

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5645924号  
(P5645924)

(45) 発行日 平成26年12月24日(2014.12.24)

(24) 登録日 平成26年11月14日(2014.11.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 6/00 (2006.01)

C O 8 F 6/00

請求項の数 12 (全 18 頁)

|               |                               |           |                               |
|---------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2012-507674 (P2012-507674)  | (73) 特許権者 | 508020155                     |
| (86) (22) 出願日 | 平成22年4月19日 (2010.4.19)        |           | 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2012-525454 (P2012-525454A) |           | ア                             |
| (43) 公表日      | 平成24年10月22日 (2012.10.22)      |           | B A S F S E                   |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2010/055100             |           | ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)  |
| (87) 国際公開番号   | W02010/124954                 |           | D-67056 Ludwigshafen, Germany |
| (87) 国際公開日    | 平成22年11月4日 (2010.11.4)        |           |                               |
| 審査請求日         | 平成25年4月16日 (2013.4.16)        | (74) 代理人  | 100099483                     |
| (31) 優先権主張番号  | 09159155.2                    |           | 弁理士 久野 琢也                     |
| (32) 優先日      | 平成21年4月30日 (2009.4.30)        | (74) 代理人  | 100112793                     |
| (33) 優先権主張国   | 欧州特許庁 (EP)                    |           | 弁理士 高橋 佳大                     |
|               |                               | (74) 代理人  | 100114292                     |
|               |                               |           | 弁理士 来間 清志                     |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属不純物を分離する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 少なくとも部分的に中和されていてよい、少なくとも1つの、酸基を有するエチレン系不飽和モノマー、

b) 少なくとも1つの架橋剤、

c) 少なくとも1つの開始剤、

d) 場合によってはa)に記載されたモノマーと共重合可能な1つ以上のエチレン系不飽和モノマーおよび

e) 場合によっては1つ以上の水溶性ポリマーを含有する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、吸水性ポリマー粒子を製造するための方法であって、

その際金属不純物は、吸水性ポリマー粒子を含有する生成物のマスフローから磁気分離装置を用いて分離され、この磁気分離装置は、複数の棒磁石から構成されており、この棒磁石は、スリーブとこのスリーブ中に存在する磁性材料とからなり、およびこのスリーブは、磁性材料と取り外し不可能であるように結合されている、前記方法において、このスリーブが吸水性ポリマー粒子に直接接触することができ、吸水性ポリマー粒子が少なくとも1つの界面活性剤を含有することを特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

生成物のマスフローは、30～90 の温度を有する、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

生成物のマスフロー中の吸水性ポリマー粒子は、1～20質量%の湿分含量を有する、

10

20

請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

吸水性ポリマー粒子の湿分含量を、磁気分離装置の上流で増加させる、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】

磁気分離装置の単位面積当たりの負荷量は、 $2 \sim 15 \text{ g / cm}^2 \text{ s}$  である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

棒磁石は、 $5 \sim 30 \text{ mm}$  の直径を有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 7】

棒磁石間の間隙幅は、 $5 \sim 30 \text{ mm}$  である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

吸水性ポリマー粒子の少なくとも 95 質量%は、少なくとも  $150 \mu\text{m}$  の粒度を有する、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】

吸水性ポリマー粒子の少なくとも 95 質量%は、最大で  $600 \mu\text{m}$  の粒度を有する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

20

吸水性ポリマー粒子は、少なくとも  $15 \text{ g / g}$  の遠心分離保持能を有する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

金属不純物を、吸水性ポリマー粒子を含有する生成物のマスフローから磁気分離装置を用いて分離する方法であって、この磁気分離装置は、複数の棒磁石から構成され、この棒磁石は、スリーブとこのスリーブ中に存在する磁性材料とからなり、およびこのスリーブは、磁性材料と取り外し不可能であるように結合されている、前記方法において、このスリーブが吸水性ポリマー粒子に直接接触することができ、吸水性ポリマー粒子が少なくとも 1 つの界面活性剤を含有することを特徴とする、前記方法。

【請求項 12】

30

吸水性ポリマー粒子は、少なくとも  $15 \text{ g / g}$  の遠心分離保持能を有する、請求項 11 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸水性ポリマー粒子を含有する生成物のマスフローから棒磁石を用いて金属不純物を分離する方法に関し、この場合このポリマー粒子は、界面活性剤を含有し、および棒磁石との直接的な接触を有する。

【0002】

吸水性ポリマー粒子は、おむつ、タンポン、生理帯および別の衛生用品を製造するために使用されるが、しかし、農業園芸における保水剤としても使用されている。吸水性ポリマー粒子は、超吸収体とも呼称される。

40

【0003】

吸水性ポリマー粒子の製造は、"Modern Superabsorbent Polymer Technology"、F. L. Buchholz and A. T. Graham, Wiley-VCH、1998 年、第 71 ~ 103 頁に記載されている。

【0004】

吸水性ポリマー粒子の性質は、例えば使用される架橋剤量により調節されることができる。架橋剤量が上昇すると、遠心分離保持能 (CRC) は低下し、 $21.0 \text{ g / m}^2$  の圧力 (AUL 0.3 psi) 下での吸収は、最大を突破する。

50

## 【0005】

おむつにおける使用特性、例えば膨潤されたゲルベッド（SFC）の透過率および $49.2 \text{ g/cm}^2$ の圧力下での吸収率の改善のために、吸水性ポリマー粒子は、通常、表面後架橋される。それによって、粒子表面の架橋度が上昇し、それにより $49.2 \text{ g/cm}^2$ の圧力（AUL0.7 psi）下での吸収率および遠心分離保持能（CRC）は、少なくとも部分的にデカップルされうる。この表面後架橋は、水性ゲル相中で実施されてよい。しかし、好ましくは、乾燥され、微粉碎されおよび篩別されたポリマー粒子（ベースポリマー）の表面が表面後架橋剤で被覆され、加熱により表面後架橋され、および乾燥される。そのために適した架橋剤は、吸水性ポリマー粒子の少なくとも2個のカルボキシレート基との共有結合を形成しうる化合物である。

10

## 【0006】

欧州特許出願公開第1422257号明細書A1には、吸水性ポリマー粒子を含有する生成物のマスフローから磁気分離装置を用いて不純物を分離する方法が記載されている。

## 【0007】

本発明の課題は、吸水性ポリマー粒子を製造するための改善された方法、殊に金属不純物の高い分離速度およびそのために使用される磁気分離装置の簡単な清浄化を提供することであった。

