



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103582654 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 12

(21) 申请号 201280026130. 1

C08F 2/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 05. 30

C08F 2/22 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11168674. 7 2011. 06. 03 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/060075 2012. 05. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/163930 DE 2012. 12. 06

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 R·芬克 T·法伊弗 J·施罗德

(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 2/00 (2006. 01)

C08F 2/06 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

连续制备吸水聚合物颗粒的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过对包含丙烯酸和 / 或其盐的单体溶液进行聚合而连续制备吸水聚合物颗粒的方法, 其中进料的丙烯酸具有至少 0.02 重量 % 的二聚丙烯酸含量, 并且该二聚丙烯酸含量保持基本恒定。

1. 一种连续制备吸水聚合物颗粒的方法,所述方法包括聚合单体溶液或悬浮液以得到聚合物凝胶,所述单体溶液或悬浮液包含:

- a) 可被至少部分中和的丙烯酸,
- 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丙烯酸共聚的烯键式不饱和单体和
- e) 任选地一种或多种水溶性聚合物,

干燥所得到的聚合物凝胶,粉碎经干燥的聚合物凝胶以得到聚合物颗粒,并对得到的聚合物颗粒进行分级,其中连续供应所述丙烯酸,所述连续供应的丙烯酸具有至少 0.02 重量 % 的二聚丙烯酸含量且所述二聚丙烯酸含量保持基本恒定。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述连续供应的丙烯酸具有至多 1 重量 % 的二聚丙烯酸含量。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述连续供应的丙烯酸中的二聚丙烯酸含量在 24 小时内的变化小于 10%。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法,其中使用来自至少两个储罐的丙烯酸。

5. 权利要求 4 的方法,其中一个储罐中的丙烯酸具有至少 0.1 重量 % 的二聚丙烯酸含量。

6. 权利要求 1 至 5 中任一项的方法,其中所述吸水聚合物颗粒被表面后交联。

7. 权利要求 1 至 6 中任一项的方法,其中所述吸水聚合物颗粒被表面后交联且再润湿。

8. 权利要求 1 至 7 中任一项的方法,其中所述吸水聚合物颗粒被表面后交联且在至少 50℃ 的温度下再润湿。

9. 权利要求 1 至 8 中任一项的方法,其中所述吸水聚合物颗粒具有 1 至 10 重量 % 的水含量。

10. 权利要求 1 至 9 中任一项的方法,其中所述吸水聚合物颗粒具有至少 15g/g 的离心保留容量。

11. 一种用于连续制备吸水聚合物颗粒的设备,所述设备包括至少两个平行的丙烯酸储罐、至少一个聚合反应器、至少一个强制空气带式干燥机、至少一个辊磨机和至少一个滚筒筛分机。

12. 权利要求 11 的设备,其中所述丙烯酸储罐可恒温至 15-25℃ 的温度。

13. 权利要求 11 或 12 的设备,其中至少一个所述丙烯酸储罐具有 100m³ 的容积。

14. 权利要求 11 至 13 中任一项的设备,其中至少一个所述丙烯酸储罐具有连接至用于纯化丙烯酸的设备的出口。

15. 权利要求 11 至 14 中任一项的设备,其还包括用于吸水聚合物颗粒的表面后交联的设备。

连续制备吸水聚合物颗粒的方法

[0001] 本发明涉及一种连续制备吸水聚合物颗粒的方法,该方法通过聚合包含丙烯酸和/或其盐的单体溶液而实现,其中所提供的丙烯酸具有至少为 0.02 重量%的二聚丙烯酸含量,且所述二聚丙烯酸含量保持基本恒定。

[0002] 吸水聚合物颗粒的制备记载于专著“Modern Superabsorbent Polymer Technology”, F. L. Buchholz 和 A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998, 第 71-103 页中。

[0003] 吸水聚合物颗粒的性能可以例如通过所用交联剂的量进行调节。随着交联剂量的增加,离心保留容量(CRC)下降,且在 $21.0\text{g}/\text{cm}^2$ 压力下的吸收(AUL0.3psi)通过最大值。

[0004] 为提高使用性能,如尿片中溶胀凝胶床的渗透性(SFC)和在 $49.2\text{g}/\text{cm}^2$ 压力下的吸收(AUL0.7psi),吸水聚合物颗粒通常进行表面后交联。这增加了颗粒表面的交联,这可以至少部分地减弱在 $49.2\text{g}/\text{cm}^2$ 压力下的吸收(AUL0.7psi)及离心保留容量(CRC)之间的影响。该表面后交联可以在水性凝胶相中进行。然而,优选地,用表面后交联剂对干燥的、磨碎的且过筛的聚合物颗粒(原料聚合物)进行表面涂覆并且进行热表面后交联。适于上述目的交联剂是可以与吸水聚合物颗粒的至少两个羧酸酯基团形成共价键的化合物。

