



(21)申請案號：109106400 (22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl. : *C08J3/12* (2006.01) *B01J13/00* (2006.01)
 B02C4/28 (2006.01) *B02C4/32* (2006.01)
 B02C23/02 (2006.01) *B08B1/00* (2006.01)
 B08B1/02 (2006.01) *A61F13/53* (2006.01)
 A61L15/24 (2006.01) *A61L15/60* (2006.01)

(30)優先權：2019/03/01 歐洲專利局 19160276.2

(71)申請人：德商巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)
 德國

(72)發明人：雷娜克 尚恩 RINEKER, SHAWN (US)；彼得森 莫堤 雅倫 PETERSON, MONTE
 ALAN (US)；方克 魯迪格 FUNK, RUEDIGER (DE)；威斯曼特爾 瑪夏斯
 WEISMANTEL, MATTHIAS (DE)；史羅德 喬根 SCHROEDER, JUERGEN (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 20 頁

(54)名稱
超吸收性聚合物顆粒的製造方法

(57)摘要

本發明係關於超吸收性聚合物顆粒之製造方法，其包含聚合單體溶液，乾燥所得聚合物凝膠及利用輥磨機研磨該經乾燥之聚合物凝膠，其中藉由降低至該輥磨機之進給速率來清潔該輥磨機之輥，且若偏轉及/或功率消耗增加超過設定點，則以降低之進給操作該輥磨機並增加至該輥磨機之該進給速率。

The invention relates to a process for producing superabsorbent polymer particles, comprising polymerization of a monomer solution, drying the resulting polymer gel and grinding the dried polymer gel with a roll mill, wherein the rolls of the roll mill are cleaned by reducing the feed rate to the roll mill, and if the deflection and/or the power consumption increases above a setpoint, operating the roll mill with reduced feed, and increasing the feed rate to the roll mill.



202039646

【發明摘要】

【中文發明名稱】

超吸收性聚合物顆粒的製造方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR PRODUCING SUPERABSORBENT POLYMER PARTICLES

【中文】

本發明係關於超吸收性聚合物顆粒之製造方法，其包含聚合單體溶液，乾燥所得聚合物凝膠及利用輥磨機研磨該經乾燥之聚合物凝膠，其中藉由降低至該輥磨機之進給速率來清潔該輥磨機之輥，且若偏轉及/或功率消耗增加超過設定點，則以降低之進給操作該輥磨機並增加至該輥磨機之該進給速率。

【英文】

The invention relates to a process for producing superabsorbent polymer particles, comprising polymerization of a monomer solution, drying the resulting polymer gel and grinding the dried polymer gel with a roll mill, wherein the rolls of the roll mill are cleaned by reducing the feed rate to the roll mill, and if the deflection and/or the power consumption increases above a setpoint, operating the roll mill with reduced feed, and increasing the feed rate to the roll mill.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

超吸收性聚合物顆粒的製造方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR PRODUCING SUPERABSORBENT POLYMER PARTICLES

【技術領域】

【0001】 本發明係關於超吸收性聚合物顆粒的製造方法，其包含聚合單體溶液，乾燥所得聚合物凝膠及利用輥磨機研磨經乾燥之聚合物凝膠，其中藉由降低至該輥磨機之進給速率來清潔該輥磨機之輥，且若偏轉及/或功率消耗增加超過設定點，則以降低之進給操作該輥磨機，並增加至該輥磨機之進給速率。

【先前技術】

【0002】 超吸收性聚合物顆粒用於製造尿布、棉塞、衛生棉及其他衛生用品，而且亦在園藝農業中作為保水劑。超吸收性聚合物顆粒通常亦稱為「吸收性樹脂」、「超吸收劑」、「超吸收性聚合物」、「吸收性聚合物」、「吸收性膠凝材料」、「親水性聚合物」或「水凝膠」。

【0003】 商業超吸收性聚合物顆粒係部分中和之丙烯酸之聚合物，如專書「Modern Superabsorbent Polymer Technology」, F.L. Buchholz 及A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, 第69至103頁中所述。

