

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5610689号  
(P5610689)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8F 2/00 (2006.01)** CO8F 2/00 A  
**CO8F 2/01 (2006.01)** CO8F 2/01

請求項の数 14 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-529603 (P2008-529603)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成18年8月31日 (2006. 8. 31)		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2009-507119 (P2009-507119A)		ア
(43) 公表日	平成21年2月19日 (2009. 2. 19)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/065848		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	W02007/028750		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成19年3月15日 (2007. 3. 15)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成21年4月17日 (2009. 4. 17)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	102005042609.3	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成17年9月7日 (2005. 9. 7)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100128679
			弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モノマー溶液を少なくとも1種の酸化剤と少なくとも1種の還元剤とからなるレドックス開始剤と混合し重合させてヒドロゲルを得る吸水性ポリマー粒子の連続的な製造方法において、重合反応器の前で、モノマー溶液中にベンチュリ管を介して少なくとも1種の酸化剤を配量し、少なくとも1種の還元剤を重合反応器中に配量し、そしてヒドロゲルを粉碎することを特徴とする方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、モノマー溶液と還元剤を、それらの液体流が、遅くとも重合反応器の充填レベルに相当する高さにおいて混ざるように供給することを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の方法において、少なくとも2種の酸化剤を使用することを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の方法において、少なくとも2種の酸化剤を予備混和することを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法において、酸化剤供給路と重合反応器との間の接続部の内表面が、少なくとも部分的に、水に対して少なくとも60°の接触角

を有することを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法において、酸化剤の供給位置と重合反応器との間でのモノマー溶液の滞留時間が、0.1 ~ 2.0 秒であることを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法において、モノマー溶液のモノマーの少なくとも 50 モル%が、アクリル酸及び/又はそれらの塩であることを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法において、重合反応器中のモノマー溶液を重合させてヒドロゲルを得て、それを乾燥させ、粉碎し、そして分級することを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法において、分級されたポリマー粒子を表面後架橋させることを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 いずれか一項記載の方法に使用するための装置であって、以下の

i) 重合反応器と、

ii) 重合反応器 i) への、モノマー溶液の供給路と、

iii) モノマー溶液の供給路 ii) 中へ少なくとも 1 種の酸化剤を供給するための、ベンチュリ管を有する少なくとも 1 つの供給路と、

iv) 重合反応器 i) への還元剤の供給路と、

v) ポリマーゲルの粉碎のための装置と、

を含み、その際、供給路 ii) の延長軸が、重合反応器 i) 中への供給路 iv) の延長軸と交差する装置。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の装置であって、重合反応器 i) と供給路 iii) との間の供給路 ii) の内表面が、少なくとも部分的に、水に対して少なくとも 60° の接触角を有することを特徴とする装置。

【請求項 12】

請求項 10 又は 11 に記載の装置であって、重合反応器 i) と供給路 iii) との間の供給路 ii) の長さが、0.01 ~ 2 m であることを特徴とする装置。

【請求項 13】

請求項 10 から 12 までのいずれか 1 項に記載の装置であって、供給路 iii) との接続部にある供給路 ii) がベンチュリ管として構成されており、かつ供給路 iii) が該ベンチュリ管の流入区間中に合流していることを特徴とする装置。

【請求項 14】

請求項 10 から 13 までのいずれか 1 項に記載の装置であって、流動方向における供給路 ii) と供給路 iv) との間の角度が、90° 未満であることを特徴とする装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モノマー溶液を少なくとも 1 種の酸化剤と少なくとも 1 種の還元剤とからなるレドックス開始剤と混合し重合させる吸水性ポリマー粒子の連続的な製造方法において、モノマー溶液を重合反応器の前で少なくとも 1 種の酸化剤と混合し、そして少なくとも 1 種の還元剤を重合反応器中に配量する方法並びに該方法の実施のための装置に関する。

【0002】

本発明の更なる実施態様は、特許請求の範囲、発明の詳細な説明並びに実施例に参照さ

10

20

30

40

50

れる。上述の及び以下に更に説明する本発明による対象の特徴は、本発明の範囲を逸脱することなく、それぞれ示される組み合わせで使用できるだけでなく、他の組み合わせでも使用することができることは自明である。

【0003】

吸水性ポリマーは、殊に（共）重合された親水性モノマーからのポリマー、適当なグラフト主鎖上の1つ以上の親水性モノマーのグラフト（共）重合体、架橋されたセルロースエーテル又はデンプンエーテル、架橋されたカルボキシメチルセルロース、部分的に架橋されたポリアルキレンオキシド又は水性液体中で膨潤可能な天然製品、例えばグアール誘導体であり、その際、部分中和されたアクリル酸を基礎とする吸水性ポリマーが好ましい。このようなポリマーは、おむつ、タンポン、生理帯及びその他の衛生用品を製造するための、水性溶液を吸収する製品として使用されているが、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。

10

【0004】

吸水性ポリマーの製造は、例えば小論文"Modern Superabsorbent Polymer Technology", F. L. Buchholz 及び A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998 又は Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第6版、第35巻、第73頁～第103頁に記載されている。好ましい製造方法は、溶液重合もしくはゲル重合である。前記の技術では、まず、モノマー混合物を製造し、断続的に中和させ、次いで重合反応器中に移送するか、又は既に重合反応器中に装入される。後続の断続的もしくは連続的な方法では、反応の実施によりポリマーゲルが得られ、該ポリマーゲルは、攪拌型の重合の場合には既に粉碎されている。該ポリマーゲルは、引き続き乾燥させ、粉碎し、そして篩別し、次いで更なる表面処理に移される。

