



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117940468 A

(43) 申请公布日 2024.04.26

(21) 申请号 202280061672.6

(22) 申请日 2022.10.21

(30) 优先权数据

10-2021-0141344 2021.10.21 KR

10-2022-0135391 2022.10.20 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2022/016113 2022.10.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/068861 KO 2023.04.27

(71) 申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李世隣 金柱圻 李镐溶 李正民

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 张培源 肖轶

(51) Int.Cl.

C08F 8/04 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 4/04 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

超吸收性聚合物的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制备超吸收性聚合物的方法。更具体地,提供了一种制备超吸收性聚合物的方法,其通过在聚合步骤中组合使用特定的还原剂化合物和十二烷基硫酸钠来实现优异的干燥效率,从而改善该聚合物的吸收性能。

1. 一种制备超吸收性聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:

在内部交联剂、聚合引发剂、十二烷基硫酸钠和还原剂的存在下,通过使具有至少一部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体交联聚合,形成含水凝胶聚合物;以及通过干燥所述含水凝胶聚合物,制备基础聚合物,

其中,所述还原剂是选自由草酸、焦亚硫酸钠和苯甲酸钠组成的组中的一种或多种,并且

所述基础聚合物具有3wt%以下的未干燥率,所述未干燥率定义为当根据ASTM E11用筛将所述基础聚合物分级时,未通过4目筛的基础聚合物的重量比。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述基础聚合物的未干燥率为1重量%以下。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,根据EDENA方法WSP 241.3,所述基础聚合物的离心保留容量(CRC)为60.0g/g以上。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,相对于所述水溶性烯键式不饱和单体的重量,所述还原剂的含量为500ppmw至10,000ppmw。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,相对于所述水溶性烯键式不饱和单体的重量,所述十二烷基硫酸钠的含量为500ppmw至10,000ppmw。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述内部交联剂为选自由N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、三芳胺、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇、甘油和碳酸亚乙酯组成的组中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,相对于所述水溶性烯键式不饱和单体的重量,所述内部交联剂的含量为50ppmw至1,000ppmw。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述聚合引发剂选自偶氮类化合物,例如2,2-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2-偶氮双-(N,N-二亚甲基)异丁脒二盐酸盐、2-(氨基甲酰偶氮)异丁脒和2,2-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、4,4-偶氮双-(4-氰基戊酸);和

过硫酸盐类化合物,例如过硫酸钠、过硫酸钾和过硫酸铵。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,相对于所述水溶性烯键式不饱和单体的重量,所述聚合引发剂的含量为500ppmw至10,000ppmw。

10. 根据权利要求1所述的方法,其还包括:通过在表面交联剂的存在下对所述基础聚合物进行热处理,使所述基础聚合物的表面的一部分交联的步骤。

超吸收性聚合物的制备方法

[技术领域]

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请基于分别于2021年10月21日和2022年10月20日提交的韩国专利申请No.10-2021-0141344和No.10-2022-0135391,并要求它们的优先权,它们的公开内容在此全部引入作为参考。

[0003] 本发明涉及制备超吸收性聚合物的方法。更具体地,本发明涉及制备超吸收性聚合物的方法,其通过在聚合步骤中包括特定的还原剂化合物来实现优异的干燥效率,从而改善聚合物的吸收性能。

[背景技术]

[0004] 超吸收性聚合物(SAP)是能够吸收其自身重量500至1000倍的水分的合成聚合物材料。各种制造商已经将其命名为不同的名称,例如SAM(超吸收性材料)、AGM(吸收性凝胶材料)等。自从这样的超吸收性聚合物开始实际应用于卫生产品中以来,现在它们已经广泛用于园艺用保水土壤产品、土木工程和建筑用止水材料、育苗用片材、食品分配领域用保鲜剂和泥罨剂材料等。

[0005] 这些超吸收性聚合物广泛用于卫生材料如尿布、卫生垫等。在卫生材料内,超吸收性聚合物通常分布在纸浆中。然而,最近一直在努力提供较薄的卫生材料,例如具有较薄厚度的尿布等,并且作为其一部分,具有降低的纸浆含量的尿布,以及没有纸浆的尿布,所谓的无纸浆尿布正积极地在开发中。

[0006] 具有降低的纸浆含量或不具有纸浆的这种卫生材料包含相对高比例的超吸收性聚合物,并且超吸收性聚合物颗粒不可避免地作为多层包含在卫生材料中。为了使作为多层而被包含的所有超吸收性聚合物颗粒更有效地吸收大量液体如尿等,需要超吸收性聚合物基本上表现出高吸收性能和快吸收速率。

[0007] 另一方面,这种超吸收性聚合物通常通过以下步骤制备:通过聚合单体而制备含有大量水的含水凝胶聚合物的步骤,和干燥含水凝胶聚合物,然后将含水凝胶聚合物粉碎成具有所需粒径的聚合物颗粒的步骤。含水凝胶聚合物具有彼此聚集的性质,并且当其被制备为聚集的细颗粒时,存在在随后的干燥过程中不能很好地发生干燥的问题。具体地,由于含水凝胶聚合物的内聚强度的增加,在干燥过程中干燥层中的孔隙率显著降低,因此热空气的压差增加,因此存在仅干燥层的外侧干燥而内部未充分干燥的问题。在这种情况下,最终制备的超吸收性聚合物的吸收性能受到影响,并且保水能力和吸收速率等降低,因此,持续需要开发提高干燥效率的技术。

