

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710152680.9

[51] Int. Cl.

C07C 57/055 (2006.01)

C07C 49/203 (2006.01)

C07C 45/52 (2006.01)

C08F 120/06 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

[43] 公开日 2008年4月2日

[11] 公开号 CN 101153003A

[51] Int. Cl. (续)

C09D 133/02 (2006.01)

[22] 申请日 2007.8.22

[21] 申请号 200710152680.9

[30] 优先权

[32] 2006.8.22 [33] DE [31] 102006039205.1

[71] 申请人 施拖克豪森公司

地址 德国克雷菲尔德

[72] 发明人 京特·布勃 于尔根·莫斯勒

弗朗茨-费利克斯·库平格

安德烈亚斯·萨巴格

吉多·斯托尼奥 约尔格·绍尔

马库斯·温特贝格

乌多·克尼彭贝格

京特·拉托斯尚斯基

弗兰克·富尔诺

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 高龙鑫

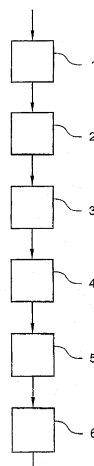
权利要求书 5 页 说明书 25 页 附图 6 页

[54] 发明名称

基于可再生原料的丙烯酸和吸水聚合物结构体及其脱水制备工艺

[57] 摘要

本发明涉及一种制备丙烯酸的工艺，其至少包含下列步骤：a. 将甘油脱水获得含丙烯醛的脱水产物；b. 气相氧化该脱水产物获得含丙烯酸的单体气体；c. 使该单体气体与淬灭剂接触获得含丙烯酸的淬灭相；d. 后处理该淬灭相获得含丙烯酸的单体相；其中，当脱水时，液相 a1 和气相 a2 同时存在，其中在液相 a1 中产生众多气泡；且本发明还涉及通过丙烯酸的聚合制备聚合物，优选吸水聚合物的工艺，由该工艺制得的吸水聚合物，复合物，复合物的制备工艺，由该工艺制得的复合物和进一步的化学产品。



1. 丙烯酸的制备工艺，其至少包含下列步骤：

- a. 将甘油脱水得到含丙烯醛的脱水产物；
- b. 气相氧化该脱水产物获得含丙烯酸的单体气体；
- c. 使该单体气体与淬灭剂接触获得含丙烯酸的淬灭相；
- d. 后处理该淬灭相获得含丙烯酸的单体相；

其中当脱水时，液相 a1 和气相 a2 同时存在，在液相 a1 中产生众多的气泡。

2、通过丙烯酸的聚合制备聚合物的工艺，其至少包含下列步骤：

- A. 将甘油脱水得到含丙烯醛的脱水产物；
- B. 气相氧化该脱水产物获得含丙烯酸的单体气体；
- C. 使该单体气体与淬灭剂接触获得含丙烯酸的淬灭相；
- D. 后处理该淬灭相获得含丙烯酸的单体相；
- E. 聚合该单体相；

其中当脱水时，液相 a1 和气相 a2 同时存在，在液相 a1 中产生众多的气泡。

3、根据权利要求 2 所述的工艺，其中所述聚合物是吸水聚合物结构体。

4、根据权利要求 3 所述的工艺，其中所述吸水聚合物结构体通过包含下列工序的工艺制得：

- i) 在交联剂的存在下聚合丙烯酸，形成聚合物凝胶；
- ii) 任选地，粉碎所述聚合物凝胶；
- iii) 干燥该任选粉碎的聚合物凝胶获得吸水聚合物结构体，和
- iv) 任选地，对该吸水聚合物结构体进行表面后处理。

5、根据权利要求 2~4 中任一项所述的工艺，其中作为盐的所述丙烯酸占单体的至少 20mol%。

6、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述液相 a1 内部众多气泡中的至少一部分是导入的。

7、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述液相 a1 内部众多气泡中的至少一部分会分裂。

8、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述甘油通过脂肪的皂化得到。

9、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述脱水沿甘油浓度降低的途

径进行。

10、根据权利要求9所述的工艺，其中沿着这个途径压力发生变化。

11、根据权利要求10所述的工艺，其中沿着这个途径存在不同的流速。

12、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述甘油由天然原料生产液体增碳剂的过程中得到。

13、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述脱水至少部分地在液相中进行。

14、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述脱水在100~400℃温度范围内进行。

15、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述脱水在2~200巴的压力下进行。

16、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中进行所述脱水的平均反应器停留时间为1~30分钟。

17、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述脱水产生的丙烯醛通过众多气泡被转移出液相a1进入气相a2。

18、根据上述权利要求中任一项的工艺，其中液相a1中的众多气泡是通过引入额外的气体而产生的。

19、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述甘油在水相中使用。

20、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中使用了脱水催化剂。

21、根据权利要求20所述的工艺，其中所述脱水催化剂具有+2~10的H₀值

22、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述气相氧化在氧化催化剂的存在下进行，所述氧化催化剂包括单质或化合键合形式的过渡金属，或同时包含两者。

23、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中将水相中的脱水产物引入气相氧化。

24、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述气相氧化在200~400℃的温度范围内进行。

25、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述单体气体包含所述单体气体的5~50wt%的丙烯酸。

26、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述淬灭剂包含水或沸点为

50~250°C的有机化合物或水和所述有机化合物。

27、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述淬灭相包含所述单体相的30~90wt%的丙烯酸。

28、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述后处理在低于丙烯酸的沸点的温度下进行。

29、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中通过萃取或结晶或既萃取又结晶来进行所述后处理。

30、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中所述单体相包含单体相的25-90wt%的单体。

31、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中产生众多气泡的气体量是变化的。

32、根据上述权利要求中任一项所述的工艺，其中在脱水前对所述甘油进行加热。

33、根据权利要求32所述的工艺，其中将所述甘油加热至150~350°C。

34、根据权利要求32或33所述的工艺，其中使用了液体脱水催化剂。

35、根据权利要求34所述的工艺，其中在脱水之前，加热所述液体脱水催化剂。

36、根据权利要求35所述的工艺，其中将所述液体脱水催化剂加热至150~350°C。

37、根据权利要求34~36中任一项所述的工艺，其中所述液体脱水催化剂的加热与甘油的加热分开进行。

38、用于制备丙烯酸的设备，其包括以流体引导连接模式相互连通的下列组件：

- 1a. 脱水反应器(2)，
- 2a. 气相氧化反应器(3)，
- 3a. 淬灭装置(4)，
- 4a. 后处理装置(5)，

其中所述脱水反应器(2)包含气泡产生器(9)。

39、用于制备聚合物的设备，其包括以流体引导连接模式相互连通的下列组件：

- 1b. 脱水反应器(2)，
- 2b. 气相氧化反应器(3)，
- 3b. 淬灭装置(4)，
- 4b. 后处理装置(5)，
- 5b. 聚合装置(6)，

其中所述脱水反应器(2)包含气泡产生器(9)。

40、根据权利要求 38 或 39 所述的设备，其中至少在所述脱水反应器(2)的部分区域内提供至少一个能被流过的嵌入物(24)。

41、根据权利要求 40 所述的设备，其中能被流过的嵌入物至少在部分区域被形成星形、交叉形、板形、球形、圈形、环形或管形或其中的至少两种形式。

42、根据权利要求 38 或 41 所述的设备，其中所述脱水反应器(2)在下部区域(15)包含气泡产生器。

43、根据权利要求 38~42 中任一项所述的设备，其中所述脱水反应器(2)包括向出口(18)方向逐渐变窄的上部区域(16)。

44、根据权利要求 38~43 中任一项所述的设备，其中至少一个热交换器(19, 22)被预装在脱水反应器(2)上。

45、根据权利要求 1 和 5~37 中任一项所述的工艺，其中所述工艺在权利要求 38 和 40-44 中任一项所述的设备中进行。

46、根据权利要求 2~37 中任一项所述的工艺，其中所述工艺在权利要求 39-44 中任一项所述的设备中进行。

47、根据权利要求 2~38 和 46 中任一项所述的工艺制得的吸水聚合物结构体。

48、基于至少 25wt%任选部分中和的丙烯酸的吸水聚合物结构体，其中所述吸收聚合物结构体的特征在于其具有至少 80%的可持续因子。

49、根据权利要求 48 所述的吸水聚合物结构体，其具有至少一种下列特性：

A 根据本文描述的测定方法测定的盐水导流能力(SFC)大于 $30 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$;

B 根据 ERT 442.2-02 测定的在 0.7psi(AAP_{0.7})压力下的吸收能力大于 20g/g;

C 根据 ERT 441.2-02 测定的保持力(CRC)至少为 20g/g。

50、根据权利要求 48 或 49 所述的吸水聚合物结构体，其中基于所述吸水聚合物结构体的总重量，所述聚合物结构体含有至少 20wt%的天然、生物可降解的聚合物。

51、根据权利要求 47~50 中任一项所述的吸水聚合物结构体，其包含众多无机微细颗粒。

52、根据权利要求 51 所述的吸水聚合物结构体，其中所述无机微细颗粒包含氧。

53、根据权利要求 51 或 52 所述的吸水聚合物结构体，其中所述无机微细颗粒包含金属。

54、根据权利要求 48~53 中任一项所述的吸水聚合物结构体，其中所述吸水聚合

物结构体包含后交联外区。

55、根据权利要求 54 所述的吸水聚合物结构体，其中所述无机微细颗粒置于所述外区上或外区内，或同时在外区上和外区内。

56、包含基材和权利要求 48~55 中任一项所述的吸水聚合物结构体的复合物。

57、权利要求 56 所述的复合物的制备工艺，其中使权利要求 48-55 中任一项所述的吸水聚合物结构体与所述基材相互接触。

58、包括上层、下层和设在上层和下层之间的中间层的卫生制品，其包含权利要求 48-55 中任一项所述的吸水聚合物结构体。

59、基于权利要求 1 和 6~37 或 45 中任一项所述的工艺制得的丙烯酸或其衍生物或其盐的纤维、片材、模制品、纺织物和皮革添加剂、絮凝剂、涂料或清漆。

60、权利要求 1 和 6~37 或 45 中任一项所述的工艺制得的丙烯酸或其衍生物或其盐在纤维、片材、模制品、纺织物和皮革添加剂、絮凝剂、涂料或清漆中的应用。

基于可再生原料的丙烯酸和吸水聚合物结构体及其脱水制备工艺

技术领域

本发明涉及丙烯酸的制备工艺，通过聚合丙烯酸制备聚合物优选吸水聚合物的工艺，由该工艺得到的吸水聚合物，基于至少 25wt%部分中和的丙烯酸的吸水聚合物，复合物，复合物的制备工艺，通过该工艺得到的复合物，丙烯酸在制备吸水聚合物结构体中的应用，制备丙烯酸的设备，丙烯酸的制备工艺和由该工艺得到的丙烯酸。

背景技术

用于制备聚合物的丙烯酸需要有很高的纯度。尤其是当该聚合物是与伤口敷料或卫生制品结合的所谓超吸收体时。这些聚合物能够吸收和结合水性液体形成水凝胶。因此，超吸收体特别适于卫生制品如尿布、失禁衬垫和女性卫生制品等，用于吸收体液。围绕超吸收体的应用和制备的综述已经由 F. L. Buchholz 和 A. T. Graham(编者)在“*Modern Superabsorbent Polymer Technology*”，Wiley-VCH, New York, 1998 中给出。

