[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780037221.4

[51] Int. Cl.
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 2/10 (2006.01)
C08F 2/16 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01)
A61L 15/60 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 9 月 2 日

[11] 公开号 CN 101522719A

[22] 申请日 2007.10.2
[21] 申请号 200780037221.4
[30] 优先权
[32] 2006.10.5 [33] EP [31] 06121838.4
[86] 国际申请 PCT/EP2007/060416 2007.10.2
[87] 国际公布 WO2008/040714 德 2008.4.10
[85] 进入国家阶段日期 2009.4.3
[71] 申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 D·勒施 M·魏斯曼特尔
M·克鲁格 A·齐默
[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 1 页

[54] 发明名称

通过聚合单体溶液液滴生产吸水性聚合物颗粒的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过在围绕着液滴的气相中聚合包含至少一种单体的液滴而生产吸水性聚合物颗粒的方法，其中液滴通过将第一单体溶液用第二单体溶液围绕并聚合第二单体溶液产生比第一单体溶液更高度交联的聚合物而生产。

1. 一种通过在围绕着液滴的气相中聚合液滴制备吸水性聚合物颗粒的方法，所述液滴包含:

a) 至少一种烯键式不饱和单体，

b) 至少一种交联剂，

c) 至少一种引发剂，

d) 水，

所述液滴通过将第一单体溶液用第二单体溶液包封而获得，其中第二单体溶液聚合产生比第一单体溶液更高度交联的聚合物。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中在第二单体溶液中的交联剂摩尔浓度比在第一单体溶液中的高至少 10%。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中通过至少一个孔将第一单体溶液计量加入所述气相中，且孔两端的压降小于 2.5 巴。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其中通过围绕第一单体溶液进料的环隙计量加入第二单体溶液。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中所述环隙的宽度至少为 50μm。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的方法，其中所述液滴的平均直径至少为 200μm。

7. 如权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中所述单体 a)具有至少一个酸基。

8. 如权利要求 1-7 中任一项所述的方法，其中所述单体 a)的酸基至少部分中和。

9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的方法，其中所述单体 a)至少 50mol%为丙烯酸。

10. 如权利要求 1-9 中任一项所述的方法，其中将所得聚合物颗粒在至少另一个工艺步骤中进行干燥和/或后交联。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法制备的吸水性聚合物颗粒。

12. 吸水性聚合物颗粒，其离心保留容量至少为 30g/g，渗透性至少为 $30\times10^{-7}cm^3s/g$，小于 30%的颗粒外表面的弹性模量测量值小于平均弹性模量的 60%。

13. 如权利要求 12 所述的聚合物颗粒，其在 4.83kPa 的负载下的吸收性(AUL0.7psi)至少为 20g/g。

14. 如权利要求 12 或 13 所述的聚合物颗粒，其中聚合物颗粒的颗粒外表面的平均弹性模量至少为 100kPa。

15. 如权利要求 12-14 中任一项所述的聚合物颗粒，其包含小于 10 重量%的可提取物。

16. 如权利要求 12-15 中任一项所述的聚合物颗粒，其在颗粒内部包含至少一个空腔。

17. 如权利要求 16 所述的聚合物颗粒，其中空腔的最大直径与聚合物颗粒的最大直径之比至少为 0.1。

18. 如权利要求 16 或 17 所述的聚合物颗粒，其中颗粒外表面的平均弹性模量与空腔内壁的平均弹性模量之商至少为 2.5。

19. 如权利要求 12-18 中任一项所述的聚合物颗粒，其包含至少 50mol%的至少部分中和的聚合丙烯酸。

20. 如权利要求 12-19 中任一项所述的聚合物颗粒，其平均直径至少为 200μm。

21. 如权利要求 11-20 中任一项所述的聚合物颗粒在生产卫生用品中的用途。

22. 包含权利要求 11-20 中任一项所述的聚合物颗粒的卫生用品。

通过聚合单体溶液液滴生产吸水性聚合物颗粒的方法

本发明涉及一种通过在围绕着液滴的气相中聚合包含至少一种单体的液滴而制备吸水性聚合物颗粒的方法，所述液滴通过将第一单体溶液用第二单体溶液围绕并聚合该第二单体溶液产生比第一单体溶液更高度交联的聚合物而获得。

在“现代高吸水性聚合物技术”专论，F. L. Buchholz 和 A.T. Graham，Wiley-VCH，1998，第 71-103 页中描述了吸水性聚合物颗粒的制备。

作为吸收水溶液的产品，吸水性聚合物用于生产尿布、棉塞、卫生巾和其它卫生用品，但是也在园艺市场中作为保水剂。

喷雾聚合使得聚合和干燥的工艺步骤结合起来。另外，利用合适的工艺控制可以在特定范围内设置颗粒尺寸。

例如在 EP 348 180 A1、JP 05/132503 A、WO 96/40427 A1、US 5,269,980、DE 103 14 466 A1、DE 103 40 253 A1 和 DE 10 2004 024 437 A1、WO 2006/077054 A1 以及在先德国申请 102006001596.7 和在先 PCT 申请 PCT/EP2006/062252 中描述了通过聚合单体溶液液滴而制备吸水性聚合物颗粒。