[发明内容]

[0008] [技术问题]

[0009] 因此,提供了一种制备超吸收性聚合物的方法,其中在聚合步骤中使用特定的添加剂制备含水凝胶聚合物,以在随后的干燥过程中表现出优异的干燥效率,并且最终可以

实现优异的吸收性能。

[0010] [技术方案]

[0011] 为了实现上述目的,提供了一种制备超吸收性聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0012] 在内部交联剂、聚合引发剂、十二烷基硫酸钠和还原剂的存在下,通过使具有至少一部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体交联聚合,形成含水凝胶聚合物;以及

[0013] 通过干燥所述含水凝胶聚合物,制备基础聚合物,

[0014] 其中,所述还原剂是选自由草酸、焦亚硫酸钠和苯甲酸钠组成的组中的一种或多种,并且

[0015] 所述基础聚合物具有5wt%以下的未干燥率,所述未干燥率定义为当用根据ASTM E11的筛将所述基础聚合物分级时,未通过4目筛的基础聚合物的重量比。

[0016] [发明效果]

[0017] 根据本发明的制备超吸收性聚合物的方法,在聚合步骤中组合使用特定的还原剂和十二烷基硫酸钠来制备含水凝胶聚合物,并且因此由于聚合速率的增加而在聚合物内部形成微孔,从而在随后的干燥过程中表现出优异的干燥效率,并且因此,可以将基础聚合物的未干燥率控制在期望的范围内。最后,提供了制备能够实现优异吸收性能的超吸收性聚合物的方法。

[具体实施方式]

[0018] 本说明书中使用的术语仅用于解释示例性实施方式,并不旨在限制本发明。

[0019] 单数表达可以包括复数表达,除非上下文中有不同的表述。必须理解的是,本说明书中的术语“包括”、“装备”或“具有”仅用于指定发送效果的特征、步骤、组件或其组合的存在,并且事先存在或可能增加一个或多个不同特征、步骤、组件或其组合。

[0020] 术语“第一、第二、第三”等用于描述各种组件,且这些术语仅用于将某一组件与其它组件区分开。

[0021] 本发明可以进行各种修改并且具有各种形式,并且在下面的描述中详细例示和解释了特定的示例性实施方式。然而,本发明并不限于特定的示例性实施例,并且必须理解,本发明包括包含在本发明的精神和技术范围内的所有修改、等同物或替换。

[0022] 如本文所用,术语“聚合物”是指呈水溶性烯键式不饱和单体的聚合状态的那些,并且可包括所有水含量范围或粒径范围。在上述聚合物中,在聚合后干燥之前的状态下具有约40重量%以上的水含量(水分含量)的聚合物可称为含水凝胶聚合物,并且通过粉碎和干燥这种含水凝胶聚合物而获得的颗粒可称为交联聚合物。

[0023] 此外,术语“交联聚合物”是指通过水溶性烯键式不饱和单体在内部交联剂存在下交联聚合而获得的那些,并且“基础聚合物”是指包括这种交联聚合物的材料。

[0024] 此外,术语“超吸收性聚合物”根据上下文是指通过使包含至少一部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体聚合而获得的交联聚合物,或通过干燥该交联聚合物而获得的基础聚合物,或用于涵盖通过对交联聚合物或基础聚合物进行另外的工艺(例如表面交联、细颗粒的再组装、干燥、粉碎、分级等)而适于商业化的那些。

[0025] 此外,术语“超吸收性聚合物粉末”是指颗粒形式的材料,所述材料包括交联聚合物,所述交联聚合物通过使包含至少一部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体聚合,然后通过内部交联剂交联而获得。

[0026] 根据本发明的一个实施方式的制备超吸收性聚合物的方法包括以下步骤:在内部交联剂、聚合引发剂、十二烷基硫酸钠和还原剂的存在下,通过使具有至少一部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体交联聚合而形成含水凝胶聚合物;以及通过干燥所述含水凝胶聚合物来制备基础聚合物。

[0027] 近来,随着卫生材料如尿布或卫生巾等的变薄,超吸收性聚合物需要较高的吸收性能。特别地,正在考虑改善离心保留容量(CRC)的各种方法,所述离心保留容量是表示超吸收性聚合物的基本吸收和保水能力的物理性质。然而,为了改善甚至在表面交联之后的超吸收性聚合物的离心保留容量(CRC),需要进一步改善基础聚合物的离心保留容量(CRC)。为此,考虑将内部交联剂的量控制在低水平的方法。然而,当内部交联剂的量减少时,聚合物的粘性增加,因此存在在随后的干燥过程中不能很好地进行干燥的问题。具体地,由于含水凝胶聚合物的内聚强度的增加,在干燥过程中干燥层中的孔隙率显著降低,因此存在仅干燥层的外侧干燥而内部未充分干燥的问题。此外,由于干燥层中孔隙率的降低,干燥层中热空气的压差增加,因此,为了实现所需的干燥率,干燥温度过度升高或采取更长的干燥时间,因此存在工艺效率显著降低的问题。最后,问题在于难以实现所需的吸收性能。

