



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I495669 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：103113522

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 14 日

(51)Int. Cl. : C08J3/075 (2006.01)

C08F2/44 (2006.01)

C08F220/06 (2006.01)

B01J13/00 (2006.01)

B01J20/26 (2006.01)

(30)優先權：2013/05/15 德國

102013208942.2

(71)申請人：贏創工業集團股份有限公司(德國)EVONIK INDUSTRIES AG (DE)

德國

(72)發明人：華特貝雷德 勞倫特 WATTEBLED, LAURENT (FR)；米雅斯尼柯法 安娜

MIASNIKOVA, ANNA (FR)；漢恩 馬庫斯 HENN, MARKUS (DE)

(74)代理人：陳翠華

(56)參考文獻：

CN 1889987A

審查人員：洪郁馨

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 66 頁

(54)名稱

具有快速吸收性質的超吸收劑聚合物及其製造方法

SUPERABSORBENT POLYMERS WITH RAPID ABSORPTION PROPERTIES AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種吸水性聚合物的製造方法，其係包含下列操作步驟：(i)混合(α1)0.1至99.999重量%，較佳為20至98.99重量%且更佳為30至98.95重量%的含酸基團之可聚合的烯鍵系不飽和單體或其鹽、包含質子化或四級化的氮原子之可聚合的烯鍵系不飽和單體、或其混合物，尤其較佳為至少包括含酸基團的烯鍵系不飽和單體，較佳者為丙烯酸，的混合物，(α2)0至70重量%，較佳為1至60重量%且更佳為1至40重量%的可與(α1)共聚的可聚合的單烯鍵系不飽和單體，(α3)0.001至10重量%，較佳為0.01至7重量%且更佳為0.05至5重量%的一或多種交聯劑，(α4)0至30重量%，較佳為1至20重量%且更佳為5至10重量%的水溶性聚合物，以及(α5)0至20重量%，較佳為0.01至7%且更佳為0.05至5重量%的水，其中(α1)至(α5)的總重量為100重量%，(ii)交聯的自由基聚合反應，以形成一水不溶性、含水之未經處理的水凝膠聚合物；(iii)乾燥該水凝膠聚合物；(iv)研磨且篩分該水凝膠聚合物的尺寸(size)；(v)表面後交聯該經研磨且篩分的水凝膠聚合物；以及(vi)乾燥並完成該吸水性聚合物，其中，在該起始劑加入與自由基聚合反應開始之前，將該含水單體溶液與，基於該吸水性聚合物，0.01至5重量%，較佳0.02至2重量%且更佳0.07至1重量%之至少一選自非離子性不飽和聚醚共聚物群組的界面活性劑、以及視需要0.01至5重量%，較佳0.02至2重量%且更佳0.07至1重量%之一具有10微米至900微米顆粒尺寸之發泡劑摻和。

The present invention relates to a process for producing a water-absorbing polymer, comprising the process steps of (i) mixing (α1) 0.1 to 99.999% by weight, preferably 20 to 98.99% by weight and more

preferably 30 to 98.95% by weight of polymerizable, ethylenically unsaturated monomers containing acid groups, or salts thereof, or polymerizable, ethylenically unsaturated monomers containing a protonated or quaternized nitrogen, or mixtures thereof, particular preference being given to mixtures including at least ethylenically unsaturated monomers containing acid groups, preferably acrylic acid, ($\alpha 2$) 0 to 70% by weight, preferably 1 to 60% by weight and more preferably 1 to 40% by weight of polymerized, ethylenically unsaturated monomers copolymerizable with ($\alpha 1$), ($\alpha 3$) 0.001 to 10% by weight, preferably 0.01 to 7% by weight and more preferably 0.05 to 5% by weight of one or more crosslinkers, ($\alpha 4$) 0 to 30% by weight, preferably 1 to 20% by weight and more preferably 5 to 10% by weight of water-soluble polymers, and ($\alpha 5$) 0 to 20% by weight, preferably 0.01 to 7% by weight and more preferably 0.05 to 5% by weight of one or more assistants, where the sum of the weights ($\alpha 1$) to ($\alpha 5$) is 100% by weight, (ii) free-radical polymerization with crosslinking to form a water-insoluble, aqueous untreated hydrogel polymer, (iii) drying the hydrogel polymer, (iv) grinding and sieving the water-absorbing polymer to size, (v) surface postcrosslinking the ground and sieved hydrogel polymer and (vi) drying and finishing the water-absorbing polymer, wherein the aqueous monomer solution, prior to the addition of the initiator and the commencement of free-radical polymerization, is admixed with 0.01 to 5% by weight, preferably 0.02 to 2% by weight and more preferably 0.07 to 1% by weight of at least one surfactant from the group of the nonionic unsaturated polyether copolymers and optionally 0.01 to 5% by weight, preferably 0.02 to 2% by weight and more preferably 0.07 to 1% by weight of a blowing agent having a particle size of 10 μm to 900 μm , based on the water-absorbing polymer, to a process for producing a hydrogel polymer, to the product of the process and to the use thereof.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有快速吸收性質的超吸收劑聚合物及其製造方法／

SUPERABSORBENT POLYMERS WITH RAPID ABSORPTION
PROPERTIES AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明係關於具有快速吸收性質的超吸收劑聚合物及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 現在於尿布構造的趨勢係製造具減少纖維素纖維含量且增加超吸收劑含量之更薄的構造。更薄構造顯現的優點不僅為增進穿著的舒適，亦於減少包裝與儲存的成本。隨著更薄的尿布構造的趨勢，超吸收劑的需求概況已顯著地改變。水凝膠的對液體的傳導與導流 (distribute) 係現在的非常重點。因衛生用品更高的荷載量 (每單位區域之超吸收劑的量)，膨脹狀態的聚合物不應對隨後的液體形成障礙層 (膠阻塞)。若產品有較佳的傳導性質，可確保整體衛生用品的最佳化利用。

【0003】 除了該超吸收劑 (SAP) 的滲透性 (以所謂「鹽水導流 (Saline Flow Conductivity) -SFC」記述) 與受壓縮應力下的吸收容量外，超吸收劑顆粒的吸收速率 (以每秒每克超吸收劑吸收的液體量記述) 亦為特別重要的標準，以此能判斷關於一包含高濃度之超吸收劑且僅具有少的短纖維 (fluff) 量的吸收核心是否能在第一次與液體接觸時，將其快速吸收 (稱作超吸

「acquisition」)。在具一高超吸收劑含量的吸收核心的例子中，在各種因素中，該「超吸」取決於超吸收材料的吸收速率。

【0004】 在先前技術中，已知多種爲了增加增進超吸收劑顆粒的吸收速率的智慧財產。WO96/17884A1揭露一吸水性樹脂，其於單體溶液中使用具1至100微米粒徑的固體發泡劑（blowing agent）。原則上，較佳者係有機偶氮化合物，且在此特別爲含有胺基基團之偶氮化合物的丙烯酸鹽。可視需要地使用純碳酸鹽、氮化銨或其混合物。

【0005】 在此缺點爲偶氮化合物的快速轉換與小固體顆粒在單體溶液中的基本分散。在達凝膠點前，大顆粒無法在不經將分散液中顆粒與單體溶液分離而良好的分散。

【0006】 在此，從先前技術中使用習知的超吸收劑的缺點是滲漏問題，因爲SAP吸收液體太慢及／或不具適合的液體輸送性。

【0007】 現在於尿布構造的趨勢係製造具減少纖維素纖維含量且增加超吸收劑含量之更薄的構造。更薄的構造顯現的優點不僅爲增進穿著的舒適，亦於減少包裝與儲存的成本。最新一代的吸收核心，在諸如WO-A-2008/155722、WO-A-2008/155711、WO-A-2008/155710、WO-A-2008/155702、WO-A-2008/155701、WO-A-2008/155699、EP-A-1 225 857、WO-A-01/15647、WO-A-2011/120504、DE-A-10 2009 049 450、WO-A-2008/117109、WO-A-97/11659、EP-A-0 826 349、WO-A-98/37846、WO-A-95/11653、WO-A-95/11651、WO-A-95/11652、WO-A-95/11654、WO-A-2004/071363或WO-A-01/89439所述，其係實質上不含纖維素（也因此其尿布亦稱爲「無短纖維尿布（fluffless

diapers)」。在含纖維素吸收核心中，藉由纖維素的功效固定超吸收劑顆粒，在新一代吸收核心中，則藉由熱塑纖維的手段將超吸收劑顆粒固定在基材上而達成其效果。

【0008】 隨著更薄尿布構造與省去暫時液體儲存與傳導功能的纖維素的趨勢，超吸收劑的需求概況已顯著地改變。現今一項重要的因素為水凝膠預防尿液在排尿當下滲漏的能力。可藉由超吸收劑／水凝膠經在該膠層中膨脹與導流吸收液體，同時最少化尿布中未結合的尿液而達成。因其良好的傳輸性質，有益的超吸收劑亦使整體衛生用品的利用最佳化。

【0009】 US 5,154,713揭露一種在單體溶液中藉由碳酸鹽發泡劑製備的吸水性聚合物。在此，在聚合反應實際發生前將碳酸鹽顆粒引入單體溶液中，且該碳酸鹽顆粒分散5至15分鐘後加入起始劑，結果無法確保該等碳酸鹽顆粒均質的分散，且會再次釋放出無法忽略量的碳酸鹽。EP 0 644 207揭露一種超吸收劑聚合物，其相似地摻混一有機碳酸鹽發泡劑於單體溶液中。其缺點為使用胺類化合物，以及有機碳酸鹽的脫去產物 (elimination product) 殘留在超吸收劑中。

【0010】 WO 2010/095427揭露一種吸水性聚合物，其中氣體係分散於該單體溶液。此氣體係氮、氫、氦、二氧化碳或其類似物，用於確保其多孔性結構。其藉由聚氧乙烯-(20)單硬脂酸山梨酯，維持該單體溶液中的微泡直至聚合反應開始。其缺點為最終產品中的界面活性劑會再被沖洗出，不利於效能。

【0011】 現今一重要的因素為水凝膠預防尿液在排尿當下滲漏的能力。可藉由超吸收劑／水凝膠經在該膠層中膨脹與導流吸

收液體，同時最少化尿布中未結合的尿液而達成。因其良好的傳輸性質，有益的超吸收劑亦使整體衛生用品的利用最佳化。

【0012】 用語「再給溼“rewet”」一般理解為超吸收劑或包含超吸收劑的複合物在擠壓應力釋出液體至吸收層（absorptive ply）之性質的意義。用語「吸收層“absorptive ply”」應理解為諸如紙、瀘紙、膠質、海棉、發泡體或類似物。EP1858998B1揭露一種超吸收劑發泡體，其中單體溶液只在12巴的升壓下加入二氧化碳及界面活性劑而發泡。

【0013】 然而，先前技術中迄今已知的超吸收劑並不足以用作上述新一代的不含纖維素尿布構造。

【發明內容】

【0014】 一般而言，本發明之目的係克服先前技術產生的缺點。

【0015】 更具體而言，本發明之目的在於提供一種製造吸水性聚合物的方法，該吸水性聚合物具有改良的膨脹速率與較快的液體吸收力，且同時維持整體的性質，且更具體而言係高滲透性。

【0016】 實施該方法的目的亦進一步為一經濟簡單方法，其意最少化有機添加劑的使用，且於周圍壓力下之操作模式提供。

【0017】 本發明特別之一目的為提供一種可製造吸水性聚合物的方法，且可確保其特別高的膨脹率。

【0018】 此外，本發明進一步之目的係提供一種能製造吸水性聚合物的方法，該吸水性聚合物在例如薄尿布中確實快速與有效的傳輸液體，從而確保快速吸收與良好的導流，即相應的毛細現象。

【0019】 特別地，本發明進一步的目的在於明確指明一種吸水性聚合物、包含此類吸水性聚合物的複合物、以及包含此類吸水性聚合物或複合物的化學產品，該吸水性聚合物具有對含水溶液增進的吸收能力。

【0020】 此等目的可藉由申請專利範圍所界定的標的內容而達成。可單獨或合併發生之有益配置及發展，均形成於各種情況下附屬請求項之標的。

【0021】 針對一開始所述問題之至少一者的解決，係歸功於一製備吸水性聚合物的方法，其係包含下列操作步驟：

(i) 混合

($\alpha 1$) 0.1至99.999重量%，較佳為20至98.99重量%且更佳為30至98.95重量%的含酸基團之可聚合的烯鍵系不飽和單體或其鹽、或含質子化或四級化 (quaternized) 的氮原子之可聚合的烯鍵系不飽和單體、或其混合物，尤其較佳為至少包括含酸基團的烯鍵系不飽和單體，較佳者為丙烯酸，的混合物，

($\alpha 2$) 0至70重量%，較佳為1至60重量%且更佳為1至40重量%的可與 ($\alpha 1$) 共聚的可聚合的烯鍵系不飽和單體，

($\alpha 3$) 0.001至10重量%，較佳為0.01至7重量%且更佳為0.05至5重量%的一或多種交聯劑，

($\alpha 4$) 0至30重量%，較佳為1至20重量%且更佳為5至10重量%的水溶性聚合物，

($\alpha 5$) 0至20重量%，較佳為0.01至7重量%且更佳為0.05至5重量

%之一或多種助劑，其中 ($\alpha 1$) 至 ($\alpha 5$) 的總重量為100重量%，

(ii) 交聯的自由基聚合反應，以形成一水不溶性、含水之未經處理的水凝膠聚合物；

(iii) 乾燥該水凝膠聚合物；

(iv) 研磨且篩分該水凝膠聚合物的尺寸 (size)；

(v) 表面後交聯該經研磨且篩分的水凝膠聚合物；以及

(vi) 乾燥並完成該吸水性聚合物，

其中

在一起始劑加入與自由基聚合反應開始之前，將一含水單體溶液與，基於該吸水性聚合物，0.01至5重量%，較佳0.02至2重量%且更佳0.07至1重量%之至少一選自非離子性不飽和聚醚共聚物群組的界面活性劑、以及視需要0.01至5重量%，較佳0.02至2重量%且更佳0.07至1重量%之一具有10微米至900微米顆粒尺寸之發泡劑摻和。

