



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101031591 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200580032773. 7

代理人 刘金辉 林柏楠

(22) 申请日 2005. 09. 21

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

102004047528. 8 2004. 09. 28 DE

102004051646. 4 2004. 10. 22 DE

102005023325. 2 2005. 05. 17 DE

C08F 2/01 (2006. 01)

B01J 19/00 (2006. 01)

C08F 2/10 (2006. 01)

C08F 6/10 (2006. 01)

C08J 3/12 (2006. 01)

C08J 3/24 (2006. 01)

C08F 220/06 (2006. 01)

C08F 220/56 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 03. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/010188 2005. 09. 21

(56) 对比文件

CN 1469885 A, 2004. 01. 21, 全文.

CN 1391582 A, 2003. 01. 15, 实施例 1 和 2 说明书第 5 页第 5-7 段, 第 6 页第 2-6 段.

(87) PCT申请的公布数据

W02006/034806 DE 2006. 04. 06

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

审查员 迟韶华

(72) 发明人 R·冯克 A·希勒布雷希特

U·施蒂韦恩 M·魏斯曼特尔

D·范埃斯布洛克

K·J·珀瑟米尔斯 R·德卡瑞

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

权利要求书 1 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

连续生产交联的粒状凝胶型聚合物的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种通过在混合器中使如下单体共聚而连续生产交联的、粒状凝胶型聚合物的方法:a) 水溶性单烯属不饱和单体, b) 0. 001-5mol% 的包含至少两个可聚合基团的单体, 其中百分数基于单体 (a)。在捏合机起始处加入的物质沿轴向输送至该混和器的末端。本发明方法的特征在于满足至少一个以下条件:i) 捏合机混合器中的填充水平为至少 71%, ii) 水溶性单烯属不饱和单体含有至多 150ppm 氢醌半醚; iii) 聚合区的温度超过 65℃; iv) 捏合机的返混比低于 0. 33。

1. 一种通过在捏合机中使如下单体共聚而连续生产加聚物凝胶的交联细粒的方法：
 - a) 烯属不饱和羧酸及其衍生物，
 - b) 基于单体 (a) 为 0.001-5mol% 的包含至少两个可聚合基团的单体，所述捏合机将在其上游端引入的材料以轴向输送至该混合器的下游端，其中在该方法中满足至少一个以下条件：
 - i) 混合捏合机中的填充水平不低于 71%，
 - ii) 水溶性单烯属不饱和单体包含至多 150ppm 氢醌半醚，
 - iii) 所述捏合机的返混比低于 0.33。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述捏合机装有两个或更多个配有多个捏合和传输元件的轴向平行旋转轴。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中满足至少一个以下条件：
 - i) 所述捏合机中的填充水平为 73-95%，
 - ii) 水溶性单烯属不饱和单体包含 5-130ppm 氢醌半醚，
 - iii) 所述捏合机的返混比低于 0.27。
4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中反应器体积不小于 0.5m^3 。
5. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中水溶性单烯属不饱和单体的质量通过量不低于 500kg/h。
6. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述生产在惰性气体下进行，其中惰性气体为水蒸气、二氧化碳、氮气或包含至少一种选自水蒸气、二氧化碳和氮气的气体的混合物。
7. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述生产在 100-800 毫巴的压力下进行。
8. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中在聚合过程中的最高温度为 50-100℃。
9. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中通过水从反应混合物中蒸发所除去的热量分数不低于反应热的 5% 并且通过产物出料所除去的热量分数不低于反应热的 25%。
10. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中冷却所述捏合机反应器的内表面和 / 或至少一个轴。
11. 根据权利要求 2 的方法，其中所述捏合机的轴逆时针旋转。
12. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中单体 a) 选自丙烯酸、甲基丙烯酸、这些酸的碱金属盐或铵盐、丙烯酰胺和 / 或甲基丙烯酰胺。
13. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中单体 b) 包含 3 个或更多个烯属不饱和双键和 / 或为 (甲基) 丙烯酸酯。
14. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中氢醌半醚为氢醌单甲醚或生育酚。
15. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所得加聚物凝胶的交联细粒的残留单体含量小于 170ppm。
16. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中在小于 5 分钟后达到峰温。
17. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中将呈凝胶形式的交联的细碎加聚物后处理，其包括干燥、磨碎、筛分、表面后交联、表面处理步骤中的至少一个。

连续生产交联的粒状凝胶型聚合物的方法

[0001] 本发明涉及一种在捏合机中连续生产加聚物凝胶的交联细粒的方法。

[0002] 本发明的其它实施方案由权利要求、说明书部分和实施例显而易见。应理解的是，在上文所述的以及将在下文更具体描述的本发明主题的特征不仅可以以所述特定的组合使用，还可以以其它不脱离本发明范围的组合使用。

[0003] 加聚物凝胶的交联细粒（例如超吸收剂）使用捏合机聚合以及带式 and 分批聚合生产。

[0004] 现有技术捏合机方法具有缺点，实例为在连续大规模工业生产方法中形成超吸收剂的较大附聚物。必须分离出这些附聚物而导致生产成本增加。

[0005] DE 34 32 690 公开了一种通过在交联剂及引发剂存在下在装配多个配有搅拌器叶片的平行旋转搅拌轴的槽中使水溶性单体聚合而连续生产交联加聚物的方法。聚合在二臂捏合机或例如三轴捏合机中连续进行。这类反应器会导致显著的返混，使得单体溶液施加于细碎水凝胶聚合物，并且单体聚合在聚合物凝胶的表面上进行。如此生产的细碎加聚物凝胶具有较高的残留单体含量。

[0006] EP 223 063 教导了一种在单螺杆圆柱形混合器中连续生产加聚物凝胶的交联细粒的方法，其中所述混合器的混合段可将材料由圆柱形混合器的上游输送至下游端。所用丙烯酸为商品级（MEHQ 含量：200ppm）而反应器中的填充水平是不确定的。

[0007] List 是生产具有返混特征的捏合反应器的生产商，其建议填充水平不要超过 70%，尤其是对于超吸收剂的连续聚合（cav6/2003 第 44/45 页）。其还建议用于 SAP 连续聚合的捏合反应器应在返混下操作。主要超吸收剂生产商按照该建议进行。

[0008] W001/38402 公开了一种连续生产超吸收剂的方法。所用丙烯酸的 MEHQ 含量为 180-200ppm。在全部实施例中，对给定的 300L 反应体积而言，停留时间的产物及反应溶液进料为小于等于 150kg。

[0009] W003/22896 公开了一种在捏合机中连续生产超吸收剂的方法。所用丙烯酸的 MEHQ 含量为商品级 200ppm。在实施例中，对给定的 30.9L 反应体积而言，停留时间的产物及反应溶液进料为小于等于 6.2kg。

[0010] W003/051940 公开了一种生产具有低 MEHQ 含量的超吸收剂的方法。超吸收剂通过绝热聚合或在捏合机中而分批生产。W003/051940 所公开的根据该本发明的方法，在聚合中的峰温时间为 7-24 分钟，而残留单体含量为 190-620ppm。

