



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0920238-2 B1



(22) Data do Depósito: 01/10/2009

(45) Data de Concessão: 24/04/2019

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM POLÍMERO SUPERABSORVENTE

(51) Int.Cl.: A61L 15/60; C08F 2/10; C08F 20/06; C08J 11/00.

(30) Prioridade Unionista: 07/10/2008 EP 08 017543.3.

(73) Titular(es): EVONIK DEGUSSA GMBH.

(72) Inventor(es): DANIEL FRICKER; HERBERT ALFONS GARTNER; MARC HAGER; JÖRG HARREN; HANS-PETER KOHLER; HARALD PLÖCHINGER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009007038 de 01/10/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/040467 de 15/04/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 07/04/2011

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM POLÍMERO SUPERABSORVENTE A presente invenção refere-se a um processo para a produção de um polímero superabsorvente, que compreende: (a) preparação de uma mistura aquosa de monômeros selecionados para prover depois da polimerização um polímero superabsorvente, (b) alimentação da referida mistura de monômero a um reator, (c) sujeição da mistura aquosa de monômeros no reator a uma polimerização de radical livre para obter um gel de polímero superabsorvente, e (d) remoção do polímero superabsorvente a partir do reator, (e) desenvolvimento do polímero superabsorvente removido a partir do reator para obter um produto final, por meio do que um meio aquoso básico compreendendo carbonato e/ou carbonato de hidrogênio é alimentado para o gel de polímero superabsorvente.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA PRODUZIR POLÍMERO SUPERABSORVENTE"**.

[001] A presente invenção se refere a um processo para a produção de um polímero superabsorvente.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] A preparação de polímeros absorventes de água está, por exemplo, resumida em "Modern Superabsorbent Polymer Technology" F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, ou em Ullmann's Encyclopedia Industrial Chemistry, 6th ed. vol. 35 pp 73-103. O processo de preparação de preferência é a solução ou polimerização em gel. Quando é usada essa tecnologia, usualmente uma mistura de monômeros é preparada, a qual é neutralizada de forma descontínua e então transferida para um reator de polimerização e é então polimerizada de forma contínua ou descontínua para a formar um gel de polímero, que é no caso de uma polimerização agitada fragmentada. O gel de polímero é, em seguida, seco, triturado e peneirado, e opcionalmente é aplicado um tratamento de superfície.

[003] Os métodos para a polimerização contínua são descritos, por exemplo, nas WO-A-01/38402, WO-A-03/004237, WO-A-03/022896 e WO-A-01/16197.

[004] A WO-A-03/022896 descreve um processo contínuo para a preparação de polímeros superabsorventes em um sistema de reator que compreende pelo menos 3 zonas, em que a primeira zona é uma zona de iniciação a qual uma mistura de monômero aquoso que compreende um sistema de iniciação é alimentada sob condições para iniciar a polimerização, a segunda zona é uma zona da fase de gel e a terceira zona é uma zona de granulação. De acordo com uma modalidade preferida, o reator é operado sob vácuo e qualquer conteúdo de água contido na linha de vácuo é condensado e o material condensado é reciclado para a terceira zona para aumentar a capacidade de

fluir do gel de polímero na terceira zona.

[005] A EP-A 1 470 905 descreve um método para a desintegração de um polímero de hidrato através da desintegração de um polímero de hidrato tendo um conteúdo de sólidos na faixa de 50 a 70% em peso com um extrusor de hélice enquanto são supridas de 0,1 a 30 partes em peso de água por 100 partes de polímero do extrusor. Uma vez que o produto da desintegração é impedido da adesão mútua de indução, ele não forma massas de conglomeração quando ele está seco.

[006] Embora as medidas sugeridas nas referências da técnica anterior discutidas acima levem a alguns melhoramentos na manipulação do polímero em gel superabsorvente no processo de secagem, ainda existe a necessidade na indústria para melhorar ainda mais a capacidade de processamento e géis de polímero superabsorventes em um processo para a preparação dos polímeros superabsorventes. Dessa forma, o objetivo da presente invenção é prover um processo para a preparação dos polímeros superabsorventes por meio do qual a capacidade de fluir do gel de polímero seja ainda melhorada.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[007] Esse problema foi resolvido através de um processo para a produção de um polímero superabsorvente que compreende:

(a) preparação de uma mistura aquosa de monômeros selecionados para prover depois da polimerização um polímero superabsorvente,

(b) alimentação da referida mistura de monômero a um reator,

(c) sujeição da mistura aquosa de monômeros no reator a uma polimerização de radical livre para obter um gel de polímero superabsorvente, e

(d) remoção do polímero superabsorvente a partir do reator,

(e) desenvolvimento do polímero superabsorvente removido a partir do reator para ser obtido um produto final,

por meio do que um meio aquoso básico compreendendo carbonato e/ou carbonato de hidrogênio é alimentado para o gel de polímero superabsorvente.

[008] De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, a etapa de desenvolvimento(e) engloba:

(A) transferência do gel de polímero superabsorvente para uma etapa de processo subsequente de acordo com (B), se pelo menos uma das etapas do processo de acordo com (B) for executada;

(B) opcionalmente qualquer uma das etapas que se seguem e combinações das mesmas em qualquer ordem;

(1) ajuste do gel de polímero superabsorvente;

(2) granulação do gel de polímero superabsorvente;

(3) manutenção do gel de polímero superabsorvente em um tanque para conter o gel;

(C) transferência do gel de polímero superabsorvente para um dispositivo de secagem; e

(D) secagem do gel de polímero superabsorvente,

o meio aquoso básico sendo alimentado para o gel de polímero superabsorvente em qualquer uma das etapas do processo definidas em (c) e (e(A) até e(C)).

[009] De preferência, o meio aquoso básico compreende uma solução aquosa de purificação que é obtida em que pelo menos uma corrente de gás de exaustão removida de qualquer etapa do processo é submetida à purificação com uma solução aquosa básica antes de ser expelida.

[0010] Qualquer uma das correntes de saída geradas no progresso do processo da presente invenção pode ser tratada antes da liberação da mesma para a atmosfera com a finalidade de limitar a emissão

da instalação aos padrões exigidos. Essas correntes de saída podem ser correntes de gás inerte que é usado para desoxigenar a solução de monômero, a corrente de saída a partir do reator, a partir do ajuste do gel e a corrente de gás principal que resulta a partir da operação de secagem do gel. As correntes de saída a partir dos tanques de armazenagem, especificamente a partir dos tanques de ácido acrílico, e opcionalmente as correntes de gás a partir dos processos de pós-tratamento do produto também podem ser direcionadas ao purificador para a purificação. As correntes de saída contêm de preferência dióxido de carbono, tanto devido ao uso de dióxido de carbono como o gás inerte ou devido à presença de ar nas respectivas correntes de saída.

[0011] De acordo com uma modalidade, o purificador compreende uma coluna vertical carregada com material de enchimento, tal como anéis de Rasching e caustico diluído é pulverizado a partir do topo por cima do material carregado na coluna e flui para baixo através do material carregado para dentro da área do fundo do purificador. Para a purificação, as correntes de saída são alimentadas para o fundo da coluna e no seu trajeto para o topo da coluna, a corrente de gás é finalmente dividida pelo material carregado e as impurezas são removidas pela fase aquosa.

