

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94104233

※ 申請日期：94.2.14

※IPC 分類：C08J, A61L

C08J 7/24, 3/075 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

A61L 15/22 (2006.01)

吸水聚合物之後交聯作用

POSTCROSSLINKING OF WATER-ABSORBING POLYMERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中文/英文)

1. 貝蕾爾

BIELLER

2. 寇斯特

KOESTER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國來恩河勞域沙芬市卡羅玻斯克街

CARL-BOSCH-STRASSE, 67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 雷基爾 奧理齊

RIEGEL, ULRICH

2. 湯瑪士 丹尼爾

DANIEL, THOMAS

3. 瑪夏斯 威斯曼特爾

WEISMANTEL, MATTHIAS

4. 馬克 艾利奧特

ELLIOTT, MARK

5. 戴爾特 鶴梅靈

HERMELING, DIETER

國 籍：(中文/英文)

1.-3.5.均德國 GERMANY

4.英國 UNITED KINGDOM

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 德國；2004年02月24日；102004009438.1

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於使吸水聚合物後交聯之方法。

【先前技術】

後交聯經了解係指吸水性水凝膠之膠凝或二次交聯。

親水性、高膨潤之水凝膠尤其為(共)聚合親水性單體之聚合物，一或多種親水性單體以適當接枝基準之接枝(共)聚合物，交聯纖維素醚，交聯之澱粉醚，交聯之羧基甲基纖維素，部分交聯之聚環氧烷或在水性流體中可膨潤之天然產物，如瓜爾膠衍生物。該水凝膠係用作可吸收水溶液以製造紙尿片、月經棉塞、衛生棉及其他衛生用物品，但亦可用作商品蔬菜栽培之保水劑。

親水性、高膨潤水凝交為CRC值[g/g]較好超過15，尤其是超過20，更好超過25，尤其是超過30，又更好超過35之水凝膠。形成本發明之交聯可膨潤水凝膠聚合物之CRC值[g/g]可藉由敘述部分中所示之方法測量。

為改善性能之性質，例如尿片食鹽流動導電性(SFC)及負荷下之吸收性(AUL)，親水性、高膨潤水凝膠一般均經表面或凝膠後交聯。該後交聯較好在水性凝膠相中進行，或如經研磨且分類之聚合物顆粒之後交聯般進行。

該目的所用之交聯劑為含有至少二群可與親水性聚合物之羧基形成共價鍵之化合物。適用之化合物之實例為二-或聚縮水甘油基化合物，如二縮水甘油基磷酸酯、烷氧基矽烷基化合物、聚氮丙啶、聚胺及聚醯胺基胺，且此等化

合物亦可以彼此之混合物使用(例如見EP-A-0 083 022、EP-A-0 543 303及EP-A-0 530 438)。

已知之交聯劑亦包含多官能基醇。例如，US-4,666,983以及US-5,385,983分別教示親水性多元醇之用途及多羥基界面活性劑之用途。此等參考文獻中之反應係在120至250°C之高溫下進行。該方法之缺點為導致交聯之酯化反應極為緩慢，即使是在此等溫度下。

再者，作為適用交聯劑所述之化合物包含DE-A-198 07 502中之2-噁唑啉酮及其衍生物，WO-A-03/031482中之嗎啉-2,3-二酮及其衍生物，DE-A-198 54 573中之2-氧代四氫-1,3-噁吡及其衍生物，DE-A-198 54 574中之N-醯基-2-噁唑啉酮及DE-A-198 07 992中之雙-及多-2-噁唑啉二酮。

再者，US-6,239,230敘述用作交聯劑之 β -羥基烷基醯胺。其確實極適用作衛生用品。其缺點為需要相對高之用量且因此成本高。

EP-A-0 372 981教示後交聯劑與多價金屬離子之共同用途。該實例使用由甘油、硫酸鋁及水組成之溶液。

EP-A-1 165 631、EP-A-1 169 372、WO-A-02/20068及WO-A-02/22717同樣的敘述後交聯劑及多價金屬離子之共同用途。其中有溶液之用途及以水作為溶劑之主要用途之參考。

DE-A-198 46 412敘述酸性水凝交之製造，其經中和且乾燥後係以後交離劑及多價陽離子處理。後交聯劑及多價陽離子在實例中以共同溶液計量。

上述方法之一缺點為需使用大量後交聯劑及多價陽離子以達到後交聯聚合物之高SFC值，尤其是需要大量之後交聯劑。另一可察覺之缺點為基礎聚合物會在與包括後交聯劑及多價陽離子之溶液預混合時會產生嚴重結餅之傾向，且可能造成混練機相對快速的阻塞。

上述沒有一方法教示產物如何具有細微粒徑分布，且如何可產生極高之滲透性。該細微粒狀超吸收劑尤其可協助製造若有也極少之極薄尿片。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種沒有上述缺點之後交聯方法。尤其，後交聯吸水聚合物應具有高食鹽流動導電性(SFC)。該方法應不需要高用量之後交聯劑及多價陽離子。尤其，使用之高成本後交聯劑量應會下降。

本發明另一目的係提供一種方法，該方法可使後交聯過程中基礎聚合物之結餅傾向消除，此處之後交聯不僅指溶液之預混合物，亦指熱後交聯操作。

本發明之目的尤其提供具有細微粒徑分布之超吸收劑聚合物，亦即沒有粒徑超過600微米之粗燥結構，然而卻具有高滲透性及吸收力。

本發明者發現該目的意外的藉由一種方法達成，該方法包括使以至少50%經中和酸官能基單體為主之基礎聚合物A與至少一表面後交聯劑之第一種水溶液B及至少一種多價陽離子之第二種水溶液C混合，且經熱處理，其中該溶液B及C係經分開之噴嘴同時全部或部分計量供給。