## 【0008】

この課題は、

- a) 少なくとも部分的に中和されていてよい、少なくとも1つの、酸基を有するエチレン系不飽和モノマー、
- b) 少なくとも1つの架橋剤、
- c) 少なくとも1つの開始剤、
- d) 場合によってはa)に記載されたモノマーと共重合可能な1つ以上のエチレン系不飽和モノマーおよび
- e) 場合によっては1つ以上の水溶性ポリマーを含有するモノマー溶液またはモノマー懸濁液を重合させることによって吸水性ポリマー粒子を製造するための方法であって、その際金属不純物は、吸水性ポリマー粒子を含有する生成物のマスフローから磁気分離装置を用いて分離され、この磁気分離装置は、棒磁石から構成されており、この棒磁石は、スリーブとこのスリーブ中に存在する磁性材料とからなり、およびこのスリーブは、磁性材料と取り外し不可能であるように結合されている、吸水性ポリマー粒子を製造するための方法において、このスリーブが吸水性ポリマー粒子に直接接触してよく、吸水性ポリマー粒子が少なくとも1つの界面活性剤を含有することを特徴とする、吸水性ポリマー粒子を製造するための方法によって解決された。

20

30

## 【0009】

スリーブは、磁性材料と取り外し不可能であるように結合し、このことは、磁性材料が棒磁石の清浄化のためにスリーブから除去することができないかまたは棒磁石を損なうことなしにスリーブから除去することができないことを意味する。

## 【0010】

棒磁石中に使用された磁性材料は、通常、複数の互いに接して置かれた個々の磁石からなる。個々の磁石の磁界の強さは、磁極の除去と共に減少する。低い磁界の強さの範囲は、複数の個々の磁石を使用することによって最小化することができる。

40

## 【0011】

スリーブは、通常、オーステナイト鋼、例えばDIN EN 10020に記載の材料番号1.4404の鋼から形成されている。しかし、別の材料、例えばポリテトラフルオロエチレンも適している。

## 【0012】

また、棒磁石の外側表面からの磁性材料との距離は、スリーブによって増加されるので、それによって、外側表面上に作用する磁界の強さは、減少する。従って、厚すぎるスリーブは、回避することができる。他面、スリーブは、十分な機械的安定性を有する。

50

## 【0013】

陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤および両性界面活性剤の全ての界面活性剤は、本発明による方法に適している。界面活性剤は、界面張力を減少させ、およびミセル化可能である。界面活性剤の定義は、Roempp Chemie Lexikonの第4497頁に見出せる (ISBN 3 - 13 - 102759 - 2)。

## 【0014】

適した界面活性剤は、例えばソルビタンモノエステル、例えばソルビタンモノココエートおよびソルビタンモノラウレート、またはそのエトキシル化された変形、例えばPolysorbate 20であり、これは、Tween (登録商標) 20の商品名で販売されている (ICI Americas Inc., Wilmington, US)。更に、極めて好適な界面活性剤は、2 - プロピルヘプタノールのエトキシル化誘導体およびアルコキシル化誘導体であり、これらは商品名Lutensol XL (登録商標) およびLutensol XP (登録商標) で市販されている (BASF SE, Ludwigshafen, DE)。

10

## 【0015】

界面活性剤は、既にモノマー溶液またはモノマー懸濁液に添加されてよい。しかし、界面活性剤を表面後架橋の前、中または後に添加することは、好ましく、この場合には、表面後架橋剤の施与のために通常の混合装置に適している。特に好ましくは、界面活性剤は、磁気分離装置の直前で初めて添加される。

20

## 【0016】

本発明による方法における界面活性剤の使用量は、添加場所に依存する。界面活性剤は、例えば既にモノマー溶液に添加されてよい。しかし、界面活性剤を表面後架橋剤と一緒に、または後湿潤の際に添加することも可能である。しかし、添加場所は、吸水性粒子の表面上での作用量の界面活性剤に対する決定的な影響を有する。同時に、吸水性粒子の表面上に存在する界面活性剤は、本発明による方法において特に効果的である。

## 【0017】

例えば、界面活性剤が既にモノマー溶液に添加された場合には、界面活性剤の使用量は、吸水性ポリマー粒子に対して特に0.005 ~ 0.2質量%、特に有利に0.02 ~ 0.1質量%、殊に有利に0.04 ~ 0.06質量%である。

30

## 【0018】

界面活性剤が例えば表面後架橋剤と一緒に添加された場合には、界面活性剤の使用量は、吸水性ポリマー粒子に対して特に0.001 ~ 0.1質量%、特に有利に0.002 ~ 0.05質量%、殊に有利に0.005 ~ 0.02質量%である。

## 【0019】

界面活性剤が例えば後湿潤の際に添加された場合には、界面活性剤の使用量は、吸水性ポリマー粒子に対して特に0.0005 ~ 0.05質量%、特に有利に0.001 ~ 0.02質量%、殊に有利に0.002 ~ 0.01質量%である。

## 【0020】

また、本発明により使用すべき界面活性剤は、膨潤された吸水性ポリマー粒子の水性抽出液の表面張力に影響を及ぼす。

40

## 【0021】

低すぎる表面張力は、湿分負荷後におむつの表面湿分を増加させ、それ故に低すぎる表面張力を回避させることができる。界面活性剤の使用量は、膨潤された吸水性ポリマー粒子の水性抽出液の表面張力が23で特に少なくとも0.06 N/m、特に有利に少なくとも0.065 N/m、殊に有利に少なくとも0.072 N/mであるように選択される。膨潤された吸水性ポリマー粒子の水性抽出液の表面張力は、WO 2006/042704 A2 (第25頁、第29 ~ 37行) に記載の方法により測定される。

## 【0022】

棒磁石は、運転中に金属不純物ならびに付着する吸水性ポリマー粒子で負荷され、した

50

がって規則的に清浄化されなければならない。そのために、棒磁石は、生成物のマスフローから除去され、付着する金属不純物ならびに吸水性ポリマー粒子は、例えば吸込掃除機を用いて除去される。この場合、棒磁石を清浄化するのが極めて困難であることは、不利である。

#### 【 0 0 2 3 】

より簡単な清浄化のために、棒磁石は、磁性化不可能な材料、例えば特殊鋼からなる、取り外し可能な付加的なスリーブ中で使用することができる。付加的なスリーブ上に堆積された材料は、棒磁石を引き出すことによって簡単に除去することができる。この種のシステムは、例えばE A S Y C L E A N清浄化可能システム ( S + S S e p a r a t i o n a n d S o r t i n g T e c h n o l o g y G m b H , S c h o e n b e r g , D E ) の名称で入手可能である。この場合、作用表面での磁界の強さおよびそれと共に堆積率が付加的なスリーブの使用によって減少することは、不利である。

10

#### 【 0 0 2 4 】

本発明は、吸水性ポリマー粒子が界面活性剤を含有する場合に、棒磁石が極めて簡単に吸込掃除機を用いて清浄化されうるという認識を基礎とする。改善された清浄化のために取り外し可能な付加的なスリーブの使用は、もはや不要である。

