

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96146715

C08F 220/04 (2006.01)

※申請日期：96.12.7

※IPC 分類：C08F 2/10 (=)

一、發明名稱：(中文/英文)

使用聚合物分散體生產之吸水聚合物結構

Water-Absorbing Polymer Structures Produced Using Polymer Dispersions

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

贏創德固賽有限責任公司 / EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 黑爾穆特 史提勒 / Helmut Stiller

2. 比爾吉特 伯恩 / Birgit Born

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國艾森瑞林豪瑟街 1-11 號

Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, GERMANY.

國籍：(中文/英文)

德國 / German

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 法蘭克 律克爾 / Loeker, Frank

2. 海因茲 布雷姆斯 / Bremus, Heinz

3. 瑞迪格 葛拉赫 / Gerlach, Ruediger

4. 史考特 J. 史密斯 / Smith, Scott J.

國籍：(中文/英文)

1. 2. 3. 德國 / German

4. 美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；2006.12.18；10 2006 060 156.4

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於生產吸水聚合物結構之方法，其包含以下步驟：

i) 提供單體水溶液，其包含：

-帶有酸性基團之可聚合、單烯地(monoethylenically)不飽和單體 ($\alpha 1$) 或其鹽，

-視情況單烯地不飽和單體 ($\alpha 2$)，其可與該單體 ($\alpha 1$) 聚合，及

-視情況交聯劑 ($\alpha 3$)；

ii) 使該單體水溶液進行自由基聚合以得到聚合物凝膠；

iii) 視情況粉碎該聚合物凝膠；

iv) 乾燥該視情況經粉碎之聚合物凝膠以得到吸水聚合物結構；

v) 視情況研磨及篩分該等吸水聚合物結構；及

vi) 使該等視情況經研磨及經篩分之吸水聚合物結構進行表面後交聯，

其中：

I) 在方法步驟 ii) 之前或方法步驟 ii) 期間、較佳在方法步驟 ii) 之前將熱塑性聚合物添加至該單體水溶液中，

II) 在方法步驟 ii) 之後及方法步驟 iv) 之前或方法步驟 iv) 期間、較佳在方法步驟 iv) 之前將熱塑性聚合物添加至該聚合物凝膠中，或

III) 在方法步驟 iv) 之後將熱塑性聚合物添加至該吸

水聚合物結構中。

本發明亦係關於可由此方法獲得之吸水聚合物結構，吸水聚合物結構，複合材料，用於生產複合材料之方法，可由此方法獲得之複合材料，諸如發泡體、成形物品、纖維、箔片、薄膜、電纜、密封材料、吸液衛生用品、供植物及真菌生長調節劑用之載體、封裝材料、土壤添加劑或建築材料之化學產品，吸水聚合物結構之用途及熱塑性聚合物之用途。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the production of water-absorbing polymer structures, comprising the process steps:

- i) provision of an aqueous monomer solution comprising
 - a polymerizable, monoethylenically unsaturated monomer ($\alpha 1$) carrying acid groups or a salt thereof,
 - optionally a monoethylenically unsaturated monomers ($\alpha 2$) which can be polymerized with the monomer ($\alpha 1$), and
 - optionally a crosslinking agent ($\alpha 3$),
- ii) free-radical polymerization of the aqueous monomer solution to give a polymer gel,
- iii) optionally comminution of the polymer gel,
- iv) drying of the optionally comminuted polymer gel to give water-absorbing polymer structures,
- v) optionally grinding and sieving of the water-absorbing polymer structures and

vi) surface post-crosslinking of the optionally ground and sieved water-absorbing polymer structures,

wherein

a thermoplastic polymer is added to

I) the aqueous monomer solution before process step ii) or during process step ii), preferably before process step ii),

II) the polymer gel after process step ii) and before process step iv) or during process step iv), preferably before process step iv), or

III) the water-absorbing polymer structure after process step iv).

The invention also relates to the water-absorbing polymer structures obtainable by this process water-absorbing polymer structures, a composite material, a process for the production of a composite material, the composite material obtainable by this process, chemical products, such as foams, shaped articles, fibres, foils, films, cables, sealing materials, liquid-absorbing hygiene articles, carriers for plant and fungal growth-regulating agents, packaging materials, soil additives or building materials, the use of water-absorbing polymer structures and the use of thermoplastic polymers.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於生產吸水聚合物結構之方法。本發明亦係關於可由此方法獲得之吸水聚合物結構，吸水聚合物結構，複合材料，用於生產複合材料之方法，可由此方法獲得之複合材料，諸如發泡體、成形物品、纖維、箔片、薄膜、電纜、密封材料、吸液衛生用品、供植物及真菌生長調節劑用之載體、封裝材料、土壤添加劑或建築材料之化學產品，吸水聚合物結構之用途及熱塑性聚合物之用途。

【先前技術】

超級吸附劑為水不溶性、經交聯聚合物，其能藉由溶脹及形成水凝膠而吸收大量水、含水液體、尤其體液（較佳為尿液或血液）且在壓力下保留此等物質。超級吸附劑較佳吸收其自身重量至少 100 倍之水。針對超級吸附劑之更多詳情揭示於「Modern Superabsorbent Polymer technology」，F. L. Euchholz, A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998 中。歸因於此等特徵特性，此等吸水聚合物主要併入諸如嬰兒尿布、失禁用產品或衛生棉之衛生用品中。

目前市售之超級吸附劑為基本上經交聯之聚丙烯酸或經交聯之澱粉-丙烯酸接枝聚合物，其中一些羧基經氫氧化鈉溶液或氫氧化鉀溶液中和。此等超級吸附劑可藉由在合適之交聯劑存在下使單體丙烯酸或其鹽經受自由基聚合來獲得。在此情形中，可使用各種聚合方法，諸如溶液聚合、

乳液聚合或懸浮液聚合。最終，由此等各種方法獲得具有在 150 至 850 μm 範圍內之粒徑的呈微粒形式之吸水聚合物，且接著將其併入衛生用品中。

為改良此等吸水聚合物粒子之吸收性及可溶脹性，已描述諸多方法，其中聚合物粒子之表面經改質。因此（例如）自 DE 40 20 780 C1 獲知，使吸水聚合物粒子與可與該等聚合物粒子之羧基反應之碳酸伸烷二酯反應。以此方式實現之表面後交聯使得在壓力作用下聚合物吸收增加。

除聚合物物品[原文如此]與活性化合物之反應以外，諸多方法亦描述於先前技術中，以該等方法，吸水聚合物粒子之特性、尤其其滲透性可由具有無機或有機精細粒子之塗層而達成。

因此，DE 35 03 458 A1 描述超級吸附劑粒子之吸收能力、吸收速率及凝膠強度可藉由在後交聯劑存在下施加諸如二氧化矽之惰性無機粉末材料來改良。

為降低吸濕性且由此減少聚合物粒子結塊，EP 0 388 120 A1 提出用高純度二氧化矽之多孔粉末塗佈聚合物粒子，該粉末具有 0.1 至 30 μm 之平均粒度及 500 m^2/g 之比表面積。

然而，用於隨後改質之所有此等方法均具有導致精細粒子以粉塵形式釋放之共同特徵，此等精細粒子係由機械應力形成，諸如由吸水聚合物粒子之氣動輸送及隨之而得之磨損而形成。除相關粉塵污染以外，使用無機精細粒子對吸水聚合物結構進行表面改質之另一缺陷在於：若（尤

其) 在表面交聯期間使用此等無機精細粒子，則後交聯反應之電流吸收可相當高。

【發明內容】

本發明係基於克服先前技術所顯現之缺陷的目的。

詳言之，本發明係基於提供吸水聚合物結構之目的，該等吸水聚合物結構顯示相當低的粉塵形成且此外可在衛生用品中甚至以高濃度使用，而無所謂的「凝膠封閉」現象發生。此外，吸水聚合物結構應儘可能容易地在用於生產衛生用品之裝置中計量。

本發明亦係基於提供用於生產具有上述特性之吸水聚合物結構之方法的目的，該方法亦可在不使用細粉狀無機粒子之情況下進行。

由用於生產吸水聚合物結構之方法對達成上述目的作出貢獻，該方法包含以下方法步驟：

i) 提供單體水溶液，其含有：

-帶有酸性基團之可聚合、單烯地不飽和單體 ($\alpha 1$) 或其鹽，或含有質子化或季銨化氮之可聚合、單烯地不飽和單體，或此等單體之混合物，帶有酸性基團之可聚合、單烯地不飽和單體尤其較佳且丙烯酸為最佳，

