

[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 02805513.6

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1279067C

[22] 申请日 2002.12.17 [21] 申请号 02805513.6

[30] 优先权

[32] 2001.12.19 [33] JP [31] 385746/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/013161 2002.12.17

[87] 国际公布 WO2003/051940 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 中原整 石崎邦彦 藤丸洋圭

中岛康久 坂元一彦

审查员 刘 瑶

[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 41 页 附图 1 页

[54] 发明名称

丙烯酸组合物及其制备方法,用其制备吸水性树脂的方法,以及吸水性树脂

[57] 摘要

为了以高生产率便宜地制备吸水性树脂(其中残留单体含量和水可提取物含量都较低,性能良好,着色性低),提供了制备吸水性树脂的方法,它是通过聚合包括主要比例的丙烯酸和/或其盐的单体组分来制备交联的吸水性树脂的方法,其中丙烯酸是通过丙烯和/或丙烷气相催化氧化得到的产物,该方法的特点是包括以下步骤:由丙烯酸组合物制备单体组分,该丙烯酸组合物包括未中和的丙烯酸和甲氧基苯酚,甲氧基苯酚的含量为 10-160 重量 ppm(基于未中和丙烯酸);然后产生的单体组分进行自由基和/或紫外线聚合。

1. 制备吸水性树脂的方法，它是通过聚合包括主要比例丙烯酸和/或其盐的单体组分来制备交联吸水性树脂的方法，其中，丙烯酸是丙烯和/或丙烷气相催化氧化得到的产物；

该方法的特点是包括以下步骤：从丙烯酸组合物制备单体组分，所述丙烯酸组合物包括未中和的丙烯酸；然后，以按未中和丙烯酸计的重量为基准，在相对于单体组分中丙烯酸和/或其盐重量的 10-160ppm 的甲氧基苯酚存在下，产生的单体组分进行自由基和/或紫外线聚合。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于它包括以下步骤：从丙烯酸组合物制备单体组分，所述丙烯酸组合物包含未中和的丙烯酸和甲氧基苯酚，以未中和丙烯酸的重量为基准甲氧基苯酚含量为 10-160 重量 ppm；然后产生的单体组分进行自由基聚合和/或紫外线聚合。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：在过渡金属离子存在下进行自由基和/或紫外线聚合的步骤。

4. 如权利要求 3 中所述的方法，其特征在于：单体组分具有的过渡金属离子含量按过渡金属计为 0.1-2 重量 ppm。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：丙烯酸组合物具有的原白头翁素和/或糠醛含量相对于单体不大于 20 重量 ppm。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括交联产物树脂的表面及其周围的步骤。

7. 如权利要求 1 所述的方法，该方法涉及使用包括过氧化氢的聚合反应引发剂。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：单体组分的中和率不大于 75 摩尔%。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：在单体组分的制备和/或丙烯酸的中和后的 24 小时内引发聚合反应。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括在聚合反应后的 1 小时内开始干燥生成的聚合物；然后形成重均粒径在 300-500 微米范围的粉末，其中，粒径在 850-150 微米范围的颗粒量不少于 90 重量%的步骤。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：使用的未中和丙烯酸的甲氧

基苯酚含量为 10-160 重量 ppm，是通过蒸馏和/或结晶处理丙烯酸得到的产物。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：甲氧基苯酚是对-甲氧基苯酚。

13. 吸水性树脂，通过如权利要求 1 所述方法得到的产物，
吸水性树脂显示在负荷下的吸收能力不小于 20 克/克。

14. 如权利要求 13 所述的吸水性树脂，其特征在于所述树脂的盐水流动
传导率不小于 $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

15. 吸水性树脂，通过如权利要求 1 所述方法得到的产物，
吸水性树脂显示盐水流动传导率不小于 $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

16. 卫生材料，包括权利要求 13 中所述的吸水性树脂。

17. 卫生材料，包括权利要求 14 中所述的吸水性树脂。

18. 卫生材料，包括权利要求 15 中所述的吸水性树脂。

丙烯酸组合物及其制备方法，
用其制备吸水性树脂的方法，以及吸水性树脂

技术领域

本发明与制备吸水性树脂的方法有关。而且，本发明具体涉及通过聚合包含以主要比例的丙烯酸和/或它的盐的单体组分制备交联吸水性树脂的方法；适合于制备交联的吸水性树脂的丙烯酸组合物；制备该丙烯酸组合物的方法；通过上述制备吸水性树脂方法得到吸水性树脂产品。本发明更具体地涉及：以快的聚合速度制备高质量吸水性树脂的方法；适合于以快的聚合速度制备吸水性树脂的丙烯酸组合物；制备该丙烯酸组合物的方法；通过快的聚合方法得到吸水性树脂产品。

背景工艺

近几年，开发了具有高吸水率的吸水性树脂，这种树脂频繁并主要用于一次性的应用，例如，作为吸收制品(如：一次性尿布和卫生巾)，还作为农业和园艺的保水剂和工业密封材料的保水剂。

对于这种吸水性树脂，许多单体和亲水聚合物被推荐为它们的原材料。其中，由丙烯酸和/或其盐作为单体得到的丙烯酸吸水性树脂由于高的吸水性，而成为工业上最常用的(例如：JP-A-054751/1987，JP-A-031306/1991，JP-A-211934/1994，USP 4654039，USP 5338810，USP 5574121，USP 5562646，EP 0574260，EP 0942014，USP 5837789 和 USP 5447727)。

由于吸水性树脂一般用于一次性用途(比如一次性尿布)，对它们便宜是重要的。所以，高度要求提高它们的生产率。

此外，为了解决有关吸收制品安全性和着色的问题，自然对吸收制品有高的要求。尤其对含有丙烯酸未反应残留物的吸水性树脂。虽然，未反应丙烯酸含量是几百至 1000 重量 ppm(质量)，但仍要求降低未反应丙烯酸的含量。此外，吸水性树脂与吸收制品中的白色纸浆结合。所以，高度要求吸水性树脂也是白色的，由此不会给出任何外来物的感觉或着色造成的外观。

此外，吸水性树脂是水溶胀的和水不溶性的。然而，在吸水性树脂中，还含有未交联的水溶性聚合物(水可提取组分)，在几重量%到几十重量%范围。这种水

可提取组分对吸水性树脂的吸水性质有不良的影响。所以，也要求降低这种水可提取组分的含量。而且，要求含吸水性树脂的吸收制品拥有负荷下合格的吸水性质(例如，在负荷下的吸水能力和负荷下的液体渗透量)。

发明内容

发明目的

因此，本发明的目标是生产便宜的、高生产率的吸水性树脂，它的残留单体含量和水可提取物含量均是低的，且性能优良，可着色性低。

发明的概述

为解决上述问题进行刻苦研究，结果，通过找出能由一种容易方法解决的上述所有问题，本发明人完成了本发明，该方法中，在甲氧基苯酚存在下进行制备吸水性树脂的聚合，甲氧基苯酚在反应混合物中的量控制在特定的范围。

尤其，本发明提供了吸水性树脂的制备方法，该方法通过聚合包含主要比例的丙烯酸和/或其盐的单体组分产生交联的吸水性树脂，其中丙烯酸是通过丙烯和/或丙烷的气相催化氧化得到的产物。该方法的特点是包括下列步骤：从丙烯酸组合物制备单体组分，丙烯酸组合物包括：未中和的丙烯酸和甲氧基苯酚，甲氧基苯酚的含量为 10-160 重量 ppm(根据未中和丙烯酸的重量)；然后进行产物单体组分的自由基和/或紫外线聚合。

此外，本发明还提供制备吸水性树脂的另一种方法，该方法通过聚合包括主要比例的丙烯酸和/或其盐的单体组分制备交联的吸水性树脂，其中丙烯酸是通过丙烯和/或丙烷的气相催化氧化得到的产物。该方法的特点是包括下列步骤：从包含未中和丙烯酸的丙烯酸组合物制备单体组分；然后在甲氧基苯酚的存在下，产生的单体组分进行自由基和/或紫外线聚合，甲氧基苯酚的量相对于单体组分中丙烯酸和/或其盐(基于按照未中和丙烯酸计的重量)的重量，为 10-160 重量 ppm。

此外，本发明还提供制备吸水性树脂的另一种方法，该方法通过聚合包括主要比例的丙烯酸和/或其盐的单体组分制备交联的吸水性树脂，其中丙烯酸是通过丙烯和/或丙烷的气相催化氧化得到的产物。该方法的特点是包括下列步骤：用吸收剂处理丙烯酸组合物和/或其中和产物，其中，丙烯酸组合物包括未中和的丙烯酸和甲氧基苯酚；然后从生成的产物制备单体组分；并对产生的单体组分进行自由基和/或紫外线聚合。

在本发明的一个优选实例中，所述方法还包括交联产物树脂的表面及其周围的步骤。

此外, 本发明还提供吸水性树脂, 这里吸水性树脂是通过本发明的上述制备方法之一得到的产品, 吸水性树脂显示负荷下不小于 20 克/克的吸收, 和/或不小于 $20 \times 10^{-7} (\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 的盐水流动传导率。

此外, 本发明还提供卫生材料, 包括根据本发明方法制备的上述吸水性树脂。

而且, 本发明还提供丙烯酸组合物, 包括未中和的丙烯酸, 并通过聚合包括主要比例丙烯酸和/或其盐的单体组分, 用于制备交联的吸水性树脂, 其中丙烯酸是通过丙烯和/或丙烷的气相催化氧化而得到的产品, 丙烯酸组合物的特征是有含量不超过 20 重量 ppm (相对于未中和的丙烯酸) 的原白头翁素和/或糠醛, 和相对于未中和丙烯酸 10-16 重量 ppm 含量的甲氧基苯酚。

而且本发明还提供制备丙烯酸组合物的方法, 所述酸组合物包括未中和的丙烯酸和甲氧基苯酚, 并通过聚合包括主要比例丙烯酸和/或其盐的单体组分, 用于制备交联的吸水性树脂, 其中丙烯酸是通过丙烯和/或丙烷的气相催化氧化得到的产物, 该方法的特点是包括: 通过蒸馏和/或结晶处理含甲氧基苯酚的丙烯酸, 调节其甲氧基苯酚含量至相对于未中和的丙烯酸在 10-160 重量 ppm 的范围, 制备丙烯酸组合物。

附图简述

图 1 是显示实施例 1 和比较例 1 及 2 中, 聚合反应随着时间的变化。

发明的详细说明

在下文中, 更详细地描述本发明。

(1) 交联的吸水性树脂是通过聚合包含主要比例的丙烯酸和/或其盐单体的组合物得到的产品:

本发明中“交联的吸水性树脂”, 指由于在聚合物中引入交联结构的结果, 涉及具有水溶胀性和水不溶性的树脂, 其中“水溶胀性”意指无负荷吸收能力至少为树脂质量(重量)的 2 倍, 较好 5-200 倍, 更好 20-100 倍的生理盐水溶液的量, 其中“水不溶性”意指基本上的水不溶性, 使树脂中水可提取物含量基本上不超过 50 重量%, 更好不超过 25 重量%, 最好选不超过 15 重量%, 特别好不超过 10 重量%。顺便提及, 在本发明一些优选的实施例的说明中列举了测量这些性质的方法。

此外, “包括主要比例的丙烯酸和/或其盐单体组分, 且其中丙烯酸是通过丙烯和/或丙烷的气相催化氧化得到的产物”(以后这种丙烯酸可简称作丙烯酸), 如

本发明中提及的，指包括丙烯酸和/或其盐的单体组分，比例基本上不小于 30 摩尔%，较好不小于 50 摩尔%，更好不小于 70 摩尔%，最好不小于 90 摩尔%，特别好基本上为 100 摩尔%，按照相对于用于聚合的单体总量(不包括交联试剂)的丙烯酸和/或其盐的总摩尔%计。

至于本发明中使用的丙烯酸盐，从性质观点考虑，优选使用如下：丙烯酸的一价盐，包括碱金属盐，铵盐和胺盐，更好是碱金属丙烯酸盐，最好的选自钠盐、锂盐和钾盐的丙烯酸盐。

本发明得到的吸水性树脂，按照中和率计，聚合物的 20-99 摩尔%，较好 50-95 摩尔%，更好 60-90 摩尔%的酸基团被中和。这中和可在聚合前对单体组分进行，或在聚合中和/或聚合后对聚合物进行。而且，中和单体组分和中和聚合物的过程步骤可相互结合。然而，作为单体组分的丙烯酸宜进行下面提到的碱处理。

可通过保持中和率尽可能低，较好不高于 75 摩尔%，更好不高于 70 摩尔%，最好不高于 65 摩尔%而获得本发明吸水树脂，较好的具有低褪色，低着色和低残留单体含量，中和的下限控制在上述的范围内。

因此，中和的特别优选的模式是：单体组分的中和率不高于 75 摩尔%。

(2) 丙烯酸组合物(可简称为丙烯酸)：

已知的生产丙烯酸的工业方法的例子，包括丙烯和/或丙烷的气相催化氧化方法，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。其中，丙烯和/或丙烷的气相催化氧化方法是最常用的。因而，在本发明中，宜使用通过这种气相催化氧化方法得到丙烯酸。作为气相催化氧化方法得到的丙烯酸含有下面提到的杂质，且通常还含有约 200 重量 ppm 对甲氧基苯酚。