20

【0005】

連続的な重合法の基礎となるのは、例えば WO-A-01/38402 号であり、その際、水性モノマー溶液は、開始剤及び不活性ガスと一緒に連続的に少なくとも2つの軸平行に回転する軸を有する混合混練機に供給される。

【0006】

連続的なゲル重合は、更に、WO-A-03/004237号、WO-A-03/022896号及びWO-A-01/016197号から公知である。

30

【0007】

しばしば、重合は、DE-A-19955861号、EP-A-1097946号及びWO-A-03/022896号に記載されるように、レドックス開始剤によって開始される。

【0008】

DE-A-19955861号によれば、例えばペルオキシ二硫酸ナトリウム、過酸化水素及びアスコルビン酸が、別個の導管を介して、モノマー溶液と一緒に連続的な混練機中に配量される。

【0009】

EP-A-1097946号は、過硫酸ナトリウム、過酸化水素及びアスコルビン酸をレドックス開始剤として用いる使用を開示しており、その際、該開始剤成分は、ベルト型反応器の前で連続的にモノマー溶液に添加される。

40

【0010】

WO-A-03/022896号は、過硫酸ナトリウム及びアスコルビン酸をレドックス開始剤として用いる使用を記載している。モノマー溶液は、事前に過硫酸ナトリウムと混合され、そして混練機（重合反応器）の直前でアスコルビン酸と混合される。

【0011】

本発明の課題は、吸水性ポリマーの改善された製造方法であって、開始剤系が最適にモノマー溶液中に混入され、早期重合の危険性が低下された方法を提供することであった。

【0012】

50

本発明の更なる課題は、架橋されたポリマーの製造のための改善された重合方法であって、モノマー転化率ができる限り高く、かつ未架橋のポリマーの割合ができる限り低いことが望ましい方法を提供することであった。

**【0013】**

前記課題は、モノマー溶液を少なくとも1種の酸化剤と少なくとも1種の還元剤とからなるレドックス開始剤と混合し重合させる吸水性ポリマー粒子の連続的な製造方法において、モノマー溶液を重合反応器の前で少なくとも1種の酸化剤と混合し、そして少なくとも1種の還元剤を重合反応器中に配量することを特徴とする方法によって解決された。

**【0014】**

酸化剤としては、重合条件下でラジカルに分解する全ての化合物、例えばペルオキシド、ヒドロペルオキシド、過酸化水素及び過硫酸塩を使用することができる。水溶性の開始剤を使用することが好ましい。多くの場合に、種々の開始剤の混合物、例えば過酸化水素とペルオキシ二硫酸ナトリウムもしくはペルオキシ二硫酸カリウムとからの混合物を使用することが好ましい。過酸化水素とペルオキシ二硫酸ナトリウムとからの混合物は、あらゆる任意の比率で使用することができる。

**【0015】**

好適な有機ペルオキシドは、例えば、アセチルアセトンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*t*-アミルペルピバレート、*t*-ブチルペルピバレート、*t*-ブチルペルネオヘキサノエート、*t*-ブチルペルイソブチレート、*t*-ブチル-ペル-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルイソノナノエート、*t*-ブチルペルマレエート、*t*-ブチルペルベンゾエート、ジ-(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、ジアセチルペルオキシジカーボネート、アリルペルエステル、クミルペルオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペル-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、アセチルシクロヘキシルスルホニルペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド及び*t*-アミルペルネオデカノエートである。

**【0016】**

有利には、少なくとも2種の酸化剤が使用される。有利には、少なくとも2種の酸化剤を予備混合する、すなわち混合物としてモノマー溶液に配量する。

**【0017】**

好適な還元剤は、例えばアスコルビン酸、グルコース、ソルボース、アンモニウムもしくはアルカリ金属の亜硫酸水素塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、次亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩、硫化物又はナトリウムヒドロキシメチルスルホキシレートである。有利には、レドックス開始剤の還元性成分としては、アスコルビン酸もしくはピロ亜硫酸ナトリウムが使用される。

**【0018】**

付加的に、更に他の開始剤、例えばアゾ開始剤を使用することができる。

**【0019】**

モノマー溶液の粘度は、15 で、有利には5~200 mPa s、特に有利には10~100 mPa s、殊に有利には20~50 mPa sであり、その際、粘度は、ブルックフィールド粘度計(スピンドル2、100 rpm)で測定される。

**【0020】**

モノマー溶液中のモノマー濃度は、有利には10~80質量%、特に有利には20~60質量%、殊に有利には30~50質量%である。

**【0021】**

モノマー溶液は、少なくとも1種の一エチレン性不飽和モノマー、有利にはアクリル酸及び/又はそれらの塩を含有する。全モノマー量に対するアクリル酸及び/又はそれらの塩の割合は、有利には少なくとも50モル%、特に有利には少なくとも90モル%、殊に有利には少なくとも95モル%である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 2 】

本発明の好ましい一実施態様においては、少なくとも1種の酸化剤をベンチュリ管を介して配量する。

## 【 0 0 2 3 】

ベンチュリ管は、制限された長さの狭窄管であり、その部分で圧力損失は十分に可逆的に運動エネルギーに変換される。それに関して、断面積 $F_1$ は、区間 $L_1$ (流入区間)で断面積 $F_2$ に低下し、断面積 $F_2$ は、区間 $L_2$ (くびれ領域)で一定に保持され、そして引き続き断面積 $F_2$ は、区間 $L_3$ (拡散部)で再び断面積 $F_1$ に広がる。その際に、断面積 $F_1$ は、断面積 $F_2$ よりも大きく、長さ $L_3$ は、長さ $L_1$ よりも長い。

