



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

(21) PI 0720482-5 A2



(22) Data de Depósito: 12/12/2007
(43) Data da Publicação: 14/01/2014
(RPI 2245)

(51) Int.Cl.:
C08F 2/00
C08F 2/10
C08F 2/16
C08F 2/18
A61L 15/60

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUZIR
PARTÍCULAS POLIMÉRICAS ABSORVENTES DE
ÁGUA, PARTÍCULAS POLIMÉRICAS
ABSORVEDORAS DE ÁGUA, USO DE PARTÍCULAS
POLIMÉRICAS, E, ARTIGO DE HIGIENE

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2006 EP 06126998.1

(73) Titular(es): Basf SE

(72) Inventor(es): Marco Krüger, Matthias Weismantel, Rüdiger
Funk, Uwe Stueven, Wilfried Heide

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007063758 de
12/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/077780de
03/07/2008

“PROCESSO PARA PRODUZIR PARTÍCULAS POLIMÉRICAS ABSORVENTES DE ÁGUA, PARTÍCULAS POLIMÉRICAS ABSORVEDORAS DE ÁGUA, USO DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS, E, ARTIGO DE HIGIENE”

5 Descrição

A presente invenção refere-se a um processo para produzir partículas poliméricas absorventes de água, pela polimerização de gotículas de uma solução monomérica em uma fase gasosa circundando as gotículas e pós-reticulando-se as partículas poliméricas, em que as partículas poliméricas são pelo menos parcialmente revestidas.

A preparação de partículas poliméricas absorventes de água é descrita na monografia “Modern Superabsorbent Polymer Technology”, F.L. Buchholz e A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998, páginas 71 a 103.

15 Sendo produtos que absorvem soluções aquosas, o polímero absorvente de água é usado para produzir fraldas, tampões, toalhinhas sanitárias e outros artigos de higiene, mas também agentes de retenção de água em jardinagem.

As propriedades dos polímeros absorventes de água podem ser ajustadas via o grau de reticulação. Com crescente grau de reticulação, a resistência do gel eleva-se e a capacidade de absorção cai.

20 Para melhorar as propriedades de uso, por exemplo, condutividade de fluxo de solução salina em um leito de gel dilatado (SFC) da fralda e absorção sob pressão (AUP), as partículas poliméricas absorventes de água são geralmente pós-reticuladas. Como resultado, somente o grau de reticulação da superfície da partícula eleva-se, como resultado do que a absorção sob pressão (AUP) e a capacidade de retenção centrífuga (CRC) PODEM SER pelo menos parcialmente desacopladas. Esta pós-reticulação pode ser realizada na fase gel aquosa. Entretanto, partículas poliméricas secadas, moídas e peneiradas (polímero de base) são preferivelmente

revestidas sobre a superfície com um pós-reticulador, termicamente pós-reticuladas e secadas. Reticuladores adequados para esta finalidade são compostos que compreendem grupos que podem formar ligações covalentes com os grupos carboxilato do polímero hidrofílico.

5 A polimerização por pulverização permite que as etapas de processo de polimerização e secagem serem combinadas. Além disso, o tamanho da partícula pode ser ajustado dentro de certos limites, em virtude do controle de processo adequado.

10 A produção das partículas poliméricas absorventes de água por polimerização de gotículas de uma solução monomérica é descrita, por exemplo, em EP 348 180 A1, WO 96/40427 A1, US 5.269.980, DE 103 14 466 A1, DE 103 40 253 A1, DE 10 2004 024 437 A1 e DE 10 2005 002 412 A1 e também o pedido Alemão anterior 102006001596.7.

15 DE 10 2004 042 946 A1, de 10 2004 042 948 A1, DE 10 2004 042 955 A1 e DE 10 2005 019 398 A1 descrevem a produção de espessantes por polimerização de pulverização.

O WO 2006/079631 A1 descreve um processo para a polimerização por goticulação, em que as partículas poliméricas são secadas e um leito fluidizado e, opcionalmente, pós-reticuladas.

20 A EP 703 265 A1 descreve um processo para melhorar a resistência ao atrito das partículas poliméricas absorventes de água, por revestimento com polímeros formadores de película.

25 A EP 755 964 A2 igualmente descreve um processo para melhorar a resistência ao atrito de partículas poliméricas absorventes de água, por revestimento das partículas com ceras.

Foi um objetivo da presente invenção prover um processo aperfeiçoado para produzir partículas poliméricas absorventes de água por polimerização de gotículas de uma solução monomérica em uma fase gás circundando as gotículas.

O objetivo foi alcançado por um processo para produzir partículas poliméricas absorventes de água por polimerização de gotículas de uma solução monomérica compreendendo

- a) pelo menos um monômero etilenicamente insaturado,
- b) opcionalmente pelo menos um reticulador,
- c) pelo menos um iniciador,
- d) água,

em uma fase gasosa circundando as gotículas, as partículas poliméricas resultantes sendo pós-reticuladas, o que compreende pelo menos parcialmente revestir as partículas poliméricas pós-reticuladas.

A polimerização das gotículas de solução monomérica em uma fase gasosa circundando as gotículas (“polimerização por goticulação”) propicia partículas poliméricas redondas de elevada esfericidade média (mSPHT). A esfericidade média é uma medida da redondeza das partículas poliméricas e pode ser determinada, por exemplo, com o sistema de análise de imagem Camisizer[®] (Retsch Technology GmbH; Alemanha).

A presente invenção é baseada na descoberta de que as partículas poliméricas obtidas por polimerização por goticulação são esferas ocas e de que as esferas ocas podem ser danificadas por tensão mecânica.

O revestimento de acordo com a invenção permite que a estabilidade mecânica das esferas ocas seja aumentada significativamente. Agentes de revestimento adequados são, por exemplo, aditivos que aumentam a elasticidade da superfície da partícula, por exemplo, diminuindo-se a temperatura de transição vítrea e/ou mecanicamente solidificando-se a superfície da partícula.

O revestimento pode ser produzido revestindo-se as partículas poliméricas absorventes de água, preparadas por polimerização de goticulação de uma maneira conhecida, por mistura no agente de revestimento na relação de peso desejada. Este revestimento ocorre preferivelmente em misturadores

com ferramentas de mistura móveis, tais como misturadores de parafuso, misturadores de pá, misturadores de relha e misturadores de pá. Preferência particular é dada a misturadores verticais, preferência muito particular a misturadores de rena e misturadores de pá. Misturadores adequados são, por exemplo, misturadores Lödige, misturadores Bepex, misturadores Nauta, misturadores Processall e misturadores Schugi. Preferência muito particular é dada a misturadores de alta velocidade, por exemplo, do tipo Schuggi-Flexomix ou Turbolizer. Preferência muito particular é também dada a misturadores de leito fluidizado.

10 As partículas poliméricas absorvedoras de água pós-reticuladas são preferivelmente revestidas com água, uma solução aquosa, uma alcanolamina, um polímero e/ou uma cera.

A quantidade de solução de água ou aquosa usada no revestimento inventivo é preferivelmente de 1 a 30 % em peso, mais preferivelmente de 2 a 20 % em peso, muitíssimo preferivelmente de 3 a 15 % em peso.

20 Em uma forma de realização preferida no caso de revestimento com uma solução de água ou aquosa, um tensoativo é adicionado como um assistente de desaglomeração, por exemplo, monoésteres de sorbitano, tais como monococoato de sorbitano e monolaurato de sorbitano, ou variantes etoxiladas deles. Outrossim, assistentes desaglomerantes muito adequados são os derivativos etoxilados e alcoxilados de 2-propileptanol, que são vendidos sob os nomes comerciais Lutensol[®] e Lutensol[®] XP (BASF Aktiengesellschaft, Alemanha).

25 A quantidade do assistente desaglomerante usado, com base nas partículas poliméricas absorventes de água, é, por exemplo, de 0,01 a 1 % em peso, preferivelmente de 0,05 a 0,5 % em peso, mais preferivelmente de 0,2 a 0,2 % em peso.

A quantidade de alcanolamina usada no revestimento

inventivo é preferivelmente de 0,05 a 30 % em peso, mais preferivelmente de 1 a 20 % em peso, muitíssimo preferivelmente de 2 a 15 % em peso e as alcanolaminas podem também ser usadas como uma solução em um solvente adequado, por exemplo, água.

