



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101925623 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200980103257. 7

(22) 申请日 2009. 01. 26

(30) 优先权数据

08101023. 3 2008. 01. 29 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 07. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/050835 2009. 01. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02009/095370 DE 2009. 08. 06

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 W·西德 C·海希勒

M·G·N·格里蒙 F·米斯

K·J·泊赛米尔斯

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C08F 220/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1829765 A, 2006. 09. 06, 全文.

CN 101076358 A, 2007. 11. 21, 全文.

WO 2006/053731 A1, 2006. 05. 26, 全文.

审查员 王芳

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

生产吸水性聚合物颗粒的方法

(57) 摘要

一种连续生产吸水性聚合物颗粒的方法, 其中所述单体来自至少两种不同的来源, 且来自一种来源的单体与来自至少一种其它来源的单体在至少一种副组分的含量方面不同。

1. 一种连续生产吸水性聚合物颗粒的方法,通过聚合一种水性单体溶液或悬浮液而进行,所述水性单体溶液或悬浮液包含:

- a) 可被至少部分中和的丙烯酸单体,
- b) 至少一种交联剂,
- c) 至少一种引发剂,
- d) 任选地,一种或多种可与 a) 中所述单体共聚的烯键式和 / 或烯丙型不饱和单体,以及
- e) 任选地,一种或多种水溶性聚合物,

其中所述丙烯酸单体来自至少两种来源,且来自一种来源的丙烯酸单体与来自至少一种其它来源的丙烯酸单体在至少一种副组分的含量方面不同,

所述副组分选自乙酸、丙酸、2- 糠醛、3- 糠醛、丙烯酸烯丙酯、苯甲醛、马来酸酐、马来酸、原白头翁素、丙烯醛、甲醛和苯甲酸,

其中在聚合进料中副组分的浓度发生变化时,调节交联剂 b) 和 / 或引发剂 c) 的量。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述副组分的含量差值为至少 0.002 重量 %。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在连续生产吸水性聚合物颗粒期间,聚合进料中单体 a) 的至少一种副组分的含量随时间变化。

4. 权利要求 3 的方法,其中所述副组分的含量在小于 24 小时内变化至少 0.002 重量 %。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述副组分为丙烯酸烯丙酯。

6. 权利要求 1 的方法,其中单体 a) 包含小于 0.016 重量 % 的聚合抑制剂。

7. 权利要求 6 的方法,其中所述聚合抑制剂为氢醌单甲醚。

8. 权利要求 1 的方法,其中单体 a) 在聚合之前以及如果合适在中和之前进行蒸馏。

9. 权利要求 1 的方法,其中单体 a) 在聚合之前以及如果合适在中和之前中间储存在缓冲容器中。

10. 权利要求 9 的方法,其中所述单体 a) 在所述缓冲容器中的停留时间小于 24 小时。

11. 权利要求 1 的方法,其中将通过聚合得到的聚合物凝胶干燥、研磨、分级并任选地进行后交联。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述吸水性聚合物颗粒的离心保留能力为至少 15g/g。

生产吸水性聚合物颗粒的方法

[0001] 本发明涉及一种连续生产吸水性聚合物颗粒的方法,其中所述单体来自至少两种不同的来源。

[0002] 吸水性聚合物颗粒的生产记载于专著“Modern Superabsorbent Polymer Technology”, F. L. Buchholz and A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998, 71-103 中。

[0003] 吸水性聚合物用于生产尿布、止血塞、卫生巾和其它卫生用品,也作为园艺中的保水剂。

[0004] WO 2003/051940A1 公开了一种使用含有 0.001-0.016 重量%的氢醌单甲醚的丙烯酸生产吸水性聚合物颗粒的方法。

[0005] WO 2006/053731A1 教导了含有少量丙烯酸烯丙酯和 / 或烯丙醇的丙烯酸在生产吸水性聚合物颗粒中的应用。

[0006] 在聚合过程中,单体中即使存在少量的副组分也会对最终产品的性能产生显著影响。因而在供应情形下副组分通常是标明的。因此,无法选择使用来自不同供应商的具有不同副产品组成的单体。而具有多于一个的供应商则可能是有利的。