## 【 0 0 2 4 】

酸化剤の配量は、有利には区間 $L_1$ 又は区間 $L_2$ の範囲内で行われる。

## 【 0 0 2 5 】

図1は、典型的なベンチュリ管を示しており、その際、符号は、以下の意味を有する：

A： 酸化剤配量前のモノマー溶液

B： 酸化剤の供給路

C： 酸化剤を有するモノマー溶液

$L_1$ ： 流入区間

$L_2$ ： くびれ領域

$L_3$ ： 拡散部

$D_1$ ： 管状導管の直径

$D_2$ ： くびれ領域の直径

最適なベンチュリ管の設計は、当業者に自体公知である。有利には、ベンチュリ管は、区間 $L_2$ の範囲の圧力が、周囲圧より低い(吸引輸送)及び/又は区間 $L_2$ の範囲の流動が乱流であるように設計され、その際、レイノルズ数は、少なくとも1000、有利には少なくとも2000、特に有利には少なくとも3000、殊に有利には少なくとも4000、通常は10000未満であることが望ましい。

## 【 0 0 2 6 】

少なくとも1種の酸化剤の配量は、1つ以上の添加位置を介して行うことができる。

## 【 0 0 2 7 】

例えば、酸化剤は、2、3、4、5もしくは6つの添加位置を介して配量することができ、その際、前記添加位置は、有利には、それらが共通の1つの軸を有し(2つの添加位置の場合)又は1つの対称的な星形を形成し(少なくとも3つの添加位置の場合)、かつそれらの軸もしくは星形がモノマー溶液の流動方向に垂直に存在する(多数の添加位置)ように配置されている。

## 【 0 0 2 8 】

多数の添加位置に分けることは、均一な完全混和をもたらす。

## 【 0 0 2 9 】

複数の酸化剤を使用する場合に、これらは別々に又は混合物として、有利には混合物として配量することができる。

## 【 0 0 3 0 】

少なくとも1種の酸化剤の添加位置と重合反応器との間での該混合物の滞留時間は、有利には20秒未満、好ましくは15秒未満、特に有利には10秒未満、殊に有利には5秒未満である。殊には、0.1~1秒の範囲の滞留時間が好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

少なくとも1種の還元剤は、その還元剤が重合反応器中ではじめて、重合反応器中にモノマー溶液が入る地点から有利には少なくとも5cm離れて、好ましくは10cm離れて、特に有利には少なくとも20cm離れて、殊に有利には少なくとも50cm離れて、モノマー溶液と接触しうるように重合反応器中に配量される。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の好ましい一実施態様においては、モノマー溶液と還元剤は、それらの液体流が

10

20

30

40

50

、遅くとも重合反応器の充填レベルに相当する高さにおいて混ざるように配量される。図2は、この好ましい実施形態の例を示しており、その際、符号は以下の意味を有する：

- A： 酸化剤を有するモノマー溶液のための供給路
- B： 還元剤のための供給路
- C： 重合反応器

酸化剤配量部と重合反応器との間の接続が、少なくとも部分的に、有利には少なくとも表面積の50%まで、特に有利には構成的に可能である限りは完全に、水に対して少なくとも60°の、有利には少なくとも90°の、特に有利には少なくとも100°の接触角を有する材料表面を有する場合に、重合傾向が低下しうる。

【0033】

接触角は、濡れ挙動についての尺度であり、通常の方法に従って、有利にはDIN 53900に従って測定することができる。

【0034】

相応の濡れ挙動を有する好適な材料は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルクロリド、エポキシ樹脂及びシリコーン樹脂である。殊に、ポリプロピレンが好ましい。

【0035】

好ましくは、予備中和されたモノマー溶液を、少なくとも1種の架橋剤と混合し、該混合物を不活性化し、その不活性化された混合物を、少なくとも1種の酸化剤と混合し重合させる。

【0036】

吸水性ポリマーは、例えば以下の

- a) 少なくとも1種のエチレン性不飽和の酸基を有するモノマーと、
  - b) 少なくとも1種の架橋剤と、
  - c) 場合により、モノマーa)と共重合可能な1種以上のエチレン性及び/又はアリル性不飽和のモノマーと、
  - d) 場合により、モノマーa)と、b)と、場合によりc)とが少なくとも部分的にグラフトしうる1種以上の水溶性ポリマーと
- を含有するモノマー溶液の重合によって得られる。

【0037】

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、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸又はそれらの誘導體、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルである。特に好ましいモノマーは、アクリル酸及びメタクリル酸である。殊に、アクリル酸が好ましい。

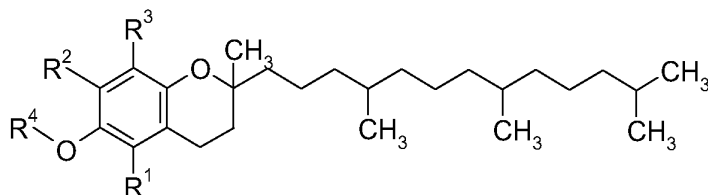
【0038】

モノマーa)、特にアクリル酸は、有利には0.025質量%までのヒドロキノン半エーテルを含む。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)及び/又はトコフェロールである。

