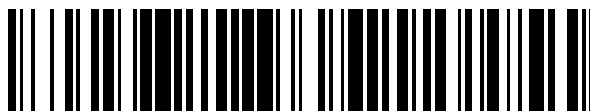


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 736**

51 Int. Cl.:

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 8/34 (2006.01)

C08F 8/40 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08F 8/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2008** **E 08843156 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012** **EP 2204388**

54 Título: **Procedimiento para la produccion de resinas hidro-absorbentes y las resinas hidro-absorbentes obtenidas**

30 Prioridad:

24.10.2007 JP 2007275961

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.03.2013

73 Titular/es:

SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO. LTD.
(100.0%)

346-1, MIYANISHI HARIMA-CHO
KAKO-GUN, HYOGO 675-0145, JP

72 Inventor/es:

TAKATORI, JUNICHI;
HANDA, MASAYOSHI y
NAWATA, YASUHIRO

74 Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

ES 2 398 736 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de resinas hidro-absorbentes y las resinas hidro-absorbentes obtenidas.

5 La presente invención se refiere a un método para producir una resina hidro-absorbente. Más específicamente, la presente invención se refiere a un método para producir una resina hidro-absorbente que puede usarse, preferentemente, en materiales higiénicos como pañales desechables, pañales para incontinencia y compresas sanitarias, se divulga además una resina hidro-absorbente obtenida mediante dicho método.

10 Convencionalmente, una resina hidro-absorbente ha sido ampliamente utilizada en materiales higiénicos tales como pañales desechables y compresas sanitarias, y materiales industriales tales como materiales para bloquear agua en cableado. A medida que las resinas hidro-absorbentes se han ido conociendo, por ejemplo, copolímeros injertados hidrolizados de almidón-acrilonitrilo, productos neutralizados de copolímeros injertados de almidón-acrilato, productos saponificados de copolímeros de vinilo acetato-éster acrílico, y productos parcialmente neutralizados de ácido poliacrílico.

15 Entre ellos, se desea que la resina hidro-absorbente utilizada en materiales higiénicos sea excelente en varias propiedades tales como la capacidad de retención de agua (capacidad de absorción), capacidad de absorción de agua bajo carga, velocidad de absorción de agua, y distribución del tamaño de partículas. En el pasado, con el fin de mejorar particularmente la capacidad de retención de agua y la capacidad de absorción de agua bajo carga de las diversas propiedades citadas arriba, se propuso un método para incrementar la densidad de reticulación en una superficie vecina de la resina hidro-absorbente (método de post-reticulación).

20 Además, se requiere que la resina hidro-absorbente usada, por ejemplo, en pañales desechables y compresas sanitarias tenga una sustancia hidro-soluble reducida y una seguridad excelente, además de las propiedades descritas arriba. Por ejemplo, en el caso donde existe una gran cantidad de la sustancia hidro-soluble, la sustancia hidro-soluble se eluye después de la absorción de líquidos, y un líquido viscoso se adhiere a la piel, causando así posibles irritaciones.

25 En respuesta a tales demandas, como método para mejorar las propiedades descritas arriba (en particular, la capacidad de retención de agua y la capacidad de absorción de agua bajo carga) y considerando, por ejemplo, la seguridad, se propone un método para incrementar la densidad de reticulación en una superficie vecina de la resina hidro-absorbente, siguiendo un método que incluye las etapas de mezclar un compuesto de oxetano y un aditivo hidro-soluble (ver las publicaciones de las patentes 1 y 2), un método que incluye el paso de mezclar un compuesto de cetel o un compuesto de acetil y tratar con calor la mezcla (ver publicación de la patente 3), o un método que incluye los pasos de mezclar un compuesto de oxazolino específico y tratar la mezcla (ver publicación de la patente 4). Sin embargo, incluso con estas tecnologías, las propiedades descritas arriba no son suficientemente satisfactorias. Además, existen ciertas desventajas que los agentes de reticulación descritos en esta invención requieren temperaturas altas en la reacción de reticulación. Por otra parte, un agente hidro-absorbente que comprende una resina de ácido policarboxílico hidro-absorbente en la superficie reticulada con 3-etilo-3-hidroximetilo oxetano se describe en la literatura (ver publicación de la patente 5).

30 Por lo tanto, se requiere el desarrollo de una resina hidro-absorbente que es excelente en diversas propiedades, tales como la capacidad de retención de agua y la capacidad de absorción de agua bajo carga, y teniendo en cuenta la seguridad, tales como tener una sustancia hidro-soluble reducida usando un agente de reticulación reactivo a baja temperatura de reacción.

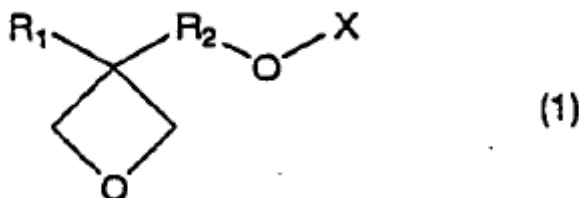
35 Publicación de la patente 1: Japanese Patent Laid-Open No. 2002-194239
Publicación de la patente 2: Japanese Patent Laid-Open No. 2003-313446
Publicación de la patente 3: Japanese Patent Laid-Open No. Hei 08-027278
40 Publicación de la patente 4: Japanese Patent Laid-Open No. 2000-197818
Publicación de la patente 5: WO 2006/033477A1

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir una resina hidro-absorbente que se puede usar preferentemente en materiales higiénicos, que es excelente en diversas propiedades, tales como la capacidad de retención de agua y la capacidad de absorción de agua bajo carga, y teniendo en cuenta la seguridad, tales como tener una sustancia hidro-soluble reducida usando un agente de reticulación reactivo a baja temperatura de reacción; además aquí se divulga la resina hidro-absorbente que se obtiene por dicho método.

50 Los presentes inventores han descubierto que una resina hidro-absorbente que se puede usar preferentemente en materiales higiénicos, que es excelente en diversas propiedades, tales como la capacidad de retención de agua y la capacidad de absorción de agua bajo carga, y teniendo en cuenta la seguridad, tales como tener una sustancia hidro-soluble reducida que se obtiene mediante reticulación uniforme en la superficie vecina del precursor de la resina hidro-absorbente con una alta densidad de reticulación a una temperatura baja de reacción, usando un agente de reticulación específico para aumentar la densidad de reticulación en la superficie vecina del precursor de resina hidro-absorbente. La presente invención se ha perfeccionado de dicha manera.

Específicamente, la presente invención se refiere a un método para producir una resina hidro-absorbente, caracterizada por añadir un compuesto de oxetano representado por la siguiente fórmula general (1):

[Ka 1]



en el cual R1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R2 es un grupo alcanodiilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y X es un grupo que contiene al menos un grupo seleccionado de entre los grupos que consisten en grupos carbonilos, grupos fosforilos y grupos sulfonilos, a un precursor de resina hidro-absorbente obtenible mediante la polimerización de monómeros hidro-solubles etilénicamente insaturados, y someter los componentes a una reacción de post-reticulación mientras se caliente.

Según la presente invención, una superficie vecina de un precursor de resina hidro-absorbente está uniformemente reticulada en una densidad alta de reticulación a una temperatura baja de reacción usando un agente específico de reticulación, por lo que se obtiene una resina hidro-absorbente que puede ser preferentemente usada en materiales higiénicos, con excelentes propiedades tales como la capacidad de retención de agua y la capacidad de absorción de agua bajo carga, y teniendo en cuenta la seguridad, tales como tener una sustancia hidro-soluble reducida.

[Figura 1] La Figura 1 es una vista esquemática que muestra en perfil la constitución de un aparato para medir la capacidad de absorción de agua bajo carga de la resina hidro-absorbente.

X	aparato de medición
1	sección de bureta
10	bureta
11	tubo de entrada de aire
12	llave
13	llave
14	tapón de goma
2	tubo de conducción
3	tabla de medir
4	sección de medir
40	cilindro
41	mallla de nailon
42	pesa
5	resina hidro-absorbente

En la presente invención, un método de polimerización de un monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado para obtener un precursor de resina hidro-absorbente no está particularmente limitado, e incluye un método de polimerización en una solución acuosa, y un método de polimerización en suspensión de fase inversa, que son los métodos de polimerización representativos.

