



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102770469 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201080052799. 9

(22) 申请日 2010. 11. 12

(30) 优先权数据

61/263, 419 2009. 11. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/067382 2010. 11. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/061125 DE 2011. 05. 26

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 N·赫佛特 T·丹尼尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 马慧 钟守期

(51) Int. Cl.

C08F 220/06(2006. 01)

C08F 2/44(2006. 01)

C08J 3/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1939955 A, 2007. 04. 04, 说明书第 7 页第

7 段, 第 7 页第 10 段 - 第 10 页第 1 段, 第 10 页第 5 段 - 第 12 页第 2 段, 第 20 页第 1-7 段, 第 22 页第 11 段, 第 24 页第 2-10 段.

CN 101198363 A, 2008. 06. 11, 说明书第 3 页第 5 段 - 第 4 页第 4 段, 第 5 页第 1-7 段, 第 6 页第 7 段, 第 7 页第 7-9 段, 第 8 页第 2-9 段, 第 15 页第 2-3 段.

US 5610208 A, 1997. 03. 11, 第 3 列第 37 行 - 第 4 列第 54 行, 第 6 列第 23 行 - 第 11 列第 7 行, 第 13 列第 8-10 行, 第 14 列第 16 行 - 第 15 列第 9 行.

审查员 王铮

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

制备具有改善的色彩稳定性的吸水性聚合物颗粒的方法

(57) 摘要

一种制备吸水性聚合物颗粒的方法, 其中加入至少一种脂肪醛或与其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物。

1. 一种通过聚合单体溶液或悬浮液制备吸水性聚合物颗粒的方法, 所述单体溶液或悬浮液含有:

- a) 至少一种烯键式不饱和单体, 其带有酸基团且可以至少部分中和,
- b) 至少一种交联剂,
- c) 至少一种引发剂,
- d) 任选地一种或多种能与 a) 中提到的单体共聚的烯键式不饱和单体以及
- e) 任选地一种或多种水溶性聚合物,

所述方法包含以下步骤: 聚合单体溶液得到聚合物凝胶 i), 任选地粉碎得到的聚合物凝胶 ii), 干燥聚合物凝胶 iii), 将干燥的聚合物凝胶研磨并分级得到聚合物颗粒 iv), 以及任选地热表面后交联分级的聚合物颗粒 v), 其中包括在步骤 i) 至步骤 v) 其中一步之前、期间或之后加入至少一种脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物,

其中所述脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物选自甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、乙醇醛、甘油醛、甲醛的缩醛、乙醛的缩醛、丙醛的缩醛、丁醛的缩醛、乙醇醛的缩醛、甘油醛的缩醛、2, 5- 二羟基 -1, 4- 二氧杂环己烷、3, 6- 二羟基 -2, 5- 二羟基甲基 -1, 4- 二氧杂环己烷、2, 2- 二甲氧基乙酸钠、2, 2- 二甲氧基乙酸钾、2, 2- 二乙氧基乙酸钠、2, 2- 二乙氧基乙酸钾、六亚甲基四胺、甲亚胺、烯胺、缩醛胺、2- 羟基 -2- 膦基乙酸和 2- 羟基 -2- 膦酰基乙酸。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物在步骤 iv) 之后和步骤 v) 之前、期间或之后加入。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物在步骤 v) 之后加入。

4. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物选自甘油醛、2, 5- 二羟基 -1, 4- 二氧杂环己烷、3, 6- 二羟基 -2, 5- 二羟基甲基 -1, 4- 二氧杂环己烷、2, 2- 二甲氧基乙酸钠、六亚甲基四胺和 2- 羟基 -2- 膦酰基乙酸。

5. 一种通过聚合单体溶液或悬浮液制备吸水性聚合物颗粒的方法, 所述单体溶液或悬浮液含有:

- a) 至少一种烯键式不饱和单体, 其带有酸基团且可以至少部分中和,
- b) 至少一种交联剂,
- c) 至少一种引发剂,
- d) 任选地一种或多种能与 a) 中提到的单体共聚的烯键式不饱和单体以及
- e) 任选地一种或多种水溶性聚合物,

所述方法包含以下步骤: 聚合单体溶液得到聚合物凝胶 i), 任选地粉碎得到的聚合物凝胶 ii), 干燥聚合物凝胶 iii), 将干燥的聚合物凝胶研磨并分级得到聚合物颗粒 iv), 以及任选地热表面后交联分级的聚合物颗粒 v), 其中包括在步骤 i) 至步骤 iv) 其中一步之前、期间或之后并且在步骤 v) 之前加入至少一种脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物,

其中所述脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物选自乙

醛酸钠和乙醛酸钾。

6. 权利要求 1 或 5 的方法, 其中加入 0.01 至 0.5 重量%的脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物, 基于吸水性聚合物颗粒计。

7. 权利要求 1 或 5 的方法, 其中额外加入亚硫酸盐。

8. 权利要求 7 的方法, 其中所述亚硫酸盐选自亚硫酸氢钠和亚硫酸氢钾。

9. 权利要求 7 的方法, 其中加入 0.01 至 1 重量%的亚硫酸盐, 基于吸水性聚合物颗粒计。

10. 吸水性聚合物颗粒, 由权利要求 1 至 9 中任一权利要求的方法得到。

11. 吸水性聚合物颗粒, 含有:

a') 至少一种聚合的含有酸基团且可至少部分中和的烯键式不饱和单体,

b') 至少一种聚合的交联剂,

c') 任选地一种或多种能与 a') 中提到的单体共聚的烯键式不饱和单体, 以及

d') 任选一种或多种水溶性聚合物,

所述吸水性聚合物颗粒含有至少一种脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物,

其中所述脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物选自甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、乙醇醛、甘油醛、甲醛的缩醛、乙醛的缩醛、丙醛的缩醛、丁醛的缩醛、乙醇醛的缩醛、甘油醛的缩醛、2,5-二羟基-1,4-二氧杂环己烷、3,6-二羟基-2,5-二羟基甲基-1,4-二氧杂环己烷、2,2-二甲氧基乙酸钠、2,2-二甲氧基乙酸钾、2,2-二乙氧基乙酸钠、2,2-二乙氧基乙酸钾、六亚甲基四胺、甲亚胺、烯胺、缩醛胺、2-羟基-2-膦基乙酸和 2-羟基-2-磷酸基乙酸。

12. 权利要求 11 的聚合物颗粒, 其被至少一种脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物涂敷。

13. 权利要求 11 或 12 的聚合物颗粒, 其额外包括亚硫酸盐或被亚硫酸盐涂敷。

14. 权利要求 10 或 11 的聚合物颗粒, 其离心保留能力至少为 15g/g。

15. 一种卫生用品, 含有权利要求 10 至 14 中任一项所述的吸水性聚合物颗粒。

制备具有改善的色彩稳定性的吸水性聚合物颗粒的方法

[0001] 本发明涉及制备吸水聚合物颗粒的方法,其中加入至少一种脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物,并涉及通过本发明的方法可得到的吸水性聚合物颗粒。

[0002] 吸水性聚合物颗粒用于制备尿布、棉塞、卫生巾和其他卫生用品,但也可作为商品园艺中的保水剂。该吸水性聚合物颗粒也被称作为超吸收剂。

[0003] 吸水性聚合物颗粒的制备记载于专著“Modern Superabsorbent Polymer Technology”, F. L. Buchholz 和 A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998, 第 71 至 103 页。

[0004] 吸水性聚合物颗粒的性能可以例如通过交联剂的使用量来调节。随着交联剂用量增多,离心保留能力(CRC)降低且 $21.0\text{g}/\text{cm}^2$ 压力下的吸收(AUL0.3psi)经过一个最大值。

