

(21) 申請案號：102102809

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 25 日

(51) Int. Cl. : A61L15/60 (2006.01)

C08J3/12 (2006.01)

(30) 優先權：2012/01/27 歐洲專利局

12152803.8

(71) 申請人：贏創德固賽有限公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：嘉特納 赫伯特 GARTNER, HERBERT (DE)；哈格 馬克 HAGER, MARC (FR)；普洛欽格 哈羅德 (DE)；奧爾寧格 沙賓奈 AUERNIG, SABINE (AT)；寇勒 漢斯彼得 KOHLER, HANS-PETER (DE)；萊克 伊利莎白 LACKER, ELISABETH (DE)

(74) 代理人：陳翠華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：4 共 70 頁

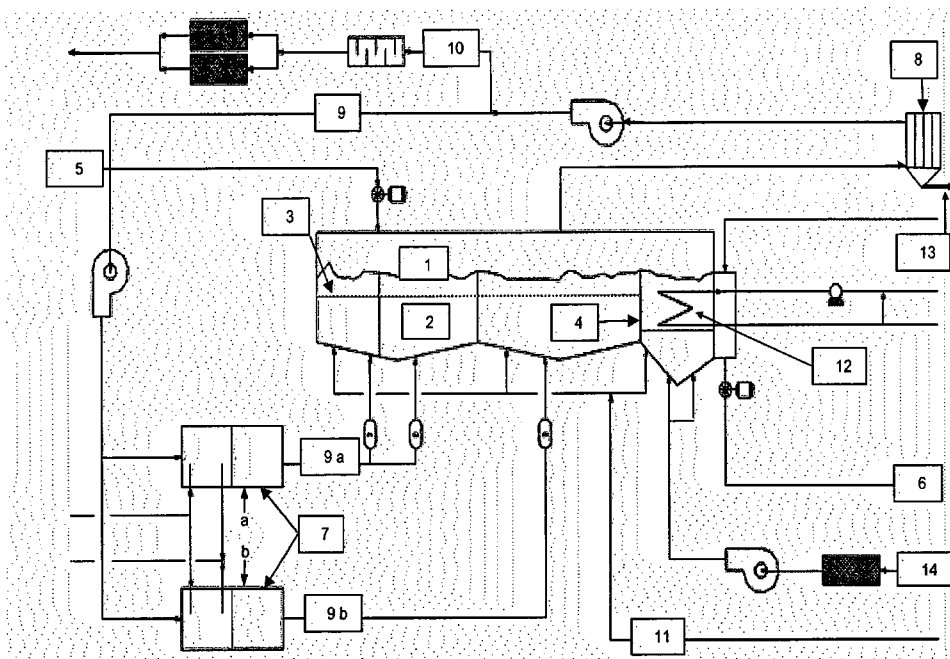
(54) 名稱

吸水性聚合物顆粒於流體化床中之熱處理

HEAT-TREATMENT OF WATER-ABSORBING POLYMERIC PARTICLES IN A FLUIDIZED BED

(57) 摘要

本發明係關於一種以特殊的裝置及方法條件於流體化床乾燥器中在 100 至 250°C 之溫度下熱處理吸水性聚合物顆粒的方法；以連續式或批式熱處理吸水性聚合物顆粒之流體化床乾燥器之用途，以及由本發明方法所得到之熱處理過的聚合物顆粒。



- 1：流體化室
- 2：充氣室
- 3：氣體分散底板
- 4：冷卻室
- 5：產物裝載系統/產物輸入口
- 6：產物釋放系統/產物輸出口
- 7：氣體加熱器
- 8：過濾系統
- 9：經回收過濾氣體流
- 10：經釋放氣體流
- 11：以氮氣或惰性氣體吹洗乾燥隔室的工具
- 12：熱交換器

13：從排氣氣流分離
的淘洗細粒

14：乾燥氣體

(21)申請案號：102102809

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 25 日

(51)Int. Cl. : A61L15/60 (2006.01)

C08J3/12 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/27 歐洲專利局

12152803.8

(71)申請人：贏創德固賽有限公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：嘉特納 赫伯特 GARTNER, HERBERT (DE)；哈格 馬克 HAGER, MARC (FR)；普洛欽格 哈羅德 (DE)；奧爾寧格 沙賓奈 AUERNIG, SABINE (AT)；寇勒 漢斯彼得 KOHLER, HANS-PETER (DE)；萊克 伊利莎白 LACKER, ELISABETH (DE)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：4 共 70 頁

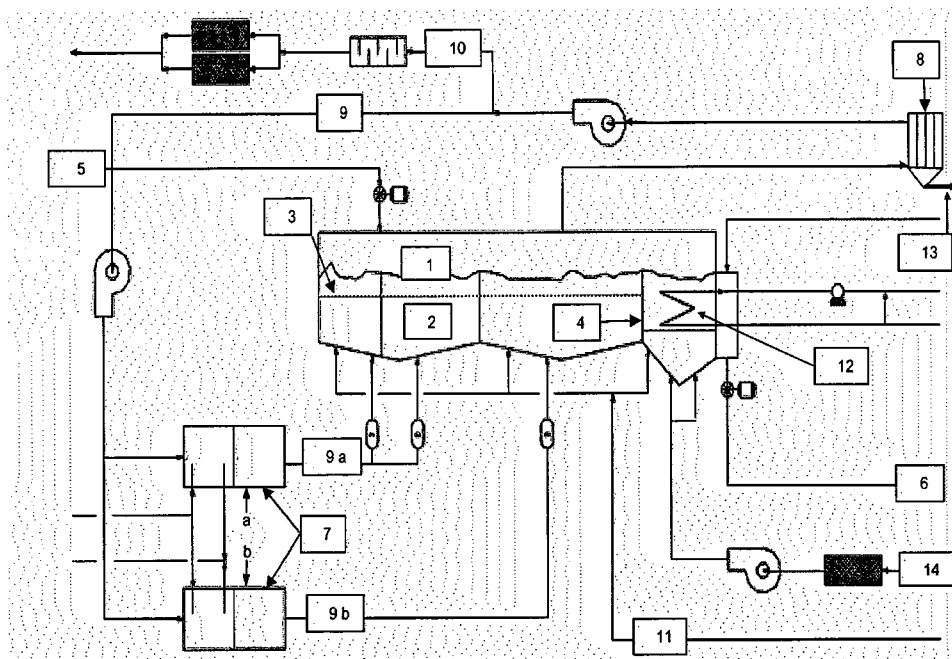
(54)名稱

吸水性聚合物顆粒於流體化床中之熱處理

HEAT-TREATMENT OF WATER-ABSORBING POLYMERIC PARTICLES IN A FLUIDIZED BED

(57)摘要

本發明係關於一種以特殊的裝置及方法條件於流體化床乾燥器中在 100 至 250°C 之溫度下熱處理吸水性聚合物顆粒的方法；以連續式或批式熱處理吸水性聚合物顆粒之流體化床乾燥器之用途，以及由本發明方法所得到之熱處理過的聚合物顆粒。



- 1：流體化室
- 2：充氣室
- 3：氣體分散底板
- 4：冷卻室
- 5：產物裝載系統/產物輸入口
- 6：產物釋放系統/產物輸出口
- 7：氣體加熱器
- 8：過濾系統
- 9：經回收過濾氣體流
- 10：經釋放氣體流
- 11：以氮氣或惰性氣體吹洗乾燥隔室的工具
- 12：熱交換器

發明摘要

※ 申請案號：102102809

※ 申請日：102 年 1 月 25 日

※IPC 分類：*A61L 15/60* (2006.01)
C01J 3/2 (2006.01)

【發明名稱】

吸水性聚合物顆粒於流體化床中之熱處理 /

HEAT-TREATMENT OF WATER-ABSORBING POLYMERIC
PARTICLES IN A FLUIDIZED BED

【中文】

本發明係關於一種以特殊的裝置及方法條件於流體化床乾燥器中在 100 至 250 °C 之溫度下熱處理吸水性聚合物顆粒的方法；以連續式或批式熱處理吸水性聚合物顆粒之流體化床乾燥器之用途，以及由本發明方法所得到之熱處理過的聚合物顆粒。

【英文】

The present invention relates to a method for heat-treating water-absorbing polymeric particles at a temperature in the range of from 100 to 250 °C in a fluidized bed dryer under specifically adapted apparatus and method conditions, the use of a fluidized bed dryer for heat-treating water-absorbing polymeric particles in continuous or batch mode as well as to the heat-treated polymeric particles obtained by the method of the present invention.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 流體化室
- 2 充氣室
- 3 氣體分散底板
- 4 冷卻室
- 5 產物裝載系統/產物輸入口
- 6 產物釋放系統/產物輸出口
- 7 氣體加熱器
- 8 過濾系統
- 9 經回收過濾氣體流
- 10 經釋放氣體流
- 11 以氮氣或惰性氣體吹洗乾燥隔室的工具
- 12 熱交換器
- 13 從排氣氣流分離的淘洗細粒
- 14 乾燥氣體

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

吸水性聚合物顆粒於流體化床中之熱處理 /

HEAT-TREATMENT OF WATER-ABSORBING POLYMERIC
PARTICLES IN A FLUIDIZED BED

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種以特殊的裝置及方法條件在流體化床中於 100 至 250 °C 之溫度下熱處理吸水性聚合物顆粒的方法，以連續式或批式熱處理吸水性聚合物顆粒之流體化床乾燥器之用途，以及由本發明方法所得到的熱處理後的聚合物顆粒。

【先前技術】

【0002】 吸水性聚合物，亦即可吸收含水液體（例如水、血液、或尿液）的聚合物，是現代可拋棄衛生用品（例如拋棄式尿布、成人失禁產品、衛生棉或繃帶）的重要組成。特別有用的是超吸收聚合物（superabsorbent polymers，SAP），即一般可藉由與水分子形成氫鍵而吸收至少 50 倍自身重量（以去離子蒸餾水計）之水及含水溶液的水凝膠生成吸水性聚合物。許多 SAP 可以吸收超過 100 倍自身重量的水，且即使在壓力下仍以可觀的量保留所吸收的水分。

【0003】 該等吸水性聚合物通常藉由在一般為少量的至少一種交聯劑（即二或多官能基單體，如 N,N'-亞甲基雙丙烯醯胺、三甲基丙烷三丙烯酸酯、乙二醇二（甲基丙烯酸酯）、或三烯丙胺）的存在下，聚合烯鍵系不飽和單體（ethylenically unsaturated

monomer) 而得，該烯鍵系不飽和單體例如 α,β -不飽和羧酸類 (如丙烯酸)、其鈉、鉀、銨鹽、或前述之混合物。該等二或多官能基單體在聚合物鏈中引入些許交聯，使得吸水性聚合物不溶於水但仍具有吸水性。

【0004】 粉末狀及顆粒超吸收體系以兩種主要方法製造。根據第一種方法，係在單體的水溶液中進行自由基聚合反應 (即所謂溶液聚合反應)，產生一凝膠，將其細碎、乾燥、研磨、並篩分至所欲的顆粒大小。根據第二種方法，單體 (或其水溶液) 係藉由乳化劑或膠體而分散於一疏水性有機溶劑中，並進行自由基聚合反應 (即所謂懸浮聚合反應)。在從反應混合物中共沸地移除剩餘的水之後，將聚合物產物濾出並乾燥。

【0005】 為增進及/或調整吸水性聚合物的附加性質，例如保持能力、凝膠強度、吸收率、負載下的吸收力等，如前述所獲得經研磨、篩濾及乾燥的聚合物顆粒可在視需要之表面改質劑的存在下，進行額外熱處理。此熱處理製程係描述於例如 DE 40 20 780 C1、EP 0 979 250 B1、WO 94/20547 A1、WO 2006/082241 A2 及 WO 2007/074108 A1。

【0006】 在這些申請案及專利中提到數種加熱聚合物顆粒的裝置及方法，例如強制通風爐、熱螺旋裝置 (heated screw device)、平板乾燥器、流體化床加熱器/乾燥器以及接觸式乾燥器，後者較佳用於表面經塗覆的 SAP 顆粒。然而，接觸式乾燥器提供了相當低的加熱速率，乾燥器內的產物需要較長的停留時間，由此，攪拌及剪切可能造成不欲之磨耗及產物損壞。

【0007】 另一方面，在已知用於熱處理超吸收劑聚合物顆粒

的流體化床乾燥器中，已證明了熱處理在許多面向上是相當重要的：

【0008】 首先，爲了最適熱處理所需要的溫度係非常接近 SAP 發生放熱自分解之溫度範圍（高於約 200°C）且甚至與之相重疊。依據床中的熱交換狀況，這可能導致無法控制的放熱反應甚至起火。此情況尤其可能發生在流體化床乾燥器（FBD）中顆粒沒有適當的被流體化的區域內，或在較大的（如凝集的）顆粒進到流體化床內或在其中形成時。在此二種狀況下，吸水性聚合物顆粒材料會滯留於流體化床層的熱底層板上、在該處過度加熱並因此使放熱反應開始。在沉積物形成於系統中任一部分的情況下，可能發生凝聚。通過底板的氣流不足或是不適當的氣體分佈，可能分別導致板上的產物流體化不足，可能導致嚴重的顆粒分解。

【0009】 第二，大部分粒徑小於 250 微米的 SAP 在被合宜的熱處理之前即被從流體化床中淘洗出。因此，此被淘洗出的部份無法簡單的與處理過的材料混合。反而，其在與熱處理過的產物合併之前必須要在額外的製程中處理，或者，可回收作爲進行聚合反應製程的細粒。在任何狀況下，高比例的淘洗出的材料都是不欲的，因爲其需要額外的處理、降低總產率及品質以及產物的產量。

【0010】 第三，通常在熱處理期間，以離心保留能力（centrifuge retention capacity, CRC）測量之離心後之鹽水溶液中液體保留能力會顯著的下降，且抗壓吸收力（adsorption against pressure, AAP）無法達到所欲的水準。一般而言，將因而難以得到結合高 CRC 及高 AAP 的產物。

【發明內容】

【0011】 因此，本發明之一目的在於提供一種熱處理吸水性聚合物顆粒的方法，其使得在沒有聚合物放熱分解的風險下，該方法即使在較高的溫度下亦能使得實質上均勻的聚合物顆粒處理成爲可能。較佳地，該方法應該使得在連續式方法中以短停留時間熱處理超吸收聚合物顆粒成爲可能。

【0012】 意外地，已發現此目的可分別由本發明於流體化床乾燥器內熱處理吸水性聚合物顆粒的方法及該流體化床乾燥器的使用而達成。

【0013】 本發明提供一種於流體化床乾燥器內在 100 至 250 °C 的溫度 T_p 之下熱處理吸水性聚合物顆粒的方法，其中該顆粒係在乾燥隔室的流體化室中與至少一溫度 T_g 爲高於 100 至 320 °C 的熱氣體流接觸，該乾燥隔室包含至少一流體化室，其通過至少一氣體分散底板向下開口於至少一較低的充氣室，該氣體分散底板具有於該處形成以供向上氣流自較低的充氣室流向流體化室的穿透開孔。其中，該熱氣體流於流體化床中的表面氣體速率爲約 0.1 至約 0.57 公尺/秒。較佳地，表面氣體速率爲約 0.15 至約 0.55 公尺/秒，更佳爲約 0.2 至約 0.5 公尺/秒，且再更佳爲約 0.3 至約 0.4 公尺/秒。表面氣體速率 v_s 係在一給定壓降下，基於底板下的流入氣體速率（afflux gas velocity） v_a 以及細孔洞板的形式來計算：

$$v_s = v_a - v_{cor}$$

其中， v_{cor} 爲針對給定的底板及給定的壓降的校正因子。該校正因子係來自底板供應商所提供之針對給定的底板類型的特定壓降曲線。

【0014】 流入氣體速率 v_a 以公尺/秒表示，係以等式 $v_a=V/(A*3600)$ 計算，其中 V 為操作溫度下的氣體體積速率，以立方公尺/小時表示，且 A 為底板面積，以平方公尺表示。

【0015】 採用在所述範圍中的表面氣體速率，能夠以溫度接近甚至高於聚合物分解溫度的熱氣體流來處理聚合物顆粒，因而使得高於 200 °C 的顆粒溫度及/或對聚合物顆粒快速的加熱（如每分鐘約等於或高於 10 °C 的速率）成為可能，而不會面臨產物分解的問題，即使是在操作數月的連續式製程中。

【0016】 此外，使用本發明的方法，可以獲得同時具有良好 CRC 及 AAP 值的聚合物顆粒。

【0017】 此外，藉由在所述範圍中改變表面氣體速率，能夠根據所欲的產物規格調整在熱處理時被淘洗的小顆粒的尺寸及量，因而能在不過度降低總體產率的情況下，減少後續篩分的工作。

