



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115244095 A

(43) 申请公布日 2022.10.25

(21) 申请号 202180019545.5

(22) 申请日 2021.02.17

(30) 优先权数据

202021007334 2020.02.20 IN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2021/051324 2021.02.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/165842 EN 2021.08.26

(71) 申请人 UPL有限公司

地址 印度马哈拉施特拉邦

(72) 发明人 普拉尚·瓦桑特·基尼

维拉斯·马尼坎特·穆卡达姆

贾纳丹·拉姆尼霍尔·蒂瓦里

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 刘慧 金海霞

(51) Int.Cl.

C08F 251/00 (2006.01)

C08F 4/40 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

制备超吸收性聚合物的过程

(57) 摘要

本发明涉及一种制备具有高流体吸收性的超吸收性聚合物的过程。本发明还涉及一种包含所述超吸收性聚合物的组合物及其用于吸收含水流体的用途,例如在农业产业中。

1. 一种生产超吸收性聚合物的方法,其包括:
 - a) 在氧化还原催化体系存在下,在所述多糖表面上接枝聚合单体,以形成共聚物,以及
 - b) 中和所述共聚物,以获得颗粒状超吸收性聚合物。
2. 如权利要求1所述的方法,其中所述单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、丙烯酸乙酯、丙烯酸钾或其衍生物。
3. 如权利要求1所述的方法,其中所述超吸收性聚合物选自丙烯酰胺和丙烯酸钠的共聚物;水解淀粉-聚丙烯腈;水解的2-丙烯腈均聚物,钠盐或聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸钠)或聚(2-丙烯酰胺-co-2-丙酸,钠盐);淀粉-g-聚(2丙烯酰胺-co-2-丙酸,混合的钠盐和铝盐);淀粉-g-聚(2-丙烯酰胺-co-2-丙酸,钾盐);聚(2-丙烯酰胺-co-2-丙酸,钠盐);聚-2-丙酸,钠盐;淀粉-g-聚(丙烯腈)或聚(2-丙烯酰胺-co-丙烯酸钠);淀粉/丙烯腈共聚物;丙烯酰胺和丙烯酸钠的交联共聚物;丙烯酰胺/聚丙烯酸钠交联聚合物;阴离子聚丙烯酰胺;淀粉接枝的聚丙烯酸钠;丙烯酸聚合物,钠盐;交联的聚丙烯酸钾/聚丙烯酰胺共聚物;聚丙烯酸钠;超吸收性聚合物层压材料和复合材料;交联的聚丙烯酸的部分钠盐;聚丙烯酸钾,轻度交联;聚丙烯酸钠,轻度交联;聚丙烯酸钠;聚(丙烯酸钠)均聚物;聚丙烯酰胺聚合物、角叉菜胶、琼脂、海藻酸、瓜尔胶及其衍生物以及结冷胶;具体的超吸收性聚合物包括丙烯酰胺和丙烯酸钾的交联共聚物。
4. 如权利要求1所述的方法,其中所述超吸收性聚合物是淀粉-g-聚(2-丙烯酰胺-co-2-丙烯酸)或其盐。
5. 如权利要求1所述的方法,其中所述氧化还原催化体系包含铈(+4)盐,优选硝酸铈铵;过硫酸铵;过硫酸钠;过硫酸钾;过氧化亚铁;硫酸亚铁铵-过氧化氢;L-抗坏血酸以及高锰酸钾-抗坏血酸。
6. 如权利要求1所述的方法,其中所述氧化还原催化体系包含过硫酸铵、过氧化氢和抗坏血酸。
7. 如权利要求1所述的方法,其中所述接枝聚合还包括交联剂。
8. 如权利要求1所述的方法,其中所述交联剂选自甘油酯;双环氧化合物;二缩水甘油酯;环己二酰胺(cyclohexdiamide);亚甲基双-丙烯酰胺;双-羟基烷基酰胺,优选双-羟基丙基己二酰胺;甲醛,例如脲醛和三聚氰胺-甲醛树脂;异氰酸酯,包括二异氰酸酯或三异氰酸酯;环氧树脂。
9. 如权利要求1所述的方法,其中所述接枝聚合在室温下进行。
10. 如权利要求1所述的方法,其中所述方法以连续过程或分批过程进行。
11. 如权利要求1所述的方法,其中所述超吸收性聚合物的水吸收能力的范围为500g/g至900g/g。
12. 一种提高超吸收性聚合物的水吸收能力的方法,其中所述超吸收性聚合物通过在室温下、在氧化还原催化体系存在下将单体接枝聚合到淀粉上来生产。
13. 通过如前述权利要求中任一项所述的方法生产的超吸收性聚合物,其水吸收能力的范围为500g/g-900g/g。

