



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101407638 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 200810171475. 1

(22) 申请日 2008. 09. 24

(30) 优先权数据

102007045724. 5 2007. 09. 24 DE

(73) 专利权人 赢创施拉克豪森有限公司

地址 德国克雷菲尔德

(72) 发明人 F·弗诺 L·瓦特布莱德

A·伊斯蒙德 H·施密特 M·汉

J·哈伦

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 黄革生

(51) Int. Cl.

C08L 101/14(2006. 01)

C08K 5/13(2006. 01)

C08K 5/1545(2006. 01)

C08J 3/24(2006. 01)

A61L 15/22(2006. 01)

A61L 15/60(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 01/30748 A1, 2001. 05. 03, 摘要, 权利要求 1-8.

CN 1268528 A, 2000. 10. 04, 权利要求 1-11.

US 5045322 A, 1991. 09. 03, 说明书第 4 栏第 20 行 - 第 8 栏第 2 行.

审查员 孙捷

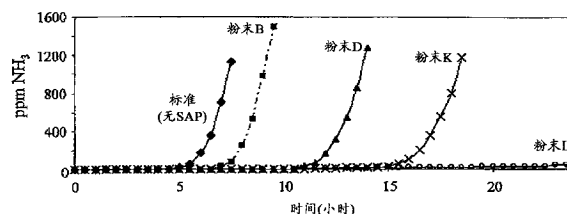
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于气味控制的含有单宁的超吸收剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种吸水性组合物, 该吸水性组合物含有吸水性聚合物结构, 其表面含有至少一种单宁部分, 其数均分子量由在此所述的测试方法确定至少为 1, 000g/mol、其重均分子量由在此所述的测试方法确定至少为 1, 000g/mol, 或可水解单宁。本发明还涉及一种吸水性组合物的制备方法、由该方法所获得的吸水性组合物、一种复合物、一种复合物的制备方法、由该方法所获得的复合物、一种化学产品如卫生用品、一种吸水性组合物或复合物的应用以及一种单宁部分的应用。



1. 一种吸水性组合物,其包含吸水性聚合物结构,在其表面具有至少一种单宁部分,其数均分子量,由 MALDI-TOF MS 确定,至少为 1,000g/mol。
2. 一种吸水性组合物,其包含吸水性聚合物结构,在其表面具有至少一种单宁部分,其重均分子量,由 MALDI-TOF MS 确定,至少为 1,000g/mol。
3. 一种吸水性组合物,其包含吸水性聚合物结构,在其表面具有至少一种含有可水解鞣单宁的单宁部分。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的吸水性组合物,其中单宁部分含有可水解鞣单宁。
5. 如权利要求 3 所述的吸水性组合物,其中可水解鞣单宁的重均分子量,由 MALDI-TOF MS 或直相 HPLC 确定,至少为 1,000g/mol,或其数均分子量,由 MALDI-TOF MS 或直相 HPLC 确定,至少为 1,000g/mol。
6. 如权利要求 1 所述的吸水性组合物,其中单宁部分的分子量分布,由 MALDI-TOF MS 确定,小于 5。
7. 如权利要求 1 所述的吸水性组合物,其中单宁源自 β -1,2,3,4,6-五鞣酰基-O-D-葡萄糖,而且其中至少一个与碳水化合物核心连接的鞣酸分子中的至少一个 OH 基团通过酯键与另一鞣酸分子连接。
8. 如权利要求 7 所述的吸水性组合物,其中吸水性组合物中的至少 30% 的单宁的平均分子量超过 940g/mol。
9. 如权利要求 1 所述的吸水性组合物,其中吸水性聚合物结构基于部分中和、交联的聚丙烯酸盐。
10. 如权利要求 1 所述的吸水性组合物,其中吸水性聚合物结构具有内部区域和围绕内部区域的外部区域,外部区域的交联度比内部区域高。
11. 如权利要求 1 所述的吸水性组合物,其中吸水性组合物包含单宁的量为 0.001-10 重量%,基于吸水性组合物的总重计。
12. 如权利要求 1 所述的吸水性组合物,其中吸水性聚合物结构表面上的至少一种单宁部分至少部分为粒子形式。
13. 如权利要求 12 所述的吸水性组合物,其中至少一种单宁部分的至少 50 重量%的粒子的粒度为 10nm-300 μ m。
14. 如权利要求 12 或 13 所述的吸水性组合物,其中单宁部分的粒子通过粘合剂固定在吸水性聚合物结构表面上。
15. 如权利要求 11 所述的吸水性组合物,其中至少一种单宁部分基于从植物提取物中纯化的单宁,植物提取物选自盐肤木提取物、西西里漆树提取物、没食子树提取物、羊麦栎提取物、刺云实提取物、Caesalpinia d. gyna 提取物、橡碗提取物、栗子树提取物和诃子提取物或其中至少两种的混和物组成的组。
16. 如权利要求 11 所述的吸水性组合物,其中除了单宁部分外,吸水性聚合物结构表面还含有一种或多种配合物形成剂。
17. 如权利要求 16 所述的吸水性组合物,其中配合物形成剂为氨基聚羧酸。
18. 如权利要求 16 或 17 所述的吸水性组合物,其中吸水性组合物含有配合物形成剂的量为 0.001-5 重量%,基于吸水性聚合物结构的总重计。
19. 一种制备吸水性组合物的方法,该方法包括如下步骤:

- i) 提供吸水性聚合物结构；
- ii) 该吸水性聚合物结构的后交联；
- iii) 使该吸水性聚合物结构接触；
- a) 至少一种单宁部分，其数均分子量，由 MALDI-TOF MS 确定，至少为 1,000g/mol，或
- b) 至少一种单宁部分，其重均分子量，由 MALDI-TOF MS 确定，至少为 1,000g/mol，或
- c) 含有可水解单宁的至少一种单宁部分；

其中步骤 iii) 可在步骤 ii) 之前、之中或之后进行。

20. 如权利要求 19 所述的方法，其中步骤 i) 提供的吸水性聚合物结构基于部分中和、交联的聚丙烯酸盐。

21. 如权利要求 19 或 20 所述的方法，其中所用至少一种单宁部分的量为 0.001-10 重量%，基于吸水性聚合物结构的总重计。

22. 如权利要求 19 所述的方法，其中步骤 iii) 所用的至少一种单宁部分为粒子的形式。

23. 如权利要求 22 所述的方法，其中至少一种单宁部分的至少 50 重量%的粒子的粒度为 10nm-300 μ m。

24. 如权利要求 19 所述的方法，其中步骤 iii) 所用的至少一种单宁部分具有至少一种以下性能：

- A) 密度为 0.2-0.6g/cm³；
- B) 在 20℃水中的 1 重量%溶液的 pH 为 2-5；
- C) 游离羧酸含量小于 0.5 重量%，基于单宁部分的总重计；
- D) 以单宁含量表示的纯度至少为 90 重量%，基于单宁部分的总重计。

25. 如权利要求 19 所述的方法，其中步骤 iii) 所用的至少一种单宁部分基于从植物提取物中纯化的单宁，该植物提取物选自盐肤木提取物、西西里漆树提取物、没食子树提取物、羊麦栌提取物、刺云实提取物、Caesalpinia d. gyna 提取物、橡碗提取物、栗子树提取物和诃子提取物或其中至少两种的混和物组成的组。

26. 如权利要求 19 所述的方法，进一步包括以下步骤：

- iv) 将吸水性聚合物结构与一种或多种配合物形成剂接触。

27. 如权利要求 26 所述的方法，其中配合物形成剂为氨基聚羧酸。

28. 如权利要求 26 或 27 所述的方法，其中所用配合物形成剂的量为 0.001-5 重量%，基于吸水性聚合物结构的总重计。

29. 吸水性组合物，其由如权利要求 19-27 中任一项所述的方法制备。

30. 如权利要求 1 或 29 所述的吸水性组合物，其中吸水性组合物具有至少一种以下性能：

(β 1) 保留值，以 ERT 441.2-02 确定，至少为 20g/g；

(β 2) 吸附量，以 ERT 442.2-02 确定，对于颗粒而言对于总粒度部分在 0.7psi 下至少为 15g/g；

(β 3) 中和度不多于 78mol%。

31. 一种复合物，其包括如权利要求 1-18、29 或 30 所述的吸水性组合物和基体。

32. 一种制备复合物的方法，其中将如权利要求 1-18、29 或 30 所述的吸水性组合物和

基体和任选的助剂相互接触。

33. 一种复合物,其由如权利要求 32 所述的方法制备。

34. 一种泡沫、成形用品、纤维、箔片、膜、线缆、密封材料、液体吸收卫生用品,植物或真菌生长调节剂的载体、包装材料、土壤添加剂或建筑材料,其含有如权利要求 1-18、29 或 30 所述的吸水性组合物或如权利要求 31 或 33 所述的复合物。

35. 一种如权利要求 1-18、29 或 30 所述的吸水性组合物或如权利要求 31 或 33 所述的复合物的用途,用于泡沫、成形用品、纤维、箔片、膜、线缆、密封材料、液体吸收卫生用品,植物或真菌生长调节剂的载体、包装材料、土壤添加剂,用于控制释放活性化合物或建筑材料中。

36. 以下物质的用途,用于改善吸水性聚合物结构的气味结合性能 - 至少一种单宁部分,其数均分子量,由 MALDI-TOF MS 确定,至少为 1,000g/mol,或

- 至少一种单宁部分,其重均分子量,由 MALDI-TOF MS 确定,至少为 1,000g/mol,或
- 可水解鞣单宁。

37. 如权利要求 36 所述的用途,其中单宁部分与一种或多种配合物形成剂结合使用。

用于气味控制的含有单宁的超吸收剂组合物

[0001] 本发明涉及吸水性组合物、吸水性组合物的制备方法以及可由该方法获得的吸水性组合物、一种复合物、一种复合物的制备方法以及可由该方法获得的复合物、化学产品如卫生用品、吸水性组合物或复合物的应用以及单宁部分的应用。

[0002] 超吸收剂是一种水不溶性交联聚合物，该聚合物可以在压力下吸收和保留大量水性液体，特别是体液，尤其是尿液或血液，溶胀并形成水凝胶。通常，液体的吸取量为超吸收剂或超吸收剂组合物干重的至少 10 倍或者甚至至少 100 倍的水量。基于这些特性，所述聚合物主要用于卫生用品，如婴儿尿布、失禁产品或卫生巾。F. L. Buchholz 和 A. T. Graham (编辑) 在“Modern Superabsorbent Polymer Technology” (Wiley-VCH, New York, 1998) 中对超吸收剂和超吸收剂组合物及其应用与制备进行了综述。

