および/または過度に大きいポリマー粒子は分離されて、前記方法に返送される。

50

【0078】

前記表面後架橋されたポリマー粒子は、特性をさらに改善するために、被覆または再湿潤 (nachbefeuchten) されてよい。

【0079】

再湿潤は、好ましくは30～80、特に好ましくは35～70、殊に好ましくは40～60で実施される。温度が低すぎる場合、前記吸水性ポリマー粒子は、凝集する傾向があり、温度が比較的高い場合、水がすでに著しく蒸発する。再湿潤のために使用される水分量は、好ましくは1～10質量%、特に好ましくは2～8質量%、殊に好ましくは3～5質量%である。再湿潤により、前記ポリマー粒子の機械的安定性が高まり、静的負荷への傾向は下がる。再湿潤は、冷却器内で、熱乾燥後に実施されるのが有利である。

10

【0080】

膨潤速度ならびに透過性 (SFC) を改善するために好適な被覆は、例えば、無機不活性物質、例えば、水不溶性金属塩、有機ポリマー、カチオン性ポリマーならびに二価金属カチオンまたは多価金属カチオンである。防塵処理のための好適な被覆は、例えば、ポリオールである。前記ポリマー粒子の不所望な固結傾向 (Verbackungsnigung) に対する好適な被覆は、例えば、熱分解法シリカ、例えば、Aerosil (登録商標) 200、および界面活性剤、Span (登録商標) 20である。

【0081】

本発明による方法により製造される吸水性ポリマー粒子は、好ましくは0～15質量%、特に好ましくは0.2～10質量%、殊に好ましくは0.5～8質量%の含水量を有しており、ここで、この含水量は、EDANAにより推奨される試験方法No. WSP 230.2-05 "Mass Loss Upon Heating" に準拠して測定される。

20

【0082】

本発明による方法により製造される吸水性ポリマー粒子は、300～600 μmの粒径を有する粒子の割合を、好ましくは少なくとも30質量%、特に好ましくは少なくとも50質量%、殊に好ましくは少なくとも70質量%有している。

【0083】

本発明による方法により製造される吸水性ポリマー粒子は、遠心分離保持容量 (CRC) を、一般的に少なくとも15 g/g、好ましくは少なくとも20 g/g、好ましくは少なくとも22 g/g、特に好ましくは少なくとも24 g/g、殊に好ましくは少なくとも26 g/g有している。前記吸水性ポリマー粒子の遠心分離保持容量 (CRC) は、通常、60 g/g未満である。遠心分離保持容量 (CRC) は、EDANAにより推奨される試験方法No. WSP 241.2-05 "Fluid Retention Capacity in Saline, After Centrifugation" に準拠して測定される。

30

【0084】

本発明による方法により製造される吸水性ポリマー粒子は、49.2 g/cm²の圧力下での吸収量を、一般的に少なくとも15 g/g、好ましくは少なくとも20 g/g、好ましくは少なくとも22 g/g、特に好ましくは少なくとも24 g/g、殊に好ましくは少なくとも26 g/gを有している。前記吸水性ポリマー粒子の、49.2 g/cm²の圧力下での吸収量は、通常、35 g/g未満である。49.2 g/cm²の圧力下での吸収量は、EDANAにより推奨される試験方法No. WSP 242.2-05 "Absorption Under Pressure, Gravimetric Determination" と類似して測定され、ここで、21.0 g/cm²の加圧の代わりに、49.2 g/cm²の圧力が設定される。

40

【0085】

方法：

以下に記載の、「WSP」で示される標準試験方法は、「Worldwide Strategic Partners」EDANA (Avenue Eugene Plask

50

y, 157, 1030 Brussels, Belgium, www.edana.org) および INDA (1100 Crescent Green, Suite 115, Cary, North Carolina 27518, U.S.A., www.indana.org) により共同出版された "Standard Test Methods for the Nonwovens Industry", edition 2005 に記載されている。この刊行物は、EDANA から INDA から入手可能である。

【0086】

特に記載がない限り、測定は、周囲温度 23 ± 2 および相対湿度 $50 \pm 10\%$ で実施するものとする。前記吸水性ポリマー粒子は、この測定の前に十分に混合する。

【0087】

残留モノマー

前記吸水性ポリマー粒子の残留モノマーの含有量は、EDANA により推奨される試験方法 WSP No. 210.2-05 "Residual Monomers" に準拠して測定する。