[0028] 因此,本发明人发现,通过在形成含水凝胶聚合物的步骤中组合使用特定的还原剂和十二烷基硫酸钠来增加聚合速率,可以在聚合物内部有效地形成微孔,并且可以在随后的干燥过程中在干燥层中形成适当的孔隙,并且因此,可以将基础聚合物的未干燥率控制在期望的范围内,从而完成本发明。

[0029] 根据本发明制备的超吸收性聚合物可实现优异的吸收性能,特别地,其具有优异的干燥率和离心保留容量(CRC)。

[0030] 在下文中,将详细描述根据本发明一个实施方式的制备超吸收性聚合物的方法的每个步骤。

[0031] (聚合步骤)

[0032] 根据本发明的一个实施方式的制备超吸收性聚合物的方法包括以下步骤:在内部交联剂、聚合引发剂、十二烷基硫酸钠和还原剂的存在下,通过使具有至少一部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体交联聚合,形成含水凝胶聚合物。

[0033] 具体地,该步骤是通过对包含内部交联剂、聚合引发剂、十二烷基硫酸钠、特定还原剂和单体混合物的单体组合物进行热聚合或光聚合,形成含水凝胶聚合物的步骤。

[0034] 这里,当形成含水凝胶聚合物时,十二烷基硫酸钠的使用可进一步促进微泡的形成,并且同时,与之组合的特定还原剂的使用可促进聚合反应以有效地捕获以快速聚合速率在聚合物内部形成的微孔。因此,可以在随后的干燥过程中以优异的干燥效率,将基础聚合物的未干燥率控制在期望的范围内。

[0035] 作为还原剂,可以使用选自草酸、焦亚硫酸钠和苯甲酸钠中的一种或多种。

[0036] 相对于水溶性烯键式不饱和单体的重量,可以以500ppmw至10,000ppmw的量包含还原剂,并且当还原剂的含量在上述范围内时,可以将含水凝胶聚合物的聚集控制在适当

的范围内。优选地,还原剂的含量可以为500ppmw以上,800ppmw以上,900ppmw以上,或1,000ppmw以上,和10,000ppmw以下,8,000ppmw以下,7,000ppmw以下,5,000ppmw以下,800ppmw至8,000ppmw,900ppmw至7,000ppmw,1,000ppmw至5,000ppmw,并且上述效果可以在上述范围内进一步改善。

[0037] 相对于水溶性烯键式不饱和单体的重量,十二烷基硫酸钠的含量可以为500ppmw至10,000ppmw,并且其在上述范围内与还原剂一起使用,以在含水凝胶聚合物内有效地形成微孔。优选地,十二烷基硫酸钠的含量可以为500ppmw以上,800ppmw以上,900ppmw以上,或1,000ppmw以上,和10,000ppmw以下,8,000ppmw以下,7,000ppmw以下,5,000ppmw以下,800ppmw至8,000ppmw,900ppmw至7,000ppmw或1,000ppmw至5,000ppmw,并且上述效果可以在上述范围内进一步改善。

[0038] 水溶性烯键式不饱和单体可以是通常用于制备超吸收性聚合物的任何单体。对于非限制性实例,水溶性烯键式不饱和单体可以是由以下化学式1表示的化合物:

[0039] [化学式1]

[0040] R_1-COOM^1

[0041] 在化学式1中,

[0042] R_1 是含有不饱和键的C2-5烷基

[0043] M^1 是氢原子、单价或二价金属、铵基或有机胺盐。

[0044] 优选地,单体可以是选自由丙烯酸、甲基丙烯酸及其一价金属盐、其二价金属盐、其铵盐及其有机胺盐组成的组中的一种或多种。当丙烯酸或其盐用作水溶性烯键式不饱和单体时,其有利之处在于可以获得具有改善的吸收性的超吸收性聚合物。此外,作为单体,可以使用选自由以下组成的组中的一种或多种:阴离子单体,如马来酸酐、富马酸、巴豆酸、衣康酸、2-丙烯酰基乙烷磺酸、2-甲基丙烯酰基乙烷磺酸、2-(甲基)丙烯酰基丙烷磺酸或2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸及其盐;非离子亲水性单体,例如(甲基)丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯或聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯;和含氨基的不饱和单体,例如(甲基)丙烯酸(N,N)-二甲基氨基乙酯或(N,N)-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺,及其季化合物。

[0045] 这里,水溶性烯键式不饱和单体具有酸性基团,其至少一部分可以用中和溶液部分地中和。

[0046] 就此而言,单体的中和度如上所述可为40摩尔%至95摩尔%,或40摩尔%至80摩尔%,或45摩尔%至75摩尔%。中和度的范围可以根据最终的物理性质而变化。然而,当中和度过高时,中和的单体沉淀,因此不容易发生聚合。相反,当中和度过低时,聚合物的吸收性大大降低,此外,聚合物可表现出难以处理的如弹性橡胶样性质。

[0047] 如本文所用,术语“内部交联剂”用于将其与用于使基础聚合物的表面交联的“表面交联剂”区分,并且内部交联剂起到通过使水溶性烯键式不饱和单体的不饱和键交联而使水溶性烯键式不饱和单体聚合的作用。在上述步骤中交联的发生与聚合物的表面或内部无关。然而,通过下述基础聚合物的表面交联方法,最终制备的超吸收性聚合物的颗粒表面具有通过表面交联剂交联的结构,并且其内部具有通过内部交联剂交联的结构。

