發明專利說明書 200523276

（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：93124864

※ 申請日期：93.8.18　　※IPC 分類：C08F2/34

一、發明名稱：（中文/英文）

噴霧聚合方法

SPRAY POLYMERIZATION PROCESS

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）

貝蕾爾

BIELLER

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 7 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 馬庫斯　史齊密德
   SCHMID, MARKUS
2. 沃克　塞德
   SEIDL, VOLKER
3. 戴爾特　迪斯特勒
   DISTLER, DIETER
4. 漢斯-喬秦　黑諾
   HAEHNLE, HANS-JOACHIM
5. 丹尼斯　羅斯奇
   LOESCH, DENNIS
6. 漢斯-奧理齊　莫理茲
   MORITZ, HANS-ULRICH
7. 馬可　克魯傑爾
   KRUEGER, MARCO

國　籍：（中文/英文）

1.-7.均德國 GERMANY

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；2003年08月29日；10340253.5

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】

本發明係關於一種用於自由基可聚合單體之噴霧聚合的改良方法。

【先前技術】

亦被稱為水凝膠或超吸收劑之交聯遇水膨脹聚合物能夠吸收多倍於自身重量之水性流體。其廣泛用於衛生物品，例如尿布、衛生巾及其類似物。其包含非水溶性烯系不飽和單體(諸如羧酸、胺及其類似物)之聚合單元。非水溶性聚合物藉由聚合物中交聯位之合併而獲得。交聯之程度不僅確定聚合物之水溶性而且確定其吸收能力。

遇水膨脹之聚合物進一步標準為其萃取物含量。當遇水膨脹添加聚合物與體液接觸時萃取物被洗刷掉，此降低了吸收能力。

專利申請案EP-A-0 348 180描述了水吸收性樹脂之噴霧聚合的方法。在該方法中，部分中和之丙烯酸、交聯劑及引發劑之水溶液被霧化為氣體流且被聚合。該參考案教示氣體流必須具有至少30%之相對濕度。在更低相對濕度下，存在於液滴中之水將過快蒸發且單體將在液滴中沈澱且將不再適用於聚合，導致單體轉換不完全。該方法之一缺點為需要於徹底隔熱或微熱容器中進行產物移除(否則水蒸氣將冷凝於產物上)。

US 5,269,980描述了製備聚合物顆粒之方法。在此方法中，氣溶膠自聚合物溶液、預聚合單體之溶液或單體溶液

產生且該等氣溶膠微粒在高於150℃下乾燥/聚合。經聚合之氣溶膠微粒作為吸水樹脂使用為過小。

在WO 96/40427專利申請案中，噴霧聚合藉由將單體溶液霧化入一熱、基本為靜態之氣氛中而進行。在減壓下，產生之聚合球的水含量顯著下降，但聚合物微粒具有粗糙表面。在高壓下，得到平滑之聚合球。

所需之低殘餘水含量須不進一步操作(例如乾燥)而達成。由於此原因，為單體溶液選擇低於30重量%之低水含量。

專利申請案EP-A-0 816 383教示了親水、高膨脹性水凝膠在流化床設備中之製備。藉由該參考案中所述之方法而產生之聚合物顆粒之直徑為0.1至2 mm且具有洋蔥表皮結構，意即，以進一步之單體溶液對現有聚合物微粒進行噴霧，該進一步之單體溶液隨後聚合。此操作亦提供與前述方法相比更大的聚合物顆粒。

