(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118055954 A
(43)申请公布日 2024.05.17

(21)申请号 202280064996.5
(22)申请日 2022.09.16
(30)优先权数据
21199060.1 2021.09.27 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.03.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/075742 2022.09.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/046583 DE 2023.03.30
(71)申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国莱茵河畔路德维希港
(72)发明人 T·丹尼尔 S·M·劳普 M·A·彼得森 V·L·阿迪 K·帕森迈尔
(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
专利代理师 苏萌 张国庆
(51)Int.Cl.
C08F 6/00(2006.01)
C08J 3/24(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

制备超级吸收剂颗粒的方法

(57)摘要

一种制备表面后交联的超级吸收剂颗粒的方法,其中,将含有少量引发剂的水性单体溶液聚合成聚合物凝胶,通过孔板将获得的聚合物凝胶挤出,在具有一个或数个区域的循环空气带式干燥机上将挤出的聚合物凝胶干燥,并且在研磨和分类后对获得的聚合物颗粒进行热表面后交联,其中,在干燥过程中,在循环空气带式干燥机的前区域中,输入的干燥气体的温度为120℃至160℃,且输入的空气的速度为1.2m/s至3.0m/s。

CN 118055954 A

1.一种通过将水性单体溶液或悬浮液聚合来制备表面后交联的超级吸收剂颗粒的方法,所述水性单体溶液或悬浮液含有

a)至少一个烯属不饱和的带有酸基的单体,其至少部分中和,

b)至少一个交联剂,和

c)至少一个引发剂,

其中,将所述水性单体溶液或悬浮液聚合成聚合物凝胶,通过孔板将获得的聚合物凝胶挤出,在具有一个或数个区域的循环空气带式干燥机上将所述挤出的聚合物凝胶干燥,并且在研磨和分类后对获得的聚合物颗粒进行热表面后交联,其特征在于,使用相对于中和前的单体a)而言至多0.14wt%的引发剂c),在所述循环空气带式干燥机的前区域中,以占据在前区域中的总停留时间的至少50%的方式,所述输入的干燥气体的温度为120℃至160℃,并且在所述循环空气带式干燥机的前区域中,以占据在前区域中的总停留时间的至少20%的方式,所述输入的干燥气体的速度为1.2m/s至3.0m/s,其中,所述循环空气带式干燥机的前区域是循环空气带式干燥机的特定区域,至少在这些区域的开端处,所述待干燥的聚合物凝胶的水分含量高于20wt%。

2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述循环空气带式干燥机的前区域中,以占据在前区域中的总停留时间的10%至80%的方式,所述输入的干燥气体的速度为0.1m/s至1.15m/s,其中,具有较低速度的区域位于具有较高速度的区域前。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,在所述循环空气带式干燥机的前区域中,以占据在前区域中的总停留时间的25%至50%的方式,所述输入的干燥气体的速度为0.7m/s至1.00m/s,其中,具有较低速度的区域位于具有较高速度的区域前。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,在所述循环空气带式干燥机的前区域中,针对每kg干燥的干燥气体,所述输入的干燥气体的水蒸气含量为至少200g。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其特征在于,在至少180℃的最大温度下实施所述热表面后交联。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于,使用相对于中和前的单体a)而言至多0.04wt%的引发剂c)。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其特征在于,在所述循环空气带式干燥机的前区域中,以占据在前区域中的总停留时间的至少80%的方式,所述输入的干燥气体的温度为135℃至145℃。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其特征在于,在所述循环空气带式干燥机的前区域中,以占据在前区域中的总停留时间的至少50%的方式,所述输入的干燥气体的速度为1.5m/s至2.4m/s。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于,所述循环空气带式干燥机的前区域是循环空气带式干燥机的特定区域,至少在这些区域的开端处,所述待干燥的聚合物凝胶的水分含量高于32wt%。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其特征在于,所述聚合物凝胶在挤出过程中的温度为70℃至125℃。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其特征在于,所述聚合物凝胶在挤出过程中的温度为90℃至105℃。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其特征在于,所述聚合物凝胶在挤出过程中的水分含量为20wt％至70wt％。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的方法,其特征在于,所述聚合物凝胶在挤出过程中的水分含量为40wt％至60wt％。

14.根据权利要求1至13中任一项所述的方法,其特征在于,所述孔板的孔口具有2mm至20mm的直径。

15.根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其特征在于,所述孔板的孔口具有15mm至45mm的长度。

制备超级吸收剂颗粒的方法

[0001] 说明书

[0002] 本发明涉及一种制备表面后交联的超级吸收剂颗粒的方法,其中,将含有少量引发剂的水性单体溶液聚合成聚合物凝胶,通过孔板将获得的聚合物凝胶挤出,在具有一个或数个区域的循环空气带式干燥机上将挤出的聚合物凝胶干燥,并且在研磨和分类后对获得的聚合物颗粒进行热表面后交联,其中,在干燥过程中,在循环空气带式干燥机的前区域中,输入的干燥气体的温度为120℃至160℃,且输入的干燥气体的速度为1.2至3.0m/s。

[0003] 超级吸收剂用于制造尿布、卫生棉条、卫生巾以及其他卫生用品,但也用作农业园艺中的保水剂。超级吸收剂也被称作吸水聚合物。

[0004] 在专著“Modern Superabsorbent Polymer Technology”,F.L.Buchholz和A.T.Graham,Wiley-VCH,1998,第71至103页中描述过超吸收剂的制备。

[0005] 为了改善应用属性,例如凝胶床渗透性(GBP)和在49.2g/cm^{2}的压力下的吸收率(AUL0.7psi),通常对超吸收剂颗粒进行表面后交联。借此提升颗粒表面的交联度,从而使得在49.2g/cm^{2}的压力下的吸收率(AUL0.7psi)与离心保留容量(CRC)能够至少部分地去耦。可以在水性凝胶相中实施此表面后交联。但优选地,在经干燥、研磨和筛分的聚合物颗粒(基本聚合物)的表面上涂布表面后交联剂并进行热后表面交联。适用于此的交联剂是能够与聚合物颗粒的至少两个羧基形成共价键的化合物。

[0006] EP 0 289 338 A2描述过一种利用含有水蒸气的气体对聚合物凝胶进行干燥的方法。

[0007] EP 1 002 806 A1描述过一种在三个定义的干燥段中对聚合物凝胶进行干燥的方法。

[0008] WO 2006/100300 A1描述过一种在带式干燥机上在设置定义的温度曲线的情况下对聚合物凝胶进行干燥的方法。

[0009] EP 2 557 095 A1、WO 2014/118024 A1和WO 2015/169912 A1描述过温和地挤出聚合物凝胶以改善液体流导率(SFC)和溶胀率(FSR)的方法。