[0048] 作为内部交联剂,可以使用多官能组分,例如,可以使用选自N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸

酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、三芳胺、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇、甘油和碳酸亚乙酯组成的组中的一种或多种。优选地,可以使用乙二醇二缩水甘油醚。

[0049] 相对于水溶性烯键式不饱和单体的重量,可以以50ppmw至1,000ppmw的量包含内部交联剂,并且当内部交联剂的含量在上述含量范围内时,可以通过充分交联实现超越适当水平的强度。引入合适的交联结构可以实现足够的保水能力。优选地,内部交联剂的含量可以为100ppmw以上,200ppmw以上,300ppmw以上,或600ppmw以上,和1,000ppmw以下,或800ppmw以下,和200ppmw至1,000ppmw,200ppmw至800ppmw,或600ppmw至800ppmw。当内部交联剂的含量太低时,不会发生足够的交联,因此可能难以实现超越适当水平的强度,并且干燥效率可能显著降低,并且当内部交联剂的含量太高时,内部交联密度增加,因此可能难以实现期望的保水能力。

[0050] 作为聚合引发剂,可以使用自由基聚合引发剂,并且聚合引发剂引发聚合反应。当聚合引发剂与上述还原剂组分一起使用时,可以通过改善聚合反应速率而容易地在聚合物内形成微泡。

[0051] 作为聚合引发剂,例如,选自偶氮类化合物如2,2-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2-偶氮双-(N,N-二亚甲基)异丁脒二盐酸盐、2-(氨基甲酰偶氮)异丁脒和2,2-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、4,4-偶氮双-(4-氰基戊酸)中的一种或多种;可以使用过硫酸盐类化合物如过硫酸钠、过硫酸钾和过硫酸铵。优选地,可以使用2,2-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐或过硫酸钠。

[0052] 相对于水溶性烯键式不饱和单体的重量,聚合引发剂的含量可以为500ppmw至10,000ppmw,并且其在上述范围内与还原剂一起使用,以促进聚合反应,从而在含水凝胶聚合物内有效地形成微孔。优选地,聚合引发剂的含量可以为500ppmw以上,750ppmw以上,800ppmw以上,或1,000ppmw以上,和10,000ppmw以下,8,000ppmw以下,7,000ppmw以下,5,000ppmw以下,或1,000ppmw以下,和500ppmw至8,000ppmw,500ppmw至1,000ppmw,750ppmw至1,000ppmw,800ppmw至8,000ppmw,1,000ppmw至5,000ppmw,或1,500ppmw至4,500ppmw。并且可以在上述范围内进一步改善上述效果。

[0053] 此外,作为聚合引发剂,除了上述自由基引发剂之外,还可以使用光聚合引发剂等。

[0054] 作为光聚合引发剂,例如,可以使用选自由苯偶姻醚、二烷基苯乙酮、羟基烷基酮、苯基乙醛酸酯、苄基二甲基缩酮、酰基膦和 α -氨基酮组成的组中的一种或多种化合物。同时,其中,酰基膦的具体实例可以包括二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、乙基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次膦酸酯等。更多的各种光聚合引发剂在由reinholdschwalm撰写的“UV Coatings:Basics,Recent Developments and New Application(Elsevier 2007),p115”中很好地公开,但不限于上述实例。

[0055] 相对于水溶性烯键式不饱和单体的重量,光聚合引发剂可以以10ppmw至30,000ppmw,优选30ppmw至10,000ppmw或50ppmw至5,000ppmw的量添加。

[0056] 此外,根据需要,单体组合物可以进一步包括添加剂如发泡剂、增稠剂、增塑剂、储

存稳定剂、抗氧化剂等。

[0057] 发泡剂用于通过在聚合期间通过发泡在含水凝胶聚合物内形成孔来增加表面积。作为发泡剂,可以使用碳酸盐,例如可以使用碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸氢钾、碳酸钾、碳酸氢钙、碳酸钙、碳酸氢镁或碳酸镁。作为可商购的发泡剂,可以使用F-36D,其是包封的发泡剂,但不限于此。

[0058] 此外,相对于水溶性烯键式不饱和单体的重量,发泡剂可以优选以1,500ppmw以下的量使用。当发泡剂的使用超过1,500ppmw时,形成太多的孔,以致损害超吸收性聚合物的凝胶强度和降低密度,这可能导致分布和储存中的问题。此外,相对于水溶性烯键式不饱和单体的重量,发泡剂可以优选以500ppmw以上,或1,000ppmw以上的量使用。

[0059] 此外,单体组合物可以以溶液形式制备,其中将原料如上述还原剂,内部交联剂,水溶性烯键式不饱和单体,聚合引发剂等溶解在溶剂中。

[0060] 在这点上,作为可应用的溶剂,可以在组合物中使用任何溶剂而没有限制,只要其能够溶解上述原料即可。例如,作为溶剂,可以使用水、乙醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,4-丁二醇、丙二醇、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、甲基乙基酮、丙酮、甲基戊基酮、环己酮、环戊酮、二乙二醇单甲醚、二乙二醇乙醚、甲苯、二甲苯、丁内酯、卡必醇、甲基溶纤剂乙酸酯,N,N-二甲基乙酰胺,或其混合物。