[0005] 为改善应用性能,例如尿布中溶胀凝胶床(SFC)的渗透性和 $49.2\text{g}/\text{cm}^2$ 压力下的吸收(AUL0.7psi),吸水性聚合物颗粒通常进行表面后交联。这样增大了颗粒表面交联度,导致 $49.2\text{g}/\text{cm}^2$ 压力下的吸收(AUL0.7psi)和离心保留能力(CRC)至少部分地分离。表面后交联可在水性凝胶相中进行。然而,优选地,将干燥、研磨并筛分过的聚合物颗粒(基础聚合物)表面用表面后交联剂涂敷,使其热表面后交联并且干燥。适用于该目的交联剂是可以与吸水性聚合物颗粒的至少两个羧酸酯基团形成共价键的化合物。

[0006] 吸水性聚合物颗粒经常发生的问题是变色,其发生在温度升高或空气湿度升高的储存过程中。这种条件经常发生在热带或亚热带国家的储存过程中。在这种条件下,吸水性聚合物颗粒倾向于变黄;它们甚至呈现棕色或甚至几乎是黑色。实际无色的吸水性聚合物颗粒的这种变色是难看且不需要的,因为这种变色尤其在所需薄卫生产品中是很明显的,而消费者会拒绝难看的卫生产品。变色的原因还没有完全明确,但反应性化合物如来自聚合的残余单体、一些引发剂的使用、单体或中和剂中的杂质、表面后交联剂或所用单体中的稳定剂似乎起到作用。

[0007] 根据 WO 00/55245A1,吸水性聚合物颗粒的色彩稳定性可通过加入无机还原剂改善。可以向例如聚合后或热表面后交联后的聚合物凝胶加入无机还原剂。

[0008] WO 2006/058682A1 教导了在热表面后交联过程中氧的存在导致变色。

[0009] 根据 WO 2004/084962A1,使用亚磺酸作为聚合引发剂对得到的吸水性聚合物颗粒的色彩稳定性有良好效果。

[0010] WO 2008/092842A1 和 WO 2008/092843A1 公开了用碱性盐涂敷以达到相同目的。

[0011] 根据 WO 2009/060062A1,具有亚磺酸及其盐的吸水性聚合物颗粒的色彩稳定性可以提高,在该情况下亚磺酸或其盐优选在表面后交联之前直接加入。

[0012] WO 03/014172A2 记载了制备吸水性聚合物颗粒的方法,其中使用的丙烯酸事先用醛清除剂处理,因为醛的存在据说特别导致变色。

[0013] 本发明的一个目的是提供一种制备具有改善的色彩稳定性的吸水性聚合物颗粒的方法。同时,吸水性聚合物颗粒,尤其在温暖和潮湿环境中延长的储存过程中,不应产生任何难闻气味。

[0014] 该目的通过聚合单体溶液或悬浮液制备吸水性聚合物颗粒的方法实现,所述单体

溶液或悬浮液含有：

[0015] a) 至少一种带有酸基团且可以至少部分中和的烯键式不饱和单体，

[0016] b) 至少一种交联剂，

[0017] c) 至少一种引发剂，

[0018] d) 任选地一种或多种能与 a) 中提到的单体共聚的烯键式不饱和单体，以及

[0019] e) 任选地一种或多种水溶性聚合物，

[0020] 所述方法包含以下步骤：聚合单体溶液得到聚合物凝胶 i)，任选地粉碎得到的聚合物凝胶 ii)，干燥聚合物凝胶 iii)，将干燥的聚合物凝胶研磨并分级得到聚合物颗粒 iv)，以及任选地热表面后交联分级的聚合物颗粒 v)，该方法包括在步骤 i) 至步骤 v) 其中一步之前、期间或之后加入至少一种脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物。

[0021] 脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物优选在步骤 iv) 之后和步骤 v) 之前、期间或之后加入。脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物最优选在步骤 v) 之后加入。

[0022] 本发明上下文中的脂肪醛、脂肪醇和脂肪胺是在其结构中不含有芳环或环体系的化合物。根据本发明可使用的醛也包括双官能和多官能醛。

[0023] 使用的脂肪醛优选 C_1 -至 C_5 醛，更优选 C_1 -至 C_4 醛，尤其优选 C_1 -至 C_3 醛，极特别优选 C_2 -至 C_3 醛。

[0024] 合适的脂肪醛是甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、乙醇醛、甘油醛和乙醛酸。

[0025] 极特别优选的脂肪醛是乙醛酸及其盐，例如乙醛酸钠和乙醛酸钾。

[0026] 脂肪醛与脂肪醇的合适反应产物是半缩醛和缩醛。

[0027] 合适的半缩醛是二聚 α -羟基醛如 2,5-二羟基-1,4-二氧杂环己烷、3,6-二羟基-2,5-二羟基甲基-1,4-二氧杂环己烷。此处半缩醛由一个 α -羟基醛的羟基加成到另一个 α -羟基醛的醛基上而形成，即 α -羟基醛同时是脂肪醛和脂肪醇。

[0028] 合适的缩醛是甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、乙醇醛、甘油醛和乙醛酸的缩醛。

[0029] 极特别优选的缩醛是乙醛酸及其盐（如 2,2-二甲氧基乙酸钠、2,2-二甲氧基乙酸钾、2,2-二乙氧基乙酸钠和 2,2-二乙氧基乙酸钾）的缩醛。

[0030] 脂肪醛与脂肪胺的合适反应产物是甲亚胺、烯胺和缩醛胺。由脂肪醛和脂肪胺形成的甲亚胺易于聚合且也可以聚合形式使用。

[0031] 脂肪醛与氨水的反应产物同样可以聚合。例如，乙醛和氨水的反应产物以三聚体的形式存在。甲醛和氨水的相应反应产物与其他甲醛反应得到六亚甲基四胺。

[0032] 脂肪醛与次磷酸盐和亚磷酸盐的合适反应产物是次膦酸和膦酸。

[0033] 极特别优选的次膦酸和膦酸是 2-羟基-2-膦基乙酸和 2-羟基-2-磷酸基乙酸及其盐。

[0034] 脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物的用量，基于吸水性聚合物颗粒计，优选 0.001 至 2 重量%，更优选 0.005 至 1 重量%，最优选 0.01 至 0.5 重量%。

[0035] 本发明基于这一发现：脂肪醛，即不含有芳环和环体系的醛，在温暖和潮湿环境中大幅降低吸水性聚合物颗粒的变色倾向。在上下文中，脂肪醛不必以其本身形式使用。也

可以使用能够轻易释放所需脂肪醛的化合物。这种化合物是,例如,脂肪醛与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物。

[0036] 尽管单糖、二糖和多糖也可以半缩醛的形式存在,由于它们自身倾向于变色,尤其在热应力下变色,因此它们较不适用于本发明的方法。

[0037] 尽管记载于 WO 2004/058682A1 的亚磺酸可抑制变黄,但它们易于形成难闻气味。

[0038] 在本发明的一个优选实施方案中,额外加入亚硫酸盐。亚硫酸盐可同样在步骤 i) 至 v) 中的一步之前、期间或之后加入,且与脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物的加入无关。

[0039] 亚硫酸盐优选在步骤 iv) 之后和步骤 v) 之前、期间或之后加入。脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物最优选在步骤 v) 之后加入。

[0040] 合适的亚硫酸盐是亚硫酸氢钠和亚硫酸氢钾。亚硫酸盐的使用量,基于吸水性聚合物颗粒计,优选 0.001 至 5 重量%,更优选 0.005 至 2 重量%,最优选 0.01 至 1 重量%。