JP 05/132503 A 公开了通过氧化还原聚合的喷雾聚合方法，其中直到喷嘴后面才混合氧化还原引发剂组分。

WO 2006/077054 A1 描述了一种其中使用表面活性交联剂产生交联剂梯度的方法。

在先 PCT 申请 PCT/EP2006/062252 描述了一种其中利用双物质喷嘴在液滴中获得浓度梯度的方法。

DE 10 2004 042 946 A1、DE 10 2004 042 948 A1 和 DE 10 2004 042 955 A1 以及在先德国申请 102005019398.6 描述了通过喷雾聚合制备增稠剂。

本发明的目的是提供一种通过在围绕着液滴的气相中聚合单体溶液液滴而制备吸水性聚合物颗粒的改进方法。

该目的通过一种在围绕着液滴的气相中聚合液滴制备吸水性聚合物颗粒的方法实现，所述液滴包含:

a) 至少一种烯键式不饱和单体，

b) 至少一种交联剂，

c) 至少一种引发剂，

d) 水，

所述液滴通过将第一单体溶液用第二单体溶液包封而获得，其中第二单体溶液聚合产生比第一单体溶液更高度交联的聚合物。

由于第二单体溶液聚合产生更高度交联的聚合物，所以在一个步骤中得到具有交联梯度的吸水性聚合物颗粒。例如由于在第二单体溶液中交联剂浓度更高和/或交联剂更有效，所以可以获得更高度交联。

第二单体溶液中的交联剂摩尔浓度通常比第一单体溶液中的高至少10%，较佳地至少 20%，优选至少 50%，更优选至少 100%，最优选至少200%。

第一单体溶液包含较佳地至少 0.2 重量%，优选至少 0.4 重量%，更优选至少 0.6 重量%，最优选至少 0.8 重量%的交联剂 b)，每种情况下基于单体 a)。

第二单体溶液包含较佳地至少 0.6 重量%，优选至少 0.8 重量%，更优选至少 1.5 重量%，最优选至少 3.0 重量%的交联剂 b)，每种情况下基于单体 a)。

在本发明的一个优选实施方案中，通过围绕第一单体溶液进料的环隙计量加入第二单体溶液。环隙的隙宽优选为 25-250μm，更优选为50-200μm，最优选为 100-150μm。

所得液滴的平均直径优选至少为 200μm，更优选至少为 250μm，最优选至少为 300μm，可通过光散射测定液滴直径。

液滴优选为单分散的;更优选少于 10 重量%的液滴的直径偏离平均直径超过 50%。

可通过本发明方法获得的吸水性聚合物颗粒的渗透性(SFC)通常至少为 $10\times10^{-7}cm^3s/g$，较佳地至少为 $30\times10^{-7}cm^3s/g$，优选至少为 $50\times10^{-7}cm^3s/g$，

更优选至少为 $70\times10^{-7}cm^3s/g$，最优选至少为 $90\times10^{-7}cm^3s/g$。吸水性聚合物颗粒的渗透性(SFC)通常小于 $250\times10^{-7}cm^3s/g$。

可通过本发明方法获得的吸水性聚合物颗粒在 4.83kPa 的负载下的吸收性(AUL0.7psi)通常至少为 15g/g，较佳地至少为 20g/g，优选至少为 25g/g，更优选至少为 27g/g，最优选至少为 29g/g。吸水性聚合物颗粒在 4.83kPa 的负载下的吸收性(AUL0.7psi)通常小于 50g/g。

可通过本发明方法获得的吸水性聚合物颗粒的离心保留容量(CRC)通常至少为 20g/g，较佳地至少为 25g/g，优选至少为 30g/g，更优选至少为 32g/g，最优选至少为 34g/g。吸水性聚合物颗粒的离心保留容量(CRC)通常小于 50g/g。

可通过本发明方法获得的吸水性聚合物颗粒的可提取物含量通常小于 15 重量%，较佳地小于 10 重量%，优选小于 5 重量%，更优选小于 4 重量%，最优选小于 3 重量%。

本发明方法能够制备颗粒表面交联密度非常均匀的吸水性聚合物颗粒。

在颗粒外表面的弹性模量的测量中，通常小于 50%，较佳地小于 40%，优选小于 30%，更优选小于 25%，最优选小于 20%的弹性模量小于平均弹性模量的 60%。

可通过本发明方法获得的吸水性聚合物颗粒的颗粒外表面的平均弹性模量通常至少为 50kPa，较佳地至少为 90kPa，优选至少为 120kPa，更优选至少为 150kPa，最优选至少为 180kPa。吸水性聚合物颗粒的颗粒外表面的平均弹性模量通常小于 500kPa。

可通过本发明方法获得的吸水性聚合物颗粒的平均直径优选至少为 200μm，更优选为 250-600μm，非常特别地为 300-500μm，颗粒直径可通过光散射测定并且指的是体均平均直径。90%的聚合物颗粒的直径优选为 100-800μm，更优选为 150-700μm，最优选为 200-600μm。

单体 a)优选为水溶性的，即在 23℃下在水中的溶解度通常至少为 1g/100g 水，优选至少为 5g/100g 水，更优选至少为 25g/100g 水，最优选至少为 50g/100g 水，并且优选各自具有至少一个酸基。