-視情況單烯地不飽和單體 ($\alpha 2$)，其可與單體 ($\alpha 1$) 聚合，及

-視情況交聯劑 ($\alpha 3$)；

ii) 使單體水溶液進行自由基聚合以得到聚合物凝膠；

iii) 視情況粉碎該聚合物凝膠；

iv) 乾燥該視情況經粉碎之聚合物凝膠以得到吸水聚合物結構；

v) 視情況研磨及篩分該等吸水聚合物結構；及

vi) 使該等視情況經研磨及經篩分之吸水聚合物結構進行表面後交聯，

其中

I) 在方法步驟 ii) 之前或方法步驟 ii) 期間、較佳在方法步驟 ii) 之前將熱塑性聚合物添加至單體水溶液中，

II) 在方法步驟 ii) 之後及方法步驟 iv) 之前或方法步驟 iv) 期間、較佳在方法步驟 iv) 之前將熱塑性聚合物添加至聚合物凝膠中，或

III) 在方法步驟 iv) 之後將熱塑性聚合物添加至吸水聚合物結構中。

根據本發明為較佳之聚合物結構為纖維、發泡體或粒子，纖維及粒子為較佳且粒子尤其較佳。

根據本發明為較佳之聚合物纖維具有使其可併入紡織品中或作為紡織品之紗線且亦直接併入紡織品中之尺寸。根據本發明，聚合物纖維最好具有處於 1 至 500 mm、較佳 2 至 500 mm 且尤其較佳 5 至 100 mm 之範圍內之長度及處於 1 至 200 丹尼爾 (denier)、較佳 3 至 100 丹尼爾且尤其較佳 5 至 60 丹尼爾之範圍內之直徑。

根據本發明為較佳之聚合物粒子具有使其根據 ERT 420.2-02 具有處於 10 至 3,000 μm 、較佳 20 至 2,000 μm 且尤其較佳 150 至 850 μm 之範圍內之平均粒度的尺寸。在

此情形中，以經後交聯之吸水聚合物粒子之總重量計，具有 300 至 600 μm 範圍內之粒度的聚合物粒子之含量尤其較佳為至少 30 wt.%，尤其較佳為至少 40 wt.%且最佳為至少 50 wt.%。

在本發明之方法之方法步驟 i) 中，首先提供單體水溶液。

帶有酸性基團之單烯地不飽和單體 ($\alpha 1$) 可經部分或完全中和，較佳經部分中和。較佳地，帶有酸性基團之單烯地不飽和單體經中和至至少 25 mol%之程度，尤其較佳至至少 50 mol%之程度且再者較佳至 50-80 mol%之程度。在此方面提及 DE 195 29 348 A1，其揭示內容以引用的方式併入本文中。中和亦可在聚合後部分或完全發生。此外，中和可用鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、氨及碳酸鹽及碳酸氫鹽來進行。另外，可考慮與酸形成水溶性鹽之任何其他鹼。亦可考慮用各種鹼進行之混合型中和。用氨及鹼金屬氫氧化物中和為較佳，用氫氧化鈉中和及用氨中和尤其較佳。

此外，游離酸性基團可在可由本發明之方法獲得之吸水聚合物結構中佔優勢，使得此聚合物結構具有處於酸性範圍內之 pH 值。此酸性吸水聚合物結構可至少部分由與酸性聚合物結構相比為鹼性之具有游離鹼性基團（較佳為胺基）的聚合物結構中和。此等聚合物結構在文獻中被稱作「混合床離子交換吸收性聚合物」（MBIEA 聚合物）且尤其揭示於 WO 99/34843 A1 中。WO 99/34843 A1 之揭示內

容以引用的方式併入本文中且由此構成本發明之一部分。通常，MBIEA 聚合物為一方面包含能交換陰離子之鹼性聚合物結構且另一方面包含與鹼性聚合物結構相比為酸性且能交換陽離子之聚合物結構的組合物。鹼性聚合物結構含有鹼性基團且通常可藉由使帶有鹼性基團或可轉化成鹼性基團之基團的單體 ($\alpha 1$) 聚合而獲得。此等單體為含有一級胺、二級胺或三級胺或相應磷或以上官能基中之至少兩者的上述所有彼等單體。單體之此基團尤其包括乙烯胺、烯丙胺、二烯丙胺、4-胺基丁烯、烷氧基環烯(alkyloxycyclins)、乙烯基甲醯胺、5-胺基戊烯、碳化二醯亞胺、甲醛肟(formaldacin)、三聚氰胺及其類似物，及其二級胺或三級胺衍生物。

較佳之帶有酸性基團之單烯地不飽和單體 ($\alpha 1$) 較佳為在 WO 2004/037903 A2 中提及為含有酸性基團之烯系不飽和單體 ($\alpha 1$) 之彼等化合物，WO 2004/037903 A2 以引用的方式併入本文中且由此構成本發明之一部分。尤其較佳之帶有酸性基團之單烯地不飽和單體 ($\alpha 1$) 為丙烯酸及甲基丙烯酸，丙烯酸為最佳。

丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺或乙烯基醯胺可用作可與單體 ($\alpha 1$) 共聚合之單烯地不飽和單體 ($\alpha 2$)。

除丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺以外，較佳之(甲基)丙烯醯胺為經烷基取代之(甲基)丙烯醯胺或經胺基烷基取代之(甲基)丙烯醯胺衍生物，諸如 N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲胺基(甲基)丙烯醯胺、二甲基(甲基)丙烯醯胺或二乙基

(甲基)丙烯醯胺。可能之乙烯基醯胺為(例如)N-乙烯基醯胺、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、N-乙烯基-N-甲基甲醯胺及乙烯基吡咯啉酮。在此等單體當中，丙烯醯胺尤其較佳。

水溶性單體可用作可與單體($\alpha 1$)共聚合之單烯地不飽和單體($\alpha 2$)。在此方面，諸如甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯之烷氧基聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯尤其較佳。

此外，水分散性單體可考慮作為可與單體($\alpha 1$)共聚合之單烯地不飽和單體($\alpha 2$)。較佳之水分散性單體為丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，諸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯或(甲基)丙烯酸丁酯。

可與($\alpha 1$)共聚合之單烯地不飽和單體($\alpha 2$)亦可包括甲基聚乙二醇烯丙醚、乙酸乙烯酯、苯乙烯及異丁烯。

在 WO 2004/037903 A2 中提及為交聯劑($\alpha 3$)之彼等化合物較佳用作交聯劑($\alpha 3$)。在此等交聯劑當中，水溶性交聯劑尤其較佳。在此情形中，N,N'-亞甲基雙丙烯醯胺、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、氯化三烯丙基甲基銨、氯化四烯丙基銨及使用每莫耳丙烯酸 9 莫耳氧化乙烯製備之烯丙基九乙二醇丙烯酸酯為最佳。

除單體($\alpha 1$)及視情況($\alpha 2$)及視情況交聯劑($\alpha 3$)以外，單體溶液亦可包含水溶性聚合物($\alpha 4$)。較佳之水溶性聚合物($\alpha 4$)包括經部分或完全皂化之聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、澱粉或澱粉衍生物、聚乙二醇或聚丙烯酸。此等聚合物之分子量並不關鍵，只要其為水溶性即可。較

佳之水溶性聚合物 ($\alpha 4$) 為澱粉或澱粉衍生物或聚乙烯醇。諸如聚乙烯醇之水溶性聚合物 ($\alpha 4$) (較佳為合成的) 可不僅充當欲聚合之單體的接枝基質。亦可考慮僅在聚合後將此等水溶性聚合物與聚合物凝膠或已經乾燥之吸水聚合物凝膠混合。

此外，單體溶液亦可包含輔助物質 ($\alpha 5$)，此等輔助物質尤其包括引發劑 (其可能為聚合所必需)、錯合劑 (諸如 EDTA) 且尤其亦包括熱塑性聚合物或含有熱塑性聚合物之分散體。

供單體溶液使用之可能溶劑為水、有機溶劑或水與有機溶劑之混合物，溶劑的選擇亦尤其視聚合之性質及方法而定。

較佳選擇單體溶液中單體 ($\alpha 1$) 及 ($\alpha 2$) 之相對量以及交聯劑 ($\alpha 3$) 及水溶性聚合物 ($\alpha 4$) 及輔助物質 ($\alpha 5$) 之相對量，使得乾燥後在方法步驟 iv) 中獲得之吸水聚合物結構係基於：

-達 20-99.999 wt.%之程度、較佳達 55-98.99 wt.%之程度且尤其較佳達 70-98.79 wt.%之程度的單體 ($\alpha 1$)，

