



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102292362 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 21

(21) 申请号 200980155179. 5 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2009. 11. 18 *C08F 220/06* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08J 3/12* (2006. 01)
61/116, 684 2008. 11. 21 US *A61L 15/60* (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2011. 07. 21
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2009/065381 2009. 11. 18
(87) PCT申请的公布数据
W02010/057912 DE 2010. 05. 27
(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
(72) 发明人 T·丹尼尔 U·史蒂文 M·克鲁格
S·贝雷 F·J·洛佩兹维兰纽瓦
N·赫佛特
(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 苏萌 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 16 页

(54) 发明名称
一种通过单体溶液液滴的聚合而制备渗透性
吸水聚合物颗粒的方法

(57) 摘要
本发明涉及一种通过在周围气相中聚合单体
溶液液滴而制备吸水性聚合物颗粒的方法, 其中
聚合物颗粒经促渗剂涂覆。

1. 一种通过在周围气相中聚合单体溶液液滴而制备渗透性吸水聚合物颗粒的方法,所述单体溶液包括:

- a) 至少一种具有酸基团且可被至少部分中和的烯键式不饱和单体,
- b) 至少一种交联剂,
- c) 至少一种引发剂,
- d) 任选地一种或多种可与 a) 中提到的单体共聚的烯键式不饱和单体,
- e) 任选地一种或多种水溶性聚合物,和
- f) 水,

生成的聚合物颗粒经至少一种促渗剂涂覆并任选经热和 / 或蒸汽预处理。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中促渗剂为无机颗粒物质、无机胶体状溶解物质、有机聚合物、阳离子聚合物和 / 或多价阳离子。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中聚合物颗粒在涂覆过程中的温度为 40 至 80°C。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法,其中涂覆在流化床中进行。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的方法,其中聚合物颗粒在涂覆过程中的含湿量为至少 5 重量%。

6. 渗透性吸水聚合物颗粒,其具有至少 25g/g 的离心保留容量和满足以下条件的盐水导流率:

$$\text{SFC} > 79000e^{-0.25\text{CRC}} + 120/\text{CRC}$$

或满足以下条件的凝胶床渗透力:

$$\text{GBP} > 33000e^{-0.24\text{CRC}} + 200/\text{CRC}$$

其中 SFC 为盐水导流率,GBP 为凝胶床渗透力并且 CRC 为离心保留容量。

7. 渗透性吸水聚合物颗粒,其具有至少 25g/g 的离心保留容量,至少 $20 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$ 的盐水导流率或至少 20 达西的凝胶床渗透力,以及至少 0.35g/gs 的自由膨胀率或少于 50s 的涡旋。

8. 根据权利要求 6 或 7 的聚合物颗粒,其具有至少 0.84 的平均球度和 / 或少于 0.0005 重量%的疏水性溶剂含量。

9. 根据权利要求 6 至 8 中任一项的聚合物颗粒,其平均粒径为至少 300 μm 。

10. 根据权利要求 6 至 9 中任一项的聚合物颗粒,其已经无机颗粒物质、有机聚合物、阳离子聚合物和 / 或多价阳离子涂覆。

11. 根据权利要求 6 至 10 中任一项的聚合物颗粒,其含湿量为至少 5 重量%。

12. 一种卫生制品,包括根据权利要求 6 至 11 中任一项的聚合物颗粒。

一种通过单体溶液液滴的聚合而制备渗透性吸水聚合物颗粒的方法

[0001] 本发明涉及一种通过在周围气相中聚合单体溶液液滴而制备吸水性聚合物颗粒的方法,其中该聚合物颗粒用促渗剂(permeability improver)涂覆。

[0002] 吸水性聚合物颗粒的生产描述于专著“Modern Superabsorbent Polymer Technology”, F. L. Buchholz and A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998, 第 71 至 103 页。

[0003] 作为吸收水溶液的产品,吸水性聚合物用于生产尿布、卫生棉条、卫生棉以及其他卫生用品中,也作为保水剂用于商品园艺中。吸水性聚合物还被称为“超吸水性聚合物”或者“超吸水剂”。