【實施方式】

例如，當溶液B之計量供給在時間 t_{B1} 開始且在時間 t_{B2} 結束，且溶液C之計量供給在 t_{C1} 開始且在 t_{C2} 結束，則部分同時需了解意指對於 $t_{B1} \leq t_{C1}$ 之情況， $t_{C1} < t_{B2}$ ，且對於 $t_{B1} > t_{C1}$ 之情況，則 $t_{B1} < t_{C2}$ ，計量供給時段間之相對重疊一般不低於5%，較好不低於25%，更好不低於50%，且最好不低於95%。計量供給時段間之相對重疊係指由二溶液B及C同時計量供給期間之時段與至少一溶液計量供給期間之時段形成之商(%)。

例如，當 $t_{B1}=0$ 分鐘， $t_{B2}=15$ 分鐘， $t_{C1}=5$ 分鐘且 $t_{C2}=20$ 分鐘，則計量供給時段間之相對重疊為 $(15-5)/(20-0)=50\%$ 。

計量供給時段在某些方面可被抵銷，同時開始，同時結束或例如計量供給時段被另一涵蓋。

溶液B及C在計量供給時段間之重疊不低於95%時稱之為同時計量供給。

本發明之方法在當水溶液B及C同時供給但未與基礎聚合物A混合，亦即基礎聚合物A之顆粒理想上以二溶液分別，但在相近時間處理時可獲得最佳之結果。

水溶液B一般可包括共溶劑以及至少一種後交聯劑。共溶劑本身並非後交聯劑，亦即用作共溶劑之化合物可至多與至多一羧基形成一化學鍵。有用之共溶劑包含除多元醇之外之醇， C_{1-6} 醇如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇或2-甲基-1-丙醇，酮如丙酮或羧酸酯如乙酸乙酯。較佳之共溶劑包含 C_{1-3} 醇，且最好為正

丙醇及異丙醇。

水溶液B中以溶液B為準之共溶劑濃度通常為15 wt%至50 wt%，較好為15 wt%至40 wt%，且更好為20 wt%至35 wt%。對於與水之互溶性受限之共溶劑，較好調整水溶液B使得僅存在一相，若適宜可使共溶劑之濃度下降。

較好，水溶液B包括至少二種相互不同之後交聯劑。更好，水溶液B包括至少一種不為多元醇之後交聯劑及至少一種多元醇。

本發明之方法所用之後交聯劑包含例如乙二醇二縮水甘油醚、二乙醇二縮水甘油醚、聚乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、二丙二醇二縮水甘油醚、聚丙二醇二縮水甘油醚、丙三醇二縮水甘油醚、聚丙三醇二縮水甘油醚、表氯醇、乙二胺、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、雙酚A、丙三醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、2-噁唑啉酮如2-噁唑啉啉酮或N-羥乙基-2-噁唑啉啉酮、嗎啉-2,3-二酮如N-2-羥乙基嗎啉-2,3-二酮及/或N-第三丁基嗎啉-2,3-二酮、2-氧代四氫-1,3-噁吡、N-醯基-2-噁唑啉啉酮如N-乙醯基-2-噁唑啉啉酮、雙環醯胺縮醛如5-甲基-1-氮雜-4,6-二氧雜雙環[3.3.0]辛烷1-氮雜-4,6-二氧雜雙環[3.3.0]辛烷及/或5-異丙基-1-氮雜-4,6-二氧雜雙環[3.3.0]辛烷及/或雙及多-2-噁唑啉啉啉酮。較好使用2-噁唑啉啉酮如2-噁唑啉啉啉酮或N-羥乙基-2-噁唑啉啉啉酮。

酮及二元醇如乙二醇及丙二醇。最佳者係使用2-嘔唑啉啉酮及丙二醇，以及N-羥乙基-2-嘔唑啉啉酮及丙二醇。

水溶液B中之至少一種後交聯劑以溶液B為準之濃度為例如在1 wt%至30 wt%之間，較好在3 wt%至20 wt%之間，且更好在5 wt%至15 wt%之間。以基礎聚合物A為準之用量為例如0.01 wt%至1 wt%，較好為0.05 wt%至0.5 wt%，且更好為0.1 wt%至0.25 wt%。

本發明之方法所用之多價陽離子包含例如二價陽離子如鋅、鎂、鈣及鋇之陽離子，三價陽離子如鋁、鐵、鉻、稀土及錳之陽離子，四價陽離子如鈦及鋇之陽離子。有用之對等離子包含氯、溴、硫酸鹽、氫硫酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、氫磷酸鹽、二氫磷酸鹽及羧酸鹽，如以酸鹽及乳酸鹽。較佳者為硫酸鋁。

水溶液C一般不含共溶劑。

水溶劑C中之至少一種多價陽離子以溶液C為準之濃度為例如0.1 wt%至12 wt%之間，較好在0.5至8 wt%之間，且更好在1.5 wt%至6 wt%之間。以基礎聚合物A為準之用量為例如0.001 wt%至0.5 wt%，較好為0.005 wt%至0.2 wt%，且更好為0.02 wt%至0.1 wt%。

溶液B對溶液C之比一般在10:1至1:10之間，較好在5:1至1:5之間，且更好在4:1至1:1之間。

溶液B及溶液C之總量以基礎聚合物A為準一般為2.5 wt%至6.5 wt%，且較好為3 wt%至5 wt%。

較佳具體例包括在基礎聚合物A中添加界面活性劑作為

去凝聚助劑，例如山梨糖醇酐單酯如山梨糖醇酐單椰酸酯及山梨糖醇酐單月桂酸酯。去凝聚劑可分開計量供給或添加於溶液B或溶液C中。較好，去凝聚助劑係添加於溶液B或溶液C中，且更好添加於溶液B中。

