



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105073792 B

(45)授权公告日 2017.08.11

(21)申请号 201380070960.9

(22)申请日 2013.11.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105073792 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(30)优先权数据
12193669.4 2012.11.21 EP
61/728,845 2012.11.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/073457 2013.11.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/079710 EN 2014.05.30

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72)发明人 T·丹尼尔 N·赫佛特 S·鲍尔
K·鲍曼 B·莱因哈特
J·弗莱伯格 R·施利瓦

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
代理人 苏萌 钟守期

(51)Int.Cl.
C08F 6/00(2006.01)
A61L 15/22(2006.01)
C08L 33/02(2006.01)

(56)对比文件
US 2011237754 A1,2011.09.29,
CN 102597010 A,2012.07.18,
WO 2011113728 A1,2011.09.22,
审查员 张旋

权利要求书2页 说明书31页 附图7页

(54)发明名称

一种通过聚合单体溶液的液滴制备吸水性
聚合物颗粒的方法

(57)摘要

本发明涉及一种通过聚合单体溶液的液滴
并在低于100°C下在流化床中热后处理所形成的
聚合物颗粒60至300分钟而制备吸水性聚合物颗
粒的方法,所述单体溶液包含低于0.3重量%的
过硫酸盐和至少0.05重量%的偶氮引发剂。

1. 一种通过在反应区中的周围经加热的气相中聚合单体溶液的液滴并在流化床中热后处理而制备吸水性聚合物颗粒的方法,所述单体溶液包含

- a) 至少一种带有酸基且可至少部分地被中和的烯键式不饱和单体,
- b) 至少一种交联剂,
- c1) 低于0.3重量%的至少一种过硫酸盐,基于单体a)计,
- c2) 至少0.05重量%的至少一种偶氮引发剂,基于单体a)计,
- d) 任选地一种或多种可与a)中所提及的单体共聚的烯键式不饱和单体,
- e) 任选地一种或多种水溶性聚合物,以及
- f) 水,

其中离开反应区的气体的温度低于150℃,吸水性聚合物颗粒在热后处理过程中的温度低于100℃且吸水性聚合物颗粒在流化床中的停留时间为60至300分钟。

2. 权利要求1的方法,其中所述经加热的气相并流通过反应区而流至液滴。

3. 权利要求1或2的方法,其中所述单体溶液包含0.05至0.15重量%的至少一种过硫酸盐,基于单体a)计。

4. 权利要求1或2的方法,其中所述单体溶液包含0.2至0.5重量%的至少一种偶氮引发剂,基于单体a)计。

5. 权利要求1或2的方法,其中离开反应区的气体的温度为110至120℃。

6. 权利要求1或2的方法,其中进入反应区的气体的温度为160至200℃。

7. 权利要求1或2的方法,其中反应区内部的气体速度为0.1至2.5m/s。

8. 权利要求1或2的方法,其中吸水性聚合物颗粒在热后处理期间的温度为60至80℃。

9. 权利要求1或2的方法,其中吸水性聚合物颗粒在流化床中的停留时间为120至240分钟。

10. 权利要求1或2的方法,其中流化床内部的气体速度为0.3至2.5m/s。

11. 权利要求1或2的方法,其中进入流化床的气体包含0.02至0.15kg蒸汽/kg干燥气体。

12. 权利要求1或2的方法,其中带有酸基的烯键式不饱和单体为烯键式不饱和羧酸。

13. 权利要求1或2的方法,其中带有酸基的烯键式不饱和单体为丙烯酸。

14. 可根据权利要求1至13中任一项获得的吸水性聚合物颗粒。

15. 根据权利要求14所述的吸水性聚合物颗粒,其中所述吸水性聚合物颗粒的堆积密度为至少0.65g/cm³、离心保留容量为至少35g/g以及HC60值为至少80。

16. 权利要求14或15的吸水性聚合物颗粒,其中吸水性聚合物颗粒的堆积密度为至少0.7g/cm³。

17. 权利要求14或15的吸水性聚合物颗粒,其中吸水性聚合物颗粒的离心保留容量为至少40g/g。

18. 权利要求14或15的吸水性聚合物颗粒,其中吸水性聚合物颗粒的HC60值为至少90。

19. 一种流体吸收制品,其包含

- (A) 上层液体可透过层
- (B) 下层液体不可透过层,以及
- (C) 位于(A)和(B)之间的流体吸收芯,其包含5至90重量%纤维材料和10至95重量%权

利要求14至18中任一项的吸水性聚合物颗粒，

(D) 位于(A)和(C)之间的任选的获取分配层，其包含80至100重量%纤维材料和0至20重量%权利要求14至18中任一项的吸水性聚合物颗粒，

(E) 紧邻(C)的上方和/或下方放置的任选的织物层；以及

(F) 其他任选组分。

20. 一种流体吸收制品，其包含权利要求14至18中任一项的吸水性聚合物颗粒和低于15重量%的纤维材料和/或吸收芯中的粘合剂。

一种通过聚合单体溶液的液滴制备吸水性聚合物颗粒的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过聚合单体溶液的液滴并在低于100℃下在流化床中热后处理所形成的聚合物颗粒60至300分钟而制备吸水性聚合物颗粒的方法,所述单体溶液包含低于0.3重量%的过硫酸盐和至少0.05重量%的偶氮引发剂。

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

[0003] 作为吸收水溶液的产品,吸水性聚合物颗粒用于制备尿布、棉塞、卫生棉及其他卫生用品,而且还用作商品园艺中的保水剂。吸水性聚合物颗粒还称为“超吸收聚合物”或“超吸收剂”。

[0004] 通过聚合单体溶液的液滴制备吸水性聚合物颗粒记载于例如EP 0 348 180 A1、WO 96/40427 A1、US 5,269,980、WO 2008/009580 A1、WO 2008/052971 A1、WO2011/026876 A1和WO 2011/117263 A1中。

[0005] 在围绕液滴的气相中聚合单体溶液液滴(“液滴化聚合”)提供高平均球形度(mSPHT)的圆形吸水性聚合物颗粒。所述平均球形度是聚合物颗粒的圆度的量度并可例如用Camsizer[®]图像分析系统(Retsch Technology GmbH;Haan;Germany)测定。

[0006] 本发明的目的是提供具有改进的特性的吸水性聚合物颗粒,即具有高堆积密度、高离心保留容量(CRC,centrifuge retention capacity)、21.0g/cm²的负载下的高吸收(AUL)、低水平的残留单体以及改进的白度的吸水性聚合物颗粒。

[0007] 所述目的通过一种通过在反应区中的周围经加热的气相中聚合包含低于0.3重量%的过硫酸盐和至少0.05重量%的偶氮引发剂的单体溶液的液滴并在流化床中热后处理而制备吸水性聚合物颗粒的方法实现,其中离开反应区的气体的温度低于150℃,吸水性聚合物颗粒在热后处理过程中的温度低于100℃且吸水性聚合物颗粒在流化床中的停留时间为60至300分钟。

[0008] 本发明基于以下发现:吸水性聚合物颗粒在流化床中的温度对堆积密度、残留单体的水平和21.0g/cm²负载下的吸收(AUL)有重要影响。当增加温度时,这些值显著降低。为了得到具有高堆积密度、低水平的残留单体以及21.0g/cm²负载下的高吸收(AUL)的吸水性聚合物颗粒,降低温度并延长在内流化床中的停留时间是有利的。通过增加待用于内流化床中的气体的蒸汽含量可加速残留单体的水平的降低。

[0009] 本发明还基于以下发现:过硫酸盐是低水平的残留单体所必需的。过硫酸盐还是吸水性聚合物颗粒变色的原因。因此,仅应使用少量的过硫酸盐。

[0010] 本发明还基于以下发现:偶氮引发剂对离心保留容量(CRC)有重要影响。过硫酸盐没有这种影响。

[0011] 本发明方法的特定条件的结果是具有高堆积密度、高离心保留容量(CRC)、21.0g/cm²负载下的高吸收(AUL)、低水平的残留单体以及改进的白度的吸水性聚合物颗粒。

[0012] 本发明还提供堆积密度为至少0.65g/cm³、离心保留容量(CRC)为至少35g/g且HC60值为至少80的吸水性聚合物颗粒。

[0013] 本发明还提供包含本发明的吸水性聚合物颗粒的流体吸收制品。

发明内容

[0014] 吸水性聚合物颗粒的制备

[0015] 所述吸水性聚合物颗粒通过一种方法制备,所述方法包括通过在反应区中的周围经加热的气相中聚合单体溶液形成吸水性聚合物颗粒并在流化床中热后处理的步骤,所述单体溶液包含:

[0016] a) 至少一种带有酸基且可至少部分地被中和的烯键式不饱和单体,

[0017] b) 至少一种交联剂,

[0018] c₁) 低于0.3重量%的至少一种过硫酸盐,基于单体a)计,

[0019] c₂) 至少0.05重量%的至少一种偶氮引发剂,基于单体a)计,

[0020] d) 任选地一种或多种可与a)中所提及的单体共聚的烯键式不饱和单体,

[0021] e) 任选地一种或多种水溶性聚合物,和

[0022] f) 水,

[0023] 其中离开反应区的气体的温度低于150℃,吸水性聚合物颗粒在热后处理过程中的温度低于100℃且吸水性聚合物颗粒在流化床中的停留时间为60至300分钟。

[0024] 吸水性聚合物颗粒在通常不溶于水但在水中可溶胀。

[0025] 单体a) 优选为水溶性的,即在23℃下在水中的溶解度通常为至少1g/100g水,优选至少5g/100g水,更优选至少25g/100g水,最优选至少35g/100g水。

[0026] 合适的单体a) 为,例如,烯键式不饱和羧酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸和衣康酸。特别优选的单体为丙烯酸和甲基丙烯酸。极特别优选的是丙烯酸。

[0027] 其他合适的单体a) 为,例如,烯键式不饱和磺酸,如乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)。

[0028] 杂质可对聚合具有重要影响。优选的是特别纯化的单体a)。有用的纯化方法公开于WO 2002/055469 A1、WO 2003/078378 A1和WO2004/035514 A1中。合适的单体a) 为根据WO 2004/035514A1纯化的丙烯酸,其具有99.8460重量%的丙烯酸、0.0950重量%的乙酸、0.0332重量%的水、0.0203重量%的丙酸、0.0001重量%的糠醛、0.0001重量%的马来酸酐、0.0003重量%的二丙烯酸和0.0050%的氢醌单甲醚。

[0029] 由于热分解,聚合的二丙烯酸是残留单体的一种来源。如果所述方法过程中的温度低,则二丙烯酸的浓度不再重要,且具有更高浓度(即500至10000ppm)二丙烯酸的丙烯酸可用于本发明方法。

[0030] 丙烯酸和/或其盐在单体a) 的总量中的含量优选为至少50摩尔%,更优选至少90摩尔/%,最优选至少95摩尔%。

[0031] 所述单体a) 的酸基通常部分地被中和,优选中和到25至85摩尔%的程度,优选到50至80摩尔%,更优选60至75摩尔%的程度,为此可使用常规中和剂,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。还可使用氨或有机胺(例如三乙醇胺)代替碱金属盐。还可使用粉状、浆状或溶液状的镁、钙、锶、锌或铝的氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐和氢氧化物及任何上述中和剂的混合物。混合物的实例是铝酸钠的溶液。特别优选的碱金属是钠和钾,但极特别优选的是氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠,及其混

合物。通常,所述中和通过混入作为水溶液、作为熔体或也优选作为固体的中和剂完成。例如,含水量明显低于50重量%的氢氧化钠可以熔点高于23℃的蜡状材料形式存在。在此情况下,可以片状材料或在高温下的熔体的形式计量添加。

[0032] 为了稳定的目的,可任选地向单体溶液或向其原材料中添加一种或多种用于掩蔽金属离子(例如铁离子)的螯合剂。合适的螯合剂为,例如,碱金属柠檬酸盐、柠檬酸、碱金属酒石酸盐、碱金属乳酸盐和甘醇酸盐、三磷酸五钠、乙二胺四乙酸盐、氨三乙酸,及所有已知的商品名为**Trilon®**的螯合剂,例如**Trilon®C**(二亚乙基三胺五乙酸五钠)、**Trilon®D**((羟乙基)乙二胺三乙酸三钠)和**Trilon®M**(甲基甘氨酸二乙酸)。

[0033] 单体a)通常包含阻聚剂(优选氢醌单醚)作为储存抑制剂。

[0034] 单体溶液优选包含最高达250重量ppm,更优选不高于130重量ppm,最优选不高于70重量ppm,优选不低于10重量ppm,更优选不低于30重量ppm及特别是约50重量ppm的氢醌单醚,各自基于丙烯酸计,其中丙烯酸盐计作丙烯酸。例如,所述单体溶液可使用具有合适的氢醌单醚含量的丙烯酸制备。然而,所述氢醌单醚还可通过吸收(例如在活性炭上吸收)而从单体溶液中去掉。

[0035] 优选的氢醌单醚为氢醌单甲醚(MEHQ)和/或 α -生育酚(维生素E)。

[0036] 合适的交联剂b)为具有至少两个适于交联的基团的化合物。所述基团为,例如,可通过自由基机理聚合至聚合物链的烯键式不饱和基团,以及可与单体a)的酸基形成共价键的官能团。此外,可与单体a)的至少两个酸基形成配位键的多价金属离子也是合适的交联剂b)。

[0037] 交联剂b)优选为具有至少两个可通过自由基机理聚合至聚合物网络的可聚合基团的化合物。合适的交联剂b)为,例如,记载于EP 0 530 438 A1中的乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙基氯化铵、四烯丙氧基乙烷;记载于EP 0 547 874 A1、EP 0 559 476 A1、EP 0632 068 A1、WO 93/21237 A1、WO 2003/104299 A1、WO2003/104300 A1、WO 2003/104301 A1中和DE 10331450 A1中的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯;记载于DE 103 314 56 A1和DE 103 55 401 A1中的混合的丙烯酸酯,其除了丙烯酸酯基团外还包含其他烯键式不饱和基团;或记载于例如DE 19543 368 A1、DE 196 46 484 A1、WO 90/15830 A1和WO2002/32962 A2中的交联剂混合物。

[0038] 合适的交联剂b)特别为季戊四醇三烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷、聚乙二醇二烯丙醚(基于分子量在400和20000g/mol之间的聚乙二醇)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、15重乙氧基化三羟甲基丙烷、聚乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三烯丙基胺。

[0039] 极特别优选的交联剂b)为聚乙氧基化甘油和/或聚丙氧基化甘油,其已用丙烯酸或甲基丙烯酸酯化以得到二丙烯酸酯或三丙烯酸酯,如在例如WO2003/104301 A1中有所记载。3至18重乙氧基化甘油的二丙烯酸酯和/或三丙烯酸酯是特别有利的。极特别优选1至5重乙氧基化甘油和/或丙氧基化甘油的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯。最优选3至5重乙氧基化甘油和/或丙氧基化甘油的三丙烯酸酯,且特别是3重乙氧基化甘油的三丙烯酸酯。

[0040] 交联剂b)的量优选为0.05至1.5重量%,更优选0.1至1重量%,最优选0.3至0.6重量%,各自基于单体a)计。当交联剂b)的量增加时,离心保留容量(CRC)降低,并且在21.0g/cm²压力下的吸收(AUL)经过一个最大值。

[0041] 所用引发剂c)可为在聚合条件下分解成自由基的所有化合物,例如过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢、过硫酸盐、偶氮化合物和氧化还原引发剂。优选使用水溶性引发剂。在一些情况下,使用多种引发剂的混合物是有利的,例如过氧化氢和过二硫酸钠或过二硫酸钾的混合物。过氧化氢和过二硫酸钠的混合物可以任意比例使用。引发剂c)应为水溶性的。