【0018】 本發明中，所謂「熱處理」包括在存在或不存在供表面交聯之交聯劑下對吸水性聚合物顆粒的熱處理（有時稱作後交聯）。

【0019】 聚合物顆粒的粒徑較佳為 45 至 850 微米。較佳地，聚合物顆粒為所謂超吸收顆粒，即可吸收至少 15 倍自身重量的 0.9% 鹽水溶液的聚合物顆粒。

【0020】 顆粒溫度 T_p 較佳為 150 至 250 °C，更較佳為 180 °C 至 245 °C，再更佳為 200 °C 至 240 °C，且最佳為 210 °C 至 235 °C。該顆粒溫度係以至少一在垂直方向位於流體化產物中間的 PTF-熱電偶測量。合適的熱電偶可購自例如 ABB 自動化器材股份有限公司

司 (ABB Automation Products GmbH) (阿爾策瑙 (Alzenau), 德國) 所生產之商標為 SENSYCON 者。

【0021】 爲了將聚合物顆粒加熱至溫度 T_p ，係將其與流體化床乾燥器的流體化室內的至少一氣體流接觸，該熱氣體流的溫度 T_g 爲 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $320\text{ }^\circ\text{C}$ ，較佳爲 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ ，更佳爲 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $295\text{ }^\circ\text{C}$ ，且最佳爲 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $290\text{ }^\circ\text{C}$ ，該溫度係以位於底板下方 40 公分處的至少一 PTF-熱電偶測量。於一連續操作的流體化床乾燥器中，熱電偶係位於流體化室之較低的充氣室中；而於批式操作的流體化床乾燥器中，其一般位於底板下方的充氣室中，但亦可位於運輸熱氣體流至充氣室中的管路中。

【0022】 已意外發現，若所有的聚合物顆粒材料均持續均勻的混合，則即使在高於約 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的溫度 (通常發生 SAP 的放熱自分解反應)，亦可吸在有或無表面改質劑 (如表面交聯劑) 之下安全可靠地熱處理水性聚合物顆粒。使用本發明的方法及流體化床乾燥器，也可達成連續的熱處理。

【0023】 因此，本發明的方法藉由非常均勻的將產物流體化 (此保證良好的熱交換，且避免分解反應的自動加速)，因此可控制 SAP 的放熱自分解反應到約 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 的溫度。

【0024】 此外，本發明的方法以及特別用於該方法的流體化床乾燥器可在相當短的時間內達到所欲的顆粒溫度 T_p 。若該聚合物顆粒產物流的 T_p 及其餘留體化室內的停留時間被小心的監控，則此可藉由使用至少一具有高於所欲之顆粒溫度 T_p 之氣體溫度 T_g 的熱空氣流而達成。

【0025】 在本發明中，於連續式操作之流體化床乾燥器中，

流體化床中的聚合物顆粒較佳在熱處理期間沿著該流體化室的實質水平縱向軸移動，並由產物輸入口輸送到產物輸出口。在用於熱處理吸水性聚合物顆粒的先前技術中所描述的流體化床乾燥器中，例如底噴（Wurster）或 Glatt-Zeller 型乾燥器，熱氣體流及聚合物顆粒流以實質上平行的方向流動，而在本發明中，聚合物顆粒流及該至少一熱氣體流較佳係實質上互相交錯。流體化室中的聚合物顆粒產物流方向與通過該至少一氣體分散地板的開口而自較低的充氣室進到流體化室之該至少一熱氣體流的方向的交角可為 15° 至 165° ，較佳為 20° 至 160° ，更佳為 30° 至 150° ，且最佳為 45° 至 135° 。聚合物顆粒產物流的方向應理解為聚合物顆粒從產物輸入口到產物輸出口通過流體化室的總和方向，而不是某一特定聚合物顆粒於流體化床內的移動方向。

【0026】 本發明方法所特別採用的較佳流體化床乾燥器如第 1 圖所示，且將描述如后。

【0027】 使用本發明的方法及所特別採用的流體化床乾燥器，即使是在高於約 200°C 的連續式製程中，吸水性聚合物顆粒之安全且可靠的熱處理意識可能的。此外，可以最小化被淘洗的聚合物顆粒比例，且聚合物顆粒於流體化床內的窄的停留時間分布確保了產物在 CRC、AAP、及負載下滲透率（PUL）與鹽水導流力（SFC）方面的高效能及品質。此外，由於藉由流體化床乾燥器在設計及操作細節的改良所達到的氣體流減少，只需要較少的能量消耗，且即使在採用高於 200°C 溫度時，亦可避免聚合物顆粒的放熱分解。

【0028】 使用本發明方法熱處理的聚合物顆粒較佳係由聚合

一包含至少一種烯鍵系不飽和單體、至少一種交聯劑、及至少一種起始劑單體的混合物而獲得。

【0029】 較佳的烯鍵系不飽和單體為 α,β -不飽和酸，較佳為 α,β -不飽和羧酸或磺酸，包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸 (crotonic acid)、異巴豆酸 (isocrotonic acid)、伊康酸 (itaconic acid)、反丁烯二酸、順丁烯二酸、及 2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸 (2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid)。該等酸類可以酸性形式使用，但較佳以至少部份中和的形式如鹼金屬鹽類及/或銨鹽 (包括鈉鹽及鉀鹽) 來使用該 α,β -烯鍵系不飽和酸。

【0030】 聚合反應可使用未中和的、或聚合反應前即完全或部分中和的酸單體進行。中和反應係透過將單體水溶液與一足以中和 10%至 95%之存在於酸單體中的酸基團的鹼量接觸而便利的達成。較佳地，鹼的量係足以中和 40%至 85%、最佳 55%至 80%之存在於單體中的基團。可用於中和單體中的酸基團的合宜化合物包括足以中和酸基團而不對聚合反應製程造成有害效應的鹼類。這種化合物的實例包括鹼金屬氫氧化物，及鹼金屬碳酸鹽與碳酸氫鹽。

【0031】 超吸收聚合物顆粒較佳可由聚合一包含至少約 10 重量%、更佳至少約 25 重量%、且再更佳約 45 至約 99.9 重量%的 α,β -不飽和羧酸及/或磺酸的單體混合物而獲得，其中酸基團較佳至少部分為鈉、鉀及/或銨鹽形式。

【0032】 酸基團較佳係經中和至至少約 25 莫耳%，更佳至至少約 50 莫耳%，且再更佳至約 50 至低於 90 莫耳%，更佳至約 50 至低於 80 莫耳%。

【0033】 單體混合物亦可包含所述較佳單體的混合物。此外，單體混合物可包含最高至 60 重量%的額外烯鍵系不飽和單體，包括例如丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、順丁烯二酐、前述單體的烷基酯類或醯胺類，包括例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯醯胺、（甲基）丙烯酸羥乙酯、及（甲基）丙烯酸羥丙酯、或聚乙二醇甲醚的（甲基）丙烯酸酯，但不限於此。

【0034】 單體混合物更包含至少一種交聯劑用以交聯聚合物網絡，即一網絡交聯劑。適合的交聯劑為具有至少二個烯鍵系不飽和雙鍵者、具有至少一個烯鍵系不飽和雙鍵及至少一個對酸基團具活性的官能基者、以及具有至少二個對酸基團具活性的官能基者、或前述之混合物。

【0035】 合適的共價網絡交聯劑包括在單一分子內具有二至四個選自以下群組之基團的化合物： $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 及 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 。交聯劑的例子包括二丙烯胺；三丙烯胺；乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、三羥甲基丙烷、及新戊四醇的二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯；三羥甲基丙烷及新戊四醇的三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯；新戊四醇的四丙烯酸酯及四甲基丙烯酸酯；甲基丙烯酸羥丙酯；四烯丙基氧乙烷（tetraallyloxyethane）；及具 3 至 30 個氧化伸乙基（ethylene oxide）單元之三羥甲基丙烷或新戊四醇高度乙氧化衍生物的丙烯酸酯，例如高度乙氧化的三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、或新戊四醇的四丙烯酸酯及四甲基丙烯酸酯。其他合適的交聯劑有單烯丙醚聚醚單丙烯酸酯，例如聚乙二醇單烯丙醚丙烯酸酯（PEG-MAE-AE）。較佳為酯型交聯劑，包括每分子具

約 3 至約 30 個 EO 單元的高度乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (HE-TMPTA)；烯丙基型交聯劑；及在單一分子中同時帶有丙烯酸酯及烯丙官能基的交聯劑，例如聚乙二醇單烯丙醚丙烯酸酯 (PEG-MAE-AE)。

【0036】 可採用聚乙二醇作為可在高溫下與聚合物主鏈的酸基團反應形成交聯的二或多官能劑，較佳為在室溫下 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) 為液狀或膏狀的聚乙二醇，例如 PEG 600。

【0037】 這些網絡交聯劑與後述表面交聯劑不同，且不應混淆。亦可採用前述網絡交聯劑的混合物。

【0038】 網絡交聯劑使得吸水性聚合物不溶於水，卻可吸水膨脹。交聯劑較佳的量係由所欲之吸收能力程度及所欲之保留吸收液體的強度（即分別為抗壓吸收力 (AAP) 及負載下吸收力 (AUL)）而決定。該交聯劑有利的使用量為 0.0005 至 5 重量%，以烯鍵系不飽和單體之總重計。更佳的用量為 0.1 重量%至 1 重量%。一般而言，若用量高於約 5 重量%，聚合物將具有太高的交聯密度，且將表現降低的吸收能力。若用量低於 0.0005 重量%，聚合物的交聯密度通常太低，以致於接觸欲吸收的液體時，聚合物變得黏稠而表現不佳的初始吸收速率。

【0039】 網絡交聯劑較佳可溶於烯鍵系不飽和單體的水溶液中，但也可僅在視需要的分散劑存在下分散於該溶液中。合適的分散劑的實例包括羧甲基纖維素懸浮助劑、甲基纖維素、羥丙基纖維素、及聚乙烯醇。以烯鍵系不飽和單體之總重計，此分散劑的有利濃度為 0.0005 至 0.1 重量%。

【0040】 較佳地，可將一或多種前述交聯劑與較少量的至少

一小量多元醇一併使用。較佳地，該單體混合物更包含至少一種多元醇作為額外的交聯劑，而以烯鍵系不飽和單體之總重計，其量為至少 50 ppm，更佳為 100 至 1000 ppm。更佳地，係使用甘油作為額外的交聯劑，其用量較佳為 100 至 1000 ppm。

【0041】 用以製得聚合物顆粒的單體混合物更包含至少一種聚合反應起始劑。

【0042】 在水溶性單體及交聯劑的聚合反應中，可使用習知的乙烯加成聚合反應起始劑。較佳使用能在單體溶液中充分溶解的自由基聚合反應起始劑來起始聚合反應。例如，可以使用水溶性的過硫酸鹽（如過硫酸鉀、過硫酸銨、過硫酸鈉、及其他鹼金屬過硫酸鹽）、過氧化氫及水溶性偶氮化合物（如 2,2'-偶氮雙-(2-甲脒丙烷)氯化氫）。所謂氧化還原起始劑系統，如可以用作氧化組分的過氧化氫或過硫酸鈉，可與還原物質（如亞硫酸鹽、胺、或抗壞血酸）併用。以烯鍵系不飽和單體的總重計，起始劑的用量較佳為 0.01 重量%至約 1 重量%，較佳為約 0.01 重量%至約 0.5 重量%。

【0043】 此外，單體混合物可包含一或多種螯合劑以控制起始及聚合反應的速率，否則其可能由於存在單體混合物中的雜質，例如重金屬離子，尤其是鐵離子，而升高至不欲的程度。螯合劑較佳係選自多元有機酸、多元磷酸、及其鹽類。較佳地，螯合劑可選自氨基三乙酸、四乙酸乙二胺、四乙酸環己二胺、五乙酸二乙三胺、乙二醇-雙-(胺乙醚)-N,N,N'-三乙酸、N-(2-羥乙基)-乙二胺-N,N,N'-三乙酸、六乙酸三乙四胺、酒石酸、檸檬酸、亞胺基琥珀酸、葡萄糖酸、及其鹽類。最佳的螯合劑為五乙酸二

乙三胺之五鈉鹽，商業上可以水溶液形式購自陶氏化學公司之商標名爲 Versenex™ 80 者。

【0044】 此外，單體混合物可包含接枝聚合物，例如聚乙烯醇、澱粉、及水溶性或水膨脹性纖維素醚類。採用該等分枝聚合物時，以烯鍵系不飽和單體計，其用量較佳爲至多約 10 重量%。

【0045】 此外，單體混合物可包含超吸收聚合物的回收細粒。所謂細粒意謂那些由產物規格所定義，對於所欲的應用而言太小的顆粒。細粒係由在聚合反應後研磨乾燥的聚合物凝膠、或由乾燥的聚合物自磨（attrition）而產生。因此，該不欲的產物部分被從聚合物中篩分而分離出，但可在聚合反應前將其加入單體混合物中回收利用。

【0046】 細粒的部分可以根據 EDANA 標準測試法 WSP 220.3(10)藉由篩分來決定。細粒亦可從於流體化床乾燥器內熱處理 SAP 顆粒的方法（較佳於本發明之方法中，藉由使用用以加熱超吸收聚合物微粒的流體化床）所淘洗出的部分獲得。藉由該熱氣體流，可淘洗出具有粒徑最大約 250 微米的顆粒。根據本發明，顆粒尺寸小於 250 微米或較佳小於 200 微米的聚合物顆粒係定義爲細粒。

【0047】 此外，可以添加其他添加劑至單體混合物中。所述其他添加劑例如：鹼金屬氨酸鹽；非水溶性有機或無機粉末，例如非水溶性金屬氧化物，如二氧化矽或氧化鋅；界面活性劑；分散助劑；氣味控制劑，如銀鹽；水溶性金屬鹽類，如硫酸鋁或乳酸鋁；鎂或鈣鹽；或其他加工助劑，如經改質非離子型聚丙烯蠟（modified non ionic polypropylene waxes），但不限於此。

【0048】 聚合此等單體混合物以獲得吸水性聚合物顆粒（尤其是 SAP 顆粒）的合宜方法，係本領域技藝人士所熟知者。較佳地，在本發明方法中熱處理的聚合物顆粒係由申請中之 EP 10 003 452.9 申請案所述之方法聚合單體混合物所獲得。

【0049】 聚合反應可在批式或連續式模式下，在水溶液或分散相中進行，亦即溶液或懸浮液聚合反應。

【0050】 尤其，當聚合反應在水溶液中進行時，所獲得的聚合物較佳經過細碎，例如經過研磨，且可視需要地經過篩分，以在熱處理前去除顆粒尺寸小於 45 微米或大於 850 微米的顆粒。

【0051】 此外，聚合物顆粒較佳在用於根據本發明的熱處理方法前先經過乾燥。

【0052】 較佳地，以 EDANA 標準測試方法 WSP203.3(10)測量，經於本發明方法中熱處理的聚合物顆粒，以整體組合物之重量計，係包含少於 12 重量%、更佳 0.5 至 6 重量%、再更佳 0.5 至 5 重量%的水殘餘量。

【0053】 於流體化床乾燥器的較低的充氣室中，該至少一熱氣體流較佳以一實質上正交於聚合物顆粒於連續式操作流體化床乾燥器中熱處理時於流體化床內沿著移動之水平縱向軸的方向，導向該至少一氣體分散底板。在本發明中，用語「實質上正交」包括任何 60 至 120°的角度。

【0054】 在一連續式操作流體化床乾燥器中，本發明方法中所使用的底板較佳為具有特定孔洞形狀的穿孔板（perforated plate），該形狀與普通的圓孔所具的圓柱形及穿透方向不同。該穿孔底板的孔洞較佳為三角形至半橢圓形，在穿透方向具有錐形的

開孔。較佳的，作為底板或其一部分的穿孔板為一細孔洞片（相對於槽狀孔洞片）或細孔洞片的組合。合適的細孔洞片可購自 Hein, Lehmann, Trenn- und Fördertechnik 股份有限公司（Krefeld，德國）中商標名為 CONIDUR[®]者。在這些片中的孔洞的特殊導向形狀具有一水平氣流裝置，可沿著流體化室的實質上水平縱向軸引導聚合物顆粒。同樣地，可在熱處理期間使用震動乾燥隔室，以將聚合物顆粒沿著流體化室的實質水平縱向軸移動，來取代此具有導向孔洞的穿孔底板，或在穿孔底板之外額外使用之。

【0055】 在通過該至少一氣體分散底板之後，該至少一熱氣體流進入流體化室，在其中與聚合物顆粒接觸，同時加熱及流體化之。由於較佳使用於氣體分散底板的導向孔洞，該至少一熱氣體流可以 15 至 165°、較佳 30 至 150°、更佳 45 至 135°、再更佳 60 至 120°且最佳 75 至 105°的角度，通過沿著流體化室中之實質上水平縱向軸移動的聚合物顆粒流。