在本发明中，单体组分从丙烯酸组合物制备。本发明中所称的“丙烯酸组合物”，是含微量组分的丙烯酸，比如，阻聚剂，水，和丙烯酸二聚物，或者这种丙烯酸的水溶液，其中丙烯酸含量宜不小于 75 重量%，较好不小于 80 重量%，更好不小于重量 90%，最好不小于 98 重量%，其中，丙烯酸实质上是未中和的丙烯酸(此后称作未中和丙烯酸)。本发明中称作丙烯酸组合物包括作为主要组分的未中和丙烯酸。顺便提及，以前的一些的文献涉及的丙烯酸组合物不是这种丙烯酸组合物，仅简单地作为丙烯酸或丙烯酸水溶液。本发明中的丙烯酸组合物也可简称为丙烯酸。

本发明制备吸水性树脂方法之一中，丙烯酸组合物是含甲氧基苯酚作为基本

组分的丙烯酸组合物。上述甲氧基苯酚的具体例子包括邻-、间-、对-甲氧基苯酚和有至少一个取代基的甲氧基苯酚，如，甲基，叔丁基或羟基。在一个实施方案中，对-甲氧基苯酚对本发明方法特别有利。此后，除非另行注明，以对-甲氧基苯酚用作甲氧基苯酚，给以说明，但是，对将下列说明解释为限制甲氧基苯酚为对-甲氧基苯酚不起作用(顺便提及，对-甲氧基苯酚在下面提及的本发明优选实施方案中使用)。

在本发明的一个制备吸水性树脂的方法中，丙烯酸组合物含对-甲氧基苯酚(也称为氢醌单甲醚)作为基本组成，其含量在相对于未中和丙烯酸(丙烯酸的固体含量)的重量，基本上在 10-160 重量 ppm 的范围。顺便提及，未中和丙烯酸，例如，作为上面含量的基准，例如意指含微量杂质组分(比如，阻聚剂，水和丙烯酸二聚体)的未中和丙烯酸。

在对-甲氧基苯酚含量超过 160 重量 ppm 的情况下，不仅聚合速率慢到造成低的生产率，而且，还出现制得的吸水性树脂变成有色的且显示变黄(变为染成黄色的/较变为黄色)的问题。此外，本发明人发现：在对-甲氧基苯酚含量少于 10 重量 ppm 的情况下，尤其少于 5 重量 ppm 的情况下，换句话说，在作为阻聚的对甲氧基苯酚也被除去的情况，比如蒸馏，不仅存在引发前发生聚合反应的危险，而且，令人惊奇地，聚合速率变得非常慢。换句话说，本发明人发现：特定量的对-甲氧基苯酚，作为阻聚剂，与反应混合物中单体共存，加快聚合，并且，制备无变黄或变色的吸水性树。

对-甲氧基苯酚含量的下限最好不少于 20 重量 ppm，较好不少于 30 重量 ppm，更好不少于 40 重量 ppm，最好不少于 50 重量 ppm。此外，对-甲氧基苯酚含量的上限最好多不大于 140 重量 ppm，较好不多于 120 重量 ppm，更好不多于 100 重量 ppm，特别好不多于 90 重量 ppm。尤其对实施方案，对-甲氧基苯酚含量在 20-140 重量 ppm 的范围中，较好 30-120 重量 ppm，更好 40-100 重量 ppm，最好 50-90 重量 ppm。

而且，在本发明制备吸水性树脂的另一个方法中，单体组分的聚合，是在单体组分中有相对于丙烯酸和/或其盐的重量(基于按未中和丙烯酸计的重量)为 10-160 重量 ppm 的甲氧基苯酚的存在下进行。

在上述甲氧基苯酚含量超过 160 重量 ppm 或少于 10 重量 ppm 情况下出现的问题，与上面提及的相同，上述甲氧基苯酚含量的上限和下限的优选值，也与上面提及的相同。

顺便提及，由于丙烯酸及其盐的重量不同，本发明中“相对于丙烯酸和/或其盐的 10-160 重量 ppm 的甲氧基苯酚”，是甲氧基苯酚含量(甲氧基苯酚的重量)相对于丙烯酸和/或其盐总重量转化成未中和丙烯酸形成的重量。具体是，中和的丙烯酸钠的重量(分子量：94)转化成丙烯酸的重量(分子量：72)，以便据此转化成丙烯酸重量(94 转化成 72)而形成的重量，规定对-甲氧基苯酚含量(对甲氧基苯酚的重量比率)。

顺便提及，本发明的丙烯酸组合物中，除了对-甲氧基苯酚外，可使用其他阻聚剂。例如，氢醌，铜盐，和亚甲蓝是有效的阻聚剂。

本发明中，得到对-甲氧基苯酚含量为 10-160 重量 ppm(相对于未中和丙烯酸)的丙烯酸组合物方法的例子包括下列(A)-(D)，但对它们没有限制。

(A) 包括下列步骤方法：蒸馏市售的含 200 重量 ppm 对甲氧基苯酚(作为阻聚剂)的丙烯酸，或这种丙烯酸的含水溶液，由此调节丙烯酸(沸点：139°C)的对-甲氧基苯酚(沸点：113-115°C/5 毫米汞柱)含量，因此得到对-甲氧基苯酚含量如本发明所定义的已蒸馏的丙烯酸。

(B) 包括以下步骤方法：按本发明规定的量，将作为阻聚剂的对甲氧基苯酚加入到丙烯酸或它的水溶液中，其中丙烯酸的来源最初不含对-甲氧基苯酚或基本上不含对-甲氧基苯酚。

(C) 包括以下步骤方法：在生产丙烯酸的过程中，调节对甲氧基苯酚(作为阻聚剂)含量至本发明规定的量。

(D) 包括以下步骤方法：掺混有不同对-甲氧基苯酚含量的丙烯酸，由此调节对-甲氧基苯酚含量至本发明规定的含量。

顺便提及，从市售的对-甲氧基苯酚含量为 200 重量 ppm 的丙烯酸，[上面的(A)]，得到对-甲氧基苯酚含量为 10-160 重量 ppm 的丙烯酸的方法的具体例子，包括涉及蒸馏，结晶或离子交换树脂吸附的方法。下面，阐述涉及蒸馏或结晶方法的例子。

1) 包括以下步骤方法：用蒸馏塔蒸馏市售丙烯酸，蒸馏塔配有冷凝器、馏出液提取管和塔顶部的回流供应管，还有锅炉和在塔底部的原料液供应管，和在冷凝器上部的稳定剂供应管；当从稳定剂供应管加入对-甲氧基苯酚时，得到对-甲氧基苯酚含量为 10-160 重量 ppm 的丙烯酸。

2) 包括以下步骤方法：将市售的丙烯酸引入到结晶器，由此得到对-甲氧基苯酚含量为 10-160 重量 ppm 的丙烯酸组合物。

对在上面前一方法 1) 的蒸馏期间如何加入对-甲氧基苯酚无特别的限制。对-甲氧基苯酚可以粉末的形式直接加入，或以在丙烯酸中溶液的形式加入。为得到含稳定浓度对-甲氧基苯酚的丙烯酸组合物：宜从冷凝器的上部，以丙烯酸溶液的形式加入对-甲氧基苯酚。在上面后一方法 2) 中使用的合适装置，已在 JP-B-041637/1978 中公开。

上面的方法 1) 和 2) 优选在本发明中使用。那就是说，本发明还提供了制备丙烯酸组合物的方法，丙烯酸组合物包括未中和的丙烯酸。丙烯酸组合物用于通过聚合单体组分制备交联的吸水性树脂，单体组分包括主要比例的丙烯酸和/或其盐，其中丙烯酸是通过丙烯和/或丙烷的气相催化氧化得到的产物。该方法的特点是包括：通过蒸馏和/或结晶，将甲氧基苯酚含量调节到相对于未中和丙烯酸重量的 10-160ppm 的处理含甲氧基苯酚的丙烯酸的步骤。

顺便提及，一些市售丙烯酸的对-甲氧基苯酚含量约 200 重量 ppm。此外，还有一些涉及在制备吸水性树脂中，通过纯化聚合准备中的丙烯酸，除去如阻聚剂和丙烯酸二聚体（它是杂质）杂质的已知技术（JP-A-211934/1994，JP-A-031306/1991，EP 0574260）。然而，在聚合制备中蒸馏丙烯酸的情况下，由于丙烯酸和对-甲氧基苯酚间沸点差异，蒸馏后，丙烯酸的对-甲氧基苯酚含量基本上是 ND（不可检测的/检测极限 1 重量 ppm/用 UV 定量）。因此，即使将纯化丙烯酸的常用技术应用于市售的对-甲氧基苯酚含量约为 200 重量 ppm 的丙烯酸，也不可能或极难以将对-甲氧基苯酚含量调节到特定的 10-160 重量 ppm 范围。这样的调节需要采用上面的方法(A) — (D) 进行。

因此，还从没有这样的技术理念：在制备丙烯酸的常用方法中，用对-甲氧基苯酚作为阻聚剂；并将对-甲氧基苯酚的量调节到相对于丙烯酸和/或其盐重量的 10-160ppm 范围后，用对-甲氧基苯酚作为阻聚剂。

此外，本发明人发现：在用市售的对-甲氧基苯酚含量为 200 重量 ppm 的丙烯酸进行聚合的情况中，大多数对甲氧基苯酚在聚合中消耗，虽然，部分对-甲氧基苯酚会残留（几重量 ppm 至 100 多重量 ppm 范围）在产生的吸水性树脂中。

在一些情况中，比如常用吸水性树脂的情况中，粒径不大于 150 微米的微粒，以不小于 10 重量%的量存在，如上面提到的，甲氧基苯酚以几重量 ppm 到数百重量 ppm 范围残留，甲氧基苯酚以这样的量残留在吸水性树脂中，不影响吸水性树脂的着色，并且不会造成吸水性树脂的变黄。然而，本发明人发现：吸水性树脂中粒径不大于 150 微米的微粒量少于 10 重量%，较好不少于 5 重量%的情况下，残

留在吸水性树脂中的甲氧基苯酚的量对这种吸水性树脂的着色(比如变黄)有很大影响。而且, 本发明人发现: 如果甲氧基苯酚的量调节到相对于未中和丙烯酸重量的 10-160ppm 特定量, 那么, 就保存期间单体组分的稳定性、聚合反应的速率、聚合后吸水性树脂的质量而言, 获得极佳的结果。

此外, 本发明的丙烯酸组合物具有的原白头翁素和糠醛含量不超过 20 重量 ppm。当原白头翁素和糠醛含量增加时, 不但聚合时间(直至聚合温度达到其峰值经过的时间)变得更长, 增加残留单体含量, 而且水可提取物含量的增加远大于水吸收能力的小的增加, 形成相对变差的性质。从提高产生的吸水性树脂的性质和性能的观点, 丙烯酸中原白头翁素和/或糠醛含量不超过 10 重量 ppm 为宜, 较好在 0.01-5 重量 ppm 范围, 更好 0.05-2 重量 ppm, 特别好 0.1-1 重量 ppm。

那就是说, 在本发明中, 丙烯酸组合物的原白头翁素和/或糠醛含量不超过 20 重量 ppm(相对于单体)是有利的。

此外, 本发明的丙烯酸组合物的原白头翁素和/或糠醛含量不超过 20 重量 ppm(相对于未中和丙烯酸)是有利的。当原白头翁素和/或糠醛含量的比例增加时, 不但聚合时间(直至聚合温度达到其峰值经过的时间)变得更长, 增加残留单体含量, 而且水可提取物含量的增加远大于水吸收能力小的增加, 导致相对变差的性质。从增强产生的吸水性树脂的性质和性能的观点, 丙烯酸中原白头翁素和/或糠醛含量, 相对于未中和的丙烯酸不超过 10 重量 ppm 为宜, 较好在 0.01-5 重量 ppm 范围, 更好在 0.05-2 重量 ppm, 最好 0.1-1 重量 ppm。

上述的原白头翁素和/或糠醛含量不超过 20 重量 ppm 的丙烯酸组合物, 可用这些方法获得, 例如, 控制在生产过程中的纯化方法或进一步蒸馏或纯化已提纯的丙烯酸, 该组合物的定量可通过气相层析的方法进行。

从上面所述, 本发明还提供包含未中和的丙烯酸的丙烯酸组合物, 该组合物通过聚合单体组分来用于制备交联的吸水性树脂, 所述单体组分包括主要比例的丙烯酸和/或其盐, 其中丙烯酸是通过丙烯和/或丙烷的气相催化氧化得到的产物, 该丙烯酸组合物的特点是其原白头翁素和/或糠醛含量不超过 20 重量 ppm(相对于未中和的丙烯酸), 甲氧基苯酚的含量相对于未中和丙烯酸的重量为 10-160 重量 ppm。

(3) 从丙烯酸组合物制备单体组分的步骤:

本发明制备吸水性树脂的方法, 包括从上述丙烯酸组合物制备单体组分的步

骤，当上述丙烯酸组合物较好的进行碱处理时。

本发明提及的碱处理，意指：将需处理的丙烯酸组合物加入到大量的碱中或立刻与碱混合，其中含上述杂质的丙烯酸，即，丙烯酸组合物，在碱性条件最好在强碱条件下不低于某一温度下处理。这种碱处理大大促进了丙烯酸的聚合。