合适的单体 a)例如为烯键式不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。特别优选的单体为丙烯酸和甲基丙烯酸。非常特别优选丙烯酸。

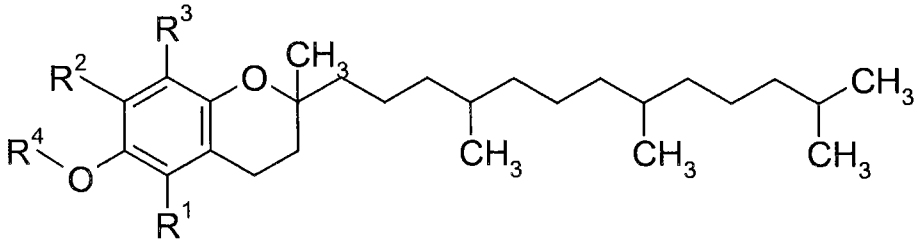
优选单体 a)具有至少一个酸基，所述酸基优选至少部分中和。

丙烯酸和/或其盐占单体 a)总量的比例优选至少为 50mol%，更优选至少为 90mol%，最优选至少为 95mol%。

单体 a)的酸基通常被部分中和，较佳地中和至 25-85mol%，优选至 50-80mol%，更优选至 60-75mol%的程度，为此可以使用常规中和剂，优选碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐及其混合物。除了碱金属盐，还可以使用铵盐。钠和钾是特别优选的碱金属，但是非常特别优选氢氧化钠，碳酸钠或碳酸氢钠及其混合物。通常通过混入水溶液、熔体或者还优选固体形式的中和剂进行中和。例如水含量显著低于 50 重量%的氢氧化钠可以以熔点高于 23℃的蜡状材料存在。此时，以片状材料或高温下的熔体计量添加是可能的。

单体 a)，尤其是丙烯酸，优选包含至多 0.025 重量%的氢醌单醚。优选的氢醌单醚为氢醌单甲醚(MEHQ)和/或生育酚。

生育酚应理解为下式化合物:



其中 R^1 为氢或甲基，R^2 为氢或甲基，R^3 为氢或甲基，R^4 为氢或具有 1-20 个碳原子的酰基。

优选基团 R^4 为乙酰基、抗坏血酰基、琥珀酰基、烟酰基及其它生理上可相容的羧酸。这些羧酸可以是单羧酸、二羧酸或三羧酸。

优选 α-生育酚，其中 R^1=R^2=R^3=甲基，特别是外消旋 α-生育酚。R^1 更优选为氢或乙酰基。尤其优选 RRR-α-生育酚。

单体溶液优选包含至多 130 重量 ppm，更优选至多 70 重量 ppm，优选至少 10 重量 ppm，更优选至少 30 重量 ppm，特别是约 50 重量 ppm 的

氢醌单醚，每种情况下基于丙烯酸，丙烯酸盐也被认为是丙烯酸。例如可以通过使用具有合适氢醌单醚含量的丙烯酸制备单体溶液。

交联剂 b)为具有至少两个可自由基聚合的基团(其可以通过自由基机理聚合进入聚合物网络)的化合物。合适的交联剂 b)例如为乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙氧基乙烷，如在 EP 530 438 A1 中所述；二-和三丙烯酸酯，如在 EP 547 847 A1、EP 559 476 A1、EP 632 068 A1、WO 93/21237 A1、WO 2003/104299 A1、WO 2003/104300 A1、WO 2003/104301 A1 和 DE 103 31 450 A1 中所述；除了丙烯酸酯基团以外还包含其它烯键式不饱和基团的混合丙烯酸酯，如在 DE 103 31 456 A1 和 DE 103 55 401 A1 中所述；或者交联剂混合物，例如在 DE 195 43 368 A1、DE 196 46 484 A1、WO 90/15830 A1 和 WO 2002/32962 A2 中所述。

合适的交联剂 b)特别是 N,N'-亚甲基二丙烯酰胺和 N,N'-亚甲基二甲基丙烯酰胺，多元醇的不饱和单-或多羧酸酯如二丙烯酸酯或三丙烯酸酯如丁二醇二丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯或乙二醇二甲基丙烯酸酯以及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，和烯丙基化合物如(甲基)丙烯酸烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、马来酸二烯丙酯、聚烯丙基酯、四烯丙氧基乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基乙二胺，磷酸烯丙酯和乙烯基膦酸衍生物(如在 EP 343 427 A2 中所述)。其它合适的交联剂 b)为季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚和季戊四醇四烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、乙二醇二烯丙基醚、甘油二烯丙基醚和甘油三烯丙基醚、基于山梨醇的聚烯丙基醚及其乙氧基化变型。在本发明方法中，可以使用聚乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯，所用聚乙二醇的分子量为 300-1000。

但是，特别有利的交联剂 b)为的 3-20 重乙氧基化甘油、3-20 重乙氧基化三羟甲基丙烷、3-20 重乙氧基化三羟甲基乙烷二丙烯酸酯和三丙烯酸酯，尤其是以下各物质的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯：2-6 重乙氧基化甘油或者 2-6 重乙氧基化三羟甲基丙烷、3 重丙氧基化甘油或者 3 重丙氧基化三羟甲基丙烷，以及 3 重混合乙氧基化或丙氧基化甘油或者 3 重混合乙氧基化或丙氧基化三羟甲基丙烷、15 重乙氧基化甘油或者 15 重乙氧基化三