【0039】

トコフェロールとは、以下の式

【化1】



[式中、R<sup>1</sup>は、水素もしくはメチルを意味し、R<sup>2</sup>は、水素もしくはメチルを意味し、R<sup>3</sup>は、水素もしくはメチルを意味し、かつR<sup>4</sup>は、水素もしくは1~20個の炭素原子を有する酸基を意味する]で示される化合物を表す。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 0 】

R<sup>4</sup>についての好ましい基は、アセチル、アスコルビル、スクシニル、ニコチニル及び他の生理学的に認容性のカルボン酸である。カルボン酸は、モノカルボン酸、ジカルボン酸もしくはトリカルボン酸であってよい。

## 【 0 0 4 1 】

有利には、R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = メチルである - トコフェロール、特にラセミ体の - トコフェロールである。R<sup>1</sup>は、特に有利には水素又はアセチルである。特に有利には、R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = - トコフェロールである。

## 【 0 0 4 2 】

モノマー溶液は、それぞれアクリル酸に対して、有利には高くても130質量ppm、特に有利には高くても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のヒドロキノン半エーテルを含有し、その際、アクリル酸塩は、アクリル酸としてともに考慮される。例えば、モノマー溶液の製造のために、ヒドロキノン半エーテルの相応の含有率を有するアクリル酸を使用することができる。

10

## 【 0 0 4 3 】

架橋剤b)は、少なくとも2つの重合可能な基を有し、それらがラジカル的に重合してポリマー網目構造を形成しうる化合物である。好適な架橋剤b)は、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、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、テトラアリルオキシエタン(例えばEP-A-0530438号に記載される)、ジアクリレート及びトリアクリレート(例えばEP-A-0547847号、EP-A-0559476号、EP-A-0632068号、WO-A-93/21237号、WO-A-03/104299号、WO-A-03/104300号、WO-A-03/104301号及びDE-A-10331450号に記載される)、アクリレート基の他に更なるエチレン性不飽和基を有する混合型アクリレート(例えばDE-A-10331456号及びWO-A-04/013064号に記載される)又は架橋剤混合物(例えばDE-A-19543368号、DE-A-19646484号、WO-A-90/15830号及びWO-A-02/32962号に記載される)である。

20

## 【 0 0 4 4 】

適切な架橋剤b)は、特にN,N'-メチレンビスアクリルアミド及びN,N'-メチレンビスメタクリルアミド、不飽和モノカルボン酸又はポリカルボン酸とポリオールとのエステル、例えばジアクリレート又はトリアクリレート、例えばブタンジオールジアクリレート又はエチレングリコールジアクリレート、又はブタンジオールジメタクリレート又はエチレングリコールジメタクリレート並びにトリメチロールプロパントリアクリレート及びアリル化合物、例えばアリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン、リン酸のアリルエステル並びに例えば、EP-A-0343427中に記載されているようなビニルホスホン酸誘導体である。更に適した架橋剤b)は、ペンタエリトリールジ-、ペンタエリトリールトリ-及びペンタエリトリールテトラアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、グリセリンジ-及びグリセリントリアリルエーテル、ソルビトールを基礎とするポリアリルエーテル、並びにそれらのエトキシ化された別形である。本発明による方法においては、ポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレートを

30

40

## 【 0 0 4 5 】

しかしながら、特に好ましい架橋剤b)は、3箇所ないし15箇所でエトキシ化されたグリセリンの、3箇所ないし15箇所でエトキシ化されたトリメチロールプロパンの、3箇所ないし15箇所でエトキシ化されたトリメチロールエタンのジ-及びトリアクリレー

50

ト、特に2箇所ないし6箇所でエトキシ化されたグリセリンの又はトリメチロールプロパンのジ - 及びトリアクリレート、3箇所でプロポキシ化されたグリセリンの又はトリメチロールプロパンのジ - 及びトリアクリレートであり、並びに3箇所での混合エトキシ化された又はプロポキシ化されたグリセリンの又はトリメチロールプロパンのジ - 及びトリアクリレート、15箇所でエトキシ化されたグリセリンの又はトリメチロールプロパンのジ - 及びトリアクリレート、並びに40箇所でエトキシ化されたグリセリンの、トリメチロールエタンのもしくはトリメチロールプロパンのジ - 及びトリアクリレートである。

【0046】

殊に好ましい架橋剤b)は、例えばWO - A - 03 / 104301号に記載される、アクリル酸もしくはメタクリル酸とエステル化してジ - 又はトリアクリレートとなった複数箇所でエトキシ化された及び / 又はプロポキシ化されたグリセリンである。特に有利には、3箇所ないし10箇所でエトキシ化されたグリセリンのジアクリレート及び / 又はトリアクリレートである。殊に、1箇所ないし5箇所でエトキシ化された及び / 又はプロポキシ化されたグリセリンのジアクリレート又はトリアクリレートが好ましい。最も好ましくは、3箇所ないし5箇所でエトキシ化された及び / 又はプロポキシ化されたグリセリンのトリアクリレートである。これらは、吸水性ポリマー中での特に低い残留含有率(一般に、10質量ppm未満)の点で優れており、かつそれを用いて製造された吸水性ポリマーの水性抽出物は、同じ温度の水と比較して、ほぼ不変の表面張力(一般に、少なくとも0.068N/m)を有する。

