

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 20/06 (2006.01)

A61L 15/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02805514.4

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1235922C

[22] 申请日 2002.12.17 [21] 申请号 02805514.4

[30] 优先权

[32] 2001.12.19 [33] JP [31] 385730/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/013160 2002.12.17

[87] 国际公布 WO2003/051939 英 2003.6.26

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.25

[71] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 神头照幸 石崎邦彦

审查员 梁 爽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

吸水性树脂及其制备方法

[57] 摘要

提供在制备吸水性树脂中应用水溶液聚合情况下不形成粗凝胶的方法，和在应用逆相悬浮聚合或静态聚合情况下适当控制聚合反应并稳定地进行制备的方法。制备吸水性树脂的方法中，包括如下步骤的聚合步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合，同时进行细分产生的水凝胶；或在制备吸水性树脂方法中包括下列步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合，和进行细分产生的水凝胶。或在制备吸水性树脂方法中包括下列步骤的聚合步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合，同时获得细分的水凝胶。调节水溶性不饱和单体，使之含有 11-1,000 重量 ppm(相对于单体)的糠醛。

1. 一种制备吸水性树脂的方法，包括如下步骤的聚合步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸和/或其盐的水溶性不饱和单体水溶液的聚合，同时通过对产生的水凝胶进行细分来获得细分的水凝胶，所述方法的特征在于水溶性不饱和单体包含相对于单体的 11-1,000 重量 ppm 的糠醛。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述涉及交联的聚合反应是水溶液聚合，在具有剪切力的聚合反应器中进行聚合反应同时获得产生的细分的水凝胶。

3. 一种制备吸水性树脂的方法，包括如下步骤的聚合步骤：  
10 进行涉及交联的包含丙烯酸和/或其盐的水溶性不饱和单体水溶液的逆相悬浮聚合，其中，所述单体水溶液以颗粒形式分散在疏水性有机溶剂中；

在所述悬浮聚合的同时获得产生的细分的水凝胶，所述方法的特征在于水溶性不饱和单体包含相对于单体的 11-1,000 重量 ppm 的糠醛。

4. 如权利要求 1 或 3 所述的方法，其特征在于所述聚合步骤产生的细分的水凝胶的重均粒径为 0.3-4 毫米，粒径不小于 10 毫米的粗凝胶颗粒的比例不大于细分的水凝胶的 5 重量%。

5. 如权利要求 1 或 3 所述的方法，其特征在于所述水溶性不饱和单体还包含过渡金属。

6. 一种制备吸水性树脂的方法，包括下列步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸和/或其盐的水溶性不饱和单体水溶液的聚合，和进行细分产生的水凝胶，所述方法的特征在于：

(A) 水溶性不饱和单体包含相对于单体的 11-1,000 重量 ppm 糠醛；

(B) 在不低于 30°C 温度下引发聚合反应；

(C) 产生的细分的水凝胶的重均粒径为 0.3-4 毫米，粒径不小于 10 毫米的粗凝胶颗粒的比例不超过细分的水凝胶的 5 重量%。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述水溶性不饱和单体还包含过渡金属。

8. 一种制备吸水性树脂的方法，包括下列步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸和/或其盐的水溶性不饱和单体水溶液的聚合，和进行细分产生的水凝胶，所述方法的特征在于：

(A) 水溶性不饱和单体包含相对于单体的 11-1,000 重量 ppm 糠醛；

(B)所述水溶性不饱和单体还包含过渡金属;

(C)产生的细分的水凝胶的重均粒径为 0.3-4 毫米, 粒径不小于 10 毫米的粗凝胶颗粒的比例不超过细分的水凝胶的 5 重量%。

9. 如权利要求 6 或 8 所述的方法, 其特征在于所述涉及交联的聚合反应是水  
5 溶液聚合, 在移动带上静态聚合后通过细分获得产生的细分的水凝胶。

10. 如权利要求 1、3、6 和 8 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于所述聚合步骤是一连续聚合步骤, 涉及连续提供水溶性不饱和单体水溶液和连续排出产生的水凝胶。

11. 如权利要求 1、3、6 和 8 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于所述  
10 水溶性不饱和单体水溶液的浓度不小于 40 重量%。

12. 如权利要求 1、3、6 和 8 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于所述水溶性不饱和单体水溶液的聚合反应在不低于 40℃下引发。

13. 如权利要求 1、3、6 和 8 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于所述水溶性不饱和单体水溶液还包含除糠醛外的醛类化合物。

14. 如权利要求 1、3、6 和 8 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于所述  
15 水溶性不饱和单体水溶液还包含甲氧基苯酚。

15. 一种吸水性树脂, 通过如权利要求 1、3、6 和 8 中任一权利要求所述的方法获得, 所述吸水性树脂在 4.9kPa 负荷下对生理盐水的吸收能力不小于 20g/g。

16. 一种卫生制品, 包含如权利要求 15 所述的吸水性树脂。

## 吸水性树脂及其制备方法

## 5 技术领域

本发明涉及吸水性树脂的制备方法。更具体而言，本发明涉及制备吸水性树脂的方法，该方法包括如下步骤的聚合步骤，进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体在水溶液中的聚合；同时对制得的水凝胶进行细分，该方法中，通过进行凝胶的均匀细分散，提高了各种性能、聚合速度和干燥速度。

10

## 背景技术

近年来，具有优良吸水性的吸水性树脂得到研究并广泛用于一次性用途，作为吸水制品(如一次性尿布和卫生巾)，以及在农业和园艺领域中的保水剂和工程领域的固水材料。

15

上述吸水性树脂由微交联的亲水性聚合物制成可水溶胀和水不溶的。通常，按照其制备方法，通过包括下列步骤的方法获得为粉末的吸水性树脂：对水溶性不饱和单体如丙烯酸进行聚合反应；在聚合反应期间或之后交联制得的聚合物。因此，至今已提出许多用于获得粉末吸水性树脂的聚合方法(如逆相悬浮聚合、水溶液聚合、还有涉及在溶剂中沉淀聚合物的沉淀聚合、涉及基本上在没有溶剂存在下的聚合的本体聚合以及涉及在气相进行聚合的喷雾聚合)。这些聚合方法中，从性能和控制聚合反应的容易性考虑，主要采用水溶液聚合和逆相悬浮聚合。

20

25

逆相悬浮聚合是涉及在疏水性有机溶剂中分散以粒径约为 1-0.1mm 的颗粒形式的单体水溶液的聚合方法，这种聚合方法的优点是能在聚合反应同时获得具有产物粒径的凝胶颗粒(如，在美国专利 4,093,776、4,367,323、4,446,261 和 4,683,274 的说明书中所述，尤其参考下面的专利文献 1)。

然而，对分散在大量溶剂中进行的逆相悬浮聚合反应，很难控制聚合温度。尤其是浓度提高时(例如，单体水溶液浓度不小于 40 重量%)的聚合反应期间有爆炸的危险。因此，存在扩大规模时不能充分提高生产率的问题。

另外，水溶液聚合反应是涉及不使用分散性溶剂来聚合单体水溶液的方法，这种方法由于可仅使用水进行聚合反应，而在成本、生产率和产品安全方面占优势。这些水溶液聚合反应还可大致分成涉及静态聚合法如带式聚合(例如，美国专

30

利 6,174,978 和 4,857,610 中所述,尤其可参考下面的专利文献 2),和涉及用诸如捏合器进行搅拌同时进行聚合反应(搅拌聚合)的方法。上述水溶液聚合不同于逆相悬浮聚合,获得的是尺寸远大于产物粒径的凝胶块。因此,为了干燥和生产必须对凝胶进行细分。当使用具有剪切力的聚合装置(捏合器)作为上述搅拌聚合的聚合反应器时,可以在聚合反应同时细分凝胶。所以,不需要聚合后的凝胶细分步骤,并且凝胶的比表面积在聚合期间较大。因此,搅拌聚合具有易除去聚合反应热和生产率高的优点。

上述使用诸如捏合器进行的搅拌聚合是制备吸水性树脂的一种方法,它包括如下步骤的聚合步骤:向有剪切力的聚合反应器中提供水溶性不饱和单体水溶液,进行涉及交联的聚合反应;同时细分产生的水凝胶(例如,在下面文献中列举的:美国专利 4,625,001、4,985,514 和 5,124,416(Nippon Shokubai Co., Ltd. 申请);和 WO 01/38402 的专利和美国专利 5,149,750、4,769,427 和 4,873,299 的说明书(BASF 申请),尤其可参见下面的专利文献 3 和 4)。

然而,上述吸水性树脂的制备方法中,包括如下步骤的聚合步骤:进行包括交联的聚合;同时细分产生的凝胶,凝胶在聚合反应期间细分成粒径约为 1 毫米的碎片,但很多情况下,在聚合反应同时进行的凝胶细分需花费的时间比聚合反应时间长。所以,会出现这样的情况,为进行充分细分聚合反应时间不必要地延长,或由于长时间细分(剪切)凝胶而引起性能下降。