[0003] 通常，超吸收剂由含有酸性基团并通常部分中和的单体在交联剂存在下经自由基聚合反应制备。在此，通过选择单体组成、交联剂以及聚合条件和聚合反应后所得水凝胶的处理条件，可以制备具有不同吸收性能的聚合物。通过制备接枝聚合物可以获得其他性能，如根据 DE-OS2612846，使用化学改性的淀粉、纤维素和聚乙烯醇。

[0004] DE 40 20 780 C1 公开了在超吸收聚合物粒子表面进行后交联而后处理该聚合物。通过吸水性聚合物粒子表面的后交联，该聚合物粒子在压力作用下的吸收性能大大增加。

[0005] DE 199 09 653 A1 和 DE 199 09 838 A1 描述了一种表面后交联的粉状聚合物，该聚合物吸收水、水性液体或浆液或血液，该聚合物基于含有酸性基团的单体，并在水溶液中涂覆表面后交联剂和阳离子并后交联。与常规聚合物相比，该现有技术公开的聚合物吸收性能优异，特别是具有高渗透性。

[0006] 随着含有吸收聚合物的卫生用品使用时间更长，特别是当其已吸收部分体液如尿液时，因尿液的有机组成和使用者的体热会立即产生令人不悦的气味。已进行了多种尝试进行对抗，尝试通过卫生用品成分中超吸收剂之外的适当混合物来结合气味形成物质或通过使用芳香剂等来覆盖气味。以组分形式引入超吸收剂之外的这些物质，常会不利地影响卫生用品在使用中的性能。这样，最初空间上与超吸收剂区域分开的气味抑制剂或气味消除剂常被体液引入（如冲洗至）卫生用品的含有超吸收剂的区域，在此其对超吸收剂进而对整个卫生用品的性能都有不利影响。该尝试的另一缺陷是大部分渗入卫生用品的体液都在吸收剂中，这样在吸收剂外面的气味抑制剂或气味消除剂就不能充分发挥作用。

[0007] DE 198 25 486 和 DE 199 39 662 A1 公开了将超吸收剂与环糊精结合以消除气味。然而，完全可以预见环糊精在超吸收剂中只有在特定条件下，即只有当确保其不与超吸收剂分开时才发挥气味抑制作用。在此环糊精最好至少结合在超吸收剂制品的表面，其通过环糊精和 / 或环糊精衍生物共价键合和 / 或离子键合于所述表面和 / 或包含于表面内。

[0008] 此外，DE 103 34 271 公开了超吸收剂团聚物，该团聚物中可均匀含有大量气味结合物质。然而，其说明书公开了一种超吸收剂微粒使用的特殊溶液，却没有提供任何特别适用于卫生用品的具有气味结合性能的超吸收剂。因此，除了要实际有效地使用气味结合物质外，该气味结合物质所影响的超吸收剂性能仍需进一步改进。

[0009] DE-A-10 2005 055 497 教导了一种超吸收聚合物,该聚合物具有通过与蓖麻油酸的金属盐和 / 或氨基酸接触而改善的气味结合性能。

[0010] 大体上说,本发明基于缓和或者甚至克服现有技术中缺陷的目标。

[0011] 本发明的一个目标是提供一种吸水性组合物,该组合物一方面具有良好的气味结合性能。同时,另一方面可以确保,与含有没有该气味结合物质如气味结合超吸收剂组合物的超吸收剂的卫生用品相比,含有气味结合超吸收剂组合物的卫生用品的性能基本上等同或者甚至更优。特别地,吸水性组合物本身的性能应尽可能地完全不受或最好不受气味结合添加剂的影响,该添加剂使用量尽可能最低。吸水性组合物的性能应当有利地因该气味结合添加剂的添加而改善。

[0012] 而且,吸水性组合物与含水体液特别是尿液或含铁液体如血液或经液接触后,应尽可能不变色。

[0013] 本发明的另一目标是提供获得所述吸水性组合物的方法。

[0014] 本发明的又一目标是提供一种卫生用品,该卫生用品除了具有优良的气味结合性能外,还显示优良的性能。

[0015] 本发明还基于提供这样的吸水性组合物的目标,该吸水性组合物通常可与复合物结合或可作为复合物或其本身用在化学产品或其组分中。

[0016] 含有如下吸水性聚合物结构的吸水性组合物对实现上述目标做出了贡献,该吸水性聚合物结构表面有至少一种单宁部分,该单宁部分的数均分子量(由本文描述的测试方法确定)至少为 1,000g/mol,优选至少为 1,100g/mol,更优选至少为 1,200g/mol,其中数均分子量优选不超过 10,000g/mol,特别优选不超过 5,000g/mol。例如,数均分子量为 1,250-1,500g/mol。就此而言,特别有利的是,单宁部分具有的分子量分布(由本文描述的测试方法确定并定义为 M_w/M_n ,其中 M_w 是重均分子量而 M_n 是数均分子量)小于 5,特别优选小于 4,最优选小于 3。

[0017] 含有如下吸水性聚合物结构的吸水性组合物也对实现上述目标做出了贡献,该吸水性聚合物结构表面有至少一种单宁部分,该单宁部分的重均分子量(由本文描述的测试方法确定)至少为 1,000g/mol,优选至少为 1,100g/mol,更优选至少为 1,200g/mol,其中重均分子量优选不超过 10,000g/mol,特别优选不超过 5,000g/mol。例如,重均分子量为 1,250-1,500g/mol。在此,同样特别有利的是,单宁部分具有的分子量分布(由本文描述的测试方法确定)小于 5,特别优选小于 4,最优选小于 3。

[0018] 本发明范围内的“单宁”通常理解为天然产生的多酚。原则上,本发明可以使用所谓“缩合单宁”或“可水解单宁”,特别优选使用可水解单宁,最优选使用可水解鞣单宁。

[0019] 就此而论,含有如下吸水性聚合物结构的吸水性组合物进一步对实现上述目标做出了贡献,所述吸水性聚合物结构表面有至少一种含有可水解鞣单宁的单宁部分。

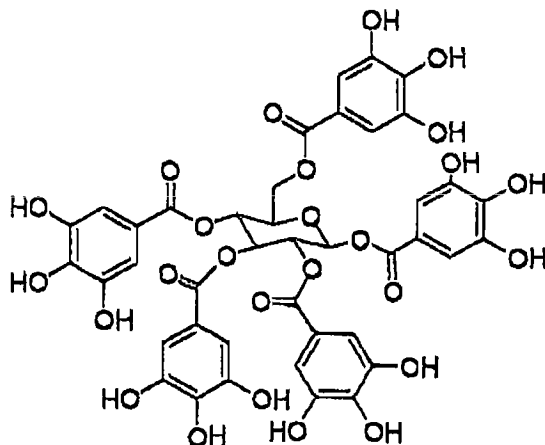
[0020] “缩合单宁”优选理解为相互通过 C-C 键连接的类黄酮单元的低聚物或多聚物。所述缩合单宁通常包括 2-50 个类黄酮单元,但也可由多于 50 个类黄酮的单元组成。在此,可能的类黄酮单元特别为儿茶酚和表儿茶酚。

[0021] “可水解单宁”优选理解为含有多元醇如碳水化合物作为核心的单宁,其中鞣酸通过酯键与该核心分子的 OH 基团键合。该基于鞣酸的可水解单宁因此也常被称作“鞣单宁”。然而,除了鞣酸,可水解单宁也可基于鞣花酸。这类可水解单宁也常被称作“鞣花单宁”。

宁”。单宁,尤其是可水解单宁及其特性的全面综述可参见作者为 Ann E. Hagermann 的综述“TanninChemisty”。

[0022] 在此,特别优选的单宁为源自以下结构 I (β -1,2,3,4,6-五糖酰基-O-D-葡萄糖)基本骨架的物质:

[0023]



[0024] 结构 I

[0025] 其中与碳水化合物核心键合的至少一个糖酸分子(=一级糖酸分子,以糖酰酯键合)中的至少一个OH基团,优选间位或对位的一个OH基团,优选与碳水化合物核心键合的2,3,4或5个糖酸分子中的至少一个OH基团通过酯键(双糖酰酯)键合有至少另一个糖酸分子(=二级糖酸分子)。此时,特别优选单宁为源自结构 I 基本骨架并包括至少一个,优选两个、三个、四个或五个二级糖酸分子的单宁。然而,就此而言优选的是,吸水性组合物中含有的优选至少30重量%,特别优选至少50重量%,更优选至少75重量%,最优选至少95重量%的单宁具有大于940g/mol,特别优选大于1,100g/mol,更优选大于1,200g/mol,同时优选不超过10,000g/mol,特别优选不超过5,000g/mol的分子量。为确定所给单宁是否含有上述量的分子量大于940g/mol的单宁,例如,合适的是将相应单宁进行HPLC分析并将此得到的信号(elugram)与纯 β -1,2,3,4,6-五糖酰基-O-D-葡萄糖相比。确定糖单宁分子量的这种方法在说明书方法部分中描述。除了 β -1,2,3,4,6-五糖酰基-O-D-葡萄糖外,另外适当的单宁可为2-6-二-O-桔酰-1,5-脱水-D-葡萄糖醇(也称作“槭树单宁(Aceritannin)”)、丁香英(Eugeniin)、Casuricitin、柯子次鞣素(Corilagin)、老鹳草甙(Geraniin)、Davidiin、Casuariin、Casuarinin、栗木鞣花素(Castalagin)、Castlin、Stachyurin、栎木鞣花素(Vescalagin)、Vescalin、大戟素A(Euphorbin A)、Oenothlein B、WoodfordinC、Cuphiin D₁和Eugeniflorin D₁。

[0026] 此外,可使用其中一个或多个自由羟基被磷酸基团取代的单宁,如从比利时S.A. Ajinomoto OmniChem n.V. 公司所得的产品**Floctan[®] 4**。

[0027] 本发明特别优选使用具有上述重均或数均分子量、特别是具有上述分子量分布的可水解糖单宁。根据本发明组合物的特定实施方案,进一步优选本发明吸水性组合物中含有的所有单宁全部具有上述重均分子量或上述数均分子量。