用于碱处理的碱性物质的例子包括：碳酸(氢)盐，碱金属氢氧化物，氨和有机胺。然而，为了进一步增强丙烯酸单体组分的可聚合性，得到更好性质的吸水性树脂，强碱处理优选使用碱金属氢氧化物，如，氢氧化钠、氢氧化钾、和氢氧化锂处理丙烯的组合物，特别优选氢氧化钠。这些碱处理宜在过量碱的存在下，使丙烯酸组合物中的丙烯酸中和率基本上达到 100 摩尔%。碱量可大于中和 100 摩尔%丙烯酸所必需的量。其具体例子包括：丙烯酸组合物逐渐加入到一定量的碱性物质中，得到强碱性区域的方法；通过管道混合丙烯酸组合物和强碱，碱处理与中和同时进行的方法。此外，或相反，在碱逐渐加入到过量丙烯酸组合物的方法中，丙烯酸组合物中丙烯酸的量始终大于碱的量，这样，中和量小于 100%，有聚合反应不充分的可能性，一般用于中和丙烯酸的弱碱(例如，碳酸(氢)盐)，也不足以增强碱处理后的可聚合性。

在碱处理中，尤其在强碱处理中，丙烯酸组合物以形成含水溶液或分散液的方式处理，分散液浓度宜为 10-80 重量%，较好 20-60 重量%，更好 30-50 重量%。这样碱处理的时间，尤其在过量碱存在下进行碱处理情况下的处理时间，适当确定为 1 秒-48 小时，较好 1 分钟-36 小时，更好 5 分钟-24 小时，最好 30 分钟-24 小时。此外，在高碱性区进行碱处理的情况中，优选在过量碱存在下，更好为过量碱不少于达到中和 100 摩尔%丙烯酸所必需量的 105 摩尔%，这种碱处理可与长时间一般不短于 10 小时，优选不短于 20 小时，更优选不短于 40 小时存储或老化丙烯酸的碱处理结合进行。

碱处理中丙烯酸组合物或其水溶液的温度宜保持在不低于 20℃，较好不低于 30℃，更好不低于 40℃，最好不低于 50℃。对于碱处理，在温度低、不使用强碱、中和尚未完成的情况，即使使用超纯的丙烯酸，聚合性很低，使得到的结果在性质方面很差。而且为稳定性，碱处理在氧的存在下进行，较好的丙烯酸(或盐)水溶液状态，氧含量在 0.5-20ppm 的范围，更好 1-15ppm，最好 1.5-10ppm。在氧含量较低的情况，碱处理中存在单体稳定性的问题。碱处理首在氧或空气氛围中进行，更好的在吹入和/或吸入氧或空气时进行。顺便提及，用溶氧仪可测是氧含量。

而且，碱处理后，产生的丙烯酸和/或其盐，即产生的丙烯酸组合物和/或其

中和产物，可伤与吸收剂如活性炭接触，也可进一步过滤。吸收剂用量，对 100 重量份(按照固体含量计)丙烯酸和/其盐，不小于 0.001 重量份为宜，更好不小于 0.1 重量份，处理时的温度宜在 0-60℃范围，优选 10-40℃。虽然，吸收剂如活性炭的量没有特定的上限，但从经济有利的观点，吸收剂用量，对 100 重量份(按照固体含量计)丙烯酸和/其盐，不大于 100 重量份为宜，更好不大于 10 重量份。在丙烯酸和/或其盐为水溶液形式的条件下，丙烯酸和/或其盐与这些吸收剂的接触是连续或分批进行。这些吸收处理更另人满意地达到本发明的上述目的，降低残留单体含量和水可提取物含量，增强凝胶稳定性(耐尿，耐光)，还制备具有更好性质、低变黄的低着色性的吸水性树脂。

此外，在本发明中，丙烯酸组合物和/或其中和的产物(在上述处理得到)的混浊度(根据 JIS K-0101)，大于 0.5 为宜。用诸如活性炭处理后混浊度大于 0.5 的情况下，凝胶耐久性(耐光，耐尿)会变差。所以，最好通过适当控制过滤器和/或过滤次数，调节混浊度至不大于 0.5。

那就是说，本发明还提供另一种制备吸水性树脂的方法，通过聚合包括主要比例丙烯酸和/或其盐的单体组分制备交联的吸水性树脂的方法，其中丙烯酸是通过丙烯和/或丙烷的气相催化氧化得到的产物。该方法的特点是包括下列步骤：用吸收试剂处理丙烯酸组合物和/或其中和的产物，其中，丙烯酸组合物包括未中和的丙烯酸和甲氧基苯酚；然后，从该产物制备单体组分；再进行产物单体组分的自由基和/或紫外线聚合。

在上面的制备方法中，丙烯酸组合物的甲氧基苯酚含量相对于未中和丙烯酸重量约为 200 重量 ppm，但优选 10-160ppm 范围。

在上面的制备方法中，丙烯酸组合物和/或其未中和产物的混浊度(根据 JIS K-0101)，在用吸收试剂进行上述处理后，不大于 0.5 为宜。

如上面提到的，单体组分包括主要比例的丙烯酸和/或其盐，但可与另一个单体结合使用。可结合使用的这类单体例子包括下面专利中所揭示的：美国专利，如：USP 4093776，USP 4286082，USP 4367323，USP 4446261，USP 4625001，USP 4683274，USP 4873299，USP 4973632，USP 4985518，USP 5124416，USP 5244735，USP 5250640，USP 5264495，USP 5145906，USP 5380808，和欧洲专利，如：EP 0811636，EP 0955086，EP 0922717。具体的例子还包括共聚丙烯酸和/或其盐与例如下述物质得到的共聚物：水溶性或疏水性不饱和单体如甲基丙烯酸、(无水)马来酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸、乙烯磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、

(甲基)丙烯酰氧链烷磺酸、及其碱金属盐和铵盐、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, 和(甲基)丙烯酸月桂酯。

对本发明中使用的交联方法无特别限制, 例子包括: (A) 涉及通过聚合丙烯酸和/或其盐, 得到亲水聚合物的方法, 或者, 如果需要, 将其与上面的水溶的或疏水的饱和单体共聚, 然后, 在聚合中和或聚合后, 把交联试剂加到产生的亲水聚合物中, 从而后交联亲水聚合物; (B) 涉及用自由基聚合反应引发剂的自由基交联的方法; (C) 涉及辐射交联的方法, 比如通过电子束。然而, 优选方法(D), 它涉及这些步骤: 预先把预定量的内交联试剂加到丙烯酸和/或其盐, 或加到作为共聚用单体的上述水溶性的或疏水性的饱和单体中, 然后, 与交联反应进行的同时和/或之后, 进行聚合。当然, 交联方法(D) 可与交联方法(A)-(C) 结合使用。

如上面方法(D) 使用的内交联试剂的例子, 包括 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、(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(β -丙烯酰氧丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(β -丙烯酰氧丙酸酯)、聚(甲基)烯丙氧基烷、聚乙二醇二缩水甘油醚、乙二醇、聚乙二醇和丙三醇。这些内交联试剂可以单独或相互结合使用。顺便提及, 当使用至少一种内交联试剂时, 最好考虑到例如产物吸水性树脂的吸收性质, 即在聚合中, 使用至少有两个可聚合饱和基团的化合物。

上述内交联试剂的用量, 相对于上述单体组分, 在 0.005-2 摩尔%范围为宜, 较好 0.01-1 摩尔%, 更好 0.05-0.2 摩尔%。在上述内交联试剂的量小于 0.005 摩尔%或大于 2 摩尔%的情况下, 有可能得不到要求的吸收性质。

当单体组分以其水溶液的形式使用时, 在聚合步骤中进行逆相悬浮聚合或水溶液聚合的情况, 从形成的性质考虑, 虽然没有具体的限制, 在这水溶液中单体组分的浓度(此后称为“含水单体溶液”)在 10-70 重量%为宜, 较好 15-65 重量%, 更好 30-55 重量%。此外, 在进行上述水溶液聚合或逆相悬浮聚合时, 如果需要, 可结合使用除水以外的溶剂, 对结合使用的溶剂类型, 没有具体限制。

顺便提及, 在进行聚合时, 为了改进吸水性树脂的性质, 可加入各种组分, 比如: 各种发泡剂(例如, 碳酸盐, 偶氮化合物, 气泡), 亲水聚合物, 表面活性剂和螯合剂。例如, 可把下列物质加入聚合体系: 各种发泡剂如碳酸盐(或碳酸氢

盐), 二氧化碳、氮、偶氮化合物和惰性有机溶剂, 其量为 0-5 重量%(相对于单体的固含量); 亲水聚合物如淀粉、纤维素以及它们的衍生物、聚(乙烯基醇)、聚(丙烯酸)(或其盐)、聚(丙烯酸)(或其盐)的交联聚合物, 其量为 0-30 重量%(相对于单体的固含量); 各种表面活性剂; 链转移剂如次磷酸(或其盐), 量为 0-1 重量%(相对于单体的固含量)。

(4) 进行聚合的步骤:

在聚合单体组分的步骤中, 从性能或易于控制聚合的观点, 优选进行水溶液聚合或逆相悬浮聚合, 其中, 上述单体组分以其水溶液的形式使用。这些聚合方法优选在惰性气体的氛围下进行, 比如: 氮气或氩气。此外, 宜将溶解在单体组分中的氧用惰性气体充分取代后, 把单体组分用于聚合。本发明特别有利于高生产率的水溶液聚合, 并形成良好的性质, 但通常在控制聚合反应中碰到困难。特别优选的水溶液聚合的例子包括连续皮带聚合和连续或批捏合机聚合。

顺便提及, 逆相悬浮聚合是单体水溶液悬浮在疏水有机溶剂中的聚合方法, 在美国专利中揭示了这方面的例子, 如: USP 4093776, USP 4367323, USP 4446261, USP 4683274, USP5244735。水溶液聚合是一种单体水溶液在不用任何分散溶剂下被聚合的聚合方法, 例子在美国专利中揭示, 如: USP 4625001, USP 4973299, USP 4286082, USP 4973632, USP 4985518, USP 5124416, USP 5250640, USP 5264495, USP 5145906, USP 5380808, 在欧洲专利中, 比如: EP0811636, EP 0955086, EP 0922717。

而且, 在本发明中, 当上述单体组分聚合时, 从单体组分制备和/或丙烯酸中和的终点直至聚合反应引发的总时间宜尽可能短, 有利于达到本发明目的, 即减少残留单体含量和低着色或低变黄。具体是, 在单体组分制备和/或丙烯酸中和后的 24 小时内引发聚合反应为宜, 较好在 12 小时内, 更好 3 小时内, 最好 1 小时内。工业上, 中和和/或单体组分的制备大量的在罐中以进行。所以, 通常停留时间不超过 24 小时。然而, 本发明的发明人发现: 单体制备和/或丙烯酸中和后的时间越长, 残留单体含量越高, 使低着色和低变黄变差。因此, 为了缩短停留时间, 连续进行单体组分的中和及制备, 以便成批或连续进行聚合反应。聚合宜连续进行。

在上述单体水溶液聚合时, 可使用至少一种下列的聚合反应引发剂: 例如, 过硫酸盐如过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠; 叔-丁基过氧化氢、氢过氧化物、2,2'-

偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐, 2-羟基-1-苯基丙-1-酮, 苯偶姻甲醚。而且, 通过结合使用上述聚合反应引发剂和促进上述聚合反应引发剂分解的还原剂, 还可使用氧化还原引发剂, 并这两者可相互结合使用。上述还原剂的例子包括: 亚硫酸(或(二)亚硫酸盐), 比如: 亚硫酸钠和亚硫酸氢钠(hydrogensulfite); L-抗坏血酸(或其盐); 可还原的金属(或它们的盐), 比如: 亚铁盐、胺; 优选使用的是: 氧化还原聚合反应引发剂结合还原剂与过硫酸盐和/或过氧化物, 但并没有特别限制。上述聚合反应引发剂或还原剂的用量, 相对于单体组分, 优选在 0.001-2 摩尔%, 更好 0.1-0.5 摩尔%。

在这些聚合反应引发剂中, 为有利于达到本发明吸水性树脂达到较低着色性和较低变黄, 宜使用氢过氧化物和/或亚硫酸氢盐, 更好是氢过氧化物。其他聚合反应引发剂, 尤其过硫酸盐或偶氮化合物, 还与氢过氧化物和/或亚硫酸(氢)盐结合使用。氢过氧化物和/或亚硫酸(氢)盐的用量, 较好在 0.00001-0.1 克/(摩尔单体)的范围, 更好 0.0001-0.01 克/(摩尔单体), 而且, 比上述其他聚合反应引发剂结合使用的量更少。顺便提及, 偶氮化合物在低着色和低变黄上显示良好的作用, 但过量使用过硫酸盐, 会造成性质变差和/或着色及变黄。所以, 过硫酸盐优选在上述范围内结合使用。

本发明人发现: 在本发明中, 氢过氧化物作为氧化剂, 在与甲氧基苯酚结合使用时, 对降低着色和变黄显示预想不到的良好作用。

那就是说, 对于聚合, 本发明的方法对水溶液聚合显示良好效果(自由基和/或紫外线聚合), 这种聚合涉及使用自由基聚合反应引发剂和/或紫外线聚合反应引发剂, 采用的聚合引发温度不低于 20°C, 较好不低于 30°C, 更好不低于 40°C, 最好不低于 50°C。

此外, 为了促进聚合反应, 聚合单体组分较好还含有微量过渡金属元素。换句话说, 在本发明中, 进行自由基和/或紫外线聚合的上述步骤, 宜在过渡金属离子的存在下进行。上述过渡金属宜以过渡金属离子存在。虽然对上述过渡金属元素没有特别限制, 铁是特别优选的。对于过渡金属元素的用量, 单体组分中, 过渡金属离子存在量宜在 0-5 重量 ppm 范围(过渡金属离子的重量按照过渡金属元素计算), 较好 0.1-2 重量 ppm, 更好 0.2-1 重量 ppm。在过渡金属元素过量的情况, 残留单体含量和/或水可提取物含量会增加。另一方面, 在过渡金属元素的量太小的情况, 聚合速率会减慢。

