



República Federativa do Brasil
Ministério de Desenvolvimento, Indústria,
e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0809157-9 A2



* B R P I 0 8 0 9 1 5 7 A 2 *

(22) Data de Depósito: 20/03/2008
(43) Data da Publicação: 16/09/2014
(RPI 2280)

(51) Int.Cl.:
C07C 57/075
C07C 57/04

(54) Título: PROCESSOS PARA TRANSPORTAR UMA COMPOSIÇÃO MANOMÉRICA, E PARA PREPARAR RESINAS QUE ABSORVEM ÁGUA. **(57) Resumo:**

(30) Prioridade Unionista: 23/03/2007 EP 07104841.7

(73) Titular(es): Basf Se

(72) Inventor(es): Andrea Karen Bennet, Matthias Weismantel, Rüdiger Funk, Ulrich Hammon, Wilfried Heide

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2008053422 de 20/03/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/116840de 02/10/2008

“PROCESSOS PARA TRANSPORTAR UMA COMPOSIÇÃO MONOMÉRICA, E PARA PREPARAR RESINAS QUE ABSORVEM ÁGUA”

5 A presente invenção diz respeito ao transporte de uma composição monomérica em um modo de transporte ou uma tubulação.

As resinas que absorvem água, também conhecidas como superabsorventes ou SAPs (polímeros superabsorventes), são capazes de absorver líquidos aquosos para formar um hidrogel, e conseqüentemente de ligá-los. Os super-absorventes, portanto encontram uso especialmente em
10 artigos de higiene tais como fraldas, almofadas e calças de incontinência, guardanapos sanitários e outros para absorver fluidos corporais aquosos. Outras aplicações de super-absorventes dizem respeito à proteção ao fogo, revestimento de cabo, materiais de acondicionamento e aplicações médicas. Uma visão geral abrangente das SAPs, seu uso e sua preparação é dada por
15 F.L. Buchholz and A.T. Graham (editores) em “Modern Superabsorbent Polymer Technology”, Wiley-VCH, Nova Iorque, 1998:

Dentre os super-absorventes, aqueles com base em ácido acrílico são um classe de substância particularmente importante;

20 Tipicamente, o ácido acrílico monomérico é transportado ao ponto de uso da preparação das resinas que absorvem água. Não obstante, o ácido acrílico é um dos monômeros vinílicos mais reativos conhecidos. Por esta razão, os inibidores de polimerização (estabilizantes) são adicionados ao ácido acrílico monomérico no curso do transporte de modo a evitar a polimerização prematura:

25 Os inibidores de polimerização comuns são fenotiazina (P12) ou inibidores fenólicos, tais como hidroquinona ou p-metoxifenol (éter monometílico de hidroquinona, MEHQ). Os inibidores fenólicos apresentam sua ação inibidora junto com o oxigênio, por exemplo, em contato com o ar. Para o transporte em estradas, o ácido acrílico glacial é tipicamente

estabilizado com 200 ppm de um inibidor de polimerização, por exemplo, MEHQ.

5 A WO 00/20369 recomenda, para evitar a polimerização de radicais livres durante o transporte de ácido acrílico, a adição de um inibidor de polimerização fenólico, tal como p-metoxifenol, e de um co-inibidor, especialmente de um cátion de manganês. O co-inibidor pode, por exemplo, ser removido, com um trocador de cátions.

10 A US 5.130.471 descreve uma composição monomérica acrílica estabilizada que compreende um monômero acrílico, fenotiazina e uma amina cíclica tendo pelo menos um grupo hidroxila.

A EP-A 705 856 divulga uma composição monomérica estabilizada que, bem como o ácido acrílico, compreende uma combinação (i) de um radical de nifroxila e/ou de uma hidroxilamina e (ii) um composto de benzeno substituído por diéter tal como p-metoxifenol.

15 Mesmo se o MEHQ junto com o oxigênio molecular estabilize o ácido acrílico monomérico de modo excepcionalmente eficaz, este forma produtos de decomposição coloridos sob condições climáticas de umidade ou aquecimento. É conhecido que o uso de MEHQ como um estabilizador leva à descoloração do ácido acrílico e promove a descoloração durante o
20 armazenamento de super-absorventes e produtos produzidos a partir destes. Estas descolorações são em geral inevitáveis, visto que os super-absorventes ou produtos produzidos a partir destes são internacionalmente embarcados por longas vias de transportes e são às vezes, armazenadas por períodos prolongados, frequentemente sob alta umidade do ar. Especialmente no caso
25 do uso no setor de higiene, os produtos descoloridos são indesejados.

Como um outro problema, a formação de dímeros do ácido acrílico ocorre. Na dimerização, uma molécula de ácido acrílico é adicionada na dupla ligação de uma outra molécula de ácido acrílico de modo a resultar no aduto de Michael do ácido β -acrililoxipropiônico. O ácido acrílico

dimérico pode ser detectado tão logo quanto umas poucas horas de tempo de residência, de modo que a formação considerável de dímeros ocorre no curso da residência prolongada ou tempo de transporte. A formação do ácido diacrílico é promovida por uma alta temperatura e pela presença de água.

5 O ácido acrílico dimérico primeiramente prejudica a polimerização do ácido acrílico. Além disso, o ácido acrílico dimérico copolimerizado pode dissociar em temperatura elevada. Isto é manifestado em um alto teor monomérico residual de polímeros e leva à emissões e incômodo de odores.

10 Para a restrita formação de ácido diacrílico, o ácido acrílico glacial deve ser, portanto armazenado e/ou transportado na forma substancialmente anídrica e ser armazenado e/ou transportado em um temperatura muito baixa.

15 Para impedir a formação indesejada de ácido diacrílico, a DE 102/9089 recomenda que o ácido acrílico glacial esteja presente na forma parcialmente cristalina durante toda a duração do transporte e/ou do armazenamento.

20 O ácido acrílico tem um ponto de fusão de 14° C. Este pode ser convertido ao estado em temperaturas de 14° C ou mais baixas. O descongelamento do ácido acrílico glacial cristalizado requer o máximo cuidado, porque o ácido acrílico glacial é localmente esgotado no inibidor de polimerização no curso da cristalização, e o ácido acrílico não estabilizado pode polimerizar de modo explosivo com grande evolução de calor. A fonte de calor externa usada para o descongelamento não deve ter um nível de
25 temperatura muito alto por razões de segurança, porque o descongelamento requer uma duração comparativamente longa.

Na prática, é, portanto de grande significância evitar o congelamento do ácido acrílico durante o transporte e/ou, armazenamento. O ácido acrílico, portanto deve ser transportado em recipientes ou tubulações

aquecidos e/ou isolados. Alternativamente, o ácido acrílico pode ser carregado com uma temperatura suficientemente alta (devido ao risco de explosão), não obstante, até um máximo de cerca de 30° C, de modo que a temperatura não chegue abaixo de 15° C até a chegada ao local intencionado.

5 As temperaturas altas, entretanto, promovem a formação de ácido acrílico dimérico.

É um objetivo da invenção especificar um processo para o transporte seguro de uma composição monomérica em um modelo de transporte ou uma tubulação, que minimizam ou superam os problemas
10 acima. É especialmente um objetivo da invenção especificar um processo de transporte em que a quantidade de inibidor de polimerização, tal como p-metoxifenol, necessário para o transporte seguro pode ser reduzida.

O objetivo é obtido por um processo para transportar uma composição monomérica em um modo de transporte ou tubulação, em que a
15 composição monomérica compreende uma solução aquosa de ácido acrílico parcial ou completamente neutralizado ou ácido acrílico muito neutralizado.

