



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I823870 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：107136456

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 17 日

(51)Int. Cl. : **B01J20/30 (2006.01)****B01J20/26 (2006.01)****C08J3/00 (2006.01)**

(30)優先權：2017/10/18 歐洲專利局

17196957.9

(71)申請人：德商巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：史緹芬 奧斯卡 STEPHAN, OSKAR (DE)；格路華德 葛拉德 GRUENEWALD, GERALD (DE)；威斯曼特爾 瑪夏斯 WEISMANTEL, MATTHIAS (DE)；波塞米爾 卡爾 POSSEMIERS, KARL (BE)；彼得森 莫堤 雅倫 PETERSON, MONTE ALAN (US)；方克 魯迪格 FUNK, RUEDIGER (DE)；柏沙 席歐維亞 BERTHA, SYLVIA (DE)；卡特蘭 湯姆 CATTERNAN, TOM (BE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 102245653A

CN 102655950A

CN 103502324A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

用於製造超吸收劑之方法

(57)摘要

本發明係關於一種用於製造超吸收劑之方法，其包含以下步驟：i)藉助於一或多個篩對超吸收劑粒子進行分級及 ii)藉助於一或多個磁性分離器去除金屬雜質，其中分級使用由金屬絲網製成之篩實現，該金屬絲網之金屬絲由鋼組成，該鋼由至少 70 重量%之鐵、至少 10 重量%之鉻及小於 2.5 重量%之鎳構成，且該磁性分離器中超吸收劑粒子之通量在每平方公分自由截面積 2.0 g/s 至 6.5 g/s 範圍內。

A process for producing superabsorbents, comprising the steps of i) classifying the superabsorbent particles by means of one or more sieves and ii) removing metallic impurities by means of one or more magnetic separators, wherein classification is accomplished using sieves made of a wire mesh, the wires of the wire mesh consist of a steel composed of at least 70% by weight of iron, at least 10% by weight of chromium and less than 2.5% by weight of nickel, and the throughput of superabsorbent particles in the magnetic separator is in the range from 2.0 to 6.5 g/s per cm² of free cross-sectional area.



I823870

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於製造超吸收劑之方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR PRODUCING SUPERABSORBENTS

【中文】

本發明係關於一種用於製造超吸收劑之方法，其包含以下步驟：i)藉助於一或多個篩對超吸收劑粒子進行分級及ii)藉助於一或多個磁性分離器去除金屬雜質，其中分級使用由金屬絲網製成之篩實現，該金屬絲網之金屬絲由鋼組成，該鋼由至少70重量%之鐵、至少10重量%之鉻及小於2.5重量%之鎳構成，且該磁性分離器中超吸收劑粒子之通量在每平方公分自由截面積2.0 g/s至6.5 g/s範圍內。

【英文】

A process for producing superabsorbents, comprising the steps of i) classifying the superabsorbent particles by means of one or more sieves and ii) removing metallic impurities by means of one or more magnetic separators, wherein classification is accomplished using sieves made of a wire mesh, the wires of the wire mesh consist of a steel composed of at least 70% by weight of iron, at least 10% by weight of chromium and less than 2.5% by weight of nickel, and the throughput of superabsorbent particles in the magnetic separator is in the range from 2.0 to 6.5 g/s per cm² of free cross-sectional area.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於製造超吸收劑之方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR PRODUCING SUPERABSORBENTS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於製造超吸收劑之方法，其包含以下步驟：i)藉助於一或多個篩對超吸收劑粒子進行分級及ii)藉助於一或多個磁性分離器去除金屬雜質，其中分級使用由金屬絲網製成之篩實現，該金屬絲網之金屬絲由鋼組成，該鋼由至少70重量%之鐵、至少10重量%之鉻及小於2.5重量%之鎳構成，且該磁性分離器中超吸收劑粒子之通量在每平方公分自由截面積2.0 g/s至6.5 g/s範圍內。

【先前技術】

【0002】 超吸收劑用於製造尿布、棉塞、衛生巾及其他衛生用品，且亦作為市場園藝中之水保持劑。超吸收劑亦被稱作吸水聚合物。

【0003】 超吸收劑之製造描述於專論「Modern Superabsorbent Polymer Technology」，F. L. Buchholz及A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998,第71至103頁中。

