



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101151281 B

(45) 授权公告日 2010.08.18

(21) 申请号 200680010140.0

(22) 申请日 2006.03.28

(30) 优先权数据

102005014841.7 2005.03.30 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.09.27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/061087 2006.03.28

(87) PCT申请的公布数据

W02006/103227 DE 2006.10.05

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 U·里格尔 T·丹尼尔

D·赫尔梅林 M·埃利奥特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

C08F 20/06 (2006.01)

A61L 15/22 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2005/0051925 A1, 2005.03.10, 权利要求书.

CN 1171411 A, 1998.01.28, 权利要求 1-18, 实施例 1-9, 说明书第 1 页第 2 段.

EP 1097946 A2, 2001.05.09, 摘要, 权利要求书.

审查员 叶楠

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

生产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而生产吸水性聚合物颗粒的方法。根据所述方法,当凝胶达到至少 50℃ 的温度且单体转化率至多为 90mol% 时从反应器中取出聚合物凝胶。本发明还涉及一种生产卫生制品的方法。

1. 一种通过使单体溶液反应形成聚合物凝胶而生产吸水性聚合物颗粒的方法,其包括当在聚合过程形成的聚合物凝胶的温度为至少 50℃且单体转化率不超过 90mol%时从反应器中取出聚合物凝胶。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中在反应器中进行静态聚合。
3. 根据权利要求 1 的方法,其中当在聚合过程形成的聚合物凝胶的温度为至少 65℃时从反应器中取出所述聚合物凝胶。
4. 根据权利要求 2 的方法,其中当在聚合过程形成的聚合物凝胶的温度为至少 65℃时从反应器中取出所述聚合物凝胶。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中在达到峰温度之前从反应器中取出聚合物凝胶。
6. 根据权利要求 5 的方法,其中所述峰温度为 80-110℃。
7. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述单体溶液的固体含量为 23-70 重量%。
8. 根据权利要求 5 的方法,其中所述单体溶液的固体含量为 23-70 重量%。
9. 根据权利要求 6 的方法,其中所述单体溶液的固体含量为 23-70 重量%。
10. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中聚合的起始温度为 0-30℃。
11. 根据权利要求 8 或 9 的方法,其中聚合的起始温度为 0-30℃。
12. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中将聚合物凝胶分割。
13. 根据权利要求 11 的方法,其中将聚合物凝胶分割。
14. 根据权利要求 12 的方法,其中将至少一种防粘剂加入聚合物凝胶中。
15. 根据权利要求 13 的方法,其中将至少一种防粘剂加入聚合物凝胶中。
16. 根据权利要求 14 的方法,其中将干燥的吸水性聚合物颗粒用作防粘剂。
17. 根据权利要求 15 的方法,其中将干燥的吸水性聚合物颗粒用作防粘剂。
18. 根据权利要求 14-17 中任一项的方法,其中所述防粘剂具有小于 300 μm 的平均粒度。
19. 根据权利要求 12 的方法,其中在捏合机中分割聚合物凝胶。
20. 根据权利要求 13-17 中任一项的方法,其中在捏合机中分割聚合物凝胶。
21. 根据权利要求 18 的方法,其中在捏合机中分割聚合物凝胶。
22. 根据权利要求 12 的方法,其中将分割后的聚合物凝胶在惰性气体和 / 或减压下储存 0.2-12 小时。
23. 根据权利要求 13-17 中任一项的方法,其中将分割后的聚合物凝胶在惰性气体和 / 或减压下储存 0.2-12 小时。
24. 根据权利要求 21 的方法,其中将分割后的聚合物凝胶在惰性气体和 / 或减压下储存 0.2-12 小时。
25. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中将聚合物凝胶后中和。
26. 根据权利要求 24 的方法,其中将聚合物凝胶后中和。
27. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中将聚合物凝胶干燥、分级和后交联。
28. 根据权利要求 26 的方法,其中将聚合物凝胶干燥、分级和后交联。

生产吸水性聚合物颗粒的方法

[0001] 本发明涉及一种通过聚合单体溶液而生产吸水性聚合物颗粒的方法,其包括当凝胶温度为至少 50℃ 且单体转化率不超过 90mol% 时从反应器中取出聚合物凝胶,本发明还涉及一种生产卫生制品的方法。

[0002] 本发明的其它实施方案由权利要求、说明书和实施例可知。应理解的是,在上文所述以及将在下文更具体描述的本发明主题的特征不仅可以以所述特定的组合使用,还可以以其它不脱离本发明范围的组合使用。

