

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08J 3/28 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310102484.2

[45] 授权公告日 2006年5月10日

[11] 授权公告号 CN 1255458C

[22] 申请日 2001.1.15

[21] 申请号 200310102484.2

分案原申请号 01804285.6

[30] 优先权

[32] 2000.1.28 [33] GB [31] 0001883.8

[71] 专利权人 西巴特殊化学水处理有限公司

地址 英国西约克郡

[72] 发明人 A·弗利舍尔 G·I·奈洛尔

L·赖斯特里克

审查员 刘 磊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 张广育

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

降低水溶性或水可溶胀性聚合物中残余单体含量的方法

[57] 摘要

一种减小水溶性或水可溶胀性聚合物中残余单体含量的方法，这可通过在一种紫外光引发剂存在的条件下把聚合物置于紫外辐照条件下来实施。这种方法特别适合用于制造高度有效的水溶性和水可溶胀性聚合物，后者可用作絮凝剂、促凝剂、流变学改性剂、分散剂、超级吸收剂和粘合剂等。

1. 一种降低水溶性或水可溶胀性聚合物中残余单体含量的方法，包括把聚合物在一种紫外引发剂存在的条件下置于紫外辐射下，

条件是：不包括一种制备丙烯酸聚合物的方法，该方法依次包括如下步骤：

(i) 通过聚合含有一种丙烯酸单体和一种光引发剂的混合物而形成一种胶质的聚合物；

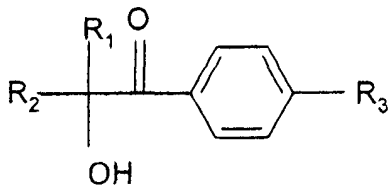
(ii) 粉碎所述胶质的聚合物，以生产胶质的颗粒；以及

(iii) 用光照射所述的胶质颗粒，以分解步骤 (i) 中加入的光引发剂，

其中步骤 (iii) 是与步骤 (ii) 同时进行的或在其之后进行。

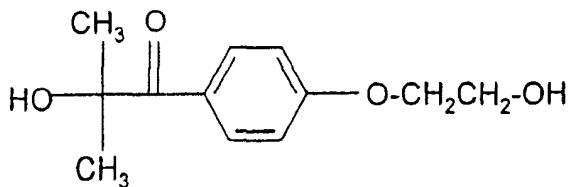
2. 权利要求 1 的方法，其中的聚合物是特性粘度在 4dl/g 以上的丙烯酰胺的聚合物。

3. 权利要求 1 或权利要求 2 的方法，其中的紫外引发剂是具有下式的化合物：

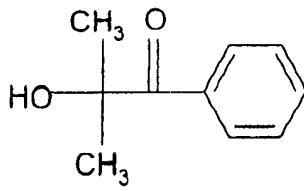


其中 R_1 和 R_2 各自独立地是 C_{1-3} 烷基或者它们在一起形成一个 C_{4-8} 脂环族的环， R_3 是 H、 C_{1-2} 烷基或 $-O(CH_2CH_2)_nOH$ ，并且 n 值为 1-20。

4. 权利要求 3 的方法，其中的紫外引发剂是具有下式的化合物：



5. 权利要求 3 的方法，其中的紫外引发剂是具有下式的化合物：



6. 权利要求 1 的方法，其中所述的紫外引发剂被加到所形成的聚合物的表面，并且允许先涂布所述聚合物颗粒的表面，然后使所述聚合物经受紫外线辐射。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述的紫外引发剂被先吸收到所述聚合物中，然后再使所述聚合物经受紫外线辐射。

降低水溶性或水可溶胀性聚合物中残余单体含量的方法

5 本发明涉及通过聚合该水性烯属不饱和单体或单体掺合物来制造水溶性或水可溶胀性的聚合物的方法。具体地说，本发明涉及降低水溶性或水可溶胀性聚合物中残余单体含量的方法。

水溶性和水可溶胀性聚合物被用于多种工业应用中，例如用于絮凝剂、促凝剂、流变学改性剂、分散剂、超级吸收剂和粘合剂等。其中特别重要的是高分子量水溶性聚合物絮凝剂，它可在纸张制造中用作助留剂或助排剂，或用来絮凝污泥诸如下水道污泥、废水、用 Bayer 10 氧化铝工艺的纺织工业流出液红泥以及煤屑的悬浮液等。