En la presente descripción, como un ejemplo de las realizaciones, se explica en mayor detalle el método de polimerización en suspensión de fase inversa. En el método anteriormente mencionado, se lleva a cabo una polimerización en suspensión de fase inversa de un monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado en un sistema de agua/aceite, por ejemplo, usando un iniciador de polimerización radical, en un medio de hidrocarburo de petróleo que contiene un tensioactivo y/o un agente de dispersión polimérica, con la adición de un agente de reticulación y un agente de transferencia de cadena según requiera la ocasión. A propósito, en el método de polimerización en suspensión de fase inversa mencionado anteriormente, el precursor de resina hidro-absorbente se puede conseguir adicionalmente añadiendo el monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado al precursor de resina hidro-absorbente obtenido por la polimerización en suspensión de fase inversa y llevando a cabo una polimerización multi-fásica de dos o más etapas.

El monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado incluye, por ejemplo, ácido (met)acrilato, ácido 2-(met)acrilamida-2-metilopropanosulfónico y sus sales metálicas alcalinas. Monómeros insaturados no-iónicos tales como (met)acrilamida, N,N-dimetilo(met)acrilamida, 2-hidroxietilo(met)acrilato, y N-metilo(met)acrilamida; monómeros insaturados que contienen un grupo amino tales como dietilaminoetilo (met)acrilato y diethylaminopropilo (met)acrilato, y

sus compuestos cuaternarios. Estos se pueden usar solos o en combinaciones de dos o más tipos. Aquí “(met)acril-” significa “acril” y “metacril”.

Entre los monómeros hidro-solubles etilénicamente insaturados mencionados anteriormente, desde el punto de vista de su fácil disponibilidad industrial, son usados preferentemente el ácido (met)acrilico y las sales metálicas alcalinas derivadas, la (met)acrilamida, y la N,N-dimetilo(met)acrilamida. Además, desde el punto de vista de las propiedades de la alta absorción de agua resina absorbente resultante, se usan más preferentemente el ácido (met)acrilico y las sales de metales alcalinos de los mismos. El monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado se puede usar, normalmente, en forma de una solución acuosa. Es preferible que la concentración de monómeros hidro-solubles etilénicamente insaturados en la solución acuosa de los monómeros hidro-solubles etilénicamente insaturados es de un 15% en masa a una concentración saturada.

En la solución acuosa del monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado, cuando el monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado que se usa contiene un grupo ácido, éste se puede neutralizar con un neutralizante alcalino que contiene un metal alcalino. Es preferible que el grado de neutralización de dicho neutralizante alcalino sea del 10 al 100% por mol del grupo ácido del monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado antes de la neutralización, desde el punto de vista de aumentar la presión osmótica de la resina hidro-absorbente resultante y no causar desventajas en la seguridad a causa de la presencia de un neutralizante alcalino excesivo. El metal alcalino incluye litio, sodio y potasio. Entre ellos, se usa preferentemente sodio y potasio, más preferentemente sodio.

El iniciador de polimerización radical incluye, por ejemplo, persulfatos tales como persulfato potásico, persulfato amónico y persulfato sódico; peróxidos tales como peróxido metilo etilo ketone, peróxido metilo isobutilo ketone, peróxido di-tert-butilo, peróxido tert-butilo cumilo, tert-butilo peroxiacetato, tert-butilo peroxisobutirato, tert-butilo peroxipivalato, y peróxido de hidrogeno; compuestos azo como 2,2'-azobis(2-amidinopropano)dihidroclorido, 2,2'-azobis[2-(N-femilamidino)propano]dihidroclorido, 2,2'-azobis[2-N(alilamidino)propano]dihidroclorido, 2,2'-azobis{2-[1-(2-hidroxietilo)-2-imidazolin-2-yl]propano}dihidroclorido, 2,2'-azobis{2-metilo-N-[1,1-bis(hidroximetilo)-2-hidroxietilo]propionamida}, 2,2'-azobis[2-metilo-N-(2-hidroxietilo)-propionamida], y 4,4'-azobis(4-ácido cianovalérico).

Estos iniciadores de polimerización radical se pueden usar solos o en combinaciones de dos o más. Desde el punto de vista de su fácil disponibilidad industrial y su excelente estabilidad durante su almacenamiento, son preferidos el persulfato potásico, el persulfato amónico, el persulfato sódico y el 2,2'-azobis(2-amidinopropano)dihidroclorido. Normalmente, el iniciador de la polimerización radical se usa en cada paso de la reacción en una cantidad preferente de 0.005 a 1% por mol, basado en la cantidad del monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado usado en cada paso de la reacción, con el fin de acortar el periodo de tiempo de la reacción de polimerización y para evitar una reacción de polimerización rápida.

El iniciador de polimerización radical antes mencionado se puede usar como un iniciador de polimerización redox junto con un agente reductor tal como sulfito sódico, hidrógeno sulfito sódico, sulfito ferroso, o ácido L-ascórbico.

El medio de hidrocarburo de petróleo incluye, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como n-hexano, n-heptano, n-octano y ligroína; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, metillociclopentano, ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno. Entre estos, se usan preferentemente n-hexano, n-heptano y ciclohexano, debido a su fácil disponibilidad industrial, de una calidad estable, y baratos. Estos medios de hidrocarburos de petróleo se pueden usar solos o en combinaciones de dos o más tipos.

Por lo general, el medio de hidrocarburo de petróleo se encuentra en una cantidad preferentemente de 50 a 600 partes en masa, y más preferentemente de 80 a 550 partes en masa, basado sobre 100 partes en masa de la cantidad de monómeros hidro-solubles etilénicamente insaturados usados en cada paso de la reacción, desde el punto de vista de la eliminación del calor de polimerización y haciendo que la temperatura de polimerización sea más fácil de controlar.

El tensioactivo incluye, por ejemplo, ésteres de poliglicerol de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos de sacarosa, ésteres de ácidos grasos de sorbitan, ésteres de ácidos grasos de sorbitan polioxietileno, ésteres de ácidos grasos de glicerol polioxietileno, ésteres de ácidos grasos de sorbitol, ésteres de ácidos grasos de sorbitol polioxietileno, ésteres alcalinos polioxietileno, ésteres de alkifenil polioxietileno, aceite de ricino polioxietileno, aceite de ricino polioxietileno hidrogenado, ésteres de alkilalformaldehido polioxietileno condensado, copolimero en bloque polioxietileno polioxipropileno, ésteres de polioxietileno polioxipropileno alquilo, ésteres de ácido graso polietileno glicol, alkilaminas polioxietileno, ésteres fosfóricos de ésteres de polioxietileno alquilo, y ésteres de fosfóricos de polioxietileno de alkil ésteres. Entre estos, los ácidos grasos de sorbitan, los ácidos grasos de ésteres de poliglicerol y los ácidos grasos de ésteres de sacarosa son usados preferentemente. Estos tensioactivos se pueden usar solos o en combinaciones de dos o más tipos.

El agente de dispersión polimérica incluye, por ejemplo, polietileno maléico anhídrido modificado, polipropileno maléico anhídrido modificado, copolimero etileno-propileno maléico anhídrido modificado, EPDM (etileno-propileno-dieno terpolimero) maléico anhídrido modificado, polibutadieno maléico anhídrido modificado, etileno-maleico anhídrido copolimero, etileno-propileno-maleico anhídrido copolimero, butadieno-maleico anhídrido copolimero, polietileno

oxidado, ácido etileno-acrílico copolímero, y etilo hidroxietilo celulosa. Entre estos, el polietileno maléico anhídrido modificado, el polipropileno maléico anhídrido modificado, el copolímero etileno-propileno maléico anhídrido modificado, el polietileno oxidado y el ácido etileno-acrílico copolímero se usan preferentemente desde el punto de vista de la estabilidad de dispersión de la solución acuosa del monómero. Estos agentes de dispersión poliméricos se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Cada uno de los agentes de dispersión surfactante y/o poliméricos se usan en una cantidad preferentemente de 0,1 a 5 partes por masa, y más preferentemente de 0,2 a 3 partes por masa, basado en 100 partes en masa de la cantidad total de la solución acuosa de monómeros hidro-solubles etilénicamente insaturados en cada paso de la reacción, para mantener un estado excelente de dispersión de la solución acuosa del monómero en el medio de hidrocarburo de petróleo, y para obtener efectos de dispersión según la cantidad usada.