-達 0-80 wt.%之程度、較佳達 0-44.99 wt.%之程度且尤其較佳達 0.1-44.89 wt.%之程度的單體 ($\alpha 2$)，

-達 0-5 wt.%之程度、較佳達 0.001-3 wt.%之程度且尤其較佳達 0.01-2.5 wt.%之程度的交聯劑 ($\alpha 3$)，

-達 0-30 wt.%之程度、較佳達 0-5 wt.%之程度且尤其較佳達 0.1-5 wt.%之程度的水溶性聚合物 ($\alpha 4$)，

-達 0-20 wt.%之程度、較佳達 0.10 wt.%之程度且尤其較佳達 0.1-8 wt.%之程度的輔助物質 ($\alpha 5$)，及

-達 0.5-25 wt.%之程度、較佳達 1-10 wt.%之程度且尤其較佳達 3-7 wt.%之程度的水 ($\alpha 6$)，

以重量計 ($\alpha 1$) 至 ($\alpha 6$) 之量的總和為 100 wt.%。

尤其單體、交聯劑及水溶性聚合物在單體溶液中之濃度之最佳值可由簡單初步實驗確定或自先前技術、尤其公開案 US 4,286,082、DE 27 06 135 A1、US 4,076,663、DE 35 03 458 A1、DE 40 20 780 C1、DE 42 44 548 A1、DE 43 33 056 A1 及 DE 44 18 818 A1 確定。

在本發明之方法的方法步驟 ii) 中，使方法步驟 i) 中所獲得之單體水溶液經受自由基聚合以得到聚合物凝膠，原則上，熟習此項技術者所知之所有聚合方法皆為可能的。舉例而言，在此方面提及本體聚合，其較佳在捏合反應器（諸如擠壓機）中進行；溶液聚合；噴霧聚合；反相乳液聚合；及反相懸浮液聚合。

溶液聚合較佳在作為溶劑之水中進行。溶液聚合可連續或不連續進行。關於反應環境（諸如溫度、引發劑性質及量，以及反應溶液性質及量）之廣泛範圍的變化可能性是可從先前技術中得知。典型方法描述於以下專利說明書中：US 4,286,082、DE 27 06 135 A1、US 4,076,663、DE 35 03 458 A1、DE 40 20 780 C1、DE 42 44 548 A1、DE 43 33 056 A1 及 DE 44 18 818 A1。該等揭示案以引用的方式併入本文中且由此構成本發明之一部分。

如一般所習知，聚合係由引發劑引發。可用於引發聚合之引發劑為在聚合條件下形成自由基且通常在製備超級吸附劑中使用之所有引發劑。藉由電子束對可聚合含水混合物作用來引發聚合亦為可能的。然而，聚合亦可在無上述類型之引發劑存在下藉由在光引發劑存在下高能輻射作用而引發。聚合引發劑可以溶解或分散形式內含於本發明之單體溶液中。可能之引發劑為熟習此項技術者所知之能解離成自由基之所有化合物。此等引發劑尤其包括已在 WO 2004/037903 A2 中提及為可能之引發劑的彼等引發劑。

包含過氧化氫、過氧二硫酸鈉及抗壞血酸之氧化還原系統尤其較佳用於製備吸水聚合物結構。

反相懸浮液聚合及反相乳液聚合亦可在本發明之方法中使用。根據此等方法，在保護膠體及/或乳化劑幫助下使視情況含有水溶性聚合物 ($\alpha 4$) 及輔助物質 ($\alpha 5$) 之單體 ($\alpha 1$) 及 ($\alpha 2$) 之經部分中和水溶液分散於疏水有機溶劑中，且由自由基引發劑起始聚合。將交聯劑 ($\alpha 3$) 溶解於單體溶液中且連同其一起計量，或個別地且視情況在聚合期間添加。視情況經由單體溶液或藉由最初直接引入油相中來進行作為接枝基質之水溶性聚合物 ($\alpha 4$) 之添加。接著以共沸方式自混合物移除水且濾出聚合物。

在溶液聚合之狀況下與在反相懸浮液聚合及反相乳液聚合之狀況下，此外可藉由使溶解於單體溶液中之多官能交聯劑 ($\alpha 3$) 聚合及/或藉由在聚合步驟中使合適之交聯劑與聚合物之官能基反應而進行交聯。該等方法描述於 (例

如) 公開案 US 4,340,706、DE 37 13 601 A1、DE 28 40 010 A1 及 WO 96/05234 A1 中，該等公開案之相應揭示內容以引用的方式併入本文中。

在本發明之方法的方法步驟 iii) 中，視情況粉碎方法步驟 ii) 中所獲得之聚合物凝膠，此粉碎尤其當藉助於溶液聚合進行聚合時進行。粉碎可由熟習此項技術者所知之粉碎裝置（諸如切碎機）進行。

在本發明之方法的方法步驟 iv) 中，使視情況先前經粉碎之聚合物凝膠乾燥。聚合物凝膠之乾燥較佳在合適之乾燥器或烘箱中進行。舉例而言，可提及旋轉管式烘箱、流體化床乾燥器、板式乾燥器、槳葉式乾燥器或紅外乾燥器。此外，根據本發明，方法步驟 iv) 中聚合物凝膠之乾燥最好進行至水含量為 0.5 至 25 wt.%、較佳 1 至 10 wt.% 為止，乾燥溫度通常處於 100 至 200°C 之範圍內。

在本發明之方法的方法步驟 v) 中，可再次研磨方法步驟 iv) 中所獲得之吸水聚合物結構，尤其當該等吸水聚合物結構已由溶液聚合獲得時；且將其篩分成上述所要粒度。經乾燥之吸水聚合物結構之研磨較佳在合適之機械粉碎裝置（諸如球磨機）中進行，而篩分可（例如）使用具有合適網格寬度之篩網進行。

在本發明之方法的方法步驟 vi) 中，使視情況經研磨且經篩分之吸水聚合物結構於表面上後交聯。對於表面後交聯而言，使來自方法步驟 iv) 或 v) 之經乾燥且視情況經研磨且經篩分之吸水聚合物結構或來自方法步驟 ii) 或

iii) 之尚未經乾燥但較佳已經粉碎之聚合物凝膠與（較佳有機）化學表面後交聯劑接觸。在此情形中，尤其當後交聯劑在後交聯條件下不為液體時，較佳使該後交聯劑以含有後交聯劑及溶劑之流體形式與吸水聚合物結構或聚合物凝膠接觸。在此情形中，所使用之溶劑較佳為水、水可混溶有機溶劑（諸如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇或1-丁醇）或此等溶劑中之至少兩者之混合物，水作為溶劑最佳。此外流體最好含有以該流體之總重量計處於5至75 wt.%、尤其較佳10至50 wt.%且最佳15至40 wt.%之範圍內之量的後交聯劑。

在本發明之方法中，較佳藉由使含有後交聯劑之流體與吸水聚合物結構或視情況經粉碎之聚合物凝膠完全混合而使聚合物結構或聚合物凝膠與該流體接觸。

對於流體應用而言合適之混合單元為（例如）Patterson-Kelley 混合器、DRAIS 湍流式混合器、Lödige 混合器、Ruberg 混合器、螺旋式混合器、板式混合器及流體化床混合器及連續操作垂直混合器，其中藉助於使葉片以快速頻率旋轉（Schugi 混合器）而混合聚合物結構。

在本發明之方法中，在後交聯期間，較佳使聚合物結構或聚合物凝膠與至多20 wt.%、尤其較佳與至多15 wt.%、再者較佳與至多10 wt.%、再者甚至更佳與至多5 wt.%之溶劑（較佳為水）接觸。

在較佳呈球形粒子形式之聚合物結構之狀況下，根據本發明，接觸此外最好係藉由僅使微粒聚合物結構之外部

區域而非內部區域與流體接觸且由此與後交聯劑接觸而實現。

具有至少兩個在縮合反應（=縮合交聯劑）中、在加成反應中或在開環反應中可與聚合物結構之官能基反應之官能基的化合物較佳應理解成在本發明之方法中使用之後交聯劑。已在 WO 2004/037903 A2 中提及為 II 類交聯劑之交聯劑的彼等後交聯劑較佳作為本發明之方法中之後交聯劑。

在此等化合物當中，尤其較佳之後交聯劑為縮合交聯劑，諸如二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、甘油、聚甘油、丙二醇、二乙醇胺、三乙醇胺、聚氧化丙烯、氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物、脫水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧化乙烯脫水山梨糖醇脂肪酸酯、三羥甲基丙烷、異戊四醇、聚乙烯醇、山梨糖醇、1,3-二氧戊環-2-酮（碳酸乙二酯）、4-甲基-1,3-二氧戊環-2-酮（碳酸丙二酯）、4,5-二甲基-1,3-二氧戊環-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧戊環-2-酮、4-乙基-1,3-二氧戊環-2-酮、4-羥甲基-1,3-二氧戊環-2-酮、1,3-二噁烷-2-酮、4-甲基-1,3-二噁烷-2-酮、4,6-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮及 1,3-二氧戊環-2-酮。

