

申請日期	P1-P. 11
案 號	P1120782
類 別	C08J 9/28

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	用於製造超吸收性聚合物之連續聚合方法
	英 文	A CONTINUOUS POLYMERIZATION PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF SUPERABSORBENT POLYMERS
二、發明人	姓 名	(1)赫貝特A. 葛特奈 Herbert A. Gartner (2)凱特琳·努伊肯 Katrin Nuyken (3)丹歐F. 歐康諾 Deno F. O'Connor
	國 籍	(1)(2)德國 Germany (3)美國 USA
	住、居所	(1)德國巴登-巴登·瑞伯葛斯15號 Rebgasse 15, Baden-Baden 76534, Germany (2)德國布哈爾·艾姆葛魯恩61號 Im Grün 61, Bühl 77815, Germany (3)美國密西根州密德蘭市·石南地道504號 504 Heathermoor Drive, Midland, MI 48642, USA
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·陶氏全球科技股份有限公司 DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.
	國 籍	美國 USA
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·華盛頓街1790號大樓 Washington Street, 1790 Building, Midland, Michigan 48674, USA
	代 表 人 姓 名	葛拉漢 E. 泰勒 GRAHAM E. TAYLOR

裝

訂

線

A6
B6

美 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
2001,09,12 60/318,816

有關微生物已寄存於： _____，寄存日期： _____，寄存號碼： _____

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明（1）

本發明係有關一種製備超吸收性聚合物之方法。

超吸收性聚合物為眾所周知常用於個人衛生用品如尿片之材料。此等聚合物已知可吸收其本身重量數倍的例如水、鹽水、尿液、血液及漿液狀之體液。

已知數種製備超吸收性材料之方法，包括經攪動以及未經攪動之批次方法及連續方法。例如U.S. 4,857,610揭示一種未經攪動之批次或連續方法，該方法於輸送帶上聚合水溶性聚合物。日本專利申請案57-34101揭示一種使用有多根旋轉桿之反應器之批次聚合法。EP 0 303 440 B1教示於反應容器之批次式聚合，該反應容器有多根轉軸，其各次嵌合攪拌葉片，但據稱該方法也可連續進行。日本專利申請案56-32514敘述靜態混合器用以混合饋進柱塞流反應器之反應物。U.S. 4,769,427教示於有單一轉軸之容器之連續聚合方法。U.S. 4,625,001教示於有多轉軸之容器之連續聚合方法。此等方法各有缺陷與不足之處。如此希望有一種改良之連續製備超吸收性聚合物之方法。

本發明包括一種改良之製備吸水性、水不溶性聚合物之方法，該方法包含：

於一種包含至少三個區段之反應器系統，連續聚合單體；

其中該第一區段為引發區段，於引發區段於引發單體聚合之條件下，饋進一種單體、一種引發劑以及水；

其中該第二區段為凝膠相區段；

其中該第三區段為粒化區段；

五、發明說明（2）

其中該反應器系統於第二及第三區段各別至少有二轉軸；

其中於第二及第三區段之峰溫為50°C至100°C；以及
其中至少部分饋至第一區段之水視需要地係呈水蒸氣形式。

第1圖示意顯示本發明方法採用之反應容器之較佳具體實施例之三個區段。

本發明方法中，於包含至少三個區段之反應系統，連續製備超吸收性聚合物。第一區段為引發區段。第二區段為黏稠凝膠區段以及第三區段為粒化凝膠區段。視情況需要可使用第四區段，該第四區段係用以完成聚合以及於進一步處理例如乾燥前盛裝聚合物。較佳本發明方法涉及於共價交聯劑及引發劑存在下聚合適當單體。

水可溶脹性或輕度交聯之親水性聚合物適合利用本發明方法製備，該聚合物可為任一種可吸收大量流體之親水聚合物。特別較佳吸水性聚合物為含羧基部分之吸水性聚合物。較佳相對於每100克吸水性聚合物，存在有至少約0.01當量羧基。較佳含羧基之吸水性聚合物，包括澱粉-丙烯酸或聚乙醇醇接枝共聚物之部分中和產物、丙烯醯胺共聚物之水解產物之交聯產物、聚丙烯酸之部分中和產物及部分中和之聚丙烯酸之交聯產物。

適當 α, β -烯屬未飽和單體包括例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、異巴豆酸及其鹼金屬鹽及銨鹽；衣康酸、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、及2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙烷

五、發明說明（3）

磺酸及其鹽。較佳單體包括丙烯酸及甲基丙烯酸及其各別鹽形式例如鹼金屬鹽或銨鹽。較佳單體為水溶性。水溶性單體基於水性單體溶液總重，可以10%至80%重量比範圍用於水溶液。較佳單體含量基於水性單體溶液重量為15%至60%之範圍。視情況需要地，小量其它水溶性未飽和單體可存在於吸水性聚合物，該單體例如酸單體之烷基酯例如丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯。此外某些接枝聚合物例如聚乙烯醇、澱粉及水溶性或溶脹性纖維素醚類可用於製造產物。此種接枝聚合物當使用時，其用量以 α, β -烯屬未飽和單體為基準高達約10重量百分比。可使用單體混合物。

聚合可使用未經中和之酸單體進行、或於聚合前已經全部或部分中和之酸單體進行。中和之方式方便地經由水性單體溶液與定量鹼接觸達成，該鹼用量足以中和酸單體存在之20至95%酸基。較佳鹼用量將足夠中和40%至85%及最佳55%至75%存在於酸單體之酸基。

