(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7229987号
(P7229987)

(45)発行日　令和5年2月28日(2023.2.28)

(24)登録日　令和5年2月17日(2023.2.17)

(51)国際特許分類		FI		
C08J 3/24 (2006.01)		C08J	3/24	ZCER
C08F 220/04 (2006.01)		C08F	220/04	
C08J 3/12 (2006.01)		C08J	3/12	A

請求項の数　17　（全17頁）

(21)出願番号　特願2020-501118(P2020-501118)
(86)(22)出願日　平成30年7月6日(2018.7.6)
(65)公表番号　特表2020-526633(P2020-526633A)
(43)公表日　令和2年8月31日(2020.8.31)
(86)国際出願番号　PCT/EP2018/068326
(87)国際公開番号　WO2019/011793
(87)国際公開日　平成31年1月17日(2019.1.17)
審査請求日　令和3年7月6日(2021.7.6)
(31)優先権主張番号　17180871.0
(32)優先日　平成29年7月12日(2017.7.12)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
BASF SE
ドイツ連邦共和国 67056 ルードウィッヒスハーフェン・アム・ライン カールーボッシューストラーセ 38
Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
(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
(74)代理人　100098501

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　超吸収性ポリマー粒子の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

超吸収性ポリマー粒子の製造方法であって、

ａ）酸基を有し、かつ少なくとも部分的に中和され得る少なくとも１種の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）任意で、ａ）に記載されたモノマーと共重合可能な１種以上のエチレン性不飽和モノマー、および

ｅ）任意で、１種以上の水溶性ポリマー

を含む、モノマー溶液または懸濁液を重合すること、

得られたポリマーゲルを乾燥させること、粉砕すること、分級すること、および得られたポリマー粒子を表面後架橋することを含み、ここで、前記表面後架橋された超吸収性ポリマー粒子は、アンダーサイズ画分、ミドルサイズ画分およびオーバーサイズ画分に分級され、前記オーバーサイズ画分の超吸収性ポリマー粒子は、ロールクラッシャーを使用して解凝集され、前記解凝集された超吸収性ポリマー粒子は、前記表面後架橋された超吸収性ポリマー粒子の分級前または分級中にリサイクルされ、

前記オーバーサイズ画分と前記ミドルサイズ画分とを分離するための篩が、６００～１，２００μｍのメッシュサイズを有し、

前記アンダーサイズ画分と前記ミドルサイズ画分とを分離するための篩が、１００～３０

０μｍのメッシュサイズを有する、前記製造方法。
【請求項２】
前記ロールクラッシャーが、二重歯付きロールクラッシャーである、請求項１記載の方法。
【請求項３】
前記ロールクラッシャーの表面が、２５μｍ未満の粗さＲ$_z$を有する、請求項１または２記載の方法。
【請求項４】
前記ロールクラッシャーが、１～１０ｍｍのギャップ幅を有し、ここで、前記ロールクラッシャーのギャップ幅が、前記ロールクラッシャーのギャップを形成する２つの表面間の最小距離である、請求項１から３までのいずれか１項記載の方法。
【請求項５】
前記オーバーサイズ画分と前記ミドルサイズ画分とを分離するための篩が、７００～１，１００μｍのメッシュサイズを有する、請求項１から４までのいずれか１項記載の方法。
【請求項６】
前記アンダーサイズ画分と前記ミドルサイズ画分とを分離するための篩が、１２０～２５０μｍのメッシュサイズを有する、請求項１から５までのいずれか１項記載の方法。
【請求項７】
前記ロールクラッシャーのギャップ幅が、前記オーバーサイズ画分と前記ミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも５０～８００μｍ大きく、ここで、前記ロールクラッシャーのギャップ幅が、前記ロールクラッシャーのギャップを形成する２つの表面間の最小距離である、請求項１から６までのいずれか１項記載の方法。
【請求項８】
前記アンダーサイズ画分の超吸収性ポリマー粒子が、重合にリサイクルされる、請求項１から７までのいずれか１項記載の方法。
【請求項９】
前記表面後架橋された超吸収性ポリマー粒子が、タンブリングスクリーン機を使用して分級される、請求項１から８までのいずれか１項記載の方法。
【請求項１０】
前記超吸収性ポリマー粒子が、少なくとも１５ｇ／ｇの遠心分離保持能力を有する、請求項１から９までのいずれか１項記載の方法。
【請求項１１】
粒子をアンダーサイズ画分、ミドルサイズ画分、およびオーバーサイズ画分に分級するための回転篩機、前記オーバーサイズ画分を解凝集するためのロールクラッシャー、および前記回転篩機の前またはその間に前記解凝集された超吸収性ポリマー粒子をリサイクルするためのラインを含み、
前記オーバーサイズ画分と前記ミドルサイズ画分とを分離するための篩が、６００～１，２００μｍのメッシュサイズを有し、
前記アンダーサイズ画分と前記ミドルサイズ画分とを分離するための篩が、１００～３００μｍのメッシュサイズを有する、
表面後架橋された超吸収性ポリマー粒子を整粒するための装置。
【請求項１２】
前記ロールクラッシャーが、二重歯付きロールクラッシャーである、請求項１１記載の装置。
【請求項１３】
前記ロールクラッシャーの表面が、２５μｍ未満の粗さＲ$_z$を有する、請求項１１または１２記載の装置。
【請求項１４】
前記ロールクラッシャーが、１～１０ｍｍのギャップ幅を有し、ここで、前記ロールクラッシャーのギャップ幅が、前記ロールクラッシャーのギャップを形成する２つの表面間