[0011] 因此，本发明的目的尤其是提供一种具有较优生产成本的简单方法。

[0012] 我们惊讶地发现该目的通过一种克服了现有技术缺点的方法实现。

[0013] 这是一种通过在捏合机中使如下单体共聚而连续生产加聚物凝胶的交联细粒的方法：

[0014] a) 水溶性单烯属不饱和单体，

[0015] b) 基于单体 (a) 为 0.001-5mol% 的包含至少两个可聚合基团的单体，所述捏合机可将在其上游端引入的材料以轴向输送至该混合器的下游端，其中在该方法中满足至少一个以下条件：

[0016] i) 混合捏合机中的填充水平不低于 71%，或

[0017] ii) 水溶性单烯属不饱和单体包含至多 150ppm 氢醌半醚，

[0018] iii) 聚合区的温度超过 65℃，

[0019] iv) 捏合机的返混比低于 0.33。

[0020] 在本发明的方法中所述细粒的含义优选理解为最长直径 > 10cm 的附聚物小于 15%，优选小于 12%，更优选小于 10% 或甚至小于 7%，甚至更优选小于 5% 或甚至 4%，还甚至更优选小于 3% 或甚至小于 2%，尤其是小于 1%，甚至小于 0.5%（所有干重基于干凝胶的总质量）。

[0021] 或者，在本发明的方法中所述细粒的含义同样优选理解为最长直径 > 5cm 的附聚物以每小时小于 30 个附聚物出现，优选每操作 1 小时出现小于 10 个，更优选小于 5 个，甚至更优选小于 3 个，尤其是小于 2 个或甚至小于 1 个。

[0022] 优选将上述对附聚物的组合限定（> 10mm 和 > 5cm）用于本发明方法。

[0023] 交联加聚物凝胶例如描述于专论 Modern Superabsorbent Polymer Technology F. L. Buchholz 和 A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998, 或 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 第 6 版, 第 35 卷, 第 73-103 页中。

[0024] 加聚物凝胶的交联细粒的离心保留容量通常不低于 15g/g, 优选不低于 20g/g, 更优选不低于 25g/g。离心保留容量通过 EDANA（欧洲一次性用品及非织造物协会）的同名推荐试验方法 No. 441. 2-02 测定。

[0025] 吸水性聚合物在 0.7psi 压力下的吸收率通常不低于 15g/g, 优选不低于 20g/g, 更优选不低于 25g/g。在压力下的吸收率通过 EDANA（欧洲一次性用品及非织造物协会）的同名推荐试验方法 No. 442. 2-02 测定。

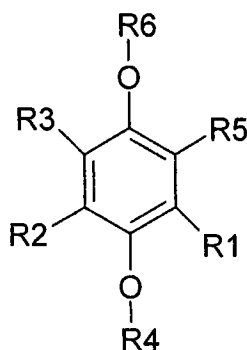
[0026] 吸水性聚合物可通过使水溶性单烯属不饱和单体在交联剂存在下反应形成原料聚合物而生产。聚合也可如 US5, 041, 496 所述在适当的接枝基质存在下进行。反应例如可以自由基溶液聚合或反相悬浮聚合进行。优选自由基溶液聚合。

[0027] 有用单体例如包括烯属不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸或其衍生物如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。丙烯酸及甲基丙烯酸为特别优选的单体。

[0028] 在本发明的一个方案中，单体，尤其是丙烯酸包含至多 150ppm（重量）氢醌半醚。

[0029] 氢醌半醚的含义通常应理解为下式化合物：

[0030]

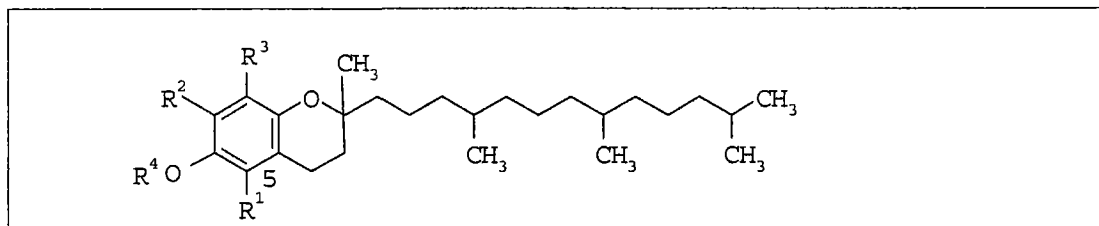


[0031] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^5 独立地为 H 或具有 1-20 个碳原子的烷基， R^4 为 H 或具有 1-20 个碳原子的酰基且 R^6 为具有至多 20 个碳原子的烃基，但 R^5 和 R^6 也可结合形成碳环。

[0032] 优选半醚为 MEHQ (氢醌单甲醚) 和 / 或生育酚。特别优选 MEHQ。

[0033] 生育酚指下式化合物：

[0034]



[0035] 其中 R^1 为 H 或甲基, R^2 为 H 或甲基, R^3 为 H 或甲基且 R^4 为 H 或具有 1-20 个碳原子的酰基。

[0036] 优选 R^4 基团为乙酰基、抗坏血酰基 (ascorbyl)、琥珀酰基、烟酰基以及其它生理上可接受的羧酸。羧酸可为单、二或三羧酸。

[0037] 优选 α -生育酚, 其中 $R^1 = R^2 = R^3 =$ 甲基, 尤其是外消旋的 α -生育酚。 R^4 更优选为 H 或乙酰基。尤其优选 RRR- α -生育酚。

[0038] 氢醌半醚优选以 5-130ppm, 更优选 30-70ppm, 尤其是约 50ppm 加入单体 (a)。

[0039] 吸水性聚合物已经交联, 即聚合在具有两个或更多个可聚合基团, 优选烯属不饱和和双键的化合物存在下进行, 该化合物可自由基共聚入聚合物网络中。

[0040] 有用单体 (b) (交联剂) 例如包括如 EP-A 530 438 所述的乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙氧基乙烷, 如 EP-A 547 847、EP-A 559 476、EP-A632 068、WO 93/21237、WO 03/104299、WO 03/104300、WO 03/104301 和德国专利申请 103 31 450.4 所述的二和三丙烯酸酯, 如德国专利申请 10331 456.3 和 103 55 401.7 所述的除丙烯酸酯基团外还包含其它烯属不饱和基团的混合丙烯酸酯, 或例如如 DE-A 195 43 368、DE-A 196 46 484、WO90/15830 和 WO 02/32962 所述的交联剂混合物。

[0041] 可聚合基团优选选自烯丙基 (实例为烯丙基醚及烯丙基胺基团)、丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基。特别优选丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基。最优选丙烯酰氧基。交联剂可包含 2、3、4 或更多个, 优选 2、3 或 4 个, 更优选 3 或 4 个可聚合基团。交联剂中的可聚合基团可相同或不同, 例如交联剂可包含至少一个丙烯酸酯基团和至少一个烯丙基醚基团、至少一个丙烯酸酯基团和至少一个烯丙基胺基团、至少一个甲基丙烯酸酯基团和至少一个烯丙基醚基团、至少一个甲基丙烯酸酯基团和至少一个烯丙基胺基团、至少两个丙烯酸酯基团或至少两个甲基丙烯酸酯基团, 优选至少一个丙烯酰氧基, 更优选至少两个丙烯酰氧基。

