

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 20/06

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01801711.8

[43]公开日 2002年12月4日

[11]公开号 CN 1383432A

[22]申请日 2001.6.20 [21]申请号 01801711.8

[30]优先权

[32]2000.6.21 [33]JP [31]187021/00

[86]国际申请 PCT/JP01/05265 2001.6.20

[87]国际公布 WO01/98382 日 2001.12.27

[85]进入国家阶段日期 2002.2.19

[71]申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府大阪市

[72]发明人 松本行弘 石崎邦彦 神头照幸

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

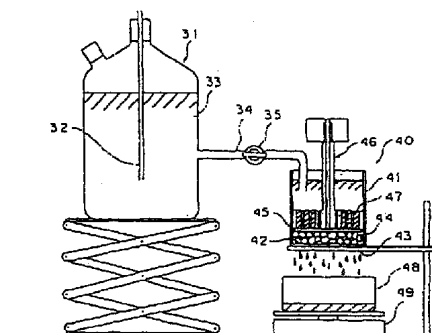
代理人 章鸣玉

权利要求书 1 页 说明书 25 页 附图 1 页

[54]发明名称 吸水性树脂的制造方法

[57]摘要

提供了残留单体少、可溶性成份少的吸水性树脂的制造方法。通过聚合以丙烯酸和/或其盐为主要成份的单体来制造中和盐形式的吸水性树脂的方法,其特征在于上述丙烯酸是由丙烯和/或丙烷的气相催化氧化制得,丙烯酸中的原白头翁素含量在 10ppm 以下,且上述吸水性树脂的中和率为 50% 摩尔以上。



ISSN 1008-4274

1. 通过聚合以丙烯酸和/或其盐为主要成份的单体成分来制造中和盐形式的吸水性树脂的方法，其特征在于上述丙烯酸是由丙烯和/或丙烷的气相催化氧化制得，丙烯酸中的原白头翁素含量在 10ppm 以下，且上述吸水性树脂的中和率为 50 摩尔%以上。
2. 如权利要求 1 所述的制造方法，其中所述丙烯酸中的糠醛含量在 10ppm 以下。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的制造方法，其中所述丙烯酸进行碱处理后进行聚合。
4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的制造方法，其中所述碱处理是强碱处理，而且是丙烯酸中和率超过 100 摩尔%的处理。
5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的制造方法，其中聚合是水溶液聚合。
6. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的制造方法，其中所述吸水性树脂是在表面附近作交联处理的树脂。
7. 如权利要求 1 至 6 中任一项所述的制造方法，其中吸水性树脂加压下（约 1.96kPa）的吸水倍数超过 25 克/克。
8. 通过聚合以丙烯酸和/或其盐为主要成份的单体成分来制造中和盐形式的吸水性树脂的方法，其特征在于将上述由丙烯和/或丙烷的气相催化氧化所得的含有醛类成份的丙烯酸作为原料，且将该丙烯酸原料用强碱处理后再聚合。
9. 如权利要求 8 所述的制造方法，其中强碱处理在 40℃ 以上的温度进行。

## 吸水性树脂的制造方法

## 5 技术领域

本发明涉及残留单体少，可溶性成分少的吸水性树脂的制造方法。

## 背景技术

吸水性树脂与棉、纸浆、纸、海绵等纤维基体复合，广泛用于作为吸收  
10 物品的纸尿布、生理用餐巾纸等。

作为吸水性树脂，使用聚丙烯酸部分中和物交联体等丙烯酸和/或其盐作为单体的丙烯酸系交联聚合物的吸水性能高，因而在工业上用得最多（特开昭 62-54751 号公报、特开平 3-31306 号公报，特开平 6-211934 号公报，美国专利 4654039 号，美国专利 5338810 号，美国专利 5574121 号，美国专利  
15 5562646 号、欧洲专利 574260 号，欧洲专利 942014 号等）。

## 发明的揭示

## 发明的目的

丙烯酸系列聚合物因其吸水性能高，如上所述，使用得最多，但其用途  
20 多在上述那样的卫生材料方面，当然要求在这方面不出问题。丙烯酸系列聚合物是通过把丙烯酸和/或其盐为主要成份的单体成份聚合起来而得到的，聚合物中因残留有极少量未反应的丙烯酸单体，故要求减少其含量。吸水性树脂还需要水溶胀性和水不溶性，吸水性树脂中如含有极少量的水溶性聚合物，即水可溶成份，则该水可溶成份给吸水特性带来不良影响，同样也要求减少  
25 其含量。又，对吸水性树脂还要求加压下的吸水倍数和加压下流过的液体量等加压下物理性能。

因此，本发明的课题在于提供残留单体少、水可溶成份少的吸水树脂的制造方法。

## 30 发明的概述

要解决上述的课题，按照本发明的吸水性树脂的制造方法是通过聚合以

丙烯酸和/或其盐为主要成份的单体来制造中和盐形式的吸水性树脂的方法，其特征在于上述丙烯酸是由丙烯和/或丙烷的气相催化氧化制得，丙烯酸中的原白头翁素含量在 10ppm 以下，且上述吸水性树脂的中和率为 50 摩尔%以上。

按照本发明的方法制得的吸水性树脂，加压下吸水倍数（约 1.96kPa 下）  
5 能达到 25 克/克以上。

按照本发明的吸水性树脂的制造方法是通过聚合以丙烯和/或其盐为主要成份的单体来制造中和盐形式的吸水性树脂的方法，其特征在于以丙烯和/或丙烷气相催化氧化制得的、含有醛类成份的丙烯酸作为原料，而且在用强碱处理上述丙烯酸原料后再进行聚合反应。

10

发明的效果

按照本发明的吸水性树脂制造的新方法，所得的吸水性树脂残留单体少，水可溶成份少。因此充分发挥了该吸水性树脂的吸水性能。

15 附图的简单说明

图 1 为加压下测量流过液体量的装置的断面图。

实施发明的最佳形式

如上所述，按照本发明的吸水树脂制造方法，其特征在于将原白头翁素  
20 含量（较好的是糠醛含量，更好的是两者合计的含有量）在 10ppm 以下的丙烯酸和/或其盐作为主要成份的单体作为原料进行聚合，或者将含有醛类的丙烯酸先用碱处理后再进行聚合，所以，以下先详细说明该原料的丙烯酸的制造方法以及从丙烯酸制得糠醛和/或原白头翁素含有量少的丙烯酸的制造方法。

25 众所周知，丙烯酸的制造方法有丙烯和/或丙烷的气相氧化法，3-羟基丙腈法，高压雷珀法，改良雷珀法，乙烯酮法、丙烯腈水解等工业制法，其中采用最多的是丙烯和/或丙烷的气相氧化法。本发明适合于用来改良用这种气相氧化法制得的丙烯酸来制造吸水性树脂的方法。又，因为本质上丙烷的行为与丙烯同样，如下以丙烯为代表说明上述气相氧化法。

30 所谓丙烯气相氧化法就是通过丙烯的气相催化氧化法经丙烯醛制得丙烯酸的方法。反应通常以水蒸汽、惰性气体为稀释剂分两步进行。优点是丙烯

的转化率几乎达 100%，得率高。在丙烯气相氧化法中，通常用溶剂捕集反应气体得到丙烯酸溶液。此时所用的溶剂可举出熟知的水，有机酸水溶液，高沸点的惰性疏水性有机液体（二苯醚、联苯等）等公知的溶剂。这种丙烯酸溶液因含有大量的溶剂，在溶剂分离塔中除去溶剂得到脱溶剂的丙烯酸。当溶剂主要是水的时候，通过使用与水共沸的溶剂的共沸蒸馏，作为蒸馏塔塔底馏分得到实质上不含水的丙烯酸。当溶剂的主要成份是高沸点惰性疏水性有机液体时，从蒸馏塔的顶部或中部得到实质上不含有这种溶剂的丙烯酸。

上述丙烯酸因含有醋酸、甲醛、丙烯醛、丙酸、马来酸、丙酮、糠醛、苯甲醛等副产物和杂质，所以接着要通过对该丙烯酸进行精制除去这些副产物和杂质，通常，把这一步得到的实质上不含醛的精制丙烯酸用作吸水性树脂的原料（参照特开平 9-124546 号公报）。