此外, 聚合反应的进行可通过用活化能量射线如辐射、电子束、和紫外射线

辐照，代替使用上述聚合反应引发剂，或结合使用这些活化能量射线与聚合反应引发剂。顺便提及，对上面聚合反应的反应温度和时间没有特别的限制，可根据各种因素如亲水性单体、聚合反应引发剂和反应温度的各自的种类，适当地设定。然而，聚合反应通常在不高于沸点下进行 3 小时，较好 1 小时内，更好选 0.5 小时内，峰值温度较好不高于 150℃，更好在 90-120℃的范围。此外，如果需要，收集聚合反应中汽化了的水和/或丙烯酸，然后再循环到生产吸水性树脂的过程中。

此外，本发明适合以不小于每条生产线一定量的大规模生产尤其是连续生产。本发明效果在实验室水平或者中等或小规模工厂的生产中，存在不能充分显示本发明效果的可能性。但是，对于大规模生产，按照每条生产线计，尤其是不小于 300 公斤/小时，较好不小于 500 公斤/小时，更好不小于 700 公斤/小时的大规模生产，本发明人发现：从单体稳定性和聚合反应速率观点，除非应用本发明，否则不能得到要求的具有充分性质的吸水性树脂。

(5) 聚合后的步骤(聚合后的干燥，磨粉，表面交联)：

聚合步骤形成的交联水凝胶聚合物，如果需要，然后用碎肉机或日本专利申请号 2001-232734(EP 1178059A)的凝胶粉碎机，分离成细小片，然后干燥，如果需要，再进行粉碎或分级和进一步成粒。本发明的吸水性树脂具有良好的性质，通过用这些步骤加工树脂，这些性质得到改进。

此外，从聚合结束，如果需要，经凝胶磨碎步骤，直至干燥开始的时间应尽可能短，以有利于达到本发明要求，即降低残留单体含量和低变黄。具体的，交联水凝胶聚合物宜在聚合反应完成后的 1 小时内开始干燥(放入干燥器)，较好在 0.5 小时内，更好在 0.1 小时内。此外，为了降低残留单体含量和达到低着色性，从聚合结束直至干燥开始，交联水凝胶聚合物的温度应优选控制在 50-80℃的范围，更好在 60-70℃。

在工业生产，聚合以大量进行，所以，聚合后的停留时间一般不超过 3 小时。然而，本发明人发现：干燥开始前的时间增加和/或温度偏离上述范围时，残留单体含量增加或者着色或变黄增加。因此，进行连续聚合和连续干燥，以缩短停留时间。

本发明中，干燥是一除去水的操作，其中，按由干燥(1 克粉末在 180℃加热 3 小时导致的)重量减少来确定树脂固含量，调节在不小于 80 重量%为宜，较好在

85-99 重量%，更好 90-98 重量%，最好 92-97 重量%。此外，虽然没有特制的限制，干燥温度宜设定在 100-300℃，更好 150-250℃。可采用的干燥方法的例子包括各种方法，如：热干燥；热风或热气体干燥；真空干燥；红外线干燥；微波干燥；筒式干燥器干燥；通过用疏水性有机溶剂共沸脱水；通过高温蒸气的高湿干燥。虽然对干燥方法无特别的限制，优选的方法是通过热气流导向或吹过吸水树脂床层，用露点在 40-100℃更好 50-90℃的气体进行热风干燥。

本发明中得到的吸水性树脂的形状无特别限制，包括：粉状如不规则的磨碎形状和球形；凝胶状，片形，棒形，纤维形和薄膜形。此外，树脂可与如纤维的材料结合或负载于该材料。

在吸水性树脂是粉状的情况下，重均粒径(D50)通常在 10-2000 微米的范围为宜考虑到性质，较好在 100-1000 微米，更好 200-600 微米，最好 300-500 微米。粒径在 850-150 微米的颗粒量不小于 90 重量%为宜，更好不小于 95 重量%。此外，粒径在 300-600 微米的颗粒是吸水性树脂的主要成分。

顺便提及，重均粒径(D50)，如 USP 5150259 中揭示的，定义如下。那就是说，用具有一定筛孔尺寸的标准筛子，对全部颗粒的 50 重量%进行分级情况下，标准筛子的筛孔尺寸，取作为重均粒径(D50)。例如，用筛孔尺寸为 300 微米的标准筛子，对全部颗粒的 50 重量%进行分级的情况下，重均粒径(D50)为 300 微米。顺便提及，测量重量平均粒径(D50)方法的详细内容，在下面提及的本发明一些优选实施例的描述中列举了测量方法(9)。

在如常规吸水性树脂的情况中，粒径不大于 150 微米的细颗粒以不小于 10 重量%的量存在，即使如上面提到的，甲氧基苯酚保持在几重量%-几百重量%的范围中，残留在吸水性树脂中的甲氧基苯酚的量对吸水性树脂的着色(如变黄)没有影响。然而，本发明人发现：吸水性树脂中粒径不大于 150 微米细颗粒的量小于 10 重量%、较好的不大于 5 重量%的情况下，残留在这种吸水性树脂中的甲氧基苯酚的量对树脂的着色(比如变黄)有很大影响。而且，本发明人发现：如果甲氧基苯酚的量调节到相对于未中和丙烯酸重量的 10-160ppm 的特定量，对于单体组分在其存储期间的稳定性，聚合反应的加快，以及聚合后吸水性树脂的质量，提供极佳的结果。

下一步，对本发明中有关表面交联，作进一步的说明。

吸水性树脂的“表面交联”是指在聚合物内部形成均匀交联结构，还在表面层形成高交联密度(表面附近：从表面通常在几十微米内的附近)。

本发明得到的吸水性树脂是有利的，由于它具有这样低的水可提取物含量和这样高的吸收能力，在这种吸水性树脂上极佳的表面交联作用，所以，显示较好的性质和性能。

这里，“表面交联”还指：除了树脂内部均匀的交联结构，在树脂的表层中形成具有高交联密度的部分，表面交联是用下面提到的表面交联剂进行的。通过用表面交联剂涂布树脂表面或浸渍树脂表面进行表面交联。负荷下吸水能力(AAP)和盐水流动传导率(SFC)(负荷下流体渗透性)，通过表面交联树脂而增强。

本发明吸水性树脂具有的负荷下(4.9kPa)吸水能力，对生理盐水溶液，不小于20克/克，较好不小于23克/克，更好不小于25克/克。此外，本发明的方法，为高性能吸水性树脂的便利和稳定生产提供了可能性，使负荷(1.9kPa)下生理盐水溶液的吸收能力，通常不小于20克/克，较好不小于25克/克，更好不小于28克/克，最好不小于32克/克，无负荷的吸水 p_{wjg} 不小于25克/克，更 vb 不小于28克/克， j_{bvb} 不小于32克/克，此外，盐水流动传导率(SFC)(负荷下流体渗透性)，不小于 $10 \times 10^{-7} (\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 为宜，较好不小于 $20 \times 10^{-7} (\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ ，更好不小于 $50 \times 10^{-7} (\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 。

此外，本发明中最后得到吸水性树脂的形状(粒径)和水可提取物含量，分别在上述范围内。具体的，形状是粉末，其重均粒径较好在100-1000微米的范围，更好200-600微米，最好300-500微米，粒径在850-150微米颗粒的量不少于90重量%为宜，更好于95重量%，水可提取物含量不大于25重量%为宜，较好不大于15重量%，更好不大于10重量%。

此外，如下面提到的本发明一些优选实施方案说明以及本发明上述目标中规定的，本发明吸水性树脂具有低的着色，很少或没有变黄，低的残留单体含量。具体是，其着色状态表示为YI值(黄度指数/参见EP 0942014和EP 1108745)在0-15的范围，较好0-13，更好0-10，最好0-5，所以，几乎没有黄的色彩。而且，残留单体含量较好不大于400重量ppm，更好不大于300重量ppm。

那就是说，本发明提供新颖的吸水性树脂，它是通过聚合包含主要比例的丙烯酸和/或其盐的体组分的方法得到的交联吸水性树脂，吸水性树脂显示的负荷(4.9 kPa 或 1.9 kPa，优选 4.9 kPa)下吸收能力不小于20克/克，和/或盐水流动传导率不小于 $20 \times 10^{-7} (\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 。

本发明吸水性树脂能较好满足负荷下吸水能力(AAP)和盐水流动传导率(SFC)，形状(粒径)和性质(吸收能力，水可提取物含量，残留单体含量，YI 值)

更是另人满意。这样的吸水性树脂例如是通过上述和下面提及的本发明制备方法获得的。如前面提到的，本发明的目标是高生产率地便宜地生产吸水性树脂，其残留单体含量和水可提取物含量都较低的，且性能良好，着色性低的。换句话说，本发明的制备方法可制备上述吸水性树脂。

各种交联剂对进行上面的表面交联是有用的。然而，从性质的观点看，常用的例子包括：多元醇化合物；环氧化合物；多胺化合物或它们与卤代环氧化合物的缩合产物；噁唑啉化合物；单-，二-或聚噁唑烷二酮化合物；多价金属盐；碳酸亚烃酯化合物。

本发明使用的表面交联剂具体举例子：美国专利 6228930，6071976 和 6254990。其例子包括：多元醇化合物如单-，二-，三-，四-醇或聚乙二醇、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、丙三醇、聚丙三醇、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；环氧化合物如乙二醇二缩水甘油醚和缩水甘油；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；卤代环氧化合物如表氯醇、表溴醇和 α -甲基表氯醇；上述多胺化合物与上述卤代环氧化合物的缩合产物；噁唑烷二酮(oxazolidinone)化合物，如，2-噁唑烷二酮；和碳酸亚烃酯化合物如碳酸亚乙酯。但是，没有特别的限制。这些交联剂中，较好的至少使用多元醇使本发明的作用最大，宜使用有 2-10 个碳原子，较好有 3-8 个碳原子的多元醇。

表面交联剂的用量取决于诸多因素，例如，使用的化合物类型及其组合，但是，按 100 重量份的树脂固含量计，其用量较好在 0.001-10 重量份的范围，更好 0.01-5 重量份。

在本发明中，宜使用水进行表面交联。在这场合用水的用量取决于使用的吸水性树脂的水含量，但是，按每 100 重量份的吸水性树脂计，用量一般在 0.5-20 重量份范围为宜，更好 0.5-10 重量份。此外，本发明中，亲水有机溶剂可用作水的替代物。这样情况下，亲水有机溶剂的用量，按每 100 重量份的吸水性树脂计，通常在 0-10 重量份，较好 0-5 重量份，更好 0-3 重量份。从可混合性和稳定性的观点，交联剂溶液的温度，宜设定在 0℃-沸点的范围中，较好 5-50℃，更好 10-30℃。此外，从可混合性的观点，混合前，吸水性树脂粉末的温度，在 0-80℃的范围为宜，更好 40-70℃。

而且，本发明中，一个优选的混合方法是包括：预混合表面交联剂与水 and/

或亲水有机溶剂(如果需要的话),然后喷射或滴加(优选喷射)产生的水溶液至吸水性树脂,将它们混合在一起。喷射的液滴大小以不大于 300 微米为宜,更好不大于 200 微米。此外,在混合步骤中,允许水不溶的细颗粒粉末和/或表面活性剂在不影响本发明作用的范围内共存,例如,相对于吸水性树脂,在不大于 10 重量%的范围,较好不大于 5 重量%,更好不大于 1 重量%。

用于上述混合步骤的优选混合装置,需要能产生大的混合功率来保证均匀的混合。许多混合设备可用于本发明,但优选高速搅拌型混合器,尤其优选高速搅拌型连续混合器。合适的混合器例如有的商品名:Turbilizer(日本 Hosokawa Co., Ltd 生产),Lodige Mixer(德国 Gebruder Lodige Maschinenbau GmbH 生产)。

与表面交联剂混合后,形成的吸水性树脂宜进行加热处理。关于进行上述加热处理的条件,加热温度宜在 100-250℃的范围,更好 150-250℃。加热时间宜在 1 分钟-2 小时范围。温度和时间结合的优选例子包括:180℃,0.1-1.5 小时;200℃,0.1-1 小时。

加热处理可用传统的干燥器或加热炉进行。干燥器的例子包括通道型混合干燥器,旋转干燥器,盘式干燥器,流体床干燥器,喷气型(气动型)干燥器,和红外线干燥器。此外,加热后,如果需要,可冷却吸水性树脂。

顺便提及,这些表面交联方法也在各欧洲专利中公开,例如,EP 034924、EP 0605150、EP 0450923、EP 0812873、EP 0450924、EP 0668080;各日本专利、比如、JP-A-242709/1995、JP-A-224304/1995;各美国专利,如 5409771、5597873、5385983、5610220、5633316、5674633 和 5462972;各种国际专利出版物,比如,WO 99/42494,WO 99/43720,WO 99/42496。这些表面交联方法也可应用于本发明。

(6) 本发明吸水性树脂的使用:

通过在制备过程的中途和/或在制备过程后加入各种材料,有可能提供本发明吸水性树脂各种功能,例如:消毒剂,杀菌剂,香料,各种无机粉末,发泡剂,颜料,染料,亲水短纤维,肥料,氧化剂,还原剂,水和盐,加入量为不大于 20 重量为宜,更好不大于 10 重量份。可优选加入的化合物例子包括水不溶的无机粉末和/或多胺。

本发明的方法提供吸水性树脂的便利生产,吸水性树脂具有在无负荷下吸收能力、负荷下吸收能力与可提取物含量之间极佳平衡的良好吸收能力。形成的吸水性树脂可广泛用于各种目的,比如,农业和园艺的保水剂,工业的保水剂,吸

湿剂，除湿剂，和建筑材料，但本发明的吸水性树脂特别优选用于卫生材料，比如，一次性尿布，尿不湿，文胸垫(护理垫)和卫生巾。

而且，本发明的吸水性树脂对上述 3 种性质具有的良好平衡，吸水性树脂可以高浓度用在卫生材料中(尤其，一次性尿布)，其中，吸水性树脂浓度(吸水性树脂对吸水性树脂和纤维材料总重量的重量比)在 30-100 重量%为宜，较好 40-100 重量%，更好 50-95 重量%。

优选实施方案的详细说明

下面，通过下述本发明的一些实施方案的实施例，与非本发明的比较例相比较，更详细地说明本发明。然而，这并不理解为这些实施例限制了本发明。此外，在本发明权利要求中和本发明一些优选实施例中陈述的性质用下列测量方法测定。

(1) 吸水性树脂对生理盐水溶液的吸收能力(TB)：

无负荷吸收能力根据 USP 5164459 测定。具体地，将 0.2 克吸水性树脂均匀地放入类似茶袋的非织造织物制成的袋中(40×150 毫米)。密封袋子，然后浸入到 25(±3)℃ 的 100 克 0.9 重量%的氯化钠水溶液(生理盐水溶液)中。30 分钟后，袋子从生理盐水溶液取出，排去水，然后测定袋子产生的重量 M1。另一方面，不用吸水性树脂进行与上面相同的程序，确定空袋产生的重量 M2。吸收能力根据下列等式计算：

吸收能力(克/克)=(吸收后的重量 M1(克)-空白重量 M2(克))/吸水性树脂的重量(克)

(2) 吸水性树脂对人造尿液的吸收能力(GVj)：

无负荷吸收能力根据 USP 5164459 确定。具体地，把 0.2 克吸水性树脂均匀地放到非织造织物制成的袋中(60×60 毫米)。密封袋子，然后浸入到 25(±3)℃ 的 100 克的人造尿液中。60 分钟后，取出袋子，在 250G 离心 3 分钟排去液体，然后测量袋子产生的重量 M1。在另一方面，不用吸水性树脂进行与上面相同的程序，确定空袋产物重量 M2。吸收能力根据上面等式(1)计算。

顺便提及，使用的人造尿是称作 Jayco 的人造尿液(USA：可从 Jayco 公司购买)(组成：2.0 克氯化钾，2.0 克硫酸钠，0.85 克二氢磷酸铵 0.15 克一氢磷酸二铵，0.19 克氯化钙和 0.23 克氯化镁，都作为在 1 升蒸馏水中的无水盐)。

(3) 水可提取物含量(可简写成提取含量)：

首先, 500 克吸水性树脂分散到 1000 毫升室温下的去离子水中, 然后, 用 40 毫米的磁力搅拌器搅拌 16 小时。然后生成的溶胀凝胶, 用滤纸(TOYO, 6 号)滤出。接着, 水可溶的聚合物, 已从吸水性树脂洗脱到产生的滤液中, 通过胶体滴定来定量, 由此确定吸水性树脂的水可提取物含量(相对于吸水性树脂)的重量%。

(4) 残留单体含量:

干燥后吸水性树脂粉末的残留单体含量, 以下面方法测定。在上面的(3)中, 搅拌 2 小时后分开准备的滤液, 通过液相色谱进行 UV-分析, 还分析吸水性树脂的残留单体含量 ppm(相对于吸水性树脂)。

此外, 干燥前水凝胶的残留单体含量, 通过下面方式测定: 在固体树脂内容物中约 500 克的细分水凝胶搅拌 16 小时; 然后同样通过的液相色谱, UV-分析其滤液; 然后收集固体内容物。

(5) 负荷下的吸收能力(AAP):

负荷下对生理盐水的吸收能力, 按照 USP 6228930、6071976 和 6254990 中揭示的方法测量。

按照上述美国专利中揭示的方法, 使 900 毫克吸水性树脂处于这样的状态, 在 60 分钟内吸收生理盐水溶液: 即在吸水树脂上施加预定负荷(1.9kPa 或 4.9kPa), 然后, 从平衡时测量的值, 确定吸收的生理盐水溶液的重量。分开地在没有吸水性树脂下进行与上面相同的程序, 从平衡 1 时测量的值确定该吸水性树脂之外的脂的材料(比如, 滤纸 7)吸收的生理盐水溶液 11 的重量作为空白值。接着, 从上述测量值减去该空白值进行校正, 然后, 作为实际被吸水性树脂吸收的生理盐水溶液 11 的产物重量、除以吸水性树脂的重量(0.9 克), 这样计算出负荷 1.9kPa 或 4.9kPa 下的吸收能力。

(6) 盐水流动传导率(SFC)(负荷下流体的渗透性):

测量盐水流传导性(负荷下流体的渗透性)的方法, 按照 WO 95/22356 进行。具体的, 0.9 克吸水性树脂在负荷 20 克/厘米²(约 1.9 kPa)下溶胀 1 小时, 然后, 确定在负荷 20 克/厘米²(约 1.9 kPa)下, 生成的溶胀凝胶对 0.0018M-NaCl 溶液(20-25°C)的盐水流动传导率(缩写为 SFC)。顺便提及, 它的单位是(cm³·s·g⁻¹)。该测定值越大, 流体渗透性较大。

(7) 峰值时间和诱导时间:

用温度计测量单体的温度或聚合中的产物聚合物凝胶的温度, 从加入引发剂直至温度上升的时间(分钟)定义为诱导时间。直至达到聚合系统最高温度的时间

定义为峰值时间。

(8) 对-甲氧基苯酚的定量:

通过液相色谱, 进行 UV 分析。

(9) 重均粒径(D50):

吸水性树脂粉末或吸水剂用孔径 850 微米、600 微米、500 微米、300 微米、150 微米的 JIS 标准筛的筛进行分级, 然后, 在这些筛子上残留物的百分率。R 绘制在对数概率纸上。从此读出重均粒径(D50)。

分级方法如下: 在室温(20-25℃)和 50 RH%湿度条件下, 10.0 克吸水性树脂或吸水剂放在 JIS 标准筛上(孔径 850 微米、600 微米、500 微米、300 微米、150 微米)(IIDA 测试筛: 直径=8 厘米), 然后, 用筛振动器(IIDA 筛振动器, 型号: ES-65 型, 系列号 0501)震摇 10 分钟进行分级。

(10) 吸水性树脂着色的评价(YI 值)

根据 EP 0942014 和 EP 1108745 进行。具体是按照下面方式使用分光色差仪进行(SZ-Σ80 COLOR MEASURING SYSTEM, 颜色测量系统, 由 Nippon Denshoku Kogyo 公司生产)进行吸水性树脂粉末的着色评估。约 6 克吸水性树脂填充到下面提到的粉-糊样品柱中(填充该样品柱的约 60%), 用上述分光色差仪, 在其设定的条件下(折射测量/附有粉糊样品柱(内径: 30 毫米)作为标准对粉-糊的标准圆白板号 2/30 毫米Φ投射管), 在室温(20-25℃)和 50 RH%湿度的条件下, 测量吸水性树脂的表面颜色(YI 值(黄度指数))。

此外, 色差(L, a, b)或另一尺度标准 WB(Hunter 颜色), 也可用与上面相同的装置以相同的方法, 同时测量。较大的 L/WB 和较小的 a/b 表明着色较低, 且颜色接近基本上的白色。

(11) 原白头翁素含量和糠醛含量

在标准样品的基础上, 用气相色谱(GC-7A 模型, Shimadzu 公司生产)和数据处理器(C-R6A 模型, Shimadzu 公司生产), 在下列条件下进行定量分析: 检测器: FID

氢气量: 30 米/分钟

空气的量: 0.5 升/分钟

柱: 内径 3 毫米、长 3 米的硬玻璃管

填料: Chromosorb W

柱保温箱的温度: 100℃

注射样品部分的温度：150℃

载气流速：氮气，40 毫升/分钟

(12) 耐光性：

首先，1.0 克吸水性树脂用离子交换水溶胀 100 次，然后密封在玻璃蛋黄酱瓶中，然后在阳光照射的夏天，在室外放置整天。然后，目视观察溶胀凝胶的状态，并用上述方法(3)，测量溶胀凝胶的水可提取物含量。

(13) 耐尿性：

首先，1.0 克吸水性树脂用成人的尿溶胀 25 次，然后密封在 100 毫升的瓶中，放置在 37℃恒温下。16 小时后，肉眼观察溶胀凝胶的状态，倾斜瓶子，测量凝胶的流动距离。

(制备实施例 1)—制备丙烯酸组合物 (1)：

市售丙烯酸(购自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 的特级试剂；对-甲氧基苯酚含量=200 重量 ppm)，通过气相催化氧化得到，将其供给高沸点杂质分离柱的柱底部，该柱有 50 个双流孔板，以回流比 1 进行蒸馏，然后再蒸馏，这样得到丙烯酸组合物(1)，包含浓度不小于 99%的丙烯酸和微量杂质(主要是水)。该丙烯酸组合物(1)的对-甲氧基苯酚含量为 ND(小于 1 重量 ppm)，原白头翁素含量为 ND(小于 1 重量 ppm)和糠醛含量为 ND(小于 1 重量 ppm)。顺便提及，此制备实施例(1)是丙烯酸组合物的比较实施例和制备实施例。

(制备实施例 2-6)—的制备丙烯酸组合物(2)-(6)：

通过把对-甲氧基苯酚加到在制备实施例(1)获得的丙烯酸组合物中，分别加入 20 重量 ppm，25 重量 ppm，50 重量 ppm，70 重量 ppm，200 重量 ppm(相对于丙烯酸的固含量)对-甲氧基苯酚，获得具有各自预定量对-甲氧基苯酚含量的丙烯酸组合物(2)-(6)，顺便提及，制备实施例 2-6 是丙烯酸组合物的操作实施例和制备实施例。

(制备实施例 7)—丙烯酸钠水溶液的制备

装备有 2 个滴液漏斗、pH 计、温度计和搅拌机的 5 升五口烧瓶中，装入 1,598 克离子交换水。此外，将室温下 1280 克丙烯酸组合物(1)(基本上由丙烯酸组成)和室温下的 1488 克 48 重量%的氢氧化钠水溶液，分别放入 2 个滴液漏斗，5 升的

烧瓶浸入水浴冷却中。

接着，搅拌下，5 升烧瓶中的中和反应体系温度保持在不高于 35℃时 48 重量%的氢氧化钠水溶液和丙烯酸组合物(1)，同时滴加到烧瓶中。约 35 分钟完成丙烯酸组合物(1)的滴加，48 重量%的氢氧化钠水溶液的滴加在约 45 分钟完成。在丙烯酸组合物(1)滴加完成后，滴液漏斗用 100 克离子交换水冲洗，然后，所有使用过的洗涤水再加到烧瓶中。而且，在 48 重量%的氢氧化钠水溶液滴加完成后，类似地，它的滴液漏斗类似地用 100 克离子交换水洗涤，然后，所有使用的洗涤水加到烧瓶中。

所有滴加完成后，调节温度到 20-35℃范围，老化该反应混合物 20 分钟。老化后，滴加极小量的丙烯酸组合物(1)，调节 pH 至 10(± 0.1)，这样得到的丙烯酸钠水溶液(1)的单体浓度为 37 重量%，且中和 100 摩尔%。

(制备实施例 8-11) — 制备丙烯酸钠水溶液(3)-(6)：

按照与上面制备丙烯酸钠水溶液(1)相同的方法，进行中和，除了用于中和的丙烯酸组合物(1)被丙烯酸组合物(3)-(6)代替，丙烯酸组合物(3)-(6)各自的预定对-甲氧基苯酚含量为 25-200 重量 ppm，这样，由对-甲氧基苯酚含量为 25 重量 ppm 的丙烯酸组合物(3)得到的丙烯酸钠水溶液(3)，由对-甲氧基苯酚含量为 50 重量 ppm 的丙烯酸组合物(4)得到的丙烯酸钠水溶液(4)，由对-甲氧基苯酚含量为 70 重量 ppm 的丙烯酸组合物(5)得到的丙烯酸钠水溶液(5)，由对-甲氧基苯酚含量为 200 重量 ppm 的丙烯酸组合物(6)得到的丙烯酸钠水溶液(6)。

(制备实施例 12-16) — 制备丙烯酸钠水溶液(1-2)，(3-2)至(6-2)：

3.92 克量的活性炭加到在制备实施例 7 中得到的丙烯酸钠水溶液(1)总体中，然后，产生的分散有活性炭的丙烯酸钠水溶液(1)搅拌 30 分钟，然后用滤纸(2 号，Advantech Toyo K.K 生产)吸滤除掉活性炭，分别得到浊度为 0.3 的丙烯酸钠水溶液(1-2)。