【發明內容】

【0004】 本發明之目標係提供超吸收性聚合物顆粒之經改良製造方法，尤其用於研磨經乾燥聚合物凝膠之輥磨機之經改良清潔。

【0005】 該目標係藉由超吸收性聚合物顆粒之製造方法達成，該製造方法包含聚合包含以下各項之單體溶液

- a) 部分中和之丙烯酸，
- b) 至少一種交聯劑，及
- c) 至少一種起始劑；

乾燥所得聚合物凝膠及利用輥磨機研磨經乾燥之聚合物凝膠，其中該輥磨機之輥係藉由以下程序清潔

- i) 測定該輥磨機之偏轉及/或功率消耗，
- ii) 若該偏轉及/或該功率消耗增加超過設定點，則降低至該輥磨機之進給速率或停止至該輥磨機之進給，
- iii) 視情況增加該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度，
- iv) 以降低之進給速率或停止之進給操作輥磨機，
- v) 視情況減小該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度，
- vi) 視情況以減小之間隙寬度操作輥磨機，直至偏轉及/或功率消耗降低低於設定點，
- vii) 視情況使該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度增加至步驟ii)之前之間隙寬度，及
- viii) 使至該輥磨機之進給速率增加至步驟ii)之前之進給速率或重新啟動至輥磨機之進給，

其中，若在步驟ii)中停止至該輥磨機之進給且在步驟iii)中增加該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度，則在步驟v)中必須減小該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度，

及將所得聚合物顆粒進行分級。

【實施方式】

【0006】 偏轉之設定點係基於指示輥上有污垢之輥之振動。偏轉之設定點係(例如)在相同進給速率下較清潔輥之偏轉高5%。

【0007】 功率消耗之設定點係基於指示輥上有污垢之輥磨機的功率消耗。輥磨機之功率消耗設定點係(例如)在相同進給速率下較具有清潔輥之輥磨機之功率消耗高5%。

【0008】 輥磨機係單級或多級輥磨機，較佳二級或三級輥磨機。輥磨機之每一級均由一對輥組成，其中一個輥係固定的且另一個係非固定的。若彈性材料(即，不完全乾燥之聚合物顆粒)黏在輥上且彈性材料大於輥間之間隙寬度，則非固定輥可在水平方向上偏轉。彼偏轉造成非固定輥之振動。

【0009】 在本發明之第一實施例中，該輥磨機之輥係藉由以下程序清潔

i) 測定輥之偏轉及/或輥磨機之功率消耗，

ii) 若該偏轉及/或該功率消耗增加超過設定點，則降低至該輥磨機之進給速率，

iv) 以降低之進給速率操作該輥磨機，直至偏轉及/或功率消耗降低低於設定點，

viii) 使至該輥磨機之進給速率增加至步驟ii)之前之進給速率。

【0010】 若偏轉及/或功率消耗高於設定點，則在步驟ii)中降低至該輥磨機之進給速率達較佳至少0.5秒、更佳至少1秒、最佳至少1.5秒。

【0011】 若偏轉及/或功率消耗低於設定點，則在步驟viii)中增加至該輥磨機之進給速率達較佳至少1.5秒、更佳至少2.0秒、最佳至少2.5秒。

【0012】 可逐步降低步驟ii)中至輥磨機之進給速率及/或可逐步增加步驟viii)中至輥磨機之進給速率。進給速率之逐步降低意味著輥磨機以降低之進給速率運行預定時間。若偏轉及/或功率消耗仍高於設定點，則再次降低進給速率。進給速率之逐步增加意味著輥磨機以增加之進給速率運行預定時間。若偏轉及/或功率消耗仍低於設定點，則再次增加進給速率。

