

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 966**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/32** (2006.01)  
**C08F 2/00** (2006.01)  
**C08J 3/24** (2006.01)  
**C08F 6/00** (2006.01)  
**B01J 20/26** (2006.01)  
**C08F 2/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2010 PCT/JP2010/070905**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012 WO12053121**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2010 E 10858674 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2631251**

54 Título: **Método para producir partículas de resina absorbente de agua y partículas de resina absorbente de agua**

30 Prioridad:

**18.10.2010 JP 2010233906**

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

**07.06.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HEGURI ATSUSHI;**  
**TANIMURA KENJI y**  
**ONODA YUICHI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 715 966 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

Método para producir partículas de resina absorbente de agua y partículas de resina absorbente de agua

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir partículas de resina absorbente de agua. Más específicamente, la presente invención se refiere a un método para producir, en condiciones específicas de producción, partículas de resina absorbente de agua que muestran una tasa absorbente de agua excelente y elevada capacidad de hinchamiento en equilibrio y que tienen un tamaño de partícula apropiado para resultar excelentes en cuanto a manejabilidad.

**Antecedentes de la técnica**

15 Ahora se usan ampliamente las partículas de resina absorbente de agua en diversos campos tales como objetos sanitarios (por ejemplo, pañales desechables, productos de higiene femenina), productos de uso diario (por ejemplo, láminas para mascotas), materiales agrícolas y hortícolas (por ejemplo, materiales de retención de agua, acondicionadores de suelo) y materiales industriales (por ejemplo, materiales de bloqueo de agua para cables, materiales de prevención de rocío). Los ejemplos conocidos de partículas de resina absorbente de agua usados en  
20 dichas aplicaciones incluyen: copolímeros de injerto de acrilonitrilo-almidón hidrolizado, copolímeros de injerto de ácido acrílico-almidón neutralizado, copolímeros de éster de ácido acrílico-acetato de vinilo saponificado y poli(ácido acrílico) parcialmente neutralizado. Comúnmente las propiedades requeridas de partículas de resina absorbente de agua incluyen elevada absorción de agua, una excelente tasa absorbente de agua, elevada capacidad de hinchamiento y un tamaño mediano de partícula apropiado de acuerdo con las aplicaciones.

25 Entre estos, se forman materiales de bloqueo de agua para cables de dos o más láminas permeables a líquidos y partículas de resina absorbente de agua que se fijan entre las láminas, si es necesario, usando un adhesivo y similares. La demanda de dichos materiales de bloqueo de agua ha aumentado con el desarrollo de la industria eléctrica y la industria de las comunicaciones. Los materiales de bloqueo de agua para cables se usan para recubrir  
30 los núcleos de los cables tales como cables eléctricos y cables de comunicación óptica, y de este modo se protegen los núcleos. Después, se cubre la parte exterior de los materiales de bloqueo de agua con materiales tales como caucho. Por lo tanto, se forman los cables. Si los materiales externos de los cables tales como cables eléctricos o cables de comunicación óptica se deterioran para producir fisuras en los mismos, y la humedad penetra a través de las fisuras y alcanza el núcleo de los mismos, se puede producir la reducción de energía eléctrica y ruido de  
35 comunicación. Los materiales de bloqueo de agua evitan dichos problemas. Los materiales de bloqueo de agua absorben dicha humedad y se hinchan para aumentar la presión en los cables, y se evita de este modo que la humedad alcance los núcleos de los cables.

40 Una resina absorbente de agua usada en los materiales de bloqueo de agua destinados a cables eléctricos y cables de comunicaciones resulta deseable para evitar la inmersión de agua desde el exterior debido al daño en los cables en una etapa preliminar y para mantener el efecto de bloqueo de agua durante largo tiempo. Además, la producción eficiente y la manipulación sencilla en forma de polvo de la resina absorbente de agua durante la producción también resultan deseables. Por consiguiente, con el fin de obtener los presentes rendimientos, se requiere que las partículas de resina absorbente de agua usadas en los materiales de bloqueo de agua muestren elevada capacidad de  
45 hinchamiento y elevada tasa absorbente de agua, y que tengan un tamaño de partícula apropiado que permita una aptitud de manipulación de finos.

Un método para mejorar la capacidad de hinchamiento de las partículas de resina absorbente de agua incluye el control de la densidad de reticulación de las partículas de resina absorbente de agua. Por ejemplo, se ha divulgado un método en el que se somete una solución acuosa de ácido acrílico/acrilato a polimerización en suspensión de fase inversa en coexistencia de un tensioactivo que tiene un HLB de 8 a 12, y se añade un agente de reticulación a la misma (inmediatamente después de la polimerización) durante una reacción de reticulación (véase la Bibliografía de Patente 1).

55 Se divulga un método de producción de partículas de resina absorbente de agua que muestran elevada absorción de agua y capacidad de hinchamiento y que tengan un tamaño de partícula pequeño, por ejemplo, es polimerización en suspensión de fase inversa de un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el que, tras una primera polimerización, se añade un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua durante la segunda polimerización a una disolvente de hidrocarburo que contiene un tensioactivo y/o un coloide protector polimérico disuelto en el mismo y se lleva a cabo una segunda polimerización (véase la Bibliografía de Patente 2).

60 La Bibliografía de Patente 3 describe una resina absorbente de agua que es apropiada para la absorción de líquidos viscosos que contienen polímero, en la que el área superficial específica medida por medio de la técnica de multi-punto BET usando gas de kriptón como gas de adsorción no es menor de 0,05 m<sup>2</sup>/g y la capacidad de retención de agua para una solución salina fisiológica al 0,9 % en peso es de 5-30 g/g.

La bibliografía de patente 4 describe un método de producción de partículas de resina absorbente de agua que tienen una elevada capacidad de hinchamiento en equilibrio, una elevada tasa absorbente de agua o elevada capacidad de hinchamiento inicial, y un tamaño de partícula apropiado que logra un buen rendimiento de manipulación; partículas de resina absorbente de agua obtenidas por medio del método; y un material de bloqueo de agua y un objeto absorbente que incluyen partículas de resina absorbente de agua. El método de producción de las partículas de resina absorbente de agua comprende: preparación de un polímero de hidrogel por medio de polimerización en suspensión con fase inversa de un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en un disolvente de hidrocarburo en ausencia de un agente de reticulación interno pero en presencia de un tensioactivo con un HLB de 8 a 12; llevar a cabo una reacción de pos-reticulación del polímero de hidrogel cuyo contenido de humedad se ajusta a un valor de un 30 a un 110 % en masa, basado en el componente monomérico etilénicamente insaturado soluble en agua que compone el polímero de hidrogel.

**Lista de citas**

15 - Bibliografía de Patente

Bibliografía de Patente 1: Publicación Japonesa Kokai N.º Sho-56- 131608 (JP-A S56-131608)

Bibliografía de Patente 2: Documento WO 2004/083284

Bibliografía de Patente 3: EP 1291368 A1

20 Bibliografía de Patente 4: EP 2505594 A1

**Sumario de la invención**

**- Problema técnico**

25 Incluso el método divulgado en la Bibliografía de Patente 1 no es suficiente para obtener partículas de resina absorbente de agua que tengan capacidad de hinchamiento que cumpla el grado recientemente necesario para la aplicación de material de bloqueo de agua.

30 Además, dado que las partículas de resina absorbente de agua obtenidas por medio del método divulgado en la Bibliografía de Patente 2 tienen un tamaño de partícula pequeño, su aptitud de manipulación es problemáticamente escasa.

35 La presente invención pretende proporcionar un método de producción de partículas de resina absorbente de agua que muestren una excelente tasa absorbente de agua y elevada capacidad de hinchamiento en equilibrio y que tengan un tamaño de partícula apropiado para que resulten excelentes en cuanto a aptitud de manipulación.

**- Solución al problema**

40 La presente invención hace referencia a un método de producción de partículas de resina absorbente de agua y partículas de resina absorbente de agua obtenidas por medio del método, como se describe más adelante.

(1) Un método de producción de partículas de resina absorbente de agua por medio de polimerización en suspensión de fase inversa de un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua, incluyendo el método las etapas de: (A) una primera polimerización en suspensión de fase inversa de un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en un medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo usando un iniciador de polimerización por radicales soluble en agua, en ausencia de un agente de reticulación interno y en presencia de un tensioactivo que tiene un HLB de 8 a 12; (B) una reacción de reticulación intermedia por medio de adición de un agente de reticulación intermedio en el que la cantidad de agente de reticulación intermedio añadido es de un 0,0001 a un 0,026 % en moles, con respecto a la cantidad molar total de monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua; (C) una segunda polimerización en suspensión de fase inversa de un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua añadido al medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo que contiene el tensioactivo disuelto en el mismo usando un iniciador de polimerización por radicales soluble en agua en ausencia de un agente de reticulación interno, produciendo de este modo un precursor de resina absorbente de agua; y (D) reacción de posreticulación del precursor de resina absorbente de agua ajustada de forma preliminar para tener un contenido de humedad de un 30 a un 100 % en masa con respecto a un componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua.

(2) El método de producción de partículas de resina absorbente de agua de acuerdo con (1), en el que el tensioactivo que tiene un HLB de 8 a 12 es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un éster de ácido graso de sorbitán, un éster de poli(ácido graso de glicerol) y un éster de ácido graso de sacarosa.

(3) El método de producción de partículas de resina absorbente de agua de acuerdo con (1) o (2), en el que el agente de reticulación intermedio es un compuesto de éter glicídilico.

65 La presente invención se describe específicamente a continuación.

En el método de producción de las partículas de resina absorbente de agua de la presente invención, en primer lugar se lleva a cabo una etapa (A) en la que se somete el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua a la primera polimerización en suspensión de fase inversa en un medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo usando un iniciador de polimerización por radicales soluble en agua en ausencia de un agente de reticulación interno y en presencia de un tensioactivo que tiene un HLB de 8 a 12.

Los ejemplos de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua incluyen: ácido (met)acrílico ("acrilo" y "metacrilo" en la presente memoria se denominan colectivamente "(met)acrilo"), ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropano sulfónico y/o una sal alcalina del mismo, monómeros no iónicos tales como (met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, 2-hidroxietil(met)acrilato, N-metilol(met)acrilamida y mono(met)acrilato de polietileno glicol; y monómeros insaturados que contienen un grupo amino y compuestos cuaternarios de los mismos, tal como N, N-dietilaminoetil(met)acrilato, N, N-dietilaminopropil(met)acrilato y dietilaminopropil (met)acrilamida. Al menos se puede usar uno seleccionado entre el grupo anterior. Entre estos monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua, se prefieren ácido (met)acrílico o una sal alcalina del mismo, (met)acrilamida y N, N-dimetilacrilamida, ya que se encuentran fácilmente disponibles a escala industrial.

Generalmente, el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua se usa en forma de una solución acuosa. La concentración de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en la solución acuosa está preferentemente dentro de un intervalo de un 20 % en masa hasta la concentración saturada. Más preferentemente, la concentración es de un 30 a un 45 % en masa, y aún más preferentemente de un 35 a un 45 % en masa, debido a que el estado de suspensión de fase inversa de tipo W/O (tipo Agua en Aceite) es fina para lograr un tamaño de partícula favorable, y las partículas de resina resultantes absorbente de agua tienen una elevada capacidad de hinchamiento.

En el caso en el que el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua incluya un monómero que contenga un grupo ácido tal como ácido (met)acrílico y ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropano sulfónico, el grupo ácido se puede neutralizar por medio de un agente de neutralización alcalino tal como sales de metal alcalino. Los ejemplos de agente de neutralización alcalino incluyen soluciones acuosas de hidróxido de sodio, hidróxido potásico e hidróxido de amonio. Cada uno de estos agentes de neutralización alcalinos se puede usar solo o en combinación con otros.