[0007] 本发明的一个目的是提供一种改进的、尤其是可靠的生产吸水性聚合物颗粒的方法。

[0008] 所述目的通过这样一种生产吸水性聚合物颗粒的方法而实现,所述方法通过聚合一种水性单体溶液或悬浮液而进行,所述溶液或悬浮液包含:

[0009] a) 至少一种携带酸基团并可被至少部分中和的烯键式不饱和单体,

[0010] b) 至少一种交联剂,

[0011] c) 至少一种引发剂,

[0012] d) 任选地,一种或多种可与 a) 中所述单体共聚的烯键式和 / 或烯丙型不饱和单体,以及

[0013] e) 任选地,一种或多种水溶性聚合物。

[0014] 其中至少一种原料、优选单体 a), 来自至少两种来源,且来自一种来源的原料与来自至少一种其它来源的原料在至少一种副组分的含量方面不同。

[0015] 在本发明的上下文中,不同来源可为例如不同的供应商。然而,也可以是由同一供应商以不同方式——例如蒸馏和结晶——纯化并以不同品质发售的单体。

[0016] 在本发明的上下文中,原料为例如单体 a)、交联剂 b)、引发剂 c)、单体 d) 和 / 或聚合物 e)。但是,在本发明的上下文中,原料也可为用以至少部分中和单体 a) 的碱,尤其是氢氧化钠溶液。

[0017] 在本发明的上下文中,在连续制备吸水性聚合物颗粒的过程中,至少一种原料的来源在运行操作期间发生改变,即,该来源被切换或另外地计量加入一种来自另一来源的原料。不再需要停车或对迄今为止常用的工艺参数进行重新调整。

[0018] 所述副组分可为丙烯酸的已知副组分,例如乙酸、甲酸、丙酸、2-糠醛、3-糠醛、丙烯酸烯丙酯、苯甲醛、马来酸酐、马来酸、原白头翁素、丙烯醛、甲醛、苯甲酸或用于制备丙烯酸的助剂及其降解产物。然而,也可能存在通过聚合过程开始行为的改变而变得明显的未

知副产物。

[0019] 本发明的作出是基于发现了可通过预先试验确定副组分对聚合过程的影响并通过调节交联剂 b) 和 / 或引发剂 c) 的量抵消这种影响。

[0020] 相对副组分的含量而言, 优选主要组分为丙烯酸烯丙酯。丙烯酸烯丙酯在蒸馏和结晶过程中有不同程度地损耗, 因而成为对用作单体 a) 的丙烯酸进行预处理的指标。

[0021] 不同来源的单体 a) 之间副组分含量的差值优选为至少 0.002 重量%, 更优选至少 0.0035 重量%, 最优选至少 0.005 重量%, 在每一种情况下都以单体 a) 为基准。

[0022] 允许更大差值的存在使得可通过更多的来源供给, 从而增加单体 a) 供给的可靠性。

[0023] 在连续聚合过程中, 对来源切换时, 副组分的含量随时间而变化。副组分含量随时间变化至少 0.002 重量% 的时间优选小于 24 小时, 更优选小于 12 小时, 最优选小于 6 小时。

[0024] 允许副组分含量随时间较快变化使得可以使用较小的储罐来存放单体 a)。

[0025] 这特别是在储存仅被稳定至较低程度的单体 a), 例如用小于 0.016 重量% 的聚合抑制剂 (例如氢醌单甲醚) 稳定的单体 a) 时, 是重要的。

[0026] 然而, 也可经由来源获得稳定性更高的单体 a), 并可通过例如蒸馏——即在聚合之前并且如果合适在中和之前进行——来降低聚合抑制剂的含量。

[0027] 对于上述至少部分地脱除聚合抑制剂的情形, 有利的是将稳定程度低的单体 a) 中间储存于一个缓冲容器中。这使得所述操作步骤能至少部分地与聚合过程脱离。

[0028] 但是, 为安全起见, 所述缓冲容器不应选择太大尺寸, 即单体 a) 在缓冲容器中的停留时间优选小于 24 小时, 更优选小于 12 小时, 最优选小于 6 小时。