O processo de acordo com a invenção é notável quanto a segurança aumentada no curso do transporte de monômeros de ácido acrílico, qualidade melhorada dos produtos resultantes e alta viabilidade econômica.

20 O uso do processo de acordo com a invenção assegura o transporte seguro do ácido acrílico altamente reativo. O potencial de perigo no caso de dano como um resultado da polimerização prematura com evolução extrema de calor, como é apresentado no caso do ácido acrílico glacial, é completamente esgotado pelo processo de acordo com a invenção.

25 A quantidade de uso dos inibidores de polimerização pode ser reduzida. A remoção complicada dos inibidores de polimerização, por exemplo, pelo tratamento com carbono ativado imediatamente antes da polimerização, pode ser dispensada. Igualmente, a quantidade de uso reduzida dos inibidores de polimerização produz a estabilidade durável dos produtos

preparados com respeito às descolorações originadas do inibidor.

O fornecimento da solução aquosa de ácido acrílico parcialmente neutralizado dispensa com as etapas de dissolver ou neutralizar imediatamente antes da polimerização no local de polimerização.

5 Uma outra vantagem importante do processo de acordo com a invenção é a minimização da formação de ácido acrílico dimérico. A formação de ácido acrílico dimérico é dependente do pH e conseqüentemente do grau de neutralização. No ácido acrílico parcial ou completamente neutralizado ou ácido acrílico muito neutralizado, a formação de ácido
10 acrílico dimérico é impedida. A remoção do ácido acrílico dimérico antes da polimerização pode ser dispensada.

Uma vantagem adicional é que o controle de temperatura dos recipientes e tubulações em que a composição monomérica é conduzida pode ser dispensada, visto que a composição cristaliza em temperaturas muito
15 menores do que o ácido acrílico puro.

Devido à excelente segurança e as simplificações resultantes no processo, o processo de acordo com a invenção caracteriza alta viabilidade econômica.

Os modos de transporte com os quais a composição
20 monomérica pode ser transportada inclui modos de transporte para o transporte em estradas, linhas férreas ou navios, especialmente caminhões, navios-tanque ou navios porta-contêiner. Estes podem ter dispositivos de reservatórios que são conectados ao modo de transporte de maneira fixa ou ser carregados com recipientes que são adequados para acomodar os líquidos,
25 por exemplo, recipientes de tanque. As tubulações incluem todas as tubulações por vias terrestres.

As tubulações também incluem as conexões temporárias para o carregamento e descarregamento dos modos de transporte em geral, o tempo de residência da composição monomérica no modo de transporte ou a

tubulação é pelo menos de 1 hora, em geral, pelo menos 5 horas, por exemplo, pelo menos 10 horas. No caso de transporte em um modo de transporte, o tempo de residência pode ser, por exemplo, de 0 horas a 25 dias, em muitos casos de 12 a 48 horas, em geral, de 24 a 36 horas. No caso de transporte em um modo de transporte, o “tempo de residência” é considerado como o tempo de encher o modo de transporte ou de um recipiente a ser carregado no modo de transporte até seu esvaziamento completo. No caso do transporte em uma tubulação, o “tempo de residência” é considerado se o tempo de residência médio que surge aritmeticamente do volume de esvaziamento da tubulação (duração multiplicado pela área transversal) e a taxa de transferência (volume por unidade de tempo):

A segurança aumentada do processo de acordo com a invenção é particularmente manifestada quando grandes volumes coerentes da composição monomérica são transportados, por exemplo, um volume de pelo menos um m³, preferivelmente pelo menos 5 m³ ou pelo menos 20 m³. Quando um tanque ou recipiente de um modo de transporte é compartimentado, o “volume coerente” é considerado como o volume de um compartimento. No caso de transporte em uma tubulação, o “volume coerente” é considerado como o volume de esvaziamento da tubulação (duração multiplicado pela área transversal).

Em geral, a composição monomérica é mantida durante o transporte em uma temperatura na faixa de -10 a 25° C, preferivelmente de -5 a 15° C, especialmente de 0 a 10° C.

Agentes neutralizantes adequados são especialmente hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino ou hidrogenocarbonatos de metal alcalinos. O ácido acrílico é deste modo inteira ou parcialmente presente como um sal de metal alcalino, especialmente inteira ou parcialmente como o sal de sódio e/ou potássio. Outros agentes neutralizantes úteis incluem amônia e aminas, tais como trietanolamina.

O “ácido acrílico muito neutralizado” é intencionado significar uma solução de ácido acrílico que foi misturada com uma quantidade de agente neutralizante maior do que é necessária para a neutralização completa do ácido acrílico o grau de neutralização preferido do ácido acrílico é de 20 a 110 % em mol, por exemplo, de 20 a 100 % em mol, preferivelmente de 20 a 80 % em mol, especialmente de 40 a 75 % em mol. Nas formas de realização particulares, o grau de neutralização é de 100 a 110 % em mol.

A composição monomérica compreende uma solução aquosa de ácido acrílico parcial ou completamente neutralizado ou muito neutralizado, isto é um mistura homogênea de sais de ácido acrílico/sais acrílicos, água e, opcionalmente, excesso de agente neutralizante, a fração molar de água sendo em geral mais do que 50 % em mol, com base na soma das quantidades molares de ácido acrílico/sais acrílicos, água e, onde usado, o excesso agente neutralizante. A composição compreende preferivelmente de 16 a 56 % em peso, especialmente, de 24 a 40 % em peso, mais preferivelmente de 28 a 36 % em peso, de ácido acrílico/sais acrílicos, calculado como ácido acrílico, isto é tanto os sais acrílicos e os ácido acrílico livres são calculados como ácido acrílico (com uma massa molar de 72,06 g/mol).

Em uma forma de realização, a composição monomérica é essencialmente livre de inibidores de polimerização.

Por razões de segurança e devido aos requerimentos reguladores, a dispensa completa com os inibidores de polimerização é em geral indesejada. Portanto, a composição monomérica em geral compreende pelo menos um inibidor de polimerização.

Os inibidores de polimerização adequados são fenoltiazina, inibidores fenólicos de polimerização tais como fenol, hidroquinona, p-metilfenol, tocoferóis, 2,5,di-terc-butildidroquinona, derivados de cromano tais como 2,2,5,7,8-pentametil-6-cromanol, 2,2,5,7-tetrametil-6-cromanol,

2,2,5,8-tetrametil-6-cromanol, 2,2,7,8-tetrametil-6-cromanol, 2,2,5-trimetil-6-cromanol, 2,2,7-trimetil-6-cromanol, 2,2,8-trimetil-6-cromanol, radicais de nitroxila tais como OH-TEMPO, e outros inibidores de polimerização conhecidos.

5 Em muitos casos, é preferido que o inibidor de polimerização usado é p-metoxifenol e a composição monomérica de acrilato é essencialmente isenta de outros inibidores de polimerização. Quando p-metoxifenol é usado, a composição preferivelmente compreende oxigênio dissolvido e/ou está em contato com o ar ambiente ou um espaço de gás
10 contendo oxigênio.

Preferivelmente, o teor total na composição monomérica do(s) inibidor(es) de polimerização é de menos do que 100 ppm; preferivelmente menos do que 50 ppm, especialmente menos do que 40 ppm, mais preferivelmente menos do que 20 ppm, com base em ácido acrílico.

