



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201329109 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：102101112

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 11 日

(51)Int. Cl.：

C08F2/44 (2006.01)

C08F20/06 (2006.01)

A61L15/24 (2006.01)

A61L15/60 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/12

歐洲專利局

12150870.9

(71)申請人：贏創德固賽有限公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：沃霍特 赫伯特 VORHOLT, HERBERT (DE)；魯道夫 亨利 RUDOLPH, HENRY (DE)；史提佛德特 曼佛德 范 STIPHOUDT, MANFRED VAN (DE)；瑞曼 奧明 REIMANN, ARMIN (DE)；榮格 戴立夫 JUNG, DETLEF (DE)；比爾霍斯特 馬丁 W BEERHORST, MARTIN W (DE)；葛如波 漢茲彼得 GRUPE, HEINZ-PETER (DE)；貝克 沃克 BECKER, VOLKER (DE)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：5 共 45 頁

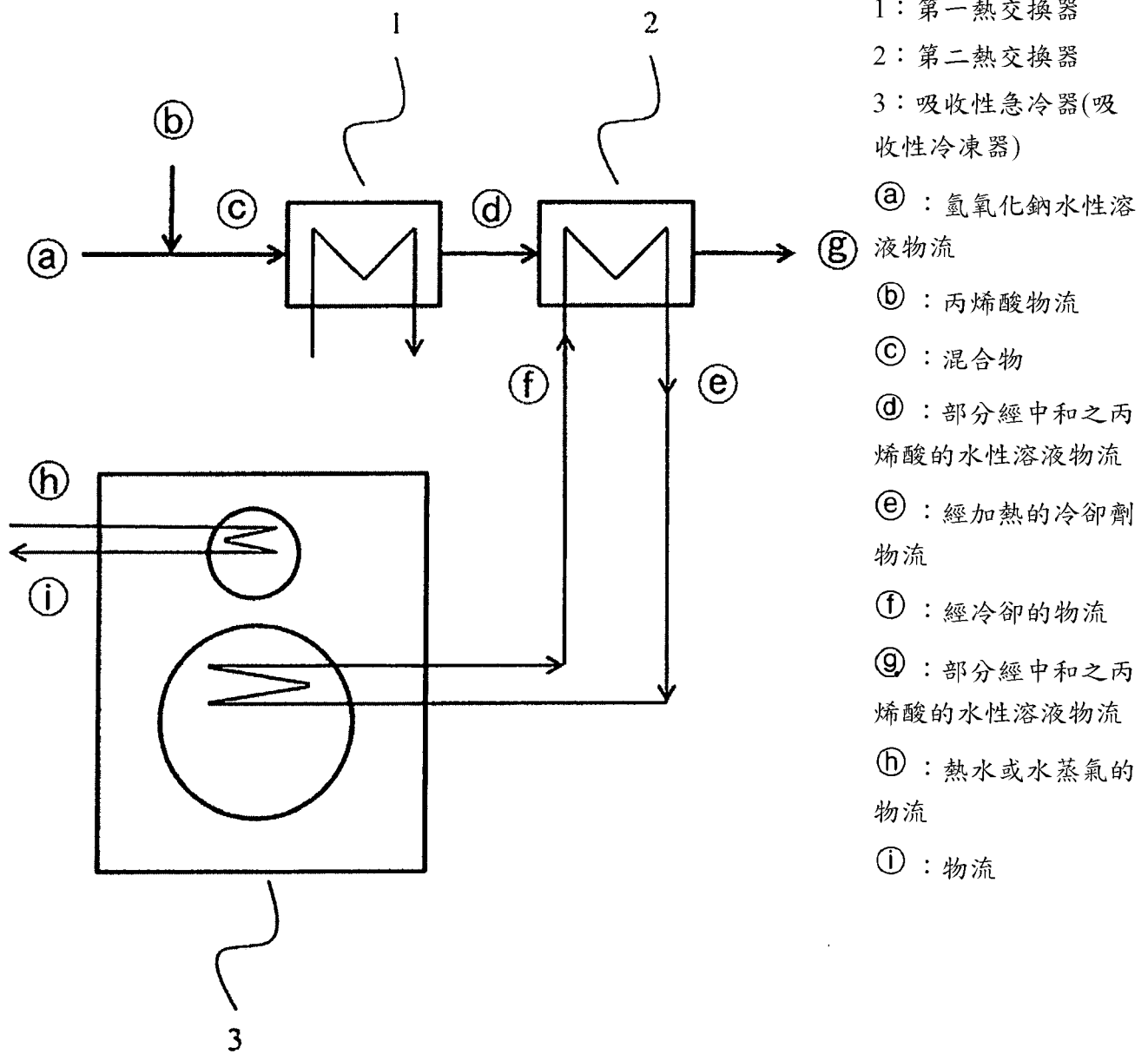
(54)名稱

以吸收性急冷器冷卻經中和的丙烯酸

COOLING NEUTRALIZED ACRYLIC ACID BY MEANS OF AN ABSORPTION CHILLER

(57)摘要

本發明一般而言係關於一種製備吸水性聚合物顆粒之方法，包含以下方法步驟：(i)製備一水性單體溶液，其包含至少部分經中和(neutralized)之具有羧酸基團之單乙烯鍵系(monoethylenically)不飽和單體($\alpha 1$)及至少一交聯劑($\alpha 3$)；(ii)視需要添加一吸水性聚合物之細顆粒至該水性單體溶液；(iii)添加一聚合反應起始劑或一包含二或多種成分之聚合反應起始劑系統之至少一成分至該水性單體溶液；(iv)減少該水性單體溶液之氧含量；(v)進料該水性單體溶液至一聚合反應器中；(vi)於該聚合反應器中聚合該水性單體溶液中的單體，以獲得一聚合物凝膠；(vii)自該聚合反應器排出聚合物凝膠以及視需要地細碎(comminuting)該聚合物凝膠，以獲得聚合物顆粒；(viii)乾燥該聚合物凝膠顆粒；(ix)研磨(grinding)該經乾燥之聚合物凝膠顆粒，以獲得微粒狀吸水性聚合物顆粒；(x)篩分(sizing)該經研磨之吸水性聚合物顆粒；以及(xi)處理該經研磨及篩分之吸水性聚合物顆粒的表面，其中，於方法步驟(i)中，製備該水性單體溶液係包含以下步驟：(ia)藉由混合丙烯酸與氫氧化鈉水性溶液以至少部分中和丙烯酸，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液；(ib)於一熱交換器(2)中使用一冷卻液體冷卻該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液，其中用於該熱交換器中的該冷卻液體係已於一吸收急冷器(3)中加以冷卻，於該急冷器中，該熱交換器(2)中所獲得經加熱的冷卻液體的至少一部分熱，係被真空中冷凍劑液體的蒸發所消耗，其係透過吸收冷凍劑氣體至一吸收劑中而產生。本發明亦關於一種藉由此方法所得到之吸水性聚合物顆粒、一種複合物材料、一種製備複合物材料的方法及由此方法所得到之複合物材料、一種化學產品、及吸水性聚合物顆粒或複合物材料之用途。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201329109 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：102101112

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 11 日

(51)Int. Cl.：

C08F2/44 (2006.01)

C08F20/06 (2006.01)

A61L15/24 (2006.01)

A61L15/60 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/12

歐洲專利局

12150870.9

(71)申請人：贏創德固賽有限公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：沃霍特 赫伯特 VORHOLT, HERBERT (DE)；魯道夫 亨利 RUDOLPH, HENRY (DE)；史提佛德特 曼佛德 范 STIPHOUDT, MANFRED VAN (DE)；瑞曼 奧明 REIMANN, ARMIN (DE)；榮格 戴立夫 JUNG, DETLEF (DE)；比爾霍斯特 馬丁 W BEERHORST, MARTIN W (DE)；葛如波 漢茲彼得 GRUPE, HEINZ-PETER (DE)；貝克 沃克 BECKER, VOLKER (DE)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：5 共 45 頁

(54)名稱

以吸收性急冷器冷卻經中和的丙烯酸

COOLING NEUTRALIZED ACRYLIC ACID BY MEANS OF AN ABSORPTION CHILLER

(57)摘要

本發明一般而言係關於一種製備吸水性聚合物顆粒之方法，包含以下方法步驟：(i)製備一水性單體溶液，其包含至少部分經中和(neutralized)之具有羧酸基團之單乙烯鍵系(monoethylenically)不飽和單體($\alpha 1$)及至少一交聯劑($\alpha 3$)；(ii)視需要添加一吸水性聚合物之細顆粒至該水性單體溶液；(iii)添加一聚合反應起始劑或一包含二或多種成分之聚合反應起始劑系統之至少一成分至該水性單體溶液；(iv)減少該水性單體溶液之氧含量；(v)進料該水性單體溶液至一聚合反應器中；(vi)於該聚合反應器中聚合該水性單體溶液中的單體，以獲得一聚合物凝膠；(vii)自該聚合反應器排出聚合物凝膠以及視需要地細碎(comminuting)該聚合物凝膠，以獲得聚合物顆粒；(viii)乾燥該聚合物凝膠顆粒；(ix)研磨(grinding)該經乾燥之聚合物凝膠顆粒，以獲得微粒狀吸水性聚合物顆粒；(x)篩分(sizing)該經研磨之吸水性聚合物顆粒；以及(xi)處理該經研磨及篩分之吸水性聚合物顆粒的表面，其中，於方法步驟(i)中，製備該水性單體溶液係包含以下步驟：(ia)藉由混合丙烯酸與氫氧化鈉水性溶液以至少部分中和丙烯酸，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液；(ib)於一熱交換器(2)中使用一冷卻液體冷卻該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液，其中用於該熱交換器中的該冷卻液體係已於一吸收急冷器(3)中加以冷卻，於該急冷器中，該熱交換器(2)中所獲得經加熱的冷卻液體的至少一部分熱，係被真空中冷凍劑液體的蒸發所消耗，其係透過吸收冷凍劑氣體至一吸收劑中而產生。本發明亦關於一種藉由此方法所得到之吸水性聚合物顆粒、一種複合物材料、一種製備複合物材料的方法及由此方法所得到之複合物材料、一種化學產品、及吸水性聚合物顆粒或複合物材料之用途。

發明摘要

※ 申請案號： 102101112

※ 申請日： 102. 1. 11

※IPC 分類：

C08P 2/44 (2006.01)
 20/6 (2006.01)
 A61L 15/24 (2006.01)
 5/6 (2006.01)

【發明名稱】 以吸收性急冷器冷卻經中和的丙烯酸
 COOLING NEUTRALIZED ACRYLIC ACID BY
 MEANS OF AN ABSORPTION CHILLER

【中文】

本發明一般而言係關於一種製備吸水性聚合物顆粒之方法，
 包含以下方法步驟：

- (i) 製備一水性單體溶液，其包含至少部分經中和
 (neutralized) 之具有羧酸基團之單乙烯鍵系
 (monoethylenically) 不飽和單體 ($\alpha 1$) 及至少一交
 聯劑 ($\alpha 3$) ；
- (ii) 視需要添加一吸水性聚合物之細顆粒至該水性單體
 溶液；
- (iii) 添加一聚合反應起始劑或一包含二或多種成分之聚
 合反應起始劑系統之至少一成分至該水性單體溶液；
- (iv) 減少該水性單體溶液之氧含量；
- (v) 進料該水性單體溶液至一聚合反應器中；
- (vi) 於該聚合反應器中聚合該水性單體溶液中的單體，以
 獲得一聚合物凝膠；
- (vii) 自該聚合反應器排出聚合物凝膠以及視需要地細碎
 (comminuting) 該聚合物凝膠，以獲得聚合物顆粒；
- (viii) 乾燥該聚合物凝膠顆粒；
- (ix) 研磨 (grinding) 該經乾燥之聚合物凝膠顆粒，以獲
 得微粒狀吸水性聚合物顆粒；
- (x) 篩分 (sizing) 該經研磨之吸水性聚合物顆粒；以及
- (xi) 處理該經研磨及篩分之吸水性聚合物顆粒的表面，
 其中，於方法步驟 (i) 中，製備該水性單體溶液係包含以

下步驟：

(ia) 藉由混合丙烯酸與氫氧化鈉水性溶液以至少部分中和丙烯酸，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液；

(ib) 於一熱交換器（2）中使用一冷卻液體冷卻該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液，其中用於該熱交換器中的該冷卻液體係已於一吸收急冷器（3）中加以冷卻，於該急冷器中，該熱交換器（2）中所獲得經加熱的冷卻液體的至少一部分熱，係被真空中冷凍劑液體的蒸發所消耗，其係透過吸收冷凍劑氣體至一吸收劑中而產生。

本發明亦關於一種藉由此方法所得到之吸水性聚合物顆粒、一種複合物材料、一種製備複合物材料的方法及由此方法所得到之複合物材料、一種化學產品、及吸水性聚合物顆粒或複合物材料之用途。

【英文】

The invention relates generally to a process for the preparation of water-absorbent polymer particles, comprising the process steps of

- (i) preparing an aqueous monomer solution comprising at least partially neutralized, monoethylenically unsaturated monomers bearing carboxylic acid groups ($\alpha 1$) and at least one crosslinker ($\alpha 3$);
- (ii) optionally adding fine particles of a water-absorbent polymer to the aqueous monomer solution;
- (iii) adding a polymerization initiator or at least one component of a polymerization initiator system that comprises two or more components to the aqueous monomer solution;
- (iv) decreasing the oxygen content of the aqueous monomer solution, thereby obtaining a polymer gel;
- (v) charging the aqueous monomer solution into a polymerization reactor;

- (vi) polymerizing the monomers in the aqueous monomer solution in the polymerization reactor;
- (vii) discharging the polymer gel strand out of the polymerization reactor and optionally comminuting the polymer gel thereby obtaining polymer gel particles;
- (viii) drying the polymer gel particles;
- (ix) grinding the dried polymer gel particles thereby obtaining particulate water-absorbent polymer particles;
- (x) sizing the grinded water-absorbent polymer particles; and
- (xi) treating the surface of the grinded and sized water-absorbent polymer particles;

wherein in process step (i) the preparation of the aqueous monomer solution comprises the step of:

- (ia) at least partially neutralizing acrylic acid by mixing acrylic acid with an aqueous solution of sodium hydroxide, thereby obtaining an aqueous solution of the at least partially neutralized acrylic acid;
- (ib) cooling the aqueous solution of the at least partially neutralized acrylic acid with a cooling liquid in a heat exchanger (2), wherein the cooling liquid used in the heat exchanger has been cooled in an absorption chiller (3) in which at least a part of the heat of the heated cooling liquid obtained in the heat exchanger (2) is consumed by the evaporation of a refrigerant liquid in a vacuum that is created by the absorption of a refrigerant vapour into an absorbent.

