

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 550**

51 Int. Cl.:

C08F 2/32 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
A61L 15/60 (2006.01)
C08F 2/14 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2012 E 15191225 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 3023443**

54 Título: **Partículas de resina hidroabsorbentes, método para fabricar las partículas de resina hidroabsorbentes, cuerpo de absorción, artículo de absorción y material estanco al agua**

30 Prioridad:

03.08.2011 JP 2011170462
03.08.2011 JP 2011170466
03.08.2011 JP 2011170473
03.08.2011 JP 2011170471
03.08.2011 JP 2011170477
03.08.2011 JP 2011170467
30.09.2011 JP 2011218028
30.09.2011 JP 2011218018

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2018

73 Titular/es:

SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.
(100.0%)
346-1, Miyanishi Harima-cho Kako-gun
Hyogo 675-0145, JP

72 Inventor/es:

HANDA, MASAYOSHI;
TANIMURA, KENJI;
HEGURI, ATSUSHI y
ONODA, YUICHI

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 689 550 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

Partículas de resina hidroabsorbentes, método para fabricar las partículas de resina hidroabsorbentes, cuerpo de absorción, artículo de absorción y material estanco al agua

5 Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere a partículas de resina hidroabsorbentes.

10 Estado de la técnica

[0002] Las partículas de resina hidroabsorbentes se han usado en materiales higiénicos tales como pañales desechables y artículos sanitarios, materiales agrícolas tales como materiales retenedores de agua y acondicionadores de suelos, y materiales industriales tales como materiales bloqueadores de agua para cables y captadores de rocío. Además de estas aplicaciones, los campos donde las partículas de resina hidroabsorbentes se aplican se han expandido además en los últimos años para incluir materiales de tratamiento de desechos animales tales como toallitas para mascotas y formulaciones de higiene para perros o gatos, inodoros portátiles, ambientadores, almohadillas de goteo absorbentes para carnes y formulaciones para cosméticos hidratantes. Ejemplos del rendimiento requerido para las partículas de resina hidroabsorbentes usadas en tales aplicaciones incluyen alta capacidad de absorción de agua, índice de absorción de agua superior y un tamaño de partícula adecuado correspondiente a la aplicación.

[0003] Entre estas aplicaciones, una cantidad comparativamente grande de fluido corporal y similares se espera que se descargue con fuerza considerable sobre las partículas de resina hidroabsorbentes usadas en aplicaciones que son materiales higiénicos especiales tales como pañales para adultos, compresas de incontinencia, bragapañales y compresas higiénicas, materiales de bloqueo de agua para cables, toallitas para mascotas, inodoros portátiles y similares. Consecuentemente, en las anteriores aplicaciones, se ha hecho hincapié en la mejora de la capacidad de absorción y del índice de absorción. Entre ellos, aunque se puede adaptar la capacidad de absorción ajustando, por ejemplo, la cantidad de partículas de resina hidroabsorbentes utilizadas, el índice de absorción demuestra una fuerte tendencia a depender de las propiedades únicas de las partículas de resina hidroabsorbentes. Consecuentemente, se han llevado a cabo varios estudios hasta el momento para conseguir un índice de absorción de agua superior para las partículas de resina hidroabsorbentes.

[0004] Por ejemplo, con respecto a la polimerización acuosa, se ha descrito un método para reticular la proximidad de la superficie de una resina porosa obtenida en presencia de un agente espumante (véase bibliografía de patente 1).

[0005] Además, con respecto a la polimerización de suspensión de fase inversa, se describe un método en el que una solución acuosa de ácido acrílico/acrilato se suspende en un solvente de hidrocarburo alicíclico o alifático en presencia de un surfactante que tiene un valor HLB de 8 a 12 seguido de la realización de la polimerización de suspensión en fase inversa en el ácido acrílico/acrilato (véase bibliografía de patente 2), mientras se describe otro método en el que un monómero insaturado hidrosoluble etilénicamente se polimeriza en presencia de una resina hidroabsorbente que tiene un índice de absorción de agua diferente (véase bibliografía de patente 3).

[0006] La WO2011/065368 divulga un método de producción de partículas de resina hidroabsorbentes que comprende la preparación de un polímero de hidrogel polimerización de suspensión de inversión de fase de un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble en un solvente de hidrocarburo en la ausencia de un agente reticulado interno pero en presencia de un surfactante con un HLB de 8 a 12 y realizando una reacción post reticulación del polímero de hidrogel.

[0007] La EP0349240A2 divulga resinas hidroabsorbentes. La solución acuosa de monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble tiene una viscosidad de 15 cps o más. Un éster de ácido graso de sacarosa y/o éster de ácido graso de poliglicerol se usa en un agente de dispersión.

55 Bibliografía de patente

[0008]

60 [Bibliografía de patente 1] WO97/3114
 [Bibliografía de patente 2] Solicitud de patente japonesa abierta a consulta n.º: S56-131608
 [Bibliografía de patente 3] Solicitud de patente japonesa abierta a consulta n.º: H9-151224

65 Resumen de invención

Problema técnico

5 [0009] Además, un ejemplo de un método típicamente usado para mejorar el índice de absorción de agua de las partículas de resina hidroabsorbentes consiste en reducir el tamaño de partícula de las partículas de resina hidroabsorbentes. Sin embargo, cuando el tamaño de partícula de las partículas de resina hidroabsorbentes se reduce, la fluidez se vuelve pobre y la facilidad de manipulación de las partículas tiende a hacerse difícil. Por consiguiente, se busca un método que mejore el índice de absorción de agua de las partículas de resina hidroabsorbentes mientras que se mantiene un tamaño de partícula adecuado.

10 [0010] Aquí, según un estudio llevado a cabo por los inventores de la presente invención, la partícula de resina hidroabsorbente descrita en la WO 97/3114 no pudo satisfacer los requisitos tanto de tamaño de partícula como de índice de absorción de agua. Además, según un estudio llevado a cabo por los inventores de la presente invención, aunque las partículas de resina hidroabsorbentes descritas en la solicitud de patente japonesa accesible al público n.º: S56-131608 y la solicitud de patente japonesa accesible al público n.º: H9-151224 tienen un tamaño de partícula comparativamente grande y tienen un índice superior de facilidad de manipulación y de absorción de agua, dado que el medio de dispersión de hidrocarburo usado cuando se producen las partículas permanece en las partículas en forma de un componente volátil, por ejemplo, se genera un mal olor después de la absorción de agua. Como resultado, existe la posibilidad de que el olor generado durante el uso de productos que contienen las partículas de resina hidroabsorbentes afecte a la comodidad de los usuarios (por ejemplo quienes lo llevan). Además, también se desea que la cantidad de componentes volátiles residuales sea baja desde el punto de vista de consideración para el entorno en el proceso de producción y mejora de la absorción de agua.

20 [0011] Un objeto principal de la presente invención es proporcionar un método que permita producir partículas de resina hidroabsorbentes que tengan facilidad de manipulación superior, tengan un índice de absorción de agua superior y tenga un contenido de componente volátil residual bajo.

Solución al problema

30 [0012] La presente invención se refiere a un método de producción de partículas de resina hidroabsorbentes proporcionado por un primer paso de polimerización que incluye la polimerización de un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble en una suspensión que contiene un líquido oleaginoso que contiene un medio de dispersión de hidrocarburo y un líquido acuoso que contiene un solvente acuoso y el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble, el solvente acuoso que contiene agua cuyo líquido acuoso se dispersa en el líquido oleaginoso; donde el líquido acuoso tiene una viscosidad de 20 mPa·s o más a 20°C, donde la suspensión además contiene un surfactante que tiene un valor HLB de 7 a 16, el surfactante es un éster de ácido graso de sorbitán, donde el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble es al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico y sales derivadas, ácido metacrílico y sales derivadas, acrilamida, metacrilamida y N.N dimetilacrilamina y donde el líquido acuoso contiene además un espesante hidrosoluble y el espesante hidrosoluble contiene al menos un tipo de compuesto seleccionado de hidroxialquil celulosas, hidroxialquil alquil celulosas y carboxialquil hidroxialquil celulosas.

45 [0013] Las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas por el método anteriormente mencionados tienen un índice de absorción de agua mayor. Además, ya que las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas por el método anteriormente mencionado tienen un tamaño de partícula de un tamaño adecuado, tienen una facilidad de manejo superior y ya que tienen un contenido en componente volátil residual bajo son capaces de disminuir el problema de la generación de mal olor después de la absorción de agua.

50 [0014] El contenido de componente volátil residual de las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes se puede reducir además como resultado del líquido acuoso conteniendo el espesante hidrosoluble específico anteriormente descrito.

55 [0015] Como resultado de la suspensión que contiene el surfactante específico anteriormente descrito, el estado de una suspensión de fase inversa de tipo O/A formada por una fase continua en forma del líquido oleaginoso (O) y una fase discontinua en forma del líquido acuoso (A) es más favorable, y una forma preferible de partículas de resina hidroabsorbentes tiende a obtenerse fácilmente en un tamaño de partícula preferible.

60 [0016] El medio de dispersión de hidrocarburo anteriormente mencionado puede contener al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos de cadena que tienen de 6 a 8 átomos de carbono e hidrocarburos alicíclicos que tienen de 6 a 8 átomos de carbono.

Efectos ventajosos de la invención

65 [0017] Las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas por el método de producción de la presente invención son capaces de tener un índice de hidroabsorción superior. Además, dado que las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas por el método de la presente invención tienen un tamaño de partícula de un tamaño

adecuado, tienen facilidad de manipulación superior. Además, dado que el contenido de componente volátil residual de las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas por el método de la presente invención es bajo, pueden disminuir el problema de la generación de un mal olor después de la absorción de agua.

5 Breve descripción de dibujos

[0018]

- 10 La fig. 1 es una vista en sección transversal que muestra un artículo absorbente;
 La fig. 2 es una vista en sección transversal que muestra un material de bloqueo de agua; y
 La fig. 3 es un diagrama esquemático que muestra un equipo para medir la capacidad de hinchamiento.

Descripción de las formas de realización

15 [0019] Lo siguiente proporciona una explicación de formas de realización de la presente invención.

[0020] El índice de hidroabsorción de la solución salina fisiológica de las partículas de resina hidroabsorbentes producidas usando el método, según la presente invención puede ser de 1 segundo a 15 segundos o de 1 segundo a 20 segundos. Como resultado de hacer que el índice de hidroabsorción esté en el intervalo anteriormente mencionado, o en otras palabras, como resultado de que las partículas de resina hidroabsorbentes tengan tal índice de hidroabsorción superior, las partículas de resina hidroabsorbentes son capaces de prevenir eficazmente las fugas cuando se usa en un artículo absorbente o material de bloqueo de agua y similar. Desde el mismo punto de vista, el índice de hidroabsorción también puede ser de 1 segundo a 12 segundos, de 2 segundos a 10 segundos, de 2 segundos a 8 segundos o de 2 segundos a 6 segundos.

20 [0021] El tamaño de partícula medio de las partículas de resina hidroabsorbentes producidas usando el método según la presente invención puede ser de 100 μm a 600 μm . Como resultado de que el tamaño de partícula medio esté dentro de este intervalo, la facilidad de manipulación de las partículas de resina hidroabsorbentes durante la producción de un material absorbente se puede mantener de forma particularmente favorable y el grosor del material absorbente se puede reducir. Desde el mismo punto de vista, el tamaño de partícula medio también puede ser de 110 μm a 500 μm , de 120 μm a 500 μm , de 120 μm a 400 μm , de 140 μm a 400 μm , de 140 μm a 350 μm o de 150 μm a 350 μm .

35 [0022] El contenido de componente volátil residual de las partículas de resina hidroabsorbentes producidas usando el método según la presente invención puede ser de 1,5% en peso o menos. Como resultado de hacer que el contenido de componente volátil residual esté dentro de este intervalo, o en otras palabras, como resultado de que las partículas de resina hidroabsorbentes tengan un contenido de componente volátil residual bajo, la comodidad del que usa un artículo absorbente, por ejemplo, se puede mejorar inhibiendo de forma particularmente eficaz la generación de un mal olor cuando las partículas de resina hidroabsorbentes han absorbido agua. Desde el mismo punto de vista, el contenido de componente volátil residual también puede ser 1,3% en peso o menos, 1,2% en peso o menos, de 0,001% en peso a 1,2% en peso, de 0,001% en peso a 1,0% en peso, de 0,01% en peso a 1,0% en peso, de 0,01% en peso a 0,8% en peso, de 0,01% en peso a 0,6% en peso o de 0,01% en peso a 0,45% en peso.

45 [0023] Aunque no hay limitaciones particulares en el área de superficie específica de las partículas de resina hidroabsorbentes, producidas usando el método según la presente invención, desde el punto de vista de la mejora índice de hidroabsorción puede ser 0.08 m^2/g o más, 0.1 m^2/g a 2.0 m^2/g , 0.12 m^2/g a 1.0 m^2/g o 0.14 m^2/g to 0.5 m^2/g .

50 [0024] Aunque no hay limitaciones particulares en la capacidad de hidroabsorción de la solución salina fisiológica de las partículas de resina hidroabsorbentes producidas usando el método según la presente invención, desde el punto de vista de mejorar el volumen de absorción de un artículo absorbente, puede ser de 30 g/g a 90 g/g, de 35 g/g a 80 g/g, de 45 g/g a 75 g/g, de 50 g/g a 70 g/g o de 55 g/g a 65 g/g.

55 [0025] La capacidad de hinchamiento en equilibrio (valor de 10 minutos) de las partículas de resina hidroabsorbentes (que se puede denominar sencillamente como la capacidad de hinchamiento en equilibrio) puede ser de 20 mm o más. Como resultado de que las partículas de resina hidroabsorbentes tengan una alta capacidad de hinchamiento de esta manera, cuando las partículas de resina hidroabsorbentes se usan en un material de bloqueo de agua para cables, pueden mostrar una presión al hinchamiento adecuada hasta un grado que mantenga los efectos preventivos de penetración de agua durante un periodo de tiempo largo mientras que no promueve el deterioro del material de base del cable después de haber evitado la permeación inicial de agua provocada por grietas en el cable. Desde el mismo punto de vista, la capacidad de hinchamiento en equilibrio también puede ser de 21 mm a 40 mm, de 22 mm a 35 mm o de 23 mm a 30 mm.

65 [0026] La proporción de la capacidad de hinchamiento inicial (valor de 1 minuto) a la capacidad de hinchamiento en equilibrio (proporción de hinchamiento inicial) de las partículas de resina hidroabsorbentes puede ser de 60%

a 100%. Como resultado de que las partículas de resina hidroabsorbentes tengan una alta proporción de hinchamiento inicial de esta manera, cuando las partículas de resina hidroabsorbentes se usan en un material de bloqueo de agua para cables, la permeación inicial de agua provocada por grietas en el cable se puede evitar de forma más fiable. Desde el mismo punto de vista, la proporción de hinchamiento inicial puede ser de 75% a 98% o de 90% a 95%.

[0027] El índice de hidroabsorción explicado previamente de la solución salina fisiológica, el tamaño de partícula medio, el contenido de componente volátil residual, el área de superficie específica, la capacidad de hidroabsorción de la solución salina fisiológica, la capacidad de hinchamiento en equilibrio y la proporción de hinchamiento inicial son valores todos que se miden según los métodos que se van a describir posteriormente en los ejemplos.

[0028] La resina usada para componer las partículas de resina hidroabsorbentes se puede seleccionar de modo que el índice de hidroabsorción de la solución salina fisiológica, el tamaño de partícula medio y el contenido de componente volátil residual estén en los intervalos numéricos previamente descritos. Un ejemplo de una resina obtenida mediante la polimerización de un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble (un polímero con un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble como una unidad monomérica) se puede usar. Un ejemplo de una resina obtenida mediante la polimerización de un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble incluye un ácido poliacrílico neutralizado. Un ejemplo de un método usado para polimerizar el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble incluye la polimerización de suspensión de fase inversa llevada a cabo en un medio de dispersión de hidrocarburo y en presencia de un surfactante. Las partículas de resina hidroabsorbentes pueden contener como un ingrediente principal de las mismas un polímero que contiene un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble como una unidad monomérica. Por ejemplo, la proporción del polímero puede ser 50 partes en peso o más con respecto a las 100 partes en peso de las partículas de resina hidroabsorbente.

[0029] En el caso de producir la partícula de resina hidroabsorbente utilizando un agente de dispersión polimérico hidrofílico se va a describir posteriormente, la partícula de resina hidroabsorbente resultante puede contener el agente de dispersión polimérico hidrofílico. El contenido del agente de dispersión polimérico hidrofílico en la partícula de resina hidroabsorbente puede ser, por ejemplo, de 0,001 partes en peso a 10 partes en peso, de 0,005 partes en peso a 5 partes en peso, de 0,01 partes en peso a 3 partes en peso o de 0,01 partes en peso a 1,5 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso de la partícula de resina hidroabsorbente. Estos contenidos se pueden derivar de la misma manera que el contenido (cantidad usada) de agente de dispersión polimérico hidrofílico con respecto a las 100 partes en peso del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble que se describirá posteriormente en la explicación del método de producción de la partícula de resina hidroabsorbente.

[0030] Las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes pueden contener el espesante hidrosoluble. El contenido de espesante hidrosoluble en las partículas de resina hidroabsorbentes puede ser, por ejemplo, de 0,05 partes en peso a 20 partes en peso, de 0,2 partes en peso a 10 partes en peso, de 0,4 partes en peso a 5 partes en peso o de 0,6 partes en peso a 3 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso de las partículas de resina hidroabsorbentes (fracción sólida polimérica). El contenido de espesante hidrosoluble se obtiene de la misma manera que el contenido (cantidad usada) de espesante hidrosoluble con respecto a las 100 partes en peso del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble que se va a describir posteriormente en la explicación del método de producción de las partículas de resina hidroabsorbentes.

[0031] Las partículas de resina hidrosolubles también pueden contener un aditivo tal como un estabilizador resistente al calor, agente antioxidante o antibacteriano correspondiente al fin de uso. Aunque varía según la aplicación de las partículas de resina hidroabsorbentes, el tipo de aditivo, las cantidades de estos aditivos pueden ser de 0,001 partes en peso a 10 partes en peso, de 0,01 partes en peso a 5 partes en peso o de 0,1 partes en peso a 2 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso de las partículas de resina hidroabsorbentes (fracción sólida polimérica).

[0032] A continuación, se aporta una explicación de un ejemplo de un método de polimerización de suspensión de fase inversa. Las partículas de resina hidroabsorbentes se pueden obtener, por ejemplo, mediante un método en el que el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble definido aquí anteriormente se somete a polimerización de suspensión de fase inversa utilizando un iniciador de polimerización de radicales en una suspensión que contiene un líquido oleaginoso que contiene un surfactante, un medio de dispersión de hidrocarburo y, según sea necesario, un agente de dispersión polimérico hidrofóbico, y un líquido acuoso que contiene el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble. Por ejemplo, al menos uno de los siguientes métodos de producción 1 a 3 se pueden emplear para este método. El método de producción 2 es según la invención. Los métodos de producción 1 y 3 no son según la invención.

[0033] Es decir, las partículas de resina hidroabsorbentes se pueden obtener mediante un método en el que la polimerización de la suspensión de fase inversa se realiza utilizando un surfactante con un valor HLB de 6 o superior y un líquido acuoso que contiene un agente de dispersión de polímero hidrofílico (método de producción 1), un método donde la polimerización de suspensión de fase inversa se realiza utilizando un surfactante con un

valor HLB de 7 a 16 como se ha definido aquí anteriormente y un líquido acuoso que tiene una viscosidad a 20°C de 20 mPa·s o superior y/o que contiene un espesante hidrosoluble como se ha definido aquí anteriormente (método de producción 2), o un método donde un líquido acuoso separado se añade a una suspensión que contiene un polímero gelatinizado que contiene agua a 45°C o superior obtenido por polimerización de suspensión de fase inversa utilizando una suspensión con un surfactante que tiene un valor HLB de 6 o superior y un líquido acuoso, seguido de la realización de la polimerización de suspensión de fase inversa (método de producción 3).