[0012] A água do purificador, que é quando preparada recentemente aplicada ao purificador, pode compreender até cerca de 5% em peso de hidróxido de sódio com a finalidade de ser capaz de remover com segurança todos os traços de ácido acrílico e outras impurezas a partir das correntes de saída. Algum do hidróxido de sódio alimentado originalmente, no entanto, convertido em carbonatos ou em carbonatos de hidrogênio resultando a partir do contato do cáustico diluído no purificador com o dióxido de carbono na corrente de saída. Então, a água do purificador quando removida a partir do purificador contém algum caustico residual e, de preferência, 4 % em peso até 10% em

peso de carbonatos ou de carbonatos de hidrogênio. O conteúdo total de sólidos da solução do purificador pode estar na faixa de cerca de 10% em peso. Uma parte do mesmo pode consistir dos da poeira fina do superabsorvente que é transportada para dentro da corrente de saída a partir dos secadores do gel. Além disso, os monômeros etilenicamente insaturados usados na mistura de monômeros, especialmente o ácido acrílico, podem estar presentes em quantidades de até 4% em peso, usualmente eles contêm ácido acrílico na faixa de 0,5 até 2% em peso. Como a maioria das impurezas mais essenciais é observada como sendo os íons de cálcio e de ferro, ácido acético e ácido fórmico, inibidores e derivados dos mesmos e outras impurezas.

[0013] Uma preocupação adicional da reciclagem da água do purificador é a cor marrom que pode manchar o produto final se reciclado para a etapa do processo.

[0014] Foi agora descoberto de maneira surpreendente que a água do purificador pode ser reciclada como o meio aquoso básico para o gel do polímero. Como explicado acima, a água do purificador contém 4% em peso até 10% em peso de carbonato e/ou carbonato de hidrogênio e é, por esse motivo, bem adequada como uma fonte para o carbonato ou o carbonato de hidrogênio de acordo com a presente invenção. Surpreendentemente, a despeito de numerosas impurezas adicionais que foram consideradas como afetando de forma adversa a estabilidade do processo e/ou a qualidade do produto, nenhum desses efeitos adversos pode ser detectada.

[0015] Desse modo, a presente invenção fornece um processo para a preparação de polímeros superabsorventes em que todas as correntes do processo que contêm materiais valiosos podem ser efetivamente recicladas para o processo sem comprometer a estabilidade do processo e a qualidade do produto.

[0016] O processo da presente invenção pode ser executado co-

mo um processo em lotes ou um processo contínuo, pelo que um processo contínuo é particularmente preferido. Na modalidade preferida, a mistura de monômeros é alimentada de modo contínuo para o reator e o polímero superabsorvente é removido continuamente a partir do reator.

BREVE DESCRIÇÃO DA FIGURA

[0017] A Figura 1 descreve peneiras que são empilhadas para formar uma torre de peneiras, que são colocadas em uma bandeja plástica.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA PRESENTE INVENÇÃO

[0018] A presente invenção envolve a polimerização de uma mistura de monômeros adequada com a finalidade de produzir um polímero superabsorvente em um processo de polimerização de radical livre. Os polímeros superabsorventes preparados através do processo da presente invenção são expansíveis na água e os polímeros de ligeira reticulação podem ser selecionados a partir dos polímeros hidrófilos conhecidos que são capazes da absorção de grandes quantidades de fluidos. De preferência, os polímeros absorventes de água são polímeros absorventes de água que contêm porções de carboxila. De preferência, pelo menos cerca de 0,01 equivalente de grupos carboxila está presente por 100 g do polímero absorvente de água. Entre os polímeros absorventes de água que contêm carboxila de preferência são parcialmente produtos neutralizados de ácido de amido-acrílico ou copolímeros de enxerto de álcool polivinílico, produtos reticulados de hidrolisados de copolímeros de acrilamida, produtos parcialmente neutralizados de ácidos poliacrílicos e produtos reticulados de ácidos poliacrílicos parcialmente neutralizados.

[0019] De acordo com uma modalidade da presente invenção, a mistura de monômeros compreende pelo menos um ácido etilenicamente insaturado e pelo menos um monômero que contenha pelo me-

nos dois grupos etilenicamente insaturados que funcionem como um reticulador covalente. Os ácidos α , β -etilenicamente insaturados incluem, por exemplo, o ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido isocrotônico, ácido itacônico e o ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfônico. Esses ácidos podem ser usados na forma ácida, porém é de mais preferência o uso dos ácidos α , β -etilenicamente insaturados na forma, pelo menos parcialmente neutralizada dos mesmos como sais de metal alcalino e sais de amônio.

[0020] Os ácidos insaturados de preferência incluem o ácido acrílico e o ácido metacrílico nas respectivas formas de sais dos mesmos, tais como sais de metal alcalino ou sais de amônio. Opcionalmente, quantidades menores de outros monômeros insaturados solúveis em água, tais como os ésteres de alquila dos monômeros ácidos incluindo, por exemplo, metilmetacrilato, metilacrilato, acrilamida ou (met)acrilatos de metacrilamida de éter de metil de polietilenoglicol podem estar presentes na mistura de monômeros. Os monômeros são empregados em solução aquosa, de preferência em quantidades que variam a partir de 10% em peso até 80% em peso com base no peso total da solução aquosa de monômeros. De preferência, a quantidade de monômero varia a partir de 15% até 60% em peso com base no peso total da solução aquosa de monômeros. Além disso, determinados polímeros de enxerto, tais como, por exemplo, álcool polivinílico, amido e éteres de celulose solúveis ou expansíveis em água podem ser empregados para a preparação dos produtos. Esses polímeros de enxerto quando empregados são usados em quantidades de cerca de 10% em peso com base no monômero β -etilenicamente insaturado.

[0021] O polímero absorvente de água é de preferência ligeiramente reticulado de modo covalente para tornar o mesmo insolúvel na água e expansível na água. A estrutura reticulada desejada pode ser obtida através da inclusão dentro da mistura dos monômeros de um

agente de reticulação que possua pelo menos duas ligações duplas polimerizáveis na unidade molecular. O agente de reticulação é empregado em uma quantidade efetiva para reticular de modo covalente o polímero solúvel em água. A quantidade preferida de agente de reticulação é determinada através do grau desejado da capacidade de absorção e a resistência desejada para reter o fluido absorvido que é a absorção desejada sob a carga (AUL). O agente de reticulação é usado vantajosamente em quantidades que variam a partir de 0,0005 até 5 partes em peso por 100 partes em peso do monômero α , β -etilenicamente insaturado usado. De mais preferência, a quantidade varia a partir de 0,1 parte em peso até 1 parte em peso por 100 partes em peso do monômero α , β -etilenicamente insaturado. Usualmente, se uma quantidade mais alta do que cerca de 5 partes em peso de agente de reticulação por 100 partes de monômero é usada, o polímero irá ter uma densidade de reticulação que é muito alta e irá exibir uma capacidade de absorção reduzida e uma AAP aumentada. Se o agente de reticulação for usado em quantidades de menos do que 0,0005 partes em peso por 100 partes em peso de monômero, o polímero usualmente apresenta uma densidade de reticulação que é muito baixa quanto contatado com o fluido a ser absorvido torna-se pegajoso e exibe uma taxa inicial de absorção mais baixa.

[0022] Embora o agente de reticulação covalente de preferência seja solúvel na solução aquosa do monômero α , β -etilenicamente insaturado, o agente de reticulação pode ser meramente disperso em uma tal solução. Os exemplos de agentes de dispersão adequados incluem auxiliares de suspensão de carboximetil celulose, metil celulose, hidroxipropil celulose e álcool polivinílico. Esses agentes de dispersão são vantajosamente providos em uma concentração entre 0,0005 e 0,1% em peso com base no peso total do monômero α , β -etilenicamente insaturado.