En la presente invención la reacción de polimerización se puede llevar a cabo añadiendo, como un agente de reticulación interna, un compuesto con una pluralidad de grupos insaturados polimerizables al monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado. El agente interno de reticulación mencionado anteriormente incluye, por ejemplo, (poli)ésteres no saturados obtenidos al reaccionar polioles tales como dioles y trioles, tales como (poli)etileno glicol [El término (poli) significa casos donde el prefijo "poli" está incluido y donde el prefijo no está incluido. En otras palabras, "(poli)" significa un compuesto polimérico y un compuesto monomérico. De aquí en adelante lo referimos así], (poli)propileno glicol, 1,4-butanediol, trimetilopropano, polioxietileno glicol, polioxipropileno glicol, o (poli)glicerol con un ácido insaturado tal como ácido (met)acrílico, ácido maléico o fumárico; bisacrilamidas tales como N,N'-metilenebisacrilamida; di- o tri(met)acrilato ésteres obtenidos por reacción de un poliepóxido con ácido (met)acrílico; carbamil ésteres de ácido di(met)acrílico obtenido por reacción de un poliisocianato tales como tolieno diisocianato o hexametileno diisocianato con hidroxietilo (met)acrilato; almidón alilado, celulosa alilada, ftalato dialilo, N,N', N"-trialilo isocianurato y divinilbenzeno.

Además, como otros agentes de reticulación interna, se puede usar un compuesto con un grupo funcional reactivo capaz de reaccionar con un grupo carboxilo. El compuesto con un grupo funcional reactivo capaz de reaccionar con un grupo carboxilo incluye, por ejemplo, hidroxialkil (met)acrilatos tales como hidroximetilo (met)acrilato y hidroxietilo (met)acrilato; N- hidroxialkil (met)acrilamidos como N-hidroximetilo(met)acrilamido y hidroxietilo(met)acrilamido. Estos agentes de reticulación interna se pueden usar en combinación de dos o más.

En un aspecto preferido, el agente de reticulación internase usa en una cantidad preferida de 1% por mol o menos, y más preferiblemente de 0,5% por mol o menos, basado en la cantidad de monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado usado en cada paso de la reacción, con el fin obtener una reticulación apropiada de la resina hidro-absorbente resultante, suprimiendo así la solubilidad de la resina hidro-absorbente y mejorando la capacidad hidro-absorbente de la resina resultante.

Además, para controlar las propiedades hidro-absorbentes de la resina hidro-absorbente se puede añadir un agente de transferencia en cadena. Como ejemplos del agente de transferencia en cadena antes mencionado están hipofosfitos, fosfitos, tioles, alcoholes secundarios y aminas.

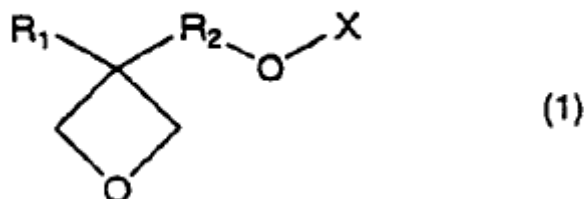
La temperatura de reacción de la reacción de polimerización varía según el iniciador radical de polimerización que se usa. La temperatura de reacción, desde el punto de vista del rápido progreso de la polimerización y acortando el tiempo de polimerización, aumentando así la productividad y eliminando fácilmente el calor de polimerización, para efectuar una polimerización suave, es preferentemente de 20° a 110° C y más preferentemente, de 40° a 90°C.. El tiempo de reacción suele ser de 0,1 a 4 horas.

Se puede quitar el agua y el medio de hidrocarburo de petróleo de la mezcla después de la reacción de polimerización, por ejemplo calentando la mezcla a una temperatura de 80° a 200° C.

Como se describe arriba, la polimerización en suspensión de fase inversa se lleva a cabo para obtener un precursor de resina hidro-absorbente.

La presente invención se caracteriza por añadir un compuesto de oxetano como un agente post reticulación que se representa por la siguiente fórmula general (1):

[Ka 2]



al precursor de resina hidro-absorbente mencionado arriba, y someter los componentes a una reacción de post reticulación mientras se calientan.

En la fórmula (1), R1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. El grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono incluye, por ejemplo, los grupos etilo, metilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, n-pentilo y n-hexilo.

En la fórmula (1), R2 es un grupo alcanodiilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que incluye, por ejemplo, los grupos metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, n-isobutileno, n-pentileno y n-hexileno.

En la fórmula (1), X es un grupo que contiene al menos un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en grupo carbonilo, grupo fosforilo y grupo sulfonilo. Ejemplos específicos del grupo que contienen el grupo carbonilo son, por ejemplo, los grupos acetilo y propionilo. Ejemplos específicos del grupo que contienen el grupo fosforilo son, por ejemplo, los grupos dimetilfosfona y dietilfosfona. Ejemplos específicos del grupo que contienen el grupo sulfonilo son, por ejemplo, los grupos metanosulfonilo, etanosulfonilo, 1-propanosulfonilo y clorometanosulfonilo. Entre ellos es preferido el grupo que contiene los grupos fosforilos o sulfonilos, y más preferido el grupo que contiene el grupo sulfonilo desde el punto de vista de su reactividad.

Ejemplos específicos del compuesto oxetano representados por la fórmula (1) incluyen compuestos oxetanos que contienen el grupo carbonilo tales como ((3-metiloxetano-3-il)metilo)acetato, ((3-etiloxetano-3-il)metilo)acetato, ((3-n-propiloxetano-3-il)metilo)acetato, ((3-n-hexiloxetano-3-il)metilo)acetato, ((3-metiloxetano-3-il)metilo)propionato, ((3-etiloxetano-3-il)metilo)propionato, (2-(3-metiloxetano-3-il)etilo)acetato, y (2-(3-etiloxetano-3-il)etilo)acetato; compuestos oxetanos que contienen el grupo fosforilo, como ((3-metiloxetano-3-il)metilo)dimetilfosfato, ((3-metiloxetano-3-il)metilo)dietilfosfato, ((3-etiloxetano-3-il)metilo) dimetilfosfato, ((3-etiloxetano-3-il)metilo)dietilfosfato, (2-(3-metiloxetano-3-il)etilo)dimetilfosfato, y (2-(3-etiloxetano-3-il)etilo)dietilfosfato; compuestos oxetanos que contienen el grupo sulfonilo, tales como ((3-metiloxetano-3-il)metilo)metanosulfonato, ((3-etiloxetano-3-il)metilo)metanosulfonato, ((3-n-propiloxetano-3-il)metilo)metanosulfonato, ((3-n-hexiloxetano-3-il)metilo)metanosulfonato, ((3-metiloxetano-3-il)metilo)etanosulfonato, ((3-etiloxetano-3-il)metilo)etanosulfonato, ((3-metiloxetano-3-il)etilo)metanosulfonato, (2-(3-etiloxetano-3-il)etilo) metanosulfonato, ((3-metiloxetano-3-il)metilo)clorometanosulfonato, y ((3-etiloxetano-3-il)metilo)clorometanosulfonato. Entre estos se usa preferentemente los compuestos oxetanos que contienen el grupo fosforilo o sulfonilo, y, más preferentemente los compuestos oxetanos que contienen el grupo sulfonilo. Entre los compuestos que contienen el grupo sulfonilo, específicamente, ((3-metiloxetano-3-il)metilo)metanosulfonato, ((3-etiloxetano-3-il)metilo)metanosulfonato, ((3-metiloxetano-3-il)metilo)clorometanosulfonato y ((3-etiloxetano-3-il)metilo)clorometanosulfonato se usan preferentemente. Estos compuestos oxetanos se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos.

