



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0920652-3 B1**



**(22) Data do Depósito: 01/10/2009**

**(45) Data de Concessão: 26/03/2019**

---

**(54) Título:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM POLÍMERO SUPERABSORVENTE

**(51) Int.Cl.:** C08F 2/10; C08F 20/06; C08J 11/00; A61L 15/60.

**(30) Prioridade Unionista:** 07/10/2008 EP 08017545.8.

**(73) Titular(es):** EVONIK DEGUSSA GMBH.

**(72) Inventor(es):** DANIEL FRICKER; HERBERT ALFONS GARTNER; MARC HAGER; JÖRG HARREN; HANS-PETER KOHLER; HARALD PLÖCHINGER.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2009007036 de 01/10/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/040465 de 15/04/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 07/04/2011

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM POLÍMERO SUPERABSORVENTE. A presente invenção refere-se a um processo para a produção de um polímero superabsorvente compreendendo: (a) preparar uma mistura aquosa de monômeros selecionados para fornecer, depois da polimerização, um polímero superabsorvente, (b) alimentar a referida mistura de monômeros em um reator, (c) submeter a mistura aquosa de monômeros no reator à polimerização por radicais livres para obter um gel de polímero superabsorvente, e (d) remover o gel de polímero superabsorvente do reator, (e) secar o gel de polímero superabsorvente removido do reator, e depois disso pelo menos uma corrente de gases de exaustão removida de qualquer estágio do processo é submetida à lavagem com uma solução aquosa básica antes de ser liderada para obter uma solução aquosa de depuração que é pelo menos parcialmente reciclada para qualquer uma das etapas (a) a (e) do processo.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM POLÍMERO SUPERABSORVENTE**".

A presente invenção refere-se a um processo para a produção de um polímero superabsorvente.

5 Antecedentes da Invenção

A preparação de polímero absorvente de água está resumida, por exemplo, em "Modern Superabsorbent Polymer Technology" F.L. Buchholz e A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, ou em Ullmann's Encyclopedia Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> ed. vol. 35 págs. 73-103. O processo de preparação preferido é a polimerização em solução ou gel. Quando se usa esta tecnologia geralmente prepara-se uma mistura de monômeros que é neutralizada de forma intermitente e em seguida transferida para o reator de polimerização e então intermitentemente ou continuamente polimerizada para formar um polímero em gel que é, no caso de uma polimerização agitada, cominuído. O polímero em gel é subsequentemente secado, triturado e peneirado e 15 opcionalmente um tratamento superficial é aplicado.

Métodos de polimerização contínua estão descritos, por exemplo, nos documentos WO-A-01/38402, WO-A-03/004237, WO-A-03/022896 e WO-A-01/16197.

20 Devido aos regulamentos para proteger o meio ambiente as correntes gasosas em um processo para a preparação de polímeros superabsorventes têm que ser purificadas antes de serem lançadas na atmosfera. Dessa forma são criadas correntes de despejo que têm que ser tratadas e descartadas o que aumento o custo total do processo. Além disso, as correntes gasosas geradas no processo para a preparação de polímeros superabsorventes podem conter componentes valiosos como monômeros ou pó de polímero e grãos finos, que são perdidos quando as referidas correntes de despejo são descarregadas. Por conseguinte, a indústria deseja utilizar tais correntes de despejo sem comprometer a eficiência do processo global, 25 especialmente a qualidade do produto.

30

O documento WO-A-03/022896 descreve um processo contínuo para a preparação de polímeros superabsorventes em um sistema de reator

compreendendo pelo menos 3 zonas, no qual a primeira zona é uma zona de iniciação na qual uma mistura aquosa de monômeros compreendendo um sistema iniciador é alimentada em condições para iniciar a polimerização, a segunda zona é uma zona de fase em gel e a terceira zona é uma zona de granulação. De acordo com uma modalidade preferida, o reator é operado a vácuo e toda água contida na linha de vácuo é condensada e o condensado é reciclado para a terceira zona para melhorar a escoabilidade do polímero em gel na terceira zona. O documento WO-A-03/022896 não menciona quaisquer outros componentes contidos no condensado. Como o processo é conduzido em um sistema aquoso, a água é um componente neutro no processo. Portanto, o documento WO-A-03/022896 não sugere que correntes de despejo contendo numerosas impurezas podem ser utilizadas sem comprometer a eficiência global do processo.

Por conseguinte, constitui o objetivo da presente invenção oferecer um processo para a preparação de polímeros superabsorventes, no qual as correntes de despejo geradas no processo possam ser utilizadas em prejudicar a qualidade do produto.

#### Sumário da Invenção

Este problema foi resolvido por um processo para a produção de um polímero superabsorvente compreendendo:

- (a) preparar uma mistura aquosa de monômeros selecionados para fornecer, depois da polimerização, um polímero superabsorvente,
- (b) alimentar a referida mistura de monômeros em um reator,
- (c) submeter a mistura aquosa de monômeros no reator à polimerização por radicais livres para obter um gel de polímero superabsorvente, e
- (d) remover o gel de polímero superabsorvente do reator,
- (e) secar o gel de polímero superabsorvente removido do reator, e depois disso pelo menos uma corrente de gases de exaustão removida de qualquer estágio do processo é submetida à lavagem com uma solução aquosa básica antes de ser liderada para obter uma solução aquosa de depuração que é pelo menos parcialmente reciclada para qualquer uma das etapas (a) a (e) do processo.

De preferência a solução aquosa de depuração que é pelo menos parcialmente reciclada para qualquer uma das etapas (a) a (d) do processo.

De acordo com uma modalidade o processo da presente invenção compreende ainda entre as etapas d) e e):

(A) transferir o gel de polímero superabsorvente para uma etapa subsequente do processo de acordo com o item (B) se pelo menos uma das etapas do processo de acordo com o item (B) for realizada;

(B) opcionalmente qualquer uma das etapas a seguir e combinações das mesmas em qualquer ordem:

(1) dimensionar o gel de polímero superabsorvente;

(2) granular o gel de polímero superabsorvente;

(3) manter o gel de polímero superabsorvente em um tanque de retenção de gel; e

(C) transferir o gel de polímero superabsorvente para um dispositivo de secagem;

em que

a solução aquosa de depuração é pelo menos parcialmente reciclada para qualquer uma das etapas do processo antes da etapa de secagem (e).

Toda corrente de sangria gerada no progresso do processo da presente invenção pode ser tratada antes de ser liberada para a atmosfera para limitar a emissão da planta dentro dos padrões requeridos. Tais correntes de sangria podem ser a corrente de gás inerte que é usada para desoxigenar a solução de monômeros, a corrente de sangria proveniente do reator, do dimensionamento do gel e da principal corrente de gás resultante da operação de secagem do gel. As correntes de sangria provenientes dos tanques de armazenamento, em particular dos tanques de ácido acrílico, e opcionalmente as correntes de gás provenientes dos processos de pós-tratamento do produto também podem ser dirigidas para o depurador para purificação.

De acordo com uma modalidade, o depurador compreende uma coluna vertical guarnecida com material de enchimento, tal como anéis de

Raschig e cáustico diluído é atomizado por cima sobre a guarnição da coluna e escorre pelo material de guarnição para o fundo do depurador. Para purificação, as correntes de sangria são alimentadas no fundo da coluna e daí até o topo da coluna a corrente de gás é finamente dividida pela guarnição e as impurezas são recuperadas pela fase aquosa.

A água de depuração que é, quando recém-preparada, aplicada ao depurador, pode compreender até cerca de 5% em peso de hidróxido de sódio para poder remover com segurança todos os traços de ácido acrílico e outras impurezas das correntes de sangria. Uma parte do hidróxido de sódio originalmente alimentado é, no entanto, convertida em carbonatos ou carbonatos ácidos resultantes do contato do cáustico diluído no depurador com o dióxido de carbono na corrente de sangria. Portanto, a água de depuração quando removida do depurador contém um pouco de cáustico residual e de preferência de 4% em peso a 10% em peso de carbonatos ou carbonatos ácidos. O teor de sólidos totais da solução de depurador pode variar na faixa de cerca de 10% em peso. Uma porção dos sólidos pode consistir em pó fino de superabsorvente que é transportado pela corrente de sangria proveniente das secadoras de gel. Além disso, os monômeros etilenicamente insaturados usados na mistura de monômeros especialmente ácido acrílico podem estar presentes em quantidades de até 4% em peso; geralmente ela contém ácido acrílico na faixa de 0,5 - 2% em peso. Como as impurezas mais cruciais são vistos íons de cálcio e de ferro, ácido acético e fórmico, inibidores e derivados do mesmo, e outras impurezas.

Uma outra preocupação decorrente da reciclagem da água de depuração é sua coloração castanha que pode descolorir o produto final se reciclado para a etapa do processo.

Foi agora surpreendentemente descoberto que a água de depuração pode ser reciclada para qualquer estágio do processo. Como explicado acima, a água de depuração contém de 4% em peso a 10% em peso de carbonato e/ou carbonato ácido e é, portanto, bastante adequada como uma fonte de carbonato ou carbonato ácido de acordo com a presente invenção. Surpreendentemente, apesar das numerosas impurezas adicionais que a-

creditamos que possivelmente afetem de forma negativa a estabilidade do processo e/ou da qualidade do produto, não foi possível detectar nenhum efeito adverso desse tipo.

Portanto, a presente invenção oferece um processo para a preparação de polímeros superabsorventes no qual todas as correntes do processo contendo materiais valiosos podem ser efetivamente recicladas para o processo sem prejudicar a estabilidade do processo e qualidade do produto.

De preferência a solução aquosa de depuração é reciclada para a mistura de monômeros ou para o gel de polímero superabsorvente ou para ambos.

De acordo com uma modalidade da presente invenção pelo menos um corrente de gases de exaustão contém dióxido de carbono resultando em uma solução aquosa de depuração contendo carbonato ou carbonato ácido.

De acordo com esta modalidade o processo da presente invenção de preferência compreende ainda:

- introduzir pelo menos uma parte carbonato ou carbonato ácido contendo solução aquosa de depuração na mistura aquosa de monômeros antes de a mistura entrar no reator formando assim uma fase gasosa compreendendo dióxido de carbono e pelo menos uma parte do oxigênio previamente dissolvido na mistura de monômeros, a referida fase gasosa sendo dispersada na fase líquida;
- submeter a mistura gás/líquido à separação de fases pelo menos parcial imediatamente antes ou depois de ela entrar no reator; e
- remover pelo menos parcialmente a fase gasosa separada como uma corrente de gases de exaustão.