【0013】 預定時間較佳為1至30秒、更佳3至20秒、最佳5至15秒。

【0014】 步驟ii)中至輥磨機之進給速率係基於在步驟ii)之前之進給速率以較佳2至20%/步、更佳5至15%/步、最佳7至10%/步逐步降低。

【0015】 在步驟iv)中至輥磨機之最低進給速率基於在步驟ii)之前之進給速率較佳為至少25%、更佳至少30%、最佳至少35%。

【0016】 步驟viii)中至輥磨機之進給速率係基於在步驟ii)之前之進給速率以較佳0.5至10%/步、最佳1.0至5%/步、最佳1.5至5%/步逐步增加。

【0017】 本發明係基於以下發現：輥磨機之輥可藉由降低進給速率來清潔。

【0018】 在本發明之第二實施例中，該輥磨機之輥係藉由以下程序清潔

i) 測定輥之偏轉及/或輥磨機之功率消耗，

ii) 若該偏轉及/或該功率消耗增加超過設定點，則停止至該輥磨機之進給，

iv) 以停止之進給操作該輥磨機，

v) 減小該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度，

vi) 以減小之間隙寬度操作輥磨機，直至偏轉及/或功率消耗降低低於設定點，

vii) 使該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度增加至步驟ii)之前之間隙寬度，及

viii) 重新啟動至該輥磨機之進給速率。

【0019】 若偏轉及/或功率消耗高於設定點，則在步驟ii)中停止至該輥磨機之進給速率達較佳至少0.5秒、更佳至少1秒、最佳至少1.5秒。

【0020】 輥磨機在步驟iv)中以停止之進給操作較佳至少0.5分鐘、更佳至少1.0分鐘、最佳至少2.0分鐘。

【0021】 在步驟v)中該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度減小至較佳小於0.1 mm、更佳小於0.05 mm、最佳小於0.02 mm。

【0022】 若偏轉及/或功率消耗低於設定點，則在步驟viii)中增加至該輥磨機之進給速率達較佳至少1.5秒、更佳至少2.0秒、最佳至少2.5秒。

【0023】 本發明係基於以下發現：輥磨機之輥可藉由停止進給及儘可能減小間隙寬度來清潔。在該等條件下，不完全乾燥之聚合物顆粒可經完全乾燥並容易地自輥去除。

【0024】 在本發明之第三實施例中，該輥磨機之輥係藉由以下程序清潔

i) 測定輥之偏轉及/或輥磨機之功率消耗，

ii) 若該偏轉及/或該功率消耗增加超過設定點，則停止至該輥磨機之進給，

iii) 增加該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度，

iv) 以停止之進給操作該輥磨機，

v) 減小該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度，

vi) 以減小之間隙寬度操作輥磨機，直至偏轉及/或功率消耗降低低於設定點，

vii) 使該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度增加至步驟ii)之前之間隙寬度，及

viii) 重新啟動至該輥磨機之進給速率。

【0025】 若偏轉及/或功率消耗高於設定點，則在步驟ii)中停止至該輥磨機之進給速率達較佳至少0.5秒、更佳至少1秒、最佳至少1.5秒。

【0026】 步驟iii)中該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度增加至較佳至少1.0 mm、更佳至少1.5 mm、最佳至少2.0 mm。

【0027】 輥磨機在步驟iv)中以停止之進給操作較佳至少0.5分鐘、更佳至少1.0分鐘、最佳至少2.0分鐘。

【0028】 在步驟v)中該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度減小至較佳小於0.1 mm、更佳小於0.05 mm、最佳小於0.02 mm。

【0029】 若偏轉及/或功率消耗低於設定點，則在步驟viii)中增加至該輥磨機之進給速率達較佳至少1.5秒、更佳至少2.0秒、最佳至少2.5秒。

【0030】 本發明係基於以下發現：輥磨機之輥可藉由停止進給及儘可能減小間隙寬度來清潔。在該等條件下，不完全乾燥之聚合物顆粒可完全乾燥並容易地自輥去除。在停止進給後增加間隙寬度快速地自輥磨機去除聚合物顆粒，以使得下一步驟可更早地開始。

【0031】 超吸收性聚合物顆粒之製造詳細闡述於下文中：

超吸收性聚合物顆粒係藉由聚合單體溶液來製造，且通常為水不溶性的。

【0032】 丙烯酸通常包括聚合抑制劑、較佳氫醌單醚作為儲存穩定劑。

【0033】 單體溶液包含較佳高達250重量ppm、較佳至多150重量ppm、更佳至多100重量ppm、且較佳至少10重量ppm、更佳至少30重量ppm且尤其約50重量ppm之氫醌單醚，在每一情形下皆基於中和之前之丙烯酸。舉例而言，單體溶液可藉由使用丙烯酸以及適當含量之氫醌單醚來製備。

