(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101258122 B
(45)授权公告日 2012.03.21

(21)申请号 200680032806.2

(22)申请日 2006.08.31

(30)优先权数据
102005042604.2 2005.09.07 DE

(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.03.07

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2006/065849 2006.08.31

(87)PCT申请的公布数据
WO2007/028751 DE 2007.03.15

(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 M·魏斯曼特尔 M·德马尔科
D·范埃斯布洛克
K·J·珀瑟米尔斯 R·德凯伊

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 刘金辉 林柏楠

(51)Int.Cl.
C07C 51/41(2006.01)
C07C 57/04(2006.01)
B01J 14/00(2006.01)
C08F 20/06(2006.01)
C08F 220/06(2006.01)

(56)对比文件
CN 1569431 A,2005.01.26, 全文.
CN 1656054 A,2005.08.17, 说明书第1页倒数第2段, 第3页第11行－第5页第23行, 第23页第3、5行.

审查员 孟超

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54)发明名称

中和方法

(57)摘要

本发明涉及连续中和方法,其中用碱至少部分中和至少一种烯属不饱和羧酸并且中和溶液的温度低于70℃。本发明还涉及进行该方法的装置。

CN 101258122 B

1. 其中用碱至少部分中和至少一种烯属不饱和羧酸的中和方法，该方法包括连续进行中和并且中和溶液的温度低于 70℃，其中烯属不饱和羧酸的温度为 0 至 40℃，将中和溶液冷却，部分再循环至中和中，在中和中将再循环的中和溶液依次与碱和烯属不饱和羧酸混合。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中将羧酸和 / 或碱用水稀释。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中将 25％至 95％的中和溶液再循环。

4. 根据权利要求 2 的方法，其中将 25％至 95％的中和溶液再循环。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中碱是碱水溶液。

6. 根据权利要求 2 的方法，其中碱是碱水溶液。

7. 根据权利要求 3 的方法，其中碱是碱水溶液。

8. 根据权利要求 4 的方法，其中碱是碱水溶液。

9. 根据权利要求 1 的方法，其中在中和中，将再循环的中和溶液依次与水、碱和烯属不饱和羧酸混合。

10. 根据权利要求 2 的方法，其中在中和中，将再循环的中和溶液依次与水、碱和烯属不饱和羧酸混合。

11. 根据权利要求 3 的方法，其中在中和中，将再循环的中和溶液依次与水、碱和烯属不饱和羧酸混合。

12. 根据权利要求 4 的方法，其中在中和中，将再循环的中和溶液依次与水、碱和烯属不饱和羧酸混合。

13. 根据权利要求 5 的方法，其中在中和中，将再循环的中和溶液依次与水、碱和烯属不饱和羧酸混合。

14. 根据权利要求 6 的方法，其中在中和中，将再循环的中和溶液依次与水、碱和烯属不饱和羧酸混合。

15. 根据权利要求 7 的方法，其中在中和中，将再循环的中和溶液依次与水、碱和烯属不饱和羧酸混合。

16. 根据权利要求 8 的方法，其中在中和中，将再循环的中和溶液依次与水、碱和烯属不饱和羧酸混合。

17. 根据权利要求 5 至 8 和 13 至 16 中任一项的方法，其中烯属不饱和羧酸具有 15 至 25℃的温度和 / 或碱水溶液具有小于 25 重量％的碱含量和 15 至 30℃的温度或碱水溶液具有至少 25 重量％的碱含量和 30 至 50℃的温度和 / 或如果使用的话水具有 15 至 30℃的温度。

18. 根据权利要求 1 至 16 中任一项的方法，其中碱、烯属不饱和羧酸和如果需要的话水的至少一个计量点设计为文丘里流量计。

19. 根据权利要求 17 的方法，其中碱、烯属不饱和羧酸和如果需要的话水的至少一个计量点设计为文丘里流量计。

20. 根据权利要求 5 至 8 和 13 至 16 中任一项的方法，其中碱水溶液是氢氧化钠溶液和 / 或烯属不饱和羧酸是丙烯酸。

21. 根据权利要求 17 的方法，其中碱水溶液是氢氧化钠溶液和 / 或烯属不饱和羧酸是丙烯酸。

22. 根据权利要求 5 至 8 和 13 至 16 中任一项的方法，其中碱、烯属不饱和羧酸和如果需要的话水的至少一个计量点设计为文丘里流量计，并且碱水溶液是氢氧化钠溶液和 / 或烯属不饱和羧酸是丙烯酸。

23. 根据权利要求 17 的方法，其中碱、烯属不饱和羧酸和如果需要的话水的至少一个计量点设计为文丘里流量计，并且碱水溶液是氢氧化钠溶液和 / 或烯属不饱和羧酸是丙烯酸。

24. 根据权利要求 1 的方法，其中烯属不饱和羧酸的温度为 5 至 35℃。

25. 根据权利要求 1 的方法，其中烯属不饱和羧酸的温度为 10 至 30℃。

26. 根据权利要求 1 的方法，其中烯属不饱和羧酸的温度为 15 至 25℃。

27. 制备吸水性聚合物的方法，该方法包括根据权利要求 1 至 26 中任一项的中和方法。

中和方法

[0001] 本发明涉及用于烯属不饱和羧酸的连续中和方法以及涉及进行该方法的装置。

[0002] 本发明另外的实施方案可以来自权利要求、说明书和实施例。显然，上文已提及并且将在下文中解释的本发明主题的特征不仅可在每种情况中以指定的组合使用，而且也可在不脱离本发明范围的情况下以其它组合使用。