Os inventores descobriram surpreendentemente que introduzindo a solução aquosa de depuração como fonte de carbonato ou carbonato ácido na mistura aquosa de monômeros antes de a mistura entrar no reator a solução aquosa de monômeros pode ser desoxigenada de forma mais eficiente antes da mistura entrar no reator comparado aos métodos conhecidos na técnica anterior usando correntes de gás inerte. Além disso, como atra-

vés do uso de uma fonte de carbonato ou carbonato ácido sem qualquer equipamento específico ou introdução de energia mecânica, uma fase gasosa dispersa é formada na fase líquida e com isso a fase gasosa compreende dióxido de carbono e substancialmente todo o oxigênio dissolvido e até mesmo um início prematuro da reação de polimerização fora do reator é suficientemente inibido devido a presença de oxigênio na fase gasosa finalmente dispersada. Assim sendo, entupimento e incrustação das linhas de transferência ou das linhas de gases de exaustão é minimizado, mesmo sem nova adição de inibidores de polimerização. A fase gás-líquido é de preferência separada depois de entrar no reator e a fase gasosa separada é pelo menos parcialmente removida. Dessa forma, o teor de oxigênio da mistura reacional no reator é consideravelmente reduzido, evitando assim o efeito inibitório do oxigênio na reação de polimerização e um efeito deteriorante da qualidade do produto.

Em uma outra modalidade da presente invenção a solução aquosa de depuração é reciclada para o gel de polímero superabsorvente, dessa forma melhorando ainda a escoabilidade do gel comparado ao uso de apenas água ou condensado como descrito no documento WO 03/022896.

O processo da presente invenção pode ser ainda operado como um processo intermitente ou como um processo contínuo, sendo que um processo contínuo é particularmente preferido se a solução aquosa de depuração for reciclada para a mistura de monômeros. Na modalidade preferida a mistura de monômeros é alimentada continuamente no reator e o polímero superabsorvente é continuamente removido do reator.

#### Descrição Detalhada da Presente Invenção

A presente invenção envolve a polimerização de uma mistura de monômeros adequada para produzir um polímero superabsorvente em um processo de polimerização por radicais livres. Na polimerização por radicais livres sabemos que o oxigênio inibe a reação de polimerização. Especialmente em processos de polimerização contínuos a presença de oxigênio pode criar diversos problemas uma vez que ele dificulta o início controlado e o progresso da polimerização devido a reação de inibição e terminação de

cadeia. Portanto, em reações de polimerização contínuas na presença de oxigênio será muito difícil controlar a polimerização dos radicais e assim as propriedades desejadas do polímero superabsorvente final. Além disso, sabemos que a solução de monômeros está saturada com oxigênio e que alimentando a solução de monômeros no reator uma grande e indesejada quantidade de oxigênio dissolvido é introduzida no processo de polimerização.

Os polímeros superabsorventes preparados pelo processo da presente invenção são polímeros ligeiramente reticulados e intumescíveis em água e podem ser selecionados dentre os polímeros hidrófilos conhecidos que são capazes de absorver grandes quantidades de fluidos. Polímeros absorventes de água preferidos são polímeros absorventes de água que contêm porções carboxila. De preferência pelo menos cerca de 0,01 equivalente de grupos carboxila estão presentes por 100 g do polímero absorvente de água. Entre os polímeros absorventes de água contendo carboxila preferidos estão produtos parcialmente neutralizados de copolímeros de enxerto de amido-ácido acrílico ou álcool polivinílico, produtos reticulados de hidrolisados e copolímeros de acrilamida, produtos parcialmente neutralizados de ácidos poliacrílicos e produtos reticulados de ácidos poliacrílicos parcialmente neutralizados.

De acordo com uma modalidade da presente invenção a mistura de monômeros compreende pelo menos um ácido etilenicamente insaturado e pelo menos um monômero contendo pelo menos dois grupos etilenicamente insaturados que funcionam como um reticulador covalente. Adequadamente, ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilenicamente insaturados incluem, por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido isocrotônico, ácido itacônico e ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico. Estes ácidos podem ser usados na forma ácida, mas é mais preferível que sejam usados os ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilenicamente insaturados em sua forma pelo menos parcialmente neutralizada como sais de metais alcalinos e sais de amônio.

Os ácidos insaturados preferidos incluem ácido acrílico e ácido metacrílico em suas respectivas formas de sal, tais como sais de metais al-

calinos ou sais de amônio. Opcionalmente pequenas quantidades de outros monômeros insaturados solúveis em água, tais como ésteres alquílicos dos monômeros ácidos incluindo, por exemplo, metilmetacrilato, metilacrilato, acrilamida ou metacrilamida ou (met)acrilatos de polietilenoglicol metil éter  
5 podem estar presentes na mistura de monômeros. Os monômeros são empregados em solução aquosa, de preferência em quantidades variando de 10% em peso a 80% em peso com base no peso total da solução aquosa de monômeros. De preferência a quantidade de monômero varia de 15% em peso a 60% em peso com base no peso total da solução aquosa de monô-  
10 meros. Além disso, certos polímeros de enxerto tais como, por exemplo, álcool polivinílico, amido e éteres de celulose solúveis ou intumescíveis em água podem ser empregados para preparar os produtos. Tais polímeros de enxerto quando empregados são usados em quantidades de até cerca de 10% em peso com base no monômero  $\alpha,\beta$ -etilenicamente insaturado.

15 O polímero absorvente de água é de preferência ligeiramente covalentemente reticulado para torná-lo insolúvel em água e intumescível em água. A estrutura reticulada desejada pode ser obtida incluindo na mistura de monômeros um agente de reticulação possuindo pelo menos duas ligações duplas polimerizáveis na unidade molecular. O agente de reticulação  
20 é empregado em uma quantidade eficaz para reticular covalentemente o polímero solúvel em água. A quantidade preferida de agente de reticulação é determinada pelo grau desejado de capacidade de absorção e a resistência desejada para reter o fluido absorvido, isto é, absorção desejada contra pressão (AAP) respectivamente absorção sob carga (AUL). O agente de re-  
25 ticulação é vantajosamente usado em quantidades variando de 0,0005 a 5 partes em peso por 100 partes em peso do monômero  $\alpha,\beta$ -etilenicamente insaturado desejado. Mais preferivelmente a quantidade varia de 0,1 parte em peso a 1 parte em peso por 100 partes em peso do monômero  $\alpha,\beta$ -etilenicamente insaturado. Geralmente, se for usada uma quantidade superi-  
30 or a cerca de 5 partes em peso de agente de reticulação por 100 partes de monômero, os polímeros terão uma densidade de reticulação que é alta demais e exibirão capacidade de absorção reduzida e AUL aumentada. Se o

agente de reticulação for usado em quantidades inferiores a 0,0005 partes em peso por 100 partes de monômero o polímero geralmente terá uma densidade de reticulação que é baixa demais e quando contatado com o fluido a ser absorvido fica muito pegajoso e exibe uma taxa de absorção inicial mais baixa.

Embora o agente de reticulação covalente seja de preferência solúvel na solução aquosa do monômero  $\alpha,\beta$ -etilenicamente insaturado, o agente de reticulação pode ser simplesmente dispersado em tal solução. Exemplos de agentes dispersantes adequados incluem adjuvantes suspensores de carboximetil celulose, metil celulose, hidroxipropil celulose e álcool polivinílico. Tais agentes dispersantes são vantajosamente oferecidos a uma concentração entre 0,0005 e 0,1 % em peso com base no peso total do monômero  $\alpha,\beta$ -etilenicamente insaturado.

Agentes de reticulação covalentes adequados incluem compostos tendo em uma molécula dois a quatro grupos selecionados do grupo que consiste em  $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$  e  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2-$ . Agentes de reticulação covalentes exemplificativos incluem dialilamina; triálilamina; diaacrilatos e dimetacrilatos de etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, propileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, trimetilolpropano e pentaeritritol; triacrilatos e trimetacrilatos de trimetilolpropano e pentaeritritol; tetra-acrilato e tetrametacrilato de pentaeritritol; alil metacrilato; e tetra-aliloxietano; e acrilatos dos derivados altamente etoxilados de trimetilolpropano ou pentaeritritol tendo 3 a 30 unidades óxido de etileno, tais como trimetilol propano triacrilato altamente etoxilado, tetra-acrilato e tetrametacrilato de pentaeritritol, e alil metacrilato. Misturas de agentes de reticulação covalentes podem ser empregadas.

A polimerização pode ser realizada usando monômeros ácidos que não são neutralizados ou que foram total ou parcialmente neutralizados antes da polimerização. A neutralização é convenientemente obtida por contato da solução aquosa de monômeros com uma quantidade de base suficiente para neutralizar entre 10% e 95% dos grupos ácido presentes nos monômeros ácidos. De preferência a quantidade de base será suficiente para

neutralizar entre 40% e 85%, e mais preferivelmente ainda entre 55% e 80% dos grupos ácido presentes nos monômeros ácidos.

Compostos adequados que são úteis para neutralizar os grupos ácidos dos monômeros incluem as bases que vão neutralizar suficientemente os grupos ácido sem ter um efeito prejudicial no processo de polimerização. Exemplos de tais compostos incluem hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos e carbonatos ácidos de metais alcalinos.

Um iniciador de polimerização vinílica por adição convencional pode ser usado na polimerização dos monômeros solúveis em água e do agente de reticulação. Um iniciador de polimerização por radicais livres que é suficientemente solúvel na solução de monômeros para iniciar a polimerização é preferido. Por exemplo, persulfatos solúveis em água tais como persulfato de potássio, persulfato de amônio, persulfato de sódio, e persulfatos de outros metais alcalinos, peróxido de hidrogênio e azo-compostos solúveis em água tais como cloridrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano) podem ser usados. Os chamados sistemas iniciadores redox tais como peróxido de hidrogênio ou persulfato de sódio que podem ser usados como componente oxidante podem ser combinados com substâncias redutoras tais como sulfitos, aminas ou ácido ascórbico. A quantidade de iniciador usada pode variar de 0,01 % em peso a 1 % em peso, de preferência 0,01 % em peso a 0,5 % em peso com base no peso total do monômero  $\alpha,\beta$ -etilenicamente insaturado.

Além disso, é possível e até mesmo preferido, reciclar grãos finos de polímeros superabsorventes para o processo de preparação. Como grãos finos são consideradas as partículas que são pequenas demais para a aplicação desejada segundo definido pela especificação do produto. Esta fração de produto indesejada é, portanto, removida do polímero granulado. A fração de grãos finos pode ser determinada por peneiração usando-se o Método de Teste Tradicional EDANA WSP 220.2(5). Grãos finos também podem ser gerados por aplicação de um leito fluidificado para aquecer polímeros superabsorventes particulados. Pelo ar quente, podem ser decantadas partículas tendo um diâmetro de até cerca de 300  $\mu\text{m}$ . Partículas de políme-

ro tendo um tamanho de partícula inferior a 300 µm, ou inferior a 200 µm são definidas como grãos finos de acordo com a presente invenção.

Os grãos finos podem ser reciclados para qualquer estágio do processo de acordo com a presente invenção mas, como será discutido mais detalhadamente adiante, é particularmente preferido reciclar os grãos finos para a mistura de monômeros. Além disso, outros aditivos adequados podem ser adicionados à mistura de monômeros em um ponto adequado durante o processo, como será discutido mais adiante. Outros aditivos podem ser selecionados, por exemplo, dentre clorato de metal alcalino, polietileno glicol, solução aquosa de sal pentassódico de ácido penta-ácido de dietileno triamina (Versenex 80), pó orgânico ou inorgânico insolúvel em água tal como óxidos metálicos insolúveis em água como sílica ou óxido de zinco, tensoativos, adjuvantes dispersantes, agentes para controlar o odor como sais de prata ou outros adjuvantes de processamento.