[0034] En el caso de que la polimerización de suspensión de fase inversa utilizando un surfactante con un valor HLB de 6 o superior, dado que el estado de una suspensión de fase inversa de tipo O/A, que se forma por una fase continua en forma de un líquido oleaginoso (O) y una fase discontinua en forma de un líquido acuoso (A), se pueda mantener favorablemente, tiende a ser posible que se formen irregularidades de superficie finas tanto uniformemente como en una gran cantidad en la superficie de las partículas de resina hidroabsorbentes. El grado de las irregularidades de la superficie se puede representar por el área de superficie específica de las partículas de resina hidroabsorbentes. Las partículas de resina hidroabsorbentes que tienen una gran cantidad de irregularidades de superficie en su superficie tienen una gran área de superficie específica, y tienden a mostrar un alto índice de hidroabsorción. Por otro lado, en el caso de la polimerización de suspensión de fase inversa utilizando un surfactante, la interfaz entre el líquido acuoso y el líquido oleaginoso se activa fuertemente. Consecuentemente, durante la suspensión en fase inversa la polimerización se puede deber a que el medio de dispersión de hidrocarburo fino en el líquido oleaginoso se incorpora fácilmente en el líquido acuoso, el contenido de componente volátil residual de las partículas de resina hidroabsorbentes tiende a aumentar. De esta manera, aunque las partículas de resina hidroabsorbentes con un área de superficie específica grande tiendan a tener un alto índice de hidroabsorción, también hay una tendencia fuerte hacia la generación de un mal olor después de la absorción de agua.

[0035] Sin embargo, las partículas de resina hidroabsorbentes producidas usando el método según la presente forma de realización, que no solo tienen un índice de hidroabsorción alto sino que también son superiores en cuanto a la generación de un mal olor después de la absorción de agua, se puede obtener utilizando al menos uno de los métodos de producción anteriormente mencionados 1 a 3. A continuación se proporciona una explicación detallada de estos métodos de producción.

(Método de producción 1, no según la invención)

[0036] El método de producción 1 dispone de un paso de polimerización que comprende la polimerización de un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble en una suspensión que contiene un líquido oleaginoso que contiene un medio de dispersión de hidrocarburo y un líquido acuoso que contiene un solvente acuoso y el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble, el líquido acuoso se dispersa en el líquido oleaginoso. La polimerización anteriormente mencionada es la polimerización de suspensión de fase inversa de tipo O/A donde la polimerización se realiza usando el líquido oleaginoso (O) que contiene el medio de dispersión de hidrocarburo para la fase continua y utilizando la fase acuosa (A) que contiene agua para la fase discontinua en forma de gotitas dispersada en la fase continua.

[0037] La suspensión anteriormente mencionada contiene un surfactante que tiene un valor HLB de 6 o superior. Además, el líquido acuoso además contiene un agente de dispersión polimérico hidrofílico.

[0038] El valor HLB del surfactante puede ser de 6 a 16, de 7 a 16, de 8 a 12 o de 8,5 a 10,5. Como resultado del valor HLB del surfactante dentro de estos intervalos, el estado de la suspensión de fase inversa de tipo O/A se vuelve más favorable, y se tiende a obtener partículas que tienen un tamaño de partícula más preferible y un índice de hidroabsorción superior.

[0039] Ejemplos de surfactantes incluyen surfactantes no iónicos tales como ésteres de ácido graso de sorbitano, ésteres de ácido graso de (poli)glicerol (donde "(poli)" se refiere tanto al caso de que el prefijo "poli" esté presente como al caso en el que esté ausente, y para su aplicación de forma similar en adelante), ésteres de ácido graso de sacarosa, ésteres de ácido graso de polioxietileno sorbitano, ésteres de ácido graso de polioxietileno glicerol, ésteres de ácido graso de sorbitol, ésteres de ácido graso de polioxietileno sorbitol, ésteres de polioxietileno alquil, ésteres de polioxietileno fenil alquil, aceites castóreos de polioxietileno, aceites castóreos hidrogenados de polioxietileno, ésteres de polioxietileno de condensación de alquil-aril-formaldehído, copolímeros en bloque de polioxietileno-polioxipropileno, ésteres de polioxietileno polioxipropil alquil y ésteres de ácido graso de polietilenglicol; y, surfactantes aniónicos tales como sales de ácido graso, sulfonatos de alquilbenceno, tauratos de alquilmetilo, ésteres de sulfato de ésteres de polioxietileno alquil fenil, sulfonatos de ésteres de polioxietileno alquil, ésteres de fosfato de ésteres de polioxietileno alquil y ésteres de fosfato de ésteres de polioxietileno alquil alil. Desde el punto de vista de un estado favorable de la suspensión de fase inversa tipo O/A, que facilita la obtención de partículas de resina hidroabsorbentes con un tamaño de partícula preferible y disponibilidad industrial, el surfactante puede ser al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en ésteres de ácido graso de sorbitano, ésteres de ácido graso de poliglicerol y ésteres de ácido graso de sacarosa, y desde el punto de vista de mejorar el rendimiento de las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes tal y como se ha

descrito anteriormente, el surfactante puede ser un éster de ácido graso de sorbitano. Se puede utilizar un solo tipo de cada uno de estos surfactantes o se pueden utilizar dos o más tipos en combinación.

5 [0040] Desde el punto de vista de la estabilización del estado de la suspensión de fase inversa tipo O/A y seleccionando una cantidad eficaz usada que permita la obtención de efectos estabilizantes de la suspensión, la cantidad de surfactante usada puede ser de 0,1 partes en peso a 5 partes en peso, de 0,2 partes en peso a 3 partes en peso o de 0,4 partes en peso a 2 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso del líquido acuoso. Normalmente, la proporción de cada componente se puede calcular asumiendo que el peso total del solvente acuoso, el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble, el agente de dispersión polimérico hidrofílico y el espesante hidrosoluble que se van a describir posteriormente es igual al peso del líquido acuoso. Sin embargo, esto no significa que el agente de dispersión polimérico hidrofílico y el espesante hidrosoluble sean siempre componentes esenciales del líquido acuoso.

15 [0041] El líquido acuoso en el método de producción 1 contiene el solvente acuoso que contiene agua, el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble, el agente de dispersión polimérico hidrofílico, y dependiendo del caso, varios tipos de aditivos. El solvente acuoso está principalmente compuesto por agua y también puede contener otros solventes hidrofílicos.

20 [0042] El agente de dispersión polimérico hidrofílico es, por ejemplo, un agente de dispersión polimérico en el que su cantidad que se disuelve en 100 g de agua a 25°C puede ser de 0,001 g a 200 g, de 0,05 g a 150 g o de 0,1 g a 100 g.

25 [0043] El agente de dispersión hidrofílico puede ser al menos un tipo de compuesto polimérico seleccionado del grupo que consiste en, por ejemplo, alcohol polivinílico (PVA), polivinilpirrolidona (PVP), polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol, copolímero en bloque de polietilén glicol-polipropilén glicol, poliglicerol, glicerina de polioxietileno, glicerina de polioxipropileno, copolímero de glicerina de polioxietileno-polioxipropileno y éster de ácido graso de sorbitano de polioxietileno. Entre estos, el agente de dispersión polimérico hidrofílico puede ser al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, polietilenglicol, polipropilenglicol y poliglicerol, y desde el punto de vista del efecto de reducción del contenido de componente volátil residual, puede ser polivinilpirrolidona o polivinil alcohol. Se puede utilizar solo un tipo de cada uno de estos agentes de dispersión poliméricos hidrofílicos o se pueden utilizar dos o más tipos en combinación.

35 [0044] Aunque la polivinilpirrolidona y alcohol polivinílico enumerados como ejemplos de la dispersión polimérica hidrofílica se usan también típicamente como espesantes, se descubrió de forma imprevista que el contenido de componente volátil residual es reducido incluso si están contenidos en una pequeña cantidad que no causa casi ningún aumento en la viscosidad del líquido acuoso.

40 [0045] Aunque el mecanismo por el que el contenido del componente volátil residual se reduce como resultado de que el líquido acuoso proporcionado para la polimerización de la suspensión de fase inversa que contiene un agente de dispersión polimérico hidrofílico no está claro, una razón posible es que el agente de dispersión polimérico hidrofílico estabiliza la separación y la unificación de gotitas del líquido acuoso en una suspensión de fase inversa tipo O/A. Más específicamente, se supone que dado que el agente de dispersión polimérico hidrofílico protege eficazmente la proximidad de la superficie interna de las gotitas de líquido acuoso, la frecuencia a la que el medio de dispersión de hidrocarburo se incorpora en las gotitas de líquido acuoso durante las colisiones entre las gotitas de líquido acuoso se disminuye, inhibiendo así la formación de estructuras de tipo O/A/O.

50 [0046] Aunque la cantidad de agente de dispersión polimérico hidrofílico usada no se puede determinar uniformemente dado que la cantidad preferible del mismo varía según el tipo y peso molecular del mismo, la cantidad puede ser, por ejemplo, de 0,001 partes en peso a 10 partes en peso, de 0,005 partes en peso a 5 partes en peso, de 0,01 partes en peso a 3 partes en peso o de 0,01 partes en peso a 1,5 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble. En el caso de que la cantidad del agente de dispersión polimérico hidrofílico usado sea de 0,001 partes en peso o más, el efecto de reducir el contenido del componente volátil residual se obtiene hasta un grado más alto, mientras que en el caso de que la cantidad sea de 10 partes en peso o menos, tienden a obtenerse efectos que corresponden a la cantidad usada, haciéndolo más económico.

60 [0047] El peso molecular del agente de dispersión polimérico hidrofílico no está particularmente limitado, y está dentro del intervalo que permite que el agente de dispersión polimérico hidrofílico muestre afinidad para el solvente acuoso (y particularmente, agua) y uniformemente se disperse en el líquido acuoso. El peso molecular promedio en peso del agente de dispersión polimérico hidrofílico puede ser de 2.000 a 5.000.000, de 5.000 a 3.000.000, de 10.000 a 2.000.000, de 20.000 a 1.500.000 o de 30.000 a 1.500.000. Como resultado de hacer que el peso molecular del agente de dispersión polimérico hidrofílico esté en estos intervalos, hay una tendencia a conseguir un tamaño de partícula adecuado mientras que se puede mejorar de forma particularmente notable el efecto de reducir el contenido de componente volátil residual. El peso molecular promedio en peso

anteriormente mencionado es un valor medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) que se convierte usando óxido de polietileno como estándar. No hay limitaciones particulares en el grado de saponificación en el caso de que el agente de dispersión polimérico hidrofílico sea alcohol polivinílico. Desde el punto de vista de la solubilidad en el agua y el efecto de la reducción del contenido de componente volátil residual, el grado de saponificación del alcohol polivinílico puede ser de 65% a 100%, de 75% a 98%, de 80% a 95% o de 85% a 90%.

[0048] El monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble es al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico y sales derivadas, ácido metacrílico y sales derivadas, acrilamida, metacrilamida y N,N-dimetilacrilamida, puede ser al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico y sales derivadas, ácido metacrílico y sales derivadas y acrilamida, y desde el punto de vista de mayor seguridad mejorada, puede ser al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico y sales derivadas y ácido metacrílico y sales derivadas.

[0049] La concentración del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble en el líquido acuoso puede estar en el intervalo de 20% en peso a la concentración saturada basada en el líquido acuoso (peso total del solvente acuoso, monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble, agente de dispersión polimérico hidrofílico y un espesante hidrosoluble que se describirá posteriormente). Además, desde el punto de vista de facilitar la obtención de partículas de resina hidroabsorbentes con un tamaño de partícula preferible debido a un estado favorable de la suspensión de fase inversa tipo O/A, y mejorar la capacidad de hinchamiento de las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes, la concentración anteriormente mencionada puede ser de 25% en peso a 50% en peso, de 30% en peso a 45% en peso o de 35% en peso a 42% en peso.

[0050] En caso de que el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble tenga un radical ácido a modo de ácido (met)acrílico o ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el grupo ácido se puede neutralizar mediante un agente neutralizante alcalino tal como una sal metálica alcalina para formar una sal. Ejemplos de agentes neutralizantes alcalinos incluyen soluciones acuosas de hidróxido sódico, hidróxido potásico y amoníaco. Se puede utilizar un solo tipo de cada uno de estos agentes neutralizantes alcalinos o se pueden utilizar dos o más tipos en combinación.

[0051] Desde el punto de vista de la mejora de la capacidad de hinchamiento mediante el aumento de la presión osmótica de las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes y de la prevención además de problemas relacionados con la seguridad inhibiendo la presencia residual de agente neutralizante alcalino en exceso, el grado de neutralización del agente neutralizante alcalino en todos los grupos ácidos pueden ser de 10 mol% a 100 mol%, de 30 mol% a 90 mol%, de 50 mol% a 80 mol% o de 60 mol% a 78 mol%.

[0052] El líquido acuoso anteriormente mencionado puede contener un iniciador de polimerización por radicales. En este caso, el iniciador de polimerización por radicales puede ser hidrosoluble. Ejemplos de iniciadores de polimerización por radicales incluyen persulfatos tales como persulfato de potasio, persulfato de amonio y persulfato de sodio; peróxidos tales como peróxido de metil etil cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de di-t-butil, peróxido de t-butil cumilo, peroxiacetato de t-butil, peroxiisobutirato de t-butil, peroxipivalato de t-butil y peróxido de hidrógeno; y, compuestos azo tales como 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) dihidrocloruro, 2,2'-azobis[2-(N-fenilamidino)propano] dihidrocloruro, 2,2'-azobis[2-(N-allilamidino)propano] dihidrocloruro, 2,2'-azobis{2-[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il]propano} dihidrocloruro, 2,2'-azobis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida}, 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)-propionamida] y 4,4'-azobis(4-ácido coanovalérico). Se puede usar un solo tipo de cada uno de estos iniciadores de polimerización por radicales o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

[0053] La cantidad del iniciador de polimerización por radicales usada puede ser normalmente de 0,005 mol a 1 mol con respecto a los 100 mol del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble. Si la cantidad del iniciador de polimerización por radicales usada es de 0,005 mol o más, la reacción de polimerización no requiere un periodo de tiempo largo, haciéndolo así eficaz. Si la cantidad usada es de 1 mol o menos, la reacción de polimerización tiende a no producirse rápidamente.

[0054] El iniciador de polimerización por radicales también puede usarse como un iniciador de polimerización de redox usando en combinación con un agente reductor tal como sulfito sódico, bisulfito sódico, sulfato ferroso o ácido L-ascórbico.

[0055] El líquido acuoso puede contener un agente de transferencia de cadena para controlar el rendimiento de hidroabsorción de las partículas de resina hidroabsorbentes. Ejemplos de agentes de transferencia de cadena incluyen hipofosfitos, tiolos, ácidos tiólicos, alcoholes secundarios y aminas.

[0056] El líquido oleaginoso es un líquido hidrofóbico principalmente compuesto por un medio de dispersión de hidrocarburo. El medio de dispersión de hidrocarburo se puede usar como un medio de dispersión del líquido acuoso durante la polimerización de la suspensión de fase inversa.

5 [0057] Ejemplos del medio de dispersión de hidrocarburo incluyen hidrocarburos alifáticos de cadena tales como n-hexano, n-heptano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 3-etilpentano y n-octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, metilciclohexano, ciclopentano, metilciclopentano, trans-1,2-dimetilciclopentano, cis-1,3-dimetilciclopentano y trans-1,3-dimetilciclopentano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno. Se puede utilizar un solo tipo de cada uno de estos medios de dispersión de hidrocarburo o se pueden utilizar dos o más tipos en combinación. El medio de dispersión de hidrocarburo puede ser al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos de cadena que tienen de 6 a 8 átomos de carbono e hidrocarburos alicíclicos que tienen de 6 a 8 átomos de carbono. Desde el punto de vista de un estado favorable de la suspensión de fase inversa tipo O/A, facilitando la obtención de partículas de resina hidroabsorbentes con un índice de hidroabsorción superior y tamaño de partícula preferible, disponibilidad industrial y calidad estable, el medio de dispersión de hidrocarburo puede ser de n-heptano o de ciclohexano. Además, desde el mismo punto de vista, una mezcla de los medios de dispersión de hidrocarburo puede estar, por ejemplo, disponible comercialmente en Exxsol Heptane (ExxonMobil, que contiene de 75% a 85% de n-heptano e hidrocarburos isoméricos).

15 [0058] Desde el punto de vista de eliminar el calor excesivo de la polimerización y facilitar el control de temperatura de la polimerización, la cantidad del medio de dispersión de hidrocarburo contenido en el líquido oleaginoso puede ser de 50 partes en peso a 650 partes en peso, de 70 partes en peso a 550 partes en peso o de 100 partes en peso a 450 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble. Como resultado de hacer que la cantidad del medio de dispersión de hidrocarburo usado sea de 50 partes en peso o más, tiende a ser fácil controlar la temperatura de polimerización. Haciendo que la cantidad del medio de dispersión de hidrocarburo usado sea de 650 partes en peso o menos, la productividad de polimerización tiende a mejorar, haciéndolo así económico.

25 [0059] El líquido oleaginoso también puede contener un agente de dispersión polimérica hidrofóbica. Combinando el uso de un surfactante y un agente de dispersión polimérica hidrofóbica hace posible estabilizar más el estado de la suspensión de fase inversa tipo O/A. Ejemplos de agentes de dispersión polimérica hidrofóbica incluyen polietileno modificado por anhídrido maléico, polipropileno modificado por anhídrido maléico, copolímero de etileno-propileno modificado por anhídrido maléico, EPDM (terpolímero de etileno-propilendieno) modificado por anhídrido maléico, polibutadieno modificado por anhídrido maléico, copolímero de etileno-anhídrido maleico, copolímero de etileno-propileno- anhídrido maleico, copolímero de butadieno- anhídrido maléico, polietileno oxidado, copolímero de etileno- ácido acrílico, etilcelulosa y etil hidroxietil celulosa. Entre estos, polietileno modificado con anhídrido maleico, polipropileno modificado con anhídrido maleico, copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico, polietileno oxidado o copolímero de etileno-ácido acrílico se puede usar en cuanto a estabilidad de la suspensión de fase inversa tipo O/A. Se puede utilizar un solo tipo de cada uno de estos agentes de dispersión polimérica hidrofóbica o se pueden utilizar dos o más tipos en combinación.

40 [0060] La cantidad de agente de dispersión polimérica hidrofóbica contenida en el líquido oleaginoso puede ser de 0,1 partes en peso a 5 partes en peso, de 0,2 partes en peso a 3 partes en peso o de 0,4 partes en peso a 2 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso del líquido acuoso (peso total del solvente acuoso, monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble, agente de dispersión polimérico hidrofílico y espesante hidrosoluble).

45 [0061] El líquido oleaginoso y el líquido acuoso se preparan normalmente cada uno antes de la polimerización en el caso de polimerización de suspensión de fase inversa. La suspensión usada para la polimerización se prepara mediante la mezcla del líquido acuoso preparado y el líquido oleaginoso.