【0034】 適宜交聯劑b)係具有至少兩個適於交聯之基團之化合物。該等基團係例如可自由基聚合成聚合物鏈之烯系不飽和基團，及可與丙烯酸之酸基團形成共價鍵之官能基。另外，可與丙烯酸之至少兩個酸基團形成配位鍵之多價金屬鹽亦適宜作為交聯劑b)。

【0035】 交聯劑b)較佳係具有至少兩個可自由基聚合成聚合物網絡之可聚合基團之化合物。適宜交聯劑b)係(例如)乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙基氯化銨、四烯丙基氧基乙烷，如EP 0 530 438 A1中所述；二-及三丙烯酸酯，如EP 0 547 847 A1、EP 0 559 476 A1、EP 0 632 068 A1、WO 93/21237 A1、WO 2003/104299 A1、WO 2003/104300 A1、WO 2003/104301 A1及DE 103 31 450 A1中所述；包括其他烯系不飽和基團以及丙烯酸酯基團之混合丙烯酸酯，如DE 103 31 456 A1及DE 103 55 401 A1中所述；或交聯劑混合物，如例如DE 195 43 368 A1、DE 196 46 484 A1、WO 90/15830 A1及WO 2002/032962 A2中所述。

【0036】 交聯劑b)之量較佳為0.05重量%至1.5重量%、更佳0.1重量

%至1重量%且最佳0.3重量%至0.6重量%，在每一情形下皆基於中和之前之丙烯酸。隨著交聯劑含量升高，離心滯留容量(CRC)下降，且在21.0 g/cm²壓力下之吸收經過最大值。

【0037】 所使用之起始劑c)可係在聚合條件下產生自由基之所有化合物，例如熱起始劑、氧化還原起始劑、光起始劑。適宜氧化還原起始劑係過氧二硫酸鈉/抗壞血酸、過氧化氫/抗壞血酸、過氧二硫酸鈉/亞硫酸氫鈉及過氧化氫/亞硫酸氫鈉。較佳者係使用熱起始劑及氧化還原起始劑之混合物，例如過氧二硫酸鈉/過氧化氫/抗壞血酸。然而，所用之還原組分較佳係2-羥基-2-磺酸根基乙酸二鈉或2-羥基-2-亞磺酸根基乙酸二鈉、2-羥基-2-磺酸根基乙酸二鈉及亞硫酸氫鈉之混合物。該等混合物可作為 Bruggolite® FF6 及 Bruggolite® FF7 (Brüggemann Chemicals ; Heilbronn ; Germany)獲得。

【0038】 通常，使用水性單體溶液。單體溶液之水含量較佳為40重量%至75重量%、更佳45重量%至70重量%且最佳50重量%至65重量%。亦可使用單體懸浮液，即具有過量丙烯酸鈉之單體溶液。隨著水含量升高，後續乾燥中之能量需求升高，且隨著水含量下降，僅可不充分地去除聚合熱。

【0039】 對於最佳作用，較佳聚合抑制劑需要溶解之氧。因此，單體溶液可在聚合前藉由惰化作用而不含溶解氧，即，使惰性氣體、較佳氮氣或二氧化碳流過。單體溶液之氧含量在聚合前較佳降低至小於1重量ppm，更佳降低至小於0.5重量ppm，最佳降低至小於0.1重量ppm。

【0040】 為更好的控制聚合反應，可視情況將所有已知螯合劑添加至單體溶液或懸浮液或其原料中。適宜螯合劑係(例如)磷酸、二磷酸、三

磷酸、多磷酸、檸檬酸、酒石酸或其鹽。

【0041】 將單體溶液聚合。適宜反應器係(例如)捏合反應器或帶式反應器。在捏合機中，藉由例如反旋轉攪拌器軸連續粉碎在水性單體溶液或懸浮液之聚合中形成之水性聚合物凝膠，如WO 2001/038402 A1中所述。帶上之聚合闡述於例如DE 38 25 366 A1及US 6,241,928中。帶式反應器中之聚合形成聚合物凝膠，其必須在另一製程步驟中、例如在擠出機或捏合機中粉碎。