[0003] 吸水性聚合物尤其为(共)聚合的亲水性单体的聚合物,一种或多种亲水性单体在合适的接枝基质上的接枝(共)聚合物,交联的纤维素醚,交联的淀粉醚,交联的羧甲基纤维素,部分交联的聚氧化烯或者可在水性流体中溶胀的天然产品如瓜耳胶衍生物。这类聚合物作为可吸收水溶液的产品用来生产尿布、棉塞、卫生棉和其它卫生制品,也作为保水剂用于商品蔬菜种植。

[0004] 生产吸水性聚合物的方法描述于“Modern Superabsorbent Polymer Technology”, F. L. Buchholz and A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998, 第 69-118 页中。例如使单体溶液在捏合机或带式反应器中聚合形成原料聚合物。

[0005] 为改进它们的性能特征,通常将原料聚合物表面或凝胶后交联。所述后交联是众所周知的且优选在水凝胶相中进行或作为研磨且筛分的聚合物颗粒的表面后交联。

[0006] EP-A-0 811 636 教导了在捏合机中生产交联的聚合物,其中所述聚合首先在不存在剪切下进行。仅在单体溶液胶凝化之后且在达到峰温度之前启动捏合钩并通过剪切分割聚合物凝胶。

[0007] JP-A-11/302306 描述了一种生产吸水性聚合物的方法,其中通过搅拌进行聚合直至达到不超过 30% 的聚合度为止。在连续带式反应器中进行剩余反应。

[0008] EP-A-0 955 086 教导了在带式反应器上生产聚合物凝胶以在带上产生均匀聚合的凝胶。

[0009] EP-A-1 097 946 描述了一种用于生产吸水性聚合物的改进的带式反应器,其中在反应的上游区域移出热并将其供入反应的下游区域,以及通过非接触式测量凝胶温度而控制该过程。此处也是仅在达到峰温度后分割聚合物凝胶。

[0010] EP-A-0 876 888 公开了通过使用特定切割刀分割聚合物凝胶而不会将其压碎。据说这可避免聚合物凝胶中交联点的机械断裂并可减少最终产物中的可提取物含量。

[0011] WO-A-03/38402 教导了在连续捏合反应器中生产交联的聚合物。通过蒸发作为溶剂存在的水可至少部分除去反应热。

[0012] 本发明的目的是提供一种生产吸水性聚合物颗粒的改进方法,其中尤其可提取物含量应该低。本发明的目的尤其是提供一种生产吸水性聚合物颗粒的改进方法,其中单体溶液的固体含量和反应器中的时空产率应该高。

[0013] 我们已发现该目的通过一种使单体溶液反应形成聚合物凝胶而生产吸水性聚合物颗粒的方法来实现,该方法包括当凝胶温度为至少 50℃ 且单体转化率不超过 90mol% 时从反应器中取出聚合物凝胶。

[0014] 凝胶温度为在聚合过程中形成的聚合物凝胶的温度,其中聚合物凝胶的动态粘度优选至少 1000mPas,更优选至少 5000mPas,最优选至少 25000mPas。

[0015] 单体转化率为残留单体与起始单体的商。残留单体含量例如可通过 EDANA(欧洲一次性用品及非织造物协会(European Disposables and Nonwovens Association))推荐的测试方法 No. 410. 2-02“残留单体”而测定。

[0016] 但也可通过所释放的反应热确定单体转化率。

[0017] 本发明方法优选以连续操作进行。

[0018] 聚合可作为静态聚合或动态聚合在反应器中进行。当反应混合物没有在反应器中有效混合时,聚合称为静态聚合。适用于静态聚合的反应器为描述于 DE-A-38 25 366 和 US-6, 241, 928 中的带式反应器。当反应混合物在反应器中有效混合时,聚合称为动态聚合。适用于动态聚合的反应器为描述于 W0-A-01/38402 和 W0-A-03/022896 中的捏合反应器。优选静态聚合。

[0019] 聚合物凝胶从反应器中取出时的凝胶温度优选至少 65℃,更优选至少 75℃,甚至更优选至少 80℃,最优选至少 85℃。

[0020] 聚合物凝胶从反应器中取出时的单体转化率优选不超过 85mol%,更优选不超过 80mol%,甚至更优选不超过 75mol%,最优选不超过 70mol%。

[0021] 本发明的一个优选实施方案包括在达到峰温度之前从反应器中取出聚合物凝胶。峰温度为在聚合过程中所达到的最高温度且通常为 80-110℃,优选 92-105℃,更优选 96-102℃。

[0022] 可用于本发明方法的单体溶液的固体含量优选为 23-70 重量%,更优选 30-50 重量%,最优选 35-45 重量%。固体含量为不考虑交联剂的所有单体的总和。