5 Alcanolaminas adequadas são mono, di e trialcanolaminas, tais como etanolamina, dietanolamina ou trietanolamina. Preferência é dada a alcanolaminas terciárias, tais como trietanolamina, metildietanolamina, dimetilaminodiglicol, dimetiletanolamina e N,N,N',N'-tetra(hidroxi)etilenodiamina. Preferência particular é dada a
10 trietanolamina.

A quantidade de polímero e/ou cera é preferivelmente de 0,005 a 10 % em peso, mais preferivelmente de 0,05 a 5 % em peso, muitíssimo preferivelmente de 0,1 a 2 % em peso, com base em cada caso nas partículas poliméricas.

15 O polímero pode também ser aplicado à superfície da partícula aplicando-se os precursores do polímero à superfície da partícula, que não reagem para fornecer o desejado polímero até eles estarem na superfície da partícula, por exemplo, por reação de polióis com poliepóxidos.

Os polímeros, seus precursores ou ceras podem ser aplicados à
20 superfície da partícula como dispersões, emulsões e/ou suspensões poliméricas aquosas.

Os polímeros, seus precursores ou ceras podem também ser usados na forma de uma solução em um solvente orgânico ou uma mistura de água e um solvente miscível com água orgânico. Estas dispersões, emulsões e
25 suspensões aquosas podem também compreender uma proporção de solventes orgânicos, possivelmente miscíveis com água.

Os solventes orgânicos são, por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, tais como n-hexano, cicloexano, tolueno e xileno, álcoois tais como metanol, etanol, isopropanol, etileno glicol, propileno

glicol, glicerol e polietileno glicóis com um peso molecular médio de 200 a 10.000, éteres tais como dietil éter, ésteres tais como etil acetato e n-butil acetato, e cetonas tais como acetona e 2-butanona.

5 Solventes orgânicos miscíveis em água adequados são, por exemplo, álcoois C₁₋₄ alifáticos, tais como metanol, isopropanol, terc-butanol, etileno glicol, propileno glicol, glicerol e polietileno glicóis tendo um peso molecular médio de 200 a 10.000, éteres e cetonas tais como acetona e 2-butanona.

10 Os polímeros e/ou ceras podem também ser introduzidos com medição como uma fusão.

Os polímeros e/ou ceras utilizáveis no processo de acordo com a presente invenção são preferivelmente não reativos, isto é, eles não têm grupos reativos que reajam com os grupos na superfície das partículas poliméricas.

15 Polímeros e/ou ceras preferidos são também especialmente aqueles que não tendem a aderir dentro da faixa de temperatura entre 0 °C e 80 °C.

20 Polímeros preferidos a serem usados de acordo com a presente invenção para o revestimento são homo e copolímeros de vinil ésteres, especialmente homopolímeros de acetato de vinila e copolímeros de acetato de vinila com etileno, acrilatos, ésteres maleicos, vinilamidas e/ou outros derivativos de vinil acila.

25 Preferência é também dada a homo e copolímeros de ésteres acrílicos e metacrílicos, por exemplo, copolímeros de metil metacrilato e n-butil acrilato ou 2-etilexil acrilato.

Estes copolímeros baseados em ésteres de vinila, acrílicos e metacrílicos podem compreender, com outros comonômeros, por exemplo, estireno, butadieno, vinilamidas, ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados e seus derivativos, ácidos sulfônicos olefinicamente insaturados e

seus derivados, ácido vinilfosfônico e seus derivados ou poliglicol ésteres de ácidos insaturados.

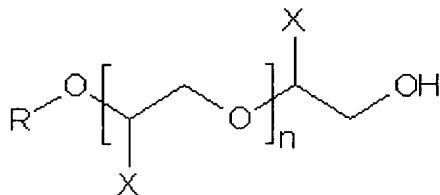
Exemplos de vinilamidas são, em particular, N-vinilformamida, N-vinil-N-metilacetamida e N-vinilpirrolidona.

5 Exemplos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados são especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico e ácido maleico e também seus sais de metal alcalino, amônio e amina. Exemplos de derivados destes ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados são especialmente amidas, tais como (met)acrilamida, N-terc-butil(met)acrilamida e N-isopropil(met)acrilamida, porém também N-metilolamidas ou éteres de N-metilolamidas, monoamidas e imidas de aminas alifáticas e também acrilonitrila.

15 Exemplos de ácidos sulfônicos olefinicamente insaturados são os sais de ácido vinilsulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido alil e metalil-sulfônico, especialmente seus sais de metal alcalino, amônio e amina.

20 Exemplos de derivados de ácido vinilfosfônico são especialmente os mono e diésteres de C₁-C₁₈ álcoois, por exemplo, metil, propil ou estearil ésteres. O próprio ácido vinil fosfônico está presente em particular na forma do mono ou di-sal, preferência sendo dada aos sais de metal alcalino, amônio e amina.

Os poliglicol ésteres de ácidos insaturados são, em particular, hidroxietil (met)acrilato ou ésteres do ácido acrílico e metacrílico com compostos de óxido de polialquileno de fórmula geral



25

onde

X é hidrogênio ou metila,

N é de 0 a 50 e

R é um radical alifático, aralifático ou cicloalifático C_1-C_{24} , por exemplo, nonilfenila.

Em uma forma de realização preferida da presente invenção, os polímeros formadores de película são usados para o revestimento. Estes são, em particular, polímeros que têm películas poliméricas tendo uma resistência à ruptura de 0,5 a 25 N/mm, preferivelmente de 1 a 20 N/mm, mais preferivelmente de 2 a 15 N/mm, muitíssimo preferivelmente de 5 a 10 N/mm e um alongamento na ruptura de 10 a 10000 %, preferivelmente de 20 a 5000%, mais preferivelmente de 50 a 2000 %, muitíssimo preferivelmente de 500 a 1000 %. A resistência à ruptura e o alongamento na ruptura são determinados de acordo com DIN EN ISO 527.

Polímeros preferidos a serem usados de acordo com a presente invenção para o revestimento são também polímeros formadores de película baseados em

- poliacetais, isto é, produtos de reação de polivinil álcoois com aldeídos, tais como butiraldeído,

- poliuretanos, isto é, polímeros obteníveis por poliadição de álcoois diídricos, e poliídricos superiores e isocianatos, por exemplo, preparados de poliéster dióis e/ou poliéter dióis e, por exemplo, 2,4- ou 2,6-tolileno diisocianato, 4,4-metileno di(fenilisocianato) ou hexametileno diisocianato (vide Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of organic chemistry], 4a. edição, Volume E20/2, páginas 1561 ou 1721),

- poliuréias, isto é, polímeros que são obteníveis por poliadição de diaminas e diisocianatos ou por policondensação de diaminas com dióxido de carbono, fosfênio, ésteres carboxílicos (p. ex., carbonatos de difenila ativados) ou uréia ou reagindo-se diisocianatos com água (vide Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4a. edição, Volume E20/2, páginas 1721 a 1752),

- polissiloxanos, o polímero de base usado sendo, em particular, dimetil-polissiloxano linear, cujos grupos finais podem ter diferente modificação (vide “Chemie und Technologie des kalthärtenden Siliconkautschuks” [Química e tecnologia de borracha de silicone de cura fria], páginas 49 a 64 em SILICONE-Chemie und Technologie, [Simpósio em 5 28.04.1989] VULKAN-VERLAG, Essen),

- poliamidas, preferência sendo dada a copoliamidas (vide Plaste Kautsch., Volume 25, páginas 440 a 444 (1978)), como encontrando uso, por exemplo, para a produção de revestimentos,

10 - poliésteres, isto é, polímeros que são preparados por polimerização de abertura de anel de lactonas ou por policondensação de ácidos hidroxicarboxílicos ou de dióis e derivados de ácido dicarboxílico (vide Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4a. edição, Volume E20/2, páginas 1404 a 1429),

15 - resinas epóxi que podem ser preparadas de poliepóxidos por reações de poliadição com endurecedores adequados ou por polimerização via grupos epóxi (vide Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4a. edição, volume 14/2, páginas 462 a 552 e Volume E20/2, páginas 1891 a 1994 (por exemplo, produtos de reação de bisfenol A com epicloroidrina)) ou
20 baseadas em

- policarbonatos, como preparável facilmente reagindo-se diglicóis ou bisfenóis com fosgênio ou diésteres carbônicos em reações de policondensação ou transesterificação (vide Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4a. edição, Volue E 20/2, páginas 1443 a 1457).