【0047】

架橋剤b)の量は、それぞれモノマーa)に対して、有利には0.01~1質量%、特に有利には0.05~0.5質量%、殊に有利には0.1~0.3質量%である。

【0048】

モノマーa)と共重合可能なエチレン性不飽和モノマーc)は、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、クロトン酸アミド、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、ジメチルアミノブチルアクリレート、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、ジメチルアミノネオペンチルアクリレート及びジメチルアミノネオペンチルメタクリレートである。

【0049】

水溶性ポリマーd)としては、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、ポリグリコール又はポリアクリル酸、有利にはポリビニルアルコール及びデンプンを使用することができる。

【0050】

好ましい重合抑制剤は、最適な作用のために溶解された酸素を必要とする。通常は、モノマー溶液を、重合前に、例えば不活性ガス、有利には窒素での流通によって、十分に酸素不含(不活性化)にする。それによって、重合抑制剤は、その作用において明らかに弱まる。有利には、モノマー溶液の重合前の酸素含有率は、1質量ppm未満に、特に有利には0.5質量ppm未満に低下される。

【0051】

好適な基礎ポリマーの製造並びに更なる好適な親水性のエチレン性不飽和モノマーd)は、DE - A - p19941423号、EP - A - 0686650号、WO - A - 01 / 45758号及びWO - A - 03 / 104300号に記載されている。

【0052】

吸水性ポリマーは、通常は、水性モノマー溶液の重合と、場合により引き続いてのヒドロゲルの粉碎によって得られる。好適な製造方法は、文献に記載されている。吸水性ポリマーは、例えば以下の方法によって得られる：

- バッチ法もしくは管形反応器中でのゲル重合と、引き続いての肉挽き機、押出機もしくは混練機中での粉碎(EP - A - 0445619号、DE - A - 19846413号)

10

20

30

40

50



- 混練機中での重合、その際、例えば二重反転攪拌軸によって連続的に粉碎される (WO - A - 0 1 / 3 8 4 0 2 号)
- ベルト上での重合と、引き続いての肉挽き機、押出機もしくは混練機中での粉碎 (DE - A - 3 8 2 5 3 6 6 号、US - 6 , 2 4 1 , 9 2 8 号)
- 乳化重合、その際、既に比較的狭いゲルサイズ分布のパール重合体が生ずる (EP - A - 0 4 5 7 6 6 0 号)
- 大部分は連続的な作業において事前に水性モノマー溶液が噴霧され、引き続き光重合に供された織物層の現場重合 (WO - A - 0 2 / 9 4 3 2 8 号、WO - A - 0 2 / 9 4 3 2 9 号)。

## 【 0 0 5 3 】

反応は、有利には、例えばWO - A - 0 1 / 3 8 4 0 2 号に記載されるように、混練機中で、又は例えばEP - A - 0 9 5 5 0 8 6 号に記載されるようにベルト型反応器上で実施される。

## 【 0 0 5 4 】

中和は、部分的に重合後に、ヒドロゲルの段階で実施することもできる。従って、40モル%までの、有利には10~30モル%の、特に有利には15~25モル%の酸基を重合前で中和することが可能であり、その際、一部の中和剤が既にモノマー溶液に添加され、そして所望の最終中和度が、重合後にはじめてヒドロゲルの段階で調整される。モノマー溶液は、中和剤の混加によって中和することができる。ヒドロゲルは、例えば肉挽き機を用いて機械的に微粉碎でき、その際、中和剤は、噴霧されるか、散布されるか、又は注入され、次に注意深く混合してよい。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粉碎することができる。モノマー溶液を最終中和度にまで中和することが好ましい。

## 【 0 0 5 5 】

中和されたヒドロゲルは、次いで、ベルト型乾燥機又はローラ型乾燥機を用いて、残留湿分含量が、好ましくは15質量%未満、特に10質量%未満になるまで乾燥され、その際、含水率は、EDANA (欧州不織布工業会) によって推奨される試験法第430.2 - 02 "湿分含量 (Moisture content)" に従って測定される。しかしながら、選択的に、乾燥のために、流動床乾燥機もしくは加熱された鋤刃混合機を使用することもできる。特に白色な生成物を得るためには、有利には、このゲルの乾燥に際して、気化水の迅速な排出を保証することが好ましい。このために、乾燥温度は最適化されるべきであり、空気の供給と排出は、制御されて行われねばならず、かつその都度において十分な通風を顧慮すべきである。ゲルの固体含量が高くなればなるほど、乾燥は、当然のように容易になり、生成物はより白色となる。有利には、ゲルの乾燥前の固体含量は、従って30~80質量%である。特に、乾燥機を、窒素もしくは他の非酸化性の不活性ガスで通風することが好ましい。しかしながら選択的には、乾燥の間に、酸化的な黄変過程を避けるために、酸素分圧のみを軽く下げることが可能である。しかしながら一般的な場合には、十分な通風と水蒸気の排出も、更に許容可能な生成物をもたらす。色と生成物品質に関して好ましいのは、一般に、できる限り短い乾燥時間である。

## 【 0 0 5 6 】

乾燥されたヒドロゲルは、有利には、微粉碎され、篩別され、この場合には、微粉碎のために通常、シリンダーミル、ピンドディスクミル (Stiftmuelen) 又はボールミルが使用されてよい。篩別され乾燥されたヒドロゲルの粒度は、有利には1000µm未満、特に有利には900µm未満、殊に有利には800µm未満であり、好ましくは100µmより大きく、特に好ましくは150µmより大きく、殊に有利には200µmより大きい。