在超吸收聚合物的制备中，通常会使用丙烯酸，该丙烯酸通过如下工艺得到：将丙烯催化气相氧化为丙烯醛，然后将得到的产物进一步催化气相氧化为丙烯酸，接着用水吸收得到的气态反应混合物，然后蒸馏由此得到的丙烯酸水溶液获得纯的丙烯酸和进一步通过蒸馏或结晶提纯该丙烯酸粗品。

丙烯酸的这种制备工艺的一个缺点是其使用的试剂(丙烯)是由原油制得的，即来自不可持续原料，因此从长期发展的角度看，是不经济的，因为原油的获得已经变得越来越困难和越来越昂贵。

已知的超吸收体具有如下缺点：除非它们至少部分地包含天然聚合物如纤维素，否则它们是不可再生的。可以由生物起始材料来制备许多用于卫生制品，尤其是一次性尿布的组分，但由天然超吸收聚合物如交联的衍生淀粉或纤维素替代基于交联聚丙烯酸酯/盐得到的超吸收体通常会损失很大的吸收性。这就导致为了在卫生制品中获得相近的吸收性，需要使用相当多基于天然聚合物的吸收体。这显然是不利的，因为这样会使得该卫生制品变得巨大和笨重，这会显著降低穿着舒适感和导致大量的废物，进而增加处理空间或燃烧费用，以及需要提高污水排放的运输能力。所有这些

都会对基于天然聚合物的吸收体的环境忍耐度产生不利影响。

发明内容

本发明的目的是减少或甚至克服现有技术中出现的缺点。

本发明的目的同时涉及由可再生原料制备丙烯酸及其在工业上的潜在应用。在这里，有意义的是，本方法实现了尽可能最长的操作时间，而很少的由例如反应器中的分解残留物或聚合物残留物等固体沉积物而导致的停机时间。

一个目的是降低在丙烯醛制备操作过程中形成的固体量，如碳或聚合物沉淀物的量，从而实现更长时间的无间断操作。

除了实现尽可能长的无间断操作时间之外，本发明的另一个目的是实现高产率与良好的选择性。

本发明还的目的还在于提供可提取成分或可能有毒的成分的含量特别低的聚合物，尤其是超吸收体。

此外，本发明还有一个目的，提供与环境相容且应用性能优异的聚合物，特别是超吸收体。因此，特别理想的是提供具有改进的环境相容性，且吸收性保持良好的超吸收体。

另外，本发明的目的还在于改进包含本发明聚合物的进一步加工产品的环境相容性，如通常的复合物，尤其是卫生制品，而不会损害这些进一步加工产品的理想功能，如吸收能力、穿着舒适感和制备的简单性。

本发明的目的还在于提供此类聚合物的制备工艺和制备适于制备此类聚合物的单体。

另外，本发明的目的还在于提供制备这些单体和/或聚合物的工艺和设备，其能够通过小的翻新费用使与大批量生产工艺和设备相结合。

本发明目的的解决方案在于独立权利要求和从属权利要求中所述，其中的从属权利要求分别为本发明的优选实施方案。

丙烯酸的制备工艺为解决本发明的目的作出了贡献，所述工艺至少包含下列步骤：

- a. 将甘油脱水获得含丙烯醛的脱水产物；
- b. 气相氧化该脱水产物获得含丙烯酸的单体气体；
- c. 使该单体气体与淬灭剂接触获得含丙烯酸的淬灭相；

d. 后处理该淬灭相获得含丙烯酸单体相；

其中，当脱水时，液相 a1 和气相 a2 同时存在，其中在液相 a1 中产生众多气泡。

聚合丙烯酸制备聚合物的工艺为解决上述目的作出进一步的贡献，所述工艺至少包含下列步骤：

A. 将甘油脱水获得含丙烯醛的脱水产物；

B. 气相氧化该脱水产物获得含丙烯酸的单体气体；

C. 使该单体气体与淬灭剂接触获得含丙烯酸的淬灭相；

D. 后处理该淬灭相获得含丙烯酸的单体相；

E. 单体相的聚合，优选自由基聚合；

其中，当脱水时，液相 a1 和气相 a2 同时存在，其中在液相 a1 中产生众多气泡。

在本发明的工艺中，优选至少一个，更优选至少两个上述步骤连续发生，不会由于装料方式的转换(charge-wise conversion)而接连着被中断和再开始。优选地，至少步骤 a 或 A 和 b 或 B，且特别优选全部步骤，连续地进行。

通常，可以通过本领域技术人员已知的任何方法在液相中产生气泡，在一个实施方案中，该气泡具有 0.01~5mm 的大小，优选为 0.05~1.5mm，更优选 0.1~1.2mm。气泡大小是由测定脱水中使用的泡沫产生器常压下喷入水中产生的泡沫(jet in)的平均值得到。为此，通过反应器中设置的玻璃板，在距离泡沫产生器 20cm、液相 a1 中气泡流过面积为 10cm×10cm 的区域内准备至少 10 个随拍 (snap shot)，然后通过总的气泡直径除以测得的气泡的数目来测定随拍中显示的单独气泡的直径。

在本发明的工艺的一个实施方案中，液相 a1 内的众多气泡的至少部分是被导入的。该导入不仅发生在液相 a1 的外缘(outer limits)，也发生在由液相边界所形成的空间之内。与气泡的导入有关，有利地，至少部分气泡，优选至少 30%，且特别优选至少 70% 的气泡没有增加其自身的体积。

在本发明的工艺的另一个实施方案中，液相 a1 内的众多气泡的至少部分会分裂(divided)。该分裂能够在例如从最初的一个气泡形成两个、三个或更多的气泡，这些气泡的体积比衍生它们的气泡的体积小。

此外，根据本发明的工艺的另一个实施方案，液相 a1 内众多气泡的至少部分被液相 a1 进一步减速。通常，液体中气泡的迁移速率除其它因素以外，主要取决于液体的粘度。根据本发明，使用了合适的方法，其导致气泡通过液相 a1 向上移动时变得更加缓慢。在液相 a1 中由此类方法导致气泡减速的程度可以通过在其它条件都相同的情况下，首先使气泡通过液体，然后在另一个实验中使气泡通过该方法提供的液体来测定。

这样,不仅能够测定气泡通过液相 a1 的迁移速率,还可以测定气泡上升中发生的减速影响。

作为合适的导入、分裂或减速或其中的至少两个方法,可以是本领域技术人员已知和认为合适的所有方法。那些能够被流过并位于液相 a1 中的嵌入物(inserts)就是这些方法之一。这些嵌入物能够被液相 a1 和气泡流过。通过合适地选择方法,能够调节和改变气泡通过液相 a1 的迁移速率。这些嵌入物既能够被液相 a1 流过也能被气泡流过。本发明的工艺,优选气泡的迁移速率为 0.01~10m/s,优选 0.1~5m/s,特别优选 0.1~2.5m/s。所述气泡迁移速率是气泡的平均迁移速率。该速率可以通过包含液相 a1 的玻璃圆筒中产生的相应气泡来测定,通过用 100 个气泡的单独迁移速率之和除以气泡的数目来测定气泡的单独迁移速率。

上述用于控制气泡停留时间(residence time)的方法除了用于在气泡中产生尽可能高的丙烯醛饱和度之外,还用于实现从脱水反应器中释放尽可能高的丙烯醛。此外,一般理想的是那些嵌入物能够有助于减少操作中脱水反应器的回混(back-mixing)。上述方法可独自使用及其至少两个组合使用。在本文中,理想的是,取决于脱水反应器的建造设计,将两个或多个彼此间具有相反效果的方法进行组合。

在本发明的一个实施方案中,通过将惰性气体引入液相 a1 中产生气泡。作为惰性气体,基本上可以是本领域技术人员已知的所有惰性气体。应该选择那些几乎不与,或更好地是根本不与参与脱水的化学试剂反应的惰性气体。此外,在选择中,还应该考虑到脱水产物,优选丙烯醛,能够很好地吸收该气体或用于产生气泡的气体或其它气体。作为用于产生气泡的气体,优选该气体的含量为至少 10vol.%,更优选至少 50vol.%,特别优选至少 80vol.%,分别基于其它气体而言,可考虑的是空气、CO₂、N₂ 或水蒸气或其中的至少两种的混合物,且特别优选 N₂ 和水蒸汽,进一步更优选考虑的是 N₂。优选气泡尽可能流过液相 a1。这样,能够实现将脱水产物转移出液相 a1,进入气相 a2。这可以通过称作“汽提”的工艺实现。然后,该脱水产物被气体,也称作载气吸收,进入气泡,并转移出液相 a1 进入气相 a2,而且如果必要,该脱水产物可以被恢复到液态。这样实现气相中脱水产物的浓度高于液相中脱水产物的浓度。优选气相中甘油的含量比液相中甘油的含量高至少 1.5 倍,优选至少 3 倍,特别优选至少 5 倍。

通过将脱水产物吸收到气泡中,和尽快从液相 a1 中释放气泡,实现从液相 a1 中排出脱水产物而尽可能少的发生回混。这样,通过众多的气泡,使脱水产生的丙烯醛转移出液相 a1,进入气相 a2。可以直接在气态下进行气相氧化。这通常在反应器停留时

间(停留时间=体积流量/反应器体积)之后进行,停留时间一般为1~30分钟,优选2~20分钟,特别优选5~15分钟。

在本发明工艺的一个实施方案中,优选该甘油通过脂肪的皂化得到。这些脂肪既可以是动物脂肪也可以是植物脂肪。动物脂肪尤其聚积于动物体循环。植物脂肪可以从油性果实如油菜、大豆、芝麻、橄榄和向日葵籽的提炼油中大量获得。其中,大量甘油尤其可以通过所谓的“生物柴油”由菜籽油制得,可以参见WO-A-2004/029016。因此,在本发明的工艺中,优选甘油在由天然原料产生液体增碳剂中得到聚积。这尤其通过连接在榨油机后的皂化设备进行。

在本发明的工艺中,进一步优选脱水沿甘油浓度降低的途径进行。作为途径,通常考虑的是用于脱水的反应器的纵向。通常,该途径开始于反应剂进入反应器的入口,终止于反应器的产物出口。因此,在本发明的工艺中,优选沿着这个途径发生压力变化。有时候,反应剂入口的压力高于反应剂出口的压力。在这些情况下,优选反应剂入口压力比产物出口压力高1~300毫巴,优选高10~200毫巴,特别优选高20~120毫巴。在本发明的工艺中,进一步优选脱水沿甘油浓度降低的途径进行,而且优选沿该途径存在不同的流量。因此,优选反应剂入口的流速比产物出口的流速低。上述方法对于本发明的工艺连续操作是有利的。

在本发明工艺的一个实施方案中,优选脱水至少部分地在液相中进行。作为液相,尤其优选含水体系。如果脱水至少部分地或甚至完全地在液相中进行,优点在于尤其当该液相是水相时,在该水相中能够实现高甘油浓度和高丙烯醛浓度,其能够通过气泡尽快地被排出。这些具有高丙烯醛浓度的水相可以直接用于下一步的气相氧化。液相脱水的另一个优点是通过液相可以实现冲洗效果,它能够大大降低反应器中沉积物的形成,从而导致反应器操作时间较长,减少重起反应器的需要。