[0042] 优选交联剂为烷氧基化的三羟甲基丙烷和甘油的丙烯酸酯或其混合物。

[0043] 合适的原料聚合物的生产已描述于 DE-A 199 41 423、EP-A 686 650、WO 01/45758 和 WO 03/104300 中, 其中描述了其它有用的亲水性烯属不饱和单体和交联剂。

[0044] 所得水凝胶的酸性基团通常已部分中和, 其中中和度优选为 25-85mol%, 更优选 27-80mol%, 甚至更优选 27-30mol% 或 40-75mol%, 且可使用常规中和剂, 优选碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐及其混合物。也可使用铵盐代替碱金属盐。钠与钾为特别优选的碱金属, 但非常特别优选氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠及其混合物。中和通常通过以水溶液或优选固体材料混入中和剂实现。

[0045] 中和可在聚合之后（在水凝胶段）进行。但也可通过向单体溶液加入部分中和剂并且仅在聚合之后在水凝胶段调节所需的最终中和度而在聚合之前中和至多 40mol%，优选 10-30mol%，更优选 15-25mol% 酸性基团。单体溶液可通过与中和剂混合而中和。水凝胶可例如用绞肉机机械粉碎，此时可喷雾、喷洒或倾注中和剂，然后仔细混合。为此，可将所得凝胶块反复切碎来均化。优选将单体溶液中和至最终中和度。

[0046] 然后，将中和的水凝胶用带式或转鼓式干燥器干燥，直至残留水分含量优选低于 10 重量%，尤其是低于 5 重量%，水分含量通过 EDANA（欧洲一次性用品及非织造物协会）的同名推荐试验方法 No. 430. 2-02 测定。然后，将干燥的水凝胶磨碎并筛分，可用的研磨装置通常包括辊磨机、针磨机或摆动磨机。经筛分、干燥的水凝胶的粒度优选小于 1000 μm ，更优选小于 850 μm ，最优选小于 700 μm 且优选大于 100 μm ，更优选大于 150 μm ，最优选大于 200 μm 。

[0047] 然后，优选将原料聚合物后交联。有用的后交联剂包括包含两个或更多个能够与聚合物上的羧酸酯基团形成共价键的基团的化合物。有用的化合物例如包括如 EP-A 083 022、EP-A 543 303 和 EP-A 937 736 中所述的烷氧基甲硅烷基化合物、聚氮丙啶、多胺、聚酰胺胺、二-或多缩水甘油基化合物，如 DE-C 33 14 019、DE-C 35 23 617 和 EP-A 450 922 中所述的多元醇，或如 DE-A 102 04 938 和 US 6, 239, 230 中所述的 β -羟基烷基酰胺。还可使用具有混合官能团的化合物，例如，如 EP-A-1 199 327 中所述的缩水甘油、3-乙基-3-氧杂环丁烷甲醇（三羟甲基丙烷氧杂环丁烷），氨基乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺或在第一反应后产生另一官能团的化合物，如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化异丁烯、氮丙啶、氮杂环丁烷或氧杂环丁烷。

[0048] 有用的后交联剂 v) 进一步包括 DE-A 40 20 780 所述的环状碳酸酯、DE-A 198 07 502 所述的 2-噁唑烷酮及其衍生物如 2-羟基乙基-2-噁唑烷酮、DE-A 198 07 992 所述的二-和多-2-噁唑烷酮、DE-A 19854573 所述的 2-氧代四氢-1,3-噁嗪及其衍生物、DE-A 198 54 574 所述的 N-酰基-2-噁唑烷酮、DE-A 102 04 937 所述的环状脲、德国专利申请 103 34 584. 1 所述的双环酰胺缩醛、EP-A-1 199 327 所述的氧杂环丁烷和环状脲以及 W003/031482 所述的吗啉-2,3-二酮及其衍生物。

[0049] 后交联通常通过将后交联剂溶液喷雾在水凝胶上或干原料聚合物颗粒上而进行。喷雾后，将聚合颗粒热干燥，后交联可反应在干燥前或者在干燥过程中进行。

[0050] 用后交联剂溶液喷雾优选在具有移动混合器具的混合器中进行，如螺杆混合器、浆式混合器、盘式混合器、犁头混合器和铲式混合器。特别优选立式混合器，非常特别优选犁头混合器和铲式混合器。合适的混合器例如为 **Lödige®** 混合器、**Bepex®** 混合器、**Nauta®** 混合器、**Processall®** 混合器和 **Schugi®** 混合器。

[0051] 作为进行热干燥的装置，优选接触式干燥器，更优选铲式干燥器，最优选盘式干燥器。合适的干燥器例如为 **Bepex®** 干燥器和 **Nara®** 干燥器。还可使用流化床干燥器。

[0052] 干燥可在混合器本身中通过加热夹套或引入热空气流而进行。同样可用下游干燥器，例如盘式干燥器、旋转管式烘箱或可加热螺杆。但例如也可利用共沸蒸馏作为干燥工艺。

[0053] 特别优选在高速混合器，例如 **Schugi-Flexomix®** 或 **Turbolizer®** 型高速混和器中向原料聚合物施加后交联剂溶液，然后在反应干燥器如 **Nara-Paddle-Dryer®**

型或盘式干燥器中对聚合物进行热后交联。所用的来自前述操作的原料聚合物仍可具有 10-120℃ 的温度,而后交联剂溶液可具有 0-150℃ 的温度。具体而言,可加热后交联剂溶液以降低粘度。优选后交联和干燥的温度为 30-220℃,尤其是 150-210℃,更优选 160-190℃。在反应混合器或干燥器中在所述温度下的停留时间优选小于 100 分钟,更优选小于 70 分钟,最优选小于 40 分钟。

[0054] 如果需要改变共聚物的性质,则 (a) 和 (b) 组单体的共聚可在额外的 (c) 组单体存在下进行。有用的 (c) 组单体例如包括丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈。还有用的单体为丙烯酸和甲基丙烯酸与包含 1-18 个碳原子的一元醇的酯,实例为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸硬脂醇酯和相应的甲基丙烯酸的酯,富马酸二乙酯、马来酸二乙酯、马来酸二甲酯、马来酸二丁酯、乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。当使用 (c) 组单体改性水溶性加聚物时,这些单体通常基于单体 (a) 以低于 50mol%, 优选 0.5-20mol%, 尤其是 2-10mol% 的量使用。

[0055] 如果在共聚中使用水溶性聚合物,则可借助乳化剂将其细分散于水分散体中。有用乳化剂例如包括乙氧基化壬基酚、乙氧基化蓖麻油、烷基硫酸盐、脱水山梨糖醇脂肪酯、乙氧基化山梨醇、乙氧基化脱水山梨糖醇脂肪酯和烷基磺酸盐。乳化剂的用量基于单体 (a) 为 0-3 重量%。