[0028] 原则上,本发明组合物中含有的单宁,优选本发明组合物中含有的可水解糖单宁可从大多数不同植物来源中分离,或者也可任选从供货商以已纯化形式获得。单宁从植

物提取物中的分离,特别是可水解单宁的分离都是本领域普通技术人员所已知的,例如,从上述 Ann E.Hagermann 的综述中或从 Salminen 等的“芬兰桦树叶中的可水解单宁分布”(Zeitschrift für Naturforschung, 卷 57c, 第 248-256 页 (2002)) 已知。本发明可用的单宁合适来源,特别是本发明可用的可水解单宁合适来源特别选自以下植物提取物组成的组:盐肤木 (*Rhus semialata*) 提取物、西西里漆树 (*Rhus coriaria*) 提取物、没食子树 (*Quercus infectoria*) 提取物、羊麦栎 (*Quercus aegilops*) 提取物、刺云实 (*Caesalpinia spinosa*) 提取物、*Caesalpinia gyna* 提取物、橡碗 (*Valonea*) 提取物、如 *Quercus Valonea* 提取物或 *Quercus Macrolepis* 提取物、栗子树 (chestnut wood) 提取物、如 *Castanea Savita* 提取物、和诃子 (*Terminalia chebula*) 提取物或其中至少两种的混合物,优选盐肤木和没食子树植物提取物,特别优选盐肤木植物提取物。

[0029] 适当的话,从植物来源中提取的单宁,特别是从植物来源中提取的可水解单宁,都经过适当的分离方法如色谱分离方法进行后处理,从而获得具有上述优选数均分子量或优选重均分子量数值的单宁部分。

[0030] 除了从植物来源中分离本发明可用的单宁部分外,还可从供货商获得合适的单宁部分。这里可能的组分,除了前述产品 **Floctan**[®] 4 外,例如还可为比利时 S. A. Ajinomoto Omnicem n. V. 的 Tanal 02C、**Floctan**[®] 1 或 **Brewtan**[®] 产品。

[0031] 根据本发明组合物的特别优选的实施方案,还优选的是吸水性聚合物结构表面上的所述至少一种单宁部分至少部分为颗粒状,其中所述至少一种单宁部分中的优选至少 30 重量%,特别优选至少 50 重量%,更优选至少 75 重量%,进一步优选至少 95 重量%,最优选至少 100 重量%的粒子大小为 10nm-300 μ m,特别优选为 50nm-50 μ m,最优选为 100nm-10 μ m。

[0032] 本发明吸水性组合物优选以如下量包含单宁或单宁部分:0.001-10 重量%,特别优选为 0.1-5 重量%,最优选为 0.2-2 重量%,都基于吸水性聚合物结构的总重计。然而,就吸水性聚合物接触体液之后的颜色稳定性而言,吸水性组合物含有单宁或单宁部分的量不超过 0.75 重量%,特别优选不超过 0.5 重量%,最优选不超过 0.4 重量%(都基于吸水性聚合物结构的总重计)是特别有利的。根据本发明吸水性组合物的特定实施方案,该吸水性组合物含有单宁或单宁部分的量为 0.2-0.4 重量%,基于吸水性聚合物结构的总重计。

[0033] 单宁部分粒子可任选地通过粘合剂固定在吸水性聚合物结构的表面,原则上粘合剂可用有机或无机粘合剂。在此可能的粘合剂特别为热塑性热熔性粘合剂、亲水性、优选水溶性聚合物或水本身。在此可使用的热塑性热熔性粘合剂特别是 WO-A-2005/011860 中作为热塑性粘合剂提到的那些粒子化合物。可用的亲水性、优选水溶性聚合物特别为聚乙烯醇,其可由聚乙酸乙烯酯的部分或全部水解获得,或为聚亚烷基二醇,特别是分子量为 1,000-50,000g/mol,特别优选为 1,500-25,000g/mol,最优选为 2,000-15,000g/mol 的聚乙二醇。

[0034] 而且,已经证明不仅在本发明吸水性组合物中含有的吸水性聚合物结构表面存在前述的单宁部分,特别优选具有前述特性的前述可水解单宁是有利的,而且存在一种或多种配合物形成剂也是有利的。已经证明,可水解单宁和配合物形成剂的组合使用不仅进一步显著改善了气味结合性能,而且还大大改善了与体液接触后吸水性组合物的颜色稳定

性。此外,可水解单宁和配合物形成剂的组合使用使得单宁的用量可以较小,这可进一步改善颜色稳定性。

[0035] 因此,含有如下吸水性聚合物结构的吸水性组合物也对实现上述目标做出了贡献,所述吸水性聚合物结构表面有一种或多种配合物形成剂和至少一种单宁部分,该单宁部分的数均分子量(由本文所述的测试方法确定)至少为 1,000g/mol,特别优选至少为 1,100g/mol,最优选至少为 1,200g/mol,其中数均分子量优选不超过 10,000g/mol,特别优选不超过 5,000g/mol。例如,数均分子量为 1,250-1,500g/mol。就此而言,特别有利的是,单宁部分具有的分子量分布(由本文所述的测试方法确定,定义为 M_w/M_n ,其中 M_w 是重均分子量而 M_n 是数均分子量)小于 5,特别优选小于 4,最优选小于 3。

[0036] 含有如下吸水性聚合物结构的吸水性组合物也对实现上述目标做出了贡献,所述吸水性聚合物结构表面有一种或多种配合物形成剂和至少一种单宁部分,该单宁部分的重均分子量(由本文所述的测试方法确定)至少为 1,000g/mol,特别优选至少为 1,100g/mol,最优选至少为 1,200g/mol,其中重均分子量优选不超过 10,000g/mol,特别优选不超过 5,000g/mol。例如,重均分子量为 1,250-1,500g/mol。这里,同样特别有利的是,单宁部分具有的分子量分布(由本文所述的测试方法确定)小于 5,特别优选小于 4,最优选小于 3。

[0037] 含有如下吸水性聚合物结构的吸水性组合物也对实现上述目标做出了贡献,所述吸水性聚合物结构表面有一种或多种配合物形成剂和至少一种含有可水解单宁的单宁部分。

[0038] 含有如下吸水性聚合物结构的吸水性组合物也对实现上述目标做出了贡献,所述吸水性聚合物结构表面有一种或多种配合物形成剂和至少一种含有单宁的单宁部分,其中优选单宁部分是上述单宁部分之一(重均分子量(由本文所述的测试方法确定)至少为 1,000g/mol 的单宁部分,数均分子量(由本文所述的测试方法确定)至少为 1,000g/mol 的单宁部分,或含有可水解单宁的单宁部分),其中此时本发明吸收组合物中含有的单宁部分为纯化形式或为植物提取物形式,特别是茶提取物形式。

[0039] “配合物形成剂”优选理解为含有两个或更多个可与多价金属阳离子配位的官能团的化合物。这些官能团可以例如为有机酸基、胺或亚胺基或磺酸基。本发明特别优选的配合物形成剂为氨基聚羧酸,其为含有三个或更多个羧酸基的氨基羧酸,及其盐。在这些氨基聚羧酸中,特别优选二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸、环己烷-1,2-二胺四乙酸、N-2-羟基乙二胺三乙酸、乙二醇二乙醚二胺四乙酸、乙二胺四丙酸、N-烷基-N'-羧甲基天冬氨酸、N-烯基-N'-羧甲基天冬氨酸、S,S'-乙二胺-N,N'-二琥珀酸及其碱金属盐、碱土金属盐、铵盐和胺盐。其中特别优选二亚乙基三胺五乙酸、N-2-羟基乙二胺三乙酸和 S,S'-乙二胺-N,N'-二琥珀酸及其盐,最优选二亚乙基三胺五乙酸五钠盐。

[0040] 关于上述配合物形成剂,还优选其在吸水性组合物中的含量为 0.001-5 重量%,特别优选为 0.01-1 重量%,最优选为 0.05-0.5 重量%,基于吸水性聚合物结构的总重计。

[0041] 本发明组合物中含有的吸水性聚合物结构优选基于部分中和、交联的聚丙烯酸盐。

[0042] 在本发明中,本发明优选的吸水性聚合物结构尤其为纤维、泡沫或粒子,特别优选为纤维和粒子,最优选为粒子。

[0043] 本发明优选的聚合物纤维具有的尺寸应使其能作为纱线混入织物中和直接混入织物中。本发明优选的是，聚合物纤维长度为 1-500mm，优选为 2-500mm，特别优选为 5-100mm，直径为 1-200 μm ，优选为 3-100 μm ，特别优选为 5-60 μm 。

[0044] 本发明优选的聚合物粒子具有的尺寸应使其可具有根据 ERT420. 2-02 的平均粒度为 10-3,000 μm ，优选为 20-2,000 μm ，特别优选为 150-850 μm 或 150-600 μm 。在本发明中特别优选的是，粒度为 300-600 μm 的聚合物粒子含量至少为 30 重量%，特别优选至少为 40 重量%，进一步优选至少为 50 重量%，最优选至少为 75 重量%，基于吸水性聚合物粒子的总重计。根据本发明吸水性聚合物结构的另一实施方案，粒度为 150-850 μm 的聚合物粒子含量至少为 50 重量%，特别优选至少为 75 重量%，进一步优选至少为 90 重量%，最优选至少为 95 重量%，基于吸水性聚合物粒子的总重计。

[0045] 根据本发明吸水性聚合物结构的优选实施方案，其基于：

[0046] (α 1) 20-99.999 重量%，优选 55-98.99 重量%，特别优选 70-98.79 重量%的含有酸性基团的聚合烯属不饱和单体或其盐，或含有质子化的或季铵化氮的聚合烯属不饱和单体，或其混合物，特别优选至少含有含酸性基团的烯属不饱和单体（优选丙烯酸）的混合物，

[0047] (α 2) 0-80 重量%，优选 0-44.99 重量%，特别优选 0.1-44.89 重量%的可以 与 (α 1) 共聚的聚合单烯属不饱和单体，

[0048] (α 3) 0.001-5 重量%，优选 0.01-3 重量%，特别优选 0.01-2.5 重量%的一种或多种交联剂，

[0049] (α 4) 0-30 重量%，优选 0-5 重量%，特别优选 0.1-5 重量%的水溶性聚合物，

[0050] (α 5) 0-20 重量%，优选 2.5-15 重量%，特别优选 5-10 重量%的水，和

[0051] (α 6) 0-20 重量%，优选 0-10 重量%，特别优选 0.1-8 重量%的一种或多种助剂，(α 1)-(α 6) 的重量含量之和为 100 重量%。