可用於中和單體酸基之適當化合物包括足夠中和酸基而未對聚合過程造成不利影響之該等鹼。此等化合物例如包括鹼金屬氫氧化物以及鹼金屬碳酸鹽及碳酸氫鹽。可使用鹼混合物。較佳使用鈉或鉀氫氧化物或碳酸鹽來中和單體。決定適當中和程度時，需審慎確保所得交聯吸收性聚合物之pH係維持於該聚合物期望用途之適當pH範圍，所得交聯吸收性聚合物將接觸欲吸收之水性流體或分散於欲吸收之水性流體。另外，如業界已知，聚合反應可採用未經中和之單體進行，隨後中和之。

五、發明說明 (4)

習知乙烯系加成聚合引發劑較佳用於水溶性單體與交聯劑之聚合。以可充分溶解於單體溶液俾引發聚合反應之自由基聚合引發劑為佳。例如可使用水溶性過硫酸鹽例如過硫酸鉀、過硫酸銨、過硫酸鈉及其它鹼金屬過硫酸鹽、過氧化氫及水溶性偶氮化合物例如2,2'-偶氮貳-(2-脒基丙烷)鹽酸鹽。若干引發劑例如過氧化氫可組合還原性物質例如亞硫酸鹽類、胺類或抗壞血酸而形成已知之氧化還原類型引發劑。使用之引發劑總量以 α, β -烯屬未飽和單體總重為基準係於0.01至1.0重量百分比且較佳0.01至0.5重量百分比之範圍。

吸水性聚合物較佳經輕度共價交聯俾讓其變成水不溶性且水可溶脹性。預定交聯結構可經由選用之水溶性單體與交聯劑共聚合獲得，該交聯劑於分子單元至少有二個可聚合雙鍵。交聯劑用量係可有效共價交聯水溶性聚合物之數量。較佳交聯劑用量係由預定吸收能力及期望保有被吸收流體之強度，換言之期望負荷下吸收能力(AUL)決定。交聯劑之較佳用量相對於每100份重量比使用的 α, β -烯屬未飽和單體，較佳係於0.0005至5份重量比之範圍。更佳用量相對於每100份重量比 α, β -烯屬未飽和單體為0.1至1份重量比。通常相對於每百份單體，若用量超過約5份重量比交聯劑，則所得聚合物將有過高交聯密度，而將顯示吸收能力降低及AUL增加。若相對於每百份單體，交聯劑用量小於0.0005份重量比，則單體通常具有過低交聯密度，當接觸欲吸收之流體時變沾黏，而具有較低初期吸收速率。

五、發明說明（5）

雖然共價交聯劑較佳可溶於 α, β -烯屬未飽和單體水溶液，但交聯劑可單純分散於此種溶液。此種分散劑之使用揭示於美國專利4,833,222，其教示以引用方式併入此處。適當分散劑例如包括羧甲基纖維素懸浮助劑、甲基纖維素、羥丙基纖維素及聚乙烯醇。以 α, β -烯屬未飽和單體總重為基準，此種分散劑較佳係以0.005至0.1重量百分比之濃度提供。

適當共價交聯劑包括一個分子有2個至4個選自 $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 及 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 組成的組群之基團之化合物。共價交聯劑例如包括：二丙烯胺；三丙烯胺；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、三羥甲基丙烷及異戊四醇之二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯；三羥甲基丙烷及異戊四醇之三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯；異戊四醇之四丙烯酸酯及四甲基丙烯酸酯；甲基丙烯酸丙酯以及四丙烯氧乙烷；以及三羥甲基丙烷、異戊四醇、異戊四醇之四丙烯酸酯及四甲基丙烯酸酯、及甲基丙烯酸丙酯之高度乙氧化衍生物，例如高度乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯。可使用共價交聯劑混合物。

製備本發明有用之聚合物之較佳具體實施例中，若有所需製備 α, β -烯屬未飽和單體呈部分中和形式、共價交聯劑、引發劑及接枝聚合物基質之水溶液。混合物之聚合反應可經由升高含引發劑之混合物溫度、或經由使用前述氧化還原型引發劑引發。連續操作之引發溫度為第一區段

五、發明說明（6）

溫度，說明如後。如業界人士已知，聚合反應之進行溫度與使用之單體類別及特定引發劑系統有高度關聯。較佳最高聚合溫度為50℃至100℃且最佳為60℃至85℃。

本發明之較佳具體實施例中，包含至少一種單體、水及至少一種引發劑之進料混合物連續饋至反應系統第一區段。若有所需，進料混合物溫度高於周圍溫度。較佳進料混合物溫度為10至40℃且更佳20至35℃。進料混合物較佳呈液相。

反應系統第一區段為引發區段。此區段含有一種相對黏稠之液相，或較佳含有相對低黏度之液體進料流與部分聚合聚合物固體之二相混合物。此種二相混合物為較佳，原因在於其允許比黏稠相更高度混合，且有助於改良應用於本區段之任何溫度控制措施之效果。於二相情況下，新鮮單體方便於第一區段與部分聚合材料混合。於第一區段達成高度混合；如此於本區段觀察得反應質塊內部進行良好熱交換。較佳以第一區段進料重量為基準，第一區段進料具有單體濃度至少為35%重量比，較佳至少40%及更佳至少45%重量比。第一區段溫度較佳為30至100℃。第一區段溫度更佳為40至85℃。本發明之一具體實施例中，水蒸氣饋送至第一區段作為水來源以及熱來源。較佳0.5至5重量百分比水係以水蒸氣形式饋送至第一區段。本區段之轉化率至多約40%。較佳第一區段之轉化率為10%至40%。第一區段之駐留時間係占全部反應區段總駐留時間之20至50%。

五、發明說明（7）

與第一區段之相當自由流動性材料相反，第二區段材料為高度黏稠凝膠。鑑於第二區段之高黏度，通過本區段之材料係以大半柱塞流方式通過。第二區段結束時，單體之聚合物之轉化率較佳為50至75%。概略言之，第二區段之凝膠材料溫度當其移動通過該區段時遞增。第二區段溫度較佳為50至85°C。聚合物於本區段駐留時間係占於全部各反應區段總駐留時間之20至50%。