The invention also relates to water-absorbent polymer particles obtainable by such a process, to a composite material, to a process for the preparation of a composite material, to the composite material obtainable by such a process, to chemical products and to the use of the water-absorbent polymer particles or a composite material.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 第一熱交換器
- 2 第二熱交換器
- 3 吸收性急冷器（吸收性冷凍器）
- ⑨ 氫氧化鈉水性溶液物流
- ⑥ 丙烯酸物流
- ③ 混合物
- ④ 部分經中和之丙烯酸的水性溶液物流
- ⑤ 經加熱的冷卻劑物流
- ① 經冷卻的物流
- ⑨ 部分經中和之丙烯酸的水性溶液物流
- ⑧ 熱水或水蒸氣的物流
- ① 物流

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 以吸收性急冷器冷卻經中和的丙烯酸

COOLING NEUTRALIZED ACRYLIC ACID BY
MEANS OF AN ABSORPTION CHILLER

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種製備吸水性聚合物顆粒之方法、藉由此方法所得到之吸水性聚合物顆粒、一種複合物材料、一種製備複合物材料的方法及由此方法所得到之複合物材料、一種化學產品、及吸水性聚合物顆粒或複合物材料之用途。

【先前技術】

【0002】 超吸收體 (superabsorbers) 係水不可溶之交聯聚合物，其能吸收大量的水性液體，特別是體液，尤其是尿液或血液，而脹大並形成水凝膠，且能在特定壓力下保留此等液體。由於這些特有性質，這些聚合物主要用於併入衛生用品，如嬰兒的尿布、失禁產品 (incontinence products) 或月經帶 (sanitary towel)。

【0003】 超吸收體的製備通常係在交聯劑存在下藉由帶有酸基團之單體的自由基聚合反應所形成，其中可透過單體組合物、交聯劑及聚合條件的選擇、以及聚合反應後所得之水凝膠之加工條件的選擇，來製備具有不同吸收體性質的聚合物 (詳細內容可參考例如『*Modern Superabsorbent Polymer Technology*』，*FL Buchholz*、*GT Graham*、*Wiley-VCH*，1998)。聚合反應後所得之水凝膠通常係經細碎 (comminute)、乾燥以及分類，以獲得聚有良好定義顆粒尺寸分布的微粒狀超吸收體。於另一方法步驟中，這些超吸收劑顆粒通常係經表面交聯，以增進吸收行為。為此目的，該等顆粒係與含表面交聯劑之水性溶液以及視需要的其他添加劑混合，且藉此所得之混合物係經加熱處理以促進該交聯反應。

【0004】 帶有酸基團之單體可在批次方法或連續方法中、在交聯劑存在下聚合。於連續式與批次式聚合反應中，部分經中和 (neutralized) 之丙烯酸通常係用作單體。合適的中和方法係描述

於例如 EP 0 372 706 A2、EP 0 574 260 A1、WO 2003/051415 A1、EP 1 470 905 A1、WO 2007/028751 A1、WO 2007/028746 A1 及 WO 2007/028747 A1 中。

【0005】 EP 0 372 706 A2 揭露一種三階段中和方法，其中於第一階段中，丙烯酸與氫氧化鈉溶液係同時計量以達到 75 至 100 莫耳%的中和程度，且該中和程度係於第二階段中提升至 100.1 至 110 莫耳%，以水解所用丙烯酸中存在作為雜質的二丙烯酸，藉由添加其他的丙烯酸以於第三階段中建立 20 至 100 莫耳%的中和程度。EP 0 574 260 A1 於第 7 頁第 38 至 41 行揭露中和作用有利地涉及起始進料氫氧化鈉溶液，接著添加丙烯酸伴隨著冷卻。WO 2003/051415 A1 教導製備吸水聚合物的方法，其中該單體溶液具有 40°C 的最低溫度。EP 1 470 905 A1 於實施例中描述於聚合反應器上游處立即連續地中和丙烯酸；由於中和作用的熱，溫度提升至 95°C。WO 2007/028751 A1 揭露一種連續式中和作用的方法，其中中和作用過程中發生的最高溫度係最小化。WO 2007/028746 A1 描述一種經連續式監控的中和方法。WO 2007/028747 A1 教導使用預中和之單體溶液製備具不同中和程度之單體溶液。

【0006】 另一種中和丙烯酸的方法係揭露於 WO 2010/003884 A1 中。根據此方法，包含丙烯酸的單體溶液係至少部分經中和的，且藉由冷卻媒介使用間接熱交換器以至少部分移除中和作用的熱，其中熱交換器的比冷卻性能（specific cooling performance）係低於 10 W/cm²。

【0007】 這些中和丙烯酸以及冷卻因此得到的部分經中和之丙烯酸的水性溶液的習知方法，缺點在於製備該超吸收體的整個方法在能量平衡方面仍有改善空間，該方法不僅包含產生中和作用熱的中和作用步驟，亦包含後續方法步驟，例如乾燥自由基聚合作用或表面交聯反應後所得到的微粒狀聚合物凝膠。例如於乾燥與表面交聯步驟中，以蒸氣的形式回收能量，其於整個方法中通常不足以再循環。

【發明內容】

【0008】 一般而言，本發明目的之貢獻係克服製造超吸收體課題中先前技術面臨的缺點。

【0009】 另一目的係提供一種製備吸水性聚合物顆粒的方法，相較於此技術領域中已知的方法，其特徵係在於一較有利的能量平衡。本發明所用之「有利的能量平衡」較佳係意欲描述一種方法，其中於一或多個方法步驟中產生的熱係盡可能地再循環進入需要熱的其他方法步驟中，藉此使必須從外部引入方法中的熱的量最小化。

【0010】 上述目的之解決方法的貢獻係透過一種製備吸水性聚合物顆粒之方法達到，其包含以下方法步驟：

- (i) 製備一水性單體溶液，其包含至少部分經中和之具有羧酸基團之單烯鍵系（monoethylenically）不飽和單體（ $\alpha 1$ ）及至少一交聯劑（ $\alpha 3$ ）；
- (ii) 視需要添加一吸水性聚合物之細顆粒至該水性單體溶液；
- (iii) 添加一聚合反應起始劑或一包含二或多種成分之聚合反應起始劑系統之至少一成分至該水性單體溶液；
- (iv) 減少該水性單體溶液之氧含量；
- (v) 進料該水性單體溶液至一聚合反應器中；
- (vi) 於該聚合反應器中聚合於該水性單體溶液中的單體，以獲得一聚合物凝膠；
- (vii) 將聚合物凝膠束（polymer gel strand）排出該聚合反應器，並視需要細碎（comminute）將聚合物凝膠，以獲得聚合物凝膠顆粒；
- (viii) 乾燥該聚合物凝膠顆粒；
- (ix) 研磨（grind）該經乾燥之聚合物凝膠顆粒，以獲得微粒狀吸水性聚合物顆粒；
- (x) 篩分（sizing）該經研磨之吸水性聚合物顆粒；以及
- (xi) 處理該經研磨及篩分之吸水性聚合物顆粒的表面；

其中，於方法步驟(i)中，製備該水性單體溶液係包含以下步驟：

- (ia) 藉由混合丙烯酸與氫氧化鈉水性溶液以至少部分中和丙烯酸，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液；
- (ib) 於一熱交換器中使用一冷卻液體冷卻該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液，其中用於該熱交換器中的該冷卻液體係已於一吸收性急冷器中加以冷卻，於該急冷器中，該熱交換器(2)中所得之經加熱的冷卻液體的至少一部分熱，係被真空中冷凍劑液體的蒸發所消耗，其係透過吸收冷凍劑氣體至一吸收劑中而產生。

【圖式簡單說明】

【0011】

第 1 圖係根據本發明方法的基本原則的示意圖；

第 2 圖例示一吸收性集冷器的作用模式；

第 3 圖係根據本發明方法之一較佳具體實施態樣的示意圖，其中製備吸水性聚合物顆粒過程中產生的蒸氣係用於操作吸收性急冷器；

第 4 圖例示製備吸水性聚合物顆粒過程中所產生以及用於操作該吸收性急冷器的蒸氣的較佳來源；以及

第 5 圖係根據本發明方法之另一較佳具體實施態樣的示意圖，其中丙烯酸係以二部分引入方法中。

【0012】 本發明之方法較佳係一連續方法，其中該水性單體溶液係連續地提供且連續地餵入至聚合反應器中。所得到之水凝膠係連續地自聚合反應器排出，並在後續方法步驟中連續地細碎、乾燥、研磨並分類。然而，在為例如以下目的時，此連續方法亦可中斷：

- 替換方法設備之特定部件時，例如在使用輸送帶作為聚合反應器時之輸送帶的帶料；
- 清潔方法設備之特定部件時，尤其為了移除槽中或管中的聚合物沉澱物時；或

當必須製備具其他吸收特性之吸水性聚合物顆粒而開始新方法時。

【0013】 根據本發明之較佳吸水性聚合物顆粒係具有根據 WSP 220.2 (『*Word Strategic Partners*』 EDANA 及 INDA 之測試方法) 為 10 至 3000 微米、較佳 20 至 2000 微米且最佳 150 至 850 微米的平均顆粒尺寸。於此，尤佳地，以吸水性聚合物顆粒之總重量計，顆粒尺寸為 300 至 600 微米之聚合物顆粒之含量為至少 30 重量%、特別較佳為至少 40 重量%且最佳為至少 50 重量%。

【0014】 於本發明方法之方法步驟 (i) 中，係製備一種含有至少部分經中和之具有羧酸基團之單烯鍵系不飽和單體 ($\alpha 1$) 及至少一交聯劑 ($\alpha 3$) 的水性單體溶液。

【0015】 較佳的具有羧酸基團之單烯鍵系不飽和單體 ($\alpha 1$) 係 DE 102 23 060 A1 中所載作為較佳單體 ($\alpha 1$) 者，其中丙烯酸係特別較佳的

【0016】 根據本發明之較佳者為，根據本發明方法所製得之吸水性聚合物，以其乾重計，係包含至少 50 重量%、較佳至少 70 重量%且更加至少 90 重量%之具有羧酸基團之單體。根據本發明特別較佳的是，根據本發明方法所製得之吸水性聚合物由至少 50 重量%、較佳至少 70 重量%之丙烯酸所形成，其較佳係經中和達至少 20 莫耳%、特別較佳達至少 50 莫耳%。以水性單體溶液之總重量計，至少部分經中和之具有羧酸基團之單烯鍵系不飽和單體 ($\alpha 1$) 在方法步驟(i)中所提供之水性單體溶液中的濃度較佳為 10 至 60 重量%、更佳 20 至 50 重量%、最佳 30 至 40 重量%。

【0017】 水性單體溶液亦包含單烯鍵系不飽和單體 ($\alpha 2$)，其可與 ($\alpha 1$) 共聚合。較佳之單體 ($\alpha 2$) 係 DE 102 23 060 A1 中所載作為較佳單體 ($\alpha 2$) 者，且特別較佳為丙烯醯胺 (acrylamide)。

【0018】 根據本發明之較佳交聯劑 ($\alpha 3$) 係在一分子中具有至少二個烯鍵系不飽合基團的化合物 (交聯劑類型 I)；具有至少二個可在縮合反應 (condensation) (=縮合反應交聯劑)、加成反應或開環反應中與單體 ($\alpha 1$) 或 ($\alpha 2$) 之官能基團反應之官能基