#### 【 0 0 2 5 】

生成物のマスフローの温度は、特に30～90、特に有利に40～80、殊に有利に50～70である。

#### 【 0 0 2 6 】

20

生成物のマスフローの吸水性ポリマー粒子の湿分含量は、特に1～20質量%、特に有利に2～10質量%、殊に有利に2.5～5質量%であり、E D A N A によって推奨された試験方法No. W S P 230.2-05 "Moisture Content"により測定される。

#### 【 0 0 2 7 】

吸水性ポリマー粒子を製造する際の磁気分離装置の使用は、付加的な機械的負荷のために増大された摩耗をまねく。磁気分離装置は、しばしば吸水性ポリマー粒子を製造する際の最後の処理工程である。従って、この摩耗は、もはや除去されず、それによって製品品質を劣化する。

#### 【 0 0 2 8 】

30

吸水性ポリマー粒子の機械的安定性は、熱処理によって、および付加的に最小湿分の調整によって明らかに上昇させることができる。これに対して、高すぎる温度は、磁界を弱くする。

#### 【 0 0 2 9 】

これに対して、高すぎる温度に関連して高すぎる湿分含量は、回避させることができる。それというのも、この場合には、吸水性ポリマー粒子の粘着性が増大するからである。

#### 【 0 0 3 0 】

吸水性ポリマー粒子をより高い温度、例えば160を上回る温度で、例えば表面後架橋のために熱的に後処理する場合には、吸水性ポリマー粒子は、極めて低い湿分含量を有する。従って、吸水性ポリマー粒子の湿分含量を磁気分離装置の上流で増加させることは、好ましい。

40

#### 【 0 0 3 1 】

湿分含量は、通常、水または水溶液を添加することによって適した混合装置中で増加される。吸水性ポリマー粒子の任意の予想される団塊化傾向は、より高い回転数の使用される混合工具によって回避させることができる。更に、団塊化傾向の影響の大きさは、吸水性ポリマー粒子の温度および湿潤に使用される水溶液のイオン強度にある。団塊化傾向は、温度が上昇し、イオン強度が増大すると減少する。

#### 【 0 0 3 2 】

使用される棒磁石は、通常、少なくとも0.6 T、特に有利に少なくとも0.9 T、殊に有利に少なくとも1.1 Tの磁束密度を有する。

50

## 【 0 0 3 3 】

磁気分離装置の棒磁石は、通常、直接生成物流の管路中に存在する。生成物流の管路は、何の制限も受けない。適した生成物流の管路は、例えば吸水性ポリマー粒子が空気圧で、または重量で搬送されるような管状導管である。生成物流の管路の直径は、特に 5 ~ 50 cm、特に有利に 15 ~ 40 cm、殊に有利に 20 ~ 35 cm である。

## 【 0 0 3 4 】

好ましくは、磁気分離装置は、上方から下向きに貫流される。この場合には、吸水性ポリマー粒子が本質的にその自重のために磁気分離装置に導通されることも可能である。

## 【 0 0 3 5 】

棒磁石の間隔は、生成物流に十分な間隙を有し、他面、十分な堆積率が保証されるように選択することができる。

10

## 【 0 0 3 6 】

棒磁石の直径は、特に 5 ~ 30 mm、特に有利に 5 ~ 20 mm、殊に有利に 5 ~ 10 mm である。棒磁石間の間隙幅は、特に 5 ~ 30 mm、特に有利に 8 ~ 25 mm、殊に有利に 10 ~ 20 mm である。

## 【 0 0 3 7 】

好ましくは、複数の棒磁石は、並存して上下にずれて配置される。それによって、磁気分離装置の堆積率は、上昇される。

## 【 0 0 3 8 】

磁気分離装置の単位面積当たりの負荷量は、特に  $2 \sim 15 \text{ g/cm}^2$ 、特に有利に  $4 \sim 12 \text{ g/cm}^2$ 、殊に有利に  $6 \sim 8 \text{ g/cm}^2$  である。この単位面積当たりの負荷量は、 $1 \text{ cm}^2$  の断面積を生成物流の方向に対して垂直方向に 1 秒間で通過する、g での生成物の質量である。

20

## 【 0 0 3 9 】

単位面積当たりの負荷量が低すぎる場合には、層状の流れ中の金属不純物は、棒磁石の周囲に案内されうる。単位面積当たりの負荷量が高すぎる場合には、既に堆積された金属不純物は、再び棒磁石から打ち落とされてよい。

## 【 0 0 4 0 】

生成物の マスフロー は、さらになお 1 つのガス流、例えば空気または工業用窒素を含んでいてよい。ガス流は、特に  $5 \text{ g/kg}$  未満、特に有利に  $4 \text{ g/kg}$  未満、殊に有利に  $3 \text{ g/kg}$  未満の含水量を有する。

30

## 【 0 0 4 1 】

生成物の マスフロー の高すぎる速度は、同様に磁気分離装置の堆積率を低下させる。

## 【 0 0 4 2 】

好ましくは、本発明による方法において、付加的に渦流検出器が使用される。渦流検出器は、フェライト系金属不純物および非フェライト系金属不純物の検出に適している。この種の不純物は、例えばフェライト系鋼またはオーステナイト系鋼からなる、生成物と接触した装置部材の摩耗によって生じうる。

## 【 0 0 4 3 】

生成物と接触した装置部材に適した材料は、例えば炭素少なくとも 0.08 質量%を有するオーステナイト系鋼である。好ましくは、オーステナイト系鋼は、鉄、炭素、クロム、ニッケルおよび場合によるモリブデンと共に、なお他の合金成分、特にニオブまたはチタンを含有する。

40

## 【 0 0 4 4 】

好ましい材料は、DIN EN 10020 に記載の材料番号 1.45xx を有する材料であり、この場合 xx は、0 ~ 99 の自然数であることができる。特に好ましい材料は、材料番号 1.4541 および 1.4571 を有する鋼、殊に材料番号 1.4541 を有する鋼である。

## 【 0 0 4 5 】

渦流検出器は、交番磁界を発生させ、それによって金属中に、渦流検出器によって発生

50

された磁界と反対の磁界を形成させ、それによって元来の交番磁界は、測定可能になるように変化される。

【 0 0 4 6 】

渦流検出器は、非フェライト系金属材料からなる試験体、例えば 3 . 5 m m の直径を有する特殊鋼ボールを用いて検定することができる。

【 0 0 4 7 】

生成物の流れの管路中の渦流検出器のためのアダプターは、勿論、非金属材料、特にセラミックからなる。

【 0 0 4 8 】

本発明による方法において、付加的な渦流検出器は、種々の位置で使用されてよい。しかし、特に好ましいのは、生成物サイロまたは計量分配ステーションの直前での使用である。

10

【 0 0 4 9 】

渦流検出器により検知されたフェライト系金属不純物および非フェライト系金属不純物は、例えば生成物の管路中に存在するダイバータを用いてオフスペックサイロ中に排出されてよい。