而且,以这种方式从聚合反应器排出的水凝胶通过聚合反应期间的剪切力细分成粒度为几毫米(较好约为 1-3 毫米)的颗粒凝胶,但是,聚合反应期间的细分通常难以进行完全。存在这样的情况,产生的细分的凝胶混杂有粒度大于几厘米的粗凝胶,这些粗凝胶量约为几至 10 重量%。

特别是,如果试图在引发聚合反应时升高温度,或提高水溶性不饱和单体浓度或降低吸水性树脂的提取物含量,粗凝胶副产物会增加。因此,在上述制备吸水性树脂过程中,包括如下步骤的聚合反应步骤:进行涉及交联的聚合反应;同时细分产生的凝胶,存在这样一种情况:当试图降低吸水性树脂的可提取物含量、或升高引发聚合反应时的温度或提高水溶性不饱和单体浓度,以提高生产率或性能时,存在对副产物粗凝胶的限制。

此外,细分的凝胶的干燥时间取决于其比表面积。所以,混杂有仅百分之几的粗凝胶的问题是,不仅完全细分的凝胶的干燥速度大幅度下降且需要长时间干燥,而且上述不必要的干燥引起性能下降,或干燥后的性能改变或与凝胶粒径成

比例下降。另外，存在这样的情况，上述百分之几的粗凝胶即使干燥后仍是未干燥的产物，还有这样的情况，由于未干燥产物(凝胶)与混杂的干燥产物的粘合，干燥后不能进行诸如粉碎或分级步骤(如干燥停止后的粉碎步骤或分级步骤)。

因此，对混杂细分的凝胶的粗凝胶，还提出涉及通过聚合反应后分级来除去粗凝胶的方法(例如，在诸如 JP-A-107800/1994 公报中所述，尤其可参见下面专利文献 5)和涉及干燥后对未干燥产物的分级的方法(例如，美国专利 6,291,636 的说明书所述，尤其可参见下面专利文献 6)。然而，在涉及聚合反应后除去粗凝胶或未干燥产物的上述方法中，不仅设备复杂且分级效率也低，而且引起分级的粗凝胶产生的废物并伴随废弃而降低产率的问题。

此外，对其它问题，在进行高温聚合或在过渡金属存在下聚合反应时，包括逆相悬浮聚合和静态聚合如带式聚合，存在的问题使得甚至在聚合反应之前或制备期间单体稳定性下降。另外，还存在获得的吸水性树脂着色的问题。

[专利文献 1]

美国专利 5,244,735 的说明书

[专利文献 2]

美国专利 6,241,928 的说明书

[专利文献 3]

美国专利 5,250,640 的说明书

[专利文献 4]

日本专利公报 2,966,539

[专利文献 5]

JP-A-142612/1994 的公报

[专利文献 6]

WO 00/24810

25

发明内容

发明目的

考虑到目前情况，完成本发明。即，本发明的目的是提供一种方法，它能解决了在制备吸水性树脂时进行水溶液聚合(如搅拌聚合和静态聚合)或逆相悬浮聚合情况下的上述问题。

## 发明概述

本发明人致力于研究解决上述问题。结果，发现：在制备吸水性树脂的生产方法中包括如下步骤的聚合步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合，同时进行细分产生的水凝胶；和在制备吸水性树脂方法中包括下列步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合，和进行细分产生的水凝胶；以及在制备吸水性树脂方法中包括如下步骤的聚合步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合；同时获得细分的水凝胶；通过使上述水溶性不饱和单体含 11-1,000 重量 ppm(相对于单体)糠醛，可解决了上述问题。

- 10 即，本发明制备吸水性树脂的方法包括如下步骤的聚合步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合；同时进行细分产生的水凝胶，这种制备方法的特点是水溶性不饱和单体包含 11-1,000 重量 ppm(相对于单体)糠醛。

- 15 此外，本发明另一种制备吸水性树脂的方法包括下列步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合；和进行细分产生的水凝胶，这种制备方法的特点如下：

(A)水溶性不饱和单体包含 11-1,000 重量 ppm(相对于单体)糠醛；

(B1)在不低于 30℃温度下引发聚合反应和/或(B2)水溶性不饱和单体还包含过渡金属；

- 20 (C)产生的细分的水凝胶的重均粒径为 0.3-4 毫米，粒径不小于 10 毫米的粗凝胶颗粒的比例不超过细分的水凝胶的 5 重量%。

- 此外，本发明的第三种制备吸水性树脂的方法包括如下步骤的聚合步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合；同时获得细分的水凝胶，这种制备方法的特点是水溶性不饱和单体包含 11-1,000 重量 ppm(相对于单体)糠醛。
- 25

## 发明详细描述

下面进一步详细说明本发明。

### (1)吸水性树脂

- 30 本发明中，所述吸水性树脂是一种可水溶胀和水不溶的树脂，通过在聚合物中引入交联结构获得。术语“可水溶胀”指无负荷下吸收为其自身重量基本上至

少3倍,较好5-200倍,更好20-100倍的生理盐水的能力。另外,术语“水不溶的”指基本上不溶于水,使得树脂中水提取物含量基本上不大于50重量(质量)%,较好不大于25重量%,更好不大于15重量%,最好不大于10重量%。顺便说,在下面的实施例中详细说明了这些测定方法。

5

## (2) 水不溶的不饱和单体

此外,就本发明的性能,吸水性树脂包含丙烯酸(和/或其盐)单体(并且,还较好占大部分)作为水溶性不饱和单体。大部分指相对于聚合反应使用的全部单体(除交联剂外),使用的丙烯酸和/或其盐的总摩尔百分数基本上不小于30摩尔%,  
10 较好不小于50摩尔%,更好不小于70摩尔%,最好不小于90摩尔%,特别好的基本达到100%。顺便说,水溶性不饱和单体指在室温下以基本上不小于1重量%,较好不小于10重量%,更好不小于30重量%的量溶解于水的单体。

对本发明有用的丙烯酸盐,从使用性能考虑,较好是丙烯酸单价盐(如碱金属盐、铵盐和胺盐),更好是碱金属的丙烯酸盐,最好使用选自钠盐、锂盐和钾盐  
15 的丙烯酸盐。

对吸水性树脂,聚合物的酸基团宜以20-99摩尔%,更好50-95摩尔%,最好60-90摩尔%中和率中和。对这种中和,聚合之前的单体可被中和,或聚合物在聚合反应期间或之后被中和。而且,单体中和和聚合物中和可以一起进行,但宜进行丙烯酸的中和。中和用的碱性物质的例子包括碳酸(氢)盐、碱金属氢氧化物、  
20 氨和有机胺。进行强碱处理(即,碱金属氢氧化物为宜,如氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂,最好是氢氧化钠),以更好改进可聚合性和获得更高性能的吸水性树脂。

如上所示,单体较好包括占大部分的丙烯酸和/或其盐。然而,可以一起包括其它单体或包括占大部分的其它单体。一起包含的其它单体的例子包括水溶性或疏水性不饱和单体,如共聚组分(如甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、  
25 巴豆酸、衣康酸、乙烯基磺酸、2-(甲基)丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酰氧烷基磺酸、其碱金属盐和铵盐、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基乙酰胺、(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、异丁烯、(甲基)丙烯酸月桂酯)。

30 对本发明中使用的交联方法没有特别的限制,但例子有:(a)后交联法,该方法涉及进行丙烯酸和/或丙烯酸盐聚合(如果需要,可与上述作为可共聚组分的

水溶性或疏水性不饱和单体一起),并在聚合期间或之后加入交联剂获得亲水性聚合物;(b)用自由基聚合反应引发剂的自由基交联法;(c)用诸如电子束的辐照-交联法。然而,较好的是(d)方法,涉及预先在丙烯酸和/或丙烯酸盐,或作为可共聚组分的上述水溶性或疏水性不饱和单体中加入预定量的内交联剂进行聚合,并在聚合反应同时或之后进行交联反应。无需多言,交联法(d)和交联法(a)-(c)可以一起进行。

对上述方法(d)有用的内交联剂,可使用一种或至少两种内交联剂,例如,N,N'-亚甲基二(甲基)丙烯酰胺、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚氧乙烯)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二( $\beta$ -丙烯酰氧丙酸酯)、三羟甲基丙烷三( $\beta$ -丙烯酰氧丙酸酯)、聚(甲基)烯丙氧基链烷、(聚)乙二醇二缩水甘油醚、乙二醇、聚乙二醇和甘油。顺便述及,当使用至少一种内交联剂时,考虑获得的吸水性树脂的吸收性能,较好的基本使用聚合期间有至少两个可聚合不饱和基团的化合物。

相对于上述单体组分,内交联剂用量较好在0.005-2摩尔%范围,更好为0.01-1摩尔%,最好是0.05-0.2摩尔%。内交联剂用量小于0.005摩尔%或大于2摩尔%时,不可能获得要求的吸收性能。