の最小距離である、請求項１１から１３までのいずれか１項記載の装置。
【請求項１５】
前記オーバーサイズ画分と前記ミドルサイズ画分とを分離するための篩が、７００～１，１００μmのメッシュサイズを有する、請求項１１から１４までのいずれか１項記載の装置。
【請求項１６】
前記アンダーサイズ画分と前記ミドルサイズ画分とを分離するための篩が、１２０～２５０μmのメッシュサイズを有する、請求項１１から１５までのいずれか１項記載の装置。
【請求項１７】
前記ロールクラッシャーのギャップ幅が、前記オーバーサイズ画分と前記ミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも５０～８００μm大きく、ここで、前記ロールクラッシャーのギャップ幅が、前記ロールクラッシャーのギャップを形成する２つの表面間の最小距離である、請求項１１から１６までのいずれか１項記載の装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
説明
本発明は、表面後架橋すること、表面後架橋された超吸収性ポリマー粒子を分級すること、ロールクラッシャーを使用して分離されたオーバーサイズ画分を解凝集すること、および解凝集されたオーバーサイズ画分を、表面後架橋された超吸収性ポリマー粒子の分級前または分級中にリサイクルすることを含む、超吸収性ポリマー粒子の製造方法に関する。
【０００２】
超吸収性ポリマー粒子は、おむつ、タンポン、生理用ナプキン、および他の衛生用品の製造に使用されるが、保水剤としても使用される。超吸収性ポリマー粒子は、しばしば「吸収性樹脂」、「超吸収剤」、「吸水性ポリマー」、「吸収性ポリマー」、「吸収性ゲル化材料」、「親水性ポリマー」または「ヒドロゲル」とも呼ばれる。
【０００３】
超吸収性ポリマー粒子の製造は、モノグラフ“Modern Superabsorbent Polymer Technology”, F.L. BuchholzおよびA.T. Graham, Wiley-VCH, 1998年, 71～103頁に記載されている。
【０００４】
米国特許出願公開第２００４／０２４２７６１号明細書には、表面後架橋中に形成される凝集体の解凝集が教示されており、国際公開第２００８／０３７６７３号には、このような凝集体の分離プロセスが開示されている。
【０００５】
本発明の課題は、改善された製品品質を有する表面後架橋された超吸収性ポリマー粒子の製造方法を提供することであった。
【０００６】
この課題は、超吸収性ポリマー粒子の製造方法であって、
ａ）酸基を有し、かつ少なくとも部分的に中和され得る少なくとも１種の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）任意で、ａ）に記載されたモノマーと共重合可能な１種以上のエチレン性不飽和モノマー、および
ｅ）任意で、１種以上の水溶性ポリマー
を含む、モノマー溶液または懸濁液を重合すること、
得られたポリマーゲルを乾燥させること、粉砕すること、分級すること、および得られたポリマー粒子を表面後架橋することを含み、ここで、表面後架橋された超吸収性ポリマー粒子は、アンダーサイズ画分、ミドルサイズ画分およびオーバーサイズ画分に分級され、

オーバーサイズ画分の超吸収性ポリマー粒子は、ロールクラッシャーを使用して解凝集され、解凝集された超吸収性ポリマー粒子は、表面後架橋された超吸収性ポリマー粒子の分級前または分級中にリサイクルされる、製造方法により達成された。

【０００７】

ロールクラッシャーは、単一または複数のロールからなり得る。ロールの表面は、滑らか、波形、または歯付きである。ロールクラッシャーについては、“Perry’s Chemical Engineer’s Handbook”, 第6版, McGraw-Hill Book Group, 8～26頁および8～27頁に記載されている。

【０００８】

本発明の好ましい実施形態では、二重歯付きロールクラッシャーが使用される。好ましくは、二重歯付きロールクラッシャーの歯は、丸い縁を有し、それにより、ロールクラッシャーは、主に圧縮により凝集物を解凝集させる。

【０００９】

本発明のより好ましい実施形態では、ロールクラッシャーのロールは、滑らかな表面を有する。ロールクラッシャーのロールの表面は、好ましくは２５μｍ未満、より好ましくは１５μｍ未満、最も好ましくは５μｍ未満の粗さR_zを有する。粗さR_zは、プロファイルの最大高さであり、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　４２８７に記載されている。

【００１０】

ロールクラッシャーのギャップ幅は、好ましくは０．８～１０ｍｍ、より好ましくは０．９～５ｍｍ、最も好ましくは１．０～２ｍｍであり、ここで、ロールクラッシャーのギャップ幅は、ロールクラッシャーのギャップを形成する２つの表面間の最小距離である。

【００１１】

オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩は、好ましくは６００～１，２００μｍ、より好ましくは７００～１，１００μｍ、最も好ましくは８００～１，０００μｍのメッシュサイズを有する。

【００１２】

アンダーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩は、好ましくは１００～３００μｍ、より好ましくは１２０～２５０μｍ、最も好ましくは１５０～２００μｍのメッシュサイズを有する。

【００１３】

本発明の好ましい実施形態では、ロールクラッシャーのギャップ幅は、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも大きい。

【００１４】

ロールクラッシャーのギャップ幅は、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも、好ましくは５０～８００μｍ、より好ましくは１００～６００μｍ、最も好ましくは１５０～４００μｍ大きい。

【００１５】

本発明の好ましい実施形態では、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩は、６００～１，２００μｍのメッシュサイズを有し、ロールクラッシャーのギャップ幅は、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも５０～８００μｍ大きく、好ましくは、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩は、６００～１，２００μｍのメッシュサイズを有し、ロールクラッシャーのギャップ幅は、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも１００～６００μｍ大きく、より好ましくは、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩は、６００～１，２００μｍのメッシュサイズを有し、ロールクラッシャーのギャップ幅は、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも１５０～４００μｍ大きい。

【００１６】

本発明の別の好ましい実施形態では、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩は、７００～１，１００μｍのメッシュサイズを有し、ロールクラッシャー

のギャップ幅は、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも５０～８００μｍ大きく、好ましくは、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩は、７００～１，１００μｍのメッシュサイズを有し、ロールクラッシャーのギャップ幅は、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも１００～６００μｍ大きく、より好ましくは、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩は、７００～１，１００μｍのメッシュサイズを有し、ロールクラッシャーのギャップ幅は、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも１５０～４００μｍ大きい。

【００１７】

本発明の別の好ましい実施形態では、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩は、８００～１，０００μｍのメッシュサイズを有し、ロールクラッシャーのギャップ幅は、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも５０～８００μｍ大きく、好ましくは、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩は、８００～１，０００μｍのメッシュサイズを有し、ロールクラッシャーのギャップ幅は、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも１００～６００μｍ大きく、より好ましくは、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩は、８００～１，０００μｍのメッシュサイズを有し、ロールクラッシャーのギャップ幅は、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも１５０～４００μｍ大きい。

【００１８】

本発明の好ましい実施形態では、アンダーサイズ画分は、重合にリサイクルされ、かつ／または表面後架橋された超吸収性ポリマー粒子は、タンブリングスクリーン機を使用して分級される。