[0023] 聚合的起始温度优选为 0-30℃,更优选 5-25℃,最优选 10-20℃。起始温度为计量加入反应器中的单体溶液的温度。

[0024] 优选将离开反应器的聚合物凝胶分割。可用于分割聚合物凝胶的装置并不受任何限制;例如可使用绞肉机、捏合机和切割刀。绞肉机通过多孔板加工聚合物凝胶。捏合机为具有至少一个轴的装置,旋转轴通过剪切力分割聚合物凝胶。优选捏合机。

[0025] 分割后,优选聚合物凝胶的至少 90 重量%的粒度小于 50mm。

[0026] 一个优选实施方案包括在分割之前、分割过程中或之后,将至少一种防粘剂加入聚合物凝胶中。优选在紧邻分割之前或分割过程中加入防粘剂。此处紧邻分割之前应理解为在分割之前优选至多 15 分钟,更优选至多 10 分钟,最优选至多 5 分钟。防粘剂减少了分割的凝胶颗粒粘结在一起。合适的防粘剂为例如 HLB 值小于 12 的表面活性剂,例如失水山梨糖醇单硬脂酸酯、无机粉末如热解法二氧化硅和有机粉末如吸水性聚合物颗粒。HLB 值为表面活性剂的水-或油-溶解度的量度并可例如通过常规方法,如根据描述于“Surface Active Agents and Detergents”,第 2 卷,Interscience Publishers, Inc.,第 479 及随后各页中的方法测定,或者由出版的表中得到。粉末的平均粒度通常小于 300 μm,优选小于 250 μm,更优选小于 200 μm,最优选小于 150 μm。合适的吸水性聚合物颗粒优选为在吸水性聚合物颗粒生产过程中获得并在分级过程中作为小尺寸分离出的聚合物颗粒。粒度例如可通过由 EDANA(欧洲一次性用品及非织造物协会)推荐的测试方法 No. 420. 2-02“粒度分布”而测定。优选使用水含量小于 10 重量%,优选小于 5 重量%,更优选小于 3 重量%的干

干燥的吸水性聚合物颗粒。水含量例如可通过 EDANA(欧洲一次性用品及非织造物协会)推荐的测试方法 No. 430. 2-02 “水分含量”而测定。

[0027] 本发明方法在足够量单体存在下分割聚合物凝胶,从而可修复剪切损坏。

[0028] 通常使分割的聚合物凝胶补充式反应。与上游聚合和分割聚合物凝胶类似,这优选在惰性气体气氛下,即不影响聚合的气体,例如稀有气体、氮气、二氧化碳或水蒸气,更优选在氮气下进行。聚合物凝胶也可以在减压,优选低于 900 毫巴,更优选低于 800 毫巴,最优选低于 500 毫巴的压力下储存。

[0029] 补充式反应可利用常规容器,优选具有漏斗型底部的圆柱形容器。该容器可与空气连通或具有穿过其的惰性气流。该容器可进一步处于低于与环境相比减小的压力下。例如可如此从凝胶中除去水蒸气。这防止了聚合物凝胶过热并降低了聚合物凝胶的水含量,从而有助于随后的干燥。

[0030] 然而,也可例如通过搅拌在补充式反应过程中搅动聚合物凝胶。

[0031] 从聚合反应器移出聚合物凝胶后的补充式反应的持续时间通常至多 48 小时,优选 0.2-30 小时,更优选 0.5-24 小时,最优选 2-12 小时,且补充式反应过程中的温度例如为 50-130°C,优选 70-100°C,更优选 80-95°C。

[0032] 补充式反应使聚合继续进行至优选至少 98.5mol%,更优选至少 99mol%,甚至更优选至少 99.5mol%,最优选至少 99.9mol%的所需单体转化率。

[0033] 补充式反应使凝胶的残留单体含量通常降低至低于 2 重量%,优选低于 1.0 重量%,更优选低于 0.5 重量%,甚至更优选低于 0.2 重量%,最优选低于 0.1 重量%。

[0034] 本发明方法可利用比目前常用反应器小的反应器。可通过使用比目前常用反应器小的反应器获得的节省明显高于用于补充式反应的容器的花费。

[0035] 本发明方法还可用于增加现有带式反应器的能力。例如通过额外的捏合反应器补充带式反应器。这允许更高的带速度,因此使更高的生产量成为可能、峰温向下游移动,例如移动至带之外。

[0036] 因此,本发明方法提供了更高的生产量,还生产了具有改进质量的吸水性聚合物颗粒。

[0037] 优选地,通过本发明方法生产的吸水性聚合物颗粒处于干燥、分级和后交联状态。

[0038] 如此生产的吸水性聚合物颗粒具有高的离心保留容量(CRC)值、高的负载下的吸收率(AULO.3psi)值和低的 16 小时可提取物。

[0039] 交联的吸水性聚合物颗粒例如描述于专著“Modern Superabsorbent Polymer Technology”, F. L. Buchholz and A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998 或 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, 第 35 卷, 第 73-103 页中。