羟甲基丙烷，以及 40 重乙氧基化甘油．40 重乙氧基化三羟甲基乙烷或者 40 重乙氧基化三羟甲基丙烷。

非常特别优选交联剂 b)为已用丙烯酸或甲基丙烯酸酯化为二丙烯酸酯或三丙烯酸酯的聚乙氧基化和/或聚丙氧基化甘油(例如在 WO 2003/104301 A1 中所述)。特别有利的是 3-10 重乙氧基化甘油的二丙烯酸酯和/或三丙烯酸酯。

非常特别优选的是 1-5 重乙氧基化和/或丙氧基化甘油的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯。最优选的是 3-5 重乙氧基化和/或丙氧基化甘油的三丙烯酸酯。

所用引发剂 c)可以是在聚合条件下分裂成自由基的所有化合物，例如过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢、过硫酸盐、偶氮化合物和氧化还原引发剂。优选使用水溶性引发剂。在某些情况下，有利的是使用各种引发剂的混合物，例如过氧化氢和过氧二硫酸钠或过氧二硫酸钾的混合物。可以以任何比例使用过氧化氢和过氧二硫酸钠的混合物。

特别优选的引发剂 c)为偶氮引发剂如 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐和 2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐，以及光引发剂如 2-羟基-2-甲基苯基乙基酮和 1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮，氧化还原引发剂如过硫酸钠/羟基甲基亚磺酸、过氧二硫酸铵/羟基甲基亚磺酸、过氧化氢/羟基甲基亚磺酸、过硫酸钠/抗坏血酸、过氧二硫酸铵/抗坏血酸和过氧化氢/抗坏血酸，光引发剂如 1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮及其混合物。

以常规量使用引发剂，例如基于单体 a)为 0.001-5 重量%，优选为 0.01-1 重量%。

为达到最佳效果，优选的聚合抑制剂需要溶解氧。因此单体溶液可以在聚合之前通过惰性化(即：使惰性气体，优选氮气流过)而去除溶解氧。优选在聚合之前将单体溶液的氧含量降至小于 1 重量 ppm，更优选小于 0.5 重量 ppm。

聚合抑制剂也可以通过吸收去除，例如在活性炭上。

单体溶液的固含量较佳地至少为 35 重量%，优选至少为 38 重量%，更优选至少为 40 重量%，最优选至少为 42 重量%。固含量为聚合后所有

不挥发的组分之和。这些为单体 a)、交联剂 b)和引发剂 c)。

将单体溶液液滴化以在气相中聚合。气相的氧气含量优选为 0.001-0.15 体积%，更优选为 0.002-0.1 体积%，最优选为 0.005-0.05 体积%。

除了氧气，该气相优选仅包含惰性气体，即在反应条件下不干扰聚合的气体，例如氮气和/或蒸汽。

液滴化包括将单体溶液计量加入气相以形成液滴。单体溶液的液滴化例如可以在液滴化盘中进行。

液滴化盘为具有至少一个孔的盘，液体从顶部进入该孔。可以振荡液滴化盘或液体，在液滴化盘下侧上的每个孔产生一连串理想地单分散的液滴。在优选的实施方案中，不振动液滴化盘。

根据所需容量和液滴大小选择孔的数量和大小。液滴直径通常为孔直径的 1.9 倍。此时重要的是待液滴化的液体不太快地穿过孔并且孔两端的压降不太大。否则液体不是被液滴化，而是由于动能高而使液体喷射流被打散(被喷雾)。在层状喷射分解的流程内操作液滴化器，即基于每个孔产量和孔径的雷诺数较佳地小于 2000，优选小于 1000，更优选小于 500，最优选小于 100。孔两端的压降优选小于 2.5 巴，更优选小于 1.5 巴，最优选小于 1 巴。

液滴化盘通常具有至少一个孔，优选至少 10 个，更优选至少 50 个且通常至多 10 000 个，优选至多 5000 个，更优选至多 1000 个孔，这些孔通常在液滴化盘内均匀分布，优选呈所谓的三角间距，即每种情况下三个孔形成等边三角形的各个角。将孔的直径调整至符合所需液滴大小。

但是，还可以利用气动拉模、旋转、切割喷射流或可快速激活的微阀模进行液滴化。

在气动拉模中，通过隔膜将液体喷射流和气流一起加速。气速可以用来影响液体喷射流的直径并从而影响液滴直径。

在通过旋转进行液滴化的情况下，液体穿过旋转盘的小孔。离心力作用在液体上的结果是，扯出限定大小的液滴。例如在 DE 43 08 842 A1 中描述了旋转液滴化的优选设备。

出现的液体喷射流也可以用旋转叶片切割成限定的部分。然后每个部

分形成一个液滴。

在使用微阀模的情况下，直接产生限定液体体积的液滴。

优选使气相作为载气流过反应室。载气可以与自由下落的单体溶液液滴并流或逆流地穿过反应室，优选并流。单程通过之后，较佳地将载气至少部分地，优选至少 50%，更优选至少 75%再循环至反应室作为循环气。通常每次通过之后排放出一部分载气，优选至多 10%，更优选至多 3%，最优选至多 1%。