第三區段之功能係將凝膠狀物質轉成自由流動性粒狀材料。由第二區段至第三區段，反應系統之聚合物由高度黏稠凝膠轉變成相對自由流動性顆粒狀凝膠。於製造過程之本階段，聚合反應幾乎已經完成，當聚合物離開反應器時，轉化度較佳至少90%且可高達99.9%或以上。本區段溫度相對穩定。聚合物於本區段駐留時間係占於全部反應區段之總駐留時間之10至60%。熟諳技藝人士瞭解總駐留時間不可超過100%駐留時間。

較佳至少第二區段及第三區段係真空操作。操作溫度較佳為100至800毫巴及更佳為200至600毫巴。但也較佳操作壓力讓第一區段之液體不致於沸騰。有關真空操作比較正壓操作之優點為操作溫度較低，結果導致可萃取物比例較低以及吸收特性改良。也較佳真空管線所含之任何水被冷凝及送返第三區段。送返第三區段之冷凝產物可增加聚合物凝膠於第三區段之流動性。此處所述多種添加物可於第二或第三區段或視需要於二區段添加至反應系統。

本發明方法之主要優點之一在於可形成三個反應區

五、發明說明（8）

段，三個反應區段根據於各反應區段之最適當反應溫度，可分開獨立調節各個區段溫度。其它控溫措施例如進料流溫度及進料單體濃度中，最適當之控溫措施為夾套於軸心加熱或冷卻、水蒸氣注入反應質塊、以及於減壓下蒸發冷卻。依據反應器大小而定，透過夾套於軸心控制相關節段之溫度特別用於實驗室及雛形尺寸之反應器即足。但用於商業規模反應器，則熱交換器表面過小不足以進行熱交換。此種情況下，注入水蒸氣以及蒸發冷卻組合夾套加熱及/或冷卻將可對各區段溫度提供適當控制。

本發明之一具體實施例中，反應系統三區段皆含於同一反應容器內部。例如聚合可於得自李斯特(List)公司之ORP型號反應器內進行。本發明之另一具體實施例中，第一區段容納於一容器，第二及第三區段係容納於分開容器。各具體實施例有其相關優點。至少第二及第三區段之較佳反應容器為含有二螺桿或混練桿之容器，該螺桿或混練桿可至少部分順著容器軸線輸送容器內容物。較佳具體實施例中，二桿之一係作為混練桿，而另一係作為清潔桿。較佳二桿轉速不同，但也可二桿轉速相等。較佳二桿係反向旋轉，桿半徑重疊。較佳具體實施例中，二桿至少實質上彼此平行。但也可採用有多於二桿之容器、帶有同向旋轉之桿之容器、帶有桿半徑未重疊之容器、帶有未至少實質上平行桿之容器、或其任一種組合。視情況需要，容器內面可以聚四氟乙烯塗覆，用以降低反應器內容物附著至容器壁之程度。較佳具體實施例中，容器軸心經冷卻俾提

五、發明說明（9）

供額外熱交換能力。

結果所得聚合物典型係使用業界已知手段預先過篩及乾燥。適當乾燥裝置包括流化床乾燥器、旋轉乾燥器、強制通風烘箱以及循環帶乾燥器。某些例中，乾燥將以二或多個階段進行，換言之多階段式乾燥。乾燥完成後，聚合物又經過篩形成較佳有平均直徑小於2毫米及更佳小於1毫米之顆粒。較佳聚合物終產物有平均粒徑至少160微米及更佳至少200微米。

若有所需，乾顆粒可根據WO 93/05080及/或U.S. 5,629,377陳述之程序加熱處理，二案教示以引用方式併入此處。此種加熱處理較佳係於至少170°C，更佳至少180°C及最佳至少190°C之溫度進行。此種加熱處理較佳係於低於250°C及更佳低於240°C之溫度進行。加熱處理方法並無特殊限制。例如可成功地使用強制通風烘箱、流化床加熱器及加熱螺桿輸送器。若有所需，加熱後之聚合物可再度濕潤方便處理。

一種改進聚合物顆粒吸收性質之方式為表面交聯聚合物顆粒。表面交聯程序為業界眾所周知，例如述於U.S. 4,734,478及U.S. 4,666,983。表面交聯程序可提高聚合物顆粒模量及/或增加負荷下吸收性。

本發明製造之聚合物可視需要地包括已知添加物例如抗結塊劑及低揚塵添加物。本發明之一具體實施例中，聚合物細料係經由導入第一區段而回收利用。聚合物細料之回收利用為業界已知。例如參考U.S. 5,342,899。

五、發明說明 (10)

超吸收性聚合物可用於製造吸水物件例如拋棄式尿片包括薄型及超薄型拋棄式尿片、衛生棉、失禁墊及繃帶。

吸收性物件可包含5%至95%重量比超吸收性聚合物。於典型吸收物件，超吸收性聚合物係分散於纖維基體；於此種吸收物件，以物件重量為基準，超吸收材之存在量較佳為30至70重量百分比，而纖維基體之存在量較佳為70至30重量百分比。另一形式之吸收物件，於另一形式之吸收物件，超吸收材可存在於一個容納結構內部，其中超吸收性聚合物之存在量為30至95%重量比。也已知組合使用分散式超吸收性聚合物以及容納式超吸收性聚合物。

舉出下列實施例及比較實驗用以舉例說明本發明，絕非視為限制其範圍。除非另行指示，否則全部份數及百分比皆係以重量計。

吸收能力(AC)係根據Buchholz,F.L.及Graham,A.T.,「現代超吸收性聚合物技術」約翰威力父子公司(1998年)153頁所述方法測定。

組成

採用三種不同組成。縮寫「b.o.AA」表示「以丙烯酸為基準」，表示丙烯酸被中和前之重量。「固體」一詞用於組成表示組成中非水之各種組成分。如此組成1A為45%固體，55%水。PEG表示聚乙二醇。HE-TMPTA表示高度乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯。凡森聶思(VERSENEX)80為二伸乙基三胺五乙酸五鈉鹽水溶液，得自陶氏化學公司。縮寫「n.m.」表示「未測量」。