[0005] 吸水聚合物用于生产尿片、卫生棉条、卫生巾和其他卫生制品,也在商品蔬菜栽培中用作保水剂。

[0006] 吸水聚合物主要通过部分中和的丙烯酸的交联聚合而制备。然而,丙烯酸在储存过程中常常形成二聚丙烯酸。该反应不能被消除。

[0007]



[0008] 在聚合过程中,二聚丙烯酸像丙烯酸一样引入到所形成的聚合物网络中。在较高的温度下,共聚的二聚丙烯酸再次消除丙烯酸,结果是,吸水聚合物中未转化的丙烯酸的比例增加。吸水聚合物中未转化丙烯酸的比例过高是不希望的,尤其在卫生应用的情况下。

[0009] 为解决这个问题,EP0372706A1 提出在聚合之前对存在于待使用的丙烯酸中的二聚丙烯酸进行水解。该方法的缺点是水解形成的 β -羟基丙酸同样可在较高温度下转化成丙烯酸,因此导致吸水聚合物中未转化丙烯酸的含量升高。因此,根据 EP0574260A1,只有刚蒸馏的丙烯酸可以使用。

[0010] 另一个问题是吸水聚合物中未转化丙烯酸含量的大幅变化,这可被用户视为制备中的错误指示和其他未被发现的不规律情况的指示。

[0011] 本发明的目的是提供一种改进的连续制备吸水聚合物颗粒的方法,其中特别是可以低成本且方便地使残余单体的含量恒定地保持在低水平。

[0012] 所述目的通过一种制备吸水聚合物颗粒的方法实现,该方法通过聚合单体溶液或悬浮液得到聚合物凝胶,所述单体溶液或悬浮液包含:

[0013] a) 可至少部分中和的丙烯酸,

[0014] b) 至少一种交联剂,

[0015] c) 至少一种引发剂,

[0016] d) 任选地一种或多种可与丙烯酸共聚的烯键式不饱和单体和

[0017] e) 任选地一种或多种水溶性聚合物,

[0018] 干燥所得到的聚合物凝胶, 粉碎经干燥的聚合物凝胶以得到聚合物颗粒, 并对得到的聚合物颗粒进行分级, 其中连续供应所述丙烯酸, 所述连续供应的丙烯酸具有至少 0.02 重量 % 的二聚丙烯酸含量且该二聚丙烯酸含量保持基本恒定。

[0019] 本发明基于以下发现: 因吸水聚合物颗粒中的二聚丙烯酸引起的未转化的丙烯酸的含量可通过适当措施而进行补偿, 如优化干燥或用还原剂或氧化剂进行后处理。因此也可以允许更高含量的二聚丙烯酸。尽管如此, 连续供应的丙烯酸中二聚丙烯酸的含量也不应过高。因此, 连续供应的丙烯酸包含优选 0.02-1 重量 %、更优选 0.05-0.5 重量 % 且最优选 0.1-0.25 重量 % 的二聚丙烯酸。

[0020] 此外, 需要保持连续供应的丙烯酸中二聚丙烯酸含量基本恒定。由于二聚丙烯酸的含量影响未转化的丙烯酸的含量, 因此吸水聚合物颗粒中未转化的丙烯酸含量也可以保持基本恒定。连续供应的丙烯酸中二聚丙烯酸的含量在 24 小时内的变化优选小于 20%, 更优选小于 10%, 最优选小于 5%。例如, 在二聚丙烯酸含量为 0.2 重量 % 的情况下, 小于 10% 的变化意指在 24 小时内该含量的变化小于 0.02 重量 %。

[0021] 二聚丙烯酸的含量可保持基本恒定, 例如通过将来自至少两个储罐的丙烯酸混合, 一个储罐的丙烯酸具有低的二聚丙烯酸含量, 且另一储罐的丙烯酸具有高的二聚丙烯酸含量。在具有高的二聚丙烯酸含量的储罐中, 该含量优选为至少 0.1 重量 %, 更优选至少 0.5 重量 %, 且最优选至少 1 重量 %。二聚丙烯酸的含量可例如通过相应地长的停留时间而建立。

[0022] 如果一个储罐中的二聚丙烯酸含量过高, 则该丙烯酸可经适当纯化以除去二聚丙烯酸, 如通过蒸馏或结晶。

[0023] 使用至少两个丙烯酸储罐使得可在基于丙烯酸的吸水聚合物颗粒的制备过程中以一种简单的方式保持二聚丙烯酸含量基本恒定。这可以通过在至少两个储罐中的丙烯酸的气相色谱分析和相应的比例调节来实现。

[0024] 本发明的方法使得可以一种简单的方式保持吸水聚合物颗粒中未转化的丙烯酸含量基本恒定。另一可能性——分析吸水聚合物颗粒中未转化的丙烯酸并以合适的后处理进行相应调节——因更加复杂和耗时的分析过程而不太合适。另一可能性——针对高含量的未转化的丙烯酸的后处理——会导致未转化丙烯酸含量的不希望的变化。