优选在层状气流中进行聚合。层状气流为其中各层气流不混合而是平行地移动的气流。流动条件的量度为雷诺数(Re)。低于 2300 的临界雷诺数($Re_{临界}$)，气流为层状的。层状气流的雷诺数优选低于 2000，更优选低于 1500，最优选低于 1000。层状惰性气流的下限情况为静止的惰性气氛(Re=0)，即惰性气体不连续供入。

优选调整气体速度使得在反应器中的流动定向，例如不存在与总体流动方向相反的对流，并且例如气体速度为 0.01-5m/s，优选为 0.02-4m/s，更优选为 0.05-3m/s，最优选为 0.1-2m/s。

在反应器上游将载气适当地预热至反应温度。

热诱导聚合的反应温度优选为 70-250℃，更优选为 100-220℃，最优选为 120-200℃。

可以在加压或减压下进行反应；优选相对于环境压力为至多 100 毫巴的减压。

反应废气，即离开反应室的载气，例如可以在热交换器中冷却。这冷凝了水和未转化的单体 a)。然后可以将反应废气至少部分再加热并再循环至反应器作为循环气。可以排放一部分反应废气并用新鲜的载气替换，此时反应废气中存在的水和未转化的单体 a)可以取出并再循环。

特别优选热集成系统，即将冷却废气的一部分废热用于加热循环气。

反应器可以伴随加热。此时，调整伴随加热使得壁温比反应器内部温度高至少 5℃，并且可靠地预防了在反应器壁上冷凝。

可以以常规方式从反应器中取出反应产物，优选在底部利用螺旋输送机，并且如果合适干燥至所需的残留水分含量和所需的残留单体含量。

随后聚合物颗粒可以后交联以进一步改进其性能。

后交联剂为包含至少两个可以与水凝胶的羧酸酯基团形成共价键的基团的化合物。合适的化合物例如为烷氧基甲硅烷基化合物、聚氮丙啶、多胺、聚酰胺基胺、二-或聚环氧化物(如在 EP 83 022 A2、EP 543 303 A1 和 EP 937 736 A2 中所述)，二-或多官能醇(如在 DE 33 14 019 A1、DE 35 23 617 A1 和 EP 450 922 A2 中所述)，或者β-羟基烷基酰胺(如在 DE 102 04 938 A1 和 US 6,239,230 中所述)。

另外，作为合适的后交联剂，DE 40 20 780 C1 描述了环状碳酸酯，DE 198 07 502 A1 描述了 2-噁唑烷酮及其衍生物如 2-羟基乙基-2-噁唑烷酮，DE 198 07 992 C1 描述了双-和聚-2-噁唑烷酮，DE 198 54 573 A1 描述了 2-氧代四氢-1,3-噁嗪及其衍生物，DE 198 54 574 A1 描述了 N-酰基-2-噁唑烷酮，DE 102 04 937 A1 描述了环脲，DE 103 34 584 A1 描述了双环酰胺缩醛，EP 1 199 327 A2 描述了氧杂环丁烷和环脲，WO 2003/31482 A1 描述了吗啉-2,3-二酮及其衍生物。

后交联剂的量优选为 0.01-1 重量%，更优选为 0.05-0.5 重量%，最优选为 0.1-0.2 重量%，每种情况下基于聚合物。

通常以如下方式进行后交联：将后交联剂溶液喷雾到水凝胶或干燥的聚合物颗粒上。喷雾后进行热干燥，后交联反应可以在干燥之前或干燥期间进行。

交联剂溶液的喷雾优选在具有移动混合工具的混合机中进行，如螺杆混合机、桨式混合机、盘式混合机、犁头混合机和铲式混合机。特别优选立式混合机，非常特别优选犁头混合机和铲式混合机。合适的混合机例如是 Lödige 混合机、Bepex 混合机、Nauta 混合机、Processall 混合机和 Schugi 混合机。

热干燥优选在接触式干燥机中进行，更优选桨式干燥机，最优选盘式干燥机。合适的干燥机例如是 Bepex 干燥机和 Nara 干燥机。此外，还可以使用流化床干燥机。

可以通过加热夹套或鼓入暖空气而在混合机自身内进行干燥。同样合适的是下游干燥机，例如多级干燥机、旋转管式炉或可加热螺杆。特别有

利的是在流化床干燥机中进行混合和干燥。

较佳的干燥温度为 170-250℃，优选为 180-220℃，更优选为 190-210℃。在该反应混合机或干燥机中在该温度下的优选停留时间为至少 10 分钟，更优选为至少 20 分钟，最优选为至少 30 分钟。

本发明方法能够制备离心保留容量(CRC)高、在 4.83kPa 的负载下的吸收性(AUL0.7psi)高、渗透性(SFC)高和可提取物含量低的吸水性聚合物颗粒。

本发明进一步提供可通过本发明方法获得的吸水性聚合物颗粒。

本发明进一步提供具有至少 30g/g 的离心保留容量(CRC)和至少 $30\times10^{-7}cm^3s/g$ 的渗透性(SFC)，并且少于 30%的颗粒外表面的弹性模量测量值小于平均弹性模量的 60%的吸水性聚合物颗粒。