制备超吸收性聚合物的过程

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备具有高流体吸收性的超吸收性聚合物的过程。本发明还涉及一种包含所述超吸收性聚合物的组合物及其用于吸收含水流体的用途,例如在农业产业中。

背景技术

[0002] 超吸收性聚合物吸收数倍于其重量的水或流体。超吸收性聚合物(SAP)改善了土壤中水的供应,并且因此用于农业中。各种超吸收性聚合物是本领域已知的。此类超吸收性聚合物可以由聚丙烯酰胺共聚物、交联羧甲基纤维素、聚乙烯醇共聚物、交联聚环氧乙烷、淀粉接枝的聚丙烯腈共聚物等制成。已知在盐的存在下,大多数超吸收性聚合物的水吸收率显著降低。已知掺入土壤的超吸收性聚合物或与肥料混合的那些由于土壤或肥料中存在盐而使吸收能力降低。已经进行了研究来研究此类盐的作用,例如Daniel C.Bowman, Richard Y.Evans, and J.L.Paul., J.Amer.Soc.Hort.Sci.May 1990 115:382-386, Fertilizer Salts Reduce Hydration of Polyacrylamide Gels and Affect Physical Properties of Gel-amended Container Media中所进行的那些。该论文讨论了当与盐混合时聚合物吸收能力的降低。观察到可溶性盐显著影响亲水性聚丙烯酰胺凝胶的吸收。

[0003] 农业需要使用许多化合物,以确保良好的产量和健康的作物。加入至土壤的大多数肥料和养分是以某种方式有助于作物改良的盐。土壤中也天然存在盐,这也有助于增加土壤的盐度。在易于干旱的地区和其中水管理是必需的地区,土壤中的盐度较高,因为缺乏冲走这些盐所需的水。在此类土壤中,在缺乏水的情况下或在需要水管理的情况下或甚至在将正盐加入至土壤的情况下,加入超吸收性聚合物不会产生所需效果,即增加水利用率。在超吸收性聚合物周围环境中的盐影响聚合物的执行能力。

[0004] 此类超吸收性聚合物的已知制备过程包括通过反相悬浮聚合的过程以及通过水溶液聚合的过程。US 7459501公开并且要求保护一种制备SAP的过程,其中通过在170°F下、在热引发剂(如过硫酸铵)存在下,在淀粉上接枝聚合单体来制备SAP。

[0005] US 8507607公开了一种在催化剂存在下使碳水化合物与一种 α, β -不饱和羧酸衍生物接枝聚合的连续过程,其中聚合是在基本绝热条件下的热引发聚合。W02019/011793涉及一种生产超吸收性聚合物颗粒的过程,其包括表面后交联,将表面后交联的超吸收性聚合物颗粒分级,使用辊式破碎机使分离的过大尺寸部分解聚,并且在表面后交联的超吸收性聚合物颗粒的分级之前回收破裂的过大尺寸部分或将破裂的过大尺寸部分回收至表面后交联的超吸收性聚合物颗粒的分级中。

[0006] 因此,本领域需要制备颗粒形式的超吸收性聚合物的简单并且工业上可实施的过程。因此,本发明通过克服SAP制备期间所面临的问题,为制备超吸收性聚合物提供了一种可行并且经济的途径。令人惊讶地发现,本发明提供了具有所需性能的超吸收性聚合物,具体地,超吸收性聚合物的颗粒对含水流体具有高吸收能力和保持性能。