【0022】 用語「吸水性聚合物」根據本發明應理解為意指超吸收劑。

【0023】 另一具體實施態樣係關於一製備水凝膠的方法，其係包含下列操作步驟：

(i) 混合

($\alpha 1$) 0.1至99.999重量%，較佳為20至98.99重量%且更佳為30至98.95重量%的含酸基團之可聚合的烯鍵系不飽和單體或

其鹽、或含質子化或四級化的氮原子之可聚合的烯鍵系不飽和單體、或其混合物，尤其較佳為至少包括含酸基團的烯鍵系不飽和單體，較佳者為丙烯酸，的混合物，

(α2) 0至70重量%，較佳為1至60重量%且更佳為1至40重量%的可與(α1)共聚的可聚合的烯鍵系不飽和單體，

(α3) 0.001至10重量%，較佳為0.01至7重量%且更佳為0.05至5重量%之一或多種交聯劑，

(α4) 0至30重量%，較佳為1至20重量%且更佳為5至10重量%的水溶性聚合物，

(α5) 0至20重量%，較佳為0.01至7重量%且更佳為0.05至5重量%之一或多種助劑，其中(α1)至(α5)的總重量為100重量%，

(ii)交聯的自由基聚合反應，以形成一水不溶性、含水之未經處理的水凝膠聚合物；

(iii)乾燥該水凝膠聚合物；

(iv)研磨且篩分該水凝膠聚合物的尺寸(size)；

其中

在一起始劑加入與自由基聚合反應開始之前，將一含水單體溶液與，基於該吸水性聚合物，0.01至5重量%，較佳0.02至2重量%且更佳0.07至1重量%之至少一選自非離子性不飽和聚醚共聚物群組的界面活性劑、以及視需要0.01至5重量%，較佳0.02至2重量%且更佳0.07至1重量%之一具有10微米至900微米顆粒尺寸之發泡劑

摻和。

【0024】 本發明之水凝膠聚合物可藉由熱誘導後交聯的方式轉換成本發明吸水性聚合物（超吸收劑）。

【0025】 根據本發明之較佳者係確保的是，界面活性劑係聚合成聚合物網狀結構（network）。有益地，此較佳較低之可萃取的（extractable）界面活性劑成分，且因此僅最小地減少表面張力。

【0026】 根據本發明，在聚合反應後，添加界面活性劑與發泡劑至該單體溶液，而達成細孔隙膠狀結構，且提供具有大的表面積的超吸收劑粉末。有益地，本發明在整體表面積的增加可確保相較於傳統SAP更快速的吸收性。其以所謂的自由膨脹速率FSR（free swell rate）值顯示。本發明吸水性聚合物具有0.30至0.70，較佳0.35至0.60，更佳0.40至0.50範圍之FSR。

【0027】 根據本發明，不論使用的界面活性劑，表面張力皆係大於50毫牛頓／公尺（mN/m），較佳大於55毫牛頓／公尺，更佳大於60毫牛頓／公尺且最佳大於65毫牛頓／公尺。根據本發明，表面張力不大於71毫牛頓／公尺。

【0028】 根據本發明，吸水性聚合物組合物的滲透性，以鹽水導流率（SFC）代表（本發明中皆基於1.5公克）係30至200立方公分×秒／公克，較佳50至180立方公分×秒／公克且更佳70至150立方公分×秒／公克。

【0029】 根據本發明，水凝膠聚合物的顆粒尺寸分佈（PSD）是，超過60%的顆粒為300微米至600微米，且5%以下的顆粒小於150微米。

【0030】 在低表面張力的情形下，一般會導致再給溼的數值

【0056】 除了丙烯醯胺與甲基丙烯醯胺，較佳的（甲基）丙烯醯胺為經烷基取代的（甲基）丙烯醯胺、或（甲基）丙烯醯胺之經胺基烷基取代的衍生物，諸如，N-羥甲基（甲基）丙烯醯胺（N-methylol(meth)acrylamide）、N,N-二甲基胺基（甲基）丙烯醯胺（N,N-dimethylamino(meth)acrylamide）、二甲基（甲基）丙烯醯胺（dimethyl(meth)acrylamide）或二乙基（甲基）丙烯醯胺（diethyl(meth)acrylamide）。可能的乙烯醯胺，舉例而言，係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、乙烯吡咯啉酮（vinylpyrrolidone）。在這些單體中，較佳選用丙烯醯胺。

【0057】 其他較佳作為可與（ $\alpha 1$ ）共聚的單烯鍵系不飽和單體（ $\alpha 2$ ）係水可分散性單體。較佳的水可分散單體係丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，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、以及乙酸乙烯酯、苯乙烯和異丁烯。

【0058】 根據本發明，較佳的交聯劑（ $\alpha 3$ ）係在一個分子中具有至少二個烯鍵系不飽和基團的化合物（交聯劑類型 I）、具有至少二個可與單體（ $\alpha 1$ ）或（ $\alpha 2$ ）的官能基團行縮合反應（=縮合交聯劑）、加成反應或開環反應之官能基團的化合物（交聯劑類型 II）、具有至少一個烯鍵系不飽和基團以及至少一個可與單體（ $\alpha 1$ ）或（ $\alpha 2$ ）行縮合反應、加成反應、開環反應之官能基團的化合物（交聯劑類型 III）、或多價金屬陽離子（交聯劑類型 IV）。交聯劑類型 I 的化合物係經由該交聯劑分子之烯鍵系不飽和基團與單烯鍵系不飽和單體（ $\alpha 1$ ）或（ $\alpha 2$ ）的自由基聚合反應而達成聚合物

的交聯，而交聯劑類型 II 的化合物與交聯劑類型 IV 的多價金屬陽離子則藉由與單烯鍵系不飽和單體 ($\alpha 1$) 或 ($\alpha 2$) 官能基團的縮合反應 (交聯劑類型 II)、或藉由多價金屬陽離子與單烯鍵系不飽和單體 ($\alpha 1$) 或 ($\alpha 2$) 官能基團的靜電作用 (交聯劑類型 IV) 達成聚合物的交聯。在交聯劑類型 III 的化合物的情況下，相對應地則是藉由烯鍵系不飽和基團的自由基聚合反應、以及藉由該交聯劑的官能基團與單體 ($\alpha 1$) 或 ($\alpha 2$) 的官能基團之縮合反應，達成該聚合物的交聯。

【0059】 較佳之交聯劑類型 I 的化合物係聚 (甲基) 丙烯酸酯類，其係藉由諸如一多元醇類 (例如，乙二醇、丙二醇、三羥甲基丙烷、1,6-己二醇、甘油、新戊四醇、聚乙二醇或聚丙二醇)、一胺醇類、一多伸烷基多胺類 (例如，二伸乙基三胺或三伸乙基四胺)、或是烷氧基化的多醇類，與丙烯酸或甲基丙烯酸反應而獲得的。較佳之交聯劑類型 I 的化合物另外為聚乙烯基化合物、聚 (甲基) 烯丙基化合物、單乙烯基化合物的 (甲基) 丙烯酸酯或單 (甲基) 烯丙基化合物的 (甲基) 丙烯酸酯，較佳為多元醇類或胺醇類的單 (甲基) 烯丙基化合物。關於此，可參考 DE 195 43 366 與 DE 195 43 368，其揭露併於此處以供參考且因此構成本揭露內容的一部分。

【0060】 交聯劑類型 I 之化合物的例子包括二 (甲基) 丙烯酸酯類，例如，二 (甲基) 丙烯酸乙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸-1,3-丙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸-1,3-丁二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸-1,6-己二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸-1,10-癸二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸-1,12-十二烷二醇

酯、二(甲基)丙烯酸-1,18-十八烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸環戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸伸甲酯(methylene di(meth)acrylate)或二(甲基)丙烯酸新戊四醇酯；烯基二(甲基)丙烯酸醯胺類，例如，N-甲基二(甲基)丙烯酸醯胺、N,N'-3-甲基亞丁基雙(甲基)丙烯酸醯胺、N,N'-(1,2-二羥基伸乙基)雙(甲基)丙烯酸醯胺(N,N'-(1,2-dihydroxyethylene)bis(meth)acrylamide)、N,N'-伸己基雙(甲基)丙烯酸醯胺(N,N'-hexamethylenebis(meth)acrylamide)、或N,N'-伸甲基雙(甲基)丙烯酸醯胺(N,N'-methylenebis(meth)acrylamide)；二(甲基)丙烯酸多烷氧酯類，例如，二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯或二(甲基)丙烯酸四丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸雙酚A酯(bisphenol A di(meth)acrylate)、乙氧化二(甲基)丙烯酸雙酚A酯(ethoxylated bisphenol A di(meth)acrylate)、二(甲基)丙烯酸亞苄酯(benzylidene di(meth)acrylate)、1,3-二(甲基)丙烯酸醯氧基-2-丙醇、二(甲基)丙烯酸氫醌酯(hydroquinone di(meth)acrylate)；三羥甲基丙烷的二(甲基)丙烯酸酯類(其較佳以每羥基1至30莫耳的環氧烷加以烷氧化，較佳為乙氧化(ethoxylated))；二(甲基)丙烯酸硫乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸硫丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸硫聚乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸硫聚丙二醇酯(thiopolypropylene glycol di(meth)acrylate)；二乙烯基醚類，例如，1,4-丁二醇二乙烯基醚；二乙烯基酯類，例如，己二酸二乙酯；二烯烴類(alkadienes)，例

如，丁二烯或1,6-己二烯、二乙烯基苯；二(甲基)烯丙基化合物，例如，鄰苯二甲酸二(甲基)烯丙酯或琥珀酸二(甲基)烯丙酯；氯化二(甲基)烯丙基二甲基銨的同元聚合物及共聚物，以及氯化二乙基(甲基)烯丙基胺基甲基(甲基)丙烯酸銨(diethyl(meth)allylaminomethyl (meth)acrylate ammonium chloride)的同元聚合物及共聚物；乙烯基(甲基)丙烯酸醯基化合物，例如(甲基)丙烯酸乙酯；(甲基)烯丙基(甲基)丙烯酸醯基化合物，例如，(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯；以每羥基基團1至30莫耳環氧乙烷乙氧化的(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯、多元羧酸類的二(甲基)烯丙酯，例如，馬來酸二(甲基)烯丙酯、延胡索酸二(甲基)烯丙酯、琥珀酸二(甲基)烯丙酯或對苯二甲酸二(甲基)烯丙酯；具有三或更多個烯鍵系不飽和的可自由基聚合反應之基團的化合物，例如，三(甲基)丙烯酸甘油酯、較佳地以每羧基基團1至30莫耳環氧乙烷乙氧化之甘油的(甲基)丙烯酸酯類、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙酯(trimethylolpropane tri(meth)acrylate)、較佳地以每一羥基基團1至30莫耳環氧乙烷加以烷氧化(較佳為乙氧化)的三羥甲基丙烷的三(甲基)丙烯酸酯、三甲基丙烯酸醯胺、二(甲基)丙烯酸(甲基)亞烯丙酯((meth)allylidene di(meth)acrylate)、二(甲基)丙烯酸-3-烯丙氧基-1,2-丙二醇酯、三聚氰酸三(甲基)烯丙酯、三聚異氰酸三(甲基)烯丙酯、四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、三(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、較佳地以每羥基基團1至30莫耳之環氧乙烷加以乙氧化的新戊四醇的(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸參(2-羥乙基)三聚異氰酯(tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate

基矽烷；噁唑烷酮類（oxazolidinone），例如，2-噁唑烷酮、雙-及聚-2-噁唑烷酮；以及二甘醇矽酸鹽類（diglycol silicate）。

【0063】 較佳之類型Ⅲ的化合物包括（甲基）丙烯酸之含羥基或胺基酯，例如，（甲基）丙烯酸-2-羥基乙酯與（甲基）丙烯酸-2-羥基丙酯，以及二元醇之含羥基或胺基的（甲基）丙烯酸醯胺類或單（甲基）烯丙基化合物。

【0064】 交聯劑類型Ⅳ之多價金屬陽離子較佳係衍生自單價或多價陽離子，該單價者特別為衍生自鹼金屬如鉀、鈉、鋰，較佳係鋰。較佳之二價陽離子係衍生自鋅、鈹、鹼土金屬（如鎂、鈣、鋇），較佳為鎂。根據本發明之另外可用的更高價陽離子為鋁、鐵、鉻、錳、鈦、銳及其他過渡金屬的陽離子，以及此類陽離子的複鹽或所述鹽類的混合物。較佳為使用鋁鹽類或明礬類以及其不同的水合物，例如 $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{H}_2\text{O}$ 。交聯劑類型Ⅳ的交聯劑尤佳係使用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 與其水合物。

【0065】 用於根據本發明之方法的超吸收劑顆粒較佳係藉由下列交聯劑類型的交聯劑或其組合進行交聯：Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅰ／Ⅱ、Ⅰ／Ⅲ、Ⅰ／Ⅳ、Ⅰ／Ⅱ／Ⅲ、Ⅰ／Ⅱ／Ⅳ、Ⅰ／Ⅲ／Ⅳ、Ⅱ／Ⅲ／Ⅳ、Ⅱ／Ⅳ或Ⅲ／Ⅳ。上述交聯劑類型的組合，係分別為用於根據本發明之方法之超吸收劑顆粒之交聯劑的較佳具體實施態樣。

【0066】 用於根據本發明之方法的超吸收劑顆粒的進一步較佳具體實施態樣係以前述交聯劑類型Ⅰ之交聯劑之任一者交聯的聚合物。其中，較佳者為水溶性交聯劑。本文中，尤佳者為 $\text{N,N}'$ -

伸甲基雙丙烯醯胺、二(甲基)丙烯酸聚乙二酯、氯化三烯丙基甲基銨、氯化四烯丙基銨、以及以每莫耳丙烯酸9莫耳環氧乙烷製備的丙烯酸烯丙基九乙二醇酯(allyl nonaethylene glycol acrylate)。

【0067】 作為水溶性聚合物($\alpha 4$)，該超吸收劑顆粒可包含水溶性聚合物，例如部分地或全部地水解的聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、澱粉或澱粉衍生物、聚乙二醇或聚丙烯酸，較佳以聚合形式併含。此等聚合物的分子量並非關鍵，其條件係水溶性的即可。較佳的水溶性聚合物為澱粉或澱粉衍生物，或聚乙烯醇。該等水溶性聚合物，較佳為合成的水溶性聚合物(如聚乙烯醇)，還可作為待聚合之單體的接枝底材(graft base)。