El compuesto oxetano representado por la fórmula (1) se puede producir mediante, por ejemplo, un método que incluye el paso de reaccionar 3-etilo-3-hidroximetiloxetano y cloruro de metanosulfonilo en presencia de una base (Patente Japonesa Abierta a inspección pública No. 2000-319577).

No se puede determinar incondicionalmente la cantidad de compuesto oxetano usado ya que la cantidad varía dependiendo del tipo de compuesto que se usa. El compuesto oxetano se suele usar en una cantidad preferente de 0,001% a 5% por mol, y más preferente de 0,01% a 3% por mol, y aún más preferente de 0,1% a 2% por mol, basado en una cantidad total de monómeros hidro-solubles etilénicamente insaturados usados para obtener el precursor de resina hidro-absorbente, con el fin de incrementar suficientemente la densidad de reticulación en la superficie vecina de la resina hidro-absorbente, y así potenciar varias propiedades como la capacidad de hidro-absorción bajo carga, y para evitar reacciones de reticulación excesivas, así potenciando la capacidad de hidro-retención.

En la presente invención, se puede mezclar un agente de reticulación conocido además del compuesto oxetano mencionado anteriormente durante la reacción de post-reticulación. El agente post-reticulación incluyendo el compuesto oxetano se usa preferiblemente por disolución en un disolvente. Los tipos de disolvente incluyen agua; alcoholes tales como alcohol metilo, alcohol etilo, alcohol propilo, y alcohol isopropilo; cetonas tales como acetona y metil etil cetona. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos. Preferentemente se usan aguas y alcoholes.

El disolvente mencionado anteriormente se utiliza en una cantidad preferiblemente de 1 a 50 partes por masa, y más preferiblemente de 1 a 40 partes por masa, y aún más preferiblemente de 5 a 40 partes por masa, basado en 100 partes por masa del precursor de resina hidro-absorbente.

5 El momento de añadir el agente post-reticulación que contiene el compuesto de oxetano no está particularmente limitado, siempre que sea después de obtener el precursor de resina hidro-absorbente por polimerización de los monómeros hidro-solubles etilénicamente insaturados. El método incluye, por ejemplo, un método que incluye el paso de añadir el agente post-reticulación a un gel que contiene agua del precursor de resina hidro-absorbente después de polimerización, un método que incluye los pasos de ajustar el agua en el precursor de resina hidro-absorbente deshidratando y secando un gel que contiene agua después de la polimerización y, después añadir el agente post-reticulación; también un método que incluye el paso de añadir el agente post-reticulación al precursor de resina hidro-absorbente obtenido al deshidratar y secar un gel que contiene agua del precursor de resina hidro-absorbente después de polimerización con una cantidad adecuada de agua (aquí se puede usar el precursor de resina hidro-absorbente en dispersión en un medio de hidrocarburo de petróleo según requiera la ocasión). El agente post-reticulación se añade al precursor de resina hidro-absorbente, y se efectúa la reacción de post-reticulación mientras se destila agua y/o el medio de hidrocarburo de petróleo por calentamiento, para así obtener la resina hidro-absorbente de esta invención.

El contenido de agua del precursor de resina hidro-absorbente inmediatamente antes de añadir el agente post-reticulación es de 65% por masa o menos, y más preferentemente de 1 a 50% por masa o menos, y aún más preferentemente de 5 a 50% por masa o menos, y todavía más preferentemente de 5 a 33% por masa o menos. Aquí el "contenido de agua" es un valor medido según los métodos de medición descritos a continuación.

Si se añade un agente post-reticulación que incluye el compuesto oxetano al precursor de resina hidro-absorbente, mezclándolos y calentándolos, se puede efectuar una reticulación de la superficie vecina del precursor de resina hidro-absorbente. La temperatura para el calentamiento antes mencionado es preferiblemente de 50° a 170° C, más preferiblemente de 80° a 160° C, y aún más preferiblemente de 90° a 150° C, con el fin de efectuar una reticulación rápida y repartida en la superficie vecina del precursor de resina hidro-absorbente, para así potenciar varias propiedades tales como la capacidad de retención de agua y de hidro-absorción bajo carga, y para evitar la descomposición o degradación de la resina hidro-absorbente. Además, en un aspecto preferido el tiempo de la reacción es de 0,1 a 6 horas, y más preferente, de 0,5 a 5 horas.

Un aditivo tal como un lubricante, un agente desodorante o un agente anti-microbio se puede añadir a la resina hidro-absorbente de la presente invención según su uso.

35 La resina hidro-absorbente obtenida por el método de producción de la presente invención tiene una capacidad de retención de agua de suero fisiológico de 30 g/g o más, una capacidad de absorción de agua de suero fisiológico bajo carga de 2,07 kPa de 28 mL/g o más, y contiene una sustancia hidro-soluble de 20% en masa o menos. Como la resina hidro-absorbente obtenida por el método de producción de la presente invención es excelente en varias propiedades tales como la capacidad de retención de agua y la capacidad de absorción de agua bajo carga, y también tiene en cuenta la seguridad tal como tener una sustancia hidro-soluble reducida, la resina hidro-absorbente se usa preferentemente en materiales higiénicos.

Aquí, la capacidad de retención acuosa de suero fisiológico, la capacidad de absorción acuosa de suero fisiológico bajo carga de 2,07 kPa, y las sustancias hidro-solubles son los valores medidos con el método de medición expuesto abajo.

La resina hidro-absorbente tiene una capacidad de retención de agua de suero fisiológico de preferiblemente 30 g/g o más, más preferentemente de 35 g/g o más, aún más preferentemente de 40 g/g o más, y todavía más preferentemente de 40 a 70 g/g, con el fin de incrementar la capacidad de absorción de agua y reducir la cantidad de líquido de reflujo en uso en materiales higiénicos.

Además, la resina hidro-absorbente de la presente invención tiene una capacidad de absorción de agua de suero fisiológico bajo carga de 2,07 kPa de preferiblemente 28 mL/g o más, o más preferiblemente, de 29 mL/g o más, o más preferiblemente de 30 mL/g o más, o aún más preferiblemente de 30 a 45 mL/g, con el fin de usarlo para materiales higiénicos reduciendo la cantidad de líquido de reflujo en los casos en que se presiona el material higiénico después de la absorción.

La resina hidro-absorbente tiene una sustancia hidro-soluble de preferiblemente 20% por masa o menos, más preferiblemente de 18% por masa o menos, y aún más preferiblemente de 16% por masa o menos, con el fin de evitar adhesión del líquido pegajoso a la piel en usos de materiales higiénicos.

60 Como se ha mencionado anteriormente, un precursor de resina absorbente de agua se obtiene por polimerización de un monómero soluble en agua etilénicamente insaturado, y después de eso un compuesto de oxetano se añade al mismo como un agente de reticulación, para llevar a cabo una reacción de reticulación posterior, mediante el cual una resina absorbente de agua que es excelente en diversas propiedades tales como la capacidad de retención de agua, y la capacidad de absorción de agua bajo carga se puede conseguir.

Como se ha mencionado anteriormente, se obtiene un precursor de resina hidro-absorbente polimerizando un monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado, y añadiendo después un compuesto oxetano como agente de reticulación, obteniendo así una resina hidro-absorbente con propiedades excelentes tales como la capacidad de retención de agua y la capacidad de absorción de agua bajo carga.

Según la presente invención, la razón por la cual el compuesto oxetano es útil como agente post-reticulación no está clara. Se supone lo siguiente. Específicamente, se reacciona un precursor de resina hidro-absorbente con el compuesto oxetano de la presente invención como agente post-reticulación, donde como primer paso de la reacción, por ejemplo, el grupo carbonilo contenido en el precursor de resina hidro-absorbente y el α -carbono en el sitio R2 del compuesto oxetano causan una reacción de sustitución nucleofílica, generando así un ácido derivado del sitio X como grupo saliente. Este ácido generado se encuentra, a nivel molecular, cerca del anillo oxetano, y actúa como catalizador para una reacción de apertura del anillo oxetano en el siguiente paso, para que la reacción de reticulación proceda eficazmente. Por lo tanto, sobre todo en el caso donde X es un grupo que contiene el grupo sulfonilo, se supone que los efectos del ácido como grupo saliente y catalizador mejoran, y así la reacción de reticulación progresa eficazmente.