[0003] 吸水性聚合物尤其是（共）聚合的亲水性单体的聚合物、一种或多种亲水性单体在适合的接枝基质上的接枝（共）聚合物、交联的纤维素醚或淀粉醚、交联的羧甲基纤维素、部分交联的聚氧化烯或可在水性液体中溶胀的天然产物如瓜耳胶衍生物，优选基于部分中和的丙烯酸的吸水性聚合物。这类聚合物作为吸收水溶液的产品用于生产尿布、棉塞、卫生棉和其它卫生用品，但也在商品蔬菜种植业中用作保水剂。

[0004] 吸水性聚合物的制备在例如专论“Modern Superabsorbent PolymerTechnology”，F.L.Buchholz 和 A.T.Graham，Wiley-VCH，1998，或在 Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry，第 6 版，第 35 卷，第 73 页至第 103 页中描述。优选的制备方法是溶液聚合或凝胶聚合。在该技术中，首先制备单体混合物并且将其分批中和，然后转移至聚合反应器中，或实际上最初将其加入至聚合反应器中。在随后的分批或连续方法中，进行反应以得到聚合物凝胶，该聚合物凝胶在搅拌聚合的情况中已经是粉碎形式。随后将聚合物凝胶干燥、研磨并且筛分，然后转移以进行进一步的表面处理。

[0005] 连续聚合方法构成了例如 WO 01/38402 的基础，其中将单体水溶液连续供入具有至少两个轴向平行旋转轴的混合捏和机中。

[0006] 连续凝胶聚合也从 WO 03/004237、WO 03/022896 和 WO 01/016197 中已知。

[0007] 在连续和分批聚合中，在预中和的情况中将丙烯酸分批中和。通常地，在溶液聚合的情况中，将反应物（丙烯酸、水、任选共聚单体和氢氧化钠溶液）在聚合反应器中分批计量加入并且混合。在该步骤中，以非常显著的程度设定聚合的剩余过程以及预期的聚合物性质。通常在该步骤中确定原料聚合物的交联度和中和度。单体的中和度为 0 至 80mol％。在酸性聚合的情况中，通过将氢氧化钠溶液或碳酸钠溶液加入至酸性聚合物凝胶中并且并入其中而使产生的聚合物凝胶通常中和至 50 至 80mol％的程度、优选至 60 至 75mol％的程度。

[0008] 中和方法在例如 EP-A 0 372 706、EP-A 0 574 260、WO 03/051415 和 EP-A 1 470 905 中描述。

[0009] EP-A 0 372 706 描述了三阶段中和方法，其中在第一阶段以将中和度维持在 75 至 100mol％的方式同时计量加入丙烯酸和氢氧化钠溶液，在第二阶段，将中和度升高至 100.1 至 110mol％以水解作为杂质存在于所用丙烯酸中的二丙烯酸，并且在第三阶段，通过进一步加入丙烯酸而建立 20 至 100mol％的中和度。

[0010] EP-A 0 574 260 第 7 页，第 38 行至 41 行中公开了在中和反应中有利地最初装入氢氧化钠溶液，随后在冷却下加入丙烯酸。

[0011] WO 03/051415 教导了制备吸水性聚合物的方法，其中单体溶液的最低温度为 40℃。

[0012] EP-A 1 470 905在实施例中描述了直接在聚合反应器的上游连续中和丙烯酸。由于中和热，温度上升至95℃。

[0013] 已知丙烯酸的反应性非常不同于其盐的反应性，这是聚合过程也极其取决于聚合发生时的pH值的原因。在专论“Modern SuperabsorbentPolymer Technology”，F.L.Buchholz 和 A.T.Graham，Wiley-VCH，1998 的图解说明中或在 Ullmann′s Encyclopedia of Industrial Chemistry，第6版，第35卷，第35页，将聚合速率作为pH值的函数作图。根据所述图，聚合速率在pH 6至7时通过最小值。但是，其相应于通常在适合销售的产品中希望的pH值。该特性通过在所装入的盐形式的单体与生长的自由基链之间发生的导致反应减缓的静电推斥反应来解释，在非常显著的未离解的丙烯酸的情况中不存在）。

[0014] 也已知未中和的丙烯酸可以比预中和体系更容易聚合。但是，在单体浓度升高的情况中该差异减小，特别是因为较高单体浓度抑制了丙烯酸盐的离解。

[0015] 为了考虑反应机制的所有这些细节，在进行反应时通常要综合考虑。

[0016] 通常，丙烯酸的中和度实际上在其进行连续聚合之前确定。分批进行中和。分批中和的优点在于丙烯酸和/或氢氧化钠溶液可以在温度控制下计量加入。这防止了在混合容器中过热和不希望的聚合。中和度根据聚合条件和希望的吸收分布选择，并且如果需要的话，在随后的通常在聚合物凝胶上进行的中和中进行校正。

[0017] 作为先前的分批处理步骤的中和的特定缺点是后勤需求。储存部分中和的丙烯酸的储存罐、器皿或容器的提供以及完整装置需求对该方法的经济可行性具有不利作用。

[0018] 因此，需要连续地进行中和。那么，连续中和可以有利地与连续聚合组合，在该情况中，后勤需求和储存容器的提供是最小化的。但是，由于发生放热，发现连续中和存在问题，因为放热引起不希望的过早聚合。在所有情况中，连续聚合的其它过程受到已经形成的聚合物凝胶的不利作用，尤其是由于在仅设计用于液体输送的管线中的堵塞。