本发明中,在水溶性不饱和单体以水溶液状态进行处理时,上述水溶液(下面,称作水溶性不饱和单体水溶液)的单体浓度没有特别的限制,但考虑到性能宜在15-70重量%,更好在高浓度,此时特别容易引起粗凝胶。本发明宜应用例如单体浓度较好不小于20重量%,更好不小于30重量%,最好不小于40重量%。

此外,如果需要,可以一起使用除水外的溶剂,对一起使用的溶剂种类没有特别的限制。

顺便述及,当进行聚合反应时,通过加入诸如各种发泡剂、亲水性聚合物、表面活性剂、螯合剂以及吸水性树脂细粉末可改善吸水性树脂的各种性能,或吸水性树脂细粉末可循环。其具备的优点如下:在聚合反应步骤,进行涉及交联的聚合反应,同时细分产生的水凝胶,所以在聚合反应期间进行搅拌或剪切,并且这些混合也能容易地进行。

例如,作为聚合反应之前或期间加入的化合物,可加入0-5重量%(相对于单体,按固体含量计)的各种发泡剂(如碳酸(氢)盐、二氧化碳、氮、偶氮化合物、非活性有机溶剂)、0-30重量%的亲水性聚合物(如淀粉-纤维素、淀粉-纤维素的衍生物、聚乙烯醇、吸水性树脂细粉末或其凝胶)、0-1重量%的各种表面活性剂

和链转移剂(如次磷酸(盐))。

### (3) 醛类化合物(糠醛)

本发明中,在上述水溶性不饱和单体中加入包括糠醛的醛类化合物。相对于水溶性不饱和单体,糠醛加入量一般在 11-1,000 重量 ppm 范围,较好为 25-900 重量 ppm,更好为 30-600 重量 ppm,最好是 50-400 重量 ppm,特别好是 100-300 重量 ppm。顺便述及,水溶性不饱和单体重量(质量)不包括如果需要加入的诸如交联剂。

在醛类化合物(如糠醛)用量小情况(即,糠醛量小于 11 重量 ppm,进一步不大于 10 重量 ppm,更进一步不大于 5 重量 ppm,还进一步不大于 1 重量 ppm)下,抑制作为副产物的少量粗凝胶的效果(也是本发明的目的)不充分。所以,不仅聚合反应时间或干燥时间不必要地延长且引起性能变差,而且根据环境情况,存在由于干燥后仍有未干燥产品并且未干燥产品粘连,而停止干燥后的粉碎或分级步骤的情况。

此外,在包括逆相悬浮聚合反应情况下,变得难以控制聚合反应温度,且在高浓度条件(例如,单体水溶液浓度不小于 40 重量%)下聚合期间的爆炸危险性增加。特别是,使用大量有机溶剂的逆相悬浮聚合中,这种危险还会进一步增加。而且,进行高温聚合反应或在过渡金属存在下进行聚合反应的情况,在包括聚合反应之前或在单体制备期间的情况下,单体稳定性变差。

此外,在醛(如糠醛)用量太大情况下,根据环境情况,会引起性能下降。

此外,本发明中未了解的是如下涉及的机理:通过加入糠醛,观察到抑制粗凝胶的作用,并且在进行高温聚合反应或在过渡金属存在下进行聚合反应情况下,能适当控制聚合反应温度,能提高单体的稳定性。然而,假设加入醛能较好地控制如剪切、由聚合反应获得的水凝胶的粘弹性和聚合反应速度。

此外,本发明中还可以一起使用除糠醛外的醛类化合物。具体而言,上述水溶性不饱和单体的水溶液还可含有除去糠醛外的醛类化合物。

一起使用的醛类化合物的例子包括选自下列的化合物:脂族双醛、脂族不饱和醛、芳族醛和杂环醛。从本发明效果考虑,就大分子量而言,宜一起使用低分子量醛化合物,更好为有 3-20 个碳原子的醛,最好是有 3-10 个碳原子的醛化合物。宜一起用作较好的醛化合物的水溶性醛化合物选自不饱和醛、芳族醛和杂环醛。选自苯甲醛和丙烯醛的醛化合物最好单独并一起使用。

相对于水溶性不饱和单体,这些一起使用的醛化合物用量在 0-1,000 重量 ppm 范围,较好的 0.1-300 重量 ppm,更好 0.5-100 重量 ppm。此外,相对于 100 的糠醛,与作为主要组分的糠醛的重量比宜在 100 至 0 的范围,更好为 80 至 1,最好为 50 至 2。

- 5 此外,水溶性不饱和单体除上述醛类化合物外较好还包含甲氧基苯酚。具体而言,上述水溶性不饱和单体的水溶液较好还包含甲氧基苯酚。甲氧基苯酚的具体例子包括间、邻、对甲氧基苯酚,以及有至少一个取代基如甲基、叔丁基或羟基的甲氧基苯酚,但最好包含对甲氧基苯酚。甲氧基苯酚含量宜在 0-500 重量 ppm 范围,较好 5-200 重量 ppm,更好 10-160 重量 ppm,还好 20-140 重量 ppm,还更好 30-120 重量 ppm,再好 40-100 重量 ppm,特别好 50-90 重量 ppm。

本发明中,水溶性不饱和单体必须包含包括糠醛的醛类化合物,但可以(1)在制备中可将上述糠醛加入水溶性不饱和单体,或(2)使用含预定量糠醛的单体制备本发明的水溶性不饱和单体,或(3)上述两种方式一起进行。

- 15 具体而言,对上述(2),可采用含预定量糠醛的丙烯酸来制备本发明的水溶性不饱和单体。具体是,本发明中,水溶性不饱和单体较好也可以通过包括合成故意包含糠醛的丙烯酸步骤并使用制得的包含预定量糠醛的丙烯酸的方法来制备。

- 20 即,对制备丙烯酸的方法,迄今已知的工业生产方法有例如:丙烯气相氧化法、3-羟基丙腈法、高压 Reppe 法、改进的 Reppe 法、乙烯酮法、和丙烯腈水解法。上述方法中,通常采用得最多的是丙烯或丙烷的气相氧化法。然后,生产丙烯酸过程中的中间体包含诸如乙酸、甲醛、丙烯醛、丙酸、马来酸、丙酮、糠醛和苯甲醛的副产物以及杂质。

- 25 这些杂质抑制聚合反应并使聚合反应后的性能降低。所以,随后需要充分提纯这些丙烯酸中间体(粗丙烯酸)。从而尽可能多地除去抑制聚合反应的这些副产物和杂质,提纯后的丙烯酸基本上不含糠醛(小于 1 重量 ppm),可作为丙烯酸销售。然后,提纯的丙烯酸用作吸水性树脂的原料。此外,已知的方法还有,涉及在进行吸水性树脂聚合反应时通过提纯丙烯酸来除去杂质如阻聚剂和丙烯酸二聚物(如 JP-A-211934/1994 和 JP-A-031306/1991 公报以及 EP 942014 和 EP 574260 的说明书)。与上述现有技术相比,本发明的水溶性不饱和单体还宜通过包括故意  
30 包含糠醛的丙烯酸合成步骤并使用制得的包含预定量糠醛的丙烯酸的方法来制备。

此外，对丙烯酸，为丙烯酸中痕量组分的原白头翁素含量不超过 20 重量 ppm 为宜。随原白头翁素含量增加，不仅聚合反应时间(达到聚合反应峰值温度的时间)延长且残余单体增加，而且与吸水能力略增加相比，水提取物含量明显增加。，从而性能相对降低。因此，从改善吸水性树脂性质和性能考虑，丙烯酸中原白头翁素含量不大于 10 重量 ppm 为宜，更好不大于 5 重量 ppm，特别好不大于 3 重量 ppm，最好的不大于 1 重量 ppm。

#### (4) 聚合反应步骤

上述许多制备吸水性树脂方法中，用于本发明制备吸水性树脂的方法的是一种特定的聚合反应方法，即这种制备吸水性树脂的方法包括有如下步骤的聚合步骤：向有剪切力的聚合反应器中提供水溶性不饱和单体水溶液；在涉及交联的聚合反应同时进行所得的水凝胶细分。如上所述，在美国专利 4,625,001、4,985,514、5,124,416 和 5,250,640 的说明书，日本专利公报 2966539、WO 01/38402、美国专利 5,149,750、4,769,427 和 4,873,299 的说明书列举了上述聚合反应方法。

顺便述及，本发明中，在涉及交联的聚合反应同时获得的水凝胶细分指这样的过程，涉及在进行水溶液聚合反应同时将聚合的水凝胶分成至少两片，细分一般通过诸如有剪切力聚合反应器(如捏合器)中旋转桨的旋转来实施。本发明中的细分不必在聚合反应期间持续进行，并可以和静态聚合反应一起进行，在静态聚合反应中，通过停止旋转搅拌轴来停止细分。通过旋转搅拌轴，在水凝胶上施加剪切力的时间不小于聚合反应时间的 30%为宜，更好不小于 70%，最好不小于 90%。