15 Nas formas de realização particulares, o teor na composição monomérica de p-metoxifenol em ppm, com base em ácido acrílico, é igual a χ ou menos, onde χ é dado pela equação:

$$\chi = 200 - 1,5 \text{ DN},$$

preferivelmente

20
$$\chi = 200 - 1,8 \text{ DN},$$

em que DN é o grau de neutralização do ácido acrílico em por cento em mol e DN está na faixa de 20 a 110 % em mol.

A composição monomérica compreende em geral menos do que 100 ppm, em particular menos do que 20 ppm e especialmente menos do que 10 ppm daquelas impurezas que afetam adversamente a polimerização do ácido acrílico. O teor de aldeídos aromáticos tais como benzaldeído e furfural
25 é preferivelmente abaixo de 25 ppm e em particular não excederá 15 ppm. O teor dos inibidores do processo tais como fenotiazina é do mesmo modo preferivelmente abaixo de 10 ppm e em particular não excederá 5 ppm ou 2

ppm

Preferivelmente, as seguintes impurezas estão presentes na composição monomérica em não mais do que a concentração especificada:

Ácido acrílico dimérico	1200 ppm
Acroleína	50 ppm
Álcool alílico	50 ppm
Acrilato de alila	20 ppm
Protoanemonina	50 ppm
Ácido propiônico	300 ppm
Ácido acético	1000 ppm
Furfural	22 ppm
Benzaldeído	1 ppm
Metais pesados	5 ppm (calculado como Pb)
Ferro	2 ppm
Fenotiazina	1 ppm

5 Todos os dados em ppm data são ppm em peso com base em ácido acrílico.

A composição monomérica pode ser obtida pela neutralização completa ou parcial do ácido acrílico glacial com agentes neutralizantes adequados.

10 Em geral, o ácido acrílico é preparado pela oxidação de fase gasosa catalítica de hidrocarbonetos C₅ tais como propano ou propeno e misturas destes com oxigênio (para a preparação de ácido acrílico a partir de propeno, ver, por exemplo, Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem. 5^a ed. Em CD-ROM, "Acrylic acid and derivatives, 1.3.1. Propenoxidation", Wiley-VOH Weinheim 1997; IC. Welsärmel, H.-J. Arpe "Industrielle Org. Chem., 15 4th ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994,, p. 315-17 e DE-A 29 43 707, e DE-C 12 05 502, EP-A 117 146, EP-A 293 224 GB 1.450.986, para a preparação do ácido acrílico a partir de propano, por exemplo, WO 99120590 e WO 00153555).

20 A mistura de reação gasosa formada na oxidação de hidrocarbonetos C₃ compreende, como componentes condensáveis, bem como uma maioria de ácido acrílico, em geral ácidos carboxílicos saturados tais como ácido acético e ácido propiônico, um série de aldeídos aromáticos tais

como furfurais e benzaldeído, aldeídos possivelmente alifáticos tais como formaldeído, acroleína e possivelmente acetaldeído e propionaldeído, protoanemonina e vários ácidos carboxílicos insaturados ou aromáticos destes, por exemplo, ácido benzóico, ácido maléico, anidreto maléico e anidreto ftálico.

5 Para obter o ácido acrílico do gás de reação, vários processos são conhecidos. Por exemplo, uma remoção do ácido acrílico do gás de reação quente pode ser obtida pela absorção em um absorvente adequado, por exemplo, pela absorção contra-corrente com um solvente de alta ebulição, por exemplo, uma mistura de éter difenílico e bifenílico (ver a DE-A 21 36 396, 10 DE-A 43 08 087 e Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem. 5^a ed. em CD-ROM, *loc. cit.*) ou pela absorção em água (ver, por exemplo, a EP-A 511 111 e literatura aqui citada), e o ácido acrílico pode ser obtido pela remoção subsequente do absorvente, por exemplo, por intermédio de processos de separação de destilação.

15 Em outros processos, todos os componentes condensáveis da reação gasosa, isto é, ácido acrílico, a água de reação e as impurezas acima mencionadas, são de modo substancial completamente condensados (o então chamado condensado total). O ácido acrílico aquoso aqui obtido é 20 subsequente liberto de modo substancial de água por intermédio da destilação com agentes azeotrópicos (ver, por exemplo, a DE-A 34 29 391 e a JP-A 1124766), pelos processos de extração com solventes orgânicos (ver, por exemplo, DE-A 21 64 767, JP-A 58140039, US 3.553.261, US 4.219.389, GB 1.427.223, US 3.962.074 e a DE 23 23 328).

25 Os processos acima mencionados produzem os produtos de ácido acrílico bruto que são indicados como ácido acrílico bruto.

 A outra purificação do ácido acrílico bruto pode ser efetuada por destilação. Não obstante, a destilação do ácido acrílico não é problemática; visto que esta polimeriza muito prontamente no caso da tensão térmica. Os inibidores do processo de polimerização, portanto, devem ser

adicionados ao ácido acrílico durante a destilação. O ácido acrílico obtido como o destilado é então, misturado com um inibidor de polimerização para o transporte e/ou armazenamento, por exemplo, éter de hidroquinona monometílico (MEHQ).

5 Como alternativas à destilação, a cristalização do ácido acrílico em várias maneiras também foi proposta na técnica anterior, por exemplo, na US 4.493.719, EP-A 616 998, EP-A 648 620; EP-A 715 870, EP 776 875, WO 98/25889 e WO 01/77056. Para obter o ácido acrílico purificado, os cristais são fundidos. Devido à alta tendência à polimerização
10 do ácido acrílico fundido obtido, os inibidores de polimerização tais como MEHQ devem ser adicionados neste ponto, que tem a consequência das desvantagens acima mencionadas.

 Em uma maneira particularmente apropriada, o ácido acrílico adequado para a preparação dos polímeros de ácido acrílico, especialmente
15 para a preparação dos super-absorventes com base em ácido acrílico, é obtido quando o ácido acrílico bruto é cristalizado em uma maneira conhecida por si e o ácido acrílico cristalizado, ao invés de uma operação de fusão, é diretamente dissolvido em uma solução alcalina aquosa, especialmente um solução de hidróxido de metal alcalino aquosa.

20 Apropriadamente, a composição monomérica de acordo com o processo da DE 102 21 202 é deste modo obtida. O processo compreende:

 i) submeter um banho de ácido acrílico bruto a uma cristalização de uma ou múltiplas etapas para obter ácido acrílico cristalino e um banho residual contendo ácido acrílico enriquecido em impurezas,

25 ii) remover de modo substancial ou completo, o banho residual do ácido acrílico cristalino, e

 iii) absorver o ácido acrílico cristalino em uma quantidade de uma solução alcalina aquosa suficiente para dissolver o ácido acrílico para obter uma solução de ácido acrílico parcial ou completamente neutralizada.

A cristalização do ácido acrílico bruto na etapa i) é realizada de uma maneira conhecida por si. Tipicamente, o ácido acrílico bruto é transferido em um cristalizador e uma porção do ácido acrílico é cristalizada com resfriamento. Este é substancial ou completamente removido do líquido precursor, isto é o banho residual enriquecido em impurezas, por processos habituais. Se apropriado, o ácido acrílico cristalino deste modo obtido pode ser depois fundido e enviado a uma ou mais, por exemplo, 2, 3, 4, 5 ou 6, outras etapas de cristalização sucessivas até o grau desejável de pureza ter sido obtido. A preferência é dada ao trabalho pelo princípio contra-corrente, isto é o líquido precursor da etapa de cristalização particular é enviada à etapa de cristalização precedente em cada caso. Quando a cristalização é realizada como uma cristalização de múltiplos estágios, pequenas quantidades do estabilizador, preferivelmente de uma hidroquinona ou de um éter de hidroquinona monoalquílico tais como éter monometílico de hidroquinona, podem ser adicionadas no curso da fusão dos cristais de ácido acrílico. A quantidade é depois em geral na faixa de 1 a 200 ppm e especialmente na faixa de 5 a 100 ppm, com base nos cristais. Não obstante, uma adição é a princípio necessária em pequenas quantidades somente quando a fusão do ácido acrílico é empreendida. Em outras palavras, após a última etapa de cristalização, em geral, somente pequenas quantidades, se qualquer, de outro estabilizador serão adicionadas e os cristais serão dissolvidos.