團的化合物（交聯劑類型 II）；具有至少一個烯鍵系不飽合基團及至少一個可在縮合反應、加成反應或開環反應中與單體（ $\alpha 1$ ）或（ $\alpha 2$ ）之官能基團反應之官能基團的化合物（交聯劑類型 III）；或多價金屬陽離子（交聯劑類型 IV）。從而，使用交聯劑類型 I 之化合物時，聚合物之交聯係透過交聯劑分子之烯鍵系不飽合基團與單烯鍵系不飽和單體（ $\alpha 1$ ）或（ $\alpha 2$ ）之自由基聚合反應而達成；而使用交聯劑類型 II 之化合物及交聯劑類型 IV 之多價金屬陽離子時，聚合物之交聯係分別透過官能基團之縮合反應（交聯劑類型 II）或透過多價金屬陽離子（交聯劑類型 IV）與單體（ $\alpha 1$ ）或（ $\alpha 2$ ）之官能基團之靜電交互作用所達成。使用交聯劑類型 III 之化合物時，聚合物之交聯係藉由烯鍵系不飽合基團之自由基聚合反應，以及交聯劑之官能基團與單體（ $\alpha 1$ ）或（ $\alpha 2$ ）之官能基團間的縮合反應而相應地達成。

【0019】 較佳的交聯劑（ $\alpha 3$ ）係 DE 102 23 060 A1 中所記載之作爲交聯劑類型 I、II、III 及 IV 之交聯劑（ $\alpha 3$ ）的化合物，其中：

- 作爲交聯劑類型 I 之化合物，N,N'-亞甲雙丙烯醯胺（N,N'-methylene bisacrylamide）、聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯（polyethyleneglycol di(meth)acrylates）、氯化三烯丙基甲基銨（triallylmethylammonium chloride）、氯化四烯丙基銨（tetraallylammonium chloride）、以及以每莫耳丙烯酸使用 9 莫耳環氧乙烷所製得之丙烯酸烯丙九乙二醇酯（allylnonaethyleneglycol acrylate）係特別較佳的；以及
- 作爲交聯劑類型 IV 之化合物， $Al_2(SO_4)_3$ 及其水合物係特別較佳的。

【0020】 根據本發明方法製得之較佳的吸水性聚合物分別係藉由下列交聯劑類型、或藉由下列交聯劑類型組合的交聯劑所交聯者：I、II、III、IV、I/II、I/II、I/III、I/IV、I/II/III、I/II/IV、I/III/IV、II/III/IV、II/IV 或 III/IV。

【0021】 更多根據本發明方法製得之較佳吸水性聚合物，係

藉由 DE 102 23 060 A1 中所記載之交聯劑之任一者所交聯而得之聚合物，其中，作為交聯劑類型 I 之交聯劑，特別較佳為 N,N'-亞甲雙丙烯醯胺 (N,N'-methylene bisacrylamide)、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯 (polyethyleneglycol di(meth)acrylates)、氯化三烯丙基甲基銨 (triallylmethylammonium chloride)、氯化四烯丙基銨 (tetraallylammonium chloride)、以及以每莫耳丙烯酸使用 9 莫耳環氧乙烷製得之丙烯酸烯丙九乙二醇酯 (allylnonaethyleneglycol acrylate)。

【0022】 水性單體溶液可進一步包含水溶性聚合物 ($\alpha 4$)。較佳的水溶性聚合物 ($\alpha 4$) 係包括部分或完全鹼化 (saponified) 之聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone)、澱粉或澱粉衍生物、聚乙二醇或聚丙烯酸。這些聚合物的分子量並無臨界性，只要是水溶性即可。較佳的水溶性聚合物 ($\alpha 4$) 係澱粉或澱粉衍生物或聚乙二醇。水溶性聚合物 ($\alpha 4$)，較佳為合成水溶性聚合物 (如聚乙二醇)，不僅能作為待聚合單體的接枝基礎 (graft base)，且可使這些水溶性聚合物與水凝膠或已經乾燥之吸水性聚合物混合。

【0023】 水性單體溶液可更包含輔助物質 ($\alpha 5$)，這些輔助物質尤其包含錯合劑，如 EDTA。

【0024】 較佳係選擇水性單體溶液中之單體 ($\alpha 1$) 及 ($\alpha 2$) 與交聯劑 ($\alpha 3$) 及水溶性聚合物 ($\alpha 4$) 與輔助物質 ($\alpha 5$) 之相對量，使得在乾燥後在方法步驟 x) 中所得之吸水性聚合物結構係基於以下：

- 在單體 ($\alpha 1$)，達 20 至 99.999 重量%、較佳達 55 至 98.99 重量%、特別較佳達 70 至 98.79 重量%的範圍；
- 在單體 ($\alpha 2$)，達 0 至 80 重量%、較佳達 0 至 44.99 重量%、特別較佳達 0.1 至 44.89 重量%的範圍；
- 在交聯劑 ($\alpha 3$)，達 0 至 5 重量%、較佳達 0.001 至 3 重量%、特別較佳達 0.01 至 2.5 重量%的範圍；
- 在水溶性聚合物 ($\alpha 4$)，達 0 至 30 重量%、較佳達 0 至 5 重

- 量%、特別較佳達 0.1 至 5 重量%的範圍；
- 在輔助物質 ($\alpha 5$)，達 0 至 20 重量%、較佳達 0 至 10 重量%、特別較佳達 0.1 至 8 重量%的範圍；以及
 - 在水 ($\alpha 6$)，達 0.5 至 25 重量%、較佳達 1 至 10 重量%、特別較佳達 3 至 7 重量%的範圍；
- ($\alpha 1$) 至 ($\alpha 6$) 之重量總和為 100 重量%。

【0025】 在單體溶液中尤其是單體、交聯劑及水溶性聚合物之濃度的最適值可透過簡單預先實驗或從先前技術來決定，所述先前技術尤其是以下公開文獻：US 4,286,082、DE 27 06 135 A1、US 4,076,663、DE 35 03 458 A1、DE 40 20 780 C1、DE 42 44 548 A1、DE 43 33 056 A1 及 DE 44 18 818 A1。

【0026】 在方法步驟 (ii) 中，可視需要將吸水性聚合物細顆粒添加至水性單體溶液中。

【0027】 吸水性細顆粒較佳係吸水性聚合物顆粒，吸水性顆粒之組成係對應於前述吸水性聚合物顆粒之組成，其中較佳至少 90 重量%之吸水性細顆粒，較佳係 95 重量%之吸水性細顆粒且最佳係至少 99 重量%之吸水性細顆粒具有小於 200 微米、較佳小於 150 微米且特別較佳小於 100 微米的顆粒尺寸。

【0028】 於本發明方法之一較佳實施態樣中，可於方法步驟 (ii) 中視需要添加至水性單體溶液之吸水性細顆粒，係於本發明方法之方法步驟 (x) 中所得並因此回收之細顆粒。

【0029】 所述細顆粒可透過任何熟習此項技術者認為適合於此目的之混合裝置來添加至水性單體溶液。於本發明之一較佳實施態樣中，細顆粒係在一混合裝置中添加至水性單體溶液，其中細顆粒的第一物流及水性單體溶液的第二物流係連續但由不同方向導入至一旋轉混合裝置上，這在該方法係如前述般連續進行係特別有用的。這種混合設置可於一所謂的「轉子定子混合器 (Rotor Stator Mixer)」中實現，其在混合區中包含一較佳圓柱形之非旋轉定子 (stator)，且一同樣較佳為圓柱形的轉子 (rotor) 係在其中心旋轉。轉子壁及定子壁通常具有刻痕，如槽狀刻痕，可透過刻痕

吸住細顆粒及水性單體溶液的混合物並從而可承受高剪力。

【0030】 於此，特別較佳者為，細顆粒之第一物流及水性單體溶液之第二物流係呈一角度 δ ，其為 60 至 120°、較佳為 75 至 105°，甚至更佳為 85 至 95°，且最佳為約 90°。同樣較佳者為，離開混合器之細顆粒與水性單體溶液之混合物流與進入混合器之細顆粒的第一物流係呈一角度 ϵ ，其為 60 至 120°、較佳為 75 至 105°，甚至更佳為 85 至 95°，且最佳為約 90°。

【0031】 此種混合之設置可例如透過 DE-A-25 20 788 及 DE-A-26 17 612 所揭露之混合裝置來實現，其內文係併於此處供參考。可用於在本發明之方法步驟 (ii) 中將細顆粒添加至水性單體溶液中之混合裝置的具體實例係可由德國施陶芬 IKA® Werke GmbH & Co. KG 獲得，名稱為 MHD 2000/4、MHD 2000/05、MHD 2000/10、MDH 2000/20、MHD 2000/30 及 MHD 2000/50，其中混合裝置 MDH 2000/20 係特別較佳的。其他可用之混合裝置係德國 ystral GmbH，Ballrechten-Dottingen 所提供之例如名為「Conti TDS」者，或瑞士利陶 Kinematika AG 所提供之商標為 Megatron®者。

【0032】 以水性單體溶液之重量計，在方法步驟 (ii) 中可添加至水性單體溶液之細顆粒的量較佳為 0.1 至 15 重量%、甚至更佳為 0.5 至 10 重量%且最佳為 3 至 8 重量%。

【0033】 於本發明方法之方法步驟 (iii) 中，係將一聚合反應起始劑或一包含二或多種成分之聚合反應起始劑系統之至少一成分添加至水性單體溶液中。

【0034】 就用於起始聚合反應用之聚合反應起始劑而言，可使用所有在聚合條件下形成自由基之起始劑，其常用於超吸收體的製備。在屬熱催化劑、氧化還原催化劑及光起始劑中，其活化係透過能量輻射來發生。聚合反應起始劑可溶解或分散在水性單體溶液中，使用水溶性催化劑係較佳的。

【0035】 作為熱起始劑，可使用熟習本技術領域者所知在溫度作用下會分解形成自由基之所有化合物。特別較佳者為低於

180°C、較佳低於 140°C 之半衰期為低於 10 秒、更佳為低於 5 秒的熱聚合反應起始劑。特別較佳的熱聚合反應起始劑係過氧化物、氫過氧化物、過氧化氫、過硫酸鹽及偶氮化合物。在部分情況中，使用多種熱聚合反應起始劑之混合物係有利的。在這些混合物中，較佳者為由過氧化氫與過氧二硫酸鈉或鉀所組成者，其可以任何所欲之數量比使用。適合的有機過氧化物較佳為過氧化乙醯丙酮、過氧化甲基乙基酮、過氧苯醯、過氧化月桂醯、過氧化乙醯、過氧化癸醯、過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸 2-乙基己基酯、氫過氧化三級丁基、氫過氧化異丙苯、過氧化三甲乙酸三級戊酯 (tert.-amyl perpivalate)、過氧化三甲乙酸三級丁酯 (tert.-butyl perpivalate)、過氧化新己酸三級丁酯 (tert.-butyl perneoheptanoate)、異丁酸三級丁酯、過氧化-2-乙基己烯酸三級丁酯 (tert.-butyl per-2-ethylhexenoate)、過異壬酸三級丁酯、過氧化順丁烯二酸三級丁酯 (tert.-butyl permaleate)、過苯甲酸三級丁酯、3,5,5-三甲基己酸三級丁酯、及過氧化新癸酸戊酯 (amyl perneodecanoate)。此外，以下熱聚合反應起始劑係較佳的：偶氮化合物，如偶氮-雙-異丁腈 (azo-bis-isobutyronitrile)、偶氮-雙-二甲基戊腈 (azo-bis-dimethylvaleronitrile)、2,2-偶氮-雙-(2-甲基丙基脒)二鹽酸鹽 (2,2-azo-bis-(2-amidinopropane)dihydrochloride)、偶氮-雙-甲基丙基脒二鹽酸鹽 (azo-bis-amidinopropane dihydrochloride)、2,2'-偶氮-雙-(N,N-二亞甲基)二異丁基脒二鹽酸鹽 (2,2'-azo-bis-(N,N-dimethylene)isobutyramidine di-hydrochloride)、2-(脛甲醯基偶氮)異丁腈 (2-(carbamoylazo)isobutyronitrile) 及 4,4'-偶氮-雙-(4-氰基-戊酸) (4,4'-azo-bis-(4-cyano-valeric acid))。上述化合物係以傳統用量使用，以待聚合之單體量計，較佳為 0.01 至 5、更佳為約 0.1 至 2 莫耳%。

【0036】 氧化還原催化劑包含二或多種成分，通常為上述過氧化合物之一或多者以及至少一還原成分，較佳為抗壞血酸；葡萄糖；山梨糖 (sorbitol)；甘露糖 (mannose)；鉍或鹼金屬之亞硫

酸氫鹽、硫酸鹽、硫代硫酸鹽、次亞硫酸鹽、或硫化物；金屬鹽類，如二價鐵離子或銀離子；或羥甲基次硫酸鈉（sodium hydroxymethyl sulfoxylate）。較佳係使用抗壞血酸或焦亞硫酸鈉作為氧化還原催化劑之還原成分。參照聚合反應中所用之單體量，氧化還原催化劑之還原成分的量為 1×10^{-5} 至 1 莫耳%，且氧化還原催化劑之氧化成分的量為 1×10^{-5} 至 5 莫耳%。可使用一或多種較佳為水溶性之偶氮化合物，取代氧化還原催化劑之氧化成分或作為其補體（complement）。

