



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101220159 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 08

(21) 申请号 200710161140. 7

A61L 15/24 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 12. 18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1264870 C, 2006. 07. 19, 实施例 1-19.

102006060156. 4 2006. 12. 18 DE

US 20050096435 A1, 2005. 05. 05, 说明书第 1 页第 1 段, 第 11 页第 5 段、实施例 4-6、表 1-2.

(73) 专利权人 赢创斯托豪森有限公司

WO 2007070776 A2, 2007. 06. 21, 实施例

地址 德国克雷菲尔德

1-3.

(72) 发明人 弗兰克·勒克尔 海因茨·布雷缪斯

徐国栋. 高吸水纤维的制备与研究. 《中国优秀博硕士学位论文全文数据库 (硕士) 工程技术 I 辑》. 2004, (第 03 期), 29-30.

吕迪格·格雷拉什

斯科特·J. ·史密斯

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

审查员 张晓默

公司 72003

代理人 吴小瑛

(51) Int. Cl.

C08J 5/00 (2006. 01)

C08J 3/24 (2006. 01)

C08L 33/00 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

C09K 3/10 (2006. 01)

C09K 17/00 (2006. 01)

D01F 6/16 (2006. 01)

A01N 25/10 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54) 发明名称

利用聚合物分散体制备的吸水聚合物结构体

(57) 摘要

本发明涉及吸水聚合物结构体的制备工艺。本发明还涉及由该工艺制得的吸水聚合物结构体、吸水聚合物结构体、复合材料、复合材料的制备工艺、由此工艺获得的复合材料、化学产品,如泡沫体、成型品、纤维、片材、薄膜、缆线、密封材料、吸液卫生制品、植物和菌类生长调节剂的载体、包装材料、土壤添加剂或建筑材料,以及吸水聚合物结构体及热塑性聚合物的应用。

1. 吸水聚合物结构体的制备工艺,其包括以下工艺步骤:
 - i) 提供水性单体溶液,其包含:
 - 带有酸基的可聚合的单烯键不饱和单体 (α 1) 或其盐,所述带有酸基的可聚合的单烯键不饱和单体 (α 1) 选自丙烯酸和甲基丙烯酸,
 - 任选的单烯键不饱和单体 (α 2),其可与单体 (α 1) 聚合,和
 - 任选交联剂 (α 3),
 - ii) 使水性单体溶液进行自由基聚合,得到聚合物凝胶,
 - iii) 任选粉碎聚合物凝胶,
 - iv) 干燥任选粉碎的聚合物凝胶,得到吸水聚合物结构体,
 - v) 任选碾碎并筛分吸水聚合物结构体,以及
 - vi) 对任选碾碎并筛分的吸水聚合物结构体进行表面后交联,其中,将热塑性聚合物:
 - I) 在工艺步骤 ii) 之前或期间加到水性单体溶液中,
 - II) 在工艺步骤 ii) 之后和工艺步骤 iv) 之前或工艺步骤 iv) 期间加到聚合物凝胶中,或
 - III) 在工艺步骤 iv) 之后,加到吸水聚合物结构体中;且其中,在工艺步骤 iv) 之后,吸水聚合物结构体的表面完全不与非常微细的颗粒接触,其中所述非常微细的颗粒通过筛分析测定的粒度为 $200\ \mu\text{m}$ 以下。
2. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中所述热塑性聚合物在工艺步骤 ii) 之前加到水性单体溶液中。
3. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中所述热塑性聚合物在工艺步骤 iv) 之前,加到聚合物凝胶中。
4. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中所述热塑性聚合物在工艺步骤 vi) 之前、期间或之后加到吸水聚合物结构体中。
5. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中所述热塑性聚合物的熔点或玻璃转化温度根据 ISO 11357 测得的范围为 $-100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。
6. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中所述热塑性聚合物为聚丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸共聚物,(甲基)丙烯酸酯共聚物,马来酸共聚物,聚氨酯,醋酸乙烯酯共聚物,苯乙烯共聚物,或聚碳酸酯。
7. 根据权利要求 6 所述的工艺,其中所述(甲基)丙烯酸共聚物为乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物。
8. 根据权利要求 6 所述的工艺,其中所述马来酸共聚物为马来酸/丙烯共聚物。
9. 根据权利要求 6 所述的工艺,其中所述醋酸乙烯酯共聚物为乙烯/醋酸乙烯酯共聚物或醋酸乙烯酯/丙烯酸丁酯共聚物。
10. 根据权利要求 6 所述的工艺,其中所述苯乙烯共聚物为丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物。
11. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中所述热塑性聚合物以分散体的形式使用,所述分散体含有热塑性聚合物、分散体剂和任选的分散剂。

12. 根据权利要求 11 所述的工艺,其中所述分散体在 20℃时测得的 Brookfield 粘度在 0.1 ~ 10,000mPa·s 的范围内,并且其中所述分散体剂为水并且所述热塑性聚合物在分散体中的含量为分散体总重的 5 ~ 95wt%。

13. 根据权利要求 11 所述的工艺,其中,如果所述分散体在工艺步骤 ii) 之前加到水性单体溶液中,则加到单体溶液中的分散体的量为单体溶液总重的 0.01 ~ 10wt%。

14. 根据权利要求 11 所述的工艺,其中,如果所述分散体在工艺步骤 iv) 之后加到吸水聚合物结构体中,则分散体的加入量为吸水聚合物结构体重量的 0.001 ~ 5wt%。

15. 根据权利要求 14 所述的工艺,其中,如果所述分散体在工艺步骤 vi) 之前、期间或之后加到吸水聚合物结构体中,则分散体的加入量为吸水聚合物结构体重量的 0.001 ~ 5wt%。

16. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中,在工艺步骤 iv) 之后,吸水聚合物结构体的表面完全不与无机粉末接触。

17. 由前述任一权利要求所述的工艺获得的吸水聚合物结构体。

18. 根据权利要求 17 所述的吸水聚合物结构体,其中所述吸水聚合物结构体具有至少以下之一的特性:

(β 1) 根据说明书“粉尘含量的测定”部分描述的测试方法测得的粉尘在颗粒部分总体中的含量不超过 2%;

(β 2) 根据说明书“流动值 (FFC) 的测定”部分描述的测试方法测得的颗粒部分总体的流动值不超过 15,且至少为 5;

(β 3) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 < 25g/g 下,根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 50 达西;

(β 4) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 ≥ 25g/g 且 < 27g/g 下,根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 45 达西;

(β 5) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 ≥ 27g/g 且 < 29g/g 下,根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 40 达西;

(β 6) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 ≥ 29g/g 且 < 31g/g 下,根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 30 达西;

(β 7) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 ≥ 31g/g 且 < 33g/g 下,根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 20 达西;

(β 8) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 ≥ 33g/g 且 < 35g/g 下,根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 15 达西;

(β 9) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 ≥ 35g/g 下,根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 8 达西。

19. 根据权利要求 17 或 18 所述的吸水聚合物结构体,其中所述聚合物结构体具有 (β 1)、(β 2) 和 (β 3) 至 (β 9) 的特性。

20. 根据权利要求 17 所述的吸水聚合物结构体,其中所述吸水聚合物结构体完全不含非常微细的颗粒,其中所述非常微细的颗粒通过筛分析测定的粒度为 200 μm 以下。

21. 根据权利要求 20 所述的吸水聚合物结构体,其中所述吸水聚合物结构体完全不含无机粉末。

22. 复合材料,其包括权利要求 17 ~ 21 中任意一项所述的吸水聚合物结构体。

23. 复合材料的制备工艺,其中权利要求 17 ~ 21 中任意一项所述的吸水聚合物结构体、基材以及任选的辅料相互接触。

24. 根据权利要求 23 所述的工艺获得的复合材料。

25. 泡沫体、成型品、纤维、片材、薄膜、缆线、密封材料、吸液卫生制品、植物和菌类生长调节剂的载体、包装材料、土壤添加剂或建筑材料,其含有权利要求 17 ~ 21 中任意一项所述的吸水聚合物结构体或权利要求 22 或 24 所述的复合材料。