[0061] 通过单体组合物的聚合形成含水凝胶聚合物的步骤可以通过常规聚合方法进行,并且其方法没有特别限制。作为非限制性实例,聚合方法主要根据聚合能源的种类分为热聚合和光聚合。当进行热聚合时,其可以在反应器如配备有搅拌轴的捏合机中进行。当进行光聚合时,其可以在配备有可移动传送带的反应器中进行。

[0062] 例如,将单体组合物注入到反应器如配备有搅拌轴的捏合机中,并且通过向其中提供热空气或通过加热反应器来进行热聚合,由此获得含水凝胶聚合物。在这点上,根据装备在反应器中的搅拌轴的类型,当含水凝胶聚合物从反应器的出口排出时,含水凝胶聚合物可以作为具有厘米或毫米尺寸的颗粒获得。具体地,含水凝胶聚合物可以根据进料至其中的单体组合物的浓度,进料速度等以各种形式获得,并且通常可以获得具有2mm至50mm(重均)粒径的含水凝胶聚合物。

[0063] 对于另一个实例,当单体组合物在配备有可移动传送带的反应器中进行光聚合时,含水凝胶聚合物可以以片状形式获得。在这点上,片材的厚度可以根据向其供给的单体组合物的浓度和供给速度而变化。优选将片材控制在0.5cm至10cm的厚度,以确保生产速度,同时使整个片材均匀聚合。

[0064] 由此通过这种方法获得的含水凝胶聚合物可表现出40重量%至80重量%的水含量。同时,在整个说明书中使用的“水含量”是指相对于含水凝胶聚合物的总重量由水占据的重量,其可以通过从含水凝胶聚合物的重量中减去干燥聚合物的重量获得的值。具体地,水含量可以定义为通过测量在通过红外加热升高聚合物温度的干燥过程中由于聚合物中水分蒸发而引起的重量损失而计算的。此时,如下在干燥条件下测量水含量:将干燥温度从室温升高至约180°C,然后将温度保持在180°C,并且将总干燥时间设定为20分钟,包括用于温度升高步骤的5分钟。

[0065] (干燥步骤)

[0066] 接下来,包括通过干燥含水凝胶聚合物制备基础聚合物的步骤。

[0067] 根据需要,可在干燥之前进行粗粉碎含水凝胶聚合物的步骤,以提高干燥过程的效率。适用的粉碎机可包括但不限于以下构造,具体地,选自由立式粉碎机,涡轮切割机,涡轮研磨机,旋转式切碎机,切碎机,盘式粉碎机,碎纸机,破碎机,切碎机和盘式切割机组成的组中的任一种,但不限于上述实例。

[0068] 干燥步骤是通过除去含水凝胶聚合物中存在的水来制备具有所需粒径的基础聚合物的步骤。通过在上述聚合步骤中使用特定的还原剂,可以容易地在聚合物内部形成微孔,并因此在干燥产物中形成适当的孔隙空间,从而提高干燥步骤的干燥效率。

[0069] 就此而言,干燥步骤的干燥温度可为约150°C至约250°C。如上所述,通过在聚合步骤中使用特定的还原剂,即使在相对温和的干燥条件下也可以实现优异的干燥效率,并且因此可以将基础聚合物的未干燥率控制在期望的范围内。

[0070] 同时,当干燥温度低于150°C时,认为干燥时间变得太长,并且最终形成的超吸收性聚合物的物理性质可能劣化。当干燥温度高于250°C时,认为仅聚合物表面过度干燥,因此在随后的粉碎过程中可能产生细颗粒,并且工艺成本增加,导致经济效率降低。优选地,干燥可以在150°C至200°C的温度下进行,并且更优选地,在150°C至185°C的温度下进行。通过在上述温度范围内改变温度,干燥可以以多个阶段进行。

[0071] 干燥步骤可以进行30分钟至60分钟,并且当干燥步骤的时间小于30分钟时,作为干燥目标的干燥层的内部没有充分干燥,并且难以实现所需的未干燥率。当时间超过60分钟时,干燥效率降低,并且在一些颗粒中存在聚合物降解的可能性。当以多个阶段执行干燥时,干燥步骤的时间是各个阶段的执行时间之和。

[0072] 干燥步骤可以优选通过热空气干燥进行,在这种情况下,它是指通过满足上述温度范围的热空气干燥。在干燥步骤中,热空气喷射的次数没有特别限制,并且热空气可以喷射若干次,只要总干燥时间满足所述范围即可。

[0073] 干燥可以在固定床型中进行,该固定床型是指一种干燥方法,其中将待干燥的材料固定在地板上,例如空气可以通过的穿孔板,并且热空气从下向上通过材料以干燥。具体地,使用配备有多孔板的通风带式干燥器进行干燥。具体地,通过将作为干燥目标的切碎的混合物放入多孔板中进行干燥,因此,干燥装置将空气从多孔板的底部向上喷射到多孔板的顶部,并将空气从置于多孔板上的切碎的混合物的顶部向下喷射到多孔板的底部。

