



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90100395.6

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C08J 3/00

[43] 公开日 1990年8月8日

[22] 申请日 90.1.24

[30] 优先权

[32]89.1.24 [33]US [31]304,616

[71] 申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 伊娃 F·泰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部

代理人 张元忠

A61L 15/22

说明书页数: 9

附图页数: 5

[54] 发明名称 比无缔合的水膨胀聚合物具有更高水合速率的水膨胀聚合物的聚集体

### [57] 摘要

具有高吸收效率、不发生胶粘的水膨胀聚合物细粉的聚集体的制备方法是: 将可水膨胀聚合物颗粒悬浮于一种惰性疏水性液体中, 并向颗粒中缓慢加入一种水溶液, 该水溶液可以是水或一种水溶液或是水溶性单体和氧化硅或类似于氧化硅化合物的混合物。

5212

# 权 利 要 求 书

---

1.一种具有改进水合速率和吸水性能的水膨胀聚合物颗粒聚集体的制备方法，包括：(a) 将水膨胀聚合物颗粒悬浮于惰性疏水性液体中；和(b) 在聚合反应条件下，向颗粒中缓慢加一种水溶液或混合物，生成所述的聚合物聚集体。

权利要求1的方法，其中水溶液包括一种选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸或异巴豆酸的烯属不饱和羧酸单体。

2.权利要求2的方法，其中水溶液还包括一种交联单体，交联单体选自：1,2-亚乙基二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、三甲醇丙烷、季戊四醇的二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯；三甲醇丙烷、季戊四醇的三丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯；季戊四醇的四丙烯酸酯或四甲基丙烯酸酯；N,N'-亚甲基-双-丙烯酰胺；N,N'-亚甲基-双-甲基丙烯酰胺；或异氰脲酸的三烯丙基酯。

3.权利要求1的方法，其中惰性液体是卤代烃或其中含有4~15个碳原子的液烃。

4.权利要求4的方法，其中所述液体是全氯乙烯或二氯甲烷。

5.权利要求2的方法，其中液烃是芳香烃、脂肪烃或其混合物。

6.权利要求2的方法，其中水溶液中还包含具有疏水性的颗粒材料。

7.权利要求7的方法，其中颗粒材料是疏水性二氧化硅。

9. 权利要求2的方法，其中烯属不饱和羧酸单体以15~45% (重量) (基于水溶液总重量) 量存在。

10. 权利要求1的方法，其中步骤(b)中的水溶液是(i)至少一种可与水膨胀聚合物聚合的烯属不饱和羧酸和(ii)一种无定形的分散于油的基本水不溶的颗粒材料。

11. 水膨胀聚合物的聚集体，所述的聚集体具有改进的水合速率和吸水性能，特征在于，水膨胀聚合物颗粒以可为吸收水分提供空间的无规堆积形式与其它水膨胀聚合物颗粒缔合，形成松散的水膨胀聚合物的颗粒团。

12. 权利要求11的聚集体，其中聚集体是由无缔合粒径为20-400目(841-37微米)的水膨胀聚合物颗粒组成的，并且水膨胀聚合物颗粒的聚集体的尺寸为300~3000微米。

13. 权利要求11的聚集体的使用方法，包括：将所述聚集体与纤维材料组合；并且将所述的组合体制造成吸水制品。

14. 包括权利要求11聚集体的制品。

15. 一种吸收制品，包括：

(a) 50~98% (重量) (基于所述制品重) 的亲水性纤维材料；

和

(b) 50~2% (重量) (基于所述制品重) 的水膨胀聚合物的聚集体，所述聚集体的制备方法是(i) 将所述聚合物颗粒悬浮于一种惰性的疏水性液体中，(ii) 在聚合反应条件下，向所述悬浮液中缓慢加入一种水溶液或混合物，其中水溶液或混合物由可与水膨胀聚合物聚合的一种烯属不饱和羧酸和一种无定形的分散于油的基本不