发明内容

[0007] 在一方面,本发明提供了一种制备超吸收性聚合物的过程。

[0008] 本发明的另一方面提供了一种生产超吸收性聚合物的有效方法,其显示出生产能力的提高,是简单、成本有效和环境友好的技术。

[0009] 本发明的另一目的是提供一种具有高水吸收能力的超吸收性聚合物。

[0010] 在另一方面,本发明提供了一种制备超吸收性聚合物的过程,其包括在氧化还原催化体系存在下,在淀粉上接枝聚合单体。

[0011] 在另一方面,本发明提供了一种制备超吸收性聚合物的过程,其包括在室温下、在氧化还原催化体系存在下,在淀粉上接枝聚合单体。

[0012] 在另一方面,本发明提供了一种制备超吸收性聚合物的过程,其包括使用包含过硫酸铵、过氧化氢和抗坏血酸的氧化还原催化体系在多糖上接枝聚合丙烯酸化合物的单体。

[0013] 在另一方面,本发明提供了一种制备多糖-g-聚(2-丙烯酰胺-co-2-丙烯酸)或其盐的过程。

[0014] 在另一方面,本发明提供了一种制备淀粉-g-聚(2-丙烯酰胺-co-2-丙烯酸)或其盐的过程。在另一方面,本发明提供一种生产超吸收性聚合物的方法,其包括:

[0015] a) 在氧化还原催化体系和交联剂存在下,在多糖表面上接枝聚合单体,以形成共聚物,以及

[0016] b) 中和共聚物,以获得颗粒状超吸收性聚合物。

[0017] 在一方面,本发明提供了超吸收性聚合物,其颗粒大小的范围例如为7500微米至75微米,其为约3目至200目。

[0018] 在一方面,本发明提供了超吸收性聚合物,其水吸收能力的范围为200-2000g/g。

[0019] 通常,超吸收性聚合物的水吸收能力可以通过本领域已知的方法测量,并且在H.Omidiana et al., Polymer 40 (1999) 1753-1761中公开了一种此类方法。

[0020] 在另一方面,本发明提供了淀粉接枝的聚丙烯酸/丙烯酰胺,其具有范围为500g/g至980g/g、优选650g/g至800g/g的高水吸收能力。

[0021] 在一方面,本发明提供了一种组合物,其包含至少一种由本发明生产的超吸收性聚合物。

[0022] 在一方面,本发明提供了一种组合物,其包含至少一种本发明的超吸收性聚合物以及任选的至少一种植物有利的添加剂。

[0023] 在一方面,本发明提供了一种多包装农业产品,其包括:

[0024] i) 包含至少一种本发明的超吸收性聚合物以及任选的至少一种植物有利的添加剂的容器。

[0025] ii) 指导使用者将内容物管理到场所的指导手册。

[0026] 在一方面,本发明提供了一种提高超吸收性聚合物的水吸收能力的方法,该方法包括使由本发明生产的超吸收性聚合物与一块土壤接触。

[0027] 在另一方面,本发明提供了一种由本方法生产的超吸收性聚合物,其水吸收能力的范围为500g/g至980g/g。

具体实施方案

[0028] 在本说明书的上下文中,下面每个术语或短语将包括以下含义:

[0029] 为了以下详细描述的目的,应理解,本发明可以采取各种替代变化和步骤顺序,除非在明确地相反指定的情况下。此外,除了在任何操作实例中,或在另外指出的情况下,表示例如说明书中所用的材料/成分数量的所有数字应理解为在所有情况下由术语“约”修饰。因此,在详细描述本发明之前,应理解,本发明不限于特定示例性系统或过程参数,当然其可以变化。还应理解,本文所用的术语仅用于描述本发明的特定实施方案的目的,而不旨在以任何方式限制本发明的范围。本说明书中任何地方的实例(包括本文所讨论的任何术语的实例)的使用仅是说明性的,并且决不限制本发明或任何示例性术语的范围和含义。同样,本发明不限于本说明书中给出的各种实施方案。除非另有定义,否则本文所用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员的通常理解相同的含义。在冲突的情况下,以本文件(包括定义)为准。