[0052] 含有酸性基团的单烯属不饱和单体 (α 1) 可以为部分或全部，优选部分中和。优选地，含有酸性基团的单烯属不饱和单体中和程度至少为 25mol%，特别优选至少为 50mol%，进一步优选为 50-80mol%。然而，根据本发明组合物的特定实施方案，其含有中和至最多 78mol%，特别优选最多 70mol% 并且至少 50mol% 的吸水性聚合物结构。此时，根据本发明组合物的一个实施方案，吸水性聚合物结构的中和度可为 65-80mol%，特别优选 70-78mol%，根据另一实施方案，为 45-65mol%，特别优选为 50-60mol%。此外，参考 DE 195 29 348 A1，将其公开内容结合在此作为参考。可在聚合反应之后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，可与酸形成水溶性盐的任何其他碱也都是可能的。用不同碱的混合中和也是可能的。优选用氨和碱金属氢氧化物中和，特别优选用氨和用氢氧化钠中和。

[0053] 进一步，游离酸基可在聚合物中占主导，这样聚合物 pH 在酸性范围内。酸性的吸水性聚合物可至少部分被含有游离碱性基团的聚合物中和，优选与酸性聚合物相比为碱性的胺基。这些聚合物在文献中被称为“混合床离子交换吸收聚合物” (MBIEA 聚合物) 并在 W099/34843A1 中公开。将 W099/34843A1 公开内容在此引入作为参考并作为本发明公开内容的一部分。原则上，MBIEA 聚合物为组合物，其一方面含有可进行阴离子交换的碱性聚合物，另一方面含有与碱性聚合物相比为酸性并可进行阳离子交换的聚合物。碱性聚合物

含有碱性基团,而且主要通过含有碱性基团或可转化为碱性基团的单体聚合获得。这些单体首先是含有伯、仲或叔胺或相应膦或上述官能团的至少两种的那些。这类单体特别包括,乙烯胺(ethylene amine)、烯丙基胺、二烯丙基胺、4-氨基丁烯、烷氧基细胞周期蛋白类(alkyloxycyclins)、乙烯基甲酰胺、5-氨基戊烯、碳二亚胺、formaldacin、三聚氰胺等,及其仲胺或叔胺衍生物。

[0054] 优选的含有酸性基团的烯属不饱和单体(α 1)优选为W02004/037903A2中作为烯属不饱和单体(α 1)提及的含有酸性基团的那些化合物,将该文献结合在此作为参考并构成本发明公开内容的一部分。特别优选含有酸性基团的烯属不饱和单体(α 1)为丙烯酸和甲基丙烯酸,最优选丙烯酸。

[0055] 根据本发明方法的一个实施方案,采用了这样的吸水性聚合物结构,其中可与(α 1)共聚的单烯属不饱和单体(α 2)为丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类或乙烯基酰胺类。

[0056] 优选的(甲基)丙烯酰胺类是,除了丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺外,烷基取代的(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酰胺的氮烷基取代衍生物,如N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲氨基(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。可能的乙烯基酰胺类例如N-乙烯基酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、N-乙烯基-N-甲基甲酰胺和乙烯吡咯烷酮。在这些单体中,特别优选丙烯酰胺。

[0057] 根据本发明方法的另一实施方案中,使用其中可与(α 1)共聚的单烯属不饱和单体(α 2)为水溶性单体的吸水性聚合物结构。在此,特别优选烷氧基聚氧化烯(甲基)丙烯酸化物,如甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸化物。

[0058] 此外,进一步优选可与(α 1)共聚的水分散性单体作为单烯属不饱和单体(α 2)。优选的水分散性单体为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。

[0059] 可与(α 1)共聚的单烯属不饱和单体(α 2)进一步包括甲基聚乙二醇烯丙醚、乙酸乙烯酯、苯乙烯和异丁烯。

[0060] 优选使用的交联剂(α 3)为W02004/037903A2中作为交联剂(α 3)提及的那些化合物。在这些交联剂中,特别优选水溶性交联剂。在此,最优选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、四烯丙基氯化铵和用每摩尔丙烯酸9摩尔环氧乙烷制备的烯丙基九乙二醇丙烯酸酯。

[0061] 聚合物结构可以包括水溶性聚合物作为水溶聚合物(α 4),如部分或完全水解的聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉或淀粉衍生物、聚乙二醇或聚丙烯酸,优选内聚形式。这些聚合物只要是水溶的,其分子量并不重要。优选的水溶聚合物是淀粉或淀粉衍生物或聚乙烯醇。水溶性聚合物,优选合成聚合物,如聚乙烯醇,也可作为待聚合的单体的接枝基。

[0062] 聚合物结构中含有的助剂(α 6)优选标准剂、气味结合剂、表面活性剂或抗氧化剂和已用于聚合物结构制备中的那些添加剂(引发剂等)。

[0063] 本发明聚合物结构的具体实施方案中,至少50重量%,优选至少70重量%和更优选至少90重量%带有羧酸根基团的单体。此外,本发明中组分(α 1)中和度优选至少为50重量%,本发明方法的一个实施方案中,吸水性聚合物结构的中和度可为65-80mol%,特别优选70-78mol%,另一实施方案中为45-65mol%,特别优选为50-60mol%。

[0064] 本发明组合物的实施方案中,吸水性聚合物结构还优选具有一内部区域和围绕内部区域的外部区域,外部区域的交联度比内部区域高。通过将后交联的吸水性聚合物结构涂覆适当的含有至少两种官能团的表面后交联剂来获得非均匀交联度,所述官能团可以与吸水性聚合物结构外部区域中的官能团反应。

[0065] 一种吸水性组合物的制备方法也对实现上述目标做出了贡献,该方法包括如下步骤:

[0066] i) 提供一种吸水性聚合物结构;

[0067] ii) 吸水性聚合物结构的后交联;

[0068] iii) 将吸水性聚合物结构与如下组分接触:

[0069] a) 至少一种单宁部分,其数均分子量由本文所述的测试方法确定至少为 1,000g/mol,或

[0070] b) 至少一种单宁部分,其重均分子量由本文所述的测试方法确定至少为 1,000g/mol,或

[0071] c) 含有可水解的棓单宁的至少一种单宁部分;

[0072] 其中步骤 iii) 可在步骤 ii) 之前、之中或之后进行,但优选在步骤 ii) 之后进行(这意味着表面上已后交联的吸水性聚合物结构与相应单宁接触)。

[0073] 本发明方法在步骤 i) 中首先提供吸水性聚合物结构。

[0074] 在此,步骤 i) 中提供的吸水性聚合物结构优选为通过包括以下步骤的方法得到的聚合物:

[0075] a) 带有酸性基团的烯属不饱和、任选部分中和的单体在交联剂存在下自由基聚合以形成水凝胶;

[0076] b) 任选粉碎该水凝胶;

[0077] c) 至少部分干燥该任选粉碎的水凝胶以获得吸水性聚合物结构;

[0078] d) 任选研磨该方法所得的吸收聚合物结构,并筛分至所需粒子大小部分;

[0079] e) 任选将该方法所得吸水性聚合物结构进一步表面改性。

[0080] 步骤 a) 进行的自由基聚合反应优选在水溶液中进行,其中该水溶液除了水作溶剂,还优选含有:

[0081] (α 1) 带有酸性基团的烯属不饱和单体或其盐,特别优选丙烯酸作为带有酸性基团的单体,

[0082] (α 2) 可与(α 1)共聚的任选单烯属不饱和单体,

[0083] (α 3) 交联剂,

[0084] (α 4) 任选的水溶性聚合物,和

[0085] (α 5) 任选的一种或多种助剂。

[0086] 优选的可与(α 1)共聚的单烯属不饱和单体、水溶性聚合物和助剂又为与本发明组合物中含有的吸水性聚合物结构相关的上述作为可与(α 1)共聚的单体、水溶性聚合物和助剂提及的那些化合物。

[0087] 吸水性聚合物结构可由前述单体、共聚单体、交联剂、水溶性聚合物和助剂通过各种聚合方法制备。就此例如本体聚合,其优选在捏合反应器如挤出机中进行,溶液聚合,喷雾聚合,反相乳液聚合和反相悬浮聚合。

[0088] 溶液聚合优选在水溶剂中进行。溶液聚合可连续或间断进行。反应条件的宽范围变化可能性,比如温度、引发剂和反应溶液的性质和用量在现有技术中获得。典型方法在以下专利说明书中有描述:US4,286,082,DE2706 135,US4,076,663,DE 35 03 458,DE 40 20 780,DE 42 44 548,DE 43 23001,DE43 33 056,DE 44 18 818。这些在此作为参考引入并形成公开内容的一部分。

[0089] 聚合反应按通常方法由引发剂引发。用于引发聚合反应的引发剂都是在聚合反应条件下形成自由基的引发剂和超吸收剂制备中常用的引发剂。通过电子束对可聚合含水混合物的作用引发聚合反应也是可以的。然而,聚合反应也可在无上述类型引发剂存在下而在光引发剂的存在下通过高能辐射作用而引发。聚合引发剂可以溶解或分散的形式含在本发明单体溶液中。可能的引发剂是本领域普通技术人员所已知的可离解为自由基的所有化合物。其包括,特别是 W02004/037903A2 中提及的可能引发剂。

[0090] 在吸水性聚合物结构的制备中特别优选使用包括过氧化氢、过二硫酸钠和抗坏血酸的氧化还原体系。

[0091] 聚合物结构的制备同样可以使用反相悬浮聚合和反相乳液聚合。这些方法中,单体 (α 1) 和 (α 2) 任选含有吸水性聚合物和助剂的水性且部分中和的溶液借助于保护胶体和 / 或乳化剂而分散于憎水性有机溶剂中,而且聚合反应由自由基引发剂启动。交联剂或者溶于单体溶液中并与其一起计量加入,或者任选在聚合期间单独加入。作为接枝基的吸水性聚合物 (α 4) 通过单体溶液或直接初始引入油相中而任选添加。接着从混合物中共沸除去水并滤出聚合物。

[0092] 溶液聚合和反相悬浮与反相乳液聚合中,还可通过溶解在单体溶液中的多功能交联剂中的聚合进行交联,和 / 或通过在聚合步骤期间通过适当的交联剂与聚合物的官能团反应进行交联。该方法在如 US 43 40 706,DE 3713 601,DE 28 40 010 和 W096/05234A1 中有描述,其相应公开内容结合在此作为参考。