[0042] 特别优选的引发剂c)为偶氮引发剂,例如2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸化物、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸化物、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)钠盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)-丙酰胺和2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸化物;和光引发剂,如2-羟基-2-甲基苯基乙基酮和1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮;氧化还原引发剂,如过硫酸钠/羟甲基亚磺酸、过二硫酸铵/羟甲基亚磺酸、过氧化氢/羟甲基亚磺酸、过硫酸钠/抗坏血酸、过二硫酸铵/抗坏血酸和过氧化氢/抗坏血酸;光引发剂,如1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮,及其混合物。然而,所用的还原组分优选为2-羟基-2-亚磺酸基乙酸的钠盐、2-羟基-2-磺酸基乙酸的二钠盐和亚硫酸氢钠的混合物。这种混合物可作为 **Brüggolite®FF6**和**Brüggolite®FF7** (Brüggemann Chemicals;Heilbronn;Germany) 获得。当然还可在本发明的范围内使用纯化的2-羟基-2-亚磺酸基乙酸和2-羟基-2-磺酸基乙酸的盐或酸——2-羟基-2-磺酸基乙酸可作为钠盐以商品名**Blancolen®** (Brüggemann Chemicals;Heilbronn;Germany) 获得。

[0043] 待用的过硫酸盐c₁)的量低于0.3重量%,优选为0.01至0.25重量%,更优选0.05至0.2重量%,最优选0.1至0.15重量%,各自基于单体a)计。如果过硫酸盐的量太低,则不能实现足够低水平的残留单体。如果过硫酸盐的量太高,则吸水性聚合物颗粒没有足够的白度。

[0044] 待用的偶氮引发剂c₂)的量为至少0.05重量%,优选0.1至2重量%,更优选0.15至1重量%,最优选0.2至0.5重量%,各自基于单体a)计。如果偶氮引发剂的量太低,则不能实现高的离心保留容量(CRC)。如果偶氮引发剂的量太高,则该方法变得太贵。

[0045] 可与单体a)共聚的烯键式不饱和单体d)的实例为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、单丙烯酸丁二醇酯、单甲基丙烯酸丁二醇酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基丙酯和甲基丙烯酸二乙基氨基丙酯。

[0046] 有用的水溶性聚合物e)包括聚乙烯醇、包含酸性侧基的改性聚乙烯醇,例如 **Poval®K** (Kuraray Europe GmbH;Frankfurt;Germany)、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉、淀粉衍生物、改性纤维素(如甲基纤维素、羧甲基纤维素或羟乙基纤维素)、明胶、聚乙二醇或聚丙烯酸、聚酯和聚酰胺、聚乳酸、聚乙烯胺,聚烯丙胺、可作为 **Sokalan®** (BASF SE; Ludwigshafen;Germany) 得到的丙烯酸和马来酸的水溶性共聚物,优选淀粉、淀粉衍生物和改性纤维素。

[0047] 为了最佳作用,优选的阻聚剂需要溶解氧。因此,单体溶液可在聚合前通过惰性化(即通入惰性气体,优选氮气)去除溶解氧。还可通过加入还原剂降低溶解氧的浓度。单体溶液的氧含量优选在聚合前降低至低于1重量ppm,更优选低于0.5重量ppm。

[0048] 单体溶液的水含量优选低于65重量%,优先低于62重量%,更优选低于60重量%,

最优选低于58重量%。

[0049] 在20℃下,单体溶液的动态粘度优选为0.002至0.02Pa·s,更优选0.004至0.015Pa·s,最优选0.005至0.01Pa·s。液滴形成中的平均液滴直径随着动态粘度的增加而增加。

[0050] 在20℃下,单体溶液的密度优选为1至1.3g/cm³,更优选1.05至1.25g/cm³,最优选1.1至1.2g/cm³。

[0051] 在20℃下,单体溶液的表面张力为0.02至0.06N/m,更优选0.03至0.05N/m,最优选0.035至0.045N/m。液滴形成中的平均液滴直径随着表面张力的增加而增加。

[0052] 聚合

[0053] 所述吸水性聚合物颗粒通过例如使用记载于WO 2008/040715A2、WO 2008/052971 A1、WO 2008/069639 A1和WO 2008/086976 A1中的系统在周围经加热的气相中聚合单体的液滴制备。

[0054] 所述液滴优选借助于液滴板(droplet plate)产生。液滴板是一种具有许多孔的板,液体从顶部进入孔。可振荡液滴板或者液体,从而在液滴板下侧的各孔处产生一连串理想的单分散液滴。在一个优选的实施方案中,不振动所述液滴板。

[0055] 在本发明的范围内还可使用两种或多种具有不同孔径的液滴板,以便可制备一系列所需的颗粒尺寸。优选每个液滴板仅带有一种孔径,然而在一个板中的混合孔径也是可以的。

[0056] 所述孔的数目和尺寸根据所需的容量和液滴尺寸进行选择。液滴直径通常为孔径的1.9倍。本文中重要的是待液滴化的液体不能过快地通过孔且孔上的压降不能过大。否则液体不会被液滴化,而是由于高动能而打碎液体射流(喷雾)。在本发明一个优选的实施方案中,压降为4至5巴。基于每孔的生产量和孔径的雷诺数(Reynolds number)优选低于2000,优先低于1600,更优选低于1400且最优选低于1200。

[0057] 液滴板的下侧至少部分地具有优选为至少60°,更优选至少75°且最优选至少90°的与水的接触角。

[0058] 接触角是液体(特别是水)与表面的润湿特性的量度,并可使用常规方法——例如根据ASTM D 5725——测定。低接触角表示良好的润湿性,而高接触角表示润湿性差。

[0059] 液滴板还可由与水具有较低接触角的材料(例如德国建筑材料编号为1.4571的钢)组成,并用与水具有较大接触角的材料涂覆。

[0060] 有用的涂料包括例如氟聚合物,如全氟烷氧基乙烯、聚四氟乙烯、乙烯-氯三氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物和氟化聚乙烯。

[0061] 涂料可作为分散体施用于基底,在这种情况下溶剂随后被蒸发除去并对涂层进行热处理。对于聚四氟乙烯而言,该过程记载于例如US-3,243,321中。

[0062] 其他涂覆方法可在“Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”(最新的第六版,2000电子发行)电子版中的词条“Thin Films”下找到。

[0063] 所述涂料还可在化学镍化过程中加到镍层中。

[0064] 所述液滴板差的润湿性导致窄液滴尺寸分布的单分散液滴的产生。

[0065] 所述液滴板优选具有至少5个,更优选至少25个,最优选至少50个且优选最高达750个,更优选最高达500个孔,最优选最高达250个孔。孔的直径根据所需的液滴尺寸进行

调节。

[0066] 所述孔的间距通常为5至50mm,优选6至40mm,更优选7至30mm,最优选8至25mm。更小间距的孔可引起聚合液滴的团聚。

[0067] 所述孔的直径优选为50至500 μm ,更优选100至300 μm ,最优选150至250 μm 。

[0068] 为了优化平均粒径,可使用具有不同孔径的液滴板。所述变化可通过一个板上的不同孔或通过使用不同的板进行,其中各板具有不同的孔径。平均颗粒尺寸分布可为单模态的(monomodal)、双模态的(bimodal)或多模态的(multimodal)。最优选其为单模态的或双模态的。

[0069] 单体溶液通过所述孔时的温度优选为5至80 $^{\circ}\text{C}$,更优选10至70 $^{\circ}\text{C}$,最优选30至60 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0070] 载气流经反应区。载气可以并流的方式通过反应区被引导至自由降落的单体溶液的液滴,即自上而下。一次通过后,所述气体优选至少部分地,优选至少50%,更优选至少75%作为循环气体再循环至反应区。通常,一部分载气在每次通过之后排出,优选最高达10%,更优选最高达3%且最优选最高达1%。

[0071] 载气的氧含量优选为0.1至15体积%,更优选1至10体积%,最优选2至7重量%。在本发明的范围内还可使用不含氧气的载气。

[0072] 除了氧气之外,载气优选包含氮气。该气体的氮含量优选为至少80体积%,更优选至少90体积%,最优选至少95体积%。其他可能的载气可选自二氧化碳、氩气、氙气、氦气、氟气、氦气、六氟化硫。可使用载气的任意混合物。所述载气还可载有水和/或丙烯酸蒸气。

[0073] 优选调节气体速度,以使反应区中的流动是定向的,例如,不存在与总体流动方向相反的对流,且气体速度优选为0.1至2.5m/s,更优选0.3至1.5m/s,甚至更优选0.5至1.2m/s,最优选0.7至0.9m/s。

[0074] 气体入口温度(即气体进入反应区的温度)优选为160至200 $^{\circ}\text{C}$,更优选165至195 $^{\circ}\text{C}$,甚至更优选170至190 $^{\circ}\text{C}$,最优选175至185 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0075] 进入反应区的气体的蒸汽含量优选为0.01至0.15kg/kg干燥气体,更优选0.02至0.12kg/kg干燥气体,最优选0.03至0.10kg/kg干燥气体。

[0076] 所述气体入口温度以这样一种方式进行控制,即气体出口温度(即气体离开反应区的温度)低于150 $^{\circ}\text{C}$,优选90至140 $^{\circ}\text{C}$,更优选100至130 $^{\circ}\text{C}$,甚至更优选105至125 $^{\circ}\text{C}$,最优选110至120 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0077] 离开反应区的气体的蒸汽含量优选为0.02至0.30kg/kg干燥气体,更优选0.04至0.28kg/kg干燥气体,最优选0.05至0.25kg/kg干燥气体。

[0078] 所述吸水性聚合物颗粒可分为三类:类型1的吸水性聚合物颗粒是具有一个空腔的颗粒,类型2的吸水性聚合物颗粒是具有多于一个空腔的颗粒,且类型3的吸水性聚合物颗粒是没有可见空腔的实心颗粒。

[0079] 所述吸水性聚合物颗粒的形态可通过聚合期间的反应条件进行控制。含有大量的具有一个空腔的颗粒(类型1)的吸水性聚合物颗粒可通过使用低的气体速度和高的气体出口温度来制备。含有大量的具有多于一个空腔的颗粒(类型2)的吸水性聚合物颗粒可通过使用高的气体速度和低的气体出口温度来制备。

[0080] 具有多于一个空腔的吸水性聚合物颗粒(类型2)显示出改进的机械稳定性。

[0081] 所述反应可在高压下或在减压下——优选低于环境压力1至100毫巴,更优选低于环境压力1.5至50毫巴,最优选低于环境压力2至10毫巴下——进行。

[0082] 反应尾气(即离开反应区的气体)可在热交换器中冷却。这会使水和未聚合的单体a)冷凝。然后可将所述反应尾气至少部分地再加热并作为循环气体再循环至反应区。可排出一部分的反应尾气并被新鲜气体替代,在这种情况下存在于反应尾气中的水和未聚合的单体a)可被去除并再循环。

[0083] 特别优选的是热集成系统,即将尾气冷却中的一部分废热用于加热循环气体。

[0084] 反应器壁上的沉积物可通过使用任何可用的振动或震动装置去除。

[0085] 反应器可进行跟踪加热(trace-heat)。在此情况下,所述跟踪加热可这样调节以使壁温高于内表面温度至少5℃,并可靠地防止表面上的冷凝。

[0086] 热后处理

[0087] 所形成的吸水性聚合物颗粒在流化床中进行热后处理。在本发明的一个优选实施方案中,使用内部流化床。内部流化床意指液滴化聚合的产物在反应区下面的流化床中聚集。

[0088] 所述残留单体可在热后处理过程中去除。在本文中重要的是吸水性聚合物颗粒不能太干。在过分干的颗粒的情况下,所述残留单体减少并不明显。过高的水含量增加吸水性聚合物颗粒的结块倾向。

[0089] 在流化状态下,聚合物颗粒的动能大于聚合物颗粒之间的内聚力(cohesion potential)或粘附力(adhesion potential)。

[0090] 所述流化状态可通过流化床实现。在该流化床中,具有向上的朝向吸水性聚合物颗粒的流动,以使颗粒形成流化床。所述流化床的高度通过气体速率(gas rate)和气体速度——即通过流化床的压降(气体的动能)来调节。

[0091] 流化床中气流的速度优选为0.3至2.5m/s,更优选0.4至2.0m/s,最优选0.5至1.5m/s。

[0092] 内部流化床的底部上的压降优选为1至100毫巴,更优选3至50毫巴,最优选5至25毫巴。

[0093] 热后处理结束时吸水性聚合物颗粒的含湿量(moisture content)优选为1至20重量%,更优选2至15重量%,甚至更优选3至12重量%,最优选5至8重量%。

[0094] 吸水性聚合物颗粒在热后处理过程中的温度为20至120℃,优选40至100℃,更优选50至95℃,甚至更优选55至90℃,最优选60至80℃。

[0095] 在内部流化床中的平均停留时间为10至300分钟,优选60至270分钟,更优选40至250分钟,最优选120至240分钟。

[0096] 所述流化床的条件可这样调节以使离开流化床的吸水性聚合物的残留单体的水平优选为0.1至5重量%,更优选0.15至3重量%,最优选0.2至2重量%。

[0097] 所述气体的蒸汽含量优选为0.005至0.25kg/kg干燥气体,更优选0.01至0.2kg/kg干燥气体,最优选0.02至0.15kg/kg干燥气体。

[0098] 通过使用额外的蒸汽可调节流化床的条件,以使离开内部流化床的吸水性聚合物的残留单体的水平优选为0.0001至1重量%,更优选0.0005至0.5重量%,最优选0.001至0.2重量%。

[0099] 在本发明的一个优选实施方案中,所述热后处理全部或至少部分地在外部流化床中进行。外部流化床的操作条件在上述内部流化床的范围内。

[0100] 残留单体的水平还可通过在记载于WO 2011/117215 A1中的具有旋转混合工具的混合器中的额外的热后处理来降低。

[0101] 所述吸水性聚合物颗粒的形态还可通过热后处理期间的反应条件来控制。含有大量的具有一个空腔的颗粒(类型1)的吸水性聚合物颗粒可通过使用高的生产温度和短的停留时间来制备。含有大量的具有多于一个空腔的颗粒(类型2)的吸水性聚合物颗粒可通过使用低的生产温度和长的停留时间来制备。

[0102] 本发明基于以下事实:热后处理对所形成的吸水性聚合物颗粒的形态具有重要影响。具有优异的特性的吸水性聚合物颗粒可通过调节热后处理的条件来制备。

[0103] 表面后交联

[0104] 在本发明中,吸水性聚合物颗粒可进行表面后交联,以进一步改进性能。

[0105] 表面后交联剂是包含可与聚合物颗粒的羧酸酯基形成至少两个共价键的基团的化合物。合适的化合物为,例如,记载于EP 0 083 022 A2、EP 0 543 303 A1和EP 0 937 736 A2中的多官能胺、多官能酰胺基胺、多官能环氧化物;记载于DE 33 14 019 A1、DE 35 23 617 A1和EP 0 450922 A2中的双官能醇或多官能醇;或记载于DE 102 04 938 A1和US6,239,230中的 β -羟烷基酰胺。还可使用环氧乙烷、氮丙啶、缩水甘油、氧杂环丁烷及其衍生物。

[0106] 聚乙烯胺、聚酰胺基胺和聚乙烯醇是多官能聚合表面后交联剂的实例。

[0107] 此外,作为合适的后交联剂,DE 40 20 780C1记载了环状碳酸酯;DE 198 07 502 A1记载了2-噁唑烷酮及其衍生物,例如2-羟乙基-2-噁唑烷酮;DE 198 07 992 C1记载了双-2-噁唑烷酮和多-2-噁唑烷酮;DE198 54 573 A1记载了2-氧代四氢化-1,3-噁嗪及其衍生物;DE 198 54574 A1记载了N-酰基-2-噁唑烷酮;DE 102 04 937 A1记载了环脲;DE103 34 584 A1记载了双环酰胺缩醛;EP 1 199 327 A2记载了氧杂环丁烷和环脲;以及WO2003/31482 A1记载了吗啉-2,3-二酮及其衍生物。

[0108] 特别优选的后交联剂为碳酸亚乙酯、碳酸甘油酯;丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇的混合物;1,3-丙二醇和1,4-丁二醇的混合物;乙二醇二缩水甘油醚;以及聚酰胺与表氯醇的反应产物。