去凝聚助劑之用量以基礎聚合物A為準為例如0 wt%至0.01 wt%，較好為0 wt%至0.005 wt%，且更好為0 wt%至0.002 wt%。去凝聚助劑係以膨潤聚合物A及/或膨潤吸水性聚合物之水性萃取液在23°C下之表面張力不低於0.060 N/m，較好不低於0.062 N/m，且更好不低於0.65 N/m之量添加。水性萃取液之表面張力較好不超過0.072 N/m。

本發明之方法所用之噴佈噴嘴並沒有任何限制。欲噴佈分布之液體可在加壓下飼入該噴嘴中。欲噴佈分布之液體之霧化在該情況下可藉由在液體達到某一最小速度後將噴嘴中之液體壓縮進行。而且，本發明目的所用者並非一物質噴嘴，例如，購自例如Düsen-Schlick GmbH，德國或Spraying Systems Deutschland GmbH，德國之狹長型噴嘴或捲繞或扭曲型室(全角錐型噴嘴)。

本發明之目的較佳者為噴佈角錐開口角度為60至180°，且更好為90至120°間之全角錐形噴嘴。針對本發明之目的，噴佈時形成之平均液滴直徑較好<1000微米，較好<200微米，且更好<100微米，而且較好>10微米，較好>20微米且更好>50微米。噴佈噴嘴之噴出量較好為0至10m³/小時，且通常為0.5至5 m³/小時。在大規模工業條件下，當液滴掉落在基材上時，其通常行經0.1至2 m，經常為0.2

至 1 m，且較好為 0.3 至 0.5 m。

過大的液滴意味著在基礎聚合物 A 上之分布比最佳分布差，且需要使用不成比例之大量溶液 B 及 C，以達到特定之作用。相反的，過小之液滴會增加混練機龜裂之傾向，可能是因為隨著液滴總量增加使截面積增加，且因此增加溶液 B 及 C 之液滴在掉落在基材之前混合之可能性。

噴佈之後，聚合物粉末經熱乾燥，且交聯反應不僅在烘乾之前，亦會在烘乾之過程中發生。交聯劑溶液之噴佈用途較佳之反應混練機或混合劑烘乾系統為例如 Lödige 混練機、BEPEX[®] 混練機、NAUTA[®] 混練機、SCHUGGI[®] 混練機或 PROCESSALL[®]。再者，亦可使用流體床烘乾機。對溶液 B 及 C 最好以高速混練機加於基礎聚合物 A 中，例如 Schuggi-Flexomix[®] 或 Turbolizer[®] 型，且在反應烘乾機例如 Nara-Paddle-Dryer[®] 或盤式烘乾機中經熱後處理。後交聯及烘乾溫度較好為 30 至 200°C，尤其是 100 至 200°C，且更好為 160 至 190°C。

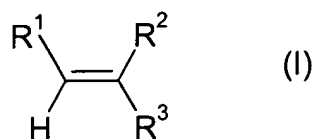
烘乾可在混練機本身中，藉由使外殼加熱或藉由將熱空氣吹入混練機中進行。同樣的可使用下流動烘乾機如托盤式烘乾機、旋轉管狀烘乾機或可加熱螺旋。但亦可能使用例如共沸蒸餾作為烘乾方法。反應混練機或乾燥機中該溫度之較佳駐留時間低於 120 分鐘，更好低於 90 分鐘，且最好低於 60 分鐘。

本發明之方法中欲使用之親水性、高度可膨潤水凝膠(基礎聚合物 A)由其為交聯之(共)聚合親水性單體、聚門冬

胺酸、適當接枝基質上之一或多種親水性單體之接枝(共)聚物、交聯之纖維素醚、交聯之澱粉醚或在水性流體中可膨潤之天然產物如瓜爾膠衍生物。較好欲交聯之聚合物為含有由丙烯酸或丙烯酸酯，或由丙烯酸或丙烯酸酯接枝共聚合於水溶性聚合物基質上製備者衍生之結構單元之聚合物。此等水凝膠為熟習本技藝者已知，且敘述於例如US-4 286 082, DE-C-27 06 135, US-A-4 340 706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548, DE-A-40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499 774, DE-A 26 12 846, DE-A-40 20 780, EP-A-0 205 674, US-A-5 145 906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US-A-4 057 521, US-A-4 062 817, US-A-4 525 527, US-A-4 295 987, US-A-5 011 892, US-A-4 076 663或US-A-4 931 497中。

用於製備形成此等可膨潤水凝膠之聚合物用之親水性單體之實例為可聚合之酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、乙烯基磷酸、馬來酸包含其酸酐、富馬酸、衣康酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磷酸以及其醯胺，羥基烷基酯及含胺基-或氨基-之酯及醯胺以及酸-官能基單體之鹼金屬及/或銨鹽。亦適用者

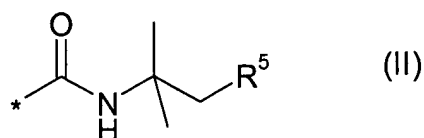
為水溶性N-乙基基醯胺如N-乙基基甲醯胺或者二烯丙基二甲基銨氯化物。較好親水性單體為以下一般式I之化合物