【００１９】

本発明は、吸水性ポリマー粒子の表面後架橋中に形成される凝集体が、ロールクラッシャーを使用することにより製品品質に悪影響を与えることなく容易に解凝集され得るという発見に基づいている。ロールクラッシャーでは、凝集体は粉砕されるが、微粉砕も切断もされない。表面後架橋により、高い架橋密度を有する外殻を有するポリマー粒子が得られる。微粉砕は、摩滅によりその外殻を破壊し、切断は、凝集物の解凝集に限定されない。ロールクラッシャーでの粉砕中、凝集体に適度な機械的応力がかかるため、凝集体は、凝集体を形成する一次粒子を破壊することなく、凝集体の最も弱い部分で破壊し得る。

【００２０】

粉砕中の機械的応力は、ロールクラッシャーのギャップ幅を大きくし、かつ循環負荷を増加させることでさらに低減され得る。ギャップ幅が大きすぎると、循環負荷が大きくなり、分級が過負荷になる。循環負荷は、生産率に基づくリサイクルされたオーバーサイズ画分の割合である。循環負荷は、０．０２～０．４の範囲にあり得る。

【００２１】

本発明は、粒子をアンダーサイズ画分、ミドルサイズ画分、およびオーバーサイズ画分に分級するための回転篩機、オーバーサイズ画分を解凝集するためのロールクラッシャー、および回転篩機の前またはその間に解凝集された超吸収性ポリマー粒子をリサイクルするためのラインを含む、表面後架橋された超吸収性ポリマー粒子を整粒するための装置をさらに提供する。

【００２２】

本発明の好ましい実施形態では、二重歯付きロールクラッシャーが使用される。好ましくは、二重歯付きロールクラッシャーの歯は、丸い縁を有する。

【００２３】

ロールクラッシャーのロールの表面は、好ましくは２５μｍ未満、より好ましくは１５μｍ未満、最も好ましくは５μｍ未満の粗さR_zを有する。粗さR_zは、プロファイルの最大高さであり、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　４２８７に記載されている。

【００２４】

ロールクラッシャーのギャップ幅は、好ましくは０．８～１０ｍｍ、より好ましくは０．９～５ｍｍ、最も好ましくは１．０～２ｍｍであり、ここで、ロールクラッシャーのギャップ幅は、ロールクラッシャーのギャップを形成する２つの表面間の最小距離である。

【００２５】

オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩は、好ましくは６００～１，２００μｍ、より好ましくは７００～１，１００μｍ、最も好ましくは８００～１，０００μｍのメッシュサイズを有する。

【００２６】

アンダーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩は、好ましくは１００～３００μｍ、より好ましくは１２０～２５０μｍ、最も好ましくは１５０～２００μｍのメッシュサイズを有する。

【００２７】

本発明の好ましい実施形態では、ロールクラッシャーのギャップ幅は、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも大きい。

【００２８】

ロールクラッシャーのギャップ幅は、オーバーサイズ画分とミドルサイズ画分とを分離するための篩のメッシュサイズよりも好ましくは５０～８００μｍ、より好ましくは１００～６００μｍ、最も好ましくは１５０～４００μｍ大きい。

【００２９】

超吸収性ポリマー粒子の製造は、以下に詳細に記載されている：

【００３０】

超吸収性ポリマー粒子は、モノマー溶液または懸濁液を重合することにより生成され、通常は水不溶性である。

【００３１】

モノマーａ）は、好ましくは水溶性である、すなわち、２３℃での水への溶解度は、典型的には少なくとも１ｇ／１００ｇの水、好ましくは少なくとも５ｇ／１００ｇの水、より好ましくは少なくとも２５ｇ／１００ｇの水、最も好ましくは少なくとも３５ｇ／１００ｇの水である。

【００３２】

適切なモノマーａ）は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸である。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。非常に特に好ましいのは、アクリル酸である。

【００３３】

さらなる適切なモノマーａ）は、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）などのエチレン性不飽和スルホン酸である。

【００３４】

不純物は、重合に大きな影響を与え得る。したがって、使用する原材料は、高純度でかつ一定でなければならない。したがって、モノマーａ）を特別に精製することがしばしば有利である。適切な精製プロセスは、例えば、国際公開第２００２／０５５４６９号、国際公開第２００３／０７８３７８号および国際公開第２００４／０３５５１４号に記載されている。適切なモノマーａ）は、例えば、国際公開第２００４／０３５５１４号に従って精製され、かつ９９．８４６０重量％のアクリル酸、０．０９５０重量％の酢酸、０．０３３２重量％の水、０．０２０３重量％のプロピオン酸、０．０００１重量％のフルフラール、０．０００１重量％の無水マレイン酸、０．０００３重量％のジアクリル酸、および０．００５０重量％のヒドロキノンモノメチルエーテルを含むアクリル酸である。

【００３５】

モノマーａ）の総量におけるアクリル酸および／またはその塩の割合は、好ましくは少なくとも５０モル％、より好ましくは少なくとも９０モル％、最も好ましくは少なくとも９５モル％である。

【００３６】
モノマーａ）は、典型的には、貯蔵安定剤として重合禁止剤、好ましくはヒドロキノンモノエーテルを含む。
【００３７】
モノマー溶液は、それぞれの場合に未中和モノマーａ）を基準として、好ましくは最大２５０重量ｐｐｍ、好ましくは最大１３０重量ｐｐｍ、より好ましくは最大７０重量ｐｐｍ、好ましくは少なくとも１０重量ｐｐｍ、より好ましくは少なくとも３０重量ｐｐｍ、特に約５０重量ｐｐｍのヒドロキノンモノエーテルを含む。例えば、モノマー溶液は、適切な含有量のヒドロキノンモノエーテルを含む酸基を有するエチレン性不飽和モノマーを使用することにより調製され得る。
【００３８】
好ましいヒドロキノンモノエーテルは、ヒドロキノンモノメチルエーテル（ＭＥＨＱ）および／またはアルファ－トコフェロール（ビタミンＥ）である。
【００３９】
適切な架橋剤ｂ）は、架橋に適した少なくとも２つの基を有する化合物である。このような基は、例えば、ポリマー鎖にフリーラジカル重合され得るエチレン性不飽和基、およびモノマーａ）の酸基と共有結合を形成し得る官能基である。さらに、モノマーａ）の少なくとも２つの酸基と配位結合を形成し得る多価金属塩も、架橋剤ｂ）として適している。
【００４０】
架橋剤ｂ）は、好ましくは、ポリマーネットワークにフリーラジカル重合され得る少なくとも２つの重合性基を有する化合物である。適切な架橋剤ｂ）は、例えば、欧州特許出願公開第０５３０４３８号明細書に記載されるような、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、欧州特許出願公開第０５４７８４７号明細書、欧州特許出願公開第０５５９４７６号明細書、欧州特許出願公開第０６３２０６８号明細書、国際公開第９３／２１２３７号、国際公開第２００３／１０４２９９号、国際公開第２００３／１０４３００号、国際公開第２００３／１０４３０１号および独国特許出願公開第１０３３１４５０号明細書に記載されるようなジアクリレートおよびトリアクリレート、独国特許出願公開第１０３３１４５６号明細書および独国特許出願公開第１０３５５４０１号明細書に記載されるような、アクリレート基だけでなく、エチレン性不飽和基もさらに含む混合アクリレート、または例えば、独国特許出願公開第１９５４３３６８号明細書、独国特許出願公開第１９６４６４８４号明細書、国際公開第９０／１５８３０号および国際公開第２００２／０３２９６２号に記載されるような架橋剤混合物である。
【００４１】
好ましい架橋剤ｂ）は、ペンタエリスリチ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。
【００４２】
非常に特に好ましい架橋剤ｂ）は、例えば国際公開第２００３／１０４３０１号に記載されるような、アクリル酸またはメタクリル酸でエステル化されてジアクリレートまたはトリアクリレートを与えるポリエトキシ化および／またはプロポキシ化グリセロールである。３～１０回エトキシ化されたグリセロール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ロールのジアクリレートまたはトリアクリレートが非常に特に好ましい。最も好ましいのは、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ロールのトリアクリレート、特に３回エトキシ化されたグリセロールのトリアクリレートである。
【００４３】