50 [0062] No hay limitaciones particulares en el método usado para incorporar el agente de dispersión polimérico hidrofílico siempre que pueda dispersarse uniformemente en el líquido acuoso antes de la polimerización, y ejemplos de tales métodos incluyen: (a) mezcla del agente de dispersión polimérico hidrofílico en una solución de monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble y disolución para obtener un líquido acuoso, seguido de dispersión de éste en el líquido oleaginoso, (b) separadamente añadir una solución de monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble y una solución acuosa del agente de dispersión polimérico hidrofílico al líquido oleaginoso y dispersarlo en el mismo y (c) dispersar una solución de monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble en el líquido oleaginoso seguido de añadir una solución acuosa del agente de dispersión polimérico hidrofílico y dispersar en el mismo antes de la polimerización. Entre estos, el método de (a) se puede usar desde el punto de vista de reducir más eficazmente el contenido de componente volátil residual.

60 [0063] Un surfactante se puede añadir al líquido oleaginoso.

65 [0064] La temperatura de polimerización cuando se realiza la polimerización de la suspensión de fase inversa (temperatura de la suspensión) no se puede determinar uniformemente dado que varía según el tipo de iniciador de polimerización por radicales usado. Normalmente, desde las punto de vista de acortar el tiempo de polimerización permitiendo que la polimerización avance rápidamente, facilitar la eliminación del calor de la

polimerización y realizar la reacción fácilmente, la temperatura de polimerización puede ser de 20°C a 110°C o de 40°C a 90°C. El tiempo de reacción es normalmente de 0,5 horas a 4 horas.

[0065] Como se ha descrito previamente, un polímero gelatinizado que contiene agua particulado se forma por polimerización del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble. Normalmente, el polímero resultante (polímero gelatinizado con agua) tiene varias formas tales como esférica, granulosa, fragmentada, en forma de confeti o un aglomerado del mismo. En la presente forma de realización, desde el punto de vista de mejorar el área de superficie específica y el índice de hidroabsorción, el polímero gelatinizado que contiene agua puede ser granuloso o puede ser granuloso y tener numerosas protuberancias en su superficie.

[0066] El método de producción 1 puede estar además provisto de un paso de post-reticulación para la reticulación del polímero gelatinizado que contiene agua anteriormente mencionado. El método de producción 1 también puede estar provisto de un paso de secado primario antes del paso de post-reticulación para ajustar el porcentaje en peso de agua en el polímero gelatinizado que contiene agua (contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua) que sea, por ejemplo, de 20% en peso a 130% en peso basado en un valor del 100% en peso para componentes derivados del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble (fracción de sólido polimérico) que compone el polímero gelatinizado que contiene agua.

[0067] Aunque no hay limitaciones particulares en el método de secado del paso de secado primario, ejemplos de los mismos incluyen: (a) un método en el que se elimina agua por destilación azeotrópica de calentamiento del polímero gelatinizado que contiene agua desde el exterior mientras que el polímero gelatinizado que contiene agua dispersado en el líquido oleaginoso (medio de dispersión de hidrocarburo) y el medio de dispersión de hidrocarburo se someten a reflujo, (b) un método donde el polímero gelatinizado que contiene agua se elimina por decantación y secado bajo presión reducida, y (c) un método donde el polímero gelatinizado que contiene agua se filtra con un filtro y se seca bajo presión reducida. En particular, el método de (a) se puede emplear teniendo en cuenta la simplicidad del proceso de producción.

[0068] Las partículas de resina hidroabsorbentes que tienen un rendimiento de hidroabsorción superior se pueden obtener por reticulación de un polímero gelatinizado que contiene agua donde el contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua se ha ajustado a, por ejemplo, de 20% en peso a 130% en peso de la manera anteriormente descrita.

[0069] La post-reticulación del polímero gelatinizado que contiene agua se realiza, por ejemplo, mezclando el polímero gelatinizado que contiene agua con un agente de post-reticulación seguido de calentamiento. El agente de post-reticulación puede ser un compuesto hidrosoluble que tiene un grupo funcional capaz de reaccionar con un grupo funcional contenido en el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble (tal como un grupo carboxilo en el caso de ácido acrílico). Ejemplos de agentes de post-reticulación incluyen polioles tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, glicerina, polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol y poliglicerol; compuestos que tienen dos o más grupos epoxi tales como éter de (poli)etilenglicol diglicidil, éter de (poli)propilenglicol diglicidil y éter de (poli)glicerol diglicidil; compuestos haloepoxi tales como epiclorohidrina, epibromohidrina y α -metilepiclorohidrina; compuestos que tienen dos y más grupos de isocianato tales como 2,4-tolileno diisocianato o hexametileno diisocianato; compuestos de oxetano tales como 3-metil-3-oxetanometanol, 3-etil-3-oxetanometanol, 3-butil-3-oxetanometanol, 3-metil-3-oxetanoetanol, 3-etil-3-oxetanoetanol y 3-butil-3-oxetanoetanol; compuestos de oxazolona tales como 1,2-etilenbisoxazolona; compuestos de carbonato tales como carbonato de etileno; y, compuestos de hidroxialquilamida tales como bis[N,N-di(β -hidroxietil)]adipamida. El agente de post-reticulación puede ser un compuesto que tenga dos o más grupos funcionales dentro de una molécula del mismo que sean capaces de reaccionar con un grupo funcional poseído por el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble. Ejemplos de tales compuestos incluyen polioles, compuestos que tienen dos o más grupos epoxi, compuestos haloepoxi y compuestos que tienen dos o más grupos de isocianato como se ha mencionado anteriormente. Se puede utilizar un solo tipo de cada uno de estos agentes de post-reticulación o se pueden utilizar dos o más tipos en combinación.

[0070] Desde el punto de vista de reactividad superior, el agente de post-reticulación puede ser un compuesto que tenga dos o más grupos epoxi. Desde el punto de vista de alta solubilidad en agua y facilidad de manipulación como un agente de post-reticulación en particular, el agente de post-reticulación puede ser al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en éter de etilenglicol diglicidil, éter de propilenglicol diglicidil, éter de glicerol diglicidil, éter de polietilenglicol diglicidil y éter de poliglicerol glicidil, y desde el punto de vista de la mejora de varios rendimientos de las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes tal y como se ha descrito anteriormente, puede ser éter de etilenglicol diglicidil o éter de propilenglicol diglicidil.

[0071] La cantidad del agente de post-reticulación puede ser de 0,0001 mol a 1 mol, de 0,0005 mol a 0,5 mol, de 0,001 mol a 0,1 mol o de 0,005 mol a 0,05 mol con respecto a los 100 mol del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble usado para formar el polímero gelatinizado que contiene agua. Si la cantidad del agente de post-reticulación es de 0,0001 mol o más, existe una tendencia a que los efectos de la reticulación se demuestren, y el índice de hidroabsorción de las partículas de resina hidroabsorbentes se puede mejorar

además sin provocar que la superficie de las partículas de resina hidroabsorbentes se vuelva viscosa durante la absorción de agua. Si la cantidad del agente de post-reticulación es de 1 mol o menos, la capacidad de hidroabsorción de las partículas de resina hidroabsorbentes tiende a ser capaz de mejorarse adicionalmente sin provocar reticulación excesiva.

5

[0072] La mezcla del polímero gelatinizado que contiene agua y el agente de post-reticulación puede llevarse a cabo después de haber ajustado el contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua para que esté en un intervalo específico con la etapa de secado primario. La reacción de post-reticulación se puede producir más preferiblemente mediante el control del contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua durante la mezcla del polímero gelatinizado que contiene agua y el agente de post-reticulación de esta manera.

10

[0073] El contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua proporcionado para la etapa de post-reticulación puede ser de 20% en peso a 130% en peso, de 25% en peso a 110% en peso, de 30% en peso a 90% en peso, de 35% en peso a 80% en peso o de 40% en peso a 70% en peso. Como resultado de hacer que el contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua esté dentro de estos intervalos, la eficiencia de producción se puede mejorar acortando la etapa de secado primaria mientras se mejora además el rendimiento de hidroabsorción con la reacción de post-reticulación.

15

[0074] El contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua se puede determinar mediante el cálculo del valor obtenido añadiendo la cantidad de agua usada como necesaria cuando la mezcla del agente de post-reticulación con el valor obtenido restando la cantidad de agua extraída al exterior por la etapa de secado primario de la cantidad de agua contenida en el líquido acuoso antes de la polimerización (la cantidad de agua del gel secado primario), como la cantidad de agua del polímero gelatinizado que contiene agua, seguido por el cálculo de la proporción de la cantidad anteriormente mencionada de agua del polímero gelatinizado que contiene agua al peso del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble que compone el polímero gelatinizado que contiene agua.

20

25

[0075] El peso de los componentes derivados del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble que componen el polímero gelatinizado que contiene agua se determina calculando como la fracción de sólidos de polímero teórico del peso total del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble usado en la reacción de polimerización.

30

[0076] Cuando se mezcla el polímero gelatinizado que contiene agua y el agente de post-reticulación, se puede añadir agua como un solvente que disuelve el agente de post-reticulación para dispersar uniformemente el agente de post-reticulación. Desde el punto de vista de dispersar uniformemente el agente de post-reticulación mientras se mejora la economía del proceso acortando racionalmente la etapa de secado, la proporción en peso de la cantidad de agua del gel secado primario (polímero gelatinizado que contiene agua) y la cantidad de agua añadida con el agente de post-reticulación puede ser de 100:0 a 60:40, de 99:1 a 70:30, de 98:2 a 80:20 o de 98:2 a 90:10. Se puede utilizar un solo solvente orgánico hidrofílico en lugar de o en combinación con agua. Ejemplos de solventes orgánicos hidrofílicos incluyen alcoholes inferiores tales como metanol, alcohol etílico e alcohol de isopropilo; cetonas tales como acetona y metil etil cetona; éteres tales como dioxano y tetrahidrofurano; amidas tales como N,N-dimetilformamida; y, sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido. Se puede utilizar un solo tipo de cada uno de estos solventes o se pueden utilizar dos o más tipos en combinación, según sea necesario.

35

40

45

[0077] La temperatura de reacción de la reacción de post-reticulación puede ser de 60°C o superior, de 70°C a 200°C o de 80°C a 150°C. Como resultado de hacer que la temperatura de reacción sea de 60°C o superior, la reacción de post-reticulación se acelera y la reacción tiende a no requerir una cantidad excesiva de tiempo. Como resultado de hacer que la temperatura de reacción sea de 200°C o inferior, el deterioro de las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes y una reducción en el rendimiento de hidroabsorción tiende a poderse inhibir.

50

[0078] Aunque el tiempo de reacción de la reacción de post-reticulación puede no estar uniformemente determinado dado que varía según la temperatura de reacción, el tipo del agente de post-reticulación y la cantidad del agente de post-reticulación, puede ser, por ejemplo, de 1 minuto a 300 minutos o de 5 minutos a 200 minutos.

55

[0079] El método de producción 1 también puede estar provisto de un paso de secado secundario para eliminar más agua y el medio de dispersión de hidrocarburo por destilación aplicando energía tal como calor desde el exterior después de haber llevado a cabo la reacción de post-reticulación. Llevar a cabo este paso de secado secundario tiende a permitir obtener partículas de resina hidroabsorbentes que tienen fluidez superior.

60

[0080] No hay limitaciones particulares en el método de la etapa de secado secundario, y ejemplos de los mismos incluyen: (a) un método en el que el agua y el medio de dispersión de hidrocarburo se eliminan simultáneamente por destilación de una mezcla de partículas de resina dispersadas en el líquido oleaginoso

65

(medio de dispersión de hidrocarburo) después de la reacción de post-reticulación, (b) un método donde las partículas de resina se eliminan por decantación y luego se secan bajo presión reducida, y (c) un método donde las partículas de resina se filtran con un filtro y se secan bajo presión reducida. Entre estos, el método (a) se puede emplear teniendo en cuenta la simplicidad del proceso de producción.

5 [0081] Según el método de producción 1, se pueden obtener partículas de resina hidroabsorbentes. Las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes tienen un tamaño de partícula de un tamaño adecuado, un índice de hidroabsorción superior, y un contenido de componente volátil residual bajo.

10 (Método de producción 2, según la invención)

[0082] El método de producción 2 dispone de un paso de polimerización que comprende la polimerización de un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble definido anteriormente en una suspensión que contiene un líquido oleaginoso que contiene un medio de dispersión de hidrocarburo y un líquido acuoso que contiene un solvente acuoso y el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble, el líquido acuoso se dispersa en el líquido oleaginoso. La polimerización anteriormente mencionada es polimerización de suspensión de fase inversa de tipo O/A donde la polimerización se realiza usando el líquido oleaginoso (O) que contiene el medio de dispersión de hidrocarburo para la fase continua y utilizando la fase acuosa (A) que contiene agua para la fase discontinua en forma de gotitas dispersada en la fase continua. El líquido acuoso tiene una viscosidad de 20 mPa·s o más a 20°C.

[0083] La suspensión anteriormente mencionada además contiene un surfactante que tiene un valor HLB de 7 a 16, el surfactante es un éster de ácido graso de sorbitán.

25 [0084] La cantidad de surfactante usada se puede ajustar en el mismo intervalo que en el ejemplo de producción 1. En el caso de no utilizar un agente de dispersión polimérico hidrofílico, la cantidad de surfactante usada se puede ajustar normalmente teniendo en cuenta el peso total del solvente acuoso, el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble y un espesante hidrosoluble, que sea igual al peso del líquido acuoso.

30 [0085] En el método de producción 2, el líquido acuoso contiene un solvente acuoso que contiene agua, el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble y, dependiendo del caso, varios tipos de aditivos tal como un espesante hidrosoluble. El solvente acuoso está compuesto principalmente por agua y también puede contener otros solventes hidrofílicos.

35 [0086] La viscosidad del líquido acuoso en el método de producción 2 a 20°C es de 20 mPa·s o más. Esta viscosidad también puede ser de 20 mPa·s a 500.000 mPa·s, de 25 mPa·s a 500.000 mPa·s, de 25 mPa·s a 200.000 mPa·s, de 30 mPa·s a 200.000 mPa·s, de 30 mPa·s a 100.000 mPa·s, de 35 mPa·s a 100.000 mPa·s, de 35 mPa·s a 50.000 mPa·s, de 40 mPa·s a 50.000 mPa·s o de 40 mPa·s a 10.000 mPa·s. El contenido de componente volátil residual se puede reducir de forma particularmente notable haciendo que esta viscosidad sea de 20 mPa·s o más. Además, la transferencia del líquido acuoso tiende a hacerse más fácil haciendo que esta viscosidad sea de 500.000 mPa·s o menos. La viscosidad anteriormente mencionada del líquido acuoso es un valor obtenido cuando se mide a 20°C y 60 r.p.m. con un viscosímetro rotativo Brookfield (LVDV-1).

45 [0087] El líquido acuoso contiene un espesante hidrosoluble para el fin de obtener un líquido acuoso que tenga la viscosidad anteriormente descrita. La cantidad de este espesante hidrosoluble que se disuelve en 100 g de agua a 25°C puede ser de 1 g a 300 g, de 3 g a 250 g o de 5 g a 200 G. El espesante hidrosoluble es al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en hidroxialquil celulosas, hidroxialquil alquil celulosas y carboxialquil hidroxialquil celulosas, y también puede ser hidroxietil celulosa e hidroxipropil celulosa. La hidroxietil celulosa y la hidroxipropil celulosa son altamente solubles en soluciones acuosas, realizan más fácilmente el efecto de aumento de la viscosidad de una solución acuosa, y son capaces de reducir además el contenido de componente volátil residual de la partícula de resina hidroabsorbente. Se puede utilizar un solo tipo de cada uno de estos espesantes hidrosolubles o se pueden utilizar dos o más tipos en combinación.

55 [0088] Aunque no hay limitaciones particulares de la cantidad del espesante hidrosoluble en caso de que el líquido acuoso contenga un espesante hidrosoluble, puede ser, por ejemplo de 0,05 partes en peso a 20 partes en peso, de 0,2 partes en peso a 10 partes en peso, de 0,4 partes en peso a 5 partes en peso o de 0,6 partes en peso a 3 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble. El efecto de aumento de la viscosidad tiende a poderse obtener a un grado más alto en el caso de que la cantidad de espesante hidrosoluble en el líquido acuoso sea de 0,05 partes en peso o más. Los efectos correspondientes a la cantidad tienden a poderse obtener en el caso de que la cantidad de espesante hidrosoluble sea 20 partes en peso o menos, haciéndolo así económico.

60 [0089] Aunque el mecanismo por el cual el contenido de componente volátil residual se reduce como resultado de que la viscosidad del líquido acuoso a 20°C es de 20 mPa·s o superior o de 20 mPa·s a 500.000 mPa·s no está claro, una razón posible es que la separación y la unificación de gotitas de líquido acuoso en la suspensión de fase inversa tipo O/A se estabiliza. Más específicamente, se presupone que, como resultado de impartir una

viscosidad determinada o superior a las gotitas de líquido acuoso usando un espesante hidrosoluble, la frecuencia a la que el medio de dispersión de hidrocarburo se incorpora en las gotitas de líquido acuoso durante las colisiones entre las gotitas de líquido acuoso se disminuye, inhibiendo así la formación de estructuras de tipo O/A/O.

5

[0090] Aunque el mecanismo por el que el contenido de componente volátil residual se reduce como resultado de que el líquido acuoso que contiene un espesante hidrosoluble no está claro, se puede deber a que la viscosidad del líquido acuoso alcanza un nivel determinado o superior, estabilizando así la separación y la unificación de gotitas de líquido acuoso en la suspensión de fase inversa de tipo O/A. Más específicamente, se presupone que, como resultado de impartir una viscosidad determinada o superior a las gotitas de líquido acuoso usando un espesante hidrosoluble, la frecuencia a la que el medio de dispersión de hidrocarburo se incorpora en las gotitas de líquido acuoso durante las colisiones entre las gotitas de líquido acuoso se disminuye, inhibiendo así la formación de estructuras de tipo O/A/O.

10

[0091] La concentración del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble en el líquido acuoso se puede ajustar en el mismo intervalo que el del método de producción 1 basado en el peso del líquido acuoso (por ejemplo, el peso total del solvente acuoso, el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble, el agente de dispersión polimérico hidrofílico y el espesante hidrosoluble). En el caso de no utilizar un agente de dispersión polimérico hidrofílico, la concentración del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble se puede establecer teniendo en cuenta el peso total del solvente acuoso, el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble y, dependiendo del caso, que el espesante hidrosoluble sea igual al peso del líquido acuoso.

15

20

[0092] En el método de producción 2, se pueden usar los mismos tipos de compuestos que los previamente descritos en el método de producción 1 en cantidades en los mismos intervalos para el solvente acuoso, el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble y el iniciador de polimerización por radicales contenido en el líquido acuoso, el medio de dispersión de hidrocarburo contenido en el líquido oleaginoso, al igual que el surfactante y varios otros aditivos. Además, la polimerización, la post-reticulación y el secado pueden llevarse a cabo en el método de producción 2 usando los mismos métodos que en el método de producción 1.

25

[0093] Según el método de producción 2, se pueden obtener partículas de resina hidroabsorbentes según la presente forma de realización anteriormente descrita. Las partículas de resina hidroabsorbentes tienen un tamaño de partícula de un tamaño adecuado, un índice de hidroabsorción superior y un contenido de componente volátil residual bajo.