通常,脱水可以在100~400°C,优选130~350°C,特别优选150~330°C的温度下进行。液相脱水的另一个优点是能够在160~310°C的相对适中的温度下进行,此温度优选为200~300°C,更优选250~290°C。伴随升高压力,这些温度范围大部分都在常压下测定的甘油的分解和沸腾温度即约290°C以下,这样能减少对气相氧化的操作持续时间造成不良影响的分解残留物和聚合物以及其它杂质的生成。优选液相脱水以环路进行,其中含甘油的液相通过泵被引入到用作压力系统并包含催化剂的反应器中。这样,通过温和的方式,除了获得了较高的选择性之外,还获得了较高的周转(turnover)和显著减少的副产品。

在本发明工艺的另一个实施方案中, 优选地, 用于反应器中产生气泡的气体, 在离开反应器后, 至少部分地, 例如至少 1vol.%, 优选至少 10 vol.%, 特别优选至少 30vol.%, 再次返回到反应器中, 用于重新产生气泡。这可以通过循环的气体操作形式来进行, 其中该气体, 在至少部分分离丙烯醛脱水产物后, 再次被注入到脱水反应器中。至少部分, 例如至少 1vol.%, 优选至少 10vol.%, 特别优选至少 30vol.%没有在脱水中转化的甘油可以单独或与上述气体一起被再次注入到脱水反应器中。另外, 还优选从脱水产物中至少部分分离出来的水相的至少一部分, 例如至少 1vol.%, 优选至少 10vol.%, 特别优选至少 30vol.%, 被再次注入到脱水反应器中, 从而达到循环使用。此外, 上述再次进入反应器的循环可以单独进行, 或至少两个结合进行, 其中优选同时进行上述三个循环。

在本发明工艺的进一步实施方案中, 还可能至少部分地或完全地在气相中进行脱水。气相中进行脱水, 尤其是由脂肪皂化实现甘油的转化已得到证明。这种甘油一般具有高盐量, 其可以通过气相脱水的汽化步骤被很好地分离出来。与液相脱水一样, 还优选在水的存在下, 进行气相脱水。因此, 在本发明的工艺中, 优选在水相中使用甘油。在液相脱水中, 液体甘油相的一般含水量为 0~30wt%, 优选 0~20wt%, 特别优选 0~10wt%, 分别基于水相重量。在气相脱水中, 该含水甘油相的一般含水量为 30 wt%以上至 97wt%, 优选 60~95wt%, 更优选 70~90wt%, 分别基于含水甘油相的重量。另外, 该甘油相的主要组分是甘油。

脱水一般可以在本领域技术人员认为合适的任何压力下进行。然而, 优选脱水在 2~200 巴, 更优选 10~150 巴, 特别优选 15~70 巴的压力下进行。另外, 在脱水中使温度和压力保持在一定的范围内是比较有利的。

根据本发明工艺的另一个实施方案, 优选将液相脱水和气相脱水相互结合。根据本发明工艺的一种形式, 可以首先将甘油引导至气相脱水中, 然后再引导至液相脱水中, 或反过来进行。在首先提及的顺序中, 其优点在于来自脂肪皂化带有大量盐的甘油料可以首先通过气相脱水中的蒸发而除去这些盐, 然后进一步通过循环在液相脱水中进行转化, 从而获得高产率和高选择性, 而带有很少的副产物。

根据本发明工艺进一步的实施方案, 在此工艺中使用脱水催化剂。作为脱水催化剂, 可以是酸性催化剂也可以是碱性催化剂。尤其优选酸性催化剂, 因为其形成低聚物的倾向小。可以使用均相催化剂和非均相催化剂作为脱水催化剂。如果该脱水催化剂为非均相催化剂, 优选该脱水催化剂与载体 x.接触。作为载体 x., 可以使用本领域

域技术人员认为合适的所有固体。在这里，优选这些固体具有合适的孔体积，该孔体积适于与脱水催化剂很好的结合并将其吸收。另外，优选根据 DIN 66133，总孔体积优选为 0.01~3ml/g，特别优选 0.1~1.5ml/g。另外，根据 DIN 66131 的 BET 测试，适于作为载体 x 的固体优选具有 0.01~1000m²/g，更优选 0.005~450m²/g，且再优选 0.01~300m²/g 的表面积。作为用于脱水催化剂的载体，一方面可以使用平均粒度为 0.1~40 毫米，优选 1~10 毫米，更优选 1.5~5 毫米的粒状材料。另一方面，脱水反应器的壁也可以充当载体。此外，载体本身既可以是酸性的也可以是碱性的，或可以在载体内部涂覆酸性或碱性脱水催化剂。所述涂覆技术，尤其应该提及的是浸渍和/或浸渗或掺入载体基质。

作为载体 x，其也可以具有脱水催化剂性能，这样的材料尤其是天然或合成的硅酸盐材料，例如发光沸石、蒙脱石 (mont-morillonite)、酸性沸石；带有一元、二元或多元无机酸，尤其是磷酸，或酸性的无机酸盐的载体材料，如氧化材料或硅酸盐材料，例如 Al₂O₃、TiO₂；氧化物和混合氧化物，如 γ -Al₂O₃ 和 ZnO-Al₂O₃ 混合氧化物或杂多酸类是特别合适的。

根据本发明的另一个实施方案，该载体 x 至少部分由氧化物组成。这种氧化物应该包含下列元素中的至少一个：Si、Ti、Zr、Al、P，或其中至少两种的组合。这种载体还可以通过其本身的酸性或碱性作为脱水催化剂。可以同时作为载体 x 和脱水催化剂的化合物的优选种类包括硅氧化物、铝氧化物和磷氧化物。可以同时用作脱水催化剂和载体 x 的优选的碱性材料包括碱金属、碱土金属、镧和镧系元素金属（包括这些金属的氧化物形式）或其中的至少两种以氧化物形式的组合。这种酸性或碱性脱水催化剂可以由 Degussa AG 和 Südchemie AG 处购得。离子交换剂代表另一种类。它们可以以碱性和酸性形式存在。

作为均相脱水催化剂，尤其可以使用无机酸，优选含磷的酸，且更优选磷酸。这些无机酸可以通过浸渍和/或浸渗固定在载体 x 上。另一组令人感兴趣的均相催化剂是含硫的酸，如亚硫酸或硫酸或它们的混合物。

尤其在气相脱水中，非均相催化剂的使用被证明是非常成功的。然而，在液相脱水中，均相和非均相脱水催化剂两者都可使用。

另外，在本发明的工艺中，使用的脱水催化剂优选具有 +1~10 的 H₀ 值，更优选 +2~8.2，且在液相脱水中更优选为 +2~3，在气相脱水中优选为 -3~8.2。该 H₀ 值对应于 Hammett 酸性官能团，并可以通过所谓的胺滴定和使用指示剂、或通过气态碱吸

收测定, 参见“*Studies in Surface Science and Catalytics*”, 卷51, 1989: “*New solid Acids and Bases, their catalytic Properties*”, K. Tannabe 等人。由甘油制备丙烯醛的更详细的描述可以进一步参见 DE 42 38 493 C1。

根据本发明的工艺的另一个实施方案, 本发明工艺步骤 b) 的气相氧化在一种或多种氧化催化剂的存在下进行, 该氧化催化剂包括单质或化学键合形式的过渡金属或两者兼备。对于氧化催化剂, 优选其包括钼或钨元素中的至少一种 (包括其至少部分氧化的形式), 或其至少部分氧化形式的至少两种的组合。这种氧化催化剂优选用作与载体 y 接触的非均相催化剂。在这种情况下, 优选氧化催化剂被掺入到载体 y 中。作为合适的载体 y, 原则上, 可以是载体 x 中提及的化合物, 其中特别优选基于硅氧化物或铝氧化物或铝-硅氧化物的载体。这种氧化催化剂在文献中有详细说明。在这里可以参见的文献有, 例如 DE-A-26 26 887、EP-A-0 534 294 和 US-A-2002/0198406。这种用于将丙烯醛转化为丙烯酸氧化催化剂是可购自例如日本的 Mitsubishi Corp.。

在本发明的工艺中, 进一步优选将任选在水相中的脱水产物导入气相氧化中。在这里, 优选该脱水产物包含至少 10wt%, 优选至少 20wt%, 更优选至少 40wt% 的丙烯醛。其含水量为 0.1~50wt%, 优选 10~40wt%, 更优选 12~20wt%, 这里的 wt% 和上面的 wt% 都分别基于注入气相氧化的相的重量。

优选气相氧化在 200~400°C, 优选 250~350°C, 更优选 280~340°C 的温度范围内进行。

本发明的工艺进一步优选单体气体包含 5~50wt%, 优选 10~40wt%, 更优选 15~30wt% 的丙烯酸, 分别基于该单体气体的重量。

在本发明工艺的另一个实施方案中, 优选使用水或沸点为 50~250°C, 优选 70~180°C, 更优选 105~150°C 的有机化合物, 或水和该有机化合物的混合作为本发明工艺的步骤 c) 中的淬灭剂。作为这种有机化合物, 尤其可以使用芳族化合物, 且更优选烷基化的芳族化合物。通常, 该淬灭剂与该单体气体在合适的塔中进行接触, 优选以逆流形式进行接触。当该淬灭剂包括至少 50wt%, 优选至少 70wt% 的水时, 优选该带有丙烯酸的含水淬灭剂在下一步骤中利用分离剂进行处理, 该分离剂优选不太溶于水。对该最富含丙烯酸的相进行蒸馏或结晶或既蒸馏又结晶, 首选先结晶。该结晶既可以以层结晶形式进行也可以以悬浮结晶形式进行。合适的层结晶设备可购自 Sulzer AG。合适的悬浮结晶设备通常使用后面连接了清洗塔的晶体振荡器

(crystal generator)。这种设备和工艺可购自 Niro Prozesstechnologie BV。作为萃取/分离剂,尤其可以使用芳族化合物,更优选烷基化的芳族化合物,且进一步优选甲苯。当有机化合物用作分离剂时,该带有丙烯酸的有机化合物同样可以被蒸馏或结晶或既蒸馏又结晶。合适的结晶方法公开在 EP-A-1 015 410 中。

另外,在本发明的工艺中,优选该淬灭相包含 30~90wt%, 优选 35~85wt%, 更优选 45~75wt%的丙烯酸, 分别基于单体相的重量。

在本发明工艺的另一个实施方案中,优选淬灭相的后处理在丙烯酸的沸点以下的温度进行。对此,合适的工艺是使用相应的淬灭剂先将淬灭相冷至 40°C 以下。然后将由此控制了温度的淬灭相导入萃取或结晶或两者的组合以进行后处理,其中该温度优选为-40~40°C, 更优选-20~39°C, 特别优选-10~35°C。