25 Polímeros particularmente preferidos a serem usados de acordo com a presente invenção para o revestimento são homo e copolímeros de ésteres acrílicos e metacrílicos e também polímeros baseados em poliacetais.

É também possível utilizarem-se misturas de dois ou mais dos

polímeros acima mencionados. As relações de mistura são completamente não críticas e devem ser ajustadas às circunstâncias particulares.

Polímeros preferidos a serem usados no processo de acordo com a presente invenção são também polímeros elásticos. Estes são polímeros com comportamento de borracha-elástico, que podem ser alongados a 23 °C repetidamente a pelo menos duas vezes seu comprimento e, após remoção da força requerida para o alongamento, imediatamente reassumem seu comprimento de partida aproximado.

Exemplos representativos de polímeros elásticos são látexes naturais e sintéticos, que são tipicamente usados como aglutinantes e adesivos elastoméricos na produção de produtos absorvedores de secagem de ar. Além disso, os látexes descritos nos exemplos é considerado que qualquer elastômero natural ou sintético, adequado para a formação de uma dispersão de látex, é adequado para uso na presente invenção. É portanto possível utilizarem-se borracha natural, borracha de polibutadieno, borracha de estireno-butadieno, borracha de arilnitrilo-butadieno, borracha de poli-2-clorobutadieno, borracha de poliisopreno, copolímeros de isopreno-isobutileno, borracha de etileno-propileno, copolímeros de etileno-vinil acetato, polietileno clorado, polietileno clorossulfonado, borracha acrílica, copolímeros de etileno-acrilato, borracha de epícloridrina, borracha de óxido de polipropileno e poliuretanos.

Em uma outra forma de realização preferida da presente invenção, ceras são aplicadas à superfície das partículas poliméricas absorventes de água pós-reticuladas.

De acordo com a formulação de Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF) [Sociedade Germânica para Ciência de Gordura] de 1974 (vide DGF-Einheitsmethoden: Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen, Abteilung M: Wachse und Wachsprodukte [métodos padrão DGF: análise de gorduras, produtos gordurosos e substâncias

relacionadas, divisão M: ceras e produtos cerosos]; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1975), uma cera é entendida em particular como significando uma substância que, independente de sua composição química e sua origem natural ou sintética, é geralmente caracterizada pelas seguintes propriedades fisicomecânicas:

- amassável a 20 °C, sólido a quebradiço e duro;
- cristalino grosseiro a fino, transparente a opaco, porém não semelhante a vidro;

- fusão acima de 40 °C sem decomposição;

- sendo de viscosidade comparativamente baixa, mesmo um pouco acima do ponto de fusão e não formadora de cordão;

- fortemente dependente da temperatura em consistência e solubilidade;

- lustrável sob pressão suave.

Ceras preferidas são especialmente aquelas cujos pontos de fusão e gotejamento estão dentro da faixa de temperatura entre 30 e 180 °C, mais preferivelmente entre 40 e 180 °C, muitíssimo preferivelmente entre 40 e 170 °C. O ponto de gotejamento é determinado pelo método padrão DGF DGF-M-III 3 (75) (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart).

As ceras a serem usadas de acordo com a invenção são, por exemplo, ceras naturais, ceras naturais modificadas, ceras semissintéticas e ceras totalmente sintéticas. Exemplos de ceras naturais são ceras recentes, tais como ceras de plantas ou ceras de animais. Exemplos de ceras de plantas são cera de carnaúba, cera de candelila, cera de ouricuri, cera de cana de açúcar e cera de retamo. Exemplos de ceras animais são ceras de insetos, tais como cera de abelha, cera de geda e cera de goma-laca e também cera de lã. Outros exemplos de ceras naturais são ceras de fósseis, tais como ceras de óleo mineral ou ceras de lignita e ceras de turfa. Exemplos de ceras de óleo mineral são ozoquerita e cera de fundo de tanque; um exemplo de uma cera de

lignita e cera de turfa é cera de linhito bruta. Exemplos de ceras naturais modificadas são as ceras obtidas por refino, tais como as ceras de parafina macro e microcristalinas, obtidas de destilados de óleo bruto ou resíduos de destilado, ou ceras quimicamente modificadas, tais como cera de linhito bruta
5 duplamente branqueada. Exemplos de ceras semi-sintéticas são as ceras ácidas e ceras de éster, preparáveis de cera de linhito, os ácidos cerosos produtíveis pela oxidação de parafina e também ceras alcoólicas e ceras de amida. Exemplos de ceras totalmente sintéticas são ceras de hidrocarboneto, tais como ceras de poliolefina e ceras Fischer-Tropsch e também ceras
10 sintéticas tendo grupos funcionais-oxigênio. Exemplos de ceras sintéticas com grupos funcionais oxigênio são ceras ácidas que são formadas oxidando-se ceras hidrocarbonadas sintéticas ou copolimerizando-se ou telomerizando-se olefinas com ácidos carboxílicos insaturados, ceras de éster que são obtidas esterificando-se ácidos de ceras sintéticas com álcoois sintéticos e
15 copolimerizando-se olefinas com ésteres insaturados, tais como vinil acetato, ceras de álcool que são produzidas por um processo oxo com subsequente hidrogenação e por hidrogenação de ácidos graxos sintéticos e também ceras de amida que são obtidas reagindo-se ácidos sintéticos com aminas. Exemplos de ceras que são obtidas oxidando-se ceras hidrocarbonadas sintéticas são
20 oxidatos de ceras de polietileno.

Ceras preferidas a serem usadas de acordo com a presente invenção são ceras de linhito refinadas (isto é, desresinificadas e branqueadas) e também ceras de poliolefina.

Ceras particularmente preferidas a serem usadas de acordo
25 com a presente invenção são ceras de poliolefina, tais como ceras de polietileno (ceras de polietileno de alta pressão, ceras de polietileno de baixa pressão, ceras de polietileno degradadas), oxidatos destas ceras de polietileno, ceras baseadas em copolímeros de eteno- α -olefina, ceras baseadas em copolímeros de etileno-vinil acetato, ceras baseadas em copolímeros de

etileno-estireno, ceras baseadas em copolímeros de etileno-ácido acrílico e ceras baseadas em misturas de cera de ceras de polietileno com ceras de poli(tetrafluoroetileno).

5 É também possível utilizarem-se misturas de duas ou mais das ceras acima mencionadas. As relações de mistura são completamente não críticas e devem ser ajustadas às circunstâncias particulares.

10 As soluções monoméricas a serem usadas no processo de acordo com a presente invenção para produzir as partículas poliméricas absorvedoras de água compreendem pelo menos um monômero etilenicamente insaturado a), opcionalmente pelo menos um reticulador b), pelo menos um iniciador c) e água d).

15 Os monômeros a) são preferivelmente solúveis em água, isto é, a solubilidade em água a 23 °C é tipicamente de pelo menos 1 g/100 g de água, preferivelmente pelo menos 5 g/100 g de água, mais preferivelmente pelo menos 25 g/100 g de água, muitíssimo preferivelmente pelo menos 50 g/100 g de água e, preferivelmente, têm pelo menos um grupo ácido cada um.

20 Monômeros adequados a) são, por exemplo, ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico e ácido itacônico. Monômeros particularmente preferidos são ácido acrílico e ácido metacrílico. Preferência muito particular é dada a ácido acrílico.

Os monômeros preferidos a) têm pelo menos um grupo ácido, os grupos ácidos preferivelmente sendo pelo menos parcialmente neutralizados.

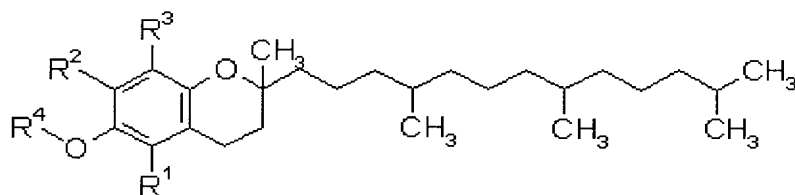
25 A proporção de ácido acrílico e/ou seus sais na quantidade total de monômeros a) é preferivelmente de pelo menos 50 % em mol, mais preferivelmente pelo menos 90 % em mol, muitíssimo preferivelmente pelo menos 95 % em mol.

