



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102414226 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 03

(21) 申请号 201080019170. 4

C08J 3/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 04. 19

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

09159155. 2 2009. 04. 30 EP

EP 1422257 A1, 2004. 05. 26, 权利要求
1-16.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 10. 31

CN 1348520 A, 2002. 05. 08, 权利要求 1-48.

CN 101072817 A, 2007. 11. 14, 权利要求
1-25.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/055100 2010. 04. 19

审查员 孙婧

(87) PCT申请的公布数据

W02010/124954 DE 2010. 11. 04

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 R·芬克 J·施罗德 T·法伊弗

E·比泽尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 吴晓萍 钟守期

(51) Int. Cl.

C08F 2/10 (2006. 01)

A61L 15/24 (2006. 01)

C08F 6/06 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

去除金属杂质的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从含有吸水性聚合物颗粒的产物流中使用磁棒去除金属杂质的方法, 其中吸水性聚合物颗粒含有表面活性剂并且直接接触磁棒。

1. 一种制备吸水性聚合物颗粒的方法,其通过将含有下述组分的单体溶液或悬浮液聚合而进行:

- a) 至少一种带有酸基的烯键式不饱和单体,其可为经至少部分中和的,
- b) 至少一种交联剂,
- c) 至少一种引发剂,
- d) 任选地,一种或多种可以与 a) 中所述单体共聚的烯键式不饱和单体,以及
- e) 任选地,一种或多种水溶性聚合物,

从含有吸水性聚合物颗粒的产物流中用磁力分离器去除金属杂质,所述磁力分离器由磁棒构成,磁棒由套筒和套筒中所存在的磁性材料组成,套筒以一种不可拆卸的方式与磁性材料粘接,其中所述套筒可以与吸水性聚合物颗粒直接接触,并且所述吸水性聚合物颗粒含有至少一种表面活性剂。

2. 权利要求 1 的方法,其中产物流的温度为 30 至 90℃。

3. 权利要求 1 的方法,其中产物流中吸水性聚合物颗粒的含湿量为 1 至 20 重量 %。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法,其中吸水性聚合物颗粒的含湿量在磁力分离器的上游增加。

5. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法,其中磁力分离器的面积负荷为 2 至 15g/cm²s,所述面积负荷是在 1s 内在与产物流向成直角的方向上流经 1cm² 横断面面积的以 g 计的产物流质量。

6. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法,其中磁棒的直径为 5 至 30mm。

7. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法,其中磁棒之间的距离为 5 至 30mm。

8. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法,其中至少 95 重量 % 的吸水性聚合物颗粒的粒度为至少 150 μm。

9. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法,其中至少 95 重量 % 的吸水性聚合物颗粒的粒度为至多 600 μm。

10. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法,其中吸水性聚合物颗粒的离心保留容量为至少 15g/g。

11. 一种从含有吸水性聚合物颗粒的产物流中用磁力分离器去除金属杂质的方法,所述磁力分离器由磁棒构成,磁棒由套筒和套筒中所存在的磁性材料组成,套筒以一种不可拆卸的方式与磁性材料粘接,其中所述套筒可以与吸水性聚合物颗粒直接接触,并且所述吸水性聚合物颗粒含有至少一种表面活性剂。

12. 权利要求 11 的方法,其中吸水性聚合物颗粒的离心保留容量为至少 15g/g。

去除金属杂质的方法

[0001] 本发明涉及一种从含有吸水性聚合物颗粒的产物流中使用磁棒去除金属杂质的方法,其中吸水性聚合物颗粒含有表面活性剂并且直接接触磁棒。

[0002] 吸水性聚合物颗粒用于制造尿布、棉球、卫生棉和其它卫生制品,也可以在商品蔬菜种植中用作保水剂。所述吸水性聚合物颗粒也被称作超吸水剂。

[0003] 吸水性聚合物颗粒的生产记载于专著“Modern Superabsorbent Polymer Technology”, F. L. Buchholz and A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998, 71-103。

[0004] 吸水性聚合物颗粒的特性可以例如通过交联剂的用量而调整。随着交联剂用量的增加,离心保留容量(CRC, centrifuge retention capacity)下降,在 21.0g/cm² (AUL0.3psi) 压力下的吸收量经过最大值。

[0005] 为了改善使用特性,例如尿布中溶胀凝胶层(SFC)的渗透性和在 49.2g/cm² (AUL0.7psi) 压力下的吸收量,吸水性聚合物颗粒通常是经表面后交联的。这提高了颗粒表面的交联度,至少部分地使 49.2g/cm² (AUL0.7psi) 压力下的吸收量和离心保留容量(CRC)不再关联。该表面后交联可以在含水凝胶相中进行。然而,优选地将经干燥、研磨并过筛的聚合物颗粒(原料聚合物)用表面后交联剂进行表面涂覆、热力表面后交联并干燥。适合此目的交联剂是可以与吸水性聚合物颗粒的至少两个羧基形成共价键的化合物。

[0006] EP 1 422 257 A1 描述了一种从含有吸水性聚合物颗粒的产物流中使用磁力分离器去除杂质的方法。

[0007] 本发明的一个目的是提供一种改进的制备吸水性聚合物颗粒的方法,更特别地使金属杂质的沉积率高,并且能容易地清洁用于这种目的的磁力分离器。

[0008] 该目的通过这样一种制备吸水性聚合物颗粒的方法实现,其通过将含有下述组分的单体溶液或悬浮液聚合而进行:

[0009] a) 至少一种带有酸基的烯键式不饱和单体,其可为经至少部分中和的,

[0010] b) 至少一种交联剂,

[0011] c) 至少一种引发剂,

[0012] d) 任选地,一种或多种可以与 a) 中所述单体共聚的烯键式不饱和单体,以及

[0013] e) 任选地,一种或多种水溶性聚合物

[0014] 从含有吸水性聚合物颗粒的产物流中用磁力分离器去除金属杂质,所述磁力分离器由磁棒构成,磁棒由套筒和套筒中所存在的磁性材料组成,套筒以一种不可拆卸的方式与磁性材料粘接,其中所述套筒可以与吸水性聚合物颗粒直接接触,并且所述吸水性聚合物颗粒含有至少一种表面活性剂。

[0015] 套筒以一种不可拆卸的方式与磁性材料粘接,这意味着用于清洁磁棒的磁性材料不能从套筒中移出,或不能在不损坏磁棒的情况下从套筒中移出。

[0016] 磁棒中使用的磁性材料通常由多个单独磁体彼此堆叠而构成。单独磁体的磁场强度随着与磁极的距离增加而减小。使用多个单独磁体使得低磁场强度的区域可最小化。

[0017] 套筒通常由奥氏体钢制成,例如根据 DIN EN 10020 材料编号为 1.4404 的钢。然而,其它材料,例如聚四氟乙烯,也是适宜的。

[0018] 由于套筒增加了磁性材料与磁棒外表面的距离,在外表面处有效的磁场强度也因此降低。因此应避免过厚的套筒。另一方面,套筒应具有足够的机械稳定性。

[0019] 对于本发明的方法而言,所有的阴离子、阳离子、非离子和两性表面活性剂都是适宜的。表面活性剂降低了界面张力并且能够胶束化。表面活性剂的定义可见于**Römp** Chemie Lexikon 的第 4497 页 (ISBN3-13-102759-2)。

[0020] 合适的表面活性剂有,例如,失水山梨糖醇单酯,如失水山梨糖醇单椰油酸酯 (sorbitan monococoate) 和失水山梨糖醇单月桂酸酯;或是其乙氧基化变体,如 Polysorbate 20,其以**Tween**[®] 20 商标名出售 (ICI Americas Inc.,Wilmington,US)。其它非常适合的表面活性剂是 2- 丙基庚醇的乙氧基化和烷氧基化衍生物,其以**Lutensol**[®] XL 和**Lutensol**[®] XP 商标名出售 (BASF SE,Ludwigshafen,Germany)。

[0021] 所述表面活性剂可以被加入单体溶液或悬浮液中。然而,将表面活性剂在表面后交联之前、期间或之后加入是更有利的,为此用于施用表面后交联剂的常规混合器都是适宜的。特别有利地,直到即将到磁力分离器的上游时才加入表面活性剂。

[0022] 本发明方法中表面活性剂的用量取决于添加的位置。表面活性剂可以例如已被加入单体溶液中。然而,也可以将表面活性剂与表面后交联剂一起加入,或在再增湿 (remoisturization) 过程中加入。然而,添加的位置对于表面活性剂在吸水颗粒表面上的有效量具有决定性的影响。同时,吸水颗粒表面上存在的表面活性剂在本发明方法中特别有效。

[0023] 当表面活性剂例如已被加入单体溶液中时,表面活性剂的用量,基于吸水性聚合物颗粒计,优选为 0.005 至 0.2 重量%,更优选为 0.02 至 0.1 重量%,最优选为 0.04 至 0.06 重量%。

[0024] 当表面活性剂例如与表面后交联剂一起加入时,表面活性剂的用量,基于吸水性聚合物颗粒计,优选为 0.001 至 0.1 重量%,更优选为 0.002 至 0.05 重量%,最优选为 0.005 至 0.02 重量%。

[0025] 当表面活性剂例如在再增湿过程中加入时,表面活性剂的用量,基于吸水性聚合物颗粒计,优选为 0.0005 至 0.05 重量%,更优选为 0.001 至 0.02 重量%,最优选为 0.002 至 0.01 重量%。

[0026] 根据本发明使用的表面活性剂也影响溶胀吸水性聚合物颗粒的水提物的表面张力。过低的表面张力会提高尿布负载液体之后的表面水分,因此是应避免的。应对表面活性剂的用量进行选择从而使得溶胀吸水性聚合物颗粒的水提物在 23℃ 时的表面张力优选为至少 0.06N/m,更优选为至少 0.065N/m,最优选为至少 0.072N/m。溶胀吸水性聚合物颗粒的水提物的表面张力通过 WO 2006/042704 A2 (第 25 页,第 29 至 37 行) 中描述的方法测定。

[0027] 在运行过程中,磁棒会负载上金属杂质和粘附的吸水性聚合物颗粒,因此必须定期清洁。为此,将磁棒从产物流中移出,并将粘附的金属杂质和吸水性聚合物颗粒移除,例如通过真空清洁器。在这里,一个缺陷是磁棒的清洁因而变得非常困难。

[0028] 为了使清洁更容易,可使用由非磁性材料 (例如不锈钢) 制成的附加的可拆卸套筒中的磁棒。沉积在附加套筒上的材料可以通过拔出磁棒而容易地除去。这种系统例如可以名称 EASY CLEAN cleanability system (S+S Separation and Sorting Technology