溶于水的颗粒材料组成, 和(iii) 干燥所述聚集体。

比无缔合的水膨胀聚合物具  
有更高水合速率的水膨胀聚合物的聚集体

众所周知，水膨胀聚合物适宜作尿布和各种需要吸收水分的其它装置。在生产这种聚合物的过程中，通常产生多种尺寸的颗粒。小于170目(88微米)的粒度很小的颗粒不如较大聚合物颗粒那样理想地吸收水分。这些细粉通常从所需较大的颗粒中分离并弃去。据信，较细颗粒的问题是胶粘，因为颗粒密集堆积和聚合物体的表面胶凝化，含水溶液难以进入聚合物。

因此，理想的是创造一种方法使这种细颗粒能循环使用或者使其成型为适宜的吸收水分的聚合物颗粒而不被弃掉。

本发明是具有改进水合速率和吸收性能的水膨胀聚合物的聚集体的制备方法，该方法包括(a)将聚合物颗粒悬浮于惰性疏水性液体中，和(b)在聚合反应条件下，向颗粒中缓慢加入含水溶液或混合物，生成所说的聚合物聚集体。

理想的是，将颗粒粘结成聚集体的含水溶液或混合物包括(i)至少一种可与水膨胀聚合物聚合的烯属不饱和羧酸和(ii)一种无定形的、可油分散的、基本不溶于水的颗粒材料。

视情况而定，可以选择包括附加步骤(c)干燥聚集体和(d)粉碎聚集体。

本发明也包括水膨胀聚合物的聚集体，所说聚集体具有改进的水合速率和吸收性能，其特征是：水膨胀聚合物颗粒以可为吸收水

分提供空间的无规堆积形式与另一种水膨胀聚合物缔合。本发明中的术语“聚集体”意指松散的水膨胀聚合物的颗粒团。由于有多种渗透通道，接触的含水溶液能够进入所说的聚合物并且被其吸收。

本发明的聚集体典型地是由水膨胀聚合物颗粒组成的，所说的颗粒具有宽的无缔合粒度范围：20目(841微米)至400目(37微米)。水膨胀聚合物颗粒以可为吸收水分提供空间的无规堆积形式结合到其他水膨胀聚合物颗粒上进行缔合或聚集。所说聚集体的粒度为300微米至3000微米。

本发明也涉及由水膨胀聚合物聚集体构成的吸收材料，形成的方法是(i)将无缔合聚合物颗粒悬浮于一种惰性疏水性溶液中，(ii)在聚合反应条件下，向颗粒中缓慢加一种溶液或混合物，该溶液或混合物包括至少一种可与无缔合水膨胀聚合物聚合的烯属不饱和羧酸和一种无定形、分散于油、基本不溶于水的颗粒材料和(iii)干燥所述的聚集体。

附图通过无缔合颗粒和所述颗粒的聚集体的配对显微照片说明了本发明。本发明由如图2、4、6、8和10所示的聚集体代表。图1、3、5、7和9描述无缔合的颗粒，不是本发明的照片。图1是无缔合的水膨胀聚合物颗粒的照片，颗粒的粒度为325目(44微米)和更小；图2是粒度为325目(44微米)和更小的无缔合颗粒的聚集体的照片。图3是具有各种尺寸无缔合颗粒的照片；图4是这些具有不同尺寸无缔合颗粒的聚集体的照片。图5是粒度为170~325目(88~44微米)的无缔合聚合物颗粒的照片，图6是粒度为170~325目(88~44微米)的无缔合颗粒的聚集体的照

片。图7是粒度为100~170目(149~88微米)的无缔合聚合物颗粒的照片；图8是粒度为100~170目(149~88微米)的无缔合聚合物颗粒的聚集体的照片。图9是粒度为50~100目(297~149微米)的无缔合聚合物颗粒的照片；图10是粒度为50~100目(297~149微米)的无缔合聚合物颗粒的聚集体的照片。