[0109] 极特别优选的后交联剂为2-羟乙基-2-噁唑烷酮、2-噁唑烷酮、碳酸亚乙酯和1,3-丙二醇。

[0110] 此外,还可使用记载于DE 3713601 A1中的包含额外的可聚合烯键式不饱和基团的表面后交联剂。

[0111] 后交联剂的量优选为0.001至2重量%,更优选0.02至1重量%,最优选0.05至0.2重量%,各自基于聚合物计。

[0112] 在热表面后交联前的吸水性聚合物颗粒的含湿量优选为1至20重量%,更优选2至15重量%,最优选3至10重量%。

[0113] 碳酸亚烷基酯的量优选为0.1至10重量%,更优选0.5至7.5重量%,最优选1.0至5重量%,各自基于聚合物计。

[0114] 用碳酸亚烷基酯涂覆前的吸水性聚合物颗粒中的残留单体的含量在0.1至10重

量%，优选0.15至7.5重量%，更优选0.2至5重量%，最优选0.25至2.5重量%的范围内。

[0115] 在本发明的一个优选的实施方案中，除了表面后交联剂之外，还在热表面后交联之前、期间或之后将多价阳离子施用于颗粒表面。

[0116] 可用于本发明方法中的多价阳离子为，例如，二价阳离子，如锌、镁、钙、铁和锶的阳离子；三价阳离子，如铝、铁、铬、稀土元素和锰的阳离子；四价阳离子，如钛和锆的阳离子，及其混合物。可能的抗衡离子为氯离子、溴离子、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、碳酸氢根、硝酸根、氢氧根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根和羧酸根（如乙酸根、乙醇酸根、酒石酸根、甲酸根、丙酸根、3-羟基丙酸根、乳酰胺根（lactamide）和乳酸根）及其混合物。优选硫酸铝、乙酸铝和乳酸铝。除了金属盐外，还可使用多胺和/或聚合的胺作为多价阳离子。除了上述金属盐和/或多胺的任意混合物之外还可使用单独的金属盐。

[0117] 优选的多价阳离子和对应的阴离子公开于W0 2012/045705 A1中并明确地通过引证的方式纳入本说明书中。优选的聚乙烯胺公开于W02004/024816 A1中并明确地通过引用的方式纳入本说明书中。

[0118] 多价阳离子的用量为，例如，0.001至1.5重量%，优选0.005至1重量%，更优选0.02至0.8重量%，各自基于聚合物计。

[0119] 所述多价阳离子的添加可在表面后交联之前、之后或过程中进行。根据所用的制剂和操作条件，可以获得均匀表面涂覆和均匀分布的多价阳离子或不均匀的通常斑点状涂覆。涂覆的类型和它们之间的任意配合在本发明的范围内是有用的。

[0120] 所述表面后交联通常以这样一种方式进行：将表面后交联剂的溶液喷至水凝胶或干燥的聚合物颗粒上。在喷施之后，将涂有表面后交联剂的聚合物颗粒热干燥并冷却。

[0121] 表面后交联剂溶液的喷施优选在带有移动混合工具的混合器中进行，混合器如螺杆混合器、盘式混合器和桨式混合器。合适的混合器为，例如，立式Schugi **Flexomix®**混合器（Hosokawa Micron BV;Doetinchem;the Netherlands）、**Turbolizers®**混合器（Hosokawa Micron BV;Doetinchem;the Netherlands）、卧式**Pflugschar®**犁铧混合器（Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH;Paderborn;Germany）、Vrieco-Nauta连续混合器（Hosokawa Micron BV;Doetinchem;the Netherlands）、Processall Mixmill混合器（Processall Incorporated;Cincinnati;US）和Ruberg连续流混合器（Gebrüder Ruberg GmbH&Co KG,Nieheim,Germany）。优选Ruberg连续流混合器和卧式**Pflugschar®**犁铧式混合器。还可将表面后交联剂溶液喷施至流化床中。

[0122] 还可在热后处理期间将表面后交联剂的溶液喷施于吸水性聚合物颗粒上。在这种情况下，可将表面后交联剂作为一部分或以几部分的方式沿着热后处理混合器的轴添加。在一个实施方案中，优选在热后处理步骤的结束时添加表面后交联剂。作为热后处理步骤期间添加表面后交联剂溶液的特别的优点，可消除或降低单独的表面后交联剂添加混合器的工艺投入。

[0123] 表面后交联剂通常以水溶液的形式使用。非水溶剂的添加可用于调节表面后交联剂进入聚合物颗粒的渗透深度。

[0124] 热表面后交联优选在接触式干燥器、更优选桨式干燥器、最优选盘式干燥器中进

行。合适的干燥器为,例如,Hosokawa **Bepex**®卧式桨式干燥器(Hosokawa Micron GmbH; Leingarten;Germany)、Hosokawa **Bepex**®盘式干燥器(Hosokawa Micron GmbH; Leingarten;Germany)、**Holo-Flite**®干燥器(Metso Minerals Industries Inc.; Danville;U.S.A.)和Nara桨式干燥器(NARA Machinery Europe;Frechen;Germany)。优选Nara桨式干燥器以及——例如在低方法温度(<160℃)的情况下,当使用多官能环氧化物时——**Holo-Flite**®干燥器。此外,还可使用流化床干燥器。在流化床干燥器的情况下,与其他实施方案相比可缩短反应时间。

[0125] 此外,当使用卧式干燥器时,通常有利的是设置所述干燥器相对于地面抬起几度的倾斜角,以便产生适当的产物流通过干燥器。所述角度可为固定的或可为可调的,且通常在0至10度,优选1至6度,最优选2至4度之间。

[0126] 在本发明的一个实施方案中,使用在一个装置中具有两个不同的加热区的接触式干燥器。例如可用只具有一个加热区或具有两个加热区的Nara桨式干燥器。使用两个或多个加热区的干燥器的优点是可结合热后处理的不同阶段和/或表面后交联的不同阶段。

[0127] 在本发明的一个优选实施方案中,使用具有一个热第一加热区的接触式干燥器,在相同的干燥器中所述第一加热区的后面是保温区。该设置使第一加热区中的产物温度快速升高产物并使多余的液体蒸发,而所述干燥器的剩余部分仅仅保持产物温度稳定以完成反应。

[0128] 在本发明的另一个优选的实施方案中,使用具有暖第一加热区的接触式干燥器,所述暖第一加热区后面是热加热区。在第一暖区中进行或完成热后处理,而所述表面后交联在随后的热区中进行。

[0129] 在一个典型的实施方案中,使用仅具有一个温度区的桨式加热器。

[0130] 本领域的技术人员将根据所需的最终产物性能和可由聚合步骤得到的基础聚合物品质选择这些设置中的任一种。

[0131] 所述热表面后交联可在混合器本身中通过加热夹套、吹入暖空气或蒸汽来进行。同样合适的是下游干燥器,例如柜式干燥器、回转管式炉或可加热螺杆。特别有利的是在流化床干燥器中进行混合和干燥。

[0132] 优选的热表面后交联温度范围为100至180℃,优选120至170℃,更优选130至165℃,最优选140至160℃。在该温度下在反应混合器或干燥器中优选的停留时间优选为至少5分钟,更优选至少20分钟,最优选至少40分钟,且通常至多120分钟。

[0133] 优选在热表面后交联之后冷却聚合物颗粒。所述冷却优选在接触式冷却器、更优选桨式冷却器、最优选盘式冷却器中进行。合适的冷却器为,例如,Hosokawa **Bepex**®卧式桨式冷却器(Hosokawa Micron GmbH;Leingarten;Germany)、Hosokawa **Bepex**®盘式冷却器(Hosokawa Micron GmbH;Leingarten;Germany)、**Holo-Flite**®冷却器(Metso Minerals Industries Inc.;Danville;U.S.A.)以及Nara桨式冷却器(NARA Machinery Europe;Frechen;Germany)。此外,还可使用流化床冷却器。

[0134] 在冷却器中,所述聚合物颗粒冷却至在20至150℃,优选40至120℃,更优选60至100℃,最优选70至90℃范围内的温度。优选使用温水进行冷却——特别是当使用接触式冷

却器时。

[0135] 涂覆

[0136] 为了改善特性,可涂覆和/或任选地润湿吸水性聚合物颗粒。用于热后处理的内部流化床、外部流化床和/或外部混合器,和/或单独的涂覆器(混合器)可用于涂覆吸水性聚合物颗粒。此外,冷却器和/或单独的涂覆器(混合器)可用于涂覆/润湿表面后交联的吸水性聚合物颗粒。用于控制捕获特性(acquisition behavior)和改进渗透性(SFC或GBP)的合适的涂料为,例如无机惰性物质,如不溶于水的金属盐,有机聚合物、阳离子聚合物、阴离子聚合物和多价金属阳离子。用于提高颜色稳定性的合适的涂料为,例如还原剂、螯合剂和抗氧化剂。用于粘尘的合适的涂料为例如多元醇。用于抵抗聚合物颗粒的不期望的结块倾向的合适的涂料为例如热解法二氧化硅,如 **Aerosil®200**;以及表面活性剂,如 **Span®20**。优选的涂料为二羟基单乙酸铝、硫酸铝、乳酸铝、3-羟基丙酸铝、乙酸铝、柠檬酸或其水溶性盐、二磷酸和单磷酸或其水溶性盐、**Blancolen®**、**Brüggolite®FF7**、**Cublen®** 和 **Span®20**。

[0137] 此外,如果使用上述酸的盐而不是游离酸,则优选的盐为碱金属盐、碱土金属盐、铝盐、镓盐、钛盐、锌盐和铵盐。

[0138] 商品名为 **Cublen®** (Zschimmer&Schwarz Mohsdorf GmbH&Co KG; **Burgstädt**; Germany) 的以下酸和/或其碱金属盐(优选Na盐和K盐)是可用的且可在本发明的范围内用于例如赋予最终产物颜色稳定性:

[0139] 1-羟基乙烷-1,1-二磷酸、氨基-三(亚甲基磷酸)、乙二胺-四(亚甲基磷酸)、二亚乙基三胺-五(亚甲基磷酸)、六亚甲基二胺-四(亚甲基磷酸)、羟乙基-氨基-二(亚甲基磷酸)、2-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸、双(六亚甲基三胺五(亚甲基磷酸))。

[0140] 最优选使用1-羟基乙烷-1,1-二磷酸或其与钠、钾或铵的盐。可使用上述 **Cublenes®** 的任意混合物。

[0141] 或者,可将任何上述聚合中使用的螯合剂涂覆至最终产物上。

[0142] 合适的无机惰性物质为硅酸盐(如蒙脱石、高岭土和滑石)、沸石、活性炭、聚硅酸、碳酸镁、碳酸钙、磷酸钙、硫酸钡、氧化铝、二氧化钛和氧化亚铁(II)。优选使用聚硅酸,其根据制备方式分为沉淀二氧化硅和热解法二氧化硅。这两种变体分别以商品名 **Silica FK**、**Sipernat®**、**Wessalon®** (沉淀二氧化硅) 和 **Aerosil®** (热解法二氧化硅) 市售可得。无机惰性物质可作为水性分散剂或水混溶性分散剂中的分散体或以其自身形式来使用。

[0143] 当用无机惰性物质涂覆吸水性聚合颗粒时,无机惰性物质的用量优选为0.05至5重量%,更优选0.1至1.5重量%,最优选0.3至1重量%,基于吸水性聚合物颗粒计。

[0144] 合适的有机聚合物为聚甲基丙烯酸烷基酯或热塑性塑料,如聚氯乙烯、基于聚乙烯、聚丙烯的蜡、聚酰胺或聚四氟乙烯。其他实例为苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物或苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。另一个实例为带有硅烷醇(silanol)基团的聚乙烯醇,其可以商品名 **Poval®R** (Kuraray Europe GmbH; Frankfurt; Germany) 获得。

[0145] 合适的阳离子聚合物为聚亚烷基多胺、聚丙烯酰胺的阳离子衍生物、聚乙烯亚胺和聚季铵。

[0146] 聚季铵为,例如,己二胺、二甲胺和表氯醇的缩合产物,二甲胺和表氯醇的缩合产物,羟乙基纤维素和二烯丙基二甲基氯化铵的共聚物,丙烯酰胺和 α -甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物,羟乙基纤维素、表氯醇和三甲胺的缩合产物,二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物,和表氯醇与酰胺基胺的加成产物。此外,聚季铵可通过使硫酸二甲酯与聚合物(如聚乙烯亚胺、乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的共聚物、或者甲基丙烯酸乙酯与甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯的共聚物)反应而获得。所述聚季铵可在较宽的分子量范围内获得。

[0147] 然而,还可在颗粒表面形成阳离子聚合物,其可通过可与自身形成网络的试剂,如表氯醇与聚酰胺基胺的加成产物,或通过使用可与所添加的交联剂反应的阳离子聚合物(如聚胺或聚亚胺)与聚环氧化物、多官能酯、多官能酸或多官能(甲基)丙烯酸酯而形成。

[0148] 可使用所有具有伯氨基或仲氨基的多官能胺,如聚乙烯亚胺、聚烯丙基胺和多熔素(polylysine)。本发明方法喷施的液体优选包含至少一种多胺,例如聚乙烯胺或部分水解的聚乙烯基甲酰胺。

[0149] 所述阳离子聚合物可作为水性溶剂或与水混溶性溶剂中的溶液、作为水性分散剂或与水混溶性分散剂中的分散体或以其本身形式使用。

[0150] 当用阳离子聚合物涂覆吸水性聚合物颗粒时,阳离子聚合物的用量常常不低于0.001重量%,通常不低于0.01重量%,优选0.1至15重量%,更优选0.5至10重量%,最优选为1至5重量%,基于吸水聚合物颗粒计。

[0151] 合适的阴离子聚合物为聚丙烯酸酯(以酸的形式或部分中和为盐的形式)、丙烯酸和马来酸的共聚物(其可以商品名 **Sokalan®** (BASF SE; Ludwigshafen; Germany) 获得)、以及具有固有的(built in)的离子电荷的聚乙烯醇,其可以商品名 **Poval®K** (Kuraray Europe GmbH; Frankfurt; Germany) 获得。

[0152] 合适的多价金属阳离子为 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mn^{2+} 、 $Fe^{2+/3+}$ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 $Cu^{+/2+}$ 、 Zn^{2+} 、 Y^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Ag^{+} 、 La^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Hf^{4+} 和 $Au^{+/3+}$; 优选的金属阳离子为 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 和 La^{3+} ; 特别优选的金属阳离子为 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Zr^{4+} 。所述金属阳离子可单独使用或彼此混合使用。上述金属阳离子的合适的金属盐是所有在待用溶剂中具有足够的溶解度的那些。特别合适的金属盐具有弱络合性的阴离子,如氯离子、氢氧根、碳酸根、乙酸根、甲酸根、丙酸根、硝酸根和硫酸根。金属盐优选地以溶液或以稳定的水性胶态分散体的形式使用。用于金属盐的溶剂可为水、醇、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷及其混合物。特别优选水和水/醇混合物,如水/甲醇、水/异丙醇、水/1,3-丙二醇、水/1,2-丙二醇/1,4-丁二醇或水/丙二醇。

[0153] 当用多价金属阳离子涂覆吸水性聚合物颗粒时,多价金属阳离子的用量优选为0.05至5重量%,更优选0.1至1.5重量%,最优选0.3至1重量%,基于吸水性聚合物颗粒计。

[0154] 合适的还原剂为,例如,亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、亚磺酸及其盐、抗坏血酸、次磷酸钠、亚磷酸钠和次膦酸及其盐。然而,优选次磷酸的盐,例如次磷酸钠; 亚磺酸的盐,例如2-羟基-2-亚磺酸基乙酸的二钠盐; 以及醛的加成产物,例如2-羟基-2-磺酸基乙酸的二钠盐。然而,所用的还原剂可为2-羟基-2-亚磺酸基乙酸的钠盐、2-羟基-2-磺酸基乙酸的二钠盐和亚硫酸氢钠的混合物。这种混合物可以 **Brüggolite®FF6** 和

Brüggolite®FF7 (Brüggemann Chemicals;Heilbronn;Germany) 获得。还可用的是纯化的2-羟基-2-磺酸基乙酸及其钠盐,可以商品名**Blancolen®**购自相同的公司。

[0155] 所述还原剂通常以在合适溶剂(优选水)中的溶液的形式使用。所述还原剂可以纯物质或上述还原剂的任意混合物的形式使用。

[0156] 当用还原剂涂覆吸水性聚合物颗粒时,还原剂的用量优选为0.01至5重量%,更优选0.05至2重量%,最优选0.1至1重量%,基于吸水性聚合物颗粒计。

[0157] 合适的多元醇是分子量为400至20000g/mol的聚乙二醇、聚甘油、3至100重乙氧基化多元醇,如三羟甲基丙烷、甘油、山梨醇和新戊二醇。特别合适的多元醇是7至20重乙氧基化甘油或三羟甲基丙烷,例如Polyol TP **70®** (Perstorp AB,Perstorp,Sweden)。三羟甲基丙烷的优点具体在于它们只不显著地降低吸水性聚合物颗粒的水提物(aqueous extract)的表面张力。多元醇优选以水性溶剂或与水混溶性溶剂中的溶液的形式使用。

[0158] 当用多元醇涂覆吸水性聚合物颗粒时,多元醇的用量优选为0.005至2重量%,更优选0.01至1重量%,最优选0.05至0.5重量%,基于吸水性聚合物颗粒计。

[0159] 所述涂覆优选在带有移动混合工具的混合器中进行,如螺杆混合器、盘式混合器、桨式混合器和鼓式涂覆机。合适的混合器为,例如,卧式**Pflugschar®**犁铧混合器(Gebr.