[0074] 热空气干燥可以通过以0.5m/s至3.0m/s、0.7m/s至2.5m/s、0.85m/s至2.0m/s的线速度喷射热空气来进行。当满足上述速度范围时,甚至可以对干燥目标的内部均匀地干燥,这是优选的。当线速度小于0.5m/s时,热空气难以到达干燥目标的内部,而当线速度超过3.0m/s时,存在干燥目标散落在干燥器内部的可能性。

[0075] 通过干燥步骤制备的基础聚合物的未干燥率为3重量%以下。未干燥率表示碎屑型粉末的干燥程度,在基础聚合物中,碎屑型粉末的尺寸相对较大并且难以干燥,并且是干燥效率的指标之一。

[0076] 具体地,未干燥率是指当根据ASTM E11用筛将基础聚合物分级时,不通过4目筛的基础聚合物的重量比,并且是指在用4目筛分级10分钟或更长时间的过程中不通过筛的颗粒未充分干燥,因此由于内部水分而发生再附聚。实际上,当用4目筛分级10分钟或更长时间时,未通过筛的颗粒的水含量为10%以上。

[0077] 该值越小,未干燥率越好,并且未干燥率的下限为0wt%。优选地,未干燥率为

0wt%以上,0.001wt%以上,0.01wt%以上,或0.1wt%以上,和3wt%以下,1wt%以下,0.7wt%以下,或0.5wt%以下,或0wt%至3wt%,0wt%至1wt%,0.01wt%至3wt%,0.01wt%至1wt%,或0.01wt%至0.7wt%。测量基础聚合物的未干燥率的方法将在稍后描述的实验例中更具体地解释。

[0078] 如根据EDENA方法WSP 241.3测量,基础聚合物的离心保留容量(CRC)为60.0g/g以上,优选地62.0g/g以上,或90.0g/g以下,87.0g/g以下,或60g/g至90g/g或62g/g至87g/g。测量离心保留容量的方法将在稍后描述的实验例中更具体地解释。

[0079] (粉碎分级步骤)

[0080] 如上所述,如上制备的基础聚合物表现出优异的干燥效率,并且只有用筛分级的方法才有可能生产具有所需粒径的聚合物。因此,可任选地进一步包括粉碎和分级基础聚合物的步骤。

[0081] 在粉碎步骤之后获得的聚合物粉末可以具有150 μm 至850 μm 的粒径。用于粉碎成这种粒径的粉碎机具体可以是针磨机,锤磨机,螺旋磨机,辊磨机,盘式磨机或辊式粉碎机等,但不限于上述实例。

[0082] 此外,为了管理在粉碎步骤之后最终商业化的超吸收性聚合物粉末的物理性质,可以对粉碎后获得的聚合物粉末进行根据粒径分类的单独处理。优选地,将粒径为150 μm 至850 μm 的聚合物分级,并且仅将具有这种粒径的聚合物粉末进行表面交联反应,然后商业化。更具体地,由此分级的基础聚合物可以具有150 μm 至850 μm 的粒径,并且可以包括50重量%以上的具有300 μm 至600 μm 的粒径的颗粒。

[0083] (表面交联步骤)

[0084] 接下来,根据本发明的一个实施方式的制备超吸收性聚合物的方法还包括通过在表面交联剂的存在下对基础聚合物进行热处理而使基础聚合物的部分表面交联的步骤。

[0085] 表面交联步骤是在表面交联剂的存在下在基础聚合物的表面上诱导交联反应,并且表面上保持未交联的水溶性烯键式不饱和单体的不饱和键可以通过表面交联剂交联,结果,可以形成具有增加的表面交联密度的超吸收性聚合物。

[0086] 具体地,表面交联层可以在表面交联剂的存在下通过热处理工艺形成,并且热处理工艺增加表面交联密度,即外部交联密度,而内部交联密度不改变。其中形成表面交联层的超吸收性聚合物可具有其中外部交联密度高于内部交联密度的结构。

[0087] 在表面交联步骤中,除了表面交联剂之外,还可以使用包含醇类溶剂和水的表面交联剂组合物。

[0088] 同时,作为包含在表面交联剂组合物中的表面交联剂,可以使用传统上用于制备超吸收性聚合物的任何交联剂组分,而没有任何特别的限制。例如,表面交联剂可包括选自以下的一种或多种多元醇:乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,5-己二醇、2-甲基-1,3-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、三丙二醇和甘油;一种或多种选自碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的碳酸酯类化合物;环氧化合物如乙二醇二缩水甘油醚等;噁唑啉化合物如噁唑啉酮等;多胺化合物;噁唑啉化合物;单-、二-或多噁唑啉酮化合物;或环脲化合物等。优选地,可以使用与上述内部交联剂相同的那些,并且例如,可以使用亚烷基二醇的基于二缩水甘油醚的化合物,如乙二醇二缩水甘油醚等。

[0089] 相对于100重量份的基础聚合物,这样的表面交联剂可以以0.001重量份至2重量份的量使用。优选地,表面交联剂可以0.005重量份以上,0.01重量份以上,或0.02重量份以上,以及0.5重量份以下,0.3重量份以下的量使用。通过将表面交联剂的含量范围控制在上述范围内,可以制备表现出优异的总体物理性能如吸收性能,液体渗透性等的超吸收性聚合物。