[0010] WO 2018/114702 A1和WO 2018/114703 A1描述过特别适于将聚合物凝胶挤出的单轴挤出机。

[0011] 本发明的目的在于提供一种有所改善的方法,用于制备表面后交联的超级吸收剂颗粒、特别是用于制备具有20g/g快速液体吸收率(T20)或具有在0.3psi(2.07kPa)压力下的快速体积液体吸收率(VAUL)的表面后交联的超级吸收剂颗粒。此外,所述表面后交联的超级吸收剂颗粒应仅具有少量的残余单体。离心保留容量(CRC)与在49.2g/cm^{2}的压力下的吸收率(AUHL)则应尽可能大。

[0012] 本发明用以达成上述目的的解决方案为一种通过将水性单体溶液或悬浮液聚合来制备表面后交联的超级吸收剂颗粒的方法,所述水性单体溶液或悬浮液含有

[0013] a)至少一个烯属不饱和的带有酸基的单体,其至少部分中和,

[0014] b)至少一个交联剂,和

[0015] c)至少一个引发剂,

[0016] 其中,将所述水性单体溶液或悬浮液聚合成聚合物凝胶,通过孔板将获得的聚合物凝胶挤出,在具有一个或数个区域的循环空气带式干燥机上将挤出的聚合物凝胶干燥,并且在研磨和分类后对获得的聚合物颗粒进行热表面后交联,其特征在于,使用相对于中和前的单体a)而言至多0.14wt%的引发剂c),在所述循环空气带式干燥机的前区域中,以占据在前区域中的总停留时间的至少50%的方式,输入的干燥气体的温度为120℃至160℃,并且在所述循环空气带式干燥机的前区域中,以占据在前区域中的总停留时间的至少20%的方式,输入的干燥气体的速度为1.2至3.0m/s,其中,所述循环空气带式干燥机的前区域是循环空气带式干燥机的特定区域,至少在这些区域的开端处,所述待干燥的聚合物凝胶的水分含量高于20wt%。

[0017] 本发明基于以下认识:20g/g的液体吸收率(T20)不仅受到在干燥前对聚合物凝胶的挤出的影响。可萃取物的含量似乎同样有巨大影响。而可萃取物的含量则可通过聚合过程中的引发剂的量和干燥过程中的条件加以控制。其中重要之处在于,在相对较低的温度下并且相对较快地实施干燥。

[0018] 在本发明的一个特定实施方式中,在所述循环空气带式干燥机的前区域中,以占据在前区域中的总停留时间的10至80%的方式,所述输入的干燥气体的速度为0.1至1.15m/s,其中,具有较低速度的区域位于具有较高速度的区域前。这样便在循环空气带式干燥机上获得更加均匀并且更加易于干燥的聚合物凝胶层。

[0019] 在所述循环空气带式干燥机的前区域中,针对每kg干燥的干燥气体,输入的干燥气体的水蒸气含量优选为至少200g,特别优选为250g,进一步特别优选为300g。

[0020] 在优选至少180℃、特别优选至少185℃、进一步特别优选至少190℃的最大温度下实施热表面后交联。

[0021] 优选地,相对于中和前的单体a)而言,使用至多0.12wt%、优选至多0.10wt%、特别优选至多0.08wt%、进一步特别优选至多0.06wt%、最优选至多0.04wt%的引发剂c)。

[0022] 在所述循环空气带式干燥机的前区域中,输入的干燥气体的温度优选为125至155℃,特别优选为130至150℃,进一步特别优选为135至145℃。

[0023] 在所述循环空气带式干燥机的前区域中,输入的干燥气体的速度优选为1.3至2.8m/s,特别优选为1.4至2.6m/s,进一步特别优选为1.5至2.4m/s。

[0024] 循环空气带式干燥机的前区域是循环空气带式干燥机的特定区域,至少在这些区域的开端处,待干燥的聚合物凝胶的水分含量优选高于25wt%、特别优选高于29wt%、进一步特别优选高于32wt%。

[0025] 所述聚合物凝胶在挤出过程中的温度优选为70至125℃,特别优选为80至115℃,进一步特别优选为90至105℃。

[0026] 所述聚合物凝胶在挤出过程中的水分含量优选为20至70wt%,特别优选为30至65wt%,进一步特别优选为40至60wt%。

[0027] 所述孔板的孔口具有优选2至20mm、特别优选4至15mm、进一步特别优选6至10mm的直径。

[0028] 所述孔板的孔口具有优选15至45mm、特别优选20至40mm、进一步特别优选25至35mm的长度。

[0029] 下面对超级吸收剂的制备进行详细阐述。

[0030] 超级吸收剂通过单体溶液或悬浮液的聚合制备,并且通常是不溶于水的。

[0031] 单体a)优选具备水溶性,即在23℃下在水中的溶解性通常为至少1g/100g水,优选为至少5g/100g水,特别优选为至少25g/100g水,进一步特别优选为至少35g/100g水。

[0032] 适用的单体a)例如是烯属不饱和羧酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸。特别优选的单体为丙烯酸和甲基丙烯酸。进一步特别优选采用丙烯酸。

[0033] 单体a)通常含有阻聚剂,优选含有充当储存稳定剂的对苯二酚单甲醚(MEHQ)。

[0034] 适用的交联剂b)为具有至少两个适于交联的基团的化合物。这类基团例如是能够自由基聚合到聚合物链中的烯属不饱和基团,以及能够与单体a)的酸基形成共价键的官能团。此外,能够与单体a)的至少两个酸基形成配位键的多价金属盐也适合用作交联剂b)。

[0035] 适用的交联剂b)例如为如在EP 0 530 438 A1中描述的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,如在EP 0 547 847 A1、EP 0 559 476 A1、EP 0 632 068 A1、WO 93/21237A1、WO 03/104299A1、WO 03/104300A1、WO 03/104301A1和DE 103 31 450A1中描述的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯,如在DE 103 31 456A1和DE 103 55 401A1中描述的除丙烯酸酯基团外还含有烯属不饱和基团的混合丙烯酸酯,或者例如在DE 195 43 368A1、DE 196 46 484A1、WO 90/15830A1和WO 02/032962A2中描述的交联剂混合物。

[0036] 基于使用的单体a)的总量计算,交联剂b)的量优选为0.05至1.5wt%,特别优选为0.1至1wt%,进一步特别优选为0.3至0.6wt%。随着交联剂含量的增大,离心保留容量(CRC)下降,且在21.0g/cm^{2}的压力下的吸收率(AUL0.3psi)经过最大值。