【0004】 超吸收劑之特性可例如經由所使用之交聯劑的量調節。隨著交聯劑之量增加，離心保留量(CRC)下降，且在21.0 g/cm² (AUL0.3psi)之壓力下的吸收通過最大值。

【0005】 為了改良效能特性，例如凝膠床滲透率(GBP)及在49.2 g/cm² (AUL0.7psi)之壓力下的吸收，超吸收劑粒子一般經表面後交聯。

此增加粒子表面之交聯程度，其可至少部分地將 49.2 g/cm^2 (AUL0.7psi) 之壓力下的吸收與離心保留量(CRC)解耦。此表面後交聯可在含水凝膠相位中進行。然而，較佳經乾燥、研磨及篩分之聚合物粒子(基質聚合物)表面塗佈有表面後交聯劑且以熱方式表面後交聯。適於該目的之交聯劑為可與聚合物粒子之至少兩個羧酸酯基形成共價鍵的化合物。

【0006】 EP 1 422 257 A1及WO 2010/066680 A2揭示磁性分離器在超吸收劑之製造中之用途。

【發明內容】

【0007】 本發明之目的係提供一種用於製造超吸收劑之改良方法，更特定而言提供對金屬雜質之去除的改良。

【實施方式】

【0008】 藉由一種用於製造超吸收劑方法來達成目的，該方法藉由使單體溶液或懸浮液聚合進行，該單體溶液或懸浮液包含：

- a)至少一種烯系不飽和單體，其帶有酸基且可至少部分已中和，
- b)至少一種交聯劑，
- c)至少一種引發劑，
- d)視情況選用之一或多種烯系不飽和單體，其可與a)中所提及之該等單體共聚，及

- e)視情況選用之一或多種水溶性聚合物，

該方法包含以下步驟：

- i)藉助於一或多個篩對該等超吸收劑粒子進行分級，及
- ii)藉助於一或多個磁性分離器去除金屬雜質，

其中步驟i)在步驟ii)之前進行，步驟i)包含使用由金屬絲網製成之篩

進行分級，其中該金屬絲網之金屬絲由鋼組成，該鋼由至少70重量%之鐵、至少10重量%之鉻及小於2.5重量%之鎳構成，且該磁性分離器中超吸收劑粒子之通量在每平方公分自由截面積2.0 g/s至6.5 g/s範圍內。

【0009】 金屬絲網之金屬絲由較佳至少75重量%、更佳至少78%重量%、最佳至少80重量%之鐵組成。

【0010】 金屬絲網之金屬絲由較佳至少12重量%、更佳至少14重量%、最佳至少16重量%之鉻組成。

【0011】 金屬絲網之金屬絲由較佳小於1.0重量%、更佳小於0.5重量%、最佳小於0.1重量%之鎳組成。

【0012】 適用於金屬絲網之金屬絲的鋼為根據DIN EN 10088-3之材料號為1.40xx之鋼，其中xx可為0至99之自然數。

【0013】 磁性分離器中超吸收劑粒子之通量較佳為每平方公分自由截面積2.5至6.0 g/s，更佳為為每平方公分自由截面積3.0至5.5 g/s，最佳為每平方公分自由截面積3.5至5.0 g/s。

【0014】 在本發明之一較佳實施例中，使用市售條形磁體。磁通量密度較佳為至少0.6 T，更佳為至少0.9 T，最佳為至少1.1 T。條形磁體典型地呈平行柵格佈置。

【0015】 條形磁體之直徑較佳為15至45 mm，更佳為20至35 mm，最佳為25至30 mm。

【0016】 條形磁體之長度較佳為200至450 mm，更佳為250至400 mm，最佳為300至350 mm。

【0017】 條形磁體之間的水平距離較佳為10至35 mm，更佳為15至30 mm，最佳為20至25 mm。

【0018】 條形磁體之間的豎直距離較佳為30至75 mm，更佳為40至65 mm，最佳為50至55 mm。

【0019】 自由截面積按在磁體區域中與產物流動方向成直角的最小自由面積計算。在將條形磁體平行佈置之情況下，此為磁性分離器之截面減去自條形磁體之數目、長度及直徑得出的面積。若條形磁體之多個柵格按一個在另一個頂部上佈置，則將最小自由截面積用於計算。此典型地為具有最大條形磁體數目之柵格。