[0030] 本领域技术人员将认识到,本文公开的方法和组合物可以在没有所述的一个或多个具体细节的情况下实施,或者用其他方法、组分、材料等实施。在一些情况下,没有详细示出或描述公知的材料、组分或方法步骤。此外,所述方法步骤、组合物等可以以任何合适的方式组合在一个或多个实施方案中。还将容易理解的是,如本文总体上所述的实施方案的方法和组合物可以按多种不同的配置进行安排和设计。

[0031] 如对本领域技术人员是显而易见的,结合公开的实施方案描述的方法的步骤或行动的顺序可以改变。因此,详细描述中的任何顺序仅用于说明性目的,并不意味着暗示所需的顺序。

[0032] 必须注意,除非内容另有明确规定,否则如在本说明书中所用的,单数形式“一个”、“一种”和“该(the)”包括复数指代。术语“优选的(preferred、preferably)”是指在某些情况下可以提供某些益处的本发明的实施方案。

[0033] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”、“涉及”等应理解为开放式的,即指包括但不限于。如本文所用,术语“室温”是指例如15℃至40℃、15℃至30℃、15℃至24℃、16℃至21℃、20℃至30℃、30℃至35℃的温度。此类温度可以在+5℃至-5℃之间变化。

[0034] 如本文所用的术语“SAP”是指超吸收性聚合物。

[0035] 如本文所用的术语“水吸收”是指当超吸收性聚合物暴露于水时吸收水的性能。水吸收能力(WAC)由将水或水溶液加入至材料、随后筛分并且定量筛网中凝胶材料保持的水组成。

[0036] 在下文所述的任何方面或实施方案中,短语“包括(comprising)”可以由短语“由…组成”或“本质上由…组成”或“基本上由…组成”或“含有”代替。在这些方面或实施方案中,所述组合或组合物包含或包括其中列举的具体组分或其中未具体列举的佐剂或赋形剂,或由或本质上由或基本上由其组成。术语“超吸收性聚合物”或“SAP”或“聚合物凝胶”是指水溶胀性聚合物,其能够在水溶液中吸收多倍于其重量的水。不希望受理论束缚,术语“超吸收性聚合物”也应用于吸收水以及解吸所吸收的水的聚合物。超吸收性聚合物可以选自但不限于水溶胀性或水吸收或保水性聚合物,例如在水存在下溶胀而不溶解并且可以在水中吸收至少10倍、100倍、1000倍或更多倍于其重量的交联聚合物。

[0037] 术语“氧化还原催化体系”在本文中是指包括过硫酸铵、过氧化氢和抗坏血酸的催

化体系。

[0038] 在一方面,本发明提供了一种生产超吸收性聚合物的方法。

[0039] 在一方面,本发明提供了一种制备超吸收性聚合物的过程,其包括在氧化还原催化体系存在下接枝聚合丙烯酸单体和多糖。

[0040] 在实施方案中,该过程包括将单体接枝聚合到淀粉上,以形成淀粉接枝共聚物,其中单体包括至少一种 α , β -不饱和腈或羧酸衍生物。通常,单体选自丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、丙烯酸乙酯、丙烯酸钾、其衍生物或其混合物。

[0041] 本发明中所用的单体的实例包括但不限于丙烯酸或甲基丙烯酸、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺、磺酸(例如2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸(AMPS)、乙烯基磺酸)、丙烯酸酯(例如丙烯酸乙酯和丙烯酸钾)。