[0037] 所有在聚合条件下产生自由基的化合物均可用作引发剂c),例如热引发剂、氧化还原引发剂、光引发剂。适用的热引发剂为过氧单硫酸盐和过氧二硫酸盐,以及过氧单磷酸盐和过氧二磷酸盐。适用的氧化还原引发剂为过二硫酸钠/抗坏血酸、过氧化氢/抗坏血酸、过二硫酸钠/亚硫酸氢钠和过氧化氢/亚硫酸氢钠。优选采用由热引发剂与氧化还原引发剂构成的混合物,如过二硫酸钠/过氧化氢/抗坏血酸。优选地,将2-羟基-2-亚磺基乙酸的二钠盐,或者将由2-羟基-2-亚磺基乙酸的钠盐、2-羟基-2-亚磺基乙酸的二钠盐和亚硫酸氢钠构成的混合物用作还原组份。市售的这类混合物是Brüggolite® FF6和Brüggolite® FF7(Brüggemann Chemicals;海尔布隆;德国)。

[0038] 相对于中和前的单体a)而言,引发剂c)的量为至多0.14wt%、优选为至多0.12wt%、优选为至多0.10wt%、特别优选为至多0.08wt%、进一步特别优选为至多0.06wt%、最优选为至多0.04wt%。

[0039] 通常使用水性单体溶液。所述单体溶液的含水量优选为40至75wt%,特别优选为45至70wt%,进一步特别优选为50至65wt%。也可采用单体悬浮液,即包含超出溶解度的单体a)(例如丙烯酸钠)的单体溶液。随着含水量增大,随后的干燥过程中的能量消耗增大,在含水量降低的情况下,可能无法将聚合热充分导出。

[0040] 为了实现最优的效果,所述优选的阻聚剂需要溶解氧。因此,在聚合前,可以通过惰化,即使优选为氮气或二氧化碳的惰性气体流过,来清除单体溶液中的溶解氧。优选地,在聚合前将单体溶液的含氧量降低至小于1wppm,特别优选降低至小于0.5wppm,进一步特别优选降低至小于0.1wppm。

[0041] 适用于聚合的反应器例如是捏合反应器或者带式反应器。在捏合机中,通过例如反向运行的搅拌轴体,将在水性单体溶液或悬浮液的聚合过程中产生的聚合物凝胶连续地粉碎,如在WO 2001/038402 A1中描述的那样。也可以采用具有同向运行的捏合轴体的捏合机。例如在DE 38 25 366A1和US 6,241,928中描述过在带式反应器上进行聚合。

[0042] 随后通过孔板将获得的聚合物凝胶挤出。孔板的孔口形状大体不受限制,并且例如可以呈圆形、椭圆形、矩形、三角形、六边形、星形或者非常规形状。优选地,孔板的孔口呈圆形。优选地,孔的直径处于2至20mm、特别优选4至15mm、进一步特别优选6至10mm的范围内。就非圆形的开口而言,孔径被定义为面积当量直径,即横截面积相同的圆的直径。

[0043] 孔板中的孔的长度处于优选15至45mm、特别优选20至40mm、进一步特别优选25至35mm的范围内。如果孔是指孔板中的穿孔,则孔板厚度等于孔的长度。开口也可以位于孔板中的管状嵌件的形式实现,这些嵌件可以伸出孔板。在此情形下,孔长等于嵌件的长度。

[0044] 挤出机通常由细长壳体、配设有所述孔板的出口、和至少一个在壳体中旋转的蜗杆轴构成,此蜗杆轴在产生反压力的情况下将聚合物凝胶朝向出口输送。一般而言,通过挤出机内部的高压将聚合物凝胶穿过孔板挤出至周围环境。为了避免聚合物凝胶在挤出期间过度冷却或升温,优选视需要而定对挤出机进行伴随加热,特别优选借助热蒸汽实现,或对其进行冷却。挤出既可连续进行也可不连续进行。

[0045] 例如在WO 2018/114702 A1和WO 2018/114703 A1中描述过特别适合的挤出机。

[0046] 如果在捏合反应器中实施聚合,则在挤出过程中经过孔板的压力损失优选为5至45bar,特别优选为10至40bar,进一步特别优选为15至35bar,并且,孔板的开孔率优选为5.0至50,特别优选为7.5至30%,进一步特别优选为10.0至20%。开孔率是指孔板的敞开面积(孔面积的总和)与孔板的最大可用面积的比例。

[0047] 如果利用带式反应器实施聚合,则在挤出过程中经过孔板的压力损失优选为3至15bar,特别优选为4至14bar,进一步特别优选为5至13bar,并且,孔板的开孔率优选为35至75,特别优选为40至70%,进一步特别优选为45至65%。开孔率是指孔板的敞开面积(孔面积的总和)与孔板的最大可用面积的比例。

[0048] 在挤出过程中,主要是由于旋转的蜗杆轴的作用,聚合物凝胶受到机械能量输入。过高的能量输入导致聚合物凝胶的内部结构受损。

[0049] 例如可通过挤出机的内长与内径的比例(L/D)来影响能量输入。挤出机的内长与内径的比例优选为1至6.0,特别优选为2至5.5,进一步特别优选为3至5.0。

[0050] 在挤出过程中输入的比机械能(SME)优选为2.5至60kWh/t,特别优选为5.0至50kWh/t,进一步特别优选为10.0至40kWh/t。比机械能(SME)是挤出机的马达功率(单位:kW)除以聚合物凝胶的通过量(单位:t/h)。借此避免聚合物凝胶在挤出过程中受损。

[0051] 在挤出期间,聚合物凝胶具有处于优选70至125℃、特别优选80至115℃、进一步特别优选90至105℃的范围内的温度。

[0052] 在穿过孔板前,所述聚合物凝胶的水分含量优选为20至70wt%,特别优选为30至65wt%,进一步特别优选为40至60wt%。由于挤出可能与水的蒸发联系在一起,一般而言,聚合物凝胶的水分含量在挤出期间降低。聚合物凝胶在穿过孔板后的水分含量与聚合物凝胶在穿过孔板前的水分含量的比例($FG_{nachExtr}/FG_{vorExtr}$)优选为至少0.99,特别优选为至少0.95,进一步特别优选为至少0.91。

[0053] 聚合物凝胶的酸基通常被部分中和。优选在单体阶段实施中和。这通常通过将水溶液形式或优选固体形式的中和剂混入来实现。中和度优选为40至85mol％,特别优选为50至80mol％,进一步特别优选为60至75mol％,其中可使用常用的中和剂,优选使用碱金属氢氧化物、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。也可使用铵盐,而非碱金属盐。特别优选的碱金属为钠和钾,但进一步特别优选采用氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠及其混合物。在此,也可采用封装形式的固态碳酸盐和碳酸氢盐,优选在聚合前、聚合期间或聚合后,以及在干燥前,将其加入单体溶液。通过为表面涂布不可溶解或仅能缓慢溶解的材料(例如利用成膜聚合物、惰性的无机材料或可熔的有机材料实现)来进行封装,此材料能够一定程度地延缓固态碳酸盐或碳酸氢盐的溶解和反应,使得在干燥期间才释放二氧化碳,并且使得产生的超级吸收剂具有较高的内部孔隙度。