五、發明說明 (11)

組成 1A(45%固體)

組成分	份數	
丙烯酸(至少 99%)	376.35	37.63%以總重為基準
氫氧化鈉	142.18	
水	476.26	
PEG	2.26	6000 ppm b.o.AA
HE-TMPTA	1.28	3400 ppm b.o.AA
凡森聶思 80	0.70	750 ppm b.o.AA
氯酸鉀(5%水溶液)	1.99	265 ppm b.o.AA

組成 1B(36%固體)

組成分	份數	
丙烯酸(至少 99%)	301.08	30.11%以總重為基準
氫氧化鈉	113.74	
水	580.19	
PEG	1.81	6000 ppm b.o.AA
HE-TMPTA	1.02	3400 ppm b.o.AA
凡森聶思 80	0.56	750 ppm b.o.AA
氯酸鉀(5%水溶液)	1.60	265 ppm b.o.AA

組成 2A(45%固體)

組成分	份數	
丙烯酸(至少 99%)	376.35	37.63%以總重為基準
氫氧化鈉	142.18	
水	476.26	
PEG	1.69	4500 ppm b.o.AA
HE-TMPTA	0.83	2200 ppm b.o.AA
凡森聶思 80	0.70	750 ppm b.o.AA
氯酸鉀(5%水溶液)	1.99	265 ppm b.o.AA

五、發明說明（12）

反應器設計

全部試驗皆採用李斯特ORP 25反應器(30.6升總容積)。反應器為分三段之概略筒形容器，各段有其本身之夾套。攪動器系統溫度及三夾套溫度可各別控制。排放節段於其末端有立式通道，聚合物產物可經由此通道落至所附產物容器。若有所需，排放雙螺桿可插入直立通道內而強制產品排放。

用於於大氣壓下進行聚合實驗，將雙通閥架設於反應器出口。閥之一出口係連結至產物容器，產物容器收集連續排放的產物；閥之另一出口連結至塑膠管，該塑膠管經過氮氣掃除且於遠端加熱熔封。塑膠管允許於操作期間於隔絕氧氣之情況下採樣。反應器配備有13.5千瓦驅動器。對於真空聚合實驗，架設筆直出口管線作為產物容器之真空密封。此管線連接管路及閥門，因而可更換產物容器，同時仍然維持反應器內部期望的真空。設備也包括於容器對反應器開放之前先去除氧氣與抽真空之系統。

各節段配備有熱偶，用以測量各節段之固體或固/液材料溫度(第一節段為T1，中間節段為T2以及排放節段為T3)。熱偶也設置用以測量各節段之入口與出口之熱交換流體(水)溫度。於進料端之凸緣以及連結至反應器排放端之通風系統讓反應器可使用氮氣掃除。固定於反應器頂上之通風管線之冷凝器，冷凝通風管線之水蒸氣，冷凝產物回流至反應器第三區段。

脈動幫浦連續饋送單體混合物及引發劑至反應器之進

五、發明說明 (13)

料端。主要引發劑(過硫酸鈉)直接注入單體進料管線且於線內混合器混合引發劑及單體。助引發劑注入單體進料之位置恰位在單體混合物經由貫穿前凸緣之鏜孔而進入反應器內部該點。貫穿前凸緣之第二鏜孔帶有一閥，用以直接注入水蒸氣至引發區段之反應質塊。

根據前述組成製備之單體混合物載入150升塑膠轉鼓，轉鼓以蓋密封。蓋有適當開口用以通過惰性氣體接管、通風管線、取出脫氧單體混合物用之接管、以及新製備混合物之進料。此種裝置係呈氣泡管操作，使用氮氣流來充分脫氧。

無水SAP加熱處理方法

凝膠試樣於帶式乾燥器於170°C乾燥20分鐘，或於強制通風烘箱乾燥2小時。無水吸水性聚合物粒子經乾燥處理如後。區段使用熱空氣槍預熱。一旦達到目標溫度且穩定時，聚合物試樣置於該區段，溫度計設置成接觸試樣。監控試樣溫度至其穩定於目標溫度，試樣於目標溫度維持一段預定時間。

離心吸收能力(CC)

200毫克吸水性聚合物顆粒試樣置於可封閉之茶包(63.5×76.2毫米)內，浸泡於0.9%鹽水溶液(氯化鈉)30分鐘，然後於1400 rpm離心3分鐘。吸收之鹽水溶液減空白組(茶包組織吸收之鹽水溶液)重量對無水吸水性聚合物顆粒初重之重量比經求出，報告為離心吸收能力(CC)。

五、發明說明 (14)

負荷下吸收(AUL)

尼龍網(50×50毫米；100篩目)置於穿孔金屬板頂上，接著放置濾紙，最後為不鏽鋼圓柱內徑26毫米、外徑37毫米、高50毫米，兩端皆開放。一份167毫克吸水性聚合物顆粒置於圓柱體內且均勻分佈。直徑26毫米之非織物覆蓋於聚合物上，使用直徑20毫米之塑膠活塞下壓，活塞頂上載有砝碼。活塞與活塞頂上之砝碼總質量為109.4克，產生0.3-psi負荷。成比例的較重砝碼置於活塞上施加0.6 psi及0.9 psi負荷。圓柱體內部帶有產物於其頂上之金屬板浸泡入0.9%鹽水溶液，讓尼龍網與液面等高，故濾紙及吸水性聚合物顆粒皆可吸收液體而不會遭遇任何流體靜力壓。顆粒浸泡1小時。由水槽中取出板，金屬板孔內以及尼龍網之過量液體藉紙巾吸掉。然後由膨脹的凝膠移開砝碼及稱重凝膠。於負荷下吸收的鹽水溶液對吸水性聚合物顆粒之重量比報告為負荷下吸收(AUL)。