[0025] 在本发明的一个特别优选的实施方案中, 吸水聚合物颗粒进行表面后交联。经表面后交联的聚合物颗粒可随后再润湿, 再润湿温度为至少 50°C。

[0026] 吸水聚合物颗粒通过聚合单体溶液或悬浮液而制备, 且通常为水不溶性的。

[0027] 杂质可对聚合产生相当大的影响。因此, 提供的丙烯酸应具有最高的纯度。因此, 对丙烯酸进行专门纯化通常是有利的。合适的纯化方法记载于例如 W02002/055469A1、W02003/078378A1 和 W02004/035514A1 中。

[0028] 丙烯酸通常包含阻聚剂(优选氢醌单醚)作为储存稳定剂。

[0029] 单体溶液包含优选最高达 250 重量 ppm、优选最多 130 重量 ppm、更优选最多 70 重量 ppm、并且优选至少 10 重量 ppm、更优选至少 30 重量 ppm、且特别地为约 50 重量 ppm 的氢

醌单醚,各自基于丙烯酸计。例如,具有合适氢醌单醚含量的丙烯酸可用于制备所述单体溶液。

[0030] 优选的氢醌单醚为氢醌单甲醚(MEHQ)和/或 α -生育酚(维生素E)。

[0031] 合适的交联剂 b) 为具有至少两个适于交联的基团的化合物。这些基团为例如可进行自由基聚合成聚合物链的烯键式不饱和基团,和可与单体 a) 的酸性基团形成共价键的官能团。此外,可与单体 a) 的至少两个酸性基团形成配位键的多价金属盐也适合作为交联剂 b)。

[0032] 交联剂 b) 优选地为具有至少两个可进行自由基聚合成聚合物网络的可聚合基团的化合物。合适的交联剂 b) 为,例如,在 EP0530438A1 中描述的二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、聚二丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙基氯化铵、四烯丙氧基乙烷,在 EP0547847A1、EP0559476A1、EP0632068A1、W093/21237A1、W02003/104299A1、W02003/104300A1、W02003/104301A1 和 DE10331450A1 中描述的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯,在 DE10331456A1 和 DE10355401A1 中描述的混合的丙烯酸酯,其除含有丙烯酸酯基团外还含有其他烯键式不饱和基团,或例如在 DE19543368A1、DE19646484A1、W090/15830A1 和 W02002/032962A2 中描述交联剂混合物。

[0033] 优选的交联剂 b) 为季戊四醇三烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷、亚甲基双甲基丙烯酸酯胺、15-重乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、聚二丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三烯丙基胺。

[0034] 非常特别优选的交联剂 b) 为,例如在 W02003/104301A1 中描述的已与丙烯酸或甲基丙烯酸酯化以获得二丙烯酸酯或三丙烯酸酯的多乙氧基化甘油和/或多丙氧基化甘油。3-重至 10-重乙氧基化甘油的二丙烯酸酯和/或三丙烯酸酯是特别有利的。非常特别优选 1-重至 5-重乙氧基化甘油和/或丙氧基化甘油的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯。最优选 3-重至 5-重乙氧基化甘油和/或丙氧基化甘油的三丙烯酸酯,尤其是 3-重乙氧基化甘油的三丙烯酸酯。

[0035] 交联剂 b) 的量优选为 0.05-1.5 重量%,更优选 0.1-1 重量%,且最优选 0.3-0.6 重量%,各自基于丙烯酸计。随着交联剂含量的升高,离心保留容量(CRC)下降且在 21.0g/cm² 压力下的吸收通过最大值。

[0036] 使用的引发剂 c) 可为在聚合条件下产生自由基的所有化合物,例如热引发剂、氧化还原引发剂或光引发剂。合适的氧化还原引发剂为过氧二硫酸钠/抗坏血酸、过氧化氢/抗坏血酸、过氧二硫酸钠/亚硫酸氢钠和过氧化氢/亚硫酸氢钠。优选使用热引发剂和氧化还原引发剂的混合物,如过氧二硫酸钠/过氧化氢/抗坏血酸。然而,使用的还原组分优选地为 2-羟基-2-亚磺基乙酸的钠盐、2-羟基-2-磺基乙酸的二钠盐和亚硫酸氢钠的混合物。这些混合物可以 **Brüggolite®** FF6 和 **Brüggolite®** FF7 (Brüggemann Chemicals;Heilbronn; 德国) 获得。

[0037] 可与丙烯酸共聚的烯键式不饱和单体 d) 包括,例如,丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、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、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯。

[0038] 可与丙烯酸共聚的其他烯键式不饱和单体 d) 为,例如,烯键式不饱和羧酸(如甲

基丙烯酸和衣康酸),以及烯键式不饱和磺酸(如苯乙烯磺酸和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS))。