其中

R^1 為氫、 C_{1-4} 烷基、甲基或乙基或羧基，

R^2 為 $-\text{COOR}^4$ 、羥基磺醯基或磷醯基、 C_{1-4} 烷醇酯化之磷醯基或下式II之基



R^3 為氫、 C_{1-4} 烷基，例如甲基或乙基，

R^4 為氫、 C_{1-4} 胺基烷基、 C_{1-4} 羥基烷基、鹼金屬離子或銨離子，且

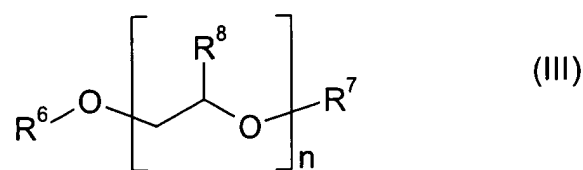
R^5 為磺醯基、磷醯基或羧基，或各個此等之鹼金屬或銨鹽。

C_{1-4} -烷醇之實例為甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇或正丁醇。

較佳之親水性單體為酸官能基單體，較好經部分中和，亦即50%至100%，較好60%至90%，且最好70%至80%之酸基經中和。最佳之親水性單體為丙烯酸及甲基丙烯酸，以及其鹼金屬或銨鹽，例如丙烯酸鈉、丙烯酸鉀或丙烯酸銨。

可經由烯烴不飽和酸或其鹼金屬或銨鹽之接枝共聚合製備之親水性水凝膠用之適用接枝基礎可為天然或合成源。實例為澱粉、纖維素或纖維素衍生物，以及其他多糖及寡糖、聚環氧烷，尤其是聚環氧乙烷及聚環氧丙烷，以及水性聚酯。

適用之聚環氧烷具有例如下式 III



其中

R^6 及 R^7 各獨立為氫、 C_{1-12} -烷基例如甲基、乙基、正丙基或異丙基， C_{7-20} -芳烷基例如苯基甲基、1-苯基乙基或2-苯基乙基，或芳基例如2-甲基苯基、4-甲基苯基或4-乙基苯基，

R^8 為氫或甲基，且

n 為1至10000之整數。

R^6 及 R^7 各較好為氫、 C_{1-4} -烷基、 C_{2-6} -烯基或苯基。

較佳之水凝膠尤其為聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯以及 US-4,931,497、US-5,011,892 及 US-5,041,496 中所述之接枝聚合物。

形成可膨潤水凝膠之聚合物較好為交聯形式，亦即包含具有至少二個已經共聚合於聚合物網上之雙鍵。適用之交聯劑尤其為 N,N'-亞甲基雙丙烯醯胺及 N,N'-亞甲基雙甲基

丙烯醯胺，多元醇之不飽和單-或多元羧酸之酯如二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，實例為丁二醇及乙二醇之二丙烯酸酯或三丙烯酸酯以及三羥甲基丙烷三丙烯酸酯，及烯丙基化合物如(甲基)丙烯酸烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、馬來酸二烯丙酯、聚烯丙基酯、四烯丙基氧基乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基乙二胺、如EP-A-0 343 427中所述之磷酸以及乙烯基磷酸衍生物之烯丙酯。本發明之方法尚可利用使用聚烯丙基醚作為交聯劑，且藉由丙烯酸之酸性均聚合製備。適用之交聯劑為季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、乙二醇二烯丙基醚、丙三醇二烯丙基醚、丙三醇三烯丙基醚、以山梨糖醇為主之聚烯丙基醚，以及其乙氧基化變體。

製備可用於本發明製程中之基礎聚合物之較佳方法敘述於"現代超吸收劑聚合物技術(Modern Superabsorbent Polymer Technology)", F.L. Buchholz 及 A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998,第77至84頁中。最佳之基礎聚合物為如WO-A-01/38402中所述於捏合機中製造者或如EP-A-0 955 086中所述於皮帶式反應器上製備者。

吸水聚合物較佳者為聚合之丙烯酸或聚丙烯酸酯。吸水聚合物可依據文獻之方法製備。

較佳者為含有0.001至10莫耳%且較好0.01至1莫耳%量之交聯單體之聚合物，但最佳者為藉由游離基聚合，使用帶有至少一個游離羥基(例如季戊四醇三烯丙基醚、三羥甲基丙烷二烯丙基醚、二丙烯酸甘油醚)之多官能基烯屬不

飽和游離基交聯劑製備之聚合物。

形成可膨潤水凝膠之聚合物可以慣用之聚合方法製備。較佳者為藉由已知如凝膠聚合之方法於水溶液中加成聚合。依該方法，一或多種親水性單體之15至50 wt%水溶液及若適當之適用接枝基底在游離基起始劑存在下，且較好在沒有機械攪拌下利用 Trommsdorff-Norrish 作用 (Makromol. Chem. 1, 169 (1947)) 聚合。該加成聚合反應可在0至150°C，且較好在10至100°C間之溫度下，且不僅在大氣壓下而且在高壓或低壓下進行。習慣上，加成聚合亦可在保護氣體中，較好在氮氣及/或水蒸氣中進行。加成聚合可使用高能電磁輻射或慣用之加成聚合起始劑起始，例如有機過氧化物如苜醯基過氧化物、第三丁基氫過氧化物、甲基乙基酮過氧化物、枯烯氫過氧化物、偶氮化合物如偶氮二異丁基腈以及無機過氧化合物如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或 H_2O_2 。若適宜亦可與還原劑併用，如亞硫酸氫鈉及硫酸鐵(II)或其中之還原成分為脂系及芳系亞磺酸如苯亞磺酸及甲苯亞磺酸或其衍生物如 DE-A-13 01 566 中所述之亞磺酸、醛及胺基化合物之 Mannich 加成物之氧化還原系統。聚合物之性能性質可藉由使聚合物在50至130°C且較好在70至100°C之溫度下後加熱數小時進一步改善。

所得凝膠經中和，例如慣用之中和劑以所用單體為準為例如0-100莫耳%，較好5至90莫耳%，尤其是25至80莫耳%，最好為30至55莫耳%，及70至75莫耳%，較好為鹼金屬氫氧化物，但最好為氫氧化鈉、碳酸鈉及碳酸氫鈉。經