[0041] 亚硫酸盐的加入可进一步抑制吸水性聚合物颗粒的变色倾向。

[0042] 吸水性聚合物颗粒的制备在下文中详细解释。

[0043] 吸水性聚合物颗粒通过聚合单体溶液或悬浮液制备且通常不溶于水。

[0044] 单体 a) 优选溶于水,即 23°C 下在水中的溶解度通常至少为 1g/100g 水,优选至少 5g/100g 水,更优选至少 25g/100g 水,最优选至少 35g/100g 水。

[0045] 合适的单体 a) 是,例如,烯键式不饱和羧酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸。特别优选的单体是丙烯酸和甲基丙烯酸。极特别优选的是丙烯酸。

[0046] 其他合适单体 a) 是,例如,烯键式不饱和磺酸,如苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)。

[0047] 杂质对聚合有显著影响。因此使用的原材料应具有最大纯度。因此通常有利的是特别纯化单体 a)。合适的纯化方法记载于,例如,WO2002/055469A1、WO 2003/078378A1 和 WO 2004/035514A1。合适的单体 a) 是,例如根据 WO 2004/035514A1 纯化的丙烯酸,其含有 99.8460 重量%的丙烯酸、0.0950 重量%的乙酸、0.0332 重量%的水、0.0203 重量%的丙酸、0.0001 重量%的糠醛、0.0001 重量%的马来酸酐、0.0003 重量%的二丙烯酸和 0.0050 重量%的对苯二酚单甲醚。

[0048] 丙烯酸和 / 或其盐在单体 a) 总量中的比例优选至少 50mol%,更优选至少 90mol%,最优选至少 95mol%。

[0049] 单体 a) 通常包括阻聚剂——优选对苯二酚单甲醚——作为储存稳定剂。

[0050] 单体溶液含有优选最高达 250 重量 ppm,优选最多 130 重量 ppm,更优选最多 70 重量 ppm,优选至少 10 重量 ppm,更优选至少 30 重量 ppm,尤其约 50 重量 ppm 的对苯二酚单甲醚,各自基于未中和单体 a) 计。例如,单体溶液可通过使用带有酸基团的烯键式不饱和单体与适当含量的对苯二酚单甲醚制备。

[0051] 优选的对苯二酚单甲醚是对苯二酚单甲醚(MEHQ) 和 / 或 α -生育酚(维生素 E)。

[0052] 合适的交联剂 b) 是含有至少两个适用于交联的基团的化合物。这种基团是,例如,能够自由基聚合到聚合物链的烯键式不饱和基团,和能与单体 a) 的酸基团形成共价键的官能团。此外,能与单体 a) 的至少两个酸基团形成配位键的多价金属盐也适用作交联剂 b)。

[0053] 交联剂 b) 优选含有至少两个能自由基聚合到聚合物网络的可聚合基团的化合物。

合适的交联剂 b) 是, 例如, 记载于 EP 0530438A1 的二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙基氯化铵、四烯丙氧基乙烷; 记载于 EP 0547847A1、EP 0559476A1、EP 0632068A1、WO 93/21237A1、WO 2003/104299A1、WO 2003/104300A1、WO 2003/104301A1 和 DE 10331450A1 的二-和三丙烯酸酯; 记载于 DE 10331456A1 和 DE 10355401A1 的混合丙烯酸酯, 其除了丙烯酸酯基团以外, 还含有其他烯键式不饱和基团; 或记载于 DE 19543368A1、DE 19646484A1、WO 90/15830A1 和 WO2002/032962A2 的交联剂混合物。

[0054] 优选的交联剂 b) 是季戊四醇三烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷、亚甲基双甲基丙烯酰胺、15 重乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三烯丙基胺。

[0055] 极特别优选的交联剂 b) 是记载于, 例如 WO 2003/104301A1 的聚乙氧基化和 / 或聚丙氧基化甘油用丙烯酸或甲基丙烯酸酯化得到的二-或三丙烯酸酯。3 至 10 重乙氧基化甘油的二-和 / 或三丙烯酸酯特别有利。极特别优选的是 1 至 5 重乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油的二-或三丙烯酸酯。最优选 3 至 5 重乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油的三丙烯酸酯, 尤其是 3 重乙氧基化甘油的三丙烯酸酯。

[0056] 交联剂 b) 的用量优选 0.05 至 1.5 重量%, 更优选 0.1 至 1 重量%, 最优选 0.3 至 0.6 重量%, 各自基于单体 a) 计。随着交联剂的量增加, 离心保留能力 (CRC) 降低且 21.0g/cm² 压力下的吸收经过一个最大值。

[0057] 使用的引发剂 c) 可以是在聚合条件下产生自由基的所有化合物, 例如热引发剂、氧化还原引发剂、光引发剂。合适的氧化还原引发剂是过二硫酸钠 / 抗坏血酸、过氧化氢 / 抗坏血酸、过二硫酸钠 / 亚硫酸氢钠和过氧化氢 / 亚硫酸氢钠。优选的是使用热引发剂和氧化还原引发剂的混合物, 如过二硫酸钠 / 过氧化氢 / 抗坏血酸。然而, 使用的还原组分优选为 2-羟基-2-磺酰基乙酸二钠盐或 2-羟基-2-亚磺酰基乙酸二钠盐、2-羟基-2-磺酰基乙酸二钠盐和亚硫酸氢钠的混合物。这种混合物作为 **Brüggolite®** FF6 和 **Brüggolite®** FF7 (Brüggemann Chemicals; Heilbronn; Germany) 得到。

[0058] 能与带有酸基团的烯键式不饱和单体 a) 共聚的烯键式不饱和单体 d) 是, 例如, 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、二甲基氨基乙基丙烯酸酯、二甲基氨基丙基丙烯酸酯、二乙基氨基丙基丙烯酸酯、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯。

[0059] 使用的水溶性聚合物 e) 可以是聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉、淀粉衍生物、改性纤维素, 如甲基纤维素或羟乙基纤维素、明胶、聚乙二醇或聚丙烯酸, 优选淀粉、淀粉衍生物和改性纤维素。

[0060] 通常, 使用水性单体溶液。单体溶液的水含量优选 40 至 75 重量%, 更优选 45 至 70 重量%, 最优选 50 至 65 重量%。也可以使用单体悬浮液, 即含有过量单体 a) 例如丙烯酸钠的单体溶液。水含量若增加, 在随后干燥过程中能量需求增加, 水含量若降低, 就不足以去除聚合的热量。

[0061] 为达到最佳性能, 优选的阻聚剂需要溶解氧。因此单体溶液可在聚合前通过惰性化——即通入惰性气体, 优选氮气或二氧化碳——去除溶解氧。聚合前单体溶液的氧含量优选降低至小于 1 重量 ppm, 更优选小于 0.5 重量 ppm, 最优选小于 0.1 重量 ppm。

[0062] 在方法步骤 i) 中, 单体溶液或悬浮液被聚合。合适的反应器是, 例如, 捏合反应器或带式反应器。如 WO 2001/038402A1 所述, 在捏合机中, 在水性单体溶液或悬浮液的聚合中形成的聚合物凝胶通过例如反式旋转搅拌器轴被连续粉碎。在带上的聚合记载于, 例如, DE 3825366A1 和 US 6, 241, 928。在带式反应器中聚合形成聚合物凝胶, 其需在另一个方法步骤 ii) 中, 例如在挤出机或捏合机中被粉碎。

[0063] 为改善干燥性能, 得到的粉碎聚合物凝胶可再通过捏合机挤出。

[0064] 然而, 也可以使水性单体溶液形成液滴并在加热的载气流中聚合所得到的液滴。这使得聚合 i) 和干燥 ii) 的方法步骤结合在一起, 如 W02008/040715A2 和 W02008/052971A1 所记载。