对本发明有剪切力的聚合反应器，甚至可使用单轴搅拌装置，但搅拌装置有至少两个搅拌轴(如双臂捏合器)为佳。更好使用具有这样方式的旋转搅拌轴的装置，水溶性不饱和单体的水溶液连续供给聚合反应器，产生的水凝胶连续排出(上述中，有至少两个搅拌轴的装置)。这些装置的例子包括：有两个搅拌桨和一个排出螺杆的三轴捏合器(捏合器-ruder)、双轴挤出捏合器或掺混器。最好的装置是具有活塞流动性的连续捏合器，这是具有两个旋转搅拌轴的装置，水溶性不饱和单体的水溶液连续供给聚合反应器，产生的水凝胶连续排出。顺便述及，在上述专利文献中也列举或显示了本发明使用的聚合反应器。

而且，这些聚合反应器内表面宜涂布树脂如四氟乙烯或电解研磨来降低内表面的表面粗糙度，最好使用有不锈钢制成的内表面的聚合反应器。并且聚合反应

器的内表面和搅拌轴宜用夹套冷却或加热。反应器容积宜在 0.001-10 米<sup>3</sup> 范围, 较好 0.01-5 米<sup>3</sup>, 单体水溶液投料量宜为反应器容积的 10-90%, 更好为 20-70%。

此外, 这些聚合反应器中的旋转搅拌轴在聚合反应期间至少旋转预定时间, 然后进行水凝胶的细分。旋转速度可以恒定或变化, 或可以暂时或间歇停止。具体而言, 静态聚合和旋转聚合(剪切聚合)可以在有剪切力的聚合反应器一起进行。而且, 使用至少两个搅拌轴时, 搅拌轴可以相同方向旋转或以不同方向旋转(两种方向), 但较好的, 至少两个搅拌轴以两种方向向内旋转。此外, 两个搅拌轴的旋转速度可以相同或不同。

产生剪切作用(有剪切力)的聚合反应器的具体例子如下:

- 10 双臂捏合器(KNEADER, Kurimoto, Ltd.);
- 双臂捏合器-ruder(KNEADER-RUDER, Moriyama Co., Ltd.);
- 连续捏合器(CONTINUOUS KNEADER, Dalton Co., Ltd.);
- 桨式干燥器(PADDLE DRYER, Nara Kikai Seisakusho Co., Ltd.);
- KRC 捏合器(KURIMOTO-READCO CONTINUOUS KNEADER, Kurimoto, Ltd.);
- 15 挤出机(EXTRUDER, Kurimoto, Ltd.);
- Honda De-Airing 挤出机(HONDA DE-AIRING EXTRUDER, Honda Tekko Co., Ltd.);
- 切碎机(CHOPPER, Hiraga Kosakusho Co., Ltd.);
- Twin-Dome Gran(TWIN-DOME GRAN, Fuji Powdal Co., Ltd.); 和
- 20 Bivolak(BIVOLAK, Sumitomo Heavy Industries. Ltd.)。

而且, 在涉及交联的聚合反应同时获得的水凝胶被细分的步骤中, 由于本发明中使用了糠醛, 在聚合反应期间易于进行凝胶细分, 几乎没有形成粗凝胶(例如, 粒度不小于 1 厘米)。所以, 聚合反应宜在高温下引发和高浓度引发, 其中, 至今粗凝胶易于形成。

- 25 具体而言, 进行聚合时宜在不低于 20℃ 的温度下引发, 较好不低于 30℃, 更好不低于 40℃, 最好不低于 50℃。而且, 本发明较好应用于含水不饱和单体浓度不小于 20 重量%, 更好不小于 30 重量%, 最好不小于 40 重量%。即使上述聚合反应在高温和高浓度下引发至今易副产粗凝胶, 或即使获得低提取物含量的吸水性树脂易副产粗凝胶, 本发明仍具有可均匀地进行凝胶细分并几乎不副产粗凝胶的优点。具体而言, 本发明对制备至今易于副产粗凝胶具有低的水提取物含量的
- 30 吸水性树脂有利, 并且水提取物含量较好在上述范围, 最好不小于 15 重量%。

本发明中获得的细分的水凝胶从聚合反应器中排出，移到下一步骤。上述水凝胶具有均匀的粒径和粗凝胶量极低。重均粒径一般在 0.3-4 毫米范围，粒径不小于 10 毫米的粗凝胶比例不大于 5 重量%。

具体而言，细分水凝胶，直到水凝胶的重均粒径在 0.3-4 毫米范围为宜，更好 0.5-3 毫米，最好 0.8-2 毫米。此外，减小的粗凝胶与粒度不小于 5 厘米(不小于 1 厘米为宜)的状况有关，也认为排出的细分凝胶中粗凝胶含量不大于凝胶总量的 7 重量%为宜，较好不大于 5 重量%，更好不大于 3 重量%。最好不大于 1 重量%。至今，形成百分之几至百分数之几十的粗凝胶，但在本发明中优点是粗凝胶在任何聚合反应条件下(如温度、浓度和提取物含量)都能明显减小。

10 选择适当的聚合反应压力(聚合反应器内压)，常压、减压和加压，并可以将这些压力情况结合。较好的方式是为了降低沸点在减压蒸馏除水下进行聚合反应。然而，聚合反应较好基本上在常压下进行，因为这样易于操作。此外，上述聚合反应宜在常压气流中进行，通过蒸发除去部分聚合反应热，并使用如氮气的气流。

聚合上述单体水溶液时，可使用一种或至少两种聚合反应引发剂，如过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、氢过氧化叔丁基、过氧化氢、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2-羟基-1-苯基丙烷-1-酮、(2-hydroxy-1-phenyl-propane-1-one)、苯偶姻甲醚。而且，通过一起使用还原剂促进这些聚合反应引发剂的分解并使它们相互结合，氧化还原引发剂也可使用。上述氧化还原剂的例子包括：亚硫(氢)酸(或其盐)如亚硫酸钠和亚硫酸氢钠；L-抗坏血酸(或其盐)；还原性金属(或其盐)如亚铁盐；以及胺。然而，对它们没有特别的限制。较好应用过硫酸盐和/或过氧化氢的氧化还原聚合反应。此外，这些聚合反应引发剂或还原剂的用量一般在 0.001-2 摩尔%，较好为 0.01-0.5 摩尔%。

此外，从促进聚合反应考虑，进行聚合的上述单体水溶液较好还包含痕量的过渡金属，聚合反应最好在痕量铁存在下进行。过渡金属用量较好在 0-5 重量 ppm(按其阳离子计，相对于单体量)，更好 0.1-2 重量 ppm，最好 0.2-1 重量 ppm。过渡金属过量的情况下，残余单体和水提取物含量会增加。此外，在过渡金属很少的情况下，聚合反应速度会下降。

此外，代替使用聚合反应引发剂，可通过用活化能量的射线如辐射、电子束和紫外线辐照反应体系进行聚合反应，并且它们可以和聚合反应引发剂一起使用。顺便述及，对上述聚合反应的温度和时间没有具体的限制，可以根据诸如亲水性单体和聚合反应引发剂的种类以及反应温度适当加以确定。聚合反应一般在不高

于沸点的温度下进行 3 小时, 较好 1 小时, 更好 0.5 小时, 并且在不高 于 150℃ 峰值温度下进行, 较好在 90-120℃ 下进行。

#### (5) 其它聚合方法

5 还使用了 11-1,000 重量 ppm 糠醛的本发明也可以应用于其它特定聚合方法, 除了在具有剪切力的聚合反应器中进行细分。具体而言, 本发明可应用于高温聚合反应以及共存过渡金属的聚合反应。即, 上述 (4) 中描述的条件也可应用于下列具体聚合反应。

10 即, 本发明还提供了制备吸水性树脂的方法, 该方法包括下列步骤: 进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合反应, 和产生的水凝胶进行细分, 这一制备方法的特点是:

(A) 水溶性不饱和单体包含 11-1,000 重量 ppm(相对于单体)糠醛;

(B1) 在不低于 30℃ 温度下引发聚合反应和/或 (B2) 水溶性不饱和单体还包含过渡金属;

15 (C) 产生的细分的水凝胶的重均粒径为 0.3-4 毫米, 粒径不小于 10 毫米的粗凝胶颗粒的比例不超过细分的水凝胶的 5 重量%。

在高于常温且不低于 30℃ 温度下引发聚合反应和/或聚合反应引发剂在聚合前含有过渡金属的情况下, 单体稳定性在聚合反应之前变差。然而, 本发明由于还使用了 11-1,000 重量 ppm 糠醛解决了上述问题。使用的水溶性不饱和单体以及 20 聚合反应条件均在上述范围, 且也可应用静态聚合方法如带式聚合(美国专利 6,241,928、6,174,978 和 4,857,610 的说明书)。然而, 宜在聚合反应期间进行细分。