Em geral, a cristalização na etapa de cristalização particular é conduzida a uma tal extensão que pelo menos 10 % em peso e preferivelmente pelo menos 20 % em peso do ácido acrílico presente no ácido acrílico bruto são retirados por cristalização. Em geral, não mais do que 90 % em peso, preferivelmente não mais do que 60 % em peso e especialmente não mais do que 70 % em peso do ácido acrílico usado na etapa particular de cristalização serão retirados por cristalização de modo a garantir uma ação de purificação suficiente:

Em uma forma de realização particularmente preferida, a cristalização na etapa 1 é efetuada como uma cristalização de uma etapa, isto é, a cristalização é conduzida até o grau de cristalização desejado (etapa i), o banho residual, em seguida também o líquido precursor, são removidos do ácido acrílico cristalino (etapa ii)) e o ácido acrílico cristalino é retirado na solução alcalina aquosa (etapa iii)).

O banho residual é removido da fase de ácido acrílico cristalino em uma maneira conhecida por si através de métodos habituais para separar as fases sólidas e líquidas. Não é necessário separar o banho residual completamente da fase cristalina. Frequentemente, o ácido acrílico removido na etapa ii) ainda compreende até 10 % em peso de líquido precursor, por exemplo, de 1 a 10 % em peso, com base na quantidade total de ácido acrílico removido. Em geral, antes da dissolução do ácido acrílico na etapa iii), uma das etapas de purificação descritas abaixo é realizada.

A dissolução do ácido acrílico cristalino na etapa iii) é efetuada tratando-se o ácido acrílico cristalino com uma quantidade suficiente de uma solução alcalina aquosa. As soluções alcalinas aquosas são entendidas significar as soluções de substâncias básicas, tipicamente inorgânicas, em água, que neutralizam o ácido acrílico e que não afetam adversamente o uso do ácido acrílico na polimerização. Isto inclui as bases de metal alcalino tais como carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metais alcalinos e hidróxidos de metais alcalinos, a preferência sendo dada ao último. Na etapa iii) a preferência é dada ao uso de uma solução de hidróxido de sódio aquosa ou solução de hidróxido de potássio. A concentração de álcali nestas soluções em geral serão de pelo menos 10 % em peso e é preferivelmente na faixa de 20 a 60 % em peso, especialmente na faixa de 20 a 50 % em peso.

A composição monomérica é particularmente adequada para preparar os polímeros com base em um ácido acrílico. Como é bem conhecido, as SAPs com base em ácido acrílico são preparadas através da

polimerização de radicais livres de soluções monoméricas aquosas as quais compreendem essencialmente ácido acrílico e/ou sais acrílicos como o monômero polimerizável. A polimerização é efetuada preferivelmente como uma solução ou gel de polimerização na fase homogênea aquosa ou como
5 uma polimerização de suspensão, em que no caso da solução monomérica aquosa forma a fase dispersa. Os géis poliméricos contendo água obtidos na polimerização são opcionalmente submetidos a uma trituração grossa e são secados e opcionalmente triturados. Os polímeros particulados deste modo obtidos são em geral superfícies subsequentemente pós-reticuladas.

10 A invenção também diz respeito a um processo para preparar resinas que absorvem água em que:

a) ácido acrílico é preparado e imediatamente transferido em uma solução aquosa de ácido acrílico parcial ou completamente neutralizado ou ácido acrílico muito neutralizado,

15 b) a composição monomérica deste modo obtida é transportada em um modo de transporte através de uma tubulação,

c) se apropriado, o grau de neutralização da composição monomérica é ajustado e se apropriado outros monômeros são adicionados, e uma polimerização de solução ou em gel é realizada.

20 Imediatamente antes da polimerização, é possível se apropriado, ajustar o grau de neutralização da composição monomérica a um valor necessário para a polimerização. O grau de neutralização para a polimerização é, por exemplo, de 65 a 75 % em mol ou de 40 a 50 % em mol. Quando a composição monomérica transportada tem um grau de
25 neutralização de, por exemplo, 100 % em mol, a adição do ácido acrílico permite um grau inferior desejado de neutralização a ser estabelecido.

Como determinado, o ácido acrílico dimérico forma somente a um grau leve no curso do transporte inventivo. Isto é vantajoso quando o polímero obtido após a polimerização é submetido a uma etapa de alta

temperatura no curso de ser trabalhado e/ou novamente processado, preferivelmente em uma temperatura de pelo menos 150° C, por exemplo, de 160 a 190° C. Nesta temperatura, o ácido acrílico dimérico copolimerizado novamente divide uma molécula do ácido acrílico, o que aumenta o teor monomérico residual do polímero terminado.

A etapa de alta temperatura é, por exemplo, uma superfície pós-reticulada.

A preferência é dada, à realização da polimerização com a exclusão substancial ou completa do oxigênio. A preferência é, portanto dada ao trabalho sob uma atmosfera gasosa inerte. O gás inerte usado é especialmente nitrogênio ou vapor. Em particular, foi verificado ser útil fluxar a solução monomérica aquosa a ser polimerizada ou o meio de meio de polimerização aquoso contendo monômero com gás inerte antes e/ou durante a polimerização.

A polimerização é efetuada em geral dentro da faixa de temperatura de 0° C a 150° C, preferivelmente na faixa de 10° C e 100° C, e pode ser realizada ou na pressão padrão ou sob pressão elevada ou reduzida.

Com base no seu peso total, a composição monomérica a ser polimerizada compreende em geral:

- de 50 a 99,99 % em peso, preferivelmente de 70 a 99,9 % em peso e especialmente de 80 a 99,8 % em peso de ácido acrílico (sais) como monômero A,

- de 0 a 49,99 % em peso, especialmente de 0 a 29,9 % em peso e especialmente de 0 a 19,8 % em peso of de um ou mais monômeros B monoeticamente insaturados copolimeráveis com ácido acrílico, e

- de 0,01 a 20 % em peso, especialmente de 0,1 a 15 % em peso e especialmente de 0,2 a 3 % em peso de pelo menos um composto C reticulável.

Aqui e em seguida, todas as partes em peso estão com base no

peso total de todos os monômeros a ser polimerizados, enquanto os pesos dos monômeros que transportam o ácido que também podem estar presentes como sais estão sempre com base na forma ácida.

Os exemplos de monômeros B adequados são os monômeros B1 que transportam ácido outro que não um ácido acrílico, por exemplo os ácidos mono- e dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados tendo preferivelmente de 4 a 8 átomos de carbono, tais como ácido metacrílico, ácido metacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido crotônico, ácido maléico, anidreto maléico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido mesacônico, ácido glutacônico, ácido aconítico e ácido fumárico; monoésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados tendo de 4 a 10, preferivelmente de 4 a 6 átomos de carbono, por exemplo do ácido maléico, tal como maleato monometílico, ácidos sulfônicos e ácidos fosfóricos monoetilenicamente insaturados, por exemplo ácido vinilsulfônico, ácido alilsulfônico, acrilato de sulfoetila, metacrilato de sulfoetila, acrilato de sulfopropila, metacrilato de sulfopropila, ácido 2-hidróxi 3-acriloiloxipropilsulfônico, ácido 2-hidróxi-3-metacrililoiloxipropilsulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido vinilfosfônico e ácido alilfosfônico e os sais, especialmente os sais de sódio, potássio e amônio, destes ácidos:

Os monômeros B1 preferidos são ácido metacrílico, ácido vinilsulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico ou misturas destes ácidos. A proporção de monômeros B1 na quantidade total de monômeros compõe, se desejado, preferivelmente de 0,1 a 29,9 % em peso e especialmente de 0,5 a 19,3 % em peso, com base na quantidade total de monômeros.