26. 权利要求 17 ~ 21 中任意一项所述的吸水聚合物结构体或权利要求 22 或 24 所述的复合材料在泡沫体、成型品、纤维、片材、薄膜、缆线、密封材料、吸液卫生制品、植物和菌类生长调节剂的载体、包装材料、土壤添加剂中使活性化合物以受控的方式释放出来的应用,或在建筑材料中的应用。

27. 热塑性聚合物作为权利要求 1 中定义的单体溶液的添加剂或作为吸水聚合物结构体的表面修饰剂的应用。

28. 如权利要求 27 所述的应用,其中所述热塑性聚合物为含有热塑性聚合物、分散剂和任选的分散剂的分散体形式。

利用聚合物分散体制备的吸水聚合物结构体

技术领域

[0001] 本发明涉及吸水聚合物结构体的制备工艺。本发明还涉及由该工艺制得的吸水聚合物结构体、吸水聚合物结构体、复合材料、复合材料的制备工艺、由此工艺获得的复合材料、化学产品,如泡沫体、成型品、纤维、片材、薄膜、缆线、密封材料、吸液卫生制品、植物和菌类生长调节剂的载体、包装材料、土壤添加剂或建筑材料,以及吸水聚合物结构体及热塑性聚合物的应用。

背景技术

[0002] 超吸收体为不溶水的交联聚合物,其能够通过溶胀和形成水凝胶在压力下吸收和保留大量的水、水性液体,尤其是体液,优选尿液或血液。超吸收体优选吸收至少是其自身重量的 100 倍的水。关于超吸收体的进一步说明已在 F. L. Buchholz 和 A. T. Graham 的“Modem Superabsorbent Polymer Technology”, Wiley-VCH, 1998 中披露。由于这些特有的特性,这些吸水聚合物主要的应用为制成卫生制品如婴儿尿布、失禁产品或卫生巾等。

[0003] 目前市售的超吸收体基本上是交联的聚丙烯酸或交联的淀粉-丙烯酸接枝聚合物,其中部分羧基被氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液中和。其制备是在合适的交联剂的存在下通过使单体丙烯酸或其盐进行自由基聚合而进行。在本文中,可使用多种聚合工艺,例如溶液聚合、乳液聚合或悬浮液聚合。最终,通过这些工艺获得粒径范围为 150 ~ 850 μm 的颗粒形式的吸水聚合物,然后将其掺入卫生制品中。

[0004] 为了改善吸水聚合物颗粒的吸收性和溶胀性,已说明了多种其中聚合物颗粒表面经过修饰的工艺。例如,根据 DE 40 20 780 C1,将吸水聚合物颗粒与碳酸亚烃酯反应,其中碳酸亚烃酯可与聚合物颗粒中的羧基发生反应。以此方式进行的表面后交联导致聚合物在压力作用下吸收能力增加。

[0005] 除了聚合物与反应性化合物的反应以外,现有技术还描述了多种工艺,其可以使吸水聚合物颗粒获得尤其是渗透性的特性,这些工艺是通过涂覆无机或有机微细颗粒而实现。

[0006] 因此,DE 35 03 458 A1 描述了超吸收体颗粒的吸收能力、吸收速率和凝胶强度可以通过在后交联剂存在下使用惰性无机粉末材料如二氧化硅而得到改善。

[0007] 为了降低吸水性,从而减少聚合物颗粒的结块,EP 0 388 120 A1 提议用高纯度二氧化硅的多孔粉末涂覆聚合物颗粒,该粉末的平均粒度为 0.1 ~ 30 μm ,比表面积为 500 m^2/g 。然而,所有这些随后修饰的工艺都有一个共同特征,就是其会产生粉尘形式的微细颗粒,这些通过机械力形成的微细颗粒例如会通过空气传输(pneumatic conveying)而释放,并导致吸水聚合物颗粒的损耗。除了相关的粉尘污染,利用无机微细颗粒进行吸水聚合物结构体表面修饰的进一步缺点在于如果在表面交联期间使用这些无机微细颗粒,则后交联反应的流动吸收(current uptake)会比较高。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于克服现有技术存在的缺陷。

[0009] 具体而言,本发明的目的在于提供吸水聚合物结构体,其产生较少粉尘且其能够用于,甚至大量地用于卫生制品中而不会出现所谓的“凝胶封堵”现象。该吸水聚合物结构体还应该易于在卫生制品的生产装置中进行计量 (meter)。

[0010] 本发明的目的还在于提供具有上述特性的吸水聚合物结构体的制备工艺,其也可无需使用微细无机颗粒而进行。

[0011] 上述目的解决方案在于提供一种吸水聚合物结构体的制备工艺,其包括如下工艺步骤:

[0012] i) 提供水性单体溶液,其包含:

[0013] 一含有酸基的可聚合的单烯键 (monoethylenically) 不饱和单体 (α 1) 或其盐,或含有质子化氮或季铵化氮的可聚合的单烯键不饱和单体,或这些单体的混合物,特别优选含有酸基的可聚合的单烯键不饱和单体,且最优选丙烯酸,

[0014] 一任选的单烯键不饱和单体 (α 2),其可与单体 (α 1) 聚合,和

[0015] 一任选交联剂 (α 3),

[0016] ii) 使水性单体溶液进行自由基聚合,得到聚合物凝胶,

[0017] iii) 任选粉碎聚合物凝胶,

[0018] iv) 干燥任选粉碎的聚合物凝胶,得到吸水聚合物结构体,

[0019] v) 任选碾碎并筛分吸水聚合物结构体,以及

[0020] vi) 对任选碾碎并筛分的吸水聚合物结构体进行表面后交联,

[0021] 其中,将热塑性聚合物:

[0022] I) 在工艺步骤 ii) 之前或期间,优选工艺步骤 ii) 之前加到水性单体溶液中,

[0023] II) 在工艺步骤 ii) 之后和工艺步骤 iv) 之前或工艺步骤 iv) 期间,优选在工艺步骤 iv) 之前,加到聚合物凝胶中,或 III) 在工艺步骤 iv) 之后,加到吸水聚合物结构体中。

[0024] 本发明优选的聚合物结构体是纤维、泡沫体或颗粒;优选纤维和颗粒;特别优选颗粒。

[0025] 本发明优选的聚合物纤维的尺寸是设定好的,使其能够与用于纺织物的纱线合并或作为纱线,以及直接并入纺织物中。本发明的聚合物纤维优选的长度范围为 1 ~ 500mm,优选为 2 ~ 500mm,特别优选为 5 ~ 100mm,且直径范围为 1 ~ 200 但尼尔 (denier),优选 3 ~ 100 但尼尔,特别优选 5 ~ 60 但尼尔。

[0026] 本发明优选的聚合物颗粒的尺寸是设定好的,使其具有根据 ERT420. 2-02 测定为 10 ~ 3,000 μ m,优选 20 ~ 2,000 μ m,且特别优选 150 ~ 850 μ m 的平均粒度。在本文中,基于后交联的吸水聚合物颗粒的总重量,粒度范围为 300 ~ 600 μ m 的聚合物颗粒的含量特别优选为至少 30wt%,再优选至少 40wt%,最优选至少 50wt%。

[0027] 在本发明工艺的工艺步骤 i) 中,首先提供水性单体溶液。

[0028] 含有酸基的单烯键不饱和单体 (α 1) 可部分或全部中和,优选为部分中和。优选地,含有酸基的单烯键不饱和单体中和到至少 25mol%,特别优选至少 50mol%,更优选 50 ~ 80mol% 的程度。与此有关的内容可参考 DE 195 29 348 A1,在此通过参考引入其公开内容。也可在聚合后可进行部分或全部中和。而且,可用碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、氨和碳酸盐和碳酸氢盐进行中和。另外,也可用其它能够与酸形成水溶性盐的碱。也