La presente invención se describirá a continuación más específicamente mediante ejemplos de síntesis, ejemplos de producción, ejemplos y ejemplos comparativos, sin la intención de limitar el alcance de la presente invención a estos ejemplos de síntesis, ejemplos de producción y ejemplos.

Las evaluaciones de la resina hidro-absorbente obtenida en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos se efectuaron siguiendo estos procedimientos.

1. Capacidad de retención de agua de suero fisiológico.

La cantidad de 2,0g de resina hidro-absorbente se pesó en una bolsa de algodón (Cottonbroad nº. 60, ancho 100mm x largo 200mm) y se puso en un vaso de 500 mL. Se vertió suero fisiológico (0,9% por masa de solución acuosa de cloruro sódico, de aquí en adelante llamado así) en la bolsa de algodón en una cantidad de 500g cada vez, y se dispersó el suero fisiológico para no generar un trozo deshinchado de resina hidro-absorbente. Se ató la parte superior de la bolsa de algodón con una goma elástica, y se dejó posar una hora para hinchar la resina hidro-absorbente lo suficiente. La bolsa de algodón se deshidrató durante un minuto con un deshidratador (fabricado por Kokusan Enshinki Co., Ltd., producto nº H-122) programado a una fuerza centrífuga de 167G. Se midió la masa W_a (g) de la bolsa de algodón que contenía los geles hinchados después de su deshidratación. Se efectuaron los mismos procesos sin añadir la resina hidro-absorbente, y se midió la masa vacía W_b (g) de la bolsa de algodón al mojarse. Se calculó la capacidad de retención de agua a partir de la siguiente fórmula.

$$\begin{aligned} &\text{Capacidad de retención de agua de suero fisiológico (g/g)} \\ &= [W_a - W_b] \text{ (g)} / \text{masa de resina hidro-absorbente (g)} \end{aligned}$$

2. Capacidad de retención de agua de suero fisiológico bajo carga de 2,07 kPa.

La capacidad de absorción de agua de suero fisiológico de la resina hidro-absorbente bajo carga de 2,07 kPa se midió con un aparato de medición X cuyo perfil se ilustra en la Figura 1.

El aparato de medición X de la Figura 1 comprende una sección de bureta 1, un tubo de conducción 2, una tabla de medición 3, y una sección de medición 4 sobre la tabla de medición 3. A la sección de bureta 1 se conectan un tapón de goma 10, un tubo para la entrada de aire 11, y una llave 12 en la parte inferior de la bureta 10, y además, el tubo de entrada de aire 11 tiene una llave 13 al final. El tubo de conducción 2 se fija entre la sección bureta y la tabla de medición 3. El tubo de conducción 2 tiene un diámetro de 6mm. Se hace un agujero de diámetro 2mm en la sección central de la tabla de medición 3 y se conecta el tubo de conducción 2. La sección de medición 4 tiene un cilindro 40, una malla de nailon 41 adherida a la parte inferior del cilindro 40 y una pesa 42. El cilindro 40 tiene un diámetro interior de 2,0 cm. La malla de nailon 41 tiene aperturas de malla de 200 (apertura tamiz: 75 μ m), y está configurada para que una cantidad determinada de resina hidro-absorbente 5 se pueda extender igualmente por la malla de nailon 41. La pesa 42 tiene un diámetro de 1,9 cm y una masa de 59,8g. Esta pesa 42 se coloca encima de la resina hidro-absorbente 5 para aplicar una carga de 2,07 kPa igualmente a la resina hidro-absorbente 5.

En dicho aparato de medición X configurado como arriba se describe, se empieza con la llave 12 y la llave 13 en la bureta de sección 1 cerradas, y el suero fisiológico ajustado a una temperatura de 25° se vierte desde la parte superior de la bureta 10 que se tapa con el tapón de goma 14. Entonces se abren la llave 12 y la llave 13 en la sección de la bureta 1. Después, se ajusta la altura de la tabla de medición para que el final del tubo de conducción 2 en la parte central de la tabla de medición 3 y un puerto de inserción del tubo de entrada de aire 11, estén a la misma altura.

Por otra parte, 0,10g de la resina hidro-absorbente 5 se extiende igualmente por la malla de nailon 41 en el cilindro 40, y la pesa 42 se coloca encima de la resina hidro-absorbente 5. La sección de medición 4 se coloca para que el centro esté en línea con un puerto del tubo de conducción en la parte central de la tabla de medición 3.

La reducción de volumen del suero fisiológico, es decir, el volumen de suero fisiológico absorbido por la resina hidro-absorbente 5, W_c (mL), se mide constantemente a partir del momento en que la resina hidro-absorbente 5 empieza a absorber agua. La capacidad de absorción de suero fisiológico bajo carga de la resina hidro-absorbente 5 después de pasar 60 minutos desde el punto de inicio de la absorción se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$\text{Capacidad de absorción de suero fisiológico bajo carga (mL/g)} = W_c \text{ (mL)} / 0,10 \text{ (g)}$$

3. Sustancia hidro-soluble

La cantidad de suero fisiológico $500 \pm 0,1$ g se pesó en un matraz de 500 mL. Se introdujo una barra magnética agitadora (8mm Φ x 30mm sin anillo) y el matraz se puso sobre un removedor magnético (HS-30 D, fabricado por iuchi). Después, se ajustó la barra magnética agitadora para rotar a una velocidad de 600r/min. Además, se creó un bajo de vórtice por rotación de la barra magnética agitadora que se ajustó para que estuviera cerca de la sección superior de la barra magnética agitadora.

Después, se vertió rápidamente $2.0 \pm 0,002$ g de resina hidro-absorbente entre el centro del vórtice y el lado del matraz y se dispersó, y la mezcla se removió durante 3 horas. Después de remover durante 3 horas la dispersión acuosa de la resina hidro-absorbente, se filtró con un tamiz estándar (apertura del tamiz $75\mu\text{m}$) y el filtrado resultante se sometió a una filtración de succión usando un embudo tipo Kiriyaama (papel filtro nº6).

Se pesó la cantidad 80 ± 0.0005 g del filtrado resultante en un matraz de 100mL ajustado a un peso constante. Se secó el filtrado en un horno de convección forzada (FV-320, fabricado por ADVANTEC) a una temperatura interna de 140°C hasta conseguir un peso constante, y se determinó la masa W_d (g) del contenido sólido del filtrado.

Por otra parte, se siguieron los procedimientos arriba descritos sin usar la resina hidro-absorbente, y se midió la masa W_e (g) del contenido sólido del filtrado. Se calculó la sustancia hidro-soluble con la fórmula:

$$\text{Sustancia hidro-soluble (\% por masa)} = [(W_d - W_e) \times (500/80)] / 2 \times 100$$

4. Diámetro medio de partícula

En este orden, se combinaron tamices estándar JIS, un tamiz de apertura $850\mu\text{m}$, un tamiz de apertura $600\mu\text{m}$, un tamiz de apertura $425\mu\text{m}$, un tamiz de apertura $300\mu\text{m}$, un tamiz de apertura $150\mu\text{m}$, un tamiz de apertura $75\mu\text{m}$, y una bandeja recolectora. Se colocaron unos 100g de resina hidro-absorbente en el tamiz superior y se agitó con una máquina de agitación de rotación y golpes durante 20 minutos.

Después, se calcularon las relaciones entre la apertura del tamiz y un integral del porcentaje de masa que permanecía en el tamiz con un papel de probabilidad logarítmica, calculando la masa de partículas de resina hidro-absorbente que permanecían en cada tamiz como un porcentaje de masa de la cantidad total, y acumulando los porcentajes de masa en orden, empezando con los de mayor diámetro de partícula. Un diámetro de partícula que corresponde al 50% por masa en el porcentaje de masa acumulativo se define como diámetro medio de partícula al juntar los puntos en el papel de probabilidad en línea recta.