[0065] 得到的聚合物凝胶的酸基团通常被部分中和。中和优选在单体阶段进行。一般通过作为水溶液或优选作为固体在中和剂中混合实现。中和度优选 25 至 95mol%, 更优选 30 至 80mol%, 最优选 40 至 75mol%, 为此可使用常规中和剂, 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。也可以使用铵盐替代碱金属盐。特别优选的碱金属是钠盐和钾盐, 但极特别优选的是氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠及其混合物。

[0066] 然而, 也可以在聚合后, 在聚合中形成聚合物凝胶的阶段进行中和。也可以在聚合前通过实际向单体溶液中加入部分中和剂中和最多达 40mol%, 优选 10 至 30mol% 且更优选 15 至 25mol% 的酸基团, 并仅在聚合后, 在聚合物凝胶阶段设定所需最终中和度。当聚合物凝胶在聚合后至少部分中和时, 聚合物凝胶优选机械粉碎, 例如通过挤出机, 在这种情况下, 中和剂可以被喷入、洒入或倒入并随后仔细混合。为此, 得到的凝胶物质为了均化可反复挤出。

[0067] 在方法步骤 iii) 中, 干燥得到的聚合物凝胶。干燥器不受任何限制。然而, 聚合物凝胶的干燥优选使用带式干燥器进行直到剩余水含量优选 0.5 至 15 重量%, 更优选 1 至 10 重量%, 最优选 2 至 8 重量%, 剩余水含量通过 EDANA 推荐试验方法 No. WSP 230.2-05 “Moisture Content” 测定。在剩余水含量过高的情况下, 干燥的聚合物凝胶具有非常低的玻璃态转化温度 T_g 且很难进一步处理。在剩余水含量过低的情况下, 干燥的聚合物凝胶太脆, 且在随后的粉碎步骤, 得到不必要的大量颗粒尺寸过小的聚合物颗粒(“细粉”)。干燥前凝胶的固体含量优选为 25 至 90 重量%, 更优选 35 至 70 重量%, 最优选 40 至 60 重量%。然而, 任选地, 也可以使用流化床干燥机或桨式干燥机用于干燥操作。

[0068] 在方法步骤 iv) 中, 干燥的聚合物凝胶被研磨并分级, 且用于研磨的设备一般是单级或多级轧制机(优选二级或三级轧制磨机)、销棒研磨机、锤式研磨机或振动研磨机。

[0069] 作为产品级分移除的聚合物颗粒的平均颗粒尺寸优选 200 μm , 更优选 250 至 600 μm , 极特别优选 300 至 500 μm 。产品级分的平均颗粒尺寸可通过 EDANA 推荐的试验方法 No. WSP 220.2-05 “Particle Size Distribution” 测定, 其中筛分级分的质量比例以累积形式作图且平均颗粒尺寸由图表确定。此处的平均颗粒尺寸是得到累积 50 重量% 的筛孔尺寸值。

[0070] 颗粒尺寸最小为 150 μm 的颗粒比例优选至少 90 重量%, 更优选至少 95 重量%, 最优选至少 98 重量%。

[0071] 颗粒尺寸太小的聚合物颗粒使渗透性(SFC)降低。因此过小聚合物颗粒(“细粉”)的比例应该很小。

[0072] 因此过小的聚合物颗粒一般被移除并再循环至该方法中。优选在聚合之前、期间或之后即在干燥聚合物凝胶前立即进行。过小的聚合物颗粒在再循环之前或期间可用水和/或水性表面活性剂润湿。

[0073] 也可以在后面的方法步骤中移除过小聚合物颗粒,例如在表面后交联后或另一个涂敷步骤后。这种情况下,再循环的过小聚合物颗粒以另一种方式表面后交联或涂敷,例如用气相二氧化硅。

[0074] 当捏合反应器用于聚合时,过小聚合物颗粒优选在聚合的最后三分之一期间加入。

[0075] 当过小聚合物颗粒在非常早的阶段加入,例如实际加入单体溶液中,这将降低得到的吸水性聚合物颗粒的离心保留能力(CRC)。然而,其可通过,例如调节交联剂b)的使用量弥补。

[0076] 当过小聚合物颗粒在非常晚的阶段中加入——例如直到在聚合反应器下游连接的设备,例如挤出机中——时,过小聚合物颗粒难以纳入得到的聚合物凝胶中。然而,不充分纳入的过小聚合物颗粒在研磨过程中再次从干燥的聚合物凝胶中分离,因此在分级过程中被再次移除从而增加了待再循环的过小聚合物颗粒的量。

[0077] 颗粒尺寸最大 850 μm 的颗粒的比例优选至少 90 重量%,更优选至少 95 重量%,最优选至少 98 重量%。

[0078] 颗粒尺寸最大 600 μm 的颗粒的比例优选至少 90 重量%,更优选至少 95 重量%,最优选至少 98 重量%。

[0079] 具有太大颗粒尺寸的聚合物颗粒使溶胀率降低。因此过大聚合物颗粒的比例同样应该很小。

[0080] 因此过大聚合物颗粒一般被移除并再循环至干燥聚合物凝胶的研磨中。

[0081] 为改善性能,聚合物颗粒在另一个方法步骤v)中热表面后交联。合适的表面后交联剂是含有能与聚合物颗粒的至少两个羧酸酯基团形成共价键的基团的化合物。合适的化合物是,例如,记载于 EP 0083022A2、EP 0543303A1 和 EP 0937736A2 的多官能胺、多官能酰胺胺、多官能环氧化物、记载于 DE 3314019A1、DE 3523617A1 和 EP 0450922A2 的二-或多官能醇、或记载于 DE 10204938A1 和 US 6,239,230 的 β -羟烷基酰胺。

[0082] 其他记载的作为合适表面后交联剂的是 DE 4020780C1 中的环状碳酸酯、DE 19807502A1 中的 2-噁唑烷酮及其衍生物如 2-羟乙基-2-噁唑烷酮、DE 19807992C1 中的双-和多-2-噁唑烷酮类、DE 19854573A1 的 2-氧代四氢-1,3-噁嗪及其衍生物、DE 19854574A1 中的 N-酰基-2-噁唑烷酮类、DE 10204937A1 中的环状脲、DE 10334584A1 中的双环酰胺缩醛、EP 1199327A2 中的氧杂环丁烷和环状脲以及 W02003/031482A1 中的吗啉-2,3-二酮及其衍生物。

[0083] 优选的表面后交联剂是碳酸乙烯酯、乙二醇二缩水甘油醚、聚酰胺与表氯醇的反应产物、以及丙二醇与 1,4-丁二醇的混合物。

[0084] 极特别优选的表面后交联剂是 2-羟乙基噁唑烷-2-酮、噁唑烷-2-酮、和 1,3-丙二醇。

[0085] 此外,如 DE 3713601A1 所记载的,也可以使用含有额外的可聚合烯键式不饱和基团的表面后交联剂。

[0086] 表面后交联剂的用量优选 0.001 至 2 重量%，更优选 0.02 至 1 重量%，最优选 0.05 至 0.2 重量%，各自基于聚合物颗粒计。

[0087] 在本发明的一个优选实施方案中，在表面后交联之前、期间或之后除表面活性剂以外可向颗粒表面施用多价阳离子。

[0088] 可在本发明的方法中使用的多价阳离子是，例如，二价阳离子如锌、镁、钙、铁和锶的阳离子；三价阳离子如铝、铁、铬、稀土和锰的阳离子；四价阳离子如钛和锆的阳离子。可能的抗衡离子是氯离子、溴离子、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、碳酸氢根、硝酸根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根和羧酸根，如乙酸根和乳酸根。优选硫酸铝和乳酸铝。除金属盐以外，也可以使用多胺作为多价阳离子。