El grado de neutralización de todos los grupos ácidos por parte del agente de neutralización alcalino es preferentemente de un 10 a un 100 % en moles, más preferentemente de un 30 a un 90 % en moles y aún más preferentemente de un 50 a un 80 % en moles en términos de aumento de la presión osmótica de las partículas de resina absorbente de agua resultantes, para mejorar la capacidad de hinchamiento y evitar problemas de seguridad y similares, provocados por la presencia de un exceso de agente de neutralización alcalino.

Los ejemplos de iniciador de polimerización por radicales libres soluble en agua incluyen: persulfatos tales como persulfato potásico, persulfato de amonio y persulfato sódico; peróxidos de cetona tales como peróxido de etil metil cetona, peróxido de isobutil metil cetona, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butil cumilo, peroxiacetato de t-butilo, peroxibutirato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo y agua oxigenada; y compuestos azo tales como 2,2'-azobis[2-(N-fenilamidino)propano]diclorhidrato, 2,2'-azobis[2-(N-alilamidino)propano] diclorhidrato, 2,2'-azobis[2-(1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il)propano] diclorhidrato, 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 cianovalérico). Estos iniciadores de polimerización por radicales solubles en agua se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos.

La cantidad de iniciador de polimerización por radicales libres soluble en agua es comúnmente de un 0,005 a un 1 % en moles, basado en la cantidad molar total de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua. La cantidad de menos de un 0,005 % en moles no resulta preferida ya que la reacción de polimerización consume una gran cantidad de tiempo. Por el contrario, la cantidad de más de un 1 % en moles no resulta preferida debido a que se provoca una reacción de polimerización drástica.

El iniciador de polimerización por radicales soluble en agua anterior se puede usar como iniciador de polimerización redox junto con un agente reductor tal como sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sulfato ferroso y ácido L-ascórbico.

Además, con el fin de controlar la capacidad de hinchamiento de las partículas de resina absorbente de agua, se puede añadir un agente de transferencia de cadena. Como agente de transferencia de cadena, se pueden ejemplificar hipofosfitos, tioles, ácidos tiólicos, alcoholes secundarios, aminas y similares.

En el método de producción de las partículas de resina absorbente de agua de la presente invención, se somete el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua a una primera polimerización en suspensión de fase inversa en un medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo usando un iniciador de polimerización por radicales soluble en agua en ausencia de agente de reticulación y en presencia de un tensioactivo que tiene un HLB de 8 a 12.

En la polimerización acuosa, una reacción de polimerización en ausencia de un agente de reticulación interno puede mejorar la capacidad de hinchamiento, especialmente la capacidad de hinchamiento en equilibrio, de partículas de resina absorbente de agua. Sin embargo, el precursor de resina absorbente de agua obtenido a través de la

polimerización es significativamente viscoso y apenas se puede cortar, lo cual conduce a una carga considerable en las etapas posteriores de secado y trituración. Como resultado de ello, resulta difícil obtener partículas de resina absorbente de agua que tengan una capacidad de hinchamiento favorable y un tamaño de partícula apropiado por medio de polimerización acuosa.

5 Además, en la polimerización en suspensión de fase inversa convencional, aunque se puede obtener un precursor de resina absorbente de agua por medio de una reacción de polimerización sin usar un agente de reticulación, se pueden formar conglomerados de forma parcial y es probable que las partículas se adhieran unas a otras con el fin de formar conglomerados en la etapa de secado.

10 Como resultado de estudios detallados, los presentes inventores encontraron que la polimerización en suspensión de fase inversa que usa un tensioactivo específico, un medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo y una solución acuosa de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en ausencia de un agente de reticulación interno produce más fácilmente partículas que se usan de forma apropiada para materiales de bloqueo de agua.  
15 Además, los presentes inventores encontraron que se forman partículas resultantes sometidas a una reacción específica de reticulación y una reacción de posreticulación para dar lugar a partículas de resina absorbente de agua de alto rendimiento que se usan de manera apropiada para materiales de bloqueo de agua, completando de esta forma la presente invención.

20 En la presente invención, el agente de reticulación interno hace referencia a un compuesto que contribuye a la formación de una estructura reticulada entre cadenas poliméricas durante la polimerización de los monómeros. Los ejemplos específicos incluyen un compuesto que tiene al menos dos grupos insaturados polimerizables que se pueden polimerizar con el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en una molécula, y un compuesto que tiene, en una molécula, al menos dos grupos funcionales que son reactivos con un grupo funcional (por ejemplo,  
25 un grupo carboxilo en el caso de ácido acrílico) presente en el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua.

En la presente invención, se usa un tensioactivo que tiene un HLB de 8 a 12. El uso de un tensioactivo que tiene un HLB de 8 a 12 mejora el estado de suspensión de fase inversa de tipo W/O, dando como resultado la producción de partículas que tienen un tamaño de partícula favorable. Preferentemente, el tensioactivo tiene un HLB de 8,5 a 10,5.

30 Los ejemplos del tensioactivo incluyen tensioactivos no iónicos, tales como ésteres de ácido graso de sorbitán, ésteres de ácido graso de poli(glicerol), (la expresión "(poli)" en la presente memoria y a continuación indica tanto un caso en el que el prefijo "poli" se coloca antes del término y un caso en el que "poli" no se coloca antes del término), ésteres de ácido graso de sacarosa, ésteres de ácido graso de polioxietilensorbitán, poli(ésteres de ácido graso de oxietilen glicerina), ésteres de ácido graso de sorbitol, ésteres de ácidos grasos de polioxietilen sorbitol, éteres alquílicos de polioxietileno, alquilfeniléteres de polioxietileno, aceites de ricino de polioxietileno, aceite de ricino hidrogenado de polioxietileno, poli(éteres de etileno) condensado de alquilalilformaldehído, copolímeros de bloques de polioxietileno y polioxipropileno, alquil poli(éteres de oxietileno y oxipropilo) y poli(ésteres de ácido graso de etileno glicol); y tensioactivos aniónicos tales como sales de ácido graso, sulfonatos de alquilbenceno, tauratos de alquilo y metilo, poli(éter sulfatos de oxietilen alquil fenilo), poli(éter sulfonatos de oxietilen alquilo), poli(éter fosfato de oxietilen alquilo) y poli(éter fosfatos de oxietilen alquil alilo). Entre estos, ésteres de ácido graso de sorbitán, se prefieren poli(ésteres de ácido graso de glicerol) y ésteres de ácido graso de sacarosa, ya que mejoran el estado de la suspensión de fase inversa W/O y proporciona partículas de resina absorbente de agua con un tamaño de partícula favorable, y que se encuentran fácilmente disponibles a escala industrial. En particular, se prefieren más los  
45 ésteres de ácido graso de sorbitán en términos de la tasa de absorción de las partículas resultantes de resina absorbente de agua. Cada uno de estos tensioactivos se puede usar solo, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.

50 Con el fin de estabilizar el estado de la suspensión de fase inversa W/O y seleccionar la cantidad apropiada para un efecto de estabilización de la suspensión, preferentemente el contenido de tensioactivo es de 0,1 a 5 partes en masa, más preferentemente de 0,2 a 3 partes en masa y aún más preferentemente de 0,3 a 2 partes en masa, basado en 100 partes en masa de la solución acuosa del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que se somete a la primera polimerización en suspensión de fase inversa.

55 En la presente invención, se puede usar un coloide protector polimérico junto con el tensioactivo con el fin de estabilizar el estado de la suspensión de fase inversa W/O. Los ejemplos de coloide protector polimérico incluyen polietileno modificado con anhídrido maleico, polipropileno modificado con anhídrido maleico, copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido maleico, EPDM modificado con anhídrido maleico (terpolímero de etileno-propileno-dieno), polibutadieno modificado con anhídrido maleico, copolímero de etileno-anhídrido maleico, copolímero de etileno-propileno-anhídrido maleico, copolímero de butadieno-anhídrido maleico, polietileno oxidado, un copolímero de etileno-ácido acrílico, etil celulosa y etil hidroxietil celulosa. Entre estos, se prefieren polietileno modificado con anhídrido maleico, polipropileno modificado con anhídrido maleico, copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido maleico, polietileno oxidado y copolímero de etileno-ácido acrílico a la vista de la estabilidad de la suspensión de fase inversa W/O. Cada uno de estos coloides protectores poliméricos se puede  
60 usar solo, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.  
65

Con el fin de estabilizar el estado de la suspensión de fase inversa W/O y seleccionar la cantidad apropiada para un efecto de estabilización de la suspensión, preferentemente el contenido de coloide protector polimérico es de 0,1 a 5 partes en masa, más preferentemente de 0,2 a 3 partes en masa y aún más preferentemente de 0,3 a 2 partes en masa, basado en 100 partes en masa de la solución acuosa del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que se somete a la primera polimerización en suspensión de fase inversa.

Los ejemplos de medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo incluyen hidrocarburos alifáticos tales como n-hexano, n-heptano y ligroína; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano; e hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno. Cada uno de estos se puede usar solo, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación. Entre estos, se prefieren n-hexano, n-heptano y ciclohexano ya que se encuentran fácilmente disponibles a escala industrial. En particular, se prefiere más n-heptano debido a que mejora el estado de la suspensión de fase inversa W/O de la presente invención, se proporcionan partículas con un tamaño de partícula favorable y las partículas de resina absorbente de agua resultantes tienen buena capacidad absorbente de agua.

Con el fin de retirar de manera apropiada el calor de polimerización para un control más fácil de la temperatura de polimerización, la cantidad de medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo es preferentemente de 50 a 600 partes en masa y más preferentemente de 100 a 550 partes en masa, basado en 100 partes en masa del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que se somete a polimerización en suspensión de fase inversa.

En la presente invención, la temperatura de reacción de la primera polimerización en suspensión de fase inversa difiere dependiendo del tipo de iniciador de polimerización por radicales a usar, y por tanto no se puede determinar de forma incondicional. En general, la temperatura de reacción es preferentemente de 20 a 110 °C, y más preferentemente de 40 a 90 °C, con el fin de acortar el tiempo de polimerización permitiendo el transcurso rápido de la polimerización, para retirar fácilmente el calor de polimerización, y permitir que la reacción transcurra de forma suave. El tiempo de reacción es comúnmente de 0,5 a 4 horas.

En el método de producción de las partículas de resina absorbente de agua de la presente invención, la etapa (B) se lleva a cabo posteriormente, de forma que tiene lugar una reacción de reticulación intermedia por medio de adición de un agente de reticulación intermedio. En esta etapa, las partículas de resina absorbente de agua que resultan de la primera polimerización en suspensión de fase inversa experimentan reticulación de forma que las partículas polimerizadas no absorben el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua añadido en la etapa (C) descrita con posterioridad, evitando de este modo los problemas provocados por dicha absorción, incluyendo un cambio en el estado superficial de las partículas de resina absorbente de agua y el deterioro de la capacidad absorbente de agua. En otras palabras, se evitan la disminución de la tasa absorbente de agua y el deterioro de la capacidad de hinchamiento.

Debe apreciarse que la etapa (B) y la etapa (C) descrita posteriormente se llevan a cabo a la vez, y se pueden llevar a cabo dos o más veces según sea necesario.