【0042】 為改良乾燥特性，可另外將藉助捏合機獲得之經粉碎聚合物凝膠擠出。

【0043】 所得聚合物凝膠之酸基團通常已部分中和。中和較佳在單體階段實施。此通常藉由在呈水溶液或較佳亦呈固體之中和劑中混合來完成。中和度較佳為50 mol%至85 mol%、更佳60 mol%至80 mol%且最佳65 mol%至75 mol%，為此可使用慣用中和劑，較佳鹼金屬氫氧化物、鹼金屬氧化物、鹼金屬碳酸鹽或鹼金屬碳酸氫鹽以及其混合物。亦可使用銨鹽來替代鹼金屬鹽。特別佳之鹼金屬係鈉及鉀，但極特別佳者係氫氧化鈉、氫氧化鉀及其混合物。

【0044】 將所得聚合物凝膠乾燥。對於乾燥器無任何限制。然而，聚合物凝膠之乾燥較佳利用帶式乾燥器實施，直至殘餘水分含量較佳為0.5重量%至10重量%、更佳1重量%至7重量%且最佳2重量%至5重量%，殘餘水分含量係藉由EDANA推薦之測試方法第WSP 230.2 (05)號「加熱時之質量損失(Mass Loss Upon Heating)」來測定。在殘餘水分含量過高之情形中，經乾燥聚合物凝膠具有過低的玻璃轉換溫度 T_g ，且只能困難地進行進一步處理。在殘餘水分含量過低之情形中，經乾燥聚合物凝膠太

脆，且在後續粉碎步驟中，不期望地獲得大量具有過低粒徑之聚合物顆粒（「細粒」）。凝膠在乾燥前之固體含量較佳為25重量%至90重量%、更佳35重量%至70重量%且最佳40重量%至60重量%。然而，亦可視情況使用流化床乾燥器或槳式乾燥器用於乾燥目的。

【0045】 隨後，將經乾燥聚合物凝膠研磨並分級。

【0046】 作為產物部分去除之聚合物顆粒的平均粒徑較佳為至少200 μm 、更佳250至600 μm 且極特別地300至500 μm 。產物部分之平均粒徑可藉助EDANA所推薦之測試方法第WSP 220.2 (05)號「粒徑分佈 (Particle Size Distribution)」來測定，其中以累加形式繪製篩選部分之質量比例且以圖表方式測定平均粒徑。平均粒徑在此處係產生累加50重量%之網目大小之值。

【0047】 為改良性質，聚合物顆粒可隨後經熱表面後交聯。適宜表面後交聯劑係包含可與聚合物顆粒之至少兩個酸基團形成共價鍵之基團的化合物。適宜化合物係(例如)多官能胺、多官能醯胺基胺、多官能環氧化物，如EP 0 083 022 A2、EP 0 543 303 A1及EP 0 937 736 A2中所述；二或多官能醇，如DE 33 14 019 A1、DE 35 23 617 A1及EP 0 450 922 A2中所述；或 β -羥基烷基醯胺，如DE 102 04 938 A1及US 6,239,230中所述。

【0048】 表面後交聯劑之量較佳為0.001重量%至2重量%、更佳0.02重量%至1重量%且最佳0.05重量%至0.2重量%，在每一情形中均基於聚合物顆粒。

【0049】 在本發明之較佳實施例中，除表面後交聯劑以外，在表面後交聯之前、期間或之後將多價陽離子施加至顆粒表面。

【0050】 可用於本發明方法中之多價陽離子係(例如)二價陽離子，例如鋅、鎂、鈣、鐵及鋁之陽離子；三價陽離子，例如鋁、鐵、鉻、稀土及錳之陽離子；四價陽離子，例如鈦及鋯之陽離子。可能的相對離子係氯離子、溴離子、氫氧根、硫酸根、硫酸氫根、碳酸根、碳酸氫根、硝酸根、磷酸根、磷酸氫根、磷酸二氫根及羧酸根，例如乙酸根及乳酸根。氫氧化鋁、硫酸鋁及乳酸鋁係較佳的。除金屬鹽之外，亦可使用聚胺作為多價陽離子。

【0051】 所用多價陽離子之量係(例如) 0.001重量%至1.5重量%、較佳0.005重量%至1重量%且更佳0.02重量%至0.8重量%，在每一情形中均基於聚合物。