[0040] 交联的吸水性聚合物颗粒的离心保留容量(CRC)值通常为 10-60g/g, 优选至少 15g/g, 更优选至少 20g/g, 最优选至少 25g/g。离心保留容量(CRC)通过 EDANA(欧洲一次性用品及非织造物协会)推荐的测试方法 No. 441. 2-02 “离心保留容量”测定。

[0041] 吸水性聚合物颗粒可通过使包含以下组分的单体溶液聚合而制备:

[0042] a) 至少一种烯属不饱和酸官能单体,

[0043] b) 至少一种交联剂,

[0044] c) 合适的话,一种或多种可与 a) 共聚的烯属和/或烯丙基属不饱和单体,和

[0045] d) 合适的话,一种或多种其上可至少部分接枝单体 a)、b) 以及合适的话 c) 的水溶性聚合物,

[0046] 将所得原料聚合物干燥、分级、用 e) 后处理:

[0047] e) 至少一种后交联剂,

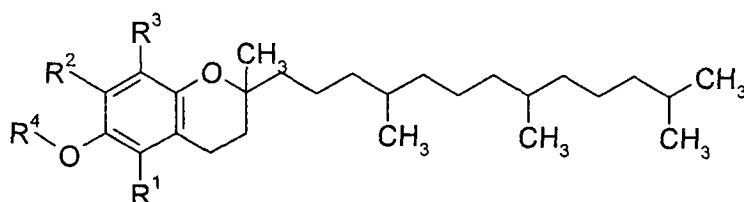
[0048] 干燥并热后交联。

[0049] 合适的单体 a) 例如为烯属不饱和羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸,或其衍生物如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。丙烯酸和甲基丙烯酸为特别优选的单体。最优选丙烯酸。

[0050] 单体 a),尤其是丙烯酸优选包含至多 0.025 重量%氢醌半醚。优选氢醌半醚为氢醌单甲醚 (MEHQ) 和 / 或生育酚。

[0051] 生育酚指下式化合物:

[0052]



[0053] 其中 R^1 为氢或甲基, R^2 为氢或甲基, R^3 为氢或甲基且 R^4 为氢或具有 1-20 个碳原子的酰基。

[0054] 优选 R^4 基团为乙酰基、抗坏血酰基 (ascorbyl)、琥珀酰基、烟酰基以及其它生理上可接受的羧酸。羧酸可为单 -、二 - 或三羧酸。

[0055] 优选其中 $R^1 = R^2 = R^3 =$ 甲基的 α -生育酚,尤其是外消旋的 α -生育酚。 R^4 更优选氢或乙酰基。尤其优选 RRR- α -生育酚。

[0056] 单体溶液包含优选不超过 130 重量 ppm,更优选不超过 70 重量 ppm,优选不低于 10 重量 ppm,更优选不低于 30 重量 ppm,尤其是约 50 重量 ppm 的氢醌半醚,所有量均基于丙烯酸,其中丙烯酸盐算术上计作丙烯酸。例如,单体溶液可使用具有合适氢醌半醚含量的丙烯酸生产。

[0057] 吸水性聚合物颗粒处于交联态,即加成聚合在具有至少两个可自由基共聚入聚合物网络的可聚合基团的化合物存在下进行。合适的交联剂 b) 例如包括如 EP-A-0 530 438 所述的乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙氧基乙烷,如 EP-A-0 547 847、EP-A-0 559 476、EP-A-0 632 068、WO-A-93/21237、WO-A-03/104299、WO-A-03/104300、WO-A-03/104301 和 DE-A-103 31 450 中所述的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯,如 DE-A-103 31 456 和德国专利申请 10355401.7 中所述的除丙烯酸酯基团外还包含其它烯属不饱和基团的混合丙烯酸酯,或者例如如 DE-A-195 43368、DE-A-196 46 484、WO-A-90/15830 和 WO-A-02/32962 中所述的交联剂混合物。

[0058] 有用的交联剂 b) 尤其包括 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺和 N, N' - 亚甲基双甲基丙烯酰胺,多元醇的不饱和一元羧酸或多元羧酸的酯,例如二丙烯酸酯或三丙烯酸酯如丁二醇二丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯以及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,以及烯丙基化合物如 (甲基) 丙烯酸烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、马