【 0 0 5 0 】

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の重合によって製造され、通常、水不溶性である。

【 0 0 5 1 】

20

モノマー a ) は、特に水溶性であり、即ち 2 3 で水中での溶解性は、典型的には少なくとも水 1 g / 1 0 0 g、有利に少なくとも水 5 g / 1 0 0 g、特に有利に少なくとも水 2 5 g / 1 0 0 g、殊に有利に少なくとも水 3 5 g / 1 0 0 g である。

【 0 0 5 2 】

適当なモノマー a ) は、例えばエチレン系不飽和カルボン酸、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。特に有利なモノマーは、アクリル酸およびメタクリル酸である。殊に有利なのは、アクリル酸である。

【 0 0 5 3 】

更に、適当なモノマー a ) は、例えばエチレン系不飽和スルホン酸、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 ( A M P S ) である。

30

【 0 0 5 4 】

不純物は、重合に対して重大な影響を及ぼしうる。従って、使用される原料は、できるだけ高純度を有するべきである。従って、モノマー a ) を特に精製することは、しばしば好ましい。適当な精製法は、例えば W O 2 0 0 2 / 0 5 5 4 6 9 A 1、W O 2 0 0 3 / 0 7 8 3 7 8 A 1 および W O 2 0 0 4 / 0 3 5 5 1 4 A 1 中に記載されている。適当なモノマー a ) は、例えば W O 2 0 0 4 / 0 3 5 5 1 4 A 1 の記載により精製された、アクリル酸 9 9 . 8 4 6 0 質量%、酢酸 0 . 0 9 5 0 質量%、水 0 . 0 3 3 2 質量%、プロピオン酸 0 . 0 2 0 3 質量%、フルフラール 0 . 0 0 0 1 質量%、無水マレイン酸 0 . 0 0 0 1 質量%、ジアクリル酸 0 . 0 0 0 3 質量% およびヒドロキノンモノメチルエーテル 0 . 0 0 5 0 質量% を有するアクリル酸である。

40

【 0 0 5 5 】

モノマー a ) の全量に対するアクリル酸および / またはその塩の割合は、有利に少なくとも 5 0 モル%、特に有利に少なくとも 9 0 モル%、殊に有利に少なくとも 9 5 モル% である。

【 0 0 5 6 】

モノマー a ) は、通常、重合抑制剤、特にヒドロキノン半エーテルを貯蔵安定剤として含有する。

【 0 0 5 7 】

モノマー溶液は、それぞれ中和されていないモノマー a ) に対して特に 2 5 0 質量 p p

50

mまで、有利に最大130質量ppm、特に有利に最大70質量ppm、有利に少なくとも10質量ppm、特に有利に少なくとも30質量ppm、殊に50質量ppmのヒドロキノン半エーテルを含有する。例えば、このモノマー溶液の製造のために、ヒドロキノン半エーテルを相応する量で含有する、酸基を有するエチレン系不飽和モノマーを使用することができる。

【0058】

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。

【0059】

適当な架橋剤b)は、架橋に適した少なくとも2個の基を有する化合物である。この種の基は、例えば重合体鎖中にラジカル的に重合導入することができるエチレン系不飽和基、およびモノマーa)の酸基との共有結合を形成することができる官能基である。更に、また、モノマーa)の少なくとも2個の酸基との配位結合を形成することができる多価金属塩は、架橋剤b)として適している。

【0060】

架橋剤b)は、特にポリマー網状組織中にラジカル的に重合導入することができる少なくとも2個の重合可能な基を有する化合物である。適当な架橋剤b)は、例えば欧州特許出願公開第0530438号明細書A1に記載されたような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トリアクリレート、トリアリルアミン、テトラアリルアンモニウムクロリド、テトラアリルオキシエタン、例えば欧州特許出願公開第0547847号明細書A1、欧州特許出願公開第0559476号明細書A1、欧州特許出願公開第0632068号明細書A1、WO 03/21237A1、WO 2003/104299A1、WO 2003/104300A1、WO 2003/104301A1およびドイツ連邦共和国特許出願公開第10331450号明細書A1に記載されたジアクリレートおよびトリアクリレート、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第10331456号明細書A1およびドイツ連邦共和国特許出願公開第10355401号明細書A1に記載されたアクリレート基と共にさらにエチレン系不飽和基を含有する混合アクリレート、または例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第19543368号明細書A1、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19646484号明細書A1、WO 90/15830A1およびWO 2002/032962A2に記載された架橋剤混合物である。

【0061】

好ましい架橋剤b)は、ペンタエリトリット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箇所エトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート、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トリアクリレートおよびトリアリルアミンである。

【0062】

殊に有利な架橋剤b)は、例えばWO 2003/104301A1に記載されているような、アクリル酸またはメタクリル酸でジアクリレートまたはトリアクリレートにエステル化された、複数箇所エトキシ化されたおよび/またはプロポキシ化されたグリセリンである。3~10箇所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箇所エトキシ化および/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特に有利である。3~5箇所エトキシ化および/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、殊に3箇所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有利である。

【0063】

架橋剤b)の量は、それぞれモノマーa)に対して特に0.05~1.5質量%、特に有利に0.1~1質量%、殊に有利に0.3~0.6質量%である。架橋剤の含有量が上昇すると、遠心分離保持能(CRC)は低下し、21.0g/cm<sup>2</sup>の圧力下での吸収は

10

20

30

40

50



、最大を突破する。

【0064】

開始剤c)として、重合条件下でラジカル的に製造された全ての化合物、例えば熱開始剤、酸化還元開始剤、光開始剤が使用されてよい。適当な酸化還元開始剤は、ナトリウムペルオキシジスルフェート/アスコルビン酸、過酸化水素/アスコルビン酸、ナトリウムペルオキシジスルフェート/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。特に、熱開始剤と酸化還元開始剤との混合物、例えばナトリウムペルオキシジスルフェート/過酸化水素/アスコルビン酸が使用される。しかし、還元性成分として、特に2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸のナトリウム塩と2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸の二ナトリウム塩と亜硫酸水素ナトリウムとからなる混合物が使用される。この種の混合物は、Brueggolite(登録商標)FF6およびBrueggolite(登録商標)FF7(Brueggemann Chemicals社; Heilbronn在; DE)として入手可能である。

10

【0065】

酸基を有するエチレン系不飽和モノマーa)と共重合可能なエチレン系不飽和モノマー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

【0066】

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、澱粉、澱粉誘導体、変性セルロース、例えばメチルセルロース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、特に澱粉、澱粉誘導体および変性セルロースを使用することができる。

【0067】

通常、モノマー水溶液が使用される。モノマー溶液の含水量は、特に40~75質量%、特に有利に45~70質量%、殊に有利に50~65質量%である。また、モノマー懸濁液、即ち過剰量のモノマーa)を有するモノマー溶液、例えばナトリウムアクリレートを使用することが可能である。含水量が上昇すると、エネルギー費用は、引続く乾燥の際に上昇し、含水量が減少すると、重合熱は、なお不十分にのみ導出されることができる。