而且, 本发明还能有利应用于逆相悬浮聚合。

25 即, 本发明提供了制备吸水性树脂的方法, 其包括如下步骤的聚合步骤: 进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合, 同时获得细分散的水凝胶; 这种方法的特点是, 水溶性不饱和单体还包含 11-1,000 重量 ppm 的糠醛(相对于单体)。然后, 对这种聚合方法, 较好的是, 对涉及交联的聚合反应是逆相悬浮聚合, 并且本发明的制备方法包括在有机溶剂中的悬浮聚合同时获得细分的水凝胶的步骤。

30 逆相悬浮聚合是包括将单体水溶液以重均粒径约 1-0.1 毫米的颗粒形式分散在疏水性有机溶剂中的步骤, 该方法的优点是能在聚合反应同时获得具有产物粒

径的凝胶颗粒。其例子描述于美国专利 4,093,776、4,367,323、4,446,261、4,683,274 和 5,244,735 的说明书中。

本发明中,如果需要,将选自表面活性剂和保护胶体的分散剂溶解或分散在水溶性不饱和单体的水溶液中,使其包含于溶液中。特别在采用本发明逆相悬浮聚合情况下,单体水溶液包含这种分散剂使单体或聚合物以颗粒形式更均匀地分散于疏水性有机溶剂中,然后,最终获得的吸水性树脂的粒径分布变得更窄。

作为这些表面活性剂的例子,可以使用一种或至少两种分别选自下列的表面活性剂:非离子表面活性剂(如(聚氧乙烯)磷酸酯,例如聚氧乙烯辛基苯基醚磷酸酯和聚氧乙烯十三烷基醚磷酸酯(都是由 Dai-Ichi Industrial Pharmacy 生产,商品名:PLYSURF),聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯、脱水山梨(糖)醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨(糖)醇脂肪酸酯和蔗糖脂肪酸酯,和阴离子表面活性剂(如高级醇硫酸酯、烷基萘磺酸盐、烷基聚氧乙烯硫酸盐和二烷基磺基琥珀酸盐),这些表面活性剂可以块或分散加入到聚合反应体系。而且,聚合物保护胶体的例子包括乙基纤维素、乙基羟基纤维素、马来酸(马来酸酐)-乙烯共聚物、马来酸(马来酸酐)-丁二烯共聚物。其中,较好的是脂肪酸酯表面活性剂,更好是 HLB 值不小于 8 的非离子或阴离子表面活性剂。相对于水溶性不饱和单体,表面活性剂或分散剂用量一般在 0.05-10 重量%范围,较好 0.5-5 重量%。

对本发明疏水性有机溶剂,如果不与单体水溶液混溶并形成两相,对其没有特别的限制。其例子包括:脂族烃如正戊烷、正己烷、正庚烷和正辛烷;可有取代基的脂环烃如环己烷、环辛烷、甲基环己烷和萘烷;可有取代基的芳烃如苯、乙苯、甲苯和二甲苯。这些溶剂可以分别单独使用或彼此组合使用。最好是正己烷、正庚烷、环己烷、甲基环己烷、甲苯或二甲苯。疏水性有机溶剂与单体水溶液的比例宜约为 3:2 至 4:1。可以在聚合反应期间或之后加入分散剂或疏水性有机溶剂。

单体以块或分散的形式分散在这些溶剂中,然后,将分散有单体或其聚合物的溶剂较好在 40-90℃,更好在 50-80℃加热,从而使聚合反应较好进行 0.5-10 小时,更好 1-5 小时。分散期间重均粒径一般在 10-2,000 微米范围,从性能考虑,较好 100-1,000 微米,更好 200-600 微米。而且,粒径不小于 850 微米的细粉末和粒径不大于 150 微米的细粉末含量越低(具体是,上述含量各自不大于 10%,较好不大于 5%),越有利。可根据如分散剂或溶剂的种类或量、搅拌功率以及成粒进行适当调节。

还应适当控制聚合反应，并还能获得基本上不会着色的白色吸水性树脂颗粒作为令人惊奇的特性，因为本发明中实施了逆相悬浮聚合。

即，已发现，在存在 11-1,000 重量 ppm 糠醛的聚合方法中，逆相悬浮聚合有利于改善吸水性树脂的着色。当通过分散在大量溶剂中进行逆相悬浮聚合的浓度增加时(例如，单体水溶液浓度不小于 40 重量%)，规模扩大的工业生产(例如，反应器不小于 1 米<sup>3</sup>，尤其是不小于 5 米<sup>3</sup>)因聚合反应的爆炸危险而至今难以实施，且生产率一直较低。然而，上述问题也可以通过在 11-1,000 重量 ppm 糠醛存在下进行聚合反应加以解决，糠醛共存还使聚合反应期间的颗粒适当聚集(成粒)，因此，通过逆相悬浮聚合获得的吸水性树脂几乎不含细颗粒并具有受控的粒径。此外，逆相悬浮聚合的最大优点是，即使使用糠醛，吸水性树脂也不会着色，获得的是基本上为白色的吸水性树脂，即黄度指数(YI)较好为 0-10，更好 0-8，最好 0-6。顺便述及，在诸如 JP-A-322846/1999 公报中(EP 9420914 说明书)和 JP-A-071529/1999 公报中述及颜色的测定方法。

即，本发明还提供了 YI 为 0-10 的吸水性树脂，这种树脂可通过包括进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)和 11-1,000 重量 ppm(相对于单体)糠醛的水溶性不饱和单体水溶液的聚合反应步骤的方法获得。例如，通过上述逆相悬浮聚合获得上述吸水性树脂。然而，在采用水溶液聚合的情况下，也可以通过在聚合反应后用水或亲水性有机溶剂洗涤，或通过加入市场上销售的褪色剂或漂白剂来获得这种吸水性树脂。此外，上述吸水性树脂更好具备上述或下述各种性能。

20

(6) 聚合反应后的较佳步骤(聚合反应后的干燥、粉碎和表面交联)：

在聚合步骤获得的交联凝胶聚合物如果需要可用如日本专利申请 232734/2001 中列举的碎肉机或凝胶粉碎机进行细分。聚合物较好进行干燥和粉碎，如果需要进行分级。本发明的吸水性树脂具有高性能，并因此还可以在上述步骤后进一步提高。

25

本发明中，干燥是除去水含量的步骤，由干燥而下降的量(在 180℃加热 1 克粉末 3 小时)来决定的树脂固体含量调节至不小于 80 重量%为宜，更好为 85-99 重量%，更加好为 90-98 重量%，最好是 92-97 重量%。此外，对干燥温度没有特别的限制，但宜调节在 100-300℃范围，更好 150-250℃。对干燥方法，可采用许多方法，如加热干燥，热风干燥、减压下干燥、红外线干燥、微波干燥、转鼓干燥器干燥、用疏水性有机溶剂共沸脱水和用高温蒸汽的高湿度干燥，并且对干燥方法

30

没有特别的限制。然而,采用水溶液聚合时,较好的用含露点为 40-100℃,较好为 50-90℃蒸汽的气体进行热风干燥。此外,共沸脱水宜应用于逆相悬浮聚合。

对本发明方法获得的吸水性树脂的形状没有特别的限制。吸水性树脂形状可以是粉碎后的不定形状或球形粉末,或为凝胶、片、棒、纤维或薄膜形状。此外, 5 吸水性树脂可以和如纤维基材料混合或支撑在纤维基的材料上。

当吸水性树脂为粉末时,其重均粒径一般在 10-2000 微米范围,从性能来看粒径宜在 100-1000 微米,更好为 200-600 微米。而且,粒径不小于 850 微米的细粉末和粒径不大于 150 微米的细粉末含量越低(具体是,上述含量各自不大于 10 重量%,较好不大于 5 重量%),越有利。

10 随后,进一步说明本发明中的表面交联。

吸水性树脂的表面交联使聚合物中的交联结构均匀,还使吸水性树脂表面层上的部分具有高交联密度。

本发明获得的吸水性树脂具有很低的水提取物含量并具有高的吸收能力,因此,这种吸水性树脂的优点如下:能得到优良的表面交联效果,还可显示高性能。

15 在此,表面交联使树脂中的交联结构更均匀,使得表面层上的部分具有高交联密度,且用下列表面交联剂进行。表面交联剂可渗透或涂布在树脂表面。树脂的表面交联提高了负荷下吸收能力和液体渗透性。

本发明的吸水性树脂较好在负荷(4.9kPa)下对生理盐水的吸收能力不小于 20g/g,更好不小于 23g/g,最好不小于 25g/g。此外,本发明方法易于稳定制备 20 高性能的吸水性树脂,这种树脂较好具有在负荷(1.9KPa)下不小于 20g/g 的吸收能力,更好不小于 25g/g,更加好不小于 28g/g,最好不小于 32g/g;这种树脂较好具有无负荷下不小于 25g/g 的吸收能力,更好不小于 28g/g,最好小小于 32g/g。此外,认为吸水性树脂较好具有不小于  $10 \times 10^{-7}$  的液体渗透量(SFC),更好不小于  $20 \times 10^{-7}$ ,最好不小于  $50 \times 10^{-7}$ 。顺便述及,在下面的实施例中详细说明了这些测定方法。 25