【0020】 本發明係基於以下發現：金屬絲之片段可自己使用的篩脫離，且此等金屬絲之片段可以高通量較好地分離。用於本發明之用途的金屬絲亦具有高耐腐蝕性。

【0021】 在分級中及/或在磁性分離器中，超吸收劑粒子之溫度較佳為40°C至90°C，更佳為50°C至80°C，最佳為55°C至75°C。

【0022】 在分級中及/或在磁性分離器中，超吸收劑粒子之水分含量較佳為1重量%至20重量%，更佳為2重量%至10重量%，最佳為2.5重量%至5重量%。

【0023】 有利地，步驟i)為方法中之最後一次分級；典型地，此為在表面後交聯之後的分級。若表面後交聯另外跟隨有塗佈及/或再增濕，則此為在該塗佈及/或再增濕之後的分級。

【0024】 超吸收劑之製造詳細描述在下文中。

【0025】 超吸收劑藉由使單體溶液或懸浮液聚合製造，且典型地不溶於水。

【0026】 單體a)較佳可溶於水，亦即其在23°C下的水溶性典型地為至少每100公克水1公克，較佳至少每100公克水5公克，更佳至少每100公

克水25公克且最佳至少每100公克水35公克。

【0027】 適合單體a)為例如烯系不飽和羧酸，諸如丙烯酸、甲基丙烯酸及伊康酸。尤佳單體為丙烯酸及甲基丙烯酸。極其較佳為丙烯酸。

【0028】 其他適合單體a)為例如烯系不飽和磺酸，諸如苯乙烯磺酸及2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)。

【0029】 雜質對聚合可具有相當大的影響。所使用之原材料因此應具有最大純度。因此專門將單體a)純化通常有利。適合純化方法描述於例如WO 02/055469 A1、WO 03/078378 A1及WO 2004/035514 A1中。適合單體a)為例如根據WO 2004/035514 A1純化之丙烯酸，且包含99.8460重量%丙烯酸、0.0950重量%乙酸、0.0332重量%水、0.0203重量%丙酸、0.0001重量%糠醛、0.0001重量%順丁烯二酸酐、0.0003重量%二丙烯酸及0.0050重量%對苯二酚單甲醚。

【0030】 丙烯酸及/或其鹽在單體a)之總量中的比例較佳為至少50 mol%，更佳為至少90 mol%，最佳為至少95 mol%。

【0031】 單體a)典型地包含作為儲存安定劑之聚合抑制劑，較佳對苯二酚單醚。

【0032】 在各種情況下以未經中和單體a)計，單體溶液包含較佳至多按重量計250 ppm、較佳至多按重量計130 ppm、更佳至多按重量計70 ppm，且較佳至少按重量計10 ppm、更佳至少按重量計30 ppm且尤其大致按重量計50 ppm之對苯二酚單醚。舉例而言，單體溶液可藉由使用具有適當含量之對苯二酚單醚之帶有酸基的烯系不飽和單體製備。

【0033】 較佳對苯二酚單醚為對苯二酚單甲醚(MEHQ)及/或 α -生育酚(維生素E)。

【0034】 適合交聯劑b)為具有至少兩個適於交聯之基團的化合物。此類基團為例如可自由基聚合至聚合物鏈的烯系不飽和基團及可與單體a)之酸基形成共價鍵之官能基。此外，可與單體a)之至少兩個酸基形成配位鍵之多價金屬鹽亦適用作交聯劑b)。

【0035】 交聯劑b)較佳為具有至少兩個可自由基聚合至聚合物網路之可聚合基團的化合物。適合交聯劑b)為例如以下：二甲基丙烯酸乙二醇酯、二乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、氯化四烯丙基銨、四烯丙氧基乙烷，如EP 0 530 438 A1中所描述；二丙烯酸酯及三丙烯酸酯，如EP 0 547 847 A1、EP 0 559 476 A1、EP 0 632 068 A1、WO 93/21237 A1、WO 03/104299 A1、WO 03/104300 A1、WO 03/104301 A1及DE 103 31 450 A1中所描述；包含另外烯系不飽和基團以及丙烯酸酯基團之混合丙烯酸酯，如DE 103 31 456 A1及DE 103 55 401 A1中所描述；或交聯劑混合物，如例如DE 195 43 368 A1、DE 196 46 484 A1、WO 90/15830 A1及WO 02/032962 A2中所描述。