可萃取物

一份1克吸水性聚合物顆粒及185克0.9%鹽水溶液置於250毫升瓶內，瓶加蓋且置於振搖器振搖16小時。過濾部分萃取溶液。藉助於美左滴定處理器(Metrohm Titroprocessor)，固定容積濾液之pH藉0.1N氫氧化鈉調整至pH 10，最後藉鹽酸滴定至pH 2.7，俾測定濾液中之可萃取物含量。由此算出吸水性聚合物之可萃取物含量。

殘餘單體

一份1克吸水性聚合物顆粒及185克0.9%鹽水溶液置

五、發明說明 (15)

於250毫升瓶內，瓶加蓋且置於振搖器振搖16小時。過濾部分萃取溶液，濾液試樣注入液相層析儀，採用ODS管柱及於約205奈米作UV偵測。經由比較丙烯酸峰之峰面積對標準試樣峰面積，算出殘餘單體。

實施例1

根據組成1A製備單體混合物，導入前述塑膠轉鼓內，以氮氣掃除脫氧至少30分鐘。於分開2升容器準備10%過硫酸鈉水溶液及1%抗壞血酸水溶液，經過脫氧且嵌合進料管線。夾套各節段及攪動器系統溫度設定於60℃，500升/小時氮氣流通過反應器俾維持惰性氣氛，混練軸速設定為12 rpm。於反應器各節段之熱交換流體溫度達到設定點溫度後，開始單體混合物之進給且設定為90千克/小時(2.9千克/小時/升總反應器容積)之進給速率。單體混合物之溫度為22℃。引發劑係與單體進料同時進給。過硫酸鈉係以45.25克/小時(1350 ppm以丙烯酸為基準)進給，抗壞血酸係以4.68克/小時(145 ppm以丙烯酸為基準)速率進給。約經30分鐘後，聚合達穩態。表示順著反應器溫度側繪相對恆定，如後T1(引發區段)=54±3℃，T2(凝膠相)=81±3℃，T3=82℃以及產物進入回收容器之溫度約為100℃。產物容器未絕熱，故產物可相當快速冷卻。

此項聚合回合進行10小時而未中斷。連續操作期間經由饋送約1千克凝膠至固定至雙通閥第二出口之塑膠管，取出凝膠試樣。然後凝膠試樣移動至塑膠管遠端，試樣與反應器間之塑膠管加熱熔封，由軟管切下含試樣部分。於此

五、發明說明（16）

種惰性氣氛下獲得之凝膠試樣置於70°C烘箱內60分鐘，而完成單體的轉換。然後凝膠過篩成直徑為1至5毫米，然後於170°C強制通風烘箱乾燥2小時。乾聚合物於家用設施(慕林奈特(Moulinette))磨碎及過篩。全部分分析方法皆採用30至50篩目部分。

試樣評估資料報告於表1。也列舉9個試樣平均值。

「RAA」表示殘餘丙烯酸。

表1：10小時操作回合期間未經加熱處理SAP(組成1A)之性質

試樣 編號#	CC [克/克]	AUL [克/克]			可萃取物 [%]	平均 [ppm]
		0.3 psi	0.6 psi	0.9 psi		
1/1	31.8	13.1	---	---	10.5	432
1/2	31.6	18.2	---	---	8.7	464
1/3	30.3	18.2	---	---	9.4	459
1/4	32.6	15.5	---	---	10.5	526
1/5	31.9	17.3	---	---	9.8	449
1/6	31.3	14.2	---	---	10.1	684
1/7	30.9	18.0	---	---	10.1	454
1/8	34.3	14.7	---	---	13.1	308
1/9	32.1	16.3	---	---	10.6	529
平均	31.87	16.17			10.31	478.33

經磨碎且經過篩之材料樣本也接受加熱處理。加熱處理期間，聚合物顆粒接觸熱氣流，產物試樣溫度維持於220°C溫度20分鐘時間。試樣評估所得資料報告於表2。

五、發明說明（17）

表2：10小時操作回合期間經加熱處理SAP(組成1A)之性質

試樣 編號#	CC [克/克]	AUL[克/克]			可萃取物 [%]	平均 [ppm]
		0.3 psi	0.6 psi	0.9 psi		
1.1/1	29.1	27.8	24.2	18.7	9.8	394
1.1/2	29.2	27.7	25.0	22.0	7.0	420
1.1/3	29.2	28.7	24.9	21.7	8.4	559
1.1/4	29.8	27.6	24.8	21.2	8.2	549
1.1/5	29.2	28.0	25.4	21.5	8.4	529
1.1/6	28.8	28.3	24.9	21.8	8.7	676
1.1/7	28.3	27.1	24.9	22.2	7.6	510
1.1/8	33.5	28.4	23.1	17.8	12.5	388
1.1/9	31.2	30.5	24.5	19.8	9.9	608
平均	29.81	28.23	24.63	20.74	8.94	514.78

本實施例顯示於指定條件下，可可靠地實施連續聚合來製造超吸收性聚合物。

實施例2至6

本研究系列係研究進料速率改變的影響。如實施例1所述，應用相同程序及組成至實驗，但變數改成如表3所示。

表3：實施例2至6應用之變數

實施例	進料速率 [千克/小時](*)	過硫酸鹽 [ppm b.o.AA]	抗壞血酸 [ppm b.o.AA]	夾套溫度 [°C]	主軸 [rpm]	排放溫度 [°C]
2	30(1.0)	1450	160	40	6	n.m.
3	60(2.0)	1450	160	40	7	n.m.
4	90(2.9)	1450	160	50	7	100
5	105(3.4)	3400	400	50	11	>100
6	120(3.9)	2300	205	60	11	>100