【發明內容】

本發明之目的為提供一種用於生產交聯、遇水膨脹聚合物的改良之噴霧聚合方法。

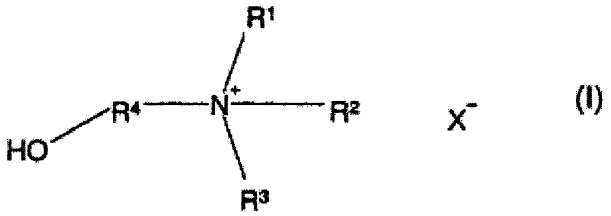
【實施方式】

吾人現已發現，具有關於吸收能力及萃取物之改良特性的交聯、遇水膨脹聚合物可藉由在惰性氣氛中對具有至少55重量%之水含量的單體溶液進行噴霧聚合而獲得。

水含量之範圍較佳為60至95重量%、更佳為65至90重量%、且尤其為70至85重量%。

可用於發明性方法中之單體溶液包含(例如)至少a)自由基可聚合單體，b)交聯劑，c)聚合引發劑及d)水。

自由基可聚合單體a)為(例如)具有式I之胺基醇的烯系C_3-C_6-不飽和羧酸、其醯胺及酯：



(I)

其中R^4為C_2-C_5-伸烷基，且R^1、R^2、R^3獨立地為氫、甲基、乙基或丙基。此等化合物之實例為丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、α-氯丙烯酸、丁烯酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、衣康酸、甲基順丁烯二酸(citraconic acid)、甲基反丁烯二酸、戊烯二酸、丙烯三甲酸及反丁烯二酸亦及此等酸之鹼金屬或銨鹽、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丁烯醯胺、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、丙烯酸二甲基胺基乙酯、丙烯酸二甲基胺基丙酯、丙烯酸二乙基胺基丙酯、丙烯酸二甲基胺基丁酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯、丙烯酸二甲基胺基新戊酯及甲基丙烯酸二甲基胺基新戊酯。鹼性丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯以無機強酸、磺酸或羧酸之鹽形式或季銨化之形式而使用之。式(I)化合物中之X^-陰離子為無機酸或羧酸之殘基或來自季銨化劑之甲基硫酸鹽、乙基硫酸鹽或鹵化物。

其他自由基可聚合單體a)為N-乙烯吡咯烷酮、丙烯醯基丙磺酸、乙烯基膦酸及/或乙烯基磺酸之鹼金屬或銨鹽。其它酸可同樣地以未中和形式或部分或100%中和形式而用

於聚合中。有用之自由基可聚合單體進一步包括N-乙烯咪唑化合物(諸如N-乙烯咪唑及1-乙烯基-2-甲基咪唑之鹽或季銨化產物)、及N-乙烯咪唑啉(諸如N-乙烯咪唑啉、1-乙烯基-2-甲基咪唑啉、1-乙烯基-2-乙基咪唑啉或1-乙烯基-2-n-丙基咪唑啉)，所有該單體同樣可以季銨化形式或作為鹽而使用於聚合中。

其他單烯系不飽和磺酸或膦酸同樣適宜，例如烯丙基磺酸、丙烯酸磺乙酯、甲基丙烯酸磺乙酯、丙烯酸磺丙酯、甲基丙烯酸磺丙酯、2-羥基-3-丙烯醯氧基丙基磺酸、2-羥基-3-甲基丙烯醯基丙基磺酸、烯丙基膦酸、苯乙烯磺酸及2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸。單體a)可單獨使用或彼此混合使用。

較佳單體a)為丙烯酸、甲基丙烯酸亦及此等酸之鹼金屬或銨鹽、丙烯醯胺及/或甲基丙烯醯胺、其他乙烯基磺酸、丙烯醯胺基丙磺酸、或此等酸之混合物，例如丙烯酸與甲基丙烯酸之混合物、丙烯酸與丙烯醯胺基丙磺酸之混合物或丙烯酸與乙烯基磺酸之混合物。此等單體可以任何所需之比率彼此共聚合。

較佳單體a)進一步包括上述酸與其鹼金屬或銨鹽的混合物。例如，丙烯酸與其鹼金屬鹽之混合物可由丙烯酸與鹼金屬氫氧化物及/或鹼金屬碳酸鹽之中和反應而得到。中和程度較佳為至少40%且更佳為在60至90%之範圍內。於此關係中，50%之中和程度(例如自丙烯酸與丙烯酸鈉之混合物)意為丙烯酸鈉與丙烯酸以50:50之莫耳比存在，而75%之中

