



A4
C4

444026

申請日期	85.12.13
案 號	85115386
類 別	1-8 F 276/12

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	一種由PAN乳膠製得之超吸收性聚合物的連續製法
	英 文	Process for the continuous production of superabsorbent polymers from PAN emulsions
二、發明人 創作	姓 名	1. 賽格特 (Günter Sackmann) 2. 史塞格 (Sergej Schapowalow) 3. 游瑪汀 (Martin Ullrich) 4. 貝漢慕 (Helmut Brod)
	國 籍	1. 3. 4. 皆德國；2. 俄國
	住、居所	1. 德國利佛可生城費瑞街11號 Friedenberger Str. 11, 51379 Leverkusen, Germany 2. 德國寇蘭城依丹街16號 Edelhofstrasse 16, 51061 Köln, Germany 3. 德國利佛可生城曼森街32號 Mendelssohnstrasse 32, 51375 Leverkusen, Germany 4. 德國寇蘭城孟班街3號 Morgengraben 3, 51061 Köln, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	白羅夫(Dr. Rolf Braun) 羅勞斯(Dr. Klaus Reuter)

444026

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

德 國 (地區) 申請專利，申請日期：西元1996年 案號：196 00 163.8 ☒有 ☐無主張優先權
1月4日

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於一種具極高溶脹能力之超吸收性聚合物的連續製法。

具極高溶脹能力和非常高凝膠強度之超吸收性聚合物已揭示於德國專利公開案第4 406 951號及德國專利申請案第P-4 429 318.6號中。這些產品係藉由在50至100°C之溫度和1至2小時的反應時間下水解極細分聚丙烯腈(PAN)乳膠而得；亦可能使用於一種陰離子聚合性乳化劑之存在下所製得丙烯腈之未交聯或稀疏交聯均聚物及／或共聚物之乳膠。於利用鹼性氫氧化物水溶液之水解期間，在所述公開案之特定反應條件下，會形成丙烯腈之部份水解均聚物及／或共聚物，其中30至80莫耳%之腈基被轉換成羧酸酯基；20至70莫耳%之腈基被轉換成碳胺酯基；而0至20莫耳%之腈基維持不變。未交聯和交聯之PAN乳膠產生在30至100克之凝膠強度下具不同自由溶脹能力（在去離子水中為700至1000克／克，在生理食鹽水中為50至90克／克）之產物。通常，由未交聯PAN乳膠所製得之超吸收性聚合物在中至強之凝膠強度下顯現高度溶脹能力；然而由交聯PAN乳膠所製得之超吸收性聚合物在中度溶脹能力下，一般呈現非常高的凝膠強度。

藉著適當選擇原料乳膠，可能獲得其特性可被調整以適合特殊應用領域之產品。

至目前為止，超吸收性聚合物僅能以批量法製造。當所述方法在傳統攪拌槽反應器中實施時，由於水解開始時發生PAN乳膠由低黏度轉變成高黏度狀態並被水溶脹，故其

五、發明說明(2)

立即會遭受到限制。僅有具PAN濃度<15重量%之反應混合物可被使用，否則在水解期間形成的高黏性反應混合物即不再能被處理，而且亦無法製造具備再生特性之超吸收體。

已發現，當使用具有體積足使滯留時間為0.5至2小時之自淨式反應器時，可連續地和再生性地由濃乳膠中製得由PAN而來之超吸收性聚合物。

藉PAN乳膠之水解製造超吸收性聚合物，特別適合之設備為可允許較長滯留時間，附帶有充分之均勻混合及良好之熱轉移，及可同時排除在水解期間所形成之氫氣者。尤為適合者為包含高達 16.5m^3 自由體積之所謂的"李斯特反應器"（製造商：李斯特AG公司，CH-4422 Arisdorf，瑞士），其係被設計為單軸或雙軸之設備，且在軸上及在反應器槽中均具備特殊的混合及分離元件。這些反應器亦可前後相連，使得在應用上可容許達到較大的適應性。

本發明提供一種超吸收性聚合物之製法，其中交聯或未交聯聚丙烯腈水乳膠之水解作用係在一連續操作、混合及捏合之長時反應器中，藉著與鹼性氫氧化物水溶液在70至 100°C （較佳為85至 95°C ）下反應0.5至2小時（較佳為1至1.5小時）而完成。在反應混合物中，交聯及未交聯聚丙烯腈乳膠之濃度可為10至40重量%。由於約60%之重量增加係由水解所引起的，故使得在反應混合物中之最終濃度為16至65重量%。即使在最高可能濃度下（其係受限於PAN水乳膠之膠體安定性），反應混合物在"李斯特"反應器中