[0004] 喷雾聚合使聚合与干燥的方法步骤得以结合。此外,颗粒尺寸可由合适的处理方式设定在某一范围内。

[0005] 通过单体溶液液滴聚合而制备吸水性聚合物颗粒的方法描述于:例如, EP 0 348 180 A1、EP 0 816 383 A1、WO 96/40427 A1、US 4, 020, 256、US 2002/0193546 和 DE 35 19 013 A1。

[0006] WO 2008/009580 A1、WO 2008/009598 A1、WO 2008/009599 A1 和 WO 2008/009612 A1 中以渗透性吸水聚合物颗粒的制备作为其主题。

[0007] WO 2008/095892 A1 和 WO 2008/095901 A1 中描述了降低未转化单体水平的方法。

[0008] 本发明的目的是提供一种通过在包围单体溶液液滴的气相中聚合该液滴来制备渗透性吸水聚合物颗粒的改进的方法。

[0009] 该目的由通过在周围气相中聚合单体溶液液滴而制备渗透性吸水聚合物颗粒的方法实现,所述单体溶液包括:

[0010] a) 至少一种具有酸基团且可被至少部分中和的烯键式不饱和单体,

[0011] b) 至少一种交联剂,

[0012] c) 至少一种引发剂,

[0013] d) 任选一种或多种可与 a) 中提到的单体共聚的烯键式不饱和单体,

[0014] e) 任选一种或多种水溶性聚合物,和

[0015] f) 水,

[0016] 生成的聚合物颗粒经至少一种促渗剂涂覆并任选经热和 / 或蒸汽预处理。

[0017] 适宜的促渗剂为无机颗粒物质、无机胶体状溶解物质、有机聚合物、阳离子聚合物和 / 或多价阳离子。在优选的实施方案中,适宜的阳离子聚合物和 / 或多价阳离子在涂覆聚合物颗粒之前以其与有机或无机阴离子形成的水溶性盐形式存在,并且以水溶液或分散液的形式使用。

[0018] 合适的无机颗粒物质(无机颗粒)为粘土矿物,如蒙脱石、高岭石和滑石,水不溶性硫酸盐,如硫酸锶、硫酸钙和硫酸钡;碳酸盐,如碳酸镁、碳酸钾和碳酸钙;多价阳离子盐,如硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、硫酸铝钾(钾明矾)和硫酸铝钠(钠明矾)、硫酸镁、柠檬酸镁、乳酸镁、硫酸锆、乳酸锆、乳酸铁、柠檬酸铁、乙酸钙、丙酸钙、柠檬酸钙、乳酸钙、乳酸锶、乳酸锌、硫酸锌、柠檬酸锌、乳酸铝、乙酸铝、甲酸铝、甲酸钙、甲酸锶、乙酸锶;氧化物,

如氧化镁、氧化铝、氧化锌、氧化亚铁、二氧化锆和二氧化钛；水不溶性磷酸盐，如磷酸镁、磷酸锶、磷酸铝、磷酸铁、磷酸锆和磷酸钙；硅藻土、聚硅酸、沸石和活性炭。优选使用聚硅酸，其根据制备方法分为沉淀二氧化硅和热解法二氧化硅。两种变体以名称 Silica FK、Sipernat®、Wessalon®（沉淀二氧化硅）或 Aerosil®（热解法二氧化硅）市售。同样有利的是胶态二氧化硅溶液，其中二氧化硅颗粒的直径通常小于 1 μm。此种溶液也可以名称 Levasil® 获得。

[0019] 然而，优选使用水不溶性无机颗粒，例如热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅和水不溶性金属磷酸盐。适宜的水不溶性无机颗粒记载于 DE 102 39 074 A1，适宜的水不溶性金属磷酸盐记载于 US 6, 831, 122，两者都明确构成本公开内容的一部分。

[0020] 在本文中，“水不溶性”意为 23°C 下，在水中的溶解度小于 1g/100g 水、优选小于 0.5g/100g 水、更优选小于 0.1g/100g 水、最优选小于 0.05g/100g 水。水不溶性无机颗粒可以在水或与水混溶的分散剂中的分散体形式或者以本体形式使用。