30

(Método de producción 3, no según la invención)

35

[0094] El método de producción 3 dispone de un primer paso de polimerización y un segundo paso de polimerización como se describe a continuación. En el primer paso de polimerización, una suspensión que contiene un polímero gelatinizado que contiene agua se obtiene polimerizando un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble en una suspensión que contiene un líquido oleaginoso que contiene un medio de dispersión de hidrocarburo y un surfactante con un valor HLB de 6 o superior, y un primer líquido acuoso que contiene un solvente acuoso, el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble y un iniciador de polimerización por radicales, y donde el primer líquido acuoso en forma de gotitas se dispersa en el líquido oleaginoso. En el segundo paso de polimerización, una suspensión que contiene el polímero gelatinizado que contiene agua a 45°C o más se mezcla con un segundo líquido acuoso que contiene un solvente acuoso, un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble y un iniciador de polimerización por radicales, y se polimeriza el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble en una suspensión donde el segundo líquido acuoso en forma de gotitas está disperso. La polimerización en el primer paso de polimerización y el segundo paso de polimerización es una polimerización de suspensión de fase inversa de tipo O/A donde la polimerización se realiza usando el líquido oleaginoso (O) con el medio de dispersión de hidrocarburo para la fase continua y utilizando la fase acuosa (A) que contiene agua para la fase discontinua.

40

45

50

[0095] El primer líquido acuoso contiene un solvente acuoso que contiene agua, un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble, un iniciador de polimerización por radicales, y dependiendo del caso, varios tipos de aditivos. El solvente acuoso está compuesto principalmente por agua y también puede contener otros solventes hidrofílicos.

55

[0096] La concentración del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble en el primer líquido acuoso puede estar en el intervalo de, por ejemplo, 20% en peso a la concentración saturada basada en el peso del primer líquido acuoso (el peso total del solvente acuoso, monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble, agente de dispersión polimérico hidrofílico y espesante hidrosoluble). Desde el punto de vista de facilitar la obtención de partículas de resina hidroabsorbentes con un tamaño de partícula preferible debido a un estado favorable de la suspensión de fase inversa tipo O/A, y mejorar la capacidad de hinchamiento de las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes, la concentración anteriormente mencionada puede ser de 25% en peso a 50% en peso, de 30% en peso a 45% en peso o de 35% en peso a 42% en peso.

60

65

[0097] En el primer paso de polimerización del método de producción 3, los mismos tipos de compuestos que los previamente descritos en los métodos de producción 1 y 2 se pueden usar en cantidades dentro de los mismos intervalos para el solvente acuoso, monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble e iniciador de polimerización por radicales contenido en el primer líquido acuoso, el medio de dispersión de hidrocarburo contenido en el líquido oleaginoso, al igual que el surfactante y otros materiales arbitrarios. Por ejemplo, el primer líquido acuoso puede contener un agente de dispersión polimérico hidrofílico, espesante hidrosoluble y agente de transferencia de cadena de la misma manera que el líquido acuoso en los métodos de producción 1 y 2. Además, la polimerización en el primer paso de polimerización se realiza usando el mismo método que la polimerización del método de producción 1.

[0098] En el primer paso de polimerización, un polímero gelatinizado que contiene agua particulado se forma polimerizando el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble. El método de producción 3 puede estar además provisto de un paso de reticulación intermedia para la reticulación del polímero gelatinizado que contiene agua antes del segundo paso de polimerización. La reticulación intermedia del polímero gelatinizado que contiene agua se realiza, por ejemplo, mezclando el polímero gelatinizado que contiene agua con un agente de reticulación intermedio seguido de calentamiento. Un compuesto similar al agente de post-reticulación descrito en el método de producción 1 se usa para el agente de reticulación intermedio.

[0099] La cantidad mezclada del agente de reticulación intermedio puede ser, por ejemplo, de 0,0001 mol a 0,03 mol, de 0,0005 mol a 0,02 mol, de 0,001 mol a 0,015 mol o de 0,001 mol a 0,01 mol con respecto a los 100 mol del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble usado para formar el polímero gelatinizado que contiene agua. Si la cantidad mezclada del agente de reticulación intermedio es de 0,0001 mol o más, la absorción del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble en el segundo líquido acuoso en el polímero gelatinizado que contiene agua después del paso de reticulación intermedia se inhibe, y se reduce en el índice de hidroabsorción y la capacidad de hinchamiento tiende a poder ser inhibida. Si la cantidad mezclada del agente de reticulación intermedio es de 0,03 mol o menos, una reducción en el rendimiento de absorción de agua de la partícula de resina hidroabsorbente debido a la reticulación excesiva tiende a poderse inhibir. La temperatura de reacción de la reacción de reticulación intermedia puede ser de 60°C o más o de 70°C a la temperatura de punto de ebullición del medio de dispersión de hidrocarburo durante la primera polimerización. Aunque el tiempo de reacción de la reacción de reticulación intermedia no se puede determinar uniformemente dado que varía según la temperatura de reacción y el tipo y la cantidad mezclada del agente de reticulación intermedio, puede ser normalmente de 1 minuto a 200 minutos, de 5 minutos a 100 minutos o de 10 minutos a 60 minutos.

[0100] A continuación, lo siguiente proporciona una explicación detallada del segundo paso de polimerización del método de producción 3. El segundo paso de polimerización se puede llevar a cabo en varias veces. El número de veces en las que el segundo paso de polimerización se lleva a cabo en el caso de que se lleve a cabo en varias veces pueden ser de 2 veces o más, y desde el punto de vista de reducir el contenido de componente volátil residual mientras se mejora la productividad, puede ser de 2 veces o 3 veces.

[0101] La suspensión que contiene el polímero gelatinizado que contiene agua obtenido tras la polimerización en el primer paso de polimerización se ajusta, con enfriamiento como sea necesario, a 45°C o más. La suspensión se puede ajustar de 50°C a 100°C, de 55°C a 90°C, de 60°C a 85°C o de 65°C a 80°C. Posteriormente, la suspensión que contiene el polímero gelatinizado que contiene agua se mezcla con el segundo líquido acuoso que contiene el solvente acuoso, el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble y el iniciador de polimerización por radicales, y el segundo líquido acuoso se dispersa en forma de gotitas. En el segundo paso de polimerización, la temperatura de la suspensión con el polímero gelatinizado que contiene agua cuando la suspensión se mezcla con toda la cantidad del segundo líquido acuoso (en el momento en el que la suspensión que contiene el polímero gelatinizado que contiene agua se finaliza siendo mezclada con toda la cantidad del segundo líquido acuoso) puede ser de 35°C o más, de 40°C a 90°C, de 45°C a 85°C o de 50°C a 80°C. Como resultado de hacer que la temperatura de la suspensión que contiene el polímero gelatinizado que contiene agua antes y después de la mezcla de la suspensión con el segundo líquido acuoso esté dentro del intervalo anteriormente mencionado, el contenido de componente volátil residual de las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes se puede reducir eficazmente.

[0102] El mismo tipo de compuestos que los previamente descritos en la explicación del primer líquido acuoso, por ejemplo, se pueden usar en los mismos intervalos para el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble y el iniciador de polimerización por radicales contenidos en el segundo líquido acuoso. El primer y segundo líquido acuoso pueden estar compuestos por el mismo monómero o pueden estar compuestos por diferentes monómeros.

[0103] En el segundo paso de polimerización, el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble anteriormente mencionado está contenido en el segundo líquido acuoso en una proporción de, por ejemplo, 20 partes en peso a 250 partes en peso, de 40 partes en peso a 200 partes en peso o de 60 partes en peso a 150 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble contenido en el primer líquido acuoso. Como resultado de hacer que de la cantidad del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble usado en el segundo líquido acuoso sea de 20 partes en peso o más, el contenido de componente

volátil residual de partículas de resina hidroabsorbentes resultantes tiende a más reducción, y como resultado de hacer que la cantidad usada sea de 250 partes en peso o menos, el tamaño de partícula de las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes tiende a poderse inhibir de que se haga excesivamente grande.

5 [0104] Desde el punto de vista de la mejora de la productividad, la concentración de monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble en el segundo líquido acuoso en el segundo paso de polimerización puede ser, por ejemplo, de 1% en peso o más, de 2% en peso a 25% en peso, de 3% en peso a 20% en peso o de 4% en peso a 15% en peso superior a la concentración en el primer paso de polimerización basado en el peso del segundo líquido acuoso (peso total del solvente acuoso, monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble, agente de dispersión polimérico hidrofílico y espesante hidrosoluble).

10 [0105] El segundo paso de polimerización puede llevarse a cabo bajo las mismas condiciones que el primer paso primera polimerización en el caso de llevar a cabo el segundo paso de polimerización después de haber mezclado la suspensión que contiene el polímero gelatinizado que contiene agua obtenido después del primer paso de polimerización con el segundo líquido acuoso que contiene el solvente acuoso, el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble y el iniciador de polimerización por radicales. Un polímero gelatinizado que contiene agua particulado se forma posteriormente por polimerización del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble tal y como se ha descrito anteriormente. Normalmente, un polímero (polímero gelatinizado que contiene agua) obtenido en un paso de polimerización se puede obtener en varias formas tales como esférica, granulosa, fragmentada, en forma de confeti o un aglomerado del mismo. En la presente forma de realización, desde el punto de vista de mejorar el área de superficie específica y el índice de hidroabsorción, el polímero gelatinizado que contiene agua puede ser granuloso o puede ser granuloso y tener numerosas protuberancias en su superficie.

15 [0106] Según el método de producción 3, es posible mejorar la productividad de las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes llevando a cabo la polimerización de suspensión de fase inversa dos o más veces en un proceso único. Más sorprendentemente, el contenido de componente volátil residual de las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes se puede reducir considerablemente. Además, aunque hay normalmente preocupación por los efectos perjudiciales en el tamaño de partícula y rendimiento de hidroabsorción de la partícula de resina hidroabsorbente si el segundo paso de polimerización se realiza con la suspensión sometida al primer paso de polimerización, los inventores de la presente invención descubrieron que, según el método de producción 3, se puede obtener tanto una mejora del rendimiento de hidroabsorción como de la productividad al igual que una reducción en el contenido del componente volátil residual.

20 [0107] Aunque el mecanismo por el que el contenido del componente volátil residual se reduce como resultado de llevar a cabo el segundo paso de polimerización no está claro, se presupone que, debido a la presencia del polímero gelatinizado que contiene agua obtenido en el primer paso de polimerización cuando se realiza el segundo paso de polimerización, la separación y la unificación de gotitas de líquido acuoso en un sistema de suspensión de fase inversa tipo O/A se estabiliza, o en otras palabras, la frecuencia a la que el medio de dispersión de hidrocarburo se incorpora en las gotitas de líquido acuoso durante las colisiones entre gotitas de líquido acuoso se disminuye, inhibiendo así la formación de estructuras de tipo O/A/O.

25 [0108] El método de producción 3 también puede estar provisto de un paso de post-reticulación para la reticulación del polímero gelatinizado que contiene agua obtenido en el paso de polimerización (segundo) final anteriormente mencionado. El método de producción 3 también puede estar provisto de un paso de secado primario antes del paso de post-reticulación para ajustar el porcentaje de peso de agua en el polímero gelatinizado que contiene agua (contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua) para que sea, por ejemplo, de 20% en peso a 130% en peso basado en un valor de 100% en peso para componentes derivados del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble (fracción de sólido polimérico) en el polímero gelatinizado que contiene agua.

30 [0109] Aunque no hay limitaciones particulares en el método de secado del paso de secado primario, ejemplos de los mismos incluyen: (a) un método en el que se elimina agua por destilación azeotrópica de calentamiento del polímero gelatinizado que contiene agua desde el exterior mientras que el polímero gelatinizado que contiene agua dispersado en el líquido oleaginoso (medio de dispersión de hidrocarburo) y el medio de dispersión de hidrocarburo se someten a reflujo, (b) un método donde el polímero gelatinizado que contiene agua se elimina por decantación y secado bajo presión reducida, y (c) un método donde el polímero gelatinizado que contiene agua se filtra con un filtro y se seca bajo presión reducida. En particular, el método de (a) se puede emplear por motivos de simplicidad del proceso de producción.

35 [0110] Las partículas de resina hidroabsorbentes que tienen un rendimiento de hidroabsorción superior se puede obtener por reticulación de un polímero gelatinizado que contiene agua donde el contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua se ha ajustado, por ejemplo, de 20% en peso a 130% en peso de la manera anteriormente descrita.

65

5 [0111] La post-reticulación del polímero gelatinizado que contiene agua se realiza, por ejemplo, mediante la mezcla del agente de post-reticulación con el polímero gelatinizado que contiene agua, seguido de calentamiento. El agente de post-reticulación como se ha descrito en el método de producción 1 se usa para el agente de reticulación. El agente de reticulación intermedio y el agente de post-reticulación pueden ser iguales o diferentes.

10 [0112] La cantidad mezclada del agente de post-reticulación puede ser de 0,0001 mol a 1 mol, de 0,0005 mol a 0,5 mol, de 0,001 mol a 0,1 mol o de 0,005 mol a 0,05 mol con respecto a los 100 mol del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble usado para formar el polímero gelatinizado que contiene agua. Si la cantidad mezclada del agente de post-reticulación es de 0,0001 mol o más, hay una tendencia a que los efectos de la reticulación se muestren, y el índice de hidroabsorción de las partículas de resina hidroabsorbentes se puede mejorar además sin hacer que la superficie de las partículas de resina hidroabsorbentes se haga viscosa durante la absorción de agua. Si la cantidad mezclada del agente de post-reticulación es de 1 mol o menos, la capacidad de hidroabsorción de las partículas de resina hidroabsorbentes tiende a poderse mejorar además sin provocar reticulación excesiva.

20 [0113] La mezcla del polímero gelatinizado que contiene agua y el agente de post-reticulación puede llevarse a cabo después de haber ajustado el contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua para que esté en un intervalo específico (con la etapa de secado primario). La reacción de post-reticulación es capaz de proceder más preferiblemente controlando el contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua durante la mezcla del polímero gelatinizado que contiene agua y el agente de post-reticulación.

25 [0114] El contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua proporcionado para la etapa de post-reticulación puede ser, por ejemplo, de 20% en peso a 130% en peso, de 25% en peso a 110% en peso, de 30% en peso a 90% en peso, de 35% en peso a 80% en peso o de 40% en peso a 70% en peso.

Como resultado de hacer que el contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua esté en estos intervalos, el rendimiento de hidroabsorción se puede mejorar además por la reacción de post-reticulación mientras se mejora la eficiencia de producción acortando el paso de secado primario.

30 [0115] El contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua se puede determinar calculando el valor obtenido añadiendo la cantidad de agua usada como sea necesario cuando se mezcla el agente de reticulación intermedio o el agente de post-reticulación con el valor obtenido restando la cantidad de agua extraída al exterior por la etapa de secado primario de la cantidad de agua contenida en el primer y segundo líquido acuoso antes de la polimerización (la cantidad de agua del gel de secado primario), como la cantidad de agua del polímero gelatinizado que contiene agua, seguido del cálculo de la proporción de la cantidad anteriormente mencionada de agua del polímero gelatinizado que contiene agua al peso de componentes derivados del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble que componen el polímero gelatinizado que contiene agua.

40 [0116] El peso de los componentes derivados del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble que compone el polímero gelatinizado que contiene agua se determina calculando como la fracción de sólido de polímero teórico a partir del peso total del monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble usado en la reacción de polimerización.

45 [0117] Cuando se mezclan el polímero gelatinizado que contiene agua y el agente de post-reticulación, se puede añadir agua o un solvente hidrofílico como un solvente que disuelve el agente de post-reticulación para dispersar uniformemente el agente de post-reticulación. Ejemplos de solventes hidrofílicos incluyen alcoholes inferiores tales como alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol isopropílico; cetonas tales como acetona y metil etil cetona; éteres tales como dioxano y tetrahidrofurano; amidas tales como N,N-dimetilformamida; y sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido. Se puede utilizar un solo tipo de cada uno de estos solventes o se pueden utilizar dos o más tipos en combinación como sea necesario.

50 [0118] Desde el punto de vista de dispersar uniformemente el agente de post-reticulación mientras se mejora la economía del proceso acortando racionalmente el paso de secado, la proporción en peso de la cantidad de agua del gel seco primario y la cantidad de solvente añadido puede ser de 100:0 hasta 60:40, de 99:1 a 70:30, de 98:2 a 80:20 o de 98:2 a 90:10.

60 [0119] La temperatura de reacción de la reacción de post-reticulación puede ser de 60°C o superior, de 70°C a 200°C o de 80°C a 150°C. Como resultado de hacer que la temperatura de reacción sea de 60°C o superior, hay una tendencia a que la reacción de reticulación se acelere y la reacción no requiere una cantidad excesiva de tiempo, mientras que como resultado de hacer que la temperatura de reacción sea de 200°C o inferior, el deterioro de las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes y una reducción en el rendimiento de hidroabsorción tiende a poderse inhibir.

[0120] Aunque el tiempo de reacción de la reacción de post-reticulación no se puede determinar uniformemente dado que varía según la reacción temperatura, el tipo de agente de post-reticulación y la cantidad de agente de post-reticulación, normalmente puede ser de 1 minuto a 300 minutos o de 5 minutos a 200 minutos.

5 [0121] El método de producción 3 también puede estar provisto de un paso de secado secundario para eliminar más agua y el medio de dispersión de hidrocarburo por destilación de aplicación de energía tal como calor desde el exterior después de haber realizado la reacción de post-reticulación. La realización de este paso de secado secundario tiende a permitir la obtención de partículas de resina hidroabsorbentes que tienen una fluidez superior.

10 [0122] No hay limitaciones particulares en el método del paso de secado secundario, y ejemplos del mismo incluyen: (a) un método en el que el agua y el medio de dispersión de hidrocarburo se retiran simultáneamente por destilación de una mezcla de partículas de resina dispersadas en el medio de dispersión de hidrocarburo después de la reacción de post-reticulación, (b) un método en el que las partículas de resina se retiran por decantación y luego se secan bajo presión reducida, y (c) un método donde las partículas de resina se filtran con un filtro y se secan bajo presión reducida. Entre estos, el método de (a) se puede emplear en cuanto a simplicidad del proceso de producción.

15 [0123] Según el método de producción 3, se pueden obtener partículas de resina hidroabsorbentes según la presente forma de realización anteriormente descrita. Las partículas de resina hidroabsorbentes resultantes tienen un contenido de componente volátil residual bajo mientras que tiene un tamaño de partícula de un tamaño adecuado y un índice de hidroabsorción superior.

20 [0124] El uso de partículas de resina hidroabsorbentes resultantes obtenidas de la manera anteriormente descrita permite obtener un material absorbente, un artículo absorbente y un material de bloqueo del agua como se describe más adelante.

25 [0125] El material absorbente según la presente forma de realización contiene las partículas de resina hidroabsorbentes anteriormente mencionadas y fibras hidrofílicas. Ejemplos de fibras hidrofílicas incluyen fibras celulósicas tales como pulpa floculenta y pulpa química, y fibras de celulosa artificial tales como rayón y fibras de acetato. El material absorbente puede también contener otras fibras sintéticas compuestas por una resina sintética tal como poliamida, poliéster y poliolefina como un material de refuerzo. Ejemplos de la estructura del material absorbente incluyen una estructura mezclada en la que las partículas de resina hidroabsorbentes se mezclan uniformemente con las fibras hidrofílicas, una estructura de sándwich en la que las partículas de resina hidroabsorbentes se retienen entre una pluralidad de estratos de las fibras hidrofílicas, y una estructura en la que las partículas de resina hidroabsorbentes y las fibras hidrofílicas están envueltas alrededor de una lámina permeable a los líquidos tal como papel tisú o tela no tejida.