但根据本发明者的经验，即使经过这样的精制，也满足不了从那种精制丙烯酸制得的吸水性树脂的特性。

于是，本发明者多方寻找其原因，明白了这种精制丙烯酸含有前述称为糠醛和/或原白头翁素的杂质，这些杂质，尤其是原白头翁素给吸水特性带来恶劣的影响。而且，明白了当丙烯酸系聚合物是中和盐时这种影响特别大。即，以往的丙烯酸含有多量的糠醛和/或原白头翁素，从这个观点来看，作为吸水性树脂的原料这时还是“粗丙烯酸”，确有必要进行进一步的精制。

相对于上述脱溶剂丙烯酸以及其进一步精制物是精制丙烯酸的话，则本发明作为吸水性树脂制造方法的原料的丙烯酸，即着眼于特定杂质使其量降低了的丙烯酸，以下称为超精制丙烯酸。

于是，在上述丙烯酸精制方法上设法降低丙烯酸中原白头翁素含量、糠醛含量以及两者的合计含量，在深入探讨丙烯酸中原白头翁素和/或糠醛含量与丙烯酸系聚合物的吸水特性间的关系时，明确了当丙烯酸系聚合物是中和盐时，作为原料的丙烯酸中的原白头翁素含量，较好的是糠醛含量，更好的是原白头翁素与糠醛的合计含量降低到 10ppm 的范围时，可看到吸水特性的提高。总之，确实发现了采用对以往的精制丙烯酸进一步实施精制的“超精制丙烯酸”是好的。

然而，在本发明中，若丙烯酸和/或其盐在紧接着制造阶段后的原白头翁素含量（较好的是糠醛含量也，更好的是两者的合计含量都）已在 10ppm 的范围内，那末也可不再精制直接用于吸水性树脂的制造。

从提高吸水性树脂的物理性能和特性出发，丙烯酸中的原白头翁素含量（较好的是糠醛含量也，更好的是两者的合计含量都）在 10ppm 的范围内，较好的是在 0.01~5ppm 范围内，更好的是在 0.05~2ppm 范围内，特别好的是在 0.1~1ppm 的范围内。

- 5 在后述的进行强碱处理时，原白头翁素和糠醛的含量即使超过 10ppm，甚至进一步超过 20ppm 虽然也能使用，但还是更降低些的好。

通常，从一般用作原料丙烯酸的上述“精制丙烯酸”得到更进一步的“超精制丙烯酸”的精制方法有进一步提高了精制能力的蒸馏法和结晶法。采用蒸馏法精制时，通过增加作为醛处理剂的胍化合物（水合胍、苯胍，硫酸胍，10 盐酸胍等）的添加量，增加理论塔板数（例如增加 6~20 塔板）和增加回流比等，采用结晶法精制时，通过增加结晶次数（如增加 3~10 次）等，分别提高了精馏程度。也有把蒸馏法和结晶法组合起来使用的。经过这样的超精制，以往精制水平的精制丙烯酸中的原白头翁素含量（较好的糠醛含量也，更好的是两者合计含量都）能下降到 10ppm 范围，能用于制得优异的吸水性15 树脂。

和这种方法不同，通过往脱溶剂丙烯酸中加入氮氧化物或亚硝基苯等除去原白头翁素（参考特公昭 56-41614 号），也可把丙烯酸中的原白头翁素含量降到 10ppm 的范围内。

本发明的第一种方法中，象上述那样降低了原白头翁素和糠醛的含量之后，再用碱处理是理想的。即本发明的第一种方法中，通过碱处理，尤其是20 强碱处理，使用原白头翁素和糠醛含量已被降低了的丙烯酸是理想的，其理想的形态为以下的(1)~(3)。

(1) 降低特定杂质，再用强碱处理后聚合

特定杂质的含量在 20ppm 以下时，通过用上述特定的强碱处理，能用于25 吸水性树脂、10ppm 以下是好的、5ppm 更好、3ppm 以下还要好、再进一步好的是 2ppm 以下，1ppm 以下尤其好。

(2) 降低特定杂质，再用碱处理后聚合

弱碱或中和率不足 100%的碱处理时，有必要进一步降低杂质，特定杂质的含量在 10ppm 以下是好的，5ppm 以下更好，3ppm 以下还要好，再进一步好30 的是 2ppm 以下，1ppm 以下尤其好。

(3) 降低特定杂质，不经碱处理就聚合

将实质上未中和或极少量（30 摩尔%以下）中和的丙烯酸聚合的方法，一般称为酸聚合后中和。在这种酸聚合时，发现有必要进一步严格控制杂质，特定杂质在 5ppm 以下是好的，3ppm 以下更好，2ppm 以下还要好，1ppm 以下尤其好。

- 5 本发明中用强碱处理丙烯酸，能适用于处理含有糠醛和苯甲醛等醛类成份，尤其是含有糠醛成份的丙烯酸。即以往虽然知道作为丙烯酸杂质的醛类成份会阻碍聚合，但可以看到本发明用强碱处理后含有醛类成份的丙烯酸作为吸水性树脂的聚合性得到了极大的改善。

即在本发明的第二种方法中，丙烯酸中所含的醛类成份，特别是糠醛成份在 1ppm 以上，多一些在 10ppm 以上，更多的在 20~500ppm，多数情况在 100~400ppm，含有这样量的丙烯酸经过上述的强碱处理，作为吸水性树脂的聚合性能得到了改善、物理性能和着色性能都提高了。

在本发明的第二种方法中，在中和率超过 100 摩尔%状态下用碱，特别是用氢氧化钠等强碱处理上述含有醛类成份的丙烯酸，理想的是按下述温度和时间进行。中和率超过 100 摩尔%时，经下述时间和温度处理过的丙烯酸表现出聚合性能改善，物理性能提高。即本发明的强碱处理，理想的是中和率在 100 摩尔%以上，更进一步 105 摩尔%以上，温度 20℃，进一步在 30℃ 以上，尤其在 40℃ 以上，其时间为 30 分钟以上，进一步为一小时以上，更可以为五个小时以上。

- 20 本发明所说的碱处理，可以将多量碱加到待处理的丙烯酸中，也可以将待处理的丙烯酸与碱一次合并起来处理，在碱性条件下，特别是在强碱条件下和一定温度以上处理含有上述杂质的丙烯酸，经过这样的碱处理，丙烯酸的聚合得到极大的促进。上述碱处理在第二种方法中必须使用，但即使是第一种方法，同样也适用于改善丙烯酸的聚合性能和吸水性树脂的物理性能。

- 25 以下把原白头翁素和/或糠醛称为特定杂质。碱处理时，被聚合的丙烯酸的 50 摩尔%以上，好些的 60 摩尔%以上，更好地 65 摩尔%以上，尤其好的是 70 摩尔%以上被碱处理。

本发明的第一种或第二种方法中用于碱处理的碱性物质可列举出碳酸（氢）盐、碱金属的氢氧化物、氨、有机胺等，但为了要进一步改善聚合性能且得到高物理性能的吸水性树脂，最好用强碱处理，即氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等碱金属的氢氧化物，尤以氢氧化钠为好。在这种碱处理中，

丙烯酸的中和率超过 100 摩尔%的情形是令人满意的，即在碱过剩的情况下进行碱处理、例如把丙烯酸慢慢加入到一定量的碱性物质中，经过强碱性的阶段，或者用管道混和丙烯酸和强碱的方法在混和中和的同时进行碱处理。相反，把碱慢慢加到过量丙烯酸中的方法，因为丙烯酸通常比碱过量存在，中和率不足 100%，容易产生聚合性能不充分的情况，一般丙烯酸中和多用碳酸（氢）盐等弱碱，这种碱处理后的聚合性能的改善是不充分的。

碱处理，特别是强碱处理时，用浓度 10~80 重量%，好一些的是 20~60 重量%、更好的是 30~50%重量的水溶液或水分散液来处理丙烯酸，其时间，特别是中和率超过 100%摩尔时的时间，在 1 秒~48 小时，1 分钟~36 小时，更在 5 分钟~24 小时，特别在 30 分钟~36 小时的范围内适当地决定。在高碱性的阶段，最好中和率为 100%摩尔以上，进一步在 105%摩尔以上时长时间贮存，特别是 10 小时以上，更有 20 小时以上，或者合用熟成碱处理也可以。

碱处理时的丙烯酸及其水溶液的温度宜保持在 20℃以上，30℃以上，更在 40℃以上，特别在 50℃以上。碱处理时温度低或不用强碱时，更在未中和时，即使用上述超精制丙烯酸，聚合性能和物理性能也都变得很差。又为了稳定的原因，碱处理在有氧存在下进行，丙烯酸（盐）水溶液以含有 0.5~20ppm 的氧为宜，更好的含氧 1~15ppm，1.5~10ppm。缺氧时，单体的稳定性在碱处理时有问题，碱处理在氧或空气气氛下进行，最好把氧气或空气吹进去。氧的量可用溶氧仪来测定。