架橋剤ｂ）の量は、それぞれモノマーａ）を基準として、好ましくは０．０５～１．５重量％、より好ましくは０．１～１重量％、最も好ましくは０．２～０．６重量％である。架橋剤の含有量が増えると、遠心分離保持能力（ＣＲＣ）が低下し、２１．０ｇ／ｃｍ^{2}の圧力下での吸収が最大になる。

【００４４】

使用される開始剤ｃ）は、重合条件下でフリーラジカルを生成するすべての化合物、例えば熱開始剤、レドックス開始剤、光開始剤であり得る。適切なレドックス開始剤は、ペルオキソ二硫酸ナトリウム／アスコルビン酸、過酸化水素／アスコルビン酸、ペルオキソ二硫酸ナトリウム／重亜硫酸ナトリウムおよび過酸化水素／重亜硫酸ナトリウムである。ペルオキソ二硫酸ナトリウム／過酸化水素／アスコルビン酸などの熱開始剤およびレドックス開始剤の混合物を使用することが好ましい。しかしながら、使用される還元成分は、好ましくは、２－ヒドロキシ－２－スルホナト酢酸二ナトリウム、または２－ヒドロキシ－２－スルフィナト酢酸二ナトリウム、２－ヒドロキシ－２－スルホナト酢酸二ナトリウムおよび重亜硫酸ナトリウムの混合物である。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；ハイルブロン；独国）として入手可能である。

【００４５】

酸基を有するエチレン性不飽和モノマーａ）で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。

【００４６】

使用される水溶性ポリマーｅ）は、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、メチルセルロースまたはヒドロキシエチルセルロースなどの変性セルロース、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であり得る。

【００４７】

典型的には、モノマー水溶液が使用される。モノマー溶液の含水量は、好ましくは４０～７５重量％、より好ましくは４５～７０重量％、最も好ましくは５０～６５重量％である。モノマー懸濁液、すなわち過剰なモノマーａ）を含むモノマー溶液、例えばアクリル酸ナトリウムを使用することも可能である。含水量が増えると、その後の乾燥で必要なエネルギーが増え、含水量が下がると、重合熱を十分に除去できなくなる。

【００４８】

最適な作用のために、好ましい重合禁止剤には溶存酸素が必要である。したがって、不活性化による重合前に、すなわち、好ましくは窒素または二酸化炭素を通して不活性ガスを流すことによる重合前にモノマー溶液から溶存酸素を除去することができる。モノマー溶液の酸素含有量は、重合前に好ましくは１重量ｐｐｍ未満、より好ましくは０．５重量ｐｐｍ未満、最も好ましくは０．１重量ｐｐｍ未満まで低下する。

【００４９】

重合反応のより良い制御のために、任意に、既知のすべてのキレート剤をモノマー溶液または懸濁液またはそれらの原料に添加することが可能である。適切なキレート剤は、例えば、リン酸、二リン酸、三リン酸、ポリリン酸、クエン酸、酒石酸、またはそれらの塩である。

【００５０】

さらに適切な例は、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロトリプロピオン酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラアミン六酢酸、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）グリシンおよびトランス－１，２－ジアミノシクロヘキサン四酢酸、およびそれらの塩である。使用され

る量は、典型的には、モノマーａ）を基準として１～３００００ｐｐｍ、好ましくは１０～１０００ｐｐｍ、好ましくは２０～６００ｐｐｍ、より好ましくは５０～４００ｐｐｍ、最も好ましくは１００～３００ｐｐｍである。

【００５１】

モノマー溶液または懸濁液が重合される。適切な反応器は、例えば、混練反応器またはベルト反応器である。ニーダーにおいて、モノマー水溶液または懸濁液の重合で形成されたポリマーゲルは、国際公開第２００１／０３８４０２号に記載されるように、例えば二重反転撹拌シャフトによって連続的に粉砕される。ベルト上の重合は、例えば、独国特許出願公開第３８２５３６６号明細書および米国特許第６，２４１，９２８号明細書に記載されている。ベルト反応器での重合は、ポリマーゲルを形成し、これはさらなるプロセス工程、例えば押出機またはニーダーで粉砕されなければならない。

【００５２】

乾燥特性を改善するために、ニーダーを使用して得られた粉砕ポリマーゲルをさらに押し出すことができる。

【００５３】

しかしながら、モノマー水溶液を液滴化し、加熱されたキャリアガス流で得られた液滴を重合させることも可能である。ここでは、国際公開第２００８／０４０７１５号および国際公開第２００８／０５２９７１号に記載されているように、重合および乾燥のプロセス工程を組み合わせることが可能である。

【００５４】

得られるポリマーゲルの酸基は、典型的には部分的に中和されている。中和は、好ましくはモノマー段階で実施される。これは通常、中和剤を水溶液として、または好ましくは固体としても混合することにより達成される。中和度は、好ましくは５０～９０モル％、より好ましくは６０～８５モル％、最も好ましくは６５～８０モル％であり、そのために通例の中和剤、好ましくはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属炭酸塩またはアルカリ金属炭酸水素塩およびそれらの混合物も使用され得る。アルカリ金属塩の代わりに、アンモニウム塩を使用することも可能である。特に好ましいアルカリ金属は、ナトリウムおよびカリウムであるが、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およびそれらの混合物も非常に特に好ましい。