## 【 0 0 5 7 】

殊に有利には、粒度 (篩別分) は、106~850µmである。粒度は、EDANA (欧州不織布工業会) によって推奨された試験方法第420.2 - 02 "粒度分布 (Particle size distribution)" に従って測定される。

10

20

30

40

50

## 【0058】

基礎ポリマーは、有利には引き続き表面後架橋される。このために適切な後架橋剤は、ヒドロゲルのカルボキシル基と共有結合を形成しうる少なくとも2つの基を有する化合物である。好適な化合物は、例えばアルコキシシリル化合物、ポリアジリジン、ポリアミン、ポリアミドアミン、ジ-もしくはポリグリシジル化合物（例えばEP-A-0083022号、EP-A-0543303号及びEP-A-0937736号に記載される）、二官能性もしくは多官能性のアルコール（例えばDE-C-3314019号、DE-C-3523617号及びEP-A-0450922号に記載される）又は -ヒドロキシアシルアミド（例えばDE-A-10204938号及びUS-6,239,230号に記載される）である。

10

## 【0059】

更に、DE-A-4020780号において、環状カーボネートが、DE-A-19807502号において、2-オキサゾリドン及びそれらの誘導体、例えば2-ヒドロキシエチル-2-オキサゾリドンが、DE-A-19807992号において、ビス-及びポリ-2-オキサゾリジノンが、DE-A-19854573号において、2-オキソテトラヒドロ-1,3-オキサジン及びそれらの誘導体が、DE-A-19854574号においては、N-アシル-2-オキサゾリドンが、DE-A-10204937号においては、環状尿素が、DE-A-10334584号においては、二環状アミドアセタールが、EP-A-1199327号においては、オキセタン及び環状尿素が、そしてWO-A-03/031482号においては、モルホリン-2,3-ジオン及びそれらの誘導体が、好適な表面後架橋剤として記載されている。

20

## 【0060】

後架橋は、通常は、表面後架橋剤の溶液を、ヒドロゲル上にもしくは乾燥された基礎ポリマー粉末上に噴霧して実施される。噴霧に引続き、ポリマー粉末は、熱的に乾燥され、この場合架橋反応は、乾燥前ならびに乾燥中に起こりうる。

## 【0061】

架橋剤の溶液の噴霧は、有利には、可動式の混合装置を有する混合機、例えばスクルー混合機、パドル混合機、ディスク混合機、鋤刃混合機及びブレード混合機中で行われる。特に有利には、垂直混合機、殊に有利には、鋤刃混合機及びパドル混合機である。好適な混合機は、例えばLoedige（登録商標）混合機、Bepex（登録商標）混合機、Nauta（登録商標）混合機、Processall（登録商標）混合機及びSchugi（登録商標）混合機である。

30

## 【0062】

熱的乾燥は、有利には、接触乾燥機中で、特に有利にはパドル乾燥機、殊に有利にはディスク乾燥機中で実施される。好適な乾燥機は、例えばBepex（登録商標）乾燥機及びNara（登録商標）乾燥機である。さらに、流動床乾燥機も使用することができる。

## 【0063】

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、回転管炉または加熱可能なスクルーは、同様に適当である。しかし、たとえば共沸蒸留を乾燥方法として利用することもできる。

40

## 【0064】

好ましい乾燥温度は、50~250 の範囲内、有利に50~200、特に有利に50~150 である。反応型混合機または乾燥機中での前記温度での好ましい滞留時間は、30分間未満、特に有利には10分未満である。

## 【0065】

本発明による方法は、吸水性ポリマー粒子の経済的な連続的な製造を可能にする。該重合法は、故障しづらい。未反応のモノマーと未架橋のポリマーの割合は、特に低い。

## 【0066】

本発明の更なる対象は、本発明による方法の実施のための装置であって、

50

i) 重合反応器と、  
 ii) 重合反応器 i) への第一の供給路と、  
 iii) 第一の供給路 ii) 中への少なくとも1つの供給路と、  
 iv) 重合反応器 i) への第二の供給路と、  
 v) ポリマーゲルの粉碎のための装置と、  
 を含み、その際、第一の供給路 ii) の延長軸が、重合反応器 i) 中への第二の供給路 iv) の延長軸と交差する装置である。

【0067】

重合反応器は、有利には、連続的な混練機又はベルト型反応器である。

【0068】

混練機の場合には、生じたポリマーゲルは、反応器中で既に攪拌軸によって粉碎される。ベルト型反応器の場合には、生じたポリマーゲルを、ベルト型反応器を出た後に、例えば混練機、押出機又は類似の装置において粉碎せねばならない。

【0069】

有利には、重合反応器 i) と供給路 iii) との間の供給路 ii) の内表面は、少なくとも部分的に、水に対して少なくとも  $60^\circ$ 、有利には少なくとも  $90^\circ$ 、特に有利には少なくとも  $100^\circ$  の接触角を有する。

【0070】

接触角は、濡れ挙動についての尺度であり、通常の方法に従って、有利には DIN 53900 に従って測定することができる。

【0071】

相応の濡れ挙動を有する好適な材料は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルクロリド、エポキシ樹脂及びシリコーン樹脂である。殊に、ポリプロピレンが好ましい。

【0072】

重合反応器 i) と供給路 iii) との間の供給路 ii) の長さは、有利には、 $0.01 \sim 2$  m、特に有利には  $0.05 \sim 1$  m、殊に有利には  $0.1 \sim 0.5$  m である。