根据本发明工艺的另一个实施方案,优选该单体相包含 99~99.98wt%的丙烯酸,基于该单体相的重量。这种单体相的丙烯酸含量尤其会出现在通过蒸馏进行后处理的情况。当通过萃取和结晶进行后处理时,单体相除了水,还优选包含 30~70wt%, 优选 40~60wt%, 更优选 45~65wt%的丙烯酸,且水和丙烯酸以外的杂质的含量低于 0.02wt%, 基于该单体相的重量。这种含水单体相的优点在于在单体相的含水聚合中,其可以不需要进一步稀释的步骤而直接使用,稀释是高浓缩单体相所必须的步骤。

根据本发明工艺的另一个实施方案,产生众多气泡的气体的量是变化的。这种变化可能随时发生。因此,优选至少每秒检查该气体量一次,并根据本发明工艺的需要增加或者减少至少 1vol.%。通过相同的工艺操作,该变化间隔可以加长,例如间隔 1~100 分钟。通过气体量的变化,可以控制产率,例如通过气泡密度和大小。此外,通过该变化,组合物、使用的反应剂的类型和质量可以灵活改变。此外,通过气体量的变化,还可以控制需要进一步在气相氧化反应器中转化的丙烯醛的浓度,从而可以设定最佳反应条件。

根据本发明工艺的另一个实施方案,在脱水之前,对甘油进行加热。该加热优选在甘油进入脱水反应器之前进行。优选通过预热注入脱水反应器的甘油的方式进行该加热。优选甘油被加热到 150~350°C, 优选 250~310°C, 特别优选 270~290°C。不仅是在预热甘油的情况下,在本发明的工艺中,通常都优选使用液体脱水催化剂,所述液体脱水催化剂优选为磷酸或硫酸。此外,在本发明工艺的另一个优选实施方案中,在脱水之前,对液体脱水催化剂进行预热。该预热可以与甘油一起进行,然而,优选液体脱水催化剂的预热与甘油分开进行。液体脱水催化剂优选被加热到 150~350°C,

优选 250~310℃，特别优选 270~290℃。

另外，本发明还涉及制备丙烯酸的设备，其包括下列以流体引导连接模式相互连通的组件：

- 1a. 脱水反应器；
- 2a. 气相氧化反应器；
- 3a. 淬灭(quench)装置；
- 4a. 后处理装置；

其中该脱水反应器包含气泡产生器。

另外，本发明还涉及制备聚合物的设备，其包括以流体引导连接模式相互连通的上述组件 1a.~4a.和另外的聚合装置 5b.。

流体引导应理解为各独立组件或组件通过管道系统或其他可用于气体和液体运输的工具，如加油车(tank vehicle)进行的连接。

在本发明的设备中，优选该脱水反应器包括适于接受甘油的反应剂贮器，接着是设计用于接受催化剂的反应区，依次接着是热交换器形式的淬灭器(quencher)，该淬灭器具有一个通向气相氧化反应器的出口，在该出口和气相氧化反应器之间，提供用于分离气体和液体组分的分离器，以及任选的作为分离装置的用于纯化分离器中聚积的液相的蒸馏塔。这些组件由用于化学工业的普通材料如不锈钢或玻璃构成，它们的相关反应条件下是惰性的。在反应器的下半部提供一个或至少两个气泡产生器，其优选为多孔器(fritte)，主要由金属构成。对于包含作为粒状材料的催化剂的反应区，其中包括相应的容器。在另一个实施方案中，反应区还可以包括用作催化剂的内壁。另外，当使用固体催化剂以外的或代替固体催化剂的液体催化剂时，还优选将其置于池内。在本发明工艺的一个优选实施方案中，在与脱水反应器相连的热交换器中，来自脱水反应器的气体被冷却。在进一步的实施方案中，在脱水反应器之后和气相氧化反应器之前，间接或直接地提供一个相分离容器，其中液相包含的丙烯醛比气相中聚积的多。这种丙烯醛含量少的气相可以被注入气相氧化反应器以调节气体量和浓度比值。还进一步对应另一实施方案，在脱水反应器和气相氧化反应器之间设置一个热分离装置，优选蒸馏塔。在该热分离装置中，作为低沸物的丙烯醛被从高沸物和甘油中分离出来，由此得到的甘油被再次引入到脱水反应器中。由此获得的纯化的气相丙烯醛，任选与其它气相组分一起被引入到气相氧化反应器中。在另一个实施方案中，在脱水反应器的下游，在气相氧化反应器之前，设置热交换器和相分离容器和热分离装

置。在本发明设备的另一实施方案中，该设备包含一个惰性气体导管，通过它，一方面，气体被注入脱水反应器中用于产生气泡，另一方面，气体被注入气相氧化反应器中。

在本发明设备的另一个实施方案中，优选至少在脱水反应器内部的部分区域提供至少一个能被流过的嵌入物。进一步优选能被流过的嵌入物至少在部分区域被形成星形、交叉形、板形、球形、圈形、环形或管形或其中的至少两种形式，其中优选板形和管形，特别优选管形。对于该能被流过的嵌入物，这里主要涉及引导、分离和减缓气泡的细节说明。

此外，作为能被流过的嵌入物，本领域技术人员已知的和认为合适的所有设计原则上都可使用，比如板状物、蜂窝状物、环形物、网格、管或它们的组合。该嵌入物既可以是单独的元件，也可以是与脱水反应器固定地连接或作为脱水反应器整体成形的形式。此外，适于本发明的能被流过的嵌入物还可以形成自脱水反应器的反应器壁。这可以通过例如突入反应器内部空间的反应器的器壁上的突起来实现。通过这种设计和能被流过的嵌入物的穿流空间尺寸，可以同时调节液相 a1 中气泡的尺寸和流速。通常气泡的尺寸由各个能被流过的嵌入物流过的空间横截面决定。这可以通过在与脱水反应器横截面对应的嵌入物横截面内放置一个圆形而确定，该圆与气泡的横截面最接近，其至少与嵌入物横截面的三个位置成切线，且流动横断面是该圆半径的两倍。通常，选择嵌入物的流动横断面至少等于设定的气泡的直径。因此，优选至少在流穿空间区域的流动横断面为 0.1~100 毫米，优选 1~70 毫米，更优选 5~40 毫米。

此外，可以流过的单元的表面性能还可以影响液相 a1 中气流的量以及气泡的迁移速率和停留时间，尤其是该单元与气泡和液相 a1 相接触时。由此，特别粗糙的表面是非常合适的，其中该表面的粗糙度取决于液相 a1 中的组合物和气泡中的气体。

能被流过的嵌入物优选是隔板，尤其是平行、交叉、点阵(dash)或星状排列的两个或多个管、网格、交错排列的材料(interlaced materials)、环、链、滚筒(bowl)，尤其是空心滚筒或刷(brushes)，优选在反应器中以管束状排列，或是两个或多个上述可能的嵌入物变体的组合。能被流过的嵌入物还可以通过本领域技术人员已知的和认为合适的所有材料形成。作为这种材料，尤其优选的是陶瓷、玻璃和钢。选择能够在脱水反应期间抵抗该反应条件的合适材料是很重要的。因此，特别优选的是钢质管束、网格，例如由 Cal Gavin Ltd 提供的刷状(brush-like)纵向金属丝网，或陶瓷和/或玻璃环，例如在蒸馏塔中使用的通称为腊希格环(Raschig ring)的环。

根据本发明的另一个实施方案，该能被流过的嵌入物只占脱水反应器的一部分。该部分优选在反应时液相中仍然存在的那部分。另外，优选该能被流过的嵌入物与气体泡沫产生器是水平错开的(offset)。在脱水反应器中心轴的纵向上，优选该能被流过的嵌入物占脱水反应器轴的总长度的5~95%，优选50~90%，特别优选70~85%。进一步优选，相对于流动方向的纵轴，脱水反应器的流入和流出区域所设置的能被流过的单元少于流入区域和流出区域之间的反应区所设置的单元。

在本发明设备的另一个实施方案中，优选该脱水反应器包括向出口方向逐渐变窄的上部区域。该窄化可以以直线、曲线或两者结合进行。在曲线窄化中，该曲线可以是凹入或凸出的。该窄化经常可以以圆锥形或部分球形的形式形成。在圆锥形实施方案中，该窄化基本上以钝的圆锥形形式形成。原则上，本领域技术人员会以使得从反应器下面的液相中上升的气体能够加速流过该窄化区来设计该窄化。除了气体之外，还可以使得液体也能经由该窄化区加速排出。在另一个实施方案中，优选该窄化区在气体加速流过后再次变宽，其中使流过的气体减速。

此外，在本发明设备的一个实施方案中，优选该脱水反应器预装有热交换器。优选一个或多个热交换器位于离脱水反应器很近的位置，从而在热交换器和脱水反应器之间不会发生明显的冷却。优选地，为作为反应剂的甘油和液体催化剂提供至少一个热交换器。对于不使用液体催化剂的情况，在本发明的设备中为甘油提供热交换器就足够了。

本发明设备的进一步进步在于在反应剂贮器之后和反应区之前包括一个蒸发器。这种实施方案尤其适于气相脱水。当使用从脂肪酸皂化得到的具有高含盐量的甘油时，优选该蒸发器包括一个析盐器(salt separator)。

作为气泡产生器，通常可以使用本领域技术人员认为合适的任何设备。优选气泡产生器位于反应器的下半部，从而可以实现气泡尽可能地流过脱水反应器中的全部液相。合适的气泡产生器可以是，例如金属或玻璃多孔器(fritte)，在它的外面是气泡珠、对准变流装置(deflector)的注射器或根据文氏管原理(Venturi-principle)工作的注射器。该注射器还可以与统计混合器(statistical mixer)结合，该混合器将从注射器喷出的气流破碎成小气泡并将它们尽可能均匀地分配到反应器中。

作为气相氧化反应器，可以使用本领域技术人员认为适于本发明工艺的所有已知反应器，其能够通过气相氧化将丙烯醛转化成丙烯酸。在本文中优选多管反应器(multitube reactor)或板状反应器(plate reactor)，其用冷却剂进行冷却，优选用熔盐冷却。

这些多管或板状反应器在与冷却剂相对(facing away)的一边放有合适的催化剂。该催化剂一方面可以作为粉末层(powder bed), 另一方面, 可以用催化剂涂覆该管和/或板状体的表面上。

作为淬灭装置或淬灭单元, 优选使用的是在现有大规模将丙烯醛气相氧化为丙烯酸中使用的普通类型。这种淬灭装置被成形为柱形或塔形, 也可与反应器一样, 可例如购自 Deggendorfer Werft GmbH。作为后处理装置, 可以使用本领域技术人员已知的所有能够经由丙烯醛气相氧化大规模合成丙烯酸的蒸馏和结晶以及萃取设备。

对于用于工序 E 的单体相聚合的聚合装置, 一方面, 间断操作的搅拌器容器, 和另一方面连续操作体系如带式聚合设备、挤出机等都是合适的。接着这些聚合反应器后面的是粉碎和干燥装置。由此获得的超吸收前体可以进一步经受表面或后交联处理。更详细的描述可以由上面提及的 Graham & Buchholz 的文献中得到。如果聚合物是交联的、部分中和的聚丙烯酸酯, 可以参考“Modern Superabsorbent Polymer Technology”F. L. Buchholz 和 A. T. Graham (编者), Wiley-VCH, 纽约, 1998, 中第三章(69 页及以后)的步骤, 它构成本发明的一部分。