【0068】 在聚合物中的助劑($\alpha 5$)為有機或無機的顆粒，例如氣味結合劑，特別為沸石或環糊精、皮膚保護物質、界面活性劑或抗氧化劑。

【0069】 較佳的有機助劑包括環糊精及其衍生物、以及多醣類。較佳者亦為纖維素與諸如羧甲基纖維素(CMC)、纖維素醚等之纖維素衍生物。較佳的環糊精或環糊精衍生物係揭露於DE-A-198 25 486第3頁第51行至第4頁第61行的化合物。此公開之專利申請案的前述段落係併於此處以供參考且視為構成本發明揭露的一部分。尤佳的環糊精為非衍生的 α -、 β -、 γ -或 δ -環糊精。

【0070】 所使用之無機顆粒助劑可為一般用以改良吸水性聚合物之性質的任何材料。該較佳的無機助劑包括諸如 Na_2SO_4 的硫酸鹽類；乳酸鹽類，例如乳酸鈉；矽酸鹽類，特別是架構(framework)矽酸鹽，例如沸石、或藉由乾燥含水矽石溶液(silica

solution) 或矽石溶膠 (silica sol) 而獲得的矽酸鹽，例如沉澱矽石 (precipitated silica) 或發煙矽石 (fumed silica) 等市售產品，例如具有從5至50奈米，較佳從8至20奈米範圍之顆粒尺寸的氣溶膠 (Aerosil)，例如來自Evonik Industries AG的Aerosil 200；鋁酸鹽、二氧化鈦、氧化鋅、黏土材料、以及本領域通常知識者知悉的礦物質、以及碳質的無機材料。

【0071】 較佳的矽酸鹽係全天然的或合成的矽酸鹽，其係 Hollemann and Wiberg, 《Lehrbuch der Anorganischen Chemie [Inorganic Chemistry]》Walter de Gruyter-Verlag, 1985年, 第91至100版, 第750至783頁中所揭露的矽酸鹽。此教科書之前述部分係併於此處以供參考且視為構成本發明揭露的一部分。

【0072】 尤佳的矽酸鹽為沸石。所使用的沸石可為本領域具通常知識者所知悉之所有合成的或天然的沸石。較佳的天然沸石來自鈉沸石 (natrolite) 群、交沸石 (harmotome) 群、絲光沸石 (mordenite) 群、菱沸石 (chabasite) 群、八面沸石 (faujasite) 群 (方鈉石 (sodalite) 群) 或方沸石 (analcite) 群之沸石。天然沸石的例子為方沸石 (analcime)、白榴子石 (leucite)、鉍沸石 (pollucite)、斜鈣沸石 (wairakite)、貝爾伯格石 (bellbergite)、鋰沸石 (bikitaite)、鈉鈣沸石 (boggsite)、鋇沸石 (brewsterite)、菱沸石 (chabazite)、三斜鉀沸石 (willhendersonite)、刃沸石 (cowlesite)、環沸石 (dachiardite)、鋇沸石 (edingtonite)、柱沸石 (epistilbite)、毛沸石 (erionite)、八面沸石 (faujasite)、鎂鹼沸石 (ferrierite)、斜鹼沸石 (amicite)、鈉鈣沸石 (garronite)、水鈣沸石 (gismondine)、雙鹼沸石 (gobbinsite)、鈉菱沸石

(gmelinite)、纖沸石 (gonnardite)、鵝溪沸石 (goosecreekite)、交沸石 (harmotome)、鈣十字沸石 (phillipsite)、鋇交沸石 (wellsite)、斜髮沸石 (clinoptilolite)、片沸石 (heulandite)、濁沸石 (laumontite)、插晶沸石 (levyne)、針沸石 (mazzite)、鋇十字沸石 (merlinoite)、蒙特索馬石 (montesommaite)、絲光沸石 (mordenite)、中性針沸石 (mesolite)、鈉沸石 (natrolite)、鈣沸石 (scolecite)、矽鉀鋁沸石 (offretite)、副鈉沸石 (paranatrolite)、鮑林沸石 (paulingite)、鋇鹼沸石 (perlialite)、鈉紅沸石 (barrerite)、輝沸石 (stilbite)、紅輝沸石 (stellerite)、桿沸石 (thomsonite)、缺泥沸石 (tschernichite) 或湯河原沸石 (yugawaralite)。較佳的合成沸石是沸石A、沸石X、沸石Y、沸石P，或產品ABSCENTS®。

【0073】 所使用的沸石可為俗稱的「中間型」沸石 ("intermediate" type)，其中 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比例小於10；這些沸石的 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比例較佳係在2至10的範圍。除了這些「中間型」沸石以外，也可使用「高型」("high" type)沸石，其包括例如已知的ZSM型「分子篩」沸石，和 β -沸石 (β -zeolite)。此類「高型」沸石較佳係具有 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比例為至少35，更佳地， $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比例係在200至500範圍的特徵。

【0074】 所使用的鋁酸鹽較佳為自然發生的尖晶石 (spinel)，尤其是常見的尖晶石、鋅尖晶石、鐵尖晶石、或鉻尖晶石。

【0075】 較佳的二氧化鈦為於金紅石、銳鈦礦、及板鈦礦的晶體形式的純二氧化鈦、以及含鐵二氧化鈦 (例如鈦鐵礦)、含鈣

二氧化鈦（例如榭石鈦鐵礦（titanite）或鈣鈦礦）。

【0076】 較佳的黏土材料為Holleman and Wiberg 《Lehrbuch der Anorganischen Chemie》 Walter de Gruyter-Verlag，1985年，第91至100版，第783至785頁所揭露的黏土材料。此教科書的特定前述段落係併於此處以供參考且視為構成本發明揭露的一部分。尤佳的黏土材料為高嶺土、伊萊石（illite）、埃洛石（halloysite）、蒙脫石（montmorillonite）以及滑石。

【0077】 根據本發明之進一步較佳的無機細粒（fines）為單（mono-）、寡（oligo-）以及多磷酸的金屬鹽類。其中，較佳者特別為水合物、尤佳者為單至十水合物以及三水合物。可用的金屬特別包括鹼金屬類以及鹼土金屬類，較佳者為鹼土金屬類。此等金屬中，鎂（Mg）與鈣（Ca）係較佳的，以及鎂係尤佳的。關於磷酸鹽類、磷酸類及其金屬化合物，參考Holleman and Wiberg 《Lehrbuch der Anorganischen Chemie》 Walter de Gruyter-Verlag，1985年，第91至100版，第651至669頁。此教科書之前述段落係併於此處以供參考且視為構成本發明揭露的一部分。

【0078】 較佳的非有機的碳質助劑為如Holleman and Wiberg 《Lehrbuch der Anorganischen Chemie》 Walter de Gruyter-Verlag，1985年，第91至100版，第705至708頁所述的石墨等純碳類。此教科書之前述段落係併於此處以供參考且視為構成本發明揭露的一部分。尤佳的石墨為合成石墨，例如煤焦、高溫石墨（pyrographite）、活性碳或碳黑。

【0079】 根據本發明之方法所獲得的吸水性聚合物，較佳為藉由從前述單體及交聯劑首先製備顆粒形式之水凝膠聚合物（PC）

而獲得者。此作為吸水性聚合物的起始材料係藉由例如下述反應以製造：塊狀聚合反應 (bulk polymerization) (較佳以諸如擠製機 (extruder) 之捏揉反應器 (kneading reactor) 實施)、溶液聚合反應、噴霧聚合反應、反相乳化聚合反應 (inverse emulsion polymerization) 或反相懸浮聚合反應 (inverse suspension polymerization)。較佳為於作為溶劑的水中實施該溶液聚合反應。該溶劑聚合反應可以連續或批次方式實施。先前技術中已揭露關於反應條件的廣泛可能變數，諸如溫度、起始劑的類型及用量、以及反應溶液的類型及用量。典型的方法係描述於下述專利中：US 4,286,082、DE 27 06 135、US 4,076,663、DE 35 03 458、DE 40 20 780、DE 42 44 548、DE 43 23 001、DE 43 33 056、DE 44 18 818。該等專利之揭露係併於此處以供參考且因此視為構成本揭露的一部分。

【0080】 用來起始該聚合反應的起始劑可為於聚合反應條件下形成自由基且一般用於製造超吸收劑的所有始劑。此等起始劑包括熱起始劑類、氧化還原起始劑類以及藉由高能輻射活化的光起始劑類。該聚合反應的起始劑可溶解或分散存在於本發明單體的溶液。使用水溶性起始劑係較佳的。

【0081】 可用的熱起始劑包括受熱時會分解成自由基且為本領域通常知識者所知的所有化合物。尤佳之熱聚合反應起始劑係於低於 180°C 時，更佳為低於 140°C 時，半衰期少於10秒，更佳半衰期少於5秒者。過氧化物類、氫過氧化物類、過氧化氫、過硫酸鹽類 (persulphates) 以及偶氮化合物類係尤佳的熱聚合反應起始劑。在一些情形下，使用不同的熱聚合反應起始劑的混合物係有

(2-(N,N-dimethylamino)ethyl 4-azidobenzoate)、5-疊氮基-1-萘基 2'- (N,N-二甲基胺基)乙基磺(5-azido-1-naphthyl 2'-(N,N-dimethylamino)ethyl sulphone)、N-(4-磺基疊氮苯基)馬來醯胺(N-(4-sulphonylazidophenyl)maleimide)、N-乙醯基-4-磺基疊氮苯胺(N-acetyl-4-sulphonylazidoaniline)、4-磺基疊氮苯胺(4-sulphonylazidoaniline)、4-疊氮苯胺、4-疊氮苯甲醯溴化物(4-azidophenacyl bromide)、對-疊氮苯甲酸、2,6-雙(對-疊氮亞苳基)環己酮以及2,6-雙(對-疊氮-亞苳基)-4-甲基環己酮。若使用，該等光起始劑一般係以，以待聚合單體計，0.01至5重量%之用量使用。

【0084】 根據本發明較佳係使用由過氧化氫、過氧硫酸鈉以及抗壞血酸所構成的起始劑系統。一般而言，聚合反應係以起始劑在從0°C至90°C的溫度起始的。

【0085】 聚合反應可藉由一起始劑或複數個交互作用的起始劑來引發。此外，聚合反應可以首先添加的一或多種氧化還原起始劑的方式來實施。於聚合反應中稍後另外加入熱起始劑或光起始劑，且於光起始劑的情形中，接著藉由高能輻射的作用而起始聚合反應。也可進行相反的順序，即，藉由高能輻射與光起始劑或熱起始劑而起始該反應，且於後藉由一或多種氧化還原起始劑來起始聚合反應。

【0086】 爲了將所得到的水凝膠聚合物(PC)轉換成顆粒形式，可先於聚合物從反應混合物移出後，在20至300°C，較佳50至250°C且更佳爲100至200°C之溫度下乾燥，使水含量，以水凝膠聚合物(PC)總重計，降到少於40重量%，較佳20重量%且更佳10

重量%。較佳地於本領域技術人士所知的烤箱或乾燥器中進行該乾燥，例如，帶式乾燥器 (belt drier)、階段式乾燥器 (staged drier)、滾筒式烤箱 (rotary tube oven)、流體化床乾燥器、盤式乾燥器、槳葉式乾燥器 (paddle drier) 或紅外線乾燥器。

【0087】 根據本發明，乾式研磨 (dry grinding) 為較佳的細碎方法 (comminution)，較佳為以槌擊輾磨機 (hammer mill)、固定盤輾磨機 (pinned disc mill)、球式輾磨機 (ball mill) 或輥式輾磨機 (roll mill) 藉由乾式研磨來進行細碎。於本發明另一態樣中，水凝膠聚合物還可藉上述輾磨機之二或多者的組合進行細碎。

【0088】 於根據本發明方法的較佳具體實施態樣中，所獲得的吸水性聚合物，係具有一內部區域與一圍繞該內部區域之表面區域的顆粒。該表面區域具不同於該內部區域的化學組成，或不同於該內部區域的物理性質。該內部區域與表面區域不同之物理性質為，例如電荷密度或交聯程度。

【0089】 此等具有一內部區域與一環繞該內部區域之表面區域的吸水性聚合物，較佳係經由該顆粒狀水凝膠聚合物 (PC) 顆粒之接近表面之活性基團的後交聯反應而獲得。此後交聯反應可以熱、光化學或化學的方式實施。

【0090】 較佳的後交聯劑為針對交聯劑 ($\alpha 3$) 所述之交聯劑類型 II 及 IV 的化合物。

【0091】 於此等化合物中，尤佳的後交聯劑為二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、甘油、聚甘油、丙二醇、二乙醇胺、三乙醇胺、聚氧丙烯、氧乙烯-氧丙烯嵌段共聚物、脂肪酸山梨酯類、脂肪酸聚氧乙烯山梨酯類、三羥甲基丙烷、新戊四醇、聚乙烯基醇、

沸石群、絲光沸石群、發沸石群、八面沸石群（方鈉石群）或方沸石群。天然沸石的實施例為方沸石、白榴石、鉍沸石、斜鈣沸石、貝爾伯格石、鋰沸石、鈉鈣沸石、鋇沸石、菱沸石、三斜鉀沸石、刃沸石、環沸石、鋇沸石、柱沸石，毛沸石、八面沸石、鎂鹼沸石、斜鹼沸石、鈉鈣沸石、水鈣沸石、雙鹼沸石、鈉菱沸石、纖沸石、鵝溪沸石、交沸石、鈣十字沸石、鋇交沸石、斜髮沸石、片沸石、濁沸石、插晶沸石、針沸石、鋇十字沸石、蒙特索馬石、絲光沸石、中性針沸石、鈉沸石、鈣沸石、矽鉀鋁沸石、副鈉沸石、鮑林沸石、鋇鹼沸石、鈉紅沸石、輝沸石、紅輝沸石、桿沸石、缺泥沸石或湯河原沸石。較佳的合成沸石是沸石A、沸石X、沸石Y、沸石P，或產品ABSCENTS®。

【0101】 根據本發明方法所使用之沸石內的陽離子，較佳為諸如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 或 Fr^+ 的鹼金屬陽離子及／或諸如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 或 Ba^{2+} 的鹼土金屬陽離子。

【0102】 所使用的沸石可為俗稱「中間型」的沸石，即其 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比例小於10；這些沸石的 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比例較佳係在2至10的範圍。除了這些「中間型」沸石，也可使用「高型」沸石，其包含例如已知的ZSM型「分子篩」沸石，和 β -沸石。此類「高型」沸石較佳係具有 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比例為至少35，更佳 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比例為200至500範圍的特徵。