【0056】 在以批式操作的流體化床乾燥器中，較佳使用沒有導向孔洞形狀的細孔片。

【0057】 在本發明之方法中，特別是在連續式操作的流體化床乾燥器中，較佳使多於一股熱氣體流與聚合物顆粒接觸。較佳地，該聚合物顆粒於流體化床乾燥器內先與具有 150 至 320 °C 的溫度 T_{g1} 的氣體流接觸以快速加熱，再與具有 150 至 280 °C 的溫度 T_{g2} 的氣體流接觸以於熱處理期間維持溫度。因此，連續式操作的流體化床乾燥器中的流體化室較佳具有一加熱區域，及至少一另外的區域用於維持溫度。第一氣體流可在短時間內將聚合物顆粒加熱至所欲顆粒溫度 T_p 。第一氣體流的溫度 T_{g1} 較佳設定在所

欲顆粒溫度 T_p 以上 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 或甚至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 。此確保快速的加熱速率，而這對於許多應用來說是有利的。然而，若該顆粒與比所欲顆粒溫度高 30 或甚至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的氣體流接觸過久，可能發生分解。因此，一旦該顆粒已（幾乎）達到所欲的顆粒溫度 T_p 時，較佳將聚合物顆粒與具有低於 T_{g1} 但較佳仍高於 T_p 之溫度 T_{g2} 的第二氣體流接觸。該溫度 T_{g2} 較佳為 100 至 $280\text{ }^\circ\text{C}$ ，且較佳不超過所欲的顆粒溫度 T_p $20\text{ }^\circ\text{C}$ 以上，且更佳不超過於 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。

【0058】 在到達溫度 T_{p1} 之後，聚合物顆粒可在剩餘的停留時間，即其停留於流體化床中的流體化室內期間內，保持該溫度，或是可加熱並保持於溫度 T_{p2} ，其中 T_{p1} 與 T_{p2} 彼此不同，但較佳都在 170 至 $245\text{ }^\circ\text{C}$ ，更佳在 190 至 $235\text{ }^\circ\text{C}$ 。

【0059】 本發明中聚合物顆粒於流體化床內的總停留時間，即聚合物顆粒出現於流體化室的加熱及溫度保持區域的平均時間，較佳為約 2 分鐘至數小時，更佳為約 4 至約 60 分鐘，再更佳為約 10 至約 40 分鐘。總停留時間包含加熱段以及實際熱處理時間。加熱段，即使用具有高於所欲產物溫度 T_p 之第一溫度 T_{g1} 的氣體流加熱聚合物顆粒至所欲溫度 T_p 的第一段時間，較佳維持約數秒（如 2 秒）至約 10 分鐘，更佳 1 至約 9 分鐘，且最佳約 2 至約 8 分鐘。一旦產物達到所欲顆粒溫度 T_p ，實際的熱處理時間開始，且氣體流的溫度 T_{g2} 可相應地調整以維持所欲的產物溫度。實際的熱處理較佳維持約 1 至 60 分鐘，更佳約 2.5 至 45 分鐘，且再更佳約 10 至 30 分鐘。

【0060】 具有溫度 T_{g1} 的氣體流及具有溫度 T_{g2} 的氣體流可具有相同或不同的組成，且可經由相同或不同的輸入口供應至該較

低室內。此外，可以具有不同於 T_{g1} 及 T_{g2} 之溫度 T_{gn} 之一或多股額外的氣體流處理聚合物顆粒，其中 n 為 3、4、5 等。

【0061】 本發明的方法可以獲得具有狹窄的停留時間分布的熱處理顆粒。較佳地，至少 50 重量%、更佳至少 70 重量%、且最佳至少 80 重量%的在熱處理後由流體化床乾燥器的流體化室釋放的聚合物顆粒係經熱處理排定熱處理時間 $t \pm 5\%$ 。

【0062】 在本發明方法中，跨越氣體分散底板的壓降，即該板的充氣室側的壓力與流體化室側的壓力的差，較佳為 100 至 900 帕，更佳為 150 至 400 帕，且最佳為 200 至 300 帕。該底板的製造商提供壓降曲線，以考慮接近氣體速度及操作溫度，來選擇適合的底板而獲得所欲的壓降。跨越該底板及該流體化床的壓降，較佳為 2500 至 5000 帕。該總壓降係藉由置於底板下方 60 公分處的至少一差壓傳送器相對於流體化床外的大氣壓力而測量。合適的差壓傳送器係商購可得，例如 Emerson Process Management 股份有限公司 OHG (Wessling, 德國) 之商標名為 ROSEMOUNT 者。該壓降與所使用的氣體分部底板、氣體溫度及流入速率以及其他事項相關，此乃本領域技術人士所周知。關於選擇特定穿孔底板以於給定的溫度下獲得特定的壓降的指南，可由該等穿孔底板的製造商處取得。

【0063】 在本發明方法中，流體化床的高度較佳為約 10 至約 80 公分，更佳為約 30 至約 60 公分。流體化床的高度可依每小時的接近氣體體積及壓降以及其他事項控制，此乃本領域技術人士所周知。

【0064】 關於氣體，可使用任何在所採用的條件下對與聚合

物反應為惰性的氣體，例如氮氣、二氧化碳、惰性氣體、空氣等，以及其混合物。只要可避免水的凝結、及避免冷凝液與欲加熱處理的聚合物的任何接觸，則也可使用蒸氣。在經濟原因考量上，於本發明方法中空氣為較佳的氣體。在通過及流體化聚合物顆粒床之後，過濾該氣體流，且其至少一部分可較佳地再導入流體化室中以而回收，而其他部分可較佳地釋放至大氣中。

【0065】 本發明的方法可處理(i)「未經處理」的聚合物顆粒，即經由聚合、乾燥、研磨及篩分形成後，尚未與任何其他固體或液體接觸的聚合物顆粒；(ii)表面以純水再潤濕過的聚合物顆粒；(iii)以不含任何表面交聯劑的塗覆溶液處理過的聚合物顆粒；及(iv)以含表面交聯劑的溶液處理過的聚合物顆粒。

【0066】 較佳地，在根據本發明方法熱處理聚合物顆粒之前，可將包含至少一種有機及/或無機交聯劑的溶液施用於聚合物顆粒表面上。該溶液較佳以噴塗方式施用於該聚合物顆粒上，更佳在 0 至 99 °C 溫度下以噴塗方式施用於該聚合物顆粒上。

【0067】 意外地，已發現在熱處理中產物的特性可以在沒有表面交聯劑的情況下，藉由在熱處理前使用水溶液再潤濕聚合物顆粒的表面而改良，較佳係使用「純」水，如蒸餾水、去離子水、自來水，即不以實質的量（即較佳低於 100 ppm）包含任何額外的成分（例如毒素成分、交聯成分或其他反應成分）的水。因此，在本發明方法中聚合物顆粒在熱處理之前，係在其表面使用以聚合物顆粒總重量計較佳 0.3 至 7 重量%、較佳 1 至 5 重量%、且更佳 1.5 至 3.5 重量%的水潤濕。

【0068】 意外地，已發現若使用兩步驟程序施用水或包含塗

覆劑及/或表面交聯劑的溶液可得到甚至更好的結果，即，若將水或相對應的溶液在於流體化床乾燥器（使用如底噴（Wurster）或 Glatt-Zeller 型的流體化床乾燥器）內流體化及熱處理聚合物顆粒之前而非於流體化床乾燥器內施用。

【0069】 任何的液體或溶液必須實質上均勻的分布於聚合物顆粒的表面。一較佳的方法為將該液體/溶液加到在一合宜的混合器中的聚合物顆粒上，較佳將其噴塗於攪拌的聚合物顆粒上。文獻中已描述多種合適的混合器，包括例如螺旋混合器、槳葉混合器、碟式混合器、犁式混合器（ploughshare mixers）、及鏟式混合器（shovel mixers）。較佳為直立式混合器，尤其是犁式混合器及鏟式混合器。合適的混合器可商購自如商標名 Lödige[®]混合器、Bepex[®]混合器、Nauta[®]混合器、Processall[®]混合器及 Schugi[®]混合器。合適的噴嘴及霧化系統於先前技術已知且已描述於例如 Zerstäubungstechnik, Springer Verlag, VDI-Reihe, Günter Wotzmer (2002)。可使用單或多分散的噴塗系統，其包括壓力噴嘴、旋轉霧化器、超音波霧化器、及衝擊噴嘴，但不限於此。

【0070】 該塗覆溶液較佳可包含一表面交聯劑，其較佳選自以下群組：多元醇；聚縮水甘油化合物；環碳酸鹽；聚胺；烷氧基矽基化合物；聚吡丙啶（polyaziridines）；聚醯胺（polyamidoamines）；噁唑啉酮；雙噁唑啉；水溶性多價金屬鹽類包含鎂、鈣、鋇、鋁的乳酸鹽、氫氧化物、碳酸鹽、或碳酸氫鹽、或其混合物，較佳為乳酸鋁；金屬氧化物；或其混合物，在含水溶劑中，即於水中或水與至少一種水溶性有機溶劑的混合物中。

【0071】 在本發明中，含水溶劑包含「純」水以及水與水溶

性共溶劑的混合物，水溶性共溶劑包括 C₁-C₆ 醇類，如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、二級丁醇、及三級丁醇；C₂-C₅ 二醇類如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇及 1,4-丁二醇；丙酮等。

【0072】 表面交聯劑較佳以水溶液形式施用於聚合物顆粒上，該溶液包含 100 至 10000 ppm、更佳 500 至 5000 ppm 的一或多種表面交聯劑。較佳地，以聚合物顆粒的總重量計，係添加約 0.3 至約 10 重量%、更佳約 1 至約 6 重量%、再更佳約 2 至約 4 重量%的該水溶液至聚合物顆粒。共溶劑或其他的液體或溶劑添加劑可以作為水溶液一部分的方式加入至聚合物顆粒，或者可在加入包含表面交聯劑的水溶液之前或之後於單獨的步驟中加入至聚合物顆粒。

【0073】 此外，塗覆溶液可包含額外的成分，例如抗凝集助劑，包括如聚氧乙烷(20)去水山梨醇單月桂酸酯 (polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate)。

【0074】 在以上述塗覆溶液處理後，被塗覆的聚合物顆粒可立即進行根據本發明之熱處理方法，或是可在進行根據本發明之熱處理方法前，保持在 0 至 99 °C、較佳在室溫 (23 +/- 2 °C) 的溫度。該保溫較佳於一分離的槽中混合下進行，即不在流體化床乾燥器之中。

【0075】 在許多情況下，該保持時間 (保溫) 確保塗覆溶液在聚合物顆粒表面的擴散，且在聚合物顆粒表上獲致較為均勻的交聯劑分布。在保持期間，溫度較佳為 0 至 99 °C，且保持時間較佳為 10 秒至 10 小時。短於 10 秒的保持時間通常不能確保塗覆溶液均勻分布及/或塗覆溶液有效的穿透入顆粒表面。此外，塗覆的

聚合物顆粒可能仍然太濕而不能於流體化床乾燥器內有效率的流體化。另一方面，若保持時間長於 10 小時，表面交聯劑常擴散進入聚合物顆粒的核心，即距離表面太遠，導致後續熱處理後的產物品質較差。

【0076】 本發明更提供一種特別使用於本發明方法的流體化床乾燥器。因此，本發明更關於一種以連續式或批式熱處理吸水性聚合物顆粒之流體化床乾燥器之用途，較佳於前述根據本發明方法之用途，其中該流體化床乾燥器係包含

i) 一具有實質上水平縱向軸的乾燥隔室，該乾燥隔室係包含：

一流體化室，其通過至少一氣體分散底板其向下開口於

一較低的充氣室，

該至少一氣體分散底板具有於該處穿透形成以供向上氣流自該較低的充氣室進入該流體化室的開孔；

ii) 一顆粒輸入口，用以供應將於流體化室內處理的顆粒；

iii) 一顆粒輸出口，用以自乾燥器中移除已處理的顆粒；

iv) 至少一在該充氣室中的氣體供應輸入口，用以供應氣體進入充氣室；以及

v) 至少一氣體輸出口，用以在已流體化及通過顆粒床後自該乾燥隔室釋放氣體流。

【0077】 特別是當甫經表面塗覆的表面黏稠的聚合物顆粒輸

入流體化床乾燥器時，可能發生顆粒的凝集，這會導致產物流體化不充分。結果，聚合物顆粒停留在熱的氣體分散底板而過熱，因為流體化被干擾而妨礙適當的熱交換，而使得放熱分解反應開始。最終將導致產物分解，甚至在有些情況下起火。該等風險可透過使用供熱處理吸水性聚合物顆粒的本發明流體化床乾燥器來避免，其一實例係顯示於第 1 圖。

【0078】 該流體化床大體上包含一流體化室 1，一穿孔底板 3，較佳為一細孔洞板（如 CONIDUR[®]板），及一在底板 3 下的熱空氣分散室（充氣室 2）。該乾燥器裝置有產物的裝載系統 5 及釋放系統 6，至少一個熱氣體加熱器 7，用於熱氣體 9 的合適管路及一用於已通過流體化床之氣體流的排氣系統。該排氣系統包含合適的過濾系統 8，以從排放氣體流中回收被淘洗的聚合物顆粒。較佳地，該系統具有多於一個的氣體加熱器 7a 及 7b，以針對流體化床的不同區域設定不同溫度。

【0079】 氣體在加熱至所欲的溫度後，被導入充氣室 2 內且均勻的分布，以使其以所欲的速度均勻的流通過底板 3 的開孔，以於流體化室 1 內均勻地流體化及加熱聚合物材料。在流體化及通過流體化床內的聚合物層之後，過濾該氣體流，並將其一部分回收，其他部分釋放至大氣中。

【0080】 爲了經濟的理由，聚合物顆粒的熱處理較佳以連續式進行，然而該流體化床乾燥器也可以批式操作。

【0081】 流體化床乾燥器一般以鋼製成，但原則上可以任何可抵抗所使用高溫且機械上穩定的惰性材料製成。流體化室可爲圓柱形、錐形、或矩形。特別合適的爲矩形的乾燥器。就合適生

產規模尺寸而言，矩形流體化室之長度可例如為約 4 至約 8 公尺，較佳約 5 至約 7 公尺，且更佳約 5.75 至約 6.25 公尺。寬度可例如為約 0.7 至約 2.1 公尺，較佳約 1.0 至約 1.8 公尺，且更佳約 1.3 至約 1.5 公尺。流體化室的高度較佳為約 1 至 3 公尺，較佳為約 1.5 至 2.5 公尺，且更佳為約 1.85 至約 2.15 公尺。氣體分散底板的長寬比較佳為 3 至 5.5，且底板面積與流體化室高度的比較佳為 2.5 至 5.5。

【0082】 在連續模式下，選擇性的以重力或體積流量，將產物連續的送入選擇性的為矩形的流體化室的一端，從該處被特定的振動及/或由底板之孔洞的特殊設計所提供的導向氣體流沿著流體化室移動至另一端，在此其可被釋放至相鄰的冷卻室。或者，可使用分離的產物冷卻器。在冷卻後，產物由冷卻室或產物冷卻器收集，且可包裝運送或是進行後續處理。

【0083】 該底板較佳為至少一如前述的細孔洞片，用於將顆粒保持於流體化室中，及分散熱氣體流。其分隔充氣室及流體化室，且可由金屬或任何可以提供所需穩定性的耐熱材料製成，且其經過穿孔以使得熱氣體流能通過。孔洞較佳具有前述的特殊尺寸及形狀，以阻擋顆粒穿過該板而進入充氣室。單位面積中的孔洞數及其在底板中提供的開放部分係使得所需的氣體體積以要求的速率通過該開口，以傳送要求的能量予產物，並流體化板上的產物層。

【0084】 流體化床乾燥器的底板可由單一片組成，其在整個面積上於孔洞尺寸、孔洞設計、單位面積孔洞數量等具有均一的結構；或者，底板可由多於一個部份組合，其中每部分可選擇性

地在設計上有所不同，以於流體化床乾燥器的不同區域提供特定的流體化以及產物移動。

【0085】 底板的厚度較佳為 0.3 至 5 毫米。該板中的開口可為球形、矩形、橢圓體形等形狀，且較佳具有適合於氣體流引導且因而適合於在所欲方向上之流體化產物之引導的形狀。其尺寸係根據預處理的產物的顆粒大小及所需的條件而定，且通常為 0.1 至 0.5 毫米，較佳為 0.2 至 0.4 毫米，且更佳為 0.3 至 0.35 毫米。需選擇孔洞的尺寸、數量及設計以使得流體化氣體的氣體速度及壓降在其通過該板時係處於供最適且均勻的流體化的適當範圍，此乃本領域技藝人士所熟知。

【0086】 如前述，所有在流體化室中的材料在整個底板面積被均勻地且永久地流體化是必要的。聚合物顆粒的放熱自分解反應僅能可靠地控制達最高約 240 °C，若產物床是均勻流體化的，其能確保適當的熱交換且避免了分解反應的自我加速。