[0021] 用于本发明方法的无机颗粒优选热解法二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅。

[0022] 无机颗粒的平均粒径优选小于 400 μm，更优选小于 100 μm，最优选小于 50 μm。

[0023] 晶体无机颗粒的粒径优选大于 10 μm。

[0024] 无定形无机颗粒的粒径优选至少 1 μm，更优选至少 3 μm，最优选至少 7 μm。

[0025] 当聚合物颗粒被无机颗粒涂覆时，基于聚合物颗粒，用量优选 0.05 至 5 重量%、更优选 0.1 至 1.5 重量%、最优选 0.3 至 1 重量%。

[0026] 适宜的有机聚合物为所有具有伯或仲氨基的多官能胺，如聚乙烯亚胺 (polyethyleneimine)、聚烯丙基胺和多熔素。本发明方法中优选的有机聚合物为聚胺，例如聚乙烯胺。尤其适宜的有机聚合物为描述于 DE 102 39 074 A1 的含氮聚合物，所述文献明确构成本公开内容的一部分。在优选实施方案中，使用其中所述的部分水解的聚-N-乙烯基甲酰胺。

[0027] 有机聚合物可以在水或与水混溶的溶剂中的溶液、在水或与水混溶的分散剂中的分散体形式，或者以本体形式使用。

[0028] 当聚合物颗粒被有机聚合物涂覆时，基于聚合物颗粒，有机聚合物用量优选 0.1 至 15 重量%、更优选 0.5 至 10 重量%、最优选 1 至 5 重量%。

[0029] 适宜的阳离子聚合物为聚丙烯酰胺和聚季胺的阳离子衍生物。所用阳离子聚合物中的阴离子为所有已知的有机和无机阴离子，优选氯离子、甲酸根、乙酸根、丙酸根、苹果酸根、酒石酸根和乳酸根。然而，阳离子聚合物也可以如硫酸盐、磷酸盐或碳酸盐的形式使用，在这种情况下可形成微溶于水的盐，这些盐可以粉末或水分散体形式使用。

[0030] 聚季胺是例如：己二胺、二甲胺和环氧氯丙烷的缩合产物；二甲胺和环氧氯丙烷的缩合产物；羟乙基纤维素和二烯丙基二甲基氯化铵的共聚物；丙烯酰胺和 α-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物；羟乙基纤维素、环氧氯丙烷和三甲胺的缩合产物；二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物；以及环氧氯丙烷与酰胺基胺的加成产物。此外，也可通过使硫酸二甲酯与聚合物反应得到聚季胺，其中所述聚合物如：聚乙烯亚胺、乙基吡咯烷酮和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物、或甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸二乙氨基乙酯的共聚物。聚季胺可以很宽的分子量范围获得。

[0031] 然而，同样可以在颗粒表面上获得阳离子聚合物，通过可自身形成网络结构的试

剂（例如环氧氯丙烷与聚酰胺基胺的加成产物）或者通过施用可与加入的交联剂反应的聚合物（例如聚胺或聚亚胺与聚环氧化物的组合）。

[0032] 阳离子聚合物可以在水或与水混溶的溶剂中的溶液、以在水或与水混溶的分散剂中的分散体、或者以本体形式使用。

[0033] 当聚合物颗粒被阳离子聚合物涂覆时，基于聚合物颗粒，所用阳离子聚合物的量优选 0.1 至 15 重量%、更优选 0.5 至 10 重量%、最优选 1 至 5 重量%。

[0034] 适宜的多价阳离子有例如：二价阳离子，如锌、镁、钙、亚铁和镉的阳离子；三价阳离子，如铝、铁、铬、稀土元素和锰的阳离子；四价阳离子，如钛和锆的阳离子。可能的抗衡离子为：氯离子、溴离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、硝酸根离子、磷酸根离子、磷酸氢根离子、磷酸二氢根离子和羧酸根离子（例如乙酸根离子、柠檬酸根离子、酒石酸根离子和乳酸根离子）。优选硫酸铝、乳酸铝和硫酸锆。在不同非对映异构体的存在下，如在酒石酸的情况下，所有形式皆包括在内且可用作可用于本发明中的所有多价阳离子的阴离子。多价阳离子优选以溶液的形式使用。用于多价阳离子的溶剂可以是水、醇、二甲基甲酰胺、二甲亚砷及其混合物。特别优选水和水 / 醇混合物，例如水 / 甲醇或水 / 丙二醇。