[0054] 随后,借助具有一个或数个区域的循环空气带式干燥机对挤出的聚合物凝胶进行干燥,直至水分含量优选为0.5至10wt％、特别优选为1至7wt％、进一步特别优选为2至5wt％,其中,依据EDANA所推荐的测试方法No.WSP 230.2-05“Mass Loss Upon Heating”来测定水分含量。循环空气带式干燥机的区域是在空间上分隔开的区域,在这些区域中能够单独地调节干燥条件,如干燥气体的温度、速度和湿度。在专著“Modern Super-absorbent Polymer Technology”,F.L.Buchholz和A.T.Graham,Wiley-VCH,1998,第89页,图3.6中显示了具有五个区域和一个冷却区的循环空气带式干燥机。在湿度过高的情况下,经干燥的聚合物凝胶的玻璃化转变温度Tg过低,并且难以进一步处理。在湿度过低的情况下,经干燥的聚合物凝胶过脆,并且在随后的粉碎步骤中非期望地产生大量粒度过小的聚合物颗粒(“fines”)。所述聚合物凝胶在干燥前的水分含量优选为20至70wt％,特别优选为30至65wt％,进一步特别优选为40至60wt％。随后将经干燥的聚合物凝胶打碎,并且可选地对其进行粗粉碎。

[0055] 为了实现20g/g的快速液体吸收率(T20),循环空气带式干燥机的前区域中的干燥条件至关重要。循环空气带式干燥机的前区域是特定区域,至少在这些区域的开端处,待干燥的聚合物凝胶的水分含量高于20wt％、优选高于25wt％、特别优选至少为29wt％、进一步特别优选至少为32wt％。

[0056] 在循环空气带式干燥机的前区域中,以占据在前区域中的总停留时间的至少50％、优选至少60％、特别优选至少70％、进一步特别优选至少80％的方式,输入的干燥气体的温度为120℃至160℃,优选为125至155℃,特别优选为130至150℃,进一步特别优选为135至145℃。

[0057] 在循环空气带式干燥机的前区域中,以占据在前区域中的总停留时间的至少20％、优选至少30％、特别优选至少40％、进一步特别优选至少50％的方式,输入的干燥气体的速度为1.2至3.0m/s,优选为1.3至2.8m/s,特别优选为1.4至2.6m/s,进一步特别优选为1.5至2.4m/s。

[0058] 前区域的数目不受限制。如果所有区域均满足所述针对水分含量的条件,例如由于循环空气带式干燥机仅具有唯一一个区域,那么在本发明的范围内,前区域便涵盖整个循环空气带式干燥机。

[0059] 在本发明的一个特定实施方式中,在所述循环空气带式干燥机的第一区域中实现输入的干燥气体的较低速度。在此情形下,在循环空气带式干燥机的前区域中,以占据在前

区域中的总停留时间的10至50％、优选15至70％、特别优选20至60％、进一步特别优选25至50％的方式,输入的干燥气体的速度为0.1至1.15m/s,优选为0.3至1.10m/s,特别优选为0.5至1.05m/s,进一步特别优选为0.7至1.00m/s。

[0060] 如果循环空气带式干燥机具有总共10个区域,并且在每个区域中的停留时间为5分钟,并且仅在前四个区域中符合待干燥的聚合物凝胶的水分含量的起始值,则在前区域中的总停留时间为20分钟。

[0061] 如果根据此特定实施方式,输入的干燥气体在第一个区域中的速度为1.00m/s且在之后三个区域中的速度为2.0m/s,则在输入的干燥气体的速度为1.00m/s情况下的停留时间占在前区域中的总停留时间的25％,并且,在输入的干燥气体的速度为2.0m/s情况下的停留时间占在前区域中的总停留时间的75％。

[0062] 在循环空气带式干燥机中,可自下而上地或者自上而下地流向待干燥的聚合物凝胶。为了实现均匀的干燥,优选先在占据在循环空气带式干燥机中的停留时间约1/3的时间内自下而上地流向待干燥的聚合物凝胶,随后再自上而下地流向待干燥的聚合物凝胶。在WO 2006/100300 A1中描述过此种操作方式及其优点。

[0063] 适用的干燥气体例如是空气、氮气和空气-氮气混合物。但也可如在“Handbook of Industrial Drying”,第3版,2006,ISBN 9781420017618的第19章“Superheated Steam Drying”中描述的那样,利用充当干燥气体的过热水蒸气来实施干燥。

[0064] 在循环空气带式干燥机的前区域中,以占据在前区域中的总停留时间的至少50％、优选至少60％、特别优选至少70％、进一步特别优选至少80％的方式,针对每kg干燥的干燥气体,水蒸气含量应优选为至少200g,特别优选为至少250g,进一步特别优选为至少300g。这样便使得未反应的单体a)在干燥期间更好地分解。

[0065] 可通过利用喷嘴或喷雾器主动地输入水,通过输入水蒸气,或者通过将待干燥物润湿来实现输入的干燥气体的水蒸气含量。所述水蒸气含量也可完全地或部分地由待干燥物自身产生,具体方式例如为,对新鲜空气输入进行相应调节,并且匹配地调节待干燥物自身的通风。举例而言,在前区域中可使用较低的干燥温度,减小新鲜空气输入,并且减缓待干燥物的通流。

[0066] 随后通常对经干燥的聚合物凝胶进行研磨和分类,其中,通常可以使用一级或多级辊磨机(优选二级或三级辊磨机)、针磨机、锤磨机或振动磨来进行研磨。

[0067] 作为产物部分分离出的聚合物颗粒的平均粒度优选为至少200μm,特别优选为250至600μm,进一步特别优选为300至500μm。产物部分的平均粒度可利用EDANA所推荐的测试方法No.WSP 220.2-05“Partikel Size Distribution”测定,其中,对筛分的质量比例进行累计绘制,并且以图形方式测定平均粒度。在此,平均粒度是与累计的50wt％对应的网目宽度值。

[0068] 粒度大于150μm的颗粒的比例优选为至少90wt％,特别优选为至少95wt％,进一步特别优选为至少98wt％。

[0069] 粒度过小的聚合物颗粒会使渗透性(SFC)降低。故需要将过小的聚合物颗粒(“fines”)的比例保持在低水平。

[0070] 因此,通常将过小的聚合物颗粒分离,并回输至所述方法。优选在聚合前、在聚合期间或紧随聚合,即在将聚合物凝胶干燥前进行此操作。在回输前或回输期间,可以用水

和/或水性表面活性剂将过小的聚合物颗粒润湿。

[0071] 也可在更靠后的方法步骤中,例如在表面后交联或另一涂布步骤后,将过小的聚合物颗粒分离。在此情形下,回输的过小的聚合物颗粒经过表面后交联或其他涂布,例如涂布有气相二氧化硅。