【0087】 不只是流體化室內的聚合物可能分解，意外進入充氣室的聚合物材料，其在該處不會被流體化，亦具有燃燒的高風險。充氣室中的產物被吹向底板時更會從下方阻塞底板且因此干擾板上方的流體化。需注意不使產物漏入充氣室，不論是由上方的流體化室，或是因為不正確或有缺陷的排氣氣流過濾器由回收的氣體流帶入。合宜的儀器使用，如在底板下的充氣室中監控壓力及/或在主要氣體循環線中監控細粒，可幫助即時指出任何製程的困難，這對於避免可能的產物分解是必要的。

【0088】 進入流體化室或是在該室中形成的大的產物顆粒或任何產物凝集塊將因其重量而停留在未流體化。其將與熱底板持

續接觸、分解，且如果沒有及時移除的話可能會燃燒。因此，如下所述，此種大顆粒或團塊應從系統排除或是避免其於系統內形成。

【0089】 聚合物顆粒係以所欲的速率連續輸入流體化室中，此可藉由旋轉閥或任何其他合適的系統控制。所注入的聚合物在進入流體化床的注入區域時較佳具有約 50 °C 或更低的溫度。在注入區域的熱環境下，顆粒迅速的失去其大部份的剩餘水分（即以 EDANA 方法 WSP 230.3(10)，水量低於 12 重量%，通常約 0.5 至 6 重量%）。這些水分通常被熱氣吸收且由排氣氣流排出。可能存在於該室內的任何冷的區域或表面，可能提供凝結水分的風險，而產生濕斑（wet spots），而聚合物塵或顆粒可黏附在其上，形成凝集塊或團塊。該等團塊有時可能落下並掉到底板上。注入系統位於室中或至少與室緊密接觸的部分（如注入管及旋轉閥）永遠被注入的材料冷卻，因此提供冷的表面，而產生凝結及生成凝集塊或團塊。冷的產物流本身提供可凝結的冷區域，因此也是不欲凝集的風險之一。爲了避免注入區域中形成凝集塊，必須採取適當的預防措施。首先，必須設置有助於在熱流體化床內的廣闊面積中均勻分散注入流的裝置。其次，注入系統位於室中或至少與室緊密接觸的部分（如注入管及旋轉閥）可裝設微量加熱以避免表面冷卻。此外，可導入一乾燥氣體流至輸入口區域，以額外避免發生凝結。

【0090】 用於均勻分布進料的特殊裝置 15 可例如呈「中國帽」形式，其裝設於流體化室內，直接位於顆粒注入流輸入口的下方。該裝置包含一佈有用於電追蹤之護套的半錐形板，如第 2 圖所示。

【0091】 就可靠操作而言，上述特定尺寸的流體化床乾燥器可裝載之產物注入流為約 50 至約 2000 公斤/小時，較佳約 100 至約 1000 公斤/小時，更佳約 125 至約 450 公斤/小時，且總熱氣體體積流為約 300 至約 3000 公斤/小時，較佳約 500 至約 2500 公斤/小時，皆以每平方公尺的底板計。氣體流在通過產物層後仍保留可觀的能量部分，較佳將其回收以加熱顆粒。因此，在以合適的耐溫過濾器或旋風器利用過濾來分離淘洗出的物質後，部分氣體流被送回（回收）到加熱器中。然而，由於熱氣體流的水分含量由來自注入材料所蒸發的水而增加，氣體流的一部分應被釋放至排放氣流中，且應以新鮮乾燥氣體取代。新鮮氣體在與已通過產物層的熱氣體流合併之前，可以用來流體化及冷卻在冷卻室內的熱 SAP。釋放的氣體體積與離開流體化室的氣體體積的比值為約 10%至約 40%，較佳為約 20%至約 30%。

【0092】 通常 1 至 15 重量%的產物流會被氣體流帶走（淘洗），且必須從氣體中分離出來。有效率且可靠地從氣體流中將所有顆粒分離出是重要的，否則其將被回收的熱氣體流帶入充氣室內並隨時間累積。自氣體流的分離可由一或多個旋風器、適當的過濾器或兩者的組合而達成。

【0093】 欲成功的將細粒從氣體流中分出，可以使用適用於 190 °C 以上、裝備有特殊聚醯亞胺或 Teflon®過濾器的過濾旋風器。通過過濾器的壓降，即過濾器之前及之後的壓力，係由所使用過濾器種類及過濾器清理區間而定。太高的壓降會在總空氣循環流速造成負面影響，最終導致不充分的流體化及熱傳遞效率。為避免產物分解，應持續控制過濾器的正常功能。

【0094】 更發現，意外的在許多應用中，於加熱期間的產物加熱速率顯著影響 CRC 值及 CRC 對 AAP 的比值。例如，若使用甘油作為網絡交聯劑，或若聚合物顆粒在熱處理前係經使用純水再潤濕，則快的加熱速率是較佳的。

【0095】 因此，在本發明方法中加熱時間較佳少於約 10 分鐘，更佳為約 3 至 8 分鐘。再更短的加熱時間是有危險的，由於將需要過高的氣體溫度，其將損害產物性質甚至分解聚合物，或是填充流體化室的程度必須太低而不經濟且將導致以下所討論的其他問題。

【0096】 聚合物的加熱速率係依熱氣體流所提供的能量吸收速率以及產物床的厚度而定。由於前面討論的針對能量吸收速率的限制（氣體溫度及氣體速度），加熱速率通常由床厚度所控制。流體化床較佳的厚度係與流體化床乾燥器的尺寸及幾何形狀相關。工廠等級的連續操作式矩形流體化床乾燥器的床高（流體化的）較佳為 10 至 80 公分，較佳為 30 至 60 公分。床高度較佳由一位於流體化室釋放端的堰來控制。若床高超過 80 公分，加熱速率將太小，導致產物品質不佳。太低的床高度則會使通過充氣室及產物層的壓降不足，因而造成不均勻的流體化。

【0097】 流體化床的加熱亦可以藉由光照輸入能量而加速。舉例而言，流體化室內可以安裝一或多個紫外光或紅外光照射源。較佳地，該源可安裝於該室內的注入區域，以加速產物加熱速率。當在應採用的條件下，熱氣體流無法提供對適當加熱速率提供足夠熱輸入時，這種熱源是特別需要的。

【0098】 較佳地，每個單獨的顆粒在流體化室內受到大致相

同的處理，因此，使每個顆粒在該室內具有相同的停留時間是合宜的。於是，準柱狀流（quasi plug flow）是合宜的。在標準的流體化室中會發生可觀的逆混合（back-mixing），導致產物具有不欲的廣泛停留時間分布，使得部份的顆粒在被熱處理至所欲的時間之前即從流體化床乾燥器排出，另一部份的顆粒則在聚合物分解極限的高溫下暴露過久時間。

【0099】 爲了最少化逆混合，可以在流體化室 1 內插入擋板 16 以達成強迫的顆粒流方向及準柱狀流，其提供在流體化室內的狹窄停留時間分布（第 3 圖）。

【0100】 流體化床高度可由位於流體化室 1 的釋放端的可調控堰 17 控制。流體化床乾燥器較佳更包含一與流體化室 1 相鄰的冷卻室 4，熱處理後的聚合物顆粒在通過流體化室 1 之後釋放至其中。較佳地，冷卻室 4 藉由前述的堰 17 與流體化室 1 部份分隔開，使得溢流的材料直接進入冷卻室 4，於該處冷卻至低於 50 °C 的溫度（第 3 圖）。該冷卻室可以裝設新鮮空氣吹風機及熱交換器 12，如一殼與管線冷卻水熱交換器（第 1 圖）。新鮮的冷卻空氣在通過冷卻室 4 且冷卻其內的熱產物之後，被供給至離開流體化床乾燥器的熱排放氣流中。

【0101】 就於流體化床乾燥器內的有效熱處理聚合物顆粒而言，氣體流與產物流的比值必須小心的調整，以得到所欲的熱傳遞、產物品質、最小化的細粒淘洗，以及確保適當的產物流體化及安全的操作。爲了達成所有的要求，連續操作的生產規模流體化床乾燥器較佳可注入 100 至 2000 公斤/小時的產物流及 300 至 3000 公斤/小時的熱氣體流，皆以每平方公尺的底板計。

【0102】 生產規模的流體化床乾燥器可例如在以下條件操作：Conidur[®] 底板面積約 8.4 平方公尺，總氣體流約 7000 至 18000 公斤/小時，且產物生產量約 3200 至 3500 公斤/小時。

【0103】 流體化床乾燥器可分隔為二或多個次區域（在第 1 及 2 圖的乾燥隔室中以垂直線表示），在其中可以個別設定及控制操作條件。各個區域可具有專屬的氣體加熱系統 7a 至 7x 及熱氣體流 9a 至 9x。藉由該等次分隔的特別輪廓，可以沿流體化床乾燥器設定例如特定的溫度輪廓、個別的床高度等。

【0104】 在需要快的加熱速率的情況下，將該室及充氣室分隔成二或更多個區域亦是合宜的。在此情況下，第一區域較佳用於達到聚合物顆粒的快速加熱。因此，氣流 9a 的熱輸入氣體流速及溫度應設定為可接受的最高值，而第二區域的條件（氣流 9b）可以設定為較適中的，因為此區域只用於維持流體化產物於所欲的熱處理溫度。區域的分隔係由兩個分別控制的不同熱空氣注入系統來達成。

【0105】 或者，可藉由僅使用一個燃燒器提供高溫氣體流，再分離該高溫氣體流並將第二區域的氣流部分與冷的新鮮氣體混合，來達到所述分隔。可使用電加熱器、氣體加熱器、壓力蒸氣熱交換器、或任何其他具有合適的熱交換器的加熱器，來加熱注入至充氣室的氣體流（注入流）。

【0106】 在發生聚合物顆粒分解的情況下，會釋放出 CO 及 CO₂ 氣體。為了立刻偵測不欲的分解，可裝設敏銳的紅外光 CO/CO₂ 偵測系統以至少監測離開流體化室的排放氣流的 CO/CO₂ 濃度。較佳係持續監測在氣體注入流與排放氣流中的濃度，並計算兩者差

異。當 CO/CO₂ 濃度超過觸發濃度，系統可經由製程控制系統提供警示，從而可立刻採取行動。例如，在此情況下可用氮氣（第 1 圖中的 11）吹洗流體化床乾燥器，以立刻抑制流體化床乾燥器內無法控制的分解或甚至起火。當偵測到可能的分解，系統將被降溫，以氮氣吹洗，且當到達安全的條件時，系統可以遵循特別的安全程序及指示開啓。

【0107】 跨越細孔板及流體化產物的壓降同樣可持續地監測。不欲的升壓代表熱氣體流被細孔板中阻塞的細孔或是形成在細孔板上的沉積物阻擋了。在一特定程度下將觸發警示，且可立即採取必須的行動以避免發生產物分解。

【0108】 較佳地，跨越過濾器的壓降同樣基於安全因素而持續監測。一方面，通常由過濾器阻塞而導致的過高的壓力，帶有使熱氣體流阻塞而導致產物流體化不足的風險；另一方面，太低的壓降，其可能突然發生，通常代表過濾器組織損壞。特別在此情況下，材料可能漏入熱氣體流內且可能被帶入細孔板下的充氣室，如果沒有採取適當的行動，這可能導致產物分解。

【0109】 據此，本發明所使用的流體化床乾燥器較佳更包含一或多個(i)用以加熱輸入顆粒的裝置；(ii)用以從流體化室中排出的氣體流分離淘洗出的細粒的裝置，較佳為一或多個旋風器、過濾器或其組合；(iii)於流體化室內的擋板，以最少化逆混合；(iv)監測跨越氣體分散底板、流體化床及/或從氣體流分離淘洗出的細粒的裝置的壓降的設置；(v)至少一個在流體化室內的照射源；(vi)用以量測離開流體化室的氣體流（排放氣流）及選擇性的輸入充氣室的熱氣體流（氣體注入流）的一氧化碳及/或二氧化碳濃度的

設置；(vii)以氮氣或惰性氣體吹洗至少流體化床乾燥器的乾燥隔室的設置。

【0110】 使用本發明方法及其特別採用的流體化床乾燥器，可以進行吸水性聚合物顆粒於流體化床中的連續式熱處理，得到高效能及品質的產物。尤其，可獲得產物品質於特性方面的改良，例如 CRC、CRC 對 AAP(或 CRC 對 AUL)的比值、SFC、及 PUL，如後附實施例所顯示。

【0111】 據此，本發明另一目的為由本發明方法所獲得的經熱處理聚合物顆粒。

【0112】 此外，使用本發明方法及其特別採用的流體化床乾燥器，在熱處理期間可達成減少被淘洗物的比例及降低能量消耗。

【圖式簡單說明】

【0113】 第 1 圖顯示本發明方法特別採用的流體化床乾燥器。該流體化床包含一流體化室 1 所形成的乾燥隔室，其通過氣體分散底板 3 向下開口於充氣室 2。冷卻室 4 位置係於該乾燥隔室的末端與該乾燥隔室相鄰，該末端與產物裝載系統 5 的產物輸入口相對。冷卻室裝置有熱交換器 12。產物由該冷卻室釋放至產物釋放系統 6。為了加熱進入乾燥隔室的充氣室 2 的氣體流，使用了氣體加熱器 7a 及 7b，熱氣體流由此注入該乾燥隔室。排放氣流在經過流體化室 1 內的流體化床後，流向過濾系統 8，在此被淘洗出的聚合物顆粒被從氣體中分離出並再回收。一部份的經過濾排放氣體 9 被回收至用氣體加熱器 7a 及 7b，另一部份 10 則釋放至大氣中。流體化床乾燥器可更包含以氮氣或惰性氣體吹洗乾燥隔室的設置 11。流體化床更包含將乾燥氣體 14 引入冷卻室 4 的設置。

【0114】 第 2 圖顯示用於流體化室 1 內之均勻進料分布的特殊裝置 15。

【0115】 第 3 圖例示於流體化室 1 內用以形成聚合物顆粒的準柱狀流的擋板 16。堰 17 用來調整流體化室 1 內的流體化床的高度，且將流體化室 1 與冷卻室 4 分隔開。

【0116】 第 4 圖顯示根據實施例 4a 至 4c，顆粒數量對加熱速率的影響。

【實施方式】

實施例

【0117】 1. 分析方法

【0118】 離心保留能力 (CRC)

根據 EDANA 標準測試 WSP 241.3(10)，進行於鹽水溶液中之離心後流體保留能力的重量測定。

【0119】 抗壓吸收力/壓力下吸收力 (AAP/AUP)

根據 EDANA 標準測試 WSP 242.3(10)，使用顆粒尺寸為 150 至 850 微米的聚合物顆粒，在 0.3 或 0.7 psi (磅/平方英寸) /21 至 49 毫巴壓力下，測定吸收力的重量測定。

【0120】 0.9 psi 負載下吸收力 (AUL_{0.9 psi})

將一耐綸網 (50×50 平方毫米；100 網目/149 微米) 放在穿孔金屬板上，其上放置濾紙，最後放置一內徑為 26 毫米、外徑為 37 毫米且高度為 50 毫米的空心不鏽鋼圓柱。將 167 毫克吸水性聚合物顆粒放在圓柱中且分散均勻。將覆有聚合物之直徑 26 毫米的不織布片以一直徑 26 毫米且負有一重物的塑膠活塞下壓。活塞及活塞上重物的總質量為 328.2 公克，提供壓力為 0.9 psi (62.1 毫巴)。

將圓柱浸入 0.9%鹽水溶液中，使耐綸網與溶液表面具有相同高度，使透過濾紙及吸水性聚合物的液體吸收係在沒有流體靜壓力之下進行。將顆粒浸泡一小時。將板從水槽中移出，並以紙巾吸除金屬板孔洞及耐綸網中的多餘水分。之後，將重物自膨脹的凝膠上移除，且將凝膠秤重。由一克吸水性聚合物顆粒在負載下所吸收的鹽水溶液重量以負載下吸收力（ $AUL_{0.9 \text{ psi}}$ ）表示。

【0121】 可萃取物（**Extr.**）

根據 EDANA 標準測試 WSP 270.3(10)，透過電位滴定進行可萃取聚合物含量的測定。

【0122】 剩餘丙烯酸（**Res. AA**）

超吸收材料中剩餘單體的量，即聚丙烯酸酯超吸收顆粒中剩餘丙烯酸的量，係以 EDANA 標準測試 WSP 210.3(10)測定。

【0123】 負載下滲透率（**PUL**）

測定負載下滲透率的方法類似於前述測定 AAP 的方法。為測定 PUL，進行前述 AAP 的方法，其中係將 0.9 公克超吸收性材料置於 AAP 測試單元中以獲得 $AAP_{0.7 \text{ psi} (0.9\text{g})}$ 值。重複此方法，以 5 ± 0.005 公克的相同超吸收性材料測試，以獲得 $AAP_{0.7 \text{ psi} (5\text{g})}$ 值。PUL 值係定義為 $AAP_{0.7 \text{ psi} (0.9\text{g})} / AAP_{0.7 \text{ psi} (5\text{g})} \times 100$ 的比值。