【0037】 若聚合反應係透過能量光束的作用來引發，則通常使用所謂的光起始劑作為起始劑。此可包含例如所謂的 α -分離器（ α -splitters）、H-抽取系統（H-abstracting systems）或疊氮化物。這種起始劑的實例為二苯基酮衍生物（如米其勒酮）、菲衍生物、氟衍生物、蒽醌衍生物（anthraquinone derivatives）、異丙基噻噸酮衍生物（thioxanthone derivatives）、香豆素衍生物（cumarin derivatives）、苯偶姻乙醚（benzoinether）及其衍生物、偶氮化合物（如前述生自由基物（radical formers））、經取代之六芳基雙咪唑（substituted hexaaryl-bisimidazoles）或醯基氧化膦（acylphosphine oxides）。疊氮化物的實例為 2-（N,N-二甲基胺基）乙基-4-疊氮基桂皮酸鹽（2-(N,N-dimethylamino)ethyl-4-azidocinnamate）、2-（N,N-二甲基胺基）乙基-4-疊氮基萘基酮（2-(N,N-dimethylamino)ethyl-4-azidonaphthylketone）、2-（N,N-二-甲基胺基）乙基-4-疊氮基苯甲酸鹽（2-(N,N-di-methylamino)ethyl-4-azidobenzoate）、5-疊氮基-1-萘基-2'-（N,N-二甲基胺基）乙基磺（5-azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfone）、N-（4-磺醯基疊氮基苯基）馬來醯亞胺（N-(4-sulfonylazidophenyl)maleinimide）、N-乙醯基-4-磺醯基-疊氮基苯胺（N-acetyl-4-sulfonyl-azidoaniline）、4-磺醯基-疊氮基苯胺（4-sulfonylazidoaniline）、4-疊氮基苯胺（4-azidoaniline）、4-疊氮基苯甲醯基溴甲烷（4-azidophenacyl bromide）、對-疊氮基苯甲酸（p-azidobenzoic acid）、2,6-雙（對-疊氮基苯亞基）環己酮（2,6-bis(p-azidobenzylidene)cyclohexanone）

及 2,6-雙（對-疊氮基苯亞基）-4-甲基環己酮（2,6-bis(p-azidobenzylidene)-4-methylcyclohexanone）。以待聚合之單體計，光起始劑在使用時的一般用量為 0.01 至 5 重量%。

【0038】 用於根據本發明方法之特別較佳的氧化還原系統係一包含過氧化氫、過氧二硫酸鈉及抗壞血酸之氧化還原系統。

【0039】 於此，應注意的是，聚合物反應起始劑可在方法步驟（iv）之前、期間或之後（即，在水性單體溶液的氧含量減低之後）添加。若使用包含二或多種成分之聚合反應起始劑系統，如包含過氧化氫、過氧二硫酸鈉及抗壞血酸且僅在添加所有成分後始具活性之較佳起始劑系統，可在方法步驟（iv）之前添加例如一或多種該聚合反應起始劑系統的成分，但在方法步驟（iv）或甚至方法步驟（v）之後添加其他完成該聚合反應起始劑系統所必須之成分。

【0040】 在根據本發明方法之方法步驟（iv）中，係減少水性單體溶液的氧含量，應說明的是，方法步驟（iv）亦可在方法步驟（ii）之前、期間或之後來進行。較佳地，水性單體溶液之氧含量係在細顆粒已於方法步驟（ii）中添加之後減少。

【0041】 水性單體溶液之氧含量係透過將水性單體溶液與惰性氣體（如氮氣）接觸而減少。與水性單體溶液接觸之惰性氣體相係不含氧，因此特點為具有非常低的氧分壓，從而，氧會自水性單體溶液轉移至惰性氣體相，直到在水性單體溶液與惰性氣體相中的氧分壓相等。可例如藉由以同向流（cocurrent）、反向流（countercurrent）或中間的進入角度，將惰性氣體氣泡導入單體溶液，從而使水性單體相與惰性氣體相接觸。可以例如噴嘴、靜態或動態混合器或氣泡管柱來達到好的混合。在聚合反應之前之單體溶液的氧含量較佳係降至小於 1 ppm 重量、更佳小於 0.5 ppm 重量。

【0042】 在根據本發明方法之方法步驟（v）中，該水性單體溶液係進料至聚合反應器中，較佳係進料於一輸送帶上，尤其較佳係在該輸送帶的上游位置，且於方法步驟（vi）中，係於聚合反

應器中聚合該水性單體溶液中的單體係，以獲得一聚合物凝膠。若於作為聚合反應器的聚合反應帶上進行聚合反應，則於輸送帶的下游位置獲得聚合物凝膠束（strand），較佳地，該凝膠束係於乾燥之前先細碎，以獲得凝膠顆粒。

【0043】 任何熟習此項技術者認為適於例如丙烯酸之單體於水性溶液中之連續式或批次式聚合反應之反應器，皆可作為該聚合反應器。合宜的聚合反應器的實例是捏合反應器。於一捏合機中，在水性單體溶液之聚合反應中所形成的聚合物凝膠，經由例如逆向旋轉之攪拌軸而被連續細碎，如 WO 2001/38402 中所描述。

【0044】 較佳聚合反應器之另一實例為輸送帶，任何熟習此項技術者認為適合作為支撐材料，於其上可將上述水性單體溶液進料且接著聚合以形成水凝膠者，皆可作為適用於根據本發明方法之輸送帶。可使用於本發明方法之輸送帶的實例有，揭露於 DE-A-35 44 770、EP-A-0 955 086 及 EP-A-1 683 813 者，其揭露均併於此處以供參考。

【0045】 該輸送帶通常包含一通過支撐元件之循環移動輸送帶以及至少二傳導滾輪，驅動該傳導滾輪之至少一者且配置其一從而可以調整之。視需要地，提供一供可使用於輸送帶上表面區段之脫模片用的捲動及進料系統。該系統係包括一供反應成分用之供料與計量系統，及安置於輸送帶移動方向、位於該供應與計量系統之後之視需要的輻射工具，以及冷卻與加熱裝置，與一安置於供輸送帶回送用之傳導滾輪附近、用於聚合物凝膠束的移除系統。為以儘可能的最高時空產率（space-time yield）來完成聚合反應，根據本發明，於輸送帶上段附近、在水平支撐元件的雙面、在供料與計量系統開端區域，有向上延伸之支撐元件，其縱軸在該上段（upper run）下方的一點相交，且其使所支撐之輸送帶成形而使其適於成為合宜的凹槽狀。因此，根據本發明，輸送帶係於反應成分之供料系統附近被複數個凹槽狀的支撐與承載元件所支撐，該等支撐與承載元件係形成一類似深凹槽或類似盤狀的構形以供所導入之反應成分用。所欲的似凹槽形狀，係取決於支撐

元件延著上段行程之長度的形狀與安排。支撐元件在反應成分引入的區域必須彼此相對靠近，而在之後的區域，於起始聚合反應之後，支撐元件的安置則可以稍微分開些。支撐元件之傾斜角以及支撐元件的截面皆可變化，以使一開始的深凹槽朝聚合區段末端變平且再次使其成延伸狀態。於本發另一實施態樣，各支撐元件較佳係由可沿其縱軸旋轉的圓柱狀或球狀滾輪所形成。經由變化滾輪之截面以及滾輪之構形，可以輕易達到所欲凹槽截面形狀。爲了確保經由輸送帶形成適當的凹槽，在輸送帶從平坦過渡到似凹槽形狀以及再次回到平坦形狀時，輸送帶於縱向與橫向皆爲可伸縮者爲較佳。

【0046】 於根據本發明方法之方法步驟（vii）中，係將於聚合反應器中所得之微粒狀聚合物凝膠（較佳爲於捏合反應器得到之聚合物凝膠顆粒或於輸送帶下游位置所得之聚合物凝膠束）排出反應器，且（進一步）細碎，尤其於在輸送帶得到聚合物凝膠束之情形，以獲得聚合物凝膠顆粒。較佳地，所得之聚合物凝膠束係以具軟的半固體稠度之連續束的形式自輸送帶移除，且接著通過以進一步進行例如細碎之處理。

【0047】 聚合物凝膠束之細碎較佳係於至少三個步驟進行：

- 於第一步驟中，係使用一切割單元，較佳爲一如 WO-A-96/36464 所揭露之刀具，以將該聚合物凝膠束切割成平的凝膠條，較佳係具長度爲 5 至 500 毫米、較佳 10 至 300 毫米且特別較佳爲 100 至 200 毫米，高度爲 1 至 30 毫米、較佳 5 至 25 毫米且特別較佳爲 10 至 20 毫米，以及寬度爲 1 至 500 毫米、較佳 5 至 250 毫米且特別較佳爲 10 至 200 毫米；
- 於第二步驟中，係使用一切碎單元，較佳爲一軋碎機以將該凝膠條切碎成凝膠片，較佳係具長度爲 1 至 25 毫米、較佳 1 至 12.5 毫米，高度爲 0.25 至 15 毫米、較佳 0.25 至 7.5 毫米，以及寬度爲 0.25 至 20 毫米、較佳 0.25 至 10 毫米；以及
- 於第三步驟中，係使用「沃夫」（研磨）單元，較佳係一沃夫，較佳具一進料螺旋與一孔盤，從而該進料螺旋相對於該孔盤而

輸送，以將凝膠片研磨及壓碎成聚合物凝膠顆粒，其較佳係小於該凝膠片。

【0048】 此處達到最適的表面-體積比，其對方法步驟（viii）的乾燥行為係具有有利的效果。業經以此方式細碎的凝膠，尤其適於帶式乾燥。該三步驟細碎因為位於粒狀籽粒間之空氣通道而提供一較佳之「空氣能力（airability）」。

【0049】 聚合物凝膠係於根據本發明方法之方法步驟（viii）中乾燥。

【0050】 可以任何熟習此項技術者認為適於乾燥上述凝膠顆粒之乾燥器或烤箱，進行聚合物凝膠之乾燥。例如：旋轉管爐、流體化床乾燥器、盤狀乾燥器、槳片乾燥器以及紅外線乾燥器。

【0051】 尤其較佳為帶式乾燥氣。帶式乾燥器係一對流系統乾燥，供的可通空氣之產物（through-airable products）的特別溫和處理。將待乾燥產物置於可讓氣體通過之循環輸送帶上，且接受一經加熱之氣流，較佳為空氣。再循環該乾燥氣體，以使其可以在重複通過產物層的過程中變得高度飽和。一定部分的乾燥氣體，較佳每行程不低於 10%、更佳不低於 15% 且最佳不低於 20%，以及較佳至多 50% 的、更佳至多 40% 且最佳至多 30% 的氣體量，係以高度飽和蒸氣之形式離開乾燥器且帶走由產物蒸發的水量。經加熱氣流之溫度，較佳為不低於 50°C、更佳不低於 100°C 且最佳不低於 150°C，以及較佳至多 250°C、更佳至多 220°C 且最佳至多 200°C。

【0052】 乾燥器之尺寸與設計均取決於待處理之產物、製造能力以及乾燥負載。帶式乾燥器可具體化為單帶、多帶、多階或多節（multistory）系統。本發明較佳係使用具有至少一帶的帶式乾燥器來實施，單帶乾燥器為非常特別較佳者。為確保帶式乾燥操作之最適表現，吸水性聚合物之乾燥性質係各自以所選用之方法變數的函數來決定。該帶之孔尺寸與網目尺寸係與產物一致。類似地，如電拋光或鐵氟龍化（Teflonizing）之特定的表面強化係可能的。

【0053】 待乾燥之聚合物凝膠顆粒，較佳係經由一旋轉帶而施用到帶式乾燥器的帶子上。進料高度（即，旋轉帶與帶式乾燥器之帶子間的垂直距離）較佳不低於 10 公分，更佳不低於 20 公分，且最佳不低於 30 公分，以及較佳至多 200 公分，更佳至多 120 公分，最佳至多 40 公分。待乾燥之聚合物凝膠顆粒於帶式乾燥器上的厚度，較佳不低於 2 公分，更佳不低於 5 公分，且最佳不低於 8 公分，以及較佳不高於 20 公分，更佳不高於 15 公分，且最佳不高於 12 公分。帶式乾燥器之帶速較佳不低於 0.005 公尺/秒，更佳不低於 0.01 公尺/秒，且最佳不低於 0.015 公尺/秒，以及較佳至多 0.05 公尺/秒，更佳至多 0.03 公尺/秒，且最佳至多 0.025 公尺/秒。

【0054】 此外，根據本發明，聚合物凝膠顆粒較佳係乾燥至水含量為 0.5 至 25 重量%，較佳 1 至 10 重量%，且特別較佳 3 至 7 重量%。

【0055】 於根據本發明方法之方法步驟 (ix) 中，係研磨已乾燥之聚合物凝膠顆粒，以獲得微粒狀吸水性聚合物顆粒。

【0056】 可以任何熟習此項技術者認為適於研磨上述已乾燥聚合物顆粒之裝置來進行聚合物凝膠顆粒之研磨。合宜研磨裝置的實例，可以是單階或多階輥磨機（較佳為二或三階輥磨機）、針磨機（pin mill）、鎚磨機或震動磨機。