【0088】

遠心分離保持容量 (Centrifuge Retention Capacity) 遠心分離保持容量 (CRC) は、EDANA により推奨される試験方法 No. WSP 241.2-05 "Fluid Retention Capacity in Saline, After Centrifugation" に準拠して測定する。

【0089】

21.0 g/cm^2 の圧力下での吸収量 (Absorption under Load) 21.0 g/cm^2 の圧力下での吸収量 (AUL 0.3 psi) は、EDANA により推奨される試験方法 No. WSP 242.2-05 "Absorption Under Pressure, Gravimetric Determination" に準拠して測定する。

【0090】

抽出分

前記吸水性ポリマー粒子の抽出可能な成分の含有量は、EDANA により推奨される試験方法 No. WSP 270.2-05 "Extractable" に準拠して測定する。

【0091】

例

例 1

30 分間窒素ガスにより大気酸素を除去したモノマー溶液であって、アクリル酸 492.9 g 、ナトリウムアクリレート水溶液 4283.9 g (37.3 質量%)、水 681.1 g およびポリエチレングリコールジアクリレート (平均分子量 400 g/mol を有するポリエチレングリコールのジアクリレート) 6.05 g からなる前記モノマー溶液を、軸平行に回転する 2 つのシャフトを有する重合反応器型式 LUK 8.0K2 (Coperion Wener & Pfleiderer GmbH & Co. KG, Stuttgart, ドイツ) において重合させ、前記モノマー溶液を充填する前、その間、およびその後この反応器を N_2 流で洗浄した。反応空間内部の圧力は、前記重合反応器外部の範囲 (大気圧) と比べて 18 mbar の超過圧力に相当した。圧力測定は、Vakuubrand 社型式 CVC 24 (Vakuubrand GmbH & Co. KG, Wertheim, ドイツ) の測定器により行われ、ここで、前記重合反応器の内部空間は、前記測定器と真空チューブで接続した。25 にて N_2 をさらにガスパーズしながら、過硫酸アンモニウム水溶液 29 g (10 質量%) およびアスコルビン酸水溶液 16 g (0.5 質量%) を添加して重合を開始させ、ここで、前記重合反応器のトレース加熱のためのサーモスタットを 75 に設定して、開始 10 分後に、再びスイッチを切った。開始剤添加 11 分後に、内部温度は 74 に達した。ポリマーゲルを、開始剤添加 30 分後に取り出し、50 分間 180 にて循環空気乾燥キャビネット内で、金網床上で、 0.519 g/cm^2 の負荷

10

20

30

40

50

により乾燥させ、ロールミルにより3段階で粉砕して(1000 μm、600 μmおよび400 μm)、150 ~ 850 μmの粒径範囲にふるい分けた。

CRC = 38.0 g / g

AUL0.3 psi = 11.5 g / g

抽出分 = 12.3 質量%

残留モノマー = 1103 ppm。

【0092】

例2(比較試験)

例1を繰り返したが、反応空間内部の圧力は、前記重合反応器外部の圧力に相当した、これは、前記重合反応器内に超過圧力がなかったことを意味する。重合進行は、例1の進行と類似しており、内部温度は71 に達した。

CRC = 38.6 g / g

AUL0.3 psi = 9.9 g / g

抽出分 = 15.4 質量%

残留モノマー = 1962 ppm。

【0093】

前記試験は、超過圧力下で、残留モノマーの少ない、より望ましく架橋されたポリマー(CRCが比較的low、AUL0.3 psiが比較的high、抽出分が比較的少ない)が得られたことを示している。

フロントページの続き

- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (72)発明者 モンティ ピーターソン
アメリカ合衆国 テキサス パーランド ジョーダン ドライブ 6204
- (72)発明者 カール ポッセミールス
ドイツ連邦共和国 シュパイアー カール-デュプレ-シュトラーセ 8
- (72)発明者 ロニー デ ケイ
ベルギー国 モルツェル ボルセベークセビネンヴェーフ 23/4
- (72)発明者 ドミニクス ファン エスブルーク
マレーシア国 クアantan ローロン トク シラ エイ 7160
- (72)発明者 リューディガー フンク
ドイツ連邦共和国 ニーダンハウゼン ハイブリヒ-ハイネ-シュトラーセ 15

審査官 水野 明梨

(56)参考文献 特表2009-507119(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 246/00

C08F 301/00