【0103】 該等沸石較佳地以顆粒形式使用，其具有平均顆粒尺寸為1至500微米範圍，更佳為2至200微米範圍且更較佳為5至100微米範圍。

【0104】 於根據本發明方法中，功能性物質係以，以水凝膠

聚合物顆粒及／或吸水性聚合物顆粒的重量計，較佳為0.1至50重量%，更佳為1至40重量%且甚佳為5至30重量%之量使用。

【0105】 較佳的微生物抑制物質一般為對葛蘭氏陽性細菌有效的所有物質，例如4-羥基苯甲酸及其鹽及酯、N-(4-氯苯基)-N'-(3,4-二氯苯基)脲 (N-(4-chlorophenyl)-N'-(3,4-dichlorophenyl)urea)、2,4,4'-三氯-2'-羥基二苯基醚 (三氯沙 (triclosan))、4-氯-3,5-二甲基苯酚、2,2'-亞甲基雙(6-溴-4-氯苯酚)、3-甲基-4-(1-甲基乙基)苯酚、2-苄基-4-氯苯酚、3-(4-氯苯氧基)-1,2-丙二醇、丁基胺基甲酸3-碘-2-丙炔酯 (3-iodo-2-propynyl butylcarbamate)、氯己啶 (chlorhexidine)、3,4,4'-三氯羰基胺苯 (3,4,4'-trichlorocarbanilide, TTC)、抗菌芳香劑、百里酚 (thymol)、百里香油 (thyme oil)、丁香酚 (eugenol)、丁香油 (clove oil)、薄荷腦 (menthol)、薄荷油、茵綠烯醇 (farnesol)、苯氧基乙醇、單癸酸甘油酯、單辛酸甘油酯、單月桂酸甘油酯 (GML)、單癸酸二甘油酯 (DMC)、N-烷基柳醯胺 (例如N-正-辛基柳醯胺或N-正-癸基柳醯胺)。

【0106】 舉例而言，合適的酵素抑制劑為酯解酶抑制劑 (esterase inhibitor)。較佳為檸檬酸三烷酯，諸如檸檬酸三甲酯、檸檬酸三丙酯、檸檬酸三異丙酯、檸檬酸三丁酯以及特別是檸檬酸三乙酯 (Hydagen™ CAT, Cognis GmbH, 杜塞爾多夫, 德國)。該等物質抑制酵素活性且因此減低氣味形成。其它適用為酯解酶抑制劑之物質為固醇 (sterol) 的硫酸酯或磷酸酯，例如硫酸羊毛固酯或磷酸羊毛固酯、硫酸膽固酯或磷酸膽固酯、硫酸油菜籽固酯、或磷酸油菜籽固酯、硫酸豆固酯或磷酸豆固酯以及硫酸植固

酯或磷酸植固酯；二元羧酸類及其酯類，例如戊二酸、戊二酸單乙酯、戊二酸二乙酯、己二酸、己二酸單乙酯、己二酸二乙酯、丙二酸、以及丙二酸二乙酯；羥基羧酸類及其酯類，例如檸檬酸、蘋果酸、酒石酸或酒石酸二酯、以及甘胺酸鋅。

【0107】 合適的氣味吸收劑為可吸收且實質上保留 (retain) 形成氣味化合物的物質。其降低該個別組成之分壓且因此還降低其散播速度。重要的是，香料必需保持未被減弱的 (unimpaired)。氣味吸收劑對細菌沒有作用。此類物質包含例如蓖麻油酸的鋅錯合鹽，或特定的實質氣味中和芳香劑 (此為本領域之技術人士所知之「固定劑 (fixative)」，例如勞丹脂 (labdanum) 或安息香 (styrax) 或特別是松香酸衍生物之萃取物)，作為主要組分。藉由氣味劑 (odorant) 或香料油來實現氣味掩蓋劑 (odour masker) 的功能，香料油除作為氣味掩蓋劑之功能外，還賦予除氣味劑特定的香調 (fragrance note)。香料油的實例包括天然及合成氣味劑的混合物。天然的氣味劑為花朵、莖與葉、果實、果實表皮、根、木材、藥草與草、針葉 (needles) 與樹枝、以及樹脂與香脂 (balsam) 的萃取物。另外可用的為動物原料，例如麝貓香 (civet)、海狸香 (castoreum)。典型之合成氣味劑化合物為酯、醚、醛、酮、醇以烴類產物。酯類型的氣味化合物為例如乙酸苜酯、乙酸對-三級-丁基環己酯、乙酸沈香酯 (linalyl acetate)、乙酸苯基乙酯、苯甲酸沈香酯、甲酸苜酯、環己丙酸烯丙酯 (allyl cyclohexylpropionate)、丙酸安息香酯 (styrallyl propionate) 以及柳酸苜酯 (benzyl salicylate)。醚類包括例如苜基乙基醚；醛類包括例如具有8至18碳原子之直鏈狀烷醛 (alkanal)、檸檬醛 (citral)、

香茅醛 (citronellal)、香茅基氧乙醛 (citronellyloxyacetaldehyde)、仙客來醛 (cyclamen aldehyde)、羥基香茅醛、百合醛 (lilial) 以及波吉洪醛 (bourgeonal); 酮類包括例如紫羅蘭酮 (ionone) 以及甲基雪松酮 (methyl cedryl ketone); 醇類包括例如茴香腦 (anethole)、香茅醇 (citronellol)、丁香酚 (eugenol)、異丁香酚 (isoeugenol)、香葉草醇 (geraniol)、沈香醇 (linalool)、苯乙醇以及萜品醇 (terpineol); 烴類原則上包括萜烯類 (terpene) 以及香樹酯 (balsams)。然而，較佳者為使用多種不同氣味劑的混合物其一起產生悅人氣味。合適的香料油還有通常作為香氣化合物之相對低揮發性的精油，例如鼠尾草油 (sage oil)、黃金菊油 (camomile oil)、丁香油、蜂花油 (melissa oil)、薄荷油、肉桂葉油 (cinnamon leaf oil)、萊姆花油 (lime blossom oil)、杜松實油 (juniperberry oil)、岩蘭草油 (vetiver oil)、乳香油 (olibanum oil)、白松香石油 (galbanum oil)、勞丹油 (labdanum oil) 以及薰衣草油 (lavender oil)。較佳為使用香橙油 (bergamot oil)、二氫香葉烯醇 (dihydromyrcenol)、百合醛、新鈴蘭醛 (lyral)、香茅醇、苯乙醇、 α -己基肉桂醛、香葉醇、苜基丙酮，仙客來醛、芳樟醇、琥珀醚 (Boisambrene Forte)、龍涎味喃 (ambroxan)、吲哚、希蒂鶯 (Hedione)、檀木醇 (Sandelice)、檸檬油、柑橘油 (mandarin oil)、橙油、烯丙基戊基乙醇酸酯 (allyl amyl glycolate)、艾微醒 (cyclovertal)、薰衣草油、鼠尾草油、 β -大馬酮 (β -damascone)、波旁天竹葵油 (geranium oil bourbon)、水楊酸環己酯、甲基雪松酮 (Vertofix Coeur)、龍涎酮 (Iso-E-Super)、吐納麝香 NP (Fixolide NP)、橡苔 (Evernyl)、 γ -甲基紫羅蘭酮 (iraldein gamma)、苯乙

酸、乙酸香葉酯、乙酸苻酯、玫瑰醚 (rose oxide)、2-二甲基丙酸-3-甲基-3-丁烯酯 (Romilat)、依羅脂 (Irotyl) 以及花酮 (Floramat) 等之單獨或混合物形式。

【0108】 止汗劑藉由影響外分泌汗腺的活動而減少汗液形成，且因此阻止腋下溼氣以及體味。合適的收斂作用性止汗劑成分特別為鋁鹽、銻鹽、或鋅鹽。此等止汗劑活性成分例如為氯化鋁、水合氯化鋁、二氯化羥鋁 (aluminium dichlorohydrate)、倍半氯化羥鋁 (aluminium sesquichlorohydrate) 及其錯合物 (例如與 1,2-丙二醇錯合)、羥基尿囊素鋁 (aluminium hydroxyallantoinate)、酒石酸氯化鋁 (aluminium chloride tartrate)、三氯羥基鋁銻 (aluminium zirconium trichlorohydrate)、四氯羥基鋁銻 (aluminium zirconium tetrachlorohydrate)、五氯羥基鋁銻 (aluminium zirconium pentachlorohydrate) 及其錯合物 (例如，與如甘胺酸之胺基酸錯合)。

【0109】 用以混合或噴霧之合適的設備為允許溶劑、粉末、懸浮液或分散液在水凝膠聚合物顆粒或吸水性聚合物之上或與其均勻分佈之設備的任一者。其例子有羅地格混合器 (Lödige mixer, Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH製造)、格里克複流量混合器 (Gericke multi-flux mixers)、DRAIS混合器 (DRAIS GmbH Spezialmaschinenfabrik Mannheim製造)、細川混合器 (Hosokawa mixers, Hosokawa Mokron Co., Ltd)、魯伯格混合器 (Gebr. Ruberg GmbH & Co. KG Nieheim製造)、Hüttlin塗覆機 (BWI Hüttlin GmbH Steinen製造)、AMMAG (AMMAG Gunskirchen, 澳洲製造) 或 Heinen (A. Heinen AG Anlagenbau Varel製造) 之流體化床乾燥器

或噴霧粒化機、帕特孫-凱利混合器、NARA槳葉混合器、螺旋式混合器、盤式混合器、流體化床乾燥器或Schugi混合器。為於流體化床中接觸，可能使用本領域技術人士所知的所有顯然合適的流體化床程序。例如，可使用流體化床塗覆器。

【0110】 針對一開始所述問題之至少一者的解決，係另歸功於一複合物，其包括本發明吸水性聚合物或該水凝膠聚合物、或藉由根據本發明之方法所獲得的吸水性聚合物或水凝膠聚合物與一基材。較佳的是，本發明的吸水性聚合物或水凝膠聚合物與該基材係以固定的方式彼此結合。較佳的基材為聚合物（如聚乙烯、聚丙烯或聚醯胺）的薄膜、金屬、非織物（nonwovens）、絨毛、紙巾（tissue）、織物、天然或合成的纖維、或發泡體。根據本發明另外較佳的複合物係包含至少一包括本發明吸水性聚合物或水凝膠聚合物的區域，以各例所涉之複合物的總重量計，吸水性聚合物或水凝膠聚合物之量係約15至100重量%，較佳為約30至100重量%，更佳為約50至99.99%重量%，甚佳為約60至99.99%重量%且更甚佳為約70至99%重量%；此區域較佳地具有至少0.01立方公分，較佳為至少0.1立方公分以及更佳為至少0.5立方公分的尺寸。

【0111】 針對一開始所述問題之至少一者的解決，另歸功於製造複合物的方法，其中由根據本發明方法獲得之本發明吸水性聚合物或超吸收劑係與一基材以及視需要之一添加劑彼此接觸。所使用的基材較佳為前述關於本發明複合物所提及的基材。

【0112】 針對一開始所述問題之至少一者的解決，還歸功於可由上述操作步驟獲得的複合物，此複合物較佳係具有與上述本發明複合物相同的性質。

【0113】 針對一開始所述問題之至少一者的解決，另歸功於包括本發明吸水性聚合物或水凝膠聚合物或本發明複合物之化學產品。較佳之化學產品特別為發泡體、模製物、纖維、箔、薄膜、纜線、密封材料、吸液性衛生用品（特別是尿布與衛生棉）、用於植物生長及真菌生長調節劑或植物保護活性成分的載體、用於建築材料的添加劑、包裝材料、或土壤添加劑。

【0114】 本發明的吸水性聚合物或本發明複合物於化學產品中的用途，較佳於前述之化學用品中，特別是於諸如尿布與衛生棉的吸液性衛生用品中，以及使用該吸水性聚合物作為植物生長及真菌生長調節劑或植物保護活性成分的載體之用途，亦對解決一開始所述問題之至少之一者有貢獻。在作為植物生長及真菌生長調節劑或植物保護活性成分之載體的用途中，較佳的是，該植物生長或真菌生長調節劑或植物保護活性成分可在一受該載體控制的期間釋放。

【實施方式】

【試驗方法】

【0115】 以下除非另有說明，否則在此所進行的測量係根據ERT方法而實施。「ERT」代表EDANA所建議的測試（EDANA Recommended Test），且EDANA代表「歐洲耗材與不織布協會（European Disposables and Nonwovens Association）」。除非另有說明，所有測試方法原則上是在環境溫度 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 且相對空氣溼度 $50\pm 10\%$ 下實施。

【顆粒尺寸分佈（Particle Size Distribution；PSD）】

【0116】 以類似EDANA所建議的測試方法第WSP 220.3-10號

《顆粒尺寸分佈》來測定吸水性聚合物顆粒的顆粒尺寸分佈。

【離心保留能力 (Centrifuge Retention Capacity ; CRC)】

【0117】 以類似EDANA所建議的測試方法第WSP 241.3-10號《離心保留能力》來測定離心保留能力。

【自由膨脹速率 (Free Swell Rate ; FSR) 的測定】

【0118】 吸收速率經所謂自由膨脹速率 (FSR) 測定方法所測定，其測試方法描述於EP-A-0 443 627第12頁的測試方法。

【0.7磅 / 平方吋 (psi) 抗壓吸收力 (Absorption Against Pressure ; AAP)】

【0119】 對整個顆粒部分測定之抗壓吸收力，此為對WSP 242.3-10之AAP(抗壓吸收力, Absorption Against Pressure)。據此，0.90公克的測試物質(篩分至150與850微米之間)稱重後於一具一篩網底座(400網目(mesh))(濃度：0.032公克 / 平方公分)且內徑60.0毫米之測試圓筒內均勻分佈。將一外徑59.2毫米之圓柱形重物(50公克 / 平方公分 = 0.7磅 / 平方吋 (psi))置於該測試物質上。將過濾板放置於一塑膠碟上，並以一濾紙覆蓋。於該塑膠盤中填入0.9% NaCl溶液，直至液體的高度與該過濾板的上端齊平。接著，將所製備的測試單元置於過濾板上。於60分鐘的膨脹時間後，將測試單元取出，且移除該重物。以重量分析測定被吸收的液體量，且換算成每公克測試物質的吸收量。