[0023] Os agentes de reticulação covalentes adequados incluem os compostos que tenham em uma molécula de dois até quatro grupos selecionados a partir do grupo que consiste em $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ e $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2-$. Os agentes de reticulação covalentes a título de exemplo incluem dialilamina; triálilamina; diacrilatos e dimetacrilatos de etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, propileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, trimetilolpropano e pentaeritritol; triacrilatos e trimetacrilatos de trimetilolpropano e pentaeritritol; tetra-acrilato e tetrametacrilato de pentaeritritol, metacrilato de alila e tetra-aliloxietano; e acrilatos de derivados altamente etoxilados de trimetilolpropano ou pentaeritritol que tenham de 3 a 30 unidades de óxido de etileno, tais como o triacrilato de trimetilol propano altamente etoxilado, tetra-acrilato e tetrametacrilato de pentaeritritol e metacrilato de alila. Misturas de agentes de reticulação covalentes podem ser empregadas.

[0024] A polimerização pode ser executada com a utilização de monômeros ácidos que não sejam neutralizados ou que tenham sido totalmente ou parcialmente neutralizados antes da polimerização. A neutralização é conseguida de forma conveniente através do contato da solução aquosa de monômero com uma quantidade de base suficiente para neutralizar entre 10% e 95% dos grupos ácidos presentes nos monômeros ácidos. De preferência, a quantidade de base será suficiente para neutralizar entre 40% e 85%, e de maior preferência entre 55% e 80% dos grupos ácidos presentes nos monômeros ácidos.

[0025] Os compostos adequados que são uteis para a neutralização dos grupos ácidos dos monômeros incluem aquelas bases que irão neutralizar suficientemente os grupos ácidos sem ter um efeito prejudicial sobre o processo de polimerização. Os exemplos desses compostos incluem os hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de me-

tal alcalino e carbonatos de hidrogênio.

[0026] Um iniciador de polimerização de adição de vinil convencional pode ser usado na polimerização dos monômeros solúveis em água e do agente de reticulação. Um iniciador de polimerização de radical livre que é suficientemente solúvel na solução do monômero para iniciar a polimerização é o de preferência. Por exemplo, os persulfatos solúveis em água tais como o persulfato de potássio, persulfato de amônio, persulfato de sódio e outros persulfatos de metal alcalino, peróxido de hidrogênio e compostos azo solúveis em água tais como o cloridrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano) podem ser usados. Os chamados sistemas de iniciadores redox, tais como o peróxido de hidrogênio ou o persulfato de sódio que podem ser usados como o componente de oxidação, podem ser combinados com substâncias redutoras tais como sulfitos, aminas ou ácido ascórbico. A quantidade de iniciador usado pode variar a partir de 0,01 % até 1% em peso, de preferência 0,01% em peso até 0,5% em peso com base no peso total do monômero α , β -etilenicamente insaturado.

[0027] Além disso, é possível e mesmo de preferência, a reciclagem dos finos de polímeros superabsorventes dentro do processo de preparação. Como os finos são considerados aquelas partículas que são muito pequenas para a aplicação desejada, como definida pela especificação do produto. A fração não desejada do produto é, por esse motivo, removida a partir do polímero granulado. A fração dos finos pode ser determinada por peneiração com a utilização do EDANA Standard Test Method WSP 220.2(5). Os finos também podem ser gerados através da aplicação de um leito fluidificado para o aquecimento dos polímeros superabsorventes particulados. Pela corrente de ar quente, as partículas podem ser elutriadas tendo um diâmetro de até cerca de 300 μm . As partículas do polímero que tenham um tamanho de partícula de menos do que 300 μm , ou de menos do que 200 μm

são definidas como os finos, de acordo com a presente invenção.

[0028] Os finos podem ser reciclados para qualquer etapa do processo de acordo com a presente invenção, porém, como será discutido em mais detalhe abaixo, é de preferência específica a reciclagem dos finos para dentro da mistura de monômeros. Além do mais, outros aditivos adequados podem ser adicionados à mistura de monômeros em um ponto adequado durante o processo, como será discutido abaixo. Outros aditivos podem ser selecionados, por exemplo, a partir de clorato de metal alcalino, polietileno glicol, solução aquosa de sal de pentassódio de ácido dietileno triamina penta-acídico (Versenex 80), pós orgânicos ou inorgânicos não solúveis em água tais como os óxidos de metal não insolúveis em água como a sílica ou o óxido de zinco, tensoativos, auxiliares de dispersão, agentes para o controle de odor tal como os sais de prata ou outros auxiliares de processamento.

[0029] Sem desejar ficar limitada, a presente invenção será discutida em seguida em mais detalhe com relação ao ácido acrílico como o ácido etilenicamente insaturado de mais preferência para a preparação dos polímeros superabsorventes. Porém, um versado na técnica irá avaliar que o mesmo processo pode ser conduzido com a utilização de monômeros diferentes ou misturas de monômeros.

[0030] De acordo com uma modalidade de preferência da presente invenção, a mistura líquida aquosa de monômeros é de preferência uma solução aquosa de monômeros que é preparada continuamente em uma linha de circulação com um recipiente de tampão integrado. Várias linhas de produção podem servir a partir desse sistema para a preparação da solução de monômeros. A montante da linha de circulação, é provido um sistema de misturação em linha com um trocador de calor integrado para a diluição do caustico (solução aquosa de hidróxido de sódio) a partir de 50% até cerca de 20% com água deionizada, ou de preferencia com água do processo, e para a adição de

aditivos.

[0031] A circulação da solução de monômeros é forçada através de uma bomba. A bomba aspira a solução de monômeros a partir do lado do fundo do recipiente de tampão e transporta a mesma através de linhas de circulação e pelo menos um trocador de calor integrado de volta para o lado do topo do recipiente. Entre o ponto de descarga do recipiente e a bomba de circulação é injetado dentro da linha de circulação na direção do fluxo do caustico diluído primeiro, seguido pela injeção de pelo menos uma parte do total da quantidade exigida de ácido acrílico. De preferência, 70% da quantidade total requerida de ácido acrílico ou menos são injetados nesse ponto de tal forma que a solução de monômeros no recipiente de tampão tenha um pH de pelo menos 8 permitindo que os dímeros e os oligômeros do ácido acrílico de ácido acrílico sejam quebrados em ácido acrílico e ácido β -hidróxi propiônico. O grau total de neutralização (DN) do ácido insaturado, especialmente o ácido acrílico na solução de monômero antes da polimerização está na faixa de 50% até 85%, de mais preferência entre 65% e 75%. Mais do que 70% ou mesmo todo o ácido acrílico necessário para o desejado grau de neutralização podem ser alimentados nesse ponto do processo em caso de que o ácido acrílico usado tenha uma concentração de dímeros baixa.

[0032] A solução de monômeros na linha de circulação entre o ponto de adição do ácido acrílico e os trocadores de calor pode alcançar temperaturas de até 80°C. Os trocadores de calor controlam a temperatura da solução no resto da linha de circulação e no recipiente de tampão na faixa a partir de 4°C até 40°C. Os trocadores de calor podem ser operados tanto com água de resfriamento, através de um sistema de glicol-água ou através de outros meios de resfriamento.