[0029] 单体 a) 优选是水溶性的, 即于 23°C 时的水溶解度通常为至少 1g/100g 水, 优选至少 5g/100g 水, 更优选至少 25g/100g 水, 最优选至少 50g/100g 水。理想的是, 单体 a) 可与水以任意比例混溶。

[0030] 合适的单体 a) 为例如烯键式不饱和羧酸, 如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。特别优选的单体为丙烯酸和甲基丙烯酸。尤其特别优选丙烯酸。

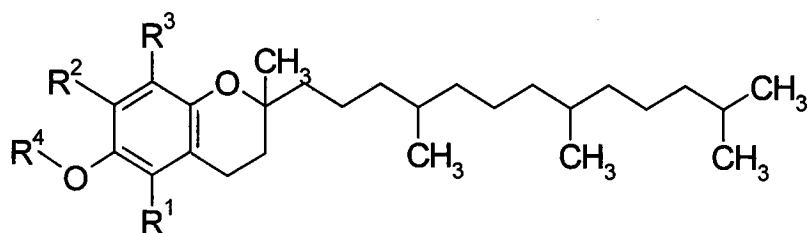
[0031] 其他合适的单体 a) 为例如烯键式不饱和磺酸, 如苯乙烯磺酸和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)。

[0032] 丙烯酸和 / 或其盐在单体 a) 总量中的比例优选为至少 50mol%, 更优选至少 90mol%, 最优选至少 95mol%。

[0033] 单体 a), 尤其是丙烯酸, 优选含有最多至 0.025 重量% 的氢醌单醚。优选的氢醌单醚为氢醌单甲醚 (MEHQ) 和 / 或生育酚。

[0034] 生育酚是指下式的化合物:

[0035]



[0036] 其中 R¹ 为氢或甲基, R² 为氢或甲基, R³ 为氢或甲基, R⁴ 为氢或具有 1-20 个碳原子

的酰基基团。

[0037] 优选的 R^4 基团为乙酰基、抗坏血酸基 (ascorbyl)、琥珀酰基 (succinyl)、烟酰基 (nicotinyl) 和其他生理耐受的羧酸。羧酸可以是单羧酸、二羧酸或三羧酸。

[0038] 优选其中 $R^1 = R^2 = R^3 =$ 甲基的 α -生育酚, 特别是外消旋的 α -生育酚。 R^1 更优选为氢或乙酰基。特别优选的是 RRR- α -生育酚。

[0039] 单体溶液优选含有以重量计不多于 130ppm、更优选不多于 70ppm, 优选不少于 10ppm、更优选不少于 30ppm, 且特别是大约 50ppm 的氢醌单醚, 在每一种情况下均以丙烯酸为基准计, 并且丙烯酸盐计算为丙烯酸。例如, 单体溶液可使用具有合适的氢醌单醚含量的丙烯酸来制备。

[0040] 交联剂 b) 优选为具有至少两个可聚合基团的化合物, 所述两个可聚合基团可通过自由基机理聚合至聚合物网络中。合适的交联剂 b) 为例如乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙胺、四烯丙基氯化铵、四烯丙氧基乙烷, 如 EP 530438A1 所述; 二丙烯酸酯和三丙烯酸酯, 如 EP 547847A1、EP 559476A1、EP 632068A1、WO 93/21237A1、WO 2003/104299A1、WO 2003/104300A1、WO2003/104301A1 和 DE 10331450A1 所述; 除了丙烯酸酯基团之外还含有其他烯键式不饱和基团的混合丙烯酸酯, 如 DE 10331456A1 和 DE 10355401A1 所述; 或交联剂混合物, 如例如 DE 19543368A1、DE 19646484A1、WO 90/15830A1 和 WO 2002/32962A2 所述。

[0041] 合适的交联剂 b) 为特别是 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和 N,N'-亚甲基双甲基丙烯酸酯; 多元醇的不饱和单羧酸酯或不饱和多羧酸酯, 例如二丙烯酸酯或三丙烯酸酯, 如丁二醇二丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯或乙二醇二甲基丙烯酸酯以及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 和烯丙基化合物, 如 (甲基) 丙烯酸烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、马来酸二烯丙酯、聚烯丙酯、四烯丙氧基乙烷、三烯丙胺、四烯丙基乙二胺、磷酸的烯丙酯和乙烯基膦酸衍生物, 如例如 EP 343427A2 所述。其他合适的交联剂 b) 为季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚和季戊四醇四烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、乙二醇二烯丙基醚、甘油二烯丙基醚和甘油三烯丙基醚, 基于山梨糖醇的聚烯丙基醚, 及它们的乙氧基化的变体。在本发明的方法中, 可以使用聚乙二醇的二 (甲基) 丙烯酸酯, 所使用的聚乙二醇的分子量为 100-1000, 例如聚乙二醇-400 二丙烯酸酯。