Lödige Maschinenbau GmbH;Paderborn;Germany)、Vrieco-Nauta连续混合器(Hosokawa Micron BV;Doetinchem;the Netherlands)、Processall Mixmill混合器(Processall Incorporated;Cincinnati;US)以及Ruberg连续流混合器(Gebrüder Ruberg GmbH&Co KG,Nieheim,Germany)。此外,也可使用流化床混合。

[0160] 团聚

[0161] 所述吸水性聚合物颗粒还可选择性地团聚。所述团聚可在聚合之后、热后处理之后、热表面-后交联之后或涂覆之后进行。

[0162] 有用的团聚助剂包括水和与水混溶性有机溶剂,如醇、四氢呋喃和丙酮;此外还可使用水溶性聚合物。

[0163] 为了进行团聚,将包含团聚助剂的溶液喷施至吸水性聚合物颗粒上。溶液的喷施可例如在具有移动混合工具的混合器中进行,所述混合器例如螺杆混合器、桨式混合器、盘式混合器、犁铧式混合器和铲式混合器。有用的混合器包括例如**Lödige®**混合器、

Bepex®混合器、**Processall®**混合器、**Nauta®**混合器和**Schugi®**混合器。优选立式混合器。特别优选流化床装置。

[0164] 热后处理、表面后交联和任选地涂覆的结合

[0165] 在本发明的一个优选的实施方案中,热后处理和热表面后交联的步骤结合成为一个方法步骤。这种结合使得可使用低成本的设备,此外该方法可在低温下进行,其经济有效并且避免了由于热降解造成的最终产物的变色和性能损失。

[0166] 混合器可选自任何在热后处理部分提及的装置选项。优选Ruberg连续流混合器、Becker铲式混合器和**Pflugschar®**犁铧混合器。

[0167] 在该特别优选的实施方案中,在搅拌下将表面后交联溶液喷施至吸水性聚合颗粒

上。

[0168] 在热后处理/表面后交联之后,将吸水性聚合物颗粒干燥到所需的湿度水平,且在该步骤中可选择任何在表面后交联部分中提及的干燥器。然而,由于在该特别优选的实施方案中仅需要完成干燥,因此可使用简单且低成本的热接触式干燥器如热螺杆干燥器,例如 **Holo-Flite®**干燥器 (Metso Minerals Industries Inc.; Danville; U.S.A.)。或者可使用流化床。在产物需要在预定的且窄的停留时间内干燥的情况下,可使用纹孔 (torus) 盘式干燥器或桨式干燥器,例如 Nara 桨式干燥器 (NARA Machinery Europe; Frechen; Germany)。

[0169] 在本发明的一个优选实施方案中,表面后交联部分中提到的多价阳离子在添加后交联剂之前、期间或之后通过使用沿着卧式混合器的轴的不同添加点施用于颗粒表面。

[0170] 在本发明的一个极特别优选的实施方案中,热后处理、表面后交联和涂覆的步骤结合成为一个方法步骤。合适的涂料为在涂覆部分中所述的阳离子聚合物、表面活性剂和无机惰性物质。涂覆剂可在添加表面后交联剂之前、期间或之后也通过使用沿着卧式混合器的轴的不同添加点施用于颗粒表面。

[0171] 多价阳离子和/或阳离子聚合物可用作残余的表面后交联剂的额外的清除剂。在本发明的一个优选的实施方案中,表面后交联剂在多价阳离子和/或阳离子聚合物之前加入,以使后表面交联剂先反应。

[0172] 可使用表面活性剂和/或无机惰性物质以避免在潮湿的大气条件下在该方法步骤期间的粘附或结块。优选的表面活性剂为 **Span®20**。优选的无机惰性物质为粉末或分散体形式的沉淀二氧化硅和热解法二氧化硅。

[0173] 用于制备溶液/分散体的总液体量通常为0.01重量%至25重量%,优选0.5重量%至12重量%,更优选2重量%至7重量%,最优选3重量%至6重量%,相对于待处理的吸水性聚合物颗粒的重量计。

[0174] 优选的实施方案描绘于图1至12中。

[0175] 图1:方法方案(无外部流化床)

[0176] 图2:方法方案(有外部流化床)

[0177] 图3:T-出口测量的布置

[0178] 图4:液滴化器单元的布置

[0179] 图5:液滴化器单元(纵向断面)

[0180] 图6:液滴化器单元(横截面视图)

[0181] 图7:内部流化床的底部(俯视图)

[0182] 图8:内部流化床的底部中的开口

[0183] 图9:内部流化床的耙式搅拌器(俯视图)

[0184] 图10:内部流化床的耙式搅拌器(横截面视图)

[0185] 图11:方法方案(表面后交联)

[0186] 图12:方法方案(表面后交联和涂覆)

[0187] 附图标记具有以下含义:

[0188] 1 干燥气体入口管

- [0189] 2 干燥气体量测量
- [0190] 3 气体分配器
- [0191] 4 液滴化器单元
- [0192] 5 并流式喷雾干燥器,圆柱形部分
- [0193] 6 锥体
- [0194] 7 T-出口测量
- [0195] 8 塔尾气管
- [0196] 9 袋滤器
- [0197] 10 通风器
- [0198] 11 骤冷喷嘴
- [0199] 12 冷凝塔、逆流冷却
- [0200] 13 换热器
- [0201] 14 泵
- [0202] 15 泵
- [0203] 16 出水口
- [0204] 17 通风器
- [0205] 18 尾气出口
- [0206] 19 氮气入口
- [0207] 20 换热器
- [0208] 21 通风器
- [0209] 22 换热器
- [0210] 23 经由喷嘴的蒸汽注入
- [0211] 24 水负载测量
- [0212] 25 经调节的内部流化床气体
- [0213] 26 内部流化床产物温度测量
- [0214] 27 内部流化床
- [0215] 28 旋转阀
- [0216] 29 筛
- [0217] 30 最终产物
- [0218] 31 静态混合器
- [0219] 32 静态混合器
- [0220] 33 引发剂进料
- [0221] 34 引发剂进料
- [0222] 35 单体进料
- [0223] 36 细颗粒级分出口至返工
- [0224] 37 外部流化床
- [0225] 38 通风器
- [0226] 39 外部流化床尾气出口至袋滤器
- [0227] 40 旋转阀

- [0228] 41 经过滤的空气入口
- [0229] 42 通风器
- [0230] 43 换热器
- [0231] 44 经由喷嘴的蒸汽注入
- [0232] 45 水负载测量
- [0233] 46 经调节的外部流化床气体
- [0234] 47 T-出口测量(围绕塔周围的3次测量的平均温度)
- [0235] 48 液滴化器单元
- [0236] 49 与引发剂进料预混合的单体
- [0237] 50 喷雾干燥器塔壁
- [0238] 51 液滴化器单元外管
- [0239] 52 液滴化器单元内管
- [0240] 53 液滴化器盒
- [0241] 54 聚四氟乙烯块
- [0242] 55 阀
- [0243] 56 与引发剂进料预混合的单体入口管连接器
- [0244] 57 液滴板
- [0245] 58 对向板
- [0246] 59 温控水的流动通道
- [0247] 60 单体溶液的无死体积流动通道
- [0248] 61 液滴化器盒不锈钢块
- [0249] 62 具有四个部分的内部流化床的底部
- [0250] 63 部分的裂口
- [0251] 64 耙式搅拌器
- [0252] 65 耙式搅拌器的耙
- [0253] 66 混合器
- [0254] 67 任选的涂料进料
- [0255] 68 后交联剂进料
- [0256] 69 热干燥器(表面后交联)
- [0257] 70 冷却器
- [0258] 71 任选的涂料/水进料
- [0259] 72 涂覆器
- [0260] 73 涂料/水进料
- [0261] 如图1所示,干燥气体经由喷雾干燥器的顶部的气体分配器(3)进料。所述干燥气体经由袋滤器(9)和冷凝塔(12)而部分地再循环(干燥气体回路)。所述喷雾干燥器内部的压力低于环境压力。
- [0262] 喷雾干燥器出口温度优选地在如图3所示的圆柱部分的末端围绕圆周的三个点处进行测量。各单次测量(47)用于计算平均圆柱形喷雾干燥器出口温度。
- [0263] 产物聚集在内部流化床(27)中。经调节的内部流化床气体经由管线(25)进入内部

流化床(27)中。内部流化床气体的相对湿度优选地通过经由管线(23)加入蒸汽而控制。

[0264] 喷雾干燥器尾气在袋滤器(9)中过滤并送入冷凝塔(12)进行骤冷/冷却。在袋滤器(9)之后,可使用用于预热冷凝柱(12)之后的气体的同流换热系统。可在优选80至180℃,更优选90至150℃,最优选100至140℃的温度下追踪加热袋滤器(9)。过量的水通过控制冷凝塔(12)内部的(恒定)填充水平而排出冷凝塔(12)。冷凝塔(12)内部的水通过换热器(13)冷却,并经由骤冷喷嘴(11)逆流泵送至气体,以使冷凝塔(12)内部的温度优选为20至100℃,更优选25至80℃,最优选30至60℃。冷凝塔(12)内部的水通过计量加入中和剂,而设置为碱性pH以洗去单体a)的蒸气。来自冷凝塔(12)的水溶液可返回用于制备单体溶液。

[0265] 冷凝塔尾气被分至干燥气体进口管(1)和经调节的内部流化床气体(25)。气体温度通过换热器(20)和(22)控制。热干燥气体经由气体分配器(3)送至并流式喷雾干燥器。气体分配器(3)优选由一组板组成,其根据干燥气体的量而提供优选为1至100毫巴,更优选为2至30毫巴,最优选4至20毫巴的压降。如果需要,还可通过使用气体喷嘴或折流板将湍流和/或离心速度引入干燥气体中。

[0266] 经调节的内部流化床气体经由管线(25)送至内部流化床(27)中。外部流化床气体的相对湿度优选通过经由管线(23)加入蒸汽来控制。为了防止任何冷凝,蒸汽和内部流化床一起加入至换热器(22)中。在内部流化床(27)中的产物滞留量可通过旋转阀(28)的旋转速度来控制。

[0267] 产物经由旋转阀(28)从内部流化床(27)排出。内部流化床(27)中的产物滞留量可通过旋转阀(28)的旋转速度来控制。筛(29)用于筛除筛上物(overs)/块状物。

[0268] 单体溶液优选通过首先将单体a)与中和剂混合其次与交联剂b)混合而制备。中和过程中的温度通过使用换热器并且在回路中泵送而优选控制在5至60℃,更优选8至40℃,最优选10至30℃。在泵送后的回路中优选使用过滤单元。如图1所示,引发剂借助于静态混合器(31)和(32)经由管线(33)和(34)在液滴化器的上游计量加入单体溶液中。优选地经由管线(33)加入温度优选为5至60℃、更优选10至50℃、最优选15至40℃的过氧化物溶液,并优选地经由管线(34)加入温度优选为2至30℃、更优选3至15℃、最优选4至8℃的偶氮引发剂溶液。各引发剂优选地在回路中泵送,并且经由控制阀计量加入至各个液滴化器单元。在静态混合器(32)之后优选地使用第二过滤单元。与整批引发剂混合的单体溶液在液滴板(57)之前的管道中的平均停留时间优选少于60秒,更优选少于30秒,最优选少于10秒。

[0269] 为了将单体溶液计量加入喷雾干燥器的顶部,优选使用三个液滴化器单元,如图4所示。然而,可使用优化该方法的生产量和产品品质所需的任意数量的液滴化器。因此,在本发明中,使用至少一个液滴化器,且可以使用和几何学上允许的一样多的液滴化器。

[0270] 如图5所示,液滴化单元包括具有用于液滴化器盒(53)的开口的外管(51)。液滴化器盒(53)与内管(52)连接。可在用于维护目的的操作过程中将末端具有作为密封的PTFE块(54)的内管(53)推进外管(51)中并从其中推出。

[0271] 液滴化器盒(61)的温度通过如图6所示的流动通道(59)中的水优选控制在5至80℃,更优选10至70℃,最优选30至60℃,。

[0272] 所述液滴化器盒优选具有10至1500、更优选50至1000、最优选100至500个孔,所述孔的直径优选为50至500 μm ,更优选100至300 μm ,最优选150至250 μm 。所述孔可为圆形、矩形、三角形或任意其他形状。优选圆形孔。孔长与孔径之比优选为0.5至10,更优选0.8至5,

最优选1至3。当使用入口孔通道时,液滴板(57)的厚度可大于孔长。液滴板(57)优选为长且窄的,如W0 2008/086976 A1所公开。每个液滴板可使用多排孔,优选1至20排,更优选2至5排。

[0273] 液滴化器盒(61)由一个流动通道(60)和两个液滴板(57)组成,所述流动通道基本上没有静止体积从而均匀分布预混的单体和引发剂溶液。液滴板(57)具有成角度的构型,其角度优选为1至90°,更优选3至45°,最优选5至20°。各液滴板(57)优选由耐热和/或耐化学材料制成,如不锈钢、聚醚醚酮、聚碳酸酯、聚芳砜(如聚砜、或聚苯砜)、或含氟聚合物(例如全氟烷氧基乙烯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、乙烯-氯三氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物和氟化聚乙烯)。还可使用W0 2007/031441 A1中公开的经涂覆的液滴板。液滴板的材料的选择没有限制,只要必须形成液滴,并且可优选使用在其表面不会催化聚合开始的材料。

[0274] 每个液滴化器单元的包括引发剂溶液的单体的生产量优选为150至2500kg/h,更优选200至1000kg/h,最优选300至600kg/h。每个孔的生产量优选为0.1至10kg/h,更优选0.5至5kg/h,最优选0.7至2kg/h。

[0275] 并流式喷雾干燥器(5)的启动可以以下顺序进行:

[0276] ●启动冷凝塔(12),

[0277] ●启动通风器(10)和(17),

[0278] ●启动换热器(20),

[0279] ●加热干燥气体回路至最高达95°C,

[0280] ●经由氮气入口(19)启动氮气进料,

[0281] ●等待直到残余的氧气低于4重量%,

[0282] ●加热干燥气体回路,

[0283] ●在105°C的温度下启动水进料(未示出)并

[0284] ●在目标温度下停止水进料并经由液滴化器单元(4)启动单体进料并流式喷雾干燥器(5)的关闭可以以下顺序进行:

[0285] ●停止单体进料并启动水进料(未示出),

[0286] ●关闭换热器(20),

[0287] ●经由换热器(13)冷却干燥气体回路,

[0288] ●在105°C的温度下停止水进料,

[0289] ●在60°C的温度下停止经由氮气入口(19)的氮气进料并

[0290] ●将空气送入至干燥气体回路(未示出)中

[0291] 为了防止损坏,必须小心加热和冷却并流式喷雾干燥器(5)。必须避免任何快速的温度变化。

[0292] 可以以吸水性聚合物颗粒循环流动的方式配置内部流化床的底部中的开口,如图7所示。图7所示的底部包含四个部分(62)。所述部分(62)中的开口(63)为缝的形状,其引导通过的气体流至下一部分(62)的方向。图8示出开口(63)的放大图。