本发明中的吸水性树脂，可以是将丙烯酸或其盐直接作为单体制得的吸水性树脂，也可以是将丙烯酸（盐）酯化制得的吸水性树脂，但前者更好。

丙烯酸系聚合物除了丙烯酸、丙烯酸盐聚合得到的聚丙烯酸、聚丙烯酸的一部分（占 25~95%摩尔）或全部羧基成盐的中和聚丙烯酸外，还含有甲基丙烯酸，马来酸，马来酐，富马酸，巴豆酸，衣康酸，苯磺酸，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、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，聚（甲基）丙烯酸乙二醇一甲醚酯，聚（甲基）丙烯酸乙二醇酯，异丁烯、（甲基）丙烯酸月桂酯等水溶性或疏水性不饱和单体作为共聚成份。本发明中使用除丙烯酸以外的单体时，该单体的量相对于作为主成份用的丙烯酸及



其盐总量的 30% 摩尔以下为宜, 更好的是 10 摩尔% 以下。

在用上述丙烯酸时, 丙烯酸系聚合物以部分中和的丙烯酸系聚合物为宜。从物理性能方面来看, 部分中和的丙烯酸系聚合物的丙烯酸部分以 50 摩尔% 以上、50~95 摩尔% 被中和的为好, 60~90% 摩尔中和的聚合物则更好。作为盐来说, 可列举碱金属盐、铵盐、胺盐等, 但以金属盐、特别是锂盐、钠盐、钾盐等碱金属盐为好。碱金属盐中又以钠盐和锂盐为好。这种中和可以在聚合前以单体进行, 也可在聚合过程中或聚合后以聚合物进行。还可以将单体的中和与聚合物的中和并用, 但以对丙烯酸作上述碱处理为宜。

在制得丙烯酸系聚合物时, 虽可进行本体聚合或沉淀聚合, 但从性能方面及聚合控制的容易程度考虑, 还是把上述单体形成水溶液进行水溶液聚合或逆相悬浮聚合为好。所谓逆相悬浮聚合是把单体水溶液的液滴分散在疏水性惰性溶剂中的聚合方法, 所谓水溶液聚合是不把单体水溶液分散在惰性溶剂中而直接聚合的方法。这些聚合反应以在氮或氩等惰性气氛中进行为好, 单体成份在其溶氧被惰性气体充分置换后用于聚合反应。本发明的产率高, 物理性能好, 适用于原白头翁素影响大的水溶液聚合, 特别适用于聚合控制困难的水溶液聚合。

上述逆相悬浮聚合和水溶液聚合中, 单体成份为水溶液时, 该水溶液(以下称为单体水溶液)中单体成份的浓度虽然并无特别的限定, 但从物理性能方面来看, 以 10% 重量~70 重量% 范围为好, 较好的是 15~65 重量% 范围, 30~45% 重量范围则更好。在进行上述水溶液聚合或逆相悬浮聚合时, 除水之外还可根据需要并用其他溶剂, 并用的溶剂种类并无特别的限定。

对上述单体水溶液进行聚合反应时, 可使用一种或两种以上的聚合引发剂, 如过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、过氧化氢叔丁基、过氧化氢、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐, 2-羟基-1-苯基-丙-1-酮、苯偶姻甲醚等。

还可并用促进这些聚合引发剂分解的还原剂, 把两者组合起来作为氧化还原系的引发剂。作为上述还原剂, 可列举亚硫酸钠、亚硫酸氢钠等亚硫酸(氢)(盐), L-抗坏血酸(盐)、亚铁盐等还原性金属(盐)、胺类等, 但并无特别限定。本发明的方法对于使用自由基聚合引发剂和/或紫外线聚合引发剂的水溶液聚合显示出明显的效果, 其聚合开始温度为 0~70°C, 以 10~60°C 为好, 而在 20~50°C 时的效果更佳, 很适合于这种聚合方法。

这些聚合引发剂和还原剂的用量对于单体成份而言, 通常为 0.001~2 摩

尔%，以 0.01~0.5 摩尔%为好。这些聚合引发剂和还原剂的用量不足 0.001% 摩尔时，未反应的单体成份多，从而得到的丙烯酸系聚合物中的残留单体量增加，所以是不适宜的。另一方面，这些聚合引发剂和还原剂的用量超过 2 摩尔%时，所得到的丙烯酸系聚合物中的水可溶成份增加，着色增加，也是不适宜的。

也可以不用聚合引发剂而对反应体系照射放射线，电子束、紫外线等活化能量射线来进行聚合反应，也可把紫外线聚合引发剂或聚合引发剂与活化能量射线一起使用。上述聚合反应的反应温度虽无特别限定，但开始温度和最高温度为 15~130℃，较好的范围为 15~120℃，更好的范围是 20~110℃，聚合是连续还是批次，静置或搅拌，反应时间和压力等也无特别限定，可根据单体成份和聚合引发剂的种类，反应温度等适当加以决定。

聚合时可向反应体系中添加 0~30%重量，较好的是 0~20 重量%的碳酸（氢）盐、二氧化碳、氮气、偶氮化合物、惰性有机溶剂等各种发泡剂，淀粉、纤维素及其衍生物，聚乙烯醇，聚丙烯酸（盐），聚丙烯酸（盐）交联体等亲水性高分子化合物，各种表面活性剂，次磷酸（盐）等链转移剂。

水溶液聚合时，所得的凝胶状聚合物，根据需要细分化后，最好干燥，必要时粉碎、分级再造粒。

上述干燥程度为，从其干燥失重（将 1 克粉末在 180℃下加热 3 小时）求得的树脂固形物成分通常在 80 重量%以上，由于前述特定杂质加热分解的缘故，从所得吸水性树脂的物理性能来看，以 85 重量%以上为好，更好的是 90 重量%以上，特别好的是 93 重量%以上，再进一步为 94~99%重量。干燥温度虽无特别限定，例如可在 100~300℃范围内，更好的可取 150~250℃的范围。干燥时间虽无特别限定，但长时间放置担心会引起着色，所以聚合后在尽可能短的时间内，5 小时以内为好，3 小时以内更好，特别好为 1 小时以内，干燥成上述的固形物成份。干燥方法有加热干燥、热风干燥、减压干燥、红外干燥、微波干燥、转鼓式干燥机干燥，与疏水性有机溶剂一起共沸脱水，用高温水蒸汽的高湿干燥等，各种方法均可采用，虽无特别限定但以热风干燥和高湿干燥更好一些。

用本发明方法制得的吸水性树脂的形状并无特定限定，可有无定形粉状或球形粉末、凝胶状、片状、条状、纤维状、膜状，还可以与纤维基材等复合在一起或担载在上面。

吸水性树脂是粉末时，其重均粒径通常为  $10\sim 2000\mu\text{m}$ ，从物理性能方面考虑以  $100\sim 1000\mu\text{m}$  更好，更好的是  $200\sim 600\mu\text{m}$  的范围，而在  $150\mu\text{m}$  以下的微粉含量越少越好，在 10%重量以下，在 5 重量%以下则更好。实际上上限在  $850\mu\text{m}$  以下、 $300\sim 850\mu\text{m}$  的颗粒含量以 50 重量%以上为好，更好的是 70 重量%以上，特别好的为 80 重量%以上。

本发明所说的吸水性树脂称之为因聚合物内导入交联结构而具有水膨润性和水不溶性的亲水性树脂，典型的是将单体成份聚合且交联制得，在无负荷下吸收大量水，在去离子水中可吸收自重  $10\sim 3000$  倍的水，在生理食盐水中可吸收自重  $5\sim 200$  倍，较好的是  $20\sim 100$  倍的水，形成水不溶性的水凝胶。

10 上述吸水性树脂的水可溶成份在 25 重量%以下，好一些的在 15 重量%以下，更好的在 10 重量%以下，实质上显示出水不溶性。它们的测定方法在实施例中规定。

所用的交联方法并无特别限定，例如 (A) 将丙烯酸和/或丙烯酸盐聚合，根据需要将上述水溶性或疏水性不饱和单体作为共聚成份，得到亲水性聚

15 合物后，在聚合中或聚合后添加交联剂的后交联方法，(B) 利用自由基聚合引发剂的自由基交联，(C) 利用电子束等的辐照交联、(D) 把预定量的内部交联剂添加到丙烯酸和/或丙烯酸盐以及作为共聚成份的上述水溶性或疏水性不饱和单体中去进行聚合，在聚合同时或聚合后进行交联反应是适宜的。当然，也可把 (A)~(C) 的方法与 (D) 的交联方法一起使用。