[0042] 在一个实施方案中,单体是丙烯酸。

[0043] 在另一实施方案中,单体是丙烯酸和丙烯酰胺的混合物。

[0044] 在可替代的应用中,丙烯酸可以接枝聚合到淀粉或其他多糖上,而无需丙烯酰胺的帮助。

[0045] 在实施方案中,多糖是超吸收性聚合物。

[0046] 在实施方案中,超吸收性聚合物是淀粉基超吸收性聚合物。

[0047] 在一个实施方案中,超吸收性聚合物是Zeba™。

[0048] 在实施方案中,多糖是淀粉。

[0049] 上述方法中所用的淀粉包括淀粉、面粉和粗粉。例如,淀粉包括天然淀粉(例如,玉米淀粉(纯食物粉末(Pure Food Powder),由A.E.Staley制造)、蜡质玉米淀粉(Waxy 7350,由A.E.Staley制造)、小麦淀粉(Midsol 50,由中西部谷物加工公司(Midwest Grain Products)制造)、马铃薯淀粉(Avebe,由A.E.Staley制造))、糊精淀粉(例如,Stadex 9,由A.E.Staley制造)、葡聚糖淀粉(例如,Grade 2P,由Pharmachem Corp.制造)、玉米粗粉、去皮丝兰根、未去皮丝兰根、燕麦粉、香蕉粉以及木薯粉。淀粉可以糊化,以提供最佳的吸收性。示例性淀粉是糊化的玉米淀粉。此外,根据一个实施方案,淀粉与单体的摩尔比在约1:1和约1:7之间的范围内。

[0050] 在可替代的实施方案中,可以使用其他多糖(例如纤维素)代替淀粉。因此,之前所述的单体可以接枝聚合到纤维素上用于农业应用。

[0051] 在实施方案中,氧化还原催化体系可以包含引发剂,例如铈(+4)盐,例如硝酸铈铵;过硫酸铵;过硫酸钠;过硫酸钾;过氧化亚铁;硫酸亚铁铵-过氧化氢;L-抗坏血酸;以及高锰酸钾-抗坏血酸。可以使用本领域技术人员已知的其他合适的引发剂,例如可替代的过硫酸盐和过氧化物,以及钒、锰等。所用的引发剂的量可以基于所选择的引发剂、所选择的单体和所选择的淀粉而变化。可以在室温下在单个或多个步骤中加入引发剂。

[0052] 在一个实施方案中,制备超吸收性聚合物的过程包括在氧化还原催化体系存在下,将单体接枝聚合到淀粉上,以在室温下形成淀粉接枝共聚物。

[0053] 在另一实施方案中,制备超吸收性聚合物的过程包括以下步骤:

[0054] a) 在氧化还原催化体系存在下,将单体接枝聚合到淀粉上,以形成淀粉接枝共聚物;

[0055] b) 中和淀粉接枝共聚物,以及

[0056] c) 分离颗粒状超吸收性聚合物。

[0057] 在一个实施方案中,在室温下、在氧化还原催化体系存在下,将单体接枝聚合到淀粉上。

[0058] 接枝聚合的过程还包括交联剂。

[0059] 交联剂的实例包括:甘油酯;双环氧化合物;二缩水甘油酯;环己二酰胺(cyclohexdiamide);亚甲基双-丙烯酰胺;双-羟基烷基酰胺(bis-hydroxyalkylamide),例如双-羟基丙基己二酰胺;甲醛,例如脲醛和三聚氰胺-甲醛树脂;异氰酸酯,包括二异氰酸酯或三异氰酸酯;环氧树脂,通常在碱催化剂存在下;及其衍生物和混合物。

[0060] 在一方面,本发明提供了一种制备超吸收性聚合物的过程,其包括在室温下、在氧化还原催化体系和交联剂的存在下,接枝聚合丙烯酸单体和多糖。

[0061] 在实施方案中,氧化还原催化体系包含过硫酸铵、过氧化氢和抗坏血酸。

[0062] 在实施方案中,交联剂为亚甲基双-丙烯酰胺。

[0063] 在实施方案中,制备超吸收性聚合物的过程是分批过程或连续过程。

[0064] 有利地,过程中所用的催化体系有助于在室温下实现聚合,并且为产物提供更好的水吸收能力和强度。

[0065] 与本发明相关的另一个优点是完全避免了用于热引发的催化系统的加热和冷却所需的功用,这导致该过程在工业规模上的成本降低。

[0066] 在实施方案中,一旦形成了淀粉接枝共聚物,就可以将淀粉接枝共聚物的pH调节至特定农业应用所需的值。根据土壤的类型和所得SAP将应用于作物的类型,可能需要可替代的pH值。对于大多数农业应用,所得pH通常为约6.0至约8.0,优选7.0。