30 [0126] La cantidad de la partícula de resina hidroabsorbente usada en el material absorbente puede ser, por ejemplo, de 5% en peso a 80% en peso, de 10% en peso a 70% en peso o de 15% en peso a 60% en peso basado en el peso del material absorbente. Como resultado de hacer que la cantidad de las partículas de resina hidroabsorbentes usada sea 5% en peso o más, la capacidad de absorción del material absorbente tiende a aumentar y las fugas y la rehumidificación tienden a poderse inhibir. Como resultado de hacer que la cantidad de las partículas de resina hidroabsorbentes usada sea del 80% en peso o menos, el coste del material absorbente se puede reducir y la sensación de que el material absorbente se endurece tiende a poderse inhibir.

35 [0127] La figura 1 es una vista en sección transversal que muestra una forma de realización de un artículo absorbente. Un artículo absorbente 30 dispone de una lámina permeable a los líquidos 10, una lámina impermeable a los líquidos 20 y un material absorbente 15. El material absorbente 15 incluye una capa de fibra hidrofílica 13 formada por fibras hidrofílicas y partículas de resina hidroabsorbentes 5 dispuestas en una capa de fibra hidrofílica 13. El material absorbente 15 está dispuesto entre la lámina permeable a los líquidos 10 y la lámina impermeable a los líquidos 20 que están dispuestas opuestas entre sí. El grosor del material absorbente 15 puede ser, por ejemplo, de 0,1 mm a 10 mm.

40 [0128] Ejemplos de artículos absorbentes incluyen pañales desechable, compresas de incontinencia, compresas higiénicas, toallitas para mascotas y hojas absorbentes del goteo para alimentos. Entre estos, la partícula de resina hidroabsorbente según la presente invención se puede usar, por ejemplo, en materiales higiénicos especiales tales como pañales de bebé de tamaño grande, bragapañales para dormir para niños, pañales de adulto, compresas de incontinencia y compresas higiénicas para mucho flujo, toallitas para mascotas e inodoros portátiles. En el caso de usar el artículo absorbente en un producto que esté en contacto con el cuerpo, la lámina permeable a los líquidos está dispuesta en el lado que está en contacto con el cuerpo, mientras que la lámina impermeable a los líquidos está dispuesta en el lado opuesto del lado que está en contacto con el cuerpo.

45 [0129] Ejemplos de la lámina permeable a los líquidos anteriormente mencionada incluyen telas no tejidas y láminas de resina sintética porosas compuestas por una resina sintética tal como polietileno, polipropileno, poliéster y poliamida. Ejemplos de la lámina impermeable a los líquidos anteriormente mencionada incluyen

láminas compuestas por una resina sintética tal como polietileno, polipropileno y cloruro de polivinilo, y láminas compuestas por materiales compuestos de estas resinas sintéticas y una tela no tejida. Los tamaños de la lámina permeable a los líquidos y la lámina impermeable a los líquidos no se pueden determinar uniformemente dado que varían según la aplicación del artículo absorbente. Así, sus tamaños se ajustan adecuadamente según la aplicación del artículo absorbente.

[0130] La figura 2 es una vista en sección transversal que muestra una forma de realización de un material de bloqueo de agua. Un material de bloqueo de agua 40 dispone de una primera lámina permeable a los líquidos 11, una segunda lámina permeable a los líquidos 12 y unas partículas de resina hidroabsorbentes 5. Las partículas hidroabsorbentes 5 están dispuestas entre la primera lámina permeable a los líquidos 11 y la segunda lámina permeable a los líquidos 12 que están dispuestas opuestas entre sí. Las partículas de resina hidroabsorbentes 5 también se pueden estratificar entre la primera lámina permeable a los líquidos 11 y la segunda lámina permeable a los líquidos 12 que están dispuestas opuestas entre sí. El material de bloqueo de agua también puede estar provisto de tres o más láminas permeables a los líquidos. En este caso, las partículas de resina hidroabsorbentes pueden estar dispuestas entre al menos un par de láminas de resina permeables a los líquidos dispuestas de forma adyacente. Cuando se ve desde la dirección del grosor del material de bloqueo de agua 40, las partículas de resina hidroabsorbentes 5 pueden estar dispuestas en una proporción de 30 g/m² a 500 g/m² o de 100 g/m² a 300 g/m². Los espesores de la primera lámina permeable a los líquidos 11 y la segunda lámina permeable a los líquidos 12 pueden ser, por ejemplo, de 0,05 mm a 6 mm.

[0131] El material de bloqueo de agua se obtiene, por ejemplo, organizando una pluralidad de partículas de resina hidroabsorbentes entre una primera lámina permeable a los líquidos y una segunda lámina permeable a los líquidos que están dispuestas opuestas entre sí. Más específicamente, las partículas de resina hidroabsorbentes se pueden fijar a las láminas permeables a los líquidos utilizando un adhesivo para formar las partículas de resina hidroabsorbentes en una lámina. El material de bloqueo de agua se usa, por ejemplo, para proteger la porción central de un cable de energía eléctrica o cable de comunicaciones ópticas que está envuelto alrededor de sí. El material de bloqueo de agua es capaz de absorber el agua que se ha filtrado a través de una grieta formada por el deterioro de un miembro externo y luego hincharse para generar presión en el cable, haciendo así posible evitar que el agua alcance la parte del núcleo del cable.

[0132] Una lámina permeable a los líquidos similar a la que se usa en el caso del artículo absorbente anteriormente mencionado se puede usar para las láminas permeables a los líquidos del material de bloqueo de agua. Ejemplos del adhesivo usado anteriormente mencionado incluyen adhesivos basados en caucho tales como los adhesivos basados en caucho natural, basados en butil caucho y de poliisopreno; adhesivos de elastómero basados en estireno tales como copolímeros en bloque de estirenoisopreno (SIS) y los copolímeros en bloque de estireno-butadieno (SBS); adhesivos de copolímero de etilen-vinil acetato (EVA); adhesivos basados en copolímeros derivados de etileno-ácido acrílico tales como los copolímeros de etileno-etil acrilato (EEA); adhesivos de copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA), adhesivos basados en poliamida tales como nilón de copolímero; adhesivos basados en poliolefina tales como adhesivos de polietileno y de polipropileno; y adhesivos basados en poliéster tales como tereftalato de polietileno (PET) y adhesivos de poliéster de copolímero; y, adhesivos acrílicos.

Ejemplos

[0133] Lo siguiente proporciona una explicación más detallada de la presente invención aportando el listado de ejemplos de la misma.

<Métodos de evaluación>

(1) Contenido de componente volátil residual

[0134] En la presente invención, el contenido de componente volátil residual se calcula a partir de la cantidad del medio de dispersión de hidrocarburo que se usa durante la síntesis de las partículas de resina hidroabsorbentes y se incorpora en las partículas. Dado que el medio de dispersión de hidrocarburo incorporado en la partícula durante la síntesis está en realidad fuertemente blindado dentro de la resina aún cuando se encuentra en un estado seco, la emisión hacia el exterior es muy pequeña. Una porción de la cantidad de componentes volátiles residuales se libera cuando las partículas de resina han absorbido agua y formado un gel.

[0135] La cantidad de componentes volátiles residuales derivada del medio de dispersión de hidrocarburo restante en las partículas de resina hidroabsorbente fue medida según el procedimiento descrito más adelante. Es decir, la cantidad del medio de dispersión de hidrocarburo en un gas que se ha volatilizado cuando una solución mezclada de dimetilsulfóxido (DMF), 25% en peso de solución de ácido fosfórico acuoso y la partícula de resina hidroabsorbente se calienta a 110°C se midió, y el valor obtenido por la conversión del valor medido en la cantidad por gramo de las partículas de resina hidroabsorbentes se tomó como el contenido de componente volátil residual. El procedimiento específico se describe a continuación.

(a) Preparación de la curva de calibración

5 [0136] Los medios de dispersión de hidrocarburo usados en los ejemplos y los ejemplos comparativos, dimetilsulfóxido (DMF) y 25% en peso de solución de ácido fosfórico acuoso se colocaron en contenedores de vidrio con tapa. El contenido de los contenedores se enfrió como fue necesario para inhibir el error provocado por la volatilización durante la medición.

10 [0137] Primero, 0,15 g de los medios de dispersión de hidrocarburo anteriormente mencionados se pesaron con precisión en un matraz volumétrico con un volumen interno de 200 mL seguido de la adición de DMF hasta un volumen total de 200 mL para su uso como una estándar 1. Después, la solución estándar 1 se transfirió de forma precisa a un matraz volumétrico con un volumen interno de 20 mL con una pipeta volumétrica de 10 mL seguido de la adición de DMF hasta un volumen total de 20 mL para diluir la solución estándar 1 a la mitad para su uso como una solución estándar 2.

15 [0138] Una solución estándar 3 se obtuvo después de forma similar diluyendo la solución estándar 2 a la mitad, una solución estándar 4 se obtuvo después de forma similar diluyendo la solución estándar 3 a la mitad, una solución estándar 5 se obtuvo después de forma similar diluyendo la solución estándar 4 a la mitad.

20 [0139] 4 mL de la solución estándar 1 se añadieron después a un frasco con un volumen interno de 20 mL (SMI-Lab Ltd., VZH-20CR-100) seguido de la adición además de 5 mL de 25% en peso de solución de ácido fosfórico acuoso. El frasco fue sellado rápidamente utilizando un septo de goma y una tapa de aluminio, y el contenido del frasco se agitó y mezcló por agitación durante 1 minuto. Los mismos procedimientos se llevaron a cabo en las soluciones estándar 2 a 5 para preparar soluciones de curva de calibración.

25 [0140] Después de calentar los viales anteriormente mencionados durante 2 horas a 110°C mientras se removía por agitación, 1 mL de la fase gaseosa se inyectó en un cromatógrafo de gas para obtener un cromatograma para cada una de las soluciones de curva de calibración. Una curva de calibración fue luego preparada usando los pesos de los medios de dispersión de hidrocarburo determinados con precisión cuando se prepararon las soluciones de curva de calibración y las áreas de valor máximo de los cromatogramas. En el caso de que se observara una pluralidad de valores máximos derivados de los medios de dispersión de hidrocarburo, la curva de calibración se preparó usando el área de valor máximo total de esos valores máximos.

(b) Medición de contenido de componente volátil residual

35 [0141] DMF y 25% en peso de solución de ácido fosfórico acuoso se preparó. 0,10 g de las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en los ejemplos y los ejemplos comparativos se pesaron respectivamente con precisión en viales con un volumen interno de 20 mL. 4 mL de DMF y 5 mL de 25% en peso de solución de ácido fosfórico acuoso se añadieron a los viales. Los viales fueron sellados rápidamente utilizando un septo de goma y una tapa de aluminio seguido de mezcla de su contenido por agitación de los viales durante 1 minuto. Después del calentamiento de los viales durante 2 horas a 110°C mientras se agitaban para mezclar el contenido, 1 mL de la fase gaseosa fue inyectado en un cromatógrafo de gas para obtener un cromatograma para el contenido de cada frasco.

45 [0142] La cantidad de medio de dispersión de hidrocarburo contenida en las partículas de resina hidroabsorbentes (0,10 g como se determinó por el pesaje con precisión) se determinó a partir del área de valores máximos de los cromatogramas resultantes y la curva de calibración preparada previamente. El valor obtenido por la conversión del valor calculado en la cantidad por gramo de partícula de resina hidroabsorbente se tomó como el contenido de componente volátil residual (% en peso).

50 [0143] Lo siguiente indica las condiciones del cromatógrafo de gas.

Equipo: GC-2014 (Shimadzu Corp.),
 Auto-muestreador de espacio de cabeza: HT200H (Hamilton Company)
 Material para embalaje: esqualano 25% Shimalite (NAW) (101) 80-100 malla
 55 Columna: 3,2 mm de diámetro x 2,1 m de longitud
 Temperatura de columna: 80°C
 Temperatura de puerto de inyección: 180°C
 Temperatura de detector: 180°C
 Detector: detector de ionización de llama (FID)
 60 Gas portador: N₂
 Temperatura de calentamiento de frasco: 110°C
 Temperatura de set de jeringa: 130°C

(2) Prueba sensorial de olor (método para indicar la intensidad del olor de 6 niveles)

65

[0144] Olor derivado del medio de dispersión de hidrocarburo cuando la partícula de resina hidroabsorbente hinchada se evaluó de la manera descrita a continuación. 20,0 g de 0,9% en peso de solución de cloruro sódico acuoso (de ahora en adelante denominada solución salina fisiológica) a 25°C se añadió a un matraz con una tapa (tarro de mayonesa) con un volumen interno de 140 mL, seguido de inserción de una barra agitadora con una longitud de 3 cm y agitación. 2,0 g de las partículas de resina hidroabsorbentes se añadieron al tarro de cristal y se sellaron en el mismo. El olor derivado del medio de dispersión de hidrocarburo presente en el tarro de cristal fue evaluado por cinco analistas conforme al criterio de evaluación indicado en la tabla 1, y el valor medio del mismo se tomó como resultado de evaluación del olor.

[Tabla 1]

Escala de evaluación de 6 niveles	Criterios de evaluación
5	Olor intenso
4	Olor fuerte
3	Olor fácilmente perceptible
2	Olor identificable pero débil
1	Olor apenas perceptible
0	Inodoro

(3) Capacidad de hidroabsorción de la solución salina fisiológica (g/g)

[0145] La capacidad de absorción de la solución salina fisiológica fue evaluada de la manera descrita a continuación. 500 g de solución salina fisiológica se mezclaron con 2,0 g de partículas de resina hidroabsorbentes seguido de agitación durante 60 minutos a temperatura ambiente. La solución mezclada anteriormente mencionada se filtró luego utilizando una criba JIS Z 8801-1 con un peso W_a (g) y tamaño de malla de 75 μm . La solución mezclada para filtrar se dejó reposar en la criba durante 30 minutos mientras se inclinaba la criba en un ángulo de inclinación de aproximadamente 30 grados con respecto a la horizontal. El peso total W_b (g) de las partículas de resina hidroabsorbentes que habían absorbidos la solución salina fisiológica y la criba se midió luego y la capacidad de hidroabsorción se determinó utilizando la fórmula indicada por debajo.

$$\text{Capacidad de hidroabsorción de solución salina fisiológica} = (W_b - W_a) / 2,0$$

(4) Índice de hidroabsorción de solución salina fisiológica (segundos)

[0146] La medición del índice de hidroabsorción se efectuó en una cámara controlada a una temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. 50,0 \pm 0,1 g de la solución salina fisiológica ajustada a una temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ con un baño de temperatura constante se agitaron con un agitador magnético (8 mm de diámetro x 30 mm de longitud, sin anillo) para generar un vórtice a una velocidad de rotación de 600 r.p.m. 2,0 \pm 0,002 g de las partículas de resina hidroabsorbentes fueron luego adicionadas todas a la vez a la solución salina fisiológica, la cantidad de tiempo desde la adición de las partículas de resina hidroabsorbentes hasta que el vórtice en la superficie líquida convergió (segundos) fue medida, y el tiempo se tomó como índice de hidroabsorción de las partículas de resina hidroabsorbentes.

(5) Tamaño de partícula medio

[0147] 0,25 g de sílice amorfo (Degussa Japan, nombre comercial: Sipernat 200) como lubricante fue mezclado con 50 g de las partículas de resina hidroabsorbentes. Las partículas de resina hidroabsorbentes mezcladas con el lubricante se pasaron a través de una criba estándar JIS Z 8801-1 con un tamaño de malla de 250 μm . El tamaño de partícula medio fue medido utilizando la combinación de cribas como se indica en (A) más abajo en el caso de la cantidad de partículas de resina que quedó en la criba con respecto a la cantidad total de las mismas fue de 50% en peso o más, mientras que la combinación de cribas como se indicó en (B) por debajo se usó en el caso de que la cantidad de partículas de resina restante en la criba fuera menos del 50% en peso.

(A) Cribas estándar JIS se combinaron en un orden descendente de una criba con un tamaño de malla de 850 μm , criba con un tamaño de malla de 600 μm , criba con un tamaño de malla de 500 μm , criba con un tamaño de malla de 425 μm , criba con un tamaño de malla de 300 μm , criba con un tamaño de malla de 250 μm , criba con un tamaño de malla de 150 μm y bandeja.

(B) Cribas estándar JIS se combinaron en un orden descendente de una criba con un tamaño de malla de 425 μm , criba con un tamaño de malla de 250 μm , criba con un tamaño de malla de 180 μm , criba con un

tamaño de malla de 150 μm , criba con un tamaño de malla de 106 μm , criba con un tamaño de malla de 75 μm , criba con un tamaño de malla de 45 μm y bandeja.

5 [0148] Las partículas de resina hidroabsorbentes anteriormente mencionadas se colocaron en la criba más alta y se clasificaron por agitación durante 20 minutos utilizando una coctelera Ro-Tap.

10 [0149] Después de la clasificación, el peso de las partículas de resina hidroabsorbentes restantes en la criba se calculó como un porcentaje en peso basado en el peso total, e integrando esos valores en orden empezando con el tamaño de partícula más grande, la relación entre el tamaño de malla de la criba y los valores integrados de los porcentajes en peso de las partículas de resina hidroabsorbentes que permanecieron en las cribas se representó en papel de probabilidad logarítmica. El tamaño de partícula correspondiente al valor del 50% en peso de los porcentajes en peso integrados se tomó como el tamaño de partícula medio conectando los puntos representados en el papel de probabilidad con una recta.

15 (6) Área de superficie específica (m^2/g)

20 [0150] Las partículas de resina hidroabsorbentes usadas para medir el área de superficie específica se pasaron a través de una criba JIS Z 8801-1 de malla estándar 42 (tamaño de malla: 355 μm) para ajustar un tamaño de partícula de la misma para la retención en una criba estándar de malla 80 (tamaño de malla: 180 μm). Después, esta muestra se secó durante 16 horas a una temperatura de 100°C bajo presión reducida de aproximadamente 1 Pa con un secador de vacío. Posteriormente, se midió la isoterma de adsorción a -196°C utilizando el gas de criptón para el gas de adsorción con un sistema de adsorción de gas completamente automatizado de alta precisión (nombre comercial: BELSORP 36, BEL Japan, Inc.), y el área de superficie específica fue determinado a partir de un gráfico BET multipunto.

(7) Propiedad de manipulación

30 [0151] La propiedad de manipulación del polvo de las partículas de resina hidroabsorbentes fue evaluada visualmente por cinco analistas conforme al criterio indicado por debajo. Las evaluaciones seleccionadas por tres o más analistas se tomaron para representar la propiedad de manipulación del polvo de las partículas de resina hidroabsorbentes.

35 Buena: baja formación de polvo, fluidez adecuada, facilidad del pesaje, limpieza y otra manipulación
Pobre: gran cantidad de formación de polvo, fluidez baja, dificultad en el pesaje, limpieza y otra manipulación

(8) Capacidad de hinchamiento (mm)

40 [0152] Se dispersaron aproximadamente 0,2 g de partículas de resina hidroabsorbentes uniformemente sobre la superficie inferior entera de una taza cóncava circular (altura: 30 mm, diámetro interno: 80,5 mm), y mientras se aplicó una carga de 90 g a las partículas de resina hidroabsorbentes con un cilindro convexo circular (diámetro exterior: 80 mm, y con sesenta orificios pasantes 7 con un diámetro de 2 mm uniformemente dispuestos en la superficie que está en contacto con las partículas de resina hidroabsorbentes), el desplazamiento (distancia de movimiento) del cilindro convexo circular en la dirección vertical con respecto a la superficie inferior de la taza cóncava circular después de 1 minuto y después de 10 minutos cuando 130 g de agua a 20°C se añadieron a la taza cóncava circular se tomó para representar la capacidad de hinchamiento inicial (valor de 1 minuto) y capacidad de hinchamiento en equilibrio (valor de 10 minutos), respectivamente.