Os grupos ácidos dos monômeros a) são tipicamente

parcialmente neutralizados, preferivelmente a uma extensão de 25 a 85 % em mol, preferencialmente a uma extensão de 50 a 80 % em mol, mais preferivelmente de 60 a 75 % em peso, para os quais os agentes neutralizantes costumeiros podem ser usados, preferivelmente hidróxidos de metal alcalino, óxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino ou hidrogenocarbonatos de metal alcalino e suas misturas. Em vez de sais de metal alcalino, é também possível utilizarem-se sais de amônio. Sódio e potássio são particularmente preferidos como metais alcalinos, porém preferência particular é dada a hidróxido de sódio, carbonato de sódio ou hidrogenocarbonato de sódio, e suas misturas. Tipicamente, a neutralização é conseguida misturando-se no agente neutralizante como uma solução aquosa, como uma fusão ou preferivelmente também como um sólido. Por exemplo, hidróxido de sódio com um teor de água significativamente abaixo de 50 % em peso pode estar presente como um material ceroso tendo um ponto de fusão acima de 23 °C. Neste caso, a adição medida como material em pedaços ou fusão em temperatura elevada é possível.

Os monômeros a), especialmente ácido acrílico, compreendem preferivelmente até 0,025 % em peso de um monoéter de hidroquinona. Monoéteres preferidos de hidroquinona são hidroquinona monometil éter (MEHQ) e/ou tocoferóis.

Tocoferol é entendido como significando compostos da seguinte fórmula



em que R¹ é hidrogênio ou metila, R² é hidrogênio ou metila, R³ é hidrogênio ou metila e R₄ é hidrogênio ou um radical acila tendo de 1 a 20 átomos de carbono.

Radicais preferidos para R₄ são acetila, ascorbila, succinila,

nicotinila e outros ácidos carboxílicos fisiologicamente compatíveis. Os ácidos carboxílicos podem ser ácidos mono, di ou tricarboxílicos.

Preferência é dada a alfa-tocoferol, em que $R^1 = R^2 = R^3 =$ metila, em particular alfa-tocoferol racêmico, R^1 é mais preferivelmente hidrogênio ou acetila, RRR-alfa-tocoferol é especialmente preferido.

A solução monomérica compreende preferivelmente no máximo 130 ppm em peso, mais preferivelmente no máximo 70 ppm em peso, preferivelmente pelo menos 10 ppm em peso, mais preferivelmente pelo menos 30 ppm em peso, em particular em torno de 50 ppm em peso de monoéter de hidroquinona, baseados em cada caso em ácido acrílico, sais de ácido acrílico também sendo considerados como ácido acrílico. Por exemplo, a solução monomérica pode ser preparada utilizando-se ácido acrílico tendo um apropriado conteúdo de monoéter de hidroquinona.

Os inibidores de polimerização podem também ser removidos da solução monomérica por absorção, por exemplo, em carbono ativado.

Os reticuladores b) são compostos tendo pelo menos dois grupos polimerizáveis radicalmente livres, que podem ser polimerizados por um mecanismo de radical livre dentro da rede polimérica. Reticuladores adequados b) são, por exemplo, etileno glicol dimetacrilato, dietileno glicol diacrilato, alil metacrilato, trimetilolpropano triacrilato, trialilamina, tetralilloxietano, como descrito na EP 5309 438 A1, di e triacrilatos, como descrito na EP 547 787 A1, EP 559 476 A1, EP 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 2003/104299 A1, WO 2003/104300 A1, WO 2003/104301 A1 e na DE 103 31 450 A1, acrilatos mistos que, bem como grupos acrilato, compreendem outros grupos etilenicamente insaturados, como descrito na DE 103 31 456 A1 e DE 103 55 401 A1, ou misturas de reticuladores, como descrito, por exemplo, na DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 e WO 2002/32962 A2.

Os reticuladores b) adequados são, em particular, N,N'-

metilenobisacrilamida e N,N'-metilenobismetacrilamida, ésteres de ácidos mono ou policarboxílicos insaturados de polióis, tais como diacrilato ou triacrilato, por exemplo, butanodiol diacrilato, butanodiol dimetacrilato, etileno glicol diacrilato ou etileno glicol dimetacrilato e também

5 trimetilolpropano triacrilato e compostos de alila tais como (met)acrilato de alila, trialil cianurato, dialil maleato, polialil ésteres, tetraliloxietano, trialilamina, tetraliletilenodiamina, alil ésteres de ácido fosfórico e derivados de ácido vinilfosfônico, como descrito, por exemplo, na EP 343 427 A2. Outros reticuladores adequados b) são pentaeritritol dialil éter, pentaeritritol

10 tialil éter e pentaeritritol tetralil éter, polietileno glicol dialil éter, etileno glicol dialil éter, glicerol dialil éter e glicerol trialil éter, polialil ésteres baseados em sorbitol e suas variantes etoxiladas. No processo de acordo com a presente invenção, é possível utilizarem-se di(met)acrilatos de polietileno glicóis, o polietileno glicol usado tendo um peso molecular entre 100 e 1000.

15 Entretanto, reticuladores particularmente vantajosos b) são di e triacrilatos de glicerol 3 a 20-vezes etoxilados, de trimetilolpropano 3 a 20-vezes etoxilados, de trimetiloletano 3 a 20-vezes etoxilados, em particular di e triacrilatos de glicerol 2 a 6-vezes etoxilados ou de trimetilolpropano 2 a 6-vezes etoxilados, de glicerol triplamente propoxilado ou de trimetilolpropano

20 triplamente propoxilado e também de glicerol misto triplamente etoxilado ou propoxilado, de glicerol 15-vezes etoxilado ou de trimetilolpropano 15-vezes etoxilado e também de glicerol pelo menos 40-vezes etoxilado, de trimetiloletano pelo menos 40-vezes etoxilado ou de trimetiloletano pelo menos 40-vezes etoxilado.

25 Reticuladores muito particularmente preferidos b) são os gliceróis polietoxilados e/ou propoxilados que foram esterificados com ácido acrílico ou ácido metacrílico, para fornecer di ou triacrilatos, como descrito, por exemplo, no WO 2003/104301 A1. Di e/ou triacrilatos de glicerol 3 a 10-vezes etoxilados são particularmente vantajosos. Preferência muito particular

é dada a di ou triacrilatos de glicerol 1 a 5-vezes etoxilados e/ou propoxilados. Muitíssimo preferidos são os triacrilatos de glicerol 3 a 5-vezes etoxilados e/ou propoxilados.

A solução monomérica compreende preferivelmente pelo menos 0,1 % em peso, preferivelmente pelo menos 0,2 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 0,3 % em peso, muitíssimo preferivelmente pelo menos 0,4 % em peso e, preferivelmente, até 2,5 % em peso, preferencialmente até 2 % em peso, mais preferivelmente até 1,5 % em peso, muitíssimo preferivelmente até 1 % em peso de reticulador b), com base em cada caso no monômero a).

Os iniciadores c) usados podem ser todos compostos que desintegram-se em radicais livres sob as condições de polimerização, por exemplo, peróxidos, hidroperóxidos, peróxido de hidrogênio, persulfatos, compostos azo e iniciadores redox. Preferência é dada ao uso de iniciadores solúveis em água. Em alguns casos, é vantajoso utilizarem-se misturas de vários iniciadores, por exemplo, misturas de peróxido de hidrogênio e peroxidissulfato de sódio ou potássio. Misturas de peróxido de hidrogênio e peroxidissulfato de sódio podem ser usadas em qualquer proporção.

Iniciadores particularmente preferidos c) são iniciadores azo, tais como 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]diidrocloreto e 2,2'-azobis[2-(5-metil-2-imidazolin-2-il)propano] diidrocloreto e fotoiniciadores tais como 2-hidróxi-2-metilpropiofenona e 1-[4-(2-hidroxietóxi)fenil]-2-hidróxi-2-metil-1-propan-1-ona, iniciadores redox tais como persulfato de sódio/ácido hidroximetilsulfínico, peroxidissulfato de amônio/ácido hidroximetilsulfínico, peróxido de hidrogênio/ácido hidroximetilsulfínico, persulfato de sódio/ácido ascórbico, peroxidissulfato de amônio/ácido ascórbico e peróxido de hidrogênio/ácido ascórbico, fotoiniciadores tais como 1-[4-(2-hidroxietóxi)-fenil]-2-hidróxi-2-metil-1-propan-1-ona e suas misturas.

Os iniciadores são usados em quantidades costumeiras, por

exemplo, em quantidades de 0,001 a 5 % em peso, preferivelmente de 0,01 a 1 % em peso, com base nos monômeros a).