【００５５】

しかしながら、重合後に形成されるポリマーゲルの段階で、重合後に中和を実施することも可能である。また、中和剤の一部を実際にモノマー溶液に加えて、ポリマーゲルの段階で、重合後にのみ所望の最終中和度を設定することにより、重合前に、酸基の最大４０モル％、好ましくは１０～３０モル％、より好ましくは１５～２５モル％を中和することも可能である。ポリマーゲルが、重合後に少なくとも部分的に中和される場合、ポリマーゲルは、好ましくは、例えば押出機を用いて機械的に粉砕され、その場合、中和剤が、噴霧、散布または注入され、その後、慎重に混合され得る。このために、得られたゲル塊を、均質化のために繰り返し押し出すことができる。

【００５６】

得られたポリマーゲルは乾燥される。乾燥機は制限を受けない。しかしながら、ポリマーゲルの乾燥は、残留水分が好ましくは０．５～１０重量％、より好ましくは１～７重量％、最も好ましくは２～５重量％になるまで、好ましくはベルト乾燥機で行われ、残留水分は、ＥＤＡＮＡ推奨の試験方法番号ＷＳＰ２３０．２－０５“Mass Loss Upon Heating”によって測定される。残留水分が高すぎる場合、乾燥したポリマーゲルは、ガラス転移温度Ｔｇが低すぎ、さらに処理するのは困難である。残留水分が低すぎる場合、乾燥したポリマーゲルは非常に脆く、その後の粉砕工程で、過度に小さい粒径の望ましくない大量のポリマー粒子が得られる（「微粉」）。乾燥前のゲルの固形分は、好ましくは２５～９０重量％、より好ましくは３５～７０重量％、最も好ましくは４０～６０重量％である。しかしながら、流動床乾燥機またはパドル乾燥機も、乾燥目的のために任意に使用され得る。

【００５７】
その後、乾燥したポリマーゲルは、粉砕され、分級される。粉砕に使用される装置は、典型的には、一段または多段ロールミル、好ましくは二段または三段ロールミル、ピンミル、ハンマーミルまたは振動ミルであり得る。
【００５８】
製品画分として除去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、より好ましくは２５０～６００μｍ、非常に特に３００～５００μｍである。製品画分の平均粒径は、ＥＤＡＮＡ推奨の試験方法番号ＷＳＰ２２０．２－０５“Particle Size Distribution”によって測定され、ここで、スクリーン画分の質量割合は、累積形式でプロットされ、平均粒径は、グラフィカルに測定される。ここでの平均粒径は、累積５０重量％になるメッシュサイズの値である。
【００５９】
少なくとも１５０μｍの粒径を有する粒子の割合は、好ましくは少なくとも９０重量％、より好ましくは少なくとも９５重量％、最も好ましくは少なくとも９８重量％である。
【００６０】
粒径が小さすぎるポリマー粒子は、生理食塩水流れ誘導性（saline flow conductivity）（ＳＦＣ）を低下させる。したがって、過度に小さいポリマー粒子（「微粉」）の割合は、低くなければならない。
【００６１】
したがって、通常、過度に小さいポリマー粒子は、除去され、プロセスにリサイクルされる。これは好ましくは、重合前、重合中または重合直後、すなわちポリマーゲルの乾燥前に行われる。過度に小さいポリマー粒子は、リサイクル前またはリサイクル中に水および／または水性界面活性剤で湿らせることができる。
【００６２】
また、例えば表面後架橋または別のコーティング工程の後に、後のプロセス工程で過度に小さいポリマー粒子を除去することも可能である。この場合、リサイクルされた過度に小さいポリマー粒子は、表面後架橋されるか、別の方法で、例えばヒュームドシリカでコーティングされる。
【００６３】
混練反応器が重合に使用される場合、過度に小さいポリマー粒子は、好ましくは重合の最後の３分の１の間に添加される。
【００６４】
過度に小さいポリマー粒子が、非常に早い段階で、例えば実際にモノマー溶液に添加されると、これにより、結果として生じる超吸収性ポリマー粒子の遠心分離保持能力（ＣＲＣ）が低下する。しかしながら、これは、例えば、使用される架橋剤ｂ）の量を調整することによって補償され得る。
【００６５】
過度に小さいポリマー粒子が、例えば、重合反応器の下流に接続された装置、例えば、押出機までではないが、非常に遅い段階で添加される場合、過度に小さいポリマー粒子を、得られるポリマーゲルに組み込むのは困難になり得る。しかしながら、不十分に組み込まれた過度に小さいポリマー粒子は、粉砕中に乾燥されたポリマーゲルから再び分離されるため、分級の過程で再び除去され、リサイクルされるべき過度に小さいポリマー粒子の量が増加する。
【００６６】
最大８５０μｍの粒径を有する粒子の割合は、好ましくは少なくとも９０重量％、より好ましくは少なくとも９５重量％、最も好ましくは少なくとも９８重量％である。
【００６７】
最大６００μｍの粒径を有する粒子の割合は、好ましくは少なくとも９０重量％、より好ましくは少なくとも９５重量％、最も好ましくは少なくとも９８重量％である。
【００６８】

過度に大きい粒径のポリマー粒子は、自由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同様に小さくなければならない。

【００６９】

したがって、通常、過度に大きいポリマー粒子は、除去され、乾燥されたポリマーゲルの粉砕にリサイクルされる。

【００７０】

特性を改善するため、ポリマー粒子は、その後、表面後架橋される。適切な表面後架橋剤は、ポリマー粒子の少なくとも２つの酸基と共有結合を形成できる基を含む化合物である。適切な化合物は、例えば、欧州特許出願公開第００８３０２２号明細書、欧州特許出願公開第０５４３３０３号明細書および欧州特許出願公開第０９３７７３６号明細書に記載されるような、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、独国特許出願公開第３３１４０１９号明細書、独国特許出願公開第３５２３６１７号明細書および欧州特許出願公開第０４５０９２２号明細書に記載されるような二官能性または多官能性アルコール、または独国特許出願公開第１０２０４９３８号明細書および米国特許第６，２３９，２３０号明細書に記載されるようなβ－ヒドロキシアルキルアミドである。