30

【0068】

有利な重合抑制剤は、最適な作用のために溶解した酸素を必要とする。従って、前記モノマー溶液からは重合前に、不活性化、即ち不活性ガス、有利には窒素または二酸化炭素を用いた貫流により溶解した酸素が取り除かれてよく、モノマー溶液中に含有されている重合抑制剤は、不活性化される。有利には、前記モノマー溶液の酸素含量は、重合前に、1質量ppmより少なく、特に有利に0.5質量ppmより少なく、殊に有利に0.1質量ppmより少なく低下される。

【0069】

適した反応器は、ニーダー反応器またはベルト反応器(Bandreaktor)である。ニーダー中で、モノマー水溶液またはモノマー懸濁液の重合の際に生じるポリマーゲルは、例えばWO 2001/038402 A1に記載されているように、反転攪拌軸により連続的に微粉砕される。ベルト上でのこの重合は、例えば、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3825366号明細書A1および米国特許第6241928号明細書中に記載されている。重合の際にベルト反応器中でポリマーゲルが生じ、これは、更なる処理工程、例えば押出機またはニーダー中で破碎されなくてはならない。

40

【0070】

しかし、モノマー水溶液を滴加し、形成された液滴を加熱されたキャリアーガス流中で重合させることも可能である。この場合、処理工程は、WO 2008/040715 A2およびWO 2008/052971 A1の記載と同様に重合および乾燥を併用す

50

ることができる。

【0071】

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。この中和は、有利には、前記モノマーの工程で実施される。通常、中和は、中和剤を水溶液としてかまたは好ましくは固体として混入することによって行われる。中和度は、特に25～95モル%、特に有利に30～80モル%、殊に有利に40～75モル%であり、この場合には、通常の中和剤、特にアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属炭酸塩またはアルカリ金属炭酸水素塩ならびにこれら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、アルカリ金属として特に有利であるが、しかしながら水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムならびにこれらの混合物が殊に有利である。

10

【0072】

しかし、中和を重合後に、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。更に、中和剤の一部をモノマー溶液に既にモノマー溶液に添加することにより、重合前に酸基を40モル%まで、好ましくは10～30モル%、特に好ましくは15～25モル%中和することが可能であり、望ましい最終中和度は、重合の後に初めてポリマーゲルの段階で調節される。前記ポリマーゲルを少なくとも部分的に重合の後に中和する場合、前記ポリマーゲルは、有利に機械的に、例えば押出機を用いて微粉碎され、この場合、中和剤は、吹き付けられるか、散布されるか、または注入され、次に入念に混合されることができる。そのために、得られたゲル材料は、なお数回均質化のために押出されうる。

20

【0073】

更に、ポリマーゲルは、特にベルト乾燥機を用いて、残留湿分が特に0.5～15質量%、特に有利に1～10質量%、殊に有利に2～8質量%になるまで乾燥され、この場合には、残留湿分は、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) によって推奨された試験法No. WSP 230.2 - 05 "湿分含量 Moisture Content" により測定される。残留湿分が高すぎる場合には、乾燥されたポリマーゲルは、低すぎるガラス転移温度T<sub>g</sub>を有し、後加工が困難になる。残留湿分が低すぎる場合には、乾燥されたポリマーゲルは、脆すぎ、引続く微粉碎工程において、低すぎる粒度("微細")を有する望ましくない大量のポリマー粒子が生じる。前記ゲルの固体含量は、乾燥前に特に25～90質量%、特に有利に35～70質量%、殊に有利に40～60質量%である。しかし、選択的に、乾燥のために、流動床乾燥機または櫛形乾燥機を使用することもできる。

30

【0074】

乾燥したポリマーゲルは、この後で微粉碎されかつ分級され、この場合、微粉碎のために通常では1段階または多段階のロールミル、有利に2段階または3段階のロールミル、ピン付きミル、ハンマーミルまたはスイングミルを使用することができる。

【0075】

製品画分として分離されるポリマー粒子の平均粒度は、特に少なくとも200 μm、特に有利に250～600 μm、殊に有利に300～500 μmである。製品画分の平均粒度は、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) によって推奨された試験法No. WSP 220.2 - 05 "粒径分布 Partikel Size Distribution" により算出されることができ、この場合篩画分の質量分は、累積されてプロットされ、平均粒度は、グラフにより測定される。この場合、平均粒度は、目開きの値であり、この値は、累積された50質量%をもたらす。

40

【0076】

少なくとも150 μmの粒度を有する粒子の割合は、特に少なくとも90質量%、特に有利に少なくとも95質量%、殊に有利に少なくとも98質量%である。

【0077】

低すぎる粒度を有するポリマー粒子は、透過率(SFC)を低下させる。従って、小さ

50

すぎるポリマー粒子（"微細"）の割合は、僅かであるべきである。

【 0 0 7 8 】

従って、小さすぎるポリマー粒子は、通常、分離され、および方法に返送される。これは、特に重合前、重合中または重合直後に、即ちポリマーゲルの乾燥前に行なわれる。小さすぎるポリマー粒子は、返送前または返送中に水および/または水性界面活性剤で湿潤されうる。

【 0 0 7 9 】

その後の処理工程において、例えば表面後架橋または別の被覆工程により小さすぎるポリマー粒子を分離することも可能である。この場合、返送された小さすぎるポリマー粒子は、表面後架橋されるかまたは別の方法で、例えば熱分解法珪酸で被覆される。

10

【 0 0 8 0 】

重合のためにニーダー反応器を使用する場合には、小さすぎるポリマー粒子は、特に重合の最後の三分の一の間に添加される。

【 0 0 8 1 】

小さすぎるポリマー粒子が極めて早期に、例えば既にモノマー溶液に添加された場合には、それによって得られた吸水性ポリマー粒子の遠心分離保持能（C R C）は、低下される。しかし、これは、例えば使用量を架橋剤b）に適合させることによって補償されることができる。

【 0 0 8 2 】

小さすぎるポリマー粒子が極めて後期に、例えば重合反応器に後接続された装置中、例えば押出機中で初めて添加された場合には、小さすぎるポリマー粒子は、得られたポリマーゲル中に混入させることが困難である。しかし、不十分に混入された、小さすぎるポリマー粒子は、微粉碎中に再び乾燥されたポリマーゲルによって溶解し、したがって、分級の際に改めて分離され、返送すべき、小さすぎるポリマー粒子の量は、上昇する。