50 [0153] La capacidad de hinchamiento se midió de la manera descrita abajo utilizando un equipo para medir la capacidad de hinchamiento. Un diagrama del equipo usado para medir la capacidad de hinchamiento se muestra en la figura 3. Un equipo X usado para medir la capacidad de hinchamiento como se muestra en la figura 3 está compuesto por una distancia de movimiento que mide la unidad 1, una taza cóncava circular 2, un cilindro convexo plástico circular 3 y una tela no tejida 4 (tela no tejida permeable a los líquidos con un peso de base de 12 g/m^2). El equipo de medición de la capacidad de hinchamiento X tiene un sensor capaz de medir el desplazamiento de distancia en 0,01 mm de unidades con luz láser 6 (situado en la parte inferior de la medición de la unidad de medición 1 de la distancia de movimiento). Una cantidad prescrita de partículas de resina hidroabsorbentes 5 se pueden dispersar uniformemente en la taza cóncava circular 2. El cilindro circular convexo 3 puede aplicar uniformemente una carga de 90 g a las partículas de resina hidroabsorbentes 5.

60 [0154] Se dispersaron 0,2 g de muestra (partículas de resina hidroabsorbentes 5) uniformemente en el tarro cóncavo circular 2 y luego se cubrió con la tela no tejida 4. El cilindro circular convexo 3 se colocó luego suavemente sobre la tela no tejida 4, y la luz láser 6 del sensor de la unidad de medición 1 de la distancia de movimiento se colocó para irradiar el centro de la parte convexa del cilindro convexo circular 3. Se colocaron 130 g de agua de intercambio iónico ajustada de forma preliminar a 20°C en el tarro cóncavo circular 2, y la distancia que el cilindro circular convexo 3 fue empujado sobre por el hinchamiento de las partículas de resina

hidroabsorbentes 5 se midió. Las distancias de movimiento del cilindro circular convexo 3 en 1 minuto y 10 minutos después del inicio de la absorción de agua se tomaron para representar la capacidad de hinchamiento inicial (valor de 1 minuto) y capacidad de hinchamiento en equilibrio (valor de 10 minutos), respectivamente. La proporción (proporción de hinchamiento inicial) de la capacidad de hinchamiento inicial (valor de 1 minuto) a capacidad de hinchamiento en equilibrio (valor de 10 minutos) se calculó después.

(9) Viscosidad de líquido acuoso

[0155] La viscosidad del líquido acuoso se midió utilizando un viscosímetro rotativo Brookfield (LVDV-1) bajo condiciones de una velocidad de rotación de husillo de 60 r.p.m. y temperatura de 20°C, y se calculó como el valor medio de dos mediciones. Más específicamente, 150 mL del líquido acuoso fueron añadidos a un contenedor de vidrio cilíndrico usado para medir la viscosidad con un volumen interno de 170 mL, seguido de inmersión durante 30 minutos o más en un baño de temperatura constante ajustada a 20°C para llevar la temperatura del líquido acuoso a 20°C. La viscosidad del líquido acuoso fue medida dos veces utilizando un viscosímetro rotativo Brookfield (LVDV-1) leyendo el valor en la escala a 5 minutos después del inicio de la rotación a una velocidad de rotación de husillo de 60 r.p.m. La viscosidad del líquido acuoso a 20°C fue luego determinada multiplicando un coeficiente correspondiente al tipo de husillo por el valor medio de los resultados de medición. El husillo fue seleccionado adecuadamente según la viscosidad del líquido acuoso medida.

<Estudio 1>

[Ejemplo 1] (no según la invención)

[0156] Un matraz separable cilíndrico de fondo redondo (que se denomina matraz de fondo redondo) que tiene un diámetro interno de 100 mm y está provisto de un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un tubo de entrada de gas nitrógeno y un agitador (recubierto en la superficie de la resina de flúor) que estaba provisto de dos niveles de cuatro hojas de pala inclinadas con un diámetro de pala de 50 mm fue preparado. El matraz de fondo redondo fue cargado con 660 mL de n-heptano como un medio de dispersión de hidrocarburo, y 1,10 g de monolaurato de sorbitano (NOF Corp., nombre comercial: Nonion LP-20R, HLB: 8.6) como un surfactante. La temperatura fue elevada a 45°C para disolver el surfactante en el n-heptano.

[0157] Por otro lado, 92 g (1,03 mol) de 80,5% en peso de solución de ácido acrílico acuoso como monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble se añadió a un vaso de precipitado con un volumen interno de 300 mL. 147,7 g de 20,9% en peso de solución de hidróxido sódico acuoso se goteó en el vaso de precipitado mientras se enfrió la solución de ácido acrílico acuoso con hielo para neutralizar 75 mol% del ácido acrílico. Posteriormente, 1,10 g de alcohol polivinílico (Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., nombre comercial: GH-20, peso molecular promedio en peso: 1.300.000, grado de saponificación: 88) como un agente de dispersión polimérica hidrofílica y 0,10 g (0,00037 mol) de persulfato de potasio como un iniciador de polimerización radical fueron adicionados al vaso de precipitado y disueltos para preparar un líquido acuoso. La fracción de sólido polimérico de este líquido acuoso fue 91 g y la cantidad de agua fue 148,6 g.

[0158] La cantidad entera del líquido acuoso anteriormente mencionado se añadió al matraz de fondo redondo anteriormente mencionado mientras se agitaba a una velocidad rotativa de agitación de 700 r.p.m. Después de haber sustituido el interior del sistema con nitrógeno durante 30 minutos, el matraz de fondo redondo se sumergió en el baño maría a 70°C para calentar el sistema seguido por la realización de una reacción de polimerización durante 1 hora para obtener un polímero gelatinizado que contiene agua.

[0159] Después, el sistema de reacción fue calentado utilizando un baño de aceite a 120°C, y 111,7 g de agua se extrajeron fuera del sistema mientras se refluía el n-heptano por azeotropía del agua y el n-heptano (paso de secado primario). Posteriormente, 4,14 g (0,00048 mol) de 2% en peso de solución de éter de etilenglicol diglicidil acuosa como un agente de post-reticulación se añadió al matraz de fondo redondo para obtener una mezcla que contenía el agente de post-reticulación. La cantidad de agua en el matraz de fondo redondo en ese momento era de 40,9 g, y el contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua después del secado primario (durante la post-reticulación) fue 45% en peso. Después de la preparación de la mezcla con el agente de post-reticulación, se mantuvo durante 2 horas a aproximadamente 80°C (paso de post-reticulación).

[0160] Posteriormente, el n-heptano fue evaporado a sequedad a 120°C, y 89,2 g de partículas de resina hidroabsorbentes granulosas se obtuvieron.

[Ejemplo 2] (según la invención)

[0161] El matraz de fondo redondo con la misma configuración que el usado en el ejemplo 1 fue cargado con 660 mL de n-heptano como un medio de dispersión de hidrocarburo, y 1,10 g de monolaurato de sorbitán (NOF Corp., nombre comercial: Nonion LP-20R, HLB: 8,6) como un surfactante. La temperatura fue elevada para 45°C para disolver el surfactante en el n-heptano.

[0162] Por otro lado, 92 g (1,03 mol) de 80,5% en peso de solución de ácido acrílico acuoso como un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble se añadió a un vaso de precipitado con un volumen interno de 300 mL. 147,7 g de 20,9% en peso de solución de hidróxido sódico acuoso fue goteado en el vaso de precipitado mientras se enfría la solución de ácido acrílico acuoso con hielo para neutralizar 75 mol% del ácido acrílico. Posteriormente, 0,46 g de hidroxietil celulosa (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd., nombre comercial: AW-15F) como un espesante hidrosoluble y 0,10 g (0,00037 mol) de persulfato de potasio como un iniciador de polimerización radical fueron adicionados al vaso de precipitado y disueltos para preparar un líquido acuoso. La viscosidad de este líquido acuoso a 20°C fue de 40 mPa·s, y la fracción de sólido polimérico de este líquido acuoso fue 91 g y la cantidad de agua fue de 148,6 g.

[0163] La cantidad entera del líquido acuoso anteriormente mencionado se añadió al matraz de fondo redondo anteriormente mencionado mientras se agitaba a una velocidad rotativa de agitación de 700 r.p.m. Después de haber sustituido el interior del sistema con nitrógeno durante 30 minutos, el matraz de fondo redondo fue sumergido en el baño maría a 70°C para calentar el sistema seguido de realizar una reacción de polimerización durante 1 hora y 30 minutos para obtener un polímero gelatinizado que contiene agua.

[0164] Después, el sistema de reacción fue calentado utilizando un baño de aceite a 120°C, y 111,7 g de agua se extrajeron del sistema mientras se refluía el n-heptano por azeotropía del agua y n-heptano (paso de secado primario). Posteriormente, 4,14 g (0,00048 mol) de 2% en peso de solución de éter de etilenglicol acuoso diglicidil como un agente de post-reticulación se añadió al matraz de fondo redondo para obtener una mezcla que contenía el agente de post-reticulación. La cantidad de agua en el matraz de fondo redondo en ese momento fue 40,9 g, y el contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua después del secado primario (durante la post-reticulación) fue de 45% en peso. Después de la preparación de la mezcla con el agente de post-reticulación, se mantuvo durante 2 horas en aproximadamente 80°C (paso de post-reticulación).

[0165] Posteriormente, el n-heptano fue evaporado a sequedad a 120°C (etapa de secado secundario), y 87,1 g de partículas de resina hidroabsorbentes granuladas fueron obtenidas.

[Ejemplo 3] (no según la invención)

[0166] El matraz de fondo redondo que tenía la misma configuración que el usado en ejemplo 1 fue cargado con 580 mL de n-heptano como un medio de dispersión de hidrocarburo, y 0,97 g de monolaurato de sorbitano (NOF Corp., nombre comercial: Nonion LP-20R, HLB: 8.6) como un surfactante. La temperatura fue elevada a 45°C para disolver el surfactante en el n-heptano.

[0167] Por otro lado, 81,0 g (0,91 mol) de 80,5% en peso de solución de ácido acrílico acuoso como un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble se añadió a un vaso de precipitado con un volumen interno de 300 mL. 130,0 g de 20,9% en peso de solución de hidróxido sódico acuoso fue goteado en el vaso de precipitado mientras se enfriaba la solución de ácido acrílico acuoso con hielo para neutralizar 75 mol% del ácido acrílico. Posteriormente, 0,09 g (0,00033 mol) de persulfato de potasio como un iniciador de polimerización por radicales se añadió al vaso de precipitado y se disolvió para preparar un primer líquido acuoso. La fracción de sólido polimérico de este primer líquido acuoso fue 80,1 g y la cantidad de agua fue 130,8 g.

[0168] La cantidad entera del anteriormente mencionado primer líquido acuoso se añadió al matraz de fondo redondo anteriormente mencionado mientras se agitaba a una velocidad rotativa de agitador de 700 r.p.m. Después de haber sustituido el interior del sistema con nitrógeno durante 30 minutos, el matraz de fondo redondo fue sumergido al baño maría a 70°C para calentar el sistema seguido la realización de una reacción de polimerización durante 1 hora para obtener un polímero gelatinizado que contiene agua (primer paso de polimerización). Después de la polimerización, 0,36 g (0,00042 mol) de 2% en peso de solución de éter de etilenglicol acuoso diglicidil como un agente de reticulación intermedio se añadió seguido de la realización de una reacción de reticulación a 75°C durante 30 minutos (paso de reticulación intermedia).

[0169] Después, separar del anteriormente mencionado primer paso de polimerización, 81,0 g (0,91 mol) de 80,5% en peso de solución de ácido acrílico acuoso como un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble se añadió a un vaso de precipitado con un volumen interno de 300 mL. 101,0 g de 26,9% en peso de solución de hidróxido sódico acuoso se gotearon en el vaso de precipitado mientras se enfriaba la solución de ácido acrílico acuoso con hielo para neutralizar 75 mol% del ácido acrílico. Posteriormente, 0,09 g (0,00033 mol) de persulfato de potasio como un iniciador de polimerización por radicales se añadió al vaso de precipitado y se disolvió para preparar un segundo líquido acuoso. La fracción de sólido polimérico de este segundo líquido acuoso fue 80,1 g y la cantidad de agua fue 102,0 g.

[0170] La suspensión obtenida después de la finalización de la reacción de reticulación por el agente de reticulación intermedio fue enfriada a 70°C mientras se agitaba a una velocidad rotativa de agitador de 1.000 r.p.m. Después del goteo de toda la cantidad del anteriormente mencionado segundo líquido acuoso en el matraz de fondo redondo enfriado, el interior del sistema de reacción fue sustituido con gas nitrógeno durante 30 minutos mientras se mantuvo la temperatura dentro del sistema de reacción a la temperatura a la finalización del

goteo (55°C). El sistema de reacción fue luego calentado por inmersión del matraz de fondo redondo en el baño maría a 70°C seguido de la realización de la polimerización durante 1 hora (segunda etapa de polimerización) para obtener un polímero gelatinizado que contiene agua.

5 [0171] La suspensión que contiene el polímero gelatinizado que contiene agua obtenido por a través del segundo paso de polimerización fue calentada por inmersión del matraz de fondo redondo en un baño de aceite a 120°C, y 175,6 g de agua fueron extraídos del sistema mientras se refluyó el n-heptano por azeotropía del agua y n-heptano (paso de secado primario). Posteriormente, 7,29 g (0,00084 mol) de 2% en peso de solución de éter de etilenglicol diglicidil acuoso como un agente de post-reticulación se añadió al matraz de fondo redondo para
10 obtener una mezcla con el agente de post-reticulación. La cantidad de agua en el matraz de fondo redondo en ese momento fue 64,7 g. El contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua después del secado primario (durante la post-reticulación) fue de 40% en peso. Después de la preparación de la mezcla que contenía el agente de post-reticulación, se mantuvo durante 2 horas en aproximadamente 80°C (paso de post-reticulación).

15 [0172] Posteriormente, el n-heptano fue evaporado a sequedad a 120°C (paso de secado secundario), y 161,3 g de partículas de resina hidroabsorbentes granuladas fueron obtenidas.

20 **[Ejemplo 4] (no según la invención)**

[0173] 160,8 g de partículas de resina hidroabsorbentes granuladas fueron obtenidas realizando el mismo procedimiento que en el ejemplo 3 con la excepción de la adición además de 0,81 g de alcohol polivinílico (Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., nombre comercial: GH-20, peso molecular promedio en peso: 1.300.000, grado de saponificación: 88) al líquido acuoso del primer paso de polimerización. El contenido de
25 agua del polímero gelatinizado que contiene agua después del secado primario (durante la post-reticulación) fue de 40% en peso.

30 **[0174] [Ejemplo comparativo 1] (cumpliendo con el ejemplo 6 de la solicitud de patente japonesa accesible al público nº S56-131608)**

[0175] 213 g de ciclohexano como un medio de dispersión de hidrocarburo y 1,9 g de monolaurato de sorbitano (NOF Corp., nombre comercial: Nonion LP-20R, HLB: 8.6) como un surfactante fueron añadidos a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 500 mL equipado con un agitador, un condensador de reflujo, un embudo de goteo y un tubo de entrada de gas nitrógeno. Después de la disolución del surfactante en el ciclohexano a
35 temperatura ambiente mientras se agitaba, el gas nitrógeno fue soplado para eliminar el oxígeno disuelto.

[0176] Por otro lado, 48,8 g (0,542 mol) de 80% en peso de solución de ácido acrílico acuoso como un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble se añadió a un matraz de Erlenmeyer con un volumen interno de 200 mL. 67,0 g de un 25,9% en peso de solución de hidróxido sódico acuoso se goteó en el matraz de Erlenmeyer mientras se enfriaba la solución de ácido acrílico acuoso con hielo desde el exterior para neutralizar
40 80 mol% del ácido acrílico. Posteriormente, 0,13 g (0,00048 mol) de persulfato de potasio como un iniciador de polimerización por radicales se añadió al matraz de Erlenmeyer y se disolvió para preparar un líquido acuoso. La fracción de sólido polimérico de este líquido acuoso fue 48,6 g y la cantidad de agua fue 67,1 g.

45 [0177] La cantidad entera del líquido acuoso anteriormente mencionado se añadió al matraz de fondo redondo de cuatro bocas anteriormente mencionado, mientras se agitaba a una velocidad rotativa de agitador de 700 r.p.m. Después de haber sustituido adecuadamente el interior del sistema con nitrógeno, el matraz de fondo redondo de cuatro bocas fue sumergido en el baño maría a 55°C durante 60°C para calentar el sistema seguido de la realización de una reacción de polimerización durante 3 horas. Tras la polimerización, 0,1 g (0,00057 mol) de
50 éter de etilenglicol diglicidil como un agente de post-reticulación se añadió seguido de destilación del agua y ciclohexano y secado para obtener 48,3 g de partículas de resina hidroabsorbentes granuladas finas.

55 **[0178] [Ejemplo comparativo 2] (cumpliendo con el ejemplo 1 de la solicitud de patente japonesa accesible al público nº H9-151224)**

[0179] 580 mL de n-heptano como un medio de dispersión de hidrocarburo y 0,97 g de monolaurato de sorbitano (NOF Corp., nombre comercial: Nonion LP-20R, HLB: 8.6) como un surfactante fueron adicionados a un matraz de fondo redondo con la misma configuración que el del ejemplo 1, seguido de calentamiento a 50°C y disolución del surfactante en el n-heptano. Posteriormente, la temperatura interna del matraz de fondo redondo se enfrió a
60 30°C.

[0180] Por otro lado, 92 g (1,02 mol) de 80% en peso de solución de ácido acrílico acuoso como un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble se añadió a un matraz de Erlenmeyer que tenía un volumen interno de 500 mL. 152,6 g de 20,1% en peso de solución de hidróxido sódico acuoso se gotearon en el matraz de Erlenmeyer mientras se enfriaba la solución de ácido acrílico acuoso con hielo para neutralizar 75 mol% del ácido acrílico. Posteriormente, 0,11 g (0,00041 mol) de persulfato de potasio como un iniciador de polimerización
65

por radicales se añadió al matraz de Erlenmeyer y se disolvió para preparar un líquido acuoso. 18,4 g de partículas de resina hidroabsorbentes con un índice de hidroabsorción de 42 segundos (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd., AquaKeep SA60S) se añadieron a este líquido acuoso.

5 [0181] Después, la cantidad total del líquido acuoso anteriormente mencionado en el matraz de Erlenmeyer se añadió al matraz de cuatro bocas anteriormente mencionado y se dispersó en el mismo, y después de sustituir el interior del sistema con nitrógeno, el sistema fue calentado por inmersión del matraz de cuatro bocas en el baño maría a 70°C seguido de la realización de una reacción de polimerización durante 3 horas. Tras la polimerización, el sistema de reacción se secó por destilación del agua y n-heptano para obtener 115,7 g de partículas de resina hidroabsorbentes.

[Ejemplo comparativo 3]

15 [0182] 92,0 g (1,02 mol) de 80% en peso de solución de ácido acrílico acuoso como un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble se añadió a un matraz de Erlenmeyer que tenía un volumen interno de 500 mL. 102,2 g de 30% en peso de solución de hidróxido sódico acuoso se goteó en el matraz de Erlenmeyer mientras se enfriaba la solución de ácido acrílico acuoso y se agitaba para neutralizar 75 mol% del ácido acrílico. Posteriormente, 0,11 g (0,00041 mol) de persulfato de potasio como un iniciador de polimerización por radicales, 8,3 mg (0,048 mmol) de éter de etilenglicol diglicidil como un agente de reticulación y 43,6 g de agua de intercambio iónico se añadieron al matraz de Erlenmeyer para preparar un primer líquido acuoso.