[0093] 步骤 a) 中溶液聚合或反相悬浮和反相乳液聚合得到的水凝胶在步骤 c) 中至少部分干燥。

[0094] 然而,特别在溶液聚合中,在干燥前优选将水凝胶首先在另外步骤 b) 中粉碎。粉碎可以使用本领域普通技术人员所已知的粉碎装置,如绞肉机进行。

[0095] 水凝胶的干燥优选在适当的干燥器或烤箱中进行。可例如旋转管式烘箱、流化床干燥器、板式干燥器、浆叶干燥机或红外线干燥机。此外,本发明步骤 c) 中水凝胶的干燥优选进行至含水量为 0.5-50 重量%、优选为 1-25 重量%、特别优选为 2-10 重量%,干燥温度通常为 100-200°C。

[0096] 步骤 c) 所得至少部分干燥的吸水性聚合物结构也可进一步在步骤 d) 中研磨,特别当其由溶液聚合获得时,并筛分至上述所需粒子大小。干燥的吸水性聚合物结构的研磨优选在适当的机械粉碎装置如球磨机中进行。

[0097] 水凝胶干燥,以及任选地进行干燥的吸水性聚合物结构的进一步后处理之后,可将其在另外步骤 e) 中在表面区域中改性(根据步骤 ii) 表面后交联,其接下来有详述,步骤 iii) 中用单宁的处理被排除在步骤 e) 中的表面改性之外)。

[0098] 在此提到的优选改性方法为在根据步骤 ii) 表面后交联之前、之中或之后,优选之后,将聚合物结构的外部区域与含 Al^{3+} 离子的化合物接触。在此,与吸水性聚合物结构接

触的含 Al^{3+} 离子的化合物优选用量为 0.01-30 重量%，特别优选为 0.05-20 重量%，更优选为 0.1-5 重量%，每种情况下以吸水性聚合物结构的重量计。

[0099] 吸水性聚合物结构的外部区域优选与含有 Al^{3+} 离子的化合物接触，该接触通过在干燥条件下混合聚合物结构与化合物，或通过使聚合物结构与流体 F_1 接触进行，该流体 F_1 包括溶剂，优选水、水混溶性有机溶剂如甲醇或乙醇或其至少两种的混合物，和含有 Al^{3+} 离子的化合物，其中优选通过喷射聚合物粒子使组分与流体 F_1 接触并混合。此时，还优选在二步法中使聚合物结构与包含含有 Al^{3+} 离子的化合物的流体 F_1 接触。在此，二步法包括第一混合操作，其中大量聚合物结构与流体 F_1 混合，和第二混合操作，其中流体 F_1 均化在聚合物结构中，在第一混合操作中聚合物结构的混合速度为使单个聚合物结构的平均动能大于单个聚合物结构间的粘附能，第二混合操作中聚合物结构完全混合的速度比第一混合操作的低。

[0100] 通过上述二步法将聚合物结构用包含含有 Al^{3+} 离子的化合物的流体 F_1 处理，可以获得改善吸收性能的聚合物结构。

[0101] 在此，流体 F_1 优选包含含有 Al^{3+} 离子的化合物，不考虑结晶的水，其量为 0.1-50 重量%，特别优选为 1-30 重量%，每种情况下基于流体 F_1 的总重计。与聚合物结构接触的流体 F_1 的量优选为 0.01-15 重量%，特别优选为 0.05-6 重量%，每种情况下以聚合物结构的重量计。

[0102] 含有 Al^{3+} 离子的化合物优选 $AlCl_3 \times 6H_2O$ 、 $NaAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ 、 $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ 、 $Al_2(SO_4)_3 \times 14-18H_2O$ 或乳酸铝。

[0103] 在这点上可提及的其他表面改性措施是将吸水性聚合物结构与无机粒子接触，例如细碎二氧化硅，其优选以含水悬浮液使用，或硅溶胶。

[0104] 上述步骤 e) 中进行的改性措施，特别是用含 Al^{3+} 离子的化合物的处理，原则上可以与步骤 ii) 和 iii) 同时进行，也可以在步骤 ii) 和 iii) 之后进行，也可以在步骤 ii) 之后但在步骤 iii) 之前进行，或者在步骤 iii) 之后但在步骤 ii) 之前进行。

[0105] 吸水性聚合物结构的表面后交联在步骤 ii) 中进行，其中吸水性聚合物结构首先与表面后交联剂接触，然后加热。此时，后交联剂优选以流体 F_2 的形式与聚合物粒子接触，流体 F_2 包含后交联剂和溶剂，特别是当其在后交联条件下不为液体时。此时使用的溶剂优选水、水混溶性有机溶剂如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇或 1-丁醇，或其至少两种这些溶剂的混合物，溶剂最优选水。此外，流体 F_2 优选包含后交联剂的量为 5-75 重量%，特别优选为 10-50 重量%，更优选为 15-40 重量%，基于流体 F_2 的总重计。

[0106] 本发明方法中，通过将流体 F_2 与吸水性聚合物结构完全混合而使吸水性聚合物结构优选与含有后交联剂的流体 F_2 接触。

[0107] 应用流体 F_2 的适当混合单元为，如 Patterson-Kelley 混合机、DRAIS 涡流混合机、Lindor 混合机、Ruberg 混合机、螺旋混合机、板式混合机和流化床混合机以及连续操作立式混合机，其中聚合物结构在快频 (Schugi 混合机) 下由旋转叶片混合。也可使用其中流体 F_2 与吸水性聚合物结构的混合至少部分在旋转容器中进行的混合装置。此混合装置可例如从 Lindor, Dordrecht, Holland 得到，例如以商品名 Lindor70、Lindor200、Lindor500、Lindor750、Lindor1000、Lindor1500、Lindor2000、Lindor2300、Lindor4000、Lindor7000、Lindor8000、Lindor12000、Lindor14000 或 Lindor25000 商购。

[0108] 在本发明方法中,在后交联期间,与吸水性聚合物结构接触的溶剂的量优选最多为 20 重量%,特别优选最多为 15 重量%,进一步优选最多为 10 重量%,更优选最多为 5 重量%,溶剂优选水,更优选都少于 3 重量%,每种情况下以吸水性聚合物结构的重量计。

[0109] 聚合物结构优选球形粒子形式的情况下,本发明更优选组分以仅使吸水性聚合物结构粒子的外部区域而非内部区域与流体 F_2 接触,并接着与后交联剂接触的方式进行接触。

[0110] 本发明方法所用后交联剂优选具有至少两种在缩合反应(=缩合交联剂)、加成反应或开环反应中可与聚合物结构的官能团反应的官能团的化合物,或通过多价金属阳离子与聚合物结构的官能团间的静电相互作用而可使聚合物结构交联的多价金属阳离子。本发明方法中优选的后交联剂为 W02004/037903A2 中作为 II 类交联剂和 IV 类交联剂提及的那些。

[0111] 在这些化合物中,特别优选的后交联剂为缩合交联剂,如二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙三醇、聚丙三醇、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、失水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯、三羟甲基丙烷、季戊四醇、聚乙烯醇、山梨醇、1,3-二氧戊环-2-酮(碳酸亚乙酯)、4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮(碳酸亚丙酯)、4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,3-二氧己环-2-酮、4-甲基-1,3-二氧己环-2-酮、4,6-二甲基-1,3-二氧己环-2-酮和 1,3-二氧戊环-2-酮。

[0112] 当吸水性聚合物结构已与后交联剂或含有后交联剂的流体接触后,其被加热至 50-300°C,优选 75-275°C,特别优选 150-250°C,这样,优选其结果是,聚合物结构外部区域与内部区域相比更高度交联(=后交联)。由于吸水性聚合物结构的所需性能在热作用下被破坏的风险,所以热处理持续时间受限。

[0113] 在本发明方法步骤 iii) 中,使吸水性聚合物结构与如下组分接触:a) 至少一种单宁部分,其数均分子量根据在此描述的测试方法确定至少为 1,000g/mol,特别优选至少为 1,100g/mol,更优选至少为 1,200g/mol,或

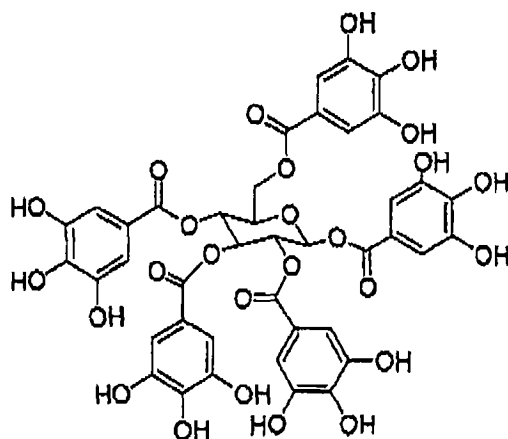
[0114] b) 至少一种单宁部分,其重均分子量根据在此描述的测试方法确定至少为 1,000g/mol,特别优选至少为 1,100g/mol,更优选至少为 1,200g/mol,以在此描述的测试方法确定,或

[0115] c) 至少一种含有可水解的糖单宁的单宁部分,

[0116] 优选的单宁为上述与本发明组合物相关的优选单宁。特别地是,因此优选可水解的单宁,但尤其是可水解的糖单宁。如上所述,该与单宁接触可在步骤 ii) 进行之前、之中或之后进行,特别优选在步骤 ii) 之后进行。

[0117] 本发明方法的特别优选实施方案中,使用衍生自以下结构 I(β -1,2,3,4,6-五糖酰基-O-D-葡萄糖)的基本骨架的单宁:

[0118]



[0119] 结构 I

[0120] 其中与碳水化合物核心连接（＝一级鞣酸分子，以鞣酸酯连接）的至少一个鞣酸分子中的至少一个OH基团，优选间位或对位的一个OH基团，但优选与碳水化合物核心连接的鞣酸分子的2,3,4,或5的至少一个OH基团，通过酯键（双鞣酸酯）与至少另一个鞣酸分子连接（＝二级鞣酸分子）。此时，特别优选单宁为由结构 I 基本骨架衍生的单宁，其中包括至少一个，优选两个、三个、四个或五个二级鞣酸分子。然而，特别地是，此时吸水性组合物中含有优选至少为30重量%，特别优选至少为50重量%，更特别优选至少为75重量%，最优选至少为95重量%的单宁，其分子量大于940g/mol，特别优选大于1,100g/mol，更优选大于1,200g/mol，同时分子量优选不超过10,000g/mol，更优选不超过5,000g/mol。