[0035] 其他特别适宜的多价阳离子描述于 WO 2005/080479 A1，所述文献明确构成本公开内容的一部分。同样可以使用单价和多价阳离子的可溶性盐的任何所需混合物；例如，可以通过将乳酸或碱金属乳酸盐与硫酸铝一起溶解的方法来制备和使用合适的水溶液。该原理可推广至多价阳离子的任何所需盐。同样可以使用不同多价阳离子的混合物或其盐的任何所需混合物，例如乳酸锆和乳酸铝、乳酸铝和乳酸钙、乳酸锆和柠檬酸钙。

[0036] 此外，单价阳离子的任何所需有机和无机盐——优选碱金属盐、有机酸和 / 或无机酸——还可与多价阳离子一起存在于溶液中。其实例有：碱金属磷酸盐、碱金属硫酸盐、碱金属硫酸氢盐、碱金属磷酸二氢盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属亚硫酸氢盐，以及碱金属、铵和三乙醇铵的甲酸盐、乙酸盐、乳酸盐、丙酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐、苹果酸盐。

[0037] 当聚合物颗粒被多价阳离子涂覆时，基于聚合物颗粒，所用多价阳离子的量通常至少 0.0001 重量%、优选 0.005 至 5 重量%、更优选 0.05 至 1.5 重量%、最优选 0.1 至 1 重量%。

[0038] 促渗剂优选在带有活动混合工具的混合器中施用于聚合物颗粒，例如螺杆式混合器、圆盘混合器和桨式混合器。特别优选卧式混合器，如桨式混合器；非常特别优选立式混合器。卧式混合器和立式混合器的区别在于混合轴的位置不同，即：卧式混合器具有水平安装的混合轴，而立式混合器具有竖直安装的混合轴。适宜的混合器例如为卧式 Pflugschar® 犁头混合器 (Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH; Paderborn; 德国)、Vrieco-Nauta 连续混合器 (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; 荷兰)、Processall Mixmill 混合器 (Processall Incorporated; Cincinnati; 美国) 和 Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; 荷兰)。

[0039] 聚合物颗粒优选在流化床中用促渗剂涂覆。为此目的而言适宜的方法为间歇和连续流化床法，例如通过 Wurster 或 Glatt-Zeller 法。在一个特别优选实施方案中，使用 WO 2007/074108 A1 中描述连续流化床涂覆法，所述文献明确构成本公开内容的一部分。其中所描述的方法特别适合于用水溶性和水不溶性盐、用无机单价和多价阳离子以及特定涂

料进行的均匀涂覆,所述特定涂料例如公开于 DE 195 24 724A1 的蜡以及公开于 EP 0 703 265 A1 的成膜聚合物。

[0040] 在一个特别优选实施方案中,聚合物颗粒适合于采用描述于 WO 2006/082239 A2 中的方法用成膜聚合物涂覆,所述文献、包括其中所描述的成膜聚合物明确构成本公开内容的一部分。所用的聚合物颗粒可任选预先通过任何已知方法被表面后交联,但是优选直接使用在聚合中得到的聚合物颗粒,即所述聚合物颗粒并未在第二反应步骤中单独地进行表面后交联。这是本发明方法的一个特别的优点。在本发明方法的另一个具体实施方案中,以类似于 WO 2006/082239 A2 中所述方法的方式,在低于 120°C 的载气温度下,成膜聚合物的涂覆在流化床中实现,优选连续进行;后续其它步骤依照 WO 2006/082239 A2 进行。

[0041] 涂覆前和涂覆中聚合物颗粒的温度优选 40 至 80°C,更优选 45 至 75°C,最优选 50 至 70°C。在使用水溶液或水分散液进行涂覆的情况下,聚合物颗粒易于成块。这种成块的趋势随着温度的升高而减少。较高的温度降低了聚合物颗粒的含湿量并从而降低了其机械稳定性。