[0089] 多价阳离子的用量是，例如 0.001 至 1.5 重量%，优选 0.005 至 1 重量%，更优选 0.02 至 0.8 重量%，各自基于聚合物颗粒计。

[0090] 表面后交联一般以这种方式进行，即表面后交联剂的溶液被喷涂至干燥的聚合物颗粒。喷涂后，经表面后交联剂涂敷的聚合物颗粒进行热干燥，且表面后交联反应可在干燥前或期间发生。

[0091] 表面后交联剂溶液的喷雾施用优选在配有运动的混合工具的混合器中，如螺杆式混合器、盘式混合器和桨式混合器中进行。特别优选的是水平混合器如桨式混合器，极特别优选的是立式混合器。水平混合器与立式混合器的区别在于混合轴的位置，即水平混合器具有水平安装的混合轴而立式混合器具有垂直安装的混合轴。合适的混合器是，例如水平 **Pflugschar®** 混合器 (Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH; Paderborn; Germany)、Vrieco-Nauta 连续混合器 (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; the Netherlands)、Processall Mixmill 混合器 (Processall Incorporated; Cincinnati; US) 和 Schugi **Flexomix®** (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; the Netherlands)。然而，也可以在流化床中喷涂表面后交联剂溶液。

[0092] 表面后交联剂一般以水溶液的形式使用。非水溶剂的含量和 / 或溶剂的总量可用于调节表面后交联剂在聚合物颗粒中的渗透深度。

[0093] 当仅有水被用作溶剂时，可有利地加入表面活性剂。其改善润湿性能并降低结块趋势。然而，优选的是使用溶剂混合物，例如异丙醇 / 水，1,3-丙二醇 / 和丙二醇 / 水。其中混合比以质量计优选为 20 : 80 至 40 : 60。

[0094] 热表面后交联优选在接触式干燥器中进行，更优选桨式干燥器，最优选盘式干燥器。合适的干燥器是，例如 Hosokawa **Bepex®** 水平桨式干燥器 (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Germany)、Hosokawa **Bepex®** 盘式干燥器 (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Germany) 和 Nara 桨式干燥器 (NARA Machinery Europe; Frechen; Germany)。此外，也可以使用流化床干燥器。

[0095] 热表面后交联可在混合器自身中通过加热夹套或吹进暖空气进行。同样合适的是使用一个下游干燥器，例如柜式干燥机、旋转管式炉或可加热的螺杆。特别有利的是在流化床干燥器中混合和干燥。

[0096] 优选的表面后交联温度范围是 100 至 250℃，优选 120 至 220℃，更优选 130 至 210℃，最优选 150 至 200℃。在反应混合器或干燥器中在该温度下优选的停留时间至少 10 分钟，更优选至少 20 分钟，最优选至少 30 分钟，且一般最长 60 分钟。

[0097] 随后,表面后交联的聚合物颗粒可再次分级,移除过小和 / 或过大的聚合物颗粒并将其再循环至该方法中。

[0098] 为进一步改善性能,表面后交联的聚合物颗粒可被涂敷或再润湿。

[0099] 再润湿优选在 30 至 80℃,更优选 35 至 70℃且最优选 40 至 60℃下进行。在过低温度下,吸水性聚合物颗粒易于结块,且在较高温度下,水已经显著蒸发。用于再润湿的水量优选 1 至 10 重量%,更优选 2 至 8 重量%且最优选 3 至 5 重量%。再润湿提高了聚合物颗粒的机械稳定性且降低其带静电的倾向。

[0100] 用于改善溶胀率和渗透性(SFC)的合适涂料是,例如,无机惰性物质,如不溶于水的金属盐、有机聚合物、阳离子聚合物和二-或多价金属阳离子。用于粉尘粘固的合适涂料是,例如多元醇。用于消除聚合物颗粒不需要的结块倾向的合适涂料是,例如气相二氧化硅,如 **Aerosil® 200**;和表面活性剂,如 **Span® 20**。

[0101] 本发明进一步提供通过本发明的方法得到的吸水性聚合物颗粒。

[0102] 本发明进一步提供吸水性聚合物颗粒,包括

[0103] a')至少一种聚合的含有酸基团且可被至少部分中和的烯键式不饱和单体 a),

[0104] b')至少一种聚合的交联剂 b),

[0105] c')任选地一种或多种能与 a)中提到的单体共聚的烯键式不饱和单体 d)以及

[0106] d')任选地一种或多种水溶性聚合物 e),

[0107] 所述吸水性聚合物颗粒含有至少一种脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物,可以上文提到的用量使用上述的脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物。

[0108] 在一个优选实施方案中,本发明的聚合物颗粒被至少一种脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物涂敷。

[0109] 涂敷包括将脂肪醛或其与脂肪醇、脂肪胺、氨水、次磷酸盐或亚磷酸盐的反应产物与,例如步骤 i)之后的聚合物凝胶混合,优选与步骤 iv)之后以及步骤 v)之前、期间或之后的聚合物颗粒混合,由此在吸水性聚合物颗粒中产生浓度梯度。

[0110] 本发明的吸水性聚合物颗粒可额外包括亚硫酸盐或被亚硫酸盐涂敷,可以上文提到的用量使用上文提到的亚硫酸盐。

[0111] 通过本发明的方法制备的吸水性聚合物颗粒的离心保留能力(CRC)一般至少 15g/g,优选至少 20g/g,有利地至少 22g/g,更优选至少 24g/g,最优选至少 26g/g。吸水性聚合物颗粒的离心保留能力(CRC)一般小于 60g/g。离心保留能力(CRC)通过 EDANA 推荐的试验方法 No. WSP 241.2-05 "Centrifuge Retention Capacity"测定。

[0112] 通过本发明的方法制备的吸水性聚合物颗粒在 49.2g/cm²压力下的吸收一般为至少 15g/g,优选至少 20g/g,有利地至少 22g/g,更优选至少 24g/g,最优选至少 26g/g。吸水性聚合物颗粒在 49.2g/cm²压力下的吸收一般小于 35g/g。49.2g/cm²压力下的吸收以类似于 EDANA 推荐的试验方法 No. WSP 242.2-05 "Absorption under Pressure"的方式测定,除了设定压力为 49.2g/cm²代替 21.0g/cm²。

[0113] 本发明进一步提供含有本发明的吸水性聚合物颗粒的卫生用品,尤其是用于女性卫生的卫生用品,用于轻微和严重失禁的卫生用品或小动物褥草。

[0114] 卫生用品一般包括不透水的背衬、透水的上部以及中间由本发明的吸水性聚合物

颗粒和纤维(优选纤维素)组成的吸收芯。本发明的吸水性聚合物颗粒在吸收芯中的比例优选 20 至 100 重量%,更优选 50 至 100 重量%。

[0115] 吸水性聚合物颗粒以下文记载的测试方法测试。

[0116] 指定的标准测试方法“WSP”记载于“Standard Test Methods for the Nonwovens Industry”,2005 版,由“Worldwide Strategic Partners”EDANA (Avenue Eugène Plasky 157, 1030Brussels, Belgium, www.edana.org) 和 INDA(1100Crescent Green, Cary, NC 27518, U. S. A., www.inda.org) 共同出版。该出版物可由 EDANA 和 INDA 获得。

[0117] 方法:

[0118] 如无相反说明,测量应该在 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的环境温度和 $50 \pm 10\%$ 的相对空气湿度下进行。在测量前将吸水性聚合物颗粒充分混合。

[0119] 离心保留能力

[0120] 离心保留能力(CRC)通过 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP241. 2-05 “Centrifuge Retention Capacity”测定。

