

Настоящее изобретение касается усовершенствованного способа распылительной полимеризации способных к радикальной полимеризации мономеров.

Сшитые, способные к набуханию в воде полимеры, которые также называют гидрогелями или суперабсорберами, могут поглощать многократное своему собственному весу количество водных жидкостей. Они широко используются в предметах гигиены и санитарии, таких как пеленки, гигиенические прокладки и тому подобное. Они содержат полимеризованные фрагменты растворимых в воде этиленненасыщенных мономеров, такие как карбоновые кислоты, амиды и тому подобные. Путем встраивания мостиковых связей в полимер получают не растворимые в воде полимеры. Степень сшивки определяет не только растворимость в воде полимеров, но и их емкость (степень) поглощения.

Другим критерием способных к набуханию в воде полимеров является их экстрагируемый компонент. При контакте способных к набуханию в воде продуктов полимеризации с биологическими жидкостями экстрагируемые компоненты вымываются, что понижает коэффициент поглощения.

В патентной заявке EP-A-0348180 описан способ распылительной полимеризации водопоглощающих полимеров. С этой целью водный раствор частично нейтрализованной акриловой кислоты, сшивающего агента и инициатора распыляют в газовый поток и полимеризируют. Согласно настоящей заявке относительная влажность газового потока должна составлять по меньшей мере 30%. При низких значениях относительной влажности содержащаяся в каплях вода слишком быстро испаряется, и мономер, который больше не способен полимеризоваться, осаждается, при этом превращение мономера является неполным. Недостатком этого способа является необходимость отделения продукта в хорошо изолированном или подогреваемом резервуаре (в противном случае водяной пар конденсируется на продукте).

US 5269980 описывает способ получения полимерных частиц. При этом аэрозоли получают из растворов полимеров, растворов предварительно полимеризованных мономеров или растворов мономеров, и эти аэрозольные частицы сушат, соответственно полимеризуют при температуре выше 150°C. Полимеризованные аэрозольные частицы являются слишком маленькими для использования в качестве водопоглощающего полимера.

Согласно патентной заявке WO 96/40427 распылительную полимеризацию осуществляют следующим образом: растворы мономеров распыляют в нагретую в основном статическую среду. При пониженном давлении содержание воды в полученных полимерных шариках значительно снижается, а полимерные частицы имеют шероховатую поверхность. При повышенном давлении получают полимерные частицы с гладкой поверхностью.

Желаемое низкое остаточное содержание воды должно быть достигнуто без каких-либо дополнительных стадий обработки, например сушки, поэтому содержание воды в растворах мономеров выбирают ниже 30 вес. %.

Согласно патентной заявке EP-A-0816383 получают гидрофильные, способные к набуханию гидрогели в реакторе с псевдооживленным слоем. Полимерные частицы, получаемые согласно описанному в заявке способу, имеют диаметр от 0,1 до 2 мм и луковичную структуру, то есть на имеющееся полимерное зерно напыляют другие мономеры, которые затем полимеризуют. Таким образом получают даже более крупные полимерные частицы, чем в упомянутых выше способах.

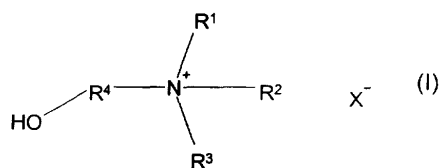
В основу настоящего изобретения была положена задача разработать усовершенствованный способ распылительной полимеризации для получения сшитых, способных к набуханию в воде полимеров.

Было установлено, что путем распылительной полимеризации раствора мономеров при содержании воды по меньшей мере 55 вес. % в инертной атмосфере получают сшитые, способные к набуханию в воде полимеры, которые обладают улучшенными свойствами с точки зрения поглощающей способности и содержания экстрагируемых компонентов.

Предпочтительно содержание воды составляет от 60 до 95 вес. %, особенно предпочтительно от 65 до 90 вес. %, в частности от 70 до 85 вес. %.

Используемые в способе согласно изобретению растворы мономеров содержат, например, по меньшей мере, а) один способный к радикальной полимеризации мономер, б) один сшивающий агент, с) один инициатор полимеризации и д) воду.