【0124】 鹽水導流力（**SFC**）

使用 US 5562646 及 US 5559335 所描述的方法。在每次測試中，係使用 0.9 克粒徑為 150 至 850 微米的超吸收聚合物顆粒。

【0125】 顆粒尺寸分布（**PSD**）

超吸收材料在最高 850 微米的顆粒尺寸分布係使用 EDANA 標準測試 WSP 220.3(10)測定。

【0126】 水分含量 (Moisture)

超吸收性材料中的剩餘水分含量，即加熱時之質量損失的計算，係使用 EDANA 標準測試 WSP 230.3(10)測定。

【0127】 亨特色彩 (色彩 L、a、b)

亨特色彩係根據 ASTM 方法 E 1164-94 及 E 1347-97 測定。在此方法中，材料的色彩 (反射色彩) 係使用亨特色差計測量。樣品的色彩係由三個值表示，L 對應於「亮度」，a 及 b 為所謂色軸。a 值代表紅度或綠度 (如果為負值)；b 值代表黃度或藍度 (如果為負值)。

【0128】 2. 超吸收聚合物之製備**【0129】 聚合物 1 之製備**

【0130】 以批式小心的混合 724.44 公斤的氫氧化鈉、3717.73 公斤的處理用水 (部分去礦物質的地下水)、及 1401.3 公斤的冰丙烯酸 (AA) (99.8%)，以製備單體溶液。在此溶液加入 3.63 公斤的 40.2%五乙酸二乙三胺之五鈉鹽的活性溶液 (可購自陶氏化學公司之商標為 Versenex™ 80 者)，以丙烯酸計 (b.o.AA)，相當於 750 ppm；10.32 公斤的氯酸鈉的 5%活性溶液 (265 ppm b.o.AA)；11.68 公斤 PEG 600 (6000 ppm b.o.AA)；及 598 公斤的冰丙烯酸 (99.8%) 及 6.23 公斤的平均每分子具有 15 個 EO 單元的乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (3200 ppm b.o.AA) 的混合物。在混合期間，將溶液的溫度控制在 35 °C 以下。

【0131】 之後將單體溶液轉移至水平單螺旋揉合反應器。在轉移至反應器的期間，將單體溶液與 1.3 公斤的過氧化氫的 30% 活性溶液 (200 ppm b.o.AA) 及 42.82 公斤的過硫酸鈉的 10%活性

溶液(2200 ppm b.o.AA)混合。加入 368.1 公斤超吸收劑細粒(18.4% b.o.AA) 至單體溶液中並均勻混合。得到的混合物用氮氣吹洗以除氧。之後調整溫度至 30 °C。在攪拌下，藉由加入 36.1 公斤異抗壞血酸鈉的 1% 活性溶液 (185 ppm b.o.AA) 至反應器中而起始聚合反應。聚合反應一旦起始後，將反應器的外套及軸調整至 70 °C。當反應混合物接近 85 °C 時，降低反應器內的壓力，以使峰值溫度維持在 85 °C。在達到該峰值溫度後，藉由繼續降低反應器內的壓力，以將聚合物凝膠冷卻至 70 °C。蒸氣在反應器上方的冷凝器中冷凝，並重新導至反應器中的凝膠上。在到達峰值溫度的 10 分鐘後，將粒狀的聚合物凝膠轉移至一緩慢攪拌的保持槽持續 100 分鐘的平均停留時間，該平均停留時間係自其持續提出起一直到在擠製機中進一步調整尺寸；分散至帶式乾燥機之帶上；以及於 170 °C 熱氣體流中乾燥 20 分鐘。將獲得的聚合物層弄碎、以輥磨機 (Bauermeister) 研磨、及篩分 (0.15 至 1.18 毫米) 以獲得聚合物 1。

【0132】 聚合物 2 之製備

【0133】 重複製備聚合物 1 之製程，但使用 5.84 公斤的 HE-TMPTA (3000 ppm b.o.AA)。

【0134】 聚合物 3 之製備

【0135】 重複製備聚合物 1 之製程，但使用 4.28 公斤之平均每分子具有 15 個 EO 單元 (1900 ppm b.o.AA) 的乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯。

【0136】 聚合物 1 至 3 的性質係歸納於表 1a。

【0137】 表 1a：聚合物 1 至 3 熱處理前之性質

聚合物	CRC (公克/公克)	水分 (%)	顆粒尺寸分布 (毫米, 篩上百分比)					
			0.85	0.6	0.3	0.15	0.045	<0.045
1	38.1	1.5	0.1	15.8	66.8	3.8	3.6	0
2	38.9	1.9	0.1	16.7	62.3	15.9	4.8	0.1
3	38.1	1.5	0.1	15.8	66.8	3.8	3.6	0

【0138】 聚合物 4 之製備

【0139】 重複製備聚合物 3 之製程，但單體配方不包含氨酸鹽，且僅採用 1.06 公斤的五乙酸二乙三胺之五鈉鹽的 40.2%活性溶液(220 ppm b.o.AA)、2.28 公斤的過氧化氫的 30%活性溶液(350 ppm b.o.AA)、27.25 公斤過硫酸鈉的 10%活性溶液 (1400 ppm b.o.AA)、及 42.82 公斤的異抗壞血酸鈉的 1%活性溶液 (220 ppm b.o.AA)。

【0140】 聚合物 5 之製備

【0141】 重複製備聚合物 4 之製程，但使用 2.8 公斤的平均每分子具有 15 個 EO 單元的乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (1443 ppm b.o.AA) 作為交聯劑，及加入 5.42 公斤的平均每分子具有 10 個 EO 單元的聚乙二醇單烯丙醚丙烯酸酯 (polyethylenglycol monoallyletheacrylic acid ester, PEG-MAE-AE) 的 70%活性溶液 (1950 ppm b.o.AA) 作為額外的網絡交聯劑。

【0142】 聚合物 6 之製備

【0143】 重複製備聚合物 4 之製程，但使用 2.4 公斤的平均每分子具有 15 個 EO 單元的乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (1235 ppm b.o.AA) 作為交聯劑，及加入 5.64 公斤的平均每分子具有 10 個 EO 單元的聚乙二醇單烯丙醚丙烯酸酯 (PEG-MAE-AE) 的 70%活性溶液 (2030 ppm b.o.AA)。

【0144】 聚合物 7 之製備

【0145】 重複製備聚合物 4 之製程，但使用 3.27 公斤的平均每分子具有 15 個 EO 單元的乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(1685 ppm b.o.AA) 作為交聯劑，及加入 6.47 公斤的平均每分子具有 10 個 EO 單元的聚乙二醇單烯丙醚丙烯酸酯 (PEG-MAE-AE) 的 70% 活性溶液 (2330 ppm b.o.AA)。

【0146】 聚合物 8 之製備

【0147】 重複製備聚合物 4 之製程，但使用 4.7 公斤平均每分子具有 15 個 EO 單元的乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(2420 ppm b.o.AA) 作為交聯劑，及加入 7.9 公斤的平均每分子具有 10 個 EO 單元的聚乙二醇單烯丙醚丙烯酸酯 (PEG-MAE-AE) 的 70% 活性溶液 (2860 ppm b.o.AA)。

【0148】 聚合物 4 至 8 熱處理前之性質係歸納於表 1b。

【0149】 表 1b：聚合物 4 至 8 熱處理前之性質

聚合物	CRC (公克/公克)	Extr. _{16 小時} (%)	Res. AA (ppm)	水分 (%)	亨特色彩	
					L	b
4	42.8	16.2	400	3.5	93.2	6.4
5	37.9	11.6	431	3.4	93.6	6.4
6	39.7	13.0	379	3.6	93.6	6.5
7	34.6	9.4	472	3.1	94.2	6.4
8	33.1	7.8	563	3.3	94.2	5.9

【0150】 聚合物 9 之製備

【0151】 重複製備聚合物 4 之製程，但單體配方中包含 2.8 公斤的平均每分子具有 15 個 EO 單元的乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (HE-TMPTA) (1443 ppm b.o.AA)，及 5.42 公斤的平均每分子具有 10 個 EO 單元的聚乙二醇單烯丙醚丙烯酸酯 (PEG-MAE-AE) 的 70% 活性溶液 (1950 ppm b.o.AA)。此外，更於單體溶液中加入 11% b.o.AA 的超吸收劑細粒並均質混合。

【0152】 聚合物 10 之製備

【0153】 重複製備聚合物 9 之製程，但單體配方中包含 2.4 公斤的平均每分子具有 15 個 EO 單元的乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (HE-TMPTA) (1235 ppm b.o.AA)，及 5.64 公斤的平均每分子具有 10 個 EO 單元的聚乙二醇單烯丙醚丙烯酸酯 (PEG-MAE-AE) 的 70%活性溶液 (2030 ppm b.o.AA)。

【0154】 聚合物 11 之製備

【0155】 重複製備聚合物 9 之製程，但單體配方中包含 3.27 公斤的平均每分子具有 15 個 EO 單元的乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (HE-TMPTA) (1685 ppm b.o.AA)，及 6.47 公斤平均每分子具有 10 個 EO 單元的聚乙二醇單烯丙醚丙烯酸酯 (PEG-MAE-AE) 的 70%活性溶液 (2330 ppm b.o.AA)。

【0156】 聚合物 12 之製備

【0157】 重複製備聚合物 9 之製程，但單體配方中包含 4.7 公斤的平均每分子具有 15 個 EO 單元的乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (HE-TMPTA) (2420 ppm b.o.AA)，及 7.9 公斤平均每分子具有 10 個 EO 單元的聚乙二醇單烯丙醚丙烯酸酯 (PEG-MAE-AE) 的 70%活性溶液 (2860 ppm b.o.AA)。

【0158】 聚合物 13 之製備

【0159】 重複製備聚合物 12 之製程，但單體配方中包含 9.88 公斤平均每分子具有 10 個 EO 單元的聚乙二醇單烯丙醚丙烯酸酯 (PEG-MAE-AE) 的 70%活性溶液 (3580 ppm b.o.AA)，且省去 PEG 600。

【0160】 聚合物 4 及 9 至 13 之性質係歸納於表 1c。

【0161】 表 1c：聚合物 4 及 9 至 13 之性質

聚合物	CRC (公克/公克)	Extr. _{16 小時} (%)	Res. AA (ppm)	水分 (%)	亨特色彩	
					L	b
4	42.8	16.2	400	3.5	93.2	6.4
9	37.9	11.6	431	3.4	93.6	6.4
10	39.7	13.0	379	3.6	93.6	6.5
11	34.6	9.4	472	3.1	94.2	6.4
12	33.1	7.8	563	3.3	94.2	5.9
13	33.1	7.1	586	n.d. ¹	91.9	5.8

【0162】 聚合物 14 之製備

【0163】 重複製備聚合物 3 之製程，但將乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (HE-TMPTA) 濃度改為 2200 ppm b.o.AA，以及於單體溶液中加入 200 ppm b.o.AA 的甘油。

【0164】 聚合物 15 之製備

【0165】 重複製備聚合物 3 之製程，但將乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (HE-TMPTA) 濃度改為 2700 ppm b.o.AA，以及於單體溶液中加入 600 ppm b.o.AA 的甘油。

【0166】 聚合物 14 及 15 之性質係歸納於表 1d。

【0167】 表 1d：聚合物 14 及 15 之性質

聚合物	CRC (公克/公克)	Extr. _{16 小時} (%)	Res. AA (ppm)	水分 (%)
14	50.8	18.2	255	1.3
15	37.8	16.4	282	1.4

【0168】 聚合物 16 之製備

【0169】 小心地混合 2925.67 公斤的 25% 活性氫氧化鈉溶液、1495.13 公斤的處理用水 (部分去礦物質的地下水)、及 1357.8 的冰丙烯酸 (AA) (99.9% 活性)，以製備單體溶液。對此溶液加入 3.62 公斤的 Versenex™ 80 的 40.2% 活性溶液；1.71 公斤的氯酸鈉的 5% 活性溶液 (265 ppm b.o.AA)；22.61 公斤的 PEG 600 的 60%

活性溶液 (7000 ppmb.o.AA); 及 581.9 公斤的冰丙烯酸 (99.9% 活性) 與 4.84 公斤的平均每分子具有 15 個 EO 單元的乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (2500 ppmb.o.AA) 的混合物。在該單體溶液中, 中和 68.6% 的丙烯酸。在混合期間, 將溶液的溫度控制在 35 °C 以下。

【0170】 之後將單體溶液轉移至水平單螺旋揉合反應器。在轉移至反應器的期間, 將 1.3 公斤的過氧化氫的 30% 活性溶液 (200 ppm b.o.AA) 及 42.82 公斤的過硫酸鈉的 10% 活性溶液 (2200 ppm b.o.AA) 與單體溶液混合。將加入 319.72 公斤的超吸收劑細粒 (16.5% b.o.AA) 加入單體溶液中並均勻混合。將所得混合物用氮氣吹洗以除氧。之後調整溫度至 30 °C, 最終在攪拌下, 藉由加入 36.1 公斤的異抗壞血酸鈉的 1% 活性溶液 (185 ppm b.o.AA) 而起始聚合反應。

【0171】 在聚合反應開始後, 將反應器的外套及軸調整至 70 °C。一旦反應物達到接近 85 °C 的溫度時, 降低反應器內的壓力, 以控制峰值溫度在 85 °C。在達到該峰值溫度後, 藉由繼續降低反應器內的壓力以將聚合物凝膠冷卻至 70 °C。在反應器上方的冷凝器中冷凝蒸氣, 並再導入至反應器中的凝膠上。在到達峰值溫度的 10 分鐘後, 將粒狀的聚合物凝膠轉移至一緩慢攪拌的保持槽持續約 100 分鐘的平均停留時間, 該平均停留時間係自其持續提出起一直到在擠製機中進一步調整尺寸; 分散至帶式乾燥機之帶上; 以及於 170 °C 熱氣體流中乾燥 20 分鐘。將獲得的聚合物層弄碎、以輥磨機 (Bauermeister) 研磨、及分類, 以獲得顆粒尺寸 100 至 800 微米的聚合物 16。

【0172】 聚合物 17 之製備

【0173】 重複製備聚合物 16 之製程，但將中和程度調整為 65%，將 PEG 600 的濃度降為 5000 ppm，及將回收細粒的濃度降至 11%（皆以丙烯酸量計）。

【0174】 聚合物 18 之製備

【0175】 重複製備聚合物 16 之製程，但改變以下濃度：PEG 600 改為 8000 ppm，HE-TMPTA 改為 2700 ppm，Versenex[®] 80 改為 500 ppm，過氧化氫改為 350 ppm，及過硫酸鈉改為 1700 ppm。此外，加入 200 ppm 甘油（所有濃度 b.o.AA），但不加細粒。

【0176】 聚合物 19 之製備

【0177】 連續式的製備單體溶液，其包含 31.74 份的丙烯酸（活性含量 99.9%）、43.85 份的氫氧化鈉的 25%活性溶液用以中和 65%丙烯酸、及 15.63 份的水，皆以 100 份最終單體溶液計。對此混合物加入 0.48 份的 VersenexTM 80 的 5%活性水溶液（750 ppm b.o.AA）、0.17 份的氨酸鈉的 5%活性水溶液（265 ppm b.o.AA）、0.07 份的 HE-TMPTA（2200 ppm b.o.AA）、0.37 份的 PEG 600 的 60%活性水溶液（7000 ppm b.o.AA）、及 0.00636 份的甘油（200 ppm b.o.AA）。將此溫度為約 28 °C 且總固體含量為約 38%的單體溶液以 6500 公斤/小時注入速率連續地轉移至雙螺旋反應器內。在該注入流中連續注入 0.26 份之過氧化氫的 3%活性溶液（250 ppm b.o.AA）、0.79 份之過氧化鈉的 10%活性溶液（2500 ppm b.o.AA）、7%超吸收劑細粒、及約 13.5 公斤/小時的氮氣氣流。對反應器的注入區域連續加入 0.84 份之異抗壞血酸鈉的 0.7%活性溶液（所有的份量皆以 100 份最終單體溶液計）。此外，經由反應器的底閥加

入 70 公斤/小時的蒸氣。聚合反應在反應器內發生，且藉由將反應器內壓力降至 850 毫巴，以將峰值溫度控制於 85 °C。在反應器上方的冷凝器中冷凝蒸發的水，並再導入至反應器區域 3 中的凝膠上。自由流動的粒狀凝膠從反應器中連續釋放至保持槽，其在此以溫度 83 °C 停留約 1 小時，再經一具有徑向排列寬 6 毫米狹縫的模板擠碎，並於帶式乾燥機上於 170 °C 空氣流中乾燥 20 分鐘。乾燥後，以輥磨機研磨聚合物並篩分之以獲得顆粒尺寸為 150 至 800 微米的聚合物微粒。