[0056] 若合适的话,聚合可在常规聚合调节剂存在下进行。有用的聚合调节剂例如包括含硫化合物,如巯基乙酸、巯基醇,实例为 2- 巯基乙醇、巯基丙醇和巯基丁醇,十二烷基硫酸醇,甲酸,氨和胺,实例为乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三乙基胺、吗啉和哌啶。

[0057] 单体 (a)、(b) 及合适的话 (c) 在聚合引发剂存在下以 20-80 重量%, 优选 20-50 重量%, 尤其是 30-45 重量% 的水溶液相互共聚。有用聚合引发剂包括所有在聚合条件下分裂成自由基的化合物,实例为过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢、过硫酸盐、偶氮化合物和氧化还原催化剂。优选使用水溶性催化剂。在一些情况下,优选使用各种聚合引发剂的混合物,实例为过氧化氢与过二硫酸钠或过二硫酸钾的混合物。过氧化氢与过二硫酸钠的混合物可以任何所需比例使用。有用的有机过氧化物例如包括乙酰丙酮过氧化物、甲基乙基酮过氧化物、过氧化氢叔丁基、枯烯过氧化氢、过新戊酸叔戊酯、过新戊酸叔丁酯、过新己酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯、过 -2- 乙基己酸叔丁酯、过异壬酸叔丁酯、过马来酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过 -3,5,5- 三甲基己酸叔丁酯和过新癸酸叔戊酯。有用的聚合引发剂进一步包括偶氮引发剂,实例为 2,2' - 偶氮二 (2- 脒基丙烷) 二盐酸盐、2,2' - 偶氮二 (N,N- 二亚甲基) 异丁基脒二盐酸盐、2- (氨基甲酰基偶氮) 异丁腈和 4,4' - 偶氮二 (4- 氰基戊酸)。所述聚合引发剂以常用量使用,例如用量基于待聚合单体为 0.01-5mol%, 优选 0.1-2mol%。

[0058] 在氧化还原催化剂中,氧化组分包含上述过氧化物中的至少一种,而还原组分例如包括抗坏血酸、葡萄糖、山梨糖、亚硫酸氢铵、亚硫酸铵、硫代硫酸铵、连二亚硫酸铵、焦亚硫酸铵、硫化铵、碱金属亚硫酸氢盐、碱金属亚硫酸盐、碱金属硫代硫酸盐、碱金属连二亚硫酸盐、碱金属焦亚硫酸盐、碱金属硫化物、金属盐,如铁 (II) 离子或银离子或羟甲基次硫酸钠。氧化还原催化剂中的还原组分优选为抗坏血酸或焦亚硫酸钠。基于用于聚合的单体量,氧化还原催化剂体系中还原组分的用量为 1×10^{-5} -1mol%, 而氧化还原催化剂的氧化组分的用量为 1×10^{-5} -5mol%。代替氧化还原催化剂的氧化组分,或除了它之外,还可使用一

种或多种水溶性偶氮引发剂。

[0059] 本发明的方法优选使用由过氧化氢、过二硫酸钠及抗坏血酸所组成的氧化还原体系进行。在典型的实施方案中,这些组分基于单体以 $1 \times 10^{-2} \text{mol}\%$ 过氧化氢, $0.084 \text{mol}\%$ 过二硫酸钠和 $2.5 \times 10^{-3} \text{mol}\%$ 抗坏血酸的浓度使用。

[0060] 单体水溶液可包含引发剂溶液或分散体。然而,引发剂也可与单体溶液分开供入混合捏合机中。

[0061] 在聚合之前,除去单体溶液的残留氧气。这借助惰性气体实现,惰性气体可并流或逆流或以之间的进入角度引入。例如使用喷嘴、静态或动态混合器或泡罩塔获得良好的混合。

[0062] 单体溶液同样可在惰性气体流下通过反应器。就单体溶液而言,质量通过量优选不低于 $500 \text{kg}/\text{hm}^3$,更优选不低于 $1000 \text{kg}/\text{hm}^3$,甚至更优选不低于 $2000 \text{kg}/\text{hm}^3$,尤其是不低于 $3000 \text{kg}/\text{hm}^3$ (反应器体积),而惰性气体流优选不低于 $100 \text{L}/\text{hm}^3$ (反应器体积)。

[0063] 所用惰性气体可独立地为水蒸气、氮气、稀有气体如氩气、一氧化碳、二氧化碳、六氟化硫或其混合物。惰性气体可全部或部分由混合捏合机中的化学反应产生。优选使用水蒸气、二氧化碳和 / 或氮气作为惰性气体。

[0064] 反应器体积可根据所需转化率而变化。反应器体积优选不小于 0.5m^3 ,更优选至少 0.7m^3 ,甚至更优选 $1\text{--}25 \text{m}^3$,尤其是 $3\text{--}12 \text{m}^3$ 。在单体加入混合器时,材料为液体,但反应混合物的稠度由高粘态变成易碎凝胶,该凝胶通过混合器的连续输送作用在混合器的下游端排出。由聚合生产的凝胶在混合器中粉碎成细碎易碎凝胶,然后在该状态下排出。优选在聚合过程中在混合器中除去一些水,以使在混合器下游端得到的凝胶的易碎颗粒具有 20–100 重量%的固含量。

[0065] 捏合机中的填充水平在易碎凝胶区域测量。根据本发明,易碎凝胶区域定义为起始于每升反应器体积存在不低于 50 个凝胶颗粒的捏合机体积的位置。

[0066] 填充水平以 (聚合物凝胶颗粒质量 / 堆密度) / 捏合机中易碎凝胶区域的商计算。

[0067] 填充水平不低于 71% 且优选不超过 99%,更优选 73–95%,甚至更优选 75–90%,尤其是 80–85%。

[0068] 捏合机中的聚合区应理解为是指聚合转化率达 70% 的区域。转化率可通过测定凝胶的残留单体含量而测定。绝大部分聚合在捏合机的第一个四分之一中发生。测量聚合区温度及温度波动的温度测量位置位于捏合机的壁中。温度测量的合适位置在产物出料方向上距计量加入单体位置为反应器长度的 5%–6%。例如当单体在反应器长度的 4% 加入时,合适位置应在反应器长度的 9%–10%。反应器长度是指反应器内部空间的长度。温度波动是指一小时内测量位置的最大与最小温度之间的差。

[0069] 令人惊讶的是,我们发现在聚合区的温度高于 65°C ,优选高于 70°C ,更优选高于 75°C ,甚至更优选高于 80°C ,尤其是高于 85°C 时,配有返混的捏合机中出现较少的附聚物。聚合区中温度的上限通常为 100°C ,优选 96°C 。在特别优选的实施方案中,每小时的温度波动小于 20°C ,优选 15°C ,更优选 10°C ,尤其是 5°C 。