【0036】 較佳交聯劑b)為新戊四醇三烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷、亞甲基雙甲基丙烯醯胺、15重乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及三烯丙基胺。

【0037】 極其較佳交聯劑b)為聚乙氧基化及/或丙氧基化甘油，其已經丙烯酸或甲基丙烯酸酯化以得到二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，如例如WO 03/104301 A1中所描述。3至10重乙氧基化甘油之二丙烯酸酯及/或三丙烯酸酯尤其有利。極其較佳為1至5重乙氧基化及/或丙氧基化甘油之二丙烯酸酯或三丙烯酸酯。最佳為3至5重乙氧基化及/或丙氧基化甘油之三丙

烯酸酯，尤其3重乙氧基化甘油之三丙烯酸酯。

【0038】 在各種情況下使用所使用之單體a)的總量計算，交聯劑b)之量較佳為0.25重量%至1.5重量%，更佳為0.3重量%至1.2重量%且最佳為0.4重量%至0.8重量%。隨著交聯劑含量上升，離心保留量(CRC)下降且且在21.0 g/cm²之壓力下的吸收通過最大值。

【0039】 所使用的引發劑c)可為在聚合條件下產生自由基之所有化合物，例如熱引發劑、氧化還原引發劑或光引發劑。適合之氧化還原引發劑為過硫酸鈉/抗壞血酸、過氧化氫/抗壞血酸、過硫酸鈉/亞硫酸氫鈉及過氧化氫/亞硫酸氫鈉。較佳使用熱引發劑與氧化還原引發劑之混合物，諸如過硫酸鈉/過氧化氫/抗壞血酸。所使用之還原組分較佳為2-羥基-2-磺酸基乙酸之二鈉鹽，或2-羥基-2-亞磺酸基乙酸之鈉鹽、2-羥基-2-磺酸基乙酸之二鈉鹽及亞硫酸氫鈉的混合物。此類混合物可以Bruggolite® FF6及Bruggolite® FF7 (Brüggemann Chemicals ; Heilbronn ; Germany) 獲得。

【0040】 可與帶有酸基之烯系不飽和單體a)共聚之烯系不飽和單體d)為例如丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、丙烯酸二甲胺基乙酯、丙烯酸二甲胺基丙酯、丙烯酸二乙胺基丙酯、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙胺基乙酯。

【0041】 所使用的水溶性聚合物e)可為聚乙炔醇、聚乙炔吡咯啉酮、澱粉、澱粉衍生物、改質纖維素(諸如甲基纖維素或羥乙基纖維素)、明膠、聚乙二醇或聚丙烯酸，較佳澱粉、澱粉衍生物及改質纖維素。

【0042】 典型地，使用單體水溶液。單體溶液之水含量較佳為40重

量%至75重量%，更佳為45重量%至70重量%且最佳為50重量%至65重量%。亦有可能使用單體懸浮液，亦即具有超過單體a)之溶解度的單體溶液，例如丙烯酸鈉。隨著水含量上升，後續乾燥中之能量消耗上升，且隨著水含量下降，僅可不充分地去除聚合熱。

【0043】 為了最佳操作，較佳聚合抑制劑需要溶解氧。單體溶液可因此藉由惰性化(inertization)，亦即使惰性氣體(較佳氮氣或二氧化碳)流動通過，在聚合之前去除溶解氧。在聚合之前將單體溶液之氧含量較佳降低至小於按重量計1 ppm，更佳降低至小於按重量計0.5 ppm，最佳降低至小於按重量計0.1 ppm。

【0044】 適用於聚合之反應器為例如捏合反應器或帶式反應器。在捏合機中，藉由例如反轉(contrarotatory)攪拌器軸將形成於單體水溶液或懸浮液聚合中之聚合物凝膠連續粉碎，如WO 2001/038402 A1中所描述。在傳動帶上之聚合描述於例如DE 38 25 366 A1及US 6,241,928中。帶式反應器中之聚合形成必須在例如擠壓機或捏合機中粉碎之聚合物凝膠。