【0178】 聚合物 16 至 19 之性質係歸納於表 1e。

【0179】 表 1e：聚合物 16 至 19 之性質

聚合物	CRC (公克/公克)	Res. AA (ppm)	Extr. (%)
16	33.9	174	13.8
17	37.2	194	17.7
18	49.6	527	21.9
19	43.5	281	21.7

【0180】 聚合物 20 至 22 之製備

【0181】 小心地混合 1263.67 份的 99% 活性丙烯酸及 1993.66 份的 24% 活性 NaOH (產生 68% 的中和程度)，其中係在冷卻下進行，以使混合物的溫度一直保持在 35 °C 以下。對此混合物加入 236.91 份的水、18.94 份的硫酸鈉、2.9 份的 HE-TMPTA (2300 ppm b.o.AA)、12.62 份的 PEG 600 的 60% 活性溶液(6000 ppm b.o.AA)、以及甘油 (聚合物 20 加入 250 毫克/200 ppm b.o.AA；聚合物 21：加入 500 ppm；聚合物 22 則加入 1000 ppm)。之後，加入 126.2 份的 SAP 細粒 (10% b.o.AA) 及 0.25 份的 Versenex™ 80 (10 ppm b.o.AA)。

【0182】 將混合物保持在 22 °C，同時製備起始劑溶液並除氧。接著將這些起始劑溶液經由 T 形管加入單體注入料中。聚合反應器頂部空間的氣氛係藉由連續以 200 公升/小時氮氣氣流吹洗而保持惰性。反應器外套的溫度設定為 90 °C。將單體溶液在 22 °C 下以 6.5 公斤/小時（2.1 公斤/公升以反應器總體積計）速率注入反應器內，其係經於氣泡管柱中使用 20 公升/小時氮氣、過氧化氫的 35% 活性水溶液（350 ppm 活性 b.o.AA）、過硫酸鈉的 10% 活性水溶液（1700 ppm 活性 b.o.AA），包含 10% 碳酸鈉、2% 氫氧化鈉的 20% 洗滌水（b.o.AA）、以及異抗壞血酸鈉的 0.7% 活性水溶液（200 ppm b.o.AA）來除氧。洗滌水中的碳酸鹽完成除氧，且異抗壞血酸鈉最終觸發立即起始聚合反應。

【0183】 在穩定狀態條件下，單體注入料至少部分與反應器中的聚合物凝膠混合（平均約 1.7 公斤）且聚合物凝膠連續的經由開孔及末端板的釋放管釋放至凝膠接收器。釋出的凝膠在進一步處理之前係保持於氮氣下 60 分鐘。

【0184】 將由反應器中釋出溫度仍高於 60 °C 的粒狀凝膠以一具有 8 毫米開孔模板的廚房式絞肉機進行擠製。一份 800 公克的擠製凝膠被放在網目 2 毫米的金屬網製成的籃中。該籃被放在實驗室尺寸的凝膠乾燥器內，且在 180 °C 下以 5 公尺/秒的熱空氣流乾燥 20 分鐘。所獲得的乾燥聚合物係於輥磨機研磨並以具有網目 850 及 150 微米篩網的 Retsch 篩分塔篩分。聚合物 20 至 22 之性質係歸納於表 1f。

【0185】 表 1e：聚合物 20 至 22 之性質

聚合物	甘油 (ppm)	CRC (公克/公克)	AAP _{0.3psi} (公克/公克)	Extr. (%)	Res. AA (ppm)
-----	-------------	----------------	----------------------------------	--------------	------------------

20	200	39.5	7.7	19.8	400
21	500	38.1	7.6	19.8	642
22	1000	38.6	7.6	20.9	308

【0186】 3. 在連續操作流體化床乾燥器內之熱處理

【0187】 比較實施例 1：在連續式 FBD 內以標準方法熱處理
聚合物 2

【0188】 聚合物 2 係於常規製造期間製造 10 個月，且於一具有一實質上水平縱向軸之流體化床乾燥器中熱處理，其裝置有一細孔洞板（Conidur 板，101 型，Hein & Lehmann，德國）且板面積為 8 平方公尺，孔洞為 0.35 毫米，其係以 260 °C 的熱氣體提供 270 帕的壓差，該板被分隔為二個區域；及二個用以加熱空氣的熱交換器（每區域一個）；以及一冷卻室。設定冷卻室的堰以提供 40 公分的流體化床高度。流體化床乾燥器係以空氣作為流體化氣體來操作。產物溫度在第一區域設定為 220 °C，且在第二區域設定為 230 °C。為達這些溫度，以 0.59 公尺/秒的表面空氣速度及 260 °C 的溫度，以 5650 公斤/小時注入速率（注入流）注入第一區域的充氣室，而以 235 °C 的溫度及 3350 公斤/小時（注入流）的注入速率注入第二區域。將室溫氣體以 1450 公斤/小時速率引入冷卻室內，且以相同的量釋放至環境中。將聚合物 2 以 1754 公斤/小時注入速率注入至流體化床乾燥器內。在加熱室內經過平均 40 分鐘的停留時間後，於冷卻室內將產物冷卻至約 50 °C。

【0189】 在 10 個月的生產期間發生了 24 件產物分解，全部位於流體化床乾燥器的第一區域，造成工廠停機以中止分解、清理系統以及將受到已分解材料的棕黑色顆粒污染的材料分離。由於該不欲之停機，以總生產計，發生 5%產能損失且及 2.9%產物

損失。

【0190】 實施例 1：根據本發明在連續式 FBD 內熱處理聚合物 2

【0191】 在將底板更換成較合適的形式（即前述 CONIDUR[®] 細孔洞片第 1 至 8 型，其具有 0.3 毫米孔洞尺寸，且以 260 °C 熱空氣提供 530 帕壓差），而最佳化流體化床乾燥器的設計後，以聚合物 2 繼續進行比較實施例 1 所述的熱處理 7 個月。其餘條件維持不變，但以 5260 公斤/小時注入速率將空氣注入第一區域的充氣室，表面空氣速度為 0.35 公尺/秒且溫度為 260 °C，以及以 2240 公斤/小時注入速率、及 235 °C 溫度，將空氣注入第二區域的充氣室。在連續生產的 7 個月期間，沒有觀察到分解，因此產能或產物皆沒有損失。

【0192】 實施例 2：根據本發明在連續式 FBD 內熱處理聚合物 1

【0193】 將聚合物 1 在實施例 1 所述的條件下於流體化床乾燥器內進行熱處理，但聚合物以 1050 公斤/小時的注入速率注入流體化床乾燥器內，且第一區域產物溫度設定為 205 °C，以及第二區域產物溫度設定為 215 °C。為達到該產物溫度，以 5469 公斤/小時的注入速率及 246 °C 的溫度將空氣注入第一區域，以及以 3017 公斤/小時的注入速率及 235 °C 的溫度將空氣注入第二區域。在加熱室內經過平均 40 分鐘的停留時間後，於冷卻室內將產物冷卻至約 50 °C。從流體化床的輸出口取得代表性樣本。

【0194】 實施例 3：根據本發明在連續式 FBD 內熱處理聚合物 2

【0195】 重複實施例 1 的製程，但聚合物 2 以 1050 公斤/小時的注入速率注入流體化床乾燥器內，以及第一區域產物溫度設定為 230 °C，及第二區域設定為 228 °C。為達到該溫度，將輸入第一區域的氣體加熱至 287 °C，即將輸入第二區域者加熱至 232 °C。產物亦於加熱室內經過平均 40 分鐘的停留時間。所獲得的產物之性質係歸納於表 2 及表 3。

【0196】 表 2：熱處理後的聚合物 1 及 2 之性質

聚合物	CRC (公克/公克)	AAP _{0.7 psi} (公克/公克)	Extr. (%)	Res. AA (ppm)
2	31.8	22.0	7.0	397
3	33.3	24.4	8.9	255

【0197】 表 3：熱處理後的聚合物 1 及 2 之顆粒尺寸分布

實施例/聚合物	顆粒尺寸分布 (毫米, 篩上百分比)					
	0.85	0.6	0.3	0.15	0.045	<0.045
2 / 1	0	17.0	74.4	10.4	0.1	0
3 / 2	0	17.7	73.4	9.4	0.1	0

【0198】 實驗意外地顯示了在使用本發明方法之下，可獲得的產物分別具有所欲的吸收力、良好的 CRC 對 AAP 比值及 CRC 對可萃取物比值，以及低剩餘單體含量。尤其在實施例 3 中更顯示使用溫度高於 200 °C 的熱氣體流，而提高加熱速率的優點。雖然交聯劑濃度相較於實施例 2 稍微減少，仍可達到較高的 CRC 及 AAP 值。

【0199】 4.加熱速率變化

【0200】 以 CTL 型 (Allgauer-Werke KG, Uchingen, 德國) 實驗室規模批式操作流體化床乾燥器進行實施例 4 及 5，其裝置有一具有底邊直徑 20 公分之 Conidur® 細孔板的錐狀流體化室、吹風機、氣體加熱器、新鮮空氣、視需要可藉由加壓空氣噴流除塵的

廢氣過濾器、及控制箱。空氣流不會在此乾燥器內循環。

【0201】 該批式操作流體化床乾燥器由 5 公尺/秒、溫度如下所示（輸入口空氣溫度）的熱空氣流預熱。當加熱器的產物區域到達所欲的溫度時，將要熱處理的聚合物顆粒樣本填入，使其受到熱空氣流加熱和流體化。當產物樣本到達目標溫度 T_p （如 230 °C），持續進行流體化及熱處理一所欲的熱處理時間，如額外的 40 分鐘。在熱處理時間期間，調整輸入口空氣溫度以使產物維持在所欲的熱處理溫度的 ± 2 °C。在熱處理時間經過後，將熱處理產物釋放至一金屬盤並冷卻至室溫。下列實施例所給定的熱處理時間係由產物到達目標溫度的時點一直到流體化停止且釋放出產物以進行冷卻的時間範圍而定義。

【0202】 實施例 4a 至 4c: 改變欲處理的聚合物的量以變化加熱速率

【0203】 將不同量的聚合物 2（a: 100 公克，b: 500 公克，c: 1000 公克）根據 4.1 所描述的熱處理製程熱處理 40 分鐘。記錄流體化床乾燥器於產物區域的溫度，如第 4 圖所示。表 4 中整理實施例 4a 至 4c 的結果。

【0204】 結果無歧異的顯示出快速的加熱速率對吸收容量的正面影響。如第 4 圖所示，加熱速率可以分別藉由改變顆粒的量及流體化室的床高度而有效率的影響。

【0205】 表 4：實施例 4a 至 4c 所獲得結果

實施例	聚合物量	CRC (公克/公克)	AAP _{0.9 psi} (0.7 psi) (公克/公克)	Res. AA (ppm)	Extr. (%)
4a	100 公克	35.4	20.7 (23.7)	221	13.7

4b	500 公克	33.0	20.2 (23.2)	214	13.0
4c	1000 公克	30.3	20.3 (23.4)	268	9.5

【0206】 實施例 5a 至 5c：以輸入口溫度變化加熱速率

【0207】 根據實施例 4 所描述的熱處理製程，熱處理聚合物 2（各 500 公克）25 分鐘，但改變輸入口氣體的溫度，如表 5 所示。

【0208】 表 5：實施例 5a 至 5c 之結果

實施例	T_{gl}	CRC (公克/公克)	AAP _{0.7 psi} (公克/公克)	到達 $T_p=220^\circ\text{C}$ 的 時間 (分鐘)
5a	245°C	29.7	24.1	10
5b	260°C	32.9	24.3	5.2
5c	280°C	35.2	24.6	3.4

【0209】 結果再次證實加熱速率對產物吸收表現的影響。如實驗所示，輸入口空氣溫度是控制此速率的另一工具。

【0210】 5. 經乾燥聚合物顆粒的表面後交聯

【0211】 5.1 使用碳酸伸乙酯 (EC) 水溶液之表面塗覆

【0212】 將 1 公斤經乾燥及研磨的 SAP 裝入總容量 6.1 公升的犁式混合器 (Lödige) 內。在激烈的攪拌下，使用時間噴塗噴嘴在室溫下將 31.6 公克的碳酸伸乙酯的 30% 水溶液 (9500 ppm，以乾燥 SAP 計) 噴塗在攪拌中的產物上。不添加額外的添加劑或後交聯劑。添加完成後，降低攪拌器的轉速，且將潤濕的產物保持在適中的攪拌 15 分鐘。

【0213】 5.2 在小型實驗室流體化床乾燥器內之熱處理

【0214】 將產物在小型實驗室流體化床乾燥器內進行熱處理，其中熱空氣流係由熱風槍 (Bosch, Gerlingen, 德國) 提供。流體化室設計成錐形，下直徑為 35 毫米，上直徑為 60 毫米，且底板為 100 微米金屬網。該室係以包含開孔的蓋子覆蓋，開孔以

100 微米金屬網覆蓋。固定兩個熱電偶以測量溫度，其中一個進入底板下 1 公分的熱空氣管路以測量熱空氣輸入溫度，第二個進入底板上方 3 公分的流體化室中以測量流體化產物的溫度。輸入溫度及產物溫度皆可被控制在 ± 1 °C 範圍。

【0215】 關於熱處理，係藉由提供熱空氣流以將流體化床預熱至所欲的溫度（如 180 °C）。當流體化室內的溫度到達該溫度時，將 50 公克（除非另有描述）的產物樣本填入該室中，以具適當空氣輸入口溫度的熱空氣流流體化樣本。在第一段時間中，將顆粒加熱至所欲的熱處理溫度（加熱相）。一旦顆粒到達所欲的熱處理溫度 T_p ，開始實際的熱處理時間，並依維持的顆粒溫度 T_p 調整輸入口空氣溫度。除非另有說明，否則係在所欲的溫度下維持熱處理條件 20 分鐘。在熱處理時間結束時關掉熱風槍，釋放產物並分散在板上以立即降溫。

【0216】 5.3 在油浴加熱的錐形瓶中的樣品熱處理（油浴法）

【0217】 在一裝有磁石攪拌子（60 毫米×10 毫米）的 300 毫升錐形瓶內進行熱處理，該瓶係在油浴加熱。整個熱處理系統在油浴中包含有兩個相同的配置，各由一在磁石攪拌器上以加熱及混合在各瓶中的聚合物樣本的油浴所組成。溫度控制系統係用於設定及控制油浴和產物於所欲的溫度（ ± 2 °C）。通常在兩個油浴中的溫度並不相同。第一個係用於加熱聚合物樣本，第二個則用於在熱處理期間將樣本維持在所欲的溫度。

【0218】 將 50 公克塗覆過的超吸收劑聚合物裝入瓶中，之後放入已預熱的第一個油浴。在溫和攪拌下，聚合物被加熱到指定的溫度，然後立即從第一個油浴轉移到已預熱的第二個油浴，其

中熱處理係在指定的溫度 T_p 下進行一指定的時間。之後從瓶中移除產物，並分散在板上冷卻。

【0219】 實施例 6

【0220】 將聚合物 3 的樣本以 5.1 所描述的方法塗覆，並在顆粒溫度 T_p 為 180 °C 下以 5.2 所描述的方法進行熱處理。所使用的樣本量及熱處理時間如表 6 所示。

【0221】 表 6：實施例 6a 及 6b 之條件和結果

實施例	聚合物量 (公克)	熱處理時間 (分鐘)	CRC (公克/公克)	AAP _{0.7 psi} (公克/公克)	Extr. (%)
6a	20	20	34.1	23.2	15.3
6b	50	40	33.4	23.3	17.5

【0222】 結果顯示了含有氨酸鹽的聚合物藉由表面後交聯可成功用於製造具極佳產物性質的 SAP。較大的樣本需要較長的加熱及熱處理時間。因此 CRC/AAP_{0.7 psi} 的值稍微較差。

【0223】 實施例 7 至 11

【0224】 將聚合物 4 至 8 的樣本（各 50 公克）以 5.1 所描述的方法塗覆，並以 5.2 所描述的方法進行熱處理。細節係歸納於表 7 中。

【0225】 CE 7 至 11

【0226】 重複實施例 7 至 11，但使用 5.3 所描述的方法熱處理。條件及結果歸納於表 7 中。此處，縮寫 Ex 及 CE 分別代表實施例及比較實施例。此外，顯示實施例 7 至 11 所得到聚合物的平均值（表 7 中表示為 $\bar{\emptyset}$ Ex 7-11）以與相對應的比較實施例（表 7 中表示為 $\bar{\emptyset}$ CE 7-11）相較。