【0057】 於根據本發明方法之方法步驟 (x) 中，係篩分經研磨之吸水性聚合物顆粒，較佳係使用合宜的篩板。於此，特別較佳者為，於篩分吸水性聚合物顆粒之後，聚合物顆粒之顆粒尺寸小於 150 微米之含量係低於 10 重量%，較佳低於 8 重量%，且特別是低於 6 重量%，以及顆粒尺寸大於 850 微米之含量也低於 10 重量%，較佳低於 8 重量%，且特別是低於 6 重量%。亦較佳者為，於篩分吸水性聚合物顆粒之後，吸水性聚合物顆粒總重的至少 30 重量%，更佳至少 40 重量%，且最佳至少 50 重量%係具有 300 至 600 微米之顆粒尺寸。

【0058】 於根據本發明方法之方法步驟 (xi) 中，係處理該經

研磨且篩分之吸水性聚合物顆粒的表面。可以任何熟習此項技術者認為適於此目的之手段，作為處理該吸水性聚合物顆粒之表面的手段。表面處理的實例包含例如表面交聯、以水溶性鹽類處理表面（例如硫酸鋁或乳酸鋁）、以無機顆粒處理表面（例如二氧化矽）等。較佳地，所採用以處理聚合物顆粒表面之成分（交聯劑，水溶性鹽類）係以水性溶液之形式添加至吸水性聚合物顆粒。於該顆粒與該水性溶液混合之後，將其加熱至 150 至 230°C，較佳 160 至 200°C 之溫度，以促進表面交聯反應。

【0059】 本發明方法的特徵在於，於方法步驟（i）中，製備該水性單體溶液係包含以下步驟：

（ia）藉由混合丙烯酸與氫氧化鈉水性溶液以至少部分中和丙烯酸，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液；

（ib）於一熱交換器中使用一冷卻液體冷卻該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液，其中用於該熱交換器中的該冷卻液體係已於一吸收性急冷器中加以冷卻，其中該熱交換器中所得經加熱的冷卻液體的至少一部分熱，係被真空中冷凍劑液體的蒸發所消耗，其係透過吸收冷凍劑氣體至一吸收劑中而產生。

【0060】 於方法步驟（ia）中，藉由混合丙烯酸與氫氧化鈉水性溶液以至少部分中和丙烯酸，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液。此二成分（丙烯酸與氫氧化鈉水性溶液）的混合可於任何混合裝置與任何熟習本技術領域者認為合宜的任何方式中進行。丙烯酸可添加至氫氧化鈉水性溶液、或氫氧化鈉水性溶液可添加至丙烯酸。較佳地，丙烯酸係添加至水性溶液，較佳係以連續的方式添加，其中丙烯酸物流係連續地引入氫氧化鈉水性溶液物流中。

【0061】 用於方法步驟（ia）中之丙烯酸的溫度較佳係 15 至 35°C，更佳係 15 至 20°C。

【0062】 用於方法步驟（ia）中之氫氧化鈉水性溶液的氫氧化鈉濃度較佳係 10 至 30 重量%，更佳係 12 至 18 重量%，以水性氫氧化鈉溶液的總重量計。用於方法步驟（ia）中之氫氧化鈉水性溶

液的溫度較佳係 25 至 45°C，更佳係 30 至 40°C。

【0063】 當氫氧化鈉水性溶液與丙烯酸接觸時，因為中和作用係一強的放熱反應因此能量形成。在未冷卻混合物的情況下，溫度會顯著地上升，導致形成基於自由基聚合反應的不純物。因此，方法步驟（ia）中所得到的混合物必須加以冷卻。

【0064】 於本發明之方法步驟（ib）中，於方法步驟（ia）中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液係於一熱交換器中使用一冷卻液體加以冷卻，其中用於該熱交換器中的該冷卻液體係已於一吸收性急冷器中加以冷卻，其中該熱交換器（2）中所得之經加熱的冷卻液體的至少一部分熱，係被真空中冷凍劑液體的蒸發所消耗，其係透過吸收冷凍劑氣體至一吸收劑中而產生。

【0065】 作為一熱交換器，可使用各種裝置，使得由方法步驟（ia）中所得之中和作用混合物的熱轉移至一冷卻液體，而不需要中和作用混合物與冷卻液體（水）之間的直接接觸。適合的熱交換器係例如套管式熱交換器（shell and tube heat exchanger）、平板型熱交換器（plate heat exchanger）、絕熱輪熱交換器（adiabatic wheel heat exchanger）、平板型鰭片熱交換器（plate fin heat exchanger）、枕平板型熱交換器（pillow plate heat exchanger）、流體熱交換器（fluid heat exchanger）或相變熱交換器（phase change heat exchanger），其中套管式熱交換器與平板型熱交換器係尤其較佳的。適合的熱交換的構造與功能的詳細說明可參見“Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik”，Wilhelm R.A. Vauck，Hermann A. Müssler，Wiley-VCH，第 11 版（2000），第 8.1 段，第 496-506 頁。

【0066】 較佳的冷卻液體係水、水性鹽溶液、甘油或這些液體的混合物，其中水係特別較佳地作為冷卻液體。

【0067】 冷卻液體，較佳係水用於該熱交換器中的冷卻液體，較佳地，水已於一吸收性急冷器中冷卻。吸收性急冷器（亦稱為「吸收性冷凍器」）係一使用熱源以提供驅動該冷卻系統所需的能量的冷凍器；吸收性急冷器的功能係基於其所用之冷凍劑與

吸收劑之間的強親和力。根據本發明，較佳係使用以鋰鹽為基質的吸收性急冷器，使用水作為冷凍劑以及使用鋰鹽（較佳係 LiBr）作為吸收劑，此吸收性急冷器可由 York International 商標名「Millennium™」獲得，透過 Johnson Controls Inc，如 Model YIA 取得。

【0068】 根據本發明方法較佳之吸收性急冷器係包含一下殼體以及上殼體，該下殼體包含一吸收體區及一蒸發器區，該上殼體係包含一產生器區及一冷凝器區，其中該下殼體中的壓力係 1 至 25 毫巴，較佳係 6 至 10 毫巴，且該上殼體中的壓力係 50 至 150 毫巴，較佳係 75 至 125 毫巴。

【0069】 在此一具有所謂「自然循環型式（natural circulation type）」的吸收性冷凍器中，鋰鹽水性溶液係於產生器區中加熱至沸騰且通過一氣-液升器（gas-liquid lift）離開進入位於根據空氣升器幫浦（air lift pump）原理的上部平面處的分離器，且在分離器中分離為水汽以及剩餘的濃縮鋰鹽溶液。此水汽接著被冷卻以於冷凝器區中冷凝，冷凝物或水係餵入該蒸發器區。由於蒸發器區的內部壓力係足夠低至水可輕易汽化的程度，餵入蒸發器區的水再次被汽化。水的汽化需要熱而因此產生一冷卻能量，另一流經該蒸發器區的流體（=經加熱的冷卻液體，較佳為來自熱交換器用於冷卻中和作用混合物之經加熱的水）係經冷卻，此經冷卻的流體係用於冷卻熱交換器中的中和作用混合物。

【0070】 同時，在分離器中與水汽分離的濃縮鋰鹽溶液係供應至一熱交換器中，以與一稀釋鋰鹽溶液進行熱交換，且該濃縮鋰鹽溶液藉此冷卻至一低溫並接著餵入吸收器區。在吸收器區中，此濃縮鋰鹽溶液係吸收蒸發器區中製造的水汽以轉變成稀釋鋰鹽溶液，此稀釋鋰鹽溶液接著餵入熱交換器中以與如上述之濃縮鋰鹽溶液進行熱交換，且該因熱交換而加熱的稀釋鋰鹽溶液則再返回至該產生器區。重複上述循環以進行所欲的冷凍作用。

【0071】 根據本發明方法之一較佳具體實施態樣，在方法步驟（i）至（xi）中任一者所產生的能量，較佳係在方法步驟（i）

至 (xi) 中任一者所產生的熱水或水蒸汽形式的能量，係用於操作該吸收性急冷器，較佳係在該稀釋的吸收劑溶液傳送進入產生器區之後用於加熱該稀釋的吸收劑溶液，特別較佳係吸收器區中得到的稀釋的鋰鹽溶液。可在方法步驟 (i) 至 (xi) 中任一者產生的熱水較佳係一熱水性冷凝物，在 5 至 25 巴的壓力下具有 180 至 240°C，較佳 200 至 220°C 的溫度。於根據本發明之方法中，此熱冷凝物可直接用於加熱吸收性急冷器中稀釋的吸收劑溶液。然而，也可以自此熱冷凝物製造出水蒸氣且使用此水蒸氣加熱吸收性急冷器中稀釋的吸收劑溶液。

【0072】 在吸收性急冷器中，冷卻液體（較佳係冷卻水）係用於冷凝吸收器區中的水，以及移除在吸收器區之吸收程序所產生的熱。較佳地，此冷卻液體係已被空氣冷卻的水，較佳係在下述的冷卻塔中。

【0073】 根據本發明之較佳具體實施態樣的第一種變化型，方法步驟 (viii) 所產生的熱水或水蒸氣係用於加熱稀釋的吸收劑溶液，在該稀釋的吸收劑溶液傳送進入產生器區之後，特別較佳者為吸收器區中得到的稀釋的鋰鹽溶液。在方法步驟 (viii) 中，乾燥方法步驟 (vii) 得到的聚合物凝膠顆粒。藉由此乾燥程序，產生大量的熱水或水蒸氣，可用於操作方法步驟 (ib) 中的吸收性急冷器。

【0074】 根據本發明方法之較佳具體實施態樣的第二種變化型，方法步驟 (xi) 所產生的熱水或水蒸氣係用於加熱稀釋的吸收劑溶液，在該稀釋的吸收劑溶液傳送進入產生器區之後，特別較佳者為吸收器區中得到的稀釋的鋰鹽溶液。在方法步驟 (xi) 中，表面處理方法步驟 (x) 得到的經研磨與篩分的吸水性聚合物顆粒，較佳者為透過混合這些顆粒與含一交聯劑及視需要其他添加劑（如無機鹽）的水性溶液，接著熱處理以促進表面交聯反應。藉由此熱處理步驟，亦產生大量的熱水或水蒸氣，可用於操作方法步驟 (ib) 中的吸收性急冷器。

【0075】 根據本發明方法之較佳具體實施態樣的第三種變化



型，方法步驟（viii）與（xi）所產生的熱水或水蒸氣係用於加熱稀釋的吸收劑溶液，在該稀釋的吸收劑溶液傳送進入產生器區之後，特別較佳者為吸收器區中得到的稀釋的鋰鹽溶液。

【0076】 在根據本發明之方法中，若方法步驟（ia）得到的中和作用混合物並非於一熱交換器中直接冷卻，該熱交換器係使用急冷的冷卻液體（較佳係來自吸收性急冷器的急冷水）冷卻，但若中和作用混合物係於一熱交換器中預冷卻，該熱交換器係使用一冷卻液體（較佳係已透過其他冷卻裝置如冷卻塔加以冷卻的水）冷卻，則變為有利的。因此，於根據本發明方法之另一較佳具體實施態樣，方法步驟（ia）中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液係於二後續步驟中冷卻：

（ib₁）於一第一熱交換器中，使用水冷卻該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液，其中用於該第一熱交換器中的水係已使用空氣加以冷卻，較佳於一冷卻塔中，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的預冷的水性溶液；

（ib₂）於一第二熱交換器中，使用一冷卻液體（較佳係水）冷卻方法步驟（ib₁）中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的預冷的水性溶液，其中用於該第二熱交換器中的水係已於一吸收性急冷器中加以冷卻。

【0077】 可使用熟習本技術領域者認為適於以蒸發方式冷卻方法步驟（ia）中所得之該至少部分經中和之丙烯酸溶液的任何裝置，作為冷卻塔，關於此，可參見 *Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik*, Wilhlem R.A. Vauck, Hermann A. Müssler, Wiley-VCH, 第 11 版（2000），第 8.2 段，第 520-523 頁，描述合宜的冷卻塔。

【0078】 於此，特別較佳者為，於方法步驟（ia）中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液係具有 75 至 95°C，較佳 80 至 90°C 的溫度，以及其中於方法步驟（ib₁）所得之該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液具有 25 至 45°C，較佳 30 至 40°C 的溫度。

【0079】 此外較佳者為，於方法步驟（ia）中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液係具有 75 至 95°C，較佳 80 至 90°C 的溫度，以及其中於方法步驟（ib₂）所得之該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液具有 10 至 40°C，較佳 12 至 35°C 的溫度。

【0080】 於根據本發明之方法中，若用於製備吸水性聚合物顆粒的丙烯酸係未一次與所有氫氧化鈉水性溶液混合，但若二或多部分的丙烯酸係接續地添加至氫氧化鈉水性溶液，以降低放熱中合作用反應所產生的能量，也變得有利的。因此，於根據本發明方法之另一較佳具體實施態樣中，於方法步驟（i）中，製備該水性單體溶液係包含以下步驟：

（ia1）藉由混合一第一部分的丙烯酸與氫氧化鈉水性溶液以至少部分中和丙烯酸，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的第一水性溶液；

（ib1）於一熱交換器中使用一冷卻液體（較佳係水）冷卻該至少部分經中和之丙烯酸的第一水性溶液，其中用於該熱交換器中的該冷卻液體係已於一吸收性集冷器中加以冷卻。

（ia2）藉由混合一第二部分的丙烯酸與方法步驟（ib1）中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的經冷卻的第一水性溶液，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的第二水性溶液；