中和基礎聚合物之pH一般為5至7.5，且較好為5.6至6.2。

中和一般係藉由在水溶液或較好為固體之中和劑中混合。中和較好在聚合之前於單體溶液中進行。但亦可能使聚合物凝膠中和或後中和。針對該目的，係藉由例如絞肉機機械式的研磨凝膠，將中和劑噴佈於其上(灑於其上或倒在上面)，接著小心混合於其中。為使之均勻，可使所得凝膠再度多次通過絞肉機。

經中和之凝膠塊體以皮帶烘乾機或滾筒式烘乾機烘乾，直到殘留之水氣含量低於10 wt%，尤其是低於5 wt%為止。經烘乾之水凝膠再經研磨及過篩，慣用之研磨裝置為滾筒研磨機、針狀研磨機或搖擺式研磨機。顆粒粒徑一般為100至1000微米。較好不少於80 wt%，較好不少於90 wt%，且最好不少於95 wt%之顆粒粒徑為150至600微米，且較好為150至500微米。

基礎聚合物A之CRC[g/g]可以敘述部分中所示之方法測量，且較好不低於27，尤其不低於29且更好不低於31，且不超過39，較好不超過35。

基礎聚合物之AUL 0.3 psi值[g/g]可藉由敘述部分中所示之方法測量，且較好不低於14，尤其不低於17且更好不低於21，且不超過27，較好不超過23。

依本發明後交聯之吸水聚合物一般之粒徑為100至1000微米。較好不低於80 wt%，較好不低於90 wt%，且較好不低於95 wt%之顆粒粒徑為150至600微米，且較好為150至500微米。

依本發明交聯之吸水聚合物之CRC值[g/g]可以敘述部分中所示之方法測量，且較好不低於20，更好不低於24，又更好不低於25，再更好不低於26，且又再更好不低於30。

依本發明後交聯之吸水聚合物之AUL 0.7 psi值[g/g]可藉由敘述部分中所示之方法測量，且較好不低於15，更好不低於21，又更好不低於22，再更好不低於23，且又再更好不低於25。

依本發明後交聯之吸水聚合物之SFC值[cm³s/g]可以敘述部分中所示之方法測量，且較好不低於80，更好不低於100，又更好不低於120，又再更好不低於130，且又再更好不低於135。

本發明尚提供以本發明方法製備之吸水聚合物。

本發明亦提供CRC值不低於20，較好不低於24，更好不低於25，又更好不低於26，且又再更好不低於30，AUL 0.7 psi值不低於15，較好不低於21，更好不低於22，又更好不低於23，且又更好不低於25，SFC值不低於80，較好不低於100，更好不低於120，又更好不低於130，且又再更好不低於135，且包括不低於80 wt%，較好不低於90 wt%且更好不低於95 wt%之顆粒粒徑為150至600微米，較好為150至500微米之吸水聚合物。

為確定後交聯之品質，可使用下述之試驗方法測試經烘乾之水凝膠。

方法：

除非另有說明，該方法應在23±2°C之周圍溫度及

50±10%之相對溼度下進行。形成可膨潤水凝膠之聚合物在測量之前需經充分混合。

離心機駐留量(CRC)

該方法測量水凝膠在茶袋中之游離膨潤度。將0.2000±0.0050克之經烘乾水凝膠(粒徑106-850微米)稱重於尺寸60x85毫米之茶袋中，接著充填。將茶袋置於過量0.9 wt%氯化鈉溶液(至少0.83升之氯化鈉溶液/1克之聚合物粉末)中30分鐘。接著使茶袋在250 G下離心3分鐘。藉由稱重經離心茶袋之測定水凝膠留住之液體量。

離心駐留量亦可藉由EDANA(European Disposables and Nonwovens Association)提出之離心駐留量試驗方法No. 441.2-02測定。

0.7 psi(4830 Pa)荷重下之吸收力(AUL)

測定AUL 0.7 psi值之測量室為內徑60毫米且高度50毫米之Plexiglas圓柱體。黏著性的附接於其外部者為底部之網目尺寸為36微米之不銹鋼篩網。測量室上包含直徑59毫米之塑膠板及可與塑膠板一起置於測量室中之法碼。塑膠板及法碼之總重為1344克。AUL 0.7 psi係藉由測定空Plexiglas圓柱體及塑膠板之重量，且紀錄為 W_0 。接著稱重0.900±0.005克形成可膨潤水凝膠之聚合物(粒徑分布為150-800微米)於Plexiglas圓柱體中，且及均勻的分布於不銹鋼篩網之底部之上。再小心的將塑膠板置於Plexiglas圓柱體中，且稱重全部單元，且紀錄重量為 W_a 。再將法碼置於Plexiglas圓柱體中之塑膠板上。接著將直徑120毫米，

高度10毫米且孔隙度0之陶瓷過濾板置於直徑200毫米且高度30毫米之有蓋培養皿中央，且將足量之0.9 wt%氯化鈉溶液導入使液體表面之液位達過濾板表面但不會潤濕過濾板之表面。接著將直徑90毫米且孔隙尺寸<20微米之圓形濾紙(S&S 589 Schwarzband，購自Schleicher & Schüll)置於陶瓷板之上。再將支撐形成可膨潤水凝膠之聚合物之Plexiglas圓柱體隨著塑膠板及法碼置於濾紙之上，且靜置60分鐘。隨後將全部單元自有蓋培養皿之濾紙上取出，接著自Plexiglas圓柱體移開法碼。Plexiglas圓柱體支撐之膨潤水凝膠與塑膠板一起秤出，且紀錄重量為 W_b 。

荷重下之吸收力(AUL)如下列般計算：

$$AUL\ 0.7\ \text{psi}\ [\text{g/g}] = [W_b - W_a][W_a - W_0]$$

荷重下之吸收力亦可藉由EDANA (European Disposables and Nonwovens Association)提出之在壓力下吸收之試驗方法No. 442.2-02測定。

0.3 psi(2070 Pa)負荷下之吸收力(AUL)