另外, 本发明的丙烯酸制备工艺和本发明的聚合物制备工艺优选使用上述设备, 且在附图中作更详细的描述。

这样, 可以获得特别适于超吸收体的吸水聚合物结构体。

在交联剂存在下的丙烯酸的自由基聚合而得到的吸水聚合物结构体为解决上述目的作出了贡献, 所述丙烯酸可以通过上述合成工艺获得。吸水聚合物结构体也为解决前述目的作出了贡献, 所述吸水聚合物结构体基于至少 25wt%, 优选至少 50wt%, 更优选至少 75wt%和最优选至少 95wt%的丙烯酸, 其中该吸水聚合物结构体的特征在于具有至少 80%的可持续因子(sustainability factor)。该可持续因子表明基于非化石类可再生有机材料的聚合物结构体的比例。当可持续因子为 100 时, 表明该聚合物结构体完全由非化石类可再生有机材料类材料构成。

本发明的另一实施方案对应的是吸水聚合物结构体, 其基于至少 25wt%, 优选至少 50wt%, 更优选至少 75wt%和最优选至少 95wt%的丙烯酸, 其中用于制备吸水聚合物结构体的至少 80wt%和最优选至少 95wt%的丙烯酸单体是通过非化石类可再生有机材料合成得到的。这些非化石类可再生有机材料尤其是并非通过石油或煤炭和

/或褐煤或天然气得到的材料。更优选这些非化石类可再生有机材料是农业和林业产品，尤其是来自甘油和脂肪酸的脂肪和油类。

优选地，这些吸水聚合物结构体通过包含下列工序的工艺制得：

- i) 在交联剂的存在下聚合丙烯酸，形成聚合物凝胶；
- ii) 任选地，粉碎该聚合物凝胶；
- iii) 干燥该任选粉碎的聚合物凝胶获得吸水聚合物结构体，和
- iv) 任选地，对该吸水聚合物结构体进行表面后处理。

根据本发明吸水聚合物结构体的一个具体实施方式，这些吸水聚合物结构体基于至少 20wt%，优选至少 35wt%和最优选至少 45wt%的天然的生物可降解的聚合物，所述聚合物优选为碳水化合物，例如纤维素或淀粉。

对于本发明的吸水聚合物结构体，优选具有下列特性：

A 根据本文中描述的测定方法测定的盐水导流能力(Saline Flow Conductivity, SFC)超过 $30 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$ ，优选超过 $60 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$ ，特别优选超过 $90 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$ ，进一步优选超过 $120 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$ ，再进一步优选超过 $130 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$ ，最优选超过 $140 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$ ；

B 根据 ERT 442.2-02 测定的在 0.7psi 压力下的吸收能力(AAP_{0.7})超过 15g/g，优选超过 16g/g，还优选超过 17g/g，特别优选超过 19g/g，进一步优选超过 20g/g，最优选超过 22g/g；

C 根据 ERT 441.2-02 测定的保持力(retention, CRC)超过 20g/g，优选超过 21g/g，还优选超过 22g/g，特别优选超过 23g/g，进一步优选超过 25g/g，最优选超过 27g/g。

还能够为例如 SFC、AAP 和 CRC 的特性提供上限。对于 SFC，该上限有时可以达到 $180 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$ 或 $200 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$ ，甚至达到 $250 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$ 或 $350 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$ 或 $500 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$ 。而 AAP 的上限有时可以达到 30g/g、35g/g 和 45g/g。CRC 的上限有时则可以达到 35g/g、45g/g 和 50g/g。

除了 **A~C** 特性之外，还进一步优选本发明的吸水聚合物结构体进一步具有下列特性：

D 根据 Appendix V of Guideline 67/548/EWG 改良的 Sturm 测试 (Sturm-test) 测定 28 天后聚合物结构体的生物降解率为至少 25%，优选至少 35%和最优选至少 45%，其中作为上限，该值一般不会超过 75~95%。

进一步优选本发明的吸水聚合物结构体包含众多的无机微细颗粒。作为无机微细

颗粒,所有能够获得稳定胶体分散水溶液的不溶水的无机化合物都可以使用,该溶液优选是单相的,在20°C和常压下,至少6小时,优选至少24小时和特别优选至少72小时到6个月后没有出现相分离,例如固体沉淀物、无机沉淀物。

对于胶体分散溶液,优选理解为包含粒径为100-1000埃($10^{-4}\sim 10^{-5}\text{cm}$)的颗粒的溶液。这些溶液具有将通过其中的一束光向四面八方散射的特性,因此可以用于光束通过胶体溶液的学科(廷德尔效应,参见Holleman-Wilberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 91.-100.版本, de Gruyter-Verlag, 765页)。

对于本发明的吸水聚合物结构体,优选该无机微细颗粒包含氧。进一步优选该无机微细颗粒包含金属。

在本发明的工艺中,作为特别优选的无机化合物胶体分散体,可以使用包含聚硅酸的颗粒。可以通过例如小心地酸化由碱金属水解得到硅酸钠溶液,或通过将分子硅酸溶于水并任选随后稳定得到的胶体分散溶液来获得包含这种颗粒(硅溶胶)的胶体分散溶液。这种硅溶胶的具体生产是本领域技术人员已知的,并描述在例如Jander-Blasius, "Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie" S. Hirzel Verlag, Stuttgart 中。除了硅酸胶体分散体(colloid disperse silicic acid)之外,根据本发明,还进一步特别优选氧化铁(III)水合物溶胶、氧化锡(IV)水合物溶胶或基于卤化银尤其是氯化银的溶胶作为无机化合物胶体分散体。

本发明的吸水聚合物结构体优选包含后交联外区。通常,这种类型的吸水聚合物结构体具有核壳形态。优选地,该无机微细颗粒被提供于该外区上或外区内,或同时提供于外区上和外区内。

本发明优选的聚合物结构体是纤维、泡沫或颗粒,其中纤维和颗粒是优选的,颗粒是特别优选的。本发明优选的聚合物纤维的尺寸是设定好的,使其能够引入纺织物或作为用于纺织物的纱以及直接作为纺织物。优选地,根据本发明,聚合物纤维的长度可为1~500毫米,优选2~500毫米,特别优选5~100毫米;直径可为1~200旦尼尔,优选3~100旦尼尔,特别优选5~60旦尼尔。

本发明优选的聚合物颗粒的尺寸是设定好的,使其具有根据ERT 420.2-02测定的10~3000微米,优选20~2000微米,特别优选150~850微米的平均粒度。进一步优选颗粒粒度为300~600微米的颗粒的量为至少50wt%,特别优选至少75wt%。

含有本发明的吸水聚合物结构体或通过丙烯酸在交联剂存在下由自由基聚合得到的吸水聚合物结构体和基材的复合物为解决上述目的作出进一

步的贡献，所述丙烯酸可通过上述合成工艺得到。优选地，将本发明的聚合物结构体与该基材互相牢牢地粘结在一起。作为基材，优选的是由例如聚乙烯、聚丙烯或聚酰胺的聚合物、金属、无纺布、绒毛、纸巾(tissues)、织物材料、天然或合成纤维制得的片状物或其它泡沫体。本发明进一步优选包含在复合物中的聚合物结构体的量为聚合物结构体和基材总重量的至少 50wt%，优选至少 70wt%，更优选至少 90wt%。

在本发明的复合物的一个特别优选的实施方案中，复合物是如 WO-A-02/056812 中所述作为“吸收材料”的片状复合物。这里通过参考的方式引入 WO-A-02/056812 所公开的内容，尤其是与复合物的具体结构，组分单位面积的质量以及厚度相关的内容，并组成本发明公开内容的一部分。

复合物的制备工艺也为解决上述目的作出进一步的贡献，其中使本发明的吸水聚合物结构体或由上述合成工艺获得的丙烯酸在交联剂的存在下通过自由基聚合得到的吸水聚合物与基材，以及任选的其它添加剂相互接触。作为基材，优选使用在本发明的复合物中已经提及的基材。

上述目的的解决方案还在于提供上述工艺获得的复合物。

上述目的的解决方案还在于提供包含根据本发明的吸水聚合物结构体或本发明的复合物的化学产品。尤其优选的化学产品是泡沫体、模制品、纤维、片材、薄膜、线缆、密封材料、吸收液体的卫生制品，尤其是尿布和女性卫生产品、植物或霉菌生长调节剂或植物保护剂的载体、建筑材料添加剂、包装材料或土壤添加剂。优选的化学产品是卫生制品，该卫生制品包括上层、下层和设在上层和下层之间的中间层，其包含本发明的吸水聚合物结构体。

另外，本发明涉及丙烯醛的制备工艺，其特征在于本文描述的用于甘油脱水形成包含丙烯醛的脱水产物的工艺和本文描述的脱水的优选实施方案。

此外，本发明涉及基于本发明工艺获得的丙烯酸或其衍生物或其盐的纤维、片材、粘合剂、化妆品、模塑材料、纺织物和皮革添加剂、絮凝剂、涂料或清漆。作为丙烯酸衍生物，尤其常用的是其酯，优选其烷基酯，更优选 C₁~C₁₀ 烷基酯，还更优选 C₂~C₅ 烷基酯和进一步优选 C₃~C₄ 烷基酯。作为盐，可以提及丙烯酸的碱金属或碱土金属盐以及铵盐。

此外，本发明涉及本发明工艺获得的丙烯酸或其衍生物或其盐的应用，用于纤维、

片材、粘合剂、化妆品、模塑材料、纺织物和皮革添加剂、絮凝剂、涂料或清漆中。

附图说明

现通过非限制性的附图和实施例更详细地说明本发明。

图 1 为本发明的工艺步骤、各个阶段的操作以及本发明的设备的示意图。

图 2 显示了其后接有气相氧化装置的脱水装置的示意图。

图 3 显示了脱水反应器 B 段的纵剖面图。

图 4 显示了另一个其后接有气相氧化装置的脱水装置的示意图。

图 5 显示了本发明的脱水反应器的纵剖面图。

图 6 显示了本发明的 a)和 b)实施方案的能被流过的嵌入物的纵剖面图。

图 7 显示了本发明的 a)-c)实施方案的嵌入物的横截面图。

在图 1 中，首先将油或脂肪引入到皂化器 1 中，用苏打或碱金属醇盐进行碱皂化。然后将皂化器中得到的甘油引入具有脱水反应器 2 的脱水装置中(以便由甘油获得丙烯醛)。然后将由此获得的丙烯醛引入下一步骤的气相反应器 3 中，通过气相氧化反应将其转化为丙烯酸。气相反应器 3 的后面接着淬灭装置 4，通过与淬灭剂接触，将来自气相反应器 3 的含丙烯酸的气体转化为液相。淬灭剂和丙烯酸的液体混合物被引入淬灭装置 4 后面的后处理装置 5。在这里，通过结晶或蒸馏或它们的组合或萃取或萃取与结晶的组合或萃取与蒸馏的组合或萃取蒸馏与蒸馏(extraction distillation and distillation)的组合提纯丙烯酸，获得纯的丙烯酸(至少 99.98%的丙烯酸)，纯化的丙烯酸以丙烯酸纯品本身存在或存在于水相中。然后将由此获得的丙烯酸引入到聚合装置 6 中。根据后续的用途，在聚合装置 6 中制得聚合物。聚合装置 6 的后面可以进一步接有加工装置，例如尿布加工机器或用于制备绷带和创伤敷料的加工机器。