Para otimizar as propriedades dos polímeros inventivos, pode ser recomendável usar os monômeros monoetilenicamente insaturados B2 que não carregam nenhum grupo ácido, mas são copolimerizáveis com o ácido

acrílico e, se apropriado, os monômeros B1 e não têm ação reticuladora, Isto inclui, por exemplo, nitrilas monoetilenicamente insaturadas tais como acrilonitrila, metacrilonitrila, as amidas dos ácidos carboxílicos monoetilenicamente insaturados acima mencionados, por exemplo, 5 acrilamida, metacrilamida, N-vinilamidas tais como N-vinilformida, N-viniloctamida, N-metilvinilacetamida, N-vinilpirrolidona e N-vinilcapralactam. Os monômeros B2 também incluem ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C₁-C₄ saturados tais como formato de vinila, acetato de vinila e propionato de vinila, éteres alquil vinílicos tendo pelo menos 2 10 átomos de carbono no grupo alquila, por exemplo, éter etil vinílico ou éter butil vinílico; ésteres de ácidos carboxílicos C₃₋₆ monoetilenicamente insaturados, ésteres de álcoois C₁-C₁₈ monoídricos, e ácido acrílico, ácido metacrílico ou ácido maléico, ésteres acrílicos e metacrílicos de álcoois alcoxilados monoídricos saturados, por exemplo, de álcoois tendo de 10 a 25 15 átomos de carbono, os quais foram reagidos com de 2 a 200 mol de óxido de etileno e/ou óxido de propileno por mol de álcool, e ésteres monoacrílicos e ésteres monometacrílicos de polietileno glicol ou polipropileno glicol, onde as massas molares (Mn) dos polialquilenos glicólicos podem, por exemplo, ser de até 2000. Outros monômeros B2 adequados são estireno e estireno 20 substituídos com alquila tais como etilestireno ou terc-butilestireno. A proporção de monômeros B2 na quantidade total de monômeros preferivelmente não excederá 20 % em peso e compõe, se desejado, preferivelmente de 0,1 a 20 % em peso.

Os compostos de reticulação C úteis incluem aqueles 25 compostos que têm pelo menos duas, por exemplo, 2, 3, 4 ou 5, ligações duplas etilenicamente insaturadas na molécula. Estes compostos também são indicados como monômeros reticuladores C1. Os exemplos de compostos C1 são N,N'-metilenobis-acrilamida, polietileno glicol diacrilatos e dimetacrilatos de polietileno glicol, cada um dos quais deriva de polietilenos

glicóis de um peso molecular de 106 a 8500, preferivelmente de 400 a 2000, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de etileno glicol, etileno dimetacrilato de propileno glicol, diacrilato de propileno glicol, dimetacrilato de propileno glicol, diacrilato de butanodiol, dimetacrilato de butenodiol, diacrilato de hexamediol, dimetacrilato de hexanodiol, diacrilato de dietileno glicol, dimetacrilato de dietileno glicol, diacrilato de trietileno glicol, dimetacrilato de trietileno glicol, diacrilato de dipropileno glicol, dimetacrilato de dipropileno glicol, diacrilato de tripropileno glicol, dimetacrilato de tripropileno glicol, metacrilato de alila, diacrilatos e dimetacrilatos de copolímeros de bloco de óxido de etileno e óxido de propileno, álcoois poliidricos di-, tetra- ou penta- acrilados ou metacrilados, tais como glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol ou dipentaeritritol, ésteres de ácidos carboxílicos monoetilenicamente insaturados com álcoois etilenicamente insaturados tais como álcool alílico, cicloexanol e álcool dicitlopentenílico, por exemplo, acrilato de alila e metacrilato de alila, e também trialilamina, haletos de dialquildialilamônio tais como cloreto de dimetildialilamônio e cloreto de dietildialilamônio, tetraliletlenodiamina, divinilbenzeno, ftalato de dialila, éteres divinílicos de polietileno glicol de polietilenos glicóis de peso molecular de 106 a 4000, éter trimetilolpropano dialílico, éter butanodiol divinílico, éter pentaeritritil trialílico, produtos de reação de 1 mol de éter diglicídílico de etileno glicol ou éter diglicídílico de polietileno glicol com 2 mol de éter pentaeritritil trialílico ou álcool alílico, e diviniletlenouréia. A proporção de monômeros C1 na mistura monomérica a ser polimerizada é preferivelmente de 0,01 a 5 %, em peso e especialmente de 0,2 a 3 % em peso.

Os compostos que funcionam como compostos de reticulação C também podem ser os compostos C2 tendo grupos funcionais que podem reagir com pelo menos 2 grupos carboxila do polímero para formar uma ligação covalente (os grupos funcionais que são complementares aos grupos

carboxila). Os reticuladores C úteis também incluem os monômeros C3 reticulados que, bem como uma ligação dupla etilenicamente insaturada, têm pelo menos um outro grupo funcional complementar aos grupos carboxila. Também são úteis os polímeros tendo uma multidão de tais grupos funcionais.

5 Os grupos funcionais adequados são, por exemplo, os grupos hidroxila, amino, epóxi e aziridina, e também grupos de isocianato, éster e amida e grupos alquinoxissilila. Os reticuladores adequados deste tipo incluem, por exemplo, aminoálcoois tais como etanolamina ou trietanolamina, di- e polióis tais como 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, polietileno glicol, glicerol, poliglicerol, propileno glicol, polipropileno glicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, álcool polivinílico, sorbitol, amido, copolímeros de bloco de óxido de etileno e óxido de propileno, poliamida, tal como etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetileno-pentamina, pentaetilenexamina e

10 polietilenoiminas; e também poli-aminas tendo massas molares de até 4000000 em cada caso, ésteres tais como ésteres de ácido graxo de sorbitano, ésteres de ácido graxo de sorbitano etoxilados, éteres poliglicídílicos tais como etileno glicol éter diglicídílico, éter diglicídílico de polietileno glicol, éter gliceril diglicídílico, éter glicerol poliglicídílico, éter digliceril poliglicídílico, éter poligliceril poliglicídílico, éter sorbitol poliglicídílico, éter pentaeritritil poliglicídílico, éter diglicídílico de propileno glicol e éter diglicídílico de polipropileno glicol, compostos de poliazindina tais como tris[3-(1-aziridinil)propionato] de 2,2-bis-hidroxi-metilbutanol, diamidas de ácido carbônico tais como 1,3-hexametilenodietilenouréia, difenilmetano-bis-

15 4,4'-N,N'-dietilenouréia, compostos de halogeno-epóxi tais como epicloroidrina e α -metiletepilefluoroidrina, poliisocianatos tais como 2,4-diisocianato de tolileno e diisocianato de hexametileno, carbonatos de alquileno tais como 1,3-dioxalan-2-ona e 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona, e também bis-oxaolinas e oxazodonas, poliamidoaminas e seus produtos de

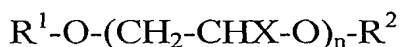
20

25

reação com epícloridrina, e também aminas poli-quaternárias tais como os produtos de condensação de dimetilamina com epícloridrina, homo- e copolímeros de cloreto de dialildimetilamônio e homo- e copolímeros de (met)acrilato de dimetilaminoetila, que foram opcionalmente quaternizados com, por exemplo, cloreto de metila. Os exemplos de compostos C3 são acrilatos e metacrilatos de hidroxialquila, e ésteres glicídicos dos ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados e ésteres glicídicos etilenicamente insaturados acima mencionados.