GmbH, **Schönberg**, Germany) 获得。这里的一个缺点是, 由于使用附加的套筒, 降低了活性表面处的磁场强度从而降低了沉积率。

[0029] 本发明基于以下发现: 当吸水性聚合物颗粒含有表面活性剂时磁棒可以用真空清洁器极容易地清洁。不再需要使用附加的可拆卸套筒来改善清洁。

[0030] 产物流的温度优选为从 30 至 90°C, 更优选为从 40 至 80°C, 最优选为从 50 至 70°C。

[0031] 产物流中吸水性聚合物颗粒的含湿量优选为 1 至 20 重量%、更优选为 2 至 10 重量%、最优选为 2.5 至 5 重量%, 由 EDANA 推荐测试方法 No. WSP 230.2-05 “Moisture Content” 测定。

[0032] 在吸水性聚合物颗粒的生产中, 磁力分离器的使用由于存在额外的机械应力而导致磨损增加。磁力分离通常是吸水性聚合物颗粒生产过程中的最后一个处理步骤。因此这种磨去的材料并未被去除, 从而劣化了产物特性。

[0033] 吸水性聚合物颗粒的机械稳定性可以通过热处理和另外通过最小含湿量的确立而显著提高。相反, 过高的温度会削弱磁场。

[0034] 相对地, 应避免过高的含湿量与过高的温度, 因为在这种情况下会增加吸水性聚合物颗粒的粘着性。

[0035] 当将吸水性聚合物颗粒在较高的温度 (例如高于 160°C 的温度) 下进行热力后处理 (例如以进行表面后交联) 时, 吸水性聚合物颗粒具有极低的含湿量。因此, 提高磁力分离器上游吸水性聚合物颗粒的含湿量是有利的。

[0036] 含湿量通常通过在合适的混合装置中添加水或水溶液而增加。吸水性聚合物颗粒任何可能的结块趋势可通过提高所用混合工具的速度来避免。其它影响结块趋势的参数是吸水性聚合物颗粒的温度和用于润湿的水溶液的离子强度。结块趋势随着温度升高和离子强度的增加而降低。

[0037] 所用磁棒的磁通密度通常为至少 0.6T, 更优选为至少 0.9T, 最优选为至少 1.1T。

[0038] 磁力分离器的磁棒通常直接存在于产物流路 (product stream line) 中。产物流路不受任何限制。合适的产物流路为, 例如, 其中通过压缩空气或重力传输吸水性聚合物颗粒的管线。产物流路的直径优选为 5 至 50cm, 更优选为 15 至 40cm, 最优选为 20 至 35cm。

[0039] 流经磁力分离器的流动有利地为从顶部向下。在这种情况下, 吸水性聚合物颗粒可基本上因其自身的重量而引导通过磁力分离器。

[0040] 应选择磁棒之间的距离从而使产物流可获得足够的间隙, 另一方面, 也可确保足够的分离率。

[0041] 磁棒的直径优选为 5 至 30mm, 更优选为 5 至 20mm, 最优选为 5 至 10mm。磁棒之间的间隙宽度优选为 5 至 30mm, 更优选为 8 至 25mm, 最优选为 10 至 20mm。

[0042] 有利地, 将多个磁棒彼此并排且上下偏置排列。这增加了磁力分离器的分离率。

[0043] 磁力分离器的面积负荷 (area loading) 优选为 2 至 15g/cm²s, 更优选为 4 至 12g/cm²s, 最优选为 6 至 8g/cm²s。所述面积负荷是在 1s 内在与产物流向成直角的方向上流经 1cm² 横断面面积的以 g 计的产物质量。

[0044] 当面积负荷过低时, 金属杂质会以层流形式引导通过磁棒。当面积负荷过高时, 已经分离的金属杂质可能会再次从磁棒上碰落。

[0045] 产物流还可额外地含有气体流, 例如空气或工业级氮气。气体流中的含水量优选

少于 5g/kg,更优选少于 4g/kg,最优选少于 3g/kg。

[0046] 产物流的速率过高同样会降低磁力分离器的沉积率。

[0047] 有利地,在本发明方法中额外地使用一种涡流检测器。涡流检测器适合用于检测铁素体的和非铁素体的金属杂质。这种杂质可例如通过与产物接触的由铁素体或奥氏体钢制成的设备部件的磨损而产生。

[0048] 与产物接触的设备部件的合适材料为奥氏体钢,其中含有例如至少 0.08 重量%的碳。这种奥氏体钢除含有铁、碳、铬、镍和任选地钼之外,有利地还含有其它的合金组分,优选铌或钛。

[0049] 优选的材料是根据 DIN EN 10020 材料编号为 1.45xx 的材料,其中 xx 可是 0 至 99 之间的一个自然数。特别优选的材料是材料编号为 1.4541 和 1.4571 的钢,特别是材料编号为 1.4541 的钢。

[0050] 涡流检测器产生一种交变磁场,它在金属中建立一种与涡流检测器产生的磁场相反的磁场,这将在可测量的程度上改变原本的交变磁场。

[0051] 涡流检测器可以使用由非铁素体金属材料构成的测试体 (test body) 校准,例如使用直径为 3.5mm 的不锈钢球。

[0052] 在产物流路中用于涡流检测器的接头 (adaptor) 当然由非金属材料制成,优选由陶瓷制成。

[0053] 在本发明的方法中,可以在不同的位置使用额外的涡流检测器。然而,在最接近产物仓或分配站的上游处使用它是特别有利的。

[0054] 可将通过涡流检测器检测到的铁素体和非铁素体金属杂质排出,例如通过产物流路中存在的分流器将其排入不合格仓室。

[0055] 吸水性聚合物颗粒是通过将单体溶液或悬浮液进行聚合而制备的,通常是不溶于水的。

[0056] 单体 a) 优选为可溶于水的,即在 23°C 时在水中的溶解度通常为至少 1g/100g 水、优选为至少 5g/100g 水、更优选为至少 25g/100g 水、最优选为至少 35g/100g 水。