【測定滲透性 (鹽水導流力-SFC)】

【0120】 滲透性藉由「鹽水導流力-SFC」測定方法所測定，藉由WO-A-95/26209之測試方法。超吸收劑的起始重量為1.5公克而非0.9公克。

300微米顆粒尺寸的顆粒。用語「SX」在說明中使用，係應理解為前驅物（precursor）（PC）熱表面後交聯之意涵。該相應於水凝膠聚合物的前驅物在第一乾燥後獲得，具有前述的顆粒尺寸。

【0129】 原則上，界面活性劑的百分比係基於丙烯酸（若無其他敘述即為320公克）以及混合物中之碳酸鹽（一般為1000公克）。

實施例1

【0130】 使用表1之第1號界面活性劑PE 8482「烯丙基醚-[(EO)7-(PO)3]-H」作為添加劑。調整使用界面活性劑的量。界面活性劑的百分比係關於丙烯酸、以及混合物中之碳酸鹽。

【0131】 在無可聚合的界面活性劑與碳酸鈉使用下：

實施例A（參考）

作為交聯劑的0.590公克聚乙二醇-300二丙烯酸酯（基於相應於81%之丙烯酸／酯含量0.15%）與1.263公克聚乙二醇-440單烯丙基醚丙烯酸酯（基於相應於78%之丙烯酸／酯含量0.30%），溶解於975.762公克之丙烯酸鈉的含水溶液，其中和量位（level）係70莫耳%（基於丙烯酸）且總單體濃度為39.8%。該單體溶液在一塑膠聚合反應容器中以氮氣沖洗（purge）歷時30分鐘以移除溶氧。在4°C下，藉由相繼加入於10公克蒸餾水的0.3公克過氧二硫酸鈉、於10公克蒸餾水的0.07公克之35%過氧化氫溶液、以及於2公克蒸餾水的0.015公克抗壞血酸而起始該聚合反應。一旦達到終端溫度（大約100°C），以碎肉機細碎該膠且在空氣循環乾燥櫥中150°C下歷時2小時乾燥。乾燥的前驅物經粗略地壓碎、輾磨且調整至前述顆粒分布。

【0132】 在無可聚合的界面活性劑與0.1%少量碳酸鈉（light sodium carbonate）使用下：

實施例B（參考）

作為交聯劑的0.590公克聚乙二醇-300二丙烯酸酯（基於相應於81%之丙烯酸／酯含量0.15%）與1.263公克聚乙二醇-440單烯丙基醚丙烯酸酯（基於相應於76%之丙烯酸／酯含量0.30%），溶解於974.762公克之丙烯酸鈉的含水溶液，其中和量位係70莫耳%（基於丙烯酸）且總單體濃度為39.8%。該單體溶液在一塑膠聚合反應容器中以氮氣沖洗歷時30分鐘以移除溶氧。在4°C下，加入1公克精緻煅燒的碳酸鈉（來自索爾維集團，Solvay）且藉由相繼加入於10公克蒸餾水的0.3公克過氧二硫酸鈉、於10公克蒸餾水的0.07公克之35%過氧化氫溶液、以及於2公克蒸餾水的0.015公克抗壞血酸而起始該聚合反應。一旦達到終端溫度（大約100°C），以碎肉機細碎該膠且在空氣循環乾燥櫥中150°C下歷時2小時乾燥。乾燥的前驅物粗略地壓碎、輾磨且調整至前述顆粒分布。

【0133】 在0.3%可聚合的界面活性劑使用下：

實施例C

作為交聯劑的0.590公克聚乙二醇-300二丙烯酸酯（基於相應於81%之丙烯酸／酯含量0.15%）與1.263公克聚乙二醇-440單烯丙基醚丙烯酸酯（基於相應於76%之丙烯酸／酯含量0.30%），溶解於974.762公克之丙烯酸鈉的含水溶液，其中和量位係70莫耳%（基於丙烯酸）且總單體濃度為40.2%。接著，將9.6公克共單體（comonomer）第1號PE 8482「烯丙基醚-[(EO)7-(PO)3]-H」之10%含水溶液加入該溶液且該單體溶液在一塑膠聚合反應容器中以

氮氣沖洗歷時30分鐘以移除溶氧。在4°C下，藉由相繼加入於10公克蒸餾水的0.3公克過氧二硫酸鈉、於10公克蒸餾水的0.07公克之35%過氧化氫溶液、以及於2公克蒸餾水的0.015公克抗壞血酸而起始該聚合反應。一旦達到終端溫度（大約100°C），以碎肉機細碎該膠且在空氣循環乾燥櫥中150°C下歷時2小時乾燥。乾燥的前驅物粗略地壓碎、輾磨且調整至前述顆粒分布。

【0134】 在0.1%可聚合的界面活性劑與0.1%少量碳酸鈉使用下：

實施例D

作為交聯劑的0.590公克聚乙二醇-300二丙烯酸酯（基於相應於81%之丙烯酸／酯含量0.15%）與1.263公克聚乙二醇-440單烯丙基醚丙烯酸酯（基於相應於76%之丙烯酸／酯含量0.30%），溶解於971.562公克之丙烯酸鈉的含水溶液，其中和量位係70莫耳%（基於丙烯酸）且總單體濃度為40.0%。接著，將3.2公克共單體第1號PE 8482「烯丙基醚-[(EO)7-(PO)3]-H」之10%含水溶液加入該溶液且該單體溶液在一塑膠聚合反應容器中以氮氣沖洗歷時30分鐘以移除溶氧。在4°C下，加入1公克精緻煨燒的碳酸鈉（來自索爾維集團）且藉由相繼加入於10公克蒸餾水的0.3公克過氧二硫酸鈉、於10公克蒸餾水的0.07公克之35%過氧化氫溶液、以及於2公克蒸餾水的0.015公克抗壞血酸而起始該聚合反應。一旦達到終端溫度（大約100°C），以碎肉機細碎該膠且在空氣循環乾燥櫥中150°C下歷時2小時乾燥。乾燥的前驅物粗略地壓碎、輾磨且調整至前述顆粒分布。

【0135】 在0.2%可聚合的界面活性劑與0.1%少量碳酸鈉使

用下：

實施例E

作為交聯劑的0.590公克聚乙二醇-300二丙烯酸酯（基於相應於81%之丙烯酸／酯含量0.15%）與1.263公克聚乙二醇-440單烯丙基醚丙烯酸酯（基於相應於76%之丙烯酸／酯含量0.30%），溶解於968.362公克之丙烯酸鈉的含水溶液，其中和量位係70莫耳%（基於丙烯酸）且總單體濃度為40.1%。接著，將6.4公克共單體第1號PE 8482「烯丙基醚-[(EO)7-(PO)3]-H」之10%含水溶液加入該溶液且該單體溶液在一塑膠聚合反應容器中以氮氣沖洗歷時30分鐘以移除溶氧。在4°C下，加入1公克精緻煨燒的碳酸鈉（來自索爾維集團）且藉由相繼加入於10公克蒸餾水的0.3公克過氧二硫酸鈉、於10公克蒸餾水的0.07公克之35%過氧化氫溶液、以及於2公克蒸餾水的0.015公克抗壞血酸而起始該聚合反應。一旦達到終端溫度（大約100°C），以碎肉機細碎該膠且在空氣循環乾燥櫥中150°C下歷時2小時乾燥。乾燥的前驅物粗略地壓碎、輾磨且調整至前述顆粒分布。

【0136】 在0.3%可聚合的界面活性劑與0.1%少量碳酸鈉使用下：

實施例F

作為交聯劑的0.590公克聚乙二醇-300二丙烯酸酯（基於相應於81%之丙烯酸／酯含量0.15%）與1.263公克聚乙二醇-440單烯丙基醚丙烯酸酯（基於相應於76%之丙烯酸／酯含量0.30%），溶解於965.162公克之丙烯酸鈉的含水溶液，其中和量位係70莫耳%（基於丙烯酸）且總單體濃度為40.2%。接著，將9.6公克共單體

第1號PE 8482「烯丙基醚-[(EO)7-(PO)3]-H」之10%含水溶液加入該溶液且該單體溶液在一塑膠聚合反應容器中以氮氣沖洗歷時30分鐘以移除溶氧。在4°C下，加入1公克精緻煨燒的碳酸鈉（來自索爾維集團）且藉由相繼加入於10公克蒸餾水的0.3公克過氧二硫酸鈉、於10公克蒸餾水的0.07公克之35%過氧化氫溶液以及於2公克蒸餾水的0.015公克抗壞血酸而起始該聚合反應。一旦達到終端溫度（大約100°C），以碎肉機細碎該膠且在空氣循環乾燥櫥中150°C下歷時2小時乾燥。乾燥的前驅物粗略地壓碎、輾磨且調整至前述顆粒分布。

【0137】 所獲得之該前驅物（PC）的後交聯藉由塗覆以基於100公克超吸收劑1/3/0.4/0.3%之比例之碳酸伸乙酯/水/乳酸鋁/硫酸鋁組成的溶液在乾燥櫥中170°C下歷時90分鐘達成。

(基於丙烯酸)且總單體濃度為39.8%。接著，將預溶於丙烯酸的0.96公克共單體第2號 Blemmer®50PEP-300「甲基丙烯酸酯-[(EO)3.5-(PO)2.5]-H」，加入該溶液且該單體溶液在一塑膠聚合反應容器中以氮氣沖洗歷時30分鐘以移除溶氧。在4°C下，藉由相繼加入於10公克蒸餾水的0.3公克過氧二硫酸鈉、於10公克蒸餾水的0.07公克之35%過氧化氫溶液、以及於2公克蒸餾水的0.015公克抗壞血酸而起始該聚合反應。一旦達到終端溫度(大約100°C)，以碎肉機細碎該膠且在空氣循環乾燥櫥中150°C下歷時2小時乾燥。乾燥的前驅物粗略地壓碎、輾磨且調整至前述顆粒分布。

【0141】 在0.1%可聚合的界面活性劑與0.1%少量碳酸鈉使用下：

實施例D

作為交聯劑的0.590公克聚乙二醇-300二丙烯酸酯(基於相應於81%之丙烯酸/酯含量0.15%)與1.263公克聚乙二醇-440單烯丙基醚丙烯酸酯(基於相應於76%之丙烯酸/酯含量0.30%)，溶解於974.442公克之丙烯酸鈉的含水溶液，其中和量位係70莫耳%(基於丙烯酸)且總單體濃度為39.9%。接著，將預溶於丙烯酸的0.32公克共單體第2號(Blemmer®50PEP-300「甲基丙烯酸酯-[(EO)3.5-(PO)2.5]-H」)加入該溶液且該單體溶液在一塑膠聚合反應容器中以氮氣沖洗歷時30分鐘以移除溶氧。在4°C下，加入1公克精緻煨燒的碳酸鈉(來自索爾維集團)且藉由相繼加入於10公克蒸餾水的0.3公克過氧二硫酸鈉、於10公克蒸餾水的0.07公克之35%過氧化氫溶液、以及於2公克蒸餾水的0.015公克抗壞血酸而起始該聚合反應。一旦達到終端溫度(大約100°C)，以碎肉機細

界面
= 4.4%?

碎該膠且在空氣循環乾燥櫥中150°C下歷時2小時乾燥。乾燥的前驅物粗略地壓碎、輾磨且調整至前述顆粒分布。

【0142】 在0.2%可聚合的界面活性劑與0.1%少量碳酸鈉使用下：

實施例E

作為交聯劑的0.590公克聚乙二醇-300二丙烯酸酯（基於相應於81%之丙烯酸／酯含量0.15%）與1.263公克聚乙二醇-440單烯丙基醚丙烯酸酯（基於相應於76%之丙烯酸／酯含量0.30%），溶解於974.122公克之丙烯酸鈉的含水溶液，其中和量位係70莫耳%（基於丙烯酸）且總單體濃度為39.9%。接著，將預溶於丙烯酸的0.64公克共單體第2號Blemmer®50PEP-300「甲基丙烯酸酯-[(EO)3.5-(PO)2.5]-H」，加入該溶液且該單體溶液在一塑膠聚合反應容器中以氮氣沖洗歷時30分鐘以移除溶氧。在4°C下，加入1公克精緻煨燒的碳酸鈉（來自索爾維集團）且藉由相繼加入於10公克蒸餾水的0.3公克過氧二硫酸鈉、於10公克蒸餾水的0.07公克之35%過氧化氫溶液、以及於2公克蒸餾水的0.015公克抗壞血酸而起始該聚合反應。一旦達到終端溫度（大約100°C），以碎肉機細碎該膠且在空氣循環乾燥櫥中150°C下歷時2小時乾燥。乾燥的前驅物粗略地壓碎、輾磨且調整至前述顆粒分布。

【0143】 在0.3%可聚合的界面活性劑與0.1%少量碳酸鈉使用下：

實施例F

作為交聯劑的0.590公克聚乙二醇-300二丙烯酸酯（基於相應於81%之丙烯酸／酯含量0.15%）與1.263公克聚乙二醇-440單烯

(界面活性劑單體，SM) 已併入水凝膠聚合物的網狀結構。可萃取物描述於該表的最後一欄。在此檢驗可萃取之聚醚部分的含量，以%表示，基於用於聚合反應之使用的可共聚的界面活性劑(界面活性劑單體，SM) 的總量。根據本發明，總是可發現可萃取的界面活性劑／界面活性單體小於8%。這顯示該界面活性劑已併入超吸收劑之聚合物基質(matrix) 中。

實施例 編號	可萃取的聚醚部分 (ppm)	基於使用的聚醚含量的%
1A	< 10	< 0.4%
1C	69	2.8%
1F	172	7.0 %
2C	< 10	< 0.4%
2F	< 10	< 0.4%
3C	14	0.6 %
3F	18	0.7 %
4C	< 10	< 0.4%
4F	<10	< 0.4%

發明摘要

※ 申請案號： 103113522

※ 申請日：103. 4. 14

※IPC 分類：

C08J 3/05 2006.01)

C08F 2/44 2006.01)

B22F 1/00 2006.01)

B01J 13/00 2006.01)