20 作为 (D) 中所用的内部交联剂可用一种或两种以上，例如  $N,N'$ -亚甲双丙烯酰胺、(聚)二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、(聚)二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、(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( $\beta$ -丙烯酰氧丙酸酯)、三羟甲基丙烷三( $\beta$ -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、

25 聚乙二醇、甘油等。使用一种以上的内部交联剂时，从所得吸水性树脂的吸收特性等方面考虑，聚合时须用含有 2 个以上可聚合不饱和基团的化合物是适宜的。

内部交联剂的用量，以相对于上述单体成份 0.005~2 摩尔%为宜，较好的是 0.01~1 摩尔%，更好的范围是 0.05~0.2 摩尔%。上述内部交联剂的用

30 量比 0.005 摩尔%少或比 2 摩尔%多时恐怕不能得到所期望的吸收特性。

用本发明方法制得的吸水性树脂也可进行表面交联。表面交联的树脂作

为吸水性树脂特别适宜。按照本发明的吸水性树脂因为水可溶成份少且吸收倍数高，所以可得到优异的表面交联效果，能进一步发挥高的物理性能和特性。

5 这里所谓的表面交联是指除了树脂内部均匀的交联结构外更在表面层设置了高密度的交联部分，系采用下述的表面交联剂来进行。表面交联剂渗透树脂表面或覆盖树脂表面都可以。通过对树脂进行表面交联，加压下的吸水倍数会提高。按照本发明的吸水性树脂，对于生理食盐水的加压下吸水倍数（相当于  $50\text{g}/\text{m}^2$ ，约  $4.90\text{kPa}$ ）在 20 克/克以上。表面交联后的吸水性树脂的  
10 加压下吸水倍数通常在 20 克/克以上，较好的在 23 克/克以上，更好的在 25 克/克以上。对于生理盐水的加压下吸水倍数（ $20\text{克}/\text{cm}^2$ ，约  $1.96\text{kPa}$ ）通常也在 20 克/克以上，好的在 25 克/克以上，更好的达 28 克/克以上，特别好的达 32 克/克以上，无负荷下的吸水倍数也在 25 克/克以上，更好的达 28 克/克以上，特别好的达 32 克/克以上，这样好的物理性能的吸水性树脂用本发明的方法能很容易且稳定地制得。加压下液体通过量在 100 克/克以上，好的  
15 在 300 克/克以上，更好的达 500 克/克以上。这些测定方法都在实施例中规定。

进行上述表面交联所用的交联剂有各种各样，但从物理性能和着色观点来看，一般采用多元醇化合物，环氧化物，多元胺化合物或其和卤代环氧化物的缩合产物，嘧啶化合物，单、二或聚嘧啶酮化合物、多价金属盐、碳酸亚烃酯化合物等。为了最大限定地发挥本发明的效果，在这些交联剂中至少用多元醇是适宜的，可用碳原子数 2~10，较佳用碳原子数 3~8 的多元醇。例如乙二醇，二甘醇、丙二醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇，甘油，双甘油，聚甘油，  
20 2-丁烯-1,4-二醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，1,2-环己烷二甲醇，1,2-环己醇，三羟甲基丙烷，二乙醇胺，三乙醇胺，聚氧丙烯，氧乙  
25 烯氧丙烯嵌段共聚物，季戊四醇，山梨醇等多元醇化合物，聚酰胺-胺类，环氧氯丙烷加成物，2-嘧啶烷酮，1,3-二氧戊环-2-酮，4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮，乙二醇二缩水甘油醚，铝盐等。表面交联剂的用量，虽然也根据所用的化合物及它们的组合等，但以相对于 100 重量份的树脂固体成份在  
30 0.001~10 重量份的范围内为宜，更好的范围是 0.01~5 重量份。

本发明表面交联中用水是适宜的。此时的用水量，也根据所用吸水性树

脂的含水量，但通常对于 100 重量份的吸水性树脂，以 0.5~20 重量份为宜，较好的范围是 0.5~10 重量份。本发明中也可用除水之外的亲水性有机溶剂。以相对于吸水性树脂为 0~10 重量份，较好为 0~5 重量份，更好的范围为 0~3 重量份。交联剂溶液的温度从混合性能和稳定性考虑，可定在 0℃~沸点，  
5 较好的是 5~50℃，更好的是 10~30℃，混合前的吸水性树脂粉末温度，从混合性能考虑，以 0~80℃为宜，更好的范围是 40~70℃。在本发明中的各种混合方法中，根据需要将水和/或亲水性有机溶剂预混合后，接着将该水溶液向吸水性树脂喷雾或滴加混合的方法为宜，而喷雾方法更好些。喷雾液滴的大小以 300μm 以下为宜，200μm 以下则更好。混合时，在不妨碍本发明效果  
10 的范围内也可以使水不溶性微粒粉末或表面活性剂共存。

适用于上述混合的装置必须能产生大的混合力确保混合均匀。可适用于本发明的混合装置可列举圆筒形混合机，双筒圆锥形混合机，高速搅拌型混合机，V 字型混合机，螺条形混合机，螺旋式混合机，流化形炉转盘式混合机，气流混合机，双臂型捏和机，封闭式混合机，粉碎型捏和机，旋转式混合机，  
15 螺旋式挤压机等。

将吸水性树脂和表面交联剂混合后，根据需要进行加热，对树脂的表面附近进行交联，得到的对生理食盐水 50g/cm<sup>2</sup> (约 4.90kPa) 加压下的吸收倍数令人满意地达到 20 克/克以上，或者在 1.96kPa 加压下的吸收倍数达 25 克/克以上，上述加热处理的条件，加热温度以 100~250℃为宜，更好的是 150~  
20 250℃，加热时间以 1 分钟~2 小时为宜。温度和时间组合的合适例子有 180℃下 0.1~1.5 小时，200℃下 0.1~1 小时。加热处理可用通常的干燥机或加热炉进行。干燥机的例子可举出沟型混合干燥机。旋转干燥机，盘式干燥器，流化床干燥机，气流干燥机，红外线干燥器等。

在上述表面交联时，通过调整表面交联剂和加热处理条件（温度和时间），  
25 能够实现加压下（约 4.90kPa）的吸收倍数达 20 克/克以上，或加压下（约 1.96kPa）的吸收倍数达 25 克/克以上，且无负荷下的吸收倍数令人满意地达 25 克/克以上。

根据需要，可向按本发明的方法得到的吸收性树脂中添加除臭剂、抗菌剂、香料、各种无机或有机粉末，发泡剂、颜料、染料、亲水性短纤维、肥料、氧化剂、还原剂，螯合剂、水、盐类、除构成本发明的吸水性树脂的丙烯酸之外的各种亲水性树脂或疏水性树脂，这样可赋予各种功能。  
30

依照本发明的方法，很简便地制造出具备良好吸收特性的吸水性树脂，其无加压下的吸收倍数、加压下的吸收倍数、可溶成份之间的平衡均佳，不但广泛用于农业园艺用保水剂、工业用保水剂、吸湿剂、除湿剂、建材等，而且这种吸水剂特别适用于纸尿裤、生理用餐巾纸等卫生材料。由于本发

5 明的吸水树脂的上述三项物理性能有良好的平衡，有可能用高浓度的吸水性树脂（浓度为吸水性树脂对于吸水性树脂和纤维基材总量的重量比）用于卫生材料，例如 30~100 重量%份，较好的范围是 40~100%重量份，更好的范围是 50~95 重量%份。

## 10 实施例

以下用实施例和比较例来进一步详细说明本发明，但本发明并不限于此。

### [丙烯酸和丙烯酸盐的制造]

## 15 制造例 1

在吸收塔里用水回收丙烯气相氧化所得的反应气体，得到丙烯酸水溶液，然后将此丙烯酸水溶液送往溶剂分离塔，用共沸溶剂通过蒸馏除去水和乙酸等低沸点杂质，得到原白头翁素含量为 250ppm、糠醛含量为 260ppm 的粗丙烯酸。