在已使聚合物結構或聚合物凝膠與後交聯劑或與含有後交聯劑之流體接觸後，將其加熱至處於 50 至 300°C、較佳 75 至 275°C 且尤其較佳 150 至 250°C 之範圍內之溫度，使得從而較佳地聚合物結構之外部區域與內部區域相比更高程度地交聯（=後交聯），且若使用聚合物凝膠，則同

時使其乾燥。熱處理之持續時間由於存在聚合物結構之特性之所要特徵因熱作用而遭破壞之風險而受限制。

在本發明之方法中：

I) 在方法步驟 ii) 之前或方法步驟 ii) 期間、較佳在方法步驟 ii) 之前將熱塑性聚合物添加至單體水溶液中，

II) 在方法步驟 ii) 之後及方法步驟 iv) 之前或方法步驟 iv) 期間、較佳在方法步驟 iv) 之前將熱塑性聚合物添加至聚合物凝膠中，

III) 在方法步驟 iv) 之後將熱塑性聚合物添加至吸水聚合物結構中。

根據本發明之方法之特定具體實例：

($\gamma 1$) 在方法步驟 ii) 之前將熱塑性聚合物添加至單體水溶液中，

($\gamma 2$) 在方法步驟 iv) 之前將熱塑性聚合物添加至聚合物凝膠中，

($\gamma 3$) 在方法步驟 iv) 之後、較佳在方法步驟 vi) 之前、期間或之後將熱塑性聚合物添加至吸水聚合物結構中，

($\gamma 4$) 在方法步驟 ii) 之前將熱塑性聚合物添加至單體水溶液中且在方法步驟 iv) 之前將熱塑性聚合物添加至聚合物凝膠中，

($\gamma 5$) 在方法步驟 ii) 之前將熱塑性聚合物添加至單體水溶液中且在方法步驟 iv) 之後、較佳在方法步驟 vi) 之前、期間或之後將熱塑性聚合物添加至吸水聚合物結構

中，或

($\gamma 6$) 在方法步驟 iv) 之前將熱塑性聚合物添加至聚合物凝膠中且在方法步驟 iv) 之後、較佳在方法步驟 vi) 之前、期間或之後將熱塑性聚合物添加至吸水聚合物結構中，

在此等變型當中，($\gamma 1$) 及 ($\gamma 3$) 尤其較佳。

根據本發明，「熱塑性聚合物」較佳應理解為意謂可藉由供給熱而塑性成形之聚合物。在此方面，根據本發明，熱塑性聚合物最好具有由動態差示熱量測定 (DSC) 所測定處於 -100°C 至 200°C 、尤其較佳 -50°C 至 100°C 且最佳 -45°C 至 25°C 之範圍內之熔融溫度或玻璃轉移溫度。

根據本發明為較佳之熱塑性聚合物尤其為選自由以下各物組成之群之聚合物：聚(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸共聚物，例如乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯酸酯共聚物；順丁烯二酸共聚物，例如順丁烯二酸/丙烯共聚物；聚胺基甲酸酯；乙酸乙烯酯共聚物，例如乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或乙酸乙烯酯/丙烯酸丁酯共聚物；苯乙烯共聚物，例如丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物；及聚碳酸酯。在此情形中，術語(甲基)丙烯酸表示兩種化合物甲基丙烯酸及丙烯酸，在此兩者中，丙烯酸尤其較佳。此外，對於聚合物之化學組成而言，根據本發明為較佳之熱塑性聚合物為在 DE-A-103 34 286 中及在 WO-A-2005/044900 中提及為熱塑性聚合物之所有彼等熱塑性聚合物。DE-A-103 34 286 及 WO-A-2005/044900 中關於其中所述之熱塑性聚合物之揭示內

容以引用的方式併入本文中且構成本發明之揭示內容之一部分。

舉例而言，由凝膠滲透層析法（GPC）所測定之熱塑性聚合物之數量平均分子量（ M_n ）介於約 1,000 與約 10,000,000 g/mol 之間、介於約 20,000 與約 1,000,000 g/mol 之間或介於約 50,000 與約 500,000 g/mol 之間。

如同樣可由凝膠滲透層析法（GPC）測定，所提及之聚合物之分子量分布可為單峰。熱塑性聚合物亦可視情況具有雙峰或多峰分布。

上述熱塑性聚合物可作為純物質（例如作為聚合物粒子）亦或以含有熱塑性聚合物、分散劑（dispersion agent）及視情況擴散劑（dispersing agent）之分散體形式在本發明之方法中使用，以分散體形式使用尤其較佳。在此情形中，術語「分散體」應理解為意謂熱塑性聚合物與分散劑之混合物，此兩種組份彼此不或幾乎不相溶或彼此不或幾乎不形成化學鍵結。在此情形中，熱塑性聚合物以分散相（=分散相、「內相」或次相）形式儘可能精細地分散於分散劑（=分散劑、連續相、「外相」或主相）中。視熱塑性聚合物在特定分散體溫度下為固體抑或液體而定，分散體可為懸浮液亦或乳液。

在此情形中，可使用之分散劑尤其為水、水可混溶有機溶劑（諸如甲醇、乙醇、1-丙醇或 2-丙醇）或水與水可混溶有機溶劑之混合物，使用水作為分散劑尤其較佳。

可使用之擴散劑為熟習此項技術者所知之能使上述熱

塑性聚合物分散於水中或水可混溶有機溶劑中之所有化合物。合適之擴散劑為（例如）陰離子表面活性化合物、非離子表面活性化合物、陽離子表面活性化合物或兩性表面活性化合物，諸如脂肪酸鹽、可可胺（coco-amine）、可可醯胺（coco-amide）及其鹽、硫酸烷基酯之鹽、烷基苯磺酸之鹽、磺基丁二酸二烷基酯、烷基磷酸鹽及聚氧化乙烯烷基硫酸鹽、聚氧化乙烯烷基醚、聚氧化乙烯烷基酚醚、乙氧基化醇、丙氧基化醇、胺基醇、聚氧化乙烯脂肪酸酯、脫水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧脫水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧化乙烯烷基胺、脂肪酸酯、氧化乙烯/氧化丙烯嵌段聚合物、烷基胺之鹽、四級銨鹽及十二烷基二甲胺氧化物。該等表面活性物質可個別地或彼此組合用於製備分散體。

在此方面，此外，含有熱塑性聚合物、分散劑及視情況擴散劑之分散體最好具有在 20°C 下所測定處於 0.1 至 $10,000 \text{ mPa} \times \text{sec}$ 之範圍內、尤其較佳處於 1 至 $5,000 \text{ mPa} \times \text{sec}$ 之範圍內且最佳處於 5 至 $3,000 \text{ mPa} \times \text{sec}$ 之範圍內的布絡克菲爾德黏度（Brookfield viscosity）。

根據本發明，分散體此外最好含有處於 5 至 $95 \text{ wt.}\%$ 之範圍內、尤其較佳處於 20 至 $80 \text{ wt.}\%$ 之範圍內、再者較佳處於 30 至 $70 \text{ wt.}\%$ 之範圍內且最佳處於 40 至 $60 \text{ wt.}\%$ 之範圍內之量的熱塑性聚合物，在每一狀況下皆以該分散體之總重量計。

根據本發明合適之聚合物分散體為（例如）可以名稱 Lurapret®（BASF AG, Ludwigshafen）獲得之分散體，諸如

產品 Lurapret®DPC、Lurapret®DPH、Lurapret®D 312、Lurapret®D 456 或 Lurapret®D 500；可自 Alberdingk Boley GmbH 公司（Krefeld）以名稱 AC 31、AC 2538、AC 2511、AC 2039、AC 7574、AC 75012、AC 75030 及 AC 75036 獲得之分散體；可自 Ruderer Klebetechnik GmbH 公司（Zorneding）以名稱 Ruderer 2038 獲得之分散體；或可以名稱 Airflex®自 Air Products 公司（Allentown, USA）獲得之產品，諸如 Airflex®315。