[0019] 本发明的目的是提供连续中和方法，其中可避免出现不希望的高温度峰值。

[0020] 该目的通过其中用碱至少部分中和至少一种烯属不饱和羧酸的中和方法实现，该方法包括连续地进行中和并且中和溶液的温度低于70℃。

[0021] 优选使用烯属不饱和羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。特别优选丙烯酸。

[0022] 在确保与熔点的足够距离的同时，烯属不饱和羧酸的温度通常为0至40℃、优选5至35℃、更优选10至30℃、最优选15至25℃。在使用丙烯酸的情况中，温度在任何情况中不应低于15℃。

[0023] 优选的碱是碱水溶液。碱水溶液是具有碱性反应的所有水溶液，即pH为至少8、优选至少10、更优选至少12、最优选至少14的水溶液。

[0024] 可在含水中和剂中使用的碱性盐优选为碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐以及它们的混合物。也可以使用铵盐代替碱金属盐。作为碱金属，钠和钾是特别优选的，但是非常特别优选氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠以及它们的混合物。通常地，碱水溶液中的碱含量为至少10重量%、优选至少20重量%、更优选至少30重量%、最优选至少40重量%。

[0025] 碱水溶液的温度通常为0至45℃、优选5至40℃、更优选10至35℃、最优选15至

30℃，同时避免过饱和以及由此产生沉淀。

[0026] 当碱水溶液的碱含量为至少 25 重量%时，较高温度是有利的，通常为 10 至 60℃、优选 20 至 55℃、更优选 30 至 50℃、最优选 40 至 45℃。

[0027] 通常选择烯属不饱和羧酸与碱的比例以便在中和之后烯属不饱和羧酸的中和度优选 25 至 85mol%、优先 27 至 80mol%、更优选 27 至 30mol%或 40 至 75mol%。

[0028] 中和度是中和之后中和的烯属不饱和羧酸与中和之前所用的烯属不饱和羧酸总量的摩尔比。

[0029] 连续地进行中和。这指的是将烯属不饱和羧酸和 / 或碱供入中和区并且同时自中和区取出中和的溶液。当然，连续中和方法的启动和停止操作不包括在内。

[0030] 将从中和区连续取出的溶液至少部分地连续转移至聚合中。

[0031] 聚合同样优选连续地进行。

[0032] 中和区是其中在显著程度上发生中和的区域，即其中烯属不饱和酸与碱反应形成盐（中和）的区域。

[0033] 当中和的转化率为至少 90mol%、优选至少 95mol%、更优选至少 98mol%、最优选至少 99mol%时，中和基本完成。转化率可以通过将所释放的中和热与理论放热相比容易地确定。

[0034] 以中和溶液的温度优选低于 60℃、优选低于 50℃、更优选低于 40℃、最优选低于 30℃的方式进行连续中和，该温度是中和后的平均温度，即完全放热后的平均温度。

[0035] 当然，本发明的中和方法也适于制备温度为 70℃及更高的中和溶液。但是，溶液的聚合趋势随温度的升高而升高。

[0036] 中和和聚合之间的距离通常为至少 1m、优选至少 5m、更优选至少 10m、最优选至少 20m 并且通常不大于 100m，该距离是单体溶液直接通过碱计量点与聚合反应器之间时所通过的路径的长度。

[0037] 另外，中和溶液可以用水稀释。用水稀释使中和溶液的固体含量得到调节。固体含量是中和的烯属不饱和羧酸以及如果需要的话过量烯属不饱和羧酸或过量碱的重量比例的总和。中和溶液的固体含量通常为 10 至 80 重量%、优选 20 至 70 重量%、更优选 30 至 60 重量%。

[0038] 水的温度通常为大于 0℃至 40℃、优选 5 至 35℃、更优选 10 至 30℃、最优选 15 至 25℃。

[0039] 有利的是，将中和溶液冷却，在该情况中对可用于冷却的热交换器没有任何限制。将中和溶液冷却至优选低于 50℃、优先低于 40℃、更优选低于 30℃、最优选低于 20℃的温度。该冷却应当与中和反应尽可能接近，因为这样可以避免中和溶液在高温下的高停留时间。

[0040] 优选将水和碱预混合。在该情况中，释放的溶解热实际上可以在中和前例如通过适合的热交换器除去。

[0041] 在本发明特别优选的实施方案中，将中和溶液的一部分再循环至中和中，优选将其冷却。

[0042] 再循环使中和热和溶解热更好地分布并且使混合物中的温度峰值（峰值温度）保持在低值。再循环的中和溶液的比例通常为 25 至 99%、优选 33 至 98%、更优选 50 至 95%、

最优选 80 至 90％，在每种情况中基于中和溶液。

[0043] 烯属不饱和羧酸、碱和如果需要的话水可以在任一点计量加入至再循环的中和溶液中。优选依次计量加入所述液体，特别优选依次计量加入碱和烯属不饱和羧酸，非常特别优选依次计量加入水、碱和烯属不饱和羧酸。

[0044] 有利的是，将至少一种反应物通过两个或更多个分开的加入点计量加入。

[0045] 例如，反应物可以通过 2、3、4、5 或 6 个加入点计量加入，所述加入点优选以使它们具有共同轴线（对于两个加入点）或形成对称星形（对于至少 3 个加入点），并且该轴线或星形与中和溶液的流动方向成直角的方式排列（多重加入点）。

[0046] 特别有利的是，当 2、3 或 4 个多重加入点依次排列时，计量加入碱。

[0047] 分成多个加入点使得产生更均匀的混合和更低的温度峰值，其降低了不希望的聚合的风险。

[0048] 在另外的实施方案中，以进入中和时水包围碱的方式计量加入水和碱。为此，例如可使用插入至彼此中的两个管，在该情况中，通过内管计量加入碱并且通过内管和外管之间的环形间隙计量加入水。