Para ação ótima, os inibidores de polimerização preferidos requerem oxigênio dissolvido. Portanto, a solução monomérica pode ser liberada do oxigênio dissolvido antes da polimerização por inerciação, isto é, escoando com um gás inerte, preferivelmente nitrogênio. O teor de oxigênio da solução monomérica é preferivelmente diminuído antes da polimerização a menos do que 1 ppm em peso, mais preferivelmente a menos do que 0,5 ppm em peso.

10 A solução monomérica é goticularizada para polimerização na fase gás.

O teor de sólidos da solução monomérica é preferivelmente de pelo menos 35 % em peso, preferivelmente pelo menos 38 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 40 % em peso, muitíssimo preferivelmente pelo menos 42 % em peso. O teor de sólidos é a soma de todos os constituintes que não são voláteis após a polimerização. Estes são monômero a), reticulador b) e iniciador c).

O teor de oxigênio da fase gás é preferivelmente de 0,001 a 0,15 % em vol., mais preferivelmente de 0,002 a 0,1 % em volume, muitíssimo preferivelmente de 0,005 a 0,05 % em vol.

Assim como oxigênio, a fase gás preferivelmente compreende somente gases inertes, isto é, gases que, sob condições de reação, não intervêm na polimerização, por exemplo, nitrogênio e/ou vapor.

25 A goticulação envolve introduzir com medição uma solução monomérica dentro da fase gás, para formar gotículas. A goticulação da solução monomérica pode ser realizada, por exemplo, por meio de uma placa goticularizadora.

Uma placa goticularizadora é uma placa tendo pelo menos um furo, o líquido penetrando o furo a partir do topo. A placa goticularizadora ou

o líquido podem ser oscilado, o que gera uma cadeia de gotículas idealmente monodispersas em cada furo no lado debaixo da placa goticularizadora.

O número e tamanho dos furos são selecionados de acordo com a capacidade desejada e tamanho da gotícula. O diâmetro da gotícula é tipicamente de 1,9 vezes o diâmetro do furo. O que é importante aqui é que o líquido a ser goticularizado não passa através do furo demasiadamente rápido e a queda de pressão sobre o furo não é demasiado grande. Por outro lado, o líquido não é goticularizado, mas sem dúvida o jato de líquido completamente rompido (pulverizado) devido a elevada energia cinética. O goticularizador é operado na faixa de fluxo de decomposição do jato laminar, isto é, o número Reynolds baseado na produção por furo e o diâmetro do furo é preferivelmente menor do que 2000, preferivelmente menor do que 1000, mais preferivelmente menor do que 500 e, muitíssimo preferivelmente, menor do que 100. A queda de pressão através do furo é preferivelmente menor do que 2,5 bar, mais preferivelmente menor do que 1,5 bar e, muitíssimo preferivelmente, menor do que 1 bar.

A placa goticularizadora tem tipicamente pelo menos um furo, preferivelmente pelo menos 10, mais preferivelmente pelo menos 50 e, tipicamente, até 10000 furos, preferivelmente até 5000, mais preferivelmente até 1000 furos, os furos tipicamente sendo distribuídos uniformemente sobre a placa goticularizadora, preferivelmente no chamado passo triangular, isto é, três furos em cada caso formam os cantos de um triângulo equilátero.

O diâmetro dos furos é ajustado ao tamanho de gotícula desejado. As gotículas geradas têm um tamanho de gotícula médio de preferivelmente pelo menos 100 μm , mais preferivelmente pelo menos 150 μm , muitíssimo preferivelmente de pelo menos 200 μm , o diâmetro da gotícula sendo determinável por dispersão de luz.

Pode ser vantajoso colocar a placa goticularizadora sobre a placa transportadora, em cujo caso a placa transportadora igualmente tem

furos. Neste caso, os furos da placa transportadora têm um diâmetro maior do que os furos da placa goticularizadora e são dispostos de modo que embaixo de cada furo da placa goticularizadora seja disposto um furo concêntrico da placa transportadora. Este arranjo possibilita uma rápida troca da placa goticularizadora, por exemplo, a fim de gerar gotículas de outro tamanho.

Entretanto, a goticulação pode também ser realizada por meio de matrizes de extração pneumáticas, rotação, corte de um jato ou matrizes de microválvulas rapidamente atuáveis.

Em uma matriz de extração pneumática, um jato líquido junto com uma corrente de gás é acelerado através de um diafragma. A taxa do gás pode ser usada para influenciar o diâmetro do jato líquido e, em consequência, o diâmetro da gotícula.

No caso de goticulação por rotação, o líquido passa através dos orifícios de um disco rotativo. Como resultado da força centrífuga atuando sobre o líquido, gotículas de tamanho definido são dilaceradas. Aparelhos preferidos para goticulação rotativa são descritos, por exemplo, na DE 43 08 842 A1.

O jato líquido emergente pode também ser cortado em segmentos definidos por meio de uma lâmina rotativa. Cada segmento então forma uma gotícula.

No caso de uso de matrizes de microondas, gotículas com volumes de líquido definidos são geradas diretamente.

A fase gás preferivelmente escoar como gás veículo através da câmara de reação. O gás veículo pode ser conduzido através da câmara de reação cocorrente ou em contra-corrente às gotículas da solução monomérica caindo livres, preferivelmente cocorrente. Após uma passagem, o gás veículo é preferivelmente reciclado pelo menos parcialmente, preferivelmente em uma extensão de pelo menos 50%, mais preferivelmente em uma extensão de pelo menos 75%, pra dentro da câmara de reação como gás de ciclagem.

Tipicamente, uma parte do gás veículo é descarregada após cada passagem, preferivelmente até 10%, mais preferivelmente até 3% e, muitíssimo preferivelmente até 1%.

5 A velocidade do gás é preferivelmente ajustada de modo que o fluxo dentro do reator seja controlado, por exemplo, sem correntes de convecção opostas à direção de fluxo geral presentes, e é, por exemplo, de 0,01 a 5 m/s, preferivelmente de 0,02 a 4 m/s, mais preferivelmente de 0,05 a 3 m/s, muitíssimo preferivelmente de 0,1 a 2 m/s.

10 O gás veículo é apropriadamente preaquecido à temperatura de reação a montante do reator.

A temperatura de reação da polimerização termicamente induzida é preferivelmente de 70 a 250 °C, mais preferivelmente de 100 a 220 °C e, muitíssimo preferivelmente, de 120 a 200 °C.

15 A reação pode ser realizada sob pressão elevada ou sob pressão reduzida; preferência é dada à pressão reduzida de até 100 mbar em relação à pressão ambiente.

20 O gás desprendido, isto é, o gás veículo deixando a câmara de reação, pode, por exemplo, ser esfriado em um trocador de calor. Isto condensa água e o monômero não convertido a). O gás desprendido da reação pode ser reaquecido pelo menos parcialmente e reciclado para dentro do reator como gás de ciclagem. Uma parte do gás desprendido de reação pode ser descarregado e substituído por gás veículo fresco, em cujo caso água e monômeros não convertidos a), presentes no gás desprendido de reação, pode ser removido e reciclado.

25 Preferência particular é dada a um sistema termicamente integrado, isto é, uma parte do calor de refugo no esfriamento do gás desprendido é usada para aquecer o gás de ciclagem.

Os reatores podem ser aquecidos por rastreamento. Neste caso, o aquecimento por rastreamento é ajustado de modo que a temperatura da

parede seja de pelo menos 5 °C acima da temperatura interna do reator e a condensação nas paredes do reator seja confiavelmente evitada.

O produto de reação pode ser retirado do reator de uma maneira costumeira, preferivelmente no fundo por meio de um parafuso transportador e, se apropriado, secado até o teor de umidade residual desejado e ao teor de monômero residual desejado.

As partículas poliméricas são subseqüentemente pós-reticuladas para mais melhoria das propriedades. Pós-reticuladores adequados são compostos que compreendem pelo menos dois grupos que podem formar ligações covalentes com os grupos carboxilato do hidrogel. Compostos adequados são, por exemplo, compostos de alcoxisilila, poliaziridinas, poliaminas, poliamindoaminas, di ou poliepóxidos, como descrito na EP 83 022 A2, EP 543 303 A1 e EP 937 736 A2, álcoois di ou polifuncionais, como descrito em DE 33 14 019 A1, DE 35 23 617 A1 e EP 450 92 A2, ou β -hidroxialquilamidas, como descrito em DE 102 04 938 A1 e US 6.239.230.