[0039] 使用的水溶性聚合物 e) 可为聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、淀粉、淀粉衍生物、改性纤维素(如甲基纤维素或羟乙基纤维素)、明胶、聚乙二醇或聚丙烯酸,优选淀粉、淀粉衍生物和改性纤维素。

[0040] 通常使用水性单体溶液。单体溶液的水含量优选 40-75 重量%,更优选 45-70 重量%,且最优选 50-65 重量%。也可使用单体悬浮液,即具有过量丙烯酸钠的单体溶液。随着水含量的升高,在后续干燥所需的能量升高,并且随着水含量的下降,聚合热只能不充分地除去。

[0041] 为了达到最佳作用,优选的阻聚剂需要溶解氧。因此,单体溶液可在聚合之前通过惰性化作用——即使惰性气体(优选氮气或二氧化碳)通过——而不含溶解氧。在聚合之前,优选将单体溶液的氧含量降低至小于 1 重量 ppm,更优选降低至小于 0.5 重量 ppm,最优选降低至小于 0.1 重量 ppm。

[0042] 合适的反应器为,例如捏合反应器或带式反应器。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经例如在 W02001/038402A1 中描述的反向旋转搅拌器轴连续粉碎。在带上的聚合描述于例如 DE3825366A1 和 US6,241,928 中。带式反应器中的聚合形成需要在另一步处理步骤中(如在挤出机中或捏合机中)粉碎的聚合物凝胶。

[0043] 然而,也可将水性单体溶液液滴化并使得到的液滴在加热的载体气流中聚合。如在 W02008/040715A2 和 W02008/052971A1 描述的,本文中可将聚合和干燥方法步骤结合。

[0044] 生成的聚合物凝胶的酸性基团通常已被部分中和。中和优选地在单体阶段进行。这通常通过混入中和剂实现,所述中和剂为水溶液,或者还优选作为固体。中和度优选 25-95mol%,更优选 30-80mol%,且最优选 40-75mol%,对于中和,可使用常规的中和剂,优选碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐及其混合物。除了碱金属盐外,也可使用铵盐。特别优选的碱金属为钠和钾,但非常特别优选氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠及其混合物。

[0045] 然而,中和也可以在聚合之后、在聚合过程中形成的聚合物凝胶阶段进行。还可能在聚合之前通过实际向单体溶液加入一部分中和剂并仅将聚合之后(在聚合物凝胶阶段)设定所需的最终中和度来中和最高达 40mol%、优选 10-30mol% 且更优选 15-25mol% 的酸性基团。当聚合物凝胶至少部分地在聚合之后被中和时,优选对聚合物凝胶进行机械粉碎,例如通过挤出机,在这种情况下中和剂可喷洒、泼洒或倒在其上,然后仔细地混入。为此,获得的凝胶物质可反复挤出以进行均化。

[0046] 随后聚合物凝胶优选采用带式干燥机进行干燥直到残余水含量优选为 0.5-15 重量%,更优选为 1-10 重量%,且最优选为 2-8 重量%,残余水含量通过 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP230.2-05 “Moisture Content”测定。在残余水含量过高的情况下,干燥的聚合物凝胶具有过低的玻璃化转变温度 T_g 且难以进一步加工。在残余水含量过低的情况下,干燥的聚合物凝胶过脆,在后续粉碎步骤中,得到大量不想要的具有过小粒径的聚合物颗粒(“细粉”)。干燥前凝胶的固体含量优选为 25-90 重量%,更优选为 35-70 重量%,且最优选为 40-60 重量%。然而,流化床干燥机或桨叶式干燥机也可任选地用于干燥目的。

[0047] 此后,干燥的聚合物凝胶经研磨和分级,且用于研磨的设备通常可为单级或多级

辊磨机,优选两级或三级辊磨机,针磨机、锤磨机或振动球磨机。

[0048] 作为产物级分移除的聚合物颗粒的平均粒径优选为至少 200 μm ,更优选为 250–600 μm ,且非常特别地为 300–500 μm 。产物级分的平均粒径可通过 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP220.2-05 “Particle Size Distribution”测定,其中过筛级分的质量百分比以累积的形式绘图,并且平均粒径通过图来测定。本文中的平均粒径是得到累积 50 重量 % 的筛孔尺寸的值。

[0049] 具有粒径为至少 150 μm 的颗粒的比例优选为至少 90 重量 %,更优选为至少 95 重量 %,最优选为至少 98 重量 %。

[0050] 具有过小粒径的聚合物颗粒使渗透性(SFC)降低。因此,过小聚合物颗粒(“细粉”)的比例应较低。

[0051] 因此,过小聚合物颗粒通常被除去并再循环进入所述方法。这优选在聚合之前进行、在聚合过程中进行或在聚合之后立即(即在聚合物凝胶干燥之前)进行。过小的聚合物颗粒可在再循环之前或再循环过程中以水和 / 或水性表面活性剂润湿。