若在本發明之方法中根據選項 I) 在方法步驟 ii) 之前或在方法步驟 ii) 期間將熱塑性聚合物添加至單體水溶液中，則熱塑性聚合物此外最好以處於 0.01 至 10 wt.% 之範圍內之量、較佳處於 0.05 至 5 wt.% 之範圍內之量且最佳處於 0.1 至 1 wt.% 之範圍內之量添加至單體溶液中，在每一狀況下皆以該單體溶液之總重量計。若熱塑性聚合物以上文所述之分散體形式使用，則上述量數據與該分散體之固體含量相關。

若在本發明之方法中根據選項 II) 及 III) 在方法步驟 ii) 之後及在方法步驟 iv) 之前或在方法步驟 iv) 期間將熱塑性聚合物添加至聚合物凝膠中或在方法步驟 iv) 之後添加至吸水聚合物結構中、較佳根據選項 III) 在方法步驟 iv) 之後添加至吸水聚合物結構中，則熱塑性聚合物此外最好以處於 0.001 至 5 wt.% 之範圍內之量、較佳處於 0.01 至 1 wt.% 之範圍內之量且最佳處於 0.05 至 0.5 wt.% 之範圍內之量添加，在每一狀況下皆以聚合物凝膠之總重量或吸

水聚合物結構之總重量計。此處同樣地，在使用上文所述之聚合物分散體之狀況下，量數據與該聚合物分散體之固體含量相關。

若根據選項 I) 將熱塑性聚合物或含有熱塑性聚合物之分散體添加至單體溶液中，則可在添加單體之前、期間或之後以簡單方式將該熱塑性聚合物或該分散體供給入反應混合物中。若熱塑性聚合物或分散體添加至聚合物凝膠中係在方法步驟 iv) 之前發生，則熱塑性聚合物或分散體係以簡單方式併入方法步驟 ii) 中所獲得之聚合物凝膠中及/或藉助於合適之捏合裝置、例如藉由在熱塑性聚合物或分散體存在下切碎聚合物凝膠而併入視情況在方法步驟 iii) 中所獲得之經粉碎聚合物凝膠中。

另一方面，若根據選項 III) 在方法步驟 iv) 之後將熱塑性聚合物或分散體添加至吸水聚合物結構中，則熱塑性聚合物或分散體尤其較佳在方法步驟 vi) 中在表面交聯之前、期間或之後與吸水聚合物結構接觸。在此情形中，可考慮以下變型：

81) 使已在方法步驟 vi) 或 v) 中獲得之吸水聚合物結構首先與熱塑性聚合物或分散體及含有後交聯劑之流體接觸，且接著將混合物加熱至所需後交聯溫度，熱塑性聚合物或分散體及含有後交聯劑之流體可能彼此分開使用或以共用流體之形式使用；

82) 使已在方法步驟 vi) 或 v) 中獲得之吸水聚合物結構首先與含有後交聯劑之流體接觸，且接著將混合物加

熱至所需後交聯溫度，熱塑性聚合物或分散體系在加熱期間添加；

δ3) 使已在方法步驟 vi) 或 v) 中獲得之吸水聚合物結構首先與含有後交聯劑之流體接觸，且接著將混合物加熱至所需後交聯溫度，且僅當後交聯反應已結束時（例如在補充期間）添加熱塑性聚合物或分散體，視情況可能在添加熱塑性聚合物或分散體之後將以此方式獲得之吸水聚合物進一步加熱、較佳加熱至高於熱塑性聚合物之熔融溫度或玻璃轉移溫度之溫度。

此外，可有利地在方法步驟 vi) 之後進行更進一步之表面改質，諸如以所謂的「抗結塊」劑、以助流劑（諸如聚乙二醇）、以氣味結合劑（諸如環糊精或沸石）或以滲透性增強劑塗佈經表面後交聯之吸水聚合物結構。

然而，根據一尤其較佳之具體實例，在方法步驟 iv) 之後使吸水聚合物結構之表面與小於 5 wt.%、較佳小於 1 wt.%、尤其較佳小於 0.1 wt.%、甚至更佳小於 0.01 wt.%(在每一狀況下皆以吸水聚合物結構之重量計) 之極精細粒子、較佳無機或有機粉末、尤其較佳無機粉末且最佳 SiO 化合物接觸，吸水聚合物結構最好完全不再與極精細粒子接觸、較佳不再與無機或有機粉末接觸、甚至更佳不再與無機粉末接觸且最尤其較佳不再與 SiO 化合物接觸。其尤其當已在方法步驟 iv) 之後、較佳在方法步驟 vi) 之前、期間或之後將熱塑性聚合物或分散體添加至吸水聚合物結構時應用。令人驚訝地，已發現，實際上藉由尤其將含有

熱塑性聚合物之分散體與單體溶液亦或與吸水聚合物結構一起使用，甚至在不添加極精細粒子之情況下、尤其在不添加無機粉末之情況下、但至少藉由添加與先前技術相比顯著更低量之無機粉末作為滲透性增強劑或作為改良流動性之試劑，可獲得具有極佳滲透性及流動特性之吸附劑產品。在此情形中，措辭「在方法步驟 iv) 之後與小於 5 wt.%、較佳小於 1 wt.%、尤其較佳小於 0.1 wt.%、甚至更佳小於 0.01 wt.% 之精細粒子接觸且最佳完全不再與精細粒子接觸」意謂在乾燥後，極精細粒子在表面後交聯之前、期間或之後不再使用，且尤其不以純粉末形式抑或以含有極精細粒子及溶劑之流體形式（例如以懸浮液形式）使用。根據本發明之方法之另一具體實例，亦將小於 5 wt.%、較佳小於 1 wt.%、尤其較佳小於 0.1 wt.%、甚至更佳小於 0.01 wt.%（在每一狀況下皆以單體溶液之重量計）之精細粒子且最佳完全無精細粒子、較佳不含無機或有機粉末、最佳不含無機粉末添加至單體溶液中。

較佳以上述最大量使用或最佳完全不使用之「極精細粒子」較佳應理解為意謂已在 DE 103 34 286 中提及為極精細粒子之彼等極精細粒子，該等極精細粒子之化學組成較佳不同於吸水聚合物結構之化學組成。極精細粒子較佳具有由篩分分析所測定小於 200 μm 、尤其較佳小於 100 μm 且最佳小於 50 μm 之粒度。

由可由上文所述之本發明方法獲得之吸水聚合物結構亦對達成上述目的作出貢獻。在此情形中，本發明之吸水

聚合物結構尤其較佳包含達至少 50 wt.%之程度、較佳達至少 70 wt.%之程度且再者較佳達至少 90 wt.%之程度的帶有羧酸酯基之單體，在每一狀況下皆以吸水聚合物結構之重量計。

根據本發明，本發明之吸水聚合物結構另外最好係基於達至少 50 wt.%之程度、較佳達至少 70 wt.%之程度（在每一狀況下皆基於吸水聚合物結構之重量）之經聚合丙烯酸，其較佳經中和至至少 20 mol%之程度、尤其較佳至至少 50 mol%之程度且再者較佳處於 60 至 85 mol%之範圍內。

此外，根據本發明，可由本發明之方法獲得之吸水聚合物結構最好具有以下特徵中之至少一者，較佳具有所有以下特徵：

（ $\beta 1$ ）根據本文所述之測試方法對於總粒子部分所測定，粉塵含量不大於 2%、較佳不大於 1.5%、甚至更佳不大於 1%、再者較佳不大於 0.5%、再者甚至更佳不大於 0.3%；

（ $\beta 2$ ）根據本文所述之測試方法對於總粒子部分所測定，流動值不大於 15、較佳不大於 10、甚至更佳不大於 7.5，該流動值較佳為至少 5、尤其較佳至少 5.5；

（ $\beta 3$ ）在根據 ERT 441.2-02 所測定 < 25 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性（GBP）為至少 50 達西（Darcy）、較佳至少 100 達西且最佳至少 150 達西；

($\beta 4$) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 25 g/g 且 < 27 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 為至少 45 達西、較佳至少 90 達西且最佳至少 120 達西；

($\beta 5$) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 27 g/g 且 < 29 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 為至少 40 達西、較佳至少 70 達西且最佳至少 100 達西；

($\beta 6$) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 29 g/g 且 < 31 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 為至少 30 達西、較佳至少 45 達西且最佳至少 60 達西；

($\beta 7$) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 31 g/g 且 < 33 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 為至少 20 達西、較佳至少 30 達西且最佳至少 40 達西；

($\beta 8$) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 33 g/g 且 < 35 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 為至少 15 達西、較佳至少 20 達西且最佳至少 25 達西；

($\beta 9$) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 35 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 為至少 8 達西、較佳至少 10 達西且最佳至少 15 達西。