来酸二烯丙酯、聚烯丙基酯、四烯丙氧基乙烷、三烯丙胺、四烯丙基乙二胺、磷酸的烯丙基酯以及例如如 EP-A-0 343 427 中所述的乙烯基膦酸衍生物。有用的交联剂 b) 还包括季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、乙二醇二烯丙基醚、甘油二烯丙基醚、甘油三烯丙基醚、基于山梨糖醇的聚烯丙基醚及其乙氧基化变体。本发明方法利用聚乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯,其中所用聚乙二醇的分子量为 300-1000。

[0059] 然而,特别有利的交联剂 b) 为 3-20 重乙氧基化的甘油、3-20 重乙氧基化的三羟甲基丙烷、3-20 重乙氧基化的三羟甲基乙烷的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯,尤其是 2-6 重乙氧基化的甘油、2-6 重乙氧基化的三羟甲基丙烷、3 重丙氧基化的甘油、3 重丙氧基化的三羟甲基丙烷,以及 3 重混合乙氧基化或丙氧基化的甘油、3 重混合乙氧基化或丙氧基化的三羟甲基丙烷、15 重乙氧基化的甘油、15 重乙氧基化的三羟甲基丙烷、至少 40 重乙氧基化的甘油、40 重乙氧基化的三羟甲基乙烷以及 40 重乙氧基化的三羟甲基丙烷的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯。

[0060] 非常特别优选用作交联剂 b) 的为二丙烯酸酯化、二甲基丙烯酸酯化、三丙烯酸酯化或三甲基丙烯酸酯化的多重乙氧基化和 / 或丙氧基化的甘油,例如如 WO-A-03/104301 中所述。特别有利的是 3-10 重乙氧基化甘油的二 - 和 / 或三丙烯酸酯。非常特别优选 1-5 重乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油的二 - 或三丙烯酸酯。最优选 3-5 重乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油的三丙烯酸酯。这些交联剂的显著之处在于它们在吸水性聚合物颗粒中的残留水平特别低(通常低于 10ppm),并且与相同温度下的水的表面张力(通常不低于 0.068N/m)相比,用其生产的吸水性聚合物颗粒的水性提取物具有几乎不变的表面张力。

[0061] 可与单体 a) 共聚的烯属不饱和单体 c) 的实例为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、巴豆酰胺、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基丙酯、丙烯酸二乙基氨基丙酯、丙烯酸二甲基氨基丁酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基新戊酯和甲基丙烯酸二甲基氨基新戊酯。

[0062] 有用的水溶性聚合物 d) 包括聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉、淀粉衍生物、聚乙二醇或聚丙烯酸,优选聚乙烯醇和淀粉。

[0063] 吸水性聚合物颗粒通过根据所谓的凝胶聚合方法在水溶液中加聚而制备。在凝胶聚合方法中,使一种或多种亲水性单体以及合适的话合适的接枝基质的水溶液在自由基引发剂存在下通过利用 Trommsdorff-Norrish(特罗姆斯多夫-诺利什)效应(Makromol. Chem. 1, 169(1947))进行加聚,优选不使用机械混合。水溶液的固体含量,即单体,例如丙烯酸和丙烯酸钠的量通常为 23-70 重量%,优选 30-50 重量%,更优选 35-45 重量%。将单体水溶液在 0-30°C,优选 10-25°C,更优选 15-20°C 的温度下施加至带。聚合反应既可在大气压力下也可在升高或减压下进行。通常而言,聚合也可以在保护气体气氛下,优选在氮气和 / 或水蒸气下进行。加聚可以使用高能电磁射线或常规的化学聚合引发剂诱导,这些引发剂例如为有机过氧化物如过氧化苯甲酰、过氧化氢叔丁基、甲乙酮过氧化物、氢过氧化枯烯,偶氮化合物如偶氮二异丁腈以及无机过氧化物如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或 H_2O_2 。如果合适的话,它们可以与还原剂如亚硫酸氢钠和硫酸铁(II),或者氧化还原体系结合使用,其中氧化还原体系的还原组分为脂族亚磺酸和芳族亚磺酸如苯亚磺酸和甲苯亚磺酸,或者这些酸的衍生物如亚磺酸的曼尼希加合物,醛和氨基化合物,例如在 DE-A-13 01 566 中所述。

[0064] 基于所用的单体,可将所得凝胶中和例如 0-100 摩尔%,优选 5-90 摩尔%,更优选 25-80 摩尔%的程度,对此,可以使用常规中和剂,优选碱金属氢氧化物或碱金属氧化物,但更优选氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠。中和的原料聚合物的 pH 通常为 5-7.5,优选 5.6-6.2。

[0065] 中和通常通过将作为水溶液或者优选为固体的中和剂混入而进行。中和优选在聚合之前在单体溶液中进行。然而,也可以对聚合物凝胶进行中和或后中和。为此,通常借助例如绞肉机将凝胶机械粉碎,并将中和剂喷雾、散布或倾注于其上,然后小心混入。将所得凝胶块反复通过绞肉机来均化。