（ib2）於一熱交換器中使用一冷卻液體（較佳係水）冷卻該至少部分經中和之丙烯酸的第二水性溶液，其中用於該熱交換器中的該冷卻液體係已於一吸收性急冷器中加以冷卻。

【0081】 於此，特別較佳者為，在方法步驟（ia1）中，於方法步驟（iv）中進行聚合之該單體溶液中所存在之丙烯酸總量的 50 至 90 重量%，更佳係 60 至 80 重量%，係添加至氫氧化鈉水性溶液中作為該第一部分，其餘部分係添加作為方法步驟（ia2）中的第二部分。

【0082】 同樣地，冷卻方法步驟（ib1）與（ib2）中該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液，可再各自以二步驟（ib1₁ 及



ib1_2) 或 (ib2_1 及 ib2_2) 進行，其中方法步驟 (ia1) 與 (ia2) 中所得到的至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液係各自於一第一熱交換器中使用一冷卻溶液加以冷卻，其中該用於第一熱交換器的冷卻液體 (較佳係水) 已使用空氣加以冷卻，較佳係於一冷卻塔中進行，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的預冷卻的水性溶液，且其中該至少部分經中和之丙烯酸的預冷卻的水性溶液，係於一第二熱交換器中進一步使用冷卻液體 (較佳係水) 加以冷卻，其中用於該第二熱交換器的水係已於一吸收性急冷器中冷卻。

【0083】 一對於一開始所提及目的之解決的貢獻，亦係由可以此方法得到之吸水性聚合物顆粒所提供。

【0084】 另外對於一開始所提及目的之達成的貢獻，係由包含可由根據本發明方法得到之吸水性聚合物顆粒以及一基材的複合物材料所提供。於此，較佳者為該吸水性聚合物顆粒與該基材彼此牢固接合。較佳之基材為聚合物 (例如，舉例言之，聚乙烯、聚丙烯、或聚醯亞胺) 膜、金屬、非織物、絨毛料、薄絹 (tissues)、織物纖維、天然或人造纖維、或其他發泡材。根據本發明另外較佳者為，該複合物材料含有至少一區域，其包含以所討論之複合物材料區域的總重量計，約 15 至 100 重量%，較佳約 30 至 100 重量%，特別較佳約 50 至 99.99 重量%，另外較佳約 60 至 99.99 重量%，且另外較佳約 70 至 99 重量%的吸水性聚合物顆粒，此區域較佳具有至少 0.01 立方公分，較佳至少 0.1 立方公分且最佳至少 0.5 立方公分的大小。

【0085】 於根據本發明複合物材料之一特別較佳之具體實施態樣中，係一例如描述於 WO 02/056812 A1 之「吸收性材料」的平面複合物材料。WO 02/056812 A1 的揭露內容，特別是關於該複合物材料之精確結構、其每單位面積之構成重量以及厚度，均併於此處以供參考且作為本發明揭露內容的一部分。

【0086】 另外對於一開始所提及目的之達成的貢獻，係由生產複合物材料的方法所提供，其中係使可以由根據本發明方法所得到之吸水性聚合物顆粒以及一基材與視需要之添加劑相接觸。

所使用之基材，較佳為已經於上述關於根據本發明複合物材料所提及之基材。

【0087】 對於一開始所提及目的之達成的貢獻，亦係由可由上述方法所得到複合物材料所提供，此複合物材料較佳係具有與上述根據本發明之複合物材料相同之性質者。

【0088】 另外對於一開始所提及目的之達成的貢獻，係由一化學產物所提供，其係包含可由根據本發明方法所得到之吸水性聚合物顆粒或一根據本發明之複合物材料。較佳之化學產物為，特別是，發泡材、成形物件、纖維材、箔材、膜材、纜線、密封材料、液體吸收衛生物件（尤其是尿布與月經帶）、用於植物或蕈（fungal）之生長調節劑或植物保護活性化合物的載體、建築材料添加劑、包裝材料或土壤添加物。

【0089】 上述目的之達成，亦可來自由根據本發明方法得到之吸水性聚合物顆粒或根據本發明複合物材料於化學產物之用途，較佳係於上述化學產物、特別是於如尿布或月經帶之衛生物件的用途，以及該超吸收體顆粒作為植物或蕈之生長調節劑或植物保護活性化合物之載體的用途所提供。於作為植物或蕈之生長調節劑或植物保護活性化合物之載體的用途中，較佳係該植物或蕈之生長調節劑或植物保護活性化合物為可以在該載體所控制的一段時間釋放。

【0090】 現在以圖式更接近地說明本發明。

【0091】 第 1 圖係根據本發明方法之基本原則的示意圖，根據方法步驟（ia），氫氧化鈉水性溶液物流①係與丙烯酸物流②結合，因此得到的混合物③係於第一熱交換器 1 中預冷卻。第一熱交換器 1 中的熱冷卻劑（水）較佳係於一冷卻塔（未示出）中冷卻，在部分經中和之丙烯酸的水性溶液物流④通過該第一熱交換器 1 後，其溫度較佳為 30 至 40°C，物流④接著於一第二熱交換器 2 中進一步冷卻，用於操作此第二熱交換器 2 的冷卻劑係於一吸收性急冷器 3 中冷卻，第二熱交換器 2 中經加熱的冷卻劑物流⑤係於吸收性急冷器 3 的蒸發器區中冷卻，且以經冷卻的物流⑥循環

進入熱交換器 2，藉由熱水或水蒸氣的物流⑥操作吸收性急冷器，物流⑥係以物流①形式離開該吸收性急冷器。在已通過熱交換器 2 之後，可得到溫度為 10 至 40°C 之部分經中和之丙烯酸的水性溶液物流⑨。

【0092】 第 2 圖例示吸收性急冷器 3 的作用模式，其使用水作為冷凍劑以及使用鋰鹽如溴化鋰作為吸收劑。吸收性急冷器 3 係包含一下殼體 8 以及一上殼體 4，該下殼體 8 包含一吸收體區 9 及一蒸發器區 10，該上殼體 4 係包含一產生器區 7 及一冷凝器區 5，其中該下殼體 8 中的壓力係約 7 毫巴且該上殼體 4 中的壓力係約 90 毫巴。用於移除吸收體區 9 中產生的熱以及冷凝器區 5 中冷凍劑的冷卻水，較佳係已於一冷卻塔中冷卻的水。

【0093】 鋰鹽水性溶液 14（所謂的「強溶液」）係於產生器區 7 中加熱至沸騰，並通過一氣液升器提升進入位於根據空氣升器幫浦原理的上部平面處的分離器，在分離器中分離為水汽以及剩餘的濃縮鋰鹽溶液，此水汽接著被冷卻以於冷凝器區 5 中冷凝，該冷凝物或水 6 係餵入蒸發器區 10。由於蒸發器區 6 的內部壓力係足夠低至水可輕易汽化的程度，餵入蒸發器區 10 的水再次被汽化。水的汽化需要熱而因此產生一冷卻能量，另一流經該蒸發器區的流體（=來自熱交換器用於冷卻中和作用混合物之經加熱的水；物流⑥）係經冷卻，此經冷卻的流體（物流⑦）係用於冷卻熱交換器 2 中的中和作用混合物。

【0094】 同時，在分離器中與水汽分離的濃縮鋰鹽溶液係供應至一熱交換器 13 中，以與一稀釋鋰鹽溶液 15（所謂的「稀釋溶液」）進行熱交換，且該濃縮鋰鹽溶液藉此冷卻至一低溫並接著餵入吸收器區 9。在吸收器區 9 中，此濃縮鋰鹽溶液係吸收蒸發器區 10 中製造的水汽以轉變成稀釋鋰鹽溶液，此稀釋鋰鹽溶液接著餵入熱交換器 13 中以與如上述之濃縮鋰鹽溶液進行熱交換，且該因熱交換而加熱的稀釋鋰鹽溶液則再返回至該產生器區 7。重複上述循環以進行所欲的冷凍作用。

【0095】 第 3 圖係根據本發明方法之一較佳具體實施態樣的

示意圖，其中於製造單元 16 中製備吸水性聚合物顆粒的過程中所產生的物流⑥，係用於操作吸收性急冷器 3。物流⑥進入上殼體 4 中產生器區 7（參第 2 圖）的吸收性急冷器 3 中，並加熱鋰鹽水性溶液 14。

【0096】 第 4 圖例示於製備吸水性聚合物顆粒過程中所產生以及用於操作吸收性急冷器 3 的物流⑥的較佳來源。於製備吸水性聚合物顆粒之製造單元 16 中，引入水性單體溶液的經冷卻的物流①，該物流較佳係對應於第 1 與 5 圖中的物流⑨。單體溶液可於製造單元 16 中補充其他添加劑例如交聯劑、起始劑、細粒等，接著於聚合反應單元 16a 中進行聚合。因此得到的聚合物凝膠係於細碎單元 16b 中加以細碎，得到聚合物凝膠顆粒，這些聚合物凝膠顆粒係於一乾燥單元 16c 中乾燥且乾燥的聚合物接著於一研磨與分類單元 16d 中研磨與分類。於一表面交聯單元 16e 中，因此得到的吸水性聚合物顆粒係經表面交聯。尤其是於該乾燥單元 16c 與表面交聯單元 16e 中，係產生副產物物流⑥，其可用於操作如第 2 圖中所示之吸收性急冷器。

【0097】 第 5 圖係根據本發明方法之另一較佳具體實施態樣的示意圖，其中丙烯酸係以二部分引入方法中；根據方法步驟（ia），溫度為 25 至 45°C，較佳 30 至 40°C，的氫氧化鈉水性溶液物流⑩係與第一丙烯酸物流⑥結合；用於製備聚合物之最終單體混合物中存在的丙烯酸的 70 重量%係於此方法步驟中添加，因此得到的混合物的溫度為 75 至 95°C，較佳為 80 至 90°C，係於一第一熱交換器 1 中預冷卻。第一熱交換器 1 的熱冷卻劑（水）較佳係於一冷卻塔（未示出）中冷卻，在部分經中和之丙烯酸的水性溶液物流⑩通過該第一熱交換器之後的溫度為 25 至 45°C，較佳為 30 至 40°C。物流⑩接著於一第二熱交換器 2 中進一步冷卻，用於操作此第二熱交換器 2 的冷卻劑係於一吸收性急冷器 3 中冷卻。第二熱交換器 2 中經加熱的冷卻劑物流⑩係於吸收性急冷器 3 的蒸發器區冷卻，且以經冷卻的物流①形式再循環進入熱交換器 2。藉由熱水或水蒸氣的物流⑥操作該吸收性急冷器，物流⑥以物流①

形式離開該吸收性急冷器。在通過熱交換器 2 之後，得到部分經中和之丙烯酸的水性溶液物流，其溫度為 10 至 20°C，較佳為 12 至 15°C。剩餘部分的丙烯酸（約 30 重量%）係以物流③添加至此部分經中和之丙烯酸的水性溶液。因此得到的部分經中和之丙烯酸的水性溶液的溫度為 20 至 45°C，較佳為 30 至 35°C，且接著以與藉由物流③與⑥之混合物所得到的物流相同的方式加以冷卻。同樣地，因此得到的混合物係於一第一熱交換器 17 中預冷卻。第一熱交換器 17 的熱冷卻劑（水）較佳係於一冷卻塔（未示出）中冷卻。在部分經中和之丙烯酸的水性溶液物流④通過第一熱交換器 17 之後，其溫度較佳為 20 至 30°C。物流④接著於一第二熱交換器 18 中進一步冷卻，用於操作此第二熱交換器 18 的冷卻劑係於一吸收性急冷器 3 中冷卻。在通過交換器 2 之後，得到部分經中和之丙烯酸的水性溶液物流，其溫度為 10 至 40°C，較佳為 12 至 35°C。

【符號說明】

【0098】

- 1 第一熱交換器
- 2 第二熱交換器
- 3 吸收性急冷器（吸收性冷凍器）
- 4 上殼體
- 5 冷凝器區
- 6 冷凝物（水）
- 7 產生器區
- 8 下殼體
- 9 吸收體區
- 10 蒸發器區
- 11 幫浦
- 12 幫浦
- 13 熱交換器
- 14 強溶液

- 15 稀釋溶液
- 16 製備吸水性聚合物顆粒的製造單元
 - 16a 聚合反應單元
 - 16b 細碎單元
 - 16c 乾燥單元
 - 16d 研磨與分類單元
 - 16e 表面交聯單元
- 17 第一熱交換器
- 18 第二熱交換器
 - ① 氫氧化鈉水性溶液物流
 - ② 丙烯酸物流
 - ③ 混合物
 - ④ 部分經中和之丙烯酸的水性溶液物流
 - ⑤ 經加熱的冷卻劑物流
 - ⑥ 經冷卻的物流
 - ⑦ 部分經中和之丙烯酸的水性溶液物流
 - ⑧ 熱水或水蒸氣的物流
 - ⑨ 物流
 - ⑩ 經冷卻的物流
 - ⑪ 物流
 - ⑫ 物流

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】(請換頁單獨記載)