此外，可由本發明之方法獲得之較佳的吸水聚合物結構之具體實例具有上述特徵 (β1) 至 (β9) 之任何可考慮組合，以下特徵組合之具體實例為較佳：(β1)、(β2)、(β3)、(β4)、(β5)、(β6)、(β7)、(β8)、(β9)、(β1) (β2)、(β3) (β4) (β5) (β6) (β7) (β8) (β9)、(β1) (β3) (β4) (β5) (β6) (β7) (β8) (β9)、(β2) (β3) (β4) (β5) (β6) (β7) (β8) (β9) 及 (β1) (β2) (β3) (β4) (β5) (β6) (β7) (β8) (β9)，(β1) (β2) (β3) (β4) (β5) (β6) (β7) (β8) (β9) 為特性之最佳組合。

本發明亦係關於具有以下特性中之至少一者之吸水聚合物結構：

(β1) 根據本文所述之測試方法對於總粒子部分所測定，粉塵含量不大於 2%、較佳不大於 1.5%、甚至更佳不大於 1%、再者較佳不大於 0.5%、再者甚至更佳不大於 0.3%；

(β2) 根據本文所述之測試方法對於總粒子部分所測定，流動值不大於 15、較佳不大於 10、甚至更佳不大於 7.5，該流動值較佳為至少 5、尤其較佳至少 5.5；

(β3) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 < 25 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 為至少 50 達西、較佳至少 100 達西且最佳至少 150 達西；

(β4) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 25 g/g 且 < 27 g/g

之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性（GBP）為至少 45 達西、較佳至少 90 達西且最佳至少 120 達西；

（ $\beta 5$ ）在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 27 g/g 且 < 29 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性（GBP）為至少 40 達西、較佳至少 70 達西且最佳至少 100 達西；

（ $\beta 6$ ）在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 29 g/g 且 < 31 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性（GBP）為至少 30 達西、較佳至少 45 達西且最佳至少 60 達西；

（ $\beta 7$ ）在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 31 g/g 且 < 33 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性（GBP）為至少 20 達西、較佳至少 30 達西且最佳至少 40 達西；

（ $\beta 8$ ）在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 33 g/g 且 < 35 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性（GBP）為至少 15 達西、較佳至少 20 達西且最佳至少 25 達西；

（ $\beta 9$ ）在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 35 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性（GBP）為至少 8 達西、較佳至少 10 達西且最佳至少 15 達西。

在此情形中，本發明之吸水聚合物結構最好具有與可

由本發明之方法獲得之吸水聚合物結構相同之特性。根據本發明，關於本發明之方法及本發明之吸水聚合物結構已規定的作為本發明特徵之下限而無上限之彼等值亦最好具有下限值之 20 倍、較佳 10 倍且尤其較佳 5 倍，最佳具有下限值。

根據本發明之吸水聚合物結構之一特定具體實例及可由本發明之方法獲得之吸水聚合物結構之一特定具體實例，此聚合物結構包含小於 5 wt.%、較佳小於 1 wt.%、尤其較佳小於 0.1 wt.%、甚至更佳小於 0.01 wt.%之極精細粒子、較佳無機或有機粉末、尤其較佳無機粉末且最佳 SiO 化合物，吸水聚合物結構最好完全不含有精細粒子、較佳完全不含無機或有機粉末、尤其較佳完全不含無機粉末、最佳完全不含 SiO 化合物。

由包含本發明之吸水聚合物結構或可由本發明之方法獲得之吸水聚合物結構及基材的複合材料對達成上述目的作出又一貢獻。在此情形中，本發明之吸水聚合物結構及基材最好彼此穩固鍵結。較佳之基材為聚合物薄膜（諸如聚乙烯、聚丙烯或聚醯胺薄膜）、金屬、非編織品、絨毛、薄紗、編織品、天然或合成纖維或其他發泡體。根據本發明，複合材料此外最好包括至少一個包含處於約 15 至 100 wt.%、較佳約 30 至 100 wt.%、尤其較佳約 50 至 99.99 wt.%、此外較佳約 60 至 99.99 wt.%且再者較佳約 70 至 99 wt.%之範圍內之量的本發明吸水聚合物結構的區域，在每一狀況下皆以所述複合材料區域之總重量計，此區域較佳具有

至少 0.01 cm^3 、較佳至少 0.1 cm^3 且最佳至少 0.5 cm^3 之尺寸。

在本發明之複合材料之一尤其較佳具體實例中，其為平面複合材料，諸如 WO 02/056812 A1 中描述成「吸收性材料」之平面複合材料。WO 02/056812 A1 之尤其關於複合材料之精確結構、其組份之每單位面積重量及其厚度之揭示內容以引用的方式併入本文中且表示本發明之揭示內容之一部分。

由用於生產複合材料之方法對達成上述目的作出又一貢獻，其中使本發明之吸水聚合物結構或可由本發明之方法獲得之吸水聚合物結構與基材及視情況添加劑彼此接觸。所使用之基材較佳為上文關於本發明之複合材料已提及之彼等基材。

亦可由上文所述之方法獲得之複合材料對於達成上述目的作出貢獻，此複合材料較佳具有與上文所述之本發明複合材料相同之特性。

由包含本發明之聚合物結構或本發明之複合材料之化學產品對於達成上述目的作出又一貢獻。較佳之化學產品尤其為發泡體、成形物品、纖維、箔片、薄膜、電纜、密封材料、吸液衛生用品（尤其尿布及衛生棉）、供植物或真菌生長調節劑或植物保護活性化合物用之載體、供建築材料用之添加劑、封裝材料或土壤添加劑。

本發明之聚合物結構或本發明之複合材料於化學產品、尤其於上述化學產品、尤其於衛生用品（諸如尿布或

衛生棉)中之用途及超級吸附劑粒子作為供植物或真菌生長調節劑或植物保護活性化合物用之載體的用途亦對達成上述目的作出貢獻。在作為供植物或真菌生長調節劑或植物保護活性化合物用之載體之用途中，該等植物或真菌生長調節劑或植物保護活性化合物最好能在經載體控制之時段內釋放。

藉由較佳以如上文所述之含有熱塑性聚合物、分散劑及視情況擴散劑之分散體形式使用熱塑性聚合物作為用於上述單體溶液之添加劑或作為用於吸水聚合物結構之表面改質劑而對達成上述目的作出又一貢獻。

現將藉助於圖式、測試方法及非限制性實施例來更詳細地說明本發明。

【實施方式】

測試方法

測定流動值 (FFC 值)

FFC 值提供關於筒倉中之散裝貨物之流動特性的資訊。對於量測而言，將散裝貨物暴露於各種負載下。流動特性可表徵如下：

$FFC < 1$	不流動
$1 < FFC < 2$	極黏著
$2 < FFC < 4$	黏著
$4 < FFC < 10$	易流動
$10 < FFC$	自由流動

若散裝貨物無需過多努力即可流動，例如散裝貨物在

不會凝固之情況下流出料斗或筒倉，則存在良好流動特性。在散裝貨物流動不佳之狀況下，流出發生干擾，或該等散裝貨物在運輸或儲存期間經歷凝固。術語「流動」意謂散裝貨物在負載下塑性變形。

關於用於測定 FFC 之測試之精確程序的進一步資訊見於以下文章中：於 2002 年 2 月之 Dr. Ing. Dietmar Schulze 「Das automatische Ringschergerät RST-01.pc [The automatic ring shear tester RST-01.pc]」及於 2002 年之 「Fließeigenschaften von Schüttgütern und verfahrenstechnische Siloauslegung [Flow properties of bulk goods and process technology silo design]」。環式剪切測試器 RST-01.01 之手動操作變型用於本發明之量測。

測定粉塵含量

粉塵含量係用來自 Palas 公司 (Germany) 之「Dust View」型設備來測定。為此，將 30.00 g 樣本引入漏斗管中。在量測開始時，漏斗口蓋自動打開且樣本落入粉塵儲集器中。現量測因形成粉塵而引起之雷射束減少（透射率下降）。此值用於測定粉塵含量，亦即混濁度，其以具有 1 至 100 之數值範圍之百分數為單位。粉塵含量係自量測開始時之起始值及在測定懸浮內含物 30 秒後所量測之粉塵值獲得。由此，粉塵含量由起始值與粉塵值之總和產生。