[0072] 如果使用捏合反应器来进行聚合,则优选在聚合的后三分之一期间添加所述过小的聚合物颗粒。

[0073] 如果很早便添加过小的聚合物颗粒,例如添加至单体溶液,则这会使获得的吸水聚合物颗粒的离心保留容量(CRC)降低。但例如可通过调整交联剂b)的用量对此进行补偿。

[0074] 如果很晚才添加过小的聚合物颗粒,例如在处于聚合反应器下游的设备(例如挤出机)中才添加,则过小的聚合物颗粒难以进入获得的聚合物凝胶。但进入程度不足的过小的聚合物颗粒在研磨期间重新与经干燥的聚合物凝胶分开,故在分类过程中被重新分离,使得待回输的过小的聚合物颗粒的量增大。

[0075] 粒度不超过850μm的颗粒的比例优选为至少90wt%,特别优选为至少95wt%,进一步特别优选为至少98wt%。

[0076] 粒度不超过600μm的颗粒的比例优选为至少90wt%,特别优选为至少95wt%,进一步特别优选为至少98wt%。

[0077] 粒度过大的聚合物颗粒会使溶胀率降低。故同样需要将过大的聚合物颗粒的比例保持在低水平。

[0078] 因此,通常将过大的聚合物颗粒分离,并回输至对经干燥的聚合物凝胶的研磨。

[0079] 为了进一步改善属性,对聚合物颗粒进行热表面后交联。适用的表面后交联剂是含有能够与聚合物颗粒的至少两个羧基形成共价键的基团的化合物。适用的化合物例如为如在EP 0 083 022 A2、EP 0 543 303 A1和EP 0937 736A2中描述的多官能胺、多官能氨基胺、多官能环氧化物,如在DE 33 14 019A1、DE 35 23 617 A1和EP 0 450 922 A2中描述的二官能醇或多官能醇,或者如在DE 102 04 938A1和US 6,239,230中描述的β-羟烷基酰胺。特别适用的表面后交联剂为碳酸乙烯酯及其衍生物,以及2-恶唑烷酮及其衍生物。特别优选采用碳酸乙烯酯和N-(2-羟乙基)-2-恶唑烷酮。

[0080] 相对于所述聚合物颗粒,表面后交联剂的量优选为0.001至2wt%,特别优选为0.02至1wt%,进一步特别优选为0.05至0.2wt%。

[0081] 除了表面后交联剂以外,可将多价阳离子施覆至颗粒表面上。

[0082] 可应用在本发明的方法中的多价阳离子例如为二价阳离子,如锌、镁、钙和锶的阳离子,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。可能的反离子为氯化物、溴化物、氢氧化物、硫酸盐、硫酸氢盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硝酸盐、磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐和羧酸盐,如醋酸盐和乳酸盐。优选采用氢氧化铝、硫酸铝和乳酸铝。

[0083] 相对于所述聚合物,多价阳离子的用量例如为0.001至1.5wt%,优选为0.005至1wt%,特别优选为0.02至0.8wt%。

[0084] 通常以将表面后交联剂的溶液喷涂至经干燥的聚合物颗粒上的方式实施表面后交联。在喷涂后,对涂布有表面后交联剂的聚合物颗粒进行热处理。

[0085] 优选在具有运动的搅拌工具的搅拌机中,如在螺旋搅拌机、盘式搅拌机和桨叶式

搅拌机中喷涂表面后交联剂的溶液。特别优选采用卧式搅拌机,如桨叶式搅拌机,进一步特别优选采用立式搅拌机。卧式搅拌机与立式搅拌机的区别在于搅拌轴体的支承方式,亦即,卧式搅拌机具有水平支承的搅拌轴体,且立式搅拌机具有竖向支承的搅拌轴体。适用的搅拌机例如为Horizontale Pflugschar® Mischer(Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH;帕德博恩;德国),Vrieco-Nauta Continuous Mixer(Hosokawa Micron BV;杜廷赫姆;荷兰),Processall Mixmill Mixer(Processall Incorporated;辛辛那提;美国)和Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron BV;杜廷赫姆;荷兰)。但也可以在流化床中喷涂表面后交联剂溶液。

[0086] 通常将表面后交联剂作为水溶液使用。利用非水性溶剂的含量或总溶剂量,能够调节表面后交联剂在聚合物颗粒中的渗入深度。

[0087] 优选在接触式干燥机中,特别优选在桨叶式干燥机中,进一步优选在盘式干燥机中实施所述热处理。适用的干燥机例如为Hosokawa Bepex® Horizontal Paddle Dryer(Hosokawa Micron GmbH;莱因加尔滕;德国),Hosokawa Bepex® Disc Dryer(Hosokawa Micron GmbH;莱因加尔滕;德国),Holo-Flite® dryers(Metso Minerals Industries Inc.;丹维尔;美国)和Nara Paddle Dryer(NARA Machinery Europe;弗雷兴;德国)。此外也可使用流化床干燥机。

[0088] 可在搅拌机自身中通过加热外罩或者注入热空气进行表面后交联。同样适用的是下游的干燥机,如搁架式干燥器,旋转炉或者可加热的蜗杆。特别优选地,在流化床干燥机中进行混合和热表面后交联。

[0089] 反应温度处于优选180至250℃、特别优选185至220℃、进一步特别优选190至210℃的范围内。在此温度下的优选停留时间优选为至少10分钟,特别优选为至少20分钟,进一步特别优选为至少30分钟,并且通常至多为60分钟。

[0090] 在相应较高的反应温度下,离心保留容量(CRC)与在49.2g/cm^{2}的压力下的吸收率(AUHL)的和达到非常高的值。

[0091] 如果使用具有环氧基团的表面后交联剂,例如乙二醇二缩水甘油醚,表面后交联中的温度也会显著降低。

[0092] 随后可对表面后交联的聚合物颗粒进行重新分类,其中,将过小和/或过大的聚合物颗粒分离并回输至所述方法。

[0093] 为了进一步改善属性,可对表面后交联的聚合物颗粒进行涂布或者再润湿处理。

[0094] 优选在30至80℃下,特别优选在35至70℃下,进一步特别优选在40至60℃下实施再润湿。在过低的温度下,聚合物颗粒易于凝集,在较高的温度下,水已明显蒸发。用于再润湿的水量优选为1至10wt%,特别优选为2至8wt%,进一步特别优选为3至5wt%。通过再润湿来增强聚合物颗粒的机械稳定性,并减小其带静电倾向。优选地,在热表面后交联后在冷却器中实施再润湿。

[0095] 适用于改善溶胀率以及凝胶床渗透性(GBP)的涂层例如为无机惰性物质(如不溶于水的金属盐)、有机聚合物、阳离子聚合物以及二价或多价金属阳离子。适于结合粉尘的涂层例如为多元醇。适于抵靠聚合物颗粒的不利的结块倾向的涂层例如为气相二氧化硅

(如Aerosil® 200)、沉淀二氧化硅(如Sipernat® D17)和表面活性剂(如Span® 20)。

[0096] 方法:

[0097] 对下文中的称作"WSP"的标准测试方法的描述参见:"Standard Test Methods for the Nonwovens Industry",2005版,由"Worldwide Strategic Partners"EDANA(Herrmann-Debrouxlaan 46,11600udergem,比利时,www.edana.org)与INDA(1100Crescent Green,Suite 115,Cary,North Carolina 27518,美国,www.inda.org)共同出版。此出版物既可从EDANA也可从INDA获取。

[0098] 除非另有说明,测量均在23±2℃的环境温度和50±10%的相对空气湿度下进行。在测量前将超吸收剂颗粒充分混合。

[0099] 残余单体

[0100] 依据EDANA所推荐的测试方法WSP No.210.2(05)"Residual Mono-mers"测定残余单体的含量。

[0101] 水分含量

[0102] 依据EDANA所推荐的测试方法No.WSP 230.2(05)"Mass Loss Upon Heating"测定水分含量。在水分含量高于5wt%的情况下,需要延长105±2℃下的干燥时间,直至重量恒定。

[0103] 为了测定待干燥的聚合物凝胶的水分含量,在105±2℃下对1.0至1.5kg的聚合物凝胶进行干燥,直至重量恒定。为了加快干燥,其间可将聚合物凝胶粉碎。

[0104] 在量较小的情况下,例如就在带式干燥机模拟器中进行的干燥而言,也可对聚合物凝胶的总量进行中间称重。在此情形下,聚合物凝胶的量也可小于1.0kg。在最后的步骤中,在105±2℃下进行干燥,直至重量恒定。随后通过计算测定聚合物凝胶在中间称重中的水分含量。

[0105] 离心保留容量(Centrifuge Retention Capacity)

[0106] 依据EDANA所推荐的测试方法No.WSP 241.2(05)"Fluid Retention Capacity in Saline,After Centrifugation"测定离心保留容量(CRC)。

[0107] 在21.0g/cm^{2}压力下的吸收率(Absorption under Load)

[0108] 依据EDANA所推荐的测试方法No.WSP 242.2(05)"Absorption Under Pressure,Gravimetric Determination"测定在21.0g/cm^{2}压力下的吸收率。

[0109] 在49.2g/cm^{2}压力下的吸收率(Absorption under High Load)

[0110] 类似于EDANA所推荐的测试方法No.WSP 242.2(05)"Absorption Under Pressure,Gravimetric Determination",测定在49.2g/cm^{2}压力下的吸收率,其中设置49.2g/cm^{2}的压力(0.7psi),而非21.0g/cm^{2}的压力(0.3psi)。

[0111] 可萃取物

[0112] 依据EDANA所推荐的测试方法No.WSP 270.2(05)"Extractable"测定吸水聚合物颗粒的可萃取组份的含量。

[0113] 20g/g的液体吸收率(T20)

[0114] 依据在EP 2 535 027 A1第13至18页描述的测试方法"K(t)Test Method(Dynamic Effective Permeability and Uptake Kinetics Measurement Test Method)",测定20g/g的液体吸收率(T20)。

[0115] 在0.3psi(2.07kPa)压力下的体积液体吸收率(VAUL)

[0116] 就在0.3psi(2.07kPa)压力下的体积液体吸收率(VAUL),依据在EP 2 922 882B1第22页描述的测试方法“Volumetric Absorbency Under Load(VAUL)”测定τ值。在该案中,τ值被称作“characteristic swelling time”。

[0117] 液体流导率(Saline Flow Conductivity)

[0118] 依据在EP 2 535 698 A1第19至22页描述的测试方法“Urine Permea-bility Measurement(UPM)Test method”测定液体流导率(SFC)。

[0119] 实例

[0120] 实例1至13

[0121] 聚合:

[0122] 通过将去离子水、50wt%的氢氧化钠和丙烯酸连续地混合来制备丙烯酸/丙烯酸钠溶液,使得中和度等于71.0mol%。单体溶液的固体含量为41.0wt%。

[0123] 将3乙氧基化甘油三丙烯酸酯(约85wt%)用作交联剂b)。相对于使用的丙烯酸而言,用量为0.45wt%。相对于使用的丙烯酸而言,单体溶液还含有0.75wt%的聚乙二醇4000(平均摩尔质量为4000g/mol的聚乙二醇)。

[0124] 为了引发自由基聚合,使用0.0005至0.0020wt%的过氧化氢,0.06至0.15wt%的过二硫酸钠和0.0076wt%的抗坏血酸,其重量比均相对于使用的丙烯酸而言。各实例的确切条件参见表1。

[0125] 将单体溶液投加入型号为List Contikneter的、具有6.3m^3容积的反应器(LIST AG,阿里斯多夫,瑞士)。单体溶液的通过量为约20t/h。

[0126] 在交联剂的投加点与过氧化氢和过二硫酸钠溶液的投加点之间,用氮气对单体溶液进行惰化。将抗坏血酸直接投加至反应器中。

[0127] 在停留时间的约50%后,额外地将约1200kg/h的因制备过程中的粉碎和分类而产生的粒度小于150μm的聚合物颗粒投加至反应器中。反应混合物在反应器中的停留时间为约15分钟。

[0128] 挤出:

[0129] 将获得的聚合物凝胶投加至型号为650EX的挤出机(ECT-KEMA GmbH,吉尔比西多夫,德国)中。

[0130] 聚合物凝胶在挤出过程中的温度为约115至130°。孔板具有2764个孔径为8mm的孔。孔板的厚度为33mm。孔板的开孔率为42%。挤出机的内长与内径的比例(L/D)为4。经过孔板时的压力损失为约27至28bar。

[0131] 干燥:

[0132] 将聚合物凝胶的尚且较热的试样取出,并将其松散地分层堆叠至静止的带式干燥机模拟器中。

[0133] 带式干燥机模拟器是一个带筛底的圆柱形不锈钢钵。使得干燥空气或是自下而上地,或是自上而下地流过聚合物凝胶。干燥空气的方向、温度、湿度(注入蒸汽)和量(=速度)均可在控制下调节。这个模拟器是可编程的,并且能够相继生成任意不同的干燥曲线,也涉及干燥的时间特性曲线。借助带式干燥机模拟器能够模拟在具有一个或数个区域的循环空气带式干燥机中进行的干燥。

[0134] 在填入聚合物凝胶时,需要确保干燥空气能够穿过多孔的聚合物凝胶床流动。聚合物凝胶床的高度为9cm。为此需要1285g挤出的聚合物凝胶。

[0135] 对聚合物凝胶进行为时25分钟的干燥。其中,在此时间的前1/3中,自下而上地流过聚合物凝胶,随后自上而下地流过聚合物凝胶。干燥空气的温度为135至170℃。干燥空气的速度为1.0至2.0m/s。针对每kg干燥的空气,干燥空气含有100至700g的水蒸气。各实例的确切条件参见表1。