É também possível utilizarem-se pós-reticuladores que compreendem grupos etilenicamente insaturados, polimerizáveis, adicionais, como descrito em DE 37 13 601 A1.

A quantidade de pós-reticulador é preferivelmente de 0,01 a 1 % em peso, mais preferivelmente de 0,05 a 0,5 % em peso, muitíssimo preferivelmente de 0,1 a 0,2 % em peso, com base em cada caso no polímero.

Em uma forma de realização preferida da presente invenção, cátions polivalentes são aplicados à superfície da partícula além dos pós-reticuladores.

Os cátions polivalentes utilizáveis no processo de acordo com a presente invenção são, por exemplo, cátions divalentes tais como os cátions de zinco, magnésio, cálcio e estrôncio, cátions trivalentes tais como os cátions de alumínio, ferro, cromo, terras raras e manganês, cátions tetravalentes tais como os cátions de titânio e zircônio. Contra-íons possíveis são cloreto,

brometo, sulfato, hidrogensulfato, carbonato, hidrogenocarbonato, nitrato, fosfato, hidrogenfosfato, diidrogen-fosfato e carboxilato, tais como acetato e lactato. Sulfato de alumínio é preferido.

5 A quantidade usada, com base nas partículas poliméricas, é, por exemplo, de 0,001 a 0,5 % em peso, preferivelmente de 0,005 a 0,2 % em peso, mais preferivelmente de 0,02 a 0,1 % em peso.

10 A pós-reticulação é tipicamente realizada de tal maneira que uma solução do pós-reticulador é pulverizada sobre o hidrogel ou as partículas poliméricas secas. A pulverização é seguida por secagem térmica e a reação de pós-reticulação pode ocorrer antes ou durante a secagem.

15 A pulverização de uma solução do reticulador é preferivelmente realizada em misturadores com instrumentos de mistura móveis, tais como misturadores de parafuso, misturadores de pá, misturadores de disco e misturadores de rena. Preferência particular é dada a misturadores verticais, preferência muito particular a misturadores de rena e misturadores de pá. Misturadores adequados são, por exemplo, misturadores Lödige, misturadores Bepex, misturadores Nauta, misturadores Processall e misturadores Schugi.

20 A secagem térmica é preferivelmente realizada em secadores de contato, mais preferivelmente secadores de pá, muitíssimo preferivelmente secadores de disco. Secadores adequados são, por exemplo, secadores Bepex e secadores Nara. Além disso, é também possível utilizarem-se secadores de leito fluidizado.

25 A secagem pode ser realizada no próprio misturador, aquecendo-se o envoltório ou soprando-se ar quente. Igualmente adequado é um secador a jusante, por exemplo, um secador estagiado, um forno de tubo rotativo ou um parafuso aquecível. É particularmente vantajoso misturar e secar em um secador de leito fluidizado.

Temperaturas de secagem preferidas são na faixa de 100 a 250

°C, preferivelmente de 120 a 220 °C e, mais preferivelmente, de 140 a 200 °C. Tempo de permanência preferido nesta temperatura no misturador ou secador de reação é preferivelmente de pelo menos 10 minutos, mais preferivelmente pelo menos 20 minutos, muitíssimo preferivelmente pelo menos 30 minutos.

5 O processo de acordo com a presente invenção possibilita a preparação de partículas poliméricas absorvedoras de água com uma elevada capacidade de retenção centrífuga (CRC), uma elevada absorção sob uma pressão de 4,83 kPa (AUP0,7psi) e elevada estabilidade mecânica.

10 As partículas poliméricas absorvedoras de água, obteníveis pelo processo de acordo com a presente invenção, tipicamente têm a forma de esferas ocas. A presente invenção, portanto, provê ainda partículas poliméricas absorvedoras de água, compreendendo pelo menos uma cavidade no interior da partícula e pelo menos 1 % em peso de água e/ou pelo menos uma alcanolamina, a densidade de reticulação na superfície da partícula tendo
15 sido aumentada.

O teor de água das partículas poliméricas inventivas é preferivelmente de 1 a 30 % em peso, mais preferivelmente de 2 a 20 % em peso, muitíssimo preferivelmente de 3 a 15 % em peso.

20 As partículas poliméricas inventivas compreendem preferivelmente de 0,5 a 30 % em peso, mais preferivelmente de 1 a 20 % em peso, muitíssimo preferivelmente de 2 a 15 % em peso de pelo menos uma alcanolamina.

25 As partículas poliméricas absorvedoras de água inventivas são aproximadamente redondas, isto é, as partículas poliméricas têm uma esfericidade média (mSPHT) de tipicamente pelo menos 0,84, preferivelmente pelo menos 0,86, mais preferivelmente pelo menos 0,88 e, muitíssimo preferivelmente, pelo menos 0,9. A esfericidade (SPHT) é definida como

$$SPHT = \frac{4\pi A}{U^2}$$

onde A é a área da seção transversal e U é a circunferência da seção transversal das partículas poliméricas. A esfericidade média (mSPHT) é a esfericidade média-volume.

5 A esfericidade média (mSPHT) pode ser determinada, por exemplo, com o sistema de análise de imagem Camsizer[®] (Retsch Technology GmbH; Alemanha).

10 Partículas poliméricas com esfericidade média relativamente baixa (mSPHT) são obtíveis por polimerização de suspensão inversa, quando as partículas poliméricas são aglomeradas durante ou após a polimerização.

As partículas poliméricas absorvedoras de água preparadas por polimerização de solução costureira (polimerização gel) são moídas e classificadas após secagem, para obterem-se partículas poliméricas irregulares. A esfericidade média (mSPHT) destas partículas poliméricas é 15 entre aproximadamente 0,72 e aproximadamente 0,78.

A presente invenção provê ainda partículas poliméricas absorvedoras de água, compreendendo pelo menos uma cavidade no interior da partícula, a densidade de reticulação na superfície da partícula tendo sido aumentada, as partículas tendo uma esfericidade média (mSPHT) de pelo 20 menos 0,84, preferivelmente de pelo menos 0,86, mais preferivelmente de pelo menos 0,88, muitíssimo preferivelmente de pelo menos 0,9 e as partículas tendo um índice de absorção (índice AUP_{0,7} psi) de pelo menos 60%, preferivelmente de pelo menos 70%, mais preferivelmente de pelo menos 80%, muitíssimo preferivelmente de pelo menos 85%.

25 A presente invenção provê ainda partículas poliméricas absorvedoras de água compreendendo pelo menos uma cavidade no interior da partícula, a densidade de reticulação na superfície da partícula tendo sido aumentada, tendo uma esfericidade média (mSPHT) de pelo menos 0,84, preferivelmente de pelo menos 0,86, mais preferivelmente de pelo menos

0,88, muitíssimo preferivelmente de pelo menos 0,9 e um índice de estabilidade de menos do que 0,15, preferivelmente menos do que 0,10, mais preferivelmente menos do que 0,075, muitíssimo preferivelmente menos do que 0,05.

5 O teor de água das partículas poliméricas absorventes de água é tipicamente menor do que 10 % em peso, preferivelmente menor do que 8 % em peso, mais preferivelmente menor do que 6 % em peso, muitíssimo preferivelmente menor do que 4 % em peso, o teor de água sendo determinado pelo método de teste recomendado EDANA (European
10 Disposables e Nonwovens Association) no. WSP 230.2-05 “Teor de umidade”.

A relação de diâmetro máximo da cavidade para diâmetro máximo da partícula polimérica é preferivelmente de pelo menos 0,1, mais preferivelmente pelo menos 0,3, muitíssimo preferivelmente pelo menos 0,4.

15 As partículas poliméricas compreendem preferivelmente pelo menos 50 % em mol, mais preferivelmente pelo menos 90 % em mol, muitíssimo preferivelmente pelo menos 95 % em mol de ácido acrílico polimerizado. O ácido acrílico polimerizado foi preferivelmente neutralizado a uma extensão de 25 a 85 % em mol, mais preferivelmente a uma extensão
20 de 50 a 80 % em mol, muitíssimo preferivelmente a uma extensão de 60 a 75 % em mol.

A presente invenção provê ainda partículas poliméricas absorventes de água, que são obteníveis pelo processo de acordo com a presente invenção.

25 As partículas poliméricas absorventes de água obteníveis pelo processo de acordo com a presente invenção têm uma capacidade de retenção centrífuga (CRC) de tipicamente pelo menos 20 g/g, preferivelmente pelo menos 25 g/g, preferencialmente pelo menos 30 g/g, mais preferivelmente pelo menos 35 g/g, muitíssimo preferivelmente pelo menos 40 g/g. A

capacidade de retenção centrífuga (CRC) das partículas poliméricas absorventes de água é tipicamente menor do que 60 g/g.