[0066] 然后将中和的凝胶块用带式干燥机或转鼓式干燥机干燥,直至残留水分含量优选低于 10 重量%,尤其是低于 5 重量%。然后将干燥的原料聚合物研磨并筛分,通常将辊磨机、针磨机或摆磨机用作研磨装置。筛分的原料聚合物的粒度优选为 45-1000 μm ,更优选 45-850 μm ,甚至更优选 100-800 μm ,还更优选 100-700 μm 。进一步优选粒度为 100-500 μm ,300-600 μm ,小于 600 μm ,小于 400 μm ,更优选小于 300 μm ,最优选小于 150 μm 。所有颗粒的至少 80%,优选至少 90%在此范围内。

[0067] 原料聚合物的 CRC 值 [g/g] 可通过描述于说明部分的方法测量并且优选至少 27,尤其是至少 29,更优选至少 31 且不超过 39,优选不超过 35。

[0068] 原料聚合物的 AUL 0.3psi 值 [g/g] 可通过描述于说明部分的方法测量并且通常优选至少 14,尤其是至少 17,更优选至少 21 且不超过 27,优选不超过 23。

[0069] 吸水性聚合物颗粒的后交联通常通过将表面后交联剂溶液喷雾至干燥原料聚合物粉末上而进行。在喷雾之后,将聚合物粉末热干燥,而且交联反应不仅可在干燥前也可在干燥过程中进行。

[0070] 喷雾交联剂溶液优选在反应混合器或者混合和干燥系列,例如 L ö dige[®] 混合器、BEPEX[®] 混合器、NAUTA[®] 混合器、SCHUGI[®] 混合器、NARA[®] 干燥机和 PROCESSALL[®] 中进行。也可以使用流化床干燥机。

[0071] 干燥可以在混合器自身内通过加热夹套或引入热空气流进行。同样可使用下游干燥机如盘式干燥机、旋转管式烘箱和可加热的螺杆。但也可以例如使用共沸蒸馏作为干燥方法。

[0072] 优选的干燥温度为 50-250°C,优选 60-200°C,更优选 70-185°C。在反应混合器或干燥机中在此温度下的优选停留时间小于 60 分钟,优选小于 30 分钟,更优选小于 10 分钟。

[0073] 后交联剂 e) 可以单独使用或与如下其它后交联剂结合使用,例如乙二醇二缩水甘油醚、二甘醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、双丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、聚甘油二缩水甘油醚、表氯醇、乙二胺、乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、双丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、双酚 A、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯,2-噁唑烷酮类如 2-噁唑烷酮或 N-羟乙基-2-噁唑烷酮,2,3-吗啉二酮如 N-2-羟乙基-2,3-吗啉二酮、N-甲基-2,3-吗啉二酮、N-乙基-2,3-吗啉二酮和 / 或 N-叔丁基-2,3-吗啉二酮,2-氧代四氢-1,3-噁嗪, N-酰基-2-噁唑烷酮如 N-乙酰基-2-噁唑烷酮,双环酰胺缩醛如 5-甲基-1-氮杂-4,6-二氧杂双环 [3.3.0] 辛烷、1-氮杂-4,6-二氧杂双环 [3.3.0] 辛烷和 / 或 5-异丙基-1-氮杂-4,6-二氧杂双环

[3.3.0] 辛烷,和 / 或二(2-噁唑烷酮)和聚(2-噁唑烷酮)。

[0074] 优选将后交联剂溶于自身不具反应性的溶剂中,优选溶于低级醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、丙二醇、乙二醇,更优选异丙醇中,最优选溶于这类合适的醇的水溶液中,此时溶液的醇含量为 10-90 重量%,更优选 25-70 重量%,尤其是 30-50 重量%。

[0075] 后交联剂 e) 的用量基于所用聚合物为 0.01-1 重量%,交联剂溶液本身的用量基于所用聚合物为 1-20 重量%,优选 3-15 重量%。

[0076] 优选的后交联剂 e) 为 2-噁唑烷酮类如 2-噁唑烷酮或 N-羟乙基-2-噁唑烷酮, N-酰基-2-噁唑烷酮如 N-乙酰基-2-噁唑烷酮,2-氧代四氢-1,3-噁嗪,双环酰胺缩醛如 5-甲基-1-氮杂-4,6-二氧杂双环 [3.3.0] 辛烷、1-氮杂-4,6-二氧杂双环 [3.3.0] 辛烷和 / 或 5-异丙基-1-氮杂-4,6-二氧杂双环 [3.3.0] 辛烷,二-2-噁唑烷酮和 / 或聚-2-噁唑烷酮。