[0052] 也可在较后面的方法步骤中除去过小的聚合物颗粒,例如在表面后交联或其他涂覆步骤之后。在这种情况下,再循环的过小的聚合物颗粒被表面后交联或以另一方式(例如用热解法二氧化硅)涂覆。

[0053] 当捏合反应器用于聚合时,过小的聚合物颗粒优选在聚合的最后三分之一期间加入。

[0054] 如过小的聚合物颗粒在极早的阶段加入,例如实际上加入到单体溶液中,这会降低得到的吸水聚合物颗粒的离心保留容量(CRC)。然而,这可以通过例如调节交联剂 b) 的用量进行补偿。

[0055] 如过小的聚合物颗粒在极晚的阶段加入,例如直到连接至聚合反应器下游的设备(例如挤出机),过小的聚合物颗粒将难以并入到得到的聚合物凝胶中。然而,由于并入不充分,过小的聚合物颗粒在研磨的过程中与干燥的聚合物凝胶再次分离,并因此在分级的过程中又被除去,并增加待再循环的过小聚合物颗粒的量。

[0056] 具有最多为 850 μm 粒径的颗粒的比例优选为至少 90 重量 %,更优选为至少 95 重量 %,最优选为至少 98 重量 %。

[0057] 有利地,具有最多为 600 μm 粒径的颗粒的比例优选为至少 90 重量 %,更优选为至少 95 重量 %,最优选为至少 98 重量 %。

[0058] 过大粒径的聚合物颗粒会降低自由膨胀率。因此,过大聚合物颗粒的比例也应较小。

[0059] 因此,过大聚合物颗粒通常被除去并再循环进入干燥聚合物凝胶的研磨中。

[0060] 为了进一步改进性能,聚合物颗粒可进行表面后交联。合适的表面后交联剂为包含可与聚合物颗粒至少两个羧酸酯基团形成共价键的基团的化合物。合适的化合物为,例如在 EP0083022A2、EP0543303A1 和 EP0937736A2 中描述的多官能胺类、多官能酰胺基胺、多官能环氧化物,在 DE3314019A1、DE3523617A1 和 EP0450922A2 中描述的二官能醇或多官能醇,或在 DE10204938A1 和 US6,239,230 中描述的 β -羟基烷基酰胺。

[0061] 其他作为合适的表面后交联剂描述的为 DE4020780C1 中的环状碳酸酯; DE19807502A1 中的 2-噁唑烷酮及其衍生物,如 2-羟乙基-2-噁唑烷酮; DE19807992C1 中

的双-2-噁唑烷酮和多-2-噁唑烷酮;DE19854573A1 中的 2-氧代四氢-1,3-噁嗪及其衍生物;DE19854574A1 中的 N-酰基-2-噁唑烷酮;DE10204937A1 中的环状脲;DE10334584A1 中的二环酰胺缩醛;EP1199327A2 中的氧杂环丁烷和环状脲和 W02003/031482A1 中的吗啉-2,3-二酮及其衍生物。

[0062] 优选的表面后交联剂为碳酸亚乙酯、乙二醇二缩水甘油醚、聚酰胺与表氯醇的反应产物以及丙二醇和 1,4-丁二醇的混合物。

[0063] 非常特别优选的表面后交联剂为 2-羟乙基噁唑烷-2-酮、噁唑烷-2-酮和 1,3-丙二醇。

[0064] 此外,如在 DE3713601A1 中描述的,也可使用包含其他可聚合的烯键式不饱和基团的表面后交联剂。

[0065] 表面后交联剂的量优选为 0.001-2 重量%,更优选为 0.02-1 重量%,且最优选为 0.05-0.2 重量%,各自基于聚合物颗粒计。

[0066] 在本发明的一个优选实施方案中,除了表面后交联剂外,在表面后交联之前、过程中或之后向颗粒表面施用多价阳离子。

[0067] 可在本发明方法中使用的多价阳离子为例如二价阳离子(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)。优选硫酸铝和乳酸铝。除了金属盐外,也可使用多胺作为多价阳离子。

[0068] 多价阳离子的用量为例如 0.001-1.5 重量%,优选 0.005-1 重量%,且更优选 0.02-0.8 重量%,各自基于聚合物颗粒计。

[0069] 表面后交联通常以这样一种方式进行,即将表面后交联剂的溶液喷洒到干燥的聚合物颗粒上。实施喷洒之后,将涂覆有表面后交联剂的聚合物颗粒热干燥,且表面后交联反应可在干燥之前或干燥过程中发生。

[0070] 表面后交联剂溶液的喷洒实施优选在具有移动混合工具的混合机(如螺杆式混合机、圆盘混合机和桨式混合机)中进行。特别优选卧式混合机,如桨式混合机,非常特别优选立式混合机。卧式混合机与立式混合机之间的区别是由混合轴的位置造成的,即卧式混合机具有水平安装的混合轴而立式混合机具有垂直安装的混合轴。合适的混合机为,例如卧式 **Pflugschar®** 犁头混合机(Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH;Paderborn;Germany)、Vrieco-Nauta 连续混合机(Hosokawa Micron BV;Doetinchem;the Netherlands)、Processall Mixmill 混合机(Processall Incorporated;Cincinnati;USA) 和 Schugi **Flexomix®** (Hosokawa Micron BV;Doetinchem;the Netherlands)。然而,也可在流化床中喷洒表面后交联剂溶液。