[0057] 合适的单体 a) 为,例如,烯键式不饱和羧酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸。特别优选的单体是丙烯酸和甲基丙烯酸。极特别优选的是丙烯酸。

[0058] 其它合适的单体 a) 为,例如,烯键式不饱和磺酸,如苯乙烯磺酸和 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)。

[0059] 杂质可能对聚合具有相当大的影响。因此所用原料应具有最大纯度。因此通常有利的是将单体 a) 专门纯化。合适的纯化方法记载于例如 WO 2002/055469 A1、WO 2003/078378 A1 和 WO 2004/035514 A1。一种合适的单体 a) 是,例如,根据 WO 2004/035514 A1 纯化的丙烯酸,其中含有 99.8460 重量%的丙烯酸、0.0950 重量%的乙酸、0.0332 重量%的水、0.0203 重量%的丙酸、0.0001 重量%的糠醛、0.0001 重量%的顺丁烯二酸酐、0.0003 重量%的二丙烯酸和 0.0050 重量%的对苯二酚单甲醚。

[0060] 丙烯酸和 / 或其盐类在单体 a) 总量中的比例优选为至少 50mol%,更优选为至少 90mol%,最优选为至少 95mol%。

[0061] 单体 a) 中通常含有阻聚剂作为储存稳定剂,优选对苯二酚单甲醚。

[0062] 单体溶液优选含有至多 250 重量 ppm、优选至多 130 重量 ppm、更优选至多 70 重量

ppm, 优选至少 10 重量 ppm、更优选至少 30 重量 ppm、特别是在 50 重量 ppm 左右的对苯二酚单醚, 各自基于未中和的单体 a) 计。例如, 单体溶液可通过使用带有酸基的烯键式不饱和单体与合适量的对苯二酚单醚制备。

[0063] 优选的对苯二酚单醚是对苯二酚单甲醚 (MEHQ) 和 / 或 α -生育酚 (维生素 E)。

[0064] 合适的交联剂 b) 是带有至少两个适合交联的基团的化合物。所述基团为, 例如, 可以自由基聚合进入聚合物链的烯键式不饱和基团, 以及可以与单体 a) 的酸基形成共价键的官能团。并且, 可以与单体 a) 的至少两个酸基形成配位键的多价金属盐也适合用作交联剂 b)。

[0065] 交联剂 b) 优选为具有至少两个可聚合基团的化合物, 所述基团可以自由基聚合进入聚合物网络。合适的交联剂 b) 为, 例如, 乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙基氯化铵、四烯丙氧基乙烷, 如 EP 0 530 438 A1 中所述; 二-和三丙烯酸酯, 如 EP 0547 847 A1、EP 0 559 476 A1、EP 0 632 068 A1、WO 93/21237 A1、WO 2003/104299 A1、WO 2003/104300 A1、WO 2003/104301 A1 和 DE 103 31 450 A1 中所述; 混合丙烯酸酯, 其中除丙烯酸酯基团外还含有其它烯键式不饱和基团, 如 DE 103 31 456 A1 和 DE 103 55 401 A1 中所述; 或是交联剂混合物, 如例如在 DE 195 43 368 A1、DE 196 46 484A1、WO 90/15830 A1 和 WO 2002/032962 A2 中所述。

[0066] 优选的交联剂 b) 是五季戊四醇基三烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷、亚甲基双甲基丙烯酸酯、15-重乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三烯丙基胺。

[0067] 极特别优选的交联剂 b) 是已由丙烯酸或甲基丙烯酸酯化为二-或三丙烯酸酯的聚乙氧基化和 / 或聚丙氧基化的甘油, 如例如 WO2003/104301 A1 中所述。3-至 10-重乙氧基化甘油的二-和 / 或三丙烯酸酯是特别有利的。极特别优选 1-至 5-重乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油的二-或三丙烯酸酯。最优选的是 3-至 5-重乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油的三丙烯酸酯, 特别是 3-重乙氧基化甘油的三丙烯酸酯。

[0068] 交联剂 b) 的量优选为 0.05 至 1.5 重量%、更优选 0.1 至 1 重量%、最优选 0.3 至 0.6 重量%, 各自基于单体 a) 计。随着交联剂含量的增加, 离心保留容量 (CRC) 降低, 并且在 21.0g/cm² 压力下的吸收量经过一个最大值。

[0069] 所用引发剂 c) 可以是在聚合条件下产生自由基的所有化合物, 例如热引发剂、氧化还原引发剂、光引发剂。合适的氧化还原引发剂为过硫酸钠 / 抗坏血酸、过氧化氢 / 抗坏血酸、过硫酸钠 / 亚硫酸氢钠和过氧化氢 / 亚硫酸氢钠。优选使用热引发剂和氧化还原引发剂的混合物, 例如过硫酸钠 / 过氧化氢 / 抗坏血酸。然而, 所用还原组分优选为 2-羟基-2-亚磺基乙酸的钠盐、2-羟基-2-磺基乙酸的二钠盐和亚硫酸氢钠的混合物。这种混合物可作为 **Brüggolite**[®] FF6 和 **Brüggolite**[®] FF7 (Brüggemann Chemicals; Heilbronn; Germany) 获得。