【0045】 為改良乾燥特性，藉助於捏合機所獲得之經粉碎聚合物凝膠可另外經擠壓。

【0046】 所得聚合物凝膠之酸基典型地經部分中和。中和較佳在單體階段進行。此典型地藉由呈水溶液或否則較佳呈固體之中和劑中之混合實現。中和度較佳為25 mol%至85 mol%，更佳為30 mol%至80 mol%且最佳為40 mol%至75 mol%，為其可使用習用中和劑，較佳鹼金屬氫氧化物、鹼金屬氧化物、鹼金屬碳酸鹽或鹼金屬碳酸氫鹽亦及其混合物。亦有可能使用銨鹽替代鹼金屬鹽。尤佳鹼金屬為鈉及鉀，但極其較佳為氫氧化

鈉、碳酸鈉或碳酸氫鈉亦及其混合物。亦可將固體碳酸鹽及碳酸氫鹽以囊封形式引入此處，較佳在聚合之前直接引入至單體溶液中，在聚合期間或之後且在其乾燥之前引入至聚合物凝膠中。囊封由用不溶性或僅逐漸可溶性材料塗佈表面(例如藉助於成膜聚合物、惰性無機材料或可溶性有機材料)實現，該材料將固體碳酸鹽或碳酸氫鹽之溶解及反應延緩一定程度，使得直至乾燥期間二氧化碳才釋放且所形成之超吸收劑具有高內部孔隙率。

【0047】 視情況，可在聚合之前或期間將界面活性劑添加至單體溶液中，且隨後可在聚合之前或期間用惰性氣體或水蒸汽或藉由劇烈攪拌使單體溶液發泡。界面活性劑可以係陰離子型、陽離子型、兩性離子型或非離子型的。較佳使用對皮膚友好的界面活性劑。

【0048】 隨後典型地用空氣循環帶式乾燥器乾燥聚合物凝膠直至殘餘水分含量為較佳0.5重量%至10重量%、更佳1重量%至6重量%且最佳1.5重量%至4重量%，殘餘水分含量係藉由EDANA建議測試方法第WSP 230.2-05號「在加熱後之質量損失(Mass Loss Upon Heating)」測定。在殘餘水分含量過高之情況下，經乾燥之聚合物凝膠具有過低的玻璃化轉變溫度 T_g 且僅可困難地經進一步處理。在殘餘水分含量過低之情況下，經乾燥之聚合物凝膠過脆，且在後續粉碎步驟中獲得具有過低粒度之不合需要地大量聚合物粒子(「細粒」)。在乾燥之前，聚合物凝膠之固體含量較佳為25重量%至90重量%，更佳為35重量%至70重量%，最佳為40重量%至60重量%。隨後，經乾燥之聚合物凝膠壓碎且視情況粗糙地粉碎。

【0049】 其後，典型地將經乾燥之聚合物凝膠研磨且分級，且用於研磨之設備可以典型地為單段或多段輥軋機(較佳二段或三段輥軋機)、針

式磨機、錘式磨機或振動磨機。

【0050】 作為產物級分移除之聚合物粒子的平均粒度較佳為150至850 μm ，更佳為250至600 μm ，極尤其為300至500 μm 。可藉由EDANA建議測試方法第WSP 220.2-05號「粒度分佈(Particle Size Distribution)」之方式測定產物級分之平均粒度，其中按篩級分之質量計的比例以累積形式繪製且平均粒度以圖形方式測定。此處平均粒度為累積50重量%產生之篩孔尺寸的值。

【0051】 粒度大於150 μm 之聚合物粒子的比例較佳為至少90重量%，更佳為至少95重量%，最佳為至少98重量%。

【0052】 具有過小粒度之聚合物粒子使凝膠床滲透率(GBP)下降。過小聚合物粒子(「細粒」)之比例應因此小。

【0053】 因此通常較佳在聚合之前、期間或緊接地在聚合之後，亦即在對聚合物凝膠進行乾燥之前，將過小聚合物粒子移除且再循環至方法中。在再循環之前或期間，可用水及/或含水界面活性劑濕潤過小聚合物粒子。

【0054】 亦有可能在後續方法步驟中，例如在表面後交聯或另一塗佈步驟之後移除過小聚合物粒子。在此情況下，將經再循環之過小聚合物粒子例如用煙霧狀矽石以另外方式表面後交聯或塗佈。

【0055】 若使用捏合反應器用於聚合，則較佳在聚合之最後三分之一期間添加過小聚合物粒子。然而，亦有可能在連接在聚合反應器下游之捏合機或擠壓機中將過小聚合物粒子併入至聚合物凝膠中。