5 As partículas poliméricas absorventes de água, obteníveis pelo processo de acordo com a presente invenção, têm uma absorção sob uma pressão de 4,83 kPa (AUP0,7 psi) de tipicamente pelo menos 15 g/g, preferivelmente pelo menos 20 g/g, muitíssimo preferivelmente de pelo menos 25 g/g, muitíssimo preferivelmente de pelo menos 30 g/g. A absorção sob uma pressão de 4,83 kPa (AUP0,7 psi) das partículas poliméricas absorventes de água é tipicamente menor do que 50 g/g.

10 As partículas poliméricas absorventes de água, obteníveis pelo processo de acordo com a presente invenção, têm uma permeabilidade (SFC) de tipicamente pelo menos $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$, preferivelmente pelo menos de $10 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$, mais preferivelmente pelo menos $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$, mesmo mais preferivelmente pelo menos $60 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$, muitíssimo preferivelmente
15 pelo menos $200 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$. A permeabilidade (SFC) das partículas poliméricas absorventes de água é usualmente menor do que $500 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$.

O diâmetro médio das partículas poliméricas é preferivelmente de pelo menos 200 μm , mais preferivelmente de 250 a 600 μm , muito
20 particularmente de 300 a 500 μm , o diâmetro da partícula sendo determinável por dispersão da luz e significando o diâmetro médio volume-médio, 90% das partículas poliméricas têm um diâmetro de preferivelmente 100 a 800 μm , mais preferivelmente de 150 a 700 μm , muitíssimo preferivelmente de 200 a 600 μm .

25 A presente invenção provê ainda processos para produzir artigos higiênicos, especialmente fraldas, compreendendo o uso de partículas poliméricas absorventes de água produzidas pelo processo acima mencionado.

A presente invenção provê ainda o uso das partículas poliméricas absorventes de água inventivas em artigos de higiene, para

refugos espessantes, especialmente refugos médicos, ou como um agente de retenção de água em horta para fins comerciais.

As partículas poliméricas absorventes de água são testadas por meio dos métodos de teste descritos abaixo.

5 Métodos:

As medições devem, a menos que de outro modo citado, ser realizadas em uma temperatura ambiente de 23 ± 2 °C e uma umidade relativa do ar de $50 \pm 10\%$. Os polímeros absorvedores de água são misturados totalmente antes da medição.

10 Esfericidade média (mSPHT)

A esfericidade média (mSPHT) é determinada com o sistema de análise de imagem Camsizer[®] (Retsch Technology GmbH; Alemanha).

Para a medição, o produto é introduzido através de um funil e transportado para um poço descendente com um canal de medição. Enquanto as partículas caem além de uma parede leve, elas são registradas seletivamente por uma câmera. As imagens gravadas são avaliadas pelo software de acordo com os parâmetros selecionados.

Para caracterizar a redondeza, o parâmetro designado como esfericidade no programa é empregado. Os parâmetros relatados são as esfericidades ponderadas-volume médio, o volume das partículas sendo determinados via o diâmetro equivalente $X_{C_{min}}$. Para determinar o diâmetro equivalente $X_{C_{min}}$, o mais longo diâmetro da corda, para um total de 32 diferentes direções espaciais, é medido em cada caso. O diâmetro equivalente $X_{C_{min}}$ é o mais curto destes 32 diâmetros de corda. O diâmetro equivalente $X_{C_{min}}$ corresponde ao tamanho médio de uma tela através da qual a partícula pode apenas passar. Para registrar as partículas, a chamada câmera CCD-zoom (CAM-Z) é usada. Para controlar o canal de medição, uma fração de cobertura de superfície de 0,5% é predefinida.

Teor de água

O teor de água das partículas poliméricas absorventes de água é determinado pelo método de teste recomendado da EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) No. WSP 230.2-05 “Teor de umidade”.

5 Capacidade de retenção centrífuga (Capacidade de Retenção Centrífuga CRC)

A capacidade de retenção centrífuga das partículas poliméricas absorventes de água é determinada pelo método de teste recomendado da EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) No. WSP 10 241.2-05 “Capacidade de Retenção Centrífuga”.

Absorção sob pressão (AUP_{0,7psi} Absorção Sob Pressão)

A absorção sob pressão é determinada pelo método de teste recomendado da EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) No. WSP 242.2-05 “Absorção sob pressão”, empregando-se um 15 peso de 49 g/cm² (0,7 psi) em vez de um peso de 21 g/cm² (0,3 psi).

Condutividade de fluxo da solução salina (SFC)

A condutividade de fluxo da solução salina de uma camada de gel dilatada sob uma carga de 0,3 psi (2070 Pa) é como descrito na EP 640 330 A1, determinada como a permeabilidade da camada gel de um camada de 20 gel dilatada de partículas poliméricas absorventes de água, exceto que o aparelho descrito na página 19 e na figura 8 do pedido de patente supracitado foi modificado quanto ao efeito de que a frita de vidro (40) não seja mais usada, o mergulhador (39) consiste do mesmo material polimérico que o cilindro (37) e agora compreende 21 furos de igual tamanho, distribuídos 25 uniformemente sobre a inteira superfície de contato. O procedimento e avaliação da medição permanência imutados pela EP 640 330 A1. A taxa de fluxo é registrada automaticamente.

A condutividade de fluxo da solução salina (SFC) é calculada como segue:

$$\text{SFC [cm}^3\text{/g]} = (\text{Fg}(t=0) \times L_0) / (d \times A \times \text{WP}),$$

em que $\text{Fg}(t=0)$ é a taxa de fluxo da solução de NaCl em g/s, que é obtida por meio de uma análise de regressão linear dos dados $\text{Fg}(t)$ das determinações de fluxo por extrapolação de $t = 0$, L_0 é a espessura da camada de gel em cm, d é a densidade da solução de NaCl em g/cm^3 , A é a área de superfície da camada gel em cm^2 e WP é a pressão hidrostática sobre a camada de gel em dyn/cm^2 .

Índice de Absorção (índice AUP0,7psi)

O índice de absorção (índice AUP0,7psi) descreve a estabilidade mecânica das partículas poliméricas absorventes de água.

Para este fim, 20 g de partículas poliméricas absorventes de água são pesadas e introduzidas em um moinho de porcelana cilíndrico com uma capacidade de aproximadamente 360 ml. O moinho de porcelana tem um comprimento interno de 8,8 cm e um diâmetro interno de 7,2 cm. Além disso, 24 corpos de porcelana cilíndricos são introduzidos. Os corpos de porcelana têm uma altura de 1,25 cm e um diâmetro de 1,25 cm. O peso de um corpo de porcelana é de 5,3 g. O moinho de porcelana cilíndrico é fechado e rolado por meio de um sistema impulsionado por rolo a 150 revoluções por minuto por 15 minutos.

A absorção sob pressão (AUP0,7psi) das partículas poliméricas absorventes de água é medida antes e após a tensão mecânica.

O índice de absorção (índice AUP0,7psi) é calculado como segue:

$$\text{índice AUP0,7psi} = \text{AUP0,7psi}_{\text{após}} / \text{AUP0,7psi}_{\text{antes}} \times 100\%$$

onde $\text{AUP0,7psi}_{\text{antes}}$ é a absorção sob pressão (AUP0,7psi) das partículas poliméricas antes da tensão mecânica e $\text{AUP0,7psi}_{\text{após}}$ é a absorção sob pressão (AUP0,7psi) das partículas poliméricas após a tensão mecânica.

Índice de estabilidade

O índice de estabilidade descreve a estabilidade mecânica das partículas poliméricas absorventes de água.

A tensão mecânica é realizada como já descrito para o índice de absorção.

A proporção das partículas poliméricas absorventes de água tendo um tamanho de partícula de menos do que 100 μm é medida antes e após a tensão mecânica. Quando as partículas poliméricas absorventes de água compreendem mais do que 1 % em peso de partículas tendo um tamanho de partícula menor do que 100 μm , estas devem ser removidas antecipadamente.