[0070] 可与带有酸基的烯键式不饱和单体 a) 共聚的烯键式不饱和单体 d) 为, 例如, 丙烯酸酰胺、甲基丙烯酸酰胺、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基丙酯、丙烯酸二乙基氨基丙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯。

[0071] 所用水溶性聚合物 e) 可以为聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、淀粉、淀粉衍生物、改性纤维素（例如甲基纤维素或羟乙基纤维素）、明胶、聚乙二醇或聚丙烯酸，优选淀粉、淀粉衍生物和改性纤维素。

[0072] 通常，使用单体水溶液。单体溶液中的含水量优选为 40 至 75 重量%，更优选为 45 至 70 重量%，最优选为 50 至 65 重量%。也可以使用单体悬浮液，即具有过量单体 a) 的单体溶液，例如丙烯酸钠。提高含水量，后续干燥中所需的能量增加；降低含水量，聚合过程的热量移除不充分。

[0073] 为了获得最佳的作用，所述的优选阻聚剂需要溶解氧。因此在聚合前可通过惰化 (inertization)，即通入一种惰性气体，优选氮气或二氧化碳，去除单体溶液中的溶解氧，使单体溶液中存在的阻聚剂去活化。单体溶液中的氧含量优选在聚合之前降低到少于 1 重量 ppm，更优选地少于 0.5 重量 ppm，最优选地少于 0.1 重量 ppm。

[0074] 合适的反应器为，例如，捏合反应器或带状反应器 (belt reactor)。在捏合器中，将单体水溶液或悬浮液聚合中所形成的聚合物凝胶连续粉碎，例如通过反向旋转的搅拌器轴，如 WO 2001/038402 A1 中所述。在带上进行的聚合记载于例如 DE 38 25 366 A1 和 US 6, 241, 928。带状反应器中的聚合形成聚合物凝胶，必须对这种凝胶在另外的工艺步骤中粉碎，例如在挤出机或捏合器中。

[0075] 然而，也可以使单体水溶液成为液滴，并在热的载气流中使所获得的液滴聚合。这使得聚合和干燥的工艺步骤可以结合，如 WO2008/040715 A2 和 WO 2008/052971 A1 中所述。

[0076] 所得聚合物凝胶中的酸基通常已经部分地中和。中和优选在单体阶段进行。这通常通过将中和剂以水溶液的形式或也可以优选地以固体的形式混入而完成。中和程度优选为 25 至 95mol%、更优选为 30 至 80mol%、最优选为 40 至 75mol%，为此可以使用常规的中和剂，优选碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐以及它们的混合物。作为碱金属盐的代替，也可以使用铵盐。特别优选的碱金属是钠和钾，而极特别优选的是氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠和它们的混合物。

[0077] 然而，也可以在聚合之后进行中和，在聚合中所形成的聚合物凝胶阶段。也可以在聚合之前通过向单体溶液中实际添加部分中和剂而中和最高达 40mol%、优选 10 至 30mol%、更优选 15 至 25mol% 的酸基，而仅在聚合后，在聚合物凝胶阶段，才调整所需的最终中和度。当聚合物凝胶至少部分地在聚合后中和时，优选将聚合物凝胶机械粉碎，例如借助于挤出机，在这种情况下可将中和剂喷雾、喷洒入或倒入，然后小心混入。为此，可将获得的凝胶块反复地挤出来进行均化。

[0078] 然后将聚合物凝胶优选用带式干燥器干燥，直到残留水分含量优选为 0.5 至 15 重量%、更优选为 1 至 10 重量%、最优选为 2 至 8 重量%，残留水分含量用 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP 230.2-05 “Moisture content”测定。在残留水分含量过高的情况下，经干燥的聚合物凝胶具有过低的玻璃化转变温度 T_g ，对它的进一步处理很困难。在残留水分含量过低的情况下，经干燥的聚合物凝胶太脆，在后续的粉碎步骤中，得到不期望的大量的粒度过小的聚合物颗粒（细粉）。干燥之前凝胶中的固体含量优选为 25 至 90 重量%，更优选为 35 至 70 重量%，最优选为 40 至 60 重量%。然而，任选地，也可以使用流化床干燥器或桨叶式干燥器进行干燥操作。

[0079] 其后,将经干燥的聚合物凝胶研磨并分级,用于研磨的器械通常可以为单级或多级的辊式磨机(优选两或三级的辊式磨机)、销棒式磨机、锤式磨机或振动式磨机。

[0080] 作为产物部分而移出的聚合物颗粒的平均粒度优选为至少 200 μm ,更优选为从 250 至 600 μm ,极特别为从 300 至 500 μm 。产物部分的平均粒度可借助于 EDANA 推荐测试方法 No. WSP 220.2-05 “Particle Size Distribution”测定,其中筛分部分的质量比例以累积的形式绘图,平均粒度通过图解确定。这里的平均粒度是产生累积 50 重量%的筛目大小的值。

[0081] 粒度为至少 150 μm 的颗粒的比例优选为至少 90 重量%,更优选为至少 95 重量%,最优选为至少 98 重量%。

[0082] 聚合物颗粒粒度过小会降低渗透性(SFC)。因此,过小聚合物颗粒(细粉)的比例应当较少。

[0083] 因此通常将过小的聚合物颗粒去除并循环回工艺过程中。这优选在聚合之前、聚合期间或者刚刚聚合之后进行,即在聚合物凝胶干燥之前。这些过小的聚合物颗粒可以在循环之前或期间用水和/或表面活性剂水溶液润湿。