B22F 1/00 2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

具有快速吸收性質的超吸收劑聚合物及其製造方法／

SUPERABSORBENT POLYMERS WITH RAPID ABSORPTION

PROPERTIES AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

【中文】

本發明係關於一種吸水性聚合物的製造方法，其係包含下列操作步驟：(i) 混合 (α1) 0.1至99.999重量%，較佳為20至98.99重量%且更佳為30至98.95重量%的含酸基團之可聚合的烯鍵系不飽和單體或其鹽、包含質子化或四級化的氮原子之可聚合的烯鍵系不飽和單體、或其混合物，尤其較佳為至少包括含酸基團的烯鍵系不飽和單體，較佳者為丙烯酸，的混合物，(α2) 0至70重量%，較佳為1至60重量%且更佳為1至40重量%的可與 (α1) 共聚的可聚合的單烯鍵系不飽和單體，(α3) 0.001至10重量%，較佳為0.01至7重量%且更佳為0.05至5重量%的一或多種交聯劑，(α4) 0至30重量%，較佳為1至20重量%且更佳為5至10重量%的水溶性聚合物，以及 (α5) 0至20重量%，較佳為0.01至7%且更佳為0.05至5重量%的水，其中 (α1) 至 (α5) 的總重量為100重量%，(ii) 交聯的自由基聚合反應，以形成一水不溶性、含水之未經處理的水凝膠聚合物；(iii) 乾燥該水凝膠聚合物；(iv) 研磨且篩分該水凝膠聚合物的尺寸 (size)；(v) 表面後交聯該經研磨且篩分的水

凝膠聚合物；以及 (vi) 乾燥並完成該吸水性聚合物，其中，在該起始劑加入與自由基聚合反應開始之前，將該含水單體溶液與，基於該吸水性聚合物，0.01至5重量%，較佳0.02至2重量%且更佳0.07至1重量%之至少一選自非離子性不飽和聚醚共聚物群組的界面活性劑、以及視需要0.01至5重量%，較佳0.02至2重量%且更佳0.07至1重量%之一具有10微米至900微米顆粒尺寸之發泡劑摻和。

【英文】

The present invention relates to a process for producing a water-absorbing polymer, comprising the process steps of (i) mixing ($\alpha 1$) 0.1 to 99.999% by weight, preferably 20 to 98.99% by weight and more preferably 30 to 98.95% by weight of polymerizable, ethylenically unsaturated monomers containing acid groups, or salts thereof, or polymerizable, ethylenically unsaturated monomers containing a protonated or quaternized nitrogen, or mixtures thereof, particular preference being given to mixtures including at least ethylenically unsaturated monomers containing acid groups, preferably acrylic acid, ($\alpha 2$) 0 to 70% by weight, preferably 1 to 60% by weight and more preferably 1 to 40% by weight of polymerized, ethylenically unsaturated monomers copolymerizable with ($\alpha 1$), ($\alpha 3$) 0.001 to 10% by weight, preferably 0.01 to 7% by weight and more preferably 0.05 to 5% by weight of one or more crosslinkers, ($\alpha 4$) 0 to 30% by weight, preferably 1 to 20% by weight and more preferably 5 to 10% by weight of water-soluble polymers, and ($\alpha 5$) 0 to 20% by weight, preferably 0.01 to 7% by weight and more preferably 0.05 to 5% by weight of one or more assistants, where the sum of the weights ($\alpha 1$) to ($\alpha 5$) is 100% by weight, (ii) free-radical

polymerization with crosslinking to form a water-insoluble, aqueous untreated hydrogel polymer, (iii) drying the hydrogel polymer, (iv) grinding and sieving the water-absorbing polymer to size, (v) surface postcrosslinking the ground and sieved hydrogel polymer and (vi) drying and finishing the water-absorbing polymer, wherein the aqueous monomer solution, prior to the addition of the initiator and the commencement of free-radical polymerization, is admixed with 0.01 to 5% by weight, preferably 0.02 to 2% by weight and more preferably 0.07 to 1% by weight of at least one surfactant from the group of the nonionic unsaturated polyether copolymers and optionally 0.01 to 5% by weight, preferably 0.02 to 2% by weight and more preferably 0.07 to 1% by weight of a blowing agent having a particle size of 10 μm to 900 μm , based on the water-absorbing polymer, to a process for producing a hydrogel polymer, to the product of the process and to the use thereof.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

polymerization with crosslinking to form a water-insoluble, aqueous untreated hydrogel polymer, (iii) drying the hydrogel polymer, (iv) grinding and sieving the water-absorbing polymer to size, (v) surface postcrosslinking the ground and sieved hydrogel polymer and (vi) drying and finishing the water-absorbing polymer, wherein the aqueous monomer solution, prior to the addition of the initiator and the commencement of free-radical polymerization, is admixed with 0.01 to 5% by weight, preferably 0.02 to 2% by weight and more preferably 0.07 to 1% by weight of at least one surfactant from the group of the nonionic unsaturated polyether copolymers and optionally 0.01 to 5% by weight, preferably 0.02 to 2% by weight and more preferably 0.07 to 1% by weight of a blowing agent having a particle size of 10 μm to 900 μm , based on the water-absorbing polymer, to a process for producing a hydrogel polymer, to the product of the process and to the use thereof.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

增加，例如背層的再給溼、或用此超吸收劑尿布的滲漏。有益地，根據本發明的方法可避免此問題，即以可參與聚合反應的界面活性劑類型。此外，該等超吸收劑展現在離心保留能力（CRC；centrifuge retention capacity）與抗壓吸收力（AAP；absorption against a pressure）上的良好表現。

【0031】 將特製的界面活性劑加入單體溶液以製造本發明超吸收劑。這些特殊的界面活性劑包含可聚合的功能基團。根據本發明，其係形成自相對親水的乙二醇單元與具有3至6個碳原子之相對疏水的伸烷基二醇單元的不飽和聚醚共聚物。該不飽和聚醚可包含與乙二醇單元結合之一或多種不同的伸烷基二醇單元。較佳者為丙二醇（如，1,2-丙二醇或1,3-丙二醇）、丁二醇（如，1,2-丁二醇、1,3-丁二醇或1,4-丁二醇）、戊二醇（如，1,5-戊二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、2,3-戊二醇、2,4-戊二醇或2,5-戊二醇）或己二醇（如，1,6-己二醇）。此等伸烷基二醇單元可以嵌段（block）或梯度（gradient）隨機分布於表面上。本發明環境中，該各別伸烷基乙二醇單元在分子中的配置可係同排（isotactic）、對排（syndiotactic）或雜排（atactic）序列。

【0032】 在界面活性劑中聚醚結構的聚合程度一般係2至100範圍，較佳4至50範圍，更佳6至20範圍。所述烷氧化（alkoxylation）程度各係關於烷氧化平均程度。當然，該製備過程通常得到混合物，其中可更存在有低的或高的寡聚物。

【0033】 該不飽和基團可係乙烯基醚、（甲基）烯丙基醚、4-乙烯基苄基醚、（甲基）丙烯醯胺、甲基丙烯醯酯或丙烯醯酯基團且較佳位於該鏈之末端。

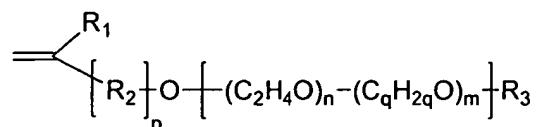
【0034】 有效之可聚合的界面活性劑亦係聚醚共聚物與乙基丙烯酸、 α -氯丙烯酸、 α -氰丙烯酸、 β -甲基丙烯酸（巴豆酸）、 α -苯基丙烯酸、 β -丙烯醯基氧丙酸、山梨酸、 α -氯山梨酸、2'-甲基異巴豆酸、肉桂酸、對-氯肉桂酸、 β -硬脂酸、伊康酸、焦檸檬酸、中康酸、戊烯二酸、烏頭酸、馬來酸、延胡索酸、三羧基伸乙基、與馬來酸酐之酯類。

【0035】 此外，可使用聚醚共聚物與烯丙基磺酸或脂肪的或芳香的乙烯基磺酸或丙烯酸系或甲基丙烯酸系磺酸之酯類，其中，使用的脂肪的或芳香的乙烯基磺酸係乙烯基磺酸、4-乙烯基苄基磺酸、乙烯基伸甲苯磺酸或苯乙烯磺酸；丙烯醯基或甲基丙烯醯基磺酸類，其來自下列群組：甲基丙烯酸複硫酸乙酯（sulphoethyl (meth)acrylate）、甲基丙烯酸複硫酸丙酯（sulphopropyl (meth)acrylate）、2-羥基-3-甲基丙烯醯基氧丙磺酸（2-hydroxy-3-methacryloyloxypropylsulphonic acid）；（甲基）丙烯醯基胺基烷基磺酸類來自下列群組：2-丙烯醯基胺基-2-甲基丙磺酸；膦酸單體類，其來自下列群組：乙烯基膦酸、烯丙基膦酸、乙烯基苄基膦酸；（甲基）丙烯醯基胺基膦酸類、丙烯醯基胺基二膦酸類、膦醯基甲醇乙烯基胺與（甲基）丙烯醯基膦酸衍生物、或丙烯醯基胺與甲基丙烯醯基胺類，其來自烷基取代的（甲基）丙烯醯基胺或（甲基）丙烯醯基胺之胺基烷基取代的衍生物，其來自N-甲醯基（甲基）丙烯醯基胺、乙烯基醯基胺類，其來自N-乙烯基醯基胺類、N-乙基甲醯基胺、N-乙基乙醯基胺、N-乙基-N-甲基乙醯基胺、N-乙基-N-甲基甲醯基胺。

【0036】 聚醚鏈的另一端係一羥基基團、與一有機自由基R-

醚化的羥基、或與具有一般結構R-(C=O)-的醯基酯化的羥基，其中該有機自由基R-係一線型或分枝的C₁至C₁₀烷基基團，較佳C₂至C₇烷基基團，更佳C₃至C₄烷基基團、或係一線型或分枝的C₆至C₁₀烷芳基基團，較佳C₆至C₉烷芳基基團。較佳者為羥基基團，與甲基、乙基、正-丙基、異丙基、正-丁基、異丁基、正-戊基、2-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、以及正-己基、正-庚基、正-辛基、正-壬基、正-癸基或此等自由基之異構物之烷自由基所醚化的羥基基團。

【0037】 尤佳的界面活性劑的一般式如下：



其中，伸烷基二醇單元 (C₂H₄O) 與 (C_qH_{2q}O) 可係以梯度的方式隨機排列以及

R₁ 係-H 或-CH₃

R₂ 係羰基-(C=O)-或來自伸甲基與伸乙基的伸烷基

R₃ 係-H，線型或分枝的 C₁ 至 C₉ 烷基或 C₆ 至 C₉ 烷芳基，

p = 0 或 1，

q 係一 3 至 4 的數值以及

n 與 m 各係 1 至 20 的數值，較佳 2 至 12，更佳 4 至 8。

【0038】 尤佳者係隨機或梯度的結構，例如羥基官能化的界面活性劑，諸如Blemmer®50PEP-300（聚伸烷基二醇單甲基丙烯酸酯；3.5伸乙基二醇單元與2.5伸丙基二醇單元）、與Blemmer®55PET-800（聚伸烷基二醇單甲基丙烯酸酯；10伸乙基二醇單元與5伸丁基二醇單元）。

【0039】 在一更佳的具體實施態樣中，使用嵌段結構，例如 Blemmer®70PEP-350B（聚伸烷基二醇單甲基丙烯酸酯；5伸乙基二醇單元與2末端的伸丙基二醇單元），皆來自NOF企業（日本）。

【0040】 此外，用作嵌段共聚物之可聚合的界面活性劑實施例具有烷基醚基自由基，其列舉如下：甲氧基聚伸烷基二醇單（甲基）丙醯酯（6伸乙基二醇單元與6末端的伸丙基二醇單元；皆為7.5伸乙基二醇單元與3末端伸丙基二醇單元）與丁氧基聚伸烷基二醇單（甲基）丙醯酯（4伸丁基二醇單元與7末端伸乙基二醇單元）來自贏創工業（Evonik Industries AG）。

【0041】 在一進一步的具體實施態樣中，烯丙型的（allylic）界面活性劑亦存有隨機的結構，例如，聚伸烷基二醇單烯丙基醚（7伸乙基二醇單元與3伸丙基二醇單元）（贏創工業PE8482）。

【0042】 使用的發泡劑可係下列群組中所有的碳酸鹽類：碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銣、碳酸銇、或更高價金屬離子之碳酸鹽，其諸如碳酸鈹、碳酸鈣、碳酸鎂、碳酸鋁或其混合物。進一步使用的化合物亦可為小顆粒狀的碳酸鹽，其亦製造成碳酸鹽及／或過碳酸鹽的混合鹽，其中含有他種鹽類作為外層（例如，硫酸鹽化合物）。根據本發明，該發泡劑具有一10微米至900微米，較佳為50微米至500微米且更佳100微米至450微米的顆粒尺寸。碳酸鹽化合物以粉末或以其水溶液形式使用。

【0043】 根據本發明，該界面活性劑一般係與交聯劑同時使用。在一具體實施態樣中，在該界面活性劑加入後加入發泡劑。在進一步的具體實施態樣中，可在界面活性劑前或同時供應發泡劑。

【0044】 加入發泡劑或碳酸鈉時，形成小氣泡，其於界面活性劑存在下其具有較小的直徑。

【0045】 根據本發明，界面活性劑穩定在溶液中經發泡劑產生之大的氣體表面面積。同時進行的聚合反應固定微細的多孔性結構（多孔性凝膠）。在聚合反應期間中界面活性劑係「非活化的」，以致其可係併入該聚合物架構中，或係因其反應的官能性而併入。

【0046】 界面活性劑與發泡劑之間發現的協同作用有利地使少量發泡劑（例如碳酸鹽）的使用成為可能。關於碳酸鹽的典型缺點包括可能難以混合且添加於溶液中，以及形成不受控制地分散的小氣泡，例如明顯地聚結或過大的氣泡、或喪失SAP的其他性質。

【0047】 含酸基團的單烯鍵系不飽和單體（ $\alpha 1$ ）係可部分地或完全中和，較佳為部分地中和。該含酸基團的單烯鍵系不飽和單體較佳係中和至至少10莫耳%的程度，較佳為25至90莫耳%的程度，且甚佳為至少50至80莫耳%的程度。單體（ $\alpha 1$ ）的中和反應可於聚合反應之前或之後進行。在此情況下，該部分中和反應係進行至少10莫耳%的程度，較佳為25至90莫耳%的程度，且甚佳為至少50至80莫耳%程度。此外，中和反應可藉由鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、氨、及碳酸鹽類與碳酸氫鹽類進行。此外，可以採用任何能與酸形成水溶性鹽類的鹼。也可以採用不同的鹼的混合性中和反應。較佳者為採用氨或鹼金屬氫氧化物進行中和反應，更佳為使用氫氧化鈉或氨。