Способными к радикальной полимеризации мономерами а) являются, например, этиленненасыщенные C₃-C₆-карбоновые кислоты, их амиды и сложные эфиры данных кислот и аминокислот формулы I



в которой R⁴ означает C₂-C₅-алкилен, а R¹, R², R³ независимо друг от друга означают водород, метил, этил или пропил. Под этими соединения подразумевают, например, акриловую, метакриловую, этакриловую, α-хлоракриловую, кротоновую, малеиновую кислоту, ангидрид малеиновой кислоты, итаконовую, цитраконовую, мезаконовую, глютаконовую, аконитовую и фумаровую кислоту, а также щелочные

или аммониевые соли этих кислот, акриламид, метакриламид, амид кротоновой кислоты, диметиламиноэтилметакрилат, диметиламиноэтилакрилат, диметиламинопропилакрилат, диэтиламинопропилакрилат, диметиламинобутилакрилат, диметиламиноэтилметакрилат, диэтиламиноэтилметакрилат, диметиламинонеопентилакрилат и диметиламинонеопентилметакрилат. Основные акрилаты и метакрилаты используют в форме солей сильных минеральных, сульфоновых или карбоновых кислот или в кватернизированной форме. Анион X^- для соединений формулы (I) означает кислотный остаток минеральных или карбоновых кислот или метосульфат, этосульфат или галогенид агента кватернизации.

Другими способными к радикальной полимеризации мономерами а) являются N-винилпирролидон, акриламидопропансульфоновая кислота, винилфосфорная кислота и/или щелочные или аммониевые соли винилсульфокислоты. При осуществлении полимеризации могут быть использованы и другие соли как в нейтральной, так и в частично или до 100% нейтральной форме. В качестве способных к радикальной полимеризации мономеров используют также N-винилимидазолиевые соединения, такие как соли или продукты кватернизации N-винилимидазола и 1-винил-2-метилимидазол, а также N-винилимидазолины, такие как N-винилимидазолин, 1-винил-2-метилимидазолин, 1-винил-2-этилимидазолин или 1-винил-2-н-пропилимидазолин, которые при осуществлении полимеризации используют также в кватернизированной форме или в форме солей.

Кроме того, могут быть использованы другие моноэтиленненасыщенные сульфоновые или фосфоновые кислоты, например аллилсульфоновая кислота, сульфэтилакрилат, сульфэтилметакрилат, сульфопропилакрилат, сульфопропилметакрилат, 2-гидрокси-3-акрилоксипропилсульфоновая кислота, 2-гидрокси-3-метакрилоксипропилсульфоновая кислота, аллилфосфоновая кислота, стиролсульфоновая кислота и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота. Мономеры а) могут быть использованы отдельно или в смеси друг с другом.

Предпочтительными мономерами а) являются акриловая кислота, метакриловая кислота, а также щелочные и аммониевые соли этих кислот, акриламид и/или метакриламид, а также винилсульфоновая кислота, акриламидопропансульфоновая кислота или смеси этих кислот, например смеси акриловой и метакриловой кислоты, смеси акриловой и акриламидопропансульфоновой кислоты или смеси акриловой и винилсульфоновой кислоты. Эти мономеры могут быть сополимеризованы в любом соотношении.

Предпочтительными мономерами а) являются также смеси указанных выше кислот и их щелочных или аммониевых солей. Например, путем нейтрализации акриловой кислоты гидроксидами и/или карбонатами щелочных металлов могут быть получены смеси акриловой кислоты и их щелочные соли. Степень нейтрализации составляет предпочтительно по меньшей мере 40%, особенно предпочтительно от 60 до 90%. При этом степень нейтрализации смеси акриловой кислоты и акрилата натрия, равная 50%, означает, что молярное соотношение акрилата натрия и акриловой кислоты составляет 50:50, а степень нейтрализации 75% означает, что молярное соотношение акрилата натрия и акриловой кислоты составляет 75:25.

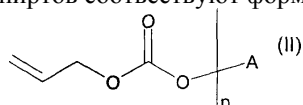
Особенно предпочтительными мономерами а) являются акриловая кислота, метакриловая кислота, калийные соли этих кислот, а также их смеси, например смеси акриловой кислоты и акрилата калия.

Полимеризацию мономеров а) осуществляют в присутствии одного сшивающего агента б) или комбинации разных сшивающих агентов.