[0070] 关于停留时间性能有两个参数,即待反应原料在反应器中的平均停留时间和停留时间分布的宽度,停留时间对在连续捏合反应器中生产的产物的质量非常重要。

[0071] 材料的停留时间表示由材料供入反应器至其离开反应器时其在反应器中停留的

时间。停留时间例如受反应器的内部体积、反应物供入速率和填充水平所影响。通常的工业策略是使停留时间最小以使时空产率最优化。

[0072] 由于并非所有颗粒都有相同的停留时间,故结果为所谓的停留时间分布宽度。其例如会受捏合机轴设计的影响,因为轴的几何形状会使材料产生或多或少明显的向前或向后的移动。事实上,待反应材料通过附有搅拌桨和捏合钩的搅拌轴向前传输。然而,同时,由于一些桨在捏合机中附着的方式使得料流在相反方向传输,凝胶向后传输。

[0073] 返混程度可进一步受到填充高度(捏合机出口处的堰)以及在捏合机入口或捏合机各位置(各种可能的添加剂)的计量加入速率的变化,以及搅拌轴转动速率变化和特定逆送区的变化影响。

[0074] 当出于质量原因,例如为了消除所生产的材料的质量波动,优选宽停留时间分布时,通常选用具有宽停留时间分布的捏合机。

[0075] 然而,令人惊讶的是,我们已发现使用具有低于 0.33 返混比的捏合机得到优异的聚合物。优选返混比低于 0.3,更优选低于 0.27,甚至更优选低于 0.26 或甚至低于 0.25,尤其低于 0.24。返混比是停留时间分布与平均停留时间的商。

[0076] 返混比可通过加入示踪剂和测定示踪剂的停留时间特征来测定。返混比等于 $(A+B)/2C$, 其中

[0077] C 为开始加入示踪剂至捏合机出口累积了示踪剂量的 50% 的时间,

[0078] A 为捏合机出口的示踪剂量从最大值的 5% 升至 95% 的时间,以及

[0079] B 为捏合机出口的示踪剂量从最大值的 95% 降至 5% 的时间。

[0080] 温度和温度波动可通过至少 71% 的高填充水平或通过计量加入聚合物细粒而调至本发明范围。细粒是指需要的话经表面后交联且平均粒度小于 $300\ \mu\text{m}$, 优选小于 $250\ \mu\text{m}$, 尤其是小于 $200\ \mu\text{m}$ 的聚合产物颗粒。细粒的水含量通常小于 30 重量%, 优选小于 20 重量%。细粒通常在聚合转化率为 90%, 优选 95%, 更优选 99%, 尤其是 99.5% 之后加入。细粒的加入量基于干聚合物(不含细粒)通常为 5-30 重量%, 优选 10-20 重量%。细粒也可在捏合机的多个位置加入。

[0081] 优选装有两个或更多个配有多个捏合和传输元件的轴向平行旋转轴的捏合机。

[0082] 可用于本发明方法的混合捏合机可由 List 得到, 且例如描述于 CH-A664 704、EP-A 517 068、WO 97/12666、DE-A 21 23 956、EP-A 603 525、DE-A 195 36 944 和 DE-A 41 18 884 中。

[0083] 这种具有 2 个轴的捏合机由于捏合和传输元件的排列而具有高自清洁效果, 这是连续聚合的重要要求。所述两个轴优选逆时针旋转。

[0084] 搅拌轴配有螺旋桨方式的盘段。有用的捏合和传输元件例如包括小间隙的混合棒和 L 或 U 形附件。

[0085] 反应也可在 100-800 毫巴, 尤其是 200-600 毫巴的减压下进行。

[0086] 可根据需要加热或冷却混合捏合机。单体溶液在其中在 -10°C , 优选 0°C 至 140°C , 优选 100°C 的温度下聚合。温度优选为 $30-120^{\circ}\text{C}$, 特别是最高温度为 $50-100^{\circ}\text{C}$, 更优选不超过 95°C , 尤其是不超过 90°C 。

[0087] 本发明的方法优选如此进行, 以使通过由水从反应混合物中蒸发所除去的热量分数不低于反应热的 5%, 优选不低于 15%, 更优选不低于 25%。

[0088] 进一步优选通过产物出料所除去的热量分数不低于反应热的 25%，优选不低于 45%，尤其是不低于 55% 的本方法方案。

[0089] 优选其中通过产物出料及水蒸发除去总共不低于 50%，更优选不低于 70%，尤其是不低于 90% 的反应热的方法。

[0090] 在本方法非常特别优选的方案中，冷却反应器的内表面和 / 或一个或多个，优选全部轴。

[0091] 如此聚合的凝胶的水含量为 0-80 重量%，优选 40-70 重量%。所述较低水分含量对于不结块的已自由流动凝胶而言，降低了随后干燥所需的能量。

[0092] 优选如此聚合的凝胶的残留单体含量小于 170ppm，优选 160ppm 或更少。利用本发明的方法可实现甚至小于等于 150ppm，小于等于 120ppm，甚至小于等于 100ppm 的值。

[0093] 本生产方法的显著之处在于反应器中的停留时间短并因此具有良好时空产率。甚至在不小于 500L 的反应器体积中在小于 30 分钟的停留时间下，得到具非常低残留单体含量的加聚物凝胶的细粒。这可避免了原本需要的昂贵且不方便的分选工艺并提高了产率。特别优选其中涉及可容许停留时间小于 20 分钟，甚至小于 10 分钟的高质量通过量的本方法方案。

[0094] 在本发明方法中达到峰温的时间优选为小于等于 5 分钟，更优选 2-4 分钟。该范围就反应器中的通过量和产物质量而言（很少附聚物，良好残留单体值等等）最优。

[0095] 离开反应器的聚合物凝胶随后可储存于温度为 50-120℃，优选 80-100℃ 的延迟容器中。延迟时间通常为 3 分钟至 3 小时，优选 5-30 分钟。容器可在上部开口，但也可使用密闭容器，其中施加微真空或过压。

[0096] 干燥步骤可根据所有已知方法进行，例如在流化床中，在通风循环干燥带上，在真空干燥带上或借助微波干燥或优选在减压下在单螺杆捏合机中强力捏合聚合物凝胶。该干燥步骤优选在单螺杆或多螺杆捏合机中，在 5-300 毫巴，优选 20-70 毫巴的压力和 30-170℃ 的温度下进行。干燥得到自由流动聚合物凝胶，其具有极高吸水性且可用作土壤改进剂或在卫生制品如尿布中用作吸收剂。实施例中的份数和百分数均基于重量。

[0097] 试验方法说明：

[0098] 离心保留容量通过 EDANA（欧洲一次性用品及非织造物协会）的同名推荐试验方法 No. 441. 2-02 测定。

[0099] 为测定离心保留容量，将 0.2000 ± 0.0050 g 干燥的吸水性聚合物（粒度级份为 106-850 μ m）称入尺寸为 60×85mm 的茶袋中，随后密封。将茶袋在过量的 0.9 重量%氯化钠溶液或 10 重量%非聚合羧酸的碱金属盐的水溶液中放置 30 分钟（不少于 0.83L 溶液/1g 聚合物粉末）。然后将茶袋在 250G 下离心 3 分钟。通过称重离心后的茶袋测定吸水性聚合物所保留的液体量。