【0227】 表 7：實施例及比較實施例 6 至 11 的條件及結果

實施例/ (聚合物)	T _g (°C)	T _p (°C)	CRC (公克/公克)	AAP _{0.7psi} (公克/公克)	PUL (%)	Extr. ^{16h} (%)	SFC (立方公分·秒/公克×10 ⁻⁷)
Ex 7 / (4)	193	180	36.6	25.6	46.1	15.5	2
CE 7 / (4)	197	180	39.1	21.5	27.2	13.3	0
Ex 8 / (5)	193	180	33.1	26.3	69.2	11.6	11
CE 8 / (5)	197	180	35.7	21.5	27.5	9.2	1
Ex 9 / (6)	193	180	34.7	26.4	57.9	14.1	8
CE 9 / (6)	197	180	36.5	23.0	31.0	10.6	2
Ex 10 / (7)	193	180	31.3	26.8	72.9	9.1	12
CE 10 / (7)	197	180	33.3	23.1	28.5	6.7	2
Ex 11 / (8)	193	180	30.8	26.9	75.3	8.1	17
CE 11 / (8)	197	180	31.1	26.6	42.6	5.9	4
Ø Ex 6-11			33.3	26.4	64.3	11.7	9.9
Ø CE 6-11			35.1	23.1	31.4	9.2	1.8

【0228】 結果清楚的顯示，在流體化床乾燥器內熱處理的優點。在流體化床乾燥器中獲得了顯著改良的 AAP_{0.7psi}、PUL、及 SFC 值（即使沒有添加多價金屬鹽類）。

【0229】 實施例 12 至 19

【0230】 使用實施例 6 至 11 描述的塗覆方法，但使用乙二醇（EG）或甘油（Gly）作為表面交聯劑，濃度如表 8 所示。在該等實施例中使用聚合物 5。

【0231】 CE 12 及 16

【0232】 分別重複實施例 12 及 16 的製程，但熱處理係使用 5.3 描述的方法進行。實驗的溫度條件及結果係歸納於表 8 中。

【0233】 表 8: 實施例 12 至 19 及比較實施例 12 及 16 之條件及結果

Ex / CE	交聯劑 (ppm)	T _{gl} (°C)	T _p (°C)	CRC (公克/公克)	AAP _{0.7psi} (公克/公克)	PUL (%)	SFC (立方公分·秒/公克×10 ⁻⁷)
Ex 12	6000 EG	197	180	33.5	23.5	68	9
CE 12	6000 EG	197	180	34.5	22.5	38	3
Ex 13	6000 EG	217	180	32.6	22.3	72	9

Ex 14	6000 EG	217	200	28.4	19.7	89	21
Ex 15	6000 EG	241	200	28.5	19.5	89	13
Ex 16	10000 Gly	197	180	32.9	20.7	67	7
CE 16	10000 Gly	197	180	33.1	21.8	35	0
Ex 17	10000 Gly	217	180	32.3	20.0	70	6
Ex 18	10000 Gly	217	200	28.9	19.4	84	11
Ex 19	10000 Gly	241	200	30.0	19.8	86	16

【0234】 數據顯示藉由在流體化床內的熱處理，可以獲得品質良好的產物，在表面（後）交聯劑存在下也是一樣。尤其可以看出，使用流體化床乾燥器可以在不損害 CRC、AAP、或 CRC/AAP 比值的情況下獲得極佳的 PUL 和 SFC 值。

【0235】 實施例 20 至 22

【0236】 將聚合物 7 的樣本如前述實施例 7 至 11 般塗覆並熱處理，但塗覆溶液更包含以聚合物的乾重量計 2500 ppm 的乳酸鋁。實驗的溫度及結果係歸納於表 9。

【0237】 比較實施例 20

【0238】 重複實施例 20 的製程，但使用 5.3 描述的方法進行熱處理。實驗的溫度及結果係歸納於表 9。

【0239】 表 9：實施例 20 至 22 及比較實施例 20 之條件及結果

Ex /CE	乳酸鋁 (ppm)	T _{gl} (°C)	T _p (°C)	CRC (公克/ 公克)	AAP _{0.7psi} (公克/ 公克)	PUL (%)	SFC (立方 公分·秒/公 克×10 ⁻⁷)
Ex 20	2500	197	180	29.1	26.7	79	19
CE 20	2500	197	180	29.8	26.3	65	7
Ex 21	2500	217	180	28.5	26.4	83	24
Ex 22	2500	217	190	27.2	24.4	91	51

【0240】 結果再次顯示了使用流體化床乾燥器進行熱處理的優點。尤其，PUL 和 SFC 值獲得增加，這代表聚合物通透性的改

良。數據亦顯示了較高的加熱速率（來自較高的輸入溫度 T_{gl} ）產生了顯著改良的產物通透性。

【0241】 一般而言，前述的實驗結果亦顯示使用流體化床乾燥器進行熱處理，表面改質添加劑，例如鋁鹽或二氧化矽，並非強制需要的。這在花費及製程複雜度來說是一個重點。此外，在槳葉乾燥器中熱處理的情況下，在熱處理期間不需要添加劑來減低剪力。另一個不使用該等添加劑的重要優點在於不會污染欲回收的氣流。

【0242】 6. 先前乾燥的聚合物顆粒的表面潤濕

【0243】 實施例 23 至 34

【0244】 將 1.0 公斤經乾燥且研磨的聚合物顆粒在室溫下裝入總容量 6.1 公升的犁式混合器（Lödige）內。在激烈的攪拌下，使用噴塗噴嘴將 30 公克的水噴灑在劇烈攪拌的產物上。產物不添加額外的添加劑或後交聯劑。之後降低攪拌器的轉速，且將潤濕的產物保持在適中的攪拌下 15 分鐘。

【0245】 之後於一小型實驗室規模流體化床乾燥器內如 5.2 所描述熱處理樣本，但使用 20 公克的產物樣本以及且每份樣品係經過熱處理 20 分鐘。所採用的條件列於表 10。比較實施例 23 至 29、33 及 34 不進行聚合物潤濕。

【0246】 表 10：實施例及比較實施例 23 至 34 採用之條件

Ex/CE	所使用聚合物	潤濕用水 (%)	T_{gl} ($^{\circ}\text{C}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)
Ex 23	3	3	240	220
CE 23	3	0	240	220
Ex 24	3	3	252	230
CE 24	3	0	252	230
Ex 25	4	3	252	230

CE 25	4	0	252	230
Ex 26	9	3	252	230
CE 26	9	0	252	230
Ex 27	10	3	252	230
CE 27	10	0	252	230
Ex 28	11	3	252	230
CE 28	11	0	252	230
Ex 29	12	3	252	230
CE 29	12	0	252	230
Ex 30	9	3	277	230
CE 30	9	3	193	180
Ex 31	9	3	241	220
Ex 32	13	3	252	230
Ex 33	14	3	245	230
CE 33	14	0	245	230
Ex 34	15	3	245	230
CE 34	15	0	245	230

【0247】 分析由多種實驗所獲得的產物樣本，其結果列於表 11a 至 11c。

【0248】 表 11a：實施例及比較實施例 23 及 24 之結果

Ex/CE	CRC (公克/公克)	AAP _{0.7psi} (公克/公克)	Extr. _{16h} (%)	SFC (立方公分· 秒/公克×10 ⁻⁷)
Ex 23	36.0	26.4	12.3	7.0
CE 23	36.4	19.6	9.8	3.5
Ex 24	35.3	25.7	18.5	8.0
CE 24	37.1	20.7	15.4	2.5

【0249】 其結果顯示在熱處理前預先潤濕聚合物顆粒對於熱處理期間增進 AAP 及 SFC 的意外的正面效應。

【0250】 表 11b：實施例及比較實施例 25 至 32 之結果

Ex/CE	CRC (公克/公克)	AAP _{0.7psi} (公克/公克)	PUL (%)	Extr. _{16h} (%)	亨特色彩 L b		SFC (立方 公分·秒/公 克×10 ⁻⁷)
Ex 25	35.9	21.9	39.3	6.7	90.1	11.1	2
CE 25	37.6	16.7	23.4	7.4	91.1	9.8	1
Ex 26	32.1	24.4	48.2	6.0	91.5	10.1	5
CE 26	30.3	21.6	26.7	5.7	92.4	10.3	3
Ex 27	32.7	23.3	47.7	5.7	91.3	10.1	5

CE 27	31.6	19.9	25.6	5.9	92.7	9.4	1
Ex 28	29.7	24.2	65.1	5.3	91.5	9.7	11
CE 28	27.6	22.4	38.9	5.3	92.9	9.3	1
Ex 29	28.8	24.2	58.0	4.9	91.0	9.4	7
CE 29	27.9	23.4	43.4	4.6	92.0	9.5	7
Ex 30	31.5	25.0	62.6	4.9	91.7	10	9
CE 30	40.2	8.3	28.5	11.3	93.1	7.6	0
Ex 31	33.4	24.7	42.1	5.6	92.2	9.0	3
Ex 32	31.1	23.7	32.3	4.9	89.7	9.6	5
Ø Ex 23-32	32.6	20.6	31.6				2.8
Ø CE 23-29	32.7	24.4	52.6				5.6

【0251】 結果再次顯示本發明的效益。將比較實施例 23 至 29 的平均值與實施例 23 至 32 的平均值相較，可見透過在流體化床中熱處理聚合物顆粒前先將其表面潤濕，熱處理後的 AAP 提升將近 4 公克/公克，PUL 提升 21 點，SFC 值甚至加倍（在沒有任何提高通透性的表面添加劑下！），而 CRC 維持實質上不變。

【0252】 比較實施例 30 顯示 180 °C 的熱處理溫度在許多情況下並不會得到具所欲性能的產物，而必須是通常接近產物分解溫度的較高溫度。

【0253】 使用高加熱速率的效益可以由實施例 26 及 30 的比較窺見。實施例 26 所使用較高的氣體輸入溫度提供較高的加熱速率而獲致 AAP、PUL 及 SFC 值的提升。此外，可萃取程度甚至下降了。

【0254】 表 11c：實施例及比較實施例 33 至 34 之結果

Ex/CE	CRC (公克/公克)	AAP _{0.7psi} (公克/公克)	PUL (%)	Extr. _{.16h} (%)	SFC (立方公分· 秒/公克×10 ⁻⁷)
Ex 33	34.9	26.6	47	10.1	6
CE 33	33.7	22.4	50	8.0	5
Ex 34	29.1	26.0	88	10.8	27

CE 34	30.5	24.2	39	8.7	5
-------	------	------	----	-----	---

【0255】 和實施例 23 及 24 所使用的聚合物相似，實施例 33 及 34 使用的聚合物包含氯酸鹽。與實施例 23 及 24 的結果相較，這些實施例顯示添加即使少量的甘油，可正向影響經熱處理聚合物顆粒之可萃取物濃度及 SFC 值。

【0256】 7. 使用少量甘油之網絡交聯

【0257】 實施例 35

【0258】 使用第 4 點所述方法，將 100 公克聚合物 18 在 230 °C 熱處理 15 分鐘。

【0259】 比較實施例 35

【0260】 使用第 4 點所述方法，將 500 公克聚合物 16 在 230 °C 熱處理 40 分鐘。

【0261】 實施例 36

【0262】 使用第 4 點所述方法，將 500 公克聚合物 18 在 230 °C 熱處理 15 分鐘。

【0263】 比較實施例 36

【0264】 重複比較實施例 35，但採用具 8 公尺/秒氣體速度的熱空氣流。

【0265】 實施例 37

【0266】 重複實施例 35，但採用具 8 公尺/秒氣體速度的熱空氣流。

【0267】 比較實施例 37

【0268】 使用第 4 點所述方法，將 500 公克聚合物 17 在 230 °C 熱處理 20 分鐘。

【0269】 實施例 38

【0270】 重複實施例 38，但採用 500 公克聚合物。

【0271】 比較實施例 38

【0272】 重複比較實施例 35，但採用具 8 公尺/秒氣體速度的熱空氣流。

【0273】 實施例及比較實施例 35 至 38 的結果呈現於表 12 中。

【0274】 表 12：實施例及比較實施例 35 至 38 之結果

Ex/CE	CRC (公克/公克)	AUL _{0.9psi} (公克/公克)	Res. AA (ppm)	Extr. (%)
Ex 35	38.9	23.8	459	17.7
CE 35	33.2	19.1	211	14.3
Ex 36	32.3	23.1	558	12.9
CE 36	33.1	20.2	214	13.0
Ex 37	37.2	24.1	562	11.8
CE 37	33.2	19.7	271	13.8
Ex 38	34.6	22.2	704	7.2
CE 38	36.0	20.4	267	12.7

【0275】 實施例 39

【0276】 將聚合物 19 以 2400 公斤/小時的速率連續輸入流體化床乾燥器內並根據實施例 1 所述的方法於 230 °C 及堰高 100 毫米下熱處理，其導致於 230 °C 的停留時間為約 10 至 15 分鐘。獲得的聚合物顆粒具有以下性質：CRC 28.3 公克/公克，AUL_{0.9psi} 23.3 公克/公克，Res AA 282 ppm，Extr. 6.5%。

【0277】 此實施例顯示即使於根據本發明之連續操作的熱處理製程下，可在高於 200 °C 的熱處理溫度及快速的加熱速率下，使用少量的甘油作為網絡交聯劑，獲得具有高 AUL_{0.9psi} 的吸水性聚合物顆粒。熱處理產物更包含非常少量的可萃取物及剩餘單體。

【0278】 實施例 40 至 46

【0279】 將 20 公克不含氯酸鹽的含甘油聚合物 20 至 22 根據第 4 點進行熱處理，輸入口氣體溫度 T_{g1} 為 255 °C 且顆粒溫度 T_p 為 230 °C，熱處理時間 t 如表 13 中所示。

【0280】 表 13：實施例 40 至 46 所獲得結果

Ex (聚合物)	Gly (ppm)	t (分鐘)	CRC (公克/公克)	AAP _{0.7psi} (公克/公克)	Extr. (%)	AAP _{0.7psi} / CRC	Res. AA (%)	PUL (%)	SFC (立方公分·秒/公克 × 10 ⁻⁷)
40 (20)	200	15	26.0	20.3	7.9	1.28	599	41	6
41 (20)	200	20	25.8	20.2	7.3	1.28	538	51	9
42 (21)	500	2.5	26.1	20.3	8.3	1.29	766	41	10
43 (21)	500	5	25.1	20.7	7.3	1.21	805	51	15
44 (22)	1000	2.5	22.5	20.3	6.2	1.11	468	79	17
45 (22)	1000	5	21.2	19.8	5.9	1.07	505	85	41
46 (22)	1000	20	18.6	18.2	4.8	1.02	467	96	62
Ø 40-46			23.6	20.0	6.8	1.2	592.6	63.3	62

【0281】 將此結果與在實施例 35 至 38 中的含氯酸鹽的聚合物 16 至 18 的結果相較，可見得實施例 40 至 46 中 CRC 值較低，但仍可獲得良好的 AAP_{0.7psi} 值。此外，在無添加如多價金屬離子的表面改質劑下，在經熱處理之含甘油聚合物中可獲得良好至優良的 PUL 及 SFC 值以及少量的可萃取物。

【0282】 此外，使用含有作為網絡交聯劑之甘油的聚合物僅需要非常短的停留時間。

【0283】 實施例 47 至 52

【0284】 重複實施例 40 至 46，但在根據第 6 點方法熱處理前立即以 3 重量%的水潤濕聚合物顆粒表面。

【0285】 結果顯示於表 14 中。

【0286】 表 14：實施例 47 至 52 所獲得結果

Ex (聚合物)	Gly (ppm)	t (分鐘)	CRC (公克/公克)	AAP _{0.7psi} (公克/公克)	Extr. (%)	AAP _{0.7psi} / CRC	Res. AA (%)	PUL (%)	SFC (立方公分·秒/公克 × 10 ⁻⁷)
47 (20)	200	15	26.6	21.5	7.9	1.24	591	58	10
48 (21)	500	2.5	27.1	20.9	8.7	1.30	755	52	10
49 (21)	500	10	23.7	21.1	6.6	1.12	801	81	28
50 (21)	500	20	20.4	20.1	5.6	1.01	707	94	110
51 (22)	1000	2.5	23.4	20.3	6.6	1.15	466	89	33
52 (22)	1000	5	21.4	19.8	5.5	1.08	516	96	69
Ø 47-52			23.8	20.6	6.8	1.2	639.3	78.3	43.3

【0287】 由表 14 所呈現的結果可見，在熱處理前立即潤濕聚合物顆粒的表面將增進顆粒的吸收性質。尤其，如 PUL 及 SFC 值所示，其顯著的改良了產物通透性。

【0288】 實施例 53

【0289】 將聚合物 22 的樣品以第 5.1 點所述的方法進行表面塗覆。50 公克之經塗覆的聚合物顆粒以第 4 點所述方法，使用 190 °C 氣體溫度 T_{g1} 及 180 °C 顆粒溫度 T_p ，熱處理 20 分鐘。

【0290】 比較實施例 53

【0291】 重複實施例 53，但以第 5.3 點所述方法熱處理 75 公克的該經表面塗覆的聚合物顆粒。第一及第二油浴的溫度皆設定為 180 °C，且熱處理進行 69 分鐘。

