(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110832011 B
(45)授权公告日 2023.03.10

(21)申请号 201880044601.9
(22)申请日 2018.07.06
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110832011 A
(43)申请公布日 2020.02.21
(30)优先权数据
17180871.0 2017.07.12 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.01.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/068326 2018.07.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/011793 EN 2019.01.17
(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国莱茵河畔路德维希港
(72)发明人 R·芬克 T·法伊弗 M·威斯曼特尔 M·A·彼得森 K·帕森迈尔 R·德凯
(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
专利代理师 邹琴琴 王媛
(51)Int.Cl.
C08J 3/12(2006.01)
C08J 3/24(2006.01)
C08J 3/075(2006.01)
(56)对比文件
CN 104603159 A,2015.05.06
US 2012283401 A1,2012.11.08
WO 2016159144 A1,2016.10.06
US 2014066584 A1,2014.03.06
CN 106232689 A,2016.12.14
审查员 梁俊实

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

制备超吸收性聚合物颗粒的方法

(57)摘要

本发明涉及一种制备超吸收性聚合物颗粒的方法,所述方法包括:表面后交联;将表面后交联的超吸收性聚合物颗粒进行分级;使用辊式破碎机将分离的筛上料级分进行解团聚;以及将破碎的筛上料级分再循环至表面后交联的超吸收性聚合物颗粒的分级之前或之中。

CN 110832011 B

1.一种制备超吸收性聚合物颗粒的方法,所述方法包括:使包含以下物质的单体溶液或悬浮液聚合,

a)至少一种烯键式不饱和单体,其带有酸基团且可被至少部分中和,

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与a)中所述的单体共聚的烯键式不饱和单体,和

e)任选地一种或多种水溶性聚合物;

干燥所得的聚合物凝胶;将所得的聚合物颗粒进行研磨、分级和表面后交联,其中将表面后交联的超吸收性聚合物颗粒分级成筛下料、筛中料和筛上料级分,使用辊式破碎机将筛上料级分的超吸收性聚合物颗粒解团聚,并且将解团聚的超吸收性聚合物颗粒再循环至表面后交联的超吸收性聚合物颗粒的分级之前或之中,

其中用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为600至1200μm,

其中用于分离筛下料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为100至300μm。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述辊式破碎机为双齿辊式破碎机。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述辊式破碎机的表面粗糙度R_z小于25μm。

4.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述辊式破碎机的间隙宽度为1至10mm,其中所述辊式破碎机的间隙宽度为形成辊式破碎机的间隙的两个表面之间的最小距离。

5.根据权利要求1或2所述的方法,其中用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为700至1100μm。

6.根据权利要求1或2所述的方法,其中用于分离筛下料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为120至250μm。

7.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述辊式破碎机的间隙宽度比用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸大50至800μm,其中所述辊式破碎机的间隙宽度为形成辊式破碎机的间隙的两个表面之间的最小距离。

8.根据权利要求1或2所述的方法,其中将筛下料级分的超吸收性聚合物颗粒再循环到聚合中。

9.根据权利要求1或2所述的方法,其中使用回转式筛分机将表面后交联的超吸收性聚合物颗粒进行分级。

10.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述超吸收性聚合物颗粒的离心保留容量为至少15g/g。

11.一种用于筛分表面后交联的超吸收性聚合物颗粒的装置,其包括用于将颗粒分级成筛下料、筛中料和筛上料级分的回转式筛分机;用于使筛上料级分解团聚的辊式破碎机;以及用于将解团聚的超吸收性聚合物颗粒再循环到回转式筛分机之前或之中的管线,

其中用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为600至1200μm,

其中用于分离筛下料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为100至300μm。

12.根据权利要求11所述的装置,其中所述辊式破碎机为双齿辊式破碎机。

13.根据权利要求11或12所述的装置,其中所述辊式破碎机的表面粗糙度R_z小于25μm。

14.根据权利要求11或12所述的装置,其中所述辊式破碎机的间隙宽度为1至10mm,其中所述辊式破碎机的间隙宽度为形成辊式破碎机的间隙的两个表面之间的最小距离。

15.根据权利要求11或12所述的装置,其中用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为700至1100μm。

16.根据权利要求11或12所述的装置,其中用于分离筛下料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为120至250μm。

17.根据权利要求11或12所述的装置,其中所述辊式破碎机的间隙宽度比用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸大50至800μm,其中所述辊式破碎机的间隙宽度为形成辊式破碎机的间隙的两个表面之间的最小距离。

制备超吸收性聚合物颗粒的方法

[0001] 本发明涉及一种制备超吸收性聚合物颗粒的方法,所述方法包括:表面后交联;将表面后交联的超吸收性聚合物颗粒进行分级;使用辊式破碎机将分离的筛上料级分进行解团聚;以及将解团聚的筛上料级分再循环至表面后交联的超吸收性聚合物颗粒的分级之前或之中。