Sem pretender limitar a invenção, a presente invenção será agora discutida mais detalhadamente com respeito ao ácido acrílico como o ácido etilenicamente insaturado mais preferido para a preparação de polímeros superabsorventes. Mas o especialista na técnica vai perceber que o mesmo processo pode ser conduzido usando-se monômeros ou mistura de monômeros diferentes.

De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção a mistura aquosa líquida de monômeros é de preferência uma solução aquosa de monômeros que é continuamente preparada em uma linha de circulação com um vaso separador integrado. Várias linhas de produção podem ser servidas a partir deste sistema para preparar a solução de monômeros. Acima da linha de circulação é previsto um sistema de misturação em linha com um trocador de calor integrado para a diluição do cáustico (solução aquosa de hidróxido de sódio) de 50% a cerca de 20% com água desionizada, ou de preferência com água de processo, e para a adição de aditivos tais como Versenex 80.

A circulação da solução de monômeros é forçada por uma bomba. A bomba suga a solução de monômeros do fundo do vaso separador e

transporta a mesma via as linhas de circulação e pelo menos um trocador de calor integrado de volta para o topo do vaso. Entre o ponto de descarga do vaso e a bomba de circulação primeiro é injetado na linha de circulação na direção do fluxo o cáustico diluído, seguido pela injeção de pelo menos uma parte da quantidade requerida total de ácido acrílico. De preferência 70% ou menos da quantidade necessária total de ácido acrílico são injetados neste ponto de modo que a solução de monômeros no vaso separador tem um pH de pelo menos 8 permitindo que os dímeros de ácido acrílico e oligômeros do ácido acrílico sejam craqueados em ácido acrílico e ácido  $\beta$ -hidróxi propiônico. O grau de neutralização (DN) inteiro do ácido insaturado, especialmente ácido acrílico na solução de monômeros antes da polimerização varia na faixa de 50% a 85%, mais preferivelmente entre 65% e 75%. Mais de 70% ou mesmo todo o ácido acrílico necessário para o grau de neutralização desejado pode ser alimentado neste ponto do processo no caso de o ácido acrílico usado ter uma concentração baixa de dímeros.

A solução de monômeros na linha de circulação entre o ponto de adição de ácido acrílico e os trocadores de calor pode atingir temperaturas de até 80°C. Os trocadores de calor controlam a temperatura da solução no resto da linha de circulação e no vaso separador na faixa de 4°C a 40°C. Os trocadores de calor podem ser operados com água de resfriamento, por um sistema glicol-água ou por outros meios de resfriamento.

O vaso separador e as linhas de circulação consistem em um tipo adequado de aço inoxidável. As superfícies sobre a face do produto são opcionalmente pós-passivadas ou previstas com um revestimento adequado (Teflon, PTFE, "cam-resist" etc.). Opcionalmente o vaso e as linhas consistem em um plástico adequado tal como PE ou PP.

A quantidade de solução de monômeros para o processo de polimerização operado de forma contínua é continuamente retirada da linha de circulação do sistema de preparação de monômeros na direção do fluxo depois do último trocador de calor, porém antes da injeção do cáustico e é transferida para o reator. Neste ponto a solução de monômeros contendo oxigênio dissolvido geralmente é saturada com oxigênio dissolvido. A linha

de transferência pode ser do mesmo material e construção que a linha de circulação. A solução de monômeros transferida tem de preferência uma temperatura na faixa de 4°C a 35°C e sua taxa de transferência para o reator em uma modalidade da presente invenção é igual a uma fração na faixa de 5% a 50% da taxa de fluxo na linha de circulação.

A fração que possivelmente ainda falta do ácido etilenicamente insaturado, por exemplo, ácido acrílico na solução de monômeros neste ponto é de preferência cerca de 30% da quantidade necessária total. O monômero restante, reticuladores, pelo menos alguns dos iniciadores requeridos tais como peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio e opcionalmente um coiniciador, e opcionalmente outros aditivos necessários podem ser injetados na linha de transferência na posição adequada. Na modalidade em que a solução aquosa de depuração é adicionada à mistura aquosa de monômeros antes de ela entrar no reator, o pH da mistura de monômeros deve ser de preferência ajustado pela adição da fração faltante do ácido insaturado, por exemplo ácido acrílico para obter uma mistura aquosa líquida e ácida de monômeros.

No caso de um sistema de iniciação redox ser usado, o componente oxidativo do sistema de iniciação, tal como peróxido de hidrogênio, é adicionado em um ponto inicial na linha de transferência na direção do fluxo e o componente redutor do sistema de iniciação, tal como ácido ascórbico ou sais do mesmo, é adicionado bem no final da linha de transferência, isto é, imediatamente antes do ponto no qual a mistura de monômeros entra no reator. Alternativamente, o componente redutor é injetado diretamente no reator em uma posição próxima ao ponto de entrada da mistura de monômeros, de modo que ele homogeneiza com a mistura de monômeros no reator. Porém, devido à melhor homogeneização na linha de transferência é preferível adicionar o componente redutor bem no final da linha de transferência imediatamente antes de a mistura entrar no reator.

De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção a sequência de adição pode estar na seguinte ordem. Depois de a solução de monômeros ser removida da linha de circulação, como explicado acima, a

quantidade remanescente de, por exemplo, ácido acrílico para obter o grau de neutralização total desejado e para obter uma mistura aquosa líquida e ácida de monômeros é adicionada. Em seguida o reticulador é adicionado, opcionalmente seguido, por exemplo, por clorato de sódio, seguido pelo componente oxidativo do sistema de iniciação redox, tal como peróxido de hidrogênio e/ou persulfato de sódio. Depois disso opcionalmente os grãos finos de polímero superabsorvente definidos acima são adicionados, seguidos pela introdução da fonte de carbonato ou carbonato ácido. Finalmente, no final da linha de transferência logo antes de a mistura entrar no reator, o componente redutor do iniciador redox, tal como ácido ascórbico, é injetado. De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, a linha de transferência é equipada com pelo menos um, de preferência, vários misturadores em linha para obter uma distribuição homogênea dos componentes adicionados na solução de monômeros. Os misturadores em linha podem estar na forma de pelo menos um disco tendo uma furação arranjada excêntrica com um tamanho adequada para proporcionar um fluxo turbulento. De preferência vários desses discos são inseridos em série de modo que os furos fiquem dispostos em ziguezague para que seja obtida uma solução homogênea de monômeros.

Se grãos finos forem adicionados à solução de monômeros, a porção de grãos finos a ser reciclada para o processo varia de 2 % em peso a 20 % em peso, de preferência 5 % em peso a 18 % em peso com base no peso do ácido etilicamente insaturado, por exemplo, ácido acrílico na massa reacional. A vantagem de reciclar os grãos finos para a solução de monômeros é que as partículas ficam integradas e firmemente presas na matriz de polímero obtida por polimerização da solução de monômeros contendo os grãos finos dispersos. Particularmente em operações processuais descendentes, tais como moagem, peneiração e pós-tratamento do polímero, tais grãos finos reciclados não vão mais se separar do produto de polímero. A desvantagem desta tecnologia, no entanto, pode ser que os grãos finos presentes durante a polimerização pode reduzir a qualidade do produto final seja porque se enxertam no polímero ou devido ao oxigênio que é adsorvido

para a superfície dos grãos finos e que, portanto serão transportados para a solução de monômeros e são difíceis de remover. Devido ao tamanho de partícula pequeno dos grãos finos e, por conseguinte resultando em área superficial específica alta, a quantidade de ar e por conseguinte de oxigênio adsorvido para os grãos finos de polímero e por conseguinte arrastadas para a solução de monômeros é considerável. Este é um dos motivos pelo quais de preferência grãos finos não eram previamente introduzidos na solução de monômeros apesar das vantagens discutidas acima. Por exemplo, o documento WO 03/022896 descreve a reciclagem de grãos finos de polímero para a primeira zona de reação e não para a mistura de monômeros.

Porém o problema de arraste de oxigênio para a solução de monômeros devido à adição dos grãos finos foi resolvido quando de acordo com a modalidade preferida discutida acima uma solução aquosa de depuração contendo carbonato ou carbonato ácido é introduzida na mistura aquosa de monômeros depois da injeção dos grãos finos de polímero na linha de transferência na direção do fluxo. Assim, não apenas o oxigênio dissolvido na mistura de monômeros, mas também o oxigênio arrastado para a mistura de monômeros pela incorporação dos grãos finos podem ser efetivamente removidos da mistura de monômeros. De acordo com essa modalidade, mesmo depois da adição de grãos finos de polímero em quantidades dentro dos limites definidos acima e subsequente introdução de uma solução de depuração contendo carbonato ou carbonato ácido, a concentração de oxigênio na mistura de monômeros imediatamente antes do ponto de entrada no reator no final da linha de transferência depois da separação de fases é de 0,3 ppm ou menos. Consequentemente a presente invenção é particularmente eficaz em um processo no qual grãos finos de polímero são adicionados antes da introdução da solução de depuração como fonte de carbonato ou carbonato ácido à mistura aquosa de monômeros.

Desoxigenação suficiente será obtida se 1% a 15%, de preferência 2% a 10%, e mais preferivelmente 2% a 7% da neutralização total da funcionalidade ácida do polímero superabsorvente resultante para obter o respectivo grau de neutralização do polímero superabsorvente resultante

forem efetuados pela solução de depuração contendo carbonato ou carbonato ácido.

Ao entrar em contato com a mistura de monômeros ácidos o carbonato neutraliza mais uma porção do ácido etilenicamente insaturado, por exemplo, ácido acrílico, dessa forma liberando o gás dióxido de carbono. Dependendo da temperatura da mistura de monômeros e da pressão na linha de transferência uma pequena porção deste gás é dissolvida na solução mas a maior porção se separa da fase líquida formando bolhas de gás muito pequenas homogeneamente distribuídas. O oxigênio dissolvido na mistura de monômeros e, se grãos finos forem adicionados, arrastado pela adição dos grãos finos, migra para a fase gasosa e é dessa forma removido. Devido à formação *in situ* das bolhas de gás e à dispersão homogênea das bolhas de gás na fase aquosa líquida, a remoção do oxigênio da mistura de monômeros, independente de oxigênio adicional ser arrastado pela adição de grãos finos, é muito eficaz.

Embora seja possível injetar adicionalmente uma corrente de gás inerte na mistura de monômeros, por exemplo, dentro da linha de transferência ou usar uma corrente de gás inerte dentro do reator, a desoxigenação da mistura de monômeros pela solução de depuração aquosa contendo carbonato ou carbonato ácido é tão eficaz que é possível evitar a introdução adicional de gás inerte na mistura de monômeros ou de corrente de gás inerte dentro do reator, ou ambas. O efeito da introdução de gás inerte adicional na mistura de monômeros ou de gás inerte dentro do reator é em todo caso marginal quando se usa a modalidade preferida descrita acima do processo de acordo com a presente invenção.

Fazendo a preparação da mistura de monômeros e a adição dos vários componentes na linha de transferência, como descrito acima, é possível evitar de forma eficaz a polimerização prematura da solução de monômeros no sistema de transferência.