[0090] 同时,将表面交联剂以含有其的表面交联剂组合物的形式加入到基础聚合物中。对添加表面交联剂组合物的方法没有特别限制。例如,可以使用将表面交联剂组合物和基础聚合物置于反应器中并将它们混合的方法,将表面交联剂喷雾到基础聚合物上的方法,将基础聚合物和表面交联剂组合物连续供应到连续操作的混合器中并将它们混合的方法等。

[0091] 表面交联剂组合物可进一步包括水和/或亲水性有机溶剂作为介质。因此,有利的是表面交联剂可以均匀地分散在基础聚合物上。此时,可优选相对于100重量份的基础聚合物控制水和亲水性有机溶剂的量,以诱导表面交联剂的均匀溶解/分散,防止基础聚合物的附聚,并且同时优化表面交联剂的表面渗透深度。

[0092] 表面交联步骤可以通过在110°C-200°C,或110°C-150°C的温度下热处理30分钟或更长时间来进行。更具体地,在表面交联中,上述温度被确定为最大反应温度,并且表面交联反应可以通过在该最大反应温度下热处理30分钟至80分钟,或40分钟至70分钟来进行。

[0093] 通过满足这些表面交联工艺条件(特别地,加热条件和在最大反应温度下的反应条件),可以制备适当地满足物理性能如加压液体渗透性等优异的超吸收性聚合物。

[0094] 用于表面交联反应的加热方法没有特别限制。加热可以通过提供加热介质或直接提供热源来进行。在这点上,可应用的加热介质的种类可以是蒸汽、热空气、诸如热油等热流体,但不限于此。可以考虑加热介质的方式、加热速率和加热目标温度来适当地选择要提供的加热介质的温度。同时,作为直接提供的热源,可以使用电加热或气体加热方法,但不限于上述实例。

[0095] 同时,在根据本发明的一个实施方式的制备超吸收性聚合物的方法中,在表面交联期间可以进一步使用铝盐如硫酸铝盐和其它各种多价金属盐,以进一步改善液体渗透性等。这些多价金属盐可以包含在最终制备的超吸收性聚合物的表面交联层上。

[0096] (超吸收性聚合物)

[0097] 根据一个实施方式制备的上述超吸收性聚合物可具有150 μm 至850 μm 的粒径。更具体地,至少95重量%以上的超吸收性聚合物可具有150 μm 至850 μm 的粒径,并且超吸收性聚合物可包括50重量%以上的具有300 μm 至600 μm 的粒径的颗粒,以及小于3重量%的具有小于150 μm 的粒径的细颗粒。

[0098] 根据一个实施方式制备的上述超吸收性聚合物实现了优异的吸收性能,特别是具有优异的离心保留容量和加压吸收性。

[0099] 在下文中,将参考本发明的具体示例性实施例更详细地描述本发明的动作和效果。然而,提供这些示例性实施例仅用于说明本发明,并且本发明的范围不限于此。

[0100] [实施例]

[0101] <超吸收性聚合物的制备>

[0102] 实施例1

[0103] (步骤1)

[0104] 向配备有搅拌器和温度计的3L玻璃容器中,放入并溶解500g丙烯酸,600ppmw(相对于100重量份的丙烯酸)作为内部交联剂的乙二醇二缩水甘油醚,5,000ppmw(相对于丙烯酸)作为还原剂的草酸,80ppmw(相对于100重量份的丙烯酸)作为光聚合引发剂的二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦,然后加入627g的31.5wt%的苛性钠溶液以制备水溶性不饱和单体水溶液(中和度:70mol%;固含量:44.9重量%)。当水溶性不饱和单体水溶液的温度由于中和热而升高至40℃时,将该混合溶液放入含有750ppmw(相对于100重量份丙烯酸)作为自由基聚合引发剂的2,2-偶氮双-(2-脒基丙烷)二盐酸盐和1,000ppmw(相对于100重量份丙烯酸)发泡剂F36D和1,000ppmw(相对于100重量份丙烯酸)十二烷基硫酸钠的容器中,然后通过UV辐射(辐照剂量:10mV/cm₂)进行UV聚合1分钟以获得含水凝胶聚合物片材。

[0105] 将所得含水凝胶聚合物片材通过孔尺寸为16mm的切碎机以制备碎屑。

[0106] 接着,在能够上下移动气流的烘箱中干燥碎屑。干燥以多个阶段进行,并且具体地,使用空气流烘箱在150℃下进行13分钟,在170℃下进行5分钟,在175℃下进行5分钟,在180℃下进行5分钟,并且在160℃下进行5分钟。通过干燥过程,制备包含基础聚合物的超吸收性聚合物。

[0107] 实施例2至5和比较例1至7

[0108] 以与实施例1中相同的方式制备各超吸收性聚合物,不同之处在于在聚合步骤中使用下表1的组分和含量。

[0109] [表1]