[0002] 超吸收性聚合物颗粒用于制备尿布、棉塞、卫生巾和其他卫生用品,还用作保水剂。超吸收性聚合物颗粒通常还称为“吸收性树脂”、“超吸收剂”、“吸水性聚合物”、“吸收性聚合物”、“吸收性胶凝材料”、“亲水性聚合物”或“水凝胶”。

[0003] 超吸收性聚合物颗粒的制备记载于专著″Modern Superabsorbent Polymer Technology″,F.L.Buchholz和A.T.Graham,Wiley-VCH,1998,第71至103页中。

[0004] US 2004/0242761 A1教导了在表面后交联期间形成的团聚物的解团聚,WO 2008/037673 A1公开了一种分离这样的团聚物的方法。

[0005] 本发明的一个目的是提供一种制备具有改善的产品质量的表面后交联的超吸收性聚合物颗粒的方法。

[0006] 该目的通过一种制备超吸收性聚合物颗粒的方法实现,所述方法包括:使包含以下物质的单体溶液或悬浮液聚合,

[0007] a)至少一种烯键式不饱和单体,其带有酸基团且可被至少部分中和,

[0008] b)至少一种交联剂,

[0009] c)至少一种引发剂,

[0010] d)任选地一种或多种可与a)中所述的单体共聚的烯键式不饱和单体,和

[0011] e)任选地一种或多种水溶性聚合物;

[0012] 干燥所得的聚合物凝胶;将所得的聚合物颗粒进行研磨、分级和表面后交联,其中将表面后交联的超吸收性聚合物颗粒分级成筛下料、筛中料(midsize)和筛上料级分,使用辊式破碎机将筛上料级分的超吸收性聚合物颗粒进行解团聚,以及将解团聚的超吸收性聚合物颗粒再循环至表面后交联的超吸收性聚合物颗粒的分级之前或之中。

[0013] 辊式破碎机可以由单辊或多辊组成。辊的表面是光滑的、波纹状的或齿状的。辊式破碎机记载于“Perry's Chemical Engineer's Handbook”,第6版,McGraw-Hill Book Group,第8-26和8-27页中。

[0014] 在本发明的一个优选的实施方案中,使用双齿辊式破碎机。优选地,双齿辊式破碎机的齿具有圆形边缘,使得辊式破碎机主要通过压缩使团聚物解团聚。

[0015] 在本发明的一个更优选的实施方案中,辊式破碎机的辊具有光滑表面。辊式破碎机的辊的表面粗糙度R_z优选小于25μm、更优选小于15μm、最优选小于5μm。粗糙度R_z是轮廓的最大高度,并且记载于DIN EN ISO 4287中。

[0016] 辊式破碎机的间隙宽度优选为0.8至10mm、更优选0.9至5mm、最优选1.0至2mm,其中辊式破碎机的间隙宽度为形成辊式破碎机的间隙的两个表面之间的最小距离。

[0017] 用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸优选为600至1200μm、更优选700至1100μm、最优选800至1000μm。

[0018] 用于分离筛下料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸优选为100至300μm、更优选120至250μm、最优选150至200μm。

[0019] 在本发明的一个优选的实施方案中，辊式破碎机的间隙宽度大于用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸。

[0020] 辊式破碎机的间隙宽度比用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸大优选50至800μm、更优选100至600μm、最优选150至400μm。

[0021] 在本发明的一个优选的实施方案中，用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为600至1200μm，并且辊式破碎机的间隙宽度比用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸大50至800μm；优选地，用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为600至1200μm，并且辊式破碎机的间隙宽度比用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸大100至600μm；更优选地，用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为600至1200μm，并且辊式破碎机的间隙宽度比用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸大150至400μm。

[0022] 在本发明的另一个优选的实施方案中，用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为700至1100μm，并且辊式破碎机的间隙宽度比用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸大50至800μm；优选地，用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为700至1100μm，并且辊式破碎机的间隙宽度比用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸大100至600μm；更优选地，用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为700至1100μm，并且辊式破碎机的间隙宽度比用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸大150至400μm。

[0023] 在本发明的另一个优选的实施方案中，用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为800至1000μm，并且辊式破碎机的间隙宽度比用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸大50至800μm；优选地，用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为800至1000μm，并且辊式破碎机的间隙宽度比用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸大100至600μm；更优选地，用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸为800至1000μm，并且辊式破碎机的间隙宽度比用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸大150至400μm。

[0024] 在本发明的一个优选的实施方案中，将筛下料级分再循环到聚合中和/或使用回转式筛分机(tumbling screen machine)对表面后交联的超吸收性聚合物颗粒进行分级。