[0100] 残留单体根据 EDANA（欧洲一次性用品及非织造物协会）同名推荐的试验方法 ERT No. 410. 2-02 测定。

[0101] 峰温度以添加引发剂与所得凝胶最高温度之间的时间差测量。在负载 AUL0.7psi (4826.5Pa) 下的吸收率

[0102] 测定 AUL0.7psi (4826.5Pa) 用的测量池是内径 60mm，高度 50mm 的有机玻璃圆筒。粘附在圆筒底部的是网目大小为 36mm 的不锈钢筛底。测量池还包括直径为 59mm

的塑料板,以及可与塑料板一起放入测量池的砝码。塑料板与砝码的总重为 1345g。为测定 AUL0.7psi (4826.5Pa),先测量空有机玻璃圆筒与塑料板的重量,并记录为 W_o 。将 0.900 ± 0.005 g 水凝胶成型聚合物(粒度分布:150–800 μ m)称入有机玻璃圆筒中并尽可能均匀地分布于不锈钢筛底上。然后,将有机玻璃板小心放入有机玻璃圆筒中,称重整个组件并记录为 W_a 。然后,将砝码置于有机玻璃圆筒中的塑料板上。将直径为 120mm 且孔隙率为 0 的陶瓷过滤板置于直径为 200mm,高度为 30mm 的培替氏培养皿中央,并引入足量的 0.9 重量%氯化钠溶液,至液体表面与过滤板平,但不覆盖过滤板表面。然后,将直径为 90mm 且孔径大小 < 20mm 的圆形滤纸(购自 Schleicher & Schüll 的 Schwarzband589)置于陶瓷过滤板上。然后,将包含水凝胶成型聚合物的有机玻璃圆筒与塑料板和砝码一起置于滤纸上,并放置 60 分钟。在时间到时,从滤纸和培替氏培养皿中取出整个组件,随后从有机玻璃圆筒中取出砝码。将包含溶胀水凝胶的有机玻璃圆筒与塑料板一起称重,并将重量记录为 W_b 。根据以下公式计算 AUL0.7psi (4826.5Pa) :

$$[0103] \quad AUL0.7psi = [W_b - W_a] / [W_a - W_o]$$

[0104] AUL (40g/cm²) 可以类似的方式通过使用较轻的砝码测量。湿的超吸收性凝胶的堆密度的测量步骤:

[0105] 将 1L 玻璃烧杯放在实验室天平(测量范围 5kg)上测皮重。

[0106] 然后,将刚刚聚合后仍温的新鲜凝胶颗粒松散装入玻璃烧杯至 1L 标记,不压实颗粒,为此,将静止锥置于侧面以匀平。在该过程中,将直径 > 5cm 的凝胶颗粒挑出。为了避免由水蒸发引起的失真,测量必须在 5 分钟内迅速进行。在整个测量过程中,应该确保凝胶不受到来自上方的任何压力,以便防止压实凝胶颗粒。

[0107] 然后,通过重新称重填充的玻璃烧杯,根据以下公式而得到凝胶的堆密度,单位克/升 [g/L]。

[0108] 堆密度 = (具有凝胶的玻璃烧杯, g) - (空玻璃烧杯, g) 测量使用连续捏合机进行聚合生产超吸收剂时的返混

[0109] 可经由相当简单的实验测定停留时间和停留时间分布宽度并因此测定返混性质:

[0110] 在经一段时间如 1 小时的连续操作过程中,根据开/关转换的原理在本发明的捏合机的上游端加入合适的标记物。在最简单的情况下可使用染料,但例如优选氢氧化钾水溶液或氯化钙、硫酸铝或硫酸钾溶液,因为在生产超吸收剂时,他们对最终产物的质量基本无影响。较简单的是通过在合适的时间间隔取样并分析来分析测定加入的材料在捏合机出口的含量变化。此处例如使用硫酸铝溶液。

[0111] 已经在捏合机入口开启硫酸铝溶液的连续计量加入之后,开始计时。过一段时间后才会在捏合机出口检出铝。铝含量增加且铝含量接近限值。该限值为 100% (=流出物中铝浓度的最高量),该限值由每单位时间加入的硫酸铝溶液的量得到,该量基于加入捏合反应器的全部添加量减去由于汽化或蒸发造成的任何损失。

[0112] 由开始加入标记物的时间与铝浓度已达理论最终值的 50% 的时间之间的时间跨度得到平均停留时间。

[0113] 停留时间分布宽度由示踪剂浓度的上升和下降侧得到。

[0114] 当测定停留时间分布宽度时,必须记住,理论上理论最终值(100%或0%)可能永

远不能达到。因此本发明提供的是,停留时间分布宽度是在出口最初测得标记物(例如铝)(理论上可达到量的 5%)与达到理论上可达到最终值的 95%之间的时间跨度(“上升持续时间”)的近似值。该时间随捏合机为返混而设计的程度增加。

[0115] 关闭计量加入的情况类似。在示踪剂含量稳定的一段时间之后,其含量下降。示踪剂浓度(95%)开始下降的时间至浓度已下降至原始值的 5%的时间(=“下降持续时间”)是相应的。

[0116] 捏合机返混的良好量度可通过商表示为返混比:

[0117] 示踪剂开始添加:

[0118] 返混 A = 捏合机中上升持续时间 / 停留时间

[0119] 或

[0120] 示踪剂添加结束:

[0121] 返混 B = 捏合机中下降持续时间 / 停留时间

[0122] 本发明提供的是,使用二种测定值的平均值。

[0123] 以下实施例阐述本发明。

[0124] 实施例 1

[0125] 所用反应溶液的组成:

[0126] 通过将去离子水、苛性钠(50 重量%)和丙烯酸连续混合,制备具有 75mol%中和度的 39 重量%丙烯酸/丙烯酸钠溶液。所用丙烯酸符合以下规格:丙烯酸不低于 99.5 重量%,水不超过 0.1 重量%,二丙烯酸不超过 500ppm,氢醌单甲基醚(MEHQ)200ppm,乙酸 < 2000ppm,丙酸小于 < 600ppm)。在将组分混合之后,通过换热器将单体溶液连续冷却至温度为 20°C 并用氮气脱除氧气。

[0127] 用以下溶液引发自由基聚合:0.08 重量%过氧化氢和 15 重量%过二硫酸钠水溶液以及 1%抗坏血酸水溶液。

[0128] 所用聚烯属不饱和交联剂为聚乙二醇 400 二丙烯酸酯(Cray Valley),其用量基于存在于反应溶液中的以丙烯酸表示的单体为 0.45 重量%。

[0129] 将各个组分以下列速率连续计量加入容积为 6.3m³ 的 List Contikneter 连续捏合机反应器(来自瑞士的 List of Arisdorf)中:

[0130] 18 公吨/小时 单体溶液

[0131] 81kg/h 聚乙二醇 400 二丙烯酸酯

[0132] 15kg/h 过氧化氢溶液/过氧硫酸钠

[0133] 5kg/h 抗坏血酸溶液

[0134] 反应溶液在加入时的温度为 23.5°C。反应器在 38rpm 的轴速下操作。聚合进行得比较不顺利,且需要的话,必须通过增加引发剂量重新开始。反应混合物在反应器中的停留时间为 15 分钟。