[0121] $49.2\text{g}/\text{cm}^2$ 压力下的吸收

[0122] $49.2\text{g}/\text{cm}^2$ (AUL0.7psi) 压力下的吸收以类似于 EDANA 推荐的试验方法 No. WSP 242. 2-05 “Absorption under Pressure”的方式测定,其中设定压力为 $49.2\text{g}/\text{cm}^2$ (AUL0.7psi) 代替 $21.0\text{g}/\text{cm}^2$ (AUL0.3psi)。

[0123] 盐水导流率

[0124] 如 EP 0640330A1 所记载的,测定了 0.3psi (2070Pa)压力下溶胀凝胶层的盐水导流率(SFC)作为吸水性聚合物颗粒的溶胀凝胶层的凝胶层渗透性,记载于上述专利申请第 19 页和图 8 中的设备被改造为不使用玻璃料(glass frit)(40),活塞(39)由与气缸(37)相同的聚合物材料组成且现在含有在整个接触区域上均匀分布的相同尺寸的 21 个孔。测量的过程和评价方法仍然与 EP 0640330A1 相同。自动监测流量。

[0125] 盐水导流率(SFC)计算如下:

[0126] $\text{SFC}[\text{cm}^3\text{s}/\text{g}] = (\text{Fg}(t=0) \times \text{L0}) / (\text{d} \times \text{A} \times \text{WP})$

[0127] 其中 $\text{Fg}(t=0)$ 是 NaCl 溶液的流量(以 g/s 计),其采用对流量测定 $\text{Fg}(t)$ 数据的线性回归分析通过外推至 $t=0$ 得到, L0 是凝胶层的厚度(以 cm 计), d 是 NaCl 溶液的密度(以 g/cm^3 计), A 是凝胶层的面积(以 cm^2 计)且 WP 是在凝胶层上的流体静压(以 dyn/cm^2 计)。

[0128] 凝胶床渗透性

[0129] 如 US 2005/02567575 ([0061] 和 [0075] 段)所述,测定了压力 0.3psi (2070Pa)下溶胀凝胶层的凝胶床渗透性(GBP),作为吸水性聚合物颗粒的溶胀凝胶层的凝胶床渗透性。

[0130] CIE 色号(L, a, b)

[0131] 色彩分析根据 CIELAB 方法(Hunterlab, 卷 8, 1996, 第 7 册, 第 1 至 4 页)用一个“LabScan XE S/N LX17309”色度计(HunterLab, Reston, US)进行。该方法通过一个三维体系的坐标 L、a 和 b 描述色彩。L 指代亮度,其中 $L=0$ 意味着黑色, $L=100$ 是白色。a 和 b 的值指示颜色分别在红/绿和黄/蓝色轴的位置,其中 +a 代表红, -a 代表绿, +b 代表黄且 -b 代表蓝。HC60 值通过公式 $\text{HC60} = L - 3b$ 计算。

[0132] 色彩测量方法为根据 DIN 5033-6 的三区域法。

[0133] 老化试验

[0134] 测量 1 (初始色彩): 内径 9cm 的塑料盘填满超吸收性颗粒, 随后用刀片将超出边缘的颗粒刮平, 测定 CIE 色号和 HC60 值。

[0135] 测量 2 (老化后) 内径 9cm 的塑料盘填满超吸收性颗粒, 随后用刀片将超出边缘的颗粒刮平。随后将该盘处于开放状态放入加热至 60℃ 且恒定相对空气湿度为 86% 的气温控制箱。21 天过去后, 将盘取出。冷却至室温后, 再次测定 CIE 色号和 HC60 值。

实施例

[0136] 实施例 1

[0137] 在 23℃ 下在轴速度为 250 转每分钟的 **Pflugschar®** M5 混合器 (Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH; Paderborn; Germany) 中通过双物质喷嘴对 **HySorb®** B 7055 (BASF SE; Ludwigshafen; Germany) 涂敷 0.1 重量 % 的一种 10 重量 % 的乙醛酸钠在去离子水中的溶液。喷涂施用后以轴速度为 80 转每分钟再混合 15 分钟。得到的产品筛分至颗粒尺寸小于 850 μm 。

[0138] 实施例 2

[0139] 在 23℃ 下在轴速度为 250 转每分钟的 **Pflugschar®** M5 混合器 (Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH; Paderborn; Germany) 中通过双物质喷嘴对 **HySorb®** B 7055 (BASF SE; Ludwigshafen; Germany) 涂敷 1 重量 % 的一种 10 重量 % 的乙醛酸在去离子水中的溶液。喷涂施用后以轴速度为 80 转每分钟再混合 15 分钟。得到的产品筛分至颗粒尺寸小于 850 μm 。

[0140] 实施例 3

[0141] 在 23℃ 下在轴速度为 250 转每分钟的 **Pflugschar®** M5 混合器 (Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH; Paderborn; Germany) 中通过双物质喷嘴对 **HySorb®** B 7055 (BASF SE; Ludwigshafen; Germany) 涂敷 2 重量 % 的一种由 5 重量 % 的 2,5-二羟基-1,4-二氧杂环己烷、70 重量 % 的去离子水和 25 重量 % 的异丙醇形成的混合物。喷涂施用后以轴速度为 80 转每分钟再混合 15 分钟。得到的产品在真空干燥箱中于 80℃ 和 250 毫巴下干燥 60 分钟并筛分至颗粒尺寸小于 850 μm 。

[0142] 实施例 4

[0143] 在 23℃ 下于轴速度为 250 转每分钟的 **Pflugschar®** M5 混合器 (Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH; Paderborn; Germany) 中通过双物质喷嘴对 **HySorb®** B 7055 (BASF SE; Ludwigshafen; Germany) 涂敷 2 重量 % 的一种由 5 重量 % 的 3,6-二羟基-1,4-二氧杂环己烷-2,5-二甲醇、60 重量 % 的去离子水和 35 重量 % 的乙醇形成的混合物。喷涂施用后以轴速度为 80 转每分钟再混合 15 分钟。得到的产品在真空干燥箱中于 80℃ 和 250 毫巴下干燥 60 分钟并筛分至颗粒尺寸小于 850 μm 。

[0144] 实施例 5

[0145] 在 23℃ 下于轴速度为 250 转每分钟的 **Pflugschar®** M5 混合器 (Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH; Paderborn; Germany) 中通过双物质喷嘴对 **HySorb®** B 7055 (BASF SE; Ludwigshafen; Germany) 涂敷 1.0 重量 % 的一种 10 重量 % 的六亚甲基四胺在去离子水

中的溶液。喷涂应用后以轴速度为 80 转每分钟再混合 15 分钟。得到的产品筛分至颗粒尺寸小于 850 μm 。

[0146] 实施例 1 至 5 中涂敷的吸水性聚合物颗粒进行老化试验。结果汇总在表 1 中。实施例显示本发明的吸水性聚合物颗粒老化后明显着色更轻且变色更少。

[0147] 实施例 1 至 5 使用的 **HySorb® B 7055** 类型的吸水性聚合物颗粒具有 CIE 色号为 $L=93.4$ 、 $a=3.7$ 和 $b=4.8$ ，且 HC60 值为 79.1。**HySorb® B 7055** 是市售的经表面后交联的吸水性聚合物颗粒。

[0148] 表 1：表面后交联后加入

[0149]

	L	a	b	HC 60
HySorb® B 7055	64.8	4.8	17.8	11.5
实施例1	82.1	1.2	11.1	48.8
实施例2	82.6	0.9	10.8	50.2
实施例3	79.6	1.4	11.6	44.8
实施例4	80.2	1.3	11.9	44.5
实施例5	78.4	1.7	12.1	42.1