Los ejemplos de agente de reticulación intermedio usado en la reacción de reticulación intermedia de la etapa (B) incluyen: polioles tales como etilen glicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, glicerol, polioxietilen glicol, polioxipropilen glicol y poliglicerol; compuestos de éter glicidílico tales como éter diglicidílico de (poli)etilen glicol, éter diglicidílico de poli(propilen) glicol y éter diglicidílico de (poli)glicerol; compuestos haloepoxi tales como epiclorhidrina, epibromhidrina y  $\alpha$ -metil epiclorhidrina; compuestos que tienen al menos dos grupos funcionales reactivos tales como compuestos de isocianato (por ejemplo, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de hexametileno); compuestos de oxoetano tales como 3-metil-3-oxetano metanol, 3-etil-3-oxetano metanol, 3-butil-3-oxetano metanol, 3-metil-3-oxetano etanol, 3-etil-3-oxetano etanol y 3-butil-3-oxetano etanol; compuestos de oxazolina tales como 1,2-etilenbisoxazolina; compuestos de carbonato tales como carbonato de etileno; y compuestos de hidroxialquilamida tales como bis[N,N-di( $\beta$ -hidroxietil)]adipamida.

Entre estos agentes de reticulación intermedios, se prefieren los compuestos de éter diglicidílico debido a su excelente reactividad. En especial, se prefieren más éter diglicidílico de etilen glicol, éter diglicidílico de propilenglicol, éter diglicidílico de glicerol y éter diglicidílico de polietilen glicol debido a su elevada solubilidad en agua y aptitud de manipulación de finos como agentes de reticulación intermedios. Aún se prefieren más éter diglicidílico de etilen glicol y éter diglicidílico de propilen glicol debido a su elevada capacidad absorbente de agua de las partículas resultantes de resina absorbente de agua. Cada uno de estos agentes de reticulación intermedios se pueden usar solos o se pueden usar dos o más de estos en combinación.

La cantidad de agente de reticulación intermedio usado en la etapa (B) basado en la cantidad molar del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua polimerizado justo antes de la adición del agente de reticulación intermedio en la etapa (B) es de un 0,0001 a un 0,026 %, más preferentemente de un 0,0005 a un 0,021 % en moles, y aún más preferentemente de un 0,0025 a un 0,015 % en moles. Si la cantidad del agente de reticulación intermedio es menor de un 0,0001 % en moles, cuando se añade el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua descrito anteriormente, las partículas polimerizadas absorben el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua y se someten a la siguiente polimerización. En dicho caso, el estado de superficie de las partículas de

resina absorbente de agua resultantes puede cambiar para tener una menor capacidad absorbente de agua. En otras palabras, es probable que la tasa absorbente de agua disminuya y es probable que la capacidad de hinchamiento se reduzca. Por el contrario, si la cantidad de agente de reticulación intermedio añadido es mayor de un 0,026 % en moles, la reacción de reticulación puede avanzar demasiado, reduciendo la capacidad absorbente de agua de las partículas de resina absorbente de agua resultantes.

La frase "la cantidad molar de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua polimerizado justo antes de la adición del agente de reticulación intermedio de la etapa (B)" indica la cantidad molar de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua añadido en la etapa (A) en el caso de la etapa (B) para la primera vez, y la cantidad molar de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua añadido en la etapa anterior (C) en el caso la etapa (B) para la segunda vez o sucesivas.

El disolvente para adición de un agente de reticulación intermedio en la etapa (B) no está particularmente limitado con tal de que pueda dispersar de manera uniforme el agente de reticulación intermedio. El disolvente puede ser agua o un disolvente orgánico hidrófilo. Los ejemplos de disolvente orgánico hidrófilo incluyen: alcoholes inferiores tales como alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol isopropílico; cetonas tales como acetona y metil etil acetona; éteres tales como dioxano y tetrahidrofurano; amidas tales como N,N-dimetilformamida; y sulfóxidos tales como sulfóxido de dimetilo. Cada uno de estos disolventes se puede usar solo, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.

La temperatura de reacción de la reacción de reticulación intermedia en la etapa (B) es preferentemente de 60 °C o más, y más preferentemente dentro del intervalo de 70 °C hasta el punto de ebullición del disolvente usado en la polimerización. Si la temperatura de reacción es menor de 60 °C, la reacción de reticulación intermedia no transcurre de forma sencilla, es probable que tenga lugar una reducción de la capacidad de absorción de la resina absorbente de agua resultante.

El tiempo de reacción de la reacción de reticulación intermedia en la etapa (B) difiere dependiendo de la temperatura de reacción y el tipo y la cantidad de agente de reticulación intermedio a usar, y por tanto no se puede determinar de forma incondicional. En general, el tiempo de reacción es preferentemente de 1 a 200 minutos, más preferentemente de 5 a 100 minutos, y aún más preferentemente de 10 a 60 minutos.

En el método de producción de las partículas de resina absorbente de agua de la presente invención, se lleva a cabo posteriormente la etapa (C) en la que se añade un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua al medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo que contiene el tensioactivo disuelto en el mismo, y se lleva a cabo la segunda polimerización en suspensión de fase inversa usando un iniciador de polimerización de radicales libres soluble en agua en ausencia del agente de reticulación interno, produciendo de este modo un precursor de resina absorbente de agua.

La frase "en ausencia de un agente de reticulación interno" en la etapa (C) indica que el agente de reticulación interno no se añade en la reacción de polimerización en la etapa (C),

En la presente invención, la polimerización en suspensión de fase inversa llevada a cabo durante tiempos plurales permite la producción eficiente de partículas de resina absorbente de agua con excelente capacidad de hinchamiento.

Los ejemplos de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua usado en la etapa (C) incluyen: ácido (met)acrílico, ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropano sulfónico y/o una sal alcalina del mismo, monómeros no iónicos tales como (met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, 2-hidroxiethyl(met)acrilato, N-metilol(met)acrilamida y mono(met)acrilato de polietileno glicol; y monómeros insaturados que contienen un grupo amino y sus compuestos cuaternarios tales como N,N-dietilaminoetil(met)acrilato, N, N-dietilaminopropil(met)acrilato y dietilaminopropil(met)acrilamida. Al menos se puede usar uno seleccionado entre el grupo anterior. Entre estos monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua, se prefieren ácido (met)acrílico o una sal alcalina del mismo, (met)acrilamida y N,N-dimetilacrilamida, ya que se encuentran fácilmente disponibles a escala industrial.

Generalmente, el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua se usa en forma de una solución acuosa. La concentración de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en la solución acuosa está preferentemente dentro de un intervalo de un 20 % en masa hasta la concentración saturada. Más preferentemente, la concentración es de un 30 a un 45 % en masa, y aún más preferentemente de un 35 a un 45 % en masa, debido a que el estado de suspensión de fase inversa de tipo W/O (tipo Agua en Aceite) es fino para lograr un tamaño de partícula favorable, y las partículas de resina resultantes absorbente de agua tienen una elevada capacidad de hinchamiento.

En el caso en el que el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua usado en la etapa (C) incluya un monómero que contenga un grupo ácido tal como ácido (met)acrílico y ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropano sulfónico, el grupo ácido se puede neutralizar por medio de un agente de neutralización alcalino tal como sales de metal alcalino. Los ejemplos de agente de neutralización alcalino incluyen soluciones acuosas de hidróxido de sodio, hidróxido potásico e hidróxido de amonio. Cada uno de estos agentes de neutralización alcalinos se puede usar solo

o en combinación con otros.

El grado de neutralización de todos los grupos ácidos por parte del agente de neutralización alcalino es preferentemente de un 10 a un 100 % en moles, más preferentemente de un 30 a un 90 % en moles y aún más preferentemente de un 50 a un 80 % en moles en términos de aumento de la presión osmótica de las partículas de resina absorbente de agua resultantes, para mejorar la capacidad de hinchamiento y evitar problemas de seguridad y similares, provocados por la presencia de un exceso de agentes de neutralización alcalinos.

La cantidad de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en la etapa (C) es preferentemente de 50 a 200 partes en masa, más preferentemente de 70 a 180 partes en masa y aún más preferentemente de 90 a 150 partes en masa, basado en 100 partes en masa del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que se somete a polimerización en la etapa (A). Si la cantidad de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua añadido en la etapa (C) es menor de 50 partes en masa, la productividad relativa al tiempo de reacción de polimerización puede verse reducida. Por el contrario, si la cantidad de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua añadido para la reacción de polimerización en la etapa (C) es más de 200 partes en masa, aunque la productividad relativa al tiempo de reacción de polimerización sea elevada, la cantidad de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua usado en la etapa de polimerización es grande, lo que conduce a dificultar en el control de la reacción de polimerización.

Es necesario añadir el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua usado en la etapa (C) en un estado en el que el tensioactivo se disuelva en el medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo en la mezcla de reacción después de la reacción de reticulación del intermedio de la etapa (B). Si se añade el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en un estado en el que el tensioactivo no se disuelva en el medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo, las partículas polimerizadas absorben de forma problemática el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua objeto de agregación e integración (aglomerado).

Se puede crear el estado en el que "el tensioactivo se disuelve en el medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo", por ejemplo, controlando la temperatura de la mezcla de reacción después de la reacción de reticulación intermedia. La temperatura de la mezcla de reacción difiere dependiendo del tipo de tensioactivo, y por tanto no se puede determinar de forma incondicional. La temperatura es, por ejemplo, preferentemente de 40 a 65 °C y más preferentemente de 50 a 60 °C. Si la temperatura de la mezcla de reacción es menor de 40 °C, se puede precipitar el tensioactivo para rebajar el efecto de activación superficial, lo que provoca un caso en el que las partículas polimerizadas absorben el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua objeto de agregación e integración (aglomerado). Por el contrario, si la temperatura de la mezcla de reacción es mayor de 65 °C, de manera no preferida, existe riesgo de que la reacción de polimerización tenga lugar durante la adición del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua.

Los ejemplos de iniciador de polimerización por radicales soluble en agua usado en la etapa (C) incluyen: persulfatos tales como persulfato potásico, persulfato de amonio y persulfato sódico; peróxidos de cetona tales como peróxido de etil metil cetona, peróxido de isobutil metil cetona, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butil cumilo, peroxiacetato de t-butilo, peroxibutirato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo y agua oxigenada; y compuestos azo tales como 2,2'-azobis[2-(N-fenilamidino)propano]diclorhidrato, 2,2'-azobis[2-(N-alilamidino)propano] diclorhidrato, 2,2'-azobis[2-(1-(2-hidroxi-etil)-2-imidazolin-2-il)propano] diclorhidrato, 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroxi-metil)-2-hidroxi-etil]propionamida), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)-propionamida] y 4,4'-azobis(4-ácido cianovalérico); y similares. Cada uno de estos iniciadores de polimerización por radicales se puede usar solo o en combinación de dos o más tipos.

La cantidad de iniciador de polimerización por radicales soluble en agua usado en la etapa (C) difiere dependiendo del tipo de iniciador de polimerización y las condiciones de reacción, y por tanto no se puede determinar de forma incondicional. La cantidad es comúnmente de un 0,005 a un 1 % en moles, basado en la cantidad molar de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua añadido en la etapa (A). La cantidad de menos de un 0,005 % en moles no resulta preferida ya que la reacción de polimerización consume una gran cantidad de tiempo. Por el contrario, la cantidad de más de un 1 % en moles no resulta preferida debido a que se provoca una reacción de polimerización drástica.

El iniciador de polimerización por radicales soluble en agua anterior se puede usar como iniciador de polimerización redox junto con un agente reductor tal como sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sulfato ferroso y ácido L-ascórbico.

La reacción de polimerización se lleva a cabo en ausencia de un agente de reticulación interno en la etapa (C) con el fin de mejorar la capacidad de hinchamiento, especialmente la capacidad de hinchamiento en equilibrio, de partículas de resina absorbente de agua.

Además, con el fin de controlar la capacidad de hinchamiento de las partículas de resina absorbente de agua, se puede usar un agente de transferencia de cadena. Como agente de transferencia de cadena, se pueden ejemplificar hipofosfitos, tioles, ácidos tióicos, alcoholes secundarios, aminas y similares.