[0135] 所得产物很粘且包含高含量的附聚物。附聚物为尺寸(直径)为 > 5cm 的粗凝胶颗粒。附聚物含量超过 200 个附聚物(> 5cm)/小时。> 10mm 的附聚物的含量基于干附聚物为约 0.9 公吨/小时。经分析所得产物凝胶发现残留丙烯酸含量为 12.3 重量%且固含量为 41.0 重量%。将凝胶干燥,磨碎并通过筛分标准化为 100-850 μm 的粒度级份。干燥聚合物的残留单体含量为 6000ppm,水含量为 4.5%及离心保留为 37.6g/g。聚合物的 pH

为 6.1。

[0136] 用溶于 33 重量% 1,2-丙二醇和 67 重量% 水的混合物中的 15 重量% 乙二醇二缩水甘油基醚溶液将聚合物表面后交联。然后将超吸收剂以粉末 (7000kg/h) 在 Schugi-Flexomix 中以 210kg/h 连续表面处理。在用交联剂溶液喷雾之后,在下游干燥器中在 150℃ 的温度下进行热处理步骤 60 分钟。

[0137] 如此得到的聚合物具有的 AUL (0.7psi) = 15.4g/g 和 CRC = 31.6g/g。

[0138] 实施例 2

[0139] 重复实施例 1, 不同之处在于本实施例中, 计量加入的引发剂溶液的量升至 70.8kg/h, 抗坏血酸的量升至 20kg/h。甚至在混入引发剂溶液的过程中, 就迅速开始聚合。

[0140] 所得易碎产物的附聚物含量略低, 约为 120 个附聚物 (> 5cm) / 小时。 > 10mm 的附聚物的含量基于干附聚物为约 0.4 公吨 / 小时。将凝胶干燥, 磨碎并通过筛分得到 100-850 μm 的粒度级份。干燥聚合物的残留单体含量为 350ppm, 离心保留容量为 38.8g/g。聚合物的 pH 为 6.1。

[0141] 将如此得到的聚合物如实施例 1 中所述进行表面后交联操作。如此得到的聚合物具有的 AUL (0.7psi) = 18.2g/g 和 CRC = 30.6g/g。

[0142] 实施例 3

[0143] 重复实施例 1, 不同之处在于本实施例中, 所用丙烯酸的规格为具有 120ppm MEHQ。通过如实施例 1 所述, 计量加入 15.5kg/h 引发剂溶液引发聚合。峰温在 3 分钟后达到。

[0144] 所得产物为细碎、易碎水凝胶, 几乎不含任何附聚物。将凝胶干燥、磨碎并标准化为 100-800 μm 的粒度分布。干燥聚合物的残留单体含量为 150ppm 且离心保留容量为 37.6g/g。聚合物的 pH 为 6.1。

[0145] 将如此得到的聚合物如实施例 1 所述进行表面后交联操作。如此得到的聚合物具有的 AUL (0.7psi) = 24.0g/g 和 CRC = 29.8g/g。

[0146] 实施例 4

[0147] 重复实施例 1, 不同之处在于本实施例中, 所用丙烯酸的规格为具有 50ppm MEHQ。通过如实施例 1 所述计量加入 15.5kg/h 引发剂溶液引发聚合。

[0148] 所得产物为细碎、易碎水凝胶, 几乎不含任何附聚物。将凝胶干燥、磨碎并标准化为 100-800 μm 的粒度分布。干燥聚合物的残留单体含量为 160ppm 且离心保留容量为 36.9g/g。聚合物的 pH 为 6.1。

[0149] 将如此得到的聚合物如实施例 1 所述进行表面后交联操作。如此得到的聚合物具有的 AUL (0.7psi) = 25.3g/g 和 CRC = 30.9g/g。

[0150] 实施例 5

[0151] 通过将水、苛性钠 (50 重量%) 和丙烯酸连续混合, 制备具有 71.3mol% 中和度的 38.8 重量% 丙烯酸 / 丙烯酸钠溶液。在将组分混合后, 通过换热器将单体溶液连续冷却至温度为 20℃ 并用氮气脱除挥发物。

[0152] 用如下溶液引发自由基聚合: 0.08 重量% 过氧化氢和 15 重量% 过二硫酸钠水溶液以及 1% 抗坏血酸水溶液。

[0153] 基于存在于反应溶液中的单体, 所用聚烯属不饱和交联剂的用量为 0.8 重量% 聚乙二醇 400 二丙烯酸酯 (Cray Valley)。

[0154] 将各个组分以下列速率连续计量加入 6.3m³ 容积的 List Contikneter 反应器（来自瑞士的 List of Arisdorf）中：

[0155] 18 公吨 / 小时 单体溶液

[0156] 55.8kg/h 聚乙二醇 400 二丙烯酸酯

[0157] 55.8kg/h 过氧化氢 / 过二硫酸钠溶液

[0158] 18.9kg/h 抗坏血酸溶液

[0159] 反应溶液在加入时的温度为 29℃。反应器在 38rpm 的轴速下操作。在反应器出口方向距原料加入点 300mm 处，反应器具具有温度测量位置（相当于距离反应器前壁 660mm）。在此位置，监测温度随时间的变化。在聚合过程中，将粒度 < 200 μm 的细超吸收剂以 800kg/h 的速率额外加入反应器中的聚合物中（转化率 > 99%）。反应混合物在反应器中的停留时间为 15 分钟。

[0160] 在操作过程中，借助位于反应器后面一侧上的开口（堰）调整填充水平。将凝胶出料区域（完全打开：660mm×400mm (0.264m²)）打开至为 420mm×400mm (0.168m²) 的尺寸。因此，反应器填充水平调至最大值的 60%。

[0161] 在上述温度测量位置观察的温度在数小时内在 70-100℃ 的范围内变化。

[0162] 在所述设定下，发现反应器流出物包括约 0.75 公吨 / 小时（基于干重）直径 > 10mm 的凝胶颗粒。附聚物含量为约 8 个附聚物（> 5cm）/ 小时。

[0163] 将尺寸 < 10mm 的凝胶颗粒干燥、磨碎并筛分，并将粒度分布调至 100-800 μm 后，得到 38.1g/g 的离心保留。

[0164] 随后，将如此得到的原料聚合物如实施例 1 所述进行表面后交联操作。

[0165] 如此得到的产物质量可由 CRC+AUL (40g/cm³) 的总和度量。这里，对所得产物得到如下值：

[0166] CRC = 30.7g/g

[0167] AUL (40g/cm³) = 26.1g/g

[0168] => CRC+AUL (40g/cm³) = 56.8g/g

[0169] 实施例 6

[0170] 重复实施例 5，不同之处在于反应器上的堰关至面积为 180mm×400mm (0.072m²)。这使反应器中的填充水平提高至最大值的约 85%。在所述设定下，直径 > 5mm 的湿颗粒含量降至小于 0.1 公吨 / 小时。在反应器温度测量位置测得的温度在数小时内相当恒定，在 85-100℃ 的范围内。