20 将此粗丙烯酸加到一有 50 无堰多孔塔板的高沸点杂质分离塔的底部，以回流比 1 蒸馏，把原白头翁素与马来酸和丙烯酸所形成的二聚体（丙烯酸二聚体）等高沸点杂质一起除去。其结果从塔顶得到原白头翁素含量为 1ppm、糠醛含量为 240ppm 的丙烯酸。

接着将作为醛类处理剂的水合肼加到此丙烯酸中至 400ppm，用单蒸馏装

25 置进行蒸馏，得到糠醛含量降低到 1ppm 的超精制丙烯酸(1)（原白头翁素含量为 1ppm）。

然后用如下的碱处理法处理该超精制丙烯酸，得到水溶液形式的原料丙烯酸盐。

在空气气氛下向置有搅拌装置的蒸馏烧瓶中加入 2744 克去离子水。将烧

30 瓶内的中和反应系统温度保持在 20~40℃，用 100 分钟边搅拌边将 1390 克超精制丙烯酸(1)和 1480 克 48 重量%NaOH 水溶液以 NaOH/丙烯酸=0.9~0.95

的滴加比同时滴加到该烧瓶中。滴加结束后，再加入 160 克 48 重量%NaOH 水溶液，使烧瓶内的中和反应系统的中和率为 102 摩尔%。将中和反应系统的温度调至 40℃，熟化 30 分钟。熟化终了后花 10 分钟时间往中和反应系统中加入 499 克丙烯酸，得到中和率 75 摩尔%、浓度为 37 重量%的丙烯酸钠水溶液

5 (原料丙烯酸的原白头翁素含量为 1ppm, 糠醛含量为 1ppm)。溶氧量为 8ppm。

原白头翁素及糠醛含量用气相色谱分析。

#### 制造例 2

除了将高沸点杂质分离塔的无堰多孔塔板数改为 40、回流比改为 1.5 外，

10 其他与制造例 1 相同，制得糠醛含量降低到 1ppm 的超精制丙烯酸 (2) (原白头翁素含量 3ppm)。

#### 制造例 3

除了将高沸点杂质分离塔的无堰多孔塔板数改为 40、回流比改为 1 外，

15 其他与制造例 1 相同，制得糠醛含量降低到 1ppm 的精制丙烯酸 (3) (原白头翁素含量 9ppm)。

#### 比较制造例 1

除了将高沸点杂质分离塔的无堰多孔塔板数改为 20, 同时将回流比改为 2

20 外，其他与制造例 1 相同，制得糠醛含量降低到 1ppm 的精制丙烯酸 (4) (原白头翁素含量 30ppm)。

#### 比较制造例 2

除了将高沸沸点杂质分离塔的无堰多孔塔板数改为 30 外，其他与制造例

25 1 相同，制得糠醛含量降低到 1ppm 的精制丙烯酸 (5) (原白头翁素含量 13ppm)。

#### 比较制造例 3

除了将高沸点杂质分离塔的无堰多孔塔板数改为 30 及回流比改为 0.9

外，其他与制造例 1 相同，制得糠醛含量降低到 1ppm 的精制丙烯酸 (6) (原

30 白头翁素含量 17ppm)。

#### 比较制造例 4

对于制造例 1 中从高沸点杂质分离塔塔顶得到的粗制丙烯酸（原白头翁素含量 1ppm，糠醛含量 240ppm），不加水合肼，进行单蒸馏，虽尝试了精制，但得到的精制丙烯酸（7）的糠醛含量为 230ppm，原白头翁素含量为 1ppm。

5

#### [吸水性树脂的制造]

用如上所得的各种原料丙烯酸盐（丙烯酸钠水溶液）按如下所述制造吸水性树脂。

#### 10 实施例 1

将 0.05 摩尔%（对单体）内部交联剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯溶解于按制造例 1 方法得到的丙烯酸钠水溶液（原料丙烯酸的原白头翁素含量为 1ppm，糠醛含量为 1ppm）7700 克中，得到水溶性不饱和单体水溶液（单体水溶液（1））（浓度 37%，中和率 75 摩尔%）。

15 将在氮气氛下脱气 30 分钟后的水溶性不饱和单体水溶液（溶氧 0.5ppm 以下）加到容积 10 升、装有两个曲拐式搅拌浆叶的带夹套的不锈钢制带盖捏和机反应器中，将水不溶性不饱和单体水溶液保温于 25℃ 的反应系统，充氮气。接着通入 25℃ 的温水，边加热边搅拌，加入作为聚合引发剂的过硫酸钾 0.12 摩尔%（对单体摩尔）和抗坏血酸 0.005 克/摩尔（对单体摩尔）。

20 添加聚合引发剂 5 分钟后聚合反应开始，23 分钟后达到峰值温度，含水凝胶状聚合物细分化至粒径 5mm 以下，但在峰值温度后还要继续搅拌 20 分钟熟成，然后取出含水凝胶状交联聚合物（1）。再将得到的含水凝胶聚合物的细颗粒化物分散在 50 目（筛孔 300 $\mu$ m）的金属筛网上，150℃ 下热风干燥 3 小时。用振动磨粉碎干燥物，再对通过 JIS 标准筛 850 $\mu$ m 的部分进行分级，得到平均粒径 420 $\mu$ m，小于 150 $\mu$ m 的占 3 重量%的吸水性树脂粉末（1）。

25

#### 实施例 2

将制造例（2）中得到的超精制丙烯酸（2）（原白头翁素含量 3ppm，糠醛含量 1ppm）1418 克溶于 1944 克去离子水中，接着在 20~40℃ 空气气氛下化  
30 2 小时边搅拌边向冷却了的烧瓶中滴入 1640 克 48 重量%的 NaOH 溶液，得到溶氧为 6ppm 的 37% 重量丙烯酸钠（中和率 100 摩尔%）水溶液。接着，在 1611



克该丙烯酸钠（原料丙烯酸的原白头翁素含量 3ppm，糠醛含量 1ppm）水溶液和 184 克制造例（2）得到的超精制丙烯酸（2）（原料丙烯酸的原白头翁素含量 3ppm，糠醛含量 1ppm）中，充分混合 0.10 摩尔%（对单体）的交联剂聚二丙烯酸乙二醇酯（平均分子量 478）和 186 克水，得到单体水溶液（2）。

5 将得到的水溶液加到一长 320mm×宽 220mm×高 50mm、内表面有聚四氟乙烯涂层的不锈钢盆里。此时的水溶液高度 25mm。该不锈钢盆的开口面用有氮气导入口，排气口及聚合引发剂加料口的聚乙烯膜封住，该盆浸在 25℃的水浴中，一面将水溶液的温度调到 25℃，一面向盆内通入氮气把溶氧除去，达到 0.5ppm 以下。之后将氮气以 6 升/分（108cm/分）的通入速度沿盆的长度  
10 方向导入，从相反方向连续排气。加入 0.13 克/摩尔单体的聚合引发剂过硫酸钾和 0.001 克/摩尔单体的 L-抗坏血酸，用电磁搅拌器充分搅拌。聚合引发剂加入后一分钟聚合就开始了。8 分钟后出现 96℃的聚合反应峰温。峰温后再花 20 分钟熟成。

将得到的含水凝胶状交联聚合物（2）用装有孔径 9.5mm 模板的绞肉机粉碎，在 170℃干燥 60 分钟，得到粗粒子后再进一步粉碎，用 JIS 标准筛 850μm  
15 （上限）~150μm（下限）分级，得到平均粒径约 500μm 的吸水性树脂粉末（2）。

#### 比较例 1

除了用比较制造例 1 制得的丙烯酸（原白头翁素含量 30ppm，糠醛含量  
20 1ppm）外，按制造例 1 同样地进行丙烯酸的碱处理，接着与实施例 1 同样操作，得到比较吸水性树脂粉末（1）。

#### 比较例 2

除了用比较制造例 2 制得的丙烯酸（原白头翁素含量 13ppm，糠醛含量  
25 1ppm）外，与实施例 2 同样操作，得到比较吸水性树脂粉末（2）。

如上所得的各吸水性树脂粉末的无负荷下吸水倍数、水可溶性成份量以及残留单体量的测定结果如表 1 所示。

根据表 1，用原白头翁素含量降低到 10ppm 以下的超精制丙烯酸作原料的  
30 实施例 1 的吸水性树脂粉末（1）与用普通丙烯酸（原白头翁素含量 30ppm，糠醛含量 1ppm）得到的比较吸水性树脂粉末（1）相比，虽然保持了同样的吸收倍数，但残留单体量和水可溶性成份的量都要少得多。原料丙烯酸的原白头翁