可以用不同的碱进行混合式中和。优选用氨和碱金属氢氧化物进行中和,特别优选用氢氧化钠和用氨进行中和。此外,游离酸基团可以在聚合物结构体中占主要地位,使聚合物结构体的 pH 值落在酸性范围内。此酸性吸水聚合物结构体可以通过相对于该酸性聚合物结构体为碱性的、具有游离碱基团(优选为氨基)的聚合物结构体至少部分地中和。其中,这些聚合物结构体在文献中称为“混合床离子交换吸收体聚合物(Mixed-Bed Ion-Exchange Absorbent Polymers)”(MBIEA-Polymers)且其在 WO 99/34843 A1 中也有说明。在此通过参考引入 WO 99/34843 A1 公开的内容,并作为本发明公开内容的一部分。通常,MBIEA 聚合物是一种组合物,其一方面包括能够交换阴离子的碱性聚合物结构体,另一方面包括与碱性聚合物结构体相比为酸性且能够交换阳离子的聚合物结构体。碱性聚合物结构体包括碱性基团,且通常通过聚合含有碱性基团或含有能够转换成碱性基团的单体而获得。上述的这些单体为包括伯胺、仲胺或叔胺或相应的膦或上述官能团中的至少两个的单体。这些单体尤其包括乙胺、丙烯胺、二丙烯胺、4-氨基丁烯、环氧烷类物质(alkyloxycyclins)、乙烯基甲酰胺、5-氨基戊烯、碳二亚胺、formaldacin、三聚氰胺等,以及它们的仲胺或叔胺衍生物。

[0029] 含酸基的单烯键不饱和单体($\alpha 1$)优选为 WO-A-2004/037903 A2 中提及的含酸基的烯键不饱和单体($\alpha 1$)的化合物,在此通过参考将其引入,并作为本发明的一部分。特别优选的含酸基的单烯键不饱和单体($\alpha 1$)为丙烯酸和甲基丙烯酸,其中丙烯酸是最优选的。

[0030] 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或乙烯酰胺可用作单烯键不饱和单体($\alpha 2$),其可以与单体($\alpha 1$)共聚。

[0031] 除了丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺,优选的(甲基)丙烯酰胺类物质还可以是:烷基取代的(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酰胺的氨基烷基取代衍生物,例如 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基(甲基)丙烯酰胺、二甲基(甲基)丙烯酰胺或二乙基(甲基)丙烯酰胺。可能的乙烯酰胺类物质为:例如,N-乙烯酰胺、N-乙烯甲酰胺、N-乙烯乙酰胺、N-乙烯-N-甲基乙酰胺、N-乙烯-N-甲基甲酰胺和乙烯吡咯烷酮。这些单体中特别优选丙烯酰胺。

[0032] 可使用水溶性单体作为可与单体($\alpha 1$)共聚的单烯键不饱和单体($\alpha 2$)。就此,特别优选的是烷氧基聚环氧烷(甲基)丙烯酸酯(alkoxypolyalkyleneoxide(meth)acrylates),例如甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。

[0033] 可以在水中分散的单体也可作为可与单体($\alpha 1$)共聚的单烯键不饱和单体($\alpha 2$)。可以在水中分散的单体优选是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如(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。

[0034] 可与($\alpha 1$)共聚的单烯键不饱和单体($\alpha 2$)还可包括甲基聚乙二醇烯丙醚、醋酸乙烯酯、苯乙烯和异丁烯。

[0035] 作为交联剂($\alpha 3$),优选使用 WO-A-2004/037903 A2 中提及的化合物。在这些交联剂中,特别优选水溶性交联剂。在本文中,最优选的是 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三烯丙基甲基氯化铵、四烯丙基氯化铵以及通过 9mol 环氧乙烷与 1mol 丙烯酸制备的烯丙基九乙二醇丙烯酸酯(allylnonaethyleneglycol acrylate)。

[0036] 除单体($\alpha 1$)和任选的($\alpha 2$)以及任选的交联剂($\alpha 3$)之外,单体溶液还可包括

水溶性聚合物 (α 4)。优选的水溶性聚合物 (α 4) 包括例如部分或全部皂化的聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉或淀粉衍生物、聚二醇或聚丙烯酸。这些聚合物的分子量不是关键,只要其是水溶性的即可。优选的水溶性聚合物 (α 4) 是淀粉或淀粉衍生物或聚乙烯醇。水溶性聚合物 (α 4) (优选为合成的,例如聚乙烯醇) 不仅可作为待聚合单体的接枝基础,还可以在聚合后与聚合物凝胶或干燥后的吸水聚合物凝胶混合。

[0037] 单体溶液可进一步包括辅料 (α 5), 辅料特别包括聚合中必需的引发剂、诸如 EDTA 等的络合剂, 还特别包括热塑性聚合物、或含有热塑性聚合物的分散体。

[0038] 单体溶液可使用的溶剂是水、有机溶剂、或水和有机溶剂的混合物, 溶剂的选择还特别取决于聚合的性质和方法。

[0039] 单体 (α 1) 和 (α 2) 以及交联剂 (α 3)、水溶性聚合物 (α 4) 和辅料 (α 5) 在单体溶液中的相对含量优选基于工艺步骤 iv) 中获得的干燥后的吸水聚合物结构体的重量为:

[0040] 一单体 (α 1): 20 ~ 99.999wt%, 优选为 55 ~ 98.99wt%, 特别优选为 70 ~ 98.79wt%,

[0041] 一单体 (α 2): 0 ~ 80wt%, 优选为 0 ~ 44.99wt%, 特别优选为 0 ~ 44.89wt%,

[0042] 一交联剂 (α 3): 0 ~ 5wt%, 优选为 0.001 ~ 3wt%, 特别优选为 0.01 ~ 2.5wt%,

[0043] 一水溶性聚合物 (α 4): 0 ~ 30wt%, 优选为 0 ~ 5wt%, 特别优选为 0.1 ~ 5wt%,

[0044] 一辅料 (α 5): 0 ~ 20wt%, 优选为 0.10wt%, 特别优选为 0.1 ~ 8wt%,

[0045] 一水 (α 6): 0.5 ~ 25wt%, 优选为 1 ~ 10wt%, 特别优选为 3 ~ 7wt%,

[0046] (α 1) 至 (α 6) 的重量总和为 100wt%。

[0047] 单体溶液中尤其是单体、交联剂和水溶性聚合物的较佳浓度值 (optimum values) 可以依据简单的初步试验测得或从现有技术中获得, 现有技术尤其是指 US4, 286, 082, DE27 06 135 A1, US 4, 076, 663, DE 35 03458 A1, DE 40 20 780C1, DE 42 44 548 A1, DE 43 33 056 A1 和 DE 44 18818 A1。

[0048] 在本发明的工艺步骤 ii) 中, 将步骤 i) 获得的水性单体溶液进行自由基聚合得到聚合物凝胶, 可采用本领域技术人员已知的所有聚合方法进行聚合。所述聚合方法例如为优选在例如挤出机的捏合反应器中进行的本体聚合、溶液聚合、喷雾聚合、反相乳液聚合和反相悬浮液聚合。

[0049] 溶液聚合优选在作为溶剂的水中进行。溶液聚合可以是连续地或间断地进行。现有技术中可见各种有关反应条件的变型, 例如温度、种类和引发剂的量以及反应溶液。一般的工艺在下列专利文件中有说明: US4, 286, 082、DE 27 06 135 A1、US 4, 076, 663、DE 35 03 458 A1、DE 40 20780 C1、DE 42 44 548 A1、DE 43 23 001 A1、DE 43 33 056 A1 和 DE 44 18818 A1。在此通过参考将其公开内容引入, 并作为本发明公开内容的一部分。