此外，在制备实施例 8-11 中得到丙烯酸钠水溶液(3)-(6)，同样用活性炭处理，分别得到浊度为 0.3 的丙烯酸钠水溶液(3-2)至(6-2)。

(制备实施例 17) — 制备丙烯酸组合物(7)：

通过气相催化氧化得到的市售丙烯酸，用 Oldershaw 柱型蒸馏装置(32 Φ 和 2

级)蒸馏。蒸馏柱配有冷凝器、馏出物提取管,在柱顶部的回流供应管,还有蒸发器,原料液供应管,和在柱底部的氧气供应管,其中,冷凝器在其上部有稳定剂供应管。

对-甲氧基苯酚含量为 200 重量 ppm 的市售丙烯酸用作原料液,该原料液从柱的下部,以 295 毫升/小时供应。从柱顶以 0.99 回流比供应蒸馏的丙烯酸。蒸馏柱在 95 kPa 操作压力下操作,柱顶温度 77℃,柱底温度 82℃。在此操作中,回流中的溶液,具有相对于柱顶蒸汽量的 50 重量 ppm 的对-甲氧基苯酚含量,该溶液从冷凝器上部的稳定剂供应管加入。此外,相对于柱顶蒸汽量比例为 0.18 体积%的分子氧,从蒸馏柱的底部加入。

上述条件下丙烯酸蒸馏的结果,具有原白头翁素含量为 ND(不可测)(少于 1 重量 ppm)和对-甲氧基苯酚含量为 55 重量 ppm 的丙烯酸组合物(7),在稳态操作中从馏出物提取管,以 292 毫升/小时的速率获到。顺便提及,此制备实施例 17 是丙烯酸组合物的操作实施例和制备实施例。

(制备实施例 18)——丙烯酸组合物(8)的制备:

除了不从稳定剂供应管加入对-甲氧基苯酚外,按照与上面制备实施例 17 相同的方法蒸馏丙烯酸。

在稳定操作期间,从馏出物提取管、以 292 毫升/小时的速率获到丙烯酸(丙烯酸组合物(8))。然而,产物丙烯酸的原白头翁素含量为 ND(小于 1 重量 ppm)和对甲氧基苯酚含量为 ND(小于 1 重量 ppm)。顺便提及,此制备实施例 18 是丙烯酸组合物的比较例和制备实施例。

(制备实施例 19)——制备丙烯酸组合物(9):

丙烯酸用 JP-B-041637/1978 中揭示的装置处理。具体的,市售丙烯酸用具有长 6 米、内径 70 毫米的金属管的结晶器处理,该结晶器在下部装备有贮槽,其表面用双套管覆盖,其中结晶器的机械结构为,用循环泵,可将液体可从贮槽加料到管的上部,然后以管内表面上降膜的形式流动。

市售对-甲氧基苯酚含量为 200 重量 ppm 的丙烯酸用作原料液,该丙烯酸供给到贮槽,然后通过循环泵,以管内表面上降膜的形式流动。套管的温度降低到不高于固化点,使在内表面上结晶约 80 重量%。然后,停止循环泵,套管温度上升到接近固化点,融化约 2 重量%,然后产生的熔融液体用泵提取。

套管温度进一步上升到不低于固化点以熔融结晶，这样得到原白头翁素含量为 ND(小于 1 重量 ppm)和对-甲氧基苯酚含量为 30 重量 ppm 的丙烯酸组合物。顺便提及，此制备实施例 19 是丙烯酸组合物的操作实施例和制备实施例。

(制备实施例 20)—制备丙烯酸组合物(10):

气相催化氧化丙烯得到的反应气，收集到在吸收塔中的水中，得到丙烯酸水溶液。接着，该丙烯酸水溶液供给溶剂分离塔中，蒸馏除去和低沸点杂质如有共沸溶剂的乙酸，然后供给高沸点杂质分离塔的底部，该塔有 20 个双流孔板，以回流比为 2 进行蒸馏，之后加入 50 重量 ppm 的对-甲氧基苯酚，于是，从塔顶得到丙烯酸组合物(10)。该丙烯酸组合物的对-甲氧基苯酚含量为 50 重量 ppm，原白头翁素含量为 30 重量 ppm，糠醛含量为 50 重量 ppm。

(制备实施例 21)—制备丙烯酸组合物(11):

气相催化氧化丙烯得到的反应气收集到吸收塔中的水中，得到丙烯酸水溶液。接着，该丙烯酸水溶液供给溶剂分离塔中，蒸馏除去水和低沸点杂质如有共沸溶剂的乙酸，然后供给高沸点杂质分离塔的柱底，该柱有 50 个双流穿孔板，以回流比 2 蒸馏。当用高沸点杂质分离柱进行蒸馏时，对-甲氧基苯酚从高沸点杂质分离塔的冷凝器的上部加入，而且，水合肼加到距高沸点杂质分离塔底部第 25 级的塔板上，这样，从塔顶部得到丙烯酸组合物(11)。该丙烯酸组合物的对-甲氧基苯酚含量为 50 重量 ppm，原白头翁素含量为 ND(小于 1 重量 ppm)，糠醛含量为 ND(小于 1 重量 ppm)。

(制备实施例 22)—制备丙烯酸组合物(12):

气相催化氧化丙烯得到的反应气，收集到吸收塔中的水中，得到丙烯酸水溶液。接着，该丙烯酸水溶液供给溶剂分离塔中，蒸馏除去水和低沸点杂质如有共沸溶剂的乙酸，同时，对-甲氧基苯酚作为阻聚剂从塔的顶部以共沸溶剂中溶液的形式加入。之后，在溶剂分离塔底部的液体，用如 JP-B-041637/1978 中揭示的装置处理。具体，塔底液体用具有长 6 米、内径 70 毫米金属管的结晶器处理，该结晶器在下部装备有贮槽，其表面用双套管覆盖，其中结晶器机械结构，为用循环泵可将液体可从贮槽加到管子的上部，然后，在管子内表面上以降膜的形式流动。

塔底液体供应到贮槽，然后，用循环泵，使其在管子内表面上以降膜的形式

流动。套管的温度降低到不高于结晶固化点，使在内表面上结晶约 70 重量%。然后，停止循环泵，套管温度上升到不低于固化点，熔融结晶，这样，从塔底液体得到经处理的液体。该处理的液体再经上述结晶步骤，总共进行结晶处理 2 次。结果，得到对-甲氧基苯酚含量为 15 重量 ppm，原白头翁素含量为 ND(小于 1 重量 ppm)，糠醛含量为 ND(小于 1 重量 ppm)的丙烯酸组合物(12)。

(制备吸水性树脂)：

在下文中，用原白头翁素含量为 ND(小于 1 重量 ppm)和糠醛含量为 ND(小于 1 重量 ppm)的丙烯酸组合物(丙烯酸)测试在制备吸水性树脂中对-甲氧基苯酚对聚合的影响。顺便提及，只有在实施例 28 中，使用原白头翁素含量为 30 重量 ppm 的丙烯酸组合物(丙烯酸)。

实施例 1 和比较例 1 及 2 是酸聚合方法，其中，中和量为 0 摩尔%的丙烯酸被聚合，聚合反应后，进行中和。其他实施例和比较例是中和聚合方法，其中，预先中和的丙烯酸被聚合。其结果示于表 1 和 2。

表面交联的结果示于表 3。

氢过氧化物和中和比率对聚合的影响示于表 4。

图 1 中所示的是：在实施例 1 和比较实施例 1 及 2 中，聚合反应期间随时间产生的热量(聚合系统的温度)。

顺便提及，在下面本发明较好实施例方案的实施例中，除非另行注明，上述中和形成的丙烯酸钠水溶液，在中和后 30 分钟内用于制备单体水溶液，而且，形成的单体水溶液在其制备后的 30 分钟内用于聚合。此外，聚合形成的交联水凝胶聚合物，在从聚合容器移出后 5 分钟内放入干燥器。虽然在下面实施例 29 和 30 中也显示，如上所述，当这些时间变得更长时，更难以达到降低残留单体含量和低着色。

(实施例 1)：

准备 1 升容量圆柱形带盖的聚丙烯容器，作为聚合容器。

将 72.07 克丙烯酸组合物(2)(在制备实施例 2 中得到，对-甲氧基苯酚含量为 20 重量 ppm)，293.06 克离子交换水和 0.05 摩尔%(相对于全部单位)聚乙二醇二丙烯酸酯(环氧乙烷加成聚合的摩尔数均度“n”=8.2)作为内交联剂，混合在一起，得到对-甲氧基苯酚含量为 20 重量 ppm、单体浓度为 20 重量%、中和率为 0

摩尔%的单体水溶液(1)。而且,该单体水溶液(1)保持在 20℃时,加到上述圆柱形容器中,然后把氮气通入到溶液中,用氮气使溶液脱除空气,降低溶解的氧气含量至不大于 1ppm。

接着,当圆柱形容器以绝热状态热隔离时,聚合反应引发剂包括过硫酸钠水溶液(0.12 克/(全部单体的摩尔)的比)(下面缩写成克/摩尔)与 L-抗坏血酸水溶液的混合物,加入到单体水溶液(1)中,引发静态聚合。一定时间后,开始聚合反应并使其进行,在达到峰值温度后,继续聚合反应 30 分钟,得到圆柱形交联的水凝胶聚合物。产生的交联的水凝胶聚合物细分成大小约 1 毫米的片,然后加入 62.5 克 48 重量%的氢氧化钠水溶液,中和 75 摩尔%的聚合物酸基团。对上述方法得到的中和交联水凝胶聚合物,聚合转化率为 98.4%(残留单体含量为 16000 重量 ppm)。

接着,将上述水凝胶铺展到 850 微米的金属网上,用 160℃(露点:60℃)气体热风干燥 60 分钟,用振磨机磨碎,然后用 850 微米的 JIS 标准筛子分级,于是得到吸水性树脂粉末(1)。

(比较例 1):

按照与实施例 1 相同的方法,制备比较单体水溶液(1),不同之处是,作为单体的丙烯酸组合物(2)被对-甲氧基苯酚含量为 ND(小于 1 重量 ppm)的丙烯酸组合物(1)代替。此后,按与实施例 1 相同的方法,聚合、然后中和比较单体水溶液(1)。对于上述方法得到的比较中和交联水凝胶聚合物(1),聚合转化率为 93.0%(残留单体含量是 70000 重量 ppm)。此后,按实施例 1 中相同的方法干燥,磨碎并分级该聚合物,得到比较吸水性树脂粉末(1)。

(比较例 2):

按照与实施例 1 相同的方法,制备比较单体水溶液(2),不同之处是,作为单体的丙烯酸组合物(2)被对-甲氧基苯酚含量为 200 重量 ppm 的丙烯酸组合物(6)代替。此后,按与实施例 1 相同的方法,聚合、然后中和比较单体水溶液(2)。

对于生成的比较中和交联水凝胶聚合物(2),聚合转化率为 96.7%(残留单体含量是 33000 重量 ppm)。此后,按实施例 1 中相同的方法干燥,磨碎和分级该聚合物,得到比较吸水性树脂粉末(2)。

(实施例 2):

准备 10 升容量的夹套不锈钢制造的双臂捏合机, 其内表面涂有氟树脂(特氟龙), 作为聚合反应器。该捏合机装备 2 个 δ 型、旋转直径 120 毫米叶片和密封该系统内部的盖子。

将 376.3 克丙烯酸组合物(3) (在制备实施例 3 中得到, 对-甲氧基苯酚含量 25 重量 ppm), 3983 克其中和产物即丙烯酸钠水溶液(3), 640.7 克离子交换水, 以 0.045 摩尔%(对全部单体)的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯作为内交联剂, 混合在一起, 得到单体浓度 37 重量%、中和率为 75 摩尔%的单体水溶液(2)。而且, 保持在 20°C 时, 该单体水溶液(2)加到 δ 型双臂捏合机中, 然后将氮气引入到溶液中, 用氮气使溶液脱除空气, 降低溶解的氧气含量至不大于 1ppm。

接着, 当温水通过套管和搅拌单体水溶液时, 包含过硫酸钠水溶液(量为 0.09 克/摩尔)与 L-抗坏血酸水溶液(量为 0.005 克/摩尔)的混合物的聚合反应引发剂加入到单体水溶液(2)中, 引发聚合反应。一定时间后, 开始聚合反应并使其进行, 同时生成的聚合物凝胶分离成细片, 然后, 在达到峰值温度后, 继续聚合 20 分钟, 这样, 得到细分交联的水凝胶聚合物(2), 其直径在约 1-2 毫米范围。

将生成的水凝胶聚合物(2)铺在 850 微米的金属网上, 用 150°C (露点: 50°C) 热风干燥 90 分钟。生成的干燥产品用震磨机磨碎, 然后用 850 微米的 JIS 标准筛子分级, 于是得到吸水性树脂粉末(2)。

(实施例 3):

按照与实施例 2 相同的方法进行聚合, 不同之处是: 作为单体的丙烯酸组合物(3)和丙烯酸钠水溶液(3)分别被丙烯酸组合物(4) (对-甲氧基苯酚含量 50 重量 ppm)和其中和的产物即丙烯酸钠水溶液(4)代替。此后, 按与实施例 2 相同的方法, 干燥、磨碎和分级生成的聚合物, 得到吸水性树脂粉末(3)。

(比较实施例 3):

按照实施例 2 中相同的方法进行聚合, 不同之处是: 作为单体的丙烯酸组合物(3)和丙烯酸钠水溶液(3)分别被丙烯酸组合物(1) (对-甲氧基苯酚含量为 ND (小于 1 重量 ppm)和其中和的产物即丙烯酸钠水溶液(1)代替。此后, 按与实施例 2 相同的方法, 干燥、磨碎和分级产物聚合物, 得到比较吸水性树脂粉末(3)。