【0056】 若在極早期添加過小聚合物粒子，例如實際上添加至單體溶液，則此使所得聚合物粒子之離心保留量(CRC)降低。然而，可例如藉

由調節所使用的交聯劑b)之量對此補償。

【0057】 粒度至多850 μm 之聚合物粒子的比例較佳為至少90重量%，更佳為至少95重量%，最佳為至少98重量%。

【0058】 粒度至多600 μm 之聚合物粒子的比例較佳為至少90重量%，更佳為至少95重量%，最佳為至少98重量%。

【0059】 具有過大粒度之聚合物粒子使自由膨脹率降低。過大聚合物粒子之比例因此同樣應低。因此典型地將過大聚合物粒子移除且再循環至研磨。

【0060】 為進一步改良特性，可將聚合物粒子以熱方式表面後交聯。適合表面後交聯劑為包含可與聚合物粒子之至少兩個羧酸酯基形成共價鍵之基團的化合物。適合化合物為例如以下：多官能胺、多官能醯胺基胺、多官能環氧化物，如EP 0 083 022 A2、EP 0 543 303 A1及EP 0 937 736 A2中所描述；二官能醇或多官能醇，如DE 33 14 019 A1、DE 35 23 617 A1及EP 0 450 922 A2中所描述；或 β -羥基烷基醯胺，如DE 102 04 938 A1及US 6,239,230中所描述。

【0061】 此外被描述為適合的表面後交聯劑為以下：DE 40 20 780 C1中之環狀碳酸酯；DE 198 07 502 A1中之2-噁唑啉酮及其衍生物，諸如2-羥乙基-2-噁唑啉酮；DE 198 07 992 C1中之雙-2-噁唑啉酮及聚-2-噁唑啉酮；DE 198 54 573 A1中之2-側氧基四-氫-1,3-噁嗪及其衍生物；DE 198 54 574 A1中之N-醯基-2-噁唑啉酮；DE 102 04 937 A1中之環脲；DE 103 34 584 A1雙環醯胺基縮醛；EP 1 199 327 A2中之環氧丁烷及環脲；及WO 03/031482 A1中之嗎啉-2,3-二酮及其衍生物。

【0062】 較佳表面後交聯劑為碳酸仲乙酯、乙二醇二縮水甘油醚、

聚醯胺與表氯醇之反應產物及丙二醇與1,4-丁二醇之混合物。

【0063】 極其較佳表面後交聯劑2-羥乙基-2-噁唑啉酮、2-噁唑啉酮及1,3-丙二醇。

【0064】 此外，亦有可能使用如DE 37 13 601 A1中所描述之包含另外可交聯烯系不飽和基團的表面後交聯劑。

【0065】 在各種情況下以聚合物粒子計，表面後交聯劑之量較佳為0.001重量%至3重量%，更佳為0.02重量%至1重量%且最佳為0.05重量%至0.2重量%。

【0066】 典型地以使得表面後交聯劑之溶液噴灑至經乾燥之聚合物粒子上的方式進行表面後交聯。在噴霧施加之後，將塗佈有表面後交聯劑之聚合物粒子表面後交聯且乾燥，且表面後交聯反應可在乾燥之前及乾燥期間進行。

【0067】 較佳在具有活動混合工具之混合器，諸如螺桿混合器、圓盤混合器及槳式混合器中進行表面後交聯劑之溶液的噴霧施加。尤其較佳為諸如槳式混合器之水平混合器，極其較佳豎直混合器。水平混合器與豎直混合器之間的區別在於混合軸之位置，亦即水平混合器具有水平安放之混合軸而豎直混合器具有垂直安放之混合軸。適合混合器為例如水平Pflugschar®犁頭式混合器(plowshare mixer) (Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH ; Paderborn ; Germany)、Vrieco-Nauta連續混合器(Hosokawa Micron BV ; Doetinchem ; the Netherlands)、Processall Mixmill混合器 (Processall Incorporated ; Cincinnati ; USA) 及 Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron BV ; Doetinchem ; the Netherlands)。然而，亦有可能在流體化床中噴塗表面後交聯劑溶液。