Предпочтительными сшивающими агентами б) являются, например, сложные эфиры (мет)акриловой кислоты и многоатомных спиртов, которые могут быть алкоксиллированы до 100, чаще до 50, этиленоксидными и/или пропиленоксидными единицами. Походящими многоатомными спиртами являются в частности C_2 - C_{10} -алканполиолы, содержащие от 2 до 6 гидроксильных групп, такие как этиленгликоль, глицерин, триметилпропан, пентаэритрит или сорбит. Предпочтительными сшивающими агентами являются полиэтиленгликольдиакрилат и полиэтиленгликольдиметакрилат, производные полиэтиленгликолей (которые могут пониматься в форме этоксилированного этиленгликоля), имеющих молекулярный вес от 200 до 2000. Другими используемыми сшивающими агентами б) являются триметилпропантриакрилат, триметилпропантриметакрилат, этиленгликольдиакрилат, пропиленгликольдиакрилат, бутандиолдиакрилат, гександиолдиакрилат, гександиолдиметакрилат или диакрилаты и диметакрилаты блоксополимеров этиленоксида и пропиленоксида.

Другими сшивающими агентами б) являются диаллилкарбонат, аллилкарбонаты или аллиловые эфиры многоатомных спиртов, которые могут быть алкоксиллированы до 100, чаще до 50, этиленоксидными и/или пропиленоксидными единицами, а также сложные аллиловые эфиры многоатомных карбоновых кислот.

Аллилкарбонаты многоатомных спиртов соответствуют формуле II



в которой А означает остаток многоатомного спирта, который может быть алкоксиллирован до 100, чаще до 50 этиленоксидными и/или пропиленоксидными единицами; а n означает атомность спирта, например, целое число от 2 до 10, предпочтительно от 2 до 5. Особенно предпочтительным примером такого соеди-

нения является этиленгликольди(аллилкарбонат). Подходящими являются также полиэтиленгликольди(аллилкарбонаты), производные от полиэтиленгликолей, имеющих молекулярный вес от 200 до 2000.

Предпочтительными примерами аллиловых эфиров являются полиэтиленгликольдиаллиловые эфиры, производные полиэтиленгликолей, имеющих молекулярный вес от 200 до 2000; пентаэритриттриаллиловые эфиры или триметилолпропандиаллиловые эфиры. Кроме того, подходящими являются также продукты взаимодействия этиленгликольдиглицидиловых эфиров или полиэтиленгликольдиглицидиловых эфиров и 2 моль аллилового спирта и/или пентаэритритолтриаллилового эфира.

Подходящим сложным аллиловым эфиром многовалентной карбоновой кислоты является, например, диаллилфталат.

Мономеры сополимеризуют в 45, предпочтительно 5-40, особенно предпочтительно 10-35, в частности 15-30 вес.-%-ном водном растворе в присутствии инициаторов полимеризации с).

В качестве инициаторов полимеризации с) могут быть использованы все соединения, которые в условиях полимеризации распадаются на радикалы, например, пероксиды, гидропероксиды, перекись водорода, персульфаты, азосоединения и так называемые окислительно-восстановительные катализаторы. Предпочтение при использовании отдают растворимым в воде инициаторам. В некоторых случаях выгодно использовать смеси различных инициаторов полимеризации, например смеси перекиси водорода и пероксодисульфата натрия или калия. Смеси перекиси водорода и пероксодисульфата натрия могут быть использованы в любых соотношениях. Подходящими органическими пероксидами являются, например, ацетилацетонпероксид, метилэтилкетонпероксид, трет-бутилгидропероксид, кумолгидропероксид, трет-амилперпивалат, трет-бутилперпивалат, трет-бутилпернеогексаноат, трет-бутилперизобутират, трет-бутилпер-2-этилгексаноат, трет-бутилперизонананоат, трет-бутилпермалеат, трет-бутилпербензоат, ди-(2-этилгексил)пероксидикарбонат, дициклогексилпероксидикарбонат, ди-(4-трет-бутилциклогексил)пероксидикарбонат, димиристилпероксидикарбонат, диацетилпероксидикарбонат, аллилперэфир, кумилпероксинеодеканоат, трет-бутилпер-3,5,5-триметилгексаноат, ацетилциклогексилсульфонилпероксид, дилаурилпероксид, дибензоилпероксид и трет-амилпернеодеканоат. Другими подходящими инициаторами полимеризации с) являются растворимые в воде азоинициаторы, например 2,2'-азобис-(2-амидинопропан)дигидрохлорид, 2-(карбамоилазо)изобутиронитрил, 2,2'-азобис[2-(2'-имидазолин-2-ил)пропан]дигидрохлорид и 4,4'-азобис-(4-циановаленриановая кислота). Указанные ингибиторы полимеризации с) используют в обычных количествах, например, от 0,01 до 5, предпочтительно от 0,05 до 2,0 вес.-% относительно количества подлежащих полимеризации мономеров.