5. Pérdida al secar (contenido de agua) de resina hidro-absorbente y del precursor de resina hidro-absorbente.

Se pesó la cantidad 2,0g de resina hidro-absorbente (precursor de resina hidro-absorbente) (W_g (g)) en una caja de papel de aluminio (nº8) habiendo conseguido previamente un peso constante (W_f (g)). La muestra anterior se secó durante 2 horas en un horno de convección forzada (fabricado por ADVANTEC) a una temperatura interna de 105°C . A continuación, la muestra seca se dejó enfriar en un desecador y se midió la masa W_h (g) después del secado. La pérdida por secado (contenido de agua) de la resina hidro-absorbente (precursor de resina hidro-absorbente) se calculó a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Pérdida al secar (contenido de agua) (\% por masa)} = [(W_g - W_f) - (W_h - W_f)] / (W_g - W_f) \times 100$$

[Ejemplo 1 de síntesis del agente de reticulación] (Síntesis de ((3-etiloxetano-3-il)metilo)metanosulfonato (compuesto de la fórmula (1), en el que R_1 = grupo etilo, R_2 = grupo metileno, y X = grupo metanosulfonilo).

Un matraz de 1 litro con 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, un embudo de goteo, y un tubo de entrada de gas nitrógeno se llenó con 44,1g (0,38 mol) de 3-etilo-3-hidroxi-metiloxetano, 44,6g (0,44 mol) de trietilamina y 220g de tolueno. El contenido se enfrió externamente en un baño de agua helada hasta obtener una temperatura interna de 5°C en una atmósfera de gas nitrógeno. Después se añadió 45,8g (0,4 mol) de cloruro de metanosulfilo por goteo, para que la temperatura interna no superara 10°C . Después se dejó que recuperara la temperatura ambiental, y el contenido se dejó reaccionar durante 2 horas en agitación. Después de la reacción, se filtró el hidrocloreto de trietilamina producido y se lavó con una pequeña cantidad de tolueno para obtener un filtrado de reacción. A este filtrado se le añadió 114g de agua de intercambio iónico y se removió la mezcla durante 30 minutos.

La mezcla de la reacción se metió en un embudo separador para permitir su separación en capas, y la capa orgánica obtenida se concentró al baño maría a una temperatura de 85°C, y a un grado de presión reducida de 75mmHg, para dar 66,4g del ((3-etiloxetano-3-il)metilo)metanosulfonato (0,34 mol, rendimiento: 90%, pureza 85%). Aquí la pureza se obtuvo por un ratio de área de los picos del gráfico obtenido mediante cromatografía de gases.

[Ejemplo 2 de síntesis del agente de reticulación] (Síntesis de ((3-etiloxetano-3-il)metilo)clorometanosulfonato (compuesto de la fórmula (1), en el que R1= grupo etilo, R2= grupo metileno, y X= grupo clorometanosulfonilo).

Un matraz de 1 litro con 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, un embudo de goteo, y un tubo de entrada de gas nitrógeno se llenó con 44,1g (0,38 mol) de 3-etilo-3-hidroximetiloxetano, 44,6g (0,44 mol) de trietilamina y 220g de tolueno. El contenido se enfrió externamente en un baño de agua helada hasta obtener una temperatura interna de 5°C en una atmósfera de gas nitrógeno. Después se añadió 59,6g (0,4 mol) de cloruro de clorometilosulfonilo por goteo para que la temperatura interna no superase los 10° C. Después se dejó que recuperara la temperatura ambiental, y el contenido se dejó reaccionar durante 2 horas en agitación. Después de la reacción, se filtró el hidrocloreto de trietilamina producido y se lavó con una pequeña cantidad de tolueno para obtener un filtrado de reacción. A este filtrado se le añadió 114g de agua de intercambio iónico y se removió la mezcla durante 30 minutos. La mezcla de la reacción se metió en un embudo separador para su separación en capas, y la capa orgánica obtenida se concentró al baño maría a una temperatura de 85°C, y a un grado de presión reducida de 75mmHg, para dar 68,0g del ((3-etiloxetano-3-il)metilo)metanosulfonato (0,30 mol, rendimiento: 78%, pureza 74%). Aquí la pureza se obtuvo por un ratio de área de los picos del gráfico obtenido mediante cromatografía de gases.

EJEMPLO DE PRODUCCIÓN 1

Se preparó un matraz cilíndrico de 2L y de base circular separable con un diámetro interno de 110mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un tubo de entrada de gas nitrógeno, un agitador y una pala agitadora. El matraz se cargó con 340g de n-heptano y se añadió 0,92g de estearato de sacarosa que presenta un HLB de 3 (fabricado por Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation, éster de azúcar Ryoto S-370) y con 0,92g de un copolímero modificado de etileno-propileno anhídrido maléico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., Hi-wax 1105A). Se subió la temperatura hasta 80°C mientras se removía para disolver el surfactante, y después se enfrió la mezcla hasta una temperatura de 50°C.

Por otra parte, un matraz Erlenmeyer de 500 mL se cargó con 92g (1,02 mol) de una solución acuosa de ácido acrílico al 80% en masa, y por goteo se añadió 146,0g de un hidróxido de sodio acuoso al 21% en masa, y se enfrió externamente para neutralizar 75% por mol. Después se añadió 0,11g (0,41 mmol) de persulfato de potasio como iniciador radical de polimerización y 9,2mg (0,06 mmol) de N,N'-metilenobisacrilamida como agente de reticulación interna para que se disolviera, preparando así una solución acuosa monomérica para el primer paso.

Se añadió la cantidad total de esta solución acuosa monomérica para el primer paso al matraz separable citado arriba, y el interior del sistema se sustituyó con nitrógeno suficiente. Después, se introdujo el matraz en un baño de agua a 70°C para elevar la temperatura, se efectuó la polimerización del primer paso, y después se enfrió hasta una temperatura ambiente, para obtener un compuesto de polimerización de la primera fase.

Por otra parte, se cargó otro matraz Erlenmeyer de 500 mL con 128,8g (1,43 mol) de una solución acuosa de ácido acrílico al 80% en masa, y por goteo se añadió 159,0g de un hidróxido de sodio acuoso al 27% en masa, y se enfrió externamente para neutralizar un 75% por mol. Después se añadió 0,16g (0,59 mmol) de persulfato de potasio como iniciador radical de polimerización y 12,9mg (0,08 mmol) de N,N'-metilenobisacrilamida como agente de reticulación interna para que se disolviera, preparando así una solución acuosa monomérica para el segundo paso.

Se añadió la cantidad total de esta solución acuosa monomérica del segundo paso al compuesto de polimerización de la primera fase, y el interior del sistema se sustituyó con nitrógeno suficiente. Después, se introdujo el matraz en un baño de agua a una temperatura de 70°C para elevar la temperatura, y se efectuó la polimerización de la segunda fase.

Después de la polimerización de la segunda fase, se calentó la mezcla de reacción con un baño de aceite a 125°C, y se eliminaron 260g de agua por destilación azeotrópica de n-heptano y agua, mientras se refluaba el n-heptano. Además, se eliminó el n-heptano del interior del sistema por destilación, para obtener 237,5g del precursor de resina hidro-soluble (A1), que es un agregado de partículas esféricas con un diámetro medio de partícula de 359 µm. En este momento, el precursor de resina hidro-soluble tenía una pérdida de secado (contenido de agua) del 7,1% en masa.

EJEMPLO1

Se cargó un matraz cilíndrico de 2L y de base circular separable con un diámetro interno de 110mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un tubo de entrada de gas nitrógeno, un agitador y una pala agitadora, con 50g del precursor de resina hidro-soluble (A1) obtenido en el ejemplo de producción 1 (cantidad teórica del monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado usado para obtener el precursor: 0,52 mol) y 80g de n-heptano. Se

incrementó la temperatura interna hasta 80°C. Después, se añadió 8,0g de agua y se mantuvo la mezcla a la misma temperatura durante 10 minutos (contenido de agua del precursor de resina hidro-soluble: 19,9% en masa).