五、發明說明(3)

之攪拌及熱轉移亦為相當充分。在水平放置反應器中的滯留時間，一方面可藉由反應器的構造與長度，另一方面可藉由生產量、充填度及軸之旋轉速度，予以調節。在水解期間所形成的氫氣，則於反應期間經由反應器之特殊出口予以移除，隨之於水中吸收，或以低溫凝結。

於水解完成後，可使反應混合物直接由"李斯特"反應器連續地通到配備有高速攪拌器且含有低沸點醇（例如甲醇或乙醇）之沉澱反應器中。於粉末被乾燥和研磨成所需顆粒尺寸之後，超吸收體即處於其完工的形式。

藉由在150至250°C下連續加熱超吸收性聚合物2至30分鐘（較佳為5至15分鐘），可顯著地改善其使用特性，特別是在溶脹動力學方面，亦即，水及其他液體之吸收速率，以及溶脹聚合物之凝膠強度和彼等於壓力下吸收水性液體之能力。此種熱處理可在傳統乾燥器或乾燥爐（凝轉式乾燥爐、流化床乾燥器、盤形乾燥器及紅外線乾燥器）中進行。

作為替代醇類沉澱之另一種方法，水解物亦可直接於溫度高達100°C之真空中直接被乾燥，接著予以研磨，然後依據顆粒尺寸予以分級。

以此方式獲得之超吸收性聚合物具有供實際使用之優良特性。舉例來說，由未交聯PAN乳液所製得之產品可達成下列之溶脹度：於去離子水中為500至800克／克，及於0.9% NaCl溶液中為40至80克／克。經溶脹產品之凝膠強度值，經利用"史蒂芬司結構分析儀"測定，為在40和66克

五、發明說明(4)

之間。當使用藉混合二乙烯苯予以稀疏交聯之PAN乳膠時，所得到超吸收體之測定值為在下列範圍內：於去離子水中為300至500克／克，於0.9% NaCl溶液中為30至40克／克；凝膠強度：50至80克。

藉由在150至250℃（較佳為170至210℃）下連續加熱交聯之超吸收性聚合物2至30分鐘（較佳為5至15分鐘），可更顯著地改善其使用特性。特別是在溶脹動力學方面，亦即，水及其他液體之吸收速率，以及溶脹聚合物之凝膠強度和彼等於壓力下吸收水和水溶液之能力。

根據本發明方法所獲得之超吸收性聚合物特別適合用在衛生物品之製造上，例如：嬰兒尿布或成人用失禁物品，並適用於包覆電纜。此產物亦可用於農業上作為貯水材料。

實施例實施例 1

一種由1905.4克之聚丙烯腈乳膠（其係藉混合0.75重量%二乙烯苯予以稀疏交聯，且具有平均直徑118毫微米之顆粒和24.2重量%之固體含量）與2286.4克之7.61重量% NaOH水溶液所組成之反應混合物，經被預熱至90℃之溫度後，將其泵送至李斯特公司之Discotherm B型，具7.1公升自由內部體積之單軸反應器中。反應開始時，反應混合物之組成如下：11.0重量%之聚丙烯腈及4.15重量%之NaOH；聚丙烯腈對NaOH之莫耳比例為1：0.5。接著在95℃下進行水解。於達到44至50%之水解度之後（其係藉著所

五、發明說明(5)

釋出氫之定量分析予以確定)，將淡黃色之反應混合物（具有17.9重量%之固體含量）冷卻至40至45℃。然後藉著螺旋型排出裝置，將此凝膠狀之反應混合物擠出，通過多孔板而進入配備有高速混合器之槽內。在槽中，藉由在20至25℃下混合氫氯酸和乙醇，以完成未消耗之氫氧化鈉溶液的中和及產物之沉澱。在反應混合物中，乙醇對水之體積比為1:1.0至1.2。

在產物被過濾及於60至70℃之真空乾燥烘箱中乾燥之後，可獲得約735克由研磨後之平均直徑為20至3000微米之顆粒所組成之無色粉末。所獲得之產物可藉由篩子予以分級。