可通过本发明方法获得的吸水性聚合物颗粒通常具有空心球的形状。因此本发明进一步提供在颗粒内部包含至少一个空腔的吸水性聚合物颗粒。

该空腔的最大直径与聚合物颗粒的最大直径的比优选至少为 0.1，更优选至少为 0.3，最优选至少为 0.4。

颗粒外表面的平均弹性模量与空腔内壁的平均弹性模量之商优选至少为 2.5，更优选至少为 2.8，最优选至少为 3。

本发明吸水性聚合物颗粒大致呈圆形，即聚合物颗粒的平均球形度一般至少为 0.84，优选至少为 0.86，更优选至少为 0.88，最优选至少为 0.9。球形度(SPHT)定义如下：

$$SPHT = \frac{4\pi A}{U}$$

其中 A 为聚合物颗粒的横截面积，U 为聚合物颗粒的横截面周长。平均球形度为体均球形度。

可以用例如 Camsizer®图象分析系统(Retsch Technolgy GmbH；德国)测定平均球形度：

为测量，通过漏斗引入产品并用计量管传送至下降轴。当颗粒降过光墙时，它们被相机选择性地记录。通过与所选择的参数一致的软件评估所

记录的影像。

为表征圆度，利用该程序中球形度所指定的参数。所记录的参数为平均体积加权球形度，通过当量直径 xc_{min} 测定颗粒体积。为测定当量直径 xc_{min}，每种情况下测量总共 32 个不同空间方向的最长弦直径。当量直径 xc_{min} 是这 32 个弦直径中最短的。当量直径 xc_{min} 对应于颗粒刚好通过的筛目大小。为记录这些颗粒，使用所谓的 CCD-变焦相机(CAM-Z)。为控制计量管，预先限定 0.5%的表面覆盖分数。

聚合期间或之后当聚合物颗粒附聚时，通过逆悬浮聚合得到球形度相对低的聚合物颗粒。

通过常规溶液聚合(凝胶聚合)制备的吸水性聚合物颗粒在干燥后研磨并分类，得到不规则的聚合物颗粒。这些聚合物颗粒的平均球形度为约 0.72-约 0.78。

本发明进一步提供制备卫生用品，尤其是尿布的方法，包括使用通过上述方法制备的吸水性聚合物颗粒。

本发明进一步提供本发明吸水性聚合物颗粒在卫生用品中的用途，用于增稠垃圾，尤其是医疗垃圾，或者在农业中用作保水剂。

通过以下描述的测试方法测试该吸水性聚合物颗粒:

方法:

除非另有规定，应当在 23 ± 2℃的环境温度和 50 ± 10%的相对空气湿度下进行测量。测量前充分混合吸水性聚合物颗粒。

盐流传导率(SFC):

如在 EP 640 330 A1 中所述，测定溶胀凝胶层在 0.3psi(2070Pa)负载下的盐流传导率作为吸水性聚合物颗粒溶胀凝胶层的凝胶层渗透性，不同的是将上述专利申请中第 19 页和图 8 中描述的设备改进为不再使用玻璃料(40)，柱塞(39)由与圆筒(37)相同的聚合物材料组成且现包含 21 个均匀分布在整个接触表面的具有相同尺寸的孔。测量程序和评估保持与 EP 640 330 A1 相比不变。自动记录流速。

盐流传导率(SFC)按如下计算:

$$SFC[cm^3s/g]=(Fg(t=0)\times L0)/(d\times A\times WP)$$

其中 Fg(t=0)为 NaCl 溶液的流速(g/s)，其通过外推至 t=0 对流动测定的 Fg(t)数据进行线性回归分析得到，L0 为凝胶层的厚度(cm)，d 为 NaCl 溶液的密度(g/cm^3)，A 为凝胶层的表面积(cm^2)，WP 为凝胶层上的流体静压(dyn/cm^2)。

平均弹性模量

为测定平均弹性模量(杨氏弹性模量)，吸水性聚合物颗粒在过量 0.9 重量%的氯化钠溶液中溶胀 30 分钟。将内径 D 为 50μm 的玻璃微量吸移管放置在待检验的颗粒表面上。随后，在微量吸移管中产生减压，使得待检验的吸水性聚合物颗粒表面吸入微量吸移管中。长度 L 为颗粒表面被吸入微量吸移管的最大长度。选择减压使得被吸入的颗粒表面为半月形并且长度 L 为 5-10μm。记录长度 L 和相对于微量吸移管中周围溶液测量的伴随压差 Δp。长度 L 太小会降低测量的精确度；长度 L 过长，会偏离线性测量范围，即长度 L 不再与压差 Δp 成比例。因为被吸入的颗粒表面毗邻微量吸移管的内壁，所以也能够辨认出偏离线性范围的情况。

溶胀聚合物颗粒的直径应当至少为 250μm。当颗粒直径太低时，在微量吸移管中连聚合物颗粒的曲率都近似半月形。因此为分析较小的吸水性聚合物颗粒，有必要使用内径更小的微量吸移管，此时也应当调整长度 L 的范围。