【0052】 表面後交聯通常以將表面後交聯劑之溶液噴射至經乾燥聚合物顆粒之方式實施。噴射施加之後，使經表面後交聯劑塗佈之聚合物顆粒熱乾燥，且表面後交聯反應可在乾燥之前或期間發生。

【0053】 較佳在具有移動混合工具之混合器(例如螺桿混合器、盤式混合器及槳式混合器)中實施表面後交聯劑之溶液之噴射施加。特別佳之者係臥式混合器，例如槳式混合器，極佳者係垂直混合器。臥式混合器與垂直混合器間之區別在於混合軸之位置，即臥式混合器具有水平安裝之混合軸且垂直混合器具有垂直安裝之混合軸。適宜混合器係(例如)臥式 Pflugschar® 犁頭式混合器 (Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH ; Paderborn ; Germany)、Vrieco-Nauta 連續混合器 (Hosokawa Micron BV ; Doetinchem ; the Netherlands)、Processall Mixmill 混合器 (Processall Incorporated ; Cincinnati ; USA) 及 Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron BV ; Doetinchem ; the Netherlands)。然而，亦可在

流化床中噴射於表面後交聯劑溶液上。

【0054】 表面後交聯劑通常係以水溶液形式使用。表面後交聯劑於聚合物顆粒中之滲透深度可經由非水性溶劑之含量及溶劑之總量來調整。

【0055】 熱表面後交聯較佳在接觸式乾燥器、更佳槳式乾燥器、最佳盤式乾燥器中實施。適宜乾燥器係(例如) Hosokawa Bepex®臥式槳式乾燥器(Hosokawa Micron GmbH ; Leingarten ; Germany)、Hosokawa Bepex®盤式乾燥器(Hosokawa Micron GmbH ; Leingarten ; Germany)及 Nara 槳式乾燥器(NARA Machinery Europe ; Frechen ; Germany)。此外，亦可使用流化床乾燥器。

【0056】 熱表面後交聯可在混合器自身中藉由加熱夾套或在溫暖空氣中吹氣來實施。同樣適宜者係下游乾燥器，例如箱式乾燥器、旋轉管式烘箱或可加熱螺桿。特別有利的係在流化床乾燥器中實施混合及乾燥。

【0057】 較佳表面後交聯溫度在100℃至250℃、較佳110℃至230℃、更佳120℃至210℃且最佳130℃至190℃之範圍內。在反應混合器或乾燥器中在此溫度下之較佳滯留時間係較佳至少10分鐘、更佳至少20分鐘、最佳至少30分鐘且通常至多60分鐘。

【0058】 隨後，可將表面後交聯之聚合物顆粒再次分級，將過小及/或過大之聚合物顆粒去除並再循環至製程中。

【0059】 為進一步改良性質，可將表面後交聯之聚合物顆粒塗佈或再潤濕。

【0060】 再潤濕較佳在30℃至80℃、更佳35℃至70℃、最佳40℃至60℃下實施。在過低溫度下，超吸收性聚合物顆粒往往形成團塊，且在較高溫度下，水已經蒸發至顯著程度。用於再潤濕之水量較佳為1重量%至

10重量%、更佳2重量%至8重量%且最佳3重量%至5重量%。再潤濕增加聚合物顆粒之機械穩定性且降低其靜電充電之傾向。

【0061】 用於改良自由溶脹率及鹽水導流性(SFC)之適宜塗層係(例如)無機惰性物質(例如，水不溶性金屬鹽)、有機聚合物、陽離子聚合物及二價或多價金屬陽離子。適用於除塵黏合之塗層係(例如)多元醇。用於對抗聚合物顆粒之不期望結塊傾向之適宜塗層係(例如)發煙二氧化矽(例如，Aerosil® 200)、或沈澱二氧化矽(例如，Sipernat® D17)及表面活性劑(例如，Span® 20)。