[0171] 将尺寸 < 10mm 的凝胶颗粒干燥、磨碎并筛分并将粒度分布调整至 100-850 μm 后，得到 38.4g/g 的离心保留。

[0172] 类似于实施例 1 表面后交联该聚合物，得以下吸收数据：

[0173] CRC = 31.3g/g

[0174] AUL (40g/cm³) = 30.0g/g

[0175] => CRC+AUL (40g/cm³) = 61.3g/g

[0176] 实施例 7

[0177] 重复实施例 6，不同之处在于不向聚合物凝胶中加入超吸收剂细粒。

[0178] 测定的结果是，反应器中的填充水平降至 80%，在反应器温度测量位置测得的温

度在数小时内在 70-100℃ 的范围内变化。直径 > 5mm 的湿颗粒含量为 0.2 公吨 / 小时。

[0179] 如此得到的原料聚合物的 CRC 值为 37.8g/g。

[0180] 类似于实施例 1 表面后交联该聚合物,得以下吸收数据:

[0181] $CRC = 29.6g/g$

[0182] $AUL(40g/cm^3) = 28.4g/g$

[0183] $= > CRC + AUL(40g/cm^3) = 58.0g/g$

[0184] 实施例 8

[0185] 重复实施例 5,不同之处在于不加超吸收剂细粒。

[0186] 测定的结果是,反应器中的填充水平降至 55%,在反应器温度测量位置测得的温度在数小时内在 50-100℃ 的范围内变化。

[0187] 在所述设定下,发现反应器流出物包括 0.85 公吨 / 小时直径 > 10mm 的凝胶颗粒。附聚物含量超过 50 个附聚物 (> 5cm) / 小时。所得原料聚合物经干燥、磨碎并筛分后,其 CRC 值为 37.4g/g。

[0188] 类似于实施例 1 表面后交联所述聚合物,得以下吸收数据:

[0189] $CRC = 29.5g/g$

[0190] $AUL(40g/cm^3) = 25.4g/g$

[0191] $= > CRC + AUL(40g/cm^3) = 54.9g/g$

[0192] 实施例 9

[0193] 重复实施例 5

[0194] 在捏合机中连续聚合开始并稳定运行至少 1 小时之后,在捏合反应器的入口开始计量加入 1% 的硫酸铝的去离子水溶液。

[0195] 每隔 15 秒,在捏合机出口取出约 200g 凝胶试样。将他们在 180℃ 下干燥并磨碎。通过分析测定这些试样的铝含量,并以最高可能含量的百分数对时间作图。测得以下结果:

[0196] 计量加入开始:

[0197] 从开始至达到 50% 值的时间:15.0 分钟

[0198] 铝含量由 5% 升至 95% 的时间:4.0 分钟

[0199] 计量加入终止:

[0200] 从终止至达到 50% 值的时间:15.0 分钟

[0201] 铝含量由 95% 降至 5% 的时间:4.0 分钟

[0202]

$$\Rightarrow A/C = \frac{4.0 \text{ 分钟}}{15.0 \text{ 分钟}} = 0.267$$

[0203]

$$\Rightarrow B/C = \frac{4.0 \text{ 分钟}}{15.0 \text{ 分钟}} = 0.267$$

[0204] 此时返混比为 $(A+B)/2C = 0.267$

[0205] 实施例 10

[0206] 重复实施例 5,不同之处在于将捏合机轴速升至 45rpm。由于,取决于与附加于其上的捏合钩的设计(取决于向前或向后传输的捏合钩的分数),捏合机轴的传输性能会增

加或减少至某一程度,因此通过再调整捏合机出口的堰开口,使捏合反应器中的填充水平保持恒定在 60%。

[0207] 在捏合机中连续聚合开始并稳定运行至少 1 小时之后,在捏合反应器的入口开始计量加入 1%的硫酸铝的去离子水溶液。

[0208] 每隔 15 秒,在捏合机出口取出约 200g凝胶试样。将他们在 180℃下干燥并磨碎。通过分析测定这些试样的铝含量,并以最高可能含量的百分数对时间作图。测得以下结果:

[0209] 计量加入开始:

[0210] 从开始至达到 50%值的时间:15.0 分钟

[0211] 铝含量由 5%升至 95%的时间:5.25 分钟

[0212] 计量加入终止:

[0213] 从终止至达到 50%值的时间:15.0 分钟

[0214] 铝含量由 95%降至 5%的时间:5.5 分钟

[0215]

$$\Rightarrow A/C = \frac{15.0 \text{ 分钟}}{5.25 \text{ 分钟}} = 0.350$$

[0216]

$$\Rightarrow B/C = \frac{5.5 \text{ 分钟}}{15.0 \text{ 分钟}} = 0.367$$

[0217] 此时返混比为 $(A+B)/2C = 0.359$

[0218] 将如此得到的超吸收剂如实施例 5 所述后处理并表面后交联,得到具以下性能的粒状产物:

[0219] $AUL(40g/cm^2) = 24.7g/g$

[0220] $CRC = 30.5g/g$

[0221] $\Rightarrow CRC+AUL = 55.2g/g$

[0222] 实施例 11

[0223] 重复实施例 5,不同之处在于捏合机轴速降至 33rpm。由于,取决于与附加于其上的捏合钩的设计(取决于向前或向后传输的捏合钩的分数),捏合机轴的传输性能会增加或减少至某一程度,因此通过再调整捏合机出口的堰开口,使捏合反应器中的填充水平保持恒定在 60%。

[0224] 在捏合机中连续聚合开始并稳定运行至少 1 小时之后,在捏合反应器的入口开始计量加入 1%的硫酸铝的去离子水溶液。

[0225] 每隔 15 秒,在捏合机出口取出约 200g凝胶试样。将他们在 180℃下干燥并磨碎。通过分析测定这些试样的铝含量,并以最高可能含量的百分数对时间作图。测得以下结果:

[0226] 计量加入开始:

[0227] 从开始至达到 50%值的时间:15.0 分钟

[0228] 铝含量由 5%升至 95%的时间:3.50 分钟

[0229] 计量加入终止:

[0230] 从终止至达到 50%值的时间:15.0 分钟

[0231] 铝含量由 95%降至 5%的时间:3.75 分钟

[0232]

$$\Rightarrow A/C = \frac{3.50 \text{ 分钟}}{15.0 \text{ 分钟}} = 0.233$$

[0233]

$$\Rightarrow B/C = \frac{3.75 \text{ 分钟}}{15.0 \text{ 分钟}} = 0.250$$

[0234] 此时返混比为 $(A+B)/2C = 0.242$

[0235] 将如此得到的超吸收剂如实施例 5 所述后处理并表面后交联,得到具有以下性能的粒状产物:

[0236] $AUL(40g/cm^2) = 26.3g/g$

[0237] $CRC = 30.8g/g$

[0238] $\Rightarrow CRC+AUL = 57.1g/g$

[0239] 上述实施例 9-11 表明产物质量随返混增加(返混比增加)而变差,因为 $CRC+AUL$ 质量参数降低。