測定凝膠床滲透性

凝膠床滲透性係由 US 6,387,495 B1 中所揭示之測試方法測定，如 US 6,387,495 B1 中所述，該測定係在大氣

壓力下而非在大氣壓力 + 0.3 psi 下進行。

實施例

生產吸水聚合物結構

藉由用氮吹拂而使含有以氫氧化鈉溶液 (466.22 g, 50% 濃度之 NaOH) 中和至 70 mol% 之程度的 600 g 丙烯酸、900.26 g 水、1.44 g 聚乙二醇 300 二丙烯酸酯及 1.44 g 單烯丙基聚乙二醇 450 單丙烯酸酯之單體溶液無溶解氧，且將其冷卻至 4°C 之起始溫度。當達到起始溫度時，添加引發劑溶液 (於 10 g H₂O 中之 0.6 g 過氧二硫酸鈉、於 10 g H₂O 中之 0.014 g 35% 濃度之過氧化氫溶液及於 10 g H₂O 中之 0.03 g 抗壞血酸)。當達到約 100°C 之最終溫度時，用絞肉機粉碎所形成之凝膠且將其於 150°C 下在乾燥箱中乾燥 2 小時。粗糙地碾碎經乾燥之聚合物，藉助於環式衝擊式碾磨機 (ring-beater mill) (Retsch ZM1 公司) 以 5 mm 篩網研磨並篩分成具有 150 至 850 μ m 粒度之粉末。

後交聯

藉助於垂直混合器 (MT1-Mischtechnik Industrieanlagen GmbH, LM 1.5/5 型) 將 100 g 粉末與含有 1.0 g 碳酸乙二酯及 3 g 去離子水之後交聯溶液混合，該溶液係藉助於具有 0.45 mm 套管之注射器塗覆於混合器中之聚合物粉末上。接著於 185°C 下在循環空氣箱中將塗佈有水溶液之粉末 A 加熱 30 分鐘。獲得吸水聚合物粉末 B (比較聚合物)。

實施例 1 (將聚合物分散體添加至單體溶液中)

重複製備實施例，將以單體溶液中之丙烯酸之量計 1

wt.%之熱塑性聚合物乳液 Lurapret®456 (以固體含量計) 添加至單體溶液中。獲得吸水聚合物粉末 C。

實施例 2 (將聚合物分散體添加至單體溶液中)

重複製備實施例，將以單體溶液中之丙烯酸之量計 1 wt.%之熱塑性聚合物乳液 Lurapret®DPS (以固體含量計) 添加至單體溶液中。獲得吸水聚合物粉末 D。

實施例 3 (將聚合物分散體添加至單體溶液中)

重複製備實施例，將 0.5 wt.%、0.75 wt.%、1.0 wt.% 或 1.5 wt.% (在每一狀況下皆以單體溶液中之丙烯酸之量計) 之熱塑性聚合物乳液 Airflex 315 添加至單體溶液中。獲得吸水聚合物粉末 E、F、G 及 H。

實施例 4 (將聚合物分散體添加至單體溶液中)

重複製備實施例，將以單體溶液中之丙烯酸之量計 1.0 wt.%之熱塑性聚合物乳液 ALBERDINGK®AC 7502 (以固體含量計) 添加至單體溶液中。獲得吸水聚合物粉末 I。

聚合物粉末 B 至 I 之特性展示於下表 1 中：

表 1

聚合物粉末	保留能力[g/g]	GBP [達西]
B	28.4	14.0
C	29.0	90.8
D	29.0	94.5
E	28.6	74.8
F	28.7	79.9
G	28.3	107.2
H	28.4	113.3
I	28.0	126.6

自表 1 可見，將熱塑性聚合物添加至單體溶液中使得滲透性顯著增加，同時保留能力仍保持大致相同。

實施例 5（在後交聯期間添加聚合物分散體）

重複製備實施例，將熱塑性聚合物乳液 ALBERDINGK®AC 2538 以使粉末 A 與 1,000 ppm 聚合物分散體接觸之量添加至後交聯劑溶液中。獲得吸水聚合物粉末 J。

實施例 6（在後交聯期間添加聚合物分散體）

重複製備實施例，將熱塑性聚合物乳液 ALBERDINGK®AC 75030 以使粉末 A 與 1,000 ppm 聚合物分散體接觸之量添加至後交聯劑溶液中。獲得吸水聚合物粉末 K。

實施例 7（在後交聯期間添加聚合物分散體）

重複製備實施例，將熱塑性聚合物乳液 ALBERDINGK®AC 75036 以使粉末 A 與 1,000 ppm 聚合物分散體接觸之量添加至後交聯劑溶液中。獲得吸水聚合物粉末 L。

實施例 8（在後交聯期間添加聚合物分散體）

重複製備實施例，將熱塑性聚合物乳液 Lurapret®D313 以使粉末 A 與 3,000 ppm 聚合物分散體（以固體含量計）接觸之量添加至後交聯劑溶液中。獲得吸水聚合物粉末 M。在其他實驗中，亦以使粉末 A 與 100 ppm、300 ppm、500 ppm、1,000 ppm 及 5,000 ppm 聚合物分散體接觸之量添加熱塑性粉末。結果自圖 1 可見。

實施例 9（在後交聯期間添加聚合物分散體）

重複製備實施例，將熱塑性聚合物乳液 Lurapret®D500 以使粉末 A 與 1,000 ppm 聚合物分散體（以固體含量計）接觸之量添加至後交聯劑溶液中。獲得吸水聚合物粉末 N。

聚合物粉末 B 及 J 至 N 之特性展示於下表 2 中：

表 2

聚合物粉末	保留能力[g/g]	GBP [達西]	粉塵含量[%]
B	28.4	14.0	未檢出
J	29.3	75.5	0.13
K	28.9	96.0	0.00
L	29.7	92.7	0.20
M	28.5	103.1	未檢出
N	28.4	100.5	未檢出

自表 2 可見，甚至在不添加無機極精細粒子（諸如 SiO 粉末）之情況下，在後交聯期間添加熱塑性聚合物亦使得滲透性顯著增加，同時保留能力仍保持大致相同。自圖 1 可見，隨著熱塑性聚合物之量增加，滲透性增加。由於無須使用極精細粒子達成良好滲透性，因此可獲得具有尤其低之粉塵含量的吸水粉末。

【圖式簡單說明】

圖 1 展示在將熱塑性聚合物分散體 Lurapret®D313 添加至後交聯劑溶液中時，增加此聚合物分散體之量對保留能力及對滲透性的影響。

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種用於生產吸水聚合物結構之方法，其包含以下方法步驟：

i) 提供單體水溶液，其含有：

- 帶有酸基團之可聚合、單烯地(monoethylenically)不飽和單體 ($\alpha 1$) 或其鹽，其中該帶有酸基團之可聚合、單烯地不飽和單體 ($\alpha 1$) 係選自丙烯酸或甲基丙烯酸，

- 視情況單烯地不飽和單體 ($\alpha 2$)，其可與該單體 ($\alpha 1$) 聚合，其中該單烯地不飽和單體 ($\alpha 2$) 為丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，及

- 視情況交聯劑 ($\alpha 3$) ；

ii) 使該單體水溶液進行自由基聚合以得到聚合物凝膠；

iii) 視情況粉碎該聚合物凝膠；

iv) 乾燥該視情況經粉碎之聚合物凝膠以得到吸水聚合物結構；

v) 視情況研磨及根據 ERT 420.2-02 在 10 至 3,000 μm 的範圍篩分該等吸水聚合物結構；及

vi) 使該等視情況經研磨及經篩分之吸水聚合物結構進行表面後交聯，

其中：

I) 在方法步驟 ii) 之前或方法步驟 ii) 期間將熱塑性聚合物添加至該單體水溶液中，

II) 在方法步驟 ii) 之後及方法步驟 iv) 之前或方法步

驟 iv) 期間將熱塑性聚合物添加至該聚合物凝膠中，或

III) 在方法步驟 iv) 之後將熱塑性聚合物添加至該吸水聚合物結構中，

且其中，在方法步驟 iv) 之後，該吸水聚合物結構之表面完全不與極精細粒子接觸，其中該極精細粒子之粒度 (particle size) 由篩分分析所測定小於 200 μm 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該熱塑性聚合物係在方法步驟 ii) 之前添加至該單體水溶液中。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該熱塑性聚合物係在方法步驟 iv) 之前添加至該聚合物凝膠中。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該熱塑性聚合物係在方法步驟 vi) 之前、期間或之後添加至該吸水聚合物結構中。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該熱塑性聚合物具有根據 ISO 11357 所測定處於 -100°C 至 200°C 之範圍內之熔融溫度或玻璃轉移溫度。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該熱塑性聚合物為聚丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸共聚物；(甲基)丙烯酸酯共聚物；順丁烯二酸共聚物；聚胺基甲酸酯；乙酸乙烯酯共聚物；苯乙烯共聚物；或聚碳酸酯。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該(甲基)丙烯酸共聚物為乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物。

8. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該順丁烯二酸共聚物為順丁烯二酸/丙烯共聚物。

9.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該乙酸乙烯酯共聚物為乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或乙酸乙烯酯/丙烯酸丁酯共聚物。

10.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該苯乙烯共聚物為丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該熱塑性聚合物係以含有該熱塑性聚合物、分散劑(disperion agent)及視情況擴散劑(dispersing agent)之分散體之形式使用。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該分散體具有在 20°C 下所測定處於 0.1 至 10,000 mPa·s 之範圍內之布絡克菲爾德黏度 (Brookfield viscosity)，且其中該分散劑為水，且分散體中的熱塑性聚合物之量基於該分散體的總重量在 5 至 95 wt.%之範圍內。

13.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中，若在方法步驟 ii) 之前將該分散體添加至該單體水溶液中，則以該單體水溶液之總重量計，該分散體係以處於 0.01 至 10 wt.%之範圍內之量添加至該單體水溶液中。

14.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中，若在方法步驟 iv) 之後將該分散體添加至該吸水聚合物結構中，則以該吸水聚合物結構之重量計，該分散體係以處於 0.001 至 5 wt.%之範圍內之量使用。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中，若在方法步驟 vi) 之前、期間或之後將該分散體添加至該吸水聚合物結構中，則以該吸水聚合物結構之重量計，該分散體係以

處於 0.001 至 5 wt.%之範圍內之量使用。

16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，在方法步驟 iv)之後，該吸水聚合物結構的表面完全不與無機粉末接觸。

17.一種吸水聚合物結構，其可由如申請專利範圍第 1-16 項中任一項之方法獲得。

18.如申請專利範圍第 17 項之吸水聚合物結構，其中該吸水聚合物結構具有以下特性中之至少一者：

($\beta 1$) 根據本案說明書中「測定粉塵含量」之段落所述之測試方法對於總粒子部分所測定，粉塵含量不大於 2%；

($\beta 2$) 根據本案說明書中「測定流動值 (FFC 值)」之段落所述之測試方法對於總粒子部分所測定，流動值不大於 15 且至少為 5；

($\beta 3$) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 $< 25 \text{ g/g}$ 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 至少為 50 達西；

($\beta 4$) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 $\geq 25 \text{ g/g}$ 且 $< 27 \text{ g/g}$ 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 至少為 45 達西；

($\beta 5$) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 $\geq 27 \text{ g/g}$ 且 $< 29 \text{ g/g}$ 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 至少為 40 達西；

($\beta 6$) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 $\geq 29 \text{ g/g}$ 且 $< 31 \text{ g/g}$ 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 至少為 30 達西；

($\beta 7$) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 31 g/g 且 < 33 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 至少為 20 達西；

($\beta 8$) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 33 g/g 且 < 35 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 至少為 15 達西；

($\beta 9$) 在根據 ERT 441.2-02 所測定 ≥ 35 g/g 之保留能力下，根據本文所述之測試方法所測定凝膠床滲透性 (GBP) 至少為 8 達西。

19. 如申請專利範圍第 17 項或第 18 項之吸水聚合物結構，其中該聚合物結構具有該等特性 ($\beta 1$)、($\beta 2$) 及 ($\beta 3$) 至 ($\beta 9$)。

20. 如申請專利範圍第 17 項之吸水聚合物結構，其中該吸水聚合物結構完全不含極精細粒子，其中該極精細粒子之粒度由篩分分析所測定小於 $200\ \mu\text{m}$ 。

21. 如申請專利範圍第 20 項之吸水聚合物結構，其中該吸水聚合物結構完全不含無機粉末。

22. 一種複合材料，其包含如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構。

23. 一種用於生產複合材料之方法，其中如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構與基材及視情況輔助物質彼此接觸。

24. 一種複合材料，其可由如申請專利範圍第 23 項之方法獲得。

25.一種發泡體，其含有如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構或如申請專利範圍第 22 項或第 24 項之複合材料。

26.一種成形物品，其含有如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構或如申請專利範圍第 22 項或第 24 項之複合材料。

27.一種纖維，其含有如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構或如申請專利範圍第 22 項或第 24 項之複合材料。

28.一種箔片，其含有如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構或如申請專利範圍第 22 項或第 24 項之複合材料。

29.一種薄膜，其含有如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構或如申請專利範圍第 22 項或第 24 項之複合材料。

30.一種電纜，其含有如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構或如申請專利範圍第 22 項或第 24 項之複合材料。

31.一種密封材料，其含有如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構或如申請專利範圍第 22 項或第 24 項之複合材料。

32.一種吸液衛生用品，其含有如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構或如申請專利範圍第 22 項或第 24 項之複合材料。

33.一種供植物及真菌生長調節劑用之載體，其含有如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構或如申請專利範圍第 22 項或第 24 項之複合材料。

34.一種封裝材料，其含有如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構或如申請專利範圍第 22 項或第 24 項之複合材料。

35.一種土壤添加劑，其含有如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構或如申請專利範圍第 22 項或第 24 項之複合材料。

36.一種建築材料，其含有如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構或如申請專利範圍第 22 項或第 24 項之複合材料。

37.一種如申請專利範圍第 17 項至第 21 項中任一項之吸水聚合物結構之用途，其用於發泡體、成形物品、纖維、箔片、薄膜、電纜、密封材料、吸液衛生用品、供植物及真菌生長調節劑用之載體、封裝材料、土壤添加劑、活性化合物之控制釋放或建築材料中。

38.一種如申請專利範圍第 22 項或第 24 項之複合材料之用途，其用於發泡體、成形物品、纖維、箔片、薄膜、電纜、密封材料、吸液衛生用品、供植物及真菌生長調節劑用之載體、封裝材料、土壤添加劑、活性化合物之控制釋放或建築材料中。

39.一種熱塑性聚合物的用途，其係作為用於如申請專利範圍第 1 項所定義之單體水溶液之添加劑或作為用於吸

水聚合物結構之表面改質劑。

40.如申請專利範圍第 39 項之用途，其中該熱塑性聚合物為含有該熱塑性聚合物、分散劑及視情況擴散劑之分散體之形式。

十一、圖式：

如次頁

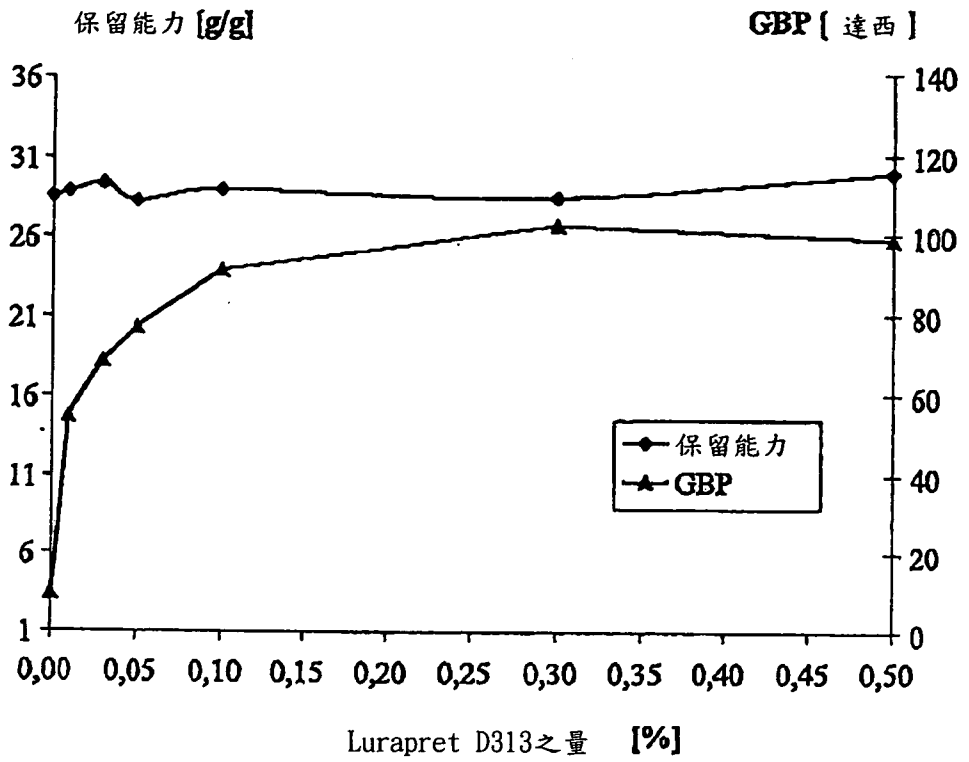


圖 1