O índice de estabilidade é calculado como segue:

Índice de estabilidade = $(\text{partículas} < 100 \mu\text{m}_{\text{após}} - \text{partículas} < 100 \mu\text{m}_{\text{antes}}) / 100\%$ em peso

em que partículas < 100 $\mu\text{m}_{\text{antes}}$ é a proporção em peso das partículas poliméricas tendo um tamanho de partícula menor do que 100 μm antes da tensão mecânica e partículas < 100 $\mu\text{m}_{\text{após}}$ é a proporção em peso das partículas poliméricas tendo um tamanho de partícula menor do que 100 μm após a tensão mecânica.

As partículas tendo um tamanho de partícula menor do que 100 μm são determinadas foto-opticamente com um analisador de partícula ParAn 2001 F/L (da AnaTec, Duisburg, Alemanha). Para a medição, 20 g das partículas poliméricas são usados.

Exemplos:

Exemplo 1

14,3 kg de acrilato de sódio (37,5% em peso de solução em água) e 1,6 kg de ácido acrílico foram misturados com 29 g de trimetilolpropano triacrilato 15-vezes etoxilado. A solução foi goticularizada em uma torre de gloticultura aquecida carregada com uma atmosfera de nitrogênio (180 °C, altura 12 m, largura 2 m, velocidade do gás 0,1 m/s co-corrente). A taxa de medição foi de 16 kg/h. A placa goticularizadora tinha 30 furos de 170 μm . O diâmetro da placa goticularizadora era de 65 mm. O

iniciador foi misturado com a solução monomérica logo a montante do goticularizador por meio de um misturador estático. O iniciador usado foi uma solução de 6,5% em peso de 2,21-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] diidrocloreto em água. A taxa de medição da solução iniciadora era de 0,44 kg/h. A temperatura da saída de gás da torre de gloculação era de 126 °C.

Subsequentemente, as partículas poliméricas absorventes de água resultantes foram pós-reticuladas. para este fim, 200 g de partículas poliméricas absorventes de água foram pulverizadas com 6,3 g de solução de pós-reticulador por meio de um bico de duas substâncias de um processador de alimentos em um nível de agitador médio. A solução de pós-reticulador consistia de 0,3 g de 2-hidroxietil-2-oxazolidona, 4,2 g de água e 1,8 g de isopropanol. O polímero úmido foi homogeneizado uma vez novamente com uma espátula e tratado com calor a 170 °C em uma cabine de secagem de ar forçado por 90 minutos. As partículas poliméricas pós-reticuladas foram liberadas de grumos por meio de uma tela de 850 µm.

Exemplo 2

As partículas poliméricas absorventes de água pós-reticuladas, obtidas de acordo com o Exemplo 1, foram revestidas. Para este fim, 200 g de partículas poliméricas absorventes de água pós-reticuladas foram preaquecidas a 80 °C em uma cabine aquecida por pelo menos 30 minutos e pulverizadas com o agente de revestimento por meio de um bico de duas substâncias de um processador de alimentos em um nível de agitação média. O agente de revestimento usado foram 8,0 g de água. A agitação foi continuada por um minuto. Após armazenagem por 16 horas, as partículas poliméricas revestidas foram liberadas de grumos por meio de uma peneira de 850 µm.

Os resultados são resumidos na Tabela 1.

Exemplo 3

O procedimento do Exemplo 2 foi repetido. O agente de

revestimento usado foi uma solução de 8,0 g de água e 0,306 g de monolaurato de sorbitano.

Os resultados são resumidos na Tabela 1.

Exemplo 4

5 O procedimento do Exemplo 2 foi repetido. O agente de revestimento usado foi uma solução de 8,0 g de água, 0,306 g de monolaurato de sorbitano e 3,0 g de trietanolamina.

Os resultados são resumidos na Tabela 1.

Exemplo 5

10 O procedimento do Exemplo 2 foi repetido. O agente de revestimento usado foi uma solução de 8,0 g de água, 0,306 g de monolaurato de sorbitano e 6,0 g de trietanolamina.

Os resultados são resumidos na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados de análise

Ex.	AUP _{0,7psi} (antes)	AUP _{0,7psi} (após)	AUP _{0,7psi} índice	Partículas<100 µm (antes)	Partículas<100µm (após)	Índice de Estabilidade
1 ^{*)}	24,7 g/g	12,8 g/g	51,8%	0,2 % em peso	30,9 % em peso	0,31
2	24,2 g/g	16,4 g/g	67,9%	0,1% em peso	20,3% em peso	0,20
3	24,1 g/g	19,0 g/g	78,8%	0,1 % em peso	6,6 % em peso	0,065
4	23,6 g/g	18,4 g/g	78,0%	0,1% em peso	6,6 % em peso	0,065
5	22,8 g/g	19,4 g/g	85,1%	0,1 % em peso	4,8 % em peso	0,047

15 *) exemplo comparativo

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir partículas poliméricas absorventes de água, compreendendo polimerizar gotículas de uma solução monomérica compreendendo

- 5
- a) pelo menos um monômero etilenicamente insaturado,
 - b) opcionalmente pelo menos um reticulador,
 - c) pelo menos um iniciador,
 - d) água,

10 em uma fase gás circundando as gotículas, as partículas poliméricas resultantes sendo pós-reticuladas, caracterizado pelo fato de que compreende revestir pelo menos parcialmente as partículas poliméricas pós-reticuladas.

15 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as partículas poliméricas pós-reticuladas serem revestidas com água, uma solução aquosa, uma alcanolamina, um polímero e/ou uma cera.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o teor de sólidos da solução monomérica ser pelo menos de 35 % em peso.

20 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de o monômero a) ser ácido acrílico pelo menos parcialmente neutralizado a uma extensão de pelo menos 50 % em mol.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de as gotículas terem um diâmetro médio de pelo menos 100 μm .

25 6. Partículas poliméricas absorvedoras de água, caracterizadas pelo fato de serem produzíveis de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

7. Partículas poliméricas absorvedoras de água, caracterizadas pelo fato de compreenderem pelo menos uma cavidade no interior da

partícula e pelo menos 1 % em peso de água e/ou pelo menos uma alcanolamina, a densidade de reticulação na superfície da partícula tendo sido aumentada.

8. Partículas poliméricas de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizadas pelo fato de terem uma esfericidade média de pelo menos 0,84.

9. Partículas poliméricas absorvedoras de água, caracterizadas pelo fato de compreenderem pelo menos uma cavidade no interior da partícula, a densidade de reticulação na superfície da partícula tendo sido aumentada e as partículas tendo uma esfericidade média de pelo menos 0,84 e um índice de absorção de pelo menos 60%.

10. Partículas poliméricas absorvedoras de água, caracterizadas pelo fato de compreenderem pelo menos uma cavidade no interior da partícula, a densidade de reticulação na superfície da partícula tendo sido aumentada e as partículas tendo uma esfericidade média de pelo menos 0,84 e um índice de estabilidade menor do que 0,15.

11. Partículas poliméricas de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 10, caracterizadas pelo fato de terem pelo menos uma cavidade e em que a relação de diâmetro máximo da cavidade para diâmetro médio da partícula polimérica ser de pelo menos 0,1.

12. Partículas poliméricas de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 11, caracterizadas pelo fato de compreenderem ácido acrílico polimerizado pelo menos parcialmente neutralizado a uma extensão de pelo menos 50 % em mol.

13. Partículas poliméricas de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 12, caracterizadas pelo fato de terem uma absorção sob pressão (AUP0,7psi) de pelo menos 15 g/g.

14. Partículas poliméricas de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 13, caracterizadas pelo fato de terem um diâmetro médio

de pelo menos 200 μm .

15. Uso de partículas poliméricas como definidas em qualquer uma das reivindicações 6 a 14, dito uso caracterizado pelo fato de ser para produzir artigos de higiene.

5 16. Artigo de higiene, caracterizado pelo fato de compreender partículas poliméricas como definidas em qualquer uma das reivindicações 6 a 14.

RESUMO

“PROCESSO PARA PRODUZIR PARTÍCULAS POLIMÉRICAS
ABSORVENTES DE ÁGUA, PARTÍCULAS POLIMÉRICAS
ABSORVEDORAS DE ÁGUA, USO DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS,
5 E, ARTIGO DE HIGIENE”

A invenção refere-se a um método para produzir partículas
poliméricas absorventes de água, pela polimerização de gotículas de uma
solução monomérica em uma fase gasosa, que circunda ditas gotículas, e pela
subsequente reticulação das partículas poliméricas. De acordo com a
10 invenção, as partículas poliméricas, que foram subsequentemente reticuladas,
são pelo menos parcialmente revestidas.