[0033] O recipiente tampão e as linhas de circulação consistem em um tipo adequando de aço inoxidável. As superfícies no lado do produ-

to são opcionalmente pós-passivadas ou providas com um revestimento adequado (Teflon, PTFE, cam-resistente, etc.). Opcionalmente o recipiente e as linhas consistem em um plástico adequado, tal como PE ou PP.

[0034] A quantidade da solução de monômeros para o processo de polimerização operado de forma contínua é tomada da linha de circulação do sistema de preparação do monômero na direção do fluxo depois do último trocador de calor, mas antes da injeção do cáustico, e é transferida para o reator. Nesse ponto, a solução de monômero que contém o oxigênio dissolvido é saturada em geral com oxigênio dissolvido. A linha de transferência pode ser do mesmo material e construção como a linha de circulação. A solução de monômero transferida apresenta de preferência uma temperatura na faixa de cerca de 4°C até 35°C e a taxa de transferência da mesma para o reator em uma modalidade da presente invenção é igual a uma fração da faixa de 5% até 50% da taxa de fluxo na linha de circulação. Com o propósito de evitar o efeito de inibição do oxigênio sobre o processo de polimerização de radical livre, a mistura de monômeros é de preferência desoxigenada através do direcionamento de uma corrente de gás inerte através da mistura de monômeros com a finalidade de remover o oxigênio dissolvido a partir da mistura aquosa de monômeros. Além disso, a mistura de monômeros é alimentada em uma corrente de gás inerte para o reator. Os gases inertes adequados para a desoxigenação e a corrente de alimentação são aqueles conhecidos da técnica anterior, por exemplo, nitrogênio, dióxido de carbono ou gases nobres tais como argônio, pelo que o nitrogênio é a de preferência específica.

[0035] A fração possivelmente faltando do ácido etilenicamente insaturado, por exemplo, o ácido acrílico na solução de monômero nesse ponto é de preferência cerca de 30% da quantidade total requerida. O monômero restante, reticuladores e pelo menos algum dos ini-

ciadores requeridos tais como o peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio e opcionalmente um coiniador, e opcionalmente outros aditivos requeridos podem ser injetados para dentro da linha de transferência na posição adequada.

[0036] No caso em que é usado um sistema de iniciação redox, o componente oxidativo do sistema de iniciação, tal como o peróxido de hidrogênio é adicionado em um ponto mais cedo na linha de transferência na direção do fluxo e o componente de redução do sistema de iniciação, tal como o ácido ascórbico ou os sais do mesmo é adicionado no mesmo fim da linha de transferência, isto é, imediatamente antes do ponto onde a mistura de monômeros entra no reator. De forma alternativa, o componente de redução é injetado diretamente para o reator em uma posição na proximidade do ponto de entrada da mistura de monômeros de tal forma que ele homogeneize-se com a mistura de monômeros no reator. Porém, devido a uma melhor homogeneização na linha de transferência, é preferida a adição do componente de redução bem no final da linha de transferência imediatamente antes da entrada para dentro do reator.

[0037] De acordo com uma modalidade de preferência da presente invenção, a sequência de adição pode ser na seguinte ordem. Depois que a solução de monômeros tenha sido retirada a partir da linha de circulação, como explicado acima, a quantidade restante de, por exemplo, ácido acrílico com o propósito de alcançar o grau total desejado de neutralização e para ser obtida uma mistura de monômero aquosa ácida líquida, é adicionada. Em seguida, o reticulador é adicionado, seguido opcionalmente, por exemplo, por clorato de sódio, seguido pelo componente oxidante do sistema de iniciador redox, tal como o peróxido de hidrogênio e/ou o persulfato de sódio. Em seguida, opcionalmente os finos do polímero superabsorvente como definidos acima são adicionados. Finalmente, no final da linha de transferência

imediatamente antes da entrada para o interior do reator, o componente de redução do iniciador redox, como ácido ascórbico, é injetado. De acordo com uma modalidade de preferência da presente invenção, a linha de transferência é equipada com pelo menos um, de preferência diversos misturadores em linha, com a finalidade de ser obtida uma distribuição homogênea dos componentes adicionados na solução de monômero. Os misturadores em linha podem estar na forma de, pelo menos um disco que tenha uma perfuração disposta de forma excêntrica de um tamanho adequando para a provisão de um fluxo turbulento. De preferência, diversos desses discos são inseridos em série de tal forma que os orifícios fiquem dispostos de uma maneira escalonada de tal forma que seja conseguida uma solução de monômero homogênea.

[0038] Além disso, uma corrente de alimentação de um gás inerte pode ser introduzida dentro do espaço superior no reator com a finalidade de facilitar a remoção da fase de gás que contém o oxigênio a partir do reator de polimerização. Os mesmos os gases inertes como descritos acima para a desoxigenação e a corrente de alimentação podem ser usados.

[0039] Se os finos forem adicionados à solução de monômeros, a parte de finos a ser reciclada para o processo é de 2% em peso até 20% em peso, de preferência 5% em peso até 18% em peso, com base no peso do ácido etilenicamente insaturado, por exemplo, o ácido acrílico na massa de reação. A vantagem de reciclar os finos para dentro da solução de monômeros é que as partículas ficam integradas e firmemente ligadas na matriz do polímero obtida através da polimerização da solução de monômeros que contém os finos dispersos. Especificamente em operações do processo a jusante, tais como trituração, peneiração e pós-tratamento do polímero, esses finos reciclados não irão mais se separar do produto de polímero.

[0040] A polimerização é usualmente evitada através dos inibidores adicionais, e o ácido acrílico comercialmente disponível é em geral estabilizado por cerca de 200 ppm de monometiléter de hidroquinona (MEHQ). Porém, mesmo se o MEHQ estiver presente, é possível que uma polimerização prematura não desejada da solução de monômero ocorra, ocasionada por, por exemplo, traços de íons de metal, tais como ferro na solução de monômero, e pelas forças de cisalhamento, e especificamente através da ação dos iniciadores. Isso pode ocasionar entupimento no sistema de preparação da solução de monômero e mesmo o bloqueio imediato da linha de transferência para o reator. Além do mais, com a finalidade de contra-atacar o efeito dos traços dos íons de metal, tal como os íons de ferro, um agente de quelação capaz da quelação de íons de metal pode ser adicionado à mistura de monômeros.

[0041] Como reatores para o processo da presente invenção, qualquer reator adequado para uma polimerização em gel e em solução dos polímeros superabsorventes como os conhecidos a partir da técnica precedente podem ser usados. São de preferência específica os reatores que forem capazes de misturar, amassar e encaminhar a massa de reação através do reator dentro de uma estrutura de tempo desejável. São de preferência específica os amassadores contínuos e os extrusores. São especificamente vantajosos para a finalidade da presente invenção aqueles reatores que contêm dois ou mais dispositivos de parafuso ou eixos de amassamento que funcionam pelo menos em parte para o transporte do conteúdo do recipiente ao longo do eixo do recipiente. Em uma modalidade de preferência, um dos eixos atua como um eixo de amassamento e o outro como um eixo de limpeza. A velocidade de rotação dos dois eixos pode ser diferente, embora a velocidade possa ser a mesmas para ambos os eixos. De preferência, esses eixos giram em direções opostas e os raios dos eixos

são sobrepostos. Em uma modalidade de preferência, os dois eixos são pelo menos substancialmente paralelos um ao outro. No entanto, também é possível aplicar um recipiente que tenha mais do que dois eixos, um recipiente com eixos que girem na mesma direção, um recipiente no qual os raios dos eixos não se sobrepõem, um recipiente no qual os eixos não são pelo menos substancialmente paralelos ou qualquer uma dessas combinação. Os reatores adequados estão disponíveis, por exemplo, a partir do List AG, CH-4422 Alsdorf, Switzerland, especialmente adequado é o Conti-Version do Opposite-Rotating-Processor (ORP), the Discoterm Conti (DTP), o Co-Rotating Processor (CRP) e (AP) bem como o processador do tipo de CRK. Os reatores amassadores adequados estão disponíveis da Buss AG, Hohenrainstrasse 10, 4133 Pratteln (Switzerland). Outros reatores adequados estão descritos na DE-OS 34 32 690. Também de preferência específica para a polimerização são os "aparelhos" como descritos na DE-OS 35 44 770 que descreve reatores em correia que apresenta uma correia transportadora sem fim sobre a qual a polimerização é executada de forma contínua.