【0068】 典型地以水溶液形式使用表面後交聯劑。可經由非水溶劑之含量及溶劑總量調節表面後交聯劑進入聚合物粒子之穿透深度。

【0069】 當將水排他性地用作溶劑時，有利地添加界面活性劑。此改良潤濕特性且降低形成結塊之傾向。然而，較佳使用溶劑混合物，例如異丙醇/水、1,3-丙二醇/水及丙二醇/水，其中按照質量之混合比率較佳為20:80至40:60。

【0070】 表面後交聯較佳在接觸式乾燥器中、更佳在鏟式乾燥器中、最佳在圓盤乾燥器中進行。適合乾燥器為例如Hosokawa Bepex®水平槳式乾燥器(Hosokawa Micron GmbH ; Leingarten ; Germany)、Hosokawa Bepex®圓盤乾燥器(Hosokawa Micron GmbH ; Leingarten ; Germany)、Holo-Flite®乾燥器(Metso Minerals Industries Inc. ; Danville ; USA)及Nara槳式乾燥器(NARA Machinery Europe ; Frechen ; Germany)。此外，亦可使用流體化床乾燥器。

【0071】 可藉由加熱護套或吹送暖氣在混合器自身中進行表面後交聯。同樣適合的係下游乾燥器，例如盤架乾燥器、旋轉管式爐或可加熱螺桿。在流體化床乾燥器中進行混合及熱表面後交聯尤其有利。

【0072】 較佳反應溫度在100℃至250℃、較佳120℃至220℃、更佳130℃至210℃、最佳150℃至200℃範圍內。在此溫度下之較佳滯留時間較佳為至少10分鐘，更佳為至少20分鐘，最佳為至少30分鐘且典型地為至多60分鐘。

【0073】 在本發明之一較佳實施例中，在表面後交聯之後使聚合物粒子冷卻。冷卻較佳在接觸式冷卻器中、更佳在槳式冷卻器中且最佳在圓盤冷卻器中進行。適合冷卻器為例如Hosokawa Bepex®水平槳式冷卻器

(Hosokawa Micron GmbH ; Leingarten ; Germany)、Hosokawa Bepex®圓盤冷卻器(Hosokawa Micron GmbH ; Leingarten ; Germany) ; Holo-Flite®冷卻器(Metso Minerals Industries Inc. ; Danville ; USA)及Nara槳式冷卻器(NARA Machinery Europe ; Frechen ; Germany)。此外，亦可使用流體化床冷卻器。

【0074】 在冷卻器中，使聚合物粒子冷卻至較佳40℃至90℃、更佳45℃至80℃、最佳50℃至70℃。

【0075】 隨後，可將表面後交聯聚合物粒子再次分級，將過小及/或過大聚合物粒子移除且再循環至方法中。

【0076】 為進一步改良特性，表面後交聯聚合物粒子可經塗佈或再增濕。

【0077】 再增濕較佳在40℃至120℃下、更佳在50℃至110℃下、最佳在60℃至100℃下進行。在過低溫度下，聚合物粒子傾向於形成結塊，且在較高溫度下水已以可辨程度蒸發。用於再增濕之水量較佳為1重量%至10重量%，更佳為2重量%至8重量%且最佳為3重量%至5重量%。再增濕增加聚合物粒子之機械穩定性且降低其靜電充電之傾向。有利地，在熱表面後交聯之後在冷卻器中進行再增濕。

【0078】 適用於提高自由膨脹率及凝膠床滲透率(GBP)之塗料為例如無機惰性物質(諸如水不溶性金屬鹽)、有機聚合物、陽離子聚合物及二價或多價金屬陽離子。適用於粉塵黏結之塗料為例如多元醇。適用於抵抗聚合物粒子之非所要結塊傾向的塗層為例如煙霧狀矽石(諸如Aerosil® 200)及界面活性劑(諸如Span® 20)。適用於粉塵黏結、降低結塊傾向及增加機械穩定性之塗層為如EP 0 703 265 B1中所描述之聚合物分散液及如

US 5 840 321中所描述之蠟。

【0079】 隨後，可將經塗佈及/或再增濕之聚合物粒子再次分級，將過小及/或過大聚合物粒子移除且再循環至方法中。

【0080】

實例

使用商業表面後交聯超吸收劑用於實驗。使用長度為20 mm且直徑為0.22 mm之金屬絲的片段模擬受損篩。每12 000 kg超吸收劑使用1片金屬絲。

【0081】 磁性分離器由四個卡匣組成，卡匣各自具有按一個在另一個頂部上佈置的兩個平行柵格。卡匣之內部尺寸為340 mm×337 mm。上部柵格具有七個條形磁體，下部柵格具有六個條形磁體。條形磁體長度為337 mm且直徑為28 mm。磁通量密度為1.4 T。條形磁體之間的水平距離為22 mm；條形磁體之間的豎直距離為52 mm。條形磁體佈置成使得下部柵格中之條形磁體處於上部柵格之空隙下方中點處。