制备水溶性或水可溶胀性聚合物的标准做法是用一种合适的引发剂体系来聚合水溶性的单体。这种聚合物通常是以固体颗粒产物或作为反相分散物或乳液来提供的。典型的颗粒状聚合物是通过往单体的 15 水溶液中引入引发剂并使其聚合形成聚合物凝胶、然后切成更小的部分、干燥并研磨成合适的颗粒大小而制成的。供选择地，这种聚合也可通过悬浮液聚合制成小珠状，或通过水在油中的乳液，聚合制成水在油中的乳液或分散液，例如可按照 EP-A-150933、EP-A-102760 或 EP-A-126528 所确定的方法来进行。

20 已知可以用多种引发剂体系来生产水溶性和水可溶胀性聚合物。例如通常做法是用氧化还原引发剂偶来聚合水溶性单体，其中游离基是通过把单体和一种是还原剂和氧化剂的氧化还原剂偶相掺和而产生的。或者单独使用、或者结合其它引发剂体系使用一种热引发剂也是 25 普通的做法，热引发剂是包括任何能在升高温度时释出游离基的合适的引发剂化合物。其它引发剂系统包括光和辐射诱导的引发剂体系，它需要暴露在辐射之下来释出游离基，从而实现聚合。其它引发剂体系是众所周知的，并已在文献中很好地以文献记载。

虽然水溶性和水可溶胀性聚合物可以用许多市售的引发剂体系来制备，但经常难于以工业规模制备具有正确的分子量、结合其它所需 30 特性诸如溶解度、吸水性程度等的聚合物。在过去十年至十五年中，为提供具有极低的残余游离单体水平的聚合物也已变得日益重要。这对于基于丙烯酰胺单体的聚合物尤其是这样。

为降低聚合物中残余的游离单体浓度，特别是丙烯酰胺的聚合物，在文献中已经有各种提议。例如，在 US-A-4906732 和 US-A-4996251 中，聚丙烯酰胺被用一种酰胺酶处理，该种酶对丙烯酰胺是活性的。然而，虽然这样能达到很低浓度的游离丙烯酰胺，可是这些
5 专利中所提议的酶特别是在升高的温度下却不能保持不变。

WO-A- 97 29 136 描述了一种在高温下特别有效的酰胺酶，从而可以基本上就在干燥步骤之前使用于热的聚合物凝胶。然而，虽然这种酶已经显示出超过其它已知的酰胺酶的特别优点，但无论如何仍然难于在工业规模上始终一贯地达到低的残余丙烯酰胺浓度。

10 这样，仍然存在以下需要，即能方便地和始终一贯地提供没有或只有极低残余单体浓度的水溶性或水可溶胀性聚合物，特别是对丙烯酰胺单体。

也存在以工业规模方法达到这一目的的需要，特别是在生产过程中不需要额外的长停留步骤的方法。

15 按照本发明的一个方面，我们提供了一种制备水溶性或水可溶胀性聚合物的方法，它包括以下步骤：

(a) 形成一种水溶液混合物，其中含有：

- (i) 一种水溶性烯属不饱和单体或单体的掺合物，
- (ii) 一种紫外引发剂，

20 (b) 通过把在步骤 (a) 中形成的水溶液混合物置于聚合条件下，实现聚合以形成所说单体或单体掺合物的聚合物，其中紫外引发剂被分布在整个聚合物中，

(c) 把步骤 (b) 中形成的聚合物置于紫外光辐照条件下，其特征为聚合步骤 (b) 基本上是在没有紫外辐射的条件下实施的。

25 虽然可以应用更高水平的紫外辐射，但一般步骤 (c) 是用相当低水平的紫外辐射强度、例如高至 1 瓦/厘米²、通常是低于 500 毫瓦/厘米² 的强度来实施的。