[0042] Se for empregado um reator de correia no processo da presente invenção, a adição do meio aquoso básico ao gel sobre a correia transportadora é, em princípio, possível, porém dificuldades com a homogeneização podem ser encontradas. Alternativamente como para os outros reatores acima mencionados, o meio aquoso básico pode ser adicionado ao gel depois de que ele tenha sido removido do reator de correia durante a transferência a partir do reator para um tanque de manutenção, no tanque de manutenção, durante o ajuste do gel, por exemplo, em um extrusor ou durante uma etapa de granulação do gel.

[0043] De acordo com uma modalidade de preferência do processo da presente invenção, um reator é usado englobando pelo menos três zonas, em que a primeira zona é uma zona de iniciação, a segunda

zona é uma zona da fase de gel e a terceira zona é uma zona de granação, por meio do que a mistura de monômeros é alimentada para a zona de iniciação e o meio aquoso básico de acordo com a presente invenção é alimentado para a segunda e/ou a terceira zona. Especialmente quando é usado um amassador contínuo que tenha dois eixos, como discutido acima, a conexão de entrada na linha de transferência é instalada na extremidade de alimentação do reator de tal modo que a solução é alimentada para a zona um do reator, de tal modo que ele fica no interior do reator em uma posição central entre os dois eixos para ser misturada de forma homogênea com a massa de reação nessa zona. Em uma modalidade de preferência da presente invenção, uma diferença de pressão é aplicada entre a linha de transferência e o reator e o reator é operado sob pressão subatmosférica. A fase de gás separa-se na ocasião da entrada no interior do reator a partir da fase líquida e é direcionada através do sistema de vácuo e do sistema de exaustão para processamento posterior, como será discutido abaixo.

[0044] O reator pode ser carregado de forma contínua com a solução de monômero na taxa de 0,5 kg/ hora, de preferência 1,2 kg/ hora até 3,5 kg/ hora por litro do volume total do reator. A mistura de monômeros na ocasião em que é alimentada para o reator apresenta usualmente uma temperatura na faixa de 4°C até 35°C. Por razões de economia, a temperatura é de preferência acima de 20°C. Isso economiza energia para o resfriamento da solução e a temperatura da massa de reação durante a polimerização pode ser controlada de forma confiável através de outros dispositivos.

[0045] As opções que se seguem podem ser usadas para o controle da entrada geral de energia para dentro do sistema. Há a opção de controlar o calor total da polimerização gerado pela seleção com adequação do tipo do ajuste da concentração dos monômeros na solução de monômeros. A temperatura do material de alimentação de

monômero pode ser provida dentro da faixa de temperatura como dada acima, o vapor de água pode ser injetado no interior da zona de iniciação do reator e finalmente existe a opção do aquecimento através de jaqueta e dos eixos do reator. Isso pode ser exigido se o material de alimentação de monômero resfria tanto a zona de iniciação no reator de tal modo que a taxa de iniciação e de polimerização cai muito, resultando em um tempo de permanência muito longo no reator exigido para a conversão suficiente do monômero.

[0046] A energia pode ser removida a partir da massa de reação por resfriamento através de jaqueta e dos eixos e um resfriamento bastante eficiente é conseguido através da evaporação de partes da água presente na massa de reação. O resfriamento mais efetivo é conseguido por evaporação sob pressão reduzida no reator. Por consequência, a operação do reator sob pressão subatmosférica tem, além dos efeitos discutidos acima de rápida e segura separação da fase gasosa na ocasião da entrada da mistura de monômeros dentro do reator sem qualquer dispositivo adicional de separação de fases, a vantagem de um controle eficiente da temperatura. Uma parte considerável da energia do sistema também é removida pelo gel, na medida em que ele é descarregado a partir do reator. A quantidade depende da capacidade de calor do gel e da temperatura do mesmo.

[0047] A concentração de monômero não é usada usualmente para o controle da temperatura da reação. Por razões de economia, é desejável a elevação da concentração para o nível mais alto possível que é usualmente dado pelo limite de solubilidade. Desse modo, para o controle da temperatura existem todas as outras opções deixadas. De mais preferência, uma combinação das opções é aplicada através do que a temperatura desejada nas diversas zonas do reator é de preferência abordada. De preferência a massa de reação na primeira zona do reator apresenta uma temperatura na faixa de 50°C até 100°C,

de preferência de 65°C até 90°C, na segunda zona uma temperatura (temperatura de pico) na faixa de 65°C até 110°C, de preferência de 80°C até 100°C e na última zona uma temperatura abaixo de 100°C, de preferência abaixo de 95°C. Essas temperaturas nas diversas zonas podem ser ajustadas com segurança pelo fato de que a jaqueta e a haste do reator são divididas em vários segmentos nos quais a temperatura pode ser individualmente ajustada. Isso permite o controle da temperatura da zona de iniciação e da última zona do reator. O pico de temperatura que ocorre em algum momento na segunda zona é de preferência controlado com segurança através da evaporação sob a pressão correspondente para a temperatura desejada.

[0048] Os eixos do reator são operados de preferência em uma velocidade de cerca de 50% do limite de operação. As forças de cisalhamento geradas pelas ferramentas de amassamento permitem uma granulação suficiente do hidrogel de tal forma que um gel de fluxo livre é obtido tendo um tamanho médio de massa de partícula de gel na faixa de 3 mm até 5mm, contendo uma fração de partículas de gel acima de 6 mm de não mais do que 30%. Devido à adição do meio básico aquoso da presente invenção, a capacidade de fluir do gel é especificamente melhorada.

[0049] A massa de reação necessita ficar no reator até que a conversão suficiente tenha ocorrido, o gel seja ajustado até o grau desejado e nenhum outro controle de temperatura seja exigido. Nesse ponto, a conversão atingiu o grau de pelo menos 90%, de mais preferência 95% e de maior preferência de mais do que 99%. Isso se correlaciona a um tempo de permanência dependendo da produção na faixa de 3 minutos até 40 minutos, de mais preferência a partir de 4 minutos até 20 minutos. As produções na faixa de 0,5 kg/ hora até 5 kg/ hora da solução de monômeros por litro do volume total do reator são possíveis.

[0050] O gel é descarregado a partir da última zona do reator que está localizada na extremidade oposta com relação à zona de alimentação ou de iniciação do reator. Com a utilização da modalidade de preferência do reator, o gel é eliminado para fora do reator pelo eixo de limpeza sobre uma barragem ajustável através de uma abertura no alojamento no lado do eixo de limpeza.