A polimerização geralmente é prevenida pelos inibidores adicionais, e ácido acrílico comercialmente disponível geralmente é estabilizado por cerca de 200 ppm de hidroquinona monometil éter (MEHQ). Mas, mes-

mo que MEHQ esteja presente, é possível que ocorra a polimerização prematura indesejada da solução de monômeros causada, por exemplo, por traços de íons metálicos, como ferro na solução de monômeros, e por forças de cisalhamento, e particularmente pela ação dos iniciadores. Isto pode causar incrustação no sistema de preparação da solução de monômeros e até mesmo entupimento imediato da linha de transferência para o reator. Isto pode ser eficazmente evitado pela presente invenção. Como explicado acima, a mistura de monômeros antes da incorporação da fonte de carbonato ou carbonato ácido contém e é de preferência saturada com oxigênio. Saturação mais completa pode ser obtida, por exemplo, pela alimentação contínua de ar através de uma válvula de fundo até a solução de monômeros do vaso separador a uma taxa apropriado de preferência de 0,5 m<sup>3</sup>/h a 15 m<sup>3</sup>/h. Devido à presença de oxigênio na mistura de monômeros qualquer polimerização prematura no interior da seção de preparação da mistura de monômeros do processo da presente invenção pode ser evitada de maneira eficaz.

Como explicado acima, devido à desoxigenação muito eficaz da mistura de monômeros pela incorporação da solução de depuração aquosa contendo carbonato ou carbonato ácido, a saturação prévia da mistura de monômeros com oxigênio não terá efeitos negativos no processo de polimerização. Além disso, como o oxigênio previamente dissolvido na mistura de monômeros ainda se encontra nas bolhas de gás finamente dispersadas na mistura aquosa de monômeros, a polimerização é suficientemente inibida pelo tempo de residência restante entre a incorporação da fonte de carbonato ou carbonato ácido e a entrada no reator.

Como reatores para o processo da presente invenção qualquer reator adequado para uma polimerização em solução e gel de polímeros superabsorventes conhecido da técnica anterior pode ser usado. Particularmente preferidos são reatores que são capazes de misturar, amassar e transportar a massa reacional pelo reator dentro de um espaço de tempo desejável. Particularmente preferidos são amassadeiras contínuas e extrusores. Particularmente vantajosos para o propósito da presente invenção são os reatores contendo dois ou mais parafusos ou eixos amassadores que

funcionam pelo menos em parte para transportar o conteúdo do vaso ao longo do eixo geométrico do vaso. Em uma modalidade preferida um dos eixos funciona como eixo amassador e o outro funciona como eixo limpador. A velocidade de rotação dos dois eixos pode ser diferente apesar de a velocidade poder ser a mesma para os dois eixos. De preferência estes eixos giram em direções opostas e o raio dos eixos é sobreposto. Em uma modalidade preferida, os dois eixos são pelo menos substancialmente paralelos entre si. No entanto, também é possível usar um vaso tendo mais de dois eixos, um vaso com eixos que giram na mesma direção, um vaso no qual o raio dos eixos não se sobrepõe, um vaso no qual os eixos não são pelo menos substancialmente paralelos, ou qualquer combinação destes. Reatores adequados encontram-se disponíveis, por exemplo, na List AG, CH-4422 Alsdorf, Suíça, especialmente adequado é o Conti-Version do Opposite-Rotating-Processor (ORP), o Discoterm Conti (DTP), o Co-Rotating Processor (CRP) e (AP) assim como o processador do tipo CRK. Reatores amassadores adequados encontram-se disponíveis na Buss AG, Hohenrainstrasse 10, 4133 Pratteln (Suíça). Outros reatores adequados são aqueles descritos no documento DE-OS 34 32 690. Também particularmente preferidos para polimerização são os aparelhos descritos no documento DE-OS 35 44 770, que apresenta reatores de correia tendo uma correia transportadora sem fim na qual a polimerização é realizada continuamente.

No entanto, se uma correia transportadora sem fim for aplicada para polimerização, é preferível adicionar a solução aquosa de depuração à alimentação da solução de monômeros para o reator. Embora a adição ao gel sobre a correia transportadora seja em princípio possível, dificuldades com a homogeneização podem ser encontradas. Alternativamente, a solução aquosa de depuração pode ser adicionada ao gel depois de ele ser removido do reator de correia durante dimensionamento do gel, por exemplo, em um extrusor ou durante uma etapa de granulação do gel.

Na modalidade da presente invenção que usa a solução de depuração aquosa contendo carbonato ou carbonato ácido para desoxigenar a mistura de monômeros um aspecto importante é que a mistura gás-líquido

onde a fase gasosa é distribuída homoganeamente na mistura aquosa de monômeros é separada imediatamente antes de entrar no reator ou imediatamente depois de entrar no reator. Para a primeira modalidade, a fase gasosa pode ser separada da fase líquida por qualquer dispositivo adequado para a separação de fases gás-líquido, como, por exemplo, um dispositivo do tipo ciclone. Qualquer dispositivo ou estrutura usada para a separação de gás-líquido deve permitir que as bolhas de gás deixem a mistura de monômeros antes da gelificação.

Mas como a mistura de monômeros usada de acordo com a presente invenção de preferência não contém tensoativos que possam estabilizar as folhas da fase gasosa dispersada, a separação de fases ocorre quando a mistura de monômeros entra no reator. A fase gasosa separada é então pelo menos parcialmente removida dos reatores, por exemplo, via o sistema de sangria.

Os inventores descobriram agora, surpreendentemente, que uma separação de fases particularmente rápida sem dispositivos adicionais para a separação de fases gás-líquido é obtida imediatamente com entrada da mistura de monômeros no reator se for possível estabelecer uma diferença de pressão entre a linha de transferência no reator de modo que a pressão no reator seja menor que a pressão na linha de alimentação de monômero. De preferência a pressão na linha de transferência é mantida acima da pressão com a ajuda de uma válvula de pressão e a pressão no reator é atmosférica ou subatmosférica. A diferença de pressão está de preferência na faixa de 0,05 a 0,5 MPa (0,5 bar a 5 bar) e a pressão no reator varia de 0,05 a 0,11 MPa (500 mbar a 1.100 mbar absolutos). Mais preferida é uma diferença de pressão na faixa de 0,1 a 0,3 MPa (1 a 3 bar) e uma pressão no reator de 0,06 - 0,085 MPa (600 - 850 mbar absolutos).

Além disso, uma corrente de alimentação de gás inerte pode ser introduzida na folga do reator para facilitar a remoção da fase gasosa contendo oxigênio do reator de polimerização. Mas, como já mencionado acima, tal corrente de alimentação de gás inerte não é necessária de acordo com a presente invenção e pode ser omitida sem comprometer o controle da rea-

ção de polimerização e a qualidade do produto. Gases inertes adequados para a corrente de alimentação são aqueles conhecidos na técnica anterior, por exemplo, nitrogênio, dióxido de carbono, ou gases nobres como argônio, sendo que o nitrogênio é particularmente preferido. Além disso, como mencionado acima, a pressão no interior do reator pode ser subatmosférica por aplicação de um ligeiro vácuo ao reator que não só facilita a remoção da fase gasosa contendo oxigênio como apresenta vantagens adicionais, como será descrito mais adiante.

De acordo com uma modalidade preferida no processo da presente invenção, é usado um reator compreendendo pelo menos três zonas, no qual a primeira zona é uma zona de iniciação, a segunda zona é uma zona de fase em gel e a terceira zona é uma zona de granulação, pelo qual a mistura de monômeros é alimentada na zona de iniciação. Especialmente quando se usa uma amassadeira contínua tendo dois eixos, como discutido acima, a conexão de admissão da linha de transferência é instalada na extremidade de alimentação do reator de maneira que a solução seja alimentada na zona um do reator, de modo que ela fique dentro do reator centralizada entre os dois eixos para que seja homogeneamente mistura com a massa reacional nesta zona. Quando se aplica a modalidade preferida discutida acima, onde a diferença de pressão indicada entre a linha de transferência e o reator é usada e o reator é operado à pressão subatmosférica, a fase gasosa ao entrar no reator se separa da fase líquida e é levada via o sistema de vácuo e o sistema de sangria para processamento posterior, como será discutido mais adiante.

O reator pode ser continuamente carregado com solução de monômeros à taxa de 0,5 kg/h a 5 kg/h, de preferência 1,2 kg/h a 3,5 kg/h por litro do volume total do reator. A mistura de monômeros alimentada no reator geralmente está a uma temperatura na faixa de 4°C a 35°C. Por motivos econômicos a temperatura é de preferência superior a 20°C. Isto economiza energia para resfriar a solução e a temperatura da massa reacional durante a polimerização pode ser controlada com segurança por outros meios.

As opções a seguir podem ser usadas para controlar a entrada de energia total no sistema. Há a opção de controlar o calor de polimerização total gerado escolhendo-se apropriadamente o tipo de monômeros e ajustando-se a concentração dos monômeros na solução de monômeros. A temperatura da alimentação de monômeros pode estar dentro dos limites de temperatura dados acima, vapor pode ser injetado na zona de iniciação do reator e finalmente há a opção de aquecer via camisa e eixos do reator. Isto pode ser necessário se a alimentação de monômeros resfriar demais a zona de iniciação no reator fazendo com que a taxa de iniciação e polimerização cai demais, resultando em um tempo de residência longo demais no reator requerido para conversão suficiente de monômeros.

A energia pode ser removida da massa reacional por resfriamento via camisa e eixo e um resfriamento muito eficiente é obtido por evaporação de partes da água presente na massa reacional. O resfriamento mais eficiente é obtido por evaporação à pressão reduzida no reator. Conseqüentemente, operar o reator à pressão subatmosférica tem, além dos efeitos discutidos acima de separação rápida e segura da fase gasosa com a entrada da mistura de monômeros no reator sem dispositivos de separação de fases adicionais, o benefício de um controle de temperatura eficiente. Uma porção considerável da energia do sistema também é removida pelo gel à medida que ele é descarregado do reator. A quantidade depende da capacidade térmica do gel e de sua temperatura.

A concentração de monômeros geralmente não é usada para controlar a temperatura da reação. Por motivos econômicos é desejável aumentar a concentração até o nível mais alto possível que geralmente é dado pelo limite de solubilidade. Assim sendo, para controle da temperatura há ainda todas as outras opções restantes. Mais preferivelmente uma combinação das opções é aplicada e com isso a temperatura desejada nas várias zonas do reator é de preferência obtida. De preferência a massa reacional na primeira zona do reator tem uma temperatura na faixa de 50°C a 100°C, de preferência 65°C a 90°C, na segunda zona uma temperatura (temperatura máxima) na faixa de 65°C a 110°C, de preferência 80°C a 100°C e na úl-

tima zona uma temperatura abaixo de 100°C, de preferência abaixo de 95°C. Estas temperaturas nas várias zonas podem ser ajustadas com segurança pelo fato de que a camisa e o eixo do reator são divididos em vários segmentos nos quais a temperatura pode ser individualmente ajustada. Isto possibilita o controle de temperatura da zona de iniciação e da última zona do reator. A temperatura máxima que ocorre em alguma parte na segunda zona é de preferência controlada com segurança por evaporação à pressão correspondente para a temperatura desejada.