[0150] 实施例 6：吸水性聚合物颗粒的制备

[0151] 首先向 2 升不锈钢烧杯中加入 326.7g 50 重量%的氢氧化钠溶液和 675g 冷冻去离子水。搅拌时加入 392.0g 丙烯酸，在该过程中调整加入速度从而使温度不超过 35℃。随后搅拌时用冷却浴将混合物冷却。一旦混合物的温度降至 20℃，加入 1.08g 三重乙氧基化的甘油三丙烯酸酯、0.041g 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮 (**DAROCUR® 1173**; Ciba Specialty Chemicals Inc.; Basle; Switzerland) 和 0.014g 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮 (**IRGACURE® 651**; Ciba Specialty Chemicals Inc.; Basle; Switzerland)。继续冷却且当达到 15℃时，通过玻璃料通入氮气除去混合物中的氧气。当达到 0℃时，加入 0.51g 过硫酸钠(溶于 5ml 去离子水中)和 0.2g 30 重量%过氧化氢溶液(溶于 6ml 去离子水中)，并将单体溶液转移至玻璃皿。玻璃皿的尺寸使得单体溶液层厚度为 5cm。随后，加入溶于 5ml 去离子水中的 0.047g 由 2-羟基-2-亚磺酰基乙酸钠盐、2-羟基-2-磺酰基乙酸二钠盐和亚硫酸氢钠形成的混合物 (**Brüggolite® FF6**; Brüggemann Chemicals, ; Heilbronn; Germany)，用玻璃棒简短地搅拌单体溶液。将含有单体溶液的玻璃皿置于 UV 灯下 (UV 强度 = 25mW/cm²)，在该过程中聚合开始。16 分钟后，得到的聚合物凝胶用具有 6mm 打孔板的商用绞肉机挤出三次，并在 160℃的鼓风干箱中干燥 1 小时。随后将干燥的聚合物凝胶磨碎并筛分至颗粒尺寸为 150 至 850 μm 。

[0152] 为进行表面后交联，将该基础聚合物在 23℃下于轴速度为 450 转每分钟的配有加热套的 **Pflugschar® M5** 混合器 (Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH; Paderborn; Germany) 中通过双物质喷嘴用一种 0.10 重量%的乙二醇二缩水甘油醚 (**Denacol® EX-810**; Nagase Chemtex Corporation; Osaka; Japan)、1.50 重量%的 1,2-丙二醇、2.8 重量%的去离子水和 0.4 重量%的硫酸铝水溶液(浓度为 26.8 重量%)的混合物

涂敷,各自基于基础聚合物计。

[0153] 喷涂施用后,产物温度升高至 150℃且反应混合物在该温度下且轴速度为 80 转每分钟下保持 60 分钟。得到的产物再次冷却至环境温度并筛分。将表面后交联吸水性聚合物颗粒筛分至颗粒尺寸为 150 μm 至 850 μm 且具有如下性能:

[0154] CRC =31.6g/g

[0155] AUL0.7psi =22.9g/g

[0156] SFC = $25 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$

[0157] GBP =15 达西 (darcies)

[0158] 得到的吸水性聚合物颗粒 CIE 色号为 L=88.7、a=-0.4 和 b=9.0,且 HC60 值为 61.7。

[0159] 实施例 7

[0160] 过程如实施例 6。在聚合物凝胶挤出前,加入 0.20g 乙醛酸。

[0161] 实施例 8

[0162] 过程如实施例 6。在聚合物凝胶挤出前,加入 0.30g 乙醛酸钾。

[0163] 实施例 9

[0164] 过程如实施例 6。在聚合物凝胶挤出前,加入 1.2g 甘油醛。

[0165] 实施例 6 至 9 中制备的吸水性聚合物颗粒进行老化试验。结果汇总在表 2 中。实施例说明在老化过程中即使少量的醛也能稳定本发明的吸水性聚合物颗粒,使其抵抗老化过程中变色。

[0166] 表 2:聚合后加入

[0167]

	L	a	b	HC 60
实施例 6 (对比)	68.1	3.0	13.2	28.5
实施例 7	81.5	1.4	11.2	47.9
实施例 8	82.4	0.8	10.4	51.2
实施例 9	79.7	1.3	11.0	46.7

[0168] 实施例 10:吸水性聚合物颗粒的制备

[0169] 将 14.3kg 丙烯酸钠水溶液(浓度为 37.5 重量 %)、1.4kg 丙烯酸和 350g 去离子水与 8.5g 三重乙氧基化甘油三丙烯酸酯混合。将该溶液在充满氮气气氛的加热的液滴化塔 (dropletizing tower) (180℃,高 12m,直径 2m,气体直流速度 0.1m/s,液滴化器 (dropletizer) 直径 40mm,内高 2mm 且液滴化板含有 60 个孔,每个直径 200 μm)中以计量速率 32kg/h 液滴化。溶液的温度为 25℃。恰在液滴化器的上游,单体溶液通过静态混合器与两种引发剂溶液混合。使用的引发剂 1 是 3 重量 % 的 2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐的去离子水溶液,使用的引发剂 2 是 6.1 重量 % 的过二硫酸钠的去离子水溶液。引发剂溶液 1 的计量速率为 0.932kg/h 且引发剂溶液 2 的计量速率为 0.629kg/h。为了移除形成的任何聚集体,将得到的聚合物颗粒筛分至颗粒尺寸 150 至 850 μm,且具有如下性能:

[0170] CRC =30.4g/g

[0171] AUL0.7psi =22.9g/g

[0172] SFC $=24 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$

[0173] GBP =8 达西

[0174] 得到的吸水性聚合物颗粒 CIE 色号为 L=93.1、a=0.5 和 b=3.2, 且 HC60 值为 83.5。

[0175] 实施例 11: 吸水性聚合物颗粒的制备

[0176] 将 14.3kg 丙烯酸钠水溶液(浓度为 37.5 重量 %)、1.4kg 丙烯酸和 350g 去离子水与 8.5g 三重乙氧基化甘油三丙烯酸酯混合。将该溶液在充满氮气气氛的加热的液滴化塔(180℃, 高 12m, 直径 2m, 气体直流速度 0.1m/s, 液滴化器直径 40mm, 内高 2mm 且液滴化板含有 60 个孔, 每个直径 200 μm) 中以计量速率 32kg/h 液滴化。溶液的温度为 25℃。恰在液滴化器的上游, 单体溶液通过静态混合器与三种引发剂溶液混合。使用的引发剂 1 是 3 重量 % 的 2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐的去离子水溶液, 使用的引发剂 2 是 6.1 重量 % 的过二硫酸钠的去离子水溶液, 使用的引发剂 3 是 3 重量 % 的 2-羟基-2-磺酰基乙酸二钠盐的去离子水溶液。引发剂溶液 1 的计量速率为 0.548kg/h, 引发剂溶液 2 的计量速率为 0.449kg/h 且引发剂溶液 3 的计量速率为 0.183kg/h。为了移除形成的任何聚集体, 将得到的聚合物颗粒筛分至颗粒尺寸 150 至 850 μm , 且具有如下性能:

[0177] CRC =31.8g/g

[0178] AUL0.7psi =22.5g/g

[0179] SFC $=19 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$

[0180] GBP =7 达西

[0181] 得到的吸水性聚合物颗粒 CIE 色号为 L=93.6、a=0.4 和 b=2.7, 且 HC60 值为 85.5。

[0182] 实施例 12

[0183] 在 23℃ 下于轴速度为 250 转每分钟的 **Pflugschar®** M5 混合器(Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH;Paderborn;Germany) 中通过双物质喷嘴对实施例 10 得到的 1000g 吸水性聚合物颗粒同时用 1.5g 乙醛酸钠溶于 15g 去离子水中的溶液和 1.9g 亚硫酸氢钠溶于 15g 去离子水的溶液涂敷。喷涂施用后以轴速度为 80 转每分钟再混合 15 分钟。得到的产物筛分至颗粒尺寸小于 850 μm 。