[0293] 所述开口可具有孔或缝的形状。所述孔的直径优选为0.1至10mm,更优选0.2至5mm,最优选0.5至2mm。所述缝的长度优选为1至100mm,更优选2至20mm,最优选5至10mm,且其宽度优选为0.5至20mm,更优选1至10mm,最优选2至5mm。

[0294] 图9和图10示出了可用于内部流化床中的耙式搅拌器(64)。耙式搅拌器的耙(65)交错分布。耙式搅拌器的速度优选为0.5至20rpm,更优选1至10rpm,最优选2至5rpm。

[0295] 为了启动,所述内部流化床可用一层吸水性聚合物颗粒优选填充5至50cm,更优选10至40cm,最优选15至30cm。

[0296] 吸水性聚合物颗粒

[0297] 本发明还提供可通过本发明方法获得的吸水性聚合物颗粒。

[0298] 本发明的吸水性聚合物颗粒的平均球形度优选为0.80至0.95,更优选0.82至0.93,甚至更优选0.84至0.91,最优选0.85至0.90。所述(SPHT)球形度定义为

$$[0299] \quad SPHT = \frac{4\pi A}{U^2},$$

[0300] 其中A为聚合物颗粒的横截面面积且U为其横截面周长。平均球形度是体积平均球形度。

[0301] 所述平均球形度可例如用 **Camsizer®** 图像分析系统 (Retsch Technology GmbH; Haan; Germany) 测定。

[0302] 为了测量,将产物通过漏斗引入并传送到具有计量通道的下降井(falling shaft)中。当颗粒下降经过光墙时,其被照相机选择性地记录下来。记录的图像通过软件根据所选的参数进行评估。

[0303] 为表征圆度,使用程序中称为球形度的参数。所记录的参数为平均体积加权球形度,颗粒的体积通过当量直径 x_{Cmin} 测定。为了测定当量直径 x_{Cmin} ,各自测量总共32个不同空间方向的最长弦直径。当量直径 x_{Cmin} 是32条弦直径中最短的。为了记录颗粒,使用所谓的CCD变焦照相机(CAM-Z)。为了控制计量通道,预先限定相机的检测窗中的表面覆盖率(透射)为0.5%。

[0304] 当聚合物珠粒在聚合过程期间或之后团聚时,通过反相悬浮聚合获得球形度相对较低的吸水性聚合物颗粒。

[0305] 将由常规溶液聚合(凝胶聚合)制备的吸水性聚合物颗粒在干燥后研磨并分级,以获得不规则的聚合物颗粒。这些聚合物颗粒的平均球形度在约0.72至约0.78之间。

[0306] 本发明的吸水性聚合物颗粒的疏水性溶剂含量优选低于0.005重量%,更优选低于0.002重量%,且最优选低于0.001重量%。疏水性溶剂的含量可通过气相色谱法测定,例如借助顶空技术(headspace technique)。在本发明范围内的疏水性溶剂与水不混溶或仅微溶于水。疏水性溶剂的典型实例为戊烷、己烷、环己烷、甲苯。

[0307] 已通过反向悬浮聚合获得的吸水性聚合物颗粒仍包含通常约0.01重量%的用作反应介质的疏水性溶剂。

[0308] 本发明的吸水性聚合物颗粒的分散剂含量优选低于0.5重量%,更优选低于0.1重量%,且最优选低于0.05重量%。

[0309] 已通过反向悬浮聚合获得的吸水性聚合物颗粒仍包含通常至少1重量%的用于稳定所述悬浮液的分散剂(即乙基纤维素)。

[0310] 本发明的吸水性聚合物颗粒的堆积密度优选为0.6至1g/cm³,更优选0.65至0.9g/cm³,最优选0.68至0.8g/cm³。

[0311] 本发明的吸水性聚合物颗粒的平均粒径(APD)优选为200至550μm,更优选250至

500 μm ,最优选地350至450 μm 。

[0312] 本发明的吸水性聚合物颗粒的粒径分布(PDD)优选小于0.7,更优选小于0.65,更优选小于0.6。

[0313] 本发明的吸水性聚合物颗粒的离心保留容量(CRC)优选为35至100g/g,更优选40至80g/g,最优选为45至60g/g。

[0314] 本发明的吸水性聚合物颗粒的HC 60值优选为至少80,更优选至少85,最优选至少90。

[0315] 本发明的吸水性聚合物颗粒在21.0g/cm²的负载下的吸收(AUL)优选为15至60g/g,更优选20至50g/g,最优选25至40g/g。

[0316] 本发明的吸水性聚合物颗粒的可萃取组分的水平优选为0.1至30重量%,更优选0.5至25重量%,最优选1至20重量%。

[0317] 本发明的吸水性聚合物颗粒可与通过其他方法(即溶液聚合)制备的其他吸水性聚合物颗粒混合。

[0318] 流体吸收制品

[0319] 本发明还提供流体吸收制品。所述流体吸收制品包括以下部分:

[0320] (A) 上层液体可透过层

[0321] (B) 下层液体不可透过层

[0322] (C) 位于(A)和(B)之间的流体吸收芯,其包含

[0323] 5至90重量%的纤维材料和10至95重量%的本发明的吸水性聚合物颗粒;

[0324] 优选20至80重量%纤维材料和20至80重量%本发明的吸水性聚合物颗粒;

[0325] 更优选30至75重量%纤维材料和25至70重量%本发明的吸水性聚合物颗粒;

[0326] 最优选40至70重量%纤维材料和30至60重量%本发明的吸水性聚合物颗粒;

[0327] (D) 位于(A)和(C)之间的任意的获取分配层,其包含:

[0328] 80至100重量%纤维材料和0至20重量%本发明的吸水性聚合物颗粒;

[0329] 优选85至99.9重量%纤维材料和0.01至15重量%本发明的吸水性聚合物颗粒;

[0330] 更优选90至99.5重量%纤维材料和0.5至10重量%本发明的吸水性聚合物颗粒;

[0331] 最优选95至99重量%纤维材料和1至5重量%本发明的吸水性聚合物颗粒;

[0332] (E) 紧邻(C)的上方和/或下方放置的任意的织物层;以及

[0333] (F) 其他任选组分。

[0334] 流体吸收制品理解为意指,例如,成人用失禁垫和失禁内裤或婴儿用尿片。合适的流体吸收制品包括流体吸收组合物,所述流体吸收组合物包含纤维材料和任选地流体吸收聚合物颗粒以形成用于基底、层、片和/或流体吸收芯的纤维网或基质。

[0335] 合适的流体吸收制品由以下部分组成:其单独的元件必须优选地显示出确定的功能参数的几个层,所述功能参数如上层液体可透过层的干燥度,下层液体不可透过层的不湿透的透气性;柔性、透气且薄的流体吸收芯,显示出快吸收速率并能保留最大量的体液;以及位于上层和芯之间的获取分配层,用作所排出的体液的传递和分配层。将这些单独的元件结合,使所得的流体吸收制品满足所有标准,如柔性、水蒸气透气性、干燥度、穿着舒适度和在一侧上保护,而在另一侧上的液体保留、再湿润和防湿透性。这些层的特定结合提供了为消费者带来高舒适度和高保护水平的流体吸收制品。

[0336] 由本发明获得的产品还非常适于纳入低绒毛、低纤维、无绒毛、或无纤维的卫生制品设计中。所述设计和生产其的方法例如如记载于以下公开文本和其中所引用的文献中，并明确地纳入本发明中：WO2010/133529 A2、WO 2011/084981 A1、US 2011/0162989、US2011/0270204、WO 2010/082373 A1、WO 2010/143635 A1、US6,972,011、WO 2012/048879 A1、WO 2012/052173 A1和WO2012/052172 A1。

[0337] 本发明还提供流体吸收制品，其包含本发明的吸水性聚合物颗粒和低于15重量%的纤维材料和/或吸收芯中的粘合剂。

[0338] 借助下文描述的测试方法测试吸水性聚合物颗粒和流体吸收制品。

[0339] 方法：

[0340] 除非另有说明，所述测量应在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的环境温度和 $50 \pm 10\%$ 的相对大气湿度下进行。在测量之前将吸水性聚合物充分混合。

[0341] 自由溶胀率 (FSR)

[0342] 称量 1.00g ($=W1$) 的干吸水性聚合物颗粒至 25ml 玻璃烧杯中并均匀地分散在玻璃烧杯的底部。之后将 20ml 的 0.9 重量%氯化钠溶液计量至第二个玻璃烧杯中，将此烧杯中的内含物迅速地加入第一个烧杯，并开始秒表计时。一旦最后一滴盐溶液被吸收（其由液体表面上的反射消失来确认），就停止秒表计时。通过再称量第二个烧杯 ($=W2$) 来精确地确定从第二个烧杯中倒出且被第一个烧杯中的聚合物吸收的液体的精确量。用秒表测量的吸收所需的时间被表示为 t 。表面上最后一滴液体消失的时间定义为时间 t 。

[0343] 自由溶胀率 (FSR) 计算如下：

[0344] $\text{FSR} [\text{g/g}] = W2 / (W1 \times t)$

[0345] 然而，当形成水凝胶的聚合物的含水量大于 3 重量%时，重量 $W1$ 必须针对此含水量做校正。

[0346] 涡流

[0347] 将 $50.0 \pm 1.0\text{ml}$ 的 0.9% NaCl溶液加入至 100ml 烧杯中。加入圆柱形搅拌棒 ($30 \times 6\text{mm}$) 并于搅拌板上在 60rpm 下搅拌该盐溶液。将 $2.000 \pm 0.010\text{g}$ 的吸水性聚合物颗粒尽可能地加入烧杯中，添加开始时启动秒表计时。当混合物的表面变得“静止”时，停止秒表计时，所述“静止”意指表面没有湍流，且当混合物还可转动时，颗粒的整个表面作为一个整体转动。秒表所示的时间记录为涡流时间 (vortex time)。

[0348] 残留单体

[0349] 吸水性聚合物颗粒中的残留单体水平通过EDANA推荐的测试方法No. WSP 410.2-05“Residual Monomers”测定。

[0350] 粒径分布

[0351] 吸水性聚合物颗粒的粒径分布用 **Camziser®** 图像分析系统 (Retsch Technology GmbH; Haan; Germany) 测定。

[0352] 为了测定平均粒径和粒径分布，以体积计的颗粒级分的比例以累积形式作图，并以图表确定平均粒径。

[0353] 本文的平均粒径 (APD) 是达到累积 50 重量%的筛目尺寸的值。

[0354] 粒径分布 (PDD) 计算如下：

[0355]
$$PDD = \frac{x_2 - x_1}{APD},$$

[0356] 其中 x_1 为达到累积90重量%的筛目尺寸的值, x_2 为达到累积10重量%的筛目尺寸的值。

[0357] 平均球形度

[0358] 平均球形度用 **Camziser®** 图像分析系统 (Retsch Technology GmbH; Haan; Germany) 测定, 并使用100至1000 μm 的粒径级分。

[0359] 含湿量

[0360] 吸水性聚合物颗粒的含湿量通过EDANA推荐的测试方法No. WSP 430.2-05 “Moisture Content”测定。

[0361] 离心保留容量 (CRC)

[0362] 吸水性聚合物颗粒的离心保留容量通过EDANA推荐的测试方法No. WSP 441.2-05 “Centrifuge Retention Capacity”测定, 其中对于更高的离心保留容量数值, 必须使用更大的茶袋。

[0363] 无负载下的吸收 (AUNL)

[0364] 吸水性聚合物颗粒在没有负载下的吸收类似地通过EDANA推荐的测试方法No. WSP 442.2-05 “Absorption Under Pressure”测定, 不同之处在于使用0.0g/cm²的重量而不是21.0g/cm²的重量。

[0365] 负载下的吸收 (AUL)

[0366] 吸水性聚合物颗粒在负载下的吸收通过EDANA推荐的测试方法No. WSP 442.2-05 “Absorption Under Pressure”测定。

[0367] 高负载下的吸收 (AUHL)

[0368] 吸水性聚合物颗粒在高负载下的吸收类似地通过EDANA推荐的测试方法No. WSP 442.2-05 “Absorption Under Pressure”测定, 区别在于使用49.2g/cm²的重量而不是21.0g/cm²的重量。

[0369] 堆积密度

[0370] 吸水性聚合物颗粒的堆积密度通过EDANA推荐的测试方法No. WSP 460.2-05 “Density”测定。

[0371] 可萃取物

[0372] 吸水性聚合物颗粒中的可萃取成分的水平通过EDANA推荐的测试方法No. WSP 470.2-05 “Extractables”测定。

[0373] 颜色值 (CIE颜色数值 [L, a, b])

[0374] 颜色值的测量借助于型号为“LabScan XE S/N LX17309” (HunterLab; Reston; U. S. A.) 的色度计根据CIELAB程序 (Hunterlab, 第8卷, 1996, 第7期, 第1至4页) 进行。通过三维系统的坐标L、a和b来描述颜色。L表示亮度, 其中L=0为黑, L=100为白。a和b的数值分别描述在红/绿色轴、黄/蓝色轴上颜色的位置, 其中正的a值代表红色, 负的a值代表绿色, 正的b值代表黄色, 且负的b值代表蓝色。根据式 $HC60 = L - 3b$ 计算HC60值。

[0375] 颜色值的测量与DIN 5033-6的三色法一致。

[0376] EDANA测试方法可, 例如, 从EDANA, Avenue Eugène Plasky 157, B-1030 Brussels,

Belgium获得。

实施例

[0377] 基础聚合物的制备

[0378] 实施例1

[0379] 该方法在如图1所示的具有集成流化床(27)和外部流化床(29)的并流式喷雾干燥装置中进行。喷雾干燥器(5)的圆柱形部分的高度为22m且直径为3.4m。内部流化床(IFB)的直径为3m且堰高为0.25m。

[0380] 干燥气体经由喷雾干燥器的顶部的气体分配器(3)进料。干燥气体经由袋滤器(9)和冷凝塔(12)而部分地再循环(干燥气体回路)。可使用任意的其他过滤器和/或旋风器代替袋滤器(9)。所述干燥气体为氮气,其包含1体积%至4体积%的残余氧气:在聚合开始之前,将干燥气体回路用氮气填充,直到残余氧气低于4体积%。干燥气体在喷雾干燥器(5)的圆柱形部分中的气体速度为0.79m/s。喷雾干燥器内部的压力比环境压力低4毫巴。

[0381] 喷雾干燥器出口温度在如图3所示的圆柱形部分的末端围绕圆周的三个点处进行测量。三次单独测量(47)用于计算平均圆柱形喷雾干燥器出口温度。将干燥气体回路加热,并开始计量加入单体溶液。从此时起,通过换热器(20)调节气体入口温度,从而将喷雾干燥器出口温度控制在118°C。气体入口温度为168°C,且所述干燥气体的蒸汽含量为0.058kg蒸汽/kg干燥气体。

[0382] 所述产物聚集在内部流化床(27)中直到到达堰高。将温度为120°C且蒸汽含量为0.058kg蒸汽/kg干燥气体的经调节的内部流化床气体经由管线(25)进料至内部流化床(27)。内部流化床(27)中的内部流化床气体的气体速度为0.65m/s。产物的停留时间为150min。吸水性聚合物颗粒在内部流化床中的温度为80°C。

[0383] 将喷雾干燥器尾气在袋滤器(9)中过滤并送至冷凝塔(12)中进行骤冷/冷却。通过控制冷凝塔(12)内部的(恒定)填充水平而将过量的水排出冷凝塔(12)。冷凝塔(12)内部的水通过换热器(13)冷却,并通过骤冷喷嘴(11)逆流泵送至气体,使得冷凝塔(12)内部的温度为45°C。通过计量加入氢氧化钠溶液而将冷凝塔(12)内部的水设置为碱性pH以洗去丙烯酸蒸气。

[0384] 将冷凝塔尾气分至干燥气体进气管(1)和经调节的内部流化床气体(25)。经由换热器(20)和(22)控制气体温度。热干燥气体经由气体分配器(3)进料至并流式喷雾干燥器。气体分配器(3)由一组板组成,其根据干燥气体的量提供2至4mbar的压降。