Os eixos do reator são de preferência operados a uma velocidade de cerca de 50% do limite operacional. As forças de cisalhamento geradas pelas ferramentas de amassar permitem granulação suficiente do hidrogel de maneira que é obtido um gel de escoamento livre tendo um tamanho de partícula de gel médio de massa na faixa de 3 mm a 5 mm contendo uma fração de partículas de gel acima de 6 mm de no máximo 30%.

A massa reacional precisa ficar no reator até que tenha ocorrido conversão suficiente, o gel é dimensionado até o grau desejado e não é mais necessário controlar a temperatura. Neste ponto a conversão atingiu um grau de pelo menos 90%, mais preferivelmente 95% e ainda mais preferivelmente mais de 99%. Este está correlacionado com um tempo de residência dependente da produtividade na faixa de 3 min a 40 min, mais preferivelmente de 4 min a 20 min. Produtividades na faixa de 0,5 kg/h a 5 kg/h da solução de monômeros por litro do volume total do reator são possíveis.

O gel é descarregado da última zona do reator que fica localizada na extremidade oposta em relação à zona de alimentação ou iniciação do reator. Usando a modalidade preferida do reator o gel é removido do reator pelo eixo limpador passando por um vertedouro ajustável através de uma abertura no alojamento no lado do eixo limpador.

É preferível para condições de produção regular ter um recipiente separador para o gel de polímero entre o reator e a unidade seguinte do processo. Além de manter uma quantidade desejável de material separador, o vaso também serve como um tanque de contenção para permitir conversão adicional do gel de polímero até uma conversão acima de 99%, ainda

mais preferivelmente acima de 99,5%. Ele oferece ainda uma localização adicional onde aditivos podem ser carregados nos polímeros e misturados com os mesmos. O desenho desse vaso não é crítico contanto que ele ofereça ferramentas para agitação adequada e para manter a temperatura desejada do gel. De preferência o recipiente é isolado para manter o gel à temperatura desejada, permite fluxo-tampão substancial e é projetado de maneira que o gel de polímero pode ser carregado e descarregado de forma contínua e com segurança. O recipiente pode ser um vaso que é disposto na horizontal ou na vertical, um transportador de parafuso único ou de múltiplos parafusos ou uma correia transportadora. O recipiente pode atender múltiplos processos da linha de produção a montante e a jusante. No caso de várias secadoras de gel serem servidas com o gel de um vaso separador, um número adequado de junções são instaladas para dividir a corrente de gel de forma apropriada.

O polímero resultante é tipicamente pré-dimensionado e secado usando meios bastante conhecidos na literatura. Meios de secagem adequados incluem secadoras de leito fluidificado, secadoras giratórias, fornos de ar forçado, secadoras de ventilação de circulação contínua e secadoras de correias. Em alguns casos a secagem vai ocorrer em dois ou mais estágios, isto é, secagem multiestágios. Subsequente ao término da secagem, o polímero é ainda dimensionado para formar partículas, tendo de preferência um diâmetro médio ponderal inferior a 2 mm e mais preferivelmente inferior a 1 mm. De preferência o polímero produzido final tem um tamanho de partícula médio ponderal de pelo menos 300  $\mu\text{m}$ .

Depois da secagem e dimensionamento geralmente o polímero superabsorvente é classificado, por exemplo, por peneiração para remover partículas tendo um tamanho de partícula pequeno demais que não é aceitável para o uso comercial pretendido dos polímeros superabsorventes.

Estes grãos finos podem ser reciclados para qualquer ponto do processo da presente invenção, representando uma vantagem particular do processo da presente invenção quando estes grãos finos podem ser reciclados para a mistura de monômeros, como explicado acima.

Além disso, é desejável que as partículas secas possam ser termicamente tratadas ou superficialmente tratadas para melhorar as propriedades do produto, como se sabe pela técnica anterior. Por exemplo, as partículas secas podem ser termicamente tratadas de acordo com os procedimentos descritos nos documentos WO 93/05080 e/ou US 5.629.377. Tal tratamento térmico é de preferência realizado a uma temperatura de pelo menos 170°C, mais preferivelmente pelo menos 180°C, e ainda mais preferivelmente pelo menos 190°C. Tal tratamento térmico é de preferência realizado a uma temperatura inferior a 250°C, mais preferivelmente inferior a 240°C. O método de tratamento térmico não é crítico. Por exemplo, fornos de ar forçado, aquecedores de leito fluidificado, secadoras de palhetas e transportadores de hélice quentes podem ser empregados com sucesso. Se desejado, o polímero aquecido pode ser reumidificado para facilitar a manipulação. Uma maneira de melhorar as propriedades de absorção das partículas de polímero pode ser a reticulação superficial das partículas de polímero. Os procedimentos para reticulação superficial são bastante conhecidos na literatura e estão descritos, por exemplo, nos documentos US 4.734.478 e US 4.466.983. Estes procedimentos podem aumentar o módulo e/ou a absorvência sob carga das partículas de polímero. A modificação superficial também pode ser obtida por incorporação de aditivos como sais ou sílica.

Quando, como discutido acima, de acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, o reator é operado à pressão subatmosférica e o controle de temperatura aplica evaporação de água, condensados são gerados no processo. O volume total de condensados gerados pela reação de polimerização depende das condições do processo. Estas condições determinam o equilíbrio de energia final e como consequência o papel que a evaporação tem no sistema de controle de temperatura. A quantidade total de energia no sistema é o equilíbrio das correntes de energia que acrescentam ou removem energia do sistema. As correntes de energia de adição são a polimerização e as correntes de alimentação (dependendo da temperatura), a transferência de calor da camisa para dentro do reator, dissipação de

energia mista e opcionalmente injeção de vapor. As correntes removedoras de energia são a energia de descarga do gel de acordo com a capacidade térmica dada do mesmo e dependente da temperatura de descarga do gel, transferência de calor do reator para a camisa e a energia consumida pela evaporação. Nas condições preferidas discutidas acima a quantidade de água a ser evaporada varia na faixa de cerca de 8% a 18% com base na água presente na massa reacional. Ela pode ser removida do reator e pode ser separadamente tratada ou pode ser condensada e levada de volta o gel o no reator ou para qualquer uma das etapas a jusante do processo até que o gel esteja seco. Alternativamente, ela pode ser reciclado para qualquer uma das etapas a montante adequadas do processo, de preferência para a primeira zona do reator junto com o componente redutor do iniciador redox ou para a unidade de preparação da solução de monômeros.

Por motivos econômicos, de um lado seria preferível remover a fração de água evaporada do gel para maximizar o teor de sólidos do gel e assim não gerar a necessidade de evaporação dos condensados. Foi, no entanto descoberto que a reciclagem de pelo menos uma parte do condensado para o gel reduz sua pegajosidade e por conseguinte melhora o comportamento de fluxo. Surpreendentemente, os presentes inventores descobriram que com a reciclagem da solução de depuração aquosa contendo carbonato ou carbonato ácido para o gel, o comportamento de fluxo é ainda mais melhorado em comparação com a reciclagem do condensado.

Assim sendo, de acordo com uma modalidade preferida da presente invenção a corrente de condensado é aplicada para diluir o cáustico a ser usado para a depuração. O condensado contém ácido acrílico como o componente principal em uma concentração na faixa de 0,5% a 2%. Além disso, há traços de outros ácidos orgânicos, tais como ácido acético e ácido propiônico. Inibidores, tais como MEHQ se aplicados e derivados e produtos da degradação dos mesmos e também traços de íons metálicos, isto é, que podem resultar do contato do ácido com as superfícies metálicas do equipamento ou de outras fontes podem estar presentes, como será discutido mais adiante.

De acordo com uma modalidade preferida, a presente invenção refere-se a um processo contínuo para a produção de um polímero superabsorvente compreendendo:

- 5 (a) fornecer uma mistura aquosa líquida e ácida de monômeros contendo oxigênio dissolvido, os monômeros sendo selecionados para fornecer, depois da polimerização, um polímero superabsorvente,
- (b) alimentar continuamente a referida mistura aquosa de monômeros em um reator,
- 10 (c) introduzir uma fonte de carbonato ou carbonato ácido na referida mistura aquosa de monômeros antes de a mistura entrar no reator formando assim uma fase gasosa compreendendo dióxido de carbono e pelo menos uma parte do referido oxigênio dissolvido, a referida fase gasosa sendo dispersada na fase líquida,
- (d) submeter a mistura gás/líquido à separação de fases pelo menos parcial imediatamente antes ou depois de ela entrar no reator e remover 15 pelo menos parcialmente a fase gasosa separada,
- (e) submeter a fase líquida no reator à polimerização por radicais livres para obter o polímero superabsorvente,
- (f) remover continuamente o polímero superabsorvente do reator,
- 20 (g) remover do reator pelo menos uma corrente de gases de exaustão contendo dióxido de carbono,
- (h) submeter a referida corrente de gases de exaustão contendo dióxido de carbono à depuração com uma solução aquosa básica em um depurador antes de ser liderada formando assim uma solução aquosa 25 de depuração contendo carbonato ou carbonato ácido,
- (i) secar o polímero superabsorvente,
- (j) moer e classificar o polímero superabsorvente seco dessa forma removendo os grãos finos tendo um tamanho de partícula inferior a 300  $\mu\text{m}$ ,
- 30 (k) reciclar os referidos grãos finos para a mistura de monômeros antes da introdução da fonte de carbonato ou carbonato ácido, e com isso pelo menos uma parte da solução aquosa de depuração contendo carbonato

ou carbonato ácido obtida na etapa (h) é introduzida como fonte de carbonato ou carbonato ácido na etapa (c).

De preferência a corrente de gases de exaustão contendo dióxido de carbono submetida à depuração compreende a corrente gasosa removida da reação na etapa (d).

Ao contrário das expectativas na técnica, foi surpreendentemente descoberto que uma solução de depuração aquosa básica obtida em um processo para a preparação de polímeros superabsorventes apesar da presença de numerosas impurezas pode ser reciclada para qualquer estágio do referido processo sem comprometer a estabilidade do processo e a qualidade do produto. Assim, os componentes valiosos da solução de depuração como grãos finos de monômeros ou polímero podem ser utilizados e os custos de descarte minimizados sem afetar negativamente o processo e/ou o produto. Benefícios adicionais particulares serão obtidos se a solução de depuração aquosa básica contiver carbonato e/ou carbonato ácido e for usada para desoxigenar a solução de monômeros, ou se a solução de depuração aquosa básica for reciclada para o gel.

A invenção será agora ilustrada mais detalhadamente com referência aos exemplos que se seguem.