【0062】 本發明進一步提供衛生用品，其包含藉由本發明方法製備之超吸收性顆粒。

【0063】

實例

超吸收性聚合物顆粒之製備

實例1

藉由連續混合去離子水、48重量%氫氧化鈉及丙烯酸來製備丙烯酸/丙烯酸鈉溶液，使得中和度相當於72.4 mol%。單體溶液之固體含量為40.0重量%。

【0064】 將單體溶液進一步冷卻。然後，將3-重乙氧基化之甘油三丙烯酸酯作為交聯劑添加至單體溶液。交聯劑之量係1.43 kg/t單體溶液。

【0065】 自由基聚合係藉由添加以下起始：1.31 kg 0.25重量%過氧化氫水溶液、3.00 kg 30重量%過氧二硫酸鈉水溶液及0.98 kg 1重量%抗壞血酸水溶液，每一者均基於每t單體溶液。將過氧化物添加至單體溶液。

【0066】 單體溶液之通量係21 t/h。單體溶液在進給時之溫度係26℃。

【0067】 將各組分(單體溶液及抗壞血酸水溶液)連續計量至容量為6.3 m³之連續捏合式反應器(LIST AG, Arisdorf, Switzerland)中。

【0068】 在交聯劑之添加點與過氧化物之添加點之間，將單體溶液用氮氣惰性化。

【0069】 在聚合反應器中約50%之滯留時間後，額外地向反應器中計量添加細粉(1270 kg/h)，該等細粉係自製造方法藉由研磨及篩分獲得。反應混合物在反應器中之滯留時間為15分鐘。

【0070】 將所得聚合物凝膠置於帶式乾燥器上。在該帶式乾燥器上，空氣/氣體混合物在聚合物凝膠周圍連續流動並將其乾燥。

【0071】 將經乾燥之聚合物凝膠藉助兩級輥磨機(型號WMC152；Neuhaus Neotec Maschinen und Anlagenbau GmbH；Ganderkesee；Germany)研磨。輥具有1,500 mm之長度及250 mm之直徑。上輥之間隙係在0.3至0.5 mm之範圍內。上輥之尖端速度係在5.8至8.1 m/s之範圍內。下輥之間隙係在0.1至0.2 mm之範圍內。下輥之尖端速度係在7.0至10.0 m/s之範圍內。進料具有40至60℃之溫度及1至3重量%之水含量。進給速率係23.9% (DCS之讀數對應於約2,500 kg/h)。

【0072】 輥之偏轉為約19.1% (100%對應於非固定之最大可能偏轉)且輥之功率消耗為約28.8 A。

【0073】 將經研磨聚合物篩分至150至850 μm之粒徑分數。

【0074】

輥磨機之清潔

實例2

將實例1中之輥磨機藉由本發明之第一實施例清潔。偏轉之設定點為21.0%。功率消耗之設定點為31.0 A。為開始清潔程序，必須滿足兩個條件。

【0075】 若偏轉及功率消耗高於設定點達2.0秒，則逐步降低進給速率。因此，使進給速率每步降低2.0 % (8.3%，基於清潔輥磨機前之進給速率)。兩步之間之時間為10.0秒。

【0076】 最低進給速率為10% (41.8%，基於清潔輥磨機前之進給速率)。

【0077】 若偏轉及功率消耗低於設定點達3.0秒，則使進給速率逐步增加至23.9%之進給速率。因此，使進給速率每步增加0.5% (2.1%，基於清潔輥磨機前之進給速率)。兩步之間之時間為10.0秒。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種超吸收性聚合物顆粒之製造方法，其包含聚合單體溶液，該單體溶液包含

- a) 部分中和之丙烯酸，
- b) 至少一種交聯劑，及
- c) 至少一種起始劑；

乾燥所得聚合物凝膠及利用輥磨機研磨該經乾燥之聚合物凝膠，其中該輥磨機之輥係藉由以下程序清潔

- i) 測定該等輥之偏轉及/或該輥磨機之功率消耗，
- ii) 若該偏轉及/或該功率消耗增加超過設定點，則降低至該輥磨機之進給速率或停止至該輥磨機之進給，
- iii) 視情況增加該輥磨機之該等輥之間之間隙寬度，
- iv) 以降低之進給速率或停止之進給操作該輥磨機，
- v) 視情況減小該輥磨機之該等輥之間之該間隙寬度，
- vi) 視情況以減小之間隙寬度操作該輥磨機，直至該偏轉及/或該功率消耗降低低於該設定點，
- vii) 視情況使該輥磨機之該等輥之間之該間隙寬度增加至步驟ii)之前之該間隙寬度，及
- viii) 使至該輥磨機之該進給速率增加至步驟ii)之前之該進給速率或重新啟動至該輥磨機之該進給，