[0050] 一般情况下, 聚合是由引发剂引发的。可以使用在聚合条件下形成自由基的所有引发剂作为引发聚合的引发剂, 其普遍应用在超吸收体的生产中。可以通过电子束在可聚合的水性混合物中作用而实现聚合的引发。尽管如此, 在光引发剂存在下, 通过高能射线的作用可以在没有上述类型的引发剂的条件下引发聚合。根据本发明, 聚合引发剂可以溶解或分散在单体溶液中。对于引发剂, 可以是本领域技术人员已知的所有能够分解成自由基的化合物。特别地, 引发剂包括 WO-A-2004/037903 A2 中提及的可以作为引发剂的引发剂。

[0051] 在吸水聚合物结构体的制备中, 特别优选使用包括过氧化氢、过硫酸钠和抗坏血

酸的氧化还原体系。

[0052] 本发明的工艺也可以使用反相悬浮聚合和反相乳液聚合。根据这些工艺,在保护性胶体和 / 或乳化剂的帮助下,部分中和的 ($\alpha 1$) 和 ($\alpha 2$) 单体水溶液 (任选包括水溶性聚合物 ($\alpha 4$) 和辅料 ($\alpha 5$)) 分散在疏水有机溶剂中,并开始进行由自由基引发剂引发的聚合。交联剂 ($\alpha 3$) 可溶解在单体溶液中并与该溶液一同计量加入,或分别加入,任选是在聚合过程中加入。作为接枝基础的水溶性聚合物 ($\alpha 4$) 可任选地通过单体溶液加入或直接加入油相中。然后,通过共沸处理除去水,并滤除聚合物。

[0053] 另外,在溶液聚合和反相悬浮聚合和反相乳液聚合中,可以通过聚合溶解在单体溶液中的多官能交联剂 ($\alpha 3$),和 / 或在聚合步骤中,通过合适的交联剂与聚合物的官能团反应进行交联反应。这些工艺在例如 US4,340,706、DE 37 13 601 A1 和 DE 28 40 010 A1 和 WO 96/05234 A1 中有说明,并在此引入其相应的内容作为参考。

[0054] 在本发明工艺的工艺步骤 iii) 中,任选粉碎工艺步骤 ii) 获得的聚合物凝胶,尤其是当聚合是通过溶液聚合进行时会进行这种粉碎。可采用本领域技术人员已知的粉碎装置进行粉碎,例如粉碎机。

[0055] 在本发明工艺的工艺步骤 iv) 中,对任选粉碎的聚合物凝胶进行干燥。聚合物凝胶的干燥优选在合适的干燥机或烘箱中进行。干燥机或烘箱的例子为旋转炉、流化床干燥机、板式干燥机、桨式干燥机或红外线干燥机。根据本发明,进一步优选在工艺步骤 iv) 中干燥凝胶使含水量为 0.5 ~ 25wt. %, 优选 1 ~ 10wt. % ;干燥温度一般在 100 ~ 200℃ 的范围内。

[0056] 在本发明工艺的工艺步骤 v) 中,可再次碾碎步骤 iv) 获得的吸水聚合物结构体 (尤其是如果这些聚合物结构体是通过溶液聚合而获得的), 然后进行筛分得到满足上述所需粒径的颗粒。干燥吸水聚合物结构体的碾碎优选在合适的机械粉碎装置中进行,例如球磨机中进行;进行筛分时,例如可采用筛格尺寸合适的筛子进行。

[0057] 在本发明工艺的工艺步骤 vi) 中,对任选碾碎并筛分出的吸水聚合物结构体进行表面后交联处理。在表面后交联时,将来自工艺步骤 iv) 或 v) 的干燥且任选碾碎和筛分的吸水聚合物结构体、来自工艺步骤 ii) 或 iii) 的未干燥但优选已粉碎的聚合物凝胶与优选为有机的化学表面后交联剂进行接触。在本文中,后交联剂 (尤其是当其在后交联条件下不是液相时) 优选以含有后交联剂和溶剂的流体形式与吸水聚合物结构体或聚合物凝胶接触。在本文中,使用的溶剂优选为水、与水混溶的有机溶剂,例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇或 1-丁醇、或至少两种上述溶剂的混合物,水为最优选的溶剂。后交联剂在所述流体中的含量优选为流体总重量的 5 ~ 75wt. %, 特别优选 10 ~ 50wt. %, 且最优选 15 ~ 40wt. %。

[0058] 在本发明的工艺中,吸水聚合物结构体或任选粉碎的聚合物凝胶优选与含有后交联剂的流体通过将流体与聚合物结构体或聚合物凝胶混合而接触。施用流体的合适的混合装置为,例如 Patterson-Kelley 混合机、Drais 涡流混合机、L ö dige 混合机、Ruberg 混合机、螺杆混合机、板式混合机和流化床混合机以及连续操作直立式混合机,其中,利用转刀 (Schugi 混合机) 使聚合物结构体在高频率下进行混合。

[0059] 在本发明的工艺中,在后交联期间,优选将聚合物结构体或聚合物凝胶与最多 20wt. %, 特别优选最多 15wt. %, 更优选最多 10wt. %, 再优选最多 5wt. % 的溶剂 (优选为

水) 进行接触。

[0060] 当聚合物结构体是优选的球形颗粒时, 本发明还进一步优选仅使颗粒聚合物结构体的外部区域(而非内部区域)与流体接触, 从而与后交联剂接触。

[0061] 用于本发明工艺的后交联剂优选至少具有两个能够在缩合反应(=缩合交联剂)、加成反应或开环反应中与聚合物结构体的官能团反应的官能团的化合物。作为本发明工艺中的后交联剂, 优选在 W0 2004/037903 A2 中提及的交联剂类别 II 的交联剂。

[0062] 在这些化合物中, 特别优选的后交联剂是缩合交联剂, 例如二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、甘油、聚甘油、丙二醇、二乙醇胺、三乙醇胺、聚氧丙烯、氧乙烯-氧丙烯嵌段共聚物、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、三羟甲基丙烷、季戊四醇、聚乙烯醇、山梨糖醇、1,3-二氧杂环戊-2-酮(碳酸乙二酯)、4-甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮(碳酸丙二酯)、4,5-二甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、4-乙基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、4-羟甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、1,3-二氧杂环己-2-酮、4-甲基-1,3-二氧杂环己-2-酮、4,6-二甲基-1,3-二氧杂环己-2-酮和 1,3-二氧杂环戊-2-酮。

[0063] 在聚合物结构体或聚合物凝胶与后交联剂或含有后交联剂的流体接触后, 将其加热到 50 ~ 300°C, 优选 75 ~ 275°C, 特别优选 150 ~ 250°C 的温度范围, 由此优选导致聚合物结构体的外部区域比内部区域(=后交联)具有更多的交联, 且如果使用的是聚合物凝胶, 则同时进行干燥。由于加热作用有可能破坏聚合物结构体所需性能, 因而限制了加热处理的持续时间。

[0064] 在本发明的工艺中, 热塑性聚合物:

[0065] I) 在工艺步骤 ii) 之前或期间, 优选工艺步骤 ii) 之前加到水性单体溶液中,

[0066] II) 在工艺步骤 ii) 之后, 工艺步骤 iv) 之前或期间, 优选在工艺步骤 iv) 之前, 加到聚合物凝胶中, 或

[0067] III) 在工艺步骤 iv) 之后, 加到吸水聚合物结构体中。

[0068] 根据本发明工艺的具体实施方案, 热塑性聚合物:

[0069] (γ 1) 在工艺步骤 ii) 之前, 加到水性单体溶液中,

[0070] (γ 2) 在工艺步骤 iv) 之前, 加到聚合物凝胶中,

[0071] (γ 3) 在工艺步骤 iv) 之后, 优选工艺步骤 vi) 之前、期间或之后, 加到吸水聚合物结构体中,

[0072] (γ 4) 在工艺步骤 ii) 之前, 加到水性单体溶液中, 且在工艺步骤 iv) 之前, 加到聚合物凝胶中,

[0073] (γ 5) 在工艺步骤 ii) 之前, 加到水性单体溶液中, 且在工艺步骤 iv) 之后, 优选在步骤 vi) 之前、期间或之后, 加到吸水聚合物结构体中, 或