【００７１】

さらに、適切な表面後架橋剤として記載されているのは、独国特許第４０２０７８０号明細書の環状カーボネート、独国特許出願公開第１９８０７５０２号明細書の２－ヒドロキシエチル－２－オキサゾリジノンなどの２－オキサゾリジノンおよびその誘導体、独国特許発明第１９８０７９９２号明細書のビス－およびポリ－２－オキサゾリジノン、独国特許出願公開第１９８５４５７３号明細書の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、独国特許出願公開第１９８５４５７４号明細書のＮ－アシル－２－オキサゾリジノン、独国特許出願公開第１０２０４９３７号明細書の環状尿素、独国特許出願公開第１０３３４５８４号明細書の二環式アミドアセタール、欧州特許出願公開第１１９９３２７号明細書のオキセタンおよび環状尿素、ならびに国際公開第２００３／０３１４８２号のモルホリン－２，３－ジオンおよびその誘導体である。

【００７２】

好ましい表面後架橋剤は、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－ブタンジオールとの混合物である。

【００７３】

非常に特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。

【００７４】

さらに、独国特許出願公開第３７１３６０１号明細書に記載されるような、追加の重合可能なエチレン性不飽和基を含む表面後架橋剤を使用することも可能である。

【００７５】

表面後架橋剤の量は、好ましくは、それぞれの場合にポリマー粒子を基準として、好ましくは０．００１～２重量％、より好ましくは０．０２～１重量％、最も好ましくは０．０５～０．２重量％である。

【００７６】

本発明の好ましい実施形態では、多価カチオンが、表面後架橋の前、その間またはその後に、表面後架橋剤に加えて粒子表面に適用される。

【００７７】

本発明による方法で使用可能な多価カチオンは、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などの二価カチオン、アルミニウム、鉄、クロム、希土類およびマンガンのカチオンなどの三価カチオン、チタンおよびジルコニウムのカチオンなどの四価カチオンである。可能な対イオンは、塩化物、臭化物、硫酸塩、硫酸水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩、硝酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、および酢酸塩や乳酸塩などのカルボン酸塩である。硫酸アルミニウムおよび乳酸アルミニウム

が好ましい。金属塩とは別に、ポリアミンを多価カチオンとして使用することも可能である。

【００７８】

使用される多価カチオンの量は、例えば、それぞれの場合にポリマー粒子を基準として、０．００１～１．５重量％、好ましくは０．００５～１重量％、さらに好ましくは０．０２～０．８重量％である。

【００７９】

表面後架橋は、典型的には、表面後架橋剤の溶液が乾燥したポリマー粒子に噴霧されるように実施される。噴霧塗布後、表面後架橋剤でコーティングされたポリマー粒子は、熱乾燥され、表面後架橋反応が、乾燥前または乾燥中に起こり得る。

【００８０】

表面後架橋剤の溶液の噴霧塗布は、好ましくは、スクリューミキサー、ディスクミキサーおよびパドルミキサーなどの移動混合ツールを備えたミキサーで行われる。特にパドルミキサーなどの水平ミキサーが好ましく、極めて特に垂直ミキサーが好ましい。水平ミキサーと垂直ミキサーとの区別は、ミキシングシャフトの位置によってなされる、すなわち、水平ミキサーには水平に取り付けられた混合シャフトがあり、垂直ミキサーには垂直に取り付けられた混合シャフトがある。適切なミキサーは、例えば、Horizontal Pflugschar（登録商標）ミキサー（Gebr. Loedige Maschinenbau GmbH；パーダーボルン；独国）、Vrieco-Nauta連続ミキサー（Hosokawa Micron BV；ドゥーティンヘム；オランダ）、Processall Mixmillミキサー（Processall Incorporated；シンシナティ；米国）およびSchugi Flexomix（登録商標）（Hosokawa Micron BV；ドゥーティンヘム；オランダ）である。しかしながら、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。

【００８１】

表面後架橋剤は、通常、水溶液の形で使用される。表面後架橋剤のポリマー粒子への浸透深さは、非水性溶媒の含有量および溶媒の総量によって調整され得る。

【００８２】

溶媒として水のみが使用される場合、界面活性剤が有利に添加される。これにより、濡れ挙動が改善され、塊を形成する傾向が低減される。しかしながら、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／水を使用することが好ましく、ここで、質量に関する混合比は、好ましくは２０：８０～４０：６０である。

【００８３】

表面後架橋は、好ましくは接触乾燥機、より好ましくはパドル乾燥機、最も好ましくはディスク乾燥機で実施される。適切な乾燥機は、例えば、Hosokawa Bepex（登録商標）水平パドル乾燥機（Hosokawa Micron GmbH; ラインガルテン;独国）、Hosokawa Bepex（登録商標）ディスク乾燥機（Hosokawa Micron GmbH; ラインガルテン;独国）およびNaraパドル乾燥機（NARA Machinery Europe; フレッヒェン；独国）である。さらに、流動床乾燥機も使用され得る。

【００８４】

表面後架橋は、ジャケットを加熱するか温風を吹き込むことにより、ミキサー自体で行われ得る。同様に適しているのは、下流乾燥機、例えば、棚乾燥機、回転式チューブオーブンまたは加熱可能なスクリューである。流動層乾燥機で混合と乾燥を行うことが特に有利である。

【００８５】

好ましい表面後架橋温度は、１００～２５０℃、好ましくは１１０～２２０℃、より好ましくは１２０～２１０℃、最も好ましくは１３０～２００℃の範囲である。反応混合機または乾燥機におけるこの温度での好ましい滞留時間は、好ましくは少なくとも１０分、より好ましくは少なくとも２０分、最も好ましくは少なくとも３０分、典型的には最大６０分である。