[0025] 本发明基于以下发现：可通过使用辊式破碎机使得在吸水性聚合物颗粒的表面后交联期间形成的团聚物容易地解团聚，而对产品质量没有负面影响。在辊式破碎机中，团聚物被破碎而不会被研磨或切割。表面后交联使得聚合物颗粒具有高交联密度的外壳。研磨通过磨损破坏该外壳，并且切割不限于团聚物的解团聚。在辊式破碎机中的破碎期间，团聚物上存在适中的机械应力，使得团聚物可在团聚物的最脆弱的部位发生破裂，而不会使形成团聚物的初级颗粒发生破裂。

[0026] 可通过增加辊式破碎机的间隙宽度和增加循环负载来进一步降低破碎期间的机械应力。过高的间隙宽度导致循环负载过高和分级的过载。循环负载是基于生产速率计再循环的筛上料级分的比率。循环负载可为0.02至0.4。

[0027] 本发明还提供一种用于筛分表面后交联的超吸收性聚合物颗粒的装置，其包括：

用于将颗粒分级成筛下料、筛中料和筛上料级分的回转式筛分机;用于使筛上料级分解团聚的辊式破碎机;以及用于将解团聚的超吸收性聚合物颗粒再循环到回转式筛分机之前或之中的管线。

[0028] 在本发明的一个优选的实施方案中,使用双齿辊式破碎机。优选地,双齿辊式破碎机的齿具有圆形边缘。

[0029] 辊式破碎机的辊的表面粗糙度R_z优选小于25μm、更优选小于15μm、最优选小于5μm。粗糙度R_z是轮廓的最大高度,并且记载于DIN EN ISO 4287中。

[0030] 辊式破碎机的间隙宽度优选为0.8至10mm、更优选0.9至5mm、最优选1.0至2mm,其中辊式破碎机的间隙宽度为形成辊式破碎机的间隙的两个表面之间的最小距离。

[0031] 用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸优选为600至1200μm、更优选700至1100μm、最优选800至1000μm。

[0032] 用于分离筛下料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸优选为100至300μm、更优选120至250μm、最优选150至200μm。

[0033] 在本发明的一个优选的实施方案中,辊式破碎机的间隙宽度大于用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸。

[0034] 辊式破碎机的间隙宽度比用于分离筛上料级分和筛中料级分的筛子的筛孔尺寸大优选50至800μm、更优选100至600μm、最优选150至400μm。

[0035] 下文中详细描述了超吸收性聚合物颗粒的制备:

[0036] 超吸收性聚合物颗粒通过使单体溶液或悬浮液聚合而制备,并且其通常是水不溶性的。

[0037] 单体a)优选是水溶性的,即在23℃下在水中的溶解度通常为至少1g/100g水、优选至少5g/100g水、更优选至少25g/100g水,并且最优选至少35g/100g水。

[0038] 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。特别优选的单体为丙烯酸和甲基丙烯酸。非常特别优选丙烯酸。

[0039] 其他合适的单体a)为例如烯键式不饱和磺酸,如苯乙烯磺酸和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)。

[0040] 杂质会对聚合造成显著影响。因此,所用的原料应具有高且恒定的纯度。因此,特别地纯化单体a)通常是有利的。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中。合适的单体a)为例如根据WO 2004/035514 A1纯化的丙烯酸,其包含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%的马来酸酐、0.0003重量%的二丙烯酸和0.0050重量%的氢醌单甲基醚。

[0041] 丙烯酸和/或其盐在单体a)的总量中的比例优选为至少50mol%、更优选至少90mol%、最优选至少95mol%。

[0042] 单体a)通常包含阻聚剂作为储存稳定剂,优选氢醌单醚。

[0043] 单体溶液包含优选最高达250重量ppm、优选至多130重量ppm、更优选至多70重量ppm,并且优选至少10重量ppm、更优选至少30重量ppm并且特别是约50重量ppm的氢醌单醚,在每种情况下基于未中和的单体a)计。例如,单体溶液可通过使用带有酸基团的烯键式不饱和单体与适当含量的氢醌单醚来制备。

[0044] 优选的氢醌单醚为氢醌单甲基醚(MEHQ)和/或α-生育酚(维生素E)。

[0045] 合适的交联剂b)为具有至少两个适于交联的基团的化合物。这样的基团为例如可自由基聚合到聚合物链中的烯键式不饱和基团,以及可与单体a)的酸基团形成共价键的官能团。此外,可与单体a)的至少两个酸基团形成配位键的多价金属盐也适合作为交联剂b)。

[0046] 交联剂b)优选为具有至少两个可自由基聚合至聚合物网络的可聚合基团的化合物。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中所记载的;二丙烯酸酯和三丙烯酸酯,如EP 0 547 847 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中所记载的;混合的丙烯酸酯,其除了丙烯酸酯基团外,还包含其他烯键式不饱和基团,如DE 103 31 456 A1和DE 103 55 401 A1中所记载的;或交联剂混合物,如例如DE 195 43 368 A1、DE 196 46 484 A1、WO 90/15830 A1和WO 2002/032962 A2中所记载的。