[0077] 特别优选的后交联剂 e) 为 2-噁唑烷酮、N-羟乙基-2-噁唑烷酮或 N-羟丙基-2-噁唑烷酮。

[0078] 根据本发明生产的后交联的吸水性聚合物颗粒的 CRC 值 [g/g] 可通过描述于说明部分的方法测量并且优选至少 20,尤其是至少 24,更优选至少 25,尤其是至少 26,尤其优选至少 30。

[0079] 根据本发明生产的后交联的吸水性聚合物颗粒的 AUL 0.7psi 值 [g/g] 可通过描述于说明部分的方法测量并且优选至少 15,尤其是至少 21,更优选至少 22,尤其是至少 23,尤其优选至少 25。

[0080] 根据本发明生产的后交联的吸水性聚合物颗粒 16 小时可提取物值 [重量%] 可通过描述于说明部分的方法测量并且优选低于 20,尤其是低于 15,更优选低于 12,尤其低于 10,尤其优选低于 8。

[0081] 本发明优选的粒度范围为 150-850 μm ,优选 50-500 μm 或 150-700 μm ,更优选 50-400 μm 或 150-600 μm ,最优选 50-300 μm 或 150-500 μm 。所有颗粒的至少 80 重量%,优选至少 90 重量%,最优选高达 100 重量%处于这些范围内。

[0082] 为测定后交联的质量,使用下述测试方法测量干燥的水凝胶。

[0083] 方法:

[0084] 除非另有说明,测量应在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的环境温度和 $50 \pm 10\%$ 的相对湿度下进行。在测量前将吸水性聚合物颗粒充分混合。

[0085] 离心保留容量 (CRC)

[0086] 离心保留容量也可以通过由 EDANA(欧洲一次性用品及非织造物协会)推荐的测试方法 No. 441.2-02 “离心保留容量”测定。

[0087] 负载下的吸收率 (AUL) 0.7psi (4830Pa)

[0088] 负载下的吸收率也可以通过由 EDANA(欧洲一次性用品及非织造物协会)推荐的测试方法 No. 442.2-02 “压力下的吸收”测定。

[0089] 16 小时可提取物

[0090] 吸水性聚合物颗粒中的可提取成份的量可通过由 EDANA(欧洲一次性用品及非织造物协会)推荐的测试方法 No. 470.2-02 “通过电势滴定测定可提取聚合物含量”而测定。

[0091] EDANA 测试方法例如可在比利时的欧洲一次性用品及非织造物协会, Avenue Eugène Plasky 157, B-1030 Brussels 获得。

[0092] 实施例

[0093] 实施例 1 :

[0094] 通过冷却将丙烯酸(用 50 重量 ppm 的氢醌单甲醚稳定)用 50 重量%氢氧化钠溶液中和 75mol%并用水稀释以制备 1.5kg 固体含量为 35 重量%的单体溶液。固体含量是指相对于整个单体溶液质量的丙烯酸钠与丙烯酸的重量分数的总和。向所述冷却至约 10℃的溶液中加入 1.71g 总共 3 重乙氧基化的甘油的三丙烯酸酯并混入其中。将单体溶液转移至向上开口的深度冷冻的聚乙烯袋中并用氮气吹洗约 20 分钟以去除氧气。将热电偶悬挂于溶液中心并使用 Eppendorf 移液管向溶液中依次加入 1.5g 溶于 13g 水中的过硫酸钠、0.03g 溶于 10g 水中的抗坏血酸和 0.09g 溶于 1.3g 水中的过氧化氢(30 重量%)作为引发剂同时通过喷射氮气进行混合。上部气体空间进一步用氮气覆盖直至移出聚合物凝胶。接着发生聚合,并在 91℃的内部温度下通过将袋迅速翻转并将凝胶直接挤至运行中的预热的且内部被氮气覆盖的绞肉机中而将袋快速倒空。单体转化率为约 90mol%。在绞肉机中分割继续聚合的凝胶并在绞肉机的多孔盘下游将其收集在氮气吹洗的深度冷冻的聚乙烯袋中。然后使聚合再进行 15 分钟以完成聚合,在此过程中在 90℃下在循环空气烘箱中加热凝胶。随后在聚四氟乙烯化的盘上在循环空气烘箱中于 160℃下将凝胶干燥 3 小时,使用实验室针磨机研磨并筛分至 250-850 μm 的粒度。如此获得的干燥的原料聚合物的性能列于表 1。