[0049] 有利的是，中和包括作为缓冲容器的另外的容器。

[0050] 示例性的本发明中和示于图 1 中，参考符号具有以下定义：

[0051] Z_1 至 Z_3 反应物 1 至 3 的进料

[0052] A 出口

[0053] B 容器

[0054] P 泵

[0055] R 环形管线

[0056] W 热交换器

[0057] 通过泵 P，中和溶液通过环形管线 R 部分再循环。其余中和溶液通过出口 A 送至其它用途。容器 B 用作缓冲器。50 重量％的氢氧化钠溶液优选通过入口 Z_1 计量加入，丙烯酸优选通过入口 Z_2 计量加入并且水优选通过入口 Z_3 计量加入。

[0058] 为使反应物非常剧烈地混合至再循环的中和溶液中，在混入点处的流动应当是非常湍急的。混入点是特定反应物与再循环的中和溶液的相遇处。

[0059] 在本发明优选的实施方案中，将至少一种反应物计量加入文丘里流量计中；优选将所有反应物计量加入文丘里流量计中；更优选将所有反应物计量加入共同的文丘里流量计中。

[0060] 文丘里流量计是限定长度的管道缩窄，其中压降基本上可逆地转化为动能。为此，截面 F_1 历经区段 L_1 减小至截面 F_2，截面 F_2 历经区段 L_2 保持恒定并且截面 F_2 历经区段 L_3 再次加宽至截面 F_1。截面 F_1 大于截面 F_2 并且长度 L_3 大于长度 L_1。

[0061] 优选将用于中和的反应物计量加入具有截面 F_2 的区段 L_2 的区域中。

[0062] 文丘里流量计的最佳设计本身是本领域技术人员已知的。优选文丘里流量计的设计使得区段 L_2 的区域中的压力小于环境压力（真空输送）和 / 或区段 L_2 的区域中的流动是湍急的，在该情况中，雷诺数应当为至少 1000、优选至少 2000、更优选至少 3000、最优选至少 4000，并且通常小于 10000000。

[0063] 本发明的连续中和方法使聚合敏感性烯属不饱和酸能以特别温和的方式中和。可

靠地防止了可以引起不希望的聚合的局部过热。

[0064] 本发明的连续中和方法也适用于分批聚合方法。例如，图 1 的容器 B 可以用作分批聚合的储存容器。与常规的分批中和相比，连续中和方法能显著改善除热。

[0065] 本发明进一步提供了通过使用由本发明的中和方法制备的中和溶液作为单体溶液来制备吸水性聚合物的方法。

[0066] 优选将本发明的连续中和方法与连续聚合方法组合，在该情况中，优选连续进行所有工艺步骤，例如中和、聚合、干燥、研磨、筛分、后交联和筛分。

[0067] 吸水性聚合物例如通过单体溶液的聚合获得，该单体溶液包含：

[0068] a) 至少一种烯属不饱和羧酸，

[0069] b) 至少一种交联剂，

[0070] c) 如果需要的话，一种或多种可与单体 a) 共聚的烯属不饱和单体和 / 或烯丙式 (allylically) 不饱和单体，和

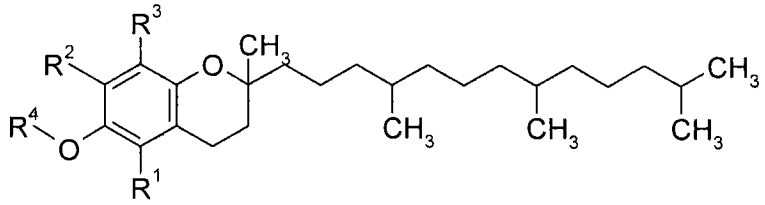
[0071] d) 如果需要的话，单体 a)、b) 和如果适当的话 c) 可以至少部分接枝于其上的一种或多种吸水性聚合物。

[0072] 适合的烯属不饱和羧酸 a) 是例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。特别优选的单体是丙烯酸和甲基丙烯酸。非常特别优选丙烯酸。

[0073] 单体 a)、特别是丙烯酸优选包含至多 0.025 重量％的氢醌单醚。优选的氢醌单醚是氢醌单甲醚 (MEHQ) 和 / 或生育酚。

[0074] 生育酚指的是下式化合物：

[0075]



[0076] 其中，R^1 是氢或甲基，R^2 是氢或甲基，R^3 是氢或甲基并且 R^4 是氢或具有 1 至 20 个碳原子的酰基。

[0077] 优选的 R^4 基团是乙酰基、抗坏血酰基 (ascorbyl)、琥珀酰基、烟酰基以及其它生理上可耐受的羧酸。羧酸可以是单羧酸、二羧酸或三羧酸。

[0078] 优选其中 $R^1 = R^2 = R^3$ = 甲基的 α - 生育酚，尤其是外消旋 α - 生育酚。R^1 更优选是氢或乙酰基。尤其优选 RRR-α - 生育酚。

[0079] 单体溶液包含优选不大于 130ppm 重量、更优选不大于 70ppm 重量、优选不小于 10ppm 重量、更优选不小于 30ppm 重量并且尤其是约 50ppm 重量的氢醌单醚，在每种情况中基于丙烯酸，其中丙烯酸盐按丙烯酸来计算。例如，单体溶液可以使用具有适当氢醌单醚含量的丙烯酸来制备。