[0047] 优选的交联剂b)为季戊四醇三烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷、亚甲基双甲基丙烯酰胺、15重乙氧基化的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。

[0048] 非常特别优选的交联剂b)是与丙烯酸或甲基丙烯酸进行酯化而得到二丙烯酸酯或三丙烯酸酯的多乙氧基化和/或多丙氧基化的丙三醇,例如WO 2003/104301 A1中所记载的。3重至10重乙氧基化丙三醇的二丙烯酸酯和/或三丙烯酸酯是特别有利的。非常特别优选1重至5重乙氧基化和/或丙氧基化丙三醇的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯。最优选3重至5重乙氧基化和/或丙氧基化丙三醇的三丙烯酸酯,特别是3重乙氧基化丙三醇的三丙烯酸酯。

[0049] 交联剂b)的量优选为0.05重量%至1.5重量%、更优选0.1重量%至1重量%且最优选0.2重量%至0.6重量%,在每种情况下基于单体a)计。随着交联剂含量增加,离心保留容量(CRC)降低,并且在21.0g/cm^{2}压力下的吸收经过最大值。

[0050] 所用的引发剂c)可为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二硫酸钠/抗坏血酸、过氧化氢/抗坏血酸、过二硫酸钠/亚硫酸氢钠以及过氧化氢/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,例如过二硫酸钠/过氧化氢/抗坏血酸。然而,所用的还原组分优选为2-羟基-2-磺基乙酸二钠,或者2-羟基-2-亚磺基乙酸二钠、2-羟基-2-磺基乙酸二钠和亚硫酸氢钠的混合物。这样的混合物可作为**Brüggolite®** FF6和**Brüggolite®** FF7(Brüggemann Chemicals;Heilbronn;Germany)获得。

[0051] 可与带有酸基团的烯键式不饱和单体a)共聚的烯键式不饱和单体d)为例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、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。

[0052] 所用的水溶性聚合物e)可为聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、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。

[0053] 通常,使用单体水溶液。单体溶液的水含量优选为40重量%至75重量%、更优选45

重量％至70重量％且最优选50重量％至65重量％。还可使用单体悬浮液，即含有过量单体a)(例如丙烯酸钠)的单体溶液。随着水含量增加，随后干燥中的能量需求升高，而随着水含量下降，聚合热只能不充分地移除。

[0054] 为了最佳作用，优选的阻聚剂需要溶解氧。因此，单体溶液可在聚合之前通过惰性化除去溶解氧，即，通入惰性气体，优选氮气或二氧化碳。优选在聚合之前将单体溶液的氧含量降低至小于1重量ppm、更优选小于0.5重量ppm、最优选小于0.1重量ppm。

[0055] 为更好的控制聚合反应，可任选地向单体溶液或悬浮液或向其原料中加入所有已知的螯合剂。合适的螯合剂为例如磷酸、二磷酸、三磷酸、多磷酸、柠檬酸、酒石酸或其盐。

[0056] 其他合适的实例为亚氨基二乙酸、羟乙基亚氨基二乙酸、次氮基三乙酸、次氮基三丙酸、乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸、N,N-双(2-羟乙基)甘氨酸和反式-1,2-二氨基环己烷四乙酸及其盐。基于单体a)计，用量通常为1至30 000ppm、优选10至1 000ppm、优选20至600ppm、更优选50至400ppm、最优选100至300ppm。

[0057] 使单体溶液或悬浮液聚合。合适的反应器为例如捏合反应器或带式反应器。在捏合机中，将在单体水溶液或悬浮液的聚合中形成的聚合物凝胶通过例如反向旋转搅拌器轴连续地粉碎，如WO 2001/038402 A1中所记载的。在带上的聚合记载于例如DE 38 25 366 A1和US 6,241,928中。在带式反应器中的聚合形成了聚合物凝胶，其必须在另一方法步骤中例如在挤出机或捏合机中粉碎。

[0058] 为改善干燥特性，可另外地将通过捏合机获得的粉碎的聚合物凝胶进行挤出。

[0059] 然而，还可使单体水溶液液滴化，并使获得的液滴在加热的载气流中聚合。此处可将聚合和干燥的方法步骤进行结合，如WO 2008/040715 A2和WO 2008/052971 A1中所记载的。

[0060] 所得聚合物凝胶的酸基团通常已被部分中和。优选在单体阶段进行中和。这通常通过混入水溶液形式或优选还以固体形式的中和剂来完成。中和度优选为50mol％至90mol％、更优选60mol％至85mol％并且最优选65mol％至80mol％，为此可使用常规中和剂，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及其混合物。还可使用铵盐替代碱金属盐。特别优选的碱金属为钠和钾，但非常特别优选氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠及其混合物。