【0048】 此外，在聚合物中的游離酸基團可為大多數，以使

聚合物的pH值在酸性範圍。此酸性的吸水性聚合物可藉由一相對於酸性聚合物為鹼性之具有游離鹼基團（較佳為胺基）的聚合物而至少部分地中和。此等聚合物於文獻中稱為「混合床離子交換吸收劑聚合物（MBIEA聚合物）」（Mixed-Bed Ion-Exchange Absorbent Polymers, MBIEA polymers），且與其他事項一併揭露於WO 99/34843中。WO 99-34843的揭露內容併於此處以供參考，並作為本揭露的一部分。一般而言，MBIEA聚合物係構成一組合物，其首先包括可交換陰離子的鹼性聚合物，其次包括相對於該鹼性聚合物呈酸性且可交換陽離子的聚合物。該具鹼基團的鹼性聚合物典型係由帶有鹼性基團或可轉換成鹼性基團之基團的單體聚合而成。此等單體特別是具有一級、二級或三級胺或相對應的膦、或前述官能基之至少二者的單體。此群組之單體尤其包括乙烯胺、烯丙胺、二烯丙胺、4-胺基丁烯、烷基氧基環素（alkyloxycycline）、乙烯基甲醯胺、5-胺基戊烯、碳二亞胺（carbodiimide）、福麥德森（formaldacine）、三聚氰胺等，以及上述之二級或三級胺衍生物。

【0049】較佳的含酸基團之單烯鍵系不飽和單體（ $\alpha 1$ ）為丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、 α -氯丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、 β -甲基丙烯酸（巴豆酸）、 α -苯基丙烯酸、 β -丙烯醯氧基丙酸、山梨酸、 α -氯山梨酸、2'-甲基異巴豆酸、肉桂酸、對-氯肉桂酸、 β -硬脂醯丙酸、伊康酸（itaconic acid）、焦檸檬酸（citraconic acid）、中康酸（mesaconic acid）、戊烯二酸（glutaconic acid）、烏頭酸（aconitic acid）、馬來酸、延胡索酸、三羧基乙烯、以及馬來酸酐，較佳為丙烯酸與甲基丙烯酸，以及特別是丙烯酸。

【0050】 除了此類含羧基團的單體外，較佳的含酸基團的單烯鍵系不飽和單體 ($\alpha 1$) 另外包括烯鍵系不飽和磺酸單體或烯鍵系不飽和膦酸單體。

【0051】 較佳的烯鍵系不飽和磺酸單體係烯丙基磺酸或脂肪族的或芳香族的乙烯基磺酸、或丙烯系的或甲基丙烯系磺酸。較佳的脂肪族的或芳香族的乙烯基磺酸為乙烯基磺酸、4-乙烯基苄基磺酸、乙烯基甲苯磺酸 (vinyltoluenesulphonic acid) 和苯乙烯磺酸 (styrenesulphonic acid)。較佳的丙烯醯基或甲基丙烯醯基磺酸為 (甲基) 丙烯酸磺乙酯 (sulphoethyl (meth)acrylate)、(甲基) 丙烯酸磺丙酯 (sulphopropyl (meth)acrylate)、2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙磺酸 (2-hydroxy-3-methacryloyloxypropylsulphonic acid)、以及例如 2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸 (2-acrylamido-2-methylpropanesulphonic acid) 的 (甲基) 丙烯醯胺基烷基磺酸類 ((meth)acrylamidoalkylsulphonic acids)。

【0052】 較佳的烯鍵系不飽和膦酸單體係乙烯基膦酸、烯丙基膦酸、乙烯基苄基膦酸、(甲基) 丙烯醯胺基烷基膦酸 ((meth)acrylamidoalkylphosphonic acid)、丙烯醯胺基烷基二膦酸 (acrylamidoalkyldiphosphonic acid)、膦醯甲基化之乙烯胺類 (phosphonomethylated vinylamines) 以及 (甲基) 丙烯醯基膦酸 ((meth)acryloylphosphonic acid) 衍生物等。

【0053】 較佳之含質子化氮原子的烯鍵系不飽和單體 ($\alpha 1$) 較佳為質子化形式的 (甲基) 丙烯酸二烷基胺基烷基酯 (dialkylaminoalkyl (meth)acrylate)，例如，(甲基) 丙烯酸二甲基胺基乙酯鹽酸鹽 (dimethylaminoethyl (meth)acrylate

hydrochloride) 或 (甲基) 丙烯酸二甲基胺基乙酯硫酸氫鹽 (dimethylaminoethyl (meth)acrylate hydrosulphate); 以及質子化形式的二烷基胺基烷基 (甲基) 丙烯醯胺 (dialkylaminoalkyl (meth)acrylamide), 例如, 二甲基胺基乙基 (甲基) 丙烯醯胺鹽酸鹽 (dimethylaminoethyl (meth)acrylamide hydrochloride)、二甲基胺基丙基 (甲基) 丙烯醯胺鹽酸鹽 (dimethylaminopropyl (meth)acrylamide hydrochloride)、二甲基胺基丙基 (甲基) 丙烯醯胺硫酸氫鹽 (dimethylaminopropyl (meth)acrylamide hydrosulphate) 或二甲基胺基乙基 (甲基) 丙烯醯胺硫酸氫鹽 (dimethylaminoethyl (meth)acrylamide hydrosulphate)。

【0054】 較佳之含四級化氮原子之烯鍵系不飽和單體 ($\alpha 1$) 為四級化形式的 (甲基) 丙烯酸二甲基銨基烷酯, 例如, (甲基) 丙烯酸三甲基銨基乙酯甲基硫酸鹽 (trimethylammonioethyl(meth)acrylate methosulphate) 或 (甲基) 丙烯酸二甲基乙基銨基乙酯乙基硫酸鹽 (dimethylethylammonioethyl(meth)acrylate ethosulphate); 以及四級化形式之 (甲基) 丙烯醯胺基烷基二烷基胺, 例如, (甲基) 丙烯醯胺基丙基三甲基銨氯鹽 ((meth)acrylamidopropyl trimethylammonium chloride)、(甲基) 丙烯酸三甲基銨基乙酯氯化物 (trimethylammonioethyl (meth)acrylate chloride) 或 (甲基) 丙烯醯胺基丙基三甲基銨硫酸鹽 ((meth)acrylamidopropyl trimethylammonium sulphate)。

【0055】 較佳之可與 ($\alpha 1$) 共聚之單烯鍵系不飽和單體 ($\alpha 2$) 係丙烯醯胺以及甲基丙烯醯胺。

tri(meth)acrylate)、三蜜石酸三乙酯 (trivinyl trimellitate)、三(甲基)烯丙基胺；二(甲基)烯丙基烷胺類，例如，二(甲基)烯丙基甲胺；三(甲基)烯丙基磷酸酯、四(甲基)烯丙基乙二胺、聚(甲基)烯丙酯類、四(甲基)烯丙基氧基乙烷、或四(甲基)烯丙基鹵化銨類。

【0061】 較佳之交聯劑類型 II 的化合物係具有至少二個可於縮合反應 (=縮合交聯劑)、加成反應或開環反應中與單體 ($\alpha 1$) 或 ($\alpha 2$) 的官能基團 (較佳為與單體 ($\alpha 1$) 的酸基團) 反應之官能基團的化合物。此等交聯劑類型 II 之化合物的官能基團較佳為醇、胺、醛、環氧丙基、異氰酸酯、碳酸酯或表氯 (epichloro) 官能基團。

【0062】 較佳之交聯劑類型 II 的化合物包括多元醇類，例如乙二醇；聚乙二醇類，例如二乙二醇、三乙二醇以及四乙二醇；丙二醇、聚丙二醇類，例如，二丙二醇、三丙二醇或四丙二醇；1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2,4-戊二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、甘油、聚甘油、三羥甲基丙烷、聚氧丙烯 (polyoxypropylene)、氧乙烯-氧丙烯嵌段共聚物 (oxyethylene-oxypropylene block copolymer)、去水山梨醇脂肪酸酯類 (sorbitan fatty acid esters)、聚氧乙烯去水山梨醇脂肪酸酯類 (polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters)、新戊四醇、聚乙烯基醇及山梨醇；胺醇類，例如，乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或丙醇胺；聚胺化合物類，例如乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺或五乙六胺；聚環氧丙基醚化合物類，例如乙二醇二環氧丙基醚、聚乙二醇二環氧丙基醚、甘油二環氧丙基醚、甘油聚環氧

丙基醚、新戊四醇聚環氧丙基醚 (pentaerythryl polyglycidyl ether)、丙二醇二環氧丙基醚、聚丙二醇二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、己二醇環氧丙基醚、三羥甲基丙烷聚環氧丙基醚、山梨醇聚環氧丙基醚、鄰苯二甲酸二環氧丙酯、己二酸二環氧丙酯、1,4-伸苯基雙(2-噁唑啉)、環氧丙醇、聚異氰酸酯類，較佳為二異氰酸酯，例如，甲苯基-2,4-二異氰酸酯與二異氰酸六伸甲酯 (hexamethylene diisocyanate)；聚氮丙啶 (polyaziridine) 化合物類，例如參 [3-(1-氮丙啶基)丙酸]-2,2-雙羥基甲基丁酯 (2,2-bishydroxymethylbutanol tris[3-(1-aziridinyl)propionate])、1,6-六伸甲基二伸乙基脲 (1,6-hexamethylenediethyleneurea) 與二苯基甲烷雙-4,4'-N,N'-二伸乙基脲 (diphenylmethanebis-4,4'-N,N'-diethyleneurea)；鹵過氧化物類，例如，表氯-(epichloro-) 與表溴丙烷 (epibromohydrin) 與 α -甲基表氯丙烷 (α -methylepichlorohydrin)；碳酸伸烷酯類，例如，1,3-二氧五環烷-2-酮 (碳酸伸乙酯) (1,3-dioxolan-2-one (ethylene carbonate))、4-甲基-1,3-二氧五環烷-2-酮 (碳酸伸丙酯)、4,5-二甲基-1,3-二氧五環烷-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧五環烷-2-酮、4-乙基-1,3-二氧五環烷-2-酮、4-羥甲基-1,3-二氧五環烷-2-酮、1,3-二氧六環烷-2-酮 (1,3-dioxan-2-one)、4-甲基-1,3-二氧六環烷-2-酮、4,6-二甲基-1,3-二氧六環烷-2-酮、聚-1,3-二氧五環烷-2-酮；聚四級胺類，例如二甲基胺類與表氯丙烷 (epichlorohydrin) 的縮合反應產物。較佳之交聯劑類型 II 的化合物係另外的聚噁唑啉類 (polyoxazoline)，例如，1,2-伸乙基雙噁唑啉；具有矽烷基團的交聯劑，例如， γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷與 γ -胺基丙基三甲氧

益的。此等混合物中，較佳係過氧化氫與過氧二硫酸鈉 (sodium peroxodisulphate) 或過氧二硫酸鉀 (potassium peroxodisulphate) 之混合物，其可以任一可思及的比例使用。合適的有機過氧化物較佳為過氧化乙醯丙酮 (acetylacetone peroxide)、過氧化甲基乙基酮、過氧化苯甲醯 (benzoyl peroxide)、過氧化月桂醯 (lauroyl peroxide)、過氧化乙醯、過氧化辛醯 (capryl peroxide)、過氧二碳酸異丙酯、過氧二碳酸-2-乙基己酯、三級丁基氫過氧化物 (t-butyl hydroperoxide)、氫過氧化異丙苯 (cumene hydroperoxide)、過氧新戊酸三級戊酯 (t-amyl perpivalate)、過氧新戊酸三級丁酯 (t-butyl perpivalate)、過氧新己酸三級丁酯 (t-butyl perneohexanoate)、異丁酸三級丁酯、過氧-2-乙基己酸三級丁酯、過氧異壬酸三級丁酯 (t-butyl perisononanoate)、過氧馬來酸三級丁酯、過氧苯甲酸三級丁酯、過氧3,5,5-三甲基己酸三級丁酯 (t-butyl per-3,5,5-trimethylhexanoate) 以及過氧新癸碳酸戊酯。另外較佳的熱聚合反應起始劑為：偶氮化合物，例如偶氮雙異丁腈 (azobisisobutyronitrile)、偶氮雙二甲基戊腈 (azobisdimethyl valeronitrile)、2,2'-偶氮雙 (2-甲脒基丙烷) 二鹽酸鹽 (2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride)、偶氮雙甲脒基丙烷二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙 (N,N-二伸甲基) 異丁脒二鹽酸鹽、2-(胺甲醯偶氮基) 異丁腈 (2-(carbamoylazo)isobutyronitrile) 以及4,4'-偶氮雙 (4-氰基戊酸) (4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid))。該等化合物可以習知的用量使用，在各情況下以待聚合的單體量計，較佳為0.01至5莫耳%，更佳為0.1至2莫耳%。

【0082】 氧化還原起始劑包含作為氧化性組分之上述特定過

氧化合物 (per compounds) 之至少一者，以及作為還原性組分之較佳為抗壞血酸、葡萄糖、山梨糖、甘露糖、亞硫酸氫銨鹽、硫酸銨鹽、硫代硫酸銨鹽、次亞硫酸銨鹽或硫化銨鹽、鹼金屬化合物的亞硫酸氫鹽、鹼金屬化合物的硫酸鹼、鹼金屬化合物的硫代硫酸鹼、鹼金屬化合物的次亞硫酸鹼或鹼金屬化合物的硫化物、金屬鹽 (如鐵 (II) 離子或銀離子)、或羥甲基次硫酸鈉 (sodium hydroxymethylsulphoxylate)。用作還原起始劑的還原性組分較佳為抗壞血酸或焦亞硫酸鈉 (sodium pyrosulphite)。以用於聚合反應的單體的量計，使用 1×10^{-5} 至 1 莫耳% 該氧化還原起始劑的還原性組分以及 1×10^{-5} 至 5 莫耳% 該氧化還原劑的氧化性組分。可能使用一或多個偶氮化合物 (較佳為水溶性的) 取代氧化還原起始劑的氧化性組分，或添加於其中。