Después se añadió 5,0g de una solución acuosa con un 10% en masa de ((3-etiloxetano-3-il)metilo)metanosulfonato (2,6 mmol) obtenido en el ejemplo de síntesis 1 como agente de reticulación, y se mezcló. La mezcla obtenida se calentó en un baño de aceite a una temperatura de 125°C y se sometió a una reacción de post-reticulación durante 4 horas mientras se eliminaba el agua y el n-heptano de la mezcla obtenida mediante destilación y secado, para obtener una resina hidro-absorbente. La pérdida de secado (contenido de agua) fue de 4,3% por masa. Se midieron las propiedades físicas de la resina hidro-absorbente por los métodos descritos arriba y los resultados se muestran en la Tabla1.

EJEMPLO 2

Se cargó un matraz cilíndrico de 2L con base circular separable de diámetro interno de 110mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un tubo de entrada de gas nitrógeno, un agitador y una pala agitadora con 50g del precursor de resina hidro-soluble (A1) obtenido por el ejemplo de producción 1 (cantidad teórica del monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado usado para obtener el precursor: 0,52 mol) con 80g de n-heptano. Se incrementó la temperatura interna hasta 80°C. Después, se añadió 8,0g de agua y se mantuvo la mezcla a la misma temperatura durante 10 minutos (contenido de agua del precursor de resina hidro-soluble: 19,9% en masa).

Después se añadió 5,0g de una solución acuosa al 10% en masa de ((3-etiloxetano-3-il)metilo)clorometanosulfonato (2,6 mmol) obtenido en el ejemplo de síntesis 2 como agente de reticulación, y se mezcló. La mezcla obtenida se calentó en un baño de aceite a una temperatura de 125°C y se sometió a una reacción de post-reticulación durante 4 horas mientras se eliminaba el agua y el n-heptano por destilación y secado, para obtener una resina hidro-absorbente. La pérdida de secado (contenido de agua) fue de 4,0% en masa. Se midieron las propiedades físicas de la resina hidro-absorbente por los métodos descritos arriba y los resultados se muestran en la Tabla1.

EJEMPLO 3

Se cargó un matraz cilíndrico de 2L con base circular separable de diámetro interno de 110mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un tubo de entrada de gas nitrógeno, un agitador y una pala agitadora, con 50g del precursor de resina hidro-soluble (A1) obtenido por el ejemplo de producción 1 (cantidad teórica del monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado usado para obtener el precursor: 0,52 mol) y 80g de n-heptano. Se incrementó la temperatura interna hasta 80°C. Después, se añadió 3,5g de agua y se mantuvo la mezcla a la misma temperatura durante 10 minutos (contenido de agua del precursor de resina hidro-soluble: 13,2% en masa).

Después se añadió 5,0g de una solución acuosa al 10% en masa de ((3-etiloxetano-3-il)metilo)clorometanosulfonato (2,6 mmol) obtenido en el ejemplo de síntesis 1 como agente de reticulación, y se mezcló. La mezcla obtenida se calentó en un baño de aceite a una temperatura de 140°C y se sometió a una reacción de post-reticulación durante 1 hora mientras se eliminaba el agua y el n-heptano por destilación y secado, para obtener una resina hidro-absorbente. La pérdida de secado (contenido de agua) fue de 5,2% en masa. Se midieron las propiedades físicas de la resina hidro-absorbente por los métodos descritos arriba y los resultados se muestran en la Tabla1.

EJEMPLO 4

Se preparó un matraz cilíndrico de 2L con base circular separable de diámetro interno de 110mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un tubo de entrada de gas nitrógeno, un agitador y una pala agitadora. Este matraz se cargó con 340g de n-heptano y se añadió 0,92g de estearato de sacarosa con un HLB de 3 (fabricado por Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation, éster de azúcar Ryoto S-370) y con 0,92g de un copolímero modificado de etileno-propileno anhídrido maléico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., Hi-wax 1105A). Se subió la temperatura hasta 80°C mientras se mantenía en agitación para disolver el surfactante, y después se enfrió la mezcla hasta una temperatura de 50°C.

Por otra parte, un matraz Erlenmeyer de 500 mL se cargó con 92g (1,02 mol) de una solución acuosa de ácido acrílico al 80% en masa, y por goteo se añadió 146,0g de un hidróxido de sodio acuoso al 21% en masa, y se enfrió externamente para neutralizar 75% por mol. Después se añadió 0,11g (0,41 mmol) de persulfato de potasio como iniciador radical de polimerización y 9,2mg (0,06 mmol) de N,N'-metilenobisacrilamida como agente de reticulación, para que se disolviera, preparando así una solución acuosa monomérica para el primer paso.

Se añadió la cantidad total de esta solución acuosa monomérica al matraz separable citado arriba, y el interior del sistema se sustituyó con nitrógeno suficiente. Después, se introdujo el matraz en un baño de agua a una temperatura de 70°C para elevar la temperatura, se efectuó la polimerización del primer paso, y posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener el compuesto de polimerización de la primera etapa.

Por otra parte, un matraz Erlenmeyer de 500 mL se cargó con 128,8g (1,43 mol) de una solución acuosa de ácido acrílico al 80% en masa, y por goteo se añadió 159,0g de un hidróxido de sodio acuoso al 27% en masa, y se enfrió externamente para neutralizar 75% por mol. Después se añadió 0,16g (0,59 mmol) de persulfato de potasio como iniciador radical de polimerización y 12,9mg (0,08 mmol) de N,N'-metilenobisacrilamida como agente de reticulación para que se disolviera, preparando así una solución acuosa monomérica para el segundo paso.

Se añadió la cantidad total de esta solución acuosa monomérica al matraz separable citado arriba, y el interior del sistema se sustituyó con nitrógeno suficiente. Después, se introdujo el frasco en un baño de agua a una temperatura de 70°C para elevar la temperatura y se efectuó la polimerización del segundo paso.

Después de la polimerización de la segunda fase, se calentó la mezcla de reacción con un baño de aceite a una temperatura de 125°C, y se eliminaron 260g de agua por destilación azeotrópica con n-heptano y agua, mientras se refluaba el n-heptano. Además, se eliminó el n-heptano del interior del sistema por destilación, para obtener 266g del precursor de resina hidro-soluble (A2) (contenido de agua: 18,3% por masa). Al dicho precursor de resina hidro-soluble (A2) resultante (cantidad teórica del monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado usado para obtener el precursor: 2,45 mol) se añadió 23,6g de una solución acuosa al 10% en masa de ((3-etiloxetano-3-il)metilo)clorometanosulfonato (10,3 mol) obtenido en el ejemplo de síntesis 2 como agente de reticulación. Esta solución de reacción se calentó en un baño de aceite a una temperatura de 140°C y se sometió a una reacción de post-reticulación durante 1 hora mientras se destilaba el agua y el n-heptano de la mezcla obtenida y se secó para obtener 238g de resina hidro-absorbente. La pérdida de secado (contenido de agua) fue de 5,4% en masa. Se midieron las propiedades físicas de la resina hidro-absorbente con los métodos descritos arriba y los resultados se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se midieron las propiedades físicas del precursor de la resina hidro-absorbente (A1) obtenido en el Ejemplo de Producción 1 mediante los métodos descritos arriba y los resultados se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se cargó un matraz cilíndrico de 2L con base circular separable de diámetro interno de 110mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un tubo de entrada de gas nitrógeno, un agitador y una pala agitadora con 50g del precursor de resina hidro-soluble (A1) obtenido mediante el ejemplo de producción 1 (cantidad teórica del monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado usado para obtener el precursor: 0,52 mol) y 80g de n-heptano.