[0121] 此时进一步优选所用至少一种单宁部分的量为0.001-10重量%，特别优选为0.1-5重量%，最优选为0.2-2重量%，基于吸水性聚合物结构的总重计。然而，就吸水性组合物与体液接触后的颜色稳定性而言，特别有利的是所用单宁或单宁部分的量不超过0.75重量%，特别优选不超过0.5重量%，最优选不超过0.4重量%，各自基于吸水性聚合物结构的总重计。本发明吸水性组合物制备方法的具体实施方案中，所用单宁或单宁部分的量为0.2-0.4重量%，基于吸水性聚合物结构的总重计。

[0122] 本发明方法特别优选的实施方案中，至少一种单宁部分在步骤 ii) 中以粒子的形式，特别以粉末的形式使用，优选此时至少一种单宁部分中至少50重量%，特别优选至少75重量%，更优选至少95重量%，最优选100重量%的粒子大小为10nm-300 μm，特别优选为50nm-50 μm，最优选为100nm-10 μm。

[0123] 特别是关于至少一种单宁部分以粒子的形式的使用，至少一种单宁部分优选具有至少一种以下性能：

[0124] A) 密度为0.2-0.6g/cm³，特别优选为0.3-0.45g/cm³；

[0125] B) 作为20℃下1重量%在水中的溶液，pH为2-5，特别优选为2.5-4；

[0126] C) 游离鞣酸含量小于0.5重量%，特别优选小于0.1重量%，每种情况下基于单宁部分的总重计；

[0127] D) 以单宁含量表示的纯度至少为90重量%，特别优选至少为95重量%，每种情况下基于单宁部分的总重计。

[0128] 优选本发明方法中可优选使用的单宁部分还优选具有上述特征A-D的任何可能组合的实施方案，优选下述特征组合的实施方案：A, B, C, D, AB, AC, AD, BC, BD, CD, ABC, ABD, ACD, BCD 和 ABCD。

[0129] 本发明方法中可使用的单宁部分可从适当的植物源中分离获得或商购获得,正如本发明组合物部分中已经描述过的。

[0130] 任选已在表面上后交联的吸水性聚合物结构优选与至少一种单宁部分接触,该接触通过将两种成分简单混合完成,至少一种单宁部分优选以粒子形式与吸水性聚合物结构混合。然而,原则上可以想象,单宁部分与吸水性聚合物结构以溶液或悬浮液的形式混合,例如,以水溶液的形式。如上所述,然而,至少一种单宁部分以粒子特别是粉末的形式与吸水性聚合物结构混合已证明是非常有利的。

[0131] 混合至少一种单宁部分和吸水性聚合物结构的适当混合单元为,如Patterson-Kelley混合机、DRAIS涡流混合机、Lödige混合机、Ruberg混合机、螺旋混合机、板式混合机和流化床混合机以及连续操作立式混合机,其中聚合物结构在快频(Schugi混合机)下由旋转叶片混合。同样在此,正如有关表面后交联所述,可以使用将粉状单宁或单宁溶液与吸水性聚合物结构的混合至少部分在旋转容器中进行的混合设备。

[0132] 根据本发明方法的优选实施方案,本方法包括另外步骤:

[0133] iv) 将吸水性聚合物结构与一种或多种配合物形成剂接触,

[0134] 其中步骤iv),同步骤iii),可以在步骤ii)之前、之中或之后进行,但优选在步骤ii)之后进行(这意味着表面上已后交联的吸水性聚合物结构与相应配合物形成剂接触)。至于单宁部分的使用,基本可为:

[0135] - 首先将单宁部分与吸水性聚合物结构接触,然后添加配合物形成剂;

[0136] - 首先将配合物形成剂与吸水性聚合物结构接触,然而添加配合物形成剂;

[0137] - 首先将配合物形成剂与吸水性聚合物结构接触,然而添加单宁部分;

[0138] - 将配合物形成剂与吸水性聚合物结构和单宁部分一起接触。

[0139] 配合物形成剂优选上述本发明吸水性组合物相关描述中优选的那些配合物形成剂。本发明优选配合物形成剂的使用量为0.001-5重量%,特别优选为0.01-1重量%,最优选为0.05-0.5重量%,各自基于吸水性聚合物结构的总重计。

[0140] 可以用不同的方式将吸水性聚合物结构与单宁部分和配合物形成剂接触。根据本发明方法的优选实施方案,单宁部分与粒子形式的吸水性聚合物干燥混合,配合物形成剂以水溶液形式使用。该方式中,吸收组合物中由干燥添加的单宁形成的粉尘将大大减少。然而,可以想象,将含有单宁部分和配合物形成剂的水溶液与吸水性聚合物结构接触。此时优选水溶液以5-50重量%,特别优选为7.5-30重量%,最优选为10-20重量%的浓度含有单宁部分,基于水溶液总重计,其中选择低于或等于20重量%的浓度是特别有利的,因为这可使单宁部分特别均匀地分布在吸水性聚合物结构的表面。水溶液中配合物形成剂浓度优选为20-60重量%,特别优选为30-50重量%,各自基于水溶液总重计。除了添加共同含有单宁部分和配合物形成剂的水溶液外,还可以添加单独的溶液(即一种水溶液含有配合物形成剂,另一种水溶液含有单宁部分),其中在此各自水溶液中优选单宁浓度和配合物形成剂浓度都在前述关于共同水溶液提到的浓度范围之内。在此使用的术语“水溶液”包括其中溶剂或溶剂混合物至少为50重量%,特别优选至少为75重量%,最优选至少为90重量%基于水,均基于溶剂的总重计的任何溶液。

[0141] 单独添加水溶液、共同水溶液或干燥混合的单宁部分和配合物形成剂水溶液的添加同样可以在适当的混合单元中进行,如Patterson-Kelley混合机、DRAIS涡流混合机、Lödige

dige 混合机、Ruberg 混合机、螺旋混合机、板式混合机和流化床混合机以及连续操作立式混合机,其中聚合物结构在快频 (Schugi 混合机) 下由旋转叶片混合。为此,可以使用其中混合吸水性聚合物结构和干燥添加的成分或水溶液至少部分在旋转容器中进行的混合装置。

[0142] 关于配合物形成剂的用途,它对应于本发明的吸水性组合物的制备方法的特定实施方案,所述方法包括以下步骤:

[0143] i) 提供一种吸水性聚合物结构;

[0144] ii) 吸水性聚合物结构的后交联;

[0145] iii) 将吸水性聚合物结构与含有单宁的至少一种单宁部分接触,其中优选单宁部分是上述单宁部分之一(重均分子量,由此处所述的测试方法确定,至少为 1,000g/mol 的单宁部分,数均分子量,由此处所述的测试方法确定,至少为 1,000g/mol 的单宁部分,或含有可水解单宁的单宁部分),其中所用单宁部分可为纯化形式或为植物提取物的形式,特别是茶提取物的形式;

[0146] iv) 将吸水性聚合物结构与一种或多种配合物形成剂接触;

[0147] 其中步骤 iii) 和步骤 iv) 可在步骤 ii) 之前、之中或之后进行,但优选在步骤 ii) 之后进行(这意味着表面已后交联的吸水性聚合物结构与相应单宁及配合物形成剂接触)。

[0148] 吸水性聚合物和至少一种单宁部分与任选地与至少一种配合物形成剂接触之后,该方式所得组合物可进行进一步的改性处理。在此特别可以添加以上关于本发明组合物已经提及的粘合剂。

[0149] 通过本发明上述方法获得的吸水性组合物也对实现上述目标做出了贡献。

[0150] 对于本发明上述组合物和可由上述方法所得组合物,尤为优选具有至少一种以下特性:

[0151] (β 1) 保留值,以 ERT441.2-02 确定,至少为 20g/g,优选至少为 25g/g,特别优选 25-50g/g;

[0152] (β 2) 吸附量,以 ERT442.2-02 确定,(对于颗粒而言对于总粒度部分(in the case of particles for the total particle size fraction)) 在 0.7psi 下至少为 15g/g,特别优选至少为 20g/g;

[0153] (β 3) 中和度至多为 78mol%,特别优选至多为 70mol%和至少为 50mol%。

[0154] 本发明的含有吸水性组合物或本发明方法所得的吸水性组合物和基体的复合物也对实现上述目标做出了贡献。

[0155] 此处优选本发明吸水性组合物和基体相互牢固地粘接。优选基体为聚合物膜,如聚乙烯、聚丙烯或聚酰胺、金属、无纺布、绒毛、纸巾、纺织物、天然或合成纤维或其他泡沫。根据本发明进一步优选复合物构成至少一个区域,其含有本发明的吸水性组合物,其量约为 15-100 重量%,优选约为 30-100 重量%,特别优选约为 50-99.99 重量%,进一步优选约为 60-99.99 重量%,更优选约为 70-99 重量%,基于复合物中所考虑的区域的重计,该区域大小优选至少为 0.01cm³,特别优选至少 0.1cm³,最优选至少为 0.5cm³。

[0156] 本发明实施方案中复合物为平面复合物,如 W002/056812A1 中描述的“吸收剂材料”。W002/056812A1 的公开内容,特别是有关复合物的精确结构、其组分单元面积的重量和

其厚度,都通过引用结合于此,并成为本发明公开内容的一部分。

[0157] 上述制备复合物的方法也对实现上述目标做出了贡献,其中本发明的 吸水性组合物或本发明方法所得的吸水性组合物和基体和任选的添加剂相互接触。优选使用的基体为与本发明复合物有关的上述基体。

[0158] 可以通过上述方法所得的复合物也对实现上述目标做出了贡献,该复合物优选具有与本发明上述复合物相同的特性。

[0159] 本发明的另一个方面,复合物可构成卫生用品芯,以卫生用品芯计,其含有至少为 30 重量%,优选至少为 50 重量%,更优选至少为 70 重量%的本发明的吸水性组合物,和至少为 1 重量%,优选至少为 5 重量%,更优选至少为 10 重量%的基体和任选的进一步的常规助剂和 / 或添加剂,其中卫生用品芯中所含各个成分的重量百分比总和为 100 重量%。本发明用来固定超吸收剂组合物的材料通常为粒子,特别优选作为与卫生用品芯相关的基体。其可以为纤维或针织物或纺织物和网。吸水性组合物,其例如可以以粉末和进一步的粒子形式,可以通过粘合剂如胶与基体连接。对于一个实施方案,可以这样地设置基体,即吸水性组合物容纳于基体的凹槽中。引入卫生用品芯如化妆品基体的常规助剂可以为,增加皮肤适应感的物质、消毒剂和抗菌物质等。