20

【 0 0 8 3 】

最大850 μmの粒度を有する粒子の割合は、特に少なくとも90質量%、特に有利に少なくとも95質量%、殊に有利に少なくとも98質量%である。

【 0 0 8 4 】

好ましくは、最大600 μmの粒度を有する粒子の割合は、特に少なくとも90質量%、特に有利に少なくとも95質量%、殊に有利に少なくとも98質量%である。

30

【 0 0 8 5 】

大きすぎる粒度を有するポリマー粒子は、膨潤速度を低下させる。従って、大きすぎるポリマー粒子の割合は、同様に僅かであるべきである。

【 0 0 8 6 】

従って、大きすぎるポリマー粒子は、通常分離され、乾燥されたポリマーゲルの微粉碎に返送される。

【 0 0 8 7 】

ポリマー粒子は、前記性質をさらに改善するために表面後架橋されてよい。適当な表面後架橋剤は、ポリマー粒子の少なくとも2個のカルボキシラート基と共有結合を形成することができる基を含有する化合物である。適当な化合物は、例えば欧州特許出願公開第0083022号明細書A2、欧州特許出願公開第0543303号明細書A1および欧州特許出願公開第0937736号明細書A2に記載されているような多価アミン、多価アミドアミン、多価エポキシド、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3314019号明細書A1、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3523617号明細書A1および欧州特許出願公開第0450922号明細書A2に記載されているような二価アルコールまたは多価アルコール、またはドイツ連邦共和国特許出願公開第10204938号明細書A1および米国特許第6239230号明細書に記載されているような - ヒドロキシアルキルアミドである。

40

【 0 0 8 8 】

更に、ドイツ連邦共和国特許第4020780号明細書C1中には環式カーボネートが

50

、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19807502号明細書A1中には2 - オキサゾリドンおよびその誘導体、例えば2 - ヒドロキシエチル - 2 - オキサゾリドンが、ドイツ連邦共和国特許第19807992号明細書C1中にはビス - 2 - オキサゾリジノンおよびポリ - 2 - オキサゾリジノンが、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19854573号明細書A1中には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、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19854574号明細書A1中にはN - アシル - 2 - オキサゾリドンが、ドイツ連邦共和国特許出願公開第10204937号明細書A1中には環式尿素が、ドイツ連邦共和国特許出願公開第10334584号明細書A1中には二環式アミドアセタールが、欧州特許出願公開第1199327号明細書A2中にはオキセタンおよび環式尿素が、およびWO 2003/031482A1中にはモルホリン - 2, 3 - ジオンおよびその誘導体が適当な表面後架橋剤として記載されている。

10

#### 【0089】

好ましい表面後架橋剤は、グリセリン、エチレンカーボネート、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 - ブタンジオールとからなる混合物である。

#### 【0090】

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

#### 【0091】

更に、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3713601号明細書A1中に記載されているような、付加重合可能なエチレン系不飽和基を含有する表面後架橋剤が使用されてもよい。

20

#### 【0092】

表面後架橋剤の量は、それぞれポリマー粒子に対して特に0.001 ~ 2質量%、特に有利に0.02 ~ 1質量%、殊に有利に0.05 ~ 0.2質量%である。

#### 【0093】

本発明の1つの好ましい実施態様において、表面後架橋前、表面後架橋中または表面後架橋後に表面後架橋に加えて多価陽イオンは、粒子表面上に施こされる。

#### 【0094】

本発明による方法において使用することができる多価陽イオンは、例えば二価の陽イオン、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陽イオン、三価の陽イオン、例えばアルミニウム、鉄、クロム、希土類およびマンガンの陽イオン、四価の陽イオン、例えばチタンおよびジルコニウムの陽イオンである。対イオンとして塩化物イオン、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、例えば酢酸イオンおよび乳酸イオンが可能である。硫酸アルミニウムおよび乳酸アルミニウムは、好ましい。金属塩以外に、ポリアミンも多価陽イオンとして使用されることができる。

30

#### 【0095】

多価陽イオンの使用量は、それぞれポリマー粒子に対して例えば0.001 ~ 1.5質量%、特に0.005 ~ 1質量%、特に有利に0.02 ~ 0.8質量%である。

40

#### 【0096】

表面後架橋は、通常、表面後架橋剤の溶液が乾燥したポリマー粒子上に吹き付けられることによって実施される。この噴霧に引続き、表面後架橋剤で被覆されたポリマー粒子は、熱乾燥され、この場合表面後架橋反応は、乾燥前でも乾燥中でも生じうる。

#### 【0097】

表面後架橋剤の溶液の吹き付けは、有利に可動式混合工具を備えたミキサー中で、例えばスクレーミキサー、ディスクミキサーおよび櫛形攪拌機中で実施される。特に好ましいのは、水平方向ミキサー、例えば櫛形攪拌機であり、殊に好ましいのは、垂直方向ミキサーである。水平方向ミキサーと垂直方向ミキサーとは、混合軸の軸受けにより区別され

50

、即ち水平方向ミキサーは、水平方向に支承された混合軸を有し、垂直方向ミキサーは、垂直方向に支承された混合軸を有する。適当なミキサーは、例えば水平方向 P f l u g s c h a r (登録商標)ミキサー (G e b r . L o e d i g e M a c h i n e n b a u G m b H , P a d e r b o r n ; D E )、V r i e c o - N a u t a C o n t i n u o u s M i x e r (Hosokawa Micron BV ; D o e t i n c h e m ; N L )、P r o c e s s a l l M i x m i l l M i x e r (P r o c e s s a l l I n c o r p o r a t e d ; C i n c i n n a t i ; U S ) および S c h u g i F l e x o m i x (登録商標) (Hosokawa Micron BV ; D o e t i n c h e m ; N L ) である。しかし、表面後架橋剤溶液を渦動床中で吹き付けることも可能である。  
【 0 0 9 8 】

10

表面後架橋剤は、典型的には水溶液として使用される。ポリマー粒子中への表面後架橋剤の侵入深さは、非水溶性溶剤の含量または全溶剂量により調節されることができる。

【 0 0 9 9 】

専ら水を溶剤として使用する場合には、有利に界面活性剤が添加される。それによって、湿潤挙動は、改善され、団塊化傾向は、減少される。しかし、特に溶剤混合物、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、この場合混合物の質量比は、特に 2 0 : 8 0 ~ 4 0 : 6 0 である。

【 0 1 0 0 】

この加熱乾燥は、特に接触乾燥機、特に好ましくは櫛形攪拌機、殊に好ましくはディスク型乾燥機中で実施される。適当な乾燥機は、例えば H o s o k a w a B e p e x (登録商標) 水平方向のパドル型乾燥機 (Hosokawa Micron GmbH ; L e i n g a r t e n ; D E )、H o s o k a w a B e p e x (登録商標) ディスク型乾燥機 (Hosokawa Micron GmbH ; L e i n g a r t e n ; D E ) および N a r a P a d d l e D r y e r (NARA Machinery Europe ; F r e c h e n ; D E ) である。さらに、流動床乾燥機を使用することもできる。

20

【 0 1 0 1 】

乾燥は、混合機それ自体中で、ジャケットの加熱または熱風の吹き込みによって行なうことができる。後接続された乾燥機、例えば箱形乾燥機、回転管炉かまたは加熱可能なスクリュウは、同様に好適である。特に有利には、渦動床乾燥機中で混合され、および乾燥される。