Se incrementó la temperatura interna hasta 80°C. Después se añadió 5,0 de solución acuosa al 10% en masa de 1,4-butanodiol (5,5 mmol) como agente de post-reticulación y se mezcló. Esta mezcla se calentó en un baño de aceite a una temperatura de 180°C y se sometió a una reacción de post-reticulación durante 2 horas mientras se destilaba el agua y el n-heptano de la mezcla obtenida y se secó para obtener una resina hidro-absorbente. La pérdida de secado (contenido de agua) fue de 2,0% en masa. Se midieron las propiedades físicas de la resina hidro-absorbente con los métodos descritos arriba y los resultados se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

Se cargó un matraz cilíndrico de 2L con base circular separable de diámetro interno de 110mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un tubo de entrada de gas nitrógeno, un agitador y una pala agitadora con 50g del precursor de resina hidro-soluble (A1) obtenido por el ejemplo de producción 1 (cantidad teórica del monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado usado para obtener el precursor: 0,52 mol) y 80g de n-heptano.

Se incrementó la temperatura interna hasta 80°C. Después se añadió 5,0 de solución acuosa al 10% en masa de 3-metilo-3-oxetanometanol (4,9 mmol) como agente de post-reticulación y se mezcló. Esta mezcla se calentó en un baño de aceite a una temperatura de 180°C y se sometió a una reacción de post-reticulación durante 2 horas mientras se destilaba el agua y el n-heptano de la mezcla obtenida y se secó para obtener una resina hidro-absorbente. La pérdida de secado (contenido de agua) fue de 3,2% en masa. Se midieron las propiedades físicas de la resina hidro-absorbente con los métodos descritos arriba y los resultados se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 4

Se cargó un matraz cilíndrico de 2L con base circular separable de diámetro interno de 110mm, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un tubo de entrada de gas nitrógeno, un agitador y una pala agitadora con 50g del precursor de resina hidro-soluble (A1) obtenido por el ejemplo de producción 1 (cantidad teórica del monómero hidro-soluble etilénicamente insaturado usado para obtener el precursor: 0,52 mol) y 80g de n-heptano.

Se incrementó la temperatura interna hasta 80°C. Después se añadió 5,0 de solución acuosa al 10% de carbonato de etileno (5,7 mmol) como agente de post-reticulación y se mezcló. Esta mezcla se calentó en un baño de aceite a una temperatura de 180°C y se sometió a una reacción de post-reticulación durante 2 horas mientras se destilaba el agua y

el n-heptano de la mezcla obtenida y se secó para obtener una resina hidro-absorbente. La pérdida de secado (contenido de agua) fue de 1,1% por masa. Se midieron las propiedades físicas de la resina hidro-absorbente con los métodos descritos arriba y los resultados se muestran en la Tabla 1.

5

TABLA 1

	Temperatura	Tiempo	Capacidad de retención de agua del suero fisiológico	Capacidad de retención de agua del suero fisiológico bajo carga de 2,07 kPa	Sustancia hidro-soluble
	[°C]	[h]	[g/g]	[mL/g]	[% masa]
Ej. 1	125	4	39	30	10
Ej. 2	125	4	43	33	13
Ej. 3	140	1	40	31	8
Ej. 4	140	1	43	32	14
Ej. Comp. 1	-	-	66	6	27
Ej. Comp. 2	180	2	44	22	22
Ej. Comp. 3	180	2	42	24	24
Ej. Comp. 4	180	2	44	26	16

10

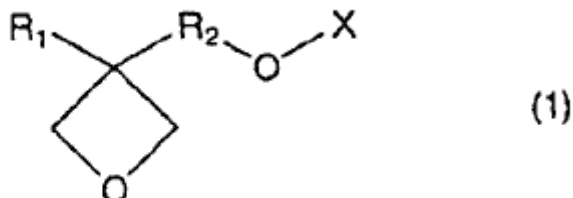
A partir de los resultados que muestra la Tabla 1 se puede observar que la reacción de reticulación en cada ejemplo progresa a 160°C o menos, y que la resina hidro-absorbente obtenida en cada Ejemplo tiene varias propiedades excelentes, tales como la capacidad de retención de agua y la capacidad de absorción de agua bajo carga, y baja sustancia hidro-soluble.

15

La resina hidro-absorbente obtenida por el método de la presente invención tiene varias propiedades excelentes, tales como la capacidad de retención de agua y la capacidad de absorción de agua bajo carga, y también hay que considerar la seguridad al tener una baja sustancia hidro-soluble. Por lo tanto, la resina hidro-absorbente descrita en la presente invención, se puede usar preferiblemente, en materiales higiénicos tales como pañales desechables, pañales para incontinencia y toallitas sanitarias, especialmente, en pañales desechables.

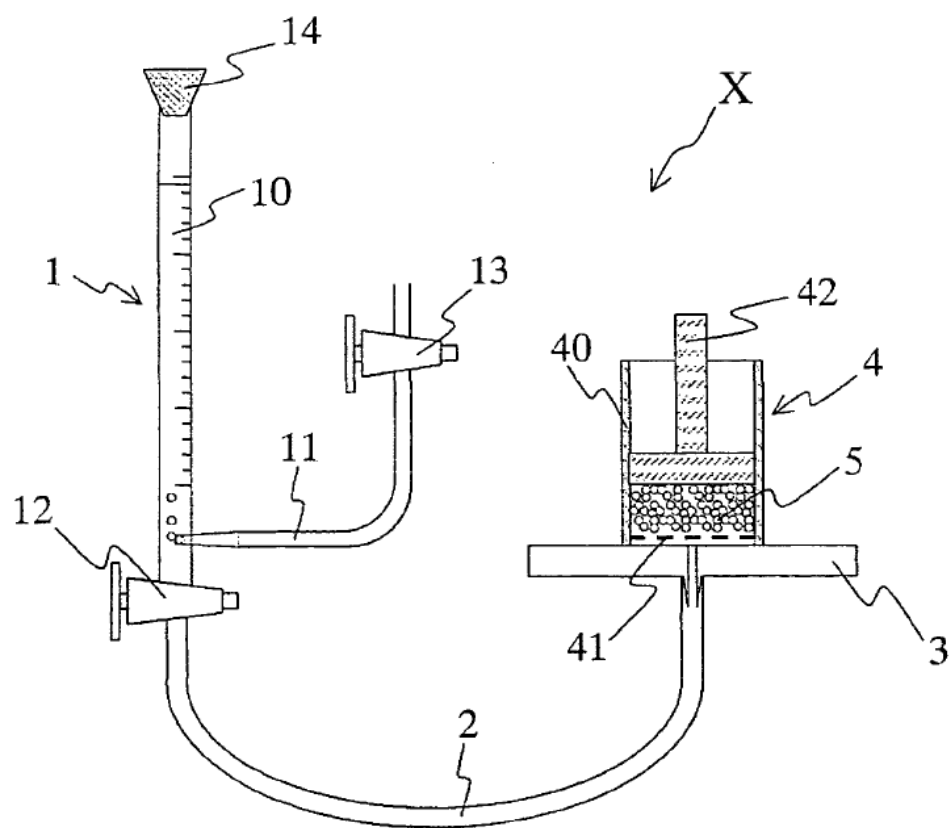
REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una resina hidro-absorbente caracterizada por añadir un compuesto de oxetano representado por la siguiente fórmula general (1):



- 5 donde R1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R2 es un grupo alcanodiilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y X es un grupo que contiene al menos un grupo seleccionado de entre los grupos que consisten en grupo carbonilo, grupo fosforilo y grupo sulfonilo,
- 10 a un precursor de resina hidro-absorbente obtenible mediante la polimerización de monómeros hidro-solubles etilénicamente insaturados, y someter los componentes a una reacción de post-reticulación durante el calentamiento.
2. El método para producir una resina hidro-absorbente según la reivindicación 1, donde X es un grupo que contiene el grupo sulfonilo.
- 15 3. El método para producir una resina hidro-absorbente según la reivindicación 1 o 2, donde la cantidad del compuesto de oxetano es de 0,001 a 5% por mol, basado en la cantidad total de monómeros hidro-solubles etilénicamente insaturados que se usan para obtener un precursor de resina hidro-absorbente.

FIGURA 1



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citadas por el solicitante es, únicamente, para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Si bien se ha tenido gran cuidado al compilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- JP 2002194239 A [0006]
- JP 2003313446 A [0006]
- JP HEI08027278 B [0006]
- JP 2000197818 A [0006]
- WO 2006033477 A1 [0006]
- JP 2000319577 A [0044]