#### A. 水膨胀聚合物颗粒

适于本发明的水膨胀或轻度交联的亲水性聚合物颗粒可以是能够吸收大量液体的任何已知的亲水性聚合物。这些聚合物的例子包括在U. S. 4,833,222；3,997,484；3,926,891；3,935,099；4,090,013和4,190,562中披露的聚合物。这些亲水性聚合物是从溶于水的 $\alpha$ ， $\beta$ -乙烯不饱和单体(如一元羧酸和多元羧酸)和丙烯酰胺及其衍生物出发制备的。

能够聚合生成本发明水膨胀聚合物的水溶单体包括在U. S. 4,833,222中所列那些单体。这种单体的例子包括 $\alpha$ ， $\beta$ -乙烯不饱和单体的一元羧酸和多元羧酸。

#### B. 聚集体

最容易掺合成本发明聚集体的水膨胀或轻度交联的亲水性聚合物颗粒是那些粒度小于400目(37微米)，最好是170~400目(88~37微米)的无缔合颗粒。当这些聚合物颗粒与含水液体接触时，这些无缔合颗粒可发生胶粘。据认为，当聚合物颗粒小而细时会发生胶粘，引起无缔合颗粒体的紧密堆积。据认为，聚合物体颗粒压实到如此程度，使当其与含水液体接触时在聚合物体表面上发生膨胀和胶凝，胶粘使含水液体不能够自由地在颗粒之间流动从而被吸

收。当掺合成本发明聚集体时，这些相同的无缔合颗粒不具备胶粘性。

水膨胀聚合物的聚集体是由水膨胀聚合物颗粒组成的，水膨胀聚合物颗粒以可为吸收水分提供空间的无规堆积形式结合到其他水膨胀聚合物颗粒上发生缔合。图2、4、6、8，和10展示了在此被描述为“可为吸收水分提供空间的无规堆积形式”的聚合物颗粒堆积形式。这些图片说明，这些聚集体的颗粒以无规的空间分布结合在一起，从而更有效地吸收水分。

### C. 水溶液

水溶液可以是(a)水或者是(b)分散于水中的烯属不饱和单体。如果水溶液包括烯属不饱和羧酸单体，那么该单体应可与本发明的水膨胀聚合物聚合，包括所有上述溶于水的单体，尤其是丙烯酸，甲基丙烯酸，巴豆酸和异巴豆酸，及其碱金属盐和铵盐。合适的多元羧酸包括马来酸，富马酸和衣康酸。合适的丙烯酰胺衍生物包括甲基丙烯酰胺。优选单体包括丙烯酸和甲基丙烯酸和它们各自的盐形式如碱金属盐或铵盐。

根据需要可以向水溶液中加入交联单体。可以使用能够与水溶单体共聚的含有两个或多个乙烯基团的有机化合物。交联单体的例子包括1,2-亚乙基二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、1,4-二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、三甲醇丙烷和季戊四醇的二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯；三甲醇丙烷和季戊四醇的三丙烯酸酯或四甲基丙烯酸酯，N, N'-亚甲基-双-丙烯酰胺，N, N'-亚甲基-双-甲基丙烯酰胺和异氰脲酸三烯丙基酯等等。本发明的优选的



交联单体是三甲醇丙烷三丙烯酸酯。颗粒材料也可存在于水溶液中或下述的聚合物颗粒悬浮液中。

根据需要，在水溶液中可以存在少量其他水溶、不饱和单体如酸烷基酯单体，例如丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯。

#### D. 聚合物颗粒悬浮液

用以悬浮水膨胀聚合物颗粒和单体水溶液的惰性疏水性液体通常是在聚合反应条件下为液态的有机化合物。适用的液体包括烃类或取代烃类。优选的有机液体是卤代烃类如全氯乙烯，二氯甲烷等，以及每分子含有4~15个碳原子的液烃，包括芳香烃和脂肪烃及其混合物，例如苯，二甲苯，甲苯，矿物油，液蜡烃如煤油，石脑油等。在上述有机液体中，烃类较好，尤其以脂肪烃最好。