В качестве инициаторов с), кроме того, могут быть использованы окислительно-восстановительные катализаторы. Окислительно-восстановительные катализаторы в качестве окислительного компонента содержат по меньшей мере одно из указанных выше персоединений, а в качестве восстановительного компонента, например, аскорбиновую кислоту, глюкозу, сорбозу, гидросульфит, сульфит, тиосульфат, гипосульфит, пиросульфит или сульфид аммония или щелочных металлов, соли металлов, такие как ионы железа (II) или ионы серебра, или гидроксиметилсульфоксилат натрия. В качестве восстановительного компонента окислительно-восстановительного катализатора предпочтительно используют аскорбиновую кислоту или пиросульфит натрия. В зависимости от количества участвующих в полимеризации мономеров, как правило, используют от 1×10^{-5} до 1 мол.-% восстановительных компонентов окислительно-восстановительного катализатора. Вместо окислительных компонентов окислительно-восстановительного катализатора можно также использовать один или несколько водорастворимых азоинициаторов.

Предпочтительно при осуществлении способа согласно изобретению используют окислительно-восстановительную систему, которая состоит из перекиси водорода, пероксодисульфата натрия и аскорбиновой кислоты. Согласно обычной форме осуществления изобретения эти компоненты используют в следующих концентрациях: 1×10^2 мол.-% перекиси водорода, 0,084 мол.-% пероксодисульфата натрия и $2,5 \times 10^{-3}$ мол.-% аскорбиновой кислоты относительно количества мономеров.

Использованные мономеры предпочтительно стабилизированы стандартным ингибитором полимеризации, особенно предпочтительно ингибитором полимеризации, который проявляет активность только в комбинации с кислородом, например, гидрохинонмонометиловым эфиром.

Стандартными ингибиторами полимеризации являются ингибиторы полимеризации, которые используются для сохранения свойств продукта в соответствующих мономерах как стабилизаторы при хранении. Примерами таких стабилизаторов являются гидрохинон, монометиловый эфир гидрохинона, 2,5-ди-трет-бутил гидрохинон и 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол.

Реакцию предпочтительно осуществляют в устройствах, подходящих для распылительной сушки. Такие реакторы описаны, например, в публикации K. Masters, Spray Drying Handbook, 5th Edition, Longman, 1991, стр. 23-66.

Предпочтительно реакцию осуществляют в устройствах, в которых раствор мономеров может свободно падать в форме монодисперсных капель, как описано, например, в US 5269980.

Диаметр капель, устанавливающийся при распылении, согласно изобретению, как правило, составляет от 50 до 1000 мкм, предпочтительно от 100 до 600 мкм.

Реакцию можно осуществлять как при повышенном, так и при пониженном давлении, предпочти-

тельно реакционное давление устанавливается тогда, когда система отработанных газов открыта к атмосфере.

Через реактор пропускают инертный газ, предпочтительно азот. Предпочтение отдают прямотоку, то есть инертный газ течет через реактор сверху вниз. Содержание водяного пара в инертном газе составляет, как правило, до 1 об.%, предпочтительно до 0,5 об.%. Скорость инертного газа, как правило, выбирают такой, чтобы поток в реакторе был ламинарным, она составляет, например, от 0,02 до 1,5 м/с, предпочтительно от 0,05 до 0,4 м/с.

Инертный газ целесообразно перед подачей в реактор нагревать до температуры от 90 до 300°C, предпочтительно от 150 до 210°C.

Отработанный газ можно, например, охлаждать в теплообменнике. При этом вода и непрореагировавшая акриловая кислота конденсируются. После этого отработанный газ, по меньшей мере, частично снова нагревают и в качестве циркуляционного газа повторно подают в реактор. Предпочтительно отработанный газ охлаждают таким образом, что охлажденный газ содержит необходимое для реакции количество водяного пара. Часть отработанного газа можно выгружать и заменять свежим инертным газом.