En la etapa (C), la temperatura de reacción difiere dependiendo del tipo de iniciador de polimerización por radicales soluble en agua a usar, y por tanto no se puede determinar de forma incondicional. En general, la temperatura de reacción es preferentemente de 20 a 110 °C, y más preferentemente de 40 a 90 °C, con el fin de acortar el tiempo de polimerización permitiendo el transcurso rápido de la polimerización, para retirar fácilmente el calor de polimerización, y permitir que la reacción transcurra de forma suave. El tiempo de reacción es comúnmente de 0,5 a 4 horas.

Comúnmente, la forma del precursor de resina absorbente de agua obtenido a partir de las etapas (A) a (C) varía, tal como formas esférica, granulada, cataclástica y basal y agregados de éstas. En la presente invención, preferentemente el precursor de resina absorbente de agua está en forma granular, y más preferentemente en forma granular con irregularidades homogéneas en la superficie, debido a que es menos probable que las partículas se adhieran unas a otras con objeto de agregación en la etapa de secado y se produzcan de manera más sencilla partículas con forma apropiada para los materiales de bloqueo de agua.

Desde el punto de vista de controlar el tamaño de partícula justo antes de la etapa (D) descrita a continuación, se puede añadir sílice amorfa para formar partículas agregadas. Los ejemplos de sílice amorfa incluyen sílice seca y sílice húmeda, y preferentemente entre éstas se usa sílice húmeda.

La cantidad de los agentes de nucleación añadidos es preferentemente de 0,0001 a 1 parte en masa, más preferentemente de 0,001 a 0,5 partes en masa, y aún más preferentemente de 0,01 a 0,2 partes en masa, basado en 100 partes en masa de la cantidad total de monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua polimerizados en la etapa (A) y la etapa (C).

La masa total del componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua se calcula como contenido teórico de sólidos poliméricos basado en la masa total de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua usado en la reacción de polimerización.

En el método de producción de las partículas de resina absorbente de agua de la presente invención, posteriormente se lleva a cabo una etapa (D) en la que se ajusta el precursor de resina absorbente de agua para que tenga un contenido de humedad de un 30 a un 100 % en masa, con respecto al componente de precursor de resina absorbente de agua y posteriormente se somete a una reacción de posreticulación.

El método de ajuste del precursor de resina absorbente de agua para que tenga un contenido de humedad de un 30 a un 100 % en masa con respecto al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua (en lo sucesivo, también denominado simplemente secado primario) no está particularmente limitado. Ejemplos del mismo incluyen un método en el que la destilación azeotrópica se lleva a cabo para la deshidratación por medio de calentamiento desde el exterior en un estado en el que el precursor de resina absorbente de agua se dispersa en un medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo, un método en el que el precursor de resina absorbente de agua se saca por medio de decantación y se somete a un secado a baja presión, y un método en el que el precursor de resina absorbente de agua se filtra y se somete a un secado a baja presión. Se prefiere particularmente el método en el que el precursor de resina absorbente de agua obtenido por medio de polimerización se dispersa en un medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo y se somete a destilación azeotrópica para deshidratación debido a que se lleva a cabo de forma simple en el proceso de producción.

Tras el secado primario, se añade un agente de posreticulación al precursor de resina absorbente de agua resultante durante una reacción de posreticulación. Una reacción de posreticulación del precursor de resina absorbente de agua obtenido como se ha mencionado anteriormente en condiciones específicas proporciona partículas de resina absorbente de agua con excelente capacidad de hinchamiento.

El agente de posreticulación es un compuesto que tiene, en una molécula, al menos dos grupos funcionales que son reactivos con un grupo funcional (por ejemplo, un grupo carboxilo en el caso de ácido acrílico) presente en el monómero etilénicamente insaturado soluble en agua, y es preferentemente un compuesto soluble en agua. Ejemplos de la misma incluyen: polioles tales como etilen glicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, glicerol, polioxietilen glicol, polioxipropilen glicol y poliglicerol; compuestos de éter glicídico tales como éter diglicídico de (poli)etilen glicol, éter diglicídico de poli(propilen) glicol y éter diglicídico de (poli)glicerol; compuestos haloepoxi tales como epiclorhidrina, epibromhidrina y  $\alpha$ -metil epiclorohidrina; compuestos que tienen al menos dos grupos funcionales reactivos tales como compuestos de isocianato (por ejemplo, 2,4-tolilendiisocianato, hexanometilendiisocianato); compuestos de oxetano tales como 3-metil-3-oxetano metanol, 3-etil-3-oxetanometanol, 3-butil-3-oxetanometanol, 3-metil-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( $\beta$ -hidroxietil)]adipamida. Cada uno de estos se puede usar solo, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.

Entre estos agentes de posreticulación, se prefieren compuestos de éter diglicídico debido a su excelente reactividad. En particular, se prefieren más éter diglicídico de etilen glicol, éter diglicídico de propilenglicol, éter diglicídico de glicerol y éter diglicídico de polietilen glicol debido a su elevada solubilidad en agua y aptitud de

manipulación de finos como agentes de reticulación. Por otra parte, se prefieren aún más éter diglicídilico de etilen glicol y éter diglicídilico de propilen glicol debido a que las partículas resultantes de resina absorbente de agua tienen elevada capacidad de hinchamiento.

5 El agente de posreticulación puede ser igual o diferente del agente de reticulación intermedio.

La cantidad de agente de posreticulación añadido es preferentemente de un 0,001 a un 3 % en moles, más preferentemente de un 0,005 a un 2 % en moles, aún más preferentemente de un 0,01 a un 1 % en moles, y de forma particularmente preferida de un 0,02 a un 0,5 % en moles, con respecto a la cantidad molar total de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua. Si la cantidad de agente de posreticulación añadido es menor de un 0,001 % en moles con respecto a la cantidad total de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua, el grado de reticulación es tan débil que las partículas de resina absorbente de agua tienden a presentar una superficie viscosa durante la absorción de agua, rebajando la capacidad inicial de hinchamiento. Por el contrario, la cantidad de más de un 3 % en moles puede reducir la capacidad de retención de agua de las partículas resultantes de resina absorbente de agua, reduciendo la capacidad de hinchamiento.

La cantidad molar total del componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua se calcula basándose en la cantidad molar total de los monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua usados en la etapa (A) y etapa (C).

En la presente invención, el precursor de resina absorbente de agua y el agente de posreticulación se mezclan tras el ajuste del contenido de humedad del precursor de resina absorbente de agua dentro de un intervalo específico. El control del contenido de humedad durante la reacción entre el precursor de resina absorbente de agua y el agente de posreticulación permite que la reacción de posreticulación transcurra de manera más favorable.

El contenido de humedad del precursor de resina absorbente de agua durante la etapa de posreticulación es de un 30 a un 100 % en masa, preferentemente de un 30 a un 90 % en masa, y más preferentemente de un 35 a un 80 % en masa con respecto al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua. Si el contenido de humedad es inferior al 30 % en masa, el agente de posreticulación no se dispersa en el precursor de resina absorbente de agua de manera uniforme. Si el contenido de humedad es mayor de un 100 % en masa, la reticulación de la capa superficial del precursor de resina absorbente de agua resulta difícil, reduciendo el rendimiento tal como la capacidad de hinchamiento.

Se calcula el contenido de humedad como se muestra a continuación. La cantidad de humedad extraída en la etapa de secado primario se resta de la cantidad de humedad en la solución acuosa de monómero antes de la polimerización. La cantidad resultante (cantidad de humedad del gel de secado primario) y el contenido de humedad opcionalmente usado cuando se añade el agente de posreticulación se suman, obteniéndose de este modo la cantidad de humedad del precursor de resina absorbente de agua. Después, se calcula la cantidad de humedad del precursor de resina absorbente de agua con respecto a la masa del componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua.

La masa total del componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua se calcula como contenido teórico de sólidos poliméricos basado en la masa total de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua usado en la etapa (A) y etapa (C).

Preferentemente, la cantidad de humedad opcionalmente usada cuando se añade el agente de posreticulación, con respecto al contenido de humedad del gel de secado primario es de 100:0 a 60:40, más preferentemente de 99:1 a 70:30, aún más preferentemente de 98:2 a 80:20, y de forma particularmente preferida de 98:2 a 90:10, desde el punto de vista de acortar razonablemente la etapa de secado para aumentar la eficiencia económica del proceso y dispersar el agente de posreticulación de manera uniforme,

En la mezcla del precursor de resina absorbente de agua y el agente de posreticulación, se puede usar agua o un disolvente orgánico hidrófilo como disolvente para dispersar el agente de posreticulación de manera uniforme. Los ejemplos de disolvente orgánico hidrófilo incluyen: alcoholes inferiores tales como alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol isopropílico; cetonas tales como acetona y metil etil acetona; éteres tales como dioxano y tetrahidrofurano; amidas, tales como N, N-dimetilformamida; y sulfóxidos tales como sulfóxido de dimetilo. Cada una de éstos se puede usar solo o en combinación con otros. Como alternativa, se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

La temperatura de reacción durante la reacción de posreticulación del precursor de resina absorbente de agua con el agente de posreticulación es preferentemente de 60 °C o más, más preferentemente de 70 a 200 °C y aún más preferentemente de 80 a 150 °C. Si la temperatura de reacción es menor de 60 °C, la reacción de posreticulación no transcurre de forma sencilla, precisando un tiempo prolongado para la reacción. Por el contrario, si la temperatura de reacción es mayor de 200 °C, puede darse el caso de que las partículas de resina resultante absorbente de agua se descompongan o se colorean.

El tiempo de reacción de posreticulación difiere dependiendo de la temperatura de reacción y el tipo y la cantidad de agente de posreticulación a usar, y por tanto no se pueden determinar de forma incondicional. En general, el tiempo de reacción es de 1 a 300 minutos y preferentemente de 5 a 200 minutos.

- 5 El motivo por el cual el método de la presente invención produce partículas de resina absorbente de agua con elevada capacidad de hinchamiento no se ha revelado de forma clara. Presumiblemente, el equilibrio en la densidad de reticulación entre alrededor de la superficie y el interior de las partículas de resina absorbente de agua se optimiza por medio de un proceso en el que se ajusta el precursor de resina absorbente de agua producido en ausencia de un agente de reticulación interna para que tenga un tamaño de partícula apropiado, con el fin de que  
10 presente un contenido de humedad específico y se somete a una reacción de posreticulación en condiciones específicas.

- En la presente invención, después de la reacción de posreticulación de la etapa (D), se puede llevar a cabo una etapa de secado (a continuación, también denominada como secado secundario) en la cual se aplica energía tal como calor desde el exterior para retirar humedad, el disolvente orgánico y similares por medio de destilación. Dicho  
15 secado secundario proporciona partículas de resina absorbente de agua en forma de polvo.

- El método de secado secundario no se encuentra particularmente limitado. Los ejemplos del mismo incluyen un método en el que se destila una mezcla de partículas de resina tras la reacción de posreticulación dispersadas en un medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo, para que la humedad y el medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo se retiren al mismo tiempo, un método en el que las partículas de resina se sacan fuera por medio de decantación y se someten a un secado a baja presión, y un método en el que las partículas de resina se filtran y se someten a un secado a baja presión. Se prefiere de forma particular el método en el que se destila una mezcla de partículas de resina tras la reacción de posreticulación dispersadas en un medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo, de forma que la humedad y el medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo se retiren al mismo tiempo,  
20 debido a que se lleva a cabo simplemente en el proceso de producción.