素含量 13ppm、糠醛含量 1ppm 的比较例 2 的比较吸水性树脂粉末 (2) 与在同样聚合条件下做比较的原白头翁素含量 3ppm、糠醛含量 1ppm 的吸水性树脂粉末 (2) 相比, 可知残留单体量和水可溶性成份的量都大, 较差。

### 5 实施例 3

将 180 克制造例 1 得到的超精制丙烯酸 (1) (原白头翁素含量 1ppm, 糠醛含量 1ppm) 化一小时时间顺次滴加入 208.33 克 48 重量%的苛性钠水溶液和 246.8 克去离子水组成的碱水溶液, 在 20~25℃ 的温度范围内进行强碱处理一小时, 得到中和率 100 摩尔%, 浓度为 37 重量%的丙烯酸钠水溶液 (3) (溶  
10 氧 6ppm)。

将这样碱处理所得到的丙烯酸钠水溶液 228.77 克, 超精制丙烯酸(1)21.62 克、去离子水 51.06 克以及交联剂聚二丙烯酸乙二醇酯 (平均  $n=8$ )0.05 摩尔%溶解, 得到浓度 35 重量%、中和率 75 摩尔% (碱处理率 75 摩尔%) 的单体水溶液 (3)。将该单体水溶液 (3) 保持在 20℃, 用氮气脱气至溶氧 0.5ppm 以  
15 下后加到容积约 500ml 的圆筒形聚丙烯制的容器中。将该聚合反应容器盖上盖子, 在氮气气氛下绝热保温, 往单体水溶液 (3) 中加入聚合引发剂过硫酸钠 0.12 克/摩尔单体和 L-抗坏血酸 0.008 克/摩尔单体。

上述引发剂加入一分钟后聚合反应开始 (诱导时间一分钟), 由于聚合反应热, 温度上升, 添加后 18.5 分钟显示到达峰值温度 (100℃), 峰值温度  
20 后再进行 10 分钟的熟成。将所得的含水凝胶状交联聚合物 (3) 裁断数毫米, 用 170℃ 热风加热干燥 30 分钟, 然后和实施例 1 同样地粉碎分级, 得到吸水性树脂粉末 (4)。结果如表 1 所示。

### 实施例 4

除了将上述实施例 3 中的超精制丙烯酸 (1) 换成由制造例 2 得到的原白头翁素含量 3ppm、糠醛含量 1ppm 的超精制丙烯酸 (2) 外, 同样进行碱处理以及制备单体水溶液。即, 与实施例 3 同样地使超精制丙烯酸 (2) 碱处理得到的丙烯酸钠水溶液 (4), 去离子水、超精制丙烯酸 (2)、交联剂溶解, 得到  
25 浓度 35 摩尔%, 中和率 75 摩尔%的单体水溶液 (4)。

接着与实施例 3 同样地对单体水溶液 (4) 进行聚合, 上述引发剂添加 1.5 分钟后聚合反应开始 (诱导时间 1.5 分钟), 将所得的含水凝胶状聚合物 (4)  
30

与实施例 (3) 同样地裁断, 干燥, 粉碎和分级, 得到吸水性树脂粉末 (4)。结果如表 1 所示。

#### 实施例 5

5 除了将上述实施例 3 中的超精制丙烯酸 (1) 换成由制造例 3 所得的原白头翁素含量 9ppm、糠醛含量 1ppm 的超精制丙烯酸 (3) 外, 同样进行碱处理以及制备单体水溶液。即, 与实施例 3 同样地使超精制丙烯酸 (3) 碱处理得到的丙烯酸钠水溶液 (5)、去离子水、超精制丙烯酸 (3)、交联剂溶解, 得到浓度 35 摩尔%, 中和率 75 摩尔%的单体水溶液 (5)。

10 接着与实施例 3 同样地对单体水溶液 (5) 进行聚合, 上述引发剂添加 1.5 分钟后聚合反应开始 (诱导时间 1.5 分钟) 将所得的含水凝胶状聚合物 (5) 与实施例 3 同样地裁断, 干燥, 粉碎和分级, 得到吸水性树脂粉末 (5)。结果如表 1 所示。

#### 15 比较例 3

除了将上述实施例 3 中的超精制丙烯酸 (1) 换成由比较制造例 3 得到的原白头翁素含量 17ppm、糠醛含量 1ppm 的精制丙烯酸 (6) 外, 同样进行碱处理以及制备单体水溶液。即, 与实施例 4 同样地使精制丙烯酸 (6) 碱处理得到的比较丙烯酸钠水溶液 (3)、去离子水、精制丙烯酸 (6)、交联剂溶解, 20 得到浓度 35 摩尔%, 中和率 75 摩尔%的比较单体水溶液 (3)。

接着与实施例 3 同样地对单体水溶液 (3) 进行聚合, 上述引发剂添加 1.5 分钟后聚合反应开始 (诱导时间 1.5 分钟), 将所得的比较含水凝胶状交联聚合物 (3) 与实施例 3 同样地裁断、干燥、粉碎和分级、得到比较吸水性树脂 (3)。如表 1 所示。

25

#### 比较例 4

将实施例 5 中原白头翁素含量 17ppm、糠醛含量 1ppm 的精制丙烯酸 (6) 的苛性钠碱处理换成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  碱处理。用这样碱处理得到的比较丙烯酸水溶液 (4) 与实施例 4 同样地溶解超精制丙烯酸 (2) 和交联剂、得到浓度 35 重量%、30 中和率 75 摩尔%的比较单体水溶液 (4)。接着与实施例 3 同样地添加聚合引发剂水溶液, 但聚合反应未开始。

## 比较例 5

对实施例 5 中原白头翁素含量 17ppm、糠醛含量 1ppm 的精制丙烯酸 (6) 不进行碱处理, 以未中和状态直接用于聚合, 得到含交联剂 0.05 摩尔%、中和率 0 摩尔%、浓度 35% 重量的比较单体水溶液 (5)。接着与实施例 3 同样地  
5 添加聚合引发剂水溶液, 但聚合反应未开始。

## 实施例 6

除了将比较例 5 中含原白头翁素 17ppm、糠醛 1ppm 的丙烯酸 (6) 换成含原白头翁素 3ppm、糠醛 1ppm 的丙烯酸 (2) 以外, 与比较例 5 同样进行操作,  
10 得到含交联剂 0.05 摩尔%、中和率 0 摩尔%、浓度 35 重量%的单体水溶液 (6)。接着, 与实施例 3 相同, 使交联剂溶解后, 与实施例 3 同样地添加聚合引发剂水溶液, 6.5 分钟后聚合反应开始、需要 47 分钟到达峰值。将所得的含水凝胶状交联聚合物 (6) 裁断成 1mm 长、进一步与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末混合为 75 摩尔%  
15 中和后, 再与实施例 3 同样地干燥、粉碎、分级, 得到吸水性树脂粉末 (6)。

表 1

	聚合反应容器	原白头翁素含量 (ppm)	聚合反应高峰		无负荷下吸水倍数 (克/克)	水可溶性成份 (重量%)	残留单体 (ppm)
			时间 (分钟)	温度 (°C)			
实施例 1	捏和机	1	23	78	33	5	280
比较例 1	捏和机	30	27	80	33	7	470
实施例 2	捏和机	3	8	96	34	6	120
比较例 2	捏和机	13	12	102	34	8	160
实施例 3	圆筒容器	1	16	98	51	22	160
实施例 4	圆筒容器	3	18	103	53	25	480
实施例 5	圆筒容器	9	24	98	55	26	620
比较例 3	圆筒容器	17	29	93	56	28	760
比较例 4	圆筒容器	17	弱碱处理/聚合不发生				
比较例 5	圆筒容器	(未中和) 17	无碱处理/聚合不发生				
实施例 6	圆筒容器	(未中和) 3	47	104	54	10	980

根据表 1 在同样聚合条件下的实施例 3-5 以及比较例 3-5 可看出, 随着原白头翁素含量从 1ppm 增加到 17ppm, 聚合时间(至峰值出现的时间)延长了, 残留的单体量也增加了, 不仅如此, 与吸水倍数有若干增加相比, 水可溶性成份大大增加, 相对说来物理性能变差。又比较比较例 3-5 和实施例 2 与实施例 6 可以看出, 即使丙烯酸相同, 经过碱处理, 特别是强碱处理, 聚合性能可极大地得到改善。