其中若在步驟ii)中停止至該輥磨機之該進給且在步驟iii)中增加該輥磨機之該等輥之間之該間隙寬度，則在步驟v)中必須減小該輥磨機之該等

輥之間之該間隙寬度，

及將該等所得聚合物顆粒進行分級。

【請求項2】

如請求項1之方法，其中該輥磨機之該等輥係藉由以下程序清潔

i) 測定該等輥之該偏轉及/或該輥磨機之該功率消耗，

ii) 若該偏轉及/或該功率消耗增加超過設定點，則降低至該輥磨機之該進給速率，

iv) 以降低之進給速率操作該輥磨機，直至該偏轉及/或該功率消耗降低低於該設定點，

viii) 使至該輥磨機之該進給速率增加至步驟ii)之前之該進給速率。

【請求項3】

如請求項2之方法，其中逐步降低步驟ii)中至該輥磨機之該進給速率及/或逐步增加步驟viii)中至該輥磨機之該進給速率。

【請求項4】

如請求項2或3之方法，其中基於步驟ii)之前之該進給，步驟ii)中至該輥磨機之該進給速率係以2至20%/步逐步降低。

【請求項5】

如請求項2或3之方法，其中基於步驟ii)之前之該進給，步驟iv)中至該輥磨機之該進給速率係至少25%。

【請求項6】

如請求項2或3之方法，其中基於步驟ii)之前之該進給，步驟viii)中至該輥磨機之該進給速率係以0.5至10%/步逐步增加。

【請求項7】

如請求項1之方法，其中該輥磨機之該等輥係藉由以下程序清潔

i) 測定該等輥之該偏轉及/或該輥磨機之該功率消耗，

ii) 若該偏轉及/或該功率消耗增加超過設定點，則停止至該輥磨機之該進給，

iv) 以停止之進給操作該輥磨機，

v) 減小該輥磨機之該等輥之間之該間隙寬度，

vi) 以減小之間隙寬度操作該輥磨機，直至該偏轉及/或該功率消耗降低低於該設定點，

vii) 使該輥磨機之該等輥之間之該間隙寬度增加至步驟ii)之前之該間隙寬度，及

viii) 重新啟動至該輥磨機之該進給速率。

【請求項8】

如請求項7之方法，其中該輥磨機在步驟iv)中以停止之進給操作至少2.0分鐘。

【請求項9】

如請求項7或8之方法，其中在步驟v)中該輥磨機之該等輥之間之該間隙寬度減小至小於0.02 mm。

【請求項10】

如請求項1之方法，其中該輥磨機之該等輥係藉由以下程序清潔

i) 測定該等輥之該偏轉及/或該輥磨機之該功率消耗，

ii) 若該偏轉及/或該功率消耗增加超過設定點，則停止至該輥磨機之該進給，

iii) 增加該輥磨機之該等輥之間之該間隙寬度，

iv) 以停止之進給操作該輥磨機，

v) 減小該輥磨機之該等輥之間之該間隙寬度，

vi) 以減小之間隙寬度操作該輥磨機，直至該偏轉及/或該功率消耗降低低於該設定點，

vii) 使該輥磨機之該等輥之間之該間隙寬度增加至步驟ii)之前之該間隙寬度，及

viii) 重新啟動至該輥磨機之該進給速率。

【請求項11】

如請求項10之方法，其中在步驟iii)中該輥磨機之該等輥之間之該間隙寬度增加至至少2.0 mm。

【請求項12】

如請求項10或11之方法，其中該輥磨機在步驟iv)中以停止之進給操作至少2.0分鐘。

【請求項13】

如請求項10或11之方法，其中在步驟v)中該輥磨機之該等輥之間之該間隙寬度減小至小於0.02 mm。

【請求項14】

如請求項1之方法，其中該輥磨機係多級輥磨機。

【請求項15】

一種衛生用品，其包含根據如請求項1至14中任一項之方法製備之超吸收性聚合物顆粒。