具有疏水性的颗粒材料是一种无定形的、在油中高度分散、粒度约为1微米和1亚微米、基本不溶于水的颗粒材料。典型地，颗粒材料的粒径范围在小于1微米至几微米之间。颗粒材料最好是疏水的二氧化硅，例如由氧化硅和聚二甲基二氯硅烷反应而提供的颗粒材料。其他适宜的颗粒材料包括疏水性粘土如用阳离子表面活性剂处理过的膨润土。一个疏水性粘土的例子是市售的Bentone<sup>®</sup> 34 (N. L. Industries)。

工艺：

制备本发明聚集体需要将吸水的聚合物颗粒悬浮于惰性的疏水性液体中。一般情况下，聚合物对液体的重量比不是至关重要的，但是在实际应用中，重量比最好在1:10至10:1范围内。

水溶液可以是水或者可以包括烯属不饱和单体。烯属不饱和单

体溶液典型地首先将单体分散在水中来制备的。单体可以被预先中和并且以盐或者以酸和盐的混合物形式存在，但是如果单体以酸形式存在，则应将溶液的 pH 调至 4~7 之间。单体的重量比典型地是 1:10 至 5:10 ( 单体/ 聚合物颗粒 )。单体对聚合物的重量比最好是 2:10，单体对水的重量比典型是 0:10，最好是 4:10。根据需要，水溶液 ( 有或者没有单体 ) 可以含有交联剂，整合剂和引发剂。因此，单体 ( 如果存在 ) 的总量，是基于溶液总重量的 15~45%。加入的交联剂的量是基于单体总重量的 0~5%。

无定形的、在油中高度分散、基本不溶于水的颗粒材料悬浮于惰性的疏水液体中。然后将水溶液或单体水溶液加到颗粒材料中形成具有水液滴或单体水液滴的悬浮液。然后将水悬浮液或单体水悬浮液缓慢加入悬浮的聚合物颗粒中，同时搅拌聚合物颗粒溶液并且实施聚合反应条件。取决于引发剂的种类，聚合反应温度在 10℃~100℃ 范围内。

生成的聚集体的尺寸取决于反应开始时的聚合物颗粒尺寸。但是，决定聚集体尺寸的主要因素是悬浮于惰性疏水性液体中并且加到悬浮的颗粒溶液中的水溶液或单体水溶液的液滴尺寸。液滴尺寸受存在于单体溶液中无定形，在油中高度分散，基本不溶于水的颗粒材料的数量控制。例如，如果液滴直径约为 50 微米，则可形成粒径约为 1000 微米的聚集体。如果颗粒以约 0.3~2% ( 基于聚合物总重 ) 比率存在，则可达到上述情况。

聚集体可从惰性液体中滤出，在烘箱中干燥并且粉碎成理想的尺寸。

通过将1.0g聚合物颗粒均匀地撒在中等尺寸塑料船( Fischer Catalog 500ct. #682-160-502 )的底部来测定聚合物颗粒聚集体的水合速率。将30g 0.9 %氯化钠倒在颗粒上面并且同时定时。水合速率就是聚合物吸收溶液并变成粘稠状所需要的时间。

### 实施例

以下实施例用以说明本发明。

### 实施例1

在一个1升反应器中, 将具有不同粒度分布的80g Drytech 聚合物( 多丙烯酸钠聚合物, 由Dow Chemical Company生产 ) 与300g Isopar M烃( 除臭煤油, 由Exxon提供 )混合。通过搅拌使分散体悬浮。单体相由以下溶液制备, 该溶液由12g 丙烯酸、0.05g 三甲醇丙烷三丙烯酸酯、0.05g 螯合剂、15.7g 水、12g 50%氢氧化钠溶液和0.1g叔丁基过氧化氢组成。该单体相以100g Isopar M烃和0.25g 疏水性锻制氧化硅( 以Aerosil<sup>®</sup> R-972商标由Degussa 销售 )的溶液液滴悬浮。在以600rpm恒速搅拌下, 在20℃下, 并在0.1 ~ 10.0ppm/分的二氧化硫流量下, 向反应器加单体相形成聚集体。然后通过过滤将聚集体从烃中分离出并在100℃的烘箱中干燥过夜。