[0074] (γ 6) 在步骤 iv) 之前, 加到聚合物凝胶中, 在工艺步骤 iv) 之后, 优选在步骤 vi) 之前、期间或之后, 加到吸水聚合物结构体中,

[0075] 其中, 特别优选 (γ 1) 和 (γ 3)。

[0076] 根据本发明, “热塑性聚合物”优选理解为可通过加热塑性成型的聚合物。就此, 根据本发明, 优选的热塑性聚合物的熔点或玻璃转化温度根据差示扫描量热法 (DSC) 测得的范围为 -100°C ~ 200°C, 特别优选 -50°C ~ 100°C, 最优选 -45°C ~ 25°C。

[0077] 本发明优选的热塑性聚合物特别是选自如下组成的组中的聚合物：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，马来酸共聚物，例如马来酸/丙烯共聚物，聚氨酯，醋酸乙烯酯共聚物，例如乙烯/醋酸乙烯酯共聚物或醋酸乙烯酯/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，以及聚碳酸酯。本文中，“（甲基）丙烯酸”表示两种化合物，即甲基丙烯酸和丙烯酸，这两种丙烯酸都是特别优选的。本发明优选的热塑性聚合物，从聚合物的化学组成方面考虑，是 DE-A-103 34 286 和 WO-A-2005/044900 中提及的热塑性聚合物。在此通过参考引入 DE-A-10334 286 和 WO-A-2005/044900 中关于热塑性聚合物的公开内容并作为本发明的公开内容的一部分。

[0078] 热塑性聚合物通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测得的数均分子量 (Mn) 例如为约 1,000 ~ 10,000,000g/mol、约 20,000 ~ 1,000,000g/mol、或约 50,000 ~ 500,000g/mol。

[0079] 聚合物的分子量分布也可通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测得，其分布可为单峰分布 (monomodal)。热塑性聚合物还可任选具有双峰或多峰分布。

[0080] 上述热塑性聚合物可以纯品形式，例如作为聚合物颗粒用于本发明的工艺中，也可以以含有热塑性聚合物、分散体剂 (dispersion agent) 和任选的分散剂 (dispersing agent) 的分散体形式使用，其中特别优选使用分散体形式。在本文中，“分散体”是指热塑性聚合物和分散体剂的混合物，这两种组分不会或几乎不会相互溶解或相互间发生化学键合。本文中，热塑性聚合物作为分散相 (= 分散相、“内相”或次相) 尽可能微细地分布在分散体剂 (= dispersant、连续相、“外相”或主相) 中。取决于热塑性聚合物在分散体的温度下是固体还是液体，分散体可以是悬浮液或乳液。

[0081] 在本文中，可以使用的分散体剂尤其是水、与水混溶的有机溶剂，例如甲醇、乙醇、1-丙醇或 2-丙醇，或水和与水混溶的有机溶剂的混合物，特别优选使用水作为分散体剂。

[0082] 可使用的分散剂是本领域技术人员已知的所有化合物，其可使上述热塑性聚合物分散在水或与水混溶的有机溶剂中。合适的分散剂例如为阴离子、非离子、阳离子、或两性表面活性化合物，如脂肪酸盐、可可胺、可可酰胺、及它们的盐、硫酸烷基酯的盐、烷基苯磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸酯/盐 (dialkylsulphosuccinates)、烷基磷酸酯盐和聚氧乙烯烷基硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚、乙氧基化醇、丙氧基化醇、氨基醇、聚氧乙烯脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、脂肪酸酯、氧乙烯/氧丙烯嵌段聚合物、烷基胺的盐、季铵盐和月桂基二甲基胺氧化物。这些表面活性物质可单独用于制备分散体，也可相互之间组合来制备分散体。

[0083] 就此而言，进一步优选含有热塑性聚合物、分散体剂和任选的分散剂的分散体在 20℃ 时测得的 Brookfield 粘度范围为 0.1 ~ 10,000mpa×sec，特别优选的范围是 1 ~ 5,000mpa×sec，最优选的范围是 5 ~ 3,000mPa×sec。

[0084] 进一步优选本发明的分散体含有的热塑性聚合物的量为分散体总重的 5 ~ 95wt. %，特别优选 20 ~ 80wt. %，进一步优选 30 ~ 70wt. %，且最优选 40 ~ 60wt. %。

[0085] 适于本发明的聚合物分散体例如名为 Lurapret[®] (BASF AG, Ludwigshafen) 的分散体，如 Lurapret[®] DPC、Lurapret[®] DPH、Lurapret[®] D312、Lurapret[®] D 456、Lurapret[®] D 500 的产品，Alberdingk Boley GmbH 公司 (Krefeld) 的名为 AC 31、AC

2538、AC 2511、AC 2039、AC 7574、AC 75012、AC 75030 和 AC 75036 的分散体, Ruderer Klebetechnik GmbH(Zorneding) 公司的名为 Ruderer 2038 的分散体, 或 Air Products 公司 (Allentown, USA) 的名为 Airflex[®] 的产品, 如 Airflex[®] 315。

[0086] 在本发明的工艺中, 如果热塑性聚合物是按照选项 I) 在工艺步骤 ii) 之前或期间加入到水性单体溶液中, 加入到单体溶液的热塑性聚合物的量则优选为单体溶液总重的 0.01 ~ 10wt. %, 优选 0.05 ~ 5wt. %, 最优选 0.1 ~ 1wt. %。如果热塑性聚合物是以分散体形式使用, 则上述加入量是指分散体的固体含量。

[0087] 在本发明的工艺中, 如果热塑性聚合物是在工艺步骤 ii) 之后和步骤 iv) 之前或期间加入到聚合物凝胶中, 或者按照选项 II) 和 III) 在工艺步骤 iv) 之后加到吸水聚合物结构体中, 优选是按照选项 III) 在工艺步骤 iv) 之后加到吸水聚合物结构体中, 加入到聚合物凝胶的热塑性聚合物的量则优选为聚合物凝胶或吸水聚合物结构体总重的 0.001 ~ 5wt. %, 优选 0.01 ~ 1wt. %, 最优选 0.05 ~ 0.5wt. %。如果热塑性聚合物是以上述分散体形式使用, 则上述加入量是指聚合物分散体的固体含量。

[0088] 如果热塑性聚合物或含有热塑性聚合物的分散体是按照选项 I) 加入到单体溶液中, 则热塑性聚合物或分散体可以简单的方式在单体加入之前、期间或之后加到反应混合物中。如果热塑性聚合物或分散体是在工艺步骤 iv) 之前添加到聚合物凝胶中, 则热塑性聚合物或分散体以简单方式混入到工艺步骤 ii) 获得的聚合物凝胶中和 / 或混入到在工艺步骤 iii) 中获得的任选粉碎的聚合物凝胶中, 所述混入可通过合适的捏合装置进行, 如通过粉碎含有热塑性聚合物或分散体的聚合物凝胶而完成。

[0089] 另外, 如果热塑性聚合物或分散体是按照选项 III) 在工艺步骤 iv) 之后加入到吸水聚合物结构体中, 则特别优选热塑性聚合物或分散体在工艺步骤 vi) 之前、期间或之后与吸水聚合物结构体接触。在本文中, 以下情形是可能的:

[0090] (δ 1) 首先将工艺步骤 vi) 或 v) 中获得的吸水聚合物结构体与热塑性聚合物或分散体和含有后交联剂的流体接触, 然后将该混合物加热到所需的后交联温度, 热塑性聚合物或分散体和含有后交联剂的流体可以分别使用或以共同的流体形式使用。