【００８６】
続いて、表面後架橋されたポリマー粒子が再び分級され、過度に小さいおよび／または過度に大きいポリマー粒子が除去され、プロセスにリサイクルされる。
【００８７】
特性をさらに改善するために、表面後架橋されたポリマー粒子をコーティングまたは再湿潤することができる。
【００８８】
再湿潤は、好ましくは３０～８０℃、より好ましくは３５～７０℃、最も好ましくは４０～６０℃で実施される。過度に低い温度では、超吸収性ポリマー粒子は、塊を形成する傾向があり、より高い温度では、水はすでにかなりの程度まで蒸発する。再湿潤に使用される水の量は、好ましくは１～１０重量％、より好ましくは２～８重量％、最も好ましくは３～５重量％である。再湿潤は、ポリマー粒子の機械的安定性を高め、それらの静電気帯電の傾向を低減する。
【００８９】
自由膨潤速度および生理食塩水流れ誘導性（ＳＦＣ）を改善するための適切なコーティングは、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および二価または多価金属カチオンなどの無機不活性物質である。ダスト結合に適したコーティングは、例えば、ポリオールである。ポリマー粒子の望ましくないケーキング傾向に対抗するための適切なコーティングは、例えば、Ａｅｒｏｓｉｌ（登録商標）２００などのヒュームドシリカ、およびＳｐａｎ（登録商標）２０などの界面活性剤である。
【００９０】
本発明の方法により製造される超吸収性ポリマー粒子は、典型的には少なくとも１５ｇ／ｇ、好ましくは少なくとも２０ｇ／ｇ、より好ましくは少なくとも２２ｇ／ｇ、特に好ましくは少なくとも２４ｇ／ｇ、最も好ましくは少なくとも２６ｇ／ｇの遠心分離保持能力（ＣＲＣ）を有する。超吸収性ポリマー粒子の遠心分離保持能力（ＣＲＣ）は、典型的には、６０ｇ／ｇ未満である。遠心分離保持能力（ＣＲＣ）は、ＥＤＡＮＡ推奨の試験方法番号ＮＷＳＰ２４１．０．Ｒ２（１５）“Determination of the Fluid Retention Capacity in Saline Solution by Gravimetric Measurement Following Centrifugation”によって決定される。
【００９１】
本発明の方法により製造された超吸収性ポリマー粒子は、典型的には少なくとも１５ｇ／ｇ、好ましくは少なくとも２０ｇ／ｇ、より好ましくは少なくとも２２ｇ／ｇ、特に好ましくは少なくとも２４ｇ／ｇ、最も好ましくは少なくとも２６ｇ／ｇの高負荷下での吸収（ＡＵＨＬ）を有する。超吸収性ポリマー粒子の高負荷下での吸収（ＡＵＨＬ）は、通常、３５ｇ／ｇ未満である。高負荷下での吸収（ＡＵＨＬ）は、ＥＤＡＮＡ推奨の試験方法番号ＷＳＰ　ＮＷＳＰ２４２．０．Ｒ２“Gravimetric Determination of Absorption Against Pressure”および４９．２ｇ／ｃｍ^{2}の圧力によって測定される。
【００９２】
方法：
特に明記しない限り、測定は、周囲温度２３±２℃、相対大気湿度５０±１０％で実施されなければならない。吸水性ポリマーは、測定前に完全に混合される。
【００９３】
遠心分離保持能力（ＣＲＣ）
吸水性ポリマー粒子の遠心分離保持能力は、ＥＤＡＮＡ推奨の試験方法番号ＮＷＳＰ２４１．０．Ｒ２（１５）“Determination of the Fluid Retention Capacity in Saline Solution by Gravimetric Measurement Following Centrifugation”によって測定され、その際、遠心分離保持能力の値が大きい場合、ティーバッグを使用する必要がある。
【００９４】
高負荷下での吸収性（ＡＵＨＬ）
吸水性ポリマー粒子の高負荷下での吸収性は、ＥＤＡＮＡ推奨の試験方法番号ＷＳＰ

ＮＷＳＰ２４２．０．Ｒ２“Gravimetric Determination of Absorption Against Pressure”および４９．２ｇ／ｃｍ^{2}の圧力によって測定される。

【００９５】

生理食塩水流れ誘導性（ＳＦＣ）

生理食塩水流れ誘導性は、欧州特許出願公開第０６４０３３０号明細書に記載されているように、吸水性ポリマー粒子の膨潤ゲル層のゲル層透過性として測定されているが、前述の特許出願の第１９頁および図８に記載された装置は、ガラスフリット（４０）が使用されなくなるように改変され、プランジャー（３９）は、シリンダー（３７）と同じポリマー材料からなり、かつそれぞれが接触面全体に均一に分布している直径９．６５mmの２１個のボアを含む。測定の手順および評価は、欧州特許出願公開第０６４０３３０号明細書から変更されていない。流量は自動的に記録される。

【００９６】

生理食塩水流れ誘導性（ＳＦＣ）は、次のように計算される：

$$SFC\ [cm^3 s/g] = (Fg(t=0) \times L0) / (d \times A \times WP)$$

ここで、Ｆｇ（ｔ＝０）は、ＮａＣｌ溶液の流量（ｇ／ｓ）であり、これは、ｔ＝０への外挿による流量測定のＦｇ（ｔ）データの線形回帰分析によって取得され、Ｌ０は、ゲル層の厚さ（ｃｍ）であり、ｄは、ＮａＣｌ溶液の密度（ｇ／ｃｍ^3）であり、Ａは、ゲル層の表面積（ｃｍ^2）であり、ＷＰは、ゲル層の静水圧（ｄｙｎ／ｃｍ^2）である。

【００９７】

実施例

実施例１

脱イオン水、５０重量％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り、中和度が７１モル％に相当するように、アクリル酸／アクリル酸ナトリウム溶液を調製した。モノマー溶液の固形分は、４１．５重量％であった。

【００９８】

３回エトキシ化されたグリセロールのトリアクリレートを架橋剤として使用した。架橋剤の量は、モノマー溶液１ｔ当たり１．０６ｋｇであった。

【００９９】

フリーラジカル重合を、それぞれモノマー溶液１ｔ当たりを基準として、１．３ｋｇの０．２５重量％の過酸化水素水溶液、１．５４ｋｇの２７重量％のペルオキソ二硫酸ナトリウム水溶液、および１．４ｋｇの１重量％のアスコルビン酸水溶液を添加することにより開始した。

【０１００】

モノマー溶液のスループットは１８ｔ／ｈであった。モノマー溶液は、供給時に３０℃の温度を有していた。

【０１０１】

個々の成分を、次の量で連続的に計量し、６．３ｍ^{3}の容量の連続ニーダー反応器（ＬＩＳＴ　ＡＧ、アリスドルフ、スイス）に入れた：

１８．０ｔ／ｈのモノマー溶液

１９．０８ｋｇ／ｈの３回エトキシ化されたグリセロールのトリアクリレート

５１．１２ｋｇ／ｈの過酸化水素水／ペルオキソ二硫酸ナトリウム溶液

２５．２ｋｇ／ｈのアスコルビン酸溶液。

【０１０２】

架橋剤の添加点と開始剤の添加部位との間で、モノマー溶液を窒素で不活性化した。

【０１０３】

約５０％の滞留時間の後、粉砕およびスクリーニングによる製造プロセスから得られた微粉（１０００ｋｇ／ｈ）の反応器への計量添加を追加で行った。反応器内の反応混合物の滞留時間は１５分であった。