在图 2 中，从反应剂贮器 7 出来的大部分甘油水溶液在脱水反应器 2 的下部注入脱水反应器 2 中(反应剂贮器可以经由管线与皂化器 1 连接或通过运输工具如加油车与皂化器 1 间接地连接)。当使用液体催化剂时，可以提供一个同样经由管线与反应器 2 相连的液体催化剂容器 8，其中优选该甘油和/或甘油水相与该液体催化剂在注入反应器 2 之前被混合到一起。这可以通过例如将反应剂贮器 7 和液体催化剂容器 8 的两个管线预先通过一个静态混合器或本领域技术人员认为合适的其它混合器(未标示)连接到一起来进行。此外，该脱水反应器在其下部包含一个作为金属多孔器(fritte)

的气泡产生器 9, 它通过气体导管 10 提供适于产生气泡的气体。气体导管 10 不仅可以与脱水反应器 2 相连, 还可以与气相氧化反应器 3 连接。脱水反应器 2 还可以进一步通过加热器 11 加热。利用加热器 11, 除了供应气体外, 还在脱水反应器 2 内产生了相应的压力关系, 从而在脱水反应器 2 中一方面形成了液体, 另一方面形成了气体层(gaseous face)。应该注意的是, 气泡产生器 9 被位于下部区域 15 的液相覆盖。设计成压力室的脱水反应器的上部区域与热交换器 12 相连, 在热交换器 12 中, 来自脱水反应器 2 上部区域 16 的气体被降压冷却。在与热交换器 12 相连的分离容器 13 中, 来自热交换器 12 的气体和液体组分被分离。分离容器 13 中存放液体的区域与蒸馏塔 14 相连。在那里, 作为气体组分的丙烯醛经由顶部被分离, 而主要包含甘油的高沸物从底部被分离。高沸物和甘油通过管道从蒸馏塔的底部排出, 且甘油被进一步引入到脱水反应器 2 中, 而标记为“HS”的高沸物被引入到进一步的应用中。而从蒸馏塔 14 顶部排出的气态丙烯醛与气相氧化所需量的空气和水一起被引入到气相氧化反应器 3 中。然后将在气相氧化中形成的含丙烯酸的气体混合物引入淬灭装置 4 中, 在那里进行相应的精制, 然后通过后处理装置 5 获得所需纯度的丙烯酸。如果需要进行聚合, 该丙烯酸可以被引入到聚合装置 6 中。

脱水反应器 2 上部区域 16 的 B 段提供有成圆锥形的窄化区 17, 其末端具有通向气相氧化反应器的出口 18。此外, 还描述了一个使用固体催化剂 19 的本发明设备的实施方案。该催化剂被置于固体催化剂收集器 20 中, 尤其是当该催化剂是粒状时。

在图 4 中显示了图 2 所示的脱水装置的又一个实施方案, 其后连接着气相氧化装置, 该实施方案具有下列不同点。除了下列不同外, 图 2 中涉及的其它细节在这里仍然适用。与图 2 不同的是, 液体催化剂由液体催化剂容器 8 经由催化剂热交换器 19, 与反应剂分开来注入脱水反应器 2 中, 其中催化剂热交换器 19 具有催化剂管线 20, 催化剂可以被预热。反应剂同样以与催化剂分开的方式, 经由反应剂热交换器 21, 以可加热的方式, 通过反应剂管线 22 被注入到脱水反应器 2 中。通过这些方式, 反应剂和液体催化剂在脱水反应器中首次混合。

图 5 描述了脱水反应器 2 的纵剖面, 其中气泡由气泡产生器 9 产生。在这里, 气泡产生器 9 应该形成能够尽可能均匀流向嵌入物 24 的气泡 23, 该嵌入物 24 可以被流过, 且位于气泡产生器 9 的上方。由气泡产生器 9 产生的气泡 23 移经能被流过的嵌入物 24, 该嵌入物 24 在本图中被设计为复式管(multitube pipe), 而气泡由减速区 25 的粘附力被减速, 该减速区在本图被描绘成复式管内侧的粗糙表面。另外, 管的横

截面决定了移经通过能被流过的嵌入物的气泡的平均尺寸，在进入气相 28 之前，气泡在低于相边界 27 的液相 26 中的能被流过的嵌入物 24 处。

在脱水反应器底面 29 上直立排列复式管作为能被流过的嵌入物 24。

图 6a 和 6b 显示了能被流过的嵌入物的两个不同实施方案。在图 6a 中，提供彼此相连的环 30 作为能被流过的嵌入物。在图 6b 中，提供互相交错(interlaced)的圈 31 作为能被流过的嵌入物。

图 7a、b 和 c 分别显示了在管式脱水反应器剖面中的各种能被流过的嵌入物。在图 7a 中，星形排列的变流装置被用作星形嵌入物 32，其中该变流装置从反应器器壁的一边伸延至另一边。此外，通过这些变流装置中的一个变流装置的表面粗糙化来描述减速区 25。图 7b 显示了一个类似 7a 排列的变流装置，用作交叉嵌入物 33。图 7c 显示了一个类似图 7a 和 7b 的结构体，其中用一个多管嵌入物 34 代替上述变流装置。复式管的单个管显示了通过复式管中的一个管的空间 37 的流动横截面 36。在图 7b 情况下，流动横断面的测定可以举例如下。在位于反应器横截面出现嵌入物的区域用虚线显示了一个横截面圆 38，该圆在至少三个位置与该区域的边界成切线。允许气泡通过的嵌入物形成的流动横断面 36 是该圆半径的两倍。

实施例

实施例 1：液相脱水

实施例 1a:

在图 2A 段(虚线框架中)的设备中，注入用于液相脱水的(5%)甘油水溶液，该溶液预先用磷酸将 pH 值调至 2.3。在 58 巴，于反应器中加热该溶液至 283°C，平均停留时间为 9 分钟。通过金属多孔器 (fritte) 将氮气泡引入反应器。基于反应器的体积和小时数，充入的氮气量为 41Nml。甘油的转化率为 61%，丙烯醛的选择率为 85.6%。

实施例 1b:

在图 2A 段的设备中，注入用于液相脱水的(5%)甘油水溶液，该溶液预先用磷酸将 pH 值调至 2.3。在 61 巴，于反应器中加热溶液至 285°C，平均停留时间为 9 分钟。通过金属多孔器将氮气泡引入反应器。基于反应器的体积和小时数，充入的氮气量为 41Nml。甘油的转化率为 72.1%，丙烯醛的选择率为 74.8%。

实施例 1c:

一方面进行 310 小时没有充氮步骤的实施例 1b, 另一方面进行 460 小时具有充氮步骤的实施例 1b。在清理脱水反应器时, 在没有氮气的操作下, 得到 21g 固体烟灰状聚合物残留物, 而在具有氮气的操作中, 该残留物为 8g。

实施例 1d:

在图 4A 段(虚线框架中)的设备中, 注入用于液相脱水的(5%)甘油水溶液和磷酸, 它们各自分别通过具有 283°C 热油的热交换器(19, 21)加热, 其中选择磷酸的加入量, 使磷酸和甘油的混合物的 pH 值为 2.3。在 58 巴, 于反应器中加热溶液至 283°C, 平均停留时间为 9 分钟。通过金属多孔器 (fritte) 将氮气泡引入反应器。基于反应器的体积和小时数, 充入的氮气量为 41Nml。甘油的转化率为 61%, 丙烯醛的选择率为 85%。在不停工作 400 小时后, 换热器中没有出现堵塞。

实施例 1e:

重复实施例 1d, 不同的是磷酸和甘油溶液以混合物的形式引入热交换器并在该处进行加热。甘油的转化率为 63.5%, 丙烯醛的选择率为 61.3%。

实施例 2: 气相氧化

丙烯醛合成之后, 在市售的气相氧化反应器中对实施例 1a~1e 中制得的丙烯醛进行气相氧化, 随后产物在淬灭装置中用水进行吸收。对于气相氧化, 组成为具有 15wt% 丙烯醛、82wt% 水蒸汽和类似于 WO 03/051809A1 的其它低沸点组分的蒸气形式的 180~220°C 热气相, 与 1.5kg/h 的预热空气一起被引入充满 1.8 升市售的 V-Mo-多氧化物催化剂的气相氧化反应器中。

在实施例 1a 和 1b 中获得的丙烯酸-水混合物在玻璃分液漏斗中合并, 并与 0.5 份甲苯一起被冷却至 0°C。用力摇动该混合物, 然后静置 60 分钟, 以进行相分离。从而分离出两个相。共沸蒸馏甲苯相, 在用于聚合前, 再次蒸馏由此获得的丙烯酸。

实施例 3: 聚合

实施例 3.0: 无表面后交联聚合物结构体粉末 A 的制备

在由 280g 经上述制备和新蒸馏的丙烯酸组成的单体溶液(其用氢氧化钠中和至 70mol%)、466.8g 水、1.4g 聚乙二醇-300-二丙烯酸酯 (polyethyleneglycol-300-diacrylate) 和 1.68g 烯丙氧基聚乙二醇丙烯酸酯(allyloxypolyethyleneglycol acrylic acid ester)中, 通入氮气使除去其中包含的氧气, 并冷却至起始温度 4°C。在达到起始温度之后, 添加引发剂溶液(于 10g 水中的 0.1 g 2,2'-偶氮二-2-淀粉溶素丙烷-二盐酸盐 (2,2'-azobis-2-amidinpropan- dihydrochloride), 于 10g 水中的 0.3g 过硫酸钠, 于

1g 水中的 0.07g 30%过氧化氢溶液和于 2g 水中的 0.015g 抗坏血酸)。在最后温度达到约 100°C 后, 粉碎由此获得的凝胶, 并在 150°C 下干燥 90 分钟。将干燥后的聚合物粗粉碎、研磨和筛分, 得到粒度为 150~850 微米的粉末。该粉末 A 具有根据 ERT 441.2-02 为 28.8g/g 的保持力。

实施例 3.1: 在硅溶胶存在下表面后交联的聚合物结构体的制备

利用 Krups-Kitchen-Mixer, 在搅拌下, 将 50g 粉末 A 与 0.5g 碳酸亚乙酯(ethylene carbonate)、0.42g 硅溶胶(来自 Bayer AG 的产品 Levasil[®] 200, 固体部分约为 30 wt%) 和 1.08g 水的溶液充分混合, 然后在设定为 180°C 的烘箱中加热 30 分钟。由此获得的粉末的性能如下表所示。

实施例 3.2: 在硅溶胶存在下表面后交联的聚合物结构体的制备

利用 Krups-Kitchen-Mixer, 在搅拌下, 将 50g 粉末 A 与 0.5g 碳酸亚乙酯、0.84g 硅溶胶(来自 Bayer AG 的产品 Levasil[®] 200, 固体部分约为 30 wt%) 和 0.66g 水的溶液充分混合, 然后在设定为 180°C 的烘箱中加热 30 分钟。由此获得的粉末的性能如下表所示。

表

实施例	SFC[10 ⁻⁷ ·cm ³ ·s·g ⁻¹]	AAP(0.7 psi) [g/g]	CRC[g/g]
3.1	140	23.5	27
3.2	150	23.5	27.2