(实施例 4):

按照与实施例 2 相同的方法进行聚合, 不同之处是: 作为单体的丙烯酸钠水溶液(3)被进一步用活性炭处理其中和产物得到的溶液即丙烯酸钠水溶液(3-2)取代。此后, 按与实施例 2 相同的方法, 干燥、磨碎和分级生成的聚合物, 得到吸水性树脂粉末(4)。

(实施例 5):

按照与实施例 3 相同的方法进行聚合, 不同之处是: 作为单体, 丙烯酸钠水溶液(4)由进一步用活性炭处理这中和产物所得到的即丙烯酸钠水溶液(4-2)取代。此后, 以与实施例 3 相同的方法, 干燥、磨碎和分级生成的聚合物, 得到吸水性树脂粉末(5)。

(比较实施例 4):

按照与比较实施例 3 相同的方法进行聚合, 不同之处是: 作为单体的丙烯酸钠水溶液(1)被进一步用活性炭处理其中和产物所得到的溶液即丙烯酸钠水溶液(1-2)取代。此后, 按与比较实施例 3 相同的方法, 干燥、磨碎和分级生成的聚合物, 得到比较吸水性树脂粉末(4)。

(比较实施例 5):

按照与实施例 2 中相同的方法进行聚合, 不同之处是: 作为单体的丙烯酸组合物(3)和丙烯酸钠水溶液(3)被丙烯酸组合物(6)(对-甲氧基苯酚含量为 200 重量 ppm)和进一步用活性炭处理该组合物的中和产物即丙烯酸钠水溶液(6-2)取代。此后, 以与实施例 2 相同的方法, 干燥、磨碎和分级生成的物聚合物, 得到比较吸水性树脂粉末(5)。

表 1

	对-甲氧基苯酚含量(重量 ppm)	活性炭处理(是或否)	峰值时间(聚合速率)(分钟)	无负荷吸收能力		可提取物含量(重量%)	残留单体含量(重量 ppm)	聚合后水凝胶的残留单体含量(重量 ppm)	着色 YI	重均粒径 D50(微米)
				TB 生理盐水溶液(克/克)	Gvi 人造尿(克/克)					
比较例 1	0	否	31	50	45	10	500	7.0	3.9	400
实施例 1	20	否	24	50	48	9	340	1.6	3.9	400
比较例 2	200	否	40	48	46	9	550	3.3	17.1	400
比较例 3	0	否	12	48	46	9.9	250	-	4.1	430
实施例 2	25	否	11	49	47	9.3	320	-	4.0	430
实施例 3	50	否	10	49	47	9.2	320	-	9.2	430
比较例 4	0	是	20	48	46	7.4	170	-	3.8	430
实施例 4	25	是	10	47	45	7.6	220	-	3.1	430
实施例 5	50	是	10	46	45	8.4	190	-	5.1	430
比较例 5	200	是	11	47	46	7.5	270	-	10.3	430
实施例 16	70	否	10	48	47	9.3	330	-	10.1	360
实施例 17	150	否	12	47	46	9.5	330	-	14.7	360
比较例 6	200	否	13	47	45	10	360	-	20.2	360
实施例 18	25	否	7	52	50	12	200	-	3.9	450
实施例 19	50	否	7	53	50	13	240	-	8.9	450
比较例 7	200	否	8	51	49	13	320	-	19.1	450

注释): 在任何吸水性树脂中, 粒径不大于 150 微米的细粒的量在 2-5 重量%的范围内。

在下文中，检测对-甲氧基苯酚以 50 重量 ppm 的比例存在下，过渡金属的影响。它们的结果示于表 2，包括实施例 6-12 的结果。

(实施例 6)：

按照与实施例 5 相同的方法进行聚合，不同之处是：单体水溶液的温度(聚合引发温度)从 22℃改为 15.5(±0.2)℃。此后，以实施例 5 相同的方法干燥、磨碎和分级产生聚合物，于是得到吸水性树脂粉末(6)。

(实施例 7)：

按照与实施例 6 相同的方法准备单体水溶液，不同之处：Fe(I)离子(氯化亚铁)以 4 重量 ppm 的量加入(相对于丙烯酸钠的固含量/按照 Fe 计)。此后，以实施例 6 相同方法，含上述量 Fe(I)的单体水溶液进行聚合。此后，按实施例 6 相同的方法干燥、磨碎和分级生成的聚合物，于是得到吸水性树脂粉末(7)。

(实施例 8)：

按照与实施例 7 相同的方法进行聚合，不同之处是：Fe(I)离子(氯化亚铁)以 0.4 重量 ppm 的量加入到单体水溶液。此后，以实施例 7 相同的方法干燥、磨碎和分级生成的聚合物，于是得到吸水性树脂粉末(8)。

(实施例 9)：

按照与实施例 7 相同的方法进行聚合，不同之处是：Fe(I)离子(氯化亚铁)以 0.04 重量 ppm 的量加入到单体水溶液。此后，以实施例 7 相同的方法干燥、磨碎和分级生成的聚合物，于是得到吸水性树脂粉末(9)。

(实施例 10-12)：

按照与实施例 7 相同的方法进行聚合，不同之处是：在聚合中，Fe(I)离子(氯化亚铁)分别被铜离子(氯化亚铜)、锰离子(氯化锰)、钛离子(三氯化钛)以 0.04 重量 ppm 比替代。此后，以实施例 7 相同的方法干燥、磨碎和分级生成的聚合物，于是得到吸水性树脂粉末(10)-(12)。

表 2

	过渡金属含量 (重量 ppm)	诱导时间 (分钟) /峰值时间 分钟)	无负荷吸收能力		可提取物 含量 (重量%)	残留单体 含量 (重量 ppm)	着色 YI
			TB 生理盐水溶液 (克/克)	GVj 人造尿 (克/克)			
实施例 6	无	2.1/12.7	43	42	8.6	290	9.0
实施例 7	铁=4	0.2/17.8	49	49	18	2130	7.2
实施例 8	铁=0.4	0.8/9.8	46	45	8.9	301	9.9
实施例 9	铁=0.04	1.7/11.2	43	42	6.9	220	8.5
实施例 10	铜=0.4	2.1/8.7	49	47	10.9	620	10.0
实施例 11	锰=0.4	4.2/14.0	42	43	6.3	360	11.0
实施例 12	钛=0.4	2.0/13.2	42	42	6.5	260	11.0

注释): 在任何吸水性树脂中, 重均粒径在约 430-约 440 微米范围, 粒径不大于 150 微米细
粒量在 2-5 重量%范围中。

(实施例 13):

100 重量份实施例 2 中得到的吸水性树脂粉末(2)，与包括丙三醇 0.5/水 2/异丙醇 0.5(对吸水性树脂的重量比)的表面交联剂喷射混合，产生的混合物在 210℃热处理 35 分钟，得到表面交联吸水性树脂粉末(13)。结果示于表 3。

(实施例 14, 15):

按照与实施例 13 相同方法，得到表面交联的吸水性树脂粉末(14)和(15)，不同之处是：吸水性树脂粉末(2)使吸水性树脂粉末(3)或(4)代替。结果示于表 3。

表 3

	对-甲氧基苯酚 含量 (重量 ppm)	无负荷吸收 能力 GVj 人造尿(克/ 克)	负荷下吸收 能力 (4.9kPa) (克/克)	SFC ($10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$)	可提取物 含量 (重量%)	残留单 体含量 (重量 ppm)	着色 YI	重均粒径 D50 (微米)
实施例 13	25	38	22	20	8.9	330	4.5	430
实施例 14	50	37	21	20	8.9	330	5	430
实施例 15	25	37	21	20	7.1	230	3.8	430
实施例 20	25	40	24	35	12	210	4.2	450
实施例 21	50	40	24	35	13	250	9.1	450
比较例 8	200	39	24	35	13	330	20.1	450

注释): 在任何吸水性树脂中, 粒径不大于 150 微米细粒量在 2-4 重量%范围。

此后给出的是如表 1(聚合)和表 3(表面交联)中所示的另一些的实施例和比较。

(实施例 16):

按照与实施例 2 相同的方法进行聚合,不同之处是:作为单体的丙烯酸组合(3)和丙烯酸钠水溶液(3)被用丙烯酸组合(5)(对-甲氧基苯酚含量为 70 重量 ppm)和其中和产物即丙烯酸钠水溶液(5)取代。此后,按与实施例 2 相同的方法,干燥、磨碎,然后用 600 微米 JIS 标准筛子分级,得到吸水性树脂粉末(16)。结果示于表 1。

(实施例 17):

按照与实施例 2 相同的方法进行聚合,不同之处是:作为单体的丙烯酸组合(3)和丙烯酸钠水溶液(3)被丙烯酸组合(11)(对-甲氧基苯酚含量 150 重量 ppm)和其中和的产物即丙烯酸钠水溶液(11)取代。此后,按与实施例 2 相同的方法,干燥、磨碎,然后用 600 微米 JIS 标准筛子分级,得到吸水性树脂粉末(17)。结果示于表 1。

顺便提及,通过把对-甲氧基苯酚以 150 重量 ppm 的比例(相对于丙烯酸的固含量),加入到丙烯酸组合(1)(制备实施例 1 获得),得到丙烯酸组合(11)。此外,根据制备实施例 8-11,准备丙烯酸钠水溶液(11)。

(比较例 6):

按照与实施例 2 相同方法进行聚合,不同之处是:作为单体的丙烯酸组合(3)和丙烯酸钠水溶液(3)被丙烯酸组合(6)(对-甲氧基苯酚含量 200 重量 ppm)和其中和的产物即丙烯酸钠水溶液(6)取代。此后,按照与实施例 2 相同的方法,干燥、磨碎和分级,得到比较吸水性树脂粉末(6)。结果示于表 1。

(实施例 18):

按照与实施例 2 相同的方法得到吸水性树脂粉末(18),不同之处是,单体水溶液(2)被单体浓度为 41 重量%及中和率为 71 摩尔%的单体水溶液代替,通过混合 537.4 克丙烯酸组合(3)(在制备实施例 3 中得到,对-甲氧基苯酚含量为 25 重量 ppm)和 4642.2 克它的中和产物即丙烯酸钠水溶液(3),及 312.3 克离子交换水和 0.06 重量%(相对于全部单体)的聚乙二醇二丙烯酸酯(环氧乙烷加成聚合的摩

尔-数均度“ n ” ± 9)作为内交联剂,得到该溶液。结果示于表 1。

(实施例 19):

按照与实施例 18 相同的方法得到吸水性树脂粉末(19),除了丙烯酸组合物(3)和丙烯酸钠水溶液(3)被丙烯酸组合物(4)(在制备实施例 4 中得到,对-甲氧基苯酚含量 50 重量 ppm)和其中和的产物即丙烯酸钠水溶液(4)取代。结果示于表 1。

(比较实施例 7):

按照与实施例 18 相同的方法得到比较吸水性树脂粉末(7),不同之处是:作为单体的丙烯酸组合物(3)和丙烯酸钠水溶液(3)被丙烯酸组合物(6)(在制备实施例 6 中得到,对-甲氧基苯酚含量 200 重量 ppm)和其中和的产物即丙烯酸钠水溶液(6)取代。结果示于表 1。

(实施例 20):

100 克如实施例 18 得到的吸水性树脂粉末(18)、与表面交联剂混合,表面交联剂包括:0.384 克 1,4-丁二醇,0.6 克丙二醇,3.28 克水,和 0.3 克(固含量=0.072 克)24 重量%氢氧化钠水溶液的混合溶液,产生的混合物在 212°C 热处理 30 分钟,得到表面交联的吸水性树脂粉末(20)。结果示于表 3。

(实施例 21):

按照与实施例 20 相同的方法,得到表面交联的吸水性树脂粉末(21),除了吸水性树脂粉末(18)被实施例 19 中得到的吸水性树脂粉末(19)取代。结果示于表 3。

(比较例 8):

按照与实施例 20 相同的方法,得到比较表面交联的吸水性树脂粉末(8),除了吸水性树脂粉末(18)被比较例 7 中得到的比较吸水性树脂粉末(7)取代。结果示于表 3。

(实施例 22):

在制备实施例 7 中得到的对-甲氧基苯酚含量为 55 重量 ppm 的丙烯酸组合物

(7)，按照制备实施例 6 进行中和，得到 37 重量%丙烯酸钠水溶液(7)。接着，用这些丙烯酸组合物(7)和 37 重量%丙烯酸钠水溶液(7)制备 5500 克中和率为 75 摩尔%(单体浓度=41 重量%，单体的平均分子量=88.55)的丙烯酸钠水溶液，然后，0.07 摩尔%(对整个单体)聚乙二醇二丙烯酸酯(环氧乙烷的加成聚合的摩尔数均度“n”=8)溶解在上述水溶液中，得到单体水溶液(22)。

该单体水溶液在与实施例 2 使用的相同捏合机中类似地脱气。随后，在单体水溶液(22)在几十转/分钟搅拌时，加入聚合反应引发剂，引发剂包括过硫酸钠(量为 0.12 克/摩尔)水溶液与 L-抗坏血酸(量为 0.001 克/摩尔)水溶液的混合物。结果，约 1 分钟后，聚合反应开始。然后，产生的凝胶进行搅拌和分离时，在 20-95 °C 的范围进行聚合，从聚合反应开始 30 分钟后，得到细分的交联水凝胶聚合物(22)，粒径在约 1-2 毫米。接着，该聚合物分散到 300 微米目孔径的金属网上，在 180°C 热风干燥 40 分钟。干燥后产品用轧制机粉碎，然后分别用 600 微米和 300 微米目孔径的 JIS 标准筛子分级，得到吸水性树脂粉末(22)，其大多数颗粒的粒径在 600-300 微米的范围。