[0080] 交联剂 b) 是具有至少两个可聚合基团的化合物，该可聚合基团可以自由基聚合到聚合物网络中。适合的交联剂 b) 是例如在 EP-A-0 530 438 中描述的乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙氧基乙烷，在 EP-A 0 547 847、EP-A 0 559 476、EP-A 0 632 068、WO 93/21237、WO 03/104299、WO03/104300、WO 03/104301 和 DE-A 103 31 450 中描述的二丙烯酸酯和三丙

烯酸酯，在DE-A 103 31 456和WO 04/013064中描述的除丙烯酸酯基团外还包含其它烯属不饱和基团的混合丙烯酸酯，或例如在DE-A 195 43 368、DE-A 196 46 484、WO 90/15830和WO 02/32962中描述的交联剂混合物。

[0081] 适合的交联剂b）特别包括N,N'-亚甲基二丙烯酰胺和N,N'-亚甲基二甲基丙烯酰胺，多元醇的不饱和单羧酸或多羧酸酯如二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，例如丁二醇二丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯，以及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，以及烯丙基化合物，例如（甲基）丙烯酸烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、马来酸二烯丙酯、聚烯丙酯、四烯丙氧基乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基乙二胺、磷酸的烯丙酯以及例如在EP-A 0 343 427中描述的乙烯基膦酸衍生物。适合的交联剂b）进一步包括季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、乙二醇二烯丙基醚、甘油二烯丙基醚、甘油三烯丙基醚、基于山梨醇的聚烯丙基醚，以及其乙氧基化变体。在本发明的方法中，可以使用聚乙二醇的二（甲基）丙烯酸酯，所用的聚乙二醇的分子量为300至1000。

[0082] 但是，特别有利的交联剂b）是下列化合物的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯：3至15重乙氧基化甘油、3至15重乙氧基化三羟甲基丙烷、3至15重乙氧基化三羟甲基乙烷，特别是下列化合物的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯：2至6重乙氧基化甘油或2至6重乙氧基化三羟甲基丙烷、3重丙氧基化甘油、3重丙氧基化三羟甲基丙烷以及3重混合乙氧基化或丙氧基化甘油、3重混合乙氧基化或丙氧基化三羟甲基丙烷、15重乙氧基化甘油、15重乙氧基化三羟甲基丙烷、40重乙氧基化甘油、40重乙氧基化三羟甲基乙烷和40重乙氧基化三羟甲基丙烷。

[0083] 非常特别优选的交联剂b）是例如在WO 03/104301中描述的已经被丙烯酸或甲基丙烯酸酯化成二丙烯酸酯或三丙烯酸酯的多乙氧基化和/或多丙氧基化甘油。3至10重乙氧基化甘油的二丙烯酸酯和/或三丙烯酸酯是特别有利的。非常特别优选1至5重乙氧基化和/或丙氧基化甘油的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯。3至5重乙氧基化和/或丙氧基化甘油的三丙烯酸酯是最优选的。这些对于吸水性聚合物中特别低的残留水平（通常低于10ppm重量）是显著的，并且与相同温度下的水相比，用其生产的吸水性聚合物的水性萃取物的表面张力几乎不变（通常不小于0.068N/m）。

[0084] 交联剂b）的量优选0.01至1重量%、更优选0.05至0.5重量%、最优选0.1至0.3重量%，在每种情况中基于单体a）。

[0085] 可与单体a）共聚的烯属不饱和单体c）的实例是丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、巴豆酰胺、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、丙烯酸二甲基氨基丁酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基新戊酯和甲基丙烯酸二甲基氨基新戊酯。

[0086] 有用的水溶性聚合物d）包括聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉、淀粉衍生物、聚乙二醇或聚丙烯酸，优选聚乙烯醇和淀粉。

[0087] 为实现最佳作用，优选的聚合抑制剂需要溶解的氧气。通常地，单体溶液在聚合之前例如通过使惰性气体（优选氮气）流过它们而基本上除去氧气（惰性化）。其显著减弱了聚合抑制剂的作用。在聚合之前将单体溶液的氧气含量优选降低至小于1ppm重量并且更优选降低至小于0.5ppm重量。

[0088] 适合的原料聚合物的制备以及其它适合的亲水性烯属不饱和单体 d) 在 DE-A 199 41 423、EP-A 0 686 650、WO 01/45758 和 WO 03/104300 中描述。

[0089] 吸水性聚合物通常通过加成聚合单体水溶液并且如果需要的话，随后粉碎水凝胶来获得。适合的制备方法在文献中描述。吸水性聚合物可以例如通过以下操作获得：

[0090] - 在分批方法或管状反应器中进行凝胶聚合并且随后在绞肉机、挤压机或捏和机中进行粉碎 (EP-A-0 445 619、DE-A-198 46 413)

[0091] - 在捏和机中进行加成聚合，同时例如通过逆转式搅拌轴来连续粉碎 (WO 01/38402)

[0092] - 在带上进行加成聚合并且随后在绞肉机、挤压机或捏和机中进行粉碎 (DE-A-38 25 366、US-6,241,928)

[0093] - 乳液聚合，其产生具有相对窄凝胶尺寸分布的珠粒状聚合物 (EP-A-0457 660)

[0094] - 先前已经喷有单体水溶液并且已随后进行光聚合的纺织织物层的原位加成聚合，其通常以连续操作进行 (WO 02/94328、WO 02/94329)。