該測量係類似AUL 0.3 psi進行。塑膠板之重量以及法碼總重為576克。

食鹽水流動導電性(SFC)

(2070 Pa)係如EP-A-0 640 330中所述般測定作為超吸收劑聚合物之膨潤凝膠層之凝膠層滲透性，但先前所述專利申請案之第19頁及圖8中所述之裝置改良成不再使用玻璃質(40)，活塞(39)係由與圓柱體(37)相同之塑膠材料製成，且目前含有21個均勻分布在全部分接觸表面上之相同尺寸孔

洞。測量之程序以及評估相較於EP-A-0 640 330仍未改變。流速係自動紀錄。

食鹽水流動導電性(SFC)係如下列般計算：

$$\text{SFC} [\text{cm}^3\text{s/g}] = (F_g(t=0) \times L_0) / (d \times A \times \text{WP})$$

其中 $F_g(t=0)$ 為自藉由外插至 $t=0$ 測定之流動速率之 $F_g(t)$ 數據之線性回歸分析獲得之 NaCl 溶液之 g/s 流動速率； L_0 為凝膠層之厚度 (cm)； d 為 NaCl 溶液之密度 (g/cm^3)； A 為凝膠層之面積 (cm^2)；且 WP 為凝膠層上之流體靜力壓力 (dyn/cm^2)。

流動速率 (FLR)

該方法測定形成可膨潤水凝膠之聚物流經漏斗之速率。將 100 ± 0.01 克之烘乾凝膠稱重於可密封之金屬漏斗中。紀錄形成可膨潤水凝膠之聚合物重量為 W_1 。漏斗相當於德國工業規格 DIN 53492。漏斗之流出管高度為 145.0 ± 0.5 毫米，且內徑為 10.00 ± 0.01 毫米。漏斗壁相對於水平之傾斜角為 20° 。金屬漏斗接地。接著開啟漏斗，且設定漏斗之時間為空白。該時間紀錄為 t 。

測量進行二次。所得二次測量值之差異需不超過 5%。

流速 (FLR) 係如下列般計算：

$$\text{FLR} [\text{g/s}] = W_1 / t$$

流速亦可藉由 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 提出之流速試驗方法 No. 450.2-02 測定。

倒出重量 (ASG)

該方法測定形成可膨潤水凝膠之聚合物倒出之後之密度。該測量係以圓錐型比重瓶遵照 DIN 53466 進行。比重瓶之體積為 100.0 ± 0.5 毫升，內徑為 45.0 ± 0.1 毫米，且高度為 63.1 ± 0.1 毫米。比重瓶為空重。紀錄重量為 W_1 。將約 100 克之經烘乾水凝膠稱重於密封金屬漏斗中。漏斗相當於德國工業規格 DIN 53492。漏斗之流出管高度為 145.0 ± 0.5 毫米，且內徑為 10.00 ± 0.01 毫米。漏斗壁相對於水平之傾斜角為 20° 。金屬漏斗及比重瓶均接地。接著將漏斗漏空於比重瓶中，且使過量之可膨潤凝膠形成聚合物溢流。溢流之可膨潤凝膠形成聚合物以刮刀刮掉。稱重經充填之比重計，且紀錄重量為 W_2 。

測量進行二次。所得二次測量值之差異需不超過 5%。

倒出重量 (ASG) 係如下列般計算：

$$\text{ASG [g/ml]} = [W_2 - W_1]N$$

倒出重量亦可藉由 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 提出之密度試驗法 No. 460.2-02 測定。

水性萃取液之表面張力

將 0.50 克之水凝膠形成聚合物稱重於小玻璃燒杯中，且以磁石攪拌棒在 500 rpm 下攪拌內容物 3 分鐘，與 40 毫升之 0.9 wt% 氯化鈉溶液預混合，且使內容物沉降 2 分鐘。最後，以 K10-ST 數位張力計或可比較之鉑板裝置 (購自 Kruess) 測量上層水相之表面張力。

粒徑分布

粒徑分布可藉由 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 提出之力徑分布-過篩分類試驗方法 No. 420.2-02 測定。所有均需要 500 微米篩網。

另一種可能為使用以過篩標準為背景之照相法。

16 小時可萃取

水凝膠形成聚合物中之可萃取成分之量可藉由 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 提出之電位計滴定試驗法 No. 470.2-02，藉由測定可萃取聚合物含量測定。

pH

水凝膠形成聚合物之 pH 可藉由 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 提出之 pH 試驗方法 400.2-02 之測定測定。

自由膨潤速率 (FSR)

將 1.00 克 (=W1) 之乾燥水凝膠形成聚合物稱重於 25 毫升玻璃燒杯中，且均勻分布在玻璃燒杯之底部上。再將 20 毫升 0.9 wt% 之氯化鈉溶液分配在第二個玻璃燒杯中，將該燒杯之內容物快速添加於第一個燒杯中，且啟動碼表。當最後一滴之鹽溶液被吸收後 (以液體表面之反射消失確定)，停止碼表。自第二個燒杯倒出萃取量之液體，且藉由稱重第二個燒杯 (=W2) 精確的測定第一個燒杯中聚合物之吸收。以碼表測量之吸收所需時間以 t 表示。

自由膨潤之速率 (FSR) 係如下列般計算：

$$\text{FSR [g/gs]} = \text{W2}/(\text{W1} \times \text{t})$$

然而，當水凝膠形成聚合物之含水量超過3 wt%時，重量W1須針對該含水量校正。

實例

實例 1

基礎聚合物係經由WO-A-01/38402中所述之方法連續捏和。結束後，持續的以氫氧化鈉水溶液中中和丙烯酸，且以水稀釋，使丙烯酸之中和度為73莫耳%，且該溶液之固成分(=丙烯酸鈉及丙烯酸)約為37.3 wt%。所用之交聯劑為以丙烯酸單體為準之量為1.00 wt%之聚乙二醇400二丙烯酸酯，且交聯劑係持續預混合於單體流中。起始劑同樣的經由連續預混合起始劑過硫酸鈉水溶液、過氧化氫及抗壞血酸進行。