100 克产生的吸水性树脂粉末(22)与表面交联剂混合，表面交联剂包含 0.384 克 1,4-丁二醇，0.6 克丙二醇，3.28 克水，和 0.3 克(固含量=0.072 克)24 重量%氢氧化钠水溶液混合的溶液，产物混合物在 212°C 热处理 40 分钟，得到表面交联的吸水性树脂粉末(22)。

(实施例 23)——过氧化氢的影响：

按照与实施例 22 中相同的方法进行聚合，不同之处是，除了过硫酸钠水溶液(量为 0.12 克/摩尔)和 L-抗坏血酸水溶液(量为 0.001 克/摩尔)外，还加入作为聚合反应引发剂的过氧化氢水溶液(量为 0.000432 克/摩尔)。此后，按照与实施例 22 中相同的方法产生聚合物，干燥、磨碎、分级并表面交联，得到表面交联吸水性树脂粉末(23)。

(实施例 24)——增加过氧化氢的量：

按照实施例 23 中相同的方法进行聚合，除了加入的过氧化氢的量增加到 0.003 克/摩尔。此后，采用与实施例 23 相同的方法，产生的聚合物进行干燥、磨碎、分级和表面交联，得到表面交联吸水性树脂粉末(24)。

(实施例 25)——增加过硫酸钠的量:

按照与实施例 22 相同的方法进行聚合,除了加入的过硫酸钠的量增加到 0.13 克/摩尔。此后,采用与实施例 22 相同的方法,产生的聚合物进行干燥、磨碎、分级和表面交联,得到表面交联吸水性树脂粉末(25)。

(实施例 26)——中和率的影响(从 75 摩尔%改变至 71.3 摩尔%):

按照与实施例 25 相同的方法准备中和率为 71.3 摩尔%的单体水溶液(26),除了以 0.07 摩尔%(对整个单体)的量溶解聚二丙烯酸乙二醇酯(环氧乙烷加成聚合的摩尔数均度“ n ”=9)。此后,采用与实施例 25 相同的方法,聚合单体水溶液(26),产生的聚合物进行干燥、磨碎、分级和表面交联,得到表面交联吸水性树脂粉末(26)。顺便提及,通过这一中和率的降低,表面交联反应时间与实施例 25 相比,可能缩短一些。

(实施例 27)——中和率变至 65 摩尔%:

按照与实施例 25 相同的方法,准备中和率为 65 摩尔%的单体水溶液(27),除了以 0.07 摩尔%(对整个单体)的量溶解聚二丙烯酸乙二醇酯(环氧乙烷加成聚合的摩尔数均度“ n ”=9)。此后,采用与实施例 25 相同的方法,聚合单体水溶液(27),产生的聚合物进行干燥、磨碎、分级和表面交联,得到表面交联吸水性树脂粉末(27)。顺便提及,通过这中和率的降低,表面交联的反应时间可能比实施例 26 更短。

实施例 22-27 的结果列于表 4。

表 4

	实施 例 22	实施 例 23	实施 例 24	实施 例 25	实施 例 26	实施 例 27
中和率(摩尔%)	75	75	75	75	71.3	65
过硫酸钠(克/摩尔)	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13
过氧化氢(克/摩尔)	0	0.000432	0.003	0	0	0
无负荷吸收能力 GVj (人造尿(克/克))	40	40	40	41	40	40
负荷下吸收能力 (4.9kPa) (克/克)	26	26	26	26	25	25
SFC ($10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$)	40	40	40	40	40	40
色差	L	88.1	88.8	89.1	88.0	89.3
	a	-0.41	-0.59	-0.65	-0.57	-0.74
	b	6.29	6.28	6.09	6.71	6.8
YI	12.63	12.38	11.9	13.36	13.23	11.46
Hunter 颜色(WB)	69.9	71.0	71.8	69.2	71.2	73.3

(实施例 28)——原白头翁素的影响:

按照与实施例 3 相同的方法,从丙烯酸组合物(10)(除了对-甲氧基苯酚含量 50 重量为 ppm 外,有原白头翁素含量为 30 重量 ppm)和它的中和产物(根据制备实施例 6 中和得到的)得到单体水溶液(28)。从原白头翁素含量为 30 重量 ppm(相对于丙烯酸的固含量)产生的单体水溶液(28),采用与实施例 3 中相同的方法,通过进行聚合,干燥,磨碎和分级,得到吸水性树脂粉末(28)。将产生的吸水性树脂粉末(28),与实施例 3 中原白头翁素含量为 ND 的吸水性树脂粉末(3)比较,聚合速率(峰值时间)延长约 5 分钟,可提取物含量增加 2 重量%,残留单体含量也增加 200 重量 ppm。

(实施例 29)——中和后时间的影响:

用实施例 2 中相同的方法得到单体水溶液(29),除了丙烯酸钠水溶液(3)直到中和后静置 72 小时才使用。从产生的单体水溶液(29),用实施例 2 中相同的方法

法,通过进行聚合,干燥,磨碎和分级,得到吸水性树脂粉末(29)。将产生的吸水性树脂粉末(29),与实施例2的吸水性树脂粉末(2)相比较(其中,在中和后30分钟内丙烯酸钠水溶液用于制备单体水溶液),YI变差1.0,残留单体含量也增加200重量ppm。

(实施例30)——至干燥开始时间的影响:

按照与实施例2相同的方法进行聚合,干燥,磨碎和分级,得到吸水性树脂粉末(30),不同之处是,从得到交联水凝胶聚合物(2)至开始干燥它的时间改为2小时,将生成的吸水性树脂粉末(30)与实施例2(其中,得到它后立即开始干燥交联水凝胶聚合物)的吸水性树脂粉末(2)相比较,YI变差1.0,残留单体含量也增加20重量ppm。

从表1可了解到,当对-甲氧基苯酚在聚合中以10-160重量ppm共存时,比在对甲氧基苯酚的量为200重量ppm或完全被除去的情况下聚合,达到聚合峰值所需的时间短(换句话说,聚合速率还更高)。从实施例1与比较例2,3的比较,以及从实施例2,3与比较例3的比较,也可了解到:如果对-甲氧基苯酚以10-160重量ppm使用,那么吸收能力和可提取物含量也变得更好(吸收能力增加和水可提取物含量降低)。

顺便提及,虽然,表1没有示出,比较单体水溶液(1)、(3)和(4)不含任何对-甲氧基苯酚,所以,它们的贮存稳定性差,在单独长时间放置或脱气的情况下,在聚合反应引发剂加入前,它们显示部分聚合。而且,比较例2的吸水性树脂是用200重量ppm对-甲氧基苯酚得到的,在与实施例1使用20重量ppm对-甲氧基苯酚获得吸水树脂比较时,有些黄色色彩。具体是,本发明的吸水性树脂呈现的YI值(黄度指数)优选在0-15范围中,最好优选0-5,没有黄色色彩且是白色的。

从表2可了解到,在聚合期间如果过渡金属以一定量共存(优选在0.2-1重量ppm范围),聚合速率变快性质变好。

从表3可了解到,显示极佳的表面交联作用。此外,本发明吸水性树脂,如表3所示通过表面交联得到的,显示负荷下的吸收能力不小于20克/克,和/或盐水流动传导率不小于 $20 \cdot 10^{-7} (\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$,而且达到本发明上述目标(以高生产率便宜地生产吸水性树脂,其残余单体含量和水可提取物含量都较低,性能良好,着色性低)。虽然这些参数的优选范围如上所述,这类吸水性树脂的残留单体含量较好不大于300重量ppm,呈现的YI值较好在0-5的范围。

从表 4 可了解到, 即使对-甲氧基苯酚含量是相同的(55 重量 ppm), 聚合中使用过氧化氢或降低单体的中和率, 对生成的吸水性树脂的低着色性和保持良好性质, 都提供较好结果。

在图 1 中, 实施例 1 和比较例 1 及 2 中, 聚合随着时间的变化可通过反应温度显示(聚合过程中单体或水凝胶的温度/与聚合产生的热量成比例)。

从图 1 还显示, 当单体水溶液在对-甲氧基苯酚以 10-160 重量 ppm 存在条件下聚合时, 与对-甲氧基苯酚用量为 200 重量 ppm(比较实施例 2)或 ND(小于 1 重量 ppm)(作为完全除去对-甲氧基苯酚结果)的情况下进行聚合的比较, 聚合的速率高得多。

表 1 所示的是实施例 1 和比较例 1 及 2 中聚合得到的水凝胶的残留单体含量。聚合后, 残留单体含量在实施例 1 是 1.6 重量%, 相比较, 比较例 1 为 7.0 重量%, 比较例 2 为 3.3 重量%。因此, 如果单体水溶液是在对-甲氧基苯酚以 10-160ppm 的量存在的条件下聚合时, 聚合转化也得到提高。

此外, 虽然表 1 未示出, 通过实施例 2 和 4 之间及实施例 3 和 5 之间的比较(在每对比较中, 对-甲氧基苯酚含量相同), 在实施例 4 和 5 中用活性炭处理, 提高了耐光性(变差的可提取物含量从约 30 重量%降低到约 15 重量%)和耐尿性(既不变坏, 也没有目视可见的凝胶移动), 并增强凝胶强度。

工业应用

高性能吸水性树脂可以快的聚合速率获得: 通过聚合包括主要比例丙烯酸和/或其盐的单体组分来制备交联吸水性树脂的方法; 使用适合于这种方法的丙烯酸组合物。那就是说, 已达到本发明的上述目标(以高生产率便宜地生产吸水性树脂, 其残余单体含量和水可提取物含量都较低, 性能良好, 着色性是低的)。

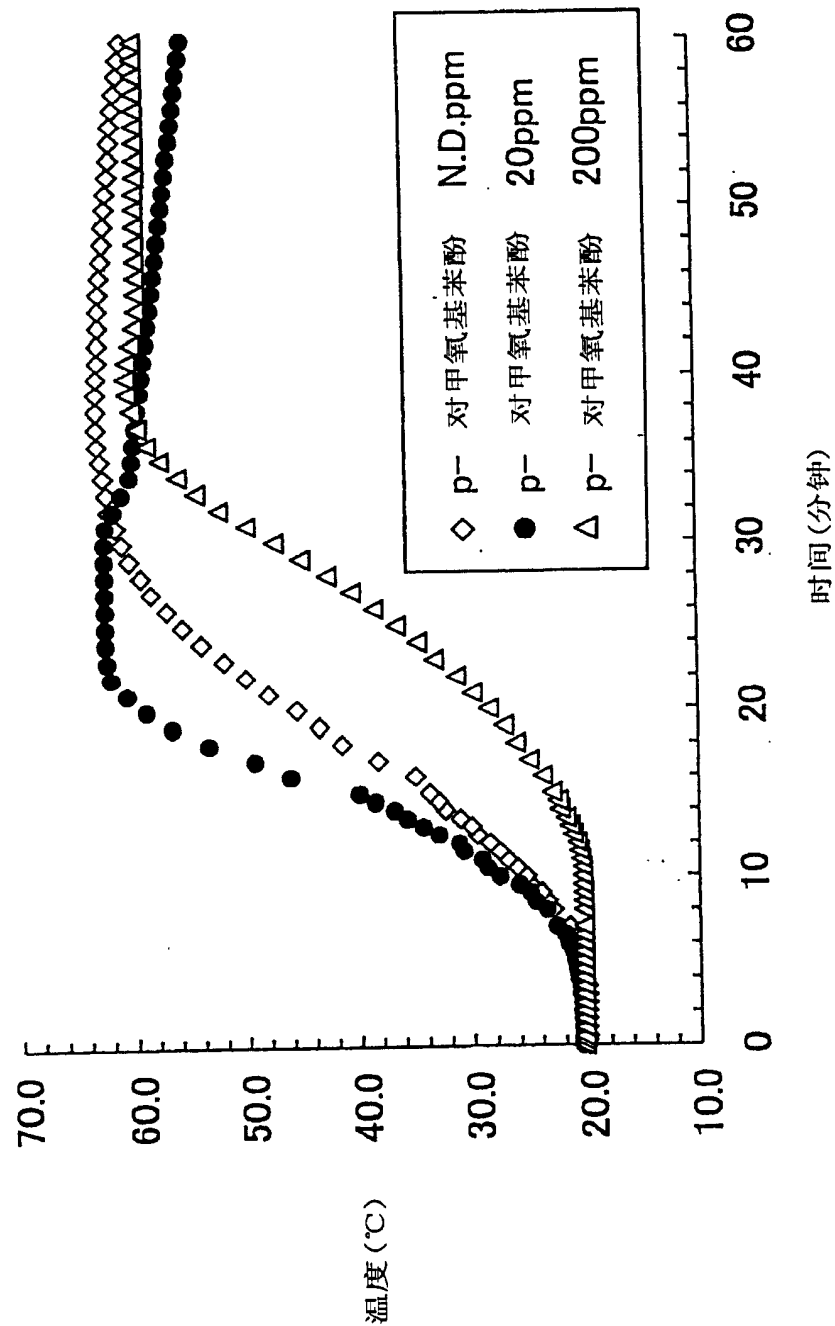


图 1