[0095] 反应优选如例如 WO 01/38402 中描述在捏和机中进行，或如例如 EP-A0 955 086 中描述在带式反应器上进行。

[0096] 中和也可以部分在聚合之后，在水凝胶阶段进行。因此，通过将部分中和剂加入单体溶液中并且仅在聚合之后，在水凝胶阶段设定所需要的最终中和度来使聚合之前中和至多 40mol%、优选 10mol% 至 30mol% 并且更优选 15mol% 至 25mol% 的酸基团。单体溶液可以通过混入中和剂来中和。水凝胶可以例如通过绞肉机机械粉碎，在该情况中，中和剂可以喷雾、喷洒或倾倒于其上，然后小心地混入其中。为此，所得凝胶块可以在绞肉机中重复研磨至均匀。优选将单体溶液中和至最终中和度。

[0097] 然后，将中和的水凝胶用带式干燥机或转鼓式干燥机干燥直至残留含湿量优选低于 15 重量% 并且尤其低于 10 重量%，含水量通过 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association) 推荐的试验方法第 430.2-02 号“含湿量”来确定。如果需要的话，干燥也可以使用流化床干燥机或热犁头混合机进行。为了获得特别白的产物，有利地干燥该凝胶的同时确保快速除去蒸发的水。为此，干燥机温度必须最优化，气体进料和除去必须受控制，并且必须在每种情况中确保足够的通风。凝胶的固体含量越高，干燥自然越简单，并且产物越白。因此，在干燥前凝胶的固体含量优选 30 重量% 至 80 重量%。特别有利的是用氮气或其他非氧化性惰性气体来将干燥机通风。但是，如果需要的话，可以在干燥期间仅简单地降低氧气分压以防止氧化黄化过程。但是，通常充分通风和除去水蒸气也仍可以得到可接受的产物。非常短的干燥时间通常对颜色和产物质量是有利的。

[0098] 优选将干燥的水凝胶研磨并且筛分，有用的研磨装置通常包括辊磨机、针磨机或摆动磨机。筛分的干燥水凝胶的粒度优选小于 1000μm、更优选小于 900μm 并且最优选小于 800μm，并且优选大于 100μm、更优选大于 150μm 并且最优选大于 200μm。

[0099] 非常特别优选的粒度（筛切）为 106 至 850μm。粒度根据 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association) 推荐的试验方法第 420.2-02 号“粒度分布”来确定。

[0100] 然后，优选将原料聚合物表面后交联。适用于该目的的后交联剂是包括两个或更多个能与水凝胶的羧酸盐基团形成共价键的基团的化合物。适合的化合物是例如在 EP-A

0 083 022、EP-A 0 543 303 和 EP-A 0 937 736 中描述的烷氧基甲硅烷基化合物、聚氮丙啶、聚胺、聚酰胺型胺类、二缩水甘油基化合物或聚缩水甘油基化合物，在 DE-C 33 14 019、DE-C 35 23617 和 EP-A 0 450 922 中描述的二官能醇或更多官能醇，或在 DE-A 102 04938 和 US 6,239,230 中描述的 β- 羟基烷基酰胺。

[0101] 另外，作为适合的表面后交联剂，DE-A 40 20 780 描述了环状碳酸酯，DE-A 198 07 502 描述了 2- 噁唑烷酮及其衍生物例如 2- 羟基乙基 -2- 噁唑烷酮，DE-A 198 07 992 描述了二 -2- 噁唑烷酮和聚 -2- 噁唑烷酮，DE-A 198 54573 描述了 2- 氧代四氢 -1,3- 噁嗪及其衍生物，DE-A 198 54 574 描述了 N- 酰基 -2- 噁唑烷酮，DE-A 102 04 937 描述了环脲，DE-A 103 34 584 描述了二环酰胺缩醛，EP-A 1 199 327 描述了氧杂环丁烷和环脲并且 WO03/031482 描述了吗啉 -2,3- 二酮及其衍生物。

[0102] 后交联通常以将表面后交联剂的溶液喷于水凝胶上或干燥原料聚合物粉末上的方式来进行。喷雾之后，将聚合物粉末热干燥，并且交联反应可以在干燥之前或干燥期间进行。

[0103] 用交联剂的溶液进行的喷雾优选在具有移动混合工具的混合机例如螺杆式混合机、桨式混合机、盘式混合机、犁头式混合机和铲式混合机中进行。特别优选立式混合机并且非常特别优选犁头式混合机和铲式混合机。适合的混合机是例如 L ö dige ® 混合机、Bepex ® 混合机、Nauta ® 混合机、Processall ® 混合机和 Schugi ® 混合机。

[0104] 热干燥优选在接触式干燥机、更优选铲式干燥机并且最优选盘式干燥机中进行。适合的干燥机是例如 Bepex ® 干燥机和 Nara ® 干燥机。也可以使用流化床干燥机。

[0105] 干燥可以通过加热夹套或吹入暖空气在混合机自身中实现。同样可以使用下游干燥机例如塔盘式干燥机、旋转管式烘箱或可加热螺杆。也可以例如利用共沸蒸馏作为干燥方法。

[0106] 优选的干燥温度范围为 50 至 250℃、优选范围为 50 至 200℃并且更优选范围为 50 至 150℃。在该温度下在反应混合机或干燥机中的优选停留时间低于 30 分钟并且更优选低于 10 分钟。