Os monômeros C preferivelmente compreendem pelo menos um monômero C1 nas quantidades acima mencionadas. A preferência é dada à realização da polimerização na ausência de compostos C2.

As bases de enxerto adequadas podem ser de origem natural ou sintética. Estas incluem amidos, isto é amidos naturais do grupo de amido de milho, amido de batata, amido de trigo, amido de arroz, amido de tapioca, amido de sorgo, amido de mandioca, amido de ervilha ou misturas destes, amidos modificados, produtos de degradação do amido, por exemplo, amidos degradados de modo oxidativo, enzimático ou hidrolítico, dextrinas, por exemplo, dextrinas queimadas e oligo- e polissacarídeos inferiores, por exemplo, ciclodextrinas tendo de 4 a 8 membros no anel. Os oligo- e polissacarídeos úteis também incluem celulose, derivados de amido e derivados de celulose. Também são adequados os álcoois polivinílicos, homo- e copolímeros de N-vinilpirrolidona, poliaminas, poliamidas, poliésteres hidrofílicos ou óxidos de polialquileno, especialmente polióxido de etileno e polióxido de propileno. Os óxidos de polialquileno adequados têm a fórmula geral I.



em que:

R^1 e R^2 são, cada um independentemente hidrogênio; alquila C_1-C_4 ; alquenila C_2-C_6 , especialmente fenila; ou (met)acrilóila; X é

hidrogênio ou metila e n é um número inteiro de 1 a 1000, especialmente de 10 a 400.

Os reatores de polimerização úteis incluem os reatores habituais para a preparação, especialmente reatores de correia, extrusoras e amassadores (ver, “Modern Superabsorbent Polymer Technology”, capítulo 3.2.3). Os polímeros são mais preferivelmente preparados por um processo de amassamento contínuo ou por batelada ou um processo de polimerização de correia contínuo.

Os inibidores úteis são a princípio todos os compostos que, no aquecimento até a temperatura de polimerização ou devido a uma reação de redox, se decompõe para formar radicais. A polimerização também pode ser induzida pela ação da radiação de alta energia, por exemplo, radiação UV, na presença de fotoiniciadores. O início da polimerização pela ação de feixes de elétrons na mistura aquosa polimerizável também é possível.

Os iniciadores adequados são, por exemplo, compostos de peroxo tais como peróxidos orgânicos, hidroperóxidos orgânicos, peróxido de hidrogênio, persulfatos, perboratos, compostos azo e os então chamados catalisadores de redox. Preferência é dada aos iniciadores solúveis em água. Em alguns casos, it é vantajoso usar misturas de diferentes iniciadores de polimerização, por exemplo, misturas de peróxido de hidrogênio e peroxidissulfato de sódio ou peroxidissulfato de potássio. Os peróxidos orgânicos adequados são, por exemplo, peróxido de acetilacetona, peróxido de metil etil cetona, hidroperóxido de terc-butila, hidroperóxido de cumeno, perpivalato de terc-amila, perpivalato de terc-butila, perisoexanoato de terc-butila, pensobutirato de terc-butila; per-2-etilexanoato de terc-butila, perisononanoato de terc-butila, permaleato de terc-butila, perbenzoato de terc-butila, peroxidicarbonato de di(2-etilexila), dicicloexila, peróxi-dicarbonato, peroxidicarbocato de di(4-terc-butilcicloexila), peróxi-dicarbonato de dimiristila, peroxidicarbonato de diacetila, per-éster de alila,

peroxinodecanoato de cumila, per-3,5,5-tietilexanoato de terc-butila, peróxido de acetilcicloexilsulfonila, peróxido de dilaurila, peróxido de dibenzoíla e perneodecanoato de terc-amila. Particularmente, os iniciadores de polimerização adequados são iniciadores azo solúveis em água, por exemplo, 5 dicloridreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), dicloridreto de 2,2'-azobis(N,N'-dimetileno)-isobutiramidina, 2-(carbamoilazo)isobutironitrila, dicloridreto de 2,2'-azobis[2-(2'-imidazolin-2-il)propano] e 4,4'-azobis(ácido 4-ciano-valérico). Os iniciadores de polimerização mencionados são usados em quantidades habituais, por exemplo, em quantidades de 0,01 a 5 % em 10 peso, preferivelmente de 0,05 a 2,0 % em peso, principalmente de 0,05 a 0,30 % em peso, com base nos monômeros a ser polimerizados.

Os iniciadores de redox são preferidos. Estes compreendem, como um componente de oxidação, pelo menos um dos compostos de peroxo acima especificados e, como um componente de redução, por exemplo, ácido 15 ascórbico, glicose, sorbose, sulfito de amônio, sulfito de hidrogênio, tiosulfato, hipossulfito, pirossulfito ou sulfito, sulfito de metal alcalino, sulfito de hidrogênio, tiosulfato, hipossulfito, pirossulfito ou sulfito, sais metálicos tais como íons de ferro (II) ou hidroximetilsulfoxilato de sódio. A preferência é dada ao uso, como componente de redução do catalisador de 20 redox, ácido ascórbico ou sulfito de sódio. Como um componente de redução, a preferência também é dada a uma mistura do sal de sódio do ácido 2-hidróxi-2-sulfonato acético, o sal dissódico do ácido 2-hidróxi-2-sulfonato acético, e bissulfito de sódio. As misturas deste tipo são disponíveis como Brüggolite[®] FF6 e Brüggolite FF7[®] (Brüggemann Chemicals; Heilbronn, 25 Alemanha). Com base na quantidade de monômeros usada na polimerização, por exemplo, de 3×10^{-6} a 1 % em mol do componente de redução do sistema catalisador de redox e de 0,001 a 5,0 % em mol do componente de oxidação do catalisador de redox são usados.

Quando a polimerização é induzida pela ação de radiação de

alta energia, os então chamados fotoiniciadores são tipicamente usados como o iniciador.

O teor de umidade do gel polimérico que contem água é em geral na faixa de 20 a 80 % em peso. O gel polimérico que contem água é
5 depois convertido a um polímero particulado em uma maneira conhecida por si e a superfície é subsequentemente pós-reticulada.

Para esta finalidade, o gel polimérico que contem água obtido na polimerização é, em geral, primeiramente triturado através de métodos conhecidos. A trituração grossa dos géis polimérico que contêm água é
10 efetuada por intermédio de ferramentas de rasgo e/ou corte habituais, por exemplo, pela ação da bomba de descarga no caso de polimerização em reator cilíndrico ou por meio de um rolo de corte ou combinação de rolos de corte no caso da polimerização de correia. Outra trituração ocorre em geral usando um cortador de gel. No caso da polimerização em um reator de amassamento,
15 o produto direto é um gel polimérico secável que contem água.