[0095] 在实验室混合器中后交联原料聚合物。将 20g 原料聚合物作为初始进料引入具有钝的搅拌装置的混合附件中的 Waring 实验室混合器中,并使用 hyperdermic 注射器在充分混合下以低搅拌器速度逐滴加入后交联溶液。后交联溶液具有如下组成:1.5g 异丙醇、3.0g 水、0.02g 2-噁唑烷酮。在充分混合后,将湿聚合物在表玻璃上在循环空气干燥箱中在 180℃下干燥 1 小时。随后将干燥的聚合物通过 850 μm 筛筛分以去除块。对这些聚合物测定 CRC 和 AUL 0.7psi;值记录于表 1 中。

[0096] 实施例 2 :

[0097] 重复实施例 1,不同之处在于在 83℃的凝胶温度下取出凝胶。凝胶取出时的单体转化率为约 80mol%。

[0098] 实施例 3 :

[0099] 重复实施例 1,不同之处在于在 58℃的凝胶温度下取出凝胶并在分割后使其再聚合 30 分钟以完成聚合。凝胶取出时的单体转化率为约 55mol%。

[0100] 实施例 4 :

[0101] 重复实施例 1,不同之处在于在 87℃的凝胶温度下取出凝胶,直接倒空至预热且用氮气吹洗的双轴实验室捏合机中并立即在该捏合机中通过捏合进行分割。凝胶取出时的单体转化率为约 85mol%。然后使凝胶在捏合机中再反应约 10 分钟以完成。

[0102] 实施例 5 :

[0103] 重复实施例 1,不同之处在于在 85℃的凝胶温度下取出凝胶、直接倒空至预热且用氮气吹洗的双轴实验室捏合机中,将 150g 细(粒度为 50-300 μm)的干的吸水性聚合物作为防粘剂加入 1.5kg 凝胶中并立即在该捏合机中通过捏合进行分割。凝胶取出时的单体转化率为约 85mol%。然后使凝胶在捏合机中再反应约 10 分钟以完成。在该方法中凝胶非

常细碎且表面仅具有最小程度的粘性。

[0104] 实施例 6：

[0105] 重复实施例 1, 不同之处在于仅加入 1.2g 总共 3 重乙氧基化的甘油的三丙烯酸酯并在 86℃ 的凝胶温度下取出凝胶、直接倒空至预热的且用氮气吹洗的双轴实验室捏合机中, 将 150g 细 (粒度 50-300 μm) 的干的吸水性聚合物作为防粘剂加入 1.5kg 凝胶中并立即在该捏合机中通过捏合进行分割。凝胶取出时的单体转化率为约 85mol%。然后使凝胶在捏合机中再反应约 10 分钟以完成。在该方法中凝胶非常细碎且表面仅具有最小程度的粘性。

[0106] 实施例 7：

[0107] 重复实施例 1, 不同之处在于在 81℃ 的凝胶温度下取出凝胶、直接倒空至预热的且用氮气吹洗的双轴实验室捏合机中, 将 1.2g 分散于约 50mL 水中的 Span[®] 20 (失水山梨糖醇单硬脂酸酯) 作为防粘剂加入 1.5kg 凝胶中, 并立即在该捏合机中通过捏合进行分割。凝胶取出时的单体转化率为约 80mol%。然后使凝胶在捏合机中再反应约 10 分钟以完成。在该方法中凝胶非常细碎且几乎无粘性。

[0108] 对比例 1：

[0109] 重复实施例 1, 不同之处在于使凝胶在额外与外部绝热的塑料袋中完成聚合, 反应物料中心的峰温度为约 100℃, 并在达到峰温后仅约 60 分钟且开始冷却时将凝胶倒空至绞肉机并粉碎。凝胶取出时的单体转化率大于 98mol%。随后立即干燥粉碎的凝胶并研磨和筛分, 所有步骤均如实施例 1 中所述进行。此时聚合物由于剪切而损坏, 并且这导致原料聚合物的可提取聚合物级份较高且后交联的聚合物的 AUL 0.7psi 较低。

[0110] 表 1- 原料聚合物和后交联聚合物的性能

[0111]

	CRC [g/g]	16 小时可提取物 [重量%]	CRC* [g/g]	AUL 0.7psi* [g/g]
实施例 1	37.2	9.7	29.5	24.0
实施例 2	38.0	9.2	29.8	24.2
实施例 3	37.9	9.0	30.0	24.5
实施例 4	37.5	9.3	30.1	24.0
实施例 5	33.0	7.8	27.6	24.7
实施例 6	36.8	8.7	29.3	24.1
实施例 7	37.0	10.0	30.0	23.9

	CRC [g/g]	16 小时可提取物 [重量%]	CRC* [g/g]	AUL 0.7psi* [g/g]
对比例 1	39.5	12.1	31.5	22.0

[0112] *) 后交联的聚合物