[0084] 也可在后续工艺步骤中去除过小的聚合物颗粒,例如在表面后交联之后或其它涂覆步骤之后。在这种情况下,循环的过小聚合物颗粒是已经表面后交联或用另一种方式涂覆过的,例如用热解法二氧化硅。

[0085] 当使用捏合反应器用于聚合时,过小聚合物颗粒优选在聚合过程的最后三分之一期间加入。

[0086] 当过小聚合物颗粒在非常早的阶段加入(例如实际加入到单体溶液中)时,这会降低所得吸水性聚合物颗粒的离心保留容量(CRC)。然而,这可以例如通过调节交联剂 b) 的用量而得以补偿。

[0087] 当过小聚合物颗粒在非常晚的阶段加入——例如直到连接在聚合反应器下游的设备中才加入(例如加入到挤出机中)——时,过小聚合物颗粒很难纳入所得聚合物凝胶中。而未充分纳入的过小聚合物颗粒会在研磨期间从干燥的聚合物凝胶上再次脱离,因此在分级过程中再次被移除,增加了待循环的过小聚合物颗粒的量。

[0088] 粒度至多 850 μm 的颗粒的比例优选为至少 90 重量%,更优选为至少 95 重量%,最优选为至少 98 重量%。

[0089] 有利地,粒度至多 600 μm 的颗粒的比例优选为至少 90 重量%,更优选为至少 95 重量%,最优选为至少 98 重量%。

[0090] 聚合物颗粒粒度过大会降低溶胀率。因此过大聚合物颗粒的比例也应较少。

[0091] 因此通常将过大聚合物颗粒去除并将其循环回已干燥的聚合物凝胶的研磨过程中。

[0092] 为了进一步改善特性,聚合物颗粒可以进行表面后交联。合适的表面后交联剂是含有可以与聚合物颗粒的至少两个羧基形成共价键的基团的化合物。合适的化合物有,例如,多官能胺、多官能氨基胺、多官能环氧化物,如 EP 0 083 022 A2、EP 0 543 303 A1 和 EP 0 937 736 A2 中所述;二元或多元醇,如 DE 33 14 019 A1、DE 35 23 617 A1 和 EP 0 450922 A2 中所述;或是 β -羟烷基酰胺,如 DE 102 04 938 A1 和 US 6,239,230 中所述。

[0093] 其它作为合适的表面后交联剂记载的有:环状碳酸酯,记载于 DE 40 20 780 C1;

2-噁唑烷酮及其衍生物,如 2-羟基乙基-2-噁唑烷酮,记载于 DE 198 07 502 A1;二-和多-2-噁唑烷酮,记载于 DE 198 07 992 C1;2-氧代四氢-1,3-噁嗪及其衍生物,记载于 DE 198 54573 A1;N-酰基-2-噁唑烷酮,记载于 DE 198 54 574 A1;环状脲,记载于 DE 102 04 937 A1;二环酰胺缩醛,记载于 DE 103 34 584 A1;氧杂环丁烷和环状脲,记载于 EP 1 199 327 A2;以及吗啉-2,3-二酮和它的衍生物,记载于 WO 2003/031482 A1。

[0094] 优选的表面后交联剂为甘油、碳酸亚乙酯、乙二醇二缩水甘油醚、聚酰胺与表氯醇的反应产物、还有丙二醇与 1,4-丁二醇的混合物。

[0095] 极特别优选的表面后交联剂为 2-羟基乙基噁唑烷-2-酮、噁唑烷-2-酮和 1,3-丙二醇。

[0096] 此外,也可以使用含有另外的可聚合的烯键式不饱和基团的表面后交联剂,如 DE 37 13 601 A1 中所述。

[0097] 表面后交联剂的量优选为 0.001 至 2 重量%、更优选为 0.02 至 1 重量%、最优选为 0.05 至 0.2 重量%,各自基于聚合物颗粒计。

[0098] 在本发明的一个优选实施方案中,除了施用表面后交联剂之外,还将多价阳离子在表面后交联之前、期间或之后施用于颗粒表面。

[0099] 在本发明方法中可以使用的多价阳离子有例如:二价阳离子,如锌、镁、钙、铁和镉的阳离子;三价阳离子,如铝、铁、铬、稀土和锰的阳离子;四价阳离子,如钛和锆的阳离子。可能的抗衡离子是氯离子、溴离子、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、碳酸氢根、硝酸根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根和羧酸根(例如乙酸根和乳酸根)。优选硫酸铝和乳酸铝。除了金属盐外,也可以使用聚胺作为多价阳离子。

[0100] 多价阳离子的用量为,例如,0.001 至 1.5 重量%,优选 0.005 至 1 重量%,更优选 0.02 至 0.8 重量%,各自基于聚合物颗粒计。

[0101] 表面后交联通常以这种方法进行:将表面后交联剂的溶液喷洒到干燥聚合物颗粒上。在喷洒之后,对经表面后交联剂涂覆的聚合物颗粒进行热力干燥,表面后交联反应可在干燥之前或期间进行。