申請專利範圍

1. 一種製備吸水性聚合物顆粒之方法，包含以下方法步驟：
 - (i) 製備一水性單體溶液，其包含至少部分經中和（neutralized）之具有羧酸基團之單乙烯鍵系（monoethylenically）不飽和單體（ $\alpha 1$ ）及至少一交聯劑（ $\alpha 3$ ）；
 - (ii) 視需要添加一吸水性聚合物之細顆粒至該水性單體溶液；
 - (iii) 添加一聚合反應起始劑或一包含二或多種成分之聚合反應起始劑系統之至少一成分至該水性單體溶液；
 - (iv) 減少該水性單體溶液之氧含量；
 - (v) 進料該水性單體溶液至一聚合反應器中；
 - (vi) 於該聚合反應器中聚合該水性單體溶液中的單體，以獲得一聚合物凝膠；
 - (vii) 自該聚合反應器排出聚合物凝膠以及視需要地細碎（comminuting）該聚合物凝膠，以獲得聚合物顆粒；
 - (viii) 乾燥該聚合物凝膠顆粒；
 - (ix) 研磨（grinding）該經乾燥之聚合物凝膠顆粒，以獲得微粒狀吸水性聚合物顆粒；
 - (x) 篩分（sizing）該經研磨之吸水性聚合物顆粒；以及
 - (xi) 處理該經研磨及篩分之吸水性聚合物顆粒的表面；其中，於方法步驟（i）中，製備該水性單體溶液係包含以下步驟：
 - (ia) 藉由混合丙烯酸與氫氧化鈉水性溶液以至少部分中和丙烯酸，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液；
 - (ib) 於一熱交換器（2）中使用一冷卻液體冷卻該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液，其中用於該熱交換器中的該冷卻液體係已於一吸收性急冷器（3）中加以冷卻，其中，該熱交換器（2）中所得之經加熱的冷卻液體

的至少一部分熱，係被真空中冷凍劑液體的蒸發所消耗，其係透過吸收冷凍劑氣體至一吸收劑中而產生。

2. 如請求項 1 之方法，其中於方法步驟 (ia) 中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液具有 75 至 95°C 的溫度，以及其中於方法步驟 (ib) 所得之該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液具有 10 至 20°C 的溫度。
3. 如請求項 1 之方法，其中於方法步驟 (ia) 中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液係於二後續步驟中冷卻：
(ib_1) 於一第一熱交換器 (1) 中，使用一冷卻液體冷卻該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液，其中用於該第一熱交換器 (1) 中的該冷卻液體係已使用空氣加以冷卻，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的預冷的水性溶液；
(ib_2) 於一第二熱交換器 (2) 中，使用一冷卻液體冷卻方法步驟 (ib_1) 中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的預冷的水性溶液，其中用於該第二熱交換器 (2) 中的該冷卻液體係已於一吸收性急冷器 (3) 中加以冷卻。
4. 如請求項 2 之方法，其中於方法步驟 (ia) 中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液係於二後續步驟中冷卻：
(ib_1) 於一第一熱交換器 (1) 中，使用一冷卻液體冷卻該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液，其中用於該第一熱交換器 (1) 中的該冷卻液體係已使用空氣加以冷卻，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的預冷的水性溶液；
(ib_2) 於一第二熱交換器 (2) 中，使用一冷卻液體冷卻方法步驟 (ib_1) 中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的預冷的水性溶液，其中用於該第二熱交換器 (2) 中的該冷卻液體係已於一吸收性急冷器 (3) 中加以冷卻。
5. 如請求項 3 之方法，其中於方法步驟 (ia) 中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液具有 75 至 95°C 的溫度，

且其中於方法步驟 (ib_1) 中所得之該至少部分經中和之丙烯酸之預冷的水性溶液具有 25 至 45°C 的溫度，且於方法步驟 (ib_2) 中所得之該至少部分經中和之丙烯酸之該經冷卻的水性溶液具有 10 至 40°C 的溫度。

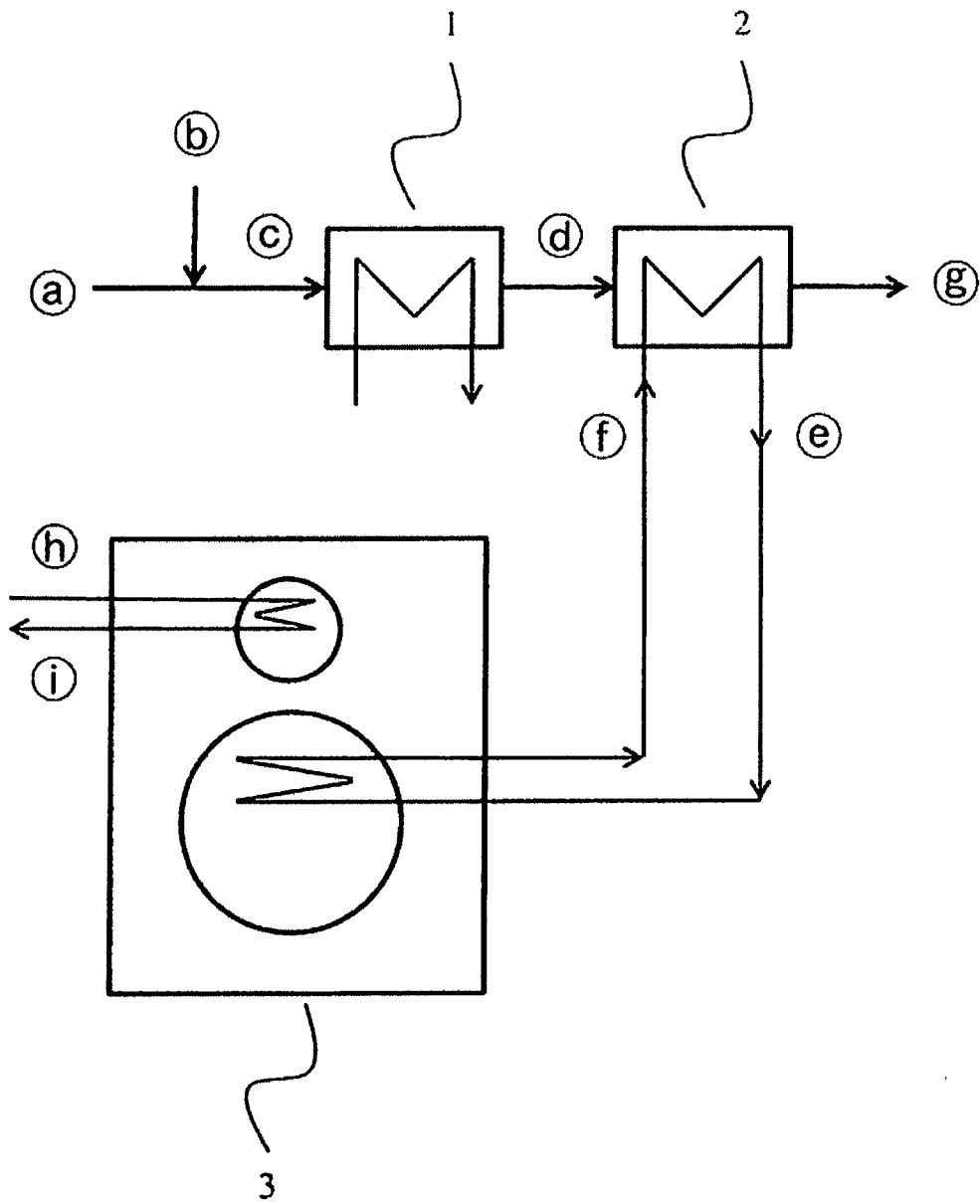
6. 如請求項 4 之方法，其中於方法步驟 (ia) 中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的水性溶液具有 75 至 95°C 的溫度，且其中於方法步驟 (ib_1) 中所得之該至少部分經中和之丙烯酸之預冷的水性溶液具有 25 至 45°C 的溫度，且於方法步驟 (ib_2) 中所得之該至少部分經中和之丙烯酸之該經冷卻的水性溶液具有 10 至 40°C 的溫度。
7. 如請求項 1 至 6 中任一項之方法，其中該吸收性急冷器 (3) 係一以鋰鹽為基質的吸收性急冷器 (3)，其係使用水作為該冷凍劑以及使用鋰鹽作為該吸收劑。
8. 如請求項 1 至 6 中任一項之方法，其中該吸收性急冷器 (3) 係包含一下殼體 (8) 以及一上殼體 (4)，該下殼體 (8) 包含一吸收體區 (9) 及一蒸發器區 (10)，該上殼體 (4) 係包含一產生器區 (7) 及一冷凝器區 (5)，其中該下殼體 (8) 中的壓力係 1 至 25 毫巴且該上殼體 (4) 中的壓力係 50 至 150 毫巴。
9. 如請求項 8 之方法，其中於方法步驟 (i) 至 (xi) 至少一者中所產生的熱水或蒸氣係用於操作該吸收性急冷器。
10. 如請求項 9 之方法，其中於方法步驟 (viii) 中所產生的熱水或蒸氣係用於加熱該經稀釋的吸收劑溶液，該溶液係在該經稀釋的吸收劑溶液轉移進入該產生器區 (7) 之後於吸收體區 (9) 中所得。
11. 如請求項 9 之方法，其中於方法步驟 (xi) 中所產生的熱水或蒸氣係用於加熱該經稀釋的吸收劑溶液，該溶液係在該經稀釋的吸收劑溶液轉移進入該產生器區 (7) 之後於吸收體區 (9) 中所得。
12. 如請求項 10 之方法，其中於方法步驟 (xi) 中所產生的熱

水或蒸氣係用於加熱該經稀釋的吸收劑溶液，該溶液係在該經稀釋的吸收劑溶液轉移進入該產生器區（7）之後於吸收體區（9）中所得。

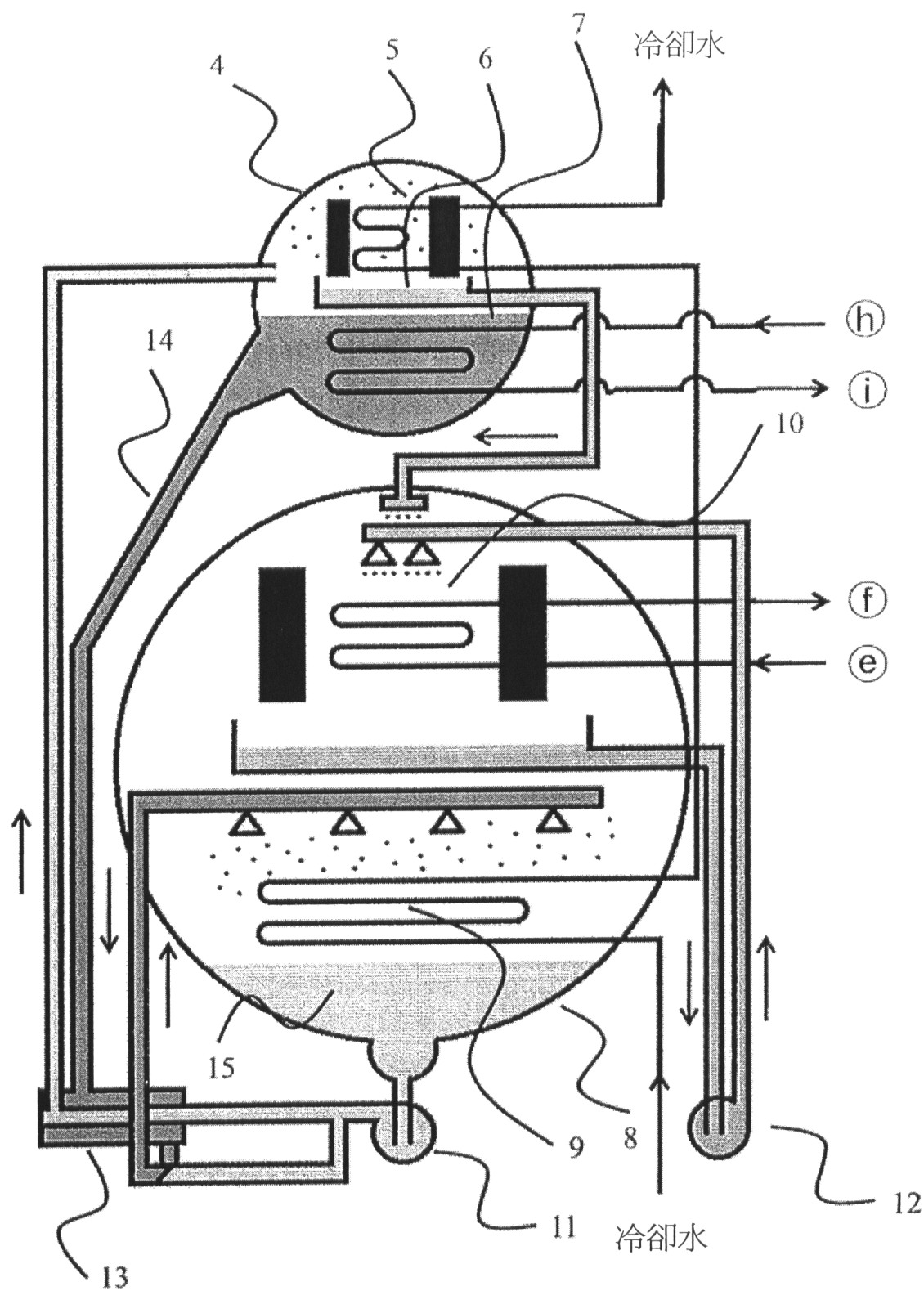
13. 如請求項 1 至 6 中任一項之方法，其中於方法步驟（i）中，製備該水性單體溶液係包含以下步驟：
 - （ia1）藉由混合一第一部分的丙烯酸與氫氧化鈉水性溶液以至少部分中和丙烯酸，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的第一水性溶液；
 - （ib1）於一熱交換器（2）中使用一冷卻液體冷卻該至少部分經中和之丙烯酸的第一水性溶液，其中用於該熱交換器（2）中的該冷卻液體係已於一吸收性集冷器（3）中加以冷卻；
 - （ia2）藉由混合一第二部分的丙烯酸與方法步驟（ib1）中所得之該至少部分經中和之丙烯酸的經冷卻的第一水性溶液，以獲得該至少部分經中和之丙烯酸的第二水性溶液；
 - （ib2）於一熱交換器（2）中使用一冷卻液體冷卻該至少部分經中和之丙烯酸的第二水性溶液，其中用於該熱交換器（2）中的該冷卻液體係已於一吸收性急冷器（3）中加以冷卻。
14. 如請求項 13 之方法，其中於方法步驟（ia1）中，於方法步驟（iv）中進行聚合之該單體溶液中所存在之丙烯酸總量的 50 至 90 重量%係添加至氫氧化鈉水性溶液中作為該第一部分，其餘部分係添加作為方法步驟（ia2）中的第二部分。
15. 如請求項 14 之方法，其中於方法步驟（ia1）中，於方法步驟（iv）中進行聚合之該單體溶液中所存在之丙烯酸總量的 60 至 80 重量%係添加至氫氧化鈉水性溶液中作為該第一部分，其餘部分係添加作為方法步驟（ia2）中的第二部分。
16. 如請求項 1 至 6 中任一項之方法，其中用於方法步驟（ia）中的該氫氧化鈉水性溶液具有 25 至 55°C 的溫度。