[0067] 在实施方案中,使用氢氧化钾、甲醇钾或其混合物进行淀粉接枝共聚物的中和。

[0068] 在一个实施方案中,中和后,然后可以分离淀粉接枝共聚物。在一个示例性方法中,用溶剂(例如乙醇)洗涤出来的聚合物的中和的团状物,以获得颗粒状产品。

[0069] 在一个示例性方法中,通过在双螺杆反应器中以连续方式与溶剂(例如甲醇)混合,将出来的聚合物的中和的团状物制粒,以获得SAP产品颗粒。

[0070] 例如,SAP产品的颗粒大小可以小于约200目。理想的颗粒大小可以取决于预期的具体农业应用。在将淀粉接枝共聚物直接沉积至土壤中的农业应用的一个实施方案中,颗粒大小可以小于50目,更特别地在约5目和50目之间、或在约5目和25目之间、或在约8目和约25目之间。

[0071] 在另一方面,本发明提供了一种提高超吸收性聚合物的水吸收能力的方法,该方法包括使由本发明生产的超吸收性聚合物与一块土壤接触。通常,超吸收性聚合物产品可以与溶剂(例如水)混合,以形成浆料。所得浆液可以应用于农业培养基(例如植物、根、种子、幼苗),或直接应用于将要种植植物、根、种子或幼苗中的一者的土壤。

[0072] 在实施方案中,可以将肥料或微量营养素加入至SAP产品。

[0073] 由上述方法制成的SAP的农业应用可以导致种子萌发和/或开花更早、灌溉需求减少、繁殖增加、作物生长增加、作物产量增加以及土壤结皮减少。因此,由本文公开的方法制成的SAP对于在大规模农业应用中形成和使用SAP是理想的。

[0074] 本发明的优点还在于在未经受塑化条件的情况下保持所需的水吸收性能。

[0075] 应理解,说明书和实例是说明性的,而不是对本发明的限制,本领域技术人员将可以想到在本发明的精神和范围内的其他实施方案。其他实施方案也可以在本发明的范围内实践。以下实施例说明了本发明,但绝不旨在限制权利要求的范围。

[0076] 实施例1

[0077] 分批过程

[0078] 在均化器中将淀粉(82g)置于水(700g)中1小时。然后将所得物质转移至反应釜中。在25℃-30℃下搅拌反应混合物并加入丙烯酸(82g,100%),随后加入丙烯酰胺(41g)、亚甲基双丙烯酰胺(200mg)和过硫酸铵(200mg)的混合物。向反应混合物中加入过氧化氢(160mg)和抗坏血酸溶液(100mg,在3ml水中)。搅拌粘稠物质1hr,然后用氢氧化钾溶液中和至pH 7.2。

[0079] 通过用甲醇(3.0kg)搅拌来洗涤团状物,以得到颗粒状产品。

[0080] 重量—260g,产率—97%,水分含量6%-7%

[0081] 水吸收能力:562g/g

[0082] 实施例2

[0083] 连续过程

[0084] 在均化器中将淀粉(82g)置于水(700g)中1小时。向所得物质中加入丙烯酸(82g),随后加入丙烯酰胺(41g)、亚甲基双丙烯酰胺(200mg)、过硫酸铵(200mg)和过氧化氢(160mg)。在25℃下,将该混合物以38.1ml/min的速率引入连续双螺杆反应器中。通过另一个端口,将抗坏血酸溶液(0.0031M)以10ml/min的进料速率同时引入至反应器。从反应器中出来的材料在中和室中逐渐中和,其中氢氧化钾溶液以7ml/min的速率进料。然后通过另一个双螺杆反应器中以连续方式与甲醇混合,将出来的中和的团状物制粒。

[0085] 重量—260g/h,产率—97%,水分含量6%-7%

[0086] 水吸收能力:540g/g

[0087] 实施例3

[0088] 在均化器中将82g淀粉置于700g水中1hr。然后将所得物质转移至装有带状桨叶的反应器中。在25-30℃下搅拌反应混合物并加入82g(100%)丙烯酸,随后加入41g丙烯酰胺、200mg亚甲基双丙烯酰胺和200mg过硫酸铵的混合物。然后加入160mg过氧化氢。加入100mg(在3ml水中)抗坏血酸溶液。搅拌粘稠物质1-1.5hr,然后用KOH溶液中和至pH 7.2。通过用甲醇(3.0kg)搅拌来洗涤团状物,以得到颗粒状产品。