[0102] 表面后交联剂溶液的喷洒优选在带有移动混合工具的混合器中进行,例如螺杆式混合器、圆盘式混合器和桨式混合器。特别优选的是卧式混合器例如桨式混合器,极特别优选立式混合器。卧式混合器与立式混合器的区别在于混合轴的位置不同,即,卧式混合器具有水平安装的混合轴而立式混合器具有竖直安装的混合轴。合适的混合器有,例如,卧式 **Pflugschar**[®] 犁铧式混合器 (Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH; Paderborn; Germany)、Vrieco-Nauta 连续混合器 (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; the Netherlands)、Processall Mixmill 混合器 (Processall Incorporated; Cincinnati; US) 和 Schugi **Flexomix**[®] (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; the Netherlands)。然而,也可以在流化床中喷涂表面后交联剂溶液。

[0103] 表面后交联剂通常以水溶液的形式使用。非水溶剂的含量和/或溶剂总量可以用来调节表面后交联剂进入聚合物颗粒的渗透深度。

[0104] 当只使用水作为溶剂时,有利地添加表面活性剂。这改善了润湿性能并且降低了结块倾向。然而,优选使用溶剂混合物,例如异丙醇/水、1,3-丙二醇/水和丙二醇/水,其中混合比率优选为从 20 : 80 至 40 : 60。

[0105] 热力干燥优选在接触式干燥器、更优选桨式干燥器、最优选圆盘式干燥器中进行。合适的干燥器有,例如,Hosokawa **Bepex**[®] 平行桨式干燥器 (Hosokawa Micron GmbH;Leingarten ;Germany)、Hosokawa **Bepex**[®] 圆盘式干燥器 (Hosokawa Micron GmbH;Leingarten ;Germany) 和 Nara 桨式干燥器 (NARA Machinery Europe ;Frechen ;Germany)。此外,也可以使用流化床干燥器。

[0106] 干燥可以在混合器自身中实现,通过加热夹套或吹入热空气。同样适宜的是下游干燥器,例如柜式干燥器、旋转管式炉或可加热的螺杆。特别有利的是在流化床干燥器中进行混合并干燥。

[0107] 优选的干燥温度在 100 至 250℃ 范围内,优选 120 至 220℃,更优选 130 至 210℃,最优选 150 至 200℃。在这个温度下于反应混合器或干燥器中的优选停留时间优选为至少 10 分钟,更优选至少 20 分钟,最优选至少 30 分钟,且通常为至多 60 分钟。

[0108] 随后,可将经表面后交联的聚合物颗粒再次分级,将过小的和 / 或过大的聚合物颗粒移出并循环回工艺过程中。

[0109] 为了进一步改良特性,可将经表面后交联的聚合物颗粒涂覆或随后润湿。用于提高溶胀率和渗透性 (SFC) 的合适涂料有例如:无机惰性物质,如不溶于水的金属盐;有机聚合物、阳离子聚合物和二价或多价金属阳离子。用于粉尘粘着的合适涂料为,例如,多元醇。用于抵抗聚合物颗粒不期望的结块倾向的合适涂料为例如:热解法二氧化硅,如 **Aerosil**[®] 200;以及表面活性剂,如 **Span**[®] 20。

[0110] 根据本发明方法制备的吸水性聚合物颗粒的含湿量优选为 0 至 15 重量%、更优选为 0.2 至 10 重量%、最优选为 0.5 至 8 重量%,含水量由 EDANA 推荐测试方法 No. WSP 230.2-05 “Moisture Content” 测定。

[0111] 根据本发明方法制备的吸水性聚合物颗粒的离心保留容量 (CRC) 通常为至少 15g/g,优选至少 20g/g,优先为至少 22g/g,更优选为至少 24g/g,最优选为至少 26g/g。吸水性聚合物颗粒的离心保留容量 (CRC) 通常少于 60g/g。离心保留容量 (CRC) 使用 EDANA 推荐测试方法 No. WSP 241.2-05 “Centrifuge Retention Capacity” 测定。

[0112] 根据本发明方法制备的吸水性聚合物颗粒在 49.2g/cm² 压力下的吸收量通常为至少 15g/g,优选为至少 20g/g,优先为至少为 22g/g,更优选为至少 24g/g,最优选为至少 26g/g。吸水性聚合物颗粒在 49.2g/cm² 压力下的吸收量通常少于 35g/g。在 49.2g/cm² 压力下的吸收量以类似于 EDANA 推荐测试方法 No. WSP 242.2-05 “Absorption under Pressure” 的方式测定,除了用 49.2g/cm² 的压力代替 21.0g/cm² 的压力。

[0113] 吸水性聚合物颗粒借助于下述测试方法进行测定。

[0114] 方法:

[0115] 除非另外指明,测量应在 23±2℃ 的环境温度和 50±10% 的相对空气湿度下进行。在测量之前将吸水性聚合物颗粒彻底混合。

[0116] 盐水导流率

[0117] 测定溶胀凝胶层在 0.3psi (2070Pa) 压力下的盐水导流率 (SFC, saline flow conductivity),如 EP 0 640 330 A1 中所述,作为吸水性聚合物颗粒的溶胀凝胶层的凝胶层渗透性,将前述专利申请中记载于第 19 页和图 8 中的仪器改进为不使用玻璃粉 (40),活

塞 (39) 由与气缸 (37) 相同的聚合物材料构成, 且其现包含 21 个均匀分布于整个接触区域上的相等尺寸的孔。测量过程和评价方法与 EP 0 640 330 A1 保持不变。自动检测流量。

[0118] 盐水导流率 (SFC) 如下计算:

$$[0119] \quad \text{SFC}[\text{cm}^3\text{s/g}] = (\text{Fg}(t = 0) \times L0) / (d \times A \times \text{WP})$$