[0071] 表面后交联剂通常以水性溶液的形式使用。表面后交联剂向聚合物颗粒的渗透深度可通过非水性溶剂的含量和溶剂的总量调节。

[0072] 当只有水作为溶剂时,有利地加入表面活性剂。这能够改善润湿性能并减少结块的趋势。然而,优选使用溶剂混合物,如异丙醇/水、1,3-丙二醇/水和丙二醇/水,其中以质量计的混合比优选 20:80 至 40:60。

[0073] 热干燥优选在接触干燥机中进行,更优选在桨式干燥机中进行,最优选在盘式干燥机中进行。合适的干燥机为,例如 Hosokawa **Bepex®** 卧式桨式干燥机 (Hosokawa Micron GmbH;Leingarten;Germany)、Hosokawa **Bepex®** 盘式干燥机 (Hosokawa Micron GmbH;Leingarten;Germany) 和 Nara 桨式混合机 (NARA Machinery Europe;Frechen;Germany)。此外,还可以使用流化床干燥机。

[0074] 干燥可通过加热夹套或吹入热空气而在混合机自身中进行。同样合适的为下游干燥机,例如盘架式干燥机、旋转管式炉或可加热螺杆。在流化床干燥机中进行混合和干燥是特别有利的。

[0075] 优选的干燥温度为 100–250 °C,优选 120–220 °C,更优选 130–210 °C,且最优选 150–200 °C 的范围内。在此温度下在反应混合机或干燥机中的优选停留时间优选为至少 10 分钟,更优选为至少 20 分钟,最优选为至少 30 分钟,且通常最多为 60 分钟。

[0076] 随后,可对经表面后交联的聚合物颗粒进行再次分级,除去过小和 / 或过大的聚合物颗粒并使之再循环进入方法中。

[0077] 为了进一步改善性能,可对经表面后交联的聚合物颗粒进行涂覆或再润湿。用于改善膨胀率和渗透性 (SFC) 的合适的涂料为,例如无机惰性物质 (如水不溶性的金属盐)、有机聚合物、阳离子聚合物和二价金属阳离子或多价金属阳离子。用于灰粉粘固的合适涂料为,例如多元醇。用于抵消不希望的聚合物颗粒结块倾向的合适涂料为,例如热解法二氧化硅 (如 **Aerosil®** 200) 和表面活性剂 (如 **Span®** 20)。

[0078] 根据本发明的方法制备的吸水聚合物颗粒具有优选 0–15 重量 %、更优选 1–10 重量 %、且最优选 2–8 重量 % 的水含量,该水含量由 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP230. 2–05 “Moisture Content” 测定。

[0079] 根据本发明的方法制备的吸水聚合物颗粒的离心保留容量 (CRC) 通常为至少 15g/g,优选至少 20g/g,更优选至少 22g/g,特别优选至少 24g/g,且最优选至少 26g/g。吸水聚合物颗粒的离心保留容量 (CRC) 通常为小于 60g/g。离心保留容量 (CRC) 由 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP241. 2–05 “Centrifuge Retention Capacity” 测定。

[0080] 根据本发明的方法制备的吸水聚合物颗粒在 49. 2g/cm² 压力下的吸收通常为至少 15g/g,优选至少 20g/g,更优选至少 22g/g,特别优选至少 24g/g,且最优选至少 26g/g。吸水聚合物颗粒在 49. 2g/cm² 压力下的吸收通常为小于 35g/g。在 49. 2g/cm² 压力下的吸收由类似于 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP242. 2–05 “Absorption under Pressure” 测定,不同之处在于,确定 49. 2g/cm² 的压力而非 21. 0g/cm² 的压力。

[0081] 本发明还提供一种用于实施本发明方法的设备。

[0082] 本发明用于连续制备吸水聚合物颗粒的设备包括至少两个平行的丙烯酸储罐、至少一个聚合反应器、至少一个强制空气带式干燥机 (forced air belt drier)、至少一个辊磨机和至少一个滚筒 (tumbling) 筛分机。

[0083] 至少一个储罐可优选恒温至 15–25 °C 的温度和 / 或具有至少 100m³ 的容量。

[0084] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,至少一个储罐具有连接至用于纯化丙烯酸的设备的再循环管线。图 1 示出了该优选实施方案的一种可能的连接方式,图标具有下列含义:

[0085] 1 用于纯化丙烯酸储罐

[0086] 2 储罐 1

[0087] 3 储罐 2

[0088] 4 制备吸水聚合物颗粒的设备

[0089] 用于纯化丙烯酸的设备可以是蒸馏设备或结晶设备。两种类型的纯化均适用于降低二聚丙烯酸的含量。

[0090] 最优选地,本发明的设备还具有用于表面后交联的设备。

[0091] 方法:

[0092] 以下描述且指定为“WSP”的标准测试方法记载于:由 Worldwide Strategic Partners EDANA (Avenue Eugène Plasky, 157, 1030 Brussels, Belgium, www.edana.org) 和 INDA (1100 Crescent Green, Suite 115, Cary, North Carolina 27518, U. S. A., www.inda.org) 联合出版的“Standard Test Methods for the Nonwovens Industry”, 2005 版。该出版物既可从 EDANA 获得也可从 INDA 获得。

[0093] 除非另有说明,测试应在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的常温和 $50 \pm 10\%$ 的相对空气湿度下进行。测试前将吸水聚合物颗粒充分混合。

[0094] 残余单体

[0095] 吸水聚合物颗粒中的残余单体由 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP210.2-05 “Residual Monomers” 进行测定。

实施例

[0096] 制备原料聚合物:

[0097] 实施例 1

[0098] 在容积为 2 升的聚乙烯烧杯中,在 $23^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ 下用氮气将 96g 丙烯酸、785g 丙烯酸钠溶液(溶于水中的 37.3 重量 % 的丙烯酸钠)和 115g 去离子水(该混合物具有 127ppm 的二聚丙烯酸含量)和 0.88g 的乙氧基化甘油基三丙烯酸酯(3 当量环氧乙烷每当量甘油)的混合物(部分中和至 70mol% 的中和水平)中存在的大气氧除去,该过程持续 30 分钟。随后,聚合反应通过在 $23^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ 使搅拌的混合物与 2.34g 过氧二硫酸钠溶液(10 重量 % 的去离子水溶液)、1.50g 抗坏血酸溶液(1 重量 % 的去离子水溶液)和 1.50g H_2O_2 溶液(1 重量 % 的去离子水溶液)混合而引发。约 25 分钟后达到约 108°C 的温度最大值。聚合反应开始 60 分钟后,将得到的聚合物凝胶用挤出机粉碎,在强制空气干燥箱中于 150°C 下干燥 60 分钟,用辊磨机(缝宽:1000 μm 、600 μm 和 400 μm) 研磨三次并筛选至 150–850 μm 的粒径范围。

[0099] 基于 100g 这种原料聚合物(1-B),所述颗粒表面在混合单元(**Waring®** Blender)中与 0.1g N-(2-羟乙基)-2-噁唑烷酮、0.1g 1,3-丙二醇和 3.8g 水/异丙醇混合物(70/30)的溶液接触并随后加热到 180°C 持续 60 分钟。用筛孔尺寸为 850 μm 的筛子除去任何形成的附聚物。

[0100] 原料聚合物(1-B)的残余单体含量为 682ppm;经表面后交联的聚合物(1)的残余单体含量为 717ppm。

[0101] 实施例 2a

[0102] 重复实施例 1,但混合物中的二聚丙烯酸含量为 688ppm。

[0103] 原料聚合物(2a-B)的残余单体含量为 1052ppm;经表面后交联的聚合物(2a)的残余单体含量为 1578ppm。

[0104] 实施例 2b

[0105] 在容积为 5 升的聚乙烯烧杯中用三倍原料量重复实施例 1。混合物中二聚丙烯酸的含量同样为 688ppm。在聚合过程中,达到约 109℃的温度最大值。

[0106] 原料聚合物(2b-B)的残余单体含量为 980ppm;经表面后交联的聚合物(2b)的残余单体含量为 1522ppm。

[0107] 实施例 3a

[0108] 将来自实施例 2a 的经表面后交联的聚合物(2a)分成相等部分并且每个部分与不同量的亚硫酸氢钠水溶液在相同的条件下在混合单元(**Waring®** Blender)中混合。

[0109] 将与 NaHSO₃ 溶液混合的样品加热到 80℃,持续 180 分钟。随后,测定经后处理的聚合物(3a-1)至(3a-4)的残余单体含量。结果汇总于表 1 中。

[0110] 实施例 3b

[0111] 将来自实施例 2b 的经表面后交联的聚合物(2b)分成相等的部分且每个部分与不同量的亚硫酸氢钠水溶液在相同的条件下在混合单元(**Waring®** Blender)中混合。

[0112] 将与 NaHSO₃ 溶液混合的样品加热到 150℃,持续 60 分钟。随后,测定经后处理的聚合物(3b-1)至(3b-4)的残余单体含量。结果汇总于表 1 中。

[0113] 实施例 4a

[0114] 将如实施例 3b 中描述的分成相等部分的来自实施例 2b 的经表面后交联的聚合物(2b)与不同量的过氧二硫酸钠水溶液混合。

[0115] 将与 Na₂S₂O₈ 溶液混合的样品加热到 80℃,持续 180 分钟。随后,测定经后处理的聚合物(4a-1)至(4a-4)的残余单体含量。结果汇总于表 1 中。