為改良超吸收性聚合物之使用特性，隨之可使其在150至200℃下接受熱處理。

溶脹度之測定

稱取250毫克之超吸收性聚合物，置入300毫升玻璃燒杯中。將250至300毫升蒸餾水或50毫升0.9重量%之NaCl溶液傾倒於聚合物上並使混合物靜置。於達到溶脹平衡之後，將所獲得之凝膠通過一具30微米篩目大小之濾布或濾紙予以過濾，最後稱重。然後由最後稱重部分對最初稱重部分之比例計算溶脹度(克/克)。每項測定進行三次，測量之準確度為±5%。

對實施例1所得之產品而言（平均粒徑：200至1000微米），發現於蒸餾水中之溶脹度為350克/克；而於0.9% NaCl溶液中者為38.5克/克。

五、發明說明(6)

凝膠強度之測定

所用之裝置：史蒂芬司L.F.R.A.結構分析儀

測定原理：將圓柱形或圓錐形之測試探針以預定之速度壓入凝膠試驗樣品至量測的距離，以克為單位測定形成的力並以數字記錄下來。

進行測量：將1克待測定樣品於170毫升之去離子水中溶脹2小時。然後將凝膠移入150毫升之燒杯中。在樣品於20℃下老化後，調整測定裝置為1毫米/秒之速度及10毫米之穿透路徑，並設定為"正常"的試驗程序。所用之測試探針為標示TA3、直徑1英吋之圓柱形測試探針。對每一樣品至少進行兩次測量。

於實施例1所得產品之凝膠強度為74克。

實施例2至8

實施2至8之結果併於表1中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

表 1

實施例	PAN 乳膠	PAN 乳膠 莫耳數	在李斯特反應器中之水解條件						產量 [克]	溶脹度 [克/升]		GS ₀ [克]
			[C-PAN] 重量%	莫耳比 PAN:NaOH	溫度 [°C]	反應器 充填度 [體積%]	旋轉 速率 [轉/分]	滯留時間 [小時]		水	0.9% NaCl 溶液	
2	交聯*	12.0	15.0	1:0.5	95	55	20	2.0	1.013	254	34.5	77
3	交聯*	15.0	20.0	1:0.5	95	51.3	15	2.5	1.240	313	37.5	55
4	交聯*	20.55	19.9	1:0.525	95	72.1	20	2.0	1.721	525	55	36
5	交聯*	20.55	19.9	1:0.525	95	72.1	20	2.0	1.722	520	53.5	35
6	交聯*	20.55	19.9	1:0.525	95	72.1	20	2.0	1.724	252	35.6	80
7	未交聯**	16.0	17.06	1:0.5	95	64.6	20	2.0	1.330	800	70.0	16
8	未交聯**	16.0	17.06	1:0.5	95	64.6	20	2.0	1.340	532	45.5	32

*交聯 PAN 乳膠

**未交聯 PAN 乳膠

1) GS = 凝膠強度

顆粒尺寸: 118 毫微米; 固體含量: 24.2 重量%; 交聯劑: 0.75 重量% 二乙硫基指單體)

顆粒尺寸: 90 毫微米; 固體含量: 19.9 重量%; 於 DMF 中之 $[\eta]$ 值: 7.3 分升/克

代理人
 曹代理
 中利
 林

() 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 (

五、發明說明(8)

產品之溶脹度分別指在去離子水和在0.9% NaCl溶液中者；在200至1000微米顆粒大小之產品的凝膠強度列於表中之最後三行。含有增加初濃度之聚丙烯腈之反應混合物被用於實施例2至4。

實施例5

於此實施例中，係在與實施例4相同之條件下進行水解。使用甲醇對水之體積比為1:0.5至0.55之甲醇，在20至25°C之溫度下沉澱產物。

實施例6

此例之水解係在與實施例4和5相同之條件下進行。於水解後，直接於溫度65至70°C之真空中乾燥反應混合物（凝膠）至殘餘水份含量為約15重量%。隨後將產物研磨，在乾燥前所進行之最後步驟為使用在甲醇/水混合物中之甲酸將產物中和。產物對甲醇和水之重量比為1:2.2:1.25。

實施例7

使用未交聯PAN乳膠作為在李斯特反應器中水解之起始物。反應混合物中PAN之濃度為17.06重量%。產物之水解和沉澱係在與實施例1相同之條件下進行。

實施例8

水解條件同於實施例7。將所得之反應混合物在無沉澱下予以乾燥。如實施例6中所述，於甲醇/水混合物中進行研磨，接著中和。

表2結合了一些列於上述表1中之特定產物（實施例4

五、發明說明(9)