[0091] (δ 2) 首先将工艺步骤 vi) 或 v) 中获得的吸水聚合物结构体与含有后交联剂的流体接触, 然后将该混合物加热到所需的后交联温度, 在加热期间加入热塑性聚合物或分散体。

[0092] (δ 3) 首先将工艺步骤 vi) 或 v) 中获得的吸水聚合物结构体与含有后交联剂的流体接触, 然后将该混合物加热到所需的后交联温度, 且仅在后交联反应终止时例如在捏造 (make-up) 期间, 加入热塑性聚合物或分散体。任选地, 在加入热塑性聚合物或分散体之后, 进一步加热得到的吸水聚合物, 优选加热到热塑性聚合物的熔点或玻璃转化温度以上的温度。

[0093] 在步骤 vi) 之后, 优选进一步进行表面修饰, 例如用所谓的“抗结块”剂、流体辅料 (如聚乙二醇)、吸味剂 (如环糊精或沸石)、促渗剂涂覆表面后交联的吸水聚合物结构体。

[0094] 根据一个特别优选的实施方案, 然而, 在步骤 iv) 之后, 吸水聚合物结构体的表面与吸水聚合物结构体总重的 5wt. % 以下, 优选 1wt. % 以下, 特别优选 0.1wt. % 以下, 更优选 0.01wt. % 以下的非常微细的颗粒 (优选为无机或有机粉末, 特别优选为无机粉末, 最优选为 SiO₂ 化合物) 进行接触, 最优选的是, 吸水聚合物结构体不与非常微细的颗粒接

触,优选不与无机或有机粉末接触,特别优选不与无机粉末接触,最优选不与 SiO₂ 化合物接触。这尤其适用于当热塑性聚合物或分散体在工艺步骤 iv) 之后,优选在工艺步骤 vi) 之前、期间或之后加入到吸水聚合物结构体中的情况。令人惊奇地,事实上已发现通过使用含有热塑性聚合物的分散体和单体溶液或还有吸水聚合物结构体,甚至在不添加非常微细的颗粒,尤其是不添加无机粉末,但至少添加与现有技术相比含量明显低的无机粉末作为促渗剂或流动性改善剂的情况下,能够获得具有优异的渗透性和流动性的吸水产品。本文中的“在工艺步骤 iv) 之后,与 5wt. % 以下,优选 1wt. % 以下,特别优选 0.1wt. % 以下,更优选 0.01wt. % 以下的非常微细的颗粒接触,且最优选不与非常微细的颗粒接触”是指在干燥后,无论是在表面后交联之前、期间或之后,都不再使用非常微细的颗粒,具体为微细颗粒既不会以纯净粉末形式,也不会以含有微细颗粒和溶剂的流体例如悬浮液的形式使用。根据本发明工艺的另一个实施方案,吸水聚合物结构体总重的 5wt. % 以下,优选 1wt. % 以下,特别优选 0.1wt. % 以下,更优选 0.01wt. % 以下的非常微细的颗粒加到单体溶液中,最优选微细颗粒(优选无机粉末或有机粉末,最优选无机粉末)不加入到单体溶液中。

[0095] 以上述提及的最大量优选使用的或最优选不使用的“非常微细的颗粒”优选意指在 DE 103 34 286 中所描述的非常微细的颗粒。非常微细的颗粒的化学组成优选与吸水聚合物结构体的化学组成不同。非常微细的颗粒通过筛分析测定的粒度优选为 200 μm 以下,特别优选 100 μm 以下,且最优选 50 μm 以下。

[0096] 上述目的的解决方案在于提供了由本发明上述工艺制得的吸水聚合物结构体。在本文中,尤其优选本发明的吸水聚合物结构体包含基于吸水聚合物结构体重量的至少 50wt. %,优选至少 70wt. %,更优选至少 90wt. % 的带有羧基的单体。

[0097] 根据本发明,进一步优选吸水聚合物结构体含有基于吸水聚合物结构体重量的至少 50wt. %,优选至少 70wt. % 的聚丙烯酸,其优选被中和的程度至少为 20mol %,特别优选为 50mol %,更优选为 60 ~ 85mol %。

[0098] 根据本发明,进一步优选由本发明工艺获得的吸水聚合物结构体具有至少以下之一的特性,但优选具有以下全部特性:

[0099] (β 1) 根据本文描述的测试方法测得的粉尘在颗粒部分总体(total particle fraction) 中的含量不超过 2%,优选不超过 1.5%,更优选不超过 1%,进一步优选不超过 0.5%,再进一步优选不超过 0.3%;

[0100] (β 2) 根据本文描述的测试方法测得的颗粒部分总体的流动值(flow value) 不超过 15,优选不超过 10,更优选不超过 7.5,流动值优选至少为 5,特别优选至少为 5.5;

[0101] (β 3) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力(retention) < 25g/g 下,根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率(GBP) 至少为 50 达西,优选至少为 100 达西,最优选至少为 150 达西;

[0102] (β 4) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 ≥ 25g/g 且 < 27g/g 下,根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率(GBP) 至少为 45 达西,优选至少为 90 达西,最优选至少为 120 达西;

[0103] (β 5) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 ≥ 27g/g 且 < 29g/g 下,根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率(GBP) 至少为 40 达西,优选至少为 70 达西,最优选至少为 100 达西;

[0104] (β 6) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 $\geq 29\text{g/g}$ 且 $< 31\text{g/g}$ 下, 根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 30 达西, 优选至少为 45 达西, 最优选至少为 60 达西;

[0105] (β 7) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 $\geq 31\text{g/g}$ 且 $< 33\text{g/g}$ 下, 根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 20 达西, 优选至少为 30 达西, 最优选至少为 40 达西;

[0106] (β 8) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 $\geq 33\text{g/g}$ 且 $< 35\text{g/g}$ 下, 根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 15 达西, 优选至少为 20 达西, 最优选至少为 25 达西;

[0107] (β 9) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 $\geq 35\text{g/g}$ 下, 根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 8 达西, 优选至少为 10 达西, 最优选至少为 15 达西。

[0108] 由本发明工艺获得的吸水聚合物结构体的实施方案还优选为具有上述特性 (β 1) ~ (β 9) 中的任意组合, 优选以下特性的组合方式的具体实施方案: (β 1), (β 2), (β 3), (β 4), (β 5), (β 6), (β 7), (β 8), (β 9), (β 1)(β 2), (β 3)(β 4)(β 5)(β 6)(β 7)(β 8)(β 9), (β 1)(β 3)(β 4)(β 5)(β 6)(β 7)(β 8)(β 9), (β 2)(β 3)(β 4)(β 5)(β 6)(β 7)(β 8)(β 9), 和 (β 1)(β 2)(β 3)(β 4)(β 5)(β 6)(β 7)(β 8)(β 9), 其中, 最优选的特性的组合为 (β 1)(β 2)(β 3)(β 4)(β 5)(β 6)(β 7)(β 8)(β 9)。

[0109] 本发明还涉及一种具有至少以下特性之一的吸水聚合物结构体:

[0110] (β 1) 根据本文描述的测试方法测得的粉尘在颗粒部分总体中的含量不超过 2%, 优选不超过 1.5%, 更优选不超过 1%, 进一步优选不超过 0.5%, 再进一步优选不超过 0.3%;

[0111] (β 2) 根据本文描述的测试方法测得的颗粒部分总体的流动值不超过 15, 优选不超过 10, 更优选不超过 7.5, 流动值优选至少为 5, 特别优选至少为 5.5;

[0112] (β 3) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 $< 25\text{g/g}$ 下, 根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 50 达西, 优选至少为 100 达西, 最优选至少为 150 达西;

[0113] (β 4) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 $\geq 25\text{g/g}$ 且 $< 27\text{g/g}$ 下, 根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 45 达西, 优选至少为 90 达西, 最优选至少为 120 达西;

[0114] (β 5) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 $\geq 27\text{g/g}$ 且 $< 29\text{g/g}$ 下, 根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 40 达西, 优选至少为 70 达西, 最优选至少为 100 达西;