[0160] 在另一方面,本发明涉及一种卫生用品,该卫生用品含有可渗透液体的上层、不能渗透液体的下层以及置于该上层和下层间的本发明复合物。可能的卫生用品可以是女性卫生用品,也可以是成人失禁用品,还可以是婴儿、幼儿和儿童的尿布。卫生用品优选含有上述卫生用品芯。原则上所有纺织物、无纬织物和针织物都可作为可渗透液体的上层,其中纺织物、无纬织物和针织物通常由纤维素或纤维素衍生物制备,并任选与塑料如聚丙烯或聚乙烯连接,这些作为可渗透液体的上层对于本领域普通技术人员来说都是已知的和适当的。通常由纤维素或纤维素衍生物无纬织物,针织物或缝编织物制备的并且对于本领域普通技术人员来说是已知的非纺织物同样可作为不可渗液体的下层,这些非纺织物一般由塑料层密封,该塑料通常为聚丙烯或聚乙烯。

[0161] 含有本发明吸水性组合物或本发明复合物的化学产品也对实现上述 目标做出了贡献。优选的化学产品特别为泡沫、成形用品、纤维、箔片、膜、线缆、密封材料、液体吸收卫生用品,尤其是尿布和卫生巾,植物或真菌生长调节剂或植物保护活性化合物的载体、建筑材料的添加剂、包装材料或土壤添加剂。

[0162] 本发明吸水性组合物或本发明复合物在化学产品中的用途,优选在上述化学产品中的应用,特别是卫生用品,如尿布或卫生巾,以及超吸收剂粒子用于植物或真菌生长调节剂或植物保护活性化合物的载体的用途,也对实现上述目标做出了贡献。用于植物或真菌生长调节剂或植物保护活性化合物的载体时,优选在一段由载体控制时间中释放植物或真菌生长调节剂或植物保护活性化合物。

[0163] 通过下述应用来进一步对实现上述目标做出了贡献:

[0164] - 单宁部分,其数均分子量,由在此描述的测试方法确定,至少为 1,000g/mol,更特别至少为 1,100g/mol,最特别至少为 1,200g/mol,或

[0165] - 单宁部分,其重均分子量,由在此描述的测试方法确定,至少为 1,000g/mol,更特别至少为 1,100g/mol,最特别至少为 1,200g/mol,或

[0166] - 可水解倍单宁。

[0167] 用于改善吸水性聚合物结构的气味结合性能,单宁和吸水性聚合物,其作为优选的单宁和优选的吸水性聚合物结构在以上关于本发明吸水性复合物已经说明,是特别优选的单宁和吸水性聚合物结构。根据本发明的特别优选的用途实施方案,单宁部分与配合物形成剂结合使用,其中作为配合物形成剂优选使用以上关于本发明吸水性复合物已经说明的优选的配合物形成剂。根据本发明的特别优选的实施方案,这一应用涉及含有单宁的单宁部分,优选含有上述重均或数均分子量的单宁部分,或含有可水解单宁的单宁部分,与一种或多种配合物形成剂结合以改善吸水性聚合物结构的气味结合性能的应用。

[0168] 本发明借助以下测试方法和非限定性附图及实施方案进行详细解释。

[0169] 图 1 所示为本发明含有不同中和度超吸收剂的单宁的气味结合效果。

[0170] 图 2 所示为本发明单宁和配合物形成剂结合使用的气味结合效果。

[0171] 测试方法

[0172] 常规方法

[0173] 除非以下给出其他测试方法,通常本领域普通技术人员所已知和显而易见的测试方法都可以使用,特别使用 EDANA (European Diaper and Nonwoven Association) 测试方法,其常称为“ERT 方法”。

[0174] 单宁分子量和分子量分布的测定

[0175] 单宁,特别是本发明优选使用的可水解单宁的重均分子量与数均分子量和分子量分布的测试,优选通过 MALDI-TOF MS 分析进行,该分析可见如 C. Mané 等人在“Assessment of the Molecular Weight Distribution of Tannin Fractions through MALDI-TOF MS Analysis of Protein-Tannin Complexes” (Analytical Chemistry, 卷 79(6), 2239-2248 页, 2007) 中过的分析描述。

[0176] 单宁分子量的测定

[0177] 单宁的分子量除了上述测试方法,还可以由通常称作的“直相 (straight phase)” HPLC 方法测定。在该方法中,两个不同的流动相 (流动相 A: 正己烷; 流动相 B: 750ml 甲醇, 250ml THF 和 2.5g 柠檬酸) 依时间以不同的相对量互相结合。依时间流动相 A 和 B 结合顺序如下表选择:

[0178]

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0.00	80	20
15.00	50	50
30.00	35	65
31.00	20	80
35.00	0	100
40.00	0	100
41.00	80	20
45.01	80	20

[0179] 使用下述装置和材料:

[0180] -KONTRON Instruments 的 HPLC 泵系统 325

[0181] -DEGASYS DG-1300 UniFlows

[0182] -HPLC 自动进样器 465BIO-TEK 系统

[0183] -KONTRON Instruments 的 HPLC 检测器 430

[0184] -KromaSystem2000 软件

[0185] -LichroCart250-4, LichroSorb Si60Merck1.51351.0001#

[0186] -柱:LiChrosorb SI 60 Merck 1.51351.0001 LiChroCART 250-40B281194。

[0187] 进行色谱分析时,在 100ml 容量瓶中,将待分析的 100mg 桉单宁样品溶于甲醇。将样品注入 HPLC 装置中。保持下列参数:

[0188] 流速:2ml/min

[0189] 波长:280nm

[0190] 范围:0, 500

[0191] 范围:0.500

[0192] 柱烘箱:35℃

[0193] 使用商购纯 β -1,2,3,4,6-五糖酐基-O-D-葡萄糖作为标准。

[0194] L, a, b-色值的测定

[0195] 通过光谱色度仪“Hunter LabScan XE”(Hunter Associates Laboratory, Reston, VA, USA) 来测试 L, a, b-色值,设置如下:

[0196] “Mode” 0/45

[0197] “Area View” 44.5mm

[0198] “Port Size” 50.8mm

[0199] “UV-Filter” nominal

[0200] 在每次测定前都要校准 LabScan XE,首先属于装置附件的黑玻璃板夹在样品板和测试口之间,由此玻璃板置于陪替氏培养皿(直径 100mm,深度:15mm)上,黑玻璃板的校准由按下“OK”键开始。随后,同样地,白色标准板置于陪替氏培养皿上并由按下“OK”键开始校准。

[0201] 校准完后,按下“Read Std”键以检查测试装置的功能,此时不移去标准板。随后,按下“Read”键测量标准板 L, a, b-值。接着移去标准板。

[0202] 测量时,将要测量的 3g 吸水性组合物精细地分布于陪替氏培养皿底部。逐渐加入在 0.9% NaCl 溶液中 FeCl_2 浓度为 0.0033% 的 90g FeCl_2 溶液并使其均匀。当适当的溶胀和显色发生后,溢出的凝胶抹去并且样品立即在 Hunter 色装置中测试以避免凝胶干燥后开裂。为更好区分,在每个陪替氏培养皿下面放一张白纸。使用这张白纸,可能得到以下控制值:

[0203] $L = 96.97$; $a = 4.02$; $b = -21.68$ 。

[0204] 实施例

[0205] 实施例 1a、吸水性聚合物结构的提供(方法步骤 i))

[0206] 含 300g 丙烯酸的单体溶液,其用氢氧化钠溶液中和至 70mol%, 441g 水, 0.9g 聚乙二醇 300 二丙烯酸酯和 1.35g 烯丙氧基聚乙二醇丙烯酸酯通过注入氮而除去溶解氧并冷却至初始温度 4℃。当达到初始温度时,加入引发剂溶液(10g H_2O 中的 0.3g 过二硫酸钠, 10g H_2O 中的 0.07g 35% 的过氧化氢溶液和 2g H_2O 中的 0.015g 抗坏血酸)。当达到约 100℃ 的最终温度时,切下形成的凝胶,得到约 1-3mm 粒度的颗粒。水含量为约 50%。粒子在 150℃ 下干燥 120 分钟。粗略压碎和研磨干燥的聚合物,并将其筛分至粒度为 150-850 μm 的粉末,进而得到依 ERT420.2-02 的平均粒度为 520 μm 的吸水性聚合物结构(粉末 A)。由

ERT430. 1-99 所测的水含量为 5%。

[0207] 实施例 2a、吸水性聚合物结构的表面后交联（方法步骤 ii）

[0208] 后交联时，上述得到的 100g 粉末 A 与 1g 1,3- 二氧杂环戊烷 -2- 酮和 3g 水的溶液在剧烈搅拌下混合，接着将混合物在控制在 180℃ 的烘箱中加热 30 分钟。由此得到的表面后交联的吸水性聚合物结构（粉末 B）依 ERT420. 2-02 平均粒度为 525 μm。由 ERT430. 1-99 所测的水含量为 4.5%。

[0209] 实施例 1b、吸水性聚合物结构的提供（方法步骤 i）

[0210] 含 300g 丙烯酸的单体溶液，其用氢氧化钠溶液中和至 55mol%，491g 水，0.9g 聚乙二醇 300 二丙烯酸酯和 1.35g 烯丙氧基聚乙二醇丙烯酸酯通过注入氮而除去溶解氧并冷却至初始温度 4℃。当达到初始温度时，加入引发剂溶液（10g H₂O 中的 0.3g 过二硫酸钠，10g H₂O 中的 0.07g 35% 的过氧化氢溶液和 2g H₂O 中的 0.015g 抗坏血酸）。当最终温度为约 100℃ 时，切下形成的凝胶，得到约 1-3mm 粒度的颗粒。水含量为约 50%。粒子在 150℃ 下干燥 120 分钟。粗略压碎和研磨干燥的聚合物，并将其筛分至粒度为 150-850 μm 的粉末，进而得到依 ERT420. 2-02 的平均粒度为 520 μm 的吸水性聚合物结构（粉末 C）。由 ERT430. 1-99 所测的水含量为 5%。