表 1 中也记录了实施例和比较例中为得到吸水性树脂而聚合时达到聚合峰值温度的时间。如该结果所见, 用原白头翁素含量超过 10ppm 的丙烯酸盐进行聚合时, 聚合延迟发生, 聚合峰值温度也见上升, 聚合的控制也困难。

表 1 中有关物理性能和特性的测定方法如下。

#### 无负荷下吸水倍数

将 0.2 克吸水性树脂粉末均匀加入无纺布袋 (60×60mm) 内, 浸在 0.9 重量%的 NaCl 水溶液(生理食盐水)中。60 分钟后取出袋子放入离心机内, 于 250G (250×9.8ms<sup>-2</sup> 离心加速度)下离心 3 分钟将水甩干后, 测定袋的重量 W1(克)。不用吸水性树脂粉末进行同样的操作, 求出此时的袋重 W0(克), 按照下式算出无负荷下的吸水倍数(克/克)。

$$\text{无负荷下的吸水倍数(克/克)} = \frac{[W1(\text{克}) - W0(\text{克})]}{[\text{吸水性树脂粉末量}(\text{克})]}$$

#### 水可溶性成份量及残留单体量

将 0.50 克吸水性树脂粉末分散在 1000 克去离子水中, 用电磁搅拌器摘抄 3 小时后用滤纸分离过滤膨润的凝胶。此时所得的滤液含有从吸水性树脂中溶出的水溶性聚合物(聚丙烯酸钠)。将所得的滤液 50 克放在 100ml 烧杯中, 往该滤液中添加 0.1N NaOH 水溶液 1ml, N/200 乙二醇一甲醚聚氨基葡萄糖水溶液 10ml 以及 0.1 重量%甲苯胺蓝水溶液 4 滴。这样通过胶态滴定求出吸水性树脂粉末中的水可溶性成份(水溶性聚合物)的量(对吸水性树脂的重量百分数)。

另一种方法是将搅拌 2 小时后的吸水性树脂粉末的滤液用液相色谱作紫外分析, 也可求出吸水性树脂中残留的单体数量(残留的丙烯酸)(ppm/对吸水性树脂粉末)。

以下对经表面交联处理过的吸水性树脂粉末, 也来看一下性能的评价。

### 实施例 7

对于实施例 2 得到的吸水性树脂粉末 (2) 500 克, 将由 1,4-丁二醇/丙二醇/水/异丙醇 = 0.32/0.50/2.73/0.45 (重量%/对吸水性树脂粉末) 构成的交  
5 联剂水溶液与树脂粉末 (2) 混合, 在 210℃ 的油浴中加热搅拌 45 分钟, 得到吸水性树脂粉末 (7)。

### 比较例 6

用比较例 2 所得的比较吸水性树脂粉末 (2), 与实施例 7 同样进行表面  
10 交联处理, 得到比较吸水性树脂粉末 (6)。

### 实施例 8

将乙二醇二缩水甘油醚 0.03/丙二醇 3/水 1 (重量%/对吸水性树脂粉末) 的混合液用喷雾法加到 500 克的实施例 1 所得吸水性树脂粉末 (1) 中, 在油  
15 浴中加热搅拌 30 分钟得到吸水性树脂粉末 (8)。

### 比较例 7

用比较例 1 所得的吸水性树脂粉末 (1) 进行与实施例 8 同样的操作, 得  
20 到比较吸水性树脂粉末 (7)。结果如表 2 所示。

### 实施例 9

将乙二醇二缩水甘油醚 0.03/丙二醇 3/水 1 (重量%/对吸水性树脂粉末) 的混合液用喷雾法加到 500 克的实施例 3 所得吸水性树脂粉末 (3) 中, 在油  
25 浴中加热搅拌 35 分钟, 得到吸水性树脂粉末 (9)。

### 比较例 8

用比较例 3 得到的比较吸水性树脂粉末 (3) 进行与实施例 9 同样的操作, 得到比较吸水性树脂粉末 (8)。又与吸水性树脂粉末 (2) 比较, 比较吸水性树脂粉末 (3) 混合时凝集和粘附在混合机上多。结果如表 2 所示。

30 上述各吸水性树脂粉末无负荷下的吸水倍数、加压下的吸水倍数以及加压下的液体通过量的测定结果如表 2 所示。

表 2

	表面交联过的吸水性树脂粉末	无负荷下吸水倍数(克/克)	加压下吸水倍数(克/克) (4.90kPa/ 1.96kPa)	加压下液体通过量(克)
实施例 7	吸水性树脂粉末(7)	26	24/26	525
比较例 6	比较吸水性树脂(6)	26	24/26	465
实施例 8	吸水性树脂粉末(8)	26	24/26	—
比较例 7	比较吸水性树脂粉末(7)	26	23/25	—
实施例 9	吸水性树脂粉末(9)	42	25/38	—
比较例 8	吸水性树脂粉末(8)	40	22/35	—
实施例 16	吸水性树脂粉末(16)	43	25/38	—

如表 2 所示, 本发明的吸水性树脂与比较例 6 吸水性树脂相比, 既使都进行了表面交联, 吸收倍数也都在同一程度上, 但加压下流体通过量从 465 克飞跃地提高到 525 克, 是吸水特性好的树脂。即可看出因为本发明实施例 7 的吸收性树脂的水可溶性成份大大减少, 表明取得了高的表面交联效果。

有关表 2 中的测定方法如下所述。

加压下吸水倍数

按照欧洲专利第 885917 号及第 811636 号, 美国专利 6207772B 各实施例所公布的方法, 即如下所述, 在  $50\text{g}/\text{cm}^2$  (约 4.90kPa) 和  $20\text{g}/\text{cm}^2$  (约 1.96kPa) 下测定吸水性树脂粉末对生理食盐水的加压下吸水倍数。

给 0.900 克吸水性树脂粉末施加均匀的负荷  $50\text{g}/\text{cm}^2$  (约 4.90kPa) 或  $20\text{g}/\text{cm}^2$  (约 1.96kPa), 在此状态下经过 60 分钟后用天平测定吸水性树脂粉末吸收了的生理食盐水重量  $W_2$  (克)。根据下式由上述重量  $W_2$  算出加压下的吸水倍数 (克/克)。

$$\text{加压下吸水倍数 (克/克)} = \frac{W_2 \text{ (克)}}{\text{吸水性树脂粉末重量 (克)}}$$

加压下流体通过量

向图 1 所示测定装置的池 41 中加入 0.900 克吸水性树脂粉末, 用人造尿

(1)膨润之,在 0.3psi(约 2.07kPa)加压下,测定 10 分钟内通过此膨润了的凝胶 44(主要是颗粒之间)的 0.69%重量 NaCl 水溶液 33 的量,把它作为加压下流体通过量(克)。

人造尿(1)由  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.25 克,  $\text{KCl}$  2.0 克,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.50 克,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2.0 克,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  0.85 克,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  0.15 克和纯水 94.25 克组成。

在上述测定装置中,玻璃管 32 插入罐 31 中,该玻璃管 32 的下端的位置要能维持在比池 41 中膨润凝胶 44 的底部高 5cm。液体 33 通过带旋塞的 L 形管 34 进入池 41 中。在池 41 的下方配置有天平 49,天平上有收集通过了膨润凝胶 44 的液体的容器 48。池 41 的内径为 6cm,底部由 No. 400 不锈钢丝网 42 (网孔  $38\mu\text{m}$ ) 构成。为了液体 33 通过,在活塞 46 的挤压部位有很大的孔 47,在孔 47 的下面设有穿透性良好的过滤器 45,但吸水性树脂粉末或其膨润的凝胶不会钻进去。池 41 置于平台 43 上,平台 43 与池 41 的接触面由不会妨碍液体通过的不锈钢丝网构成。

打开旋塞 35 后,用天平 49 读取 10 分钟内流过的液体量(克),作为加压下的液体通过量(克)。

当然,加压下液体通过量(克)越多,表示该吸水性树脂在尿布中也有高的液体通过性能,泄漏少,起了优秀吸水性树脂的作用,适合于聚合物浓度高的尿布。

## 20 实施例 10

用糠醛含量 230ppm 的精制丙烯酸(7)进行强碱处理。即相对于 208.33 克 48%重量的苛性钠和 246.8 克去离子水组成的水溶液,在空气气氛中、冷却下滴加 180 克的含糠醛 230ppm 的丙烯酸(7),将液体温度保持在  $20\sim 30^\circ\text{C}$ ,进行中和率 100 摩尔%的丙烯酸碱处理。将经这样碱处理得到的丙烯酸钠水溶液(10)(溶氧量 6ppm)228.77 克、超精制丙烯酸(1)21.62 克、去离子水 51.06 克以及交联剂聚二丙烯酸乙二醇酯(平均  $n=8$ )0.05 摩尔%溶解,得到浓度 35 重量%、中和率 75 摩尔%的单体水溶液(10)。