【0073】

供給路 ii) の断面積は、有利には  $1 \sim 200 \text{ cm}^2$ 、特に有利には  $5 \sim 100 \text{ cm}^2$ 、殊に有利には  $10 \sim 50 \text{ cm}^2$  である。供給路 iii) は、有利には円形の断面を有する。

【0074】

少なくとも2つの供給路 iii) が存在することが好ましく、2、3、4、5もしくは6つの供給路 iii) が存在することが特に好ましく、その際、前記供給路 iii) は、有利には、それらが共通の1つの軸を有し(2つの供給路の場合)又は1つの対称的な星形を形成し(少なくとも3つの供給路の場合)、かつそれらの軸もしくは星形がモノマー溶液の流動方向に垂直に存在する(多数の添加位置)ように配置されている。

【0075】

特に有利には、2、3もしくは4つの多数の添加位置が並んで配置されている。

【0076】

例えば、少なくとも8つの供給路 Z iii) が存在してよく、その際、それぞれ4つの供給路 iii) は、交差形でモノマー導管中に合流し、その4つ組の供給路 iii) の少なくとも2つは、並んでかつ互いにずれて配置されている。

【0077】

好ましい一実施態様においては、供給路 iii) は、流動方向における供給路 ii) と供給路 iii) との間の角度が  $90^\circ$  未満であるように配置される。前記角度は、有利には  $10 \sim 80^\circ$ 、特に有利には  $20 \sim 70^\circ$ 、殊に有利には  $30 \sim 60^\circ$  である。

【0078】

本発明の好ましい実施態様においては、第一の供給路 ii) は、供給路 iii) の合流点でベンチュリ管として構成されている。

【0079】

10

20

30

40

50

該装置は、有利にはデッドスペースがなく、その表面は、できる限り低い粗度を有することが望ましい。

【0080】

デッドスペースは、所定の運転に際して平均滞留時間が高められている装置区間である。

【0081】

本発明による装置は、レドックス重合のために極めて適している。

【0082】

方法：

測定は、別に記載がない限り、 $23 \pm 2$  の環境温度および  $50 \pm 10\%$  の相対空気湿度で実施される。吸水性ポリマーは、測定前に良く混和する。

10

【0083】

残留モノマー

吸水性ポリマー粒子の残留モノマーの含有率は、EDANA（欧州不織布工業会）によって推奨される試験法第410.2-02"残留モノマー(Residual monomers)"に従ってHPLCを介して測定される。

【0084】

抽出分

吸水性ポリマー粒子中の抽出分の含有率は、EDANA（欧州不織布工業会）によって推奨される試験法第470.2-02"抽出分(Extractables)"に従って測定される。

20

【0085】

それらのEDANA試験法は、例えば欧州不織布工業会(Avenue Eugene Plasky 157, B-1030 ブリュッセル, ベルギー)で入手できる。

【0086】

実施例：

実施例1

水と、50質量%の苛性ソーダ液と、アクリル酸との連続的な混合によって、中和度71.3モル%を有する38.8質量%のアクリル酸/アクリル酸ナトリウム溶液を製造した。該モノマー溶液を、それらの成分の混合に際して熱交換器によって連続的に温度29

30

に冷却した。

【0087】

多エチレン性不飽和の架橋剤として、ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量400g/モルを有するポリエチレングリコールのジアクリレート)を使用した。使用量は、1tのモノマー溶液あたり2kgであった。

【0088】

架橋剤の後に、ペルオキシ二硫酸ナトリウムをモノマー溶液中に配量した。1tのモノマー溶液当たりの使用量は、15質量%の水性のペルオキシ二硫酸ナトリウム3.1kgであった。

【0089】

モノマー溶液の流量は、18t/hであった。

40

【0090】

モノマー混合物、過酸化水素並びにアスコルビン酸を、連続的にList社製のContiknet型反応器(List社, Arisdorf, スイス)中に配量した。反応器中の圧力は、周囲に対して10ミリバールだけ高められた。0.25質量%の過酸化水素の使用量は、1tのモノマー溶液あたりに1.0kgであった。1質量%の水性アスコルビン酸の使用量は、1tのモノマー溶液あたりに1.1kgであった。

【0091】

反応溶液を、供給前に窒素を用いて脱ガスし、そして供給時に温度23.5を有していた。反応器は、38rpmの軸回転数で稼働させた。反応器中の反応混合物の滞留時間

50

は、15分であった。

【0092】

重合は、支障なく進行した。

【0093】

重合とゲル粉碎を実施した後に、ポリマーゲルを、ベルト型乾燥機に供給した。乾燥の間に、周囲圧に対して5ミリバールだけ低減された圧力に調整した。予備粉碎されたポリマーゲルを、10cmの層厚でベルト型乾燥機に供給し、熱気(175)で乾燥させた。ベルト型乾燥機中の滞留時間は、37分であった。

【0094】

得られたポリマー粉末を粉碎し篩別した(100~800 $\mu$ m)。

10

【0095】

該ポリマー粉末を分析した。この結果を第1表にまとめる。

【0096】

実施例2

実施例1と同様に実施した。ペルオキシ二硫酸ナトリウムと過酸化水素とを別々に重合反応器の前でモノマー溶液中に配量した。

【0097】

重合は、支障なく進行した。

【0098】

該ポリマー粉末を分析した。この結果を第1表にまとめる。

20

【0099】

実施例3

実施例1と同様に実施した。ペルオキシ二硫酸ナトリウムと、過酸化水素と、アスコルビン酸とを、別々に、反応器入口にある1つのベンチュリ管を介してモノマー溶液中に配量した。