和程度意為丙烯酸鈉與丙烯酸以75：25之莫耳比存在。

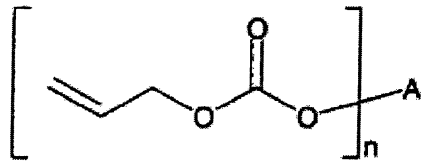
尤其極佳之單體a)為丙烯酸、甲基丙烯酸、此等酸之鉀鹽亦及其混合物，例如丙烯酸及丙烯酸鉀之混合物。

單體a)之聚合在一種交聯劑b)或多種交聯劑之組合的存在下發生。

適宜之交聯劑b)為(例如)多元醇之(甲基)丙烯酸酯，其可已與多達100且通常多達50個環氧乙烷及/或環氧丙烷單元烷氧基化。適宜之多元醇尤其為具有2至6個羥基之C_2-C_{10}-鏈烷多元醇，例如乙二醇、丙三醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇或山梨糖醇。較佳之交聯劑為聚二丙烯酸乙二醇酯及聚二甲基丙烯酸乙二醇酯，其各自衍生自分子量範圍為200至2000之聚乙二醇(其可看作是乙氧基化乙二醇)。進一步之可用交聯劑b)為三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸丙二醇酯、二丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸己二醇酯、二甲基丙烯酸己二醇酯或自環氧乙烷及環氧丙烷形成的二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯之嵌段共聚物。

有用的交聯劑b)進一步包括多元醇之二烯丙基碳酸酯、烯丙基碳酸酯或烯丙基醚(該多元醇可已與多達100且通常多達50個環氧乙烷及/或環氧丙烷單元烷氧基化)及多元羧酸之烯丙基醚。

多元醇之烯丙基碳酸鹽符合通式II



(II)

其中A為多元醇之基團，該多元醇可已與多達100且通常多達50個環氧乙烷及/或環氧丙烷單元烷氧基化；且n代表醇之含氫量，例如為一自2至10之整數且較佳為2至5。此一化合物之一尤其較佳實例為乙二醇二(烯丙基碳酸酯)。同樣適宜者尤其為聚乙二醇二(烯丙基碳酸酯)，其衍生自分子量範圍為200至2000之乙二醇。

烯丙基醚之較佳實例為：衍生自分子量範圍為200至2000之乙二醇的聚乙二醇二烯丙基醚；季戊四醇三烯丙基醚或三羥甲基丙烷二烯丙基醚。進一步可能使用乙二醇二縮水甘油醚或聚乙二醇二縮水甘油醚與2 mol烯丙基醇及/或季戊四醇三烯丙基醚的反應產物。

適宜之具有多元羧酸之烯丙基醚的實例為鄰苯二甲酸二烯丙酯。

單體通常於聚合引發劑c)之存在下以水溶液重量計之至多45%、較佳自5至40%、更佳自10至35%且尤其自15至30%的量彼此聚合。

有用之聚合引發劑c)包括在聚合條件下分解為自由基之所有化合物，例如過氧化物、過氧化氫物、過氧化氫、過硫酸鹽、偶氮化合物及氧化還原觸媒。較佳為使用水溶性引發劑。在一些狀況下使用多種聚合引發劑之混合物是有利的，例如過氧化氫與過氧化二硫酸鈉或過氧化二硫酸鉀