- El método de producción de las partículas de resina absorbente de agua de la presente invención permite la producción de partículas de resina absorbente de agua que muestran una excelente tasa absorbente de agua y elevada capacidad de hinchamiento en equilibrio y que tienen un tamaño de partícula apropiado para resultar excelentes en cuanto a aptitud de manipulación. Dichas partículas de resina absorbente de agua se describen en la presente memoria.  
30

- Las partículas de resina absorbente de agua producidas por medio del método de la presente invención preferentemente tienen una capacidad de hinchamiento en equilibrio de 10 a 28 mm. Dicha capacidad de hinchamiento elevada permite la prevención de inmersión inicial de agua debida a fisuras en los materiales exteriores de los cables, mantiene el efecto impermeable durante un tiempo prolongado, y aplica una presión de hinchamiento apropiada en un grado que no favorece la degradación de los materiales del cable. Más preferentemente, la capacidad de hinchamiento en equilibrio es de 11 a 24 mm, aún más preferentemente de 12 a 20 mm, y de forma particularmente preferida de 13 a 18 mm.  
35 40

- Las partículas de resina absorbente de agua producidas por medio del método de la presente invención preferentemente tienen una tasa de absorción de solución salina de 1 a 10 segundos. Dicha tasa excelente absorbente de agua permite una prevención más rápida de la inmersión de agua debida a fisuras en los cables. La tasa absorbente de agua es más preferentemente de 1 a 8 segundos, y aún más preferentemente de 1 a 5 segundos.  
45

- Las partículas de resina absorbente de agua producidas por medio del método de la presente invención preferentemente tienen un tamaño mediano de partícula de 100 a 400  $\mu\text{m}$ . Dicho tamaño mediano de partícula de las partículas de resina absorbente de agua producidas por medio del método mantiene una aptitud de manipulación favorable como el polvo durante la producción de los materiales de bloqueo de agua y los finos de los materiales de bloqueo de agua. Más preferentemente, el tamaño mediano de partícula es de 120 a 350  $\mu\text{m}$  y aún más preferentemente de 130 a 300  $\mu\text{m}$ .  
50

- La capacidad de retención de solución salina de las partículas de resina absorbente de agua producidas por medio del método de la presente invención no está particularmente limitada, y es preferentemente de 20 a 60 g/g, y más preferentemente de 25 a 55 g/g, debido a que es preferible un polvo de gran absorción de agua.  
55

- La capacidad de hinchamiento en equilibrio, la tasa de absorción de solución salina, la capacidad de retención de solución salina y el tamaño mediano de partícula de las partículas de resina absorbente de agua producidas por medio del método de la presente invención se determinan por medio de los métodos de medición en los ejemplos descritos a continuación.  
60

- Se pueden añadir aditivos tales como estabilizadores de resistencia térmica, antioxidantes y agentes antibacterianos, a las partículas de resina absorbente de agua producidas por medio del método de la presente invención de acuerdo con las aplicaciones.  
65

La cantidad de aditivo difiere dependiendo de la aplicación de las partículas de resina absorbente de agua y el tipo de aditivo a usar. Preferentemente la cantidad es de 0,001 a 10 partes en masa, más preferentemente de 0,01 a 5 partes en masa, y aún más preferentemente de 0,1 a 2 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la masa total de monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua añadidos en la etapa (A) y etapa (C).

La masa total del componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua se calcula como contenido teórico de sólidos poliméricos basado en la masa total de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua usado en la reacción de polimerización.

#### - Efectos ventajosos de la invención

La presente invención proporciona un método de producción de partículas de resina absorbente de agua que muestran una excelente tasa absorbente de agua y elevada capacidad de hinchamiento en equilibrio y que tengan un tamaño de partícula apropiado para que resulten excelentes en cuanto a aptitud de manipulación.

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista explicativa esquemática de un aparato de medición de la capacidad de hinchamiento.

#### Descripción de las realizaciones

La presente invención se describe con detalle por medio de los ejemplos siguientes. La presente invención no está limitada a estos ejemplos.

[Ejemplo 1]

(Primera polimerización en suspensión de fase inversa)

Se preparó un matraz separable con forma de cilindro con fondo redondo con un diámetro interno de 100 mm que se equipó con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de gas de nitrógeno y un agitador que incluía un propulsor de paletas de dos etapas (con una superficie revestida con fluororesina) que tiene cuatro álabes orientados con un tamaño de álabe de 50 mm para cada etapa. Se introdujo una cantidad de 360 g de n-heptano en el matraz y se añadieron 1,47 g de monolaurato de sorbitán (NOF CORPORATION, nombre comercial: NONION LP-20R) que tenía un HLB de 8,6 como tensioactivo. Se calentaron los contenidos a 50 °C para que el tensioactivo se disolviera en los mismos, y posteriormente se enfrió la temperatura interna hasta 47 °C.

Por separado, a un matraz Erlenmeyer de 500 ml que contenía 92 g de un 80,5 % en masa de solución acuosa de ácido acrílico (1,03 moles) al tiempo que se enfrió en hielo, se añadieron gota a gota 147,6 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,9 % en masa para neutralización al 75 % en moles. Después, se añadieron 0,101 g (0,00037 moles) de persulfato potásico y se disolvió, preparando de este modo una solución acuosa de monómero para la primera polimerización. La solución acuosa de monómero tuvo una masa de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua de 91,0 g y una cantidad de humedad de 148,6 g.

Se añadió la solución acuosa de monómero para la primera polimerización a un matraz por separado en el que se ajustó la frecuencia de rotación del agitador en 450 r/min. Se sustituyó el sistema por gas de nitrógeno durante 30 minutos y se calentó por inmersión en un baño de agua a 70 °C. Se llevó a cabo la primera polimerización en suspensión de fase inversa durante una hora.

(Reacción de reticulación intermedia)

Tras la primera polimerización en suspensión de fase inversa, se añadieron a la mezcla de reacción resultante 0,41 g de una solución acuosa de éter diglicídico de etilen glicol al 2 % en masa (0,000047 moles) como agente de reticulación intermedio. Se sometió la mezcla a una reacción de reticulación intermedia a 75 °C durante 30 minutos.

(Segunda polimerización en suspensión de fase inversa)

Aparte de los monómeros para la primera polimerización, a un matraz Erlenmeyer de 500 ml que contenía 92 g de un 80,5 % en masa de solución acuosa de ácido acrílico (1,03 moles) al tiempo que se enfrió en hielo, se añadieron gota a gota 114,7 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 26,9 % en masa para neutralización al 75 % en moles. Después, se añadieron 0,101 g (0,00037 moles) de persulfato potásico y se disolvió, preparando de este modo una solución acuosa de monómero para la segunda polimerización. La solución acuosa de monómero tuvo una masa de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua de 91,0 g y una cantidad de humedad de 115,7 g.

Se enfrió la mezcla de reacción tras la reacción de reticulación intermedia a 60 °C (estado en el que se disolvió

monolaurato de sorbitán en n-heptano) con el agitador ajustado a una frecuencia de rotación de 1000 r/min. Se añadió gota a gota la solución acuosa de monómero para la segunda polimerización ajustada a 14 °C al sistema. Aunque se mantuvo la temperatura a la temperatura del sistema cuando se completó la adición gota a gota (47 °C), se agitó el sistema a la frecuencia de rotación anterior y se introdujo gas de nitrógeno durante 30 minutos. Después,

5 se calentó el sistema por inmersión en un baño de agua a 70 °C. Se llevó a cabo la segunda polimerización en suspensión de fase inversa durante una hora, produciendo de este modo un precursor de resina absorbente de agua.

(Reacción de posreticulación)

10 Se calentó el líquido resultante que contenía el precursor de resina absorbente de agua en un baño de aceite a 120 °C. Se sometieron a destilación azeotrópica agua y n-heptano al tiempo que se puso a reflujo n-heptano, extrayendo de este modo 197,3 g de agua fuera del sistema. Después, se añadieron 7,36 g de una solución acuosa de éter diglicídico de etilen glicol al 2 % en masa (0,00085 moles) como agente de posreticulación. La cantidad de

15 humedad en ese momento fue de 74,6 g y el contenido de humedad relativo al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua fue de un 41 % en masa. Se mantuvo la mezcla de agente de posreticulación a 80 °C durante dos horas. Después, se evaporó n-heptano para el secado, de forma que se prepararon 190,5 g de partículas granulares de resina absorbente de agua.

20 [Ejemplo 2]

Se llevó a cabo una operación similar al Ejemplo 1, excepto que se usaron 1,24 g de una solución acuosa de éter diglicídico de etilen glicol al 2 % en masa (0,00014 moles) en lugar de 0,41 g de una solución acuosa de éter diglicídico de etilen glicol al 2 % en masa (0,000047 moles) como agente de reticulación intermedio añadido en la

25 (reacción de reticulación intermedia) del Ejemplo 1, y se modificó la cantidad de agua objeto de extracción fuera del sistema por medio de destilación azeotrópica de agua y n-heptano en la (reacción de posreticulación) del Ejemplo 1 de 197,3 a 198,1 g (el contenido de humedad relativo al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua fue de un 41 % en masa). De esta manera, se prepararon 188,5 g de partículas granulares de resina absorbente de agua.

30 [Ejemplo 3]

Se llevó a cabo una operación similar al Ejemplo 1, excepto que se enfrió la mezcla de reacción tras la reacción de reticulación intermedia hasta 50 °C, no hasta 60 °C, en la (segunda polimerización en suspensión de fase inversa) del Ejemplo 1, y se modificó la temperatura del sistema tras la adición gota a gota de 47 °C a 41 °C (el contenido de

35 humedad relativo con respecto al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua fue de un 41 % en masa). De esta manera, se prepararon 189,5 g de partículas granulares de resina absorbente de agua.

40 [Ejemplo 4]

(Primera polimerización en suspensión de fase inversa)

Se preparó un matraz separable con forma de cilindro con fondo redondo con un diámetro interno de 100 mm que se equipó con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de gas de nitrógeno y un agitador que incluía un propulsor de paletas de dos etapas (con una superficie revestida con fluororesina) que tiene cuatro

45 álabes orientados con un tamaño de álabe de 50 mm para cada etapa. Se introdujo una cantidad de 400 g de n-heptano en el matraz y se añadieron 1,30 g de monolaurato de sorbitán (NOF CORPORATION, nombre comercial: NONION LP-20R) que tenía un HLB de 8,6 como tensioactivo. Se calentaron los contenidos a 50 °C para que

50 tensioactivo se disolviera en los mismos, y posteriormente se enfrió la temperatura interna hasta 47 °C.

Por separado, a un matraz Erlenmeyer de 500 ml que contenía 81 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5 % en masa (0,91 moles) al tiempo que se enfrió en hielo, se añadieron gota a gota 130,0 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,9 % en masa para neutralización al 75 % en moles. Después, se añadieron 0,0892 g

55 (0,00033 moles) de persulfato potásico y se disolvió, preparando de este modo una solución acuosa de monómero para la primera polimerización. La solución acuosa de monómero tuvo una masa de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua de 80,2 g y una cantidad de humedad de 130,9 g.

Se añadió la solución acuosa de monómero para la primera polimerización a un matraz separable en el que se ajustó la frecuencia de rotación del agitador en 450 r/min., Se substituyó el sistema por gas de nitrógeno durante 30 minutos y se calentó por inmersión en un baño de agua a 70 °C. Se llevó a cabo la primera polimerización en

60 suspensión de fase inversa durante una hora.

(Reacción de reticulación intermedia)

65 Tras la primera polimerización en suspensión de fase inversa, se añadieron a la mezcla de reacción resultante

0,36 g de una solución acuosa de éter diglicídilico de etilen glicol al 2 % en masa (0,000041 moles) como agente de reticulación intermedio. Se sometió la mezcla a una reacción de reticulación intermedia a 75 °C durante 30 minutos.