按照本发明的进一步的方面，我们提供了一种制备水溶性或水可溶胀性聚合物的方法，它包括以下步骤：

30 (a) 形成一种水溶液混合物，其中含有：

- (i) 一种水溶性烯属不饱和单体或单体的掺合物，
- (ii) 一种紫外引发剂，

(b) 通过把步骤 (a) 中形成的水溶液混合物置于聚合条件下，实现聚合，以形成所说单体或单体掺合物的聚合物，

(c) 把步骤 (b) 中形成的聚合物置于强度可高至 500 毫瓦的紫外光辐射条件下，

5 其特征为聚合步骤 (b) 基本上定在没有紫外辐射的条件下实施的。

能够应用相对低水平的辐射强度的优点是，降低了导致聚合物变性的风险。聚合物变性的一个结果是可能发生不希望有的或不可控制的交联或不可接受的溶解度的降低。在制备高分子量水溶性聚合物时这一点可能特别重要，因为这时交联和/或溶解度的降低可能对性能具有有害的影响。在一定程度上暴露于高水平紫外辐射下对于审慎地交联聚合物可能是有害的，因为这种额外的交联将是不受控制的并且也会导致性能的降低。这样，对于交联的超吸收性聚合物，过度暴露于紫外线造成的交联可能产生过度的交联，这将可能损害吸收性质。

10 这样，优选使用很低水平的紫外辐射，例如至多用 100 毫瓦/厘米²。一般强度水平可以在 5 或 10 毫瓦/厘米²以上。一般优选强度在 50 毫瓦/厘米²以下，例如在 30 至 40 毫瓦/厘米²之间。

这种水溶性或水可溶胀性聚合物是通过聚合水溶性单体或水溶性单体掺合物来制备的。“水溶性”是指在水中的溶解度至少为在 25°C 测量时每 100 毫升水中能溶解 5 克的水溶性单体或水溶性单体掺合物。聚合步骤 (b) 可以应用普通的聚合技术，只要这些技术不涉及暴露于紫外光辐照下。

20 聚合步骤 (b) 可通过将水溶液单体溶液置于任何一种普通的聚合条件下来实现，只要该聚合条件不涉及暴露于紫外辐射条件下。合乎需要地是可以通过使用氧化还原引发剂和/或热引发剂来达成这一目的。典型的氧化还原引发剂包括一种还原剂诸如亚硫酸钠、二氧化硫，以及一种氧化剂诸如过硫酸铵或合适的过氧化物诸如叔丁基氢过氧化物等。氧化还原引发可以使用浓度高至 10,000ppm (基于单体的重量计算) 的氧化还原偶的每种组份。尽管优选地是氧化还原偶的每种组份常常低于 1,000ppm，典型地是在 1 至 100ppm 范围内，正常地是在 4 至 50ppm 范围内。还原剂对氧化剂之比可从 10:1 至 1:10；优选 5:1 至 1:5，更优选 2:1 至 1:2，例如在 1:1 左右。

30 聚合步骤 (b) 也可通过使用热引发剂来实现，可单独使用热引发

剂或与其它引发剂体系诸如氧化还原引发剂结合使用。热引发剂将包括任何在升高温度的条件下释出游离基的合适引发剂化合物，例如偶氮化合物，诸如偶氮二异丁腈(AZDN)、4,4'-双-(4-氰基戊酸)(ACVA)。通常热引发剂使用的浓度基于单体的重量计算为多至 10,000ppm。然而在大多数情况下热引发剂使用的浓度范围为 100 至 5,000ppm，优选 200 至 2,000ppm，一般在 1,000ppm 左右。

按照本发明方法制备的水溶性或水可溶胀性聚合物可以是阳离子型、阴离子型、非离子型或两性的。它可以是基本上线型的，或供选择地是带支链的或交联的。交联的或带支链的聚合物可通过往单体掺合物中并入一种支化剂或交联剂来制备。这种交联剂或支化剂可以是，例如，可以和在聚合物链上的官能团侧基进行反应的二或多功能团材料，例如能和侧面羧基反应的多价金属离子或胺类化合物。然而，最好是这种交联剂或支化剂是一种多烯属不饱和化合物，它可以被聚合进入两条或多条聚合物链中。典型地，这类交联剂包括亚甲基双丙烯酰胺、四烯丙基氯化铵、三烯丙基胺和聚乙二醇二丙烯酸酯。这类聚合物可以是高度交联的，因而不能溶于水而只是水可溶胀性的。供选择地，这种聚合物可以是水溶性的，并且或者是基本上线型的、或者只是轻度带支链的，例如可用低于 10ppm 交联剂/支化剂的单体来制备。