实施例 3.3: 生物可降解聚合物的制备

实施例 3.1 中制得的聚合物在干燥条件下与水溶性麦淀粉(产品 Foralys[®]380, 来自 Roquette 公司, Lestrem, France)以聚合物: 淀粉=4 : 1 重量比混合, 然后在来自德国 Fröbel GmbH 公司的型号为 BTR 10 的碾轮式混砂机中进行匀化 45 分钟。

实施例 4: 具有能被流过的嵌入物的液相脱水

实施例 4a:

在图 2A 段(虚线框区)设计有流动管(flow-pipe)作为脱水反应器的设备中, 引入(5%) 甘油水溶液和磷酸水溶液(50%), 其中每种溶液通过热交换器在 56 巴下被预热到 250°C。选择物料流(material streams), 使得在脱水反应器中, 基于总反应混合物, 甘油的浓度为 7wt%。调节磷酸的浓度, 使反应混合物的 pH 值为 2。通过热载体油在反应器的外壁进行加热, 使反应器内部温度达到 280°C, 并保持在该温度。反应

混合物从反应器中排出后，冷却至室温并降压至常压，从而能通过气相色谱法对样品进行分析。每小时向反应器中添加 6 升反应混合物，反应体积为 2 升。

实施例 4b:

运行实施例 4a 中没有附加嵌入物的反应器。具有 8%的转化率和 79%的丙烯醛选择率。

实施例 4c:

在实施例 4a 的反应器中，板状体被引入该输送管，从而由该输送管形成的流道被分成四段(对照图 7b)。在 79%的丙烯醛选择率下，转化率能够被增加到 24%。

实施例 4d:

在实施例 4 的反应器输送管中，提供具有 16 根管的管束(复式管)。在 79%的丙烯醛选择率下，由此形成的反应器的转化率达到 60%。

测试方法

SFC 值的测定

根据 WO-A-95/22356 中描述的方法进行溶胀状态渗透性(盐水流体传导率=SFC)的测定。称取约 0.9g 的超吸收材料(颗粒，所有颗粒级分)放入具有筛子底的圆筒中，并小心地分布在筛子表面上。在 0.7psi 的压力下，将该超吸收体材料放在 JAYCO 人造尿中溶胀 1 小时。在测定了超吸收体的溶胀高度以后，在恒定的流体静压力下，让来自有刻度贮器的 0.118MNaCl 溶液流过溶胀的凝胶片。在测量凝胶被的性能时，在该溶胀凝胶片上覆盖特定的筛子圆筒，以确保 0.118M 的 NaCl 溶液均匀分布于凝胶之上，并保持条件(测量温度 20-25°C)的恒定。作用于溶胀超吸收体的压力仍然是 0.7psi。使用计算机和天平，在 10 分钟中每间隔 20 秒钟测定一次穿过凝胶片的液体量，得到其时间函数。通过回归分析法，对 2-10 分钟时测得的中心点流量与 t=0 的时间点的流量的梯度进行外推，来测定通过溶胀凝胶片的流速(g/s)。由下式计算 SFC 值(K)，单位为 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ：

$$K = \frac{F_s(t=0) \cdot L_0}{r \cdot A \cdot \Delta P_1} = \frac{F_s(t=0) \cdot L_0}{139506}$$

其中：

$F_s(t=0)$ 是流速(g/s)，

L_0 是凝胶片的厚度(cm)，

- R 是 NaCl 溶液的密度(1.003g/cm^3),
A 是位于量筒中的凝胶层顶部的表面积(28.27cm^2),
 ΔP 是作用在凝胶片上的流体静压力(4920dyne/cm^2),
和
K 是 SFC 值[$\text{cm}^3\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1}$].

保持力的测定

根据 ERT 441.2-02 测定以 CRC 表示的保持力, 其中“ERT”表示“EDANA Recommended Test”, 而“EDANA”是“European Disposable and Nonwovens Association”。

压力下吸收能力的测定

根据 ERT 442.2-02 测定由 AAP 表示的在 0.7psi 压力下的吸收能力。

生物降解率的测定

根据 Appendix V to guideline 67/548/EEC 的 Sturm 测试进行生物降解率的测定。

附图标记

- 1 皂化器
- 2 脱水反应器
- 3 气相反应反应器
- 4 淬灭装置
- 5 后处理装置
- 6 聚合
- 7 反应剂贮器
- 8 液体催化剂容器
- 9 气泡产生器
- 10 气体导管
- 11 加热设备
- 12 热交换器
- 13 分离容器
- 14 蒸馏塔
- 15 下部区域
- 16 上部区域
- 17 窄化区
- 18 出口
- 19 催化剂热交换器
- 20 催化剂收集器(catalyst lead)
- 21 反应剂热交换器
- 22 反应剂管线
- 23 气泡
- 24 能被流过的嵌入物
- 25 减速区
- 26 液相
- 27 相边界
- 28 气相
- 29 底面