(Segunda polimerización en suspensión de fase inversa)

5 Aparte de los monómeros para la primera polimerización, a un matraz Erlenmeyer de 500 ml que contenía 81 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5 % en masa (0,91 moles) al tiempo que se enfrió en hielo, se añadieron gota a gota 101,0 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 26,9 % en masa para neutralización al 75 % en moles. Después, se añadieron 0,0892 g (0,00033 moles) de persulfato potásico y se disolvió, preparando de este modo una solución acuosa de monómero para la segunda polimerización. La solución acuosa de monómero tuvo una masa de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua de 80,2 g y una cantidad de humedad de 101,9 g.

15 Se enfrió la mezcla de reacción tras la reacción de reticulación intermedia a 60 °C (estado en el que se disolvió monolaurato de sorbitán en n-heptano) con el agitador ajustado a una frecuencia de rotación de 1000 r/min. Se añadió gota a gota la solución acuosa de monómero para la segunda polimerización ajustada a 14 °C al sistema. Aunque se mantuvo la temperatura a la temperatura del sistema cuando se completó la adición gota a gota (50 °C), se agitó el sistema a la frecuencia de rotación anterior y se introdujo gas de nitrógeno durante 30 minutos. Después, se calentó el sistema por inmersión en un baño de agua a 70 °C. Se llevó a cabo la segunda polimerización en suspensión de fase inversa durante una hora, produciendo de este modo un precursor de resina absorbente de agua.

(Reacción de posreticulación)

25 Se calentó el líquido resultante que contenía el precursor de resina absorbente de agua en un baño de aceite a 120 °C. Se sometieron a destilación azeotrópica agua y n-heptano al tiempo que se puso a reflujo n-heptano, extrayendo de este modo 181,8 g de agua fuera del sistema. Después, se añadieron 6,48 g de una solución acuosa de éter diglicídilico de etilen glicol al 2 % en masa (0,00074 moles) como agente de posreticulación. La cantidad de humedad en ese momento fue de 57,6 g y el contenido de humedad relativo al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua fue de un 35,9 % en masa. Se mantuvo la mezcla de agente de posreticulación a 80 °C durante dos horas. Después, se evaporó n-heptano para el secado, de forma que se prepararon 164,7 g de partículas granulares de resina absorbente de agua.

[Ejemplo 5]

35 Se llevó a cabo una operación similar al Ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,04 g de polvo de sílice amorfo (Tokuyama Corporation, nombre comercial: TOKUSIL P) al líquido que contenía el precursor de resina absorbente de agua obtenido tras la (segunda polimerización en suspensión de fase inversa) del Ejemplo 1. De esta manera, se prepararon 188,6 g de partículas granulares de resina absorbente de agua.

[Ejemplo 6]

45 Se llevó a cabo una operación similar al Ejemplo 1, excepto que se modificó la cantidad de agua a extraer fuera del sistema por medio de destilación azeotrópica de agua y n-heptano en la (reacción de posreticulación) del Ejemplo 1 de 197,3 a 120,8 g, y se modificó el agente de posreticulación a añadir de 7,36 g de una solución acuosa de éter diglicídilico de etilen glicol al 2 % en masa (0,000845 moles) a 1,84 g de una solución acuosa de éter diglicídilico de etilen glicol al 2 % en masa (0,000211 moles) (el contenido de humedad relativo al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua fue de un 80 % en masa). De esta manera, se prepararon 191,1 g de partículas granulares de resina absorbente de agua.

[Ejemplo 7]

55 Se llevó a cabo una operación similar al Ejemplo 1, excepto que se modificó la cantidad de agua a extraer fuera del sistema por medio de destilación azeotrópica de agua y n-heptano en la (reacción de posreticulación) del Ejemplo 1 de 197,3 a 159,0 g, y se modificó el agente de posreticulación a añadir de 7,36 g de una solución acuosa de éter diglicídilico de etilen glicol al 2 % en masa (0,000845 moles) a 3,68 g de una solución acuosa de éter diglicídilico de etilen glicol al 2 % en masa (0,000423 moles) (el contenido de humedad relativo al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua fue de un 60 % en masa). De esta manera, se prepararon 191,3 g de partículas granulares de resina absorbente de agua.

[Ejemplo comparativo 1]

(Polimerización en suspensión de fase inversa)

65 Se preparó un matraz separable con forma de cilindro con fondo redondo con un diámetro interno de 100 mm que se equipó con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de gas de nitrógeno y un agitador

que incluía un propulsor de paletas de dos etapas (con una superficie revestida con fluororesina) que tiene cuatro álabes orientados con un tamaño de álabe de 50 mm para cada etapa. Se introdujo una cantidad de 453 g de n-heptano en el matraz y se añadieron 1,90 g de monolaurato de sorbitán (NOF CORPORATION, nombre comercial: NONION LP-20R) que tenía un HLB de 8,6 como tensioactivo. Se calentaron los contenidos a 50 °C para que

5

Por separado, a un matraz Erlenmeyer de 500 ml que contenía 48,5 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5 % en masa (0,54 moles) al tiempo que se enfrió en hielo, se añadieron gota a gota 76,7 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 22,6 % en masa para neutralización al 80 % en moles. Después, se añadieron 0,13 g

10

(0,00037 moles) de persulfato potásico y se disolvió, preparando de este modo una solución acuosa monomérica. La solución acuosa monomérica tuvo una masa 48,6 g del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua y una cantidad de humedad de 76,6 g.

Se añadió la solución acuosa monomérica al matraz separable en el que se ajustó la frecuencia de rotación del agitador en 700 r/min. Se introdujo gas de nitrógeno en el sistema durante 30 minutos y se calentó por inmersión en un baño de agua a 70 °C. Se llevó a cabo la polimerización en suspensión de fase inversa durante una hora.

15

(Reacción de posreticulación)

A la mezcla de reacción resultante de la polimerización en suspensión de fase inversa, se añadieron 5,0 g de una solución acuosa de éter diglicidílico de etilen glicol al 2 % en masa (0,00057 moles) como agente de posreticulación. En ese momento, la cantidad de humedad fue de 81,5 g y el contenido de humedad fue de un 167,9 % en masa con respecto al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua. Después, se llevó a cabo la reacción de polimerización a 75 °C durante 30 minutos.

20

A continuación, se calentó el líquido de reacción resultante en un baño de aceite a 120 °C. Se sometieron a destilación azeotrópica agua y n-heptano al tiempo que se puso a reflujo n-heptano, extrayendo de este modo 65,0 g de agua fuera del sistema. Después, se evaporó n-heptano para el secado, de forma que se prepararon 50,0 g de partículas granulares de resina absorbente de agua.

25

[Ejemplo comparativo 2]

30

(Polimerización en suspensión de fase inversa)

Se preparó un matraz separable con forma de cilindro con fondo redondo con un diámetro interno de 100 mm que se equipó con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de nitrógeno y un agitador que incluía un propulsor de paletas de dos etapas (con una superficie revestida con una fluororesina) que tenía cuatro álabes orientados con un tamaño de álabe de 50 mm. Se introdujo una cantidad de 453 g de n-heptano en el matraz y se añadieron al mismo 1,104 g de monolaurato de sorbitán (NOF CORPORATION, nombre comercial: NONION LP-20R) que tenía un HLB de 8,6 como tensioactivo. Se calentaron los contenidos a 50 °C para que tensioactivo se

35

disolviera en los mismos, y posteriormente se enfrió la temperatura interna hasta 47 °C.

Por separado, a un matraz Erlenmeyer de 500 ml que contenía 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5 % en masa (1,03 moles) al tiempo que se enfrió en hielo, se añadieron gota a gota 147,6 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,9 % en masa para neutralización al 75 % en moles. Después, se añadieron 0,101 g

40

(0,00037 moles) de persulfato potásico y se disolvió, preparando de este modo una solución acuosa monomérica. La solución acuosa monomérica tuvo una masa 91,0 g del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua y una cantidad de humedad de 148,6 g.

45

Se añadió la solución acuosa monomérica al matraz separable en el que se ajustó la frecuencia de rotación del agitador en 700 r/min. Se introdujo gas de nitrógeno en el sistema durante 30 minutos y se calentó por inmersión en un baño de agua a 70 °C. Se llevó a cabo la polimerización en suspensión de fase inversa durante una hora, produciendo de este modo un precursor de resina absorbente de agua.

50

(Reacción de posreticulación)

Se calentó el líquido resultante que contenía el precursor de resina absorbente de agua en un baño de aceite a 120 °C. Se sometieron a destilación azeotrópica agua y n-heptano al tiempo que se puso a reflujo n-heptano, extrayendo de este modo 125,8 g de agua fuera del sistema. Después, se añadieron 5,52 g de una solución acuosa de éter diglicidílico de etilen glicol al 2 % en masa (0,00063 moles) como agente de posreticulación. En ese momento, la cantidad de humedad fue de 28,2 g y el contenido de humedad fue de un 31 % en masa con respecto al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua. Tras la adición del agente de posreticulación, el líquido se mantuvo a 80 °C durante dos horas. Después, se evaporó n-heptano para el secado, se prepararon 94,5 g de partículas granulares de resina absorbente de agua.

55

60

65

[Ejemplo comparativo 3]

(Primera polimerización en suspensión de fase inversa)

5 Se preparó un matraz separable con forma de cilindro con fondo redondo con un diámetro interno de 100 mm que se equipó con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de gas de nitrógeno y un agitador que incluía un propulsor de paletas de dos etapas (con una superficie revestida con fluororesina) que tiene cuatro álabes orientados con un tamaño de álabe de 50 mm para cada etapa. Se introdujo una cantidad de 360 g de n-heptano en el matraz y se añadieron 1,47 g de monolaurato de sorbitán (NOF CORPORATION, nombre comercial: NONION LP-20R) que tenía un HLB de 8,6 como tensioactivo. Se calentaron los contenidos a 50 °C para que 10 tensioactivo se disolviera en los mismos, y posteriormente se enfrió la temperatura interna hasta 47 °C. Por separado, a un matraz Erlenmeyer de 500 ml que contenía 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5 % en masa (1,03 moles) al tiempo que se enfrió en hielo, se añadieron gota a gota 147,6 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,9 % en masa para neutralización al 75 % en moles. Después, se añadieron 0,101 g (0,00037 moles) de persulfato potásico y se disolvió, preparando de este modo una solución acuosa de monómero para la primera polimerización. La solución acuosa monomérica tuvo una masa 91,0 g del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua y una cantidad de humedad de 148,6 g.

20 Se añadió la solución acuosa de monómero para la primera polimerización a un matraz por separado en el que se ajustó la frecuencia de rotación del agitador en 450 r/min. Se substituyó el sistema por gas de nitrógeno durante 30 minutos y se calentó por inmersión en un baño de agua a 70 °C. Se llevó a cabo la primera polimerización en suspensión de fase inversa durante una hora.

(Reacción de reticulación intermedia)

25 Tras la primera polimerización en suspensión de fase inversa, se añadieron a la mezcla de reacción resultante 5,0 g de una solución acuosa de éter diglicidílico de etilen glicol al 2 % en masa (0,00057 moles) como agente de reticulación intermedio. Se sometió la mezcla a una reacción de reticulación intermedia a 75 °C durante 30 minutos.

(Segunda polimerización en suspensión de fase inversa)

30 Aparte de los monómeros para la primera polimerización, a un matraz Erlenmeyer de 500 ml que contenía 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5 % en masa (1,03 moles) al tiempo que se enfrió en hielo, se añadieron gota a gota 147,6 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,9 % en masa para neutralización al 75 % en moles. Después, se añadieron 0,101 g (0,00037 moles) de persulfato potásico y se disolvió, preparando de este modo una solución acuosa de monómero para la segunda polimerización. La solución acuosa monomérica tuvo una masa 91,0 g del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua y una cantidad de humedad de 148,6 g.