[0115] (β 6) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 $\geq 29\text{g/g}$ 且 $< 31\text{g/g}$ 下, 根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 30 达西, 优选至少为 45 达西, 最优选至少为 60 达西;

[0116] (β 7) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 $\geq 31\text{g/g}$ 且 $< 33\text{g/g}$ 下, 根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 20 达西, 优选至少为 30 达西, 最优选至少为 40 达西;

[0117] (β 8) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 $\geq 33\text{g/g}$ 且 $< 35\text{g/g}$ 下, 根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 15 达西, 优选至少为 20 达西, 最优选至少为

25 达西；

[0118] (β 9) 在根据 ERT 441.2-02 测得的保持力 $\geq 35\text{g/g}$ 下, 根据本文所述的测试方法测得的凝胶床渗透率 (GBP) 至少为 8 达西, 优选至少为 10 达西, 最优选至少为 15 达西。

[0119] 在本文中, 本发明的吸水聚合物结构体优选与由本发明的工艺制得的吸水聚合物结构体具有相同的特性。根据本发明, 还优选上述与本发明的工艺和吸水聚合物结构体有关且作为本发明的特性的数值, 当没有上限只有下限时, 优选其上限为最优选的下限值的 20 倍, 优选 10 倍, 特别优选 5 倍。

[0120] 根据本发明的吸水聚合物结构体以及由本发明的方法获得的吸水聚合物结构体的一个具体的实施方案, 该吸水聚合物结构体包含 5wt. % 以下, 优选 1wt. % 以下, 特别优选 0.1wt. % 以下, 更优选 0.01wt. % 以下的非常微细的颗粒 (优选为无机或有机粉末, 特别优选为无机粉末, 最优选为 SiO 化合物)。最优选的是, 吸水聚合物结构体完全不含非常微细的颗粒, 优选完全不含无机或有机粉末, 特别优选完全不含无机粉末, 最优选完全不含 SiO 化合物。

[0121] 上述目的的解决方案进一步在于提供一种复合材料, 其含有本发明的吸水聚合物结构体或由本发明工艺制得的吸水聚合物结构体以及基材。在本文中, 优选本发明的吸水聚合物结构体和基材彼此稳定地结合在一起。优选的基材例如聚乙烯、聚丙烯或聚酰胺的聚合物制得的薄膜、金属、无纺布、短纤维、绵纸、织物、天然或合成纤维或其它泡沫体。本发明进一步优选复合材料包括至少一个区域, 该区域包含基于所述复合材料区域总重量的约 15 ~ 100wt. %, 优选约 30 ~ 100wt. %, 特别优选约 50 ~ 99.99wt. %, 进一步优选约 60 ~ 99.99wt. %, 再优选约 70 ~ 99wt. % 的本发明的吸水聚合物结构体, 其中优选该区域的尺寸为至少 0.01cm^3 , 优选至少 0.1cm^3 , 且最优选至少 0.5cm^3 。

[0122] 在本发明的复合材料的一个具体的优选实施方案中, 复合材料是平面状复合材料, 如在 WO 02/056812 A1 中描述的“吸收材料”。在此通过参考引入 WO 02/056812 A1 中特别有关复合材料的具体构造、其组分的每单位面积重量、及其厚度的公开内容, 并作为本发明的公开内容的一部分。

[0123] 上述目的的进一步的解决方案在于提供一种制备复合材料的工艺, 其中本发明的吸水聚合物结构体或由本发明的工艺获得的吸水聚合物结构体与基材和任选的添加剂彼此接触。所用的基材优选为上文已描述的与复合材料有关的基材。

[0124] 上述目的的解决方案还在于提供一种由上述工艺获得的复合材料, 其中此复合材料优选具有与本发明上述的复合材料相同的特性。

[0125] 上述目的的进一步的解决方案在于提供包含本发明的吸水聚合物结构体或本发明的复合材料的化学产品。尤其优选的化学产品是泡沫体、成型品、纤维、片材、薄膜、缆线、密封材料、吸液卫生制品 (特别是尿布和卫生巾)、植物或菌类生长调节剂或植物保护活性物质的载体、建筑材料添加剂、包装材料或土壤添加剂。上述目的的解决方案还在于提供了本发明的聚合物结构体或复合材料在化学产品, 优选上述的化学产品, 尤其是例如尿布和卫生巾的卫生制品中的应用; 以及超吸收体颗粒作为植物或菌类生长调节剂或植物保护活性物质的载体的应用。在作为植物或菌类生长调节剂或植物保护活性物质的载体的应用中, 优选植物或菌类生长调节剂或植物保护活性物质能够在载体的控制下在一段时间内释放出来。

[0126] 上述目的的进一步的解决方案在于提供热塑性聚合物的应用,所述热塑性聚合物优选为含有热塑性聚合物、分散体剂和任选的分散剂的分散体,如上所述,其可作为上述的单体溶液的添加剂或作为吸水聚合物结构体的表面修饰剂。以下将结合附图、测试方法和非限定性的实施例对本发明进行更详细的说明。

附图说明

[0127] 图 1 示出当将聚合物分散体加到后交联剂溶液中时,热塑性聚合物分散体 Lurapret[®] D313 的用量的增加对保持力和渗透性的影响。

具体实施方式

[0128] 测试方法

[0129] 流动值 (FFC 值) 的测定

[0130] FFC 值提供了评价砂仓 (silo) 中散料 (bulk goods) 的流动特性的信息。在测量中,散料经受多种负荷 (loads)。流动特性的特征如下:

- | | | |
|--------|----------------|------|
| [0131] | $FFC < 1$ | 不流动 |
| [0132] | $1 < FFC < 2$ | 非常粘稠 |
| [0133] | $2 < FFC < 4$ | 粘稠 |
| [0134] | $4 < FFC < 10$ | 易于流动 |
| [0135] | $10 < FFC$ | 随意流动 |

[0136] 如果无需太费力就可使散料流动,则其具有良好的流动特性,例如散料可从加料斗 (hopper) 或砂仓中流出而不固结 (consolidation)。对于流动性不好的散料,其在流出时发生阻碍,或在运送或贮藏期间固化。“流动”意指在压力下散料发生塑性变形。FFC 测试的详细程序的进一步信息在 Ing. Dietmar Schulze 博士 2002 年 2 月的文章“Das automatische Ringschergerat RST-01.PC [The automatic ring shear tester RST-01.pc]”以及在 2002 年的文章“Fließeigenschaften von Schüttgutern und verfahrenstechnische Siloauslegung [Flow properties of bulk goods and process technology silo design]”中有记载。本测试中使用了环剪试验机 (ring shear tester) RST-01.01 的手动操作变型体。

[0137] 粉尘含量的测定

[0138] 用德国 Palas 公司的“Dust View”型装置测定粉尘含量。在测试中,将 30.00g 的样品导入漏斗管中。在测量开始时,漏斗阀自动打开,样品落入粉尘收集器中。测量由于粉尘的形成所导致的激光束的减弱 (传输减少)。该数值用于确定粉尘即云斑 (clouding) 的含量,其范围为 1 ~ 100%。粉尘含量由开始测量时的起始值和测量悬浮物质 30 秒后的粉尘值而得到。粉尘含量为起始值和粉尘值的总和。

[0139] 凝胶床渗透率的测定

[0140] 凝胶床渗透率是通过 US 6,387,495 B1 中公开的测试方法进行测定,此测定是在大气压下进行,而非如 US 6,387,495 B1 中所述的 +0.3psi 的气压下进行的。