[0061] 然而，还可在聚合之后、在聚合中形成的聚合物凝胶的阶段进行中和。还可通过实际上在聚合之前向单体溶液中加入一部分的中和剂，并仅在聚合之后、在聚合物凝胶阶段设定所期望的最终中和度来中和最高达40mol％、优选10mol％至30mol％且更优选15mol％至25mol％的酸基团。当聚合物凝胶在聚合之后被至少部分地中和时，优选通过例如挤出机机械地粉碎聚合物凝胶，在这种情况下，可将中和剂喷雾、喷洒或倾倒于聚合物凝胶上，然后小心地混入。为此，可将获得的凝胶团块反复挤出以均质化。

[0062] 将所得的聚合物凝胶进行干燥。干燥器不受任何限制。然而，优选使用带式干燥器进行聚合物凝胶的干燥，直至残余水分含量优选为0.5重量％至10重量％、更优选1重量％至7重量％并且最优选2重量％至5重量％，残余水分含量通过EDANA推荐的测试方法No.WSP 230.2-05"Mass Loss Upon Heating"测定。在残余水分含量过高的情况下，干燥的聚合物凝胶具有过低的玻璃化转变温度T_g而可能难以进一步加工。在残余水分含量过低的情况下，干燥的聚合物凝胶太脆，并且在随后的研磨步骤中，获得不期望地大量的具有过小粒径

的聚合物颗粒(“细粉”)。凝胶在干燥之前的固含量优选为25重量%至90重量%、更优选35重量%至70重量%且最优选40重量%至60重量%。然而,流化床干燥器或桨式干燥器也可任选地用于干燥目的。

[0063] 随后,将干燥的聚合物凝胶进行研磨并分级。用于研磨的设备通常可以是单级或多级的辊式研磨机(优选二级或三级的辊式研磨机)、销棒式研磨机、锤式研磨机或振动式研磨机。

[0064] 作为产物级分移除的聚合物颗粒的平均粒径优选为至少200μm、更优选250至600μm并且非常特别地为300至500μm。产物级分的平均粒径可通过EDANA推荐的测试方法No.WSP 220.2-05″Particle Size Distribution″测定,其中筛分级分的质量比以累积形式作图,并且平均粒径以图示的方式确定。本文中的平均粒径为产生累积50重量%的筛孔尺寸的值。

[0065] 粒径为至少150μm的颗粒的比例优选为至少90重量%、更优选至少95重量%、最优选至少98重量%。

[0066] 具有过小粒径的聚合物颗粒降低了盐水导流率(SFC)。因此,过小的聚合物颗粒(“细粉”)的比例应当低。

[0067] 因此,过小的聚合物颗粒通常被移除,并再循环到方法中。这优选在聚合之前、聚合期间或聚合之后不久(即在干燥聚合物凝胶之前)进行。可将过小的聚合物颗粒在再循环之前或再循环期间用水和/或水性表面活性剂润湿。

[0068] 还可在随后的方法步骤中,例如在表面后交联或另一涂覆步骤之后,移除过小的聚合物颗粒。在这种情况下,再循环的过小的聚合物颗粒为表面后交联的或以另一种方式(例如使用气相二氧化硅)涂覆的。

[0069] 当使用捏合反应器进行聚合时,优选在聚合的后三分之一期间加入过小的聚合物颗粒。

[0070] 当过小的聚合物颗粒在非常早的阶段加入时,例如实际上加入单体溶液时,这会降低所得的超吸收性聚合物颗粒的离心保留容量(CRC)。然而,这可以通过例如调节交联剂b)的用量来弥补。

[0071] 当过小的聚合物颗粒在非常晚的阶段加入时,例如直至连接在聚合反应器的下游的设备(例如挤出机)才加入时,过小的聚合物颗粒可能难以纳入到所得的聚合物凝胶中。然而,未充分纳入的过小的聚合物颗粒在研磨期间再次从干燥的聚合物凝胶中脱离,因此在分级过程中再次被移除,从而增加了再循环的过小的聚合物颗粒的量。

[0072] 粒径为至多850μm的颗粒的比例优选为至少90重量%、更优选至少95重量%、最优选至少98重量%。

[0073] 粒径为至多600μm的颗粒的比例优选为至少90重量%、更优选至少95重量%、最优选至少98重量%。

[0074] 过大粒径的聚合物颗粒降低了自由溶胀率。因此,过大的聚合物颗粒的比例应同样小。

[0075] 因此,过大的聚合物颗粒通常被移除,并再循环到干燥的聚合物凝胶的研磨中。

[0076] 为改善特性,随后将聚合物颗粒进行表面后交联。合适的表面后交联剂为包含可与聚合物颗粒的至少两个酸基团形成共价键的基团的化合物。合适的化合物为例如多官能