[0385] 将产物经由旋转阀(28)从内部流化床(27)排至筛(29)中。筛(29)用于筛除粒径大于800 μ m的筛上物/块状物。

[0386] 通过首先将丙烯酸与3重乙氧基化三丙烯酸甘油酯(内交联剂)混合然后与37.3重量%的丙烯酸钠溶液混合来制备单体溶液。通过使用换热器并在回路中泵送将所得的单体溶液的温度控制在10°C。在泵之后的回路中使用筛目尺寸为250 μ m的过滤单元。借助静态混合器(41)和(42)经由管线(43)和(44)在液滴化器的上游将引发剂计量加入至单体溶液中,如图1所示。经由管线(43)加入温度为20°C的过二硫酸钠溶液,并且经由管线(44)将2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸化物溶液与温度为5°C的Bruggolite FF7一起加入。将各引发剂在回路中泵送并经由控制阀计量加入至各液滴化器单元。在静态混合器

(42) 之后使用筛目尺寸为140 μm 的第二过滤单元。为了将单体溶液计量加入至喷雾干燥器的顶部中,使用三个液滴化器单元,如图4所示。

[0387] 所述液滴化器单元包括外管(51),该外管具有用于液滴化器盒(53)的开口,如图5所示。液滴化器盒(53)与内管(52)连接。可在用于维护目的的操作过程中将末端具有作为密封的PTFE块(54)的内管(53)推进外管(51)并从其中推出。

[0388] 通过如图6所示的流动通道(59)中的水将液滴化器盒(61)的温度控制在8 $^{\circ}\text{C}$ 。液滴化器盒(61)具有256个直径为170 μm 且孔间距为15mm的孔。液滴化器盒(61)由流动通道(60)和一个液滴板(57)组成,所述流动通道(61)基本上没有静止体积,从而均匀地分布预混合的单体和引发剂溶液。液滴板(57)具有成角度的构造,其角度为3 $^{\circ}$ 。液滴板(57)由不锈钢制成,且长度为630mm,宽度为128mm,厚度为1mm。

[0389] 喷雾干燥器的进料由以下物质组成:12.45重量%的丙烯酸、33.40重量%的丙烯酸钠、0.022重量%的3重乙氧基化三丙烯酸甘油酯、0.036至0.072重量%的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸化物、0.0029重量%的Bruggolite FF7、0.054重量%的过二硫酸钠以及水。中和度为71%。各孔的进料为1.6kg/h。

[0390] 分析所得的吸水性聚合物颗粒。结果概括在表1中。

[0391]

表 1: 偶氮引发剂的效果

实施例	偶氮 引发 剂	堆积密 度 [g/cm ³]	CRC [g/g]	AUNL [g/g]	AUL [g/g]	残留单体 [ppm]	可萃取物 [重量%]	含水量 [重量%]	FSR [g/g]	L	a	b	HC60
1a	0.08*)	0.74	32.6	37.5	24.2	15100	4.0	6.1	0.28	95.0	2.2	1.3	91.1
1b	0.12*)	0.73	36.6	44.8	24.8	13600	4.2	5.6	0.22	95.2	1.5	0.9	92.5
1c	0.16*)	0.76	47.0	55.1	25.1	11700	3.8	6.3	0.14	96.1	1.7	1.2	92.5

*)重量%, 基于单体a)计

[0392] 实施例2

[0393] 该方法在如图1所示的具有集成流化床(27)和外部流化床(29)的并流式喷雾干燥

装置中进行。喷雾干燥器(5)的圆柱形部分的高度为22m且直径为3.4m。内部流化床(IFB)的直径为3m且堰高为0.25m。

[0394] 干燥气体经由喷雾干燥器的顶部的气体分配器(3)进料。干燥气体经由袋滤器(9)和冷凝塔(12)而部分地再循环(干燥气体回路)。可使用任意的其他过滤器和/或旋风器代替袋滤器(9)。所述干燥气体为氮气,其包含1体积%至4体积%的残余氧气:在聚合开始之前,将干燥气体回路用氮气填充,直到残余氧气低于4体积%。干燥气体在喷雾干燥器(5)的圆柱形部分中的气体速度为0.62m/s。喷雾干燥器内部的压力比环境压力低4毫巴。

[0395] 喷雾干燥器出口温度在如图3所示的圆柱形部分的末端围绕圆周的三个点处进行测量。三次单独测量(47)用于计算平均圆柱喷雾干燥器出口温度。将干燥气体回路加热,并开始计量加入单体溶液。从此时起,通过换热器(20)调节气体入口温度,从而将喷雾干燥器出口温度控制在116℃。气体入口温度为167℃,且所述干燥气体的蒸汽含量为0.058kg蒸汽/kg干燥气体。

[0396] 所述产物聚集在内部流化床(27)中直到达到堰高。将温度为123℃且蒸汽含量为0.058kg蒸汽/kg干燥气体的经调节的内部流化床气体经由管线(25)进料至内部流化床(27)中。内部流化床(27)中的内部流化床气体的气体速度为0.65m/s。产物的停留时间为240min。吸水性聚合物颗粒在内部流化床中的温度为84℃。

[0397] 将喷雾干燥器尾气在袋滤器(9)中过滤并送至冷凝塔(12)中进行骤冷/冷却。通过控制冷凝塔(12)内部的(恒定)填充水平而将过量的水排出冷凝塔(12)。冷凝塔(12)内部的水通过换热器(13)冷却,并通过骤冷喷嘴(11)逆流泵送至气体,使得冷凝塔(12)内部的温度为45℃。通过计量加入氢氧化钠溶液而将冷凝塔(12)内部的水设置为碱性pH以洗去丙烯酸蒸气。

[0398] 将冷凝塔尾气分至干燥气体进气管(1)和经调节的内部流化床气体(25)中。经由热交换器(20)和(22)控制气体温度。热干燥气体经由气体分配器(3)进料至并流式喷雾干燥器。气体分配器(3)由一组板组成,其根据干燥气体的量提供2至4毫巴的压降。

[0399] 将产物经由旋转阀(28)从内部流化床(27)排至筛(29)中。筛(29)用于筛除粒径大于800μm的筛上物/块状物。

[0400] 通过首先将丙烯酸与3重乙氧基化三丙烯酸甘油酯(内交联剂)混合然后与37.3重量%的丙烯酸钠溶液混合来制备单体溶液。通过使用换热器并在回路中泵送将所得的单体溶液的温度控制在10℃。在泵之后的回路中使用筛目尺寸为250μm的过滤单元。借助静态混合器(41)和(42)经由管线(43)和(44)在液滴化器的上游将引发剂计量加入至单体溶液中,如图1所示。经由管线(43)加入温度为20℃的过二硫酸钠溶液,并且经由管线(44)将2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸化物溶液与温度为5℃的Bruggolite FF7一起加入。将各引发剂在回路中泵送并经由控制阀计量加入至各液滴化器单元。在静态混合器(42)之后使用筛目尺寸为140μm的第二过滤单元。为了将单体溶液计量加入至喷雾干燥器的顶部中,使用三个液滴化器单元,如图4所示。

[0401] 所述液滴化器单元包括外管(51),该外管具有用于液滴化器盒(53)的开口,如图5所示。液滴化器盒(53)与内管(52)连接。可在用于维护目的的操作过程中将末端具有作为密封的PTFE块(54)的内管(53)推进外管(51)并从其中推出。

[0402] 通过如图6所示的流动通道(59)中的水将液滴化器盒(61)的温度控制在8℃。液滴

化器盒具有256个直径为170 μ m且孔间距为15mm的孔。液滴化器盒(61)由流动通道(60)和一个液滴板(57)组成,所述流动通道基本上没有静止体积,从而均匀地分布预混合的单体和引发剂溶液。液滴板(57)具有成角度的构造,其角度为3 $^{\circ}$ 。液滴板(57)由不锈钢制成,且长度为630mm,宽度为128mm,厚度为1mm。

[0403] 喷雾干燥器的进料由以下物质组成:10.45重量%的丙烯酸、33.40重量%的丙烯酸钠、0.018重量%的3重乙氧基化三丙烯酸甘油酯、0.025重量%的2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸化物、0.0036重量%的Bruggolite FF7、0.054至0.270重量%的过二硫酸钠以及水。中和度为71%。各孔的进料为1.6kg/h。

[0404] 分析所得的吸水性聚合物颗粒。结果概括在表2中。

[0405]

表2: 过硫酸盐的效果

实施例	过硫酸盐	堆积密度 [g/cm ³]	CRC [g/g]	AUNL [g/g]	AUL [g/g]	残留单体 [ppm]	可萃取物 [重量 %]	含水量 [重量 %]	FSR [g/g]	L	a	b	HC 60
2a	0.12 [*])	0.73	30.3	42.0	25.9	21400	4.7	5.5	0.28	94.9	2.0	1.4	90.7
2b	0.20 [*])	0.69	30.0	41.0	26.1	20100	4.8	5.5	0.28	94.3	2.3	1.8	88.9
2c	0.40 [*])	0.72	31.5	40.8	26.4	18100	4.8	4.5	0.29	94.2	2.1	3.0	85.2
2d	0.60 [*])	0.74	32.8	45.2	24.5	15200	4.9	4.8	0.30	94.5	1.6	3.7	83.4

^{*})重量%, 基于单体a)计

[0406] 实施例3

[0407] 该方法在如图1所示的具有集成流化床(27)和外部流化床(29)的并流式喷雾干燥装置中进行。喷雾干燥器(5)的圆柱形部分的高度为22m且直径为3.4m。内部流化床(IFB)的直径为3m且堰高为0.25m。

[0408] 干燥气体经由喷雾干燥器的顶部的气体分配器(3)进料。干燥气体经由袋滤器(9)和冷凝塔(12)而部分地再循环(干燥气体回路)。可使用任意的其他过滤器和/或旋风器代替袋滤器(9)。所述干燥气体为氮气,其包含1体积%至4体积%的残余氧气:在聚合开始之前,将干燥气体回路用氮气填充,直到残余氧气低于4体积%。干燥气体在喷雾干燥器(5)的圆柱形部分中的气体速度为0.56m/s。喷雾干燥器内部的压力比环境压力低4毫巴。

[0409] 喷雾干燥器出口温度在如图3所示的圆柱形部分的末端围绕圆周的三个点处进行测量。三次单独测量(47)用于计算平均圆柱喷雾干燥器出口温度。将干燥气体回路加热,并开始计量加入单体溶液。从此时起,通过换热器(20)调节气体入口温度,从而将喷雾干燥器出口温度控制在115℃。气体入口温度为162℃,且所述干燥气体的蒸汽含量为0.077kg蒸汽/kg干燥气体。

[0410] 所述产物聚集在内部流化床(27)中直到达到堰高。将温度为114至184℃且蒸汽含量为0.077kg蒸汽/kg干燥气体的经调节的内部流化床气体经由管线(25)进料至内部流化床(27)中。内部流化床(27)中的内部流化床气体的气体速度为0.65m/s。产物的停留时间为45至300min。吸水性聚合物颗粒在内部流化床中的温度为71至116℃。

[0411] 将喷雾干燥器尾气在袋滤器(9)中过滤并送至冷凝塔(12)中进行骤冷/冷却。通过控制冷凝塔(12)内部的(恒定)填充水平而将过量的水排出冷凝塔(12)。冷凝塔(12)内部的水通过换热器(13)冷却,并通过骤冷喷嘴(11)逆流泵送至气体,使得冷凝塔(12)内部的温度为50℃。通过计量加入氢氧化钠溶液而将冷凝塔(12)内部的水设置为碱性pH以洗去丙烯酸蒸气。

[0412] 将冷凝塔尾气分至干燥气体进气管(1)和经调节的内部流化床气体(25)中。经由换热器(20)和(22)控制气体温度。热干燥气体经由气体分配器(3)进料至并流式喷雾干燥器中。气体分配器(3)由一组板组成,其根据干燥气体的量提供2至4毫巴的压降。

[0413] 将产物经由旋转阀(28)从内部流化床(27)排至筛(29)中。筛(29)用于筛除粒径大于800 μm 的筛上物/块状物。

[0414] 通过首先将丙烯酸与3重乙氧基化三丙烯酸甘油酯(内交联剂)混合然后与37.3重量%的丙烯酸钠溶液混合来制备单体溶液。通过使用换热器并在回路泵送而将所得的单体溶液的温度控制在10℃。在泵之后的回路中使用筛目尺寸为250 μm 的过滤单元。借助静态混合器(41)和(42)经由管线(43)和(44)在液滴化器的上游将引发剂计量加入至单体溶液中,如图1所示。经由管线(43)加入温度为20℃的过二硫酸钠溶液,并且经由管线(44)将2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸化物溶液与温度为5℃的Bruggolite FF7一起加入。将各引发剂在回路中泵送并经由控制阀计量加入至各液滴化器单元。在静态混合器(42)之后使用筛目尺寸为140 μm 的第二过滤单元。为了将单体溶液计量加入至喷雾干燥器的顶部中,使用三个液滴化器单元,如图4所示。

[0415] 所述液滴化器单元包括外管(51),该外管具有用于液滴化器盒(53)的开口,如图5所示。液滴化器盒(53)与内管(52)连接。可在用于维护目的的操作过程中将末端具有作为密封的PTFE块(54)的内管(53)推进外管(51)并从其中推出。

[0416] 通过如图6所示的流动通道 (59) 中的水将液滴化器盒 (61) 的温度控制在8℃。所述液滴化器盒具有256个直径为170μm且孔间距为15mm的孔。液滴化器盒 (61) 由流动通道 (60) 和一个液滴板 (57) 组成, 所述流动通道基本上没有静止体积, 从而均匀地分布预混合的单体和引发剂溶液。液滴板 (57) 具有成角度的构造, 其角度为3°。液滴板 (57) 由不锈钢制成且长度为630mm, 宽度为128mm, 厚度为1mm。

[0417] 喷雾干燥器的进料由以下物质组成: 10.45重量%的丙烯酸、33.40重量%的丙烯酸钠、0.036重量%的3重乙氧基化三丙烯酸甘油酯、0.0043重量%的Bruggolite FF7、0.270重量%的过二硫酸钠以及水。中和度为71%。各孔的进料为1.6kg/h。

[0418] 分析所得的吸水性聚合物颗粒。结果概括在表3中。

[0419]

表3: 温度和在内部流化床中的停留时间的效果

实施例	温度 [°C]	停留时间 [min]	堆积密度 [g/cm ³]	CRC [g/g]	AUNL [g/g]	AUL [g/g]	残留单体 [ppm]	可萃取物 [重量%]	含水量 [重量%]	FSR [g/g]	L	a	b	HC 60
3a	71	45	0.82	30.9	35.7	25.3	25200	6.3	12.3	0.23	93.4	2.7	1.2	89.8
3b	90	45	0.73	45.1	50.3	20.4	16300	7.2	8.9	0.21	93.6	1.2	2.9	84.9
3c	116	45	0.68	48.3	53.4	16.2	13500	9.3	4.6	0.23	92.6	0.6	4.3	79.7
3d	71	150	0.79	31.9	36.6	24.5	15000	4.1	10.2	0.21	93.4	2.5	1.7	88.3
3e	90	150	0.72	48.0	53.1	19.2	13000	5.2	5.3	0.24	93.7	1.4	3.1	84.4
3f	116	150	0.64	52.3	59.8	16.2	8800	6.1	1.1	0.26	94.4	0.2	4.8	80.0
3g	71	300	0.75	45.5	50.2	23.3	10500	3.6	7.2	0.21	93.8	2.1	1.8	88.4
3h	90	300	0.71	48.7	52.5	17.3	8100	4.5	4.4	0.24	93.6	1.1	4.8	79.2
3i	115	300	0.60	53.3	58.3	12.2	7200	5.6	1.0	0.25	92.9	0.3	7.0	71.9
3j	75	300	0.73	46.2	51.2	21.3	9800	3.6	6.9	0.21	93.8	1.9	1.6	89.0
3l	75	240	0.72	45.9	51.8	18.9	10100	3.8	7.5	0.23	93.4	1.8	2.5	85.9
3k	77	300	0.70	46.9	52.9	19.7	9300	3.8	6.2	0.23	93.7	1.7	2.0	87.7