Особое предпочтение отдают теплообмену, иными словами часть отходящего тепла при охлаждении отработанного газа используют для нагревания циркуляционного газа.

Реакторы предпочтительно подвергают сопутствующему нагреву. Этот нагрев осуществляют предпочтительно таким образом, что температура стенки по меньшей мере на 5°C выше внутренней температуры реактора, при этом конденсации на стенках реактора удается надежно избежать.

Реакционный продукт можно известным способом выгружать из реактора, предпочтительно при помощи шнека, и, в случае необходимости, сушить до достижения необходимой остаточной влажности и необходимого остаточного содержания мономеров.

При осуществлении способа согласно изобретению получают способные к набуханию в воде полимеры с высокой способностью к поглощению и низким содержанием экстрагируемых компонентов.

Примеры

Все количественные показатели, если не указано по-другому, означают весовые части. Высушенный гидрогель исследуют при использовании таких методов стандартизации Европейской Ассоциации одежды разового пользования и нетканых материалов (European Disposables and Nonwovens Association (Edana)):

Вместимость центрифуги (CRC Centrifuge Retention Capacity):

Методы исследования согласно Edana № 441.2-02

Экстрагируемые компоненты:

Методы исследования согласно Edana № 470.2-02

Примеры 1-6.

Водный раствор мономеров, состоящий из частично нейтрализованной акриловой кислоты и метилбисдиакриламида (сшивающего агента) непосредственно перед реактором смешивают с 1,0 вес.%-ным водным раствором 2,2'-азобис-2-амидинопропандигидрохлорида (инициатора).

Количество сшивающего агента составляет 0,3 вес.% в пересчете на количество используемого мономера. Количество инициатора составляет 0,11 вес.% в пересчете на количество используемого раствора мономеров. Степень нейтрализации акриловой кислоты составляет 75 мол.%.

В качестве реактора используют вертикально подвешенную трубу из высококачественной стали длиной 2600 мм и диаметром 164 мм. Температуру можно регулировать с помощью трех независимых друг от друга нагревательных контуров. В трубу из высококачественной стали сверху вставляют стеклянную трубку диаметром 102 мм. На стеклянной трубке устанавливают модифицированный аэрозольный генератор, имеющий качающуюся диафрагму, SBG-2000 фирмы Palas GmbH, Карлсруэ. Диаметр отверстия диафрагмы составляет 75 мкм. Через аэрозольный генератор в реактор дозируют 0,4 л/мин азота и 1,0 мл/мин раствора мономеров. Дополнительно в пространство между трубой из высококачественной стали и стеклянной трубкой подают 10 л/мин подогретого до реакционной температуры азота. Это пространство заполняют кольцами Рашига и снизу открывают для азота. Кольца Рашига служат в качестве выпрямителей потока.

Продукт снизу подают в реактор, сушат (1 ч при 125°C) и анализируют. В таблице указаны относительные показатели по сравнению с контрольным примером.

Распылительная полимеризация акрилата натрия/калия

Прим.	Содержание воды в растворе мономеров [вес. %]	Na-/K- акрилат	Темп. [°C]	относ. CRC	относ. экстрагируемые компоненты
1*	50,0	K-акрилат	154	1,00	1,00
2	60,0	K-акрилат	154	1,13	0,78
3	70,0	K-акрилат	157	1,65	0,32
4	58,9	Na-акрилат	153	1,03	1,11
5	65,0	Na-акрилат	159	1,15	0,95
6	70,0	Na-акрилат	155	1,46	0,79

* контрольный пример

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ распылительной полимеризации раствора мономеров, содержащего способные к радикальной полимеризации мономеры, в инертной атмосфере, отличающийся тем, что содержание воды в растворе мономеров составляет от 60 до 95 вес.%, а реакционная температура от 90 до 300°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание воды в растворе мономеров составляет по меньшей мере 65 вес.%.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание воды в растворе мономеров составляет по меньшей мере 70 вес.%.

4. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что реакционная температура составляет от 150 до 210°C.

5. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что способным к радикальной полимеризации мономером является акриловая кислота и/или метакриловая кислота.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что акриловая и/или метакриловая кислота нейтрализованы по меньшей мере на 40%.

7. Способ по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что способным к радикальной полимеризации мономером является смесь акриловой кислоты и акрилата калия.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2/6