胺、多官能酰胺基胺、多官能环氧化物，如EP 0 083 022 A2、EP 0 543 303 A1和EP 0 937 736 A2中所记载的；二官能醇或多官能醇，如DE 33 14 019 A1、DE 35 23 617 A1和EP 0 450 922 A2中所记载的；或β-羟基烷基酰胺，如DE 102 04 938 A1和US 6,239,230中所记载的。

[0077] 另外记载的合适的表面后交联剂为DE 40 20 780 C1中的环状碳酸酯；DE 198 07 502 A1中的2-噁唑烷酮及其衍生物，例如2-羟乙基-2-噁唑烷酮；DE 198 07 992 C1中的双-2-噁唑烷酮和多-2-噁唑烷酮；DE 198 54 573 A1中的2-氧代四氢-1,3-噁嗪及其衍生物；DE 198 54 574 A1中的N-酰基-2-噁唑烷酮；DE 102 04 937 A1中的环状脲；DE 103 34 584 A1中的双环酰胺缩醛；EP 1 199 327 A2中的氧杂环丁烷和环状脲；以及WO 2003/031482 A1中的吗啉-2,3-二酮及其衍生物。

[0078] 优选的表面后交联剂为碳酸亚乙酯、乙二醇二缩水甘油醚、聚酰胺与环氧氯丙烷的反应产物，以及丙二醇和1,4-丁二醇的混合物。

[0079] 非常特别优选的表面后交联剂为2-羟乙基噁唑烷-2-酮、噁唑烷-2-酮和1,3-丙二醇。

[0080] 此外，还可使用包含其他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中所记载的。

[0081] 表面后交联剂的量优选为0.001重量％至2重量％、更优选0.02重量％至1重量％且最优选0.05重量％至0.2重量％，在每种情况下基于聚合物颗粒计。

[0082] 在本发明的一个优选的实施方案中，在表面后交联之前、期间或之后，除表面后交联剂以外，还将多价阳离子施用于颗粒表面。

[0083] 可用于本发明的方法中的多价阳离子为例如，二价阳离子，如锌、镁、钙、铁和锶的阳离子；三价阳离子，例如铝、铁、铬、稀土和锰的阳离子；四价阳离子，例如钛和锆的阳离子。可用的抗衡离子为氯离子、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。除金属盐外，还可使用多胺作为多价阳离子。

[0084] 多价阳离子的用量为例如0.001重量％至1.5重量％、优选0.005重量％至1重量％且更优选0.02重量％至0.8重量％，在每种情况下基于聚合物颗粒计。

[0085] 通常以这样的方式进行表面后交联：将表面后交联剂的溶液喷雾到干燥的聚合物颗粒上。在喷雾施用之后，将经表面后交联剂涂覆的聚合物颗粒进行热干燥，并且表面后交联反应可在干燥之前或干燥期间发生。

[0086] 表面后交联剂的溶液的喷雾施用优选在具有移动的混合工具的混合器(例如螺杆混合器、盘式混合器和桨式混合器)中进行。特别优选卧式混合器例如桨式混合器，非常特别优选立式混合器。卧式混合器与立式混合器之间的区别在于混合轴的位置，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。合适的混合器为例如卧式**Pflugschar®** 犁铧混合器(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;USA)和Schugi **Flexomix®** (Hosokawa Micron BV;Doetinchem;the Netherlands)。然而，还可在流化床中喷雾表面后交联剂溶液。

[0087] 表面后交联剂通常以水溶液的形式使用。可通过非水性溶剂的含量和溶剂的总量来调节表面后交联剂在聚合物颗粒中的渗透深度。

[0088] 当仅使用水作为溶剂时，有利地加入表面活性剂。这改善了润湿特性并降低了形成团块的倾向。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，其中以质量计的混合比优选为20:80至40:60。

[0089] 优选在接触式干燥器、更优选桨式干燥器、最优选盘式干燥器中进行表面后交联。合适的干燥器为例如Hosokawa **Bepex®** 卧式桨式干燥器(Hosokawa Micron GmbH;Leingarten;Germany)、Hosokawa **Bepex®** 盘式干燥器(Hosokawa Micron GmbH;Leingarten;Germany)和Nara桨式干燥器(NARA Machinery Europe;Frechen;Germany)。此外，还可使用流化床干燥器。

[0090] 可在混合器本身中通过加热夹套或吹入暖空气进行表面后交联。同样合适的是下游干燥器，例如箱式干燥器、旋转管式炉或可加热的螺杆。在流化床干燥器中进行混合和干燥是特别有利的。