[0420] 实施例4

[0421] 该方法在如图1所示的具有集成流化床(27)和外部流化床(29)的并流式喷雾干燥装置中进行。喷雾干燥器(5)的圆柱形部分的高度为22m且直径为3.4m。内部流化床(IFB)的直径为3m且堰高为0.25m。

[0422] 干燥气体经由喷雾干燥器的顶部的气体分配器(3)进料。干燥气体经由袋滤器(9)和冷凝塔(12)而部分地再循环(干燥气体回路)。可使用任意的其他过滤器和/或旋风器代替袋滤器(9)。所述干燥气体为氮气,其包含1体积%至4体积%的残余氧气:在聚合开始之前,所述干燥气体回路用氮气填充,直到残余氧气低于4体积%。干燥气体在喷雾干燥器(5)的圆柱形部分中的气体速度为0.79m/s。喷雾干燥器内部的压力比环境压力低4毫巴。

[0423] 喷雾干燥器出口温度在如图3所示的圆柱形部分的末端围绕圆周的三个点处进行测量。三次单独测量(47)用于计算平均圆柱喷雾干燥器出口温度。将干燥气体回路加热,并开始计量加入单体溶液。从此时起,通过换热器(20)调节气体入口温度,从而将喷雾干燥器出口温度控制在116℃。气体入口温度为169℃且所述干燥气体的蒸汽含量为0.058kg蒸汽/kg干燥气体。

[0424] 所述产物聚集在内部流化床(27)中直到达到堰高。将温度为117℃且蒸汽含量为0.058至0.225kg蒸汽/kg干燥气体的经调节内部流化床气体经由管线(25)进料至内部流化床(27)中。内部流化床(27)中的内部流化床气体的气体速度为0.65m/s。产物的停留时间为150min。吸水性聚合物颗粒在内部流化床中的温度为81℃。

[0425] 将喷雾干燥器尾气在袋滤器(9)中过滤并送至冷凝塔(12)中进行骤冷/冷却。通过控制冷凝塔(12)内部的(恒定)填充水平而将过量的水排出冷凝塔(12)。冷凝塔(12)内部的水通过换热器(13)冷却,并通过骤冷喷嘴(11)逆流泵送至气体,使得冷凝塔(12)内部的温度为45℃。通过计量加入氢氧化钠溶液而将冷凝塔(12)内部的水设置为碱性pH以洗去丙烯酸蒸气。

[0426] 将冷凝塔尾气分至干燥气体进气管(1)和经调节的内部流化床气体(25)。通过换热器(20)和(22)控制气体温度。热干燥气体经由气体分布器(3)进料至并流式喷雾干燥器中。气体分配器(3)由一组板组成,其根据干燥气体量提供2至4毫巴的压降。

[0427] 将产物经由旋转阀(28)从内部流化床(27)排至外部流化床(29)中。筛(29)用于筛除粒径大于800 μm 的筛除物/块状物。

[0428] 通过首先将丙烯酸与3重乙氧基化三丙烯酸甘油酯(内交联剂)混合然后与37.3重量%的丙烯酸钠溶液混合来制备单体溶液。通过使用换热器并在回路中泵送而将所得的单体溶液的温度控制在10℃。在泵之后的回路中使用筛目尺寸为250 μm 的过滤单元。借助静态混合器(41)和(42)经由管线(43)和(44)在液滴化器的上游将引发剂计量加入至单体溶液中,如图1所示。经由管线(43)加入温度为20℃的过二硫酸钠溶液,并且经由管线(44)将2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸化物溶液与温度为5℃的Bruggolite FF7一起加入。将各引发剂在回路中泵送并经由控制阀计量加入至各液滴化器单元。在静态混合器(42)之后使用筛目尺寸为140 μm 的第二过滤单元。为了将单体溶液计量加入至喷雾干燥器的顶部中,使用三个液滴化器单元,如图4所示。

[0429] 所述液滴化器单元包括外管(51),该外管具有用于液滴化器盒(53)的开口,如图5所示。液滴化器盒(53)与内管(52)连接。可在用于维护目的的操作过程中将末端具有作为密封的PTFE块(54)的内管(53)推进外管(51)并从其中推出。

[0430] 通过如图6所示的流动通道 (59) 中的水将液滴化器盒 (61) 的温度控制在8℃。液滴化器盒具有256个直径为170μm且孔间距为15mm的孔。液滴化器盒 (61) 由流动通道 (60) 和一个液滴板 (57) 组成,所述流动通道基本上没有静止体积,从而均匀地分布预混合的单体和引发剂溶液。液滴板 (57) 具有成角度的构造,其角度为3°。液滴板 (57) 由不锈钢制成且长度为630mm,宽度为128mm,厚度为1mm。

[0431] 喷雾干燥器的进料由以下物质组成:10.45重量%的丙烯酸、33.40重量%的丙烯酸钠、0.018重量%的3重乙氧基化三丙烯酸甘油酯、0.036重量%的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸化物、0.0029重量%的Bruggolite FF7、0.054重量%的过二硫酸钠以及水。中和度为71%。每孔的进料为1.6kg/h。

[0432] 分析所得的吸水性聚合物颗粒。结果概括在表4中。

[0433]

表4: 内部流化床中的蒸汽含量的效果

实施例	蒸汽含量 [kg/kg]	堆积密度 [g/cm ³]	CRC [g/g]	AUNL [g/g]	AUL [g/g]	残留单体 [ppm]	可萃取物 [重量%]	含水量 [重量%]	FSR [g/g]	L	a	b	HC 60
4a	0.077	0.75	40.0	48.5	26.5	14000	4.2	5.7	0.27	96.1	1.0	2.9	87.4
4b	0.172	0.70	36.6	44.7	25.1	9600	5.8	7.8	0.18	96.1	0.9	3.0	87.1
4c	0.225	0.71	37.4	45.0	25.4	1400	2.5	10.7	0.08	94.2	2.6	1.7	89.1