[0116] 实施例 4b

[0117] 将如实施例 3b 中描述的分成相等部分的来自实施例 2b 的经表面后交联的聚合物(2b)与不同量的过氧二硫酸钠水溶液混合。

[0118] 将与 Na₂S₂O₈ 溶液混合的样品加热到 150℃,持续 60 分钟。随后,测定经后处理的聚合物(4b-1)至(4b-4)的残余单体含量。结果汇总于表 1 中。

[0119] 表 1:后处理对残余单体含量的影响

[0120]

聚合物	水 [%]	NaHSO ₃ [%]	Na ₂ S ₂ O ₈ [%]	后处理温度 [°C]	后处理时间 [min]	残余单体含量 [ppm]
(1)	---	---	---	---	---	717
(2a)	---	---	---	---	---	1578
(2b)	---	---	---	---	---	1522
(3a-1)	20	0	---	80	180	1263
(3b-1)	20	0	---	150	60	1227
(3a-2)	20	0.5	---	80	180	772
(3b-2)	20	0.5	---	150	60	777
(3a-3)	60	0	---	80	180	1076
(3b-3)	60	0	---	150	60	1059
(3a-4)	60	0.5	---	80	180	243
(3b-4)	60	0.5	---	150	60	174
(4a-1)	20	---	0	80	180	1353
(4b-1)	20	---	0	150	60	1353
(4a-2)	20	---	0.1	80	180	1238
(4b-2)	20	---	0.1	150	60	1101
(4a-3)	60	---	0	80	180	1140
(4b-3)	60	---	0	150	60	1122
(4a-4)	60	---	0.1	80	180	1095
(4b-4)	60	---	0.1	150	60	517

[0121] 所述百分比是基于所用聚合物计的重量百分比。

[0122] 实施例 1-4 表明,较高的二聚丙烯酸含量可通过合适的后处理进行补偿。

[0123] 实施例 5-7

[0124] 参考实施例 1,在相同的条件下重复实施例 2b 中描述的用于聚合、聚合物凝胶粉碎、研磨和筛选的制备条件,不同之处在于,实施例 5-7 的单体混合物具有不同的二聚丙烯酸含量。干燥条件和各样品中的残余单体含量汇总于表 2 中。

[0125] 在干燥条件的变化过程中,总是将相同量的样品以薄层(约为凝胶颗粒厚度)的形式均匀分布在筛盘上并在强制空气干燥箱中进行干燥。

[0126] 表 2:干燥条件的影响

[0127]

实施例	二聚丙烯酸含量 [ppm]	干燥温度 [°C]	干燥时间 [min]	残余单体含量 [ppm]
5	266	170	80	578
6	657	170	80	1205
			60	1187
			40	1005
		160	80	1048
			60	987
			40	891
		150	80	1031
			60	827
			40	755
7	998	170	80	1833
			60	1776
			40	1661
		160	80	1679
			60	1546
			40	1460
		150	80	1555
			60	1201
			40	1132

[0128] 实施例 5-7 表明,较高的二聚丙烯酸含量可通过适当调整干燥条件进行补偿。

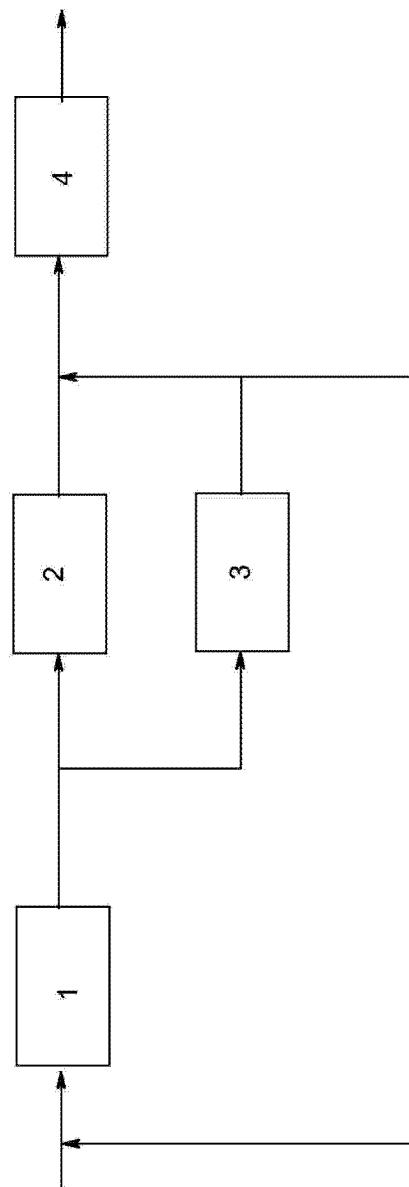


图 1