【0082】 磁性分離器之入口為內徑為50 mm之管道。產物分配器在磁性分離器之入口與第一柵格之間。

【0083】

實例1 (比較實例)

模擬使用具有由材料號為1.4301之鋼製成之金屬絲的篩。該鋼包含17.5重量%至19.5重量%之鉻、8.0重量%至10.5重量%之鎳、不超過0.07重量%之碳及不超過0.11重量%之氮。

【0084】 測試金屬絲可以至多3000 kg/h之通量拆卸。在更高通量下，金屬絲保持在超吸收劑中。

【0085】

實例2

模擬使用具有由材料號為1.4016之鋼製成之金屬絲的篩。該鋼包含16.0重量%至18.0重量%之鉻及不超過0.08重量%之碳。

【0086】 測試金屬絲可以至多12 000 kg/h之通量拆卸。在更高通量下，金屬絲保持在超吸收劑中。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種用於製造超吸收劑粒子之方法，其藉由使單體溶液或懸浮液聚合進行，該單體溶液或懸浮液包含：

- a)至少一種烯系不飽和單體，其帶有酸基且可至少部分已中和，
- b)至少一種交聯劑，及
- c)至少一種引發劑，

該方法包含以下步驟：

- i)藉助於一或多個篩對該等超吸收劑粒子進行分級，及
- ii)藉助於一或多個磁性分離器去除金屬雜質，

其中步驟i)在步驟ii)之前進行，步驟i)包含使用由金屬絲網製成之篩進行分級，其中該金屬絲網之金屬絲由鋼組成，該鋼由至少70重量%之鐵、至少10重量%之鉻及小於2.5重量%之鎳構成，且該磁性分離器中超吸收劑粒子之通量在每平方公分自由截面積2.0 g/s至6.5 g/s範圍內。

【第2項】

如請求項1之方法，其中該金屬絲網之該等金屬絲由鋼組成，該鋼由至少75重量%之鐵、至少12重量%之鉻及小於1.0重量%之鎳構成。

【第3項】

如請求項1或2之方法，其中該金屬絲網之該等金屬絲由鋼組成，該鋼由至少78重量%之鐵、至少14重量%之鉻及小於0.5重量%之鎳構成。

【第4項】

如請求項1或2之方法，其中該金屬絲網之該等金屬絲由鋼組成，該鋼由至少80重量%之鐵、至少16重量%之鉻及小於0.1重量%之鎳構成。

【第5項】

如請求項1或2之方法，其中在該磁性分離器中超吸收劑粒子之通量為每平方公分自由截面積2.5 g/s至6.0 g/s。

【第6項】

如請求項1或2之方法，其中在該磁性分離器中超吸收劑粒子之通量為每平方公分自由截面積3.0 g/s至5.5 g/s。

【第7項】

如請求項1或2之方法，其中在該磁性分離器中超吸收劑粒子之通量為每平方公分自由截面積3.5 g/s至5.0 g/s。

【第8項】

如請求項1或2之方法，其中在該分級中及/或在該磁性分離器中該等超吸收劑粒子之溫度為40℃至90℃。

【第9項】

如請求項1或2之方法，其中在該分級中及/或在該磁性分離器中該等超吸收劑粒子之水分含量為1重量%至20重量%。

【第10項】

如請求項1或2之方法，其中該磁性分離器由單獨的條形磁體組成。

【第11項】

如請求項10之方法，其中該等條形磁體之直徑為15 mm至45 mm。

【第12項】

如請求項10之方法，其中該等條形磁體呈平行柵格佈置。

【第13項】

如請求項12之方法，其中該等條形磁體之間的水平距離為10 mm至

35 mm。

【第14項】

如請求項12之方法，其中該等條形磁體之間的豎直距離為30 mm至75 mm。

【第15項】

如請求項1或2之方法，其中步驟i)為該方法中之最後一次分級。