[0051] É de preferência para condições de produção regulares ter um confinamento de tampão para o gel de polímero entre o reator e a unidade seguinte a jusante do processo. Além disso, para manter uma quantidade desejável de material de tampão, o recipiente também serve como um tanque de manutenção para permitir a conversão posterior do gel de polímero para uma conversão acima de 99%, mesmo de mais preferência de acima de 99,5%. Ela ainda provê uma localização adicional onde os aditivos podem ser carregados para os polímeros e misturados com os mesmos. O design daquele recipiente não é importante contanto que ele forneça ferramentas para a agitação adequada e para a manutenção da temperatura desejada do gel. Preferivelmente, a contenção é isolada para manter o gel em uma temperatura adequada, permite um fluxo de plugue substancial e seja projetado de tal forma que o gel de polímero possa ser carregado e descarregado de forma contínua e confiável. A contenção pode ser um recipiente que esteja disposto de modo horizontal ou vertical, um transportador de uma única ou de múltiplos parafusos ou uma correia móvel. A contenção pode servir a múltiplos processos de linha de produção a montante e a jusante. No caso em que vários secadores de gel são servidos com o gel a partir de um recipiente de tampão, um número adequado de junções é instalado com a finalidade de dividir de forma apropriada a corrente de gel.

[0052] O polímero resultante é tipicamente pré-ajustado e seco com a utilização dos meios bem conhecidos na técnica. Os meios de

secagem adequados incluem secadores de leito fluidificado, secadores giratórios, fornos de ar forçado, secadores atmosféricos através de circulação e secadores em correia. Em algumas instâncias, a secagem irá ocorrer em duas ou mais etapas, isto é, secagem de multietapas. Em seguida a complementação da secagem, o polímero é ainda ajustado para a formar de partículas, de preferência que tenham um diâmetro de peso médio de menos do que 2 mm e de mais preferência de menos do que 1 mm. De preferência, o produto de polímero final apresenta um tamanho de partícula de peso médio de pelo menos 3 μm .

[0053] Depois da secagem e d ajuste, o polímero superabsorvente é classificado, por exemplo, através de peneiração com a finalidade de serem removidas as partículas que tenham um tamanho de partícula muito baixo, o que não é aceitável para o uso comercial pretendido dos polímeros superabsorventes.

[0054] Esses finos podem ser reciclados em qualquer ponto do processo da presente invenção por meio do que eles são uma vantagem específica do processo da presente invenção quando esses finos podem ser reciclados para a mistura de monômeros, como explicado acima.

[0055] Além disso, é desejado que as partículas secas possam ser tratadas com calor ou tratadas na superfície com a finalidade de melhorar as propriedades do produto, como são conhecidas na técnica precedente. Por exemplo, as partículas secas podem ser tratadas com calor de acordo com os procedimentos mostrados na WO 93/05080 ou na US 5.629.377. Esse tratamento com calor é executado de preferência em uma temperatura de pelo menos 170°C, de mais preferência de pelo menos 180°C e de maior preferência de pelo menos 190°C. Esse tratamento com calor é executado de preferência em uma temperatura de menos do que 250°C, de mais preferência de menos do que 240°C. O método de tratamento com o calor não é importante. Por exemplo,

fornos com ar forçado, aquecedores de leito fluidificado, secadores de pá e transportadores de parafuso aquecido podem ser empregados com sucesso. Se desejado, o polímero aquecido pode ser reumidificado para a facilidade de manipulação. Uma maneira de melhorar as propriedades de absorção das partículas do polímero pode ser a reticulação da superfície das partículas do polímero. Os procedimentos para a reticulação da superfície são bem conhecidos na técnica e estão descritos, por exemplo, na US 4.734.478 e US 4.466.983. Esses procedimentos podem aumentar o módulo e/ou a capacidade de absorção sob carga das partículas do polímero. A modificação da superfície também pode ser conseguida através da incorporação de aditivos tais como os sais de alumínio ou sílica

[0056] Quando, como discutido acima, de acordo com uma modalidade de preferência da presente invenção, o reator é operado sob pressão subatmosférica e o controle de temperatura aplica a evaporação de condensados de água são gerados no processo. O volume total dos condensados gerados através da reação de polimerização depende das condições do processo. Essas condições determinam o equilíbrio final da energia e por isso a evaporação de parte existe no sistema de controle de temperatura. A quantidade total de energia no sistema é um equilíbrio das correntes de energia de que tanto adicionam como removem a energia do sistema. As correntes de adição de energia são a polimerização e as correntes de alimentação (dependendo da temperatura das mesmas), transferência de calor a partir da jaqueta para dentro do reator, dissipação da mistura de energia e opcionalmente injeção de vapor de água. As correntes de remoção de energia são a energia da descarga do gel de acordo com a capacidade de calor dada e ela depende da temperatura de descarga do gel, transferência de calor a partir do reator para a jaqueta e a energia consumida através de evaporação. Sob as condições de preferência

acima discutidas, a quantidade de água a ser evaporada fica na faixa de cerca de 8% até 80% com base na água presente na massa de reação. Ela pode ser removida a partir do reator e ser tratada separadamente ou ela pode ser condensada e tanto ser levada de volta para o gel no reator ou para qualquer das etapas a jusante do processo até que o gel fique seco. Alternativamente ela pode ser reciclada para qualquer uma das etapas adequadas a montante do processo, de preferência para a primeira zona de extração do reator junto com o componente de redução do iniciador redox ou para a unidade para a preparação da solução do monômero.

[0057] Por razões econômicas, seria por um lado de preferência a remoção da fração evaporada da água a partir do gel com a finalidade de maximizar o conteúdo de sólidos do gel e dessa forma, não gerar a necessidade de evaporação dos condensados. No entanto, foi descoberto que a reciclagem de pelo menos parte do condensado para o gel reduz a pegajosidade do mesmo e dessa forma aumenta o comportamento de fluxo. Surpreendentemente foi descoberto pelos presentes inventores que através da reciclagem do carbonato aquoso ou do carbonato de hidrogênio contendo a solução de limpeza para o gel, o comportamento é ainda mais melhorado quando comparado à reciclagem do condensado.

[0058] Assim, de acordo com uma modalidade de preferência da presente invenção a corrente de condensado é aplicada para a diluição do cáustico a ser usado para o extrator. O condensado contém ácido acrílico como componente principal em uma concentração na faixa de 0,5% até 2%. Além disso, existem traços de outros ácidos orgânicos, tais como o ácido acético e o ácido propiônico. Os inibidores tais como o MEHQ se aplicados e os derivados e os produtos da degradação do mesmo e também traços de íons de metal, isto é, íons de Fe o que pode resultar a partir do contato do ácido com superfícies

metálicas do equipamento ou a partir de outras fontes podem estar presentes, como serão discutidos abaixo.

[0059] Ao contrário das expectativas na técnica foi descoberto de forma surpreendente que uma solução de extração básica aquosa obtida em um processo contínuo para a preparação de polímeros superabsorventes a despeito da presença de numerosas impurezas pode ser reciclada para o gel com a finalidade de aumentar a capacidade de fluir do gel sem comprometer a estabilidade do processo e a qualidade do produto. Por meio disso os componentes valiosos da solução de extração tais como o monômero ou os finos do polímero podem ser utilizados e os custos de descarte minimizados sem afetar de forma negativa o processo e/ou o produto.

[0060] A invenção será a seguir ilustrada em mais detalhe com referência aos exemplos que se seguem.