接着,将单体水溶液(10)与实施例 3-8 同样地进行聚合,添加上述引发剂 1.5 分钟后聚合反应开始(诱导时间 0.5 分钟),与实施例 3 同样地将所得的含水凝胶状交联聚合物(10)裁断、干燥、粉碎、分级,得到吸水性树脂粉末(10)。结果如表 3 所示。



### 实施例 11

将实施例 10 中碱处理的丙烯酸用量从 180 克变成 171.36 克，在 20~30℃进行中和率 105 摩尔%的丙烯酸的强碱处理。在这样得到的水和比率 105 摩尔%的丙烯酸钠水溶液中加入制造例 1 的超精制丙烯酸 (1) 8.64 克，得到 37.5 重量%、中和率 100 摩尔%的丙烯酸钠水溶液 (11)。

接着，用丙烯酸钠水溶液 (11) 与实施例 10 同样地得到单体水溶液 (11)，再把单体水溶液 (11) 与实施例 10 同样地进行聚合得到含水凝胶状交联聚合物 (11)，同样把它裁断，干燥、粉碎、分级，得到吸水性树脂粉末 (11)。残留单体量 960ppm，结果如表 3 所示。

10

### 实施例 12

将实施例 11 得到的中和率 105%摩尔的丙烯酸钠水溶液 (溶氧量 6ppm) 进一步在室温下搅拌熟成 16 个小时，再用碱处理 16 个小时。

向这样得到的中和率 105 摩尔%的丙烯酸钠水溶液中加入制造例 (1) 的超精制丙烯酸 (1) 8.64 克，得到中和率 100 摩尔%的丙烯酸钠水溶液 (12)。接着与实施例同样地得到单体水溶液 (12)，再经同样的聚合得到含水凝胶状交联聚合物 (12)，同样交它裁断、干燥、粉碎、干燥，得到吸水性树脂粉末 (12)。结果如表 3 所示。

20

### 实施例 13

将实施例 11 中的强碱处理温度从 20~30℃改为液温 40~50℃。向这样得到的中和率 105 摩尔%的丙烯酸钠水溶液中加入制造例 1 的超精制丙烯酸 (1) 8.64 克，得到中和率 100 摩尔%的丙烯酸钠水溶液 (13)。接着与实施例 11—12 同样地得到单体水溶液 (13)，再同样地进行聚合得到含水凝胶状交联聚合物 (13)，同样地裁断、干燥、粉碎、分级，得到吸水性树脂粉末 (13)。结果如表 3 所示。

25

### 实施例 14

将实施例 13 中的强碱处理温度从 20~30℃改为液温 40~50℃，再在室温下搅拌熟成 16 小时。向这样得到的中和率 105 摩尔%的丙烯酸钠水溶液中加入制造例 1 的超精制丙烯酸 (1) 8.64 克，得到中和率 100%摩尔的丙烯酸

钠水溶液(14)。接着,与实施例 11-13 同样地得到单体水溶液(14),再同样地进行聚合,得到含水凝胶状交联聚合物(14),同样地裁断、干燥、粉碎、分级,得到吸水性树脂粉末(14)。残留单体量 740ppm,结果如表 3 所示。

#### 5 实施例 15

将实施例 12 中的室温下搅拌 16 个小时熟成换成 50℃下熟成 16 小时。向经 50℃16 小时碱处理得到的中和率 105 摩尔%的丙烯酸钠水溶液加入制造例 1 的超精制丙烯酸(1) 8.64 克,得到中和率 100 摩尔%的丙烯酸钠水溶液(15)。接着与实施例 11-14 同样地得到单体水溶液(15),再同样地进行聚合,得到  
10 含水凝胶状交联聚合物(15),同样地裁断、干燥、粉碎、分级,得到吸水性树脂粉末(15)。残留单体量 460ppm,结果如表 3 所示。

#### 比较例 9

将实施例 10 中含糠醛 230ppm 的丙烯酸不经过碱处理,对中和率 0 摩尔%、  
15 浓度 29 重量%(与实施例 10 同样的摩尔浓度)的比较单体水溶液(9)同样地进行聚合,过了 5 分钟以上聚合反应才开始,需要 3 个多小时才能看到聚合的高峰。

#### 比较例 10

20 将实施例 10 中 48 重量%苛性钠换成碳酸钠,对糠醛含量 230ppm 的丙烯酸同样地进行碱处理,对中和率比 75 摩尔%、浓度 35 重量%的比较单体水溶液(10)同样地进行聚合,过了 5 分钟以上聚合反应才开始,需要 3 个多小时才能看到聚合的高峰。

#### 25 实施例 16

在实施例 14 所得的吸水性树脂粉末(14) 500 克中喷雾添加由乙二醇二缩水甘油醚 0.1/丙二醇 3/水 1(重量%/对吸水性树脂粉末)组成的混合液,油浴中加热搅拌 30 分钟,得到吸水性树脂粉末(16)。如表 2 所示。

表 3

	强碱处理 时间(分钟)	聚合反应高峰 /温度(°C)	无负荷下 吸水倍数 (克/克)	水可溶 性成份 (重量%)	树脂 颜色
实施例 10	100 摩尔%*20-30°C	145/83	48	12	黄色
实施例 11	105 摩尔%*20-30°C	140/70	44	12	黄色
实施例 12	105 摩尔%*20-30°C+室温 16 小时	75/87	52	18	黄色
实施例 13	105 摩尔%*40-50°C	40/95	55	23	淡黄色
实施例 14	105 摩尔%*40-50°C+室温 16 小时	37/99	55	23	淡黄色
实施例 15	105 摩尔%*40-50°C+50°C16 小时	22/104	57	24	淡黄色
比较例 9	无	聚合开始在 5 分钟以上			
比较例 10	弱碱处理	聚合开始在 5 分钟以上			

由表 3 可知, 含糠醛 230ppm 的丙烯酸不进行碱处理时, 聚合反应进行得非常缓慢, 不适于生产 (比较例 9 和 10)。

- 5 与此相反, 进行强碱处理的实施例 10 至 15, 一分钟左右的时间聚合反应就进行了 (实施例 10 花 145 分钟至高峰)。提高强碱处理的温度及中和率、延长强碱处理的时间, 聚合时间大大缩短 (实施例 14 为 37 分钟/实施例 15 为 22 分钟), 且残留单体量也降低了, 实施例 15 显示的结果几乎与醛类成份含量 10ppm 以下的丙烯酸有同样程度的聚合性能。而且, 强碱处理的实施
- 10 例 10-15, 吸水倍数提高, 且所得的吸水性树脂的着色也得以改善, 表面交联后的物理性能如表 2 所示是优秀的。

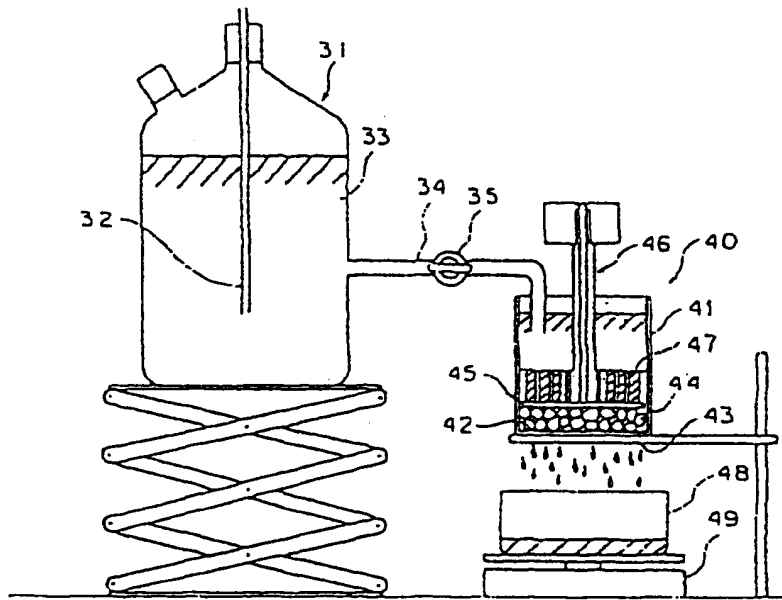


图 1