【0083】 當藉由高能量的輻射作用引發聚合反應時，通常使用稱作光起始劑的起始劑。例如，此等起始劑可為稱作 α -分裂劑 (α -splitter)、氫-擷取系統 (H-abstracting systems)、或其它疊氮化合物。此等起始劑的例子為諸如米其勒酮 (Michler's ketone) 的二苯基甲酮衍生物、菲衍生物、萘衍生物、蔥醌衍生物、9-氧硫吡啶衍生物、香豆素衍生物、安息香醚及其衍生物、如前述自由基產生劑的偶氮化合物、經取代的六芳基雙咪唑 (substituted hexaarylbisimidazole) 或醯基磷氧化物 (acrylphosphine oxides)。疊氮化合物的實例為 4-疊氮基肉桂酸 2-(N,N-二甲基胺基) 乙酯 (2-(N,N-dimethylamino)ethyl 4-azidocinnamate)、2-(N,N-二甲基胺基) 乙基 4-疊氮萘基酮 (2-(N,N-dimethylamino)ethyl 4-azidonaphthyl ketone)、4-疊氮基苯甲酸 2-(N,N-二甲基胺基) 乙酯

山梨醇、1,3-二氧五環烷-2-酮（碳酸伸乙酯）、4-甲基-1,3-二氧五環烷-2-酮（碳酸伸丙酯）、4,5-二甲基-1,3-二氧五環烷-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧五環烷-2-酮、4-乙基-1,3-二氧五環烷-2-酮、4-羥甲基-1,3-二氧五環烷-2-酮、1,3-二氧六環烷-2-酮、4-甲基-1,3-二氧六環烷-2-酮、4,6-二甲基-1,3-二氧六環烷-2-酮、1,3-二氧五環烷-2-酮、聚-1,3-二氧五環烷-2-酮。

【0092】 尤佳係使用碳酸伸乙酯作為後交聯劑。

【0093】 較佳之吸水性聚合物的具體實施態樣，為經下列交聯劑類型的交聯劑或下列交聯劑類型之交聯劑之組合後交聯者：
II、IV 以及 II / IV。

【0094】 以後交聯反應中之超吸收劑聚合物計，後交聯劑較佳係以 0.01 至 30 重量%，更佳為 0.1 至 20 重量%，再更佳為 0.3 至 5 重量%的用量使用。

【0095】 同樣較佳者為於 30 至 300°C，更佳為 100 至 200°C 下，藉由使一溶劑（較佳包含水、水可混溶之有機溶劑，例如，甲醇或乙醇或其至少二者之混合物）以及後交聯劑接觸該水凝膠聚合物顆粒之外部區域而進行後交聯反應。較佳藉由噴塗由該後交聯劑以及溶劑構成之混合物至該水凝膠聚合物顆粒上以進行接觸，接著混合與該混合物接觸的水凝膠聚合物顆粒。以該混合物之總重量計，該後交聯劑較佳係以 0.01 至 20 重量%，更佳 0.1 至 10 重量%的量存在於該混合物中。另外較佳者為，在各情況下以水凝膠聚合物顆粒重量計，以 0.01 至 50 重量%，較佳 0.1 至 30 重量%進行該水凝膠聚合物顆粒之接觸。

【0096】 可用的縮合反應較佳係包括酯、醯胺、醯亞胺、或

脲鍵結的形成，較佳者為酯鍵結的形成。該等創新的水凝膠聚合物及／或吸水性聚合物可額外的與進一步的添加劑與功能性物質（effect substance）混合。

【0097】 較佳的添加劑額外為脫模劑（release agent），例如有機或無機的粉狀脫模劑。以該水凝膠聚合物及／或該吸水性聚合物之重量計，此等脫模劑較佳係以0至2重量%，更佳地以0.1至1.5重量%之量使用。較佳的脫模劑為木材粉末、漿料纖維、粉末狀樹皮、纖維素粉末、礦物質填料（如珍珠岩）、合成填料（如尼龍粉末、螺螄粉末）、矽藻土泥、皂土、高嶺土、沸石類、滑石、壤土、灰、碳塵粉、矽酸鎂、化學肥料或該等物質的混合物。較佳為Evonik Degussa以Aerosil商標所販賣之細分的發煙二氧化矽。

【0098】 根據本發明方法之另一較佳具體實施態樣中，係使水凝膠聚合物顆粒及／或吸水性聚合物顆粒與功能性物質接觸，例如，多醣（polysugar）、多酚化合物例如可水解鞣酸、或含矽-氧的化合物、或基於此等功能性物質之至少二者的混合物。該功能性物質可以固態形式（粉末）或以使用溶劑的溶解形式加入，該功能性物質的添加係不早於操作步驟iii)。在本發明之內容中，功能性物質係理解為作為氣味抑制劑之物質。

【0099】 根據本發明，多醣係理解為本領域中具通常知識者所熟知之來自下述群組者：澱粉與其衍生物、纖維素與其衍生物、環糊精類。較佳的，環糊精類係理解為 α -環糊精、 β -環糊精、 γ -環糊精或此等環糊精之混合物。

【0100】 含有矽-氧之化合物較佳為沸石。所使用的沸石可為全合成或業內習知的天然沸石。較佳的天然沸石為鈉沸石群、交

【測定「定高吸收度」(FHA)(0.3磅每平方吋，20公分)】

【0121】 以所謂「定高吸收度」的測定方法測定，藉由EP 149 34 53 A1 第9頁[0078]段至第10頁[0087]段說明的測試方法。

【測定表面張力(ST)】

【0122】 根據EP 1 493 453 A1說明的測試方法測定，根據第12頁[0105]段至[0111]段。使用Kruss K11張力計與Wilhelmy板。

【測定可萃取的聚醚比例】

【0123】 基於HPTLC方法(H-III 14a 1995年5月30日DGF 152工作小組所發佈《德發科學，合作研究，第152通訊》測定聚醚可萃取的比例。經輾磨的樣品，在Soxhlet萃取器中以溫甲醇萃取(1小時)，濃縮且之後藉由在20×20公分尺寸的矽膠60 TLC板薄膜層析法測定。樣品以標準方式施用。沖提液為氯仿／甲醇／水(88/11/1體積百分比)的混合物。與Dragendorff試劑進行衍生作用。在該峰值區域進行評量，其表示相對標準品的峰值區域的比例。

【測定BET表面面積】

【0124】 藉由自Micromeritics公司tristar 3020 Kr儀器(以氦氣取代氮氣)測定超吸收劑的BET表面面積，相似於ISO 9277。起始重量為4.6克且於室溫下抽真空且在0.02毫巴真空下整夜並再稱重。使用分析埠影響其真空度，該真空度經6分鐘期間後達到10毫米汞柱。總體積(dead volume)以相似的方法測量。分析溫度為77.1K。p0定義為2.32毫米汞柱(使用氮氣)。平衡時間至少測量10次(5秒，變化速率小於0.01%下)。

實施例

申請專利範圍

1. 一種製備吸水性聚合物的方法，其係包含下列操作步驟：

(i) 混合

($\alpha 1$) 0.1至99.999重量%的含酸基團之可聚合的烯鍵系不飽和單體或其鹽、或含質子化或四級化的氮原子之可聚合的烯鍵系不飽和單體、或其混合物，

($\alpha 2$) 0至70重量%的可與 ($\alpha 1$) 共聚的可聚合的烯鍵系不飽和單體，

($\alpha 3$) 0.001至10重量%的一或多種交聯劑，

($\alpha 4$) 0至30重量%的水溶性聚合物，以及

($\alpha 5$) 0至20重量%之一或多種助劑，其中 ($\alpha 1$) 至 ($\alpha 5$) 的總重量為100重量%，

(ii) 交聯的自由基聚合反應，以形成一水不溶性、含水之未經處理的水凝膠聚合物；

(iii) 乾燥該水凝膠聚合物；

(iv) 研磨且篩分該水凝膠聚合物的尺寸 (size)；

(v) 表面後交聯該經研磨且篩分的水凝膠聚合物；以及

(vi) 乾燥並完成 (finishing) 該吸水性聚合物，

其中

在一起始劑加入與自由基聚合反應開始之前，將一含水單體溶液與，基於該吸水性聚合物，0.01至5重量%之至少一選自非離子性不飽和聚醚共聚物群組的界面活性劑、以及

視需要 0.01 至 5 重量%之一具有 10 微米至 900 微米顆粒尺寸之發泡劑摻和。

2. 一種製造水凝膠聚合物之方法，其係包含下列操作步驟：

(i) 混合

($\alpha 1$) 0.1 至 99.999 重量%的含酸基團之可聚合的烯鍵系不飽和單體或其鹽、或含質子化或四級化的氮原子之可聚合的烯鍵系不飽和單體、或其混合物，

($\alpha 2$) 0 至 70 重量%的可與 ($\alpha 1$) 共聚的可聚合的烯鍵系不飽和單體，

($\alpha 3$) 0.001 至 10 重量%之一或多種交聯劑，

($\alpha 4$) 0 至 30 重量%的水溶性聚合物，

($\alpha 5$) 0 至 20 重量%之一或多種助劑，其中 ($\alpha 1$) 至 ($\alpha 5$) 的總重量為 100 重量%，

(ii) 交聯的自由基聚合反應，以形成一水不溶性、含水之未經處理的水凝膠聚合物；

(iii) 乾燥該水凝膠聚合物；

(iv) 研磨且篩分該水凝膠聚合物的尺寸 (size)；

其中

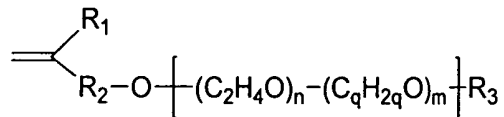
在一起始劑加入與自由基聚合反應開始之前，將一含水單體溶液與，基於該水凝膠聚合物，0.01 至 5 重量%之至少一選自非離子性不飽和聚醚共聚物群組的界面活性劑、以及

視需要 0.01 至 5 重量%之一具有 10 微米至 900 微米顆粒尺寸之發泡劑摻和。

3. 如請求項 1 或 2 的方法，其中，該水溶性單體溶液係與至少一選自非離子性不飽和聚醚共聚物群組的界面活性劑、以及基於該吸水性聚合物或水凝膠聚合物 0.01 至 5 重量%之一具有 10 微米至 900 微米顆粒尺寸之發泡劑摻和。
4. 根據請求項 1 或 2 的方法，其中，該界面活性劑係由至少一乙二醇單元以及自至少一不同於乙二醇單元且具有 3 至 6 個碳原子之另一伸烷基二醇 (alkylene glycol) 單元所形成。
5. 根據請求項 4 的方法，其中，該界面活性劑係由至少一乙二醇單元以及自至少一選自丙二醇或丁二醇的群組之另一單元所形成。
6. 根據請求項 1 或 2 的方法，其中，該界面活性劑係包含至少一末端官能性 (terminal functionality)，來自以下群組：乙烯基醚、(甲基)烯丙基醚、4-乙烯基苄基醚、(甲基)丙烯醯胺、甲基丙烯酸酯、及丙烯酸酯。
7. 根據請求項 6 的方法，其中，該界面活性劑係包含至少一末端官能性以及一非可聚合的端基官能性 (end group functionality)，該末端官能性係來自以下群組：乙烯基醚、(甲基)烯丙基醚、4-乙烯基苄基醚、(甲基)丙烯醯胺、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯，該非可聚合的端基官能性係來自羥基或可經一 R 基醚化或一

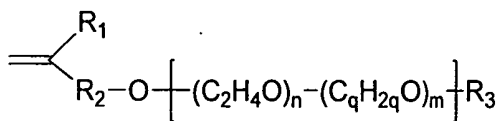
O=CR基酯化的羥基，其中，該R基係選自線型或分枝的C₁至C₁₀烷基群組、或係C₆至C₁₀烷基芳基自由基。

8. 根據請求項1或2的方法，其中，該界面活性劑係具下式的化合物：



於其中該伸烷基二醇單元(C₂H₄O)與(C_qH_{2q}O)係以嵌段(block)或梯度(gradient)的方式隨機排列，R₁係-H或-CH₃，R₂係羰基(C=O)以及R₃係-H、線型或分枝的C₁至C₇烷基、C₆至C₉烷基芳基或C₁至C₇醯基，q為3至4的數字，n與m各為1至20的數字。

9. 根據請求項8的方法，其中，該界面活性劑係具下式的化合物：



於其中該伸烷基二醇單元(C₂H₄O)與(C_qH_{2q}O)係以梯度的方式隨機排列，R₁係-H或-CH₃，R₂係羰基(C=O)以及R₃係-H、線型或分枝的C₁至C₇烷基、C₆至C₉烷基芳基或C₁至C₇醯基，q為3至4的數字，n與m各為1至20的數字。

10. 根據請求項1或2的方法，其中，該界面活性劑與該發泡劑係一同加入該含水單體溶液。

11. 根據請求項1或2的方法，其中，該發泡劑係由無機顆粒的粉末所構成。

12. 根據請求項1或2的方法，其中，該發泡劑由碳酸鈉顆粒所構成。

13. 根據請求項1或2的方法，其中，該發泡劑具有50微米至500微米的顆粒尺寸。
14. 根據請求項1或2的方法，其中，高於35重量%的該發泡劑係具有100至300微米的顆粒尺寸。
15. 根據請求項1或2的方法，其中，該製備之聚合物具有自由膨脹速率 (FSR) 係0.30至0.70。
16. 根據請求項1或2的方法，其中，該製備之聚合物具有表面張力 (ST) 係大於50毫牛頓/公尺。
17. 根據請求項1或2的方法，其中，該製備之聚合物具有滲透性，如同鹽水導流力 (SFC) (1.5公克)，係30至200立方公分×秒/公克。
18. 一種吸水性聚合物，其可由根據請求項1至17之任一方法所獲得。
19. 一種複合物，其係包括根據請求項18的吸水性聚合物。
20. 一種製造複合物的方法，其中係使根據請求項18的吸水性聚合物與一助劑彼此接觸。
21. 一種複合物，其可由根據請求項20之方法獲得。
22. 一種使用根據請求項18之吸水性聚合物或根據請求項19或21之包含吸水性聚合物之複合物的用途，其係用於發泡體、模製物、纖維、箔、薄膜、纜線、密封材料、吸液性衛生用品、用於植物生長及真菌生長調節劑的載體、包裝材料、土壤添加劑、用

於活性成分之控制釋放、或建築材料中。