20 [0183] 334 g de n-heptano como un medio de dispersión de hidrocarburo se añadió a un matraz de fondo redondo cilíndrico de cinco bocas (que se denominará matraz de fondo redondo) que tenía un volumen interno de 2 L y estaba provisto de un agitador que estaba provisto de dos niveles de aletas de pala inclinadas con un diámetro de pala de 50 mm, un termómetro, un condensador de reflujo y un tubo de entrada de gas nitrógeno y seguido de calentamiento a 61 °C. La cantidad total del anteriormente mencionado primer líquido acuoso se añadió a ello a la vez utilizando un embudo mientras se agitaba a una velocidad de agitación de 500 r.p.m., y el líquido acuoso fue dispersado por agitación durante 10 minutos a una temperatura interna de 40°C.

30 [0184] Después, 0,92 g de éster de ácido graso de sacarosa (Mitsubishi-Kagaku Foods Corp., nombre comercial: S-370, HLB: 3.0) como un surfactante se mezcló con 8,28 g de n-heptano como un medio de dispersión de hidrocarburo seguido de calentamiento y disolución para obtener un líquido oleaginoso. La cantidad total de este líquido oleaginoso se añadió al matraz de fondo redondo anteriormente mencionado utilizando un embudo seguido de dispersión además del primer líquido acuoso para obtener una suspensión.

35 [0185] Después de reemplazar adecuadamente el interior del sistema de reacción con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura interna del matraz de fondo redondo a 40°C, el matraz de fondo redondo fue calentado durante 1 hora utilizando un baño maría a 70°C para llevar a cabo una reacción de polimerización (primer paso de polimerización). Tras la finalización del primer paso de polimerización, la temperatura interna del matraz de fondo redondo fue enfriada a aproximadamente de 21°C mientras se agitaba a una velocidad de agitación de 1.000 r.p.m.

40 [0186] 128,8 g (1,43 mol) de 80% en peso de ácido acrílico como un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble se añadió a un matraz de Erlenmeyer con un volumen interno de 500 mL. 142,9 g de 30% en peso de solución de hidróxido sódico acuoso se goteó mientras se enfriaba la solución de ácido acrílico acuoso desde el exterior y agitación para neutralizar 75 mol% del ácido acrílico. Posteriormente, 0,15 g (0,00055 mol) de persulfato de potasio como un iniciador de polimerización por radicales, 11,6 mg (0,067 mmol) de éter de etilenglicol diglicidil como un agente de reticulación y 16,7 g de agua destilada se añadieron al matraz de Erlenmeyer para preparar un segundo líquido acuoso.

50 [0187] Después, la cantidad entera del anteriormente mencionado segundo líquido acuoso se añadió a la suspensión enfriada obtenida después del primer paso de polimerización con un embudo de goteo, y después de reemplazar adecuadamente el interior del sistema de reacción con nitrógeno, el sistema de reacción se calentó durante 1 hora por inmersión del matraz de fondo redondo en el baño maría a 70°C para llevar a cabo una reacción de polimerización (segundo paso de polimerización).

55 [0188] Después de la reacción de polimerización del segundo paso de polimerización, el matraz de fondo redondo fue sumergido en un baño de aceite a 120°C, la suspensión fue calentada y 260 g de agua fue extraída del sistema mientras se refluía el n-heptano por destilación azeotrópica. Como resultado, se obtuvo un polímero deshidratado que fue dispersado en el n-heptano. 8,2 g (0,00094 mol) de 2% en peso de solución de éter de etilenglicol diglicidil acuoso como un agente de post-reticulación se añadió al polímero deshidratado disperso de heptano resultante seguido de la realización de una reacción de post-reticulación durante 2 horas a aproximadamente 80°C.

60 [0189] Posteriormente, el matraz de fondo redondo fue sumergido en un baño de aceite a 120°C para calentar la suspensión seguida de eliminación del n-heptano y agua por destilación y secado en presencia de nitrógeno

fluyendo para obtener 234 g de partículas de resina hidroabsorbentes en forma de partículas esféricas aglomeradas.

[Ejemplo comparativo 4] (cumpliendo con ejemplo comparativo 3 de WO 97/3114)

[0190] Se añadió 288 g de 10% en peso de solución de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) dihidrocloruro acuoso a un matraz de 500 mL separable cilíndrico provisto de un agitador, seguido de la adición de 53,6 g de 37% en peso de solución de acrilato de sodio acuoso mientras se mantuvo la temperatura líquida a 20°C y agitación a 1.200 r.p.m. La solución mezclada se volvió turbia varios segundos más tarde y un sólido particulado fino blanco de aproximadamente 10 µm se formó a partir de la solución mezclada. El sólido particulado fino blanco fue aislado por filtración de este líquido turbio y luego purificado por el aclarado con agua.

[0191] Después, 711 g de una solución de monómero acuoso (concentración de monómero: 38%) de acrilato de sodio con un índice de neutralización de 75 mol% para su uso como monómero durante la polimerización, 0,45 g (0,05 mol%) de solución de triacrilato de trimetiloopropano como un agente de reticulación, y 0,52 g del complejo 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) diacrilato obtenido como un sólido particulado fino blanco anteriormente mencionado como un espumante se añadieron a un contenedor SUS con un volumen interno de 2 L seguido la dispersar uniformemente y llevar a una altura de líquido de aproximadamente 5 cm. Después de la sustitución del interior del contenedor SUS con nitrógeno, 3,1 g de un 10% en peso de solución de persulfato de amonio acuoso y 1,56 g de 1% en peso de solución de ácido L-ascórbico como un iniciador de polimerización por radicales se añadieron seguido de agitación y dispersión uniformemente después de lo cual la polimerización comenzó un minuto más tarde.

[0192] Un gran número de burbujas finas estaban uniformemente contenidas en el polímero gelatinizado que contiene agua blanco resultante. El polímero gelatinizado que contiene agua fue cortado a aproximadamente 10 mm y se extendió sobre una malla de alambre de 300 µm seguido de secado con aire caliente durante 60 minutos a 150°C.

El producto seco fue molido utilizando una mezcladora metálica y además clasificado con una malla de 850 µm para obtener un precursor de resina hidroabsorbente.

[0193] 30 g del precursor de resina hidroabsorbente se pesaron en un matraz separable de fondo redondo que tenía un diámetro interno de 100 mm y provisto de un agitador (que se denominará matraz de fondo redondo), y una solución de agente de reticulación acuoso compuesta por una mezcla de 0,045 g de éter de etilenglicol diglicidil, 1,2 g de agua y 0,3 g de alcohol etílico se pulverizó sobre la resina mientras se agitaba la resina.

La mezcla resultante se sometió además a tratamiento de calor durante 30 minutos a 180°C con un baño de aceite para obtener partículas de resina hidroabsorbentes.

<Evaluación>

[0194] Las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 4 se evaluaron para capacidad de hidroabsorción de solución salina fisiológica, índice de hidroabsorción de solución salina fisiológica, tamaño de partícula medio, contenido de componente volátil residual, olor y área de superficie específica. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 2.

[Tabla 2]

	Capacidad de hidroabsorción	Índice de hidroabsorción	Tamaño de partícula medio	Contenido de componente volátil residual	Olor	Área de superficie específica
	g/g	seg.	µm	% en peso		m ² /g
Ej. 1	63	4	330	0,65	1,6	0.158
Ej. 2	65	2	160	0,85	1,8	0.154
Ej. 3	60	2	150	0,83	1,8	0.153
Ej. 4	56	3	220	0,44	1,4	0.143
Ej. comp.	85	3	140	1,87	3,2	0.168

	Capacidad de hidroabsorción	Índice de hidroabsorción	Tamaño de partícula medio	Contenido de componente volátil residual	Olor	Área de superficie específica
	g/g	seg.	µm	% en peso		m ² /g
1						
Ej. comp. 2	63	22	330	1,64	3,0	0.068
Ej. comp. 3	58	28	310	0,13	1,0	0.042
Ej. comp. 4	45	30	300	-	2,0	0.037

[0195] Como se muestra en la tabla 2, las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en los ejemplos 1 a 4 todas demostraron índices de hidroabsorción rápida, contenidos de componente volátil residual bajo y pequeño olor después de la absorción de agua con un tamaño de partícula adecuado. Además, las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en los ejemplos 1 a 4 también tuvieron propiedad de manipulación favorable. Por otro lado, las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en los ejemplos comparativos 1 a 4 se descubrieron incapaces de alcanzar adecuadamente estos niveles de rendimiento. La razón por la que un cierto grado o superior de olor se percibió incluso para aquellas partículas de resina (ejemplo comparativo 4) obtenidas por polimerización acuosa que no incorpora un medio de dispersión de hidrocarburo durante la polimerización es supone que es el resultado de la presencia de agentes de reticulación de superficie residual y solventes orgánicos residuales usados durante la dispersión de la misma.

<Estudio 2>

[Ejemplo 5] (no según la invención)

[0196] 530 mL de n-heptano como un medio de dispersión de hidrocarburo se añadió a un matraz de fondo redondo que tenía la misma configuración que el del ejemplo 1 seguido por la adición de 1,65 g de monolaurato de sorbitano (NOF Corp., nombre comercial: Nonion LP-20R, HLB: 8.6) como un surfactante y calentamiento a 45°C para disolver el surfactante.

[0197] Por otro lado, 92 g (1,03 mol) de 80,5% en peso de solución de ácido acrílico acuoso como un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble se añadió a un vaso de precipitado con un volumen interno de 300 mL. 147,6 g de 20,9% en peso de solución de hidróxido sódico acuoso se goteó en el vaso de precipitado mientras se enfriaba la solución de ácido acrílico acuoso con hielo para neutralizar 75 mol% del ácido acrílico. Posteriormente, 0,10 g (0,0037 mol) de persulfato de potasio como un iniciador de polimerización por radicales se añadió al vaso de precipitado y se disolvió para preparar un primer líquido acuoso. La fracción de sólido polimérico de este primer líquido acuoso fue 91,0 g y la cantidad de agua fue 148,5 g.

[0198] La cantidad entera del primer líquido acuoso se añadió al matraz de fondo redondo anteriormente mencionado mientras se agitaba a una velocidad rotativa de agitador de 500 r.p.m. Después de haber sustituido el interior del sistema con nitrógeno durante 30 minutos, el matraz de fondo redondo fue sumergido en el baño maría a 70°C para calentar el sistema seguido de la realización de una reacción de polimerización durante 1 hora para obtener un polímero gelatinizado que contiene agua (primer paso de polimerización). Tras la polimerización, 1,24 g (0,00014 mol) de 2% en peso de solución de éter de etilenglicol diglicidil acuoso como un agente de reticulación intermedio fue añadido seguido de la realización de una reacción de reticulación a 75°C durante 30 minutos (paso de reticulación intermedio).

[0199] Después, separar del anteriormente mencionado primer paso de polimerización, 92 g (1,03 mol) de 80,5% en peso de solución de ácido acrílico acuoso como un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble se añadió a un vaso de precipitado con un volumen de 300 mL. 114,7 g de 26,9% en peso de solución de hidróxido sódico acuoso se goteó en el vaso de precipitado mientras se enfriaba la solución de ácido acrílico acuoso con hielo para neutralizar 75 mol% del ácido acrílico. Posteriormente, 0,10 g (0,0037 mol) de persulfato de potasio como un iniciador de polimerización por radicales se añadió al vaso de precipitado y se disolvió para preparar un segundo líquido acuoso. La fracción de sólido polimérico de este segundo líquido acuoso fue 91,0 g y la cantidad de agua fue 115,9 g.

[0200] La suspensión obtenida tras la finalización de la reacción de reticulación por el agente de reticulación intermedio fue enfriada a 65°C mientras se agitaba a una velocidad rotativa de agitador de 1.000 r.p.m. Después de gotear la cantidad entera del anteriormente mencionado segundo líquido acuoso en el matraz de fondo redondo enfriado, el interior del sistema de reacción fue sustituido con gas nitrógeno durante 30 minutos mientras se mantenía la temperatura dentro del sistema de reacción a la temperatura a la finalización del goteo (50°C). El sistema de reacción se calentó luego por inmersión del matraz de fondo redondo en el baño maría a 70°C seguido de la realización de polimerización durante 1 hora (segundo paso de polimerización) para obtener un polímero gelatinizado que contiene agua.

[0201] La suspensión con el polímero gelatinizado que contiene agua obtenida en el segundo paso de polimerización fue calentada por la inmersión del matraz de fondo redondo en un baño de aceite a 120°C, y 208,6 g de agua fueron extraídos del sistema mientras se refluía el n-heptano por azeotropía del agua y n-heptano (paso de secado primario). Posteriormente, 8,28 g (0,00095 mol) de 2% en peso de solución de éter de etilenglicol diglicidil acuoso como un agente de post-reticulación se añadió al matraz de fondo redondo para obtener una mezcla con el agente de post-reticulación. La cantidad de agua en el matraz de fondo redondo en ese momento fue 65,1 g, y el contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua después del secado primario (durante la post-reticulación) fue 36% en peso. Después de la preparación de la mezcla con el agente de post-reticulación, se mantuvo durante 2 horas en aproximadamente 80°C (paso de post-reticulación).

[0202] Posteriormente, el n-heptano fue evaporado a sequedad a 120°C (paso de secado secundario), y 190,6 g de partículas de resina hidroabsorbentes granulosas fueron obtenidos.

[Ejemplo 6] (no según la invención)

[0203] Se obtuvieron 161,8 g de partículas de resina hidroabsorbentes granulosas realizando el mismo procedimiento que en el ejemplo 3 con la excepción de hacer que la temperatura de enfriamiento de la suspensión obtenida después la finalización de la reacción de reticulación por el agente de reticulación intermedio en el primer paso de polimerización fuera de 75°C y haciendo que la temperatura interna del sistema (suspensión) tras gotear el segundo líquido acuoso en el segundo paso de polimerización fuera de 60°C.

[Ejemplo comparativo 5]

[0204] Se añadió 660 mL de n-heptano como un medio de dispersión de hidrocarburo a un matraz de fondo redondo con la misma configuración que la usada en el ejemplo 1 seguido de la adición de 1,10 g de monolaurato de sorbitano (NOF Corp., nombre comercial: Nonion LP-20R, HLB: 8.6) como un surfactante y calentamiento a 45°C para disolver el surfactante.

[0205] Por otro lado, se añadieron 92 g (1,03 mol) de 80,5% en peso de solución de ácido acrílico acuoso como un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble a un vaso de precipitado con un volumen interno de 300 mL. Se gotearon 147,7 g de 20,9% en peso de solución de hidróxido sódico acuoso en el vaso de precipitado mientras se enfriaba la solución de ácido acrílico acuoso con hielo para neutralizar 75 mol% del ácido acrílico. Posteriormente, 0,10 g (0,0037 mol) de persulfato de potasio como un iniciador de polimerización por radicales se añadió al vaso de precipitado y se disolvió para preparar un líquido acuoso. La fracción de sólido polimérico de este líquido acuoso fue de 91 g y la cantidad de agua fue de 148,6 g.

[0206] La cantidad entera del líquido acuoso anteriormente mencionado se añadió al matraz de fondo redondo anteriormente mencionado mientras se agitaba a una velocidad rotativa de agitador de 700 r.p.m. Después de haber sustituido el interior del sistema con nitrógeno durante 30 minutos, el matraz de fondo redondo fue sumergido en el baño maría a 70°C para calentar el sistema seguido de la realización de una reacción de polimerización durante 1 hora para obtener un polímero gelatinizado que contiene agua.

[0207] Después, el sistema de reacción se calentó utilizando un baño de aceite a 120°C, y 127,6 g de agua se sacaron del sistema mientras se refluía el n-heptano por azeotropía del agua y n-heptano (paso de secado primario). Posteriormente, se añadieron 5,52 g (0,00063 mol) de 2% en peso de solución de éter de etilenglicol diglicidil acuoso como un agente de post-reticulación al matraz de fondo redondo para obtener una mezcla con el agente de post-reticulación. La cantidad de agua en el matraz de fondo redondo en ese momento fue de 26,3 g, y el contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua después del secado primario (durante la post-reticulación) fue de 29% en peso. Después de la preparación de la mezcla con el agente de post-reticulación, se mantuvo durante 2 horas en aproximadamente 80°C (paso de post-reticulación).

[0208] Posteriormente, el n-heptano fue evaporado a sequedad a 120°C (paso de secado secundario), y 87,4 g de partículas de resina hidroabsorbentes granulosas se obtuvieron.

[Ejemplo comparativo 6]

[0209] Se obtuvieron 189,3 g de partículas de resina hidroabsorbentes granulosas realizando el mismo procedimiento que en el ejemplo 5 con la excepción de hacer que la temperatura de enfriamiento de la suspensión obtenida después de la finalización de la reacción de reticulación por el agente de reticulación intermedio en el primer paso de polimerización fuera de 40°C y de hacer que la temperatura interna del sistema tras el goteo del segundo líquido acuoso en el segundo paso de polimerización fuera de 34°C.

[Ejemplo comparativo 7]

[0210] Se añadieron 92 g (1,02 mol) de 80% en peso de solución de ácido acrílico acuoso a un matraz de Erlenmeyer que tenía un volumen interno de 500 mL. Se gotearon 146,0 g de un 21,0% en peso de solución de hidróxido sódico acuoso en el matraz de Erlenmeyer mientras se enfriaba la solución de ácido acrílico acuoso con hielo para neutralizar 75 mol% del ácido acrílico y se preparaba una solución de monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble con una concentración de 38% en peso. Se añadieron 18,4 mg (106 µmol) de éter de etilenglicol diglicidil como un agente de reticulación y 92 mg (0,00034 mol) de persulfato de potasio como un iniciador de polimerización por radicales a la solución de monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble resultante para su uso como un primer líquido acuoso. Además, otro líquido acuoso diferente del anteriormente descrito se preparó realizando el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente para su uso como un segundo líquido acuoso.

[0211] Después, se añadieron 340 g (500 mL) de n-heptano como un medio de dispersión de hidrocarburo y 0,92 g de éster de ácido graso de sacarosa (Mitsubishi-Kagaku Foods Corp., nombre comercial: S-370, HLB: 3.0) como un surfactante a un matraz de fondo redondo con la misma configuración que el del ejemplo 1, y después de la disolución del surfactante en el n-heptano, el interior del matraz de fondo redondo fue calentado a 35°C. Posteriormente, la cantidad entera del primer líquido acuoso se añadió al matraz de fondo redondo y se suspendió mientras se mantenía a 35°C y se agitó seguido del reemplazando del interior del sistema de reacción con gas nitrógeno. El matraz de fondo redondo se calentó por la inmersión en un baño maría a 70°C seguido de la realización de una reacción de polimerización durante 2 horas (primer paso de polimerización).

[0212] Tras la finalización del primer paso de polimerización, el lodo polimérico se enfrió a 50°C. La cantidad entera del segundo líquido acuoso se goteó luego en el sistema de reacción con el surfactante disuelto en el mismo. El interior del sistema de reacción fue adecuadamente sustituido con gas nitrógeno mientras se mantenía la temperatura interna del sistema a 50°C y se agitaba durante 30 minutos. Posteriormente, el matraz de fondo redondo se calentó por inmersión en un baño maría a 70°C seguido de la realización de una reacción de polimerización durante 1,5 horas (segundo paso de polimerización) para obtener un polímero gelatinizado que contiene agua.