## 20 Exemplos

Os parâmetros de produto reportados nos exemplos e tabelas são medidos da seguinte maneira:

### CRC (Capacidade de Retenção da Centrifuga)

EDANA, TESTE PADRÃO: WSP 241.2 (05)

25 Determinação Gravimétrica da Capacidade de Retenção da Centrifuga em Solução Salina depois de Centrifugação

### AAP (AUP) Absorção contra Pressão (Absorção sob Pressão)

EDANA, TESTE PADRÃO: WSP 242.2 (05)

Determinação Gravimétrica da Absorção sob Pressão

## 30 Extraíveis

EDANA, TESTE PADRÃO: WSP 270.2 (05)

Determinação do Teor de Polímero Extraível por Titulação Po-

tenciométrica

Res. AA (Ácido Acrílico Residual)

EDANA, TESTE PADRÃO: WSP 210.2(04)

5 Determinação da Quantidade de Monômeros Residuais em Materiais Superabsorventes - Pós de Superabsorventes de Poliacrilato

Oxigênio na solução de monômeros

Um método eletroquímico é usado para a determinação de oxigênio dissolvido na solução de monômeros.

Equipamento e Material

- 10 - Microprocessador Oximeter Tipo Oxi 2000
- Um sensor eletroquímico coberto com uma membrana, tendo um catodo de ouro e um anodo de prata ( WTW Trioxmatic 203)
- Célula de calibração WTW PE/OXI OxiCal
- vaso de vidro de 250 ml, com 4 gargalos, equipado com uma barra de
- 15 agitação magnética, uma instalação impermeável para a barra sensora, uma instalação para a corrente de nitrogênio através do vaso, uma instalação para a corrente de sangria e uma instalação para carregar a solução de monômeros.
- Um agitador magnético
- 20 - Uma bomba de mangueira
- Mangueiras de PE de tamanho e comprimento adequados

Procedimento

25 A calibração do sensor é feita em ar saturado com vapor d'água usando a célula de calibração WTW PE/OXI OxiCal. Ela foi feita exatamente da maneira descrito no manual do usuário fornecido pela WTW. Para medir a concentração de oxigênio na solução de monômeros foi selecionado o programa (PROG # 6), que é adequado para a solução de monômeros e que foi desenvolvido em cooperação com o fornecedor do equipamento.

30 Determinação da concentração de oxigênio na solução de monômeros

Antes de efetuar qualquer medição, o Microprocessador Oximeter é ligado e mantido no modo "stand by" para polarização apropriada por

pelo menos 30 minutos conforme recomendado pela WTW.

a) Determinação em escala laboratorial:

A solução de monômeros a ser medida é colocada em um reator de vidro de 250 ml, que é equipado com uma abertura adequada contendo o sensor coberto com uma membrana e uma barra magnética e é colocado sobre um agitador magnético.

b) Determinação em escala de produção:

Um agitador magnético foi colocado sobre a placa inferior de um suporte próximo à extremidade de alimentação da linha de transferência de solução de monômeros para o reator e o vaso de vidro de 250 ml, com 4 gargalos, descrito acima foi fixado em um suporte no topo do agitador. Uma mangueira de PE foi inserida com uma extremidade na linha de transferência depois do ponto no qual a água de depuração é injetada e vedada hermeticamente. A outra extremidade da mangueira é fixada à bomba de mangueira e uma outra mangueira conecta a bomba ao vaso de vidro. Uma corrente de nitrogênio de 25 l/h é soprada através do vaso de vidro por 10 minutos para proporcionar uma atmosfera livre de oxigênio no vaso. Depois disso, a solução de monômeros é bombeada para dentro do vaso e o fluxo de nitrogênio é mantido para simular as condições no reator da planta.

Em ambos os casos (amostra de laboratório ou da planta), o sensor calibrado é fixado ao reator de vidro respectivamente ao vaso de vidro com um ângulo de cerca de 45° em relação à superfície da solução de monômeros e o agitador é ligado e ajustado em uma certa velocidade para garantir o fluxo de aproximação necessário para o sensor mas para impedir que o gás da folga do vaso forme bolhas de gás na solução. Depois de apertado o botão "PROG", a concentração de oxigênio é medida e dada em ppm (mg/l). O valor é medido depois de estar estabilizado, o que pode levar alguns segundos.

Na presença de dióxido de carbono, a capacidade tamponante da solução de eletrólito é suficiente para exposição de curto prazo; durante a exposição prolongada, no entanto, o dióxido de carbono desloca o valor do pH para a faixa ácida e leva a valores aumentados. Por este motivo, o sen-

sor era totalmente regenerado depois de cada medição de acordo com procedimento dado pela WTW: a solução de eletrólito era trocada, o catodo e o anodo eram limpados e a membrana era trocada por uma nova.

#### Índice de Fluxo do Gel (GFI)

5 Este método é usado para a avaliação do comportamento de fluxo do gel superabsorvente quando ele é descarregado do reator ou do extrusor. A característica de fluxo é determinada como o Índice de Fluxo do Gel ("Gel Flow Index") (GFI). Ele quantifica o fluxo do gel granulado através de um conjunto de peneiras apropriadas, que são montadas formando uma  
10 torre de peneiras.

#### Equipamento e Material

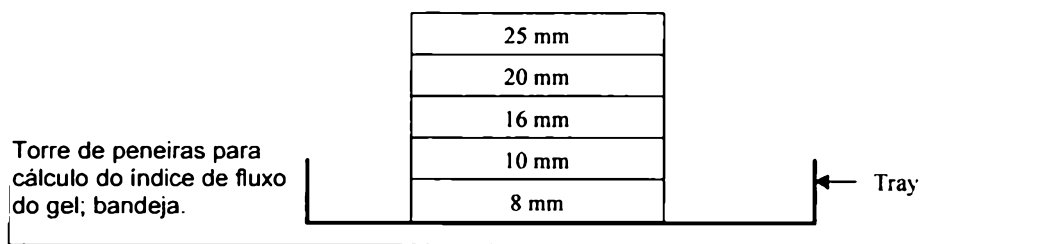
- Peneiras tendo um diâmetro de 20 cm e tamanhos de malha de 25 mm, 20 mm, 16 mm, 10 mm e 8 mm
- Uma bandeja de plástico (30 cm de comprimento, 25 cm de largura, 5  
15 cm de altura) para transportar a torre de peneiras
- Um saco plástico de 2 litros
- Uma caixa termicamente isolada para levar a amostra no saco durante o transporte e armazenamento de curto prazo e mantê-la à temperatura desejada
- 20 - um béquer de plástico de 500 ml
- Balança

#### Procedimento

As peneiras são empilhadas para formar uma torre de peneiras que é colocada na bandeja de plástico (vide figura abaixo).

25 Uma amostra de gel retirada da fonte da qual a amostra precisa ser analisada é colocada dentro do saco plástico, que é imediatamente colocado dentro da caixa termicamente isolada para ser mantida à temperatura ambiente desejada até sua medição. Da amostra no saco plástico uma porção de 200 g é cuidadosamente removida e colocada dentro do béquer de  
30 plástico e espalhada sobre a peneira superior da torre de peneiras. É necessário ter cuidado para não tocar ou prensar o gel e não permitir qualquer vibração nas peneiras para não influenciar o comportamento de fluxo gravimé-

trico natural do gel.



A amostra de gel é deixada escoar por 2 minutos pelas peneiras e em seguida as porções do gel nas peneiras são determinadas por pesagem.

## 5 Cálculo

Os pesos das porções de gel nas várias peneiras respectivamente na bandeja são substituídos na fórmula a seguir para dar a massa ponderada na peneira ( $W_{i \text{ ponderada}}$ ):

$$W_{i \text{ ponderada}} = w_i \cdot \alpha_i / w_{\text{tot}} \cdot 100$$

10 onde

$w_i$  representa o peso do gel na peneira,  $\alpha_i$  representa um fator ponderal relacionado com a peneira, onde o fator é 0 para a peneira de 25 mm, 0,2 para a peneira de 20 mm, 0,4 para a peneira de 16 mm, 0,6 para a peneira de 10 mm, 0,8 para a peneira de 8 mm e 1,0 para o peso do gel na

15 bandeja e  $w_{\text{tot}}$  representa o gel total pesado.

O Índice de Fluxo do Gel é finalmente obtido somando-se as porções pesadas.

$$\text{GFI} = \sum W_{i \text{ ponderada}}$$

20 Para obter precisão, o procedimento é repetido e o GFI reportado representa a média de duas medições.

### Exemplo Comparativo 1:

25 Uma solução de monômeros foi continuamente produzida consistindo em 34,67 partes de ácido acrílico (teor ativo de AA 99,8%), 13,48 partes de hidróxido de sódio (teor ativo 100%) para neutralizar o ácido acrílico até um grau de 70%, e 50,14 partes de água, tudo com base em 100 partes da solução de monômeros final. A esta mistura foram adicionadas 0,06 partes de Versenex 80 (marca comercial da The Dow Chemical Company) (750 ppm b. o. AA, 0,1 parte de trimetilol triacrilato altamente etoxilado, ten-

do em média 15 unidades de EO na molécula (HE-TMPTA 2800 ppm b. o. AA) e 0,21 partes de PEG 600 (6000 ppm b. o. AA). Esta solução de monômeros tendo uma temperatura de 28°C e uma concentração de sólidos totais de 42% foi continuamente transferida para um reator de parafuso duplo (List 5 ORP 4000) a uma taxa de alimentação de 6500 kg/hora. Na corrente de alimentação 0,02 partes de uma solução de peróxido de hidrogênio ativo a 30% (200 ppm b. o. AA), 0,8 partes (2300 ppm b. o. AA ativo) de uma solução aquosa de peróxido de sódio a 10% e uma corrente de cerca de 13,5 kg/h de nitrogênio foram injetados continuamente. À zona de alimentação do 10 reator, 0,64 partes de uma solução aquosa de eritorbato de sódio a 1% (todas as partes com base em 100 partes da solução de monômeros final) também foram continuamente adicionados. Além disso, 70 kg/hora de corrente foram injetados pela válvula de fundo do reator. A polimerização ocorreu no reator e as seguintes temperaturas foram registradas: zona 1 (zona 15 de iniciação) = 80°C, zona 2 (zona de fase em gel) = 87°C e zona 3 (zona de granulação) = 85°C. A temperatura máxima foi controlada reduzindo-se a pressão no reator para 0,085 MPa (850 mbar). A água evaporada foi condensada no condensador acima do reator e refluxada para o gel na zona 3 do reator. O gel granulado de escoamento livre foi continuamente descarregado do reator para o tanque de contenção onde ele ficou por cerca de uma 20 hora a uma temperatura de 83°C, foi fragmentado através de uma tarraxa tendo fendas com 6 mm de largura que estavam dispostas radialmente e secadas em uma secadora de correias em uma corrente de ar a uma temperatura de 170°C por cerca de 20 minutos. Depois de secar, o polímero foi 25 moído em um moinho de rolo e peneirado para obter um polímero particulado tendo um polímero particulado tendo um tamanho de partícula entre 150 e 850 µm.

Os dados de qualidade do produto obtido estão mostrados na tabela 1.

### 30 Exemplo 1:

Exemplo comparativo 1 foi repetido com a diferença de que 6,93 partes (com base em 100 partes da solução de monômeros) de água de de-

puração tendo uma temperatura de 52°C foram continuamente adicionados à zona 1 do reator, enquanto que a mesma quantidade de água foi reduzida no processo de preparação da solução de monômeros, para manter o teor de sólidos da mistura reacional constante. A água de depuração não foi desoxigenada. A polimerização ocorreu no reator, a temperatura máxima foi controlada em um valor de 90°C por aplicação do vácuo correspondente e as temperaturas a seguir foram registradas: zona 1 = 85°C, zona 2 = 88°C e zona 3 = 90°C. Os dados de qualidade do produto obtido estão mostrados na tabela 1.