通过将1.0g聚集体均匀地撒在中等尺寸的塑料船( Fischer Catalog 500 cl. #682-160-502 ) 上来测试本发明聚集体的水合速率。将30g 0.9 %氯化钠溶液倒在颗粒上并且同时定时。水合速率就是聚集体变成粘稠状所需时间。聚集体的水合速率为15~20秒, 没有明显的胶粘现象。具有不同颗粒尺寸分布的 Drytech

( The Dow Chemical Company ), 无聚结、聚合物细粉的比较例1 的水合速率大于10分钟, 有明显的胶粘。

利用下述方法测定吸收性能:

1. 使1.0g聚合物聚集体在30分钟内吸收200g 0.9 %氯化钠溶液至极限, 然后利用布氏漏斗和由吸气器抽空的滤瓶过滤, 来测定未被过滤膨胀能力( F F S C )。称量未被吸收和过滤的剩余的盐溶液并从初始的200g盐溶液减去得到未被过滤 膨胀能力值。

2. 通过用500g 0.9%氯化钠萃取1g聚合物吸收剂16小时来测定水溶聚合物含量。滤掉已膨胀的聚合物并用盐酸滴定滤液确定存在的水溶聚合物的含量。

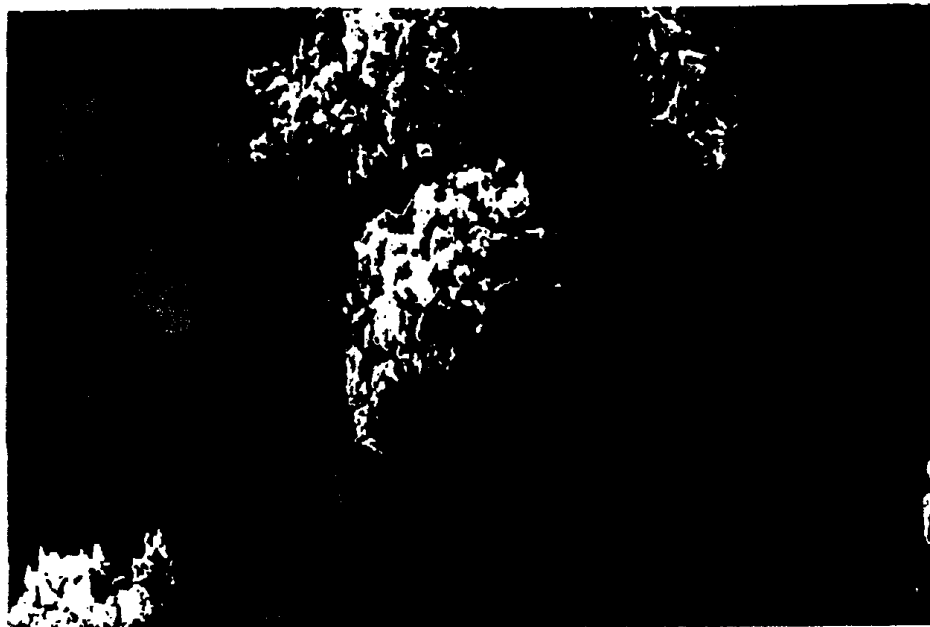