30

【 0 1 0 2 】

好ましい乾燥温度は、1 0 0 ~ 2 5 0 、有利に 1 2 0 ~ 2 2 0 、特に有利に 1 3 0 ~ 2 1 0 、殊に有利に 1 5 0 ~ 2 0 0 の範囲内にある。反応ミキサーまたは乾燥器中の前記温度での好ましい滞留時間は、有利に少なくとも 1 0 分間、特に有利に少なくとも 2 0 分間、殊に有利に少なくとも 3 0 分間、通常最大 6 0 分間である。

【 0 1 0 3 】

引続き、表面後架橋されたポリマー粒子は、再び分級され、その際に小さすぎるポリマー粒子および / または大きすぎるポリマー粒子は、分離され、方法に返送される。

【 0 1 0 4 】

表面後架橋されたポリマー粒子は、前記性質をさらに改善するために被覆されてもよいし、後湿潤されてもよい。膨潤速度ならびに透過率 ( S F C ) を改善するのに適した被覆は、例えば無機の不活性物質、例えば水不溶性金属塩、有機ポリマー、陽イオン性ポリマーならびに二価または多価金属陽イオンである。ダスト結合に適した被覆は、例えばポリオールである。ポリマー粒子の望ましくない焼き付き傾向に抗して適した被覆は、例えば熱分解珪酸、例えば A e r o s i l (登録商標) 2 0 0、および界面活性剤、例えば S p a n (登録商標) 2 0 である。

40

【 0 1 0 5 】

本発明による方法により製造された吸水性ポリマー粒子は、特に 0 ~ 1 5 質量%、特に有利に 0 . 2 ~ 1 0 質量%、殊に有利に 0 . 5 ~ 8 質量%の湿分含量を有し、この場合、含水量は、E D A N A ( E u r o p e a n D i s p o s a b l e s a n d N o n w

50

ovens Association) によって推奨された試験法 No. WSP 230. 2-05 "湿分含量 Moisture Content" により測定される。

【0106】

本発明による方法により得られる吸水性ポリマー粒子は、典型的には少なくとも 15 g / g、特に少なくとも 20 g / g、有利に少なくとも 22 g / g、特に有利に少なくとも 24 g / g、殊に有利に少なくとも 26 g / g の遠心分離保持容量 (CRC) を有する。吸水性ポリマー粒子の遠心分離保持能 (CRC) は、通常、60 g / g 未満である。この遠心分離保持能 (CRC) は、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) によって推奨された試験法 No. WSP 241. 2-05 "遠心分離保持能 Centrifuge Retention Capacity" により測定される。

10

【0107】

本発明による方法により得られる吸水性ポリマー粒子は、 $49.2 \text{ g / cm}^2$  の圧力下で、典型的には少なくとも 15 g / g、特に少なくとも 20 g / g、有利に少なくとも 22 g / g、特に有利に少なくとも 24 g / g、殊に有利に少なくとも 26 g / g の吸収量を有する。吸水性ポリマー粒子の  $49.2 \text{ g / cm}^2$  の圧力下での吸収量は、通常、35 g / g である。 $49.2 \text{ g / cm}^2$  の圧力下での吸収量は、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) によって推奨された試験法 No. WSP 242. 2-05 "圧力下での吸収 Absorption under Pressure" と同様に測定され、この場合には、 $21.0 \text{ g / cm}^2$  の圧力の代わりに、圧力は、 $49.2 \text{ g / cm}^2$  に調節される。

20

【0108】

吸水性ポリマー粒子は、次に記載された試験方法により試験される。

【0109】

方法：

測定は、別記しない限り、 $23 \pm 2$  の環境温度および  $50 \pm 10\%$  の相対空気湿度で実施された。吸水性ポリマー粒子を測定前に十分に混合する。

【0110】

液体転送性 (SFC 食塩水の流れ誘導性)

$0.3 \text{ psi}$  ( $2070 \text{ Pa}$ ) の圧力負荷下での膨潤されたゲル層の液体転送性は、欧州特許出願公開第 0640330 号明細書 A1 中の記載と同様に、吸水性ポリマー粒子からなる膨潤したゲル層のゲル層浸透性 (Gel-Layer-Permeability) として測定され、この場合上記の欧州特許出願公開明細書第 19 頁および図 8 に記載された装置は、ガラスフリット (40) がもはや使用されず、プランジャー (39) が円筒体 (37) と同様のプラスチック材料からなり、今や全載置面に亘って均一に分布するように 21 個の同じ大きさの孔を含むように十分に変更された。測定の方法および評価は、欧州特許出願公開第 0640330 号明細書 A1 と比較して不変のままである。流量は、自動的に検出される。

30

【0111】

液体転送性 (SFC) は、次のように計算される：

40

$$SFC [cm^3 s / g] = (Fg(t=0) \times L_0) / (d \times A \times WP)$$

この場合、 $Fg(t=0)$  は、g / 秒での NaCl 溶液の流量であり、これは、流量測定データ  $Fg(t)$  の線形の回帰分析に基づいて  $t=0$  に対する外挿法によって得られ、 $L_0$  は、cm でのゲル層の厚さであり、 $d$  は、 $g / cm^3$  での NaCl 溶液の比重であり、 $A$  は、 $cm^2$  でのゲル層の面積であり、および  $WP$  は、 $dyn / cm^2$  でのゲル層上の静水圧力である。

【0112】

湿分含量 (含水率)

吸水性ポリマー粒子の湿分含量を、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) によって推奨された試

50

験法No. WSP 230.2-05 "湿分含量 Moisture Content"により測定する。

【0113】

遠心分離保持能力 (CRC Centrifuge Retention Capacity)

遠心分離保持能力 (CRC) を、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) によって推奨された試験法No. WSP 241.2-05 "遠心分離保持能 Centrifuge Retention Capacity" により測定する。

【0114】

49.2 g/cm<sup>2</sup> の圧力下での吸収 (圧力下での吸収)

49.2 g/cm<sup>2</sup> の圧力 (AUL 0.7 psi) 下での吸収量を、EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) によって推奨された試験法No. WSP 242.2-05 "圧力下での吸収 Absorption under Pressure" と同様に測定し、この場合 21.0 g/cm<sup>2</sup> の圧力 (AUL 0.3 psi) の代わりに 49.2 g/cm<sup>2</sup> の圧力 (AUL 0.7 psi) に調節する。

【0115】

これらのEDANA試験法は、例えば、欧州不織布協会、ユージーンプラスキー通り157、B1030、ブリュッセル、ベルギー (European Disposable and Nonwovens Association, Avenue Eugénie Plasky 157, B-1030 Brussels, Belgium) から入手可能である。

【実施例】

【0116】

例1 (比較例) :