聚合物在皮帶烘乾機上烘乾，經研磨再按尺寸分類成150至500微米。

因此製成之基礎聚合物性質如下：

CRC=32.8 g/g

AUL 0.3 psi=21.3 g/g

FLR=10.6 g/s

ASG=0.67 g/cm³

可萃取性(16 h)=9.2 wt%

pH=6.1

粒徑分布

>600微米 <0.1 wt%

>500微米 =2 wt%

>150微米=96.7 wt%

>45微米=1.1 wt%

<45微米<0.1 wt%

該基礎聚合物係以二表面後交聯溶液噴佈，接著在試量產廠上經熱處理。該噴佈在具有基礎聚合物飼入之重量計量及經由噴嘴之連續、質量流控制液體計量之Schuggi® 100 D Flexomix混合機中發生。Flexomix上裝置二分開之噴嘴，且二溶液之各溶液分開飼入噴嘴中。

後交聯溶液B含有5.0 wt%2-噁唑啉啉酮、23.6 wt%異丙醇、5.0 wt%1,2-丙二醇及66.4 wt%水，且係經分開之二物質噴嘴，在以聚合物為準2.42 wt%之速率下噴佈於聚合物之上。

後交聯溶液C含有23.0 wt%硫酸鋁/水，且係經二物質噴嘴，在以聚合物為準1.08 wt%之速率下噴佈於聚合物上。

微濕之聚合物自Schuggi混合機直接落下移到NARA NPD 1.6 W (GMF Gouda B.V., 紐西蘭)反應烘乾機中。基礎聚合物A之產出速率為60公斤/小時(乾重)，且烘乾機出口處之蒸氣加熱烘乾機之產物溫度為約178°C。烘乾機在下流動側與冷卻器相連，其可使產物快速冷卻至50°C。在烘乾機中之確實駐留時間可藉由聚合物經烘乾機之產出速率以及偃之高度(此處為70%)精確的預定。

所得最終產物之性質如下：

CRC=25.6 g/g

AUL 0.7 psi=22.8 g/g

$$\text{SFC}=137 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$$

$$\text{FSR}=0.29 \text{ g/s}$$

粒徑分布

$$>600 \text{ 微米}=0.6 \text{ wt\%}$$

$$>500 \text{ 微米}=3.0 \text{ wt\%}$$

$$>400 \text{ 微米}=31.3 \text{ wt\%}$$

$$>300 \text{ 微米}=33.4 \text{ wt\%}$$

$$>150 \text{ 微米}=30.3 \text{ wt\%}$$

$$>106 \text{ 微米}=1.3 \text{ wt\%}$$

$$<106 \text{ 微米}<0.1 \text{ wt\%}$$

實例 2

基礎聚合物係於半商業化反應器中，經由 WO 01/38402 中所述之連續捏合方法製備。為該目的，丙烯酸以氫氧化鈉水溶液持續中和，且以水稀釋，使得丙烯酸之中和度為 72 莫耳%，且該溶液之固成分(=丙烯酸鈉及丙烯酸)約為 38.8 wt%。所用之交聯劑為三羥甲基丙烷 18 EO 三丙烯酸酯，其量以丙烯酸單體為準為 1.10 wt%，且交聯劑持續預混合於單體流中。起始同樣的使起始劑過硫酸鈉水溶液、過氧化氫及抗壞血酸連續預混合進行。起始劑之量以丙烯酸為準為 0.145 wt% 過硫酸鈉、0.0009 wt% 過氧化氫及 0.03 wt% 抗壞血酸。

聚合物在皮帶烘乾機上烘乾，經研磨再按尺寸分類成 150 至 500 微米。

因此製成之基礎聚合物性質如下：

CRC=33.5 g/g

AUL 0.3 psi=15.4 g/g

可萃取性(16 h)=10.0 wt%

pH=6.0

粒徑分布

>600微米=0.1 wt%

>500微米=4.7 wt%

>150微米=92.1 wt%

>45微米=2.9 wt%

<45微米=0.2 wt%

該基礎聚合物係以二表面後交聯溶液噴佈，接著在試量產廠上經熱處理。該噴佈在具有基礎聚合物飼入之重量計量及經由噴嘴之連續、質量流控制液體計量之Schuggi® 100 D Flexomix混合機中發生。Flexomix上裝置二分開之噴嘴，且二溶液之各溶液分開飼入噴嘴中。

後交聯溶液B含有2.5 wt%2-噁唑啉啉酮、28.15 wt%異丙醇、2.5 wt%1,2-丙二醇、0.7 wt%之山梨糖醇酐單椰酸酯及66.15 wt%水，且係經分開之二物質噴嘴，在以聚合物為準3.5 wt%之速率下噴佈於聚合物之上。

後交聯溶液C含有26.8 wt%硫酸鋁/水，且係經二物質噴嘴，在以聚合物為準1.6 wt%之速率下噴佈於聚合物上。

微濕之聚合物自Schuggi混合機直接落下移到NARA NPD 1.6 W (Gouda, 紐西蘭)反應烘乾機中。基礎聚合物A之產出速率為60公斤/小時(乾重)，且烘乾機出口處之蒸氣加熱

烘乾機之產物溫度為約179°C。烘乾機在下流動側與冷卻器相連，其可使產物快速冷卻至50°C。在烘乾機中之確實駐留時間可藉由聚合物經烘乾機之產出速率以及偃之高度(此處為70%)精確的預定。