[0091] 优选的表面后交联温度范围为100℃至250℃、优选110℃至220℃、更优选120℃至210℃且最优选130℃至200℃。在该温度下在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，并且通常至多60分钟。

[0092] 随后，再次将表面后交联的聚合物颗粒进行分级，其中将过小和/或过大的聚合物颗粒移除并再循环到该方法中。

[0093] 为进一步改善特性，可将表面后交联的聚合物颗粒进行涂覆或再润湿。

[0094] 优选在30℃至80℃、更优选35℃至70℃、最优选40℃至60℃下进行再润湿。在过低的温度下，超吸收性聚合物颗粒易于形成团块，而在较高的温度下，水已经显著蒸发。用于再润湿的水的量优选为1重量％至10重量％、更优选2重量％至8重量％且最优选3重量％至5重量％。再润湿增加了聚合物颗粒的机械稳定性，并降低了它们带静电的倾向。

[0095] 适用于改善自由溶胀率和盐水导流率(SFC)的涂料为例如无机惰性物质，例如水不溶性金属盐、有机聚合物、阳离子聚合物和二价或多价金属阳离子。适用于灰尘粘结的涂料为例如多元醇。适用于抵消聚合物颗粒的不期望的结块倾向的涂料为例如气相二氧化硅(例如 **Aerosil®** 200)和表面活性剂(例如 **Span®** 20)。

[0096] 通过本发明的方法制备的超吸收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、更优选至少22g/g、特别优选至少24g/g且最优选至少26g/g。超吸收性聚合物颗粒的离心保留容量(CRC)通常小于60g/g。离心保留容量(CRC)通过EDANA推荐的测试方法No.NWSP 241.0.R2(15)"Determination of the Fluid Retention Capacity in Saline Solution by Gravimetric Measurement Following Centrifugation"测定。

[0097] 通过本发明的方法制备的超吸收性聚合物颗粒的高负载下的吸收(AUHL)通常为至少15g/g、优选至少20g/g、更优选至少22g/g、特别优选至少24g/g且最优选至少26g/g。超吸收性聚合物颗粒的高负载下的吸收(AUHL)通常小于35g/g。高负载下的吸收(AUHL)通过EDANA推荐的测试方法No.WSP NWSP 242.0.R2"Gravimetric Determination of Absorption Against Pressure"且在49.2g/cm^{2}的压力下测定。

[0098] 方法：

[0099] 除非另有说明，测量应在23±2℃的环境温度和50±10％的相对大气湿度下进行。在测量之前将吸水性聚合物充分混合。

[0100] 离心保留容量(CRC)

[0101] 吸水性聚合物颗粒的离心保留容量通过EDANA推荐的测试方法No.NWSP 241.0.R2(15)"Determination of the Fluid Retention Capacity in Saline Solution by Gravimetric Measurement Following Centrifugation"测定，其中对于较高的离心保留容量值，必须使用较大的茶包(tea bag)。

[0102] 高负载下的吸收(AUHL)

[0103] 吸水性聚合物颗粒的高负载下的吸收通过EDANA推荐的测试方法No.WSP NWSP 242.0.R2"Gravimetric Determination of Absorption Against Pressure"且在49.2g/cm^2的压力下测定。

[0104] 盐水导流率(SFC)

[0105] 如EP 0 640 330 A1中所记载的，盐水导流率测定为吸水性聚合物颗粒的溶胀凝胶层的凝胶层渗透性，但是将在前述专利申请第19页和图8中所述的装置进行了改造，使得不再使用玻璃熔块(40)，柱塞(39)由与圆筒(37)相同的聚合物材料构成，并且现在包括21个直径为9.65mm的孔，每个孔均匀分布在整个接触面上。测量的步骤和评估与EP 0 640 330 A1保持一致。自动记录流速。

[0106] 盐水导流率(SFC)计算如下：

[0107] SFC[cm^3s/g]＝(Fg(t＝0)x L0)/(d x A x WP)，

[0108] 其中Fg(t＝0)为NaCl溶液的流速，以g/s计，其通过对流量测定的Fg(t)数据进行线性回归分析通过外推至t＝0获得，L0为凝胶层的厚度，以cm计，d为NaCl溶液的密度，以g/cm^3计，A为凝胶层的表面积，以cm^2计，WP为凝胶层上的静水压，以dyn/cm^2计。

实施例

[0109] 实施例1

[0110] 通过连续混合去离子水、50重量％的氢氧化钠溶液和丙烯酸，制备了丙烯酸/丙烯酸钠溶液，使得中和度相当于71mol％。单体溶液的固含量为41.5重量％。

[0111] 使用3重乙氧基化丙三醇三丙烯酸酯作为交联剂。交联剂的量为每吨单体溶液1.06kg。

[0112] 通过加入1.3kg 0.25重量％的过氧化氢水溶液、1.54kg 27重量％的过二硫酸钠水溶液和1.4kg 1重量％的抗坏血酸水溶液引发自由基聚合，各自基于每吨单体溶液计。