[0107] 本发明进一步提供了进行本发明的连续中和方法的装置，该装置包括：

[0108] i) 环形管线 R，

[0109] ii) 至少一个进入环形管线 R 的第一入口 Z_1，

[0110] iii) 至少一个进入环形管线 R 的第二入口 Z_2，

[0111] iv) 至少一个在环形管线 R 中的热交换器 W，该热交换器 W 在流动方向上位于入口 Z_1 和 Z_2 之后，

[0112] v) 至少一个离开环形管线 R 的出口 A，该出口 A 在流动方向上位于热交换器 W 之后，

[0113] vi) 泵 P 和

[0114] vii) 如果需要的话，在热交换器 W 和出口 A 之间的容器 B，

[0115] 其中，至少一个第一入口 Z_1 指的是反应物 1 例如氢氧化钠溶液通过一个或多个入口 Z_1 来提供，并且至少一个第二入口 Z_2 指的是反应物 2 例如丙烯酸通过一个或多个入口 Z_2 来提供。

[0116] 环形管线截面 Q 优选为 20 至 2000cm^2、更优选 80 至 700cm^2、最优选 200 至 500cm^2。环形管线 R 优选具有圆形截面。

[0117] 入口 Z_1 总体具有优选为 1.5 至 100cm^2、更优选 6 至 35cm^2、最优选 15 至 25cm^2 的截面。入口 Z_1 优选具有圆形截面。

[0118] 入口 Z_2 总体具有优选为 1.5 至 100cm^2、更优选 6 至 35cm^2、最优选 15 至 25cm^2 的截面。入口 Z_2 优选具有圆形截面。

[0119] 泵 P 具有优选为 1 至 1000t/h、更优选 10 至 700t/h、最优选 100 至 500t/h 的输送能力。

[0120] 容器 B 具有优选为 1 至 100m^3、更优选 10 至 100m^3、最优选 20 至 50m^3 的体积。

[0121] 入口 Z_1 和 Z_2 优选依次排列，入口 Z_1 优选在流动方向上位于入口 Z_2 之前。

[0122] 入口 Z_1 和 Z_2 之间的距离优选为环形管线截面 Q 的平方根的 10 至 500％、更优选 50 至 300％、最优选 80 至 200％。

[0123] 优选存在至少两个入口 Z_1 和 / 或 Z_2，更优选 2、3、4、5 或 6 个入口 Z_1 和 Z_2，入口 Z_1 和 Z_2 优选以使它们具有共同轴线（对于两个入口 Z_1 和 Z_2）或形成对称星形（对于至少 3 个入口 Z_1 和 Z_2），并且该轴线或星形与中和溶液的流动方向成直角的方式排列（多重加入点）。

[0124] 特别有利的是，依次排列 2、3 或 4 个多重加入点。

[0125] 例如，可以存在至少 8 个入口 Z_1，在该情况中，4 个入口 Z_1 在每种情况中以十字形通向环形管线 R，该至少两组 4 入口 Z_1 依次排列并且相对于彼此偏移。

[0126] 另外，至少一个第三入口 Z_3 可以通向环形管线 R，其中至少一个第三入口 Z_3 指的是反应物 3 例如水通过一个或多个入口 Z_3 来提供，并且入口 Z_3 在流动方向上位于入口 Z_1 之前和 / 或包围入口 Z_1。

[0127] 入口 Z_3 和 Z_1 之间的距离优选为环形管线截面 Q 的平方根的 10 至 500％、更优选 50 至 300％、更优选 80 至 200％。

[0128] 环形管线 R 优选在至少一个入口 Z_1 至 Z_3 处构造为文丘里流量计。

[0129] 入口更优选通向共同的文丘里流量计。

[0130] 装置优选没有死空间，优选的材料是不锈钢，例如根据 DIN 17007 的材料 No. 1. 4541 和 No. 1. 4571。

[0131] 表面应当具有最小糙度。

[0132] 死空间是装置中这样的区域，其中平均停留时间在预期的操作过程中增加。

[0133] 实施例

[0134] 以下实施例的峰值温度用 Fluent 6.0 计算。峰值温度是在系统中出现的最高温度。程序可以例如通过 Fluent Deutschland GmbH，Birkenweg 14a，D-64295 Darmstadt 购买。其它供货商可以在 www. fluent. com 上找到。

[0135] 实施例 1 至 6

[0136] 对于实施例 1 至 6，采取如图 1 中描述的装置。为了计算，将环形管线 R 的直径设定为 20cm，进料 Z_1 至 Z_3 的直径各为 5cm，在进料 Z_3 之前的环形管线 R 中的质量流速为 349t/h，在进料 Z_3 之前的环形管线 R 中的质量流速的温度为 26℃，进料 Z_3 和进料 Z_1 之间的距离为 20cm，进料 Z_1 与进料 Z_2 之间的距离为 20cm，丙烯酸的质量流速为 11.5t/h，50 重量％的

氢氧化钠溶液的质量流速为 8.4t/h 并且水的质量流速为 5t/h。

[0137] 实施例 1 至 3 证明了计量顺序的影响。

[0138] 在实施例 4 至 6 中，预混合氢氧化钠溶液和水。在实施例 5 和 6 中，通过在进入环形管线 R 之前将氢氧化钠溶液 / 水混合物冷却至规定温度来另外补充计算。

[0139] 实施例证明了峰值温度可以如何通过计量顺序而受到影响。

[0140]

实施例	进料			温度			峰值温度
	Z_3	Z_1	Z_2	NaOH	H_2O	AA	
1	H_2O	AA	NaOH	23℃	23℃	23℃	64℃
2	NaOH	H_2O	AA	23℃	23℃	23℃	47℃
3	AA	H_2O	NaOH	23℃	23℃	23℃	64℃
4	-	$NaOH/H_2O$	AA	23℃	23℃	23℃	43℃
5	-	$NaOH/H_2O$	AA	23℃ *)	23℃ *)	15℃	38℃
6	-	$NaOH/H_2O$	AA	15℃ *)	15℃ *)	15℃	35℃