[0089] 重量—200g,产率—74%,水分含量6%-7%

[0090] 水吸收能力:445g/g

[0091] 实施例4

[0092] 在不存在抗坏血酸的情况下进行反应。

[0093] 在均化器中将82g淀粉置于700g水中1hr。将所得物质转移至装有聚四氟乙烯涂层的叶片的反应釜中。在25℃-30℃下搅拌反应混合物并加入82g(100%)丙烯酸,随后加入41g丙烯酰胺、100mg亚甲基双丙烯酰胺和200mg过硫酸铵的混合物。然后加入160mg的过氧化氢,并搅拌2小时。甚至在2hr后也没有发生聚合。

[0094] 实施例5

[0095] 在均化器中将82g淀粉置于700g水中1hr。然后将所得物质转移至反应釜中。搅拌

反应混合物并加入82g (100%) 丙烯酸,随后加入41g丙烯酰胺、50mg亚甲基双丙烯酰胺和200mg过硫酸铵的混合物。然后在搅拌下加入160mg的过氧化氢。加入100mg (在3ml水中) 抗坏血酸溶液。搅拌粘稠物质1hr,然后用KOH溶液中中和至pH 7.2。用甲醇 (3.0kg) 洗涤团状物,以得到颗粒状产物。

[0096] 重量:240g (产率—92%),水分含量6%-7%

[0097] 水吸收能力:265g/g

[0098] 实施例6

[0099] 在均化器中将82g淀粉置于700g水中1hr。然后将所得物质转移至反应釜中。搅拌反应混合物并加入82g丙烯酸,随后加入41g丙烯酰胺、100mg亚甲基双丙烯酰胺和200mg过硫酸铵的混合物。然后在搅拌下加入160mg过氧化氢。加入100mg (在3ml水中) 抗坏血酸溶液。搅拌粘稠物质1hr,然后用KOH溶液中中和至pH 7.2。用甲醇 (3.0kg) 洗涤团状物,以得到颗粒状产物。

[0100] 重量:256g,水分含量6%-7%

[0101] 水吸收能力:780g/g

[0102] 实施例7

[0103] 在均化器中将82g淀粉置于700g水中1hr。然后将所得物质转移至反应釜中。在25°C-30°C下搅拌反应混合物并加入82g丙烯酸,随后加入41g丙烯酰胺、100mg亚甲基双丙烯酰胺和240mg AIBA (2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐)的混合物。随后在搅拌下加入160mg的过氧化氢。加入100mg (在3ml中) 抗坏血酸水溶液。搅拌稠物质1hr,然后用KOH溶液中和直至pH 7.2。用甲醇 (3.0kg) 洗涤团状物,以得到颗粒状产物。

[0104] 重量259g (产率>98%),水分含量6%-7%

[0105] 水吸收能力:700g/g。

[0106] 实施例8

[0107] 连续过程

[0108] 在均化器中将1207g淀粉置于11666g水中1hr。向该所得物质中加入1839g的丙烯酸,随后加入7.67gm四甘醇二丙烯酸酯、0.345gm AIBA (2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐)和0.16gm过氧化氢。在30°C-32°C下,将该混合物以38.1ml/min的速率引入连续双螺杆反应器中。通过另一个端口,以10ml/min的进料速率同时引入抗坏血酸溶液(3.658gm,溶于5升水中)。将反应器保持在惰性气氛下,氮气缓慢鼓泡。从反应器中出来的材料在下一个中和室中逐渐中和,其中22.5%氢氧化钾溶液以7ml/min的速率进料。

[0109] 然后通过另一个双螺杆反应器中以连续方式与甲醇混合,将出来的中和的团状物制粒并干燥。重量—520g/h,产率—95%,水分含量5%-7%。水吸收能力(WAC):540g/g。