(*) ()內數據為千克/小時/升反應器總容積。

五、發明說明（18）

取得之試樣如實施例1所述加工與評估。結果集合顯示於表4。

表4：加熱處理前實施例2至6之結果

試樣 編號#	CC [克/克]	AUL [克/克]			可萃取物 [%]	平均 [ppm]
		0.3 psi	0.6 psi	0.9 psi		
2(30)	27.7	25.4	11	-	6.3	180
3(60)	29.4	25.8	-	-	7.8	416
4(90)	28.2	25.5	-	-	7.0	647
5(105)	28.8	24.8	-	-	8.5	688
6(120)	27.4	23.4	-	-	6.8	1071

表5：加熱處理後實施例2至6之結果

試樣 編號#	CC [克/克]	AUL [克/克]			可萃取物 [%]	平均 [ppm]
		0.3 psi	0.6 psi	0.9 psi		
2(30)	28.9	28.9	25.3	22.1	8	163
3(60)	27.9	28.4	25.4	22.5	6.6	495
4(90)	27.9	28.1	24.8	22.6	6.2	536
5(105)	27.6	27	24.3	22.5	7.5	599
6(120)	28.9	28.2	25	22.3	8.5	591

實施例2至6顯示可應用高達120千克/小時(高達每小時約4千克/升反應器總容積)之進料速率。隨著進料速率的升高，駐留時間縮短，因而產物冷卻減少。如此造成峰溫升高，峰溫升高可能為可萃取物略增以及殘餘單體值升高的原因。

實施例7

使用組成1A，反應器配備有雙螺桿排放輸送器。反應器之加熱單元皆設定於60°C，排放節段之夾套除外，該夾

五、發明說明 (19)

套係設定於20°C。單體混合物係以60千克/小時之速率饋送，混練螺桿轉速為12 rpm。過硫酸鈉係以45.25克/小時(1350 ppm b.o.AA)之速率進給，而抗壞血酸為4.68克/小時(145 ppm b.o.AA)之進給速率。取出凝膠試樣並應用實施例1之相同程序加工處理，但試樣係於70°C烘箱維持90分鐘。經乾燥與過篩產物性質如後：

CC=32.1 克/克，AUL(0.3 psi)=21.1 克/克，萃取物8.6%，殘餘丙烯酸=603 ppm。

實施例8

重複實施例7之程序，但應用組成1B(36%固體)，反應器排放節段夾套溫度維持於60°C。經乾燥與過篩後產物性質如後：

CC=36.9 克/克，AUL(0.3 psi)=12.0 克/克，萃取物9.7%，殘餘丙烯酸=458 ppm。

實施例9

重複實施例7之程序，但反應器於排放端配備有調整式堰，來替代雙螺桿排放輸送器。操作過程中，堰設定為封閉反應器排放開口至下述程度：堰高度0%，亦即排放開口全開；堰高度33%，亦即排放開口封閉33%；以及堰高度66%，亦即排放開口封閉66%。

於反應器出口取出凝膠試樣，未經進一步加工處理即接受粒徑分佈分析。為了測定由反應器排放之凝膠之粒徑分佈，取100克凝膠，以凝膠總重為基準，小心混合3000 ppm界面活性劑亞特蘭司(Atlas)G 1425(一種聚氧伸乙基山

五、發明說明 (20)

梨糖醇羊毛脂衍生物，得自ICI界面活性劑公司)俾改良粒狀聚合物凝膠流動性。此種處理後之凝膠通過過篩塔過篩，過篩塔係使用瑞奇(Retsch)AS 200過篩機以表6列舉之篩組裝而成。選用下述調整：振幅1毫米，持久過篩，過篩時間10分鐘。分析結果以凝膠占保留於特定篩網上方之總量之百分比形式顯示於表6。

表6：凝膠分量，以於篩網上之百分比表示(*篩尺寸係以篩堰間之毫米數表示)

篩網上之凝膠[%]	>0*	>3.15*	>6.3*	>10*	>16*	>25*
堰高度0%	2	8.9	24.2	45	17.1	5.6
堰高度33%	5.1	15	26	39.9	13.9	0
堰高度66%	11.8	32	31.7	23.4	2.2	0

結果顯示隨著堰高度的升高，填裝度以及同時反應器內部切變增加。如此導致由反應器排出之凝膠粒徑縮小。本實驗之平均粒徑為7至12毫米。

實施例10

進行實驗，研究各個選項對反應器內反應物質之溫度側繪的影響。

使用組成1A。反應器配備有雙螺桿排放輸送器，攪動器主軸係以12 rpm操作。關閉反應器加熱/冷卻。單體混合物進料速率為60 千克/小時，引發劑濃度設定為1350 ppm(b.o.AA)過硫酸鈉及145 ppm(b.o.AA)抗壞血酸。

實施例10A

反應器係藉直接注入水蒸氣(2 千克/小時)加熱至達下

五、發明說明 (21)

述溫度：T1=71°C，T2=62°C，T3=47°C。然後將水蒸氣之注入降至1千克/小時，且於整個操作回合期間(由此點算起7小時)維持於此種程度。反應器壓力調整至約600毫巴。進料開始時比目標速率更慢，逐漸加速直到達到預定進料速率。20至30分鐘後，反應器處於穩態條件，溫度維持恆定如下：T1=60±3°C，T2=85°C，T3=82°C。與實施例1相反，產物離開反應器時溫度為87°C。反應器出口之轉化率為94.8%。