[0120] 其中 $\text{Fg}(t = 0)$ 是 NaCl 溶液以 g/s 表示的流量, 其是将流量测定结果的 $\text{Fg}(t)$ 数据使用线性回归分析通过外推到 $t = 0$ 而获得的; $L0$ 是以 cm 表示的凝胶层厚度, d 是以 g/cm³ 表示的 NaCl 溶液的密度, A 是以 cm² 表示的凝胶层面积, WP 是以 dyn/cm² 表示的在凝胶层上的流体静压。

[0121] 含湿量

[0122] 吸水性聚合物颗粒的含湿量由 EDANA 推荐测试方法 No. WSP230.2-05 “Moisture content” 测定。

[0123] 离心保留容量

[0124] 离心保留容量 (CRC) 使用 EDANA 推荐测试方法 No. WSP 241.2-05 “Centrifuge Retention Capacity” 测定。

[0125] 49.2g/cm² 压力下的吸收量

[0126] 49.2g/cm² (AUL0.7psi) 压力下的吸收量以类似于 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 推荐测试方法 No. WSP 242.2-05 “Absorption under Pressure” 的方式测定, 除了使用 49.2g/cm² (AUL0.7psi) 的压力代替 21.0g/cm² (AUL0.3psi) 的压力。

[0127] EDANA 测试方法例如可从 EDANA, Avenue Eugène Plasky 157, B-1030 Brussels, Belgium 获得。

实施例

[0128] 实施例 1 (比较实施例)

[0129] 通过将去离子水、50 重量%的氢氧化钠溶液和丙烯酸连续混合, 制得丙烯酸 / 丙烯酸钠溶液, 从而使中和程度相当于 71.3mol%。单体溶液中的固体含量为 38.8 重量%。

[0130] 所使用的多烯键式不饱和交联剂为聚乙二醇-400 二丙烯酸酯 (由平均摩尔质量 400g/mol 的聚乙二醇制得的二丙烯酸酯)。所用量为每吨单体溶液 2kg 交联剂。

[0131] 为引发自由基聚合反应, 每吨单体溶液加入 1.03kg 的 0.25 重量%的过氧化氢水溶液、3.10kg 的 15 重量%的过硫酸钠水溶液和 1.05kg 的 1 重量%的抗坏血酸水溶液。

[0132] 单体溶液的处理量为 20t/h。反应溶液在进料时的温度为 23.5°C。

[0133] 各个组分以下述量连续计量加入容积为 6.3m³ 的 List Contikneter 连续捏合反应器 (LIST AG, Arisdorf, Switzerland):

[0134] 20t/h 单体溶液

[0135] 40kg/h 聚乙二醇-400 二丙烯酸酯

[0136] 82.6kg/h 过氧化氢溶液 / 过硫酸钠溶液

[0137] 21kg/h 抗坏血酸溶液

[0138] 在交联剂的添加位置和引发剂的添加位置之间, 单体溶液用氮气惰化。

[0139] 在大约 50% 的停留时间后, 将由生产过程中通过研磨和筛分获得的细粉

(1000kg/h) 另外地计量加入反应器。反应器中反应混合物的停留时间为 15 分钟。

[0140] 将所得的聚合物凝胶置于带式干燥器上。在带式干燥器上,空气 / 气体混合物在聚合物凝胶周围连续流动并将其干燥。在带式干燥器中的停留时间为 37 分钟。

[0141] 将经干燥的聚合物凝胶研磨并筛分至粒度级分为 150 至 850 μm 。将所得的原料聚合物进行表面后交联。

[0142] 在 Schugi **Flexomix**[®] (Hosokawa Micron B.V., Doetinchem, the Netherlands) 中,将原料聚合物用表面后交联剂溶液涂覆,然后在 NARA 桨式干燥器 (GMF Gouda, Waddinxveen, the Netherlands) 中于 155°C 干燥 45 分钟。

[0143] 将下述量计量加入到 Schugi **Flexomix**[®] 中 :

[0144] 7.5t/h 原料聚合物

[0145] 308.25kg/h 表面后交联剂溶液

[0146] 表面后交联剂溶液含有 2.7 重量%的 Denacol EX-810 (乙二醇二缩水甘油醚)、24.3 重量%的丙二醇和去离子水。

[0147] 在干燥后,将经表面后交联的原料聚合物在 NARA 桨式冷却器 (GMF Gouda, Waddinxveen, the Netherlands) 中冷却至大约 60°C,然后再次筛分至粒度级分为 150 至 850 μm 。

[0148] 所得吸水性聚合物颗粒的含湿量为 0.9 重量%,离心保留容量 (CRC) 为 30.1g/g,压力 (AUL0.7psi) 下的吸收量为 23.0g/g,盐水导流率 (SFC) 为 $45 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$ 。

[0149] 产物流以自由降落的方式引导通过磁力分离器。产品流路的直径为 30cm。磁力分离器由四个可移动的上下叠置的盒子组成。在每个盒子中磁棒成两排上下偏置排列。上排各自由 4 个磁棒组成,下排各自由三个组成。磁棒的直径为 25mm,两个磁棒间的水平空隙宽度为 30mm,两个磁棒间的垂直空隙宽度为 30mm。

[0150] 磁棒只能极为困难地用真空清洁器清洁。

[0151] 实施例 2

[0152] 方法与实施例 1 中相同。表面后交联剂溶液另外含有 0.24 重量%的失水山梨糖醇单月桂酸酯 (**Span**[®] 20, ICI Americas Inc. Wilmington, US)。

[0153] 磁棒可容易地用真空清洁器清洁。