[0141] 实施例

[0142] 吸水聚合物结构体的制备

[0143] 在含 600g 丙烯酸（其被氢氧化钠（466.22g，浓度为 50 % 的 NaOH）中和了 70mol %）、900.26g 水、1.44g 聚乙二醇 300 二丙烯酸酯（polyethyleneglycol 300 diacrylate）和 1.44g 单烯丙基聚乙二醇 450 单丙烯酸酯的单体溶液中，通入氮气使除去其中溶解了的氧气，并冷却至起始温度 4℃。在达到起始温度之后，加入引发剂溶液（10g 水中的 0.6g 过硫酸钠、10g 水中的 0.014g 浓度为 35% 的过氧化氢溶液和 10g 水中的 0.03g 抗坏血酸）。在最终温度达到约 100℃后，用绞肉机（meat mincer）粉碎由此获得的凝胶，并在 150℃的干燥箱内干燥 2 个小时。将干燥后的聚合物粗粉碎、利用带有 5mm 筛的环状搅拌机研磨机（ring-beater mill）（公司：Retsch ZM1）碾碎，然后筛分，得到粒度为 150 ~ 850 μm 的粉末。

[0144] 后交联

[0145] 通过直立式搅拌机（MT1-Mischtechnik Industrieanlagen GmbH，型号：LM1.5/5），将 100g 粉末和含有 1.0g 碳酸乙二酯和 3g 去离子水的后交联溶液混合，通过具有 0.45mm 套管的注射器将后交联溶液涂覆到搅拌机中的聚合物粉末上。涂覆了水性溶液的粉末 A 然后在 185℃的空气循环箱内加热 30 分钟。然后获得吸水聚合物粉末 B（比较聚合物）。

[0146] 实施例 1（向单体溶液加入聚合物分散体）

[0147] 重复制备实施例，将 1wt. % 热塑性聚合物乳液 Lurapret[®] 456（其为基于单体溶液中丙烯酸重量的固体含量）加入单体溶液中，得到吸水聚合物粉末 C。

[0148] 实施例 2（向单体溶液加入聚合物分散体）

[0149] 重复制备实施例，将 1wt. % 热塑性聚合物乳液 Lurapret[®] DPS（其为基于单体溶液中丙烯酸重量的固体含量）加入单体溶液中，得到吸水聚合物粉末 D。

[0150] 实施例 3（向单体溶液加入聚合物分散体）

[0151] 重复制备实施例，分别将 0.5wt. %、0.75wt. %、1.0wt. % 和 1.5wt. % 热塑性聚合物乳液 Airflex 315（其为基于单体溶液中丙烯酸重量的固体含量）加入单体溶液中，分别得到吸水聚合物粉末 E、F、G 和 H。

[0152] 实施例 4（向单体溶液加入聚合物分散体）

[0153] 重复制备实施例，将 1.0wt. % 热塑性聚合物乳液 ALBERDINGK[®] AC7502（其为基于单体溶液中丙烯酸重量的固体含量）加入单体溶液中，得到吸水聚合物粉末 I。

[0154] 聚合物粉末 B ~ I 的特性示于下述表 1 中：

[0155] 表 1

[0156]

聚合物粉末	保持力 (g/g)	GBP (达西)
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

[0157] 从表 1 可以看出,向单体溶液加入热塑性聚合物可导致渗透率显著增加,而保持力基本保持不变。

[0158] 实施例 5(在后交联期间,加入聚合物分散体)

[0159] 重复制备实施例,将热塑性聚合物乳液 ALBERDINGK® AC 2538 加入到后交联剂溶液中,加入量致使粉末 A 与 1,000ppm 的聚合物分散体接触。得到吸水聚合物粉末 J。

[0160] 实施例 6(在后交联期间,加入聚合物分散体)

[0161] 重复制备实施例,将热塑性聚合物乳液 ALBERDINGK® AC 75030 加入到后交联剂溶液中,加入量致使粉末 A 与 1,000ppm 的聚合物分散体接触。得到吸水聚合物粉末 K。

[0162] 实施例 7(在后交联期间,加入聚合物分散体)

[0163] 重复制备实施例,将热塑性聚合物乳液 ALBERDINGK® AC 75036 加入到后交联剂溶液中,加入量致使粉末 A 与 1,000ppm 的聚合物分散体接触。得到吸水聚合物粉末 L。

[0164] 实施例 8(在后交联期间,加入聚合物分散体)

[0165] 重复制备实施例,将热塑性聚合物乳液 Lurapret® D313 加入到后交联剂溶液中,加入量致使粉末 A 与 3,000ppm 的聚合物分散体(基于固体含量)接触。得到吸水聚合物粉末 M。在进一步的实验中,还加入热塑性粉末,其加入量致使粉末 A 与 100ppm、300ppm、500ppm、1,000ppm 和 5,000ppm 的聚合物分散体接触。结果见图 1。

[0166] 实施例 9(在后交联期间,加入聚合物分散体)

[0167] 重复制备实施例,将热塑性聚合物乳液 Lurapret® D500 加入到后交联剂溶液中,加入量致使粉末 A 与 1,000ppm 的聚合物分散体(基于固体含量)接触。得到吸水聚合物粉末 N。

[0168] 聚合物粉末 B 和 J ~ N 的特性示于下述表 2 中:

[0169] 表 2

[0170]

聚合物粉末	保持力 (g/g)	GBP(达西)	粉尘含量 (%)
B	28.4	14.0	n. d.
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	n. d.
N	28.4	100.5	n. d.

[0171] 从表 2 可以看出,在后交联期间加入热塑性聚合物,即使不添加如 SiO 粉末的无机微细颗粒,也可导致渗透率的显著增加,而保持力基本保持不变。从图 1 可以看出,随着热塑性聚合物用量的增加,渗透率也增加。因为没有使用非常微细的颗粒来促进渗透率,因而可以得到粉尘含量非常低的吸水粉末。

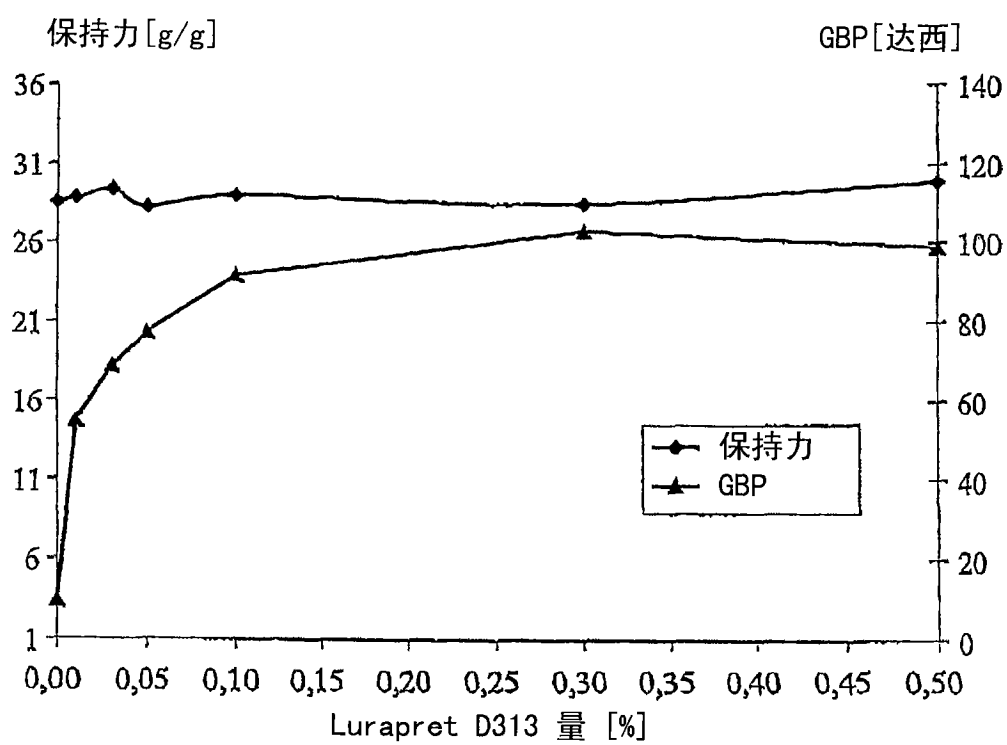


图1