这种水溶性或水可溶胀性的聚合物可以是阳离子型、阴离子型、两性的或非离子型的。阴离子型的聚合物可以由一种或多种烯属不饱和和阴离子型单体或一种或多种阴离子型单体的掺合物与，例如，一种非离子型单体，优选丙烯酰胺来形成。这种阴离子型单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、巴豆酸、衣康酸、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸以及它们的盐类。一种优选的阴离子型聚合物是丙烯酸钠与丙烯酰胺的共聚物。

阳离子型聚合物可以由一种或多种烯属不饱和和阳离子型单体供选择地与例如一种非离子型单体、优选丙烯酰胺来形成。这种阳离子型单体包括(甲基)丙烯酸二烷基胺基烷基酯、二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酰胺、包括它们的与酸的加合物及季铵盐类、二烯丙基二甲基氯化铵。优选的阳离子型单体包括丙烯酸二甲胺基乙基酯和甲基丙烯酸二甲胺基乙基酯与氯甲烷形成的季铵盐类。

两性聚合物包括至少一种阳离子型单体（例如前面指定的那些）和至少一种阴离子型单体（例如前面指定的那些）、供选择地与一种非离子型单体、特别是丙烯酰胺。

5 非离子型聚合物包括任何合适的非离子型单体的聚合物，例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸 2-羟乙基酯。优选的非离子型聚合物包括丙烯酰胺的聚合物，特别是丙烯酰胺的均聚物。

最好是，这种水溶性或水可溶胀性的聚合物包括丙烯酰胺。

10 用本发明方法生产的聚合物可以是分子量相对较低的聚合物，例如聚合到分子量低于 100,000、例如 2,000 至 10,000。然而最好是这种聚合物是分子量相对较高的，例如至少为 100,000、特别是至少 500,000。典型地，这种聚合物具有的分子量在 1 百万至 20 或 30 百万范围内或者更高。一般这些具有高分子量的聚合物倾向于呈现出高的特性粘度（IV）值，例如至少为 3dl/g（用标准技术在 1N NaCl 溶液中缓冲至 pH 值 7.5，在 25℃ 以不同浓度高聚物溶液测量）。最好是这种聚合物的 IV 值至少为 4dl/g，常常为至少 7 或 8dl/g、例如至少 12dl/g。在某些情况下可能高度希望这种聚合的 IV 值高达 20 或 30dl/g 或甚至更高。不过特别优选的高聚物所具有的 IV 值应在 8 至 18dl/g 范围内。

20 典型地，一种水溶性单体的水溶液可通过溶液聚合来聚合以提供一种水溶液凝胶，或者通过反相聚合，这时单体的水溶液被悬浮在一种与水不混溶的液体中并聚合而形成聚合物的珠粒，或者供选择地通过把单体水溶液在一种有机液体中乳化，然后实施乳液聚合。反相聚合的实例被给出在 EP-A-150933、EP-A-102760 或 EP-A-126528 中。
25 最好是这种聚合物是通过溶液聚合制备的。

本发明方法要求首先形成水溶液的单体混合物，其中包含（i）一种水溶性的烯属不饱和单体或单体的掺合物和（ii），一种紫外引发剂。此外在水溶液的单体混合物中，也可包含其它组份，例如氧化还原引发剂或热引发剂，或其它可帮助聚合步骤（b）的化合物。水溶液的单体混合物中也可含有其它成份，例如可能需要用来调节链长的链转移剂。

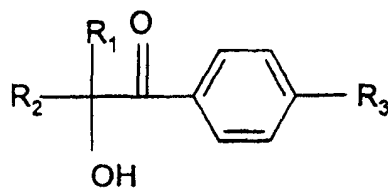
包含在水溶液单体混合物中的紫外引发剂（ii）可以是任何在聚

合步骤 (b) 进行期间基本上保持惰性的合适的引发剂。这样, 如果在开始的聚合步骤期间发生分解的紫外引发剂将一般地是不合适的。于是希望选择这样的紫外引发剂, 它在开始的聚合步骤期间所能达到的温度下应该不是对温度敏感的。