根据下式计算平均弹性模量:

$$E = \frac{3}{4\pi} \cdot \Delta p \cdot \frac{D}{L}$$

重复测量至少 20 次。所得值的算术平均值为平均弹性模量。

在测量期间吸水性聚合物颗粒的变形可以通过数字成像系统记录并通过计算机评估。

图 1 所示为在显微镜载片上的测试配置实例。在该图中，附图标记具有以下含义:

1 图像评估

2 压力测量

3 压力产生

4 溶液

5 聚合物颗粒

当检验空心球形的吸水性聚合物颗粒时，还可以测量空腔内壁的弹性模量。为此，用手术刀切割溶胀的吸水性聚合物颗粒。

离心保留容量(CRC):

通过 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association)推荐的第 441.2-02 号测试方法“离心保留容量”测定吸水性聚合物颗粒的离心保留容量。

负载下的吸收性(AUL0.7psi):

通过 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association)推荐的第 442.2-02 号测试方法“压力下的吸收”，使用 49g/cm²(0.7psi)的重量代替 21g/cm²(0.3psi)的重量测定吸水性聚合物颗粒在负载下的吸收。

可提取物

通过 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association)推荐的第 470.2-02 号测试方法“可提取物”测定吸水性聚合物颗粒的可提取物含量。

EDANA 测试方法例如可以从 European Disposables and Nonwovens Association，Avenue Eugène Plasky 157，B-1030 Brussels，比利时获得。

实施例:

实施例 1(对比例)

将 14.3kg 丙烯酸钠(37.5 重量%的水溶液)、1.4kg 丙烯酸和 350g 水与 22g 15 重乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯混合。将溶液液滴化到填充有氮气氛的加热液滴化塔(180℃，高度 12m，宽度 2m，气体速度 0.1m/s，并流)中。计量速率为 16kg/h。液滴化盘具有 30×200μm 的孔。恰在液滴化器的上游，通过静态混合机将引发剂计量加入单体溶液中。所用引发剂为 3 重量%的 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐水溶液。引发剂溶液的计量速率为 1.1kg/h。

吸水性聚合物颗粒具有以下性能:

CRC 34.5g/g

AUL0.7psi 16.2g/g

可提取物 4.0 重量%

SFC $0.9\times10^{-7}cm^3s/g$

颗粒外表面的平均弹性模量为 60kPa，空腔内壁的平均弹性模量为 30kPa，平均弹性模量之商为 2。

平均弹性模量为 20 次单独测量的平均值。一共 4 次单独测量的颗粒外表面的弹性模量值小于 36kPa。

平均颗粒直径为 350μm。

实施例 2(对比例)

用 0.08 重量%乙二醇二缩水甘油基醚、1.75 重量%水和 1.17 重量%丙二醇(每种情况下均基于吸水性聚合物颗粒)的溶液喷雾实施例 1 的吸水性聚合物颗粒，并在强制空气干燥箱中在 120℃下干燥 30 分钟。

吸水性聚合物颗粒具有以下性能:

CRC 34.8g/g

AUL0.7psi 27.2g/g

可提取物 2.9 重量%

SFC $16\times10^{-7}cm^3s/g$

颗粒外表面的平均弹性模量为 150kPa，空腔内壁的平均弹性模量为 40kPa，平均弹性模量之商为 3.75。

平均弹性模量为 20 次单独测量的平均值。一共 10 次单独测量的颗粒外表面的弹性模量值小于 90kPa。

平均颗粒直径为 350μm。

实施例 3

将 14.3kg 丙烯酸钠(37.5 重量%水溶液)、1.4kg 丙烯酸和 350g 水与 22g 15 重乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯混合(第一单体溶液)。将 14.3kg 丙烯酸钠(37.5 重量%水溶液)、1.4kg 丙烯酸和 350g 水与 44g 15 重乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯混合(第二单体溶液)。将这些溶液液滴化到填充有氮气氛的加热液滴化塔(180℃，高度 12m，宽度 2m，气体速度 0.1m/s，并流)中。第一单体溶液的计量速率为 16kg/h。第二单体溶液的计量速率为

1.6kg/h。液滴化盘具有 30×200μm 的孔，且每个孔围绕有环隙。恰在液滴化器的上游，通过静态混合机将引发剂计量加入单体溶液中。所用引发剂为 3 重量%的 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐水溶液。向第一单体溶液计量加入引发剂溶液的计量速率为 1.1kg/h。向第二单体溶液计量加入引发剂溶液的计量速率为 0.1kg/h。

吸水性聚合物颗粒具有以下性能:

CRC	34.5g/g
AUL0.7psi	22.1g/g
可提取物	3.5 重量%
SFC	$30\times10^{-7}cm^3s/g$

颗粒外表面的平均弹性模量为 90kPa，空腔内壁的平均弹性模量为 40kPa，平均弹性模量之商为 2.25。

平均弹性模量为 20 次单独测量的平均值。一共 3 次单独测量的颗粒外表面的弹性模量值小于 54kPa。

平均颗粒直径为 360μm。

实施例 4

重复实施例 3 的程序。使用 88g 15 重乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯制备第二单体溶液。