[0184] 实施例 13

[0185] 在 23℃ 下于轴速度为 250 转每分钟的 **Pflugschar®** M5 混合器(Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH;Paderborn;Germany) 中通过双物质喷嘴对实施例 10 得到的 1000g 吸水性聚合物颗粒同时用 1.5g 乙醛酸钠溶于 15g 去离子水中的溶液和 4.5g 亚硫酸氢钠溶于 20g 去离子水中的溶液涂敷。喷涂施用后以轴速度为 80 转每分钟再混合 15 分钟。得到的产物筛分至颗粒尺寸小于 850 μm 。

[0186] 实施例 14

[0187] 在 23℃ 下于轴速度为 250 转每分钟的 **Pflugschar®** M5 混合器(Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH;Paderborn;Germany) 中通过双物质喷嘴对实施例 10 得到的 1000g 吸水性聚合物颗粒同时用 1.5g 乙醛酸钠溶于 15g 去离子水中的溶液和 0.8g 亚硫酸氢钠溶于 10g 去离子水中的溶液涂敷。喷涂施用后以轴速度为 80 转每分钟再混合 15 分钟。得到的产物筛分至颗粒尺寸小于 850 μm 。

[0188] 实施例 15

[0189] 在 23℃ 下于轴速度为 80 转每分钟的 **Pflugschar®** M5 混合器(Gebr. **Lödige**

Maschinenbau GmbH;Paderborn;Germany) 中将由实施例 11 得到的 1000g 吸水性聚合物颗粒与 1.5g 疏水的沉淀二氧化硅(**Sipernat®** D-17;Evonik Degussa GmbH;Frankfurt am Main;Germany) 混合。混合 5 分钟后,将轴速度提高至 250 转每分钟,通过双物质喷嘴施用 0.4g 乙醛酸溶于 20g 去离子水中的溶液。喷涂施用后以轴速度为 80 转每分钟再混合 15 分钟。得到的产物筛分至颗粒尺寸小于 850 μm 。

[0190] 实施例 10 至 15 中制备的吸水性聚合物颗粒进行老化试验。结果汇总在表 3 中。实施例说明老化后本发明的吸水性聚合物颗粒明显着色较浅且变色较少。

[0191] 表 3:干燥后加入

[0192]

	L	a	b	HC 60
实施例10 (对比)	70.4	3.9	18.5	14.9
实施例11 (对比)	75.2	2.8	14.0	33.2
实施例12	79.6	1.2	11.9	43.9
实施例13	80.2	1.4	11.6	45.4
实施例14	80.0	1.3	11.9	44.3
实施例15	85.7	0.4	8.7	59.6

[0193] 实施例 16:吸水性聚合物颗粒的制备

[0194] 首先向容积 5L 的配有加热 / 冷却套的 **Pflugschar®** VT 5R-MK 桨式干燥机 (Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH;Paderborn;Germany) 中加入 459g 去离子水、213.9g 丙烯酸、1924.9g 丙烯酸钠水溶液 (浓度为 37.3 重量 %) 和 2.52g 三重乙氧基化甘油三丙烯酸酯,并通过鼓入氮气 20 分钟进行惰性化处理。反应器的轴以 96 转每分钟持续旋转。反应混合物由外部冷却以使随后引发剂的加入在大约 20°C 下进行。最后,在搅拌时快速连续地向 **Pflugschar®** 桨式干燥机加入 2.139g 过硫酸钠 (溶于 12.12g 去离子水中)、0.046g 抗坏血酸 (溶于 9.12g 去离子水中) 和 0.127g 30 重量 % 的过氧化氢水溶液 (用 1.15g 去离子水稀释)。反应快速开始,当内部温度到达 30°C 时,为了使反应在极充分绝热条件下进行至结束,用载热介质在 80°C 下加热夹套。当达到最高温度,混合物被再次冷却 (冷却液为 -12°C),从而使形成的聚合物凝胶被冷却至低于 50°C 并随后排出。聚合物凝胶随后在 160°C 的鼓风干箱中干燥 1 小时。随后将干燥的聚合物凝胶磨碎并筛分至颗粒尺寸为 150 至 710 μm 。

[0195] 为进行表面后交联,将该基础聚合物在 23°C 下于轴速度为 450 转每分钟的配有加热套的 **Pflugschar®** M5 混合器 (Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH;Paderborn;Germany) 中通过双物质喷嘴用 0.125 重量 % 的 N-(2-羟乙基)-2-噁唑烷酮、1.5 重量 % 的去离子水、1.5 重量 % 的 1,3-丙二醇、0.003 重量 % 的山梨坦单椰油酸酯 (**Span®** 20) 和 2.8 重量 % 的乳酸铝水溶液 (浓度为 25 重量 %) 的混合物涂敷,各自基于基础聚合物计。喷涂施用后,产物温度升高至 175°C 且反应混合物在该温度下且轴速度为 80 转每分钟下保持 80 分钟。得到的产物再次冷却至环境温度并筛分。将表面后交联吸水性聚合物颗粒筛分至颗粒尺寸为 150 μm 至 710 μm 。

[0196] 得到的吸水性聚合物颗粒 CIE 色号为 L=92.2、a=-0.4 和 b=6.5,且 HC60 值为 72.2。

[0197] 实施例 17

[0198] 过程如实施例 16。在聚合前,首先向**Pflugschar®**桨式干燥机中加入 1.2g 2, 2-二甲氧基乙酸钠。

[0199] 实施例 18

[0200] 过程如实施例 16。基础聚合物额外用 0.10 重量 % 的乙醛酸涂敷,基于基础聚合物计。

[0201] 实施例 19

[0202] 过程如实施例 16。基础聚合物额外用 0.15 重量 % 的乙醛酸钠涂敷,基于基础聚合物计。

[0203] 实施例 20

[0204] 在 23℃ 下于轴速度为 250 转每分钟的**Pflugschar®** M5 混合器(Gebr. **Lödige Maschinenbau GmbH**;Paderborn;Germany)中通过双物质喷嘴,将实施例 16 中制备的聚合物用 1.5 重量 % 的一种 10 重量 % 的 2-羟基-2-膦酰基乙酸的去离子水溶液涂敷。喷涂施用后以轴速度为 80 转每分钟再混合 15 分钟。得到的产物筛分至颗粒尺寸小于 850 μm 。

[0205] 对实施例 16 至 20 中制备的吸水性聚合物颗粒进行老化试验。结果汇总在表 4 和 5 中。实施例说明老化后本发明的吸水性聚合物颗粒明显着色较浅且变色较少,而吸收性能没有受损。

[0206] 表 4 :吸收性能

[0207]

	CRC	AUL0.7psi	SFC	GBP
	[g/g]	[g/g]	[10⁻⁷ cm³/s/g]	[达西]
实施例 16 (对比)	28.7	23.9	125	15
实施例 17	29.2	23.3	110	14
实施例 18	28.9	23.5	123	16
实施例 19	28.5	24.1	129	14
实施例 20	28.4	23.8	116	17

[0208] 表 5 :聚合前加入或热表面后交联之前或之后加入

[0209]

	L	a	b	HC 60
实施例 16 (对比)	65.1	4.9	17.3	13.2
实施例 17	79.7	2.1	12.1	43.4
实施例 18	81.4	1.0	11.4	47.2
实施例 19	82.3	0.9	10.2	51.7
实施例 20	82.0	1.2	10.8	49.6