O gel polimérico grosseiramente moído deste modo obtido é subsequentemente secado em temperatura elevada, por exemplo, na faixa de 85° C a 250° C e especialmente na faixa de 100° C a 180° C, através de processos conhecidos (ver, “Modern Superabsorbent Polymer Technology”
20 capítulo 3,2,5). Neste caso, os polímeros particulados são obtidos na forma de pós ou grânulos, que, se apropriado, são submetidos a outras operações de trituração e triagem para ajustar o tamanho da partícula (ver, “Modern Superabsorbent Polymer Technology” capítulos 3,2,6 e 3,2,7).

O processo de acordo com a invenção preferivelmente
25 compreende um pós-reticulador de superfície. O pós-reticulador de superfície é efetuado em uma maneira conhecida por si com partículas poliméricas secas, preferivelmente moídas e separadas por triagem. Para a reticulação de superfície, os compostos tendo grupos funcionais que podem reagir com pelo menos dois grupos carboxila dos polímeros com reticulação são usados (pós-

reticuladores). Os grupos funcionais podem estar presentes na forma latente no pós-reticulador, isto é estes não são liberados até sob as condições de reação do pós-reticulador de superfície. Os grupos funcionais adequados no pós-reticulador são os grupos hidroxila, grupos glicídicos, grupos alcoxissilila, grupos aziridina, amino grupos primários e secundários, grupos N-metilol (grupos =N-hidroximetila, grupos N-CH₂-OH), grupos oxazolidina, grupos uréia e tiouréia, grupos isocianato reversível ou irreversivelmente bloqueados e grupos de carbonato cíclico como no carbonato de etileno. Para a reticulação da superfície, os pós reticuladores são aplicados à superfície das partículas poliméricas preferivelmente na forma de uma solução aquosa. A solução aquosa pode compreender solventes orgânicos miscíveis em água. Os solventes adequados são, por exemplo, álcoois C₁-C₄ tais como metanol, etanol, isopropanol, ou cetonas tais como acetona e metil etil cetona.

Os pós-reticuladores adequados são, por exemplo:

- compostos di- ou poliglicídicos tais como éter diglicídico do ácido fosfórico ou éter etileno glicoldiglicídico, éteres de bis-cloroidrina de polialquileno glicóis,
- compostos de alcoxissilila,
- compostos de poliaziridinas que compreendem unidades de aziridina e com base em poliéteres ou hidrocarbonetos substituídos, por exemplo, bis-N-aziridinometano,
- poliaminas ou poliamidoaminas e seus produtos de reação com epicloroidrina,
- dióis e polióis, por exemplo, etileno glicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, glicerol, metiltriglicol, trimetiloletano, trimetilolpropano, polietilenos glicóis tendo um peso molecular médio Mw de 200 a 10 000, di- e poliglicerol, pentaeritritol, sorbitol, os oxilatos destes polióis e ésteres destes com ácidos carboxílicos ou com ácido carbônico, tais como carbonato de etileno ou carbonato de propileno.

- derivados do ácido carbônico tais como uréia, tiouréia, guanidina, dicianidamida, 2-oxazolidinona e derivados destes, bis-oxazolina, polioxazolinas, di- e poliisocianatos,

5 - compostos de di- e poli-N-metilol, por exemplo, metilenobis(N-metilol-metacrilamida) ou resinas de melamina-formaldeído,

- compostos com dois ou mais grupos de isocianato bloqueados, por exemplo, diisocianato de trimetilexametileno bloqueado com 2,2,3,6-tetrametil-4-piperidinona.

10 Se necessário, os catalisadores ácidos tais como ácido p-toluenossulfônico, ácido fosfórico, ácido bórico ou diidrogenofosfato de amônio podem ser adicionados.

A solução de reticulação é preferivelmente aplicada pulverizando-se uma solução do reticulador em misturadores de reação habituais ou unidades de mistura e secagem, por exemplo, os misturadores de 15 Patterson-Kelly, misturadores de turbulência DRAIS, misturadores de Lodige, misturadores de hélice, misturadores de tacho, misturadores de leito fluidizado e Schugi-Mix: após a solução reticuladora ser pulverizada, uma etapa de tratamento térmico pode seguir, preferivelmente em um secador à jusante, em uma temperatura entre 80 e 230° C, preferivelmente entre 100 e 20 160° C ou 180 e 200° C, por um período de 5 minutos a 6 horas, preferivelmente de 10 minutos a 2 horas e mais preferivelmente de 10 minutos a 1 hora, no curso de que tanto os produtos de clivagem quanto as frações de solventes podem ser removidos. A secagem pode, entretanto, também ser efetuada no misturador por si, aquecendo-se o revestimento ou 25 soprando-se em um gás carregador pré-aquecido.

As SAPS resultantes são adequadas especialmente para a produção de artigos de higiene. A construção e a forma dos artigos de higiene, especialmente fraldas, guardanapos, almofadas e calças de incontinência para adultos, são de conhecimento comum são descritas, por exemplo, na EP-A-0

316 518, EP-A-0 202 127, DE 19737434, WO 00165084, WO 00166348 e WO 00135502.

Os artigos de higiene típicos na forma de fraldas, guardanapos, almofadas e calças de incontinência compreendem;

- 5 (A) uma cobertura superior penetrável a líquidos.
(B) uma camada inferior impenetrável a líquidos.
(C) um núcleo disposto entre (A) e (B), que compreende:
(C1) de 10 a 100 % em peso de resina absorvedora de água.
(C2) de 0 a 90 % em peso de material hidrofílico fibroso.
- 10 (D) se apropriado, uma camada de tecido disposta imediatamente acima e abaixo do núcleo (C) e
(E) se apropriado, uma camada de absorção disposta entre (A) e (C).

A cobertura penetrável a líquidos (A) é uma camada que está
15 em contato direto com a pele. O material para este propósito consiste de fibras ou películas sintéticas ou semi-sintéticas habituais de poliéster, poliolefinas, seda artificial ou fibras naturais tal como algodão. No caso de materiais não-trançados, as fibras devem, em geral, estar ligadas por aglutinantes tais como poliacrilatos. Os materiais preferidos são poliésteres, seda artificial e misturas
20 destes, polietileno e polipropileno.

A camada impenetrável a líquidos (B) consiste em geral de uma película de polietileno ou polipropileno.

O núcleo (C) compreende, bem como a resina absorvedora de água (C1), um material de fibra hidrofílica (C2). Hidrofílico é entendido
25 significar que os líquidos aquosos são rapidamente distribuídos na fibra. Usualmente, o material fibroso é, celulose, celulose modificada, seda artificial, poliésteres tais como tereftalato de polietileno. A preferência particular é dada às fibras de celulose tais como celulose. As fibras, em geral, têm um diâmetro de 1 a 200 μm , preferivelmente de 10 a 100 μm . Além disso,

as fibras têm um comprimento mínimo de 2 mm.

A proporção do material hidrofílico fibroso com base na quantidade total do núcleo é preferivelmente de 20 a 80 % em peso, mais preferivelmente de 40 a 70 % em peso.

5 A invenção é ilustrada em maiores detalhes com os seguintes exemplos.

Exemplo 1: Estabilidade no armazenamento de ácido acrílico aquosa e ácido acrílico neutralizado

10 Para a preparação da solução de ácido acrílico não neutralizada, 1071,3 g de água D1 (completamente desmineralizada) foram introduzidos, e 428,7 g (5,95 mol) do ácido acrílico (estabilizado com 50 ppm de MEHQ) foram nesta dissolvidos. Para preparar uma solução de acrilato de sódio aquosa (grau de neutralização de 100 %), 595,4 g de água desmineralizada foram carregados em um béquer de plástico de 3 l, e 476,0 g
15 da solução de hidróxido de sódio aquosa (concentração de 50 %) foram nesta dissolvidos. Por intermédio de um funil de gotejamento de 500 ml, 428,7 g (5,95 mol) do ácido acrílico (estabilizado com 50 ppm de MEHQ) foram adicionados às gotas. Durante a adição, o béquer de plástico foi resfriado em um banho de gelo, e a taxa de adição foi selecionada tal que a temperatura no
20 interior do béquer de plástico não excedeu 30° C.