[0113] 单体溶液的通过量为18t/h。单体溶液在进料时的温度为30℃。

[0114] 将各组分以如下量连续计量加入到容量为6.3m^3的连续捏合反应器(LIST AG，Arisdorf，Switzerland)中：

[0115]

18 t/h	**单体溶液**
19.08 kg/h	**3 重乙氧基化丙三醇三丙烯酸酯**
51.12 kg/h	**过氧化氢溶液/过二硫酸钠溶液**
25.2 kg/h	**抗坏血酸溶液**

[0116] 在交联剂的加入点和引发剂的加入位点之间,将单体溶液用氮气惰性化。

[0117] 在约50%的停留时间之后,另外向反应器中计量加入从制备方法中通过研磨和筛分获得的细粉(1000kg/h)。反应混合物在反应器中的停留时间为15分钟。

[0118] 将所得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使其干燥。

[0119] 研磨干燥的聚合物凝胶,并筛分出150至850μm的粒径级分。

[0120] 所得基础聚合物表现出38.7g/g的离心保留容量(CRC)、7.3g/g的高负载下的吸收(AUL0.7psi)和以下的PSD:

[0121]

>850 μm	**2.5 重量%**
300-850 μm	**82.6 重量%**
150-300 μm	**14.1 重量%**
<150 μm	**0.8 重量%。**

[0122] 将所得基础聚合物进行表面后交联:

[0123] 在Schugi **Flexomix®** (Hosokawa Micron B.V.,Doetinchem,the Netherlands)中,将基础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)中在185℃下干燥45分钟。将桨式干燥器用压力为24巴(220℃)的蒸汽加热。

[0124] 将以下量计量加入到Schugi **Flexomix®** 中:

[0125] 7.5t/h 基础聚合物

[0126] 282.75kg/h 表面后交联剂溶液

[0127] 表面后交联剂溶液包含1.59重量%的2-羟乙基-2-噁唑烷酮、1.59重量%的1,3-丙二醇、13.25重量%的1,2-丙二醇、0.08重量%的山梨醇酐单月桂酸酯(**Span®** 20)、11.13重量%的三乳酸铝、51.95重量%的去离子水和20.41重量%的异丙醇。

[0128] 在干燥后,将表面后交联的基础聚合物在**NARA®**桨式冷却器(GMF Gouda,Waddinxveen,the Netherlands)中冷却至约60℃。

[0129] 在冷却后,再次筛分出150至850μm的超吸收性聚合物颗粒(SXL聚合物)。

[0130] 分析SXL聚合物,其表现出30.1g/g的离心保留容量(CRC)、23.4g/g的高负载下的吸收(AUHL)和$52\times10^{-7}cm^3$ s/g的盐水导流率(SFC)。

[0131] 使用具有波纹表面和间隙宽度为0.85mm的辊式破碎机使筛上料级分(SXL筛上料)解团聚(解团聚的SXL聚合物)。将SXL聚合物和解团聚的SXL聚合物合并(SXL产物)。

[0132] 将解团聚的SXL聚合物筛分出150至850μm的粒径级分,并进行分析。结果示于表1中。

[0133] 实施例2

[0134] 重复实施例1。使用具有波纹表面和间隙宽度为1.00mm的辊式破碎机使SXL筛上料解团聚。将解团聚的SXL聚合物筛分出150至850μm的粒径级分,并进行分析。结果示于表1中。

[0135] 实施例3

[0136] 重复实施例1。使用具有波纹表面和间隙宽度为1.20mm的辊式破碎机使SXL筛上料解团聚。将解团聚的SXL聚合物筛分出150至850μm的粒径级分，并进行分析。结果示于表1中。

[0137] 实施例4(比较实施例)

[0138] 重复实施例1。使用具有转子-环筛系统的转子研磨机使SXL筛上料解团聚，该转子-环筛系统具有10mm的圆形孔作为研磨空间边界。将解团聚的SXL聚合物筛分出150至850μm的粒径级分，并进行分析。结果示于表1中。

[0139] 实施例5(比较实施例)

[0140] 重复实施例1。使用具有转子-环筛系统的转子研磨机使SXL筛上料解团聚，该转子-环筛系统具有6mm的圆形孔作为研磨空间边界。将解团聚的SXL聚合物筛分出150至850μm的粒径级分，并进行分析。结果示于表1中。

[0141] 表1:解团聚的SXL筛上料的特性

[0142]

实施例	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]	SFC [10^{-7} cm^3s/g]
1	28.8	22.8	45
2	28.7	22.0	50
3	29.1	22.6	53
4*)	29.9	20.3	22
5*)	30.9	19.5	10

[0143] *)比较实施例