对实施上述表面交联的交联剂,可使用各种试剂,但从性能考虑一般使用如多元醇化合物、环氧化物、多胺化合物或它们与卤代环氧化物的缩合产物、噁唑啉化合物、单、二或多噁唑烷酮化合物、多价金属盐、碳酸亚烷酯化合物。

在如美国专利 6,228,930、6,071,976 和 6,254,990 的说明书中具体列举了 30 本发明中使用的表面交联剂。其例子包括下列的一种或至少两种:多元醇化合物如单、二、三、四或聚乙二醇、单丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、2,3,4-三甲

基-1,3-戊二醇、聚丙二醇、甘油、聚甘油、2-丁烯-1,4-二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇和1,2-环己烷二甲醇；环氧化物如乙二醇二缩水甘油醚；多胺化合物如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、聚乙烯亚胺和聚酰胺多胺；卤代环氧化物如表氯醇、表溴醇和 $\alpha$ -甲基表氯醇；上述多胺与上述卤代环氧化物的缩合产物；碳酸亚烷酯化合物如碳酸亚乙酯；单、双或多噁唑烷酮化合物如2-噁唑烷酮；噁唑啉化合物如2-氧代四氢-1,3-oxdinene 和亚乙基双噁唑啉(ethylenebisoxazoline)；螺二氧己烷(oxetane)化合物如3-甲基-3-螺二氧己烷-3-甲醇，但对其没有特别的限制。此外，这些试剂中的至少两种可相互组合使用。为将本发明的作用最大地发挥，在这些交联剂中，较好至少使用多元醇(较好有2-10个碳原子，更好有3-8个碳原子的多元醇)。

表面交联剂用量取决于如使用的化合物以及它们的组合，相对于100重量份按照固体含量计的树脂，较好在0.001-10重量份范围，更好为0.01-5重量份。

本发明中，进行表面交联时宜使用水。然后，水的用量取决于使用的吸水性树脂的水含量，相对于100重量份吸水性树脂，一般宜在0.5-20重量份范围，更好为0.5-10重量份。此外，本发明中可使用除水外的亲水性有机溶剂。相对于100重量份吸水性树脂，亲水性有机溶剂用量较好在0-10重量份范围，更好为0-5重量份，最好为0-3重量份。从混合性和稳定性考虑，交联剂溶液温度宜调节至0℃至沸点范围，更好为5-50℃，最好10-30℃。此外，从掺混性考虑，吸水性树脂粉末在掺混之前的温度宜在0-80℃范围，更好为40-70℃。

而且，在本发明中的各种掺混方法中，较好的方法是涉及：与水和/或需要时与亲水性有机溶剂掺混；之后喷雾或滴下掺混(更好是喷雾)所得的水溶液和吸水性树脂。喷雾时液滴大小以不大于300微米为佳，更好不大于200微米。此外，已溶于水的细颗粒粉末或表面活性剂在掺混时不影响本发明效果的范围内共存。

上述掺混中使用的较好掺混设备必须能产生大的掺混性，以确保均匀混合。对本发明使用的掺混设备，可以使用各种混合设备，但较好是高速搅拌型掺混机，尤其是高速搅拌型连续掺混机。具体而言，可使用Turbulizer(商品名)和(Lodige混合器)(商品名称)。

吸水性树脂在掺混交联剂后宜进行热处理。对进行上述热处理的条件，加热温度宜在100-250℃范围，更好为150-250℃，加热时间在1分钟至2小时范围，温度和时间组合的较好例子是180℃和0.1-1.5小时，200℃和0.1-1小时。

可以用常规的干燥器或加热炉进行加热处理。干燥器例子有凹槽型混合干燥器、旋转干燥器、转盘干燥器、流化床干燥器、空气-蒸汽型干燥器和红外线干燥器。此外,如果需要,吸水性树脂可以在加热后冷却。

顺便述及,还在下列文献中还述及这些表面交联方法:各种欧洲专利如 EP 0349240、EP 0605150、EP 0450923、EP 0812873、EP 0450924 和 EP 0668080;各种日本专利,如 JP-A-242709/1995 和 JP-A-224304/1995;各种美国专利,如 5,409,771、5,597,873、5385983、5610220、5633316、5674633 和 5462972;各种国际公开专利,如 WO 99/42494、WO 99/43720 和 WO 99/42496,这些表面交联方法可应用于本发明。

10

#### (7) 本发明吸水性树脂的应用

可以在制备过程中或之后,通过加入如消毒剂、杀菌剂、香料、各种无机粉末、发泡剂、颜料、螯合剂、染料、亲水短纤维、肥料、氧化剂、还原剂、水和盐,提供本发明吸水性树脂各种功能,加入量以不大于 20 重量份为宜,更好不大于 10 重量份。加入的这些化合物的较好例子包括螯合剂、水不溶的无机粉末和/或多胺。

本发明方法易于制备吸水性树脂,这种树脂具有良好的吸收性能,在无负荷下吸收能力、负荷下吸收能力和提取物含量的综合性能上优良。这种吸水性树脂广泛应用于农业和园艺领域的保水剂、工程建筑领域的固水材料、吸湿剂、除湿剂和建筑材料,但最好应用于卫生材料如一次性尿布和卫生巾。而且,本发明吸水性树脂具备上述三方面的优良性能,因此,卫生材料一般以高浓度(如 30-100 重量%,较好 40-100 重量%,更好 50-95 重量%)使用,吸水性树脂浓度为吸水性树脂与吸水性树脂和纤维基料总量的重量比。

#### 25 较好实施方式的详细描述

下面,由下面的实施例说明本发明。但是,本发明不限于这些实施例。此外,由下面的方法测定本发明权利要求书和实施例中述及的各种性能。

##### (1) 无负荷下对生理盐水的吸收能力

按照美国专利 5,164,459 的说明书测定吸收能力。即,在非织造织物制成的袋(60×60 毫米)中均匀加入 200 毫克吸水性树脂后密封,然后浸在 100 克 0.9 重量%生理盐水中(25±3℃)。60 分钟后取出该袋,用离心分离机以 250G(250×

9.81m/sec<sup>2</sup>)脱水 3 分钟后测定该袋重量(W1(毫克))。进行同样的过程但不使用吸水性树脂,然后,测定袋重量(W2(毫克))。然后,按照下面公式计算吸收能力:

$$\text{无负荷下吸收能力 (g/g)} = (W1 - W2) / 200$$

#### (2) 水提取物含量

- 5 室温下,在 1,000 毫升去离子水中分散 500 毫克吸水性树脂,该混合物用尺寸为 40 毫米的磁力搅拌器搅拌 16 小时。之后,用滤纸(TOYO, No. 6)分离和滤出制得的溶胀凝胶。随后,用甲基乙二醇聚氨基葡萄糖(methyl glycol chitosan)和聚乙烯基硫酸钾,对从吸水性树脂流出的滤液中的水溶性聚(丙烯酸盐)进行胶体滴定,从而测定吸水性树脂的水提取物含量的重量百分数(相对于吸水性树脂)。

#### 10 (3) 残余单体

在上述(2)中搅拌 2 小时后另外制备的滤液用液体色谱进行 UV 分析,从而分析吸水性树脂中的残余单体量(重量 ppm/相对于吸水性树脂)。

#### (4) 负荷下的吸收能力

- 参见美国专利 6,228,930、6,017,976 和 6,254,990 的说明书,测定负荷下  
15 对生理盐水的吸收能力。

按照上述美国专利述及的方法,在 0.900 克吸水性树脂上施加预定负荷(4.9kPa),由平衡测定值测定在 60 分钟过程中被吸水性树脂吸收的生理盐水的重量 Wa(克)。另外,进行同样的过程但不使用吸水性树脂,测定由过滤介质而不是吸水性树脂吸收的生理盐水重量 Wb(克),作为平衡测定值的空白值,然后,按照

- 20 下面公式计算吸收能力:

$$\text{在 4.9kPa 负荷下吸收能力 (g/g)} = (W_a - W_b) / 0.900$$

#### (5) 负荷下的液体渗透性(盐水流动传导率: SFC)

- 对负荷下液体渗透性的测量方法,按照 WO 95/22356 所述,0.9 克吸水性树脂在 20g/cm<sup>2</sup>(约 1.9kPa)负荷下溶胀 1 小时,之后,测定制得的溶胀凝胶在  
25 20g/cm<sup>2</sup>(约 1.9kPa)负荷下对 0.0018M-NaCl 溶液(20-25℃)的盐水流动传导率(缩写为 SFC)。顺便述及,其单位为[cm<sup>3</sup>·s·g<sup>-1</sup>],该数值越大,液体渗透性越高。

#### (6) 峰值时间和诱导时间

- 用温度计测定单体或可聚合凝胶在聚合反应期间的温度。自加入引发剂直到温度上升所用时间(分钟)定义为诱导时间,直到聚合反应体系最高温度所用时间  
30 定义为峰值时间。