[0211] 实施例 2b、吸水性聚合物结构的表面后交联（方法步骤 ii）

[0212] 后交联时，将上述得到的 100g 粉末 C 与 1g 1,3- 二氧杂环戊烷 -2- 酮和 3g 水的溶液在剧烈搅拌下混合，接着将混合物在控制在 180℃ 的烘箱中加热 30 分钟。由此得到的表面后交联的吸水性聚合物结构（粉末 D）依 ERT420. 2-02 平均粒度为 525 μm。由 ERT430. 1-99 所测的水含量为 4.5%。

[0213] 实施例 3、将吸水性聚合物结构与单宁接触（方法步骤 iii）

[0214] 实施例 2a 中得到的表面后交联的吸水性聚合物结构（粉末 B）与各种颗粒状的可水解单宁混合（参见下表 1 和表 2 中数据）。由此可得到本发明相应粉末 E-G 和 H-J 的组合物：

[0215] 表 1

[0216]

	粉末 B(对比)	粉末 E	粉末 F	粉末 G
单宁	Floctan [®] 1	Floctan [®] 1	Floctan [®] 1	Floctan [®] 1
量(重量%)	0	0.5	0.75	1.0
TB(g/g)	30.0	29.0	29.0	29.0
AAP _{0.7psi} (g/g)	21.1	18.6	18.9	18.4

[0217] 表 2

[0218]

	粉末 B(对比)	粉末 H	粉末 I	粉末 J
单宁	Brewtan [®]	Brewtan [®]	Brewtan [®]	Brewtan [®]
量(重量%)	0	0.5	0.75	1.0
TB(g/g)	30.0	29.7	28.0	28.1
AAP _{0.7psi} (g/g)	21.1	20.0	19.5	18.5

[0219] 从表 1 和表 2 结果可以看出,本发明可水解单宁的添加几乎不明显影响吸水性聚合物结构的吸收性能。

[0220] 实施例 4、本发明组合物的气味结合性能的测定

[0221] 在进一步的实验中,将粉末 B 和 D 与 0.5 重量%**Floctan**[®] 1 再次混合,其中另外添加以 4.6 重量%溶液形式而应用的 1,000ppm 的聚乙二醇(分子量=10,000g/mol)。由此可得到粉末 K(源于粉末 B,70%中和)和粉末 L(源于粉末 D,55%中和)。

[0222] 测定粉末 B、D、K 和 L 的气味结合性能。

[0223] 通过测定吸水性组合物中释放的氨来测定本发明组合物的气味结合性能。

[0224] 为此,奇异变形杆菌(*Proteus mirabilis*)细胞在 CASO 斜面琼脂上 37℃ 培养过夜。每个试管用 5ml 合成尿冲洗。细菌悬浮液用合成尿、1g/1 肉膏和 1g/1 蛋白胨调至细菌量约为 105CFU/ml(CFU=集落形成单位,colony-forming units)。

[0225] 33ml 合成尿加入到 1g 的吸水性组合物中,该合成尿含有 1g/1 肉膏和 1g/1 蛋白胨并加入细菌。一方面使用不含本发明组合物和不含单宁的吸水性组合物的批次作为标准。

[0226] 用通过其孔引入 Dräger 扩散管的橡胶塞子来封闭容器,并将容器在培养箱中在 37℃ 下培养。释放的氨以 ppm × h 来测量。通过营养基质板上涂敷适当的稀释液来测量尿中初始细菌量(以 CFU 计)。计算两个批次氨释放量的平均值。

[0227] 从图 1 中可看出本发明粉末 B、D、K 和 L 的气味结合性能。该图表明,部分中和至中和度仅为 55mol% 的吸水性聚合物结构与可水解单宁的结合特别会产生具有特别有利的气味结合性能产品。

[0228] 实施例 5、水溶液形式的单宁的应用

[0229] 重复实施例 3,但是所用的单宁不是粉末状的而是粉末 B 和 D 的约 30 重量%的溶液。下表 3 示出此时所得的粉末 M(源于粉末 B,70%中和)和 N(源于粉末 D,55%中和)的吸收性能。

[0230] 表 3

[0231]

	粉末 M	粉末 N
单宁	Floctan[®] 1	Floctan[®] 1
单宁的量,基于聚合物(重量%)	0.5	0.5
所用单宁溶液的量,基于 100g 聚合物(g)	1.7	1.7
TB(g/g)	34.0	30.0
AAP _{0.7psi} (g/g)	20.2	19.4

[0232] 从表 3 中可以看出单宁同样可以水溶液形式使用。

[0233] 实施例 6、单宁与配合物形成剂的结合使用

[0234] 在进一步的实验中,将粉末 B 与 0.5 重量%**Floctan**[®] 1 再次混合,由此另外添加以 4.6 重量%溶液形式而应用的 1,000ppm 的聚乙二醇(分子量=10,000g/mol)。由此可得到粉末 O。

[0235] 在进一步的实验中,粉末 B 与 0.5 重量%**Floctan**[®] 1 和 0.1 重量% **Versenex**[®] (二乙烯三胺五乙酸五钠,其以 40 重量%水溶液形式而应用)混合。由此可得到粉末 P。

[0236] 由实施例 4 中描述的程序测量粉末 O 和 P 的气味结合性能。结果在表 2 中示出。可以看出,通过使用配合物形成剂 (**Versenex[®]**),用单宁处理的超吸收剂的气味结合性能仍可以显著改善。

[0237] 实施例 7、单宁与配合物形成剂的结合使用

[0238] 在进一步的实验中,粉末 B 与 0.5 重量%**Floctan[®]** 1 再次干燥混合。由此可得到粉末 Q。

[0239] 在进一步的实验中,粉末 B 与 0.5 重量%**Floctan[®]** 1 和量增加的 **Versenex[®]** (0.1 重量%,0.5 重量%和 0.75 重量%,其分别以 40 重量%溶液形式而应用)混合。由此可得到粉末 R、S 和 T。

[0240] 正如前述相关测试方法中描述的一样,当聚合物在含 Fe^{2+} 溶液中溶胀后,依 L, a, b- 显色系统测定粉末 Q、R、S 和 T 的色值。测量下值:

[0241] 表 4

[0242]

粉末	L	a	b
Q	15.88	2.72	-0.98
R	27.67	7.00	1.31
S	37.44	7.54	6.30
T	55.37	1.59	8.11

[0243] 从表 4 中可以看出,当组合物接触含 Fe^{2+} 溶液如经液时,单宁与配合物形成剂的结合使用会使吸水性组合物颜色稳定性大大改善。

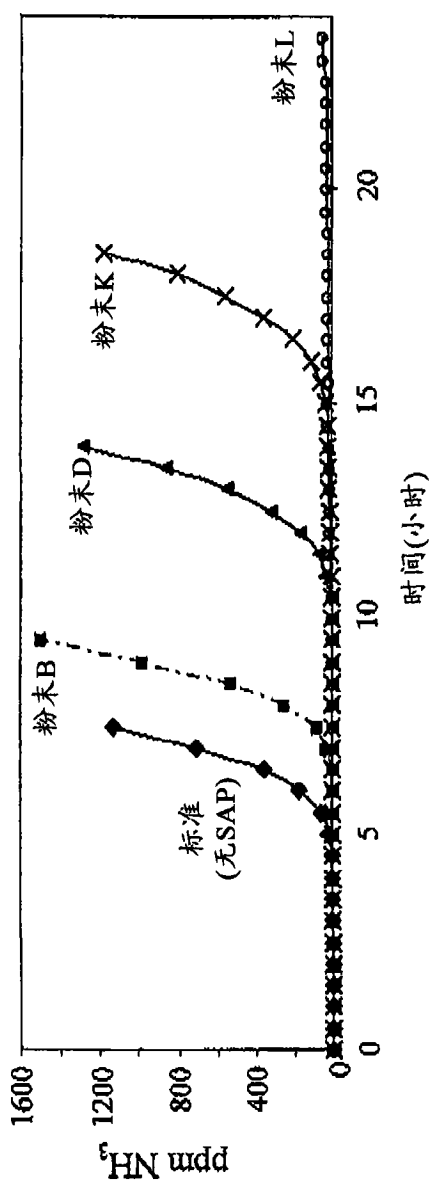


图 1

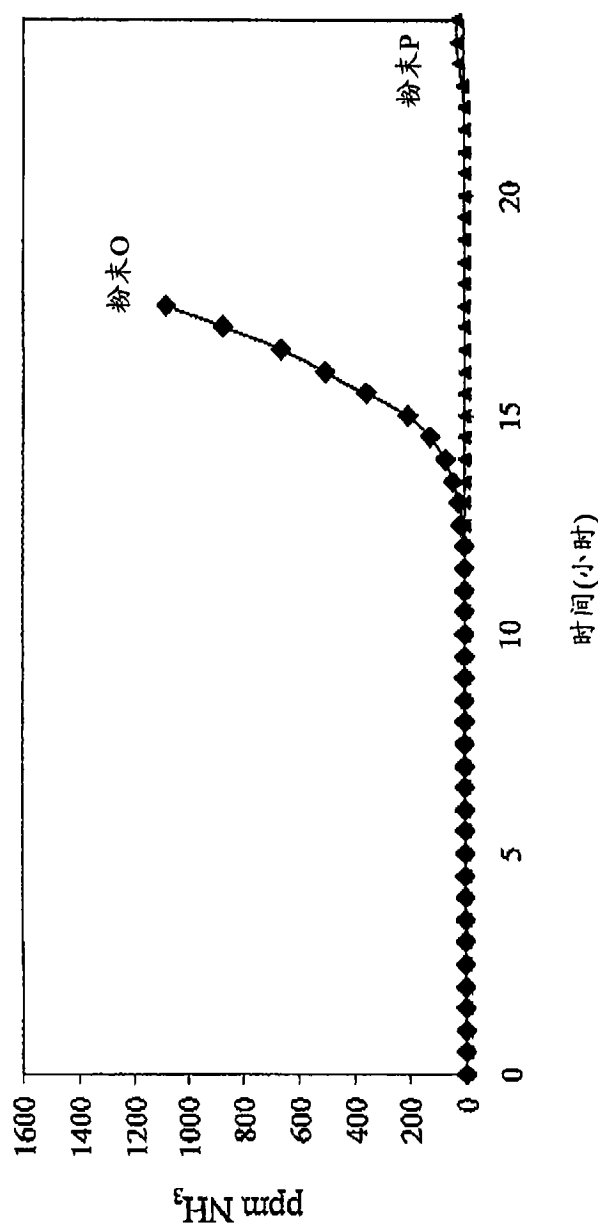


图 2