[0141] NaOH :50 重量％的氢氧化钠溶液

[0142] H_2O :水

[0143] AA :丙烯酸

[0144] *) $NaOH/H_2O$ 混合物的温度

[0145] 实施例 7 至 9

[0146] 实施例 7 至 9 类似于实施例 1 至 6 来计算。

[0147] 为了计算实施例 7 至 9，采取的是将 $NaOH/H_2O$ 混合物和丙烯酸计量加入共同的文丘里流量计中。将文丘里流量计的长度设定为 93.2cm，文丘里流量计历经 8.4cm 的距离缩窄至 10cm 的直径，历经 27.6cm 的距离保持 10cm 的直径并且历经 57cm 的距离再加宽至 20cm 的直径。将进料 Z_1 和文丘里流量计缩窄至 10cm 处的位置的距离设定为 5cm，进料 Z_2 和进料 Z_1 的距离为 8cm 并且两个进料 Z_1 和 Z_2 的直径在每种情况中为 3.5cm。两个进料 Z_1 和 Z_2 在每种情况中彼此相对排列，两个进料 Z_1 的连接轴线相对于两个进料 Z_2 的连接轴线旋转 90° 。

[0148] 在实施例 7 至 9 中，另外检查环形管线 R 中的质量流速的影响。因此，在实施例 8 和 9 中，在计算中分别将环形管线 R 中的质量流速减小 50％和 90％。

[0149]

实施例	混合比例	进料		温度		峰值温度
		Z_1	Z_2	$NaOH/H_2O$	AA	
7	1 ： 10	$NaOH/H_2O$	AA	15℃	15℃	27℃
8	1 ： 5	$NaOH/H_2O$	AA	15℃	15℃	46℃
9	1 ： 1	$NaOH/H_2O$	AA	15℃	15℃	69℃

[0150] 该计算也证明了文丘里流量计相对于简单计量的优点（实施例 6 和 7 的比较）。

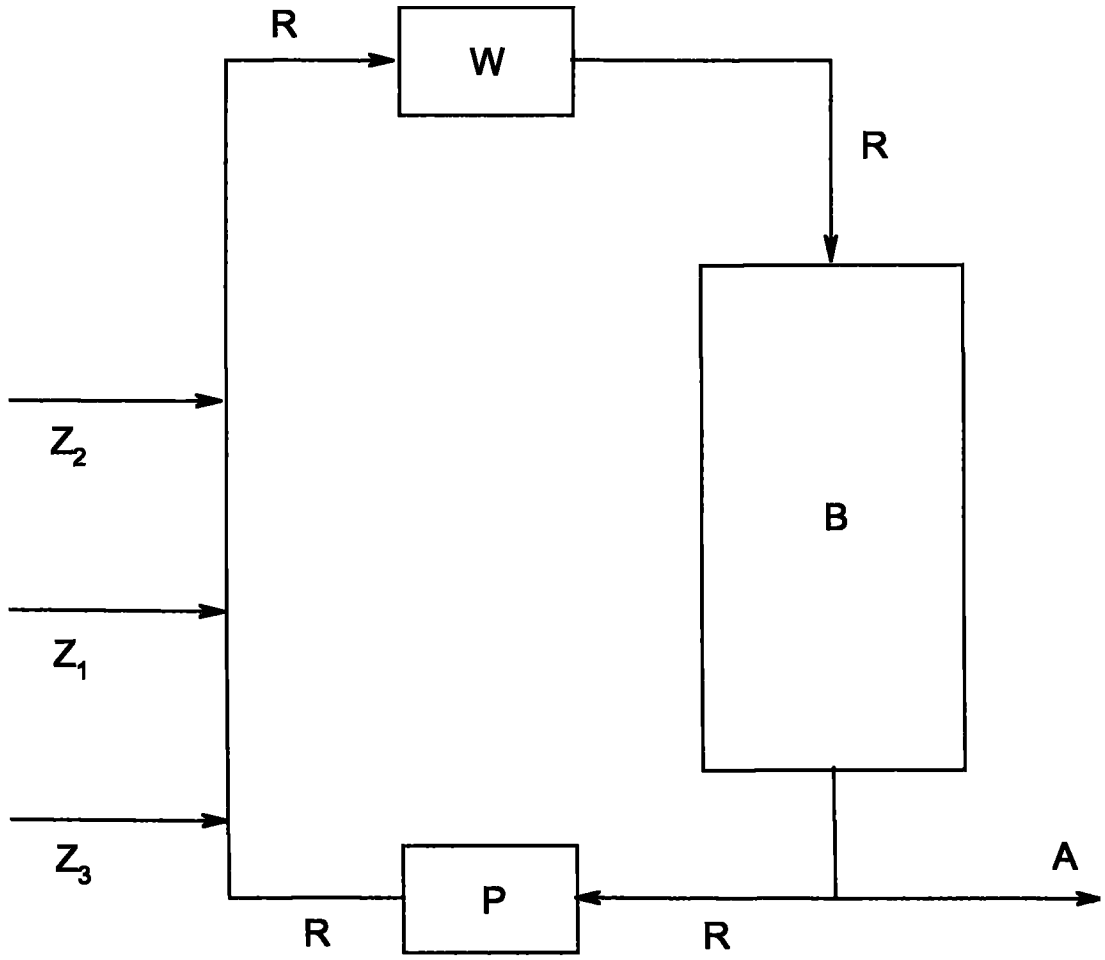


图 1