#### (7) 粗凝胶

聚合获得的细分的交联水凝胶聚合物保持在 60-80℃，水凝胶用开孔尺寸为 10 毫米并涂布四氟乙烯的格栅分级，然后测定留在格栅上的粗凝胶重量百分数(相对于水凝胶总量)。

#### (8) 水凝胶的重均粒径

- 5 水凝胶在湿状态下分级，计算其粒径分布，在对数概率纸上绘出粒径分布，来确定重均粒径(D50)。

#### (9) 吸水性树脂粉末的颜色

- 参照 JP-A-322846/1999(EP 942014 的说明书)和 JP-A-071529/1999 公报，如下测定吸水性树脂粉末的颜色。即将约 3 克获得的吸水性树脂粉末填入糊状样品台(直径 30mm)中，用光学色差仪 SZ-Σ80 COLOR MEASURING SYSTEM(Nippon Denshoku Kogyo Co. Ltd. 制造)，在设定条件(反射测定/固定的粉末-糊状样品台(30mm 直径)中/标准环形白色板 NO2 对粉末糊作为标准/30φ泛光灯管)，按色度(YI)测定吸水性树脂的表面颜色。
- 10

#### 15 实施例 1

制备浓度为 40 重量%的水溶性不饱和单体的水溶液(1)，其包含 451.7 克丙烯酸、4,780.3 克 37 重量%的丙烯酸钠水溶液、8.5481 克聚乙二醇二丙烯酸酯(平均聚乙二醇单元数：8)作为内交联剂、201.6 重量 ppm 糠醛(相对于单体按固含量计)和 275.4 克水。

- 20 将包含 201.6 重量 ppm 糠醛的上述水溶性不饱和单体水溶液(1)供给反应器，该反应器盖有一个容量为 10 升的夹套不锈钢双臂捏合机，有两个Σ形桨，作为有剪切力的聚合反应器，反应器内气氛用氮气置换 20 分钟，同时上述水溶液保持在 25℃。随后，在氮气流下通入 25℃温水，旋转桨，在该反应器中加入 22.6 克 20 重量%的过硫酸钠水溶液和 12.5 克 1.0 重量%L-坏血酸水溶液。结果，20 秒后引发聚合反应。在引发剂聚合反应同时，夹套内的温水加热至 70℃，在进行聚合反应同时剪切产生的交联水凝胶聚合物。10.5 分钟后，反应体系达到其峰值温度，自显示峰值温度 20 分钟后完成聚合反应。
- 25

按照这种方式获得的交联水凝胶聚合物(1)细分为颗粒形式，粒径不小于 10 毫米的粗凝胶颗粒比例为 0 重量%。

- 30 之后，在筛开孔尺寸为 300 微米的丝网上铺上述颗粒交联水凝胶聚合物(1)，形成约 50 毫米厚的层。随后，以 1m/sec 速度通入 170℃热风(露点：50℃)，在

其垂直方向通过水凝胶 1 小时，来热风干燥水凝胶。粉碎以此方法获得并包含颗粒干聚合物的块形干燥物，粉碎得到的产物还用筛孔尺寸为 850 微米的 JIS 标准筛进行分级，因此获得吸水性树脂粉末(1)。结果列于表 1。

## 5 实施例 2

制备浓度为 40 重量%的水溶性不饱和单体的水溶液(2)，其包含 513.6 克丙烯酸、4,544.5 克 37 重量%的丙烯酸钠水溶液、8.5481 克聚乙二醇二丙烯酸酯(平均聚乙二醇单元数：8)作为内交联剂、205.3 重量 ppm 糠醛(相对于单体按固含量计)和 393.4 克水。

10 将包含 205.3 重量 ppm 糠醛的上述水溶性不饱和单体水溶液(2)供给和实施例 1 相同的反应器，反应器内气氛用氮气置换 20 分钟，同时上述水溶液保持在 40℃。随后，通入 40℃热水，旋转桨，在该反应器中加入 22.6 克 20 重量%的过硫酸钠水溶液和 12.5 克 1.0 重量%L-坏血酸水溶液。结果，10 秒后引发聚合反应。在引发剂聚合反应同时，夹套内的温水加热至 60℃，在进行聚合反应同时剪切产生  
15 生的交联水凝胶聚合物。9.0 分钟后，反应体系达到其峰值温度，自达到峰值温度 20 分钟后完成聚合反应。

获得的交联水凝胶聚合物(2)细分为颗粒形式，粒径不小于 10 毫米的粗凝胶颗粒比例为 0 重量%。以后，按照和实施例 1 相同的方式进行干燥、粉碎和分级，因此获得吸水性树脂粉末(2)。结果列于表 1。

20

## 比较例 1

改变按照实施例 1 制备的水溶性不饱和单体的水溶液，从而制备浓度为 40 重量%的水溶性不饱和单体的比较水溶液(1)，其中糠醛量改变为 0.3 重量 ppm(相对于单体按固含量计)。

25 将包含 0.3 重量 ppm 糠醛的较的水溶性不饱和单体水溶液(1)供给实施例 1 所述的反应器。以后，按照和实施例 1 相同的方式反应器内气氛用氮气置换，同样加入过硫酸钠和 L-坏血酸。结果，10 秒后引发聚合反应。在引发剂聚合反应同时，热水加热至 60℃。8.5 分钟后，反应体系达到其峰值温度，在进行聚合反应的同时剪切产生的交联水凝胶聚合物。自显示峰值温度 20 分钟后完成聚合反应。

30 按照和实施例 1 相同的方式，产生的比较水凝胶聚合物(1)主要为粒径约 1 毫米的颗粒，但该聚合物没有充分细分并观察到其中部分为粗凝胶。粒径不小于

10 毫米的水凝胶(粗凝胶)颗粒量为总量的 8.0 重量%。

随后, 按照和实施例 1 相同的方式干燥比较的交联水凝胶聚合物颗粒(1)1 小时, 但混杂的粗凝胶未能充分干燥。干燥时间为 1 小时的情况下, 干燥后聚合物混杂有百分之几的未干燥产物, 所以, 干燥不完全。此外, 由于未干燥产物的粘  
5 合而不可能进行随后的粉碎和分级步骤。结果列于表 1。

### 比较例 2

将比较例 1 的混杂有百分之几的未干燥产物的干燥后聚合物再干燥 1 小时。具体而言, 比较的交联水凝胶聚合物颗粒(1)干燥了 2 小时, 之后按照和实施例 1  
10 相同的方式进行粉碎, 由此获得比较的吸水性树脂粉末(2)。结果列于表 1。

### 实施例 3

制备浓度为 40 重量%的水溶性不饱和单体的水溶液(3), 其包含 447.6 克丙烯酸、4,736.5 克 37 重量%的丙烯酸钠水溶液、8.4657 克聚乙二醇二丙烯酸酯(平均聚乙二醇单元数: 8)作为内交联剂、205.3 重量 ppm 糠醛(相对于单体按固含量  
15 计)和 270.5 克水。将包含 205.3 重量 ppm 糠醛的上述水溶性不饱和单体水溶液(3)供给和实施例 1 相同的反应器, 反应器内气氛用氮气置换 20 分钟, 同时上述水溶液保持在 25℃。

随后, 通入 25℃温水, 旋转桨, 首先, 在该反应器内加入 2.2 克 0.1 重量%  
20 的  $\text{Fe}^{+3}$  标准溶液的水溶液, 相对于单体按照固含量计, Fe 浓度(按 Fe 计)为 1 重量 ppm, 再加入 22.4 克 20 重量%的过硫酸钠水溶液和 12.4 克 1.0 重量%L-坏血酸水溶液作为引发剂。结果, 20 秒后引发聚合反应。在引发剂聚合反应同时, 夹套内的温水加热至 60℃, 在进行聚合反应同时剪切产生的交联水凝胶聚合物。11.5 分钟后, 反应体系达到其峰值温度, 自达到峰值温度 20 分钟后完成聚合反应。

25 获得的交联水凝胶聚合物(3)细分为颗粒形式, 粒径不小于 10 毫米的粗凝胶颗粒比例为 0 重量%。以后, 按照和实施例 1 相同的方式进行干燥、粉碎和分级, 因此获得吸水性树脂粉末(3)。结果列于表 1。

表 1

|       | 糠醛<br>(重量 ppm) | 温度<br>(°C) | 粗凝胶<br>(重量%) | 吸收能力<br>(g/g) | 水提取物含量<br>(重量%) |
|-------|----------------|------------|--------------|---------------|-----------------|
| 实施例 1 | 203.4          | 25         | 0            | 39.7          | 11.6            |
| 实施例 2 | 205.3          | 40         | 0            | 40.2          | 12.2            |
| 实施例 3 | 205.3          | 25         | 0            | 39.4          | 14.3            |
| 比较例 1 | 0.3            | 25         | 8.0          | 未充分干燥或不能粉碎    |                 |
| 比较例 2 | 0.3            | 25         | 8.0          | 41.0          | 12.0            |