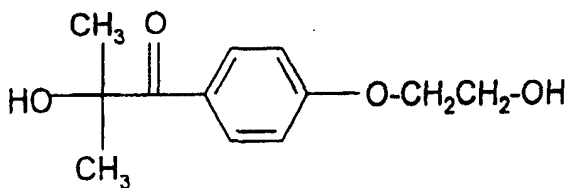
- 5 希望这种紫外引发剂可均匀地分布于整个水溶液单体混合物中, 以便使它也能均匀地分布在整个形成的聚合物中。最好是这种紫外引发剂是可以溶解于或可以分散于水溶液单体或单体掺合物中。

我们已经令人惊奇地发现, 有效的聚合物可以通过本发明方法来产生, 其中也包含着紫外引发剂的水溶液单体掺合物, 首先在没有紫外光辐射的条件下受到聚合, 这时这种紫外引发剂基本上保持惰性, 然后再把聚合物置于紫外辐射条件下。

最好是这种紫外引发剂是一种具有下式的化合物:

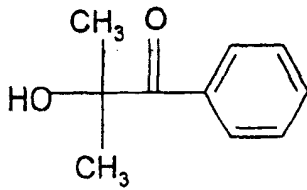


- 15 其中 R_1 和 R_2 各自独立地是 C_{1-3} 烷基, 或者它们在一起形成一个 C_{4-8} 脂环族的环, R_3 是 H、 C_{1-2} 烷基或 $-O(CH_2CH_2)_nOH$ 并且 n 值为 1-20。一种特别优选的紫外引发剂是下式指定的化合物:



- 20 它应被称作 1-[4-(2-羟乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮, 由 Ciba Specialty Chemicals 公司以商品名称 Irgacure[®] 2959 光引发剂出售。

另一种特别优选的紫外引发剂是具有下式的化合物:



它应被称作 1-苯基-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮，也由 Ciba Specialty Chemicals 公司以商品名称 Darocure® 1173 光引发剂出售。

- 5 希望这种紫外引发剂使用的浓度按单体的重量计可高至 10,000ppm。然而因为经济方面的理由，通常优选使用的浓度不超过约 5,000ppm。当这种紫外引发剂的用量浓度在 50 至 3,000ppm 范围内，更优选 100 至 2,500ppm、特别是 500 至 2,000ppm 范围内时，常可获得合适的结果。
- 10 本方法涉及这样的步骤，即把在聚合步骤 (b) 中形成的聚合物置于紫外辐射下。这可以通过把形成的聚合物在紫外灯光下通过来实施。例如聚合物可以由反应器容器中通过，然后用合适剂量的紫外光照射，再通往干燥部分。供选择地，聚合物也可在反应器容器中暴露于紫外辐射下。最好是聚合物是在干燥工艺部分被置于紫外光辐射
- 15 中。这样，在本发明这种优选的形式中紫外灯是这样安装的，使聚合物被暴露于紫外光的同时它正处于干燥设备内部。更优选的是干燥设备是流化床干燥器并且紫外灯被安装在干燥器内部。
- 已经进一步令人惊奇地发现，通过本发明方法可以获得残余单体浓度低于 100ppm 的水溶性或水可溶胀性聚合物，这些方法包括更具体的
- 20 的实施方案中的任何一种。

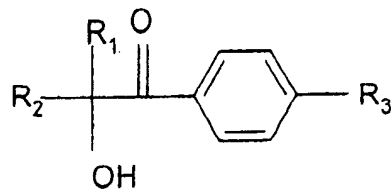
按照本发明的进一步的方面，我们提供了一种降低水溶性或水可溶胀性聚合物中的残余单体含量的方法，它是通过把这种聚合物在有一种紫外引发剂存在的条件下，置于紫外辐射下来达成的。这种紫外引发剂可被施用于形成的聚合物的表面并让它涂布在聚合物颗粒的

25 表面上，然后把聚合物置于紫外辐射下。在本发明这一方面的一种优选的形式中，紫外引发剂实际上是被吸收到聚合物中，然后最好是在被置于紫外光辐照之前被分布在整个聚合物中。供选择地这种水溶性或水可溶胀性的聚合物可以在形成时包含着已分布在整个聚合物中的紫外引发剂。这可以是，例如，作为实施本发明方法的第一个方面的结