脱イオン水、50質量%の水酸化ナトリウム溶液およびアクリル酸を連続的に混合することによって、中和度が71.3モル%となるように、アクリル酸/アクリル酸ナトリウム溶液を製造した。モノマー溶液の固体含量は、38.8質量%であった。

【0117】

ポリエチレン系不飽和架橋剤として、ポリエチレングリコール-400-ジアクリレート (400 g/モルの平均分子量を有するポリエチレングリコールから出発するジアクリレート) を使用した。使用量は、モノマー溶液1 t 当たり架橋剤2 kg であった。

【0118】

ラジカル重合を開始するために、モノマー溶液1 t 当たり0.25質量%の過酸化水素水溶液1.03 kg、15質量%のナトリウムペルオキシジスルフェート水溶液3.10 kg および1質量%のアスコルビン酸水溶液1.05 kg を使用した。

【0119】

モノマー溶液の処理量は、20 t / 時間であった。反応溶液は、供給時に23.5 の温度を有していた。

【0120】

個々の成分を次の量で、6.3 m<sup>3</sup> の容量を有するList Contikneter の連続型ニーダーの反応器 (LIST AG, Arisdorf, CH) 中に計量供給した :

モノマー溶液 20 t / 時間、

ポリエチレングリコール-400-ジアクリレート 40 kg / 時間、

過酸化水素溶液/ナトリウムペルオキシジスルフェート溶液 82.6 kg / 時間、

アスコルビン酸溶液 21 kg / 時間。

【0121】

架橋剤のための添加ポイントと開始剤のための添加位置との間で、モノマー溶液を窒素

10

20

30

40

50

で不活性化した。

【0122】

滞留時間の約50%の後に、付加的に、反応器中への微粉碎および篩別による製造プロセスから生じる微細粒子の供給(1000kg/時間)を行なった。反応器中での反応混合物の滞留時間は、15分間であった。

【0123】

得られたポリマーゲルをベルト乾燥機上に置いた。ベルト乾燥機上で空気/ガス混合物を連続的にポリマーゲルの周囲に流し、このポリマーゲルを乾燥させた。ベルト乾燥機中での滞留時間は、37分間であった。

【0124】

乾燥したポリマーゲルを微粉碎し、150~850 $\mu$ mの粒度画分に篩別した。得られた基本ポリマーを表面後架橋した。

【0125】

Schugli Flexomix(登録商標)(Hosokawa Micron B.V., Doetinchem, NL)中でこの基本ポリマーを表面後架橋剤溶液で被覆し、引き続きNARA Paddle Dryer(GMF Gouda, Waddinxveen, NL)中で155で45分間乾燥させた。

【0126】

次の量をSchugli Flexomix(登録商標)中に配量した：  
基本ポリマー7.5t/時間、  
表面後架橋剤溶液308.25kg/時間。

【0127】

表面後架橋剤溶液は、Denacol EX-8102.7質量%(エチレングリコールジグリシジルエーテル)、プロピレングリコール24.3質量%および脱イオン水を含有していた。

【0128】

乾燥後、表面後架橋された基本ポリマーをNARA Paddle-Cooler(GMF Gouda, Waddinxveen, NL)中で約60に冷却し、引き続き再び150~850 $\mu$ mの粒度画分に篩別した。

【0129】

得られた吸水性ポリマー粒子は、0.9質量%の湿分含量、30.1g/gの遠心分離保持能(CRC)、23.0g/gの圧力(AUL0.7psi)下での吸収量および $45 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s} / \text{ g}$ の液体転送性(SFC)を有していた。

【0130】

生成物の質量の流れを自由な場合に磁気分離装置に導通させた。生成物の流れの管路の直径は、30cmであった。磁気分離装置は、4つの上下に配置された、取り外し可能なカセットから構成されていた。棒磁石は、それぞれのカセット中で2列でずれて上下に配置されていた。それぞれ上の列は、4つの棒磁石から構成され、それぞれ下の列は、3つの棒磁石から構成されていた。棒磁石の直径は、25mmであり、2つの棒磁石の間の水平方向の間隙幅は、30mmであり、2つの棒磁石の間の垂直方向の間隙幅は、30mmであった。

【0131】

棒磁石は、吸込掃除機を用いて清浄化するのが極めて困難であった。

【0132】

例2

例1と同様にプロセスを行なった。表面後架橋剤溶液は、付加的にソルビタンモノラウレート0.24質量%を含有していた(Span(登録商標)20, ICI Americans Inc., Wilmington, US)。

【0133】

棒磁石は、吸込掃除機を用いて簡単に清浄化することができた。

10

20

30

40

50



## フロントページの続き

- (74)代理人 100128679  
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100143959  
弁理士 住吉 秀一
- (74)代理人 100156812  
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100162880  
弁理士 上島 類
- (74)代理人 100167852  
弁理士 宮城 康史
- (74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (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 ハインリヒ・ハイネ・シュトラッセ 15
- (72)発明者 ユルゲン シュレーダー  
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ニーダーエアトシュトラッセ 20
- (72)発明者 トーマス ブファイファー  
ドイツ連邦共和国 ベール・イッゲルハイム フォアストシュトラッセ 43
- (72)発明者 エミール ビッツァー  
ドイツ連邦共和国 レーダースハイム・グローナウ アムゼルヴェーク 4

審査官 松本 淳

- (56)参考文献 特開2007-077393(JP,A)  
特開2003-137922(JP,A)  
特表2010-503758(JP,A)  
国際公開第2005/075070(WO,A1)  
国際公開第2008/120742(WO,A1)  
特表2000-509081(JP,A)  
特表2003-511489(JP,A)  
特表2007-523254(JP,A)  
特開平09-136966(JP,A)  
特開2000-143720(JP,A)  
特表2012-511602(JP,A)  
特表2012-519737(JP,A)  
特開平10-202187(JP,A)  
特開2001-270948(JP,A)  
特開2004-345804(JP,A)  
国際公開第1997/003114(WO,A1)  
特開2004-300425(JP,A)  
特開2000-323310(JP,A)  
特表2001-523287(JP,A)  
特開平09-124879(JP,A)  
特開2006-057075(JP,A)  
特開2004-016957(JP,A)

Modern Superabsorbent Polymer Technology, 1998年, p.103

浜野正昭，永久磁石の現状と未来，計測と制御，日本，1991年，Vol.30, No.6，p.519-528

棒磁石，日本マグネティックス株式会社

磁力選別機，日本，日本マグネティックス株式会社，2005年

粉体技術総覧，日本，社団法人日本粉体工業技術協会，2004年，p.69

永久磁石式格子型除鉄装置，日本，日本エリーズマグネティックス株式会社

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)

C 08 F 6 / 00 - 2 4 6 / 0 0

C 08 F 3 0 1 / 0 0

C 08 F 2 / 00 - 2 / 6 0

C 08 J 3 / 00 - 3 / 2 8

C 08 J 9 9 / 0 0