30 环

31 圈

32 星形嵌入物

33 交叉嵌入物

34 多管嵌入物

35 反应器壁

36 流动横截面

37 流过的空间剖面

38 横截面圆

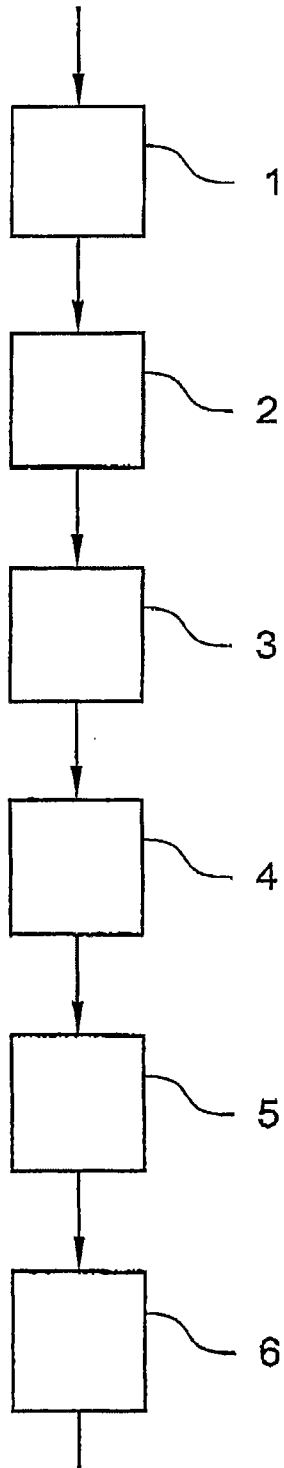


图1

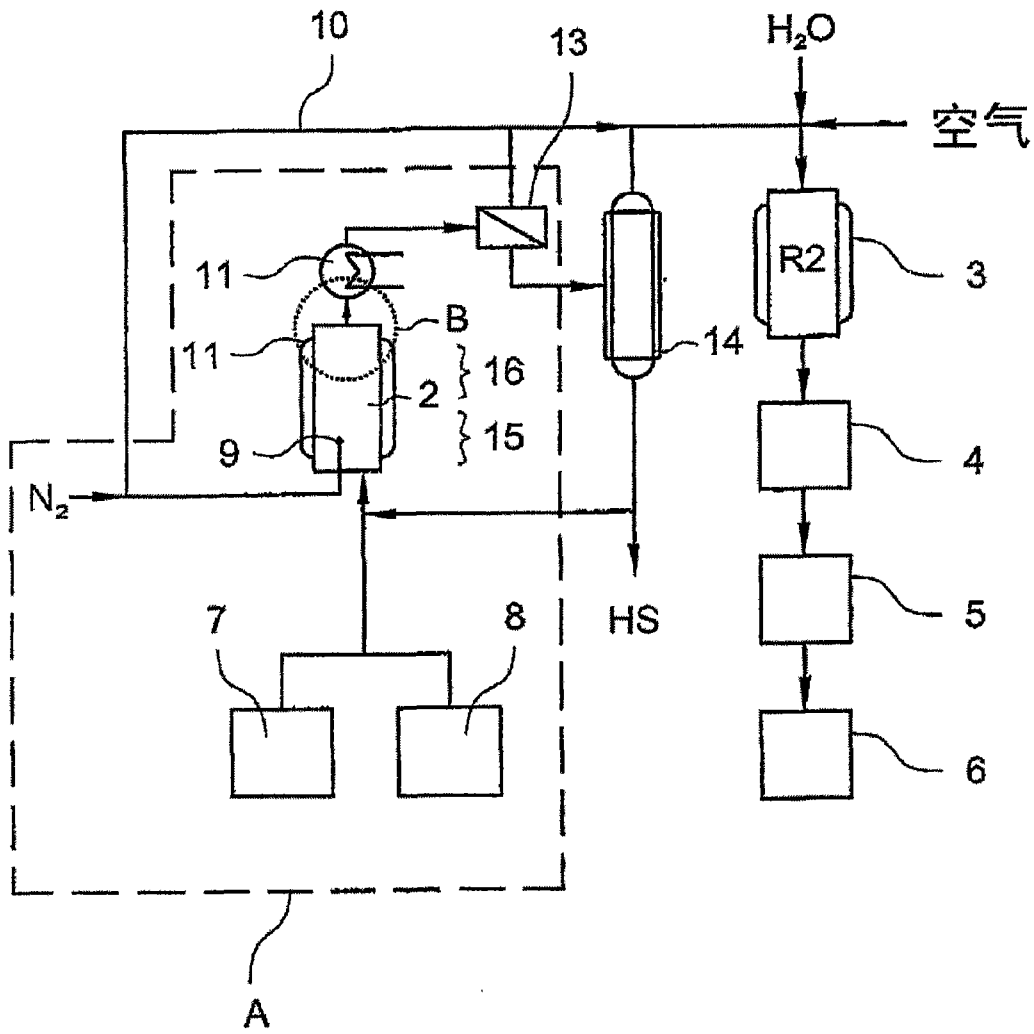


图2

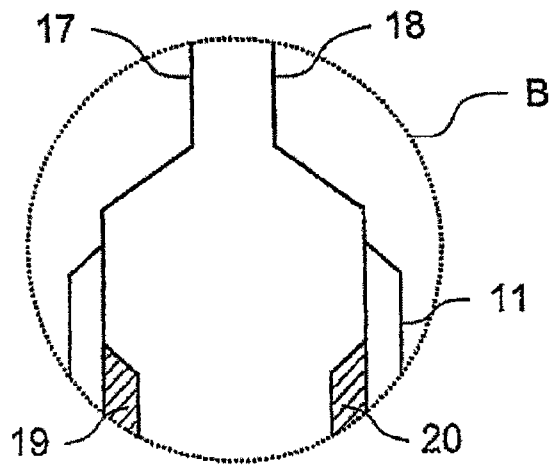


图3

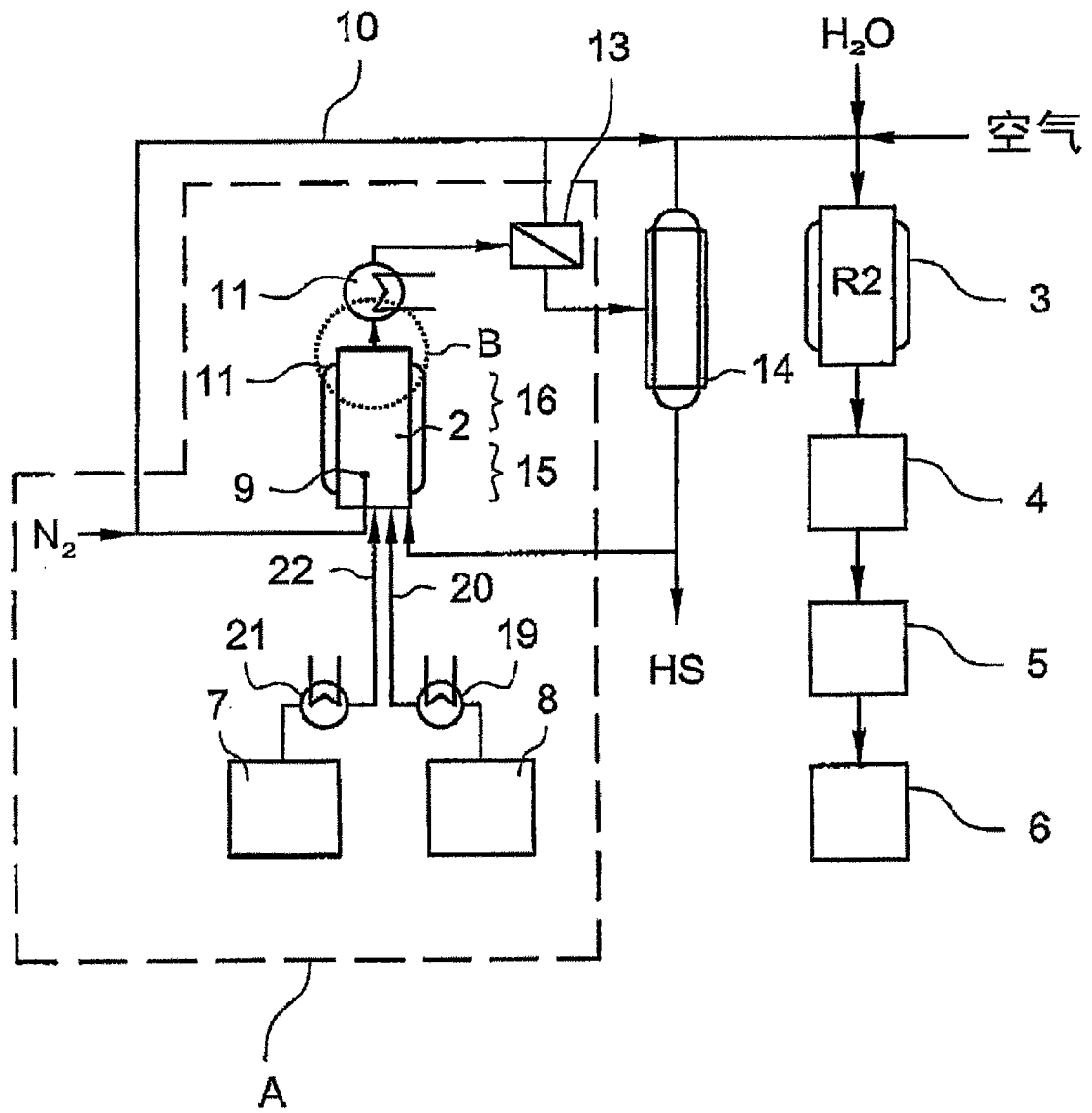


图4

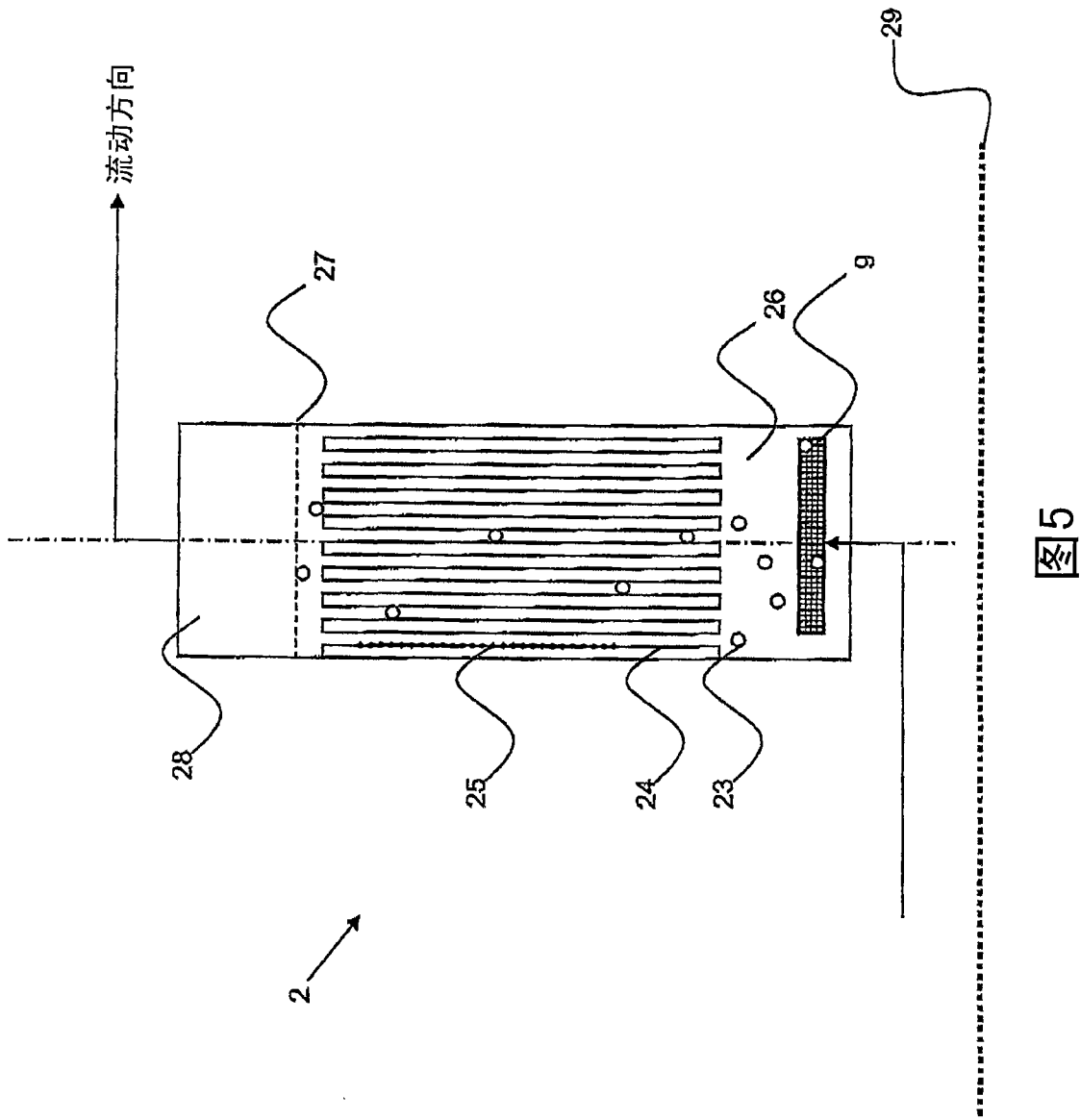
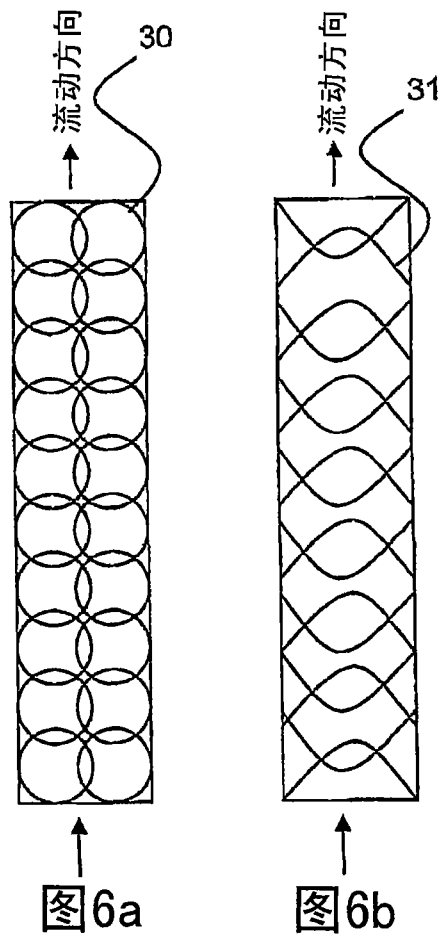


图5



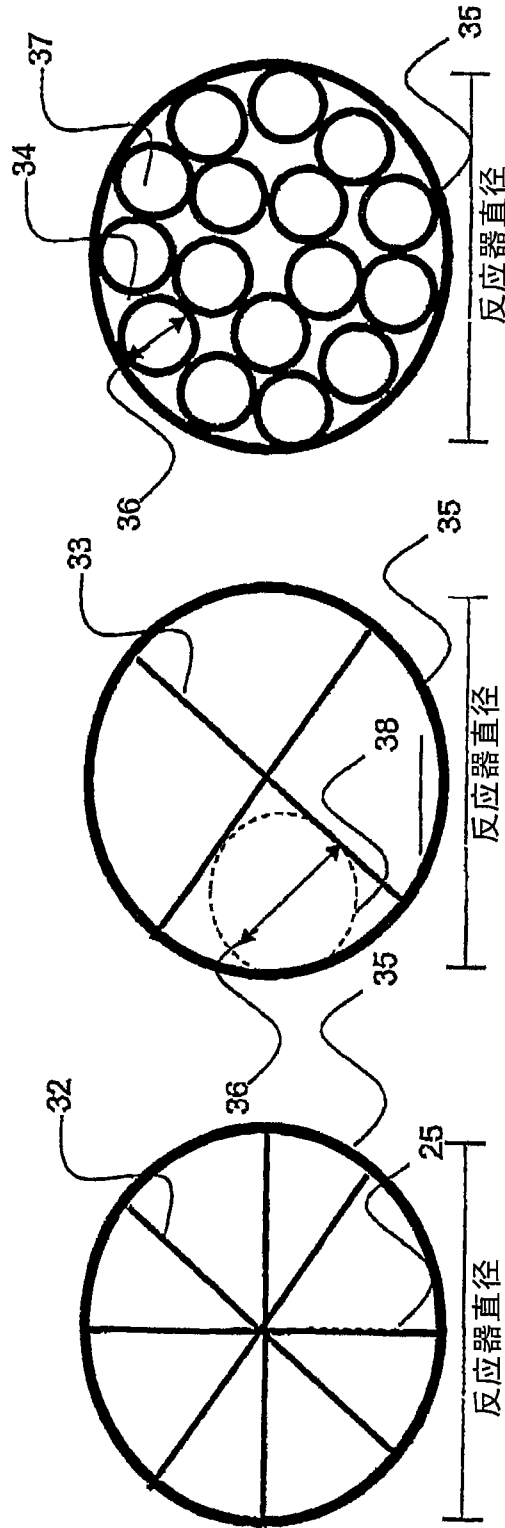


图7a

图7b

图7c