[0136] 粉碎和分类:

[0137] 对经干燥的聚合物凝胶进行粗粉碎,使用三级辊磨机进行研磨,并筛分至150至700μm的粒度。在筛分时,使得聚合物颗粒中的至少95wt%具有150至700μm的粒度。

[0138] 表1:基本聚合物的处理条件

[0139]

实例	NaPS [wt%]	H_2O_2 [wt%]	挤出	T [℃]	v [m/s]	湿度 [g/kg]
1*)	0.15	0.0020	是	140	2.0	100
2*)	0.15	0.0020	是	140	2.0	300
3*)	0.15	0.0020	是	140	2.0	100
4*)	0.15	0.0020	否	140	2.0	100
5*)	0.15	0.0020	是	170	2.0	100
6*)**)	0.15	0.0020	是	170	1.0	100
7*)***)	0.15	0.0020	是	170	1.0	100
8	0.11	0.0020	是	140	2.0	100
9	0.13	0.0010	是	140	1.5	300
10	0.09	0.0005	是	150	1.6	450
11	0.06	0.0005	是	145	1.8	700
12	0.08	0.0005	是	135	1.8	375
13	0.08	0.0005	是	135	1.8	275

[0140] NaPS 过二硫酸钠,相对于使用的丙烯酸而言

[0141] H_2O_2 过氧化氢,相对于使用的丙烯酸而言

[0142] T 干燥空气的温度

[0143] v 干燥空气的速度

[0144] 湿度 干燥空气的湿度

[0145] *) 对比例

[0146] **) 未完全干燥

[0147] ***) 经60分钟干燥

[0148] 表2:基本聚合物的属性

[0149]

实例	CRC [g/g]	AUL [g/g]	可萃取物 [wt%]
1*)	34.4	18.5	12.8
2*)	34.7	18.7	12.5
3*)	34.4	18.5	12.8
4*)	36.6	17.8	14.6
5*)	36.3	16.5	14.9
6*)**)			
7*)***)	37.6	15.1	15.6
8	33.9	18.5	10.1
9	34.2	18.1	10.6
10	33.8	18.5	8.9
11	33.1	19.0	7.5
12	34.0	18.6	9.1
13	33.5	18.9	8.5

[0150] *)对比例

[0151] **)未完全干燥

[0152] ***)经60分钟干燥

[0153] 表面后交联:

[0154] 在具有加热套的型号为VT 5R-MK的Pflugschar搅拌机(Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH;帕德博恩;德国)中,在23℃以及200转/分钟的轴体转速下,利用双料喷嘴为1.2kg经分类的聚合物颗粒涂布由1.41wt%的异丙醇、3.13wt%的水、0.07wt%的N-羟乙基-2-恶唑烷酮、0.07wt%的1,3-丙二醇和0.5wt%的乳酸铝构成的混合物(溶液A),或者为其涂布由2.54wt%的水与2.00wt%的碳酸乙烯酯构成的混合物(溶液B),以上重量比均相对于使用的聚合物颗粒而言。各实例的确切条件参见表3。

[0155] 在喷涂后,将产物温度提升至175至185℃,并且在此温度下以及50转/分钟的轴体转速下将反应混合物保持45分钟。将获得的产物冷却至环境温度,并且重新用700μm筛子进行分类。对粒度小于700μm的筛份进行分析。结果记载在表3中。

[0156] 表3:处理条件和表面后交联的结果

[0157]

实例	溶液	T [℃]	CRC [g/g]	AUHL [g/g]	T20 [s]	SFC [10^{-7} cm^3s/g]	Remos [wt%]
1*)	A	185	26.9	26.0	137	39	0.076
2*)	A	185	27.0	25.8	135	33	0.055
3*)	A	175	25.9	25.1	140	32	0.070
4*)	A	185	26.5	24.5	235	29	0.043
5*)	A	185	26.2	24.1	153	27	0.057
6*)**)							
7*)	A	185	25.9	24.2	167	20	0.043
8	A	185	27.2	25.9	125	35	0.085
9	A	185	28.4	26.2	121	29	0.049
10	A	185	30.7	27.7	113	30	0.032
11	A	185	30.6	27.8	109	35	0.029
12	A	185	29.8	26.8	117	38	0.040
13	B	185	30.9	27.1	109	34	0.050

[0158] T 表面后交联的温度

[0159] Remos 残余单体

[0160] *) 对比例

[0161] **) 未完全干燥

[0162] ***) 经60分钟干燥

[0163] 实例8与实例1的对比表明,聚合中的引发剂用量减小使得T20有所改善。

[0164] 实例1与实例4的对比表明,在干燥前挤出使得T20有所改善。

[0165] 实例1与实例5的对比表明,干燥空气温度的降低使得T20有所改善。

[0166] 实例5与实例6的对比表明,在干燥空气的速度过低的情况下,干燥减缓。

[0167] 实例5与实例7的对比表明,干燥空气速度的提升使得T20有所改善。

[0168] 实例2与实例1的对比表明,通过提升干燥空气的水蒸气含量,改善残余单体的含量。

[0169] 实例1与实例3的对比表明,通过提升热表面后交联中的温度,改善CRC与AUHL的总和。

[0170] 本发明的实例8至13的T20比实例1至6(比较例)至少好12s。

[0171] 实例14至18

[0172] 聚合:

[0173] 通过将去离子水、50wt%的氢氧化钠和丙烯酸连续地混合来制备丙烯酸/丙烯酸钠溶液,使得中和度等于71.0mol%。单体溶液的固体含量为41.0wt%。

[0174] 将3乙氧基化甘油三丙烯酸酯(约85wt%)用作交联剂b)。相对于使用的丙烯酸而言,用量为0.45wt%。相对于使用的丙烯酸而言,单体溶液还含有0.75wt%的聚乙二醇4000(平均摩尔质量为4000g/mol的聚乙二醇)。

[0175] 为了引发自由基聚合,使用0.0005wt%的过氧化氢,0.06wt%的过二硫酸钠和0.0076wt%的抗坏血酸,其重量比均相对于使用的丙烯酸而言。各实例的确切条件参见表1。

[0176] 将单体溶液投加入型号为List Contikneter的、具有6.3m^3容积的反应器(LIST AG,阿里斯多夫,瑞士)。单体溶液的通过量为约20t/h。

[0177] 在交联剂的投加点与过氧化氢和过二硫酸钠溶液的投加点之间,用氮气对单体溶液进行惰化。将抗坏血酸直接投加至反应器中。

[0178] 在停留时间的约50%后,额外地将约1200kg/h的因制备过程中的粉碎和分类而产生的粒度小于150μm的聚合物颗粒投加至反应器中。反应混合物在反应器中的停留时间为约15分钟。

[0179] 挤出:

[0180] 将获得的聚合物凝胶投加至型号为650EX的挤出机(ECT-KEMA GmbH,吉尔比西多夫,德国)中。

[0181] 聚合物凝胶在挤出过程中的温度为约115至130°。孔板具有2764个孔径为8mm的孔。孔板的厚度为33mm。孔板的开孔率为42%。挤出机的内长与内径的比例(L/D)为4。经过孔板时的压力损失为约27至28bar。

[0182] 干燥:

[0183] 将聚合物凝胶的尚且较热的试样取出,并将其松散地分层堆叠至静止的带式干燥机模拟器中。

[0184] 带式干燥机模拟器是一个带筛底的圆柱形不锈钢钵。使得干燥空气或是自下而上地,或是自上而下地流过聚合物凝胶。干燥空气的方向、温度、湿度(注入蒸汽)和量(=速度)均可在控制下调节。这个模拟器是可编程的,并且能够相继生成任意不同的干燥曲线,也涉及干燥的时间特性曲线。借助带式干燥机模拟器能够模拟在具有一个或数个区域的循环空气带式干燥机中进行的干燥。

[0185] 在填入聚合物凝胶时,需要确保干燥空气能够穿过多孔的聚合物凝胶床流动。聚合物凝胶床的高度为9cm。为此需要1285g挤出的聚合物凝胶。

[0186] 对聚合物凝胶进行为时25分钟的干燥。其中,先在前三个区域中自下而上地流过聚合物凝胶,随后自上而下地流过聚合物凝胶。在每个区域中的停留时间为2.5分钟。最后的区域是冷却区。干燥空气的温度为140至198℃。干燥空气的速度为1.0至2.0m/s。针对每kg干燥的空气,干燥空气含有75至350g的水蒸气。各实例的确切条件参见表4。

[0187] 粉碎和分类:

[0188] 对经干燥的聚合物凝胶进行粗粉碎,使用三级辊磨机进行研磨,并筛分至150至700μm的粒度。在筛分时,使得聚合物颗粒中的至少95wt%具有150至700μm的粒度。

[0189] 表4:基本聚合物的处理条件

[0190]

实例	区域	水分含量 [wt%]	T [°C]	v [m/s]	湿度 [g/kg]
14*)	1	50	198	2.0	350
	2	42	198	2.0	350
	3	34	198	2.0	350
	4	27	170	2.0	75
	5	22	170	2.0	75

[0191]

	6	19	170	2.0	75
	7	15	170	2.0	75
	8	13	170	2.0	75
	9	<10	170	2.0	75
	10	<5	80	2.0	75

[0192] 表4:基本聚合物的处理条件(续)

[0193]

15*)	1	49	198	2.0	350
	2	43	198	2.0	350
	3	35	198	2.0	350
	4	28	170	2.0	300
	5	24	170	2.0	250
	6	19	170	2.0	200
	7	14	170	2.0	200
	8	13	170	2.0	100
	9	<10	170	2.0	100
	10	<5	80	2.0	75
16*)	1	49	198	2.0	90
	2	40	198	2.0	90
	3	33	198	2.0	90
	4	28	170	2.0	300
	5	24	170	2.0	300
	6	19	170	2.0	300
	7	13	170	2.0	300
	8	10	170	2.0	300
	9	<10	170	2.0	300
	10	<5	80	2.0	75
17	1	50	140	2.0	350
	2	42	140	2.0	350
	3	36	140	2.0	350
	4	32	150	2.0	350
	5	27	150	2.0	350
	6	18	150	2.0	75
	7	14	150	2.0	75
	8	11	150	2.0	75
	9	<10	150	2.0	75
	10	<5	80	2.0	75
18	1	49	140	1.0	350
	2	43	140	1.0	350
	3	38	140	1.0	350
	4	34	150	2.0	350
	5	26	150	2.0	350
	6	19	150	2.0	350
	7	15	150	2.0	75
	8	12	150	2.0	75

[0194]

	9	<10	150	2.0	75
	10	<5	80	2.0	75

[0195] 水分含量 聚合物凝胶在区域开端处的水分含量

[0196] T 干燥空气的温度

[0197] v 干燥空气的速度

[0198] 湿度 干燥空气的湿度

[0199] *) 对比例

[0200] 在实例14至17中获得松散的聚合物凝胶层。就松散的层而言,存在干燥空气在聚

合物颗粒之间在随机通道中流过(by-pass)的危险。在实例18中,干燥空气在干燥刚开始时的相对较低的速度与干燥空气的相对较低的温度一起导致致密的聚合物凝胶层。

[0201] 表5:基本聚合物的属性

[0202]

实例	CRC [g/g]	AUL [g/g]	可萃取物 [wt%]
14*)	37.6	11.5	14.5
15*)	38.3	11.0	14.5
16*)	35.8	12.9	12.8
17	34.4	24.7	8.5
18	35.3	23.1	10.4

[0203] *)对比例

[0204] 表面后交联:

[0205] 在具有加热套的型号为VT 5R-MK的Pflugschar搅拌机(Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH;帕德博恩;德国)中,在23℃以及200转/分钟的轴体转速下,利用双料喷嘴为1.2kg经分类的聚合物颗粒涂布由1.41wt%的异丙醇、3.13wt%的水、0.07wt%的N-羟乙基-2-恶唑烷酮、0.07wt%的1,3-丙二醇和0.5wt%的乳酸铝构成的混合物(溶液A),或者为其涂布由3.0wt%的水、1.5wt%的1,2-丙二醇和0.04wt%的乙二醇二缩水甘油醚构成的混合物(溶液B),以上重量比均相对于使用的聚合物颗粒而言。针对溶液A,使用经分类的粒度为100至600μm的聚合物颗粒。针对溶液B,使用经分类的粒度为300至600μm的聚合物颗粒。各实例的确切条件参见表6。

[0206] 在喷涂后,将产物温度提升至185℃(溶液A)或160℃(溶液B),并且在此温度下以及50转/分钟的轴体转速下将反应混合物保持45分钟(溶液A)或30分钟(溶液B)。将获得的产物冷却至环境温度,并且重新用700μm筛子进行分类。对粒度小于700μm的筛份进行分析。结果记载在表6中。

[0207] 表6:处理条件和表面后交联的结果

[0208]

实例	溶液	CRC [g/g]	AUHL [g/g]	T20 [s]	VAUL [s]	SFC [10^{-7} cm^3s/g]	Remos [wt%]
14*)	A	26.8	24.6	190		23	0.054
14*)	B	34.5	22.1		260	5	0.039
15*)	A	26.4	24.3	198		28	0.052
15*)	B	34.8	21.5		254	4	0.040
16*)	A	25.9	24.0	210		20	0.073
16*)	B	33.2	23.4		239	8	0.060
17	A	30.0	26.9	105		31	0.050
17	B	31.3	25.6		193	25	0.046
18	A	30.9	27.1	109		34	0.050
18	B	30.4	26.5		203	31	0.030

[0209] Remos残余单体

[0210] *)对比例。