[0042] 但是, 特别有利的交联剂 b) 为 3-20 重乙氧基化甘油、3-20 重乙氧基化三羟甲基丙烷、和 3-20 重乙氧基化三羟甲基乙烷的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯, 特别是以下物质的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯: 2-6 重乙氧基化甘油或 2-6 重乙氧基化三羟甲基丙烷、3 重丙氧基化甘油或 3 重丙氧基化三羟甲基丙烷, 以及 3 重混合乙氧基化或丙氧基化甘油或 3 重混合乙氧基化或丙氧基化三羟甲基丙烷、15 重乙氧基化甘油或 15 重乙氧基化三羟甲基丙烷, 以及至少 40 重乙氧基化甘油、至少 40 重乙氧基化三羟甲基乙烷或至少 40 重乙氧基化三羟甲基丙烷。

[0043] 极特别优选的交联剂 b) 为已被丙烯酸或甲基丙烯酸酯化形成二丙烯酸酯或三丙烯酸酯的聚乙氧基化和 / 或聚丙氧基化甘油, 如例如 WO2003/104301A1 所述。3-10 重乙氧基化甘油的二丙烯酸酯和 / 或三丙烯酸酯特别有利。极特别优选 1-5 重乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯。最优选 3-5 重乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油的三

丙烯酸酯。

[0044] 交联剂 b) 的量优选为 0.05-1.5 重量%，更优选为 0.1-1 重量%，最优选为 0.3-0.6 重量%，在每一种情况下都以单体 a) 为基准。

[0045] 使用的引发剂 c) 可为在聚合条件下裂解为自由基的所有化合物，例如过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢、过硫酸盐、偶氮化合物和所称的氧化还原引发剂。优选使用水溶性引发剂。在一些情况下，有利的是使用不同引发剂的混合物，例如过氧化氢和过氧焦硫酸钠或过氧焦硫酸钾的混合物。过氧化氢和过氧焦硫酸钠的混合物可以以任意比例使用。

[0046] 可与携带酸的烯键式不饱和单体 a) 共聚的烯键式不饱和单体 d) 的实例有丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丁烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基丙酯、丙烯酸二乙氨基丙酯、丙烯酸二甲氨基丁酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基新戊酯和甲基丙烯酸二甲氨基新戊酯。

[0047] 可用的水溶性聚合物 e) 包括聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉、淀粉衍生物、聚二醇或聚丙烯酸，优选聚乙烯醇和淀粉。

[0048] 为发挥最佳作用，优选的聚合抑制剂需要溶解氧。因此，在聚合之前，可通过惰化处理，即通入惰性气体（优选氮气），从而使得单体溶液不含溶解氧。优选地，在聚合之前，单体溶液中的氧含量低至以重量计小于 1ppm，更优选低至小于 0.5ppm。

[0049] 合适的聚合物以及其他合适的亲水性烯键式不饱和单体 a) 的制备描述于 DE 19941423A1、EP 686650A1、WO 2001/45758A1 和 WO2003/104300A1。

[0050] 合适的反应器例如捏合反应器或者带式反应器。在捏合机中，在水性单体溶液或悬浮液的聚合过程中形成的聚合物凝胶通过例如反向旋转的搅拌轴连续地粉碎，如 WO 2001/38402A1 所述。在带上的聚合描述于例如 DE 3825366A1 和 US 6, 241, 928。在带式反应器中的聚合所形成的聚合物凝胶必须在后续加工步骤中例如在绞肉机、挤出机或捏合机中粉碎。