實施例10B

重複實施例10之程序，但反應器未經水蒸氣加熱。取而代之，第一節段(引發區段)係以夾套加熱60°C。溫度穩定於T1=62±1°C，T2=84°C，T3=80°C。溫度穩定後添加硫酸鐵至過硫酸鹽溶液，添加濃度讓單體混合物之Fe³⁺濃度變成3 ppm(b.o.AA)。20-30分鐘後溫度穩定於：T1=65±1°C，T2=84°C，T3=80°C。反應器出口之轉化率為97.6%。

實施例10C

遵照實施例10A之初期程序且大致達到相等溫度。然後添加5 ppm(b.o.AA)鐵離子至引發器系統。如此導致溫度改變，記錄得下述溫度經歷約1小時時間：T1=70±1°C，T2=85°C，T3=82°C。關閉水蒸氣，第一節段夾套加熱至77°C。連續聚合未中斷，溫度未變，但T3降至約79°C。反應器出口之轉化率為98%。

實施例10A-C結果顯示反應器內部溫度容易依聚合反應特定階段所需調整與控制。水蒸氣之注入及/或金屬離子

五、發明說明 (22)

的添加將有效維持引發區段溫度於初期高聚合速率所需的程度。此點於更大規模時較為重要，更大規模時，夾套加熱不足以提供所需熱交換程度。於減壓下蒸發冷卻組合回流冷凝，也證實可有效控制峰溫。產物溫度未曾超過87°C。

實施例11 (反應器水平，60千克/小時)

重複實施例1之程序，但單體混合物係根據組成2A製備且以60千克/小時饋送。啟動聚合實驗並連續至達到穩定恆定條件為止。然後單體混合物進料由標準進料轉成下述進料，該進料之組成相同，但酸係藉氫氧化鉀而非氫氧化鈉中和。此種含鉀混合物進給30秒，然後進料轉回標準混合物。進料改回標準進料之時間點係定義為零駐留時間。於惰性氣氛下，由時間-2分鐘至16分鐘，每分鐘取得凝膠試樣；然後以每2分鐘為基準取得凝膠試樣至30分鐘。藉X光螢光分析試樣之相對鉀濃度來測定鉀螢光強度。將該數值作圖，由累進圖得知平均駐留時間約5分鐘。

實施例12 (反應器傾斜，60千克/小時)

重複實施例11之方法，但反應器之排放端升高1.83度。測得平均駐留時間約6.2分鐘。

實施例13 (反應器水平，90千克/小時)

重複實施例11之方法，但進料速率為90千克/小時。測得平均駐留時間約4分鐘。

結果也顯示視條件而定，80%進料之駐留時間少於8至12分鐘，其餘20%進料之駐留時間較長。

下述四個實驗證實聚合期間控制峰溫的效果。

五、發明說明 (23)

實施例 14

重複實施例 1 之程序，但反應器壓力設定於 600 毫巴，單體混合物為以 60 千克/小時(每小時 1.93 千克/升反應器容積)之進料速率饋送的組成 2A。1.2 千克水蒸氣注入引發區段用以快速而可靠地引發反應。反應質塊溫度未曾超過 85℃。所取凝膠試樣維持於 70℃ 1 小時，然後進一步加工處理與評比。所得結果報告於下表。

實驗例 14A(非本發明之具體實施例)

重複實驗例 14，但反應器係維持於大氣壓，進料速率提高至 90 千克/小時(每小時 2.9 千克/升反應器容積)。未注入任何水蒸氣。所得凝膠試樣溫度為 100℃。

實施例 15

重複實施例 3(進料速率 60 千克/小時)，但夾套之第三節段係冷卻至 20℃ (T3)，俾維持產物溫度於 80℃ 或以下直到聚合反應結束。所取凝膠試樣維持於 100℃ 90 分鐘時間然後進一步加工處理。

實驗例 15A (非本發明之具體實施例)

重複實施例 15，但使用進料速率 90 千克/小時，各個節段之夾套及軸溫為 60℃。此種設定值讓排放端之產物溫度升高至 100℃。

五、發明說明（24）

表7：結果證實控制峰溫之效果

實施例	CC [克/克]	AUL 0.3 psi[克/克]	可萃取物[%]
實施例14	37.3	10.4	12.4
實驗例14A	37.3	7.9	19.5
實施例15	30.4	18.6	7.3
實驗例15A	32.4	15.4	10.1

上表資料顯示峰溫高於85℃，結果導致較高可萃取物百分比。實施例14施加真空用以控制溫度。實施例15藉夾套冷卻而充分冷卻。比較實施例14、15與比較例14A及15A結果，證實聚合過程中控制溫度的重要性。聚合後對材料應用高維持溫度對產物劣化之影響遠較低。於製造規模，由於可用於傳導熱傳熱之表面/容積比低，故為控溫的最佳選擇。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 用於製造超吸收性聚合物之連續聚合)
方法

一種製造水不溶性、水可溶脹聚合物之連續方法，包含將單體及引發劑置於一種至少有三區段之反應系統置於聚合條件下。

英文發明摘要(發明之名稱： A CONTINUOUS POLYMERIZATION PROCESS)
FOR THE MANUFACTURE OF SUPERABSORBENT
POLYMERS

A continuous process for producing water-insoluble, water-swellaable polymers comprises subjecting a monomer and initiator to polymerization conditions in a reactor system having at least 3 zones.