Exemplos

[0061] Os parâmetros do produto reportados nos exemplos e tabelas são medidos como se segue:

Método Analítico Usado Para os Exemplos

CRC (Capacidade de Retenção Centrífuga)

EDANA, TESTE PADRÃO: WSP 241,2 (5)

[0062] Determinação Gravimétrica da Capacidade de Retenção de Fluido em Solução Salina depois da Centrifugação.

Índice de Fluxo de Gel (GFI)

[0063] Este método é usado para a avaliação do comportamento de fluxo do gel Superabsorvente à medida que ele é descarregado a partir do reator ou do extrusor. A característica de fluxo é determinada como o Índice de Fluxo do Gel (GFI). Ele quantifica o fluxo do granulado do gel através de um conjunto de peneiras apropriadas, que são montadas em uma torre de peneiras.

Equipamento e Material

- Peneiras tendo um diâmetro de 20 cm e um tamanho de malha de 25 mm, 20 mm, 16 mm, 10 mm e 8 mm.

- Uma bandeja plástica (30 cm de comprimento, 25 cm de largura, 5 cm de altura) para conter a torre de peneiras

- Um saco plástico de 2 litros

- Uma caixa de temperatura isolada para conter a amostra no saco durante o transporte e armazenagem em tempo curto e manter a mesma na temperatura desejada.

- Béquer plástico de 500 mL

- Balança

Procedimento

[0064] As peneiras são empilhadas para formar uma torre de peneiras e ela é colocada na bandeja plástica.

[0065] Uma amostra de gel tomada a partir da fonte a partir da qual a amostra necessita ser analisada é colocada dentro do saco plástico, que é imediatamente colocado na caixa de temperatura isolada para ser mantida na temperatura desejada até a medição. A partir da amostra no saco plástico uma parte de 200 g é cuidadosamente colocada dentro do béquer de plástico e espalhada na peneira de tipo da torre de peneiras. Deve ser tomado cuidado de não tocar ou pressionar o gel e não permitir nenhuma vibração das peneiras para não influenciar o fluxo gravimétrico natural do gel.

[0066] A amostra de gel é deixada fluir durante 2 minutos através das peneiras e, em seguida, as partes do gel nas peneiras são determinadas por pesagem.

Cálculo

[0067] Os pesos das partes de gel nas diversas peneiras respectivamente na bandeja são alimentados para dentro da seguinte fórmula para dar a massa pesada da peneira: ($W_{i \text{ pesado}}$) :

$$W_{i \text{ pesado}} = w_i * \alpha_i / w_{\text{tot}} * 100$$

na qual

[0068] w_i representa o peso do gel na peneira, α_i representa um fator de pesagem relacionado com a peneira, em que o fator é 0 para a peneira de 25 mm, 0,2 para a peneira de 20 mm, 0,4 para a peneira de 16 mm, 0,6 para a peneira de 10 mm, 0,8 para a peneira de 8 mm e 1,0 para o peso do gel na bandeja e w_{tot} representa a pesagem total do gel.

[0069] O Índice de Fluxo do Gel é finalmente obtido tomando a soma das porções pesadas

$$GFI = \sum W_i \text{ pesado.}$$

[0070] Para precisão, o procedimento é repetido e o GFI reportado representa a média de duas medições.

Exemplo Comparativo 1

[0071] Para o exemplo comparativo 1 um reator de hélice dupla tipo ORP 10 lotes da List AG (CH) foi usado. Antes de encher o reator com a solução de monômero ele foi provido com uma atmosfera de gás inerte pela passagem de nitrogênio através do reator e ele foi pre-aquecido para 50°C. 1687,4 g de ácido acrílico (99,8% ativo) foram neutralizados para 70% com 2538,9 g de uma solução aquosa 24% ativa de um NaOH e diluída com adicionalmente 354,3 g de água deionizada. A temperatura da mistura é sempre mantida abaixo de 35°C. Para essa mistura foram adicionados 4,6 g (2700 ppm b.o AA) de HE-TMPPTA tendo uma média de 15 unidades EO na molécula e 10,12 g (6000 ppm b; o AA) de PEG 600. A solução de monômero foi coletada em um contêiner plástico, e 140,3 gramas de finos (6.5 % b. o. AA) foram dispersos no mesmo. O contêiner foi equipado com um tubo de imersão através do qual a solução foi desoxigenada com o auxílio de uma corrente de nitrogênio durante 15 minutos. Em seguida ela foi transferida para o reator sob a exclusão de oxigênio. Durante a transferência 1,97 de uma solução ativa de peróxido de hidrogênio a 30%

(350 ppm b; o AA) e 50,6 g de uma solução de persulfato de sódio ativa a 5% (1500 ppm b. o. AA) foram injetados dentro da linha de transferência. Imediatamente antes do acabamento da transferência do monômero, 6,8 g de uma solução ativa de ácido ascórbico a 1% (40 ppm b. o. AA) foram injetados para a linha de transferência.

[0072] A iniciação da polimerização ocorreu imediatamente, a temperatura s massa de reação e a temperatura do reator (aquecimento da jaqueta de dos eixos) foram ajustadas em 80°C. A massa de reação alcançou a temperatura máxima de 70°C 28 minutos de pois da iniciação e foi mantida nessa temperatura durante mais 30 minutos, Uma corrente de gás nitrogênio varreu passando pelo espaço superior do reator durante toda a polimerização e o período de manutenção com a finalidade de excluir o oxigênio e de transportar qualquer vapor para fora do reator. Nenhum condensado de vapor foi reciclado para o processo. A pressão do acionador hidráulico do reator foi registrada e a média da mesma foi calculada a partir do período de tempo se iniciando no ponto de iniciação e finalizando com o tempo da descarga.

[0073] Em seguida, o gel foi descarregado a partir do reator, ajustado ajustado em um triturador meet (da Bizerba) tendo uma placa de molde com orifícios de 8 milímetros. Uma parte de 800 gramas do gel triturado foi colocada como uma camada tendo cerca de 6 mm em uma cesta fabricada a partir de uma tela de metal e ajustada na camada da amostra do secador de leito fluidificado, onde ela foi secada na corrente de cima do ar quente que tinha uma temperatura de 180°C durante 20 minutos. O polímero seco obtido foi esmagado com as mãos, triturado em um moinho de cilindro de tamanho piloto (de Bauermeister) e peneirado para ser obtida uma fração que tinha um tamanho de partícula entre 150 e 850 μm . Os resultados estão resumidos na Tabela 2 que se segue.

Exemplo Comparativo 2

[0074] O exemplo comparativo 1 foi repetido exceto em que os finos foram adicionados dentro do gel no reator 5 minutos antes que ele fosse descarregado a partir do reator e misturados de forma homogênea através de agitação contínua.

Exemplo Comparativo 3:

[0075] O exemplo comparativo 1 foi repetido exceto em que os finos foram adicionados na massa de reação no reator depois da massa de reação viscosa tinha começado a se granular e foi quebrado em grupos grossos e foram misturados de forma homogênea através de agitação contínua.

Exemplo Comparativo 4:

[0076] O exemplo comparativo 2 foi repetido exceto em que a vapor que deixava o reator foi condensado, recolhido (374 g) e reciclado de volta para o gel no reator 5 minutos antes de que ele foi descarregado a partir do reator e misturado de forma homogênea através de agitação contínua.

[0077] Os resultados estão resumidos na tabela 1.