10 Tabela 1:

|      | CRC (g/g) | Extraíveis (5) |
|------|-----------|----------------|
| CE 1 | 40,0      | 17,9           |
| E 1  | 41,3      | 20,15          |

Reciclagem da água de depuração para a zona um do reator não apresentou um impacto significativo na cinética da reação e na qualidade do produto. O leve aumento na CRC e nos extraíveis pode ser explicado pelas temperaturas mais altas no reator.

15 Exemplo Comparativo 2:

Para o exemplo comparativo 2 um reator de parafuso duplo tipo ORP 10 batch da List AG (CH) foi usado. Antes de se encher o reator com solução de monômeros o mesmo foi previsto com uma atmosfera de gás inerte passando-se nitrogênio através do reator e o mesmo foi preaquecido até 50°C.

1687,4 g de ácido acrílico (99,8% ativo) são neutralizados até 70% com 2538,9 g de uma solução aquosa ativa a 24% de NaOH e diluído com adicionalmente 354,3 g de água desionizada. A temperatura da mistura é sempre mantida abaixo de 35°C. A esta mistura foram adicionados 4,6 g (2700 ppm b. o. AA) de HE-TMPTA e 10,12 g (6000 ppm b. o. AA) de PEG 600. A solução de monômeros foi recolhida em um recipiente de plástico, e 140,3 gramas de grãos finos (6,5 % b. o. AA) foram dispersados na mesma. O recipiente foi equipado com uma válvula de imersão através da qual a solução foi desoxigenada com a ajuda de uma corrente de nitrogênio por 15

minutos. Depois disso ela foi transferida para o reator com exclusão de oxigênio. Durante a transferência 1,97 de uma solução de peróxido de hidrogênio ativo a 30% (350 ppm b. o. AA ativo) e 50,6 g de uma solução de persulfato de sódio ativo a 5% (1500 ppm b. o. AA) foram injetados na linha de transferência. Logo antes de acabar a transferência de monômeros, 6,8 g de uma solução de ácido ascórbico ativo a 1% (40 ppm b. o. AA) foram injetados na linha de transferência.

O início da polimerização deu-se imediatamente, a temperatura da massa reacional subiu e a temperatura do reator (aquecimento da camisa e do eixo) foi ajustado em 80°C. A massa reacional atingiu uma temperatura máxima de 70°C 26 minutos depois do início e foi mantida a esta temperatura por mais 30 minutos. Uma corrente de varredura de nitrogênio gasoso foi passada pela folga do reator durante toda a polimerização e o período de retenção para excluir o oxigênio e remover todo o vapor do reator. Nenhum condensado de vapor foi reciclado para o processo. A pressão do acionamento hidráulico do reator foi registrada e sua média foi calculada a partir do período de tempo iniciando no ponto de início e terminando com o tempo de descarga.

Em seguida, o gel foi descartado do reator, dimensionado em um triturador ("meet grinder") (da Bizerba) tendo uma tarraxa com orifícios de 8 mm. Uma porção de 800 gramas do gel triturado foram colocados como uma camada tendo uma espessura de cerca de 6 cm em um cesto feito de uma tela metálica e ajustados na câmara de amostra da secadora de leito fluidificado, onde foi secada na corrente ascendente de ar quente tendo uma temperatura de 180°C por 20 minutos. O polímero seco obtido foi esmagado manualmente, triturado em um moinho de rolo de tamanho piloto (da Bauermeister) e peneirado para obter uma fração tendo um tamanho de partícula entre 150 e 850  $\mu\text{m}$ . Os resultados estão resumidos na tabela 2 a seguir.

#### Exemplo Comparativo 3:

O exemplo comparativo 2 foi repetido com a diferença de que os grãos finos foram adicionados ao gel no reator 5 minutos antes de ele ser descarregado do reator e homogeneamente misturados por agitação conti-

nua. Os resultados estão resumidos na tabela 2 a seguir.

Exemplo Comparativo 4:

O exemplo comparativo 2 foi repetido com a diferença de que os grãos finos foram adicionados à massa reacional no reator depois a massa reacional viscosa começar a granular e ser quebrada em grumos grosseiros que foram homogeneamente misturados por agitação contínua.

Exemplo Comparativo 5:

O exemplo comparativo 3 foi repetido com a diferença de que o vapor que sai do reator foi condensado, coletado (347g) e reciclado de volta para o gel no reator 5 minutos antes de ele ser descarregado do reator e homogeneamente misturado por agitação contínua.

Os resultados estão resumidos na tabela 2.

Exemplos 2-5 (ORP 10 batch):

Os exemplos comparativos 2 e 3 foram repetidos mas, adicionalmente 337,5 g de água foram omitidos na receita e substituídos pelo mesmo peso de água de depuração (20 % b. o. AA) obtida de produção regular. Ela foi reciclada para a solução de monômeros antes do reator ou foi misturada no gel no reator de acordo com a tabela 2, onde também estão reunidos os resultados.

Tabela 2:

| Exemplo # | Adição de grãos finos (8% b. o. AA) | Adição de água de depuração (20%b. o. AA) | CRC (g/g) | GFI (antes/depois de extrusão do gel) |
|-----------|-------------------------------------|---|-----------|---------------------------------------|
| CE 2      | ao monômero                         | não                                       | 41,5      | 58,7/20,2                             |
| CE 3      | ao gel (>95% de conversão)          | não                                       | 39,0      | 58,3/14,1                             |
| CE 4      | gel (30-50% de conversão)           | não                                       | 38,0      | 43,3/13,1                             |
| CE 5      | ao gel                              | Condensado ao gel                         | 41,9      | 59,4/20,2                             |
| 2         | ao monômero                         | ao monômero                               | 38,8      | 71/55,1                               |
| 3         | ao monômero                         | ao gel                                    | 36,9      | 69/44,9                               |
| 4         | ao gel                              | ao gel                                    | 39,0      | 64/38                                 |

| Exemplo # | Adição de grãos finos (8% b. o. AA) | Adição de água de depuração (20%b. o. AA) | CRC (g/g) | GFI (antes/depois de extrusão do gel) |
|-----------|-------------------------------------|---|-----------|---------------------------------------|
| 5         | ao gel                              | ao monômero                               | 41,6      | 67/32,7                               |

Os resultados demonstram que a reciclagem da água de depuração para a solução de monômeros ou para o gel no reator não influencia significativamente a capacidade de absorção, mas melhora significativamente a escoabilidade do gel no reator e até mesmo mais gel depois da extrusão. Além disso, os resultados mostram que adicionar água ou uma solução aquosa que não básica ou não contenha carbonato como no exemplo comparativo 5 melhora apenas marginalmente a escoabilidade do gel de polímero; ao passo que com o uso da água de depuração contendo carbonato como no exemplo 4 a escoabilidade é consideravelmente melhorada.

10 Exemplo 6:

Uma solução de monômeros foi continuamente produzida alimentando-se na unidade de preparação da solução de monômeros 2050,7 kg/h de um ácido acrílico ativo a 99,8 %, 3322,8 kg/h de uma solução aquosa a 24% de hidróxido de sódio para neutralizar o ácido acrílico até um grau de 70%, e 337,9 kg/h de água. Também, 3,8 kg/h do Versenex 80 ativo a 40,2 % (marca comercial da The Dow Chemical Company;750 ppm b. o. A-A), 14,8 kg/h de HE-TMPTA (7200 ppm b. o. AA) e 12,3 kg/h de PEG 600 (6000 ppm b. o. AA) foram continuamente adicionados. Esta solução de monômeros tendo uma temperatura de 28°C foi continuamente transferida da unidade de preparação de monômeros para um reator de parafuso duplo (List ORP 4000) a uma taxa de alimentação de 5742,3 kg/hora. A velocidade de rotação do eixo amassador foi ajustada em 4 e a do eixo limpador em 16 rpm. Na corrente de alimentação foram continuamente injetados 1,37 kg/h de uma solução de peróxido de hidrogênio ativo a 30 % (200 ppm b. o. AA), 69,7 kg/h (1700 ppm b. o. AA ativo) de uma solução aquosa de persulfato de sódio ativo a 5%, 245,7kg/h de grãos finos superabsorventes (9% b. o. AA) e uma corrente de cerca de 13,5kg/h de nitrogênio. Através de uma entrada para o reator, que fica localizada próximo à entrada para a solução de mo-

números 30,76 kg/h de uma solução aquosa a 1% de ácido ascórbico (150 ppm b. o. AA ativo) também foram continuamente adicionados. Além disso, 70 kg/hora de vapor foram injetados na zona de alimentação (zona 1; as zonas do reator estão descritas no documento WO 03/022896) do reator através de uma válvula de fundo do reator e através de uma outra entrada no topo da zona de alimentação foram adicionados 410,1 kg/h de água de depuração (20% b. o. AA). A mistura reacional terminou tendo um teor de sólidos totais de 42 % e devido à adição da água de depuração um grau de neutralização de 72 %.

10 A fase gasosa separou da solução de monômeros na folga do reator depois da entrada, e a corrente gasosa foi dirigida para o sistema de sangria, passando o condensador e o sistema de vácuo. Para uma troca de gás rápida na folga, uma corrente de nitrogênio adicional de 250 m<sup>3</sup>/h foi purgada pela folga. A polimerização ocorreu no reator e a pressão no reator  
15 ajustou-se em 0,1075 MPa (1075 mbar absolutos), que está correlacionada a uma temperatura máxima (medida nos vapores na cúpula abaixo do condensador) de cerca de 96-98°C.

Uma amostra da solução de monômeros foi retirada no ponto de alimentação para o reator com exclusão de ar, e depois da separação da  
20 fase gasosa, a concentração de O<sub>2</sub> na solução de monômeros foi medida e foi igual a 2,7 ppm.

A água evaporada foi condensada no condensador acima do reator e refluxada para o gel próximo à extremidade de descarga na zona 3 do reator. O gel granulado de escoamento livre foi continuamente descarregado  
25 do reator para o tanque de contenção onde ele ficou por cerca de uma hora a uma temperatura de 95-96°C, foi fragmentado através de uma tarraxa tendo fendas com 6 mm de largura, que estavam dispostas em circular, e secadas por cerca de 20 minutos em uma secadora de correias em uma corrente de ar a uma temperatura de 190°C na primeira zona e de 210°C na segunda  
30 zona da secadora, cerca de 10 minutos cada. Depois de secar, o polímero foi moído em um moinho de rolo e peneirado para obter um polímero particulado tendo um polímero particulado tendo um tamanho de partícula entre

150 e 850 m.

Durante a campanha de produção o depurador operou de forma contínua. O depurador, que é feito de aço inoxidável, tem um volume total de 60 m<sup>3</sup>, 10 m<sup>3</sup> dos quais são enchidos com uma guarnição feita de propileno.