分区	聚合步骤				干燥步骤 (温度℃/时间分钟)	粉碎步骤 (种类/含量*)
	内部交联剂 (种类/含量*)	还原剂(种类/ 含量*)	自由基聚合引 发剂(种类/含 量*)	SDS (含量*)		
实施例 1	A-1/600	B-1/5,000	C-1/750	1,000	150/13-170/5-175 /5-180/5-160/5	-
实施例 2	A-1/600	B-2/1,000	C-1/750	1,000	同上	-
实施例 3	A-1/600	B-3/1,000	C-1/750	1,000	同上	-
实施例 4	A-1/200	B-1/5,000	C-1/750	1,000	同上	-
实施例 5	A-1/800	B-1/5,000	C-1/750	1,000	同上	-
实施例 6	A-1/600	B-3/1,000	C-1/750	800	同上	-
实施例 7	A-1/600	B-3/1,000	C-1/750	3,000	同上	-
实施例 8	A-1/600	B-3/1,000	C-1/750	5,000	同上	-
比较例 1	A-1/600	-	C-1/750	1,000	150/5-150/8-170/ 5-175/5-180/5-16 0/5	-
比较例 2	A-1/600	-	C-1/750	1,000	同上	B-1/5,000
比较例 3	A-1/600	-	C-1/750	1,000	同上	B-2/1,000
比较例 4	A-1/600	-	C-1/750	1,000	同上	B-3/1,000
比较例 5	A-1/600	-	C-1/750	1,000	同上	B-3/5,000
比较例 6	A-1/200	-	C-1/750	1,000	同上	B-3/1,000
比较例 7	A-1/600	B-1/5,000	C-1/750	-	同上	-

内部交联剂(*ppmw, 相对于水溶性烯键式不饱和单体的重量)
A-1: 乙二醇二缩水甘油醚
还原剂(*ppmw, 相对于水溶性烯键式不饱和单体的重量)
B-1: 草酸
B-2: 焦亚硫酸钠
B-3: 苯甲酸钠
自由基聚合引发剂(*ppmw, 相对于水溶性烯键式不饱和单体的重量)
C-1: 2,2-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐
SDS(十二烷基硫酸钠)(*ppmw, 相对于水溶性烯键式不饱和单体的重量)

[0110]

[0111] <实验例>

[0112] 通过以下方法评估实施例和比较例中各自制备的包含基础聚合物的超吸收性聚合物的物理性质,并且结果示于表2中。

[0113] (1) 离心保留容量 (CRC)

[0114] 关于实施例和比较例中制备的基础聚合物,取粒径为150 μm 至850 μm 的那些,并且根据欧洲一次性用品和非织造材料协会 (EDANA) 标准EDANA WSP 241.2测量通过无负荷下吸收性表示的离心保留容量 (CRC)。

[0115] 详细地,从通过实施例和比较例获得的基础聚合物中,获得用#30-50筛分级的聚合物。将聚合物W0 (g) (约0.2g) 均匀地放入无纺布制成的袋中,然后密封。然后,在室温下将袋子浸入生理盐水溶液 (0.9wt%) 中。30分钟后,使用离心机在250G下使水从袋中移除3分钟,然后测量袋的重量W2 (g)。此外,在不使用聚合物的情况下进行相同的程序,然后测量所得重量W1 (g)。通过使用由此获得的相应重量,根据以下等式1计算CRC (g/g)。

[0116] [等式1]

$$[0117] \text{CRC (g/g)} = \{[W2(\text{g}) - W1(\text{g})]/W0(\text{g})\} - 1$$

[0118] (2) 未干燥率的评价

[0119] 关于实施例和对比例中制备的基础聚合物,根据等式2评价未干燥率,结果示于表2中。

[0120] 详细来说,关于基础聚合物样品 (A1) 的初始重量A'1 (g),根据ASTM E11用4目筛将基础聚合物样品 (A1) 分级10分钟,并且获得未通过筛的样品 (A2),并且测量未通过筛的样品的重量A'2 (g) 的比率。

[0121] [等式2]

$$[0122] \text{未干燥率 (wt\%)} = \{[A'1(\text{g}) - A'2(\text{g})]/A'1(\text{g})\} \times 100$$

[0123] [表2]

分区	基础聚合物	
	未干燥率(wt%)	CRC(g/g)
实施例 1	0	67.6
实施例 2	0	85.3
实施例 3	0	69.6
实施例 4	1.0	70.1
实施例 5	0	62.5
实施例 6	0	76.7
[0124] 实施例 7	0	72.5
实施例 8	0	81.0
比较例 1	4.0	59.0
比较例 2	3.8	58.3
比较例 3	3.4	57.7
比较例 4	3.5	58.8
比较例 5	3.4	57.8
比较例 6	6.5	64.0
比较例 7	4.1	59.9

[0125] 如从表2的数据所证实的,证实了通过在聚合步骤中组合使用特定的还原剂化合物和十二烷基硫酸钠,根据本发明的制备方法的实施例同时实现了优异的干燥效率和CRC性质。

[0126] 在其中没有使用本发明的还原剂的对比例1中,证实了聚合物内部的孔没有充分

形成,并且因此由于在干燥过程中颗粒的再附聚而提高了未干燥率。

[0127] 在对比实施例2至6中,其中即使包括与本发明中相同的还原剂化合物,其用于粉碎步骤而不是用于聚合步骤中,证实与实施例的那些相比,未干燥率显著增加并且基础聚合物的CRC值略微降低。

[0128] 此外,在其中不包含SDS的比较例7中,证实了与实施例的那些相比,难以在聚合物内部形成孔,并且因此未干燥率值增加,并且CRC值降低。