Exemplos 1 e 2:

[0078] Os exemplos comparativos 1 e 2 foram repetidos, porém, além disso, 337,5 g de água foram omitidos na receita e no lugar substituídos pelo mesmo peso de água do extrator (20% b. o. AA) como obtida a partir da produção regular. Ela foi misturada dentro do gel no reator. Os resultados estão relatados na Tabela 1

Tabela 1

Exemplo #	Adição dos finos (8% b. o. AA)	Adição de água do extrator (20% b. o. AA)	CRC (g/g)	GFI (antes/depois da extrusão do gel)
CE 1	para o monômero	Não	41,5	58,7/20,2
CE 2	para o gel (> 95% de conversão)	Não	39,0	58,3/14,1

Exemplo #	Adição dos finos (8% b. o. AA)	Adição de água do extrator (20% b. o. AA)	CRC (g/g)	GFI (antes/depois da extrusão do gel)
CE 3	gel (30 a 50% de conversão)	Não	38,0	43,3/13,1
CE 4	para o gel	Condensado* para o gel	41,9	59,4/20,2
E 1	para o monômero	para o gel	36,9	69/44,9
E 2	para o gel	para o gel	39,0	64/38

* O condensado foi usado no lugar a água do extrator.

[0079] Os resultados demonstram que a reciclagem da água do extrator para o gel no reator não influencia de forma significativa a capacidade de absorção, porém aumenta de forma significativa a capacidade de fluir do gel no reator e ainda mais do gel depois da extrusão. Além disso, os resultados mostram que a adição da água ou de uma solução aquosa que não seja básica ou que não contenha carbonato como no exemplo comparativo 4 somente aumenta de forma marginal a capacidade de fluir do gel de polímero; enquanto que usando a água do extrator contendo carbonato como no Exemplo 2, a capacidade de fluir é consideravelmente aumentada.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir polímero superabsorvente, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) preparar uma mistura aquosa de monômeros selecionados para prover depois da polimerização um polímero superabsorvente e que compreende pelo menos um ácido insaturado etilenicamente e pelo menos um monômero que contém pelo menos dois grupos insaturados etilenicamente;

(b) alimentar a referida mistura de monômero a um reator;

(c) sujeitar a mistura aquosa de monômeros no reator a uma polimerização de radical livre para obter um gel de polímero superabsorvente;

(d) remover o polímero superabsorvente a partir do reator; e

(e) estimular o polímero superabsorvente removido a partir do reator para obter um produto final,

por meio do qual um meio aquoso básico compreendendo carbonato e/ou carbonato de hidrogênio é alimentado para o gel de polímero superabsorvente na etapa (c) do processo, e finos de polímeros superabsorventes são reciclados para dentro do processo,

sendo que a etapa (e) de estimular engloba:

(A) transferir o gel de polímero superabsorvente para uma etapa de processo subsequente de acordo com (B) se pelo menos uma das etapas do processo de acordo com (B) for executada;

(B) opcionalmente qualquer uma das etapas que se seguem e combinações das mesmas em qualquer ordem:

(1) ajustar o gel do polímero superabsorvente;

(2) granular o gel do polímero superabsorvente;

(3) manter o gel do polímero superabsorvente em um tanque para conter o gel;

(C) transferir o gel de polímero superabsorvente para um

dispositivo de secagem; e

(D) secar o gel de polímero superabsorvente.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o meio aquoso básico compreende uma solução de purificação aquosa que é obtida em que pelo menos uma corrente de gás de exaustão removida a partir de qualquer etapa do processo é submetida à purificação com uma solução aquosa básica antes de ser expelida.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a mistura aquosa de monômeros é alimentada ao reator através de uma linha de transferência e o reator engloba pelo menos três zonas,

sendo que a primeira zona é uma zona de iniciação, a segunda zona é uma zona da fase de gel e a terceira zona é uma zona de granulação e a mistura de monômeros é alimentada para a zona de iniciação.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa de purificação é reciclada para o gel na segunda ou na terceira zona do reator ou em qualquer combinação das mesmas.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma corrente de gás de exaustão contém dióxido de carbono resultando em um carbonato ou carbonato de hidrogênio contendo a solução aquosa de purificação.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que compreende ainda:

(i) introduzir pelo menos uma parte da solução aquosa de purificação contendo carbonato ou carbonato de hidrogênio dentro da mistura aquosa de monômeros antes da entrada no reator, por meio

disso, formando uma fase de gás que compreende o dióxido de carbono e pelo menos uma parte do oxigênio previamente dissolvida na mistura de monômeros, a referida fase de gás sendo dispersa na fase líquida;

(ii) sujeitar a mistura de gás/líquido a pelo menos uma fase de separação imediatamente antes ou depois da entrada no reator; e

(iii) pelo menos parcialmente, remover a fase gasosa separada como uma corrente de gás de exaustão.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a polimerização de radical livre é iniciada através de um iniciador redox e o componente oxidante do iniciador é adicionado à mistura de monômeros na etapa (a) e o componente de redução do iniciador é adicionado à mistura de monômeros antes da entrada da mistura de monômeros dentro do reator ou diretamente ao reator imediatamente depois da entrada da mistura de monômeros dentro do reator.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que é um processo contínuo e a mistura de monômeros é alimentada continuamente para o reator e o polímero superabsorvente é removido continuamente a partir do reator.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o reator é selecionado entre amassadores e extrusores contínuos ou reatores de correia transportadora.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a corrente de gás de exaustão se origina a partir de:

(i) correntes de saída a partir dos tanques de armazenamento de monômeros e das linhas de transferência de monômeros;

(ii) correntes de saída a partir da desoxigenação da mistura

de monômeros;

(iii) correntes de saída a partir do reator;

(iv) correntes de saída a partir do ajuste do gel de polímero superabsorvente;

(v) correntes de saída a partir da secagem do gel do polímero superabsorvente;

(vi) correntes de saída a partir do produto do polímero superabsorvente depois das operações de tratamento; ou

(vii) qualquer combinação das mesmas.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa de purificação compreende:

(i) hidróxidos de metal alcalino;

(ii) carbonatos de metal alcalino e/ou carbonatos de hidrogênio;

(iii) sais de metal alcalino de ácidos etilenicamente insaturados e opcionalmente saturados;

(iv) poeira do polímero superabsorvente;

(v) opcionalmente íons de metal exceto metais alcalino; e

(vi) opcionalmente inibidores de polimerização, derivados e/ou produtos da degradação dos mesmos.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que o polímero superabsorvente resultante é uma superfície modificada através de pós-reticulação, tratamento de calor e/ou através de aditivos.

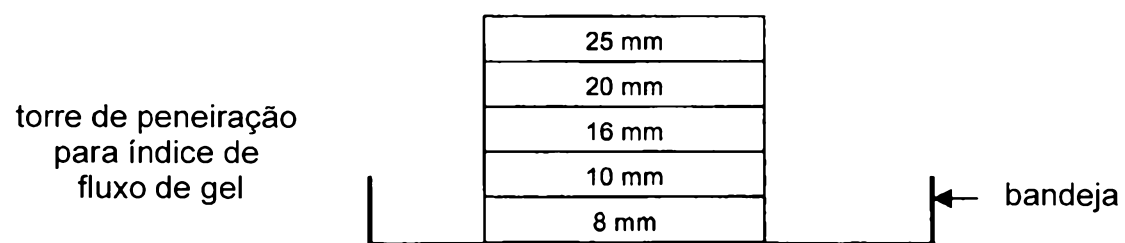


FIG. 1