之混合物。過氧化氫與過氧化二硫酸鈉之混合物可以任何比例來使用。有用之有機過氧化物包括(例如)過氧化乙醯丙酮、過氧化甲基乙基酮、第三丁基過氧化氫、枯烯基過氧化氫、過氧化新戊酸第三戊酯、過氧化新戊酸第三丁酯、過氧化新己酸第三丁酯、過氧化異丁酸第三丁酯、過氧化-2-乙基己酸第三丁酯、過氧化異壬酸第三丁酯、過氧化順丁烯二酸第三丁酯、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、過氧化二碳酸二環己酯、過氧化二碳酸二(4-第三-丁基環己基)酯、過氧化二碳酸二(十四烷)酯、過氧化二碳酸聯乙醯酯、烯丙基過酸酯、過氧化新癸酸枯基酯、過氧化-3,5,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧化乙醯基環己基磺醯、過氧化二月桂醇、過氧化聯苯甲醯及過氧化新癸酸第三戊酯。有用之聚合引發劑c)進一步包括水溶性偶氮引發劑，例如2,2'-氮雜雙(2-脒基丙烷)二氫氯化物、2-(胺基甲醯氮雜)異丁腈、2,2'-氮雜雙-[2-(2'咪唑啉-2-基)丙烷]二氫氯化物及4,4'-氮雜雙-(4-氰基頡草酸)。提及之聚合引發劑c)以慣例量使用，例如基於待聚合單體重量計之0.01至5%、較佳0.05至2.0%之量。

有用之引發劑c)進一步包括氧化還原觸媒。在氧化還原觸媒中，氧化組份為至少一種上文所指定之過氧化合物且還原組份為(例如)抗壞血酸、葡萄糖、山梨糖、銨或鹼金屬之重亞硫酸鹽、亞硫酸鹽、硫代硫酸鹽、次硫酸鹽、焦亞硫酸鹽或硫化物、或金屬鹽(諸如鐵(II)離子或銀離子或鈉之羥基甲基次硫酸鹽)。氧化還原觸媒中還原組份較佳為抗

壞血酸或焦亞硫酸鈉。基於聚合中所使用之單體的量，使用自$1 \cdot 10^{-5}$至1 mol%之氧化還原觸媒之還原組份。亦可使用一或更多種水溶性偶氮引發劑來替代氧化還原觸媒之氧化組份。

較佳使用過氧化氫、過氧化焦硫酸鈉及抗壞血酸之氧化還原系統來執行本發明之方法。在一慣例實施例中，該等組份以基於單體之$1 \cdot 10^{-2}$ mol%過氧化氫、0.084 mol%過氧化焦硫酸鈉及$2.5 \cdot 10^{-3}$ mol%抗壞血酸的濃度而使用。

較佳以市售之聚合抑制劑來安定化所使用之單體，且更佳以僅與氧一同起作用之聚合抑制劑，一實例為對苯二酚單甲基醚。

市售之聚合抑制劑為基於產品安全原因而在各自單體中用作貯藏安定劑的聚合抑制劑。該等貯藏安定劑之實例為對苯二酚、對苯二酚單甲基醚、2,5-二-第三丁基對苯二酚及2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚。

反應較佳在亦適合用於噴霧乾燥之設備中進行。此等反應器係描述於(例如)K. Masters, Spray Drying Handbook, 第5版, Longman, 1991, 第23至66頁中。

反應較佳於單體溶液可以單分散液滴之形式自由下落的設備中進行。描述於(例如)美國專利第5,269,980號中之設備適合用於此目的。

噴霧期間所形成之液滴直徑在本發明中最好為在50至1000 μm之範圍內且較佳在100至600 μm之範圍內。

反應可在超壓中及負壓中進行，較佳為當廢氣系統對大

氣開放時所引起之反應壓力。

反應器由惰性氣流淨化且較佳以氮氣流過其中。同向操作較佳；意即，惰性氣體向下流過反應器。惰性氣體之水蒸氣含量通常高達1體積%且較佳高達0.5體積%。較佳調節惰性氣體速率以使得反應器中之流動為層狀且惰性氣體速率為(例如)在0.02至1.5 m/s之範圍內且較佳在0.05至0.4 m/s之範圍內。

最好將惰性氣體預熱至90至300℃且較佳150至210℃之反應器上游的反應溫度。

反應廢氣可在(例如)熱交換器中冷卻。水及未轉化之丙烯酸在該過程中冷凝。其後，廢氣可至少部分重新加熱且作為循環氣返回反應器中。較佳將廢氣冷卻使得冷卻之廢氣具有反應所需之水蒸氣部分。可將一部分廢氣自系統中移出且以新鮮惰性氣體來替代。