【０１０４】

得られたポリマーゲルをベルト乾燥機に置いた。ベルト乾燥機上で、空気／ガス混合物

がポリマーゲルの周りを連続的に流れて、これを乾燥させた。
【０１０５】
乾燥したポリマーゲルを粉砕し、１５０～８５０μｍの粒径画分まで篩分けた。
【０１０６】
得られたベースポリマーは、３８．７ｇ／ｇの遠心分離保持能力（ＣＲＣ）、７．３ｇ／ｇの高負荷下での吸収性（ＡＵＬ０．７ｐｓｉ）および
＞８５０μｍの２．５重量％
３００～８５０μｍの８２．６重量％
１５０～３００μｍの１４．１重量％
＜１５０μｍの０．８重量％
のＰＳＤを示した。
【０１０７】
得られたベースポリマーを表面後架橋した：
Ｓｃｈｕｇｉ Ｆｌｅｘｏｍｉｘ（登録商標）（Hosokawa Micron BV、ドゥーティンヘム、オランダ）で、ベースポリマーを表面後架橋剤溶液でコーティングし、次いでＮＡＲＡ（登録商標）パドル乾燥機（ＧＭＦ Ｇｏｕｄａ、ワッディンクフェーン、オランダ）にて１８５℃で４５分間乾燥させた。パドル乾燥機を、２４バール（２２０℃）の圧力を有する蒸気で加熱した。
【０１０８】
以下の量を、Ｓｃｈｕｇｉ Ｆｌｅｘｏｍｉｘ（登録商標）に計量した：
７．５ｔ／ｈのベースポリマー
２８２．７５ｋｇ／ｈの表面後架橋剤溶液
【０１０９】
表面後架橋剤溶液は、１．５９重量％の２－ヒドロキシエチル－２オキサゾリドン、１．５９重量％のプロパンジオール－１．３、１３．２５重量％のプロパンジオール－１．２、０．０８重量％のソルビタンモノラウラト（Ｓｐａｎ（登録商標）２０）、１１．１３重量％の三乳酸アルミニウム、５１．９５重量％の脱イオン水、および２０．４１重量％のイソプロパノールから構成されていた。
【０１１０】
乾燥させた後、表面後架橋されたベースポリマーを、ＮＡＲＡ（登録商標）パドルクーラー（ＧＭＦ Ｇｏｕｄａ、ワッディンクフェーン、オランダ）で約６０℃まで冷却した。
【０１１１】
冷却後、超吸収性ポリマー粒子を再び１５０～８５０μｍまで篩分けた（ＳＸＬポリマー）。
【０１１２】
ＳＸＬポリマーを分析し、３０．１ｇ／ｇの遠心分離保持能力（ＣＲＣ）、２３．４ｇ／ｇの高負荷下での吸収性（ＡＵＨＬ）、および５２×１０$^{-7}$ｃｍ^{3}ｓ／ｇの生理食塩水流れ誘導性（ＳＦＣ）を示した。
【０１１３】
オーバーサイズ画分（ＳＸＬオーバー）を、波形表面および０．８５ｍｍのギャップ幅を有するロールクラッシャーを使用して解凝集した（解凝集されたＳＸＬポリマー）。ＳＸＬポリマーおよび解凝集されたＳＸＬポリマーを組み合わせた（ＳＸＬ製品）。
【０１１４】
解凝集されたＳＸＬポリマーを、１５０～８５０μｍの粒径画分まで篩分け、分析した。結果を第１表に示す。
【０１１５】
実施例２
実施例１を繰り返した。ＳＸＬオーバーを、波形表面および１．００ｍｍのギャップ幅を有するロールクラッシャーを使用して解凝集した。解凝集されたＳＸＬポリマーを、１５０～８５０μｍの粒径画分まで篩分け、分析した。結果を第１表に示す。

【０１１６】
実施例３
実施例１を繰り返した。ＳＸＬオーバーを、波形表面および１．２０mmのギャップ幅を有するロールクラッシャーを使用して解凝集した。解凝集されたＳＸＬポリマーを、１５０～８５０μmの粒径画分まで篩分け、分析した。結果を第１表に示す。
【０１１７】
実施例４（比較例）
実施例１を繰り返した。ＳＸＬオーバーを、粉砕空間の境界として１０mmの円形の穴を有するローターリングシーブシステムを備えたローターミルを使用して解凝集した。解凝集されたＳＸＬポリマーを、１５０～８５０μmの粒径画分まで篩分け、分析した。結果を第１表に示す。
【０１１８】
実施例５（比較例）
実施例１を繰り返した。ＳＸＬオーバーを、粉砕空間の境界として６mmの円形の穴を有するローターリングシーブシステムを備えたローターミルを使用して解凝集した。解凝集されたＳＸＬポリマーを、１５０～８５０μmの粒径画分まで篩分け、分析した。結果を第１表に示す。
【表１】

第1表:解凝集したSXLオーバーの特性

実施例	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]	SFC [10^{-7} cm^3s/g]
1	28.8	22.8	45
2	28.7	22.0	50
3	29.1	22.6	53
4*)	29.9	20.3	22
5*)	30.9	19.5	10

*) 比較例

フロントページの続き

弁理士　森田 拓
(74)代理人　100116403
弁理士　前川 純一
(74)代理人　100135633
弁理士　二宮 浩康
(74)代理人　100162880
弁理士　上島 類
(72)発明者　リューディガー フンク
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８
(72)発明者　トーマス プファイファー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８
(72)発明者　マティアス ヴァイスマンテル
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８
(72)発明者　モンティ アラン ピーターソン
アメリカ合衆国 テキサス フリーポート カッパー ロード ６０２
(72)発明者　カール ポッセミールス
ベルギー国 アントヴェルペン スヘルデラーン ６００
(72)発明者　ロニー デ ケイ
ベルギー国 アントヴェルペン スヘルデラーン ６００
審査官　千葉 直紀

(56)参考文献　国際公開第２０１１／０２５０１２（WO，Ａ１）
国際公開第２０１８／０９２８６３（WO，Ａ１）
特開２００４－３５２７７６（ＪＰ，Ａ）
特表２０１５－５２１６７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ３／００－３／２８；９９／００