如表 1 所示，制备吸水性树脂方法包括如下步骤的聚合步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)水溶性不饱和单体聚合反应；同时产生的水凝胶进行细分，该方法中，水溶性不饱和单体含有 11-1,000 重量 ppm 糠醛(相对于单体按固含量计)，从而在聚合反应中没有形成或几乎不形成粗凝胶。结果，缩短了聚合反应时间和干燥时间，并提高了性能，还可以防止未干燥产物引起的干燥后粉碎步骤和分级步骤的停止。

10

实施例 4

在 500 克实施例 1 获得的吸水性树脂粉末(1)中，加入包含 0.32 重量%1,4-丁二醇、0.5 重量%丙二醇和 2.73 重量%水(均相对于粉末)的表面交联剂水溶液，制得的混合物在混合器内加热搅拌 35 分钟，在 212°C 油浴中加热，由此获得表面交联的吸水性树脂粉末(4)。结果列于表 2。

15

表 2

|       | 吸收能力(g/g) | 负荷下吸收能力(g/g) |
|-------|-----------|--------------|
| 实施例 4 | 33.2      | 26.6         |

如表 2 所示，实施例 4 显示优良的表面交联剂效果。

20

实施例 5

制备浓度为 40 重量%的水溶性不饱和单体的水溶液(5)，其包含 21.62 克丙烯酸、228.77 克 37 重量%的丙烯酸钠水溶液、0.292 克聚乙二醇二丙烯酸酯(平均

聚乙二醇单元数：8)作为内交联剂、203.5 重量 ppm 糠醛(相对于单体按固含量计)和 13.11 克水。

随后，约 500 毫升圆柱形聚丙烯容器内用氮气置换 30 分钟后，在其中加入上述水溶液，同时上述水溶液保持在 40℃。上述聚合反应器加盖并保持在 40℃的氮气氛，然后在其中加入 1.44 克 10 重量%的过硫酸钠水溶液和 0.43 克 0.5 重量%L-坏血酸水溶液作为聚合反应引发剂。结果，10 秒后引发聚合反应。11 分钟后，反应体系达到其峰值温度，自显示峰值温度 10 分钟后完成聚合反应。

产生的交联水凝胶聚合物(5)切碎为粒度为数毫米的小片，170℃热风干燥 30 分钟，之后，用振动磨粉碎干燥产物，再用筛孔为 850 微米的 JIS 标准筛对其进行分级，由此获得吸水性树脂粉末 (5)。结果列于表 3。

### 比较例 3

按照和实施例 5 相同的方式进行氮气置换，不同之处是水溶性不饱和单体(5)温度从 40℃改变为 20℃。然后，按照和实施例 3 相同的方式，在水溶性不饱和单体(5)中加入聚合反应引发剂。结果，30 秒后引发聚合反应，并且由于聚合反应热温度而上升。然而，花费 84 分钟后才达到峰值温度，并且自显示峰值温度 10 分钟后完成聚合反应。按照和实施例 5 相同的方式，对制得的比较的交联水凝胶聚合物(3)进行切碎和干燥，之后，同样进行粉碎和分级，由此获得比较的吸水性树脂粉末 (3)。结果列于表 3。

### 实施例 6

按照和实施例 5 相同的方式进行氮气置换，不同之处是水溶性不饱和单体(5)温度从 40℃改变为 20℃。然后，在 20℃的水溶性不饱和单体(6)中加入可购得的 1.063 克  $\text{Fe}^{3+}$  标准溶液( $\text{Fe}$  离子浓度：100 重量 ppm)，相对于单体按照固含量计， $\text{Fe}^{3+}$ 浓度为 1 重量 ppm，之后，再加入 1.44 克 10 重量%的过硫酸钠水溶液和 0.43 克 0.5 重量%L-坏血酸水溶液作为聚合反应引发剂。结果，10 秒后引发聚合反应。34 分钟后显示峰值。自显示峰值温度 10 分钟后完成聚合反应。

按照和实施例 5 相同的方式，对制得的交联水凝胶聚合物(6)进行切碎和干燥，之后，同样进行粉碎和分级，由此获得比较吸水性树脂粉末 (6)。结果列于表 3。

表 3

|       | 温度<br>(°C) | 过渡金属<br>(重量<br>ppm) | 诱导<br>时间<br>(秒) | 峰值<br>时间<br>(分钟) | 吸收<br>能力<br>(g/g) | 水提取物<br>含量<br>(重量%) |
|-------|------------|---------------------|-----------------|------------------|-------------------|---------------------|
| 实施例 5 | 40         | 无                   | 10              | 11               | 47.2              | 15.7                |
| 比较例 3 | 20         | 无                   | 30              | 84               | 45.3              | 15.9                |
| 实施例 6 | 20         | 1                   | 10              | 34               | 50.0              | 21.4                |

如表 3 所示, 使用糠醛还能够进行聚合反应如高温聚合或在过渡金属存在下进行稳定聚合。

5

#### 实施例 7

使用 18.0 克丙烯酸、190.6 克 37 重量%丙烯酸钠水溶液(其糠醛含量为 70 重量 ppm(以固含量计))、0.2435 克聚乙二醇二丙烯酸酯(平均聚乙二醇单元数: 8)作为内交联剂和 43.1 克去离子水, 获得水溶性不饱和单体水溶液(7), 其单体浓度为 35 重量%, 中和率为 75%。在该单体水溶液(7)中溶解 0.048 克过硫酸钠, 通过吹入氮气除去溶解的氧。

在配备有搅拌器、回流冷凝器、温度计、氮气通入管和滴液漏斗的四口可分离烧瓶中投入 389.5 克环己烷, 在其中加入 1.77 克作为分散剂的乙基纤维素(HERCULES INC., N-200 制造)并溶解, 然后通过吹入氮气除去溶解的氧。随后, 在上述烧瓶中加入单体水溶液(7), 产生的混合物以 225rpm 搅拌分散。之后, 浴温上升至 65°C, 以引发聚合反应, 保持该温度 2 小时后完成聚合反应。在聚合反应结束后, 通过用环己烷共沸脱水, 蒸馏除去制得的水凝胶中大部分的水。之后, 产生的残余物过滤并在 80°C 下减压干燥, 由此获得球形吸水性树脂粉末(7)。结果列于表 4。

20

#### 实施例 8

使用 18.0 克具有 250 重量 ppm 糠醛的丙烯酸、190.6 克 37 重量%丙烯酸钠水溶液(其糠醛含量为 190 重量 ppm(以固含量计))、0.2435 克聚乙二醇二丙烯酸酯(平均聚乙二醇单元数: 8)作为内交联剂和 11.0 克去离子水, 获得水溶性不饱和单体水溶液(8), 其单体浓度为 40 重量%, 中和率为 75%。在该单体水溶液(8)中溶解 0.072

25

克过硫酸钠，通过吹入氮气除去溶解的氧。

- 在配备有搅拌器、回流冷凝器、温度计、氮气通入管和滴液漏斗的四口可分离烧瓶中投入 389.5 克环己烷，在其中加入 1.77 克作为分散剂的乙基纤维素 (HERCULES INC., N-200 制造) 并溶解，然后通过吹入氮气除去溶解的氧。随后，
- 5 在上述烧瓶中加入单体水溶液 (8)，产生的混合物以 225rpm 搅拌分散。之后，浴温上升至 65℃，以引发聚合反应，保持该温度 2 小时后完成聚合反应。在聚合反应结束后，通过用环己烷共沸脱水，蒸馏除去制得的水凝胶中大部分的水。之后，产生的残余物过滤并在 80℃下减压干燥，由此获得球形吸水性树脂粉末 (8)。结果列于表 4。

10

表 4

|       | 温度<br>(℃) | 吸收能力<br>(g/g) | 水提取物含量<br>(重量%) | YI   |
|-------|-----------|---------------|-----------------|------|
| 实施例 7 | 65        | 40.9          | 11.2            | 4.39 |
| 实施例 8 | 65        | 41.6          | 17.1            | 5.21 |

如表 4 所示，使用糖醛也能适当地进行聚合反应如高温混合或高浓度聚合，并且用逆相悬浮聚合还能得到基本上不着色，YI 值不大于 10 的吸水性树脂。

15

#### 工业应用

- 本发明提供制备吸水性树脂的方法，该方法中不形成粗凝胶，包括如下步骤的聚合步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合，同时进行细分产生的水凝胶；或在制备吸水性树脂方法中包括下列步骤：进行涉
- 20 及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合，和进行细分产生的水凝胶。此外，在采用逆相悬浮聚合时，还可以适当控制吸水性树脂的聚合反应，并且基本上不会引起着色。而且，本发明提供的制备方法可以解决进行高温聚合或在过渡金属存在下的聚合时单体稳定性变差的问题，制备吸水性树脂的方法包括如下步骤：进行涉及交联的包含丙烯酸(盐)的水溶性不饱和单体水溶液的聚合，
- 25 和进行细分产生的水凝胶。