六、申請專利範圍

1. 一種製備吸水性、水不溶性聚合物之方法，該方法包含：

於一種包含至少三個區段之反應器系統，連續聚合單體；

其中該第一區段為引發區段，於引發區段於引發單體聚合之條件下，連續饋進一種單體、一種引發劑以及水；

其中該第二區段為凝膠相區段；

其中該第三區段為粒化區段；

其中該反應器系統於第二及第三區段各別至少有二轉軸；

其中於第二及第三區段之峰溫為 50°C 至 100°C ；以及

其中至少部分饋至第一區段之水視需要地係呈水蒸氣形式。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該單體包含25至50重量百分比之具有中和度於50至80莫耳百分比範圍之經部分中和的丙烯酸。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該引發區段溫度為 40°C 至 85°C 。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中係經由減低壓力，蒸發去除水，以及於回流條件下冷凝水，讓冷凝產物送回第三區段，而將反應器峰溫維持於 60 至 85°C 範圍之溫度。

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於三個區段之組合平均駐留時間為4至80分鐘。
6. 如申請專利範圍第3項之方法，其中第一區段之總能量輸入有50至90%係由聚合反應熱供給，10至40%係由注入水蒸氣供給，以及0至15%係由加熱反應容器壁供給。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中由反應器排放之聚合物具有重量平均粒徑為0.2至50毫米。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中第一區段之進料速率為每小時0.5至5千克/升反應器容積。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中第一區段之進料速率為每小時1.3至3.3千克/升反應器容積。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該過硫酸鹽被導入第三區段、排放流或二者。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該單體係呈水性混合物，以及其中該混合物於饋送至第一區段前，係藉逆流之惰性氣流脫氧。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該三區段之組合駐留時間為7至20分鐘。
13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該三區段係容納於一個反應容器。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中至少第二及第三區段係容納於一個反應器。
15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該第一區段係於一個與第一及第二區段不同的容器內。

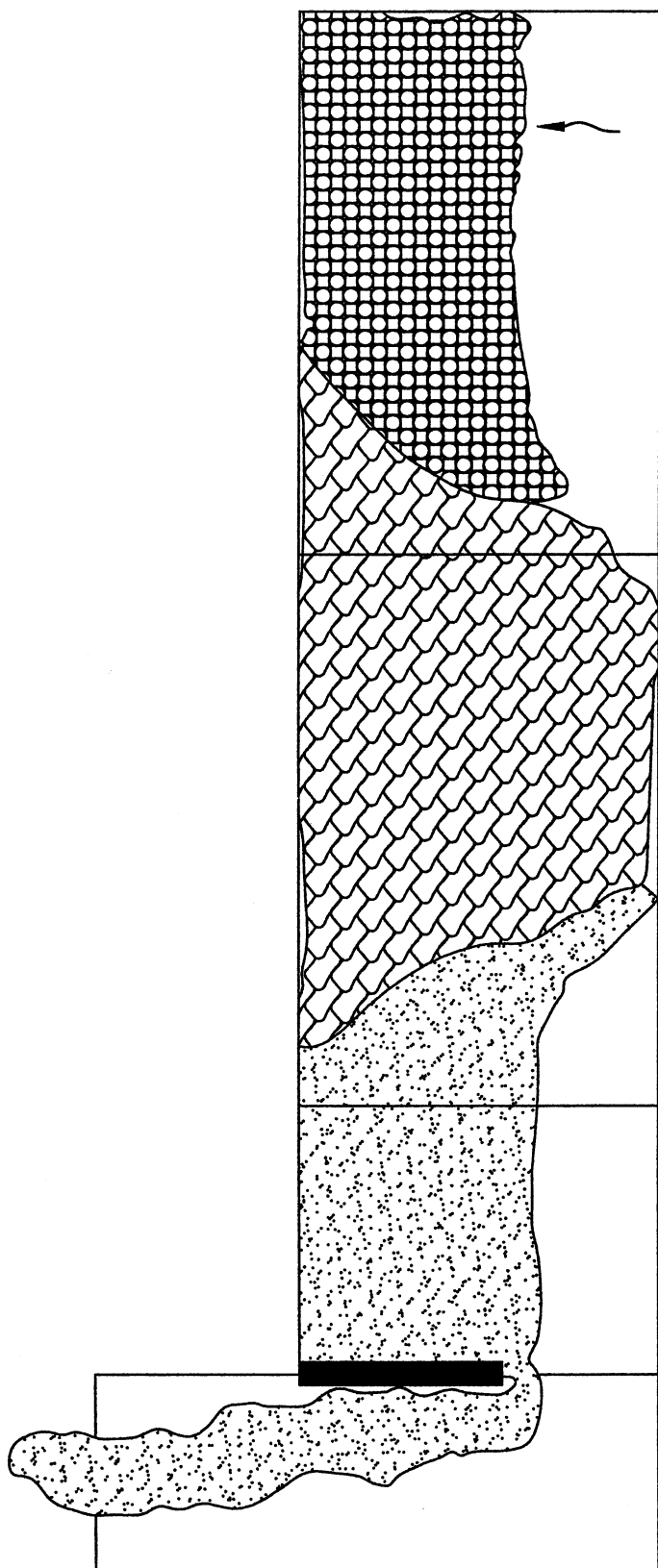
六、申請專利範圍

16. 如申請專利範圍第1項之方法，其中第一區段之進料所含單體濃度以進料重量為基準至少為45重量百分比。
17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中反應器系統之主軸中至少有二主軸有重疊半徑且以反向方向旋轉。
18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中至少二主軸係以不同速度旋轉。
19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該第一區段進料包含單體、引發劑與水之溶液。
20. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該單體包含丙烯酸。
21. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該聚合物細料經回收。
22. 一種製備吸水性、水不溶性聚合物之方法，該方法包含：
 - 於一種包含至少三個區段之反應器系統，連續聚合單體；
 - 其中該第一區段為引發區段，於引發區段於引發單體聚合之條件下，連續饋進一種單體、一種引發劑以及水；
 - 其中該第二區段為高度黏稠之凝膠相區段；
 - 其中該第三區段為粒化區段；
 - 其中該反應器系統於第二及第三區段各別至少有二轉軸；
 - 其中至少於反應器系統之第二及第三區段之壓力

六、申請專利範圍

為低於大氣壓；以及

其中至少部分饋至第一區段之水視需要地係呈水蒸氣形式。



第 1 圖