所得最終產物之性質如下：

CRC=26.1 g/g

AUL 0.7 psi=23.2 g/g

SFC= 120×10^{-7} cm³/g

FLR=11.2 g/s

AGS=0.70 g/cm³

粒徑分布

>600微米=0.1 wt%

>500微米=2.0 wt%

>300微米=65.3 wt%

>150微米=28.4 wt%

<150微米=4.2 wt%

實例3(比較例)

重複實例1，但二表面後交聯溶液再經噴嘴噴入基礎聚合物之前混合在一起。試量產廠中開始表面後交聯後短時間，Schuggi混合機即變成完全阻塞，且須停止操作。

實例4(比較例)

重複實例2，但二表面後交聯溶液係在噴入機底聚合物之前於另一桶中混合在一起。試量產廠中開始表面後交聯後短時間，Schuggi混合機發生快速持續阻塞，且須停止操作。

五、中文發明摘要：

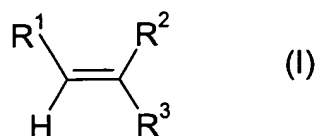
本發明關於製造吸水聚合物之方法，該方法包括使基礎聚合物A與至少一表面後交聯劑之第一種水溶液B及至少一多價陽離子之第二種水溶液C混合，且經熱處理，其中該基礎聚合物A係以至少50%經中和之酸官能基單體為準，且該溶液B及C係經分開之噴嘴同時全部或部分計量供給，因此獲得具有高食鹽水流動導電性之吸水聚合物。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

年	月	日	修正	替換	頁
100	8	26			

十、申請專利範圍：

1. 一種製造吸水聚合物之方法，該方法包括使基礎聚合物A與至少一表面後交聯劑之第一水溶液B及至少一多價陽離子之第二水溶液C混合，且經熱處理，其中該基礎聚合物A係以至少50莫耳%經中和之酸官能基單體為準，且該溶液B及C係經分開之噴嘴同時全部或部分計量供給，該基礎聚合物A上之至少一表面後交聯劑的濃度為0.01 wt%至0.25 wt%之間，且該基礎聚合物A上之至少一多價陽離子的濃度為0.001 wt%至0.5 wt%之間，皆以基礎聚合物A為準。
2. 如請求項1之方法，其中該溶液B及C係經分開之噴嘴同時計量供給。
3. 如請求項1或2之方法，其中該溶液B包括共溶劑。
4. 如請求項1或2之方法，其中該表面後交聯劑之該溶液B包括喹啉酮。
5. 如請求項1或2之方法，其中該溶液B包括至少二種相互不同之表面後交聯劑。
6. 如請求項1或2之方法，其中該溶液B包括至少一種不為多元醇之表面後交聯劑及至少一種多元醇。
7. 如請求項1之方法，其中該基礎聚合物A中添加去凝聚助劑。
8. 如請求項7之方法，其中該去凝聚助劑為山梨糖醇酐單椰酸酯及/或山梨糖醇酐單月桂酸酯。
9. 如請求項7或8之方法，其中該去凝聚表面助劑係添加於

該水溶液B中或添加於該水溶液C中。

10. 如請求項7或8之方法，其中去凝聚助劑係經計量，使得膨潤吸水聚合物之水性萃取液之表面張力在添加該去凝聚助劑後至少為0.065 N/m。
11. 如請求項9之方法，其中去凝聚助劑係經計量，使得膨潤吸水聚合物之水性萃取液之表面張力在添加該去凝聚助劑後至少為0.065 N/m。
12. 如請求項1或2之方法，其中該溶液B中之至少一表面後交聯劑之濃度以該溶液B為準不超過30 wt%。
13. 如請求項1或2之方法，其中該基礎聚合物A上之至少一表面後交聯劑之濃度以該基礎聚合物A為準在0.1 wt%至0.25 wt%之間。
14. 如請求項1或2之方法，其中該溶液C中之至少一多價陽離子之濃度以該溶液C為準不超過12 wt%。
15. 如請求項1或2之方法，其中該基礎聚合物A中至少一多價陽離子之濃度以該基礎聚合物A為準在0.005 wt%至0.2 wt%之間。
16. 如請求項1或2之方法，其中該基礎聚合物A中至少一多價陽離子之濃度以該基礎聚合物A為準在0.02 wt%至0.1 wt%之間。
17. 如請求項1或2之方法，其中該溶液B與該溶液C之比在10:1至1:10之間。
18. 如請求項1或2之方法，其中該溶液B及C之總量以該基礎聚合物A為準在2.5 wt%至6.5 wt%之間。

19. 如請求項1或2之方法，其中該基礎聚合物A係為經部分中和及交聯之聚丙烯酸。
20. 如請求項1或2之方法，其中該基礎聚合物A之pH在5.6至6.2之間。
21. 如請求項1或2之方法，其中該溶液B及C係噴佈於該聚合物A上，且噴佈液滴之平均直徑在50至100微米之間。
22. 一種可依如請求項1至21中任一項之方法製備之吸水聚合物，該聚合物之食鹽水流動導電性不小於 $80 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ ，且包括不少於80 wt%之粒徑在150至600微米間之顆粒。
23. 如請求項22之聚合物，其包括不低於95 wt%之粒徑在150至600微米間之顆粒。
24. 如請求項22之聚合物，其包括不低於80 wt%之粒徑在150至500微米間之顆粒。
25. 如請求項24之聚合物，其包括不低於95 wt%之粒徑在150至500微米間之顆粒。
26. 如請求項22至25中任一項之聚合物，其食鹽水流動導電性不低於 $100 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ 。
27. 如請求項26之聚合物，其食鹽水流動導電性不低於 $120 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ 。
28. 如請求項22至25中任一項之聚合物，其離心駐留量不少於24 g/g，且在4830 Pa負荷下之吸水性不低於21 g/g。