40 Se enfrió la mezcla de reacción tras la reacción de reticulación intermedia a 60 °C (estado en el que se disolvió monolaurato de sorbitán en n-heptano) con el agitador ajustado a una frecuencia de rotación de 1000 r/min. Se añadió gota a gota la solución acuosa de monómero para la segunda polimerización ajustada a 14 °C al sistema. Aunque se mantuvo la temperatura a la temperatura del sistema cuando se completó la adición gota a gota (47 °C), se agitó el sistema a la frecuencia de rotación anterior y se introdujo gas de nitrógeno durante 30 minutos. Después, se calentó el sistema por inmersión en un baño de agua a 70 °C. Se llevó a cabo la segunda polimerización en suspensión de fase inversa durante una hora, produciendo de este modo un precursor de resina absorbente de agua.

(Reacción de posreticulación)

50 A la mezcla de reacción que contenía el precursor de resina absorbente de agua resultante, se añadieron 5,0 g de una solución acuosa de éter diglicidílico de etilen glicol al 2 % en masa (0,00057 moles) como agente de posreticulación. En ese momento, la cantidad de humedad fue de 163,6 g y el contenido de humedad fue de un 169,5 % en masa con respecto al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua. Después, se llevó a cabo la reacción de polimerización a 75 °C durante 30 minutos.

55 A continuación, se calentó el líquido de reacción resultante en un baño de aceite a 120 °C. Se sometieron a destilación azeotrópica agua y n-heptano al tiempo que se puso a reflujo n-heptano, extrayendo de este modo 125,0 g de agua fuera del sistema. Después, se evaporó n-heptano para el secado, de forma que se prepararon 190,7 g de partículas granulares de resina absorbente de agua.

60 [Ejemplo comparativo 4]

65 Se llevó a cabo una operación similar al Ejemplo 1, exceptuando que se no se añadió éter diglicidílico de etilen glicol como agente de reticulación intermedio tras la (primera polimerización en suspensión de fase inversa) del Ejemplo 1.

Sin embargo, la carga del agitador durante la adición de la solución acuosa de monómero para la segunda



polimerización fue demasiado grande para continuar la agitación. Por consiguiente, no se llevaron a cabo las últimas etapas.

[Ejemplo comparativo 5]

5

(Primera polimerización en suspensión de fase inversa)

10 Se preparó un matraz separable con forma de cilindro con fondo redondo con un diámetro interno de 100 mm que se equipó con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de gas de nitrógeno y un agitador que incluía un propulsor de paletas de dos etapas que tenía cuatro cuchillas orientadas con un tamaño de álabe de 50 mm para cada etapa. Se introdujo una cantidad de 340 g de n-heptano en el matraz y se añadieron 0,92 g de éster de ácido graso de sacarosa (Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation, nombre comercial: S-370) que tenía un HLB de 3,0 como tensioactivo. Se calentaron los contenidos a 80 °C para que tensioactivo se disolviera en los mismos, y posteriormente se enfrió la temperatura interna hasta 35 °C.

15

20 Por separado, a un matraz Erlenmeyer de 500 ml que contenía 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5 % en masa (1,03 moles) al tiempo que se enfrió en hielo, se añadieron gota a gota 147,6 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,9 % en masa para la neutralización al 75 % en moles. Después, se añadieron 0,092 g (0,00034 moles) de persulfato potásico y se disolvió, preparando de este modo una solución acuosa de monómero para la primera polimerización. La solución acuosa monomérica tuvo una masa 91,0 g del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua y una cantidad de humedad de 148,6 g.

20

25 Se añadió la solución acuosa de monómero para la primera polimerización a un matraz por separado en el que se ajustó la frecuencia de rotación del agitador en 700 r/min. Se sustituyó el sistema por gas de nitrógeno durante 30 minutos y se calentó por inmersión en un baño de agua a 70 °C. Se llevó a cabo la primera polimerización en suspensión de fase inversa durante una hora.

25

(Reacción de reticulación intermedia)

30 Tras la primera polimerización en suspensión de fase inversa, se añadieron a la mezcla de reacción resultante 0,41 g de una solución acuosa de éter diglicídico de etilen glicol al 2 % en masa (0,000047 moles) como agente de reticulación intermedio. Se sometió la mezcla a una reacción de reticulación intermedia a 75 °C durante 30 minutos.

30

(Segunda polimerización en suspensión de fase inversa)

35

40 Aparte de los monómeros para la primera polimerización, a un matraz Erlenmeyer de 500 ml que contenía 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5 % en masa (1,03 moles) al tiempo que se enfrió en hielo, se añadieron gota a gota 147,6 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,9 % en masa para la neutralización al 75 % en moles. Después, se añadieron 0,092 g (0,00034 moles) de persulfato potásico y se disolvió, preparando de este modo una solución acuosa de monómero para la segunda polimerización. La solución acuosa monomérica tuvo una masa 91,0 g del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua y una cantidad de humedad de 148,6 g.

40

45 Se enfrió la mezcla de reacción tras la reacción de reticulación intermedia a 50 °C (estado en el que se disolvió éster de ácido graso de sacarosa en n-heptano) con el agitador ajustado a una frecuencia de rotación de 1000 r/min. Se añadió gota a gota la solución acuosa de monómero para la segunda polimerización ajustada a 14 °C al sistema. Aunque se mantuvo la temperatura a la temperatura del sistema cuando se completó la adición gota a gota (47 °C), se agitó el sistema a la frecuencia de rotación anterior y se introdujo gas de nitrógeno durante 30 minutos. Después, se calentó el sistema por inmersión en un baño de agua a 70 °C. Se llevó a cabo la segunda polimerización en suspensión de fase inversa durante una hora, produciendo de este modo un precursor de resina absorbente de agua.

45

50

(Reacción de posreticulación)

55 Se calentó el líquido resultante que contenía el precursor de resina absorbente de agua en un baño de aceite a 120 °C. Se sometieron a destilación azeotrópica agua y n-heptano al tiempo que se puso a reflujo n-heptano, extrayendo de este modo 250,0 g de agua fuera del sistema. Después, se añadieron 5,5 g de una solución acuosa de éter diglicídico de etilen glicol al 2 % en masa (0,000631 moles) como agente de posreticulación. En ese momento, la cantidad de humedad fue de 52,9 g y el contenido de humedad fue de un 29,1 % en masa con respecto al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua.

60 Tras la adición del agente de posreticulación, el líquido se mantuvo a 80 °C durante dos horas. Después, se retiraron n-heptano y agua por medio de calentamiento, preparando de este modo 191,1 g de partículas esféricas de resina absorbente de agua.

60

[Ejemplo comparativo 6]

65

Se llevó a cabo una operación similar al Ejemplo 1 exceptuando lo siguiente. En el (reacción de reticulación

intermedia) del Ejemplo 1, se modificó el agente de reticulación intermedio a añadir de 0,41 g de una solución acuosa de éter diglicídilico de etilen glicol al 2 % en masa (0,000047 moles) a 1,24 g de una solución acuosa de éter diglicídilico de etilen glicol al 2 % en masa (0,00014 moles). Además, en la (segunda polimerización en suspensión de fase inversa) del Ejemplo 1, se enfrió la mezcla de reacción tras la reacción de reticulación intermedia hasta 30 °C, no hasta 60 °C, y se modificó la temperatura del sistema tras la adición gota a gota de 47 °C a 28 °C (cuando se añadió al sistema la solución acuosa monomérica para la segunda polimerización, no se disolvió monolaurato de sorbitán en n-heptano).

Sin embargo, la carga del agitador durante la adición de la solución acuosa de monómero para la segunda polimerización fue demasiado grande para continuar la agitación. Por consiguiente, no se llevaron a cabo las últimas etapas.

[Ejemplo comparativo 7]

(Primera polimerización en suspensión de fase inversa)

Se preparó un matraz separable con forma de cilindro con fondo redondo con un diámetro interno de 100 mm que se equipó con un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de entrada de gas de nitrógeno y un agitador que incluía un propulsor de paletas de dos etapas (con una superficie revestida con fluororesina) que tiene cuatro álabes orientados con un tamaño de álabes de 50 mm para cada etapa. Se introdujo una cantidad de 360 g de n-heptano en el matraz y se añadieron 1,47 g de monolaurato de sorbitán (NOF CORPORATION, nombre comercial: NONION LP-20R) que tenía un HLB de 8,6 como tensioactivo. Se calentaron los contenidos a 50 °C para que tensioactivo se disolviera en los mismos, y posteriormente se enfrió la temperatura interna hasta 47 °C.

Por separado, a un matraz Erlenmeyer de 500 ml que contenía 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5 % en masa (1,03 moles) al tiempo que se enfrió en hielo, se añadieron gota a gota 147,6 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 20,9 % en masa para neutralización al 75 % en moles. Después, se añadieron 0,101 g (0,00037 moles) de persulfato potásico y 0,0082 g (0,000047 moles) de éter diglicídilico de etilen glicol y se disolvió, preparando de este modo una solución acuosa de monómero para la primera polimerización. La solución acuosa monomérica tuvo una masa 91,0 g del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua y una cantidad de humedad de 148,6 g.

Se añadió la solución acuosa de monómero para la primera polimerización a un matraz por separado en el que se ajustó la frecuencia de rotación del agitador en 450 r/min. Se sustituyó el sistema por gas de nitrógeno durante 30 minutos y se calentó por inmersión en un baño de agua a 70 °C. Se llevó a cabo la primera polimerización en suspensión de fase inversa durante una hora.

(Segunda polimerización en suspensión de fase inversa)

Aparte de los monómeros para la primera polimerización, a un matraz Erlenmeyer de 500 ml que contenía 92 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 80,5 % en masa (1,03 moles) al tiempo que se enfrió en hielo, se añadieron gota a gota 114,7 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 26,9 % en masa para neutralización al 75 % en moles. Después, se añadieron 0,101 g (0,00037 moles) de persulfato potásico y se disolvió, preparando de este modo una solución acuosa de monómero para la segunda polimerización. La solución acuosa monomérica tuvo una masa 91,0 g del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua y una cantidad de humedad de 115,7 g.

Se enfrió la mezcla de reacción tras la primera polimerización en suspensión de fase inversa (tras la reacción de reticulación) hasta 60 °C (estado en el que se disuelve monolaurato de sorbitán en n-heptano) con el agitador ajustado a una frecuencia de rotación de 1000 r/min. Se añadió gota a gota la solución acuosa de monómero para la segunda polimerización ajustada a 14 °C al sistema. Aunque se mantuvo la temperatura a la temperatura del sistema cuando se completó la adición gota a gota (47 °C), se agitó el sistema a la frecuencia de rotación anterior y se introdujo gas de nitrógeno durante 30 minutos. Después, se calentó el sistema por inmersión en un baño de agua a 70 °C. Se llevó a cabo la segunda polimerización en suspensión de fase inversa durante una hora, produciendo de este modo un precursor de resina absorbente de agua.

(Reacción de posreticulación)

Se calentó el líquido resultante que contenía el precursor de resina absorbente de agua en un baño de aceite a 120 °C. Se sometieron a destilación azeotrópica agua y n-heptano al tiempo que se puso a reflujo n-heptano, extrayendo de este modo 196,9 g de agua fuera del sistema. Después, se añadieron 7,36 g de una solución acuosa de éter diglicídilico de etilen glicol al 2 % en masa (0,00085 moles) como agente de posreticulación. La cantidad de humedad en ese momento fue de 74,6 g y el contenido de humedad relativo al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua fue de un 37 % en masa. Se mantuvo la mezcla de agente de posreticulación a 80 °C durante dos horas. Después, se evaporó n-heptano para el secado, de forma que se prepararon 190,5 g de partículas granulares de resina absorbente de agua.

## [Ejemplo comparativo 8]

Se llevó a cabo una operación similar al Ejemplo 1, exceptuando que la cantidad de agua a extraer fuera del sistema por medio de destilación azeotrópica de agua y n-heptano en la (reacción de posreticulación) del Ejemplo 1 se modificó de 197,3 a 71,6 g (el contenido de humedad relativo al componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua fue de un 110 % en masa). De esta manera, se prepararon 191,0 g de partículas granulares de resina absorbente de agua.