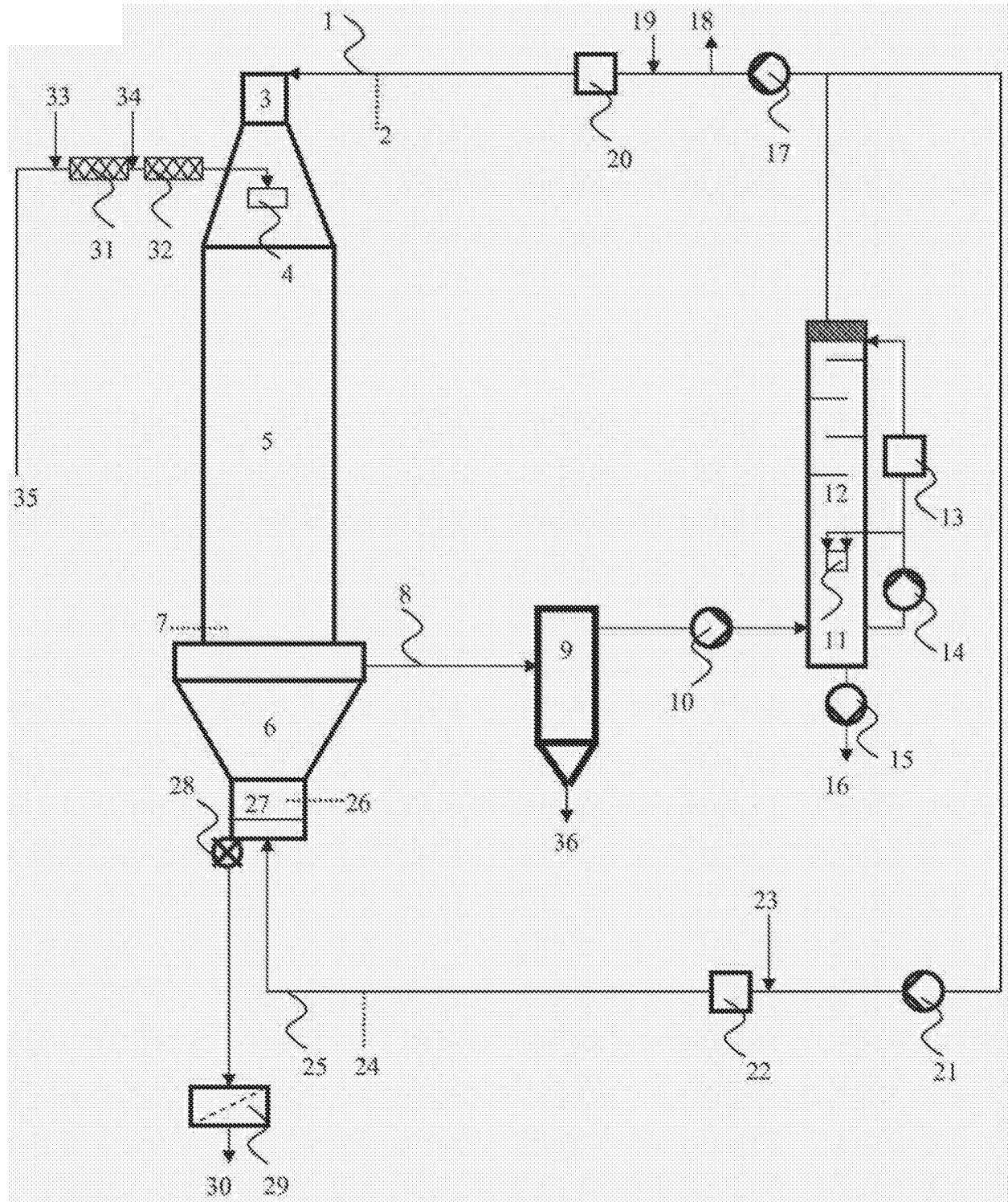


图1

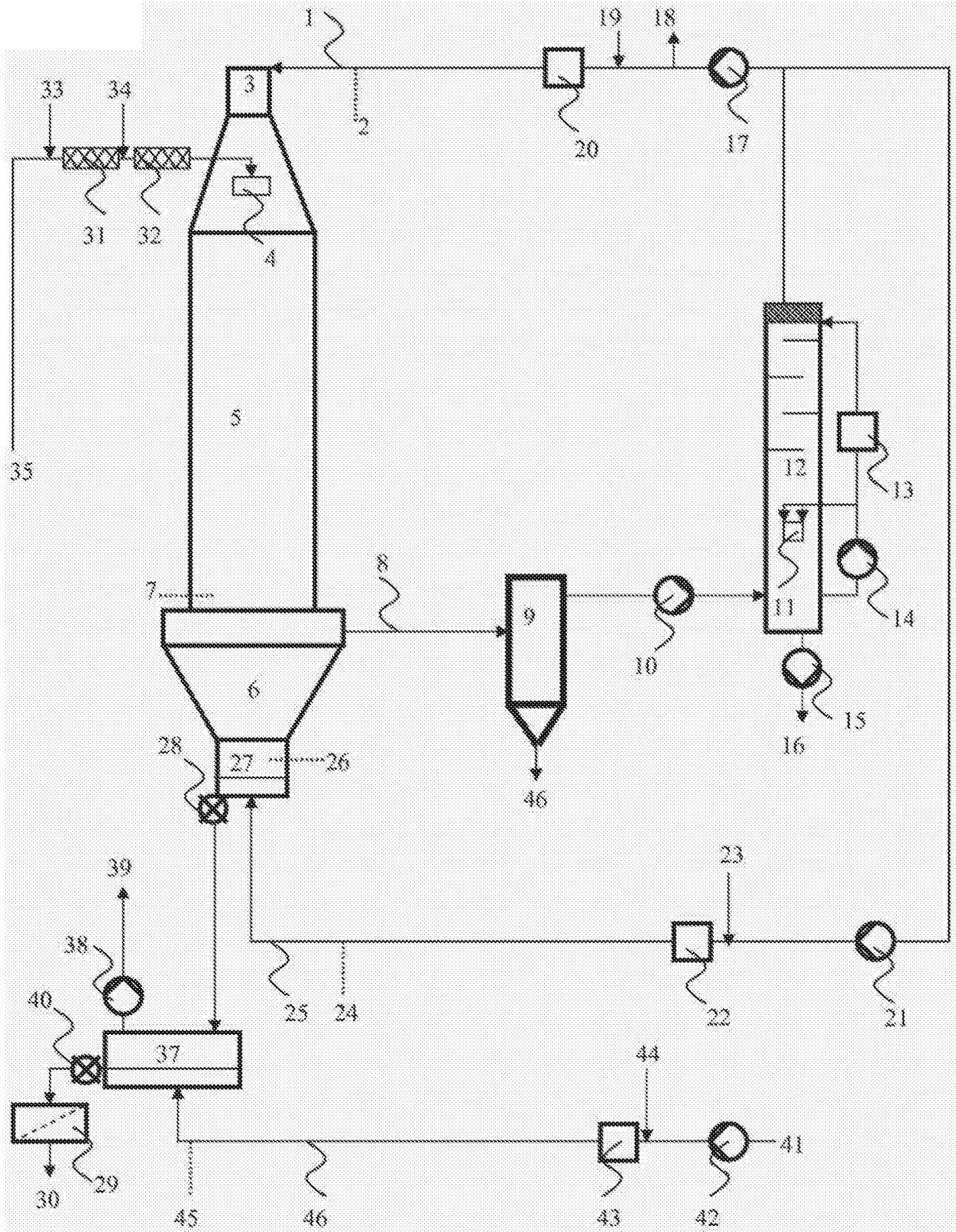


图2

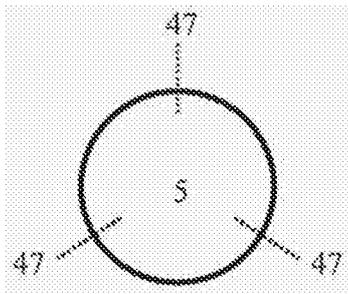


图3

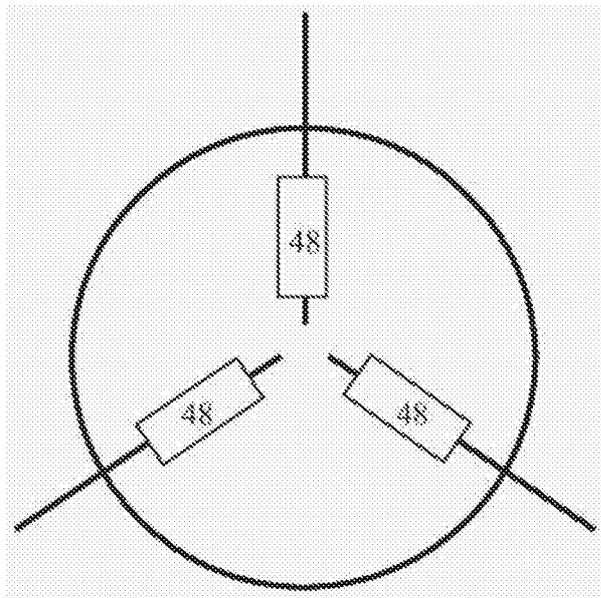


图4

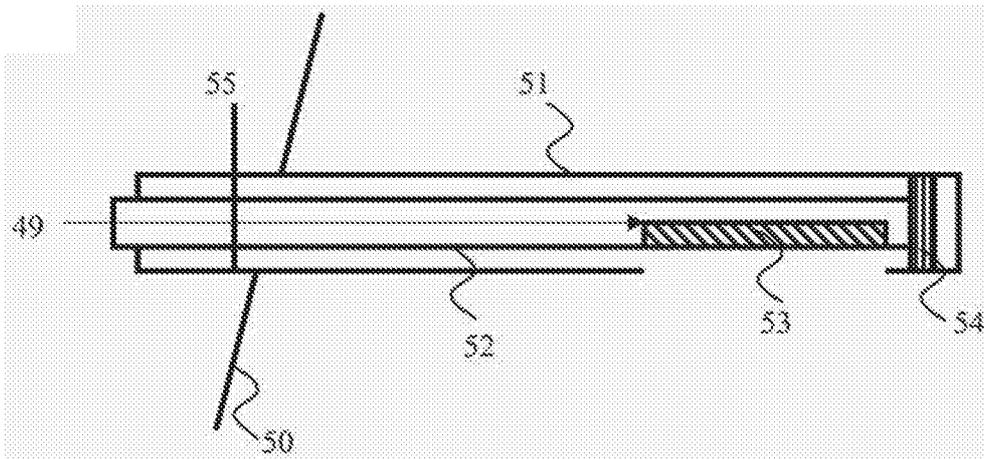


图5

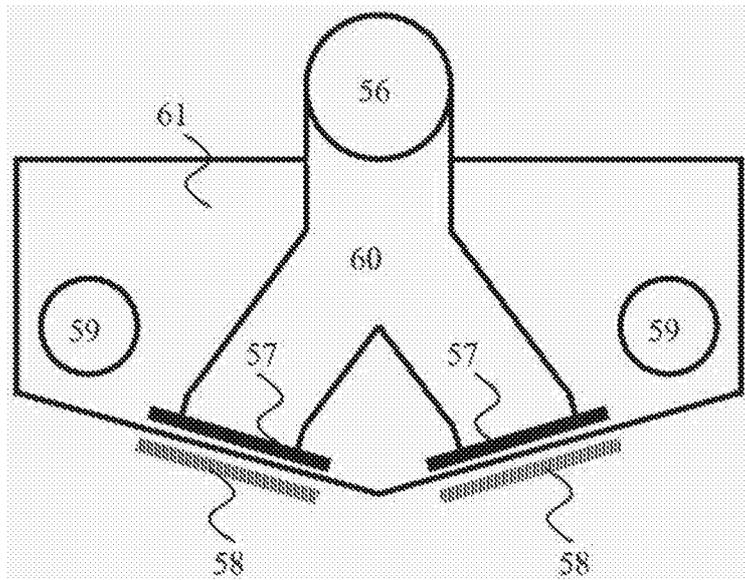


图6

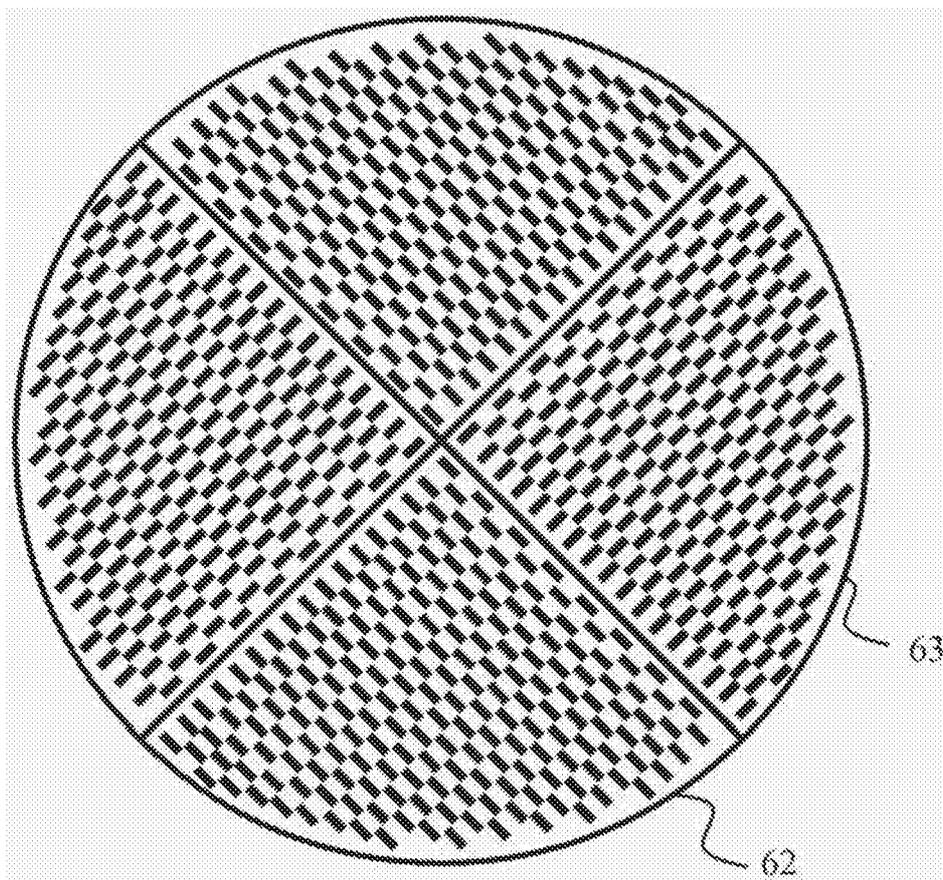


图7

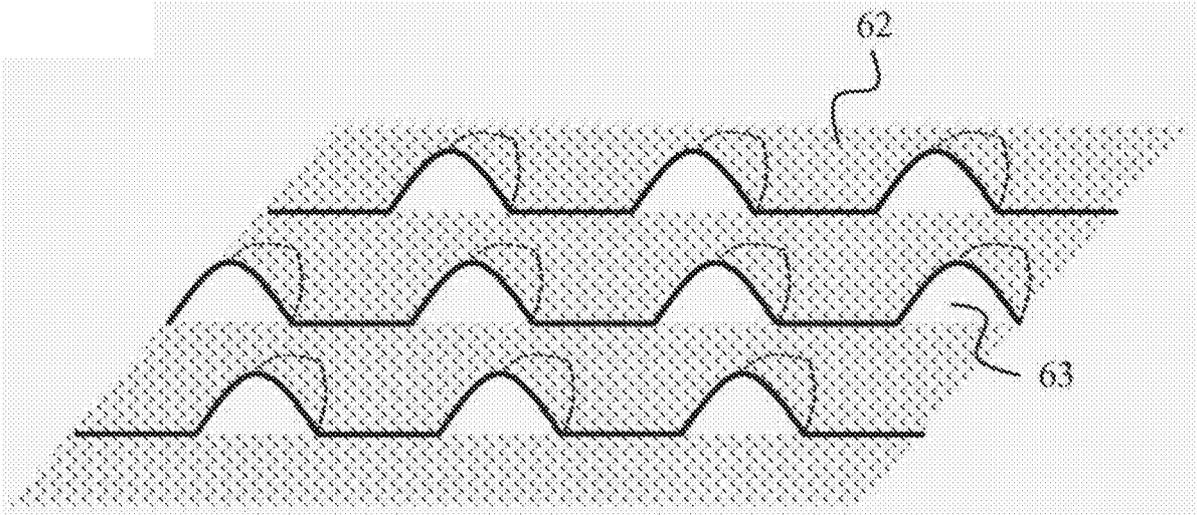


图8

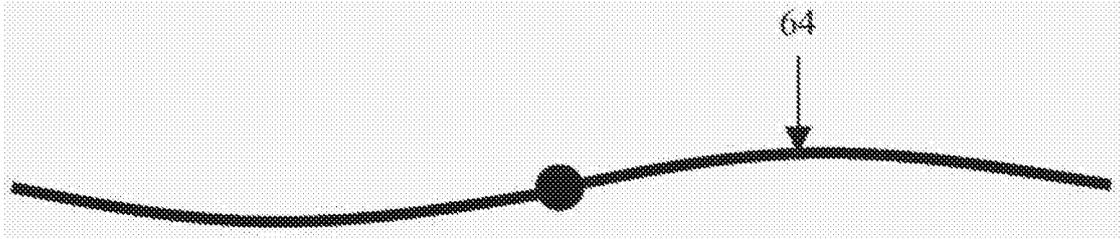


图9

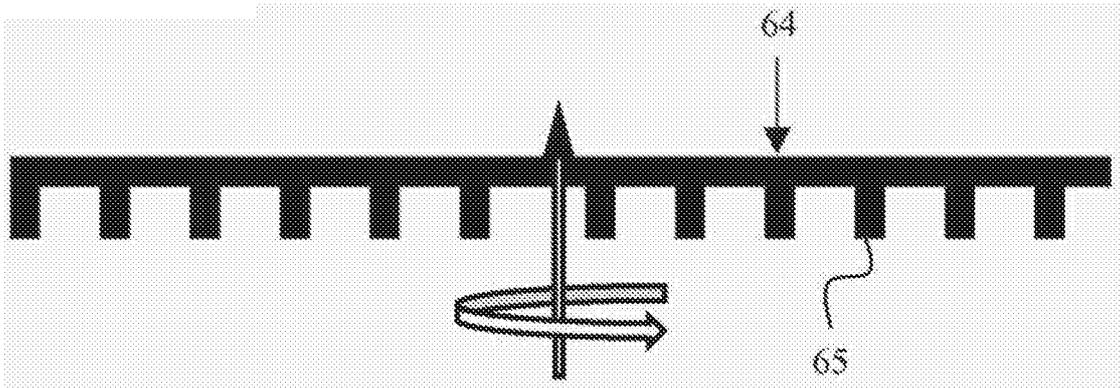


图10

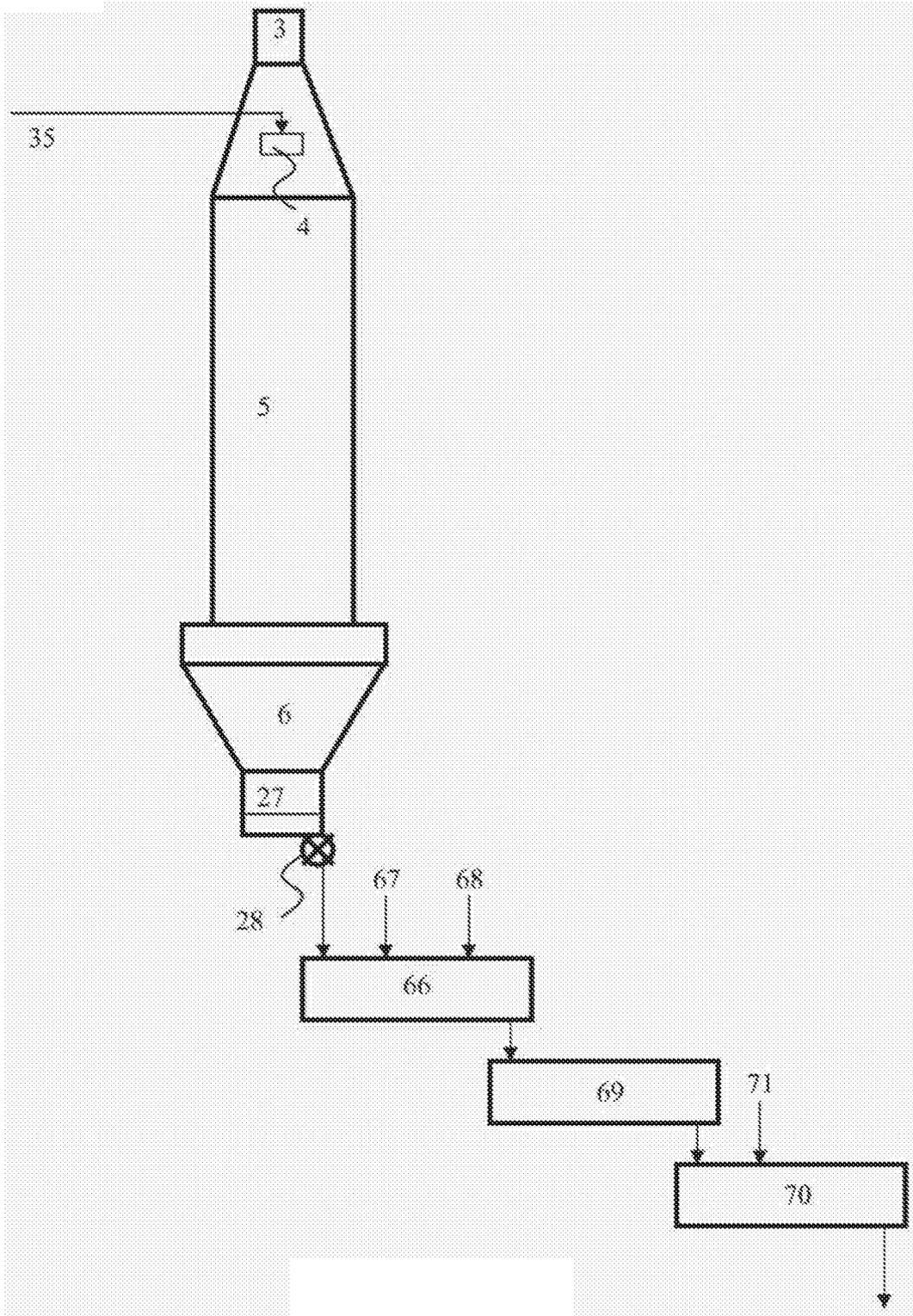


图11

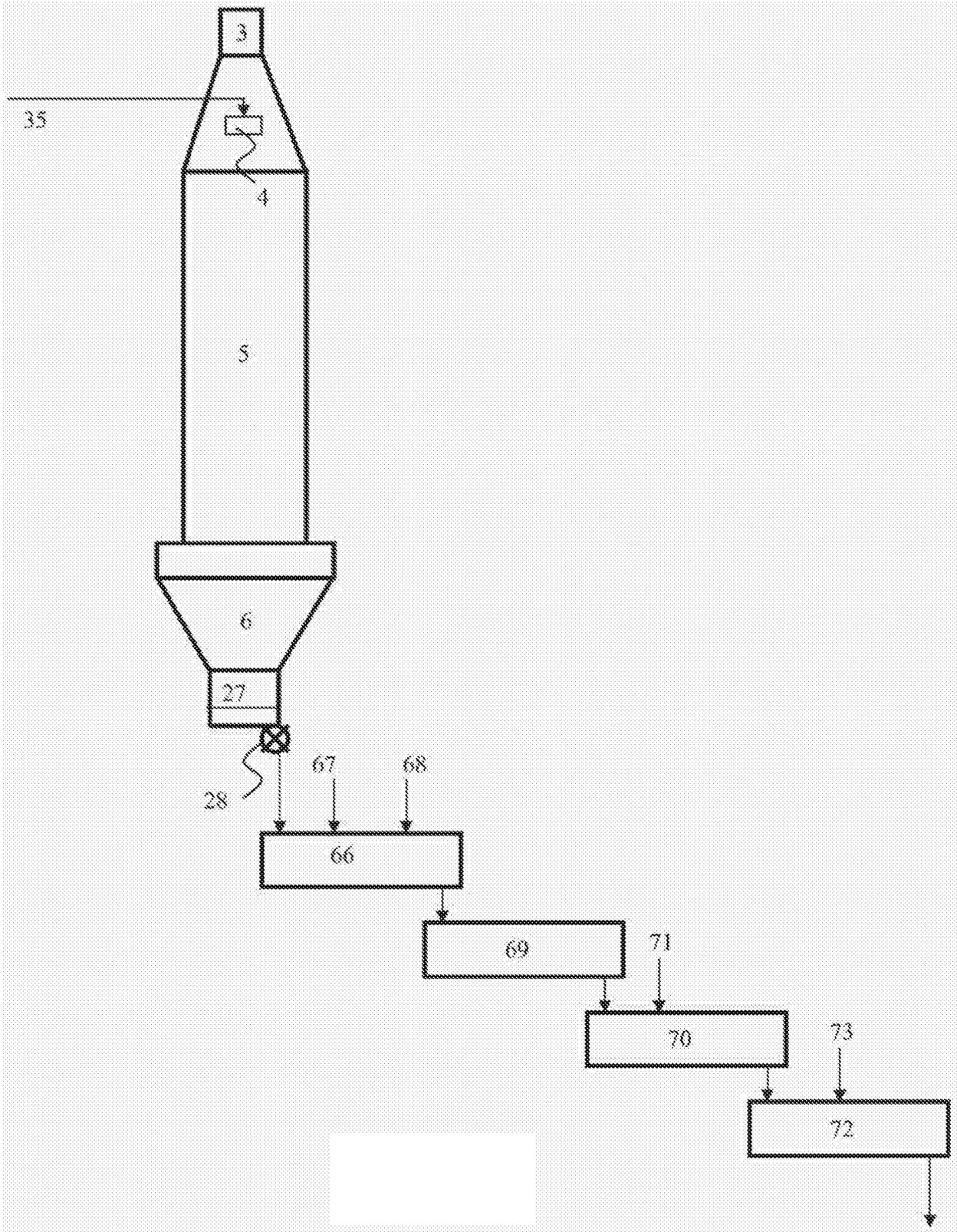


图12