吸水性聚合物颗粒具有以下性能:

CRC	34.9g/g
AUL0.7psi	27.9g/g
可提取物	3.5 重量%
SFC	$50\times10^{-7}cm^3s/g$

颗粒外表面的平均弹性模量为 140kPa，空腔内壁的平均弹性模量为 50kPa，平均弹性模量之商为 2.8。

平均弹性模量为 20 次单独测量的平均值。一共 4 次单独测量的颗粒外表面的弹性模量值小于 84kPa。

平均颗粒直径为 370μm。

实施例 5

重复实施例 3 的程序。使用 176g 15 重乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯制备第二单体溶液。

吸水性聚合物颗粒具有以下性能:

CRC	34.0g/g
AUL0.7psi	29.3g/g
可提取物	3.0 重量%
SFC	$90\times10^{-7}cm^3s/g$

颗粒外表面的平均弹性模量为 180kPa，空腔内壁的平均弹性模量为 60kPa，平均弹性模量之商为 3。

平均弹性模量为 20 次单独测量的平均值。一共 5 次单独测量的颗粒外表面的弹性模量值小于 108kPa。

平均颗粒直径为 380μm。

实施例 6(对比例)

重复 WO 2006/077054 A1 中实施例 6 的程序。

吸水性聚合物颗粒具有以下性能:

CRC	21.2g/g
AUL0.3psi	17.6g/g
可提取物	17.5 重量%
SFC	$12\times10^{-7}cm^3s/g$

颗粒外表面的平均弹性模量为 80kPa，空腔内壁的平均弹性模量为 40kPa，平均弹性模量之商为 2。

平均弹性模量为 20 次单独测量的平均值。一共 4 次单独测量的颗粒外表面的弹性模量值小于 48kPa。

平均颗粒直径为 210μm。

实施例 7(对比例)

将 14.275kg 丙烯酸钠(37.5 重量%水溶液)和 1.367kg 丙烯酸与 0.358kg 水、22g 15 重乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和 80g EDTA(10 重量%乙二胺四乙酸钠盐水溶液)混合。加入 33g 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐(3 重量%水溶液)和 110g 过氧化氢(3 重量%水溶液)之

后，将溶液液滴化到填充有氮气氛的加热液滴化塔(180℃，高度 12m，宽度 2m，气体速度 0.1m/s，并流)中。计量速率为 16kg/h。液滴化盘具有 37×170μm 的孔。液滴化盘的直径为 65mm。恰在液滴化器的上游，通过静态混合机将引发剂与单体溶液混合。

吸水性聚合物颗粒具有以下性能:

CRC	33.0g/g
AUL0.7psi	25.0g/g
可提取物	7.0 重量%
SFC	$10\times10^{-7}cm^3s/g$

颗粒外表面的平均弹性模量为 90kPa，空腔内壁的平均弹性模量为 40kPa，平均弹性模量之商为 2.25。

平均弹性模量为 20 次单独测量的平均值。一共 3 次单独测量的颗粒外表面的弹性模量值小于 54kPa。

平均颗粒直径为 360μm。

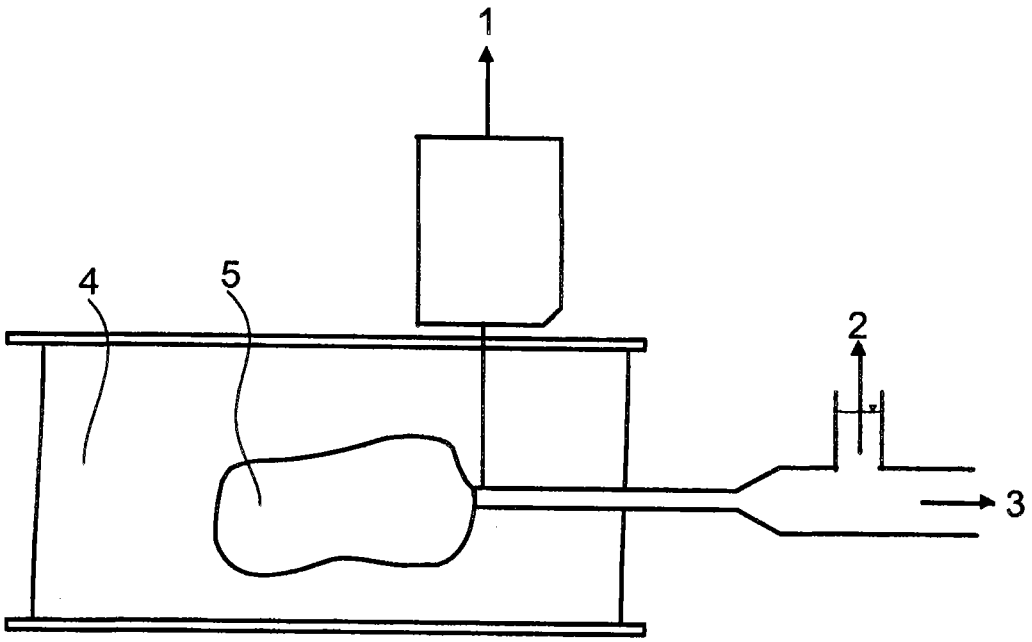


图 1