【0100】

架橋剤の配量のために、68.4cm長のベンチュリ管を使用し(図1)、その際、その管状導管は、6.2cmの区間にわたって5cmの直径から2.5cmに狭まり(区間L<sub>1</sub>)、20.3cmの区間にわたって2.5cmの直径を保持し(区間L<sub>2</sub>)、そして41.9cmの区間にわたって再び2.5cmの直径から5cmに広がっていた(区間L<sub>3</sub>)。

30

【0101】

ペルオキシ二硫酸ナトリウムと、過酸化水素と、アスコルビン酸とを、連続的に、それぞれ2つの向かい合った添加点を介してベンチュリ管のくびれ領域中に配量した。

【0102】

時として、モノマー溶液は、ベンチュリ管中で既に重合した。

【0103】

該ポリマー粉末を分析した。この結果を第1表にまとめる。

【0104】

実施例4

40

実施例3と同様に実施した。ペルオキシ二硫酸ナトリウムと過酸化水素を予備混合した。

【0105】

時として、モノマー溶液は、ベンチュリ管中で既に重合した。

【0106】

該ポリマー粉末を分析した。この結果を第1表にまとめる。

【0107】

実施例5

実施例3と同様に実施した。ペルオキシ二硫酸ナトリウムと過酸化水素を予備混合した。アスコルビン酸を、モノマー溶液と並行して重合反応器中に配量した。

50

## 【0108】

重合は、支障なく進行した。

## 【0109】

該ポリマー粉末を分析した。この結果を第1表にまとめる。

## 【0110】

第1表： 開始剤の配量順序

## 【表1】

実施例	NaPS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ACS	抽出分	残留モノマー
1	A	B	B	18,4 質量%	0,041 質量%
2	A	A	B	15,9 質量%	0,036 質量%
3 <sup>)</sup>	D	D	D	11,0 質量%	0,029 質量%
4 <sup>)</sup>	C	C	D	10,5 質量%	0,025 質量%
5	C	C	B	10,6 質量%	0,026 質量%

10

NaPS: ペルオキシ二硫酸ナトリウム

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 過酸化水素

ACS: アスコルビン酸

\*) 重合

A: モノマー溶液中に別々に配量

B: 反応器中に別々に配量

C: ベンチュリ管中に一緒に配量

D: ベンチュリ管中に別々に配量

20

## 【0111】

それらの結果は、酸化剤を重合反応器の前で混和し、そして還元剤を重合反応器中ではじめて添加するときに、低い残留モノマーと抽出分とを有するポリマーが得られることを示している。それとは無関係に、ベンチュリ管を混合装置として使用したときに、残留モノマーと抽出分の割合が低下する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0112】

【図1】図1は、典型的なベンチュリ管を示している。

【図2】図2は、好ましい実施形態の例を示している。

## 【符号の説明】

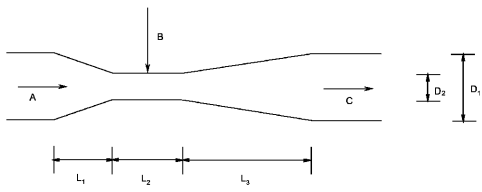
30

## 【0113】

A 酸化剤配量前のモノマー溶液、 B 酸化剤の供給路、 C 酸化剤を有するモノマー溶液、 L<sub>1</sub> 流入区間、 L<sub>2</sub> くびれ領域、 L<sub>3</sub> 拡散部、 D<sub>1</sub> 管状導管の直径、 D<sub>2</sub> くびれ領域の直径、 A 酸化剤を有するモノマー溶液のための供給路、 B 還元剤のための供給路、 C 重合反応器

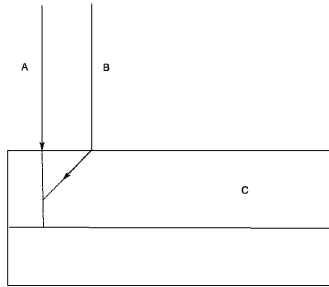
【 図 1 】

Figur 1:



【 図 2 】

Figur 2:



## フロントページの続き

- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (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 マティアス ヴァイスマンテル  
ドイツ連邦共和国 ヨスグルント ドイテルバッハー シュトラーセ 2
- (72)発明者 ミヒャエル ド マルコ  
ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム アン デア シュタインビュクセ 6 1
- (72)発明者 アンドレアス ダイス  
ドイツ連邦共和国 ダイデスハイム イム オーベレン グライン 5
- (72)発明者 ドミニクス ファン エスブルーク  
オランダ国 ヴァウゼ プランタージェ フレートヴェーク 1 2
- (72)発明者 カール イェー ポッセミーアス  
ベルギー国 スヒルデ ファツァンテンラーン 1 3
- (72)発明者 ロニー ド ケイ  
ベルギー国 フレムデ アザレアラーン 3 5
- (72)発明者 レオ ヴァン ミールト  
ベルギー国 カペレン フランス ド ポイターストラート 3 6

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 4 0 9 0 3 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 1 2 6 1 0 3 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 2 5 1 3 1 0 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 2 1 0 1 0 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 1 3 1 2 0 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 1 5 5 9 6 3 ( J P , A )  
特表 2 0 0 2 - 5 2 7 5 4 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0