【0292】 實施例 53 及比較實施例 53 的結果呈現於表 15 中。

【0293】 表 15：實施例及比較實施例 53 所獲得結果

Ex/CE	t (分鐘)	CRC (公克/公克)	AAP _{0.7psi} (公克/公克)	Extr. (%)	Res. AA (%)	PUL (%)	SFC (立方公分·秒/公克 × 10 ⁻⁷)

Ex 53	20	28.3	21.2	14.9	347	70	13
CE 53	69	31.2	23.3	14.9	334	43	5

【0294】 即使施用了超過三倍的熱處理時間，使用本發明方法所獲得的優良通透性，如 PUL 及 SFC 值所顯示，仍無法藉由透過表面接觸的熱處理來獲得。

【符號說明】

【0295】

- 1 流體化室
- 2 充氣室
- 3 氣體分散底板
- 4 冷卻室
- 5 產物裝載系統/產物輸入口
- 6 產物釋放系統/產物輸出口
- 7 氣體加熱器
- 8 過濾系統
- 9 經回收過濾氣體流
- 10 經釋放氣體流
- 11 以氮氣或惰性氣體吹洗乾燥隔室的工具
- 12 熱交換器
- 13 從排氣氣流分離的淘洗細粒
- 14 乾燥氣體
- 15 均勻分布輸入料的裝置
- 16 擋板
- 17 堰

申請專利範圍

1. 一種在 100 至 250 °C 的溫度 T_p 之下於流體化床乾燥器中熱處理吸水性聚合物顆粒的方法，其係於流體化床乾燥器之一乾燥隔室的流體化室(1)內使該顆粒與至少一具有 100 至 320 °C 的溫度 T_g 的熱氣體流接觸，該乾燥隔室係包含至少一流體化室(1)，其係經由至少一氣體分散底板(3)向下開口於至少一較低的充氣室(2) (plenum chamber (2))，該氣體分散底板(3)具有於該處穿透形成以供自該較低的充氣室(2)流向該流體化室(1)的向上氣流用的開孔，其中，該熱氣體流於該流體化床中的表面氣體速率為 0.1 至 0.57 公尺/秒。
2. 如請求項 1 的方法，其中該聚合物顆粒係經由聚合一單體混合物而獲得，該單體混合物係包含至少一種烯鍵系不飽和單體 (ethylenically unsaturated monomer)、至少一種交聯劑、及至少一種起始劑。
3. 如請求項 2 的方法，其中該烯鍵系不飽和單體為至少部分為鹽類形式之丙烯酸。
4. 如請求項 1 至 3 中任一項的方法，其中以 EDANA 標準測試方法 WSP203.3(10)測量，該聚合物顆粒係包含，以組合物之重量計，少於 12 重量%之水殘餘量。
5. 如請求項 4 的方法，其中以 EDANA 標準測試方法 WSP203.3(10)測量，該聚合物顆粒係包含，以組合物之重量計，0.5 至 6 重量%之水殘餘量。
6. 如請求項 1 至 3 中任一項的方法，其中該流體化床中的聚合物顆粒在熱處理時係沿著該流體化室之一實質上水平縱軸移

- 動，且其中該較低的充氣室中的至少一氣體流係以實質上垂直於該水平軸的方向於該氣體分散底板上被導引，且以 15 至 165° 的角度通過產物流。
7. 如請求項 1 至 3 中任一項的方法，其中該聚合物顆粒在流體化床乾燥器內，係先與具有 100 至 320 °C 的溫度 T_{g1} 的氣體流接觸，再與具有 100 至 280 °C 的溫度 T_{g2} 的氣體流接觸。
 8. 如請求項 1 至 3 中任一項的方法，其中跨越該氣體分散底板的壓降為 100 至 900 帕，且跨越該底板及該流體化床兩者的總壓降為 2500 至 5000 帕。
 9. 如請求項 8 的方法，其中跨越該氣體分散底板的壓降為 150 至 400 帕。
 10. 如請求項 8 的方法，其中跨越該氣體分散底板的壓降為 200 至 300 帕。
 11. 如請求項 1 至 3 中任一項的方法，其中該流體化床的高度為 10 至 80 公分。
 12. 如請求項 11 的方法，其中該流體化床的高度為 30 至 60 公分。
 13. 如請求項 1 至 3 中任一項的方法，其中係於該聚合物顆粒在流體化床乾燥器中加熱至 100 至 280 °C 的溫度 T_p 前，於 0 至 99 °C 之溫度下利用噴塗將一包含至少一有機或無機交聯劑之溶液施用至該聚合物顆粒表面。
 14. 如請求項 13 的方法，其中該溶液係包含至少一選自以下群組之化合物：多元醇、聚縮水甘油化合物、環碳酸鹽、聚胺、烷氧基矽烷基化合物（alkoxysilyl compounds）、聚吡丙啶（polyaziridines）、聚醯胺（polyamidoamines）、噁唑啉酮、

雙噁唑啉、水溶性多價金屬鹽類、金屬氧化物或其混合物，
在含水溶劑中。

15. 一種以連續式或批式熱處理吸水性聚合物顆粒之流體化床乾燥器於請求項 1 至 14 中任一項之方法中之用途，其中該流體化床乾燥器係包含：

i) 一具有實質上水平縱向軸的乾燥隔室，該乾燥隔室係包含：

一流體化室(1)，其通過至少一氣體分散底板(3)
向下開口於

一較低的充氣室(2)，

該至少一氣體分散底板(3)具有於該處穿透形成以供向上氣流自該較低的充氣室(2)進入該流體化室(1)的開孔；

ii) 一顆粒輸入口(5)，用以將待處理的顆粒供應至該流體化室(1)；

iii) 一顆粒輸出口(6)，用以自乾燥器中移除已處理的顆粒；

iv) 在該充氣室(2)中的至少一氣體供應輸入口，用以供應氣體進入充氣室(2)；以及

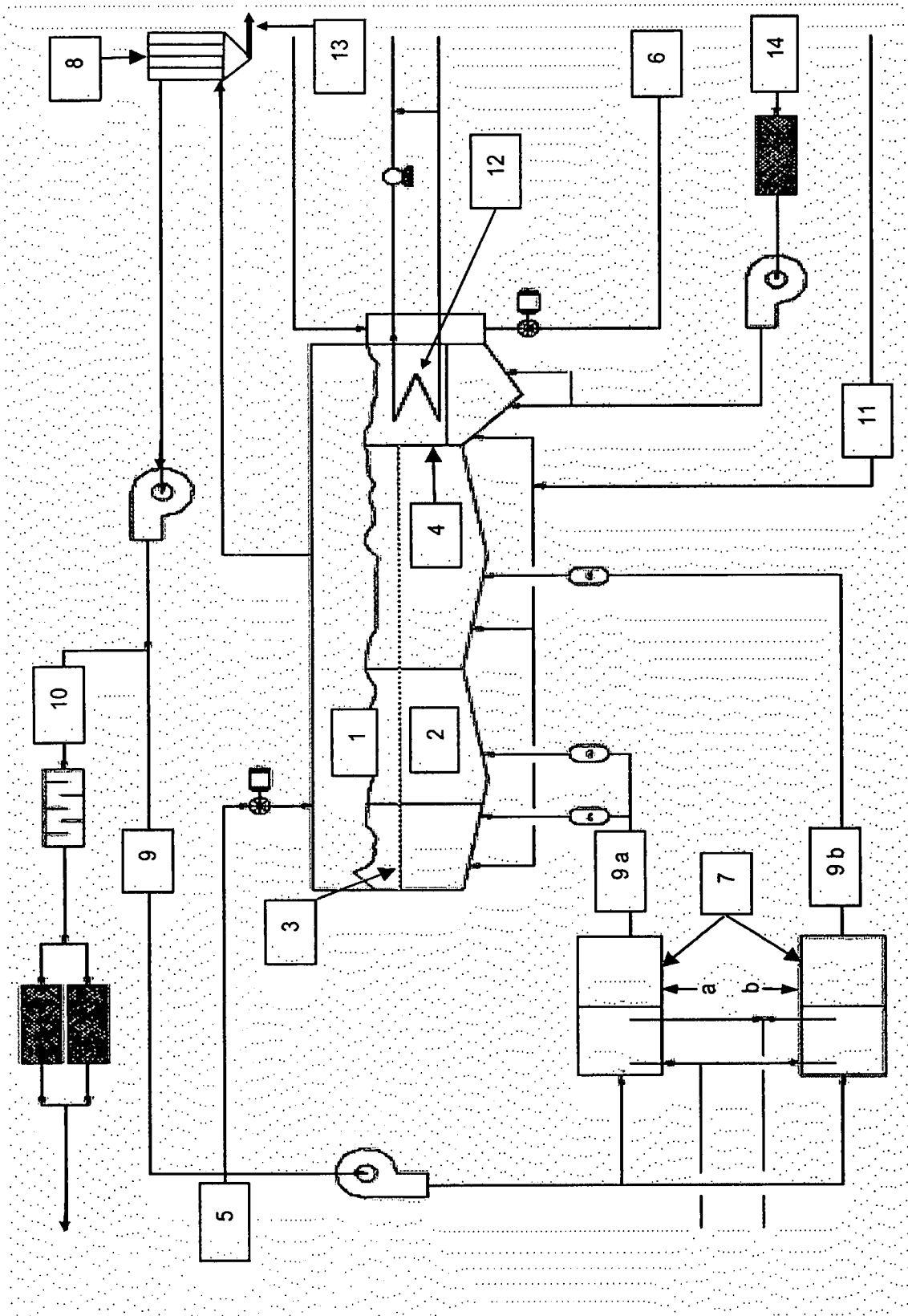
v) 至少一氣體輸出口，用以在已流體化及通過顆粒床後自該乾燥隔室釋放氣體流。

16. 如請求項 15 的用途，其中該氣體分散底板的長寬比為 3 至 5.5，且該底板的面積與該流體化室的高度比為 2.5 至 5.5。

17. 如請求項 15 或 16 的用途，其中該氣體分散底板的開孔尺寸

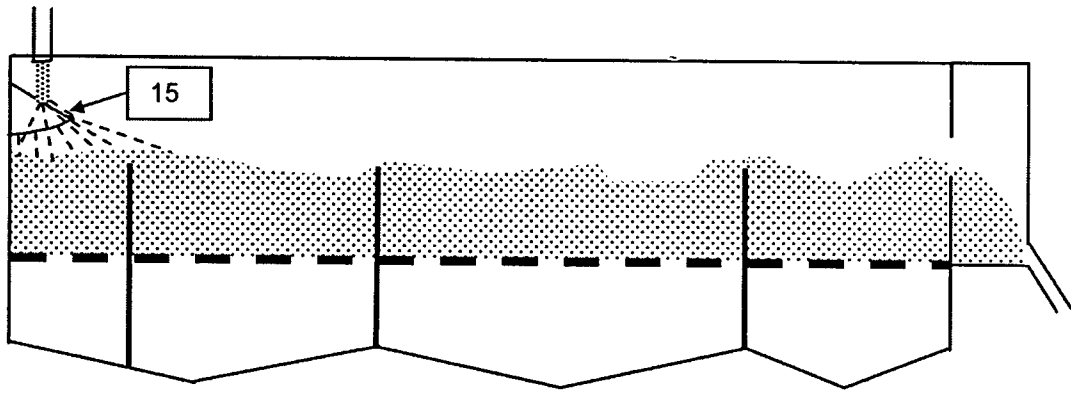
- 為 0.1 至 0.5 毫米，且該氣體分散底板為一細孔板。
18. 如請求項 17 的用途，其中該氣體分散底板的開孔尺寸為 0.2 至 0.4 毫米。
 19. 如請求項 18 的用途，其中該氣體分散底板的開孔尺寸為 0.3 至 0.35 毫米。
 20. 如請求項 15 或 16 的用途，其中該流體化床乾燥器更包含一與該流體化室相鄰的冷卻室（4），熱處理過的聚合物顆粒在通過該流體化室後將釋放入該室中，該冷卻室與流體化室以一堰（weir）分隔且配置有一氣體吹送器及一熱交換器（12）。
 21. 如請求項 15 或 16 的用途，其中該流體化床乾燥器係包含以下一或多者：（i）一用以加熱顆粒輸入口的裝置；（ii）一從流體化室（1）所釋放的氣體流中分離淘洗（elutriated）細料的裝置，為一或多個旋風器、過濾器或其組合；（iii）在流體化室中的阻流板，以最少化逆混合；（iv）監控跨越該氣體分散底板、流體化床、及/或從氣體流中分離淘洗細料之裝置的壓降的裝置；（v）至少一在該流體化室中的輻射源；（vi）測量離開該流體化室之氣體流（排氣流）及視需要之送入該充氣室中之熱氣體流（進氣流）中之一氧化碳及/或二氧化碳濃度的裝置；（vii）以氮氣或惰性氣體至少沖洗該流體化床乾燥器之乾燥隔室的裝置。
 22. 一種熱處理過的聚合物顆粒，其係由如請求項 1 至 14 中任一項的方法所提供。

圖式

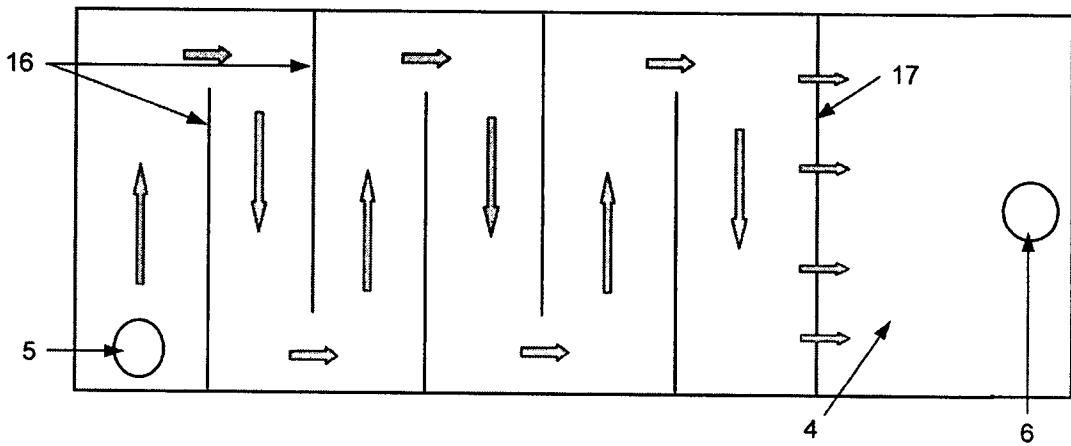


第 1 圖

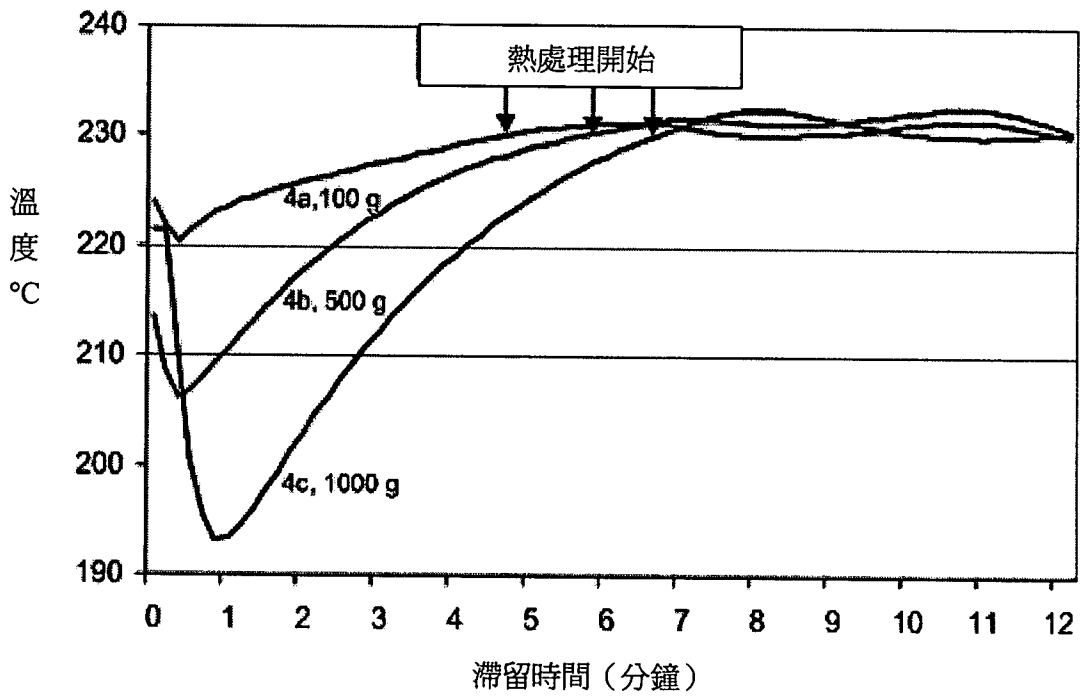




第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