As alíquotas (400 g) da solução de ácido acrílico aquoso e solução de acrilato de sódio deste modo preparadas foram introduzidas em 500 ml recipientes de vidro com tampa de rosca. A tampa foi girada frouxamente, permitindo que a sobre-pressão escapasse, no caso de uma
25 polimerização. As alíquotas foram armazenadas a 60° C e a estabilidade do armazenamento foi monitorada por intermédio da medição da viscosidade.

Para realizar a medição da viscosidade, as amostras foram cada uma resfriada até 22° C (+/- 2° C). A viscosidade foi medida usando um viscosímetro de Brookfield (modelo VT, eixo 1).

Os resultados das experiências de armazenamento são resumidas nas tabelas abaixo.

Armazenamento a 60° C

Dias de armazenamento	Solução de acrilato de sódio	Ácido acrílico aquoso
	Viscosidade [mPa*s] (observação)	
0	7,5	3,0
2	6,5	3,0
3	5,0	2,0
4	6,5	2,5
7	6,5	2,5
8	6,5	2,5
9	9,0	4,5 (forma fibras)
10	9,0	5,0
11	9,5	5,0
115	9,0	8,5 (parcialmente polimerizado - polímero visível)
16	9,0	9 (fração parcialmente polimerizada tornou-se maior)
17	9,0	13,0
18	9,0	Amplamente transformado em gel, não mensurável
21	9,0	completamente transformado em gel
22	9,0	completamente transformado em gel
23	9,0	completamente transformado em gel
24	9,0	completamente transformado em gel
30	9,0	completamente transformado em gel

Armazenamento a 60 °C (repetição da experiência)

Dias armazenagem	Solução de acrilato de sódio	Ácido acrílico aquoso
	Avaliação visual	
2	inalterada	inalterado
4	inalterada	inalterado
7	inalterada	inalterado
9	inalterada	inalterado
10	inalterada	completamente transformado em gel
14	inalterada	completamente transformado em gel
17	inalterada	completamente transformado em gel
22	inalterada	completamente transformado em gel
25	inalterada	completamente transformado em gel

5

Armazenamento a 60° C (2ª repetição da experiência)

Dias armazenamento	Solução de acrilato de sódio	Ácido acrílico aquoso
	Avaliação visual	
2	inalterada	inalterado
4	inalterada	inalterado
7	inalterada	inalterado

9	inalterada	inalterado
10	inalterada	completamente transformado em gel
14	inalterada	completamente transformado em gel
17	inalterada	completamente transformado em gel
22	inalterada	completamente transformado em gel
25	inalterada	completamente transformado em gel

Exemplo 2: Formação do ácido β -acrilóiloxipropiônico

As alíquotas da solução de ácido acrílico e solução de acrilato de sódio foram armazenadas a 6° C ou 23° C por uma semana e depois a quantidade do ácido β -acrilóiloxipropiônico foi determinada por HPLC (coluna: Waters Symmetry 150 x 3,9 mm, 26° C; fase móvel: 90 % em volume de ácido fosfórico (0,1 % em volume)/10 % em volume de acetonitrila; detecção a 210 nm). Os resultados são resumidos na tabela abaixo:

Armazenamento a 6° C

Grau de neutralização [%]	Teor de sólidos [% em peso]	Ácido β -acrilóiloxipropiônico [ppm]	
		inicial	Após uma semana
0	40	55	173
100	37	5	5

10

Armazenamento a 23° C

Grau de neutralização [%]	Teor de sólidos [% em peso]	Ácido β -acrilóiloxipropiônico [ppm]	
		inicial	Após uma semana
0	40	29	824
100	37	7	4

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para transportar uma composição monomérica, caracterizado pelo fato de que compreende transferir uma composição compreendendo uma solução aquosa de ácido acrílico parcial ou completamente neutralizado ou ácido acrílico muito neutralizado a um modo de transporte ou enviá-la através de uma tubulação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido acrílico está presente inteira ou parcialmente como um sal de metal alcalino.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o ácido acrílico está inteira ou parcialmente presente como o sal de sódio e/ou potássio.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o grau de neutralização do ácido acrílico é de 20 a 110 % em mol, preferivelmente de 20 a 80 % em mol.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a composição compreende de 16 a 56 % em peso, preferivelmente de 24 a 40 % em peso, de monômero, calculado como ácido acrílico.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o tempo de residência da composição monomérica no modo de transporte ou na tubulação é de pelo menos 1 hora.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a composição monomérica é transportada como um volume coerente de pelo menos 1 m³.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a composição monomérica é essencialmente isenta de inibidores de polimerização.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a composição monomérica compreende pelo menos um inibidor de polimerização.

5 10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o teor total na composição monomérica de inibidor(es) de polimerização é menos do que 100 ppm, preferivelmente menos do que 50 ppm, com base em ácido acrílico.

10 11. Processo de acordo com as reivindicações 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o inibidor de polimerização é p-metoxifenol e a composição monomérica é essencialmente isenta de outros inibidores de polimerização.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a composição compreende oxigênio dissolvido e/ou está em contato com o ar ambiente ou um espaço gasoso contendo oxigênio.

15 13. Processo de acordo com as reivindicações 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que o teor na composição monomérica de p-metoxifenol em ppm, com base em ácido acrílico, é igual χ ou menos, onde χ é dado pela equação:

$$\chi = 200 - 1,5 \text{ DN},$$

20 em que DN é o grau de neutralização do ácido acrílico em por cento.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a composição monomérica é adequada para preparar resinas que absorvem água:

25 15. Processo para preparar resinas que absorvem água, caracterizado pelo fato de que

a) o ácido acrílico é preparado e transferido em uma solução aquosa de ácido acrílico parcial ou completamente neutralizado ou ácido acrílico muito neutralizado.

b) a composição monomérica deste modo obtida é transportada em um modo de transporte ou através de uma tubulação;

5 c) se apropriado, o grau de neutralização da composição monomérica é ajustado e se apropriado outros monômeros são adicionados, e uma polimerização de gel ou solução é realizada.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o polímero obtido na etapa c) é submetido a uma etapa de alta temperatura no tempo de ser trabalhado e/ou novamente processado.

10 17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a etapa de alta temperatura é uma reticulação de superfície.

RESUMO

“PROCESSOS PARA TRANSPORTAR UMA COMPOSIÇÃO MONOMÉRICA, E PARA PREPARAR RESINAS QUE ABSORVEM ÁGUA”

5 A invenção diz respeito a um método para o transporte de uma
composição monomérica em que uma composição que compreende uma
solução aquosa de ácido acrílico parcial ou inteiramente neutralizado ou ácido
acrílico muito neutralizado é colocado em um meio de transporte ou enviado
através de um tubo. O método de acordo com a invenção é caracterizado em
10 que este tem um nível aumentado de segurança durante o transporte dos
monômeros de ácido acrílico, uma qualidade melhorada do produto
resultante, e um alto grau de eficácia. O método assegura o transporte seguro
do ácido acrílico altamente reativo. A quantidade de inibidores de
polimerização adicionados ao dito ácido acrílico pode ser reduzida. Uma
15 vantagem adicional é a minimização da formação de ácido acrílico dimérico.
A têmpera dos recipientes, tubos, e tubulações pode ser omitida.