特定參考了一能量整合系統，藉以將一部分在廢氣冷卻中廢棄之熱量用於加熱循環氣體。

反應器較佳為微熱。較佳將微熱調整為使得壁溫為至少高於反應內部溫度之5℃且極大地避免了於反應器壁上之冷凝。

可以常規方式將反應產物自反應器中移出，較佳在底部經由螺旋輸送機，且視情況將產物乾燥至所需之殘餘濕氣含量及至所需之殘餘單體含量。

本發明之方法給出具有高吸收性及低萃取物之遇水膨脹聚合物。

實例：

除非另外陳述，否則份數(parts)為以重量計。使用下列由歐洲用即棄和無紡布協會(European Disposables and Nonwovens Association (Edana))所標準化之測試方法來測試經乾燥之水凝膠：

離心分離保持力容量(CRC)：

Edana推薦之測試方法第441.2-02號

萃取物：

Edana推薦之測試方法第470.2-02號

實例1-8

使由部分中和丙烯酸及亞甲基雙二丙烯醯胺交聯劑組成之單體水溶液與1.0重量%之二氫氯化2,2'-氮雜雙-2-脒基丙烷引發劑水溶液於反應器之上游立即混合。

交聯劑量為基於所使用之單體之0.3重量%。引發劑質量為基於所使用之單體溶液之0.11重量%。所使用之丙烯酸之中和程度為75 mol%。

所使用之反應器為一特殊鋼之垂直懸吊管，長度2,600 mm且直徑為164 mm。溫度可經由三個獨立加熱電路來調節。一直徑為102 mm之玻璃管已自鋼管頂部被推入鋼管。一來自Palas GmbH of Karlsruhe之改質SBG-2000振動孔氣溶膠發生器已被置於該玻璃管上。振動孔直徑為75 μm。振動孔氣溶膠發生器用於將0.4 l/min之氮氣及1.0 ml/min之單體溶液計量入該反應器。此外，將10 l/min之預熱至反應溫度的氮氣計量入鋼管與玻璃管之間的空隙。空隙充滿拉西

環(Raschig ring)拉西環且在下部末端為氮氣開口。拉西環充當流動校直器。

產物收集於反應器之底部末端、在125℃下乾燥1小時且對其進行分析。基於對比實例而報道相對值。

表1.丙烯酸鈉/鉀之噴霧聚合

實例	單體溶液之水含量[重量%]	丙烯酸鈉/鉀	溫度[℃]	相對CRC	相對萃取物
1*	50.0	丙烯酸鉀	154	1.00	1.00
2	60.0	丙烯酸鉀	154	1.13	0.78
3	70.0	丙烯酸鉀	157	1.65	0.32
4	58.9	丙烯酸鈉	153	1.03	1.11
5	65.0	丙烯酸鈉	159	1.15	0.95
6	70.0	丙烯酸鈉	155	1.46	0.79

*對比實例

五、中文發明摘要：

將包含自由基可聚合單體及至少55重量%之水的單體水溶液噴霧聚合以製備交聯、遇水膨脹之聚合物。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種於惰性氣氛中包含自由基可聚合單體之單體溶液的噴霧聚合方法，其中單體溶液之水含量至少為55重量%。
2. 如請求項1之方法，其中該單體溶液之該水含量為至少65重量%。
3. 如請求項1之方法，其中該單體溶液之該水含量為至少70重量%。
4. 如請求項1至3中任何一項之方法，其中該反應溫度係在90至300℃範圍內。
5. 如請求項1至3中任何一項之方法，其中該自由基可聚合單體為丙烯酸及/或甲基丙烯酸。
6. 如請求項5之方法，其中該丙烯酸及/或甲基丙烯酸為至少40%經中和。
7. 如請求項1至3中任何一項之方法，其中該自由基可聚合單體為丙烯酸與丙烯酸鉀之混合物。
8. 一種遇水膨脹聚合物，其可根據請求項1至3任何一項中所界定之方法來獲得。

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：

(無)