[0051] 所得水凝胶的酸基团通常被部分中和，优选中和程度为 25-95 摩尔%，更优选中和程度为 50-80 摩尔%，乃至更优选中和程度为 60-75 摩尔%，此处可使用常规中和剂，优选为碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐，及它们的混合物。还可以使用铵盐来替代碱金属盐。特别优选的碱金属为钠和钾，但是极特别优选氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠，及它们的混合物。

[0052] 优选在单体阶段进行中和。所述中和通常以水溶液形式、熔融体形式抑或优选固体材料形式的中和剂混合来进行。例如，含水量明显低于 50 重量%的氢氧化钠可以熔点在 23℃ 以上的蜡样团块形式存在。在这种情况下，以块料或者高温熔体形式计量便成为可能。

[0053] 但是，也可以在聚合之后在水凝胶阶段进行中和。还可以在聚合之前将一部分中和剂实际加入单体溶液中以中和最高 40mol%、优选 10 至 30mol% 且更优选 15 至 25mol% 的酸基团，而仅在聚合之后在水凝胶阶段调整所需的最终中和度。水凝胶至少部分在聚合之后被中和时，优选地，通过例如绞肉机对水凝胶进行机械粉碎，在这种情况下，可将中和剂喷雾、喷淋或倾倒入其上，随后小心混入。为此，可将所得凝胶团块在绞肉机内反复碾磨，以均匀化。

[0054] 优选地，然后用带式干燥机干燥水凝胶，直至残留水分含量优选低于 15 重量%，

更优选低于 10 重量%，特别是低于 8 重量%，含水量通过 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 推荐的测试方法 No. WSP 230.2-05 "Moisture content" 确定。但是，如果需要，还可以使用流化床干燥器或者加热的犁式搅拌器来进行干燥。为获得特别白的产品，有利的是确保在快速除去蒸发水的同时干燥该凝胶。为此，在每一种情况下，都必须优化干燥器的温度，必须控制气体通入和移除，必须要确保充分的通风。凝胶的固体含量越高，则干燥自然就越简单，产品就越白。因此，凝胶在干燥之前的固体含量优选为 25-80 重量%。特别有利的是，向干燥机通入氮气或者其他非氧化性惰性气体。但是，如果需要，也可以仅在干燥期间降低氧分压，以防止氧化致黄过程。

[0055] 之后，通常对干燥的水凝胶进行碾磨和分级，碾磨用装置可通常为单级或者多级辊式粉碎机（优选二级或三级辊式粉碎机）、销棒式粉碎机、摆锤式粉碎机或振动式粉碎机。

[0056] 作为产品级分取出的聚合物颗粒的平均粒度优选为至少 200 μm ，更优选为 250-600 μm ，极特别为 300-500 μm 。测定产品级分的平均粒度可通过 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 推荐的测试方法 No. WSP 220.2-05 "Particle size Distribution" 确定，其中各筛分级分的质量比例以累积形式作图，平均粒度从图上测定。本文中的平均粒度为获得累积 50 重量%的筛目大小的值。

[0057] 粒度优选为至少 150 μm 、更优选至少 200 μm 、最优选至少 250 μm 的颗粒的比例优选为至少 90 重量%、更优选至少 95 重量%、最优选至少 98 重量%。

[0058] 粒度优选为至多 850 μm 、更优选至多 700 μm 、最优选至多 600 μm 的颗粒的比例优选为至少 90 重量%、更优选至少 95 重量%、最优选至少 98 重量%。

[0059] 为了进一步改善性能，可对聚合物颗粒进行后交联。合适的后交联剂为含有可与聚合物凝胶的至少两个羧酸酯基团形成共价键的基团的化合物。合适的化合物例如为烷氧基甲硅烷基化合物、聚氮丙啶、聚胺、聚酰胺胺 (polyamidoamine)、二环氧化物或聚环氧化物，如 EP 83022A2、EP 543303A1 和 EP 937736A2 所述；二官能醇或多官能醇，如 DE 3314019A1、DE 3523617A1 和 EP 450922A2 所述，或者 β -羟烷基酰胺，如 DE 10204938A1 和 US 6,239,230 所述。