## (Evaluación)

Las partículas de resina absorbente de agua obtenidas en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos se sometieron a evaluación como se muestra a continuación. La Tabla 1 muestra los resultados.

(1) Capacidad de retención de solución salina de las partículas de resina absorbente de agua

En un 500 g de una solución de sal de un 0,9 % en masa (solución salina) en un vaso de precipitados de 500 ml, se dispersaron 2,0 g de partículas de resina absorbente de agua con agitación a 600 r/min de manera que no se formaron grumos no disueltos. Se dejó la solución durante 30 minutos bajo agitación a la frecuencia anterior para que las partículas de resina absorbente de agua se hincharan de manera suficiente. Después, se vertió la solución en una bolsa de algodón (anchura de algodón N.º 60 100 mm de anchura x 200 mm de longitud) y se ajustó su parte superior con una banda de caucho. Se deshidrató la bolsa de algodón durante un minuto usando un deshidratador (KOKUSAN CO., LTd., ítem No: H-122) en el que se ajustó la fuerza centrífuga en 167 G. Se midió la masa  $W_a$  (g) de la bolsa de algodón que contenía un gel hinchado tras la deshidratación. Por separado, se llevó a cabo una operación similar sin adición de partículas de resina absorbente de agua y se midió la masa en vacío  $W_b$  (g) de la bolsa de algodón húmeda. Se calculó la capacidad de retención de agua usando la siguiente ecuación.

$$\text{(Capacidad de retención de solución salina de las partículas de resina absorbente de agua) (g/g)} = [W_a - W_b] / (\text{masa de las partículas de resina absorbente de agua}) (\text{g})$$

(2) Tasa de absorción de solución salina de las partículas de resina absorbente de agua

Se llevó a cabo el ensayo en un espacio ajustado a una temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . En un vaso de precipitados de 100 ml que contenía  $50 \pm 0,1$  g de solución salina, se colocó una barra agitadora magnética (8 mm  $\phi$  x 30 mm sin anillo). Se sumergió el vaso de precipitados en un baño de agua a temperatura constante y se controló la temperatura del líquido en  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . A continuación, se colocó el vaso de precipitado sobre un agitador magnético y se generó un vórtice por medio de agitación a una frecuencia de rotación de 600 r/min. Después, se añadieron rápidamente  $2,0 \pm 0,002$  g de partículas de resina absorbente de agua al vaso de precipitados. Se midió el tiempo (segundos) desde la adición de las partículas de resina absorbente de agua para la sedimentación del vórtice usando un cronómetro. Se relacionó el tiempo medido como la tasa absorbente de agua de las partículas de resina absorbente de agua.

(3) Tamaño mediano de partícula de las partículas de resina absorbente de agua

Se mezcló una cantidad de 100 g de partículas de resina absorbente de agua con 0,5 g de sílice amorfa (Evonik Degussa Japan Co., Ltd., nombre comercial: Sipernat 200) como lubricante.

Se hicieron pasar las partículas de resina absorbente de agua a través de un tamiz convencional JIS con una abertura de 250  $\mu\text{m}$ . Se midió el tamaño mediano de partícula usando tamices de combinación (A) en el caso de un 50 % en masa o más de rendimiento, y usando tamices de combinación (B) en el caso de menos de un 50 % en masa de rendimiento:

(A) Una combinación de un tamiz (tamiz convencional JIS, que es el mismo que el anterior) con una abertura de 425  $\mu\text{m}$ , un tamiz con una abertura de 250  $\mu\text{m}$ , un tamiz con una abertura de 180  $\mu\text{m}$ , un tamiz con una abertura de 150  $\mu\text{m}$ , un tamiz con una abertura de 106  $\mu\text{m}$ , un tamiz con una abertura de 75  $\mu\text{m}$ , un tamiz con una abertura de 45  $\mu\text{m}$ , y una bandeja apilada por este orden desde la parte superior; y

(B) Una combinación de un tamiz (tamiz convencional JIS, que es el mismo que el anterior) con una abertura de 850  $\mu\text{m}$ , un tamiz con una abertura de 600  $\mu\text{m}$ , un tamiz con una abertura de 500  $\mu\text{m}$ , un tamiz con una abertura de 425  $\mu\text{m}$ , un tamiz con una abertura de 300  $\mu\text{m}$ , un tamiz con una abertura de 250  $\mu\text{m}$ , un tamiz con una abertura de 150  $\mu\text{m}$ , y una bandeja apilada por este orden desde la parte superior.

Las partículas de resina absorbente de agua se colocaron en el tamiz de la parte más superior de la combinación y se clasificaron por medio de agitación durante 20 minutos usando un agitador de ro-tap.

Tras la clasificación, se calculó la masa de las partículas de resina absorbente de agua restante en cada tamiz como el porcentaje en masa con respecto a la cantidad total. Se integraron los valores calculados en orden descendente de tamaño de partícula. Se representó gráficamente la relación entre la abertura del tamiz y el valor integrado del porcentaje en masa de las partículas de resina absorbente de agua restantes sobre el tamiz en un papel de probabilidad logarítmico. Se unieron los puntos representados gráficamente sobre el papel de probabilidad por medio

de líneas rectas. Se relacionó el tamaño de partícula correspondiente a un 50 % en masa del porcentaje en masa integrado como el tamaño mediano de partícula.

(4) Capacidad de hinchamiento en equilibrio de las partículas de resina absorbente de agua

5 Se midió la capacidad de hinchamiento en equilibrio tras 10 minutos desde el comienzo de la absorción usando una aparato de medición de la capacidad de hinchamiento. La Figura 1 muestra una vista explicativa esquemática del aparato de medición de la capacidad de hinchamiento. El aparato X de medición de la capacidad de hinchamiento 10 mostrado en la Figura 1 incluye un medio 1 de medición de la distancia de movimiento, un recipiente 2 circular cóncavo (30 mm de altura, diámetro interno de 80,5 mm), un cilindro 3 circular convexo de plástico (diámetro externo de 80 mm, se separaron igualmente 60 piezas de orificios pasantes 7 con un diámetro de 2 mm sobre una superficie de contacto con las partículas de resina absorbente de agua) y un material 4 textil no tejido. El aparato X de medición de capacidad de hinchamiento puede medir el desplazamiento en unidades de 0,01 mm usando luz láser 6. El recipiente 2 circular cóncavo puede dispersar uniformemente una cantidad predeterminada de partículas de resina 15 absorbente de agua. El cilindro 3 circular convexo puede aplicar una carga (90 g) sobre las partículas 5 de resina absorbente de agua de manera uniforme.

Se dispersó uniformemente una cantidad de 0,1 g de una muestra de ensayo (partículas 5 de resina absorbente de agua) en el recipiente 2 circular cóncavo y se colocó el material 4 textil no tejido sobre el mismo. Se colocó el cilindro 20 3 circular convexo sobre el material 4 no tejido con precaución de manera que la luz láser 6 procedente del sensor en el medio 1 de medición de la distancia de movimiento incidiera en la parte central del cilindro. Se vertió una cantidad de 130 g de agua de intercambio iónico ajustada previamente a 20 °C en el interior del recipiente 2 circular cóncavo y se midió la distancia de movimiento del cilindro 3 circular convexo empujado por las partículas 5 hinchadas de resina absorbente de agua. Se relacionó la distancia de movimiento del cilindro 3 circular convexo 25 trascurridos 10 minutos desde el comienzo de la absorción como la capacidad de hinchamiento en equilibrio.

[Tabla 1]

	Tasa de absorción de solución salina [s]	Capacidad de hinchamiento en equilibrio [mm]	Tamaño mediano de partícula [µm]	Capacidad de retención de solución salina [g/g]
Ejemplo 1	2	14,5	165	41
Ejemplo 2	2	14,0	155	39
Ejemplo 3	3	13,8	138	45
Ejemplo 4	2	13,6	160	45
Ejemplo 5	3	14,4	280	42
Ejemplo 6	3	13,0	145	50
Ejemplo 7	3	13,2	155	48
Ejemplo comparativo 1	2	8,4	150	68
Ejemplo comparativo 2	2	9,7	220	40
Ejemplo comparativo 3	2	7,6	160	62
Ejemplo comparativo 4	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 5	6	9,5	70	40
Ejemplo comparativo 6	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 7	4	9,3	281	45
Ejemplo comparativo 8	2	8,0	145	58

30 Como se muestra en la Tabla 1, cada una de las partículas de resina absorbente de agua obtenidas en los Ejemplos 1 a 7 mostraron una excelente tasa absorbente de agua y elevada capacidad de hinchamiento en equilibrio y tuvieron un tamaño medio de partícula apropiado. Por el contrario, las partículas de resina absorbente de agua

obtenidas en los ejemplos comparativos fallaron a la hora de lograr una tasa absorbente de agua o capacidad de hinchamiento suficiente.

**Aplicabilidad industrial**

5 Las partículas de resina absorbente de agua producidas por medio del método de la presente invención se pueden usar en diversos campos tales como objetos sanitarios (por ejemplo, pañales desechables, productos para higiene femenina, empapadores para mascotas), materiales agrícolas y hortícolas (por ejemplo, materiales de retención de agua, acondicionadores de suelo) y materiales industriales (por ejemplo, materiales de bloqueo de agua para cables eléctricos y de comunicaciones, 5 materiales de prevención de rocío). En especial, las partículas de resina absorbente de agua producidas por medio del método de la presente invención se usan de manera apropiada para materiales industriales tales como materiales de bloqueo de agua para cables eléctricos y cables de comunicaciones.

**Breve descripción de los dibujos**

- 15
- 1 Medio de medición de la distancia de movimiento
  - 2 Recipiente circular cóncavo
  - 3 Cilindro circular convexo
  - 4 Material textil no tejido
  - 5 Partículas de resina absorbente de agua
  - 6 Luz láser
  - 7 Orificio pasante
  - X Aparato de medición de la capacidad de hinchamiento

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de producción de partículas de resina absorbente de agua por medio de polimerización en suspensión de fase inversa de un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua, comprendiendo el método las etapas de:
- 5
- (A) una primera polimerización en suspensión de fase inversa de un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en un medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo usando un iniciador de polimerización por radicales soluble en agua, en ausencia de un agente de reticulación interno y en presencia de un tensioactivo que tiene un HLB de 8 a 12;
- 10
- (B) una reacción de reticulación intermedia por medio de adición de un agente de reticulación intermedio en el que la cantidad de agente de reticulación intermedio añadido es de un 0,0001 a un 0,026 % en moles, con respecto a la cantidad molar total de monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua;
- 15
- (C) una segunda polimerización en suspensión de fase inversa de un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua añadido al medio de dispersión de hidrocarburo de petróleo que contiene el tensioactivo disuelto en el mismo usando un iniciador de polimerización por radicales soluble en agua en ausencia de un agente de reticulación interno, produciendo de este modo un precursor de resina absorbente de agua; y
- 20
- (D) reacción de posreticulación del precursor de resina absorbente de agua ajustada de forma preliminar para tener un contenido de humedad de un 30 a un 100 % en masa con respecto a un componente de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua en el precursor de resina absorbente de agua.
2. El método de producción de las partículas de resina absorbente de agua de acuerdo con la reivindicación 1, en donde
- 25
- el tensioactivo que tiene un HLB de 8 a 12 es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un éster de ácido graso de sorbitán, un éster de poli(ácido graso de glicerol) y un éster de ácido graso de sacarosa.
3. El método de producción de las partículas de resina absorbente de agua de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2,
- 30
- en donde el agente de reticulación intermedio es un compuesto de éter glicidílico.