[0213] Después, el matraz de fondo redondo se calentó por la inmersión en un baño de aceite a 120°C, y 250 g de agua se extrajeron del sistema mientras se refluía el n-heptano por azeotropía del agua y n-heptano (paso de secado primario). Posteriormente, 110 mg (0,00063 mol) de éter de etilenglicol diglicidil como un agente de reticulación se añadieron al matraz de fondo redondo para obtener una mezcla con un agente de post-reticulación. El contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua durante la post-reticulación fue de 25% en peso. Después de la preparación de la mezcla con el agente de post-reticulación, se mantuvo durante 2 horas en aproximadamente 80°C (paso de post-reticulación).

[0214] Posteriormente, el n-heptano fue evaporado a sequedad a 120°C (paso de secado secundario), y se obtuvieron 188,3 g de partículas de resina hidroabsorbentes esféricas.

<Evaluación>

[0215] Las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en los ejemplos 3, 5 y 6 y los ejemplos comparativos 5 a 7 fueron evaluadas para contenido de componente volátil residual, olor, capacidad de hidroabsorción de solución salina fisiológica, índice de hidroabsorción de solución salina fisiológica, tamaño de partícula medio y facilidad de manipulación. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

[Tabla 3]

	Surfactante HLB	Segundo paso de polimerización		Contenido de componente volátil residual	Olor	Capacidad de hidroabsorción	Índice de hidroabsorción	Tamaño de partícula medio	Propiedad de manipulación
		Temp. suspensión A	Temp. suspensión B						

		°C	°C	% en peso		g/g	seg.	µm	
Ej. 3	8,6	70	55	0,83	1,8	60	2	150	Buena
Ej. 5	8,6	65	50	0,94	2,0	66	2	150	Buena
Ej. 6	8,6	75	60	0,68	1,6	63	3	170	Buena
Ej. comp. 5	8,6	Sin segundo paso de polimerización		1,85	3,2	71	3	130	Buena
Ej. comp. 6	8,6	40	34	1,74	3,0	64	4	280	Buena
Ej. comp. 7	3,0	50	50	0,80	1,8	64	7	60	Pobre

5 [0216] En la tabla 3, la suspensión A indica una suspensión obtenida después del primer paso de polimerización pero antes de mezclar el segundo líquido acuoso. La suspensión B indica una suspensión obtenida después de la mezcla del segundo líquido acuoso pero antes de la polimerización del segundo paso de polimerización.

10 [0217] Como se muestra en tabla 3, las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en los ejemplos 3, 5 y 6 se determinó para todos los resultados demostrados de rendimiento de hidroabsorción superior tales como índices de hidroabsorción al igual que bajo contenido de componente volátil residual mientras que tenían un tamaño de partícula adecuado. Por otro lado, las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en los ejemplos comparativos 5 y 6 se reconoció que tenían alto contenido de componente volátil residual y generaban un olor después de absorber agua. Las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en el ejemplo comparativo 7 tuvieron un tamaño de partícula pequeño y tuvieron problemas con la facilidad de manipulación de polvo.

15 <Estudio 3>

[Ejemplo 7] (según la invención)

20 [0218] Se obtuvieron 88,1 g de partículas de resina hidroabsorbentes granulosas realizando el mismo procedimiento que en el ejemplo 2 con la excepción de hacer que la cantidad de celulosa de hidroxietilo añadida al líquido acuoso fuera de 1,10 g y hacer que la viscosidad del líquido acuoso a 20°C fuera de 260 mPa·s.

[Ejemplo 8] (según la invención)

25 [0219] Se obtuvieron 86,8 g de partículas de resina hidroabsorbentes granulosas realizando el mismo procedimiento que en el ejemplo 2 con la excepción de que se añadieron 0,74 g de hidroxipropilcelulosa (Nippon Soda Co., Ltd., nombre comercial: Celny H) en lugar de hidroxietil celulosa para hacer que la viscosidad del líquido acuoso a 20°C fuera de 60 mPa·s, hace que la cantidad de agua extraída del sistema en el paso de secado primario fuera de 121,2 g, hacer que la cantidad del 2% en peso de solución de éter de etilenglicol diglicidil acuoso añadida fuera 5,06 g (0,00058 mol), y hacer que el contenido de agua durante la reacción de post-reticulación fuera de 35% en peso.

[Ejemplo comparativo 8]

35 [0220] Se obtuvieron 87,4 g de partículas de resina hidroabsorbentes granulosas realizando el mismo procedimiento que en el ejemplo 8 con la excepción de que no se añadió hidroxipropilcelulosa y que se hizo que la viscosidad del líquido acuoso a 20°C fuera 8 mPa·s.

[Ejemplo comparativo 9]

40 [0221] Se obtuvieron 88,1 g de partículas de resina hidroabsorbentes granulosas realizando el mismo procedimiento que en el ejemplo comparativo 8 con la excepción de que se añadieron 0,27 g de hidroxietil celulosa (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd., nombre comercial: AW-15F) y se hizo que la viscosidad del componente acuoso a 20°C fuera 18 mPa·s.

<Evaluación>

[0222] Las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en ejemplos los 2, 7 y 8 y los ejemplos comparativos 8 y 9 fueron evaluadas para contenido de componente volátil residual, olor, capacidad de hidroabsorción de solución salina fisiológica, índice de hidroabsorción de solución salina fisiológica, tamaño de partícula medio, capacidad de hinchamiento y facilidad de manipulación. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

[Tabla 4]

	Viscosidad de líquido acuoso	Espesante hidrosoluble		Contenido de componente volátil residual	Olor	Capacidad de hidroabsorción	Índice de hidroabsorción	Tamaño de partícula medio	Capacidad de hinchamiento en equilibrio	Rendimiento de hinchamiento inicial	Propiedad de manipulación
	mPa·s (20°C)		partes en peso	% en peso		g/g	seg.	µm	mm	%	
Ej.2	40	HE C	0,5	0,85	1,8	65	2	160	23,1	94%	Buena
Ej.7	260	HE C	1,2	0,58	1,4	66	4	240	24,7	92%	Buena
Ej.8	60	HP C	0,8	0,74	1,6	59	3	190	23,6	92%	Buena
Ej. comp. 8	8	No añadido		1,85	3,2	62	3	130	20,1	89%	Buena
Ej. comp. 9	18	HE C	0,3	1,81	3,2	61	3	140	20,3	83%	Buena

[0223] Como se muestra en la tabla 4, las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en los ejemplos 2, 7 y 8 fueron determinadas para tener un tamaño de partícula adecuado, demostrar rendimiento de hidroabsorción superior tal como índices de hidroabsorción mientras tenían facilidad de manipulación superior, y bajo contenido de componente volátil residual. Por otro lado, las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en los ejemplos comparativos 8 y 9 fueron observadas para tener alto contenido de componente volátil residual y generar un olor después de absorber agua.

<Estudio 4>

[Ejemplos 9 y 10] (no según la invención)

[0224] En el ejemplo 9 y 10, se obtuvieron 88,2 g y 88,4 g, respectivamente, de partículas de resina hidroabsorbentes granulosas realizando el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 con la excepción de hacer que la cantidad de alcohol polivinílico añadido al líquido acuoso fuera de 0,01 g y 0,67 g, respectivamente. Los contenidos de agua de los polímeros gelatinizados que contienen agua después del secado primario (durante la post-reticulación) fueron ambos de 45% en peso.

[Ejemplo 11] (no según la invención)

[0225] Se obtuvieron 88,3 g de partículas de resina hidroabsorbentes granulosas realizando el mismo procedimiento que en el ejemplo 9 con la excepción de la adición de 0,90 g de polivinilpirrolidona (ISP Japan Ltd., nombre comercial: K-90, peso molecular promedio en peso: aprox. 1.300.000) en vez de alcohol polivinílico, haciendo que la cantidad de agua extraída del sistema en el paso de secado primario fuera de 116,1 g, y haciendo que el contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua durante la reacción de post-reticulación fuera de 40% en peso.

[Ejemplo 12] (no según la invención)

[0226] Se obtuvieron 88,8 g de partículas de resina hidroabsorbentes granulosas realizando el mismo procedimiento que en el ejemplo 11 con la excepción de la adición de 0,90 g de polietilenglicol (NOF Corp.,

nombre comercial: PEG #20000, peso molecular promedio en peso: aprox. 20.000) en vez de polivinilpirrolidona, haciendo que la cantidad de agua extraída del sistema en el paso de secado primario fuera de 121,2 g, haciendo que la cantidad del 2% en peso de solución de éter de etilenglicol diglicidil acuoso añadida fuera de 5,06 g (0,00058 mol) y haciendo que el contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua durante la reacción de post-reticulación fuera de 35% en peso.

[Ejemplo comparativo 10]

[0227] Se obtuvieron 87,4 g de partículas de resina hidroabsorbentes granulosas realizando el mismo procedimiento que en el ejemplo 12 con la excepción de no añadir polietilenglicol.

[Ejemplo comparativo 11]

[0228] Se añadieron 92,0 g (1,02 mol) de un 80% en peso de solución de ácido acrílico acuoso a un matraz de Erlenmeyer con un volumen interno de 500 mL. Se gotearon 146,0 g de un 21,0% en peso de solución de hidróxido sódico acuoso en el matraz de Erlenmeyer mientras se enfriaba la solución de ácido acrílico acuoso con hielo para neutralizar 75 mol% del ácido acrílico y se preparaba una solución de monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble con una concentración de 38% en peso. Se añadieron 18,4 mg (106 μ mol) de éter de etilenglicol diglicidil como un agente de reticulación y 92 mg (0,00034 mol) de persulfato de potasio como un iniciador de polimerización por radicales a la solución de monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble resultante para su uso como un líquido acuoso (a) para un primer paso de polimerización de suspensión de fase inversa. Además, otro líquido acuoso diferente del anteriormente descrito se preparó realizando el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente para su uso como un líquido acuoso (b) para un segundo paso de polimerización de suspensión de fase inversa.

[0229] Después, 340 g (500 mL) de n-heptano como un medio de dispersión de hidrocarburo y 0,92 g de éster de ácido graso de sacarosa (Mitsubishi-Kagaku Foods Corp., nombre comercial: S-370, HLB: 3.0) como un surfactante se añadieron a un matraz de fondo redondo de cinco bocas cilíndrico con un volumen interno de 2 L y provisto de un agitador, una hoja de pala de dos niveles, un condensador de reflujo, un embudo de goteo y un tubo de entrada de gas nitrógeno y el surfactante se disolvió en el n-heptano seguido de calentando dentro del matraz de fondo redondo a 35°C. Posteriormente, el líquido acuoso (a) se añadió al matraz de fondo redondo y se suspendió mientras se mantenía a 35°C y se agitaba seguido de reemplazamiento del interior del sistema de reacción con gas nitrógeno. El matraz de fondo redondo se calentó por la inmersión en un baño maría a 70°C seguido de la realización de una reacción de polimerización durante 2 horas.

[0230] Tras la finalización del primer paso de polimerización de la suspensión de fase inversa, el lodo polimérico se enfrió a 50°C. El líquido acuoso (b) se goteó luego en el sistema de reacción con el surfactante disuelto en el mismo. El interior del sistema de reacción fue sustituido con gas nitrógeno mientras se mantenía la temperatura interna del sistema a 50°C y se agitaba durante 30 minutos. Posteriormente, el matraz de fondo redondo fue calentado por la inmersión en un baño maría a 70°C seguido de la realización de una reacción de polimerización durante 1,5 horas para obtener un polímero gelatinizado que contiene agua.

[0231] Después, el matraz de fondo redondo se calentó por la inmersión en un baño de aceite a 120°C, y 250 g de agua se extrajeron del sistema mientras se refluía el n-heptano por azeotropía del agua y n-heptano (paso de secado primario). El contenido de agua del polímero gelatinizado que contiene agua después del secado primario fue de 25% en peso. Posteriormente, 110 mg (0,00063 mol) de éter de etilenglicol diglicidil como un agente de post-reticulación se añadió al matraz de fondo redondo para obtener una mezcla con el agente de post-reticulación. Después de la preparación de la mezcla con el agente de post-reticulación, se mantuvo durante 2 horas en aproximadamente 80°C (paso de post-reticulación).

[0232] Posteriormente, el n-heptano fue evaporado a sequedad a 120°C (paso de secado secundario), y 188,3 g de partículas de resina hidroabsorbentes esféricas se obtuvieron.

<Evaluación>

[0233] Las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en los ejemplos 1 y 9 y 12 y los ejemplos comparativos 10 y 11 fueron evaluadas para contenido de componente volátil residual, olor, capacidad de hidroabsorción de solución salina fisiológica, índice de hidroabsorción de solución salina fisiológica, tamaño de partícula medio, capacidad de hinchamiento y facilidad de manipulación. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 5.

[Tabla 5]

	Agente de dispersión polimérica hidrofílica	Contenido de componente volátil residual		Olor	Capacidad de hidroabsorción	Índice de hidroabsorción	Tamaño de partícula medio	Capacidad de hinchamiento en equilibrio	Índice de hinchamiento inicial	Propiedad de manipulación
		g	% en peso		g/g	seg.	µm	mm	%	
Ej. 9	PVA	0,01	1,28	2,4	68	2	260	24.2	92	Buena
Ej. 10	PVA	0,9	0,97	2,0	65	3	290	23.7	92	Buena
Ej. 1	PVA	1,5	0,65	1,6	63	4	330	22.4	92	Buena
Ej. 11	PVP	1,2	0,89	1,8	55	3	310	23.1	91	Buena
Ej. 12	PEG	1,2	0,98	2,0	61	2	290	22.2	91	Buena
Ej. comp. 10	No añadido	1,85		3,2	62	3	130	20,1	89	Buena
Ej. comp. 11	No añadido	0,80		1,8	64	7	60	21,2	60	Pobre

[0234] Como se muestra en la tabla 5, todas las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en los ejemplos 1, 9 a 12 se determinó que tenían un tamaño de partícula adecuado, mostraban rendimiento de hidroabsorción superior tales como índices de hidroabsorción mientras que tenían facilidad de manipulación superior, y bajo contenido de componente volátil residual. Por otro lado, las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en el ejemplo comparativo 10 se observó que tenían alto contenido de componente volátil residual y generaban un olor después de absorber agua. Además, las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas en el ejemplo comparativo 11 tenían un tamaño de partícula pequeño y tenían problemas con la facilidad de manipulación.

Aplicabilidad industrial

[0235] Las partículas de resina hidroabsorbentes obtenidas por el método de producción según la presente invención se pueden usar en varios campos tal como el de los materiales higiénicos tales como pañales desechables, artículos sanitarios y toallitas para mascotas, materiales agrícolas tales como materiales retenedores de agua y acondicionadores de suelos, y materiales industriales tales como materiales de bloqueo de agua para cables de energía eléctrica o de comunicaciones y receptores de rocío, y en particular, puede se puede usar preferiblemente en campos tales como materiales higiénicos especiales tal como pañales para adultos, compresas de incontinencia, bragapañales de entrenamiento y compresas higiénicas para mucho flujo, materiales de bloqueo del agua para cables, toallitas para mascotas e inodoros portátiles.

Lista de signos de referencia

[0236] 1: unidad de medición de distancias de movimiento, 2:, tarro cóncavo circular, 3:, cilindro convexo circular, 4: tela no tejida, 5: partícula de resina hidroabsorbente, 6: luz láser, 7: orificio pasante, X: equipo de medición de la capacidad de hinchamiento, 10: lámina permeable a los líquidos, 11: primera lámina permeable a los líquidos, 12: segunda lámina permeable a los líquidos, 13: capa de fibra hidrofílica, 15: material absorbente, 20: lámina impermeable a los líquidos, 30: artículo absorbente, 40: material de bloqueo de agua.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de producción de partículas de resina hidroabsorbentes que comprende:
- 10 un paso de polimerización que incluye una polimerización de un monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble en una suspensión que contiene un líquido oleaginoso que contiene un medio de dispersión de hidrocarburo y un líquido acuoso que contiene un solvente acuoso y el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble, el solvente acuoso que contiene agua, el líquido acuoso que está disperso en el líquido oleaginoso, donde el líquido acuoso tiene una viscosidad de 20 mPa·s o más de 20 °C y la suspensión contiene además un surfactante que tiene un valor HLB de 7 a 16, el surfactante es un éster ácido graso de sorbitán;
- 15 donde el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble es al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico y sales derivadas, ácido metacrílico y sales derivadas, acrilamida, metacrilamida y N,N-dimetilacrilamida, y
- donde el líquido acuoso contiene además un espesante hidrosoluble y el espesante hidrosoluble contiene al menos un tipo de compuesto seleccionado de hidroxialquil celulosas, hidroxialquil alquil celulosas y carboxialquil hidroxialquil celulosas.
- 20 2. Método, según la reivindicación 1, donde el monómero etilénicamente insaturado hidrosoluble contiene al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico y sales derivadas, ácido metacrílico y sales derivadas, y acrilamida.
- 25 3. Método según la reivindicación 1 o 2, donde el medio de dispersión de hidrocarburo contiene al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos de cadena que tienen de 6 a 8 átomos de carbono e hidrocarburos alicíclicos que tienen de 6 a 8 átomos de carbono.

Fig.1

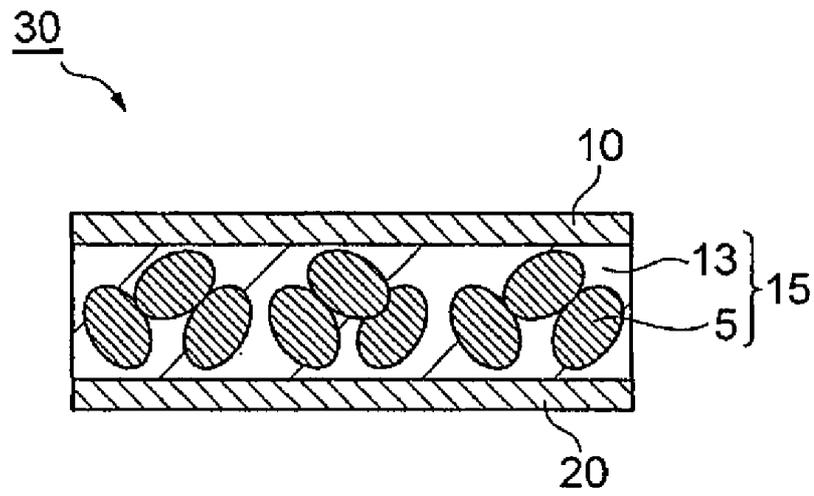


Fig.2

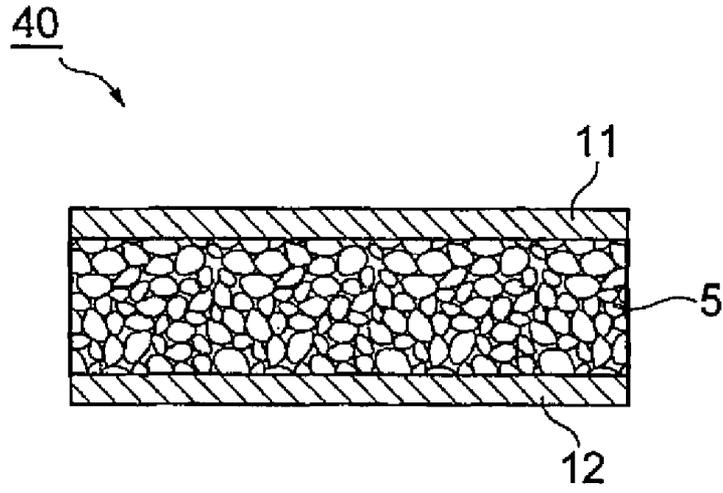


Fig.3