[0060] 合适的后交联剂还有环状碳酸酯 (DE 4020780C1)、2-噁唑烷酮及其衍生物例如 2-羟乙基-2-噁唑烷酮 (DE 19807502A1)、双-2-噁唑烷酮和聚-2-噁唑烷酮 (DE 19807992C1)、2-氧代四氢-1,3-噁嗪及其衍生物 (DE 19854573A1)、N-酰基-2-噁唑烷酮 (DE 19854574A1)、环状脲 (DE 10204937A1)、双环酰胺缩醛 (DE 10334584A1)、氧杂环丁烷和环状脲 (EP 1199327A2) 和吗啉-2,3-二酮及其衍生物 (WO 2003/31482A1)。

[0061] 此外，还可以使用含有其他可聚合的烯键式不饱和基团的后交联剂，如 DE 3713601A1 所述。

[0062] 后交联剂的量优选为 0.001-2 重量%，更优选为 0.02-1 重量%，最优选为 0.05-0.2 重量%，每一种情况下均以聚合物为基准。

[0063] 在本发明的一个优选实施方案中，在后交联之前、期间或之后，除了后交联剂之外，还将多价阳离子施用于颗粒表面。

[0064] 可用于本发明方法中的多价阳离子例如，二价阳离子，如锌、镁、钙、铁和镉的阳离子；三价阳离子，如铝、铁、铬、稀土金属和锰的阳离子；四价阳离子，如钛和锆的阳离子。

可能的抗衡离子为,例如氯离子、溴离子、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、碳酸氢根、硝酸根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根和羧酸根(如乙酸根和乳酸根)。优选硫酸铝。除了金属盐之外,还可以使用聚胺作为多价阳离子。

[0065] 所使用的多价阳离子的量为例如 0.001-1.5 重量%,优选为 0.005-1 重量%,更优选为 0.02-0.8 重量%,在每一种情况下均以聚合物为基准。

[0066] 后交联的进行方式通常是将后交联剂的溶液喷雾于水凝胶或干的聚合物颗粒之上。喷雾之后,将后交联剂涂覆的聚合物颗粒热干燥,后交联反应可以发生在干燥之前,也可以发生在干燥过程中。

[0067] 后交联剂溶液的喷雾优选在具有移动式混合工具的搅拌器中进行,例如螺旋式搅拌器、圆盘式搅拌器、犁式搅拌器和桨式搅拌器。特别优选卧式搅拌器,如犁式搅拌器和桨式搅拌器。极特别优选直立式搅拌器。合适的搅拌器为例如 **Lödige** 搅拌器、Bepex 搅拌器、Nauta 搅拌器、Processall 搅拌器和 Schugi 搅拌器。

[0068] 通常使用水溶液形式的后交联剂。非水性溶剂的加入可用于调整后交联剂渗入聚合物颗粒的深度。

[0069] 优选在接触式干燥机、更优选犁式干燥机、最优选圆盘式干燥机中进行热干燥。合适的干燥机为例如 Bepex 干燥机和 Nara 干燥机。而且,还可以使用流化床干燥器。

[0070] 通过加热夹套或者吹入热风,只在搅拌器内就可以实现干燥。同样合适的还有下游干燥机,例如柜式干燥机、旋转管式烘箱或可加热的螺杆。特别有利的是在流化床干燥器中进行混合和干燥。

[0071] 优选的干燥温度范围为 100-250°C,优选为 120-220°C,更优选为 130-210°C,最优选为 150-200°C。在此温度时在反应搅拌器或干燥机中的停留时间优选为至少 10 分钟、更优选至少 20 分钟、最优选至少 30 分钟,通常为至多 60 分钟。

[0072] 随后,可以对后交联的聚合物再一次进行分级。

[0073] 为了进一步改善性能,可以将后交联的聚合物颗粒涂覆或随后润湿。适合改善收集性能(acquisition behavior)和渗透性(SFC)的涂料为,例如无机惰性物质如不溶于水的金属盐、有机聚合物、阳离子聚合物以及二价金属阳离子或多价金属阳离子。适合粉体粘着的涂料为例如多元醇。适合对抗聚合物颗粒出现不良结块趋势的涂料为例如热解法二氧化硅(如 **Aerosil**[®] 200)和表面活性剂(如 **Span**[®] 20)。