该例中的聚合物组合物聚集体的F F S C为26g/g, 水溶聚合物

含量为7 %。

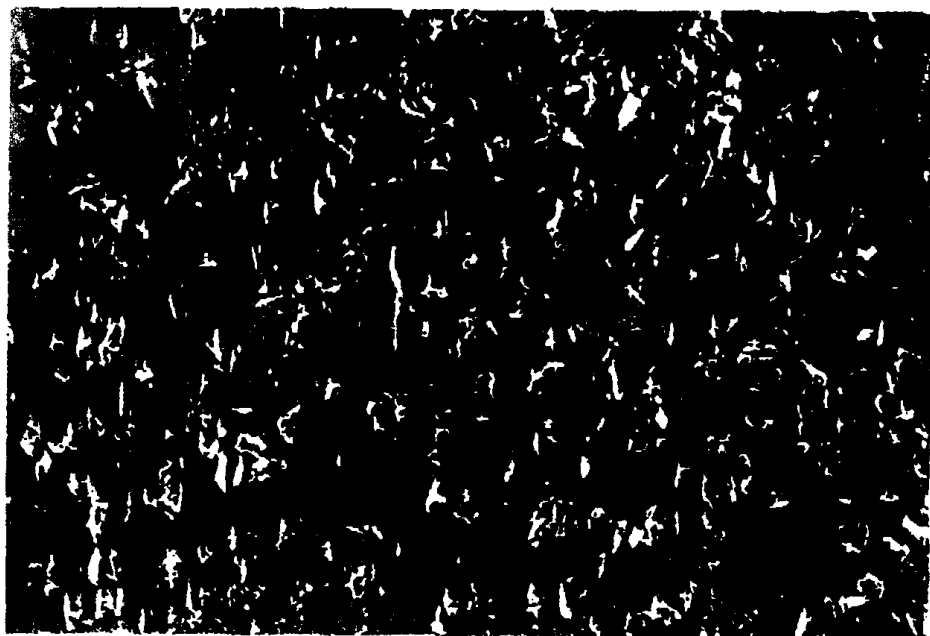
#### 实施例2

将粒度小于325目(44微米)的聚合物颗粒按实施例1相似方法缔合。按实施例1相同方法评定聚集体的水合速率、FFSC和水容量。实施例2聚集体的水合速率为15~20秒,没有明显的胶粘,FFSC为28以及水溶物含量为7。按比较例相同的方法,评定比较例2,比较例2由粒度小于325目(44微米)的无缔合聚合物颗粒组成。比较例2样品显示有胶粘现象。

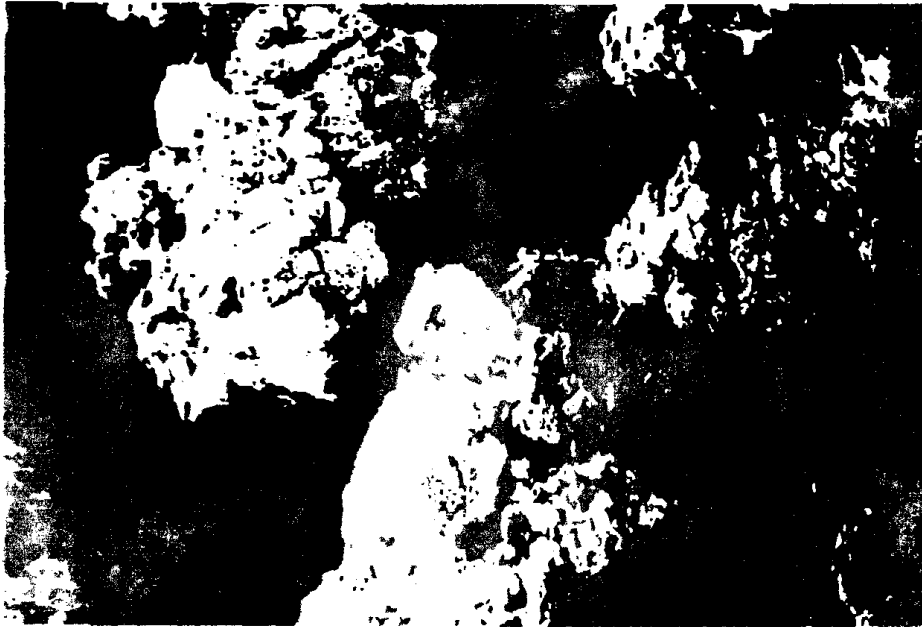
实施例2和比较例2说明,本发明的粒度小于325目(44微米)的颗粒聚集体,其水合速率为2~5秒,而具有相同目数的无缔合颗粒发生了不希望的胶粘。



2.  
图



1.  
图



4.  
W



5.  
W



9.6  
[initials]



9.5  
[initials]





2.  
[Symbol]



7.  
[Symbol]



图 10



图 9