5 Durante a operação, o depurador foi alimentado com cerca de 260 m<sup>3</sup>/h de corrente de sangria proveniente do reator, consistindo essencialmente em nitrogênio contendo os voláteis da solução de monômeros, 3000m<sup>3</sup>/h de ar secante resultante das secadoras de correias, que secam continuamente o gel de polímero produzido, e 60 kg/h de água proveniente da bomba de anel  
10 de água do sistema de vácuo. Do fundo do depurador 410,1 kg/h de água de depuração foram continuamente removidos para serem carregados no reator. O volume retirado foi substituído por cáustico e água desionizada em taxas tais que em uma base molar o líquido no depurador manteve a basicidade (NaOH e carbonato), o que corresponde à basicidade de um cáustico a  
15 5%. O líquido de depuração no depurador foi continuamente circulado a uma taxa de 50 m<sup>3</sup>/h. A corrente circulada foi distribuída homoganeamente sobre a guarnição de onde ela escoou pela guarnição até o fundo, dessa forma criando uma mistura íntima com a corrente gasosa que escoava para cima.

#### Exemplo 7:

20 O exemplo 6 foi repetido com a diferença de que a água de depuração foi continuamente injetada na solução de monômeros na linha de transferência e a injeção de nitrogênio na linha de transferência foi reduzida para 8 kg/h. Uma amostra da solução de monômeros foi retirada no ponto de  
25 alimentação para o reator e depois de separação da fase gasosa a concentração de O<sub>2</sub> na solução de monômeros foi medida e foi igual a 0,1 ppm.

#### Exemplo 8:

O exemplo 7 foi repetido com a diferença de que a injeção de nitrogênio para a solução de monômeros na linha de transferência e a corrente de gás de varredura adicional foram completamente omitidas. Uma amostra  
30 da solução de monômeros foi retirada no ponto de alimentação para o reator e depois de separação da fase gasosa a concentração de O<sub>2</sub> na solução de monômeros foi medida e foi igual a 0,3 ppm.

Os resultados demonstram a importância da desoxigenação apropriada para a qual a água de depuração é um adjuvante preferido. O nitrogênio adicional para a desoxigenação pode ser reduzido ou até mesmo completamente omitido. A qualidade do produto em termos de AAP e extrai-  
5 ves é melhorada e a escoabilidade do gel (depois de extrusão), o GFI, é aumentada. Devido à aderência reduzida o gel pode formar camadas mais uniformes na secadora de correia resultante em secagem mais homogênea.

Exemplo 9:

O exemplo 7 foi repetido com a diferença de que a corrente de  
10 varredura de nitrogênio adicional sobre a folga do reator foi ajustado em 100 m<sup>3</sup>/h. Uma amostra da solução de monômeros foi retirada no ponto de alimentação para o reator e depois de separação da fase gasosa a concentração de O<sub>2</sub> na solução de monômeros foi medida e foi igual a 0,2 ppm.

Exemplo 10:

15 O exemplo 8 foi repetido com a diferença de que 40% do condensado foram separados depois do condensador e alimentados no depurador para ali substituir a quantidade igual de água do processo. A concentração de HE-TMPTA foi reduzida para 6700 ppm b. o. AA e a pressão no reator também foi reduzida para 0,096 MPa (960 mbar).

20 Remoção do condensado do sistema de reator reduz ligeiramente o GFI mas não tem influência negativa na qualidade do produto. Redução da pressão no reator para 0,096 MPa (960 mbar) reduz a temperatura máxima para cerca de 90 - 92°C e contribui para melhorar a qualidade.

Exemplo 11:

25 O exemplo 9 foi repetido com a diferença de que 100% do condensado foram separados depois do condensador e alimentados no depurador para ali substituir a quantidade igual de água do processo. O polímero em gel no estado em que foi extrusado e alimentado na secadora tem um teor de sólidos de 49,7%.

30 Também é possível descartar 100% do condensado do sistema de reator e alimentá-lo no depurador sem perda de qualidade do produto. A escoabilidade do gel sofre um pouco, no entanto, o gel ainda pode ser efici-

entamente secado.

Exemplo 12:

O exemplo 10 foi repetido com a diferença de que a corrente de gás de varredura foi interrompida e a pressão no reator foi ainda reduzida para 0,075 MPa (750 mbar). Este procedimento controlou a temperatura máxima em cerca de 85°C.

Mais uma vez ficou demonstrado que o controle da temperatura máxima é uma medida para a obtenção de um bom desempenho do produto. Vácuo no reator também é útil para desoxigenação melhorada da solução de monômeros e acelera a remoção de oxigênio na folga do reator.

Tabela 3:

| Exemplo | CRC (g/g) | AAP (07 psi) (g/g) | Extraíveis (%) | Res. AA (ppm) | GFI (depois de extrusão) |
|---------|-----------|--------------------|----------------|---------------|--------------------------|
| 6       | 35,7      | 9,3                | 20,9           | 323           | 45,7                     |
| 7       | 34,6      | 11,2               | 18,8           | 266           | 50,9                     |
| 8       | 33,0      | 11,6               | 18,8           | 310           | 44,5                     |
| 9       | 34,3      | 12,7               | 18,1           | 287           | 49,3                     |
| 10      | 32,9      | 14,4               | 16,6           | 350           | 46,9                     |
| 11      | 33,1      | 15,8               | 16,4           | 249           | 43,5                     |
| 12      | 31,6      | 18,4               | 14,6           | 301           | nm                       |

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um polímero superabsorvente, caracterizado pelo fato de que compreende:

- 5 (a) preparar uma mistura aquosa de monômeros selecionados para fornecer, depois da polimerização, um polímero superabsorvente,
- (b) alimentar a referida mistura de monômeros em um reator,
- (c) submeter a mistura aquosa de monômeros no reator à polimerização por radicais livres para obter um gel de polímero superabsorvente,
- 10 (d) remover o gel de polímero superabsorvente do reator,
- (e) secar o gel de polímero superabsorvente removido do reator, sendo que pelo menos uma corrente de gases de exaustão removida de qualquer estágio do processo é submetida à lavagem com uma solução aquosa básica antes de ser descarregada para obter uma solução
- 15 aquosa de purificação que é pelo menos parcialmente reciclada para qualquer uma das etapas (a) a (e) do processo.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa de purificação é reciclada para a mistura de monômeros ou para o gel de polímero superabsorvente ou ambos.

- 20 3. Processo, de acordo a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a mistura aquosa de monômeros é alimentada no reator via uma linha de transferência e o reator compreende pelo menos três zonas, sendo que a primeira zona é uma zona de iniciação, a segunda zona é uma zona de fase em gel e a terceira zona é uma zona de granulação, e
- 25 sendo que a mistura de monômeros é alimentada na zona de iniciação.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa de purificação é reciclada para a mistura de monômeros na linha de transferência antes de a mistura de monômeros entrar no reator, ou para a mistura de monômeros na primeira zona do reator ou para o gel na segunda ou terceira zona do reator ou qualquer combina-
- 30

ção dos mesmos.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma corrente de gases de exaustão contém dióxido de carbono que resulta em um carbonato ou carbonato ácido contendo solução aquosa de purificação.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que compreende ainda:

introduzir pelo menos uma parte carbonato ou carbonato ácido contendo solução aquosa de purificação na mistura aquosa de monômeros antes de a mistura entrar no reator formando assim uma fase gasosa compreendendo dióxido de carbono e pelo menos uma parte do oxigênio previamente dissolvido na mistura de monômeros, a referida fase gasosa sendo dispersada na fase líquida;

submeter a mistura gás/líquido à separação de fases pelo menos parcial imediatamente antes ou depois de ela entrar no reator; e

remover pelo menos parcialmente a fase gasosa separada como uma corrente de gases de exaustão.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a separação de fases é efetuada por ajuste de uma diferença de pressão entre a linha de transferência e o reator de 0,05 a 0,5 MPa (0,5 a 5 bar).

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a polimerização por radicais livres é iniciada por um iniciador redox e o componente oxidativo do iniciador é adicionado à mistura de monômeros na etapa (a) e o componente redutor do iniciador é adicionado à mistura de monômeros antes da mistura de monômeros entrar no reator ou diretamente ao reator imediatamente após da mistura de monômeros entrar no reator.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que é um processo contínuo, a mistura de monômeros é alimentada continuamente no reator, o polímero em gel é continuamente removido do reator e o reator é selecionado dentre amassadeiras

e extrusores contínuos ou reatores de correia.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que grãos finos de um polímero superabsorvente apresentando um tamanho de partícula inferior a 300  $\mu\text{m}$  são adicionados à mistura de monômeros antes da introdução de carbonato ou carbonato ácido contendo solução aquosa de purificação.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a mistura de monômeros compreende pelo menos um ácido etilenicamente insaturado e pelo menos um monômero contendo pelo menos dois grupos etilenicamente insaturados.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 6 ou 11, caracterizado pelo fato de que o carbonato ou carbonato ácido contendo solução aquosa de purificação é introduzido em uma quantidade para resultar de 1 a 15%, de preferência, de 2 a 10 % e, mais preferivelmente, de 2 a 7 % da neutralização total da funcionalidade ácida do polímero superabsorvente resultante para atingir o respectivo grau de neutralização do polímero superabsorvente resultante.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que a corrente de gases de exaustão é proveniente de:

correntes de exaustão provenientes de tanques de armazenamento de monômeros e linhas de transferência de monômeros;

correntes de exaustão provenientes de desoxigenação da mistura de monômeros;

correntes de exaustão provenientes do reator;

correntes de exaustão provenientes do dimensionamento do gel de polímero superabsorvente;

correntes de exaustão provenientes da secagem do gel de polímero superabsorvente;

correntes de exaustão provenientes das operações de pós-tratamento do produto de polímero superabsorvente; ou quaisquer combinações das mesmas.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a corrente de exaustão proveniente da desoxigenação da mistura de monômeros é a corrente de gases de exaustão, como definida na reivindicação 6.

5 15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa de purificação compreende:

- hidróxidos de metais alcalinos;
- carbonatos e/ou carbonatos ácidos de metais alcalinos;
- 10 - sais de metais alcalinos de ácidos etilenicamente insaturados e opcionalmente saturados;
- pó de polímero superabsorvente;
- opcionalmente íons metálicos que não de metais alcalinos; e
- opcionalmente inibidores de polimerização, derivados e/ou produtos
- 15 de degradação dos mesmos.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que compreende ainda entre as etapas (d) e (e):

(A) transferir o gel de polímero superabsorvente para uma etapa

20 subsequente do processo, de acordo com o item (B), se pelo menos uma das etapas do processo de acordo com o item (B) for realizada;

(B) opcionalmente qualquer uma das etapas a seguir e combinações das mesmas em qualquer ordem:

- (1) dimensionar o gel de polímero superabsorvente;
- 25 (2) granular o gel de polímero superabsorvente;
- (3) manter o gel de polímero superabsorvente em um tanque de retenção de gel; e

(C) transferir o gel de polímero superabsorvente para um dispositivo de secagem; sendo que a solução aquosa de purificação é pelo menos

30 parcialmente reciclada para qualquer uma das etapas do processo antes da etapa de secagem (e).