[0074] 可通过本发明方法获得的吸水性聚合物颗粒的含水量优选小于 15 重量%,更优选小于 10 重量%,最优选小于 8 重量%,所述含水量通过 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association)推荐的测试方法 No. WSP 230.2-05" Moisture content" 测定。

[0075] 可通过本发明方法获得的吸水性聚合物颗粒的离心保留能力(centrifuge retention capacity, CRC)通常为至少 15g/g,优选至少 20g/g,优选至少 22g/g,更优选至少 24g/g,最优选至少 26g/g。吸水性聚合物颗粒的离心保留能力(CRC)通常小于 60g/g。所述离心保留能力(CRC)通过 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association)推荐的测试方法 No. WSP 241.2-05" Centrifuge retention capacity" 测定。

[0076] 可通过本发明方法获得的吸水性聚合物颗粒在 0.7psi(4.83kPa)压力下的吸收能力通常为至少 15g/g,优选至少 20g/g,优选至少 22g/g,更优选至少 24g/g,最优选至

少 26g/g。吸水性聚合物颗粒在 0.7psi (AUL0.7psi) 压力下的吸收能力通常小于 50g/g。在 0.7psi (AUL0.7psi) 压力下的吸收能力的测定方法与 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 推荐的测试方法 No.WSP 242.2-05 "Absorption under pressure" 相似,不同的是压力设定为 0.7psi (4.83kPa),而不是 0.3psi (2.07kPa)。

实施例

[0077] 通过连续混合水、50 重量%的氢氧化钠溶液和丙烯酸,制备了 38.8 重量%的丙烯酸 / 丙烯酸钠溶液,以使中和度为 71.3mol%。单体溶液的固含量为 38.8 重量%。将组分混合后,将单体溶液通过热交换器连续冷却。

[0078] 使用的聚烯键式不饱和交联剂为聚乙二醇-400 二丙烯酸酯。使用量为 1.3kg/t 单体溶液。

[0079] 为了引发自由基聚合,使用以下组分:过氧化氢 (1.03kg (0.25%重量%浓度)/t 单体溶液)、过氧焦硫酸钠 (3.10kg (15 重量%浓度)/t 单体溶液) 和抗坏血酸 (1.05kg (1 重量%浓度)/t 单体溶液)。

[0080] 单体溶液的通过量为 20t/h。

[0081] 将各个组分以下述量连续计量加入至容量为 6.3m³ 的 List Contikneter 连续捏合机中 (购自 List, Arisdorf, Switzerland):

[0082] 20t/h 单体溶液

[0083] 26kg/h 聚乙二醇-400 二丙烯酸酯

[0084] 82.6kg/h 过氧化氢溶液 / 过氧焦硫酸钠溶液

[0085] 21kg/h 抗坏血酸溶液

[0086] 在交联剂和引发剂的添加点之间,使用氮气将单体溶液惰化。

[0087] 在反应器的末端,另外计量加入 1000kg/h 脱出的粒径小于 150 μm 的筛底料。

[0088] 在进料处,反应溶液的温度为 23.5°C。反应器以 38rpm 的轴速运转。反应混合物在反应器中的停留时间为 15 分钟。

[0089] 在聚合和凝胶粉碎之后,将含水聚合物凝胶置于带式干燥机上。在带式干燥机上的停留时间为约 37 分钟。

[0090] 将干燥的凝胶研磨并筛分。

[0091] 用作单体 a) 的丙烯酸通过结晶纯化,丙烯酸烯丙酯的含量低于 0.0001 重量%的检出限。

[0092] 在连续生产过程中,还使用蒸馏纯化的丙烯酸作为单体 a)。蒸馏的丙烯酸包含约 0.008 重量%的丙烯酸烯丙酯。

[0093] 将结晶的和蒸馏的丙烯酸一并经常规储存器计量加入中和过程中。定期分析储存器内丙烯酸中的丙烯酸烯丙酯的含量。如果储存器中丙烯酸烯丙酯的含量升高,则使含量降低以至 0.004 重量%的丙烯酸烯丙酯含量改变相当于 0.026kg/t 单体溶液的交联剂量改变。通过测量得出,所生产的吸水性聚合物颗粒的离心保留能力 (CRC) 保持在宽度为 2g/g 的目标范围内。