17. 如請求項 1 至 6 中任一項之方法，其中用於方法步驟 (ia) 中的該氫氧化鈉水性溶液係具有 10 至 30 重量%的氫氧化鈉濃度，以該水性氫氧化鈉溶液的總重量計。
18. 一種吸水性聚合物顆粒，其係藉由如請求項 1 至 17 中任一項之方法所得到。
19. 一種複合物材料，其係包含如請求項 18 之吸水性聚合物顆粒。
20. 一種製造複合物材料之方法，其中使如請求項 18 之吸水性聚合物顆粒與一基材以及一視需要的輔助物質彼此接觸。
21. 一種複合物材料，其係藉由如請求項 20 之方法所得到。
22. 一種發泡材、成形物件、纖維材、箔材、膜材、纜線、密封材料、液體吸收衛生物件、用於植物或蕈 (fungal) 之生長調節劑的載體、包裝材料、土壤添加劑、或建築材料，其係含有如請求項 18 之吸水性聚合物顆粒或如請求項 19 或 21 之複合物材料。
23. 一種如請求項 18 之吸水性聚合物顆粒或如請求項 19 或 21 之複合物材料之用途，其係用於發泡材、成形物件、纖維材、箔材、膜材、纜線、密封材料、液體吸收衛生物件、用於植物或蕈之生長調節劑或植物保護活性化合物的載體、包裝材料、土壤添加劑、或建築材料。

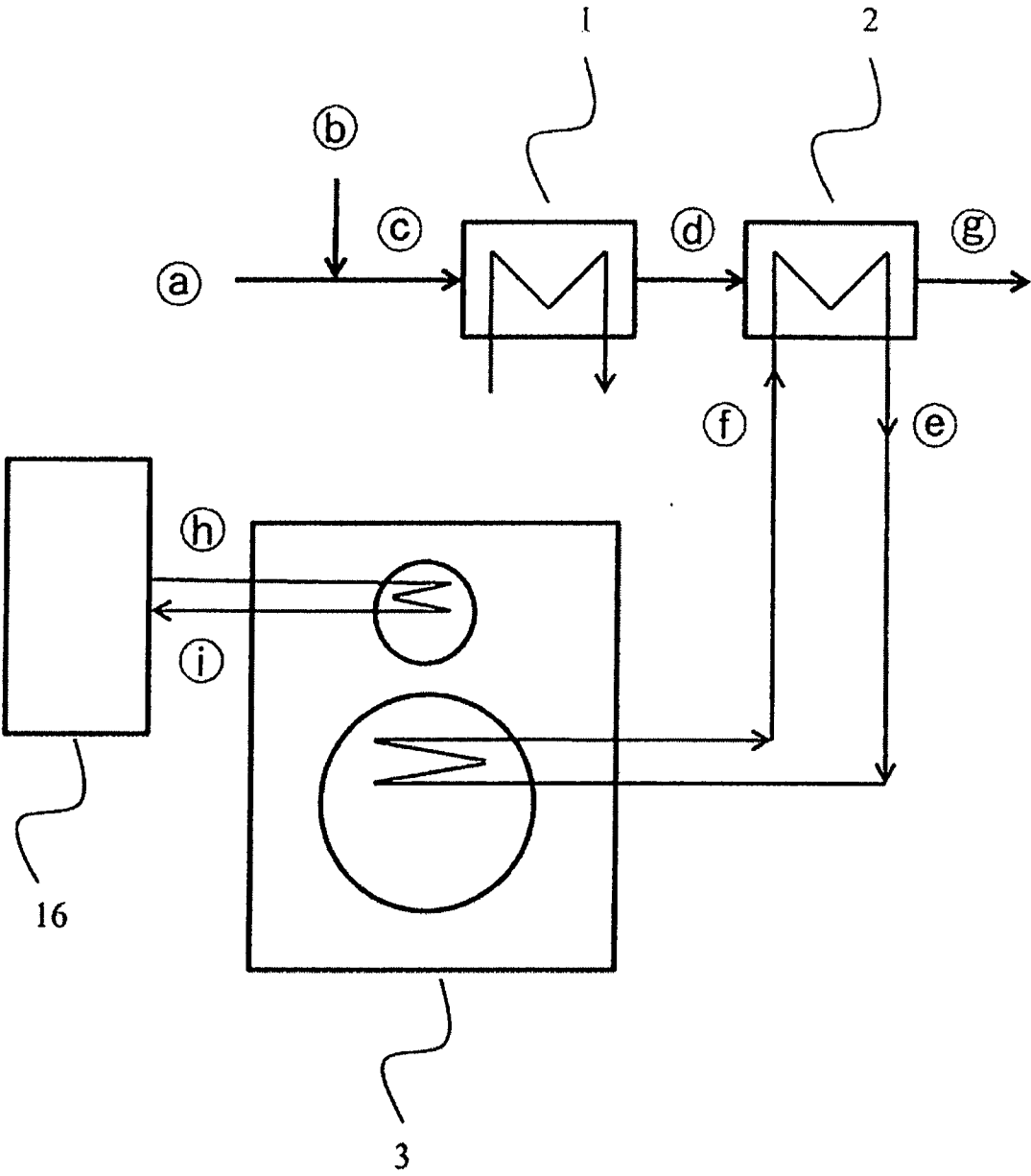
圖式



第 1 圖

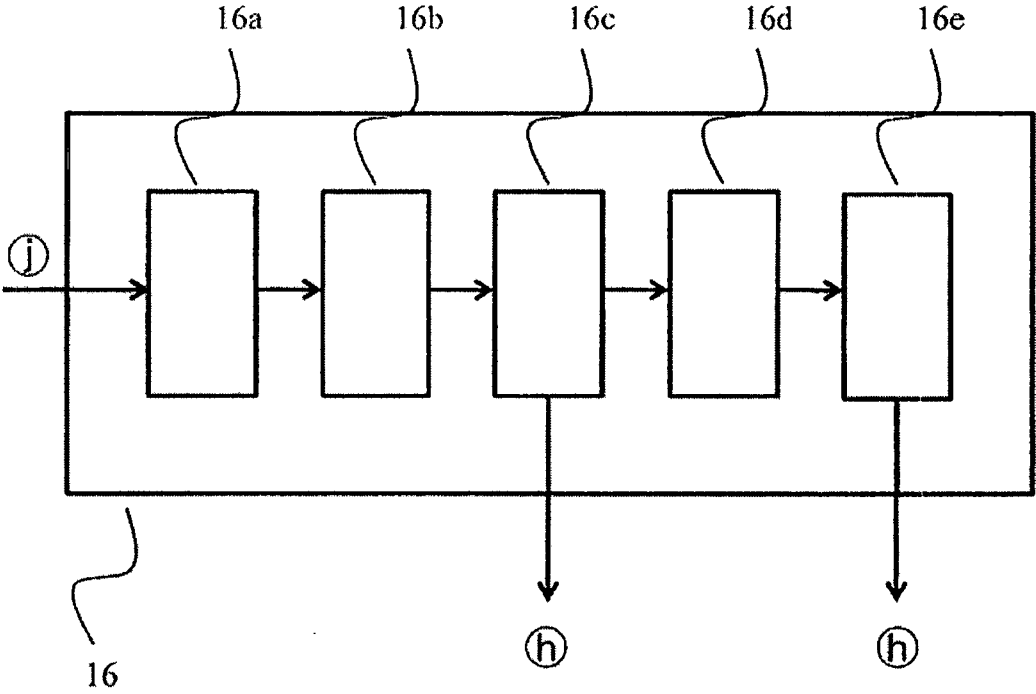


第2圖

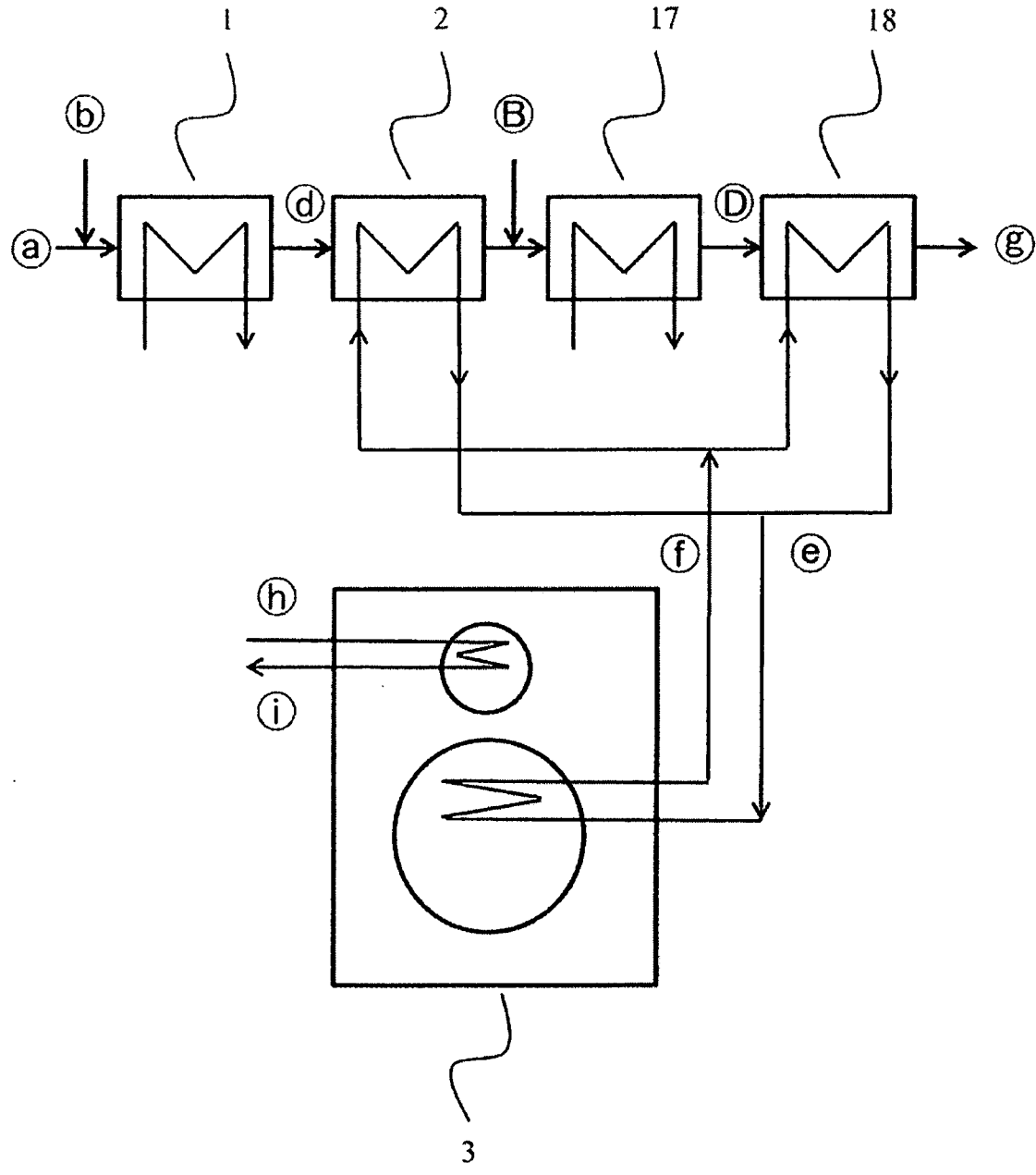


第 3 圖





第 4 圖



第 5 圖