和 7)，在熱處理後之凝膠強度和溶脹度之測定結果。

表 2

實施例 編號	熱處理 (t=15分鐘)	溶脹度[克/克]		凝膠強度 [克]
		於水中	於0.9% NaCl 溶液中	
4	-	525	53.0	36
	165°C	245	27.7	74
7	-	800	70.0	16
	180°C	335	40.5	63

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

一種由PAN乳膠製得之超吸收性聚合物的連續製法

一種超吸收性聚合物之連續製法，其特徵在於未交聯和交聯之聚丙烯腈均聚物及／或共聚物之水乳膠（聚丙烯腈在反應混合物中之濃度為10至45重量%），係在50至100℃下，於適合實施高黏性反應之連續操作反應器中，以鹼性氫氧化物水溶液水解；和藉由使用低沸點單醇類之連續沉澱法，由所形成之高黏性凝膠中連續沉澱出呈超吸收性粉末形式之產物；以及彼等用於衛生用品、作為農業上之貯水材料或用於包覆電纜之用途。

英文發明摘要(發明之名稱：Process for the continuous production of superabsorbent polymers from PAN emulsions)

A process for the continuous production of superabsorbent polymers, characterised in that aqueous emulsions of uncross-linked and cross-linked polyacrylonitrile homopolymers and/or copolymers, the polyacrylonitrile concentrations in the reaction mixture being from 10 to 45 wt.%, are hydrolysed with aqueous alkali hydroxide solutions at 50 to 100°C in a continuously operating reactor suitable for carrying out highly viscous reactions, and that from the highly viscous gels formed the products in the form of superabsorbent powders are continuously precipitated by means of continuous precipitation using low-boiling monoalcohols, and the use thereof in sanitary articles, as water-storing materials in agriculture or for sheathing electrical cables.

公告本

六、申請專利範圍

專利申請案第 85115386 號
 ROC Patent Appln. No.85115386
 修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
 Amended Claims in Chinese - Encl. I
 (民國 89 年 8 月 22 日送呈)
 (Submitted on August 22, 2000)
 補充

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

1. 一種超吸收性聚合物之連續製法，其特徵在於未交聯和交聯之聚丙烯腈均聚物及／或共聚物之水乳膠（聚丙烯腈在反應混合物中之濃度為 10 至 45 重量%），係在 50 至 100℃ 下，於適合實施高黏性反應之連續操作反應器中，以鹼性氫氧化物水溶液水解；以及藉由使用低沸點單醇類之連續沉澱法，由所形成之高黏性凝膠中連續沉澱出呈超吸收性粉末形式之產物。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之製法，其中混合及捏合之長時反應器被用作高黏性反應器。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之製法，其中聚丙烯腈乳膠之水解係在 70 至 100℃ 之溫度下進行。
4. 根據申請專利範圍第 2 項之製法，其中聚丙烯腈乳膠之水解係進行 0.5 至 2 小時。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之製法，其係用於製備超吸收性聚合物，且該聚合物係用於衛生用品、作為農業上之貯水材料或用於包覆電纜者。

公告本

六、申請專利範圍

專利申請案第 85115386 號
 ROC Patent Appln. No.85115386
 修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
 Amended Claims in Chinese - Encl. I
 (民國 89 年 8 月 22 日送呈)
 (Submitted on August 22, 2000)
 補充

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

1. 一種超吸收性聚合物之連續製法，其特徵在於未交聯和交聯之聚丙烯腈均聚物及／或共聚物之水乳膠（聚丙烯腈在反應混合物中之濃度為 10 至 45 重量%），係在 50 至 100℃ 下，於適合實施高黏性反應之連續操作反應器中，以鹼性氫氧化物水溶液水解；以及藉由使用低沸點單醇類之連續沉澱法，由所形成之高黏性凝膠中連續沉澱出呈超吸收性粉末形式之產物。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之製法，其中混合及捏合之長時反應器被用作高黏性反應器。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之製法，其中聚丙烯腈乳膠之水解係在 70 至 100℃ 之溫度下進行。
4. 根據申請專利範圍第 2 項之製法，其中聚丙烯腈乳膠之水解係進行 0.5 至 2 小時。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之製法，其係用於製備超吸收性聚合物，且該聚合物係用於衛生用品、作為農業上之貯水材料或用於包覆電纜者。