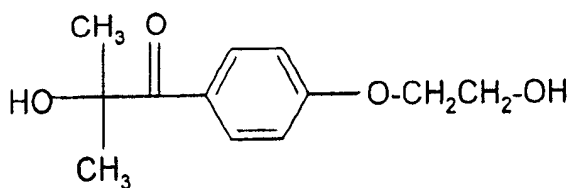
果。

最好是这种降低残余单体含量的方法是应用于丙烯酰胺的聚合物，并且所说的丙烯酰胺聚合物含有残余的丙烯酰胺单体。更优选这种丙烯酰胺的聚合物，是具有相对较高分子量的聚合物并具有至少
5 4dl/g、常常至少 7 或 8dl/g、例如至少 12dl/g 的特性粘度。在某些情况下，可能高度希望丙烯酰胺的聚合物具有高达 20 或 30dl/g 或甚至更高的 IV 值。特别优选的丙烯酰胺聚合物的 IV 值应在 8 至 18dl/g 范围内。

紫外引发剂可以是在此前给出的任何一种合适的紫外引发剂。优
10 选这种紫外引发剂是水溶性的或至少是可以在水中分散的。最好是这种紫外引发剂是一种具有下式的化合物：

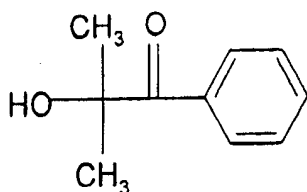


其中 R₁ 和 R₂ 各自独立地是 C₁₋₃ 烷基、或者它们在一起形成一个 C₄₋₈
15 脂环族的环，R₃ 是 H、C₁₋₂ 烷基或者 -O(CH₂CH₂)_nOH 并且 n 值为 1-20。最优选这种紫外引发剂或者是具有下式的化合物：



或者是具有下式的化合物：

20



以下的实施例说明了本发明，但不想以任何方式限制本发明的范围。

实施例

试验 1

5 制备两吨含有按重量计 90% 丙烯酰胺和按重量计 10% 丙烯酸二甲胺基乙基酯甲基氯化物季铵盐的水溶液单体混合物，其总的单体浓度为约 30%。往这水溶液介质中通入氮气，以除去溶解的氧气或别的挥发性反应活性物种。把 4.5ppm 溴酸钾 KBrO_3 以及 9ppm 亚硫酸钠 Na_2SO_3 与此水溶液单体结合并彻底混合。让聚合过程进行两小时并把得到的聚合物用流化床干燥器干燥。

试验 2

10 重复上述试验，但把凝胶在干燥过程期间用购自 Starna 公司的紫外强力注光系统，以 2×10^{-4} 微瓦/厘米²/纳米的强度进行紫外辐射 20 分钟。等价的辐射也可用带有多方向探头的 Solartell Solarscope 仪、以 25 毫瓦/厘米² 的强度来获得。这些试验用不同数量的在单体混合物中的 1-[4-(2-羟乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮
15 (即商品 Irgacure[®] 2959) 重复进行。

试验 3 至 6

鉴定溶解度、溶液粘度和残余的丙烯酰胺单体含量，结果显示在表 1 中。

表 1

试验编号	UV 紫外引发剂 (ppm)	UV 紫外辐照时间(分)	1%溶液'的粘度 (cP)	溶解度	残余的丙烯酰胺 (ppm)
1	0	0	188	Good	881
2	0	20	199	Good	452
3	500	0	194	Good	964
4	500	20	182	Fari/Good	57
5	2000	0	176	Fari/Good	960
6	2000	20	166	Good	47

20 测量是在 25°C、用一台 Mettler 粘度计以 30/秒的剪切速率条件进行的。

实施例 7 至 12

重复实施例 1 至 6，但是用丙烯酰胺单体的水溶液来进行试验。粘度和残余的丙烯酰胺浓度显示在表 2 中。

表 2

试验 编号	UV 紫外引发 剂 (ppm)	UV 紫外辐照时 间(分)	1%溶液的 粘度 (cP) #	残余的丙烯 酰胺 (ppm)
1	0	0	28	532
2	0	20	24	412
3	500	0	26	552
4	500	20	24	38
5	2000	0	28	639
6	2000	20	24	32

测量是在 25°C、用一台 Mettler 粘度计以 250/秒的剪切速率条件进行的。