[0042] 涂覆过程中聚合物颗粒的含湿量优选为 5 至 20 重量%,更优选 7 至 18 重量%,最优选 10 至 16 重量%。含湿量通常由聚合反应的温度和停留时间来确定。随着含湿量的升高,聚合物颗粒的机械稳定性增加;含湿量太高,则聚合物颗粒变得发粘。

[0043] 本发明是基于这一发现:在周围气相中单体溶液液滴的聚合与随后的促渗剂涂覆,提供了高离心保留容量 (centrifuge retention capacity, CRC) 和高盐水导流率 (saline flow conductivity, SFC) 或高凝胶床渗透力 (gel bed permeability, GBP) 的吸水聚合物颗粒。由于本发明方法在涂覆促渗剂之前无需进行共价表面后交联,因此避免了伴随的离心保留容量 (CRC) 的不利降低。

[0044] 有利地,将聚合物颗粒在涂覆促渗剂之前以热和/或蒸汽预处理。该预处理降低了聚合物颗粒中未转化单体 a) 的含量。此方法描述于 WO 2008/095892 A1 和 WO 2008/095901 A1 中。

[0045] 此外,未转化单体 a) 的水平可通过已添加至单体溶液中的单体清除剂 (monomer scavenger) 降低,例如尿素以及更优选尿素和一种无机酸形成的盐,如磷酸脲。

[0046] 可使用尿素与无机酸的任意盐,包括这些盐的混合物。优选使用没有还原性的无机酸,即在常规条件下不还原任何其他物质。同样优选使用非氧化性酸,即在常规情况下不氧化任何其他物质的酸。特别优选的无机酸尤其是硫酸、磷酸、多磷酸、氢卤酸,特别包括氢氟酸和盐酸,在氢卤酸中优选盐酸。非常特别优选的酸为磷酸。

[0047] 尿素与无机酸的盐以通常 0.01 至 5 重量%、优选 0.1 至 2.5 重量%、更优选 0.2 至 1.5 重量%、最优选 0.3 至 1 重量%的量使用,各自基于聚合物颗粒计。

[0048] 此外,聚合物颗粒在被促渗剂涂覆过程中或涂覆后,也可以用本领域技术人员已知的任何单体还原剂来另外处理,例如亚硫酸氢钾、亚硫酸氢钠、羟基胺、硫代硫酸钠或亚硫酸钙。单体还原剂优选以水溶液的形式使用。

[0049] 典型的水不溶性吸水聚合物颗粒的制备在下文中进行详细解释。

[0050] 单体 a) 优选为水溶性的,即在 23°C 下,在水中的溶解度通常至少 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。

[0051] 适宜的单体 a) 有例如:烯键式不饱和羧酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸和

衣康酸。特别优选单体为丙烯酸和甲基丙烯酸。非常特别优选丙烯酸。

[0052] 其它适宜的单体 a) 有例如：烯键式不饱和磺酸，如苯乙烯磺酸和 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)。

[0053] 杂质可以对聚合产生很大的影响。因此所用原料进行应具有最高纯度。因此专门纯化单体 a) 常常是有利的。合适的纯化方法描述于例如 WO 2002/055469 A1、WO 2003/078378 A1 和 WO 2004/035514 A1 中。合适的单体 a) 例如为：依据 WO 2004/035514 A1 纯化的丙烯酸，其包含 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%的顺丁烯二酸酐、0.0003 重量%的二丙烯酸以及 0.0050 重量%的对苯二酚单甲醚。

[0054] 丙烯酸和 / 或其盐在单体 a) 的总量中的比例优选至少 50mol%，更优选至少 90mol%，最优选至少 95mol%。

[0055] 单体 a) 中的酸基团通常是被部分中和的，优选达到 25 至 85mol% 的程度，优选达到 50 至 80mol% 的程度，更优选达到 60 至 75mol% 的程度，最优选达到 65 至 72mol% 的程度；为此可使用常规的中和剂，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。代替碱金属盐，还可以使用铵盐。作为碱金属，特别优选钠和钾；但是非常特别优选氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠以及其混合物。通常，中和通过混合于中和剂中完成，所述中和剂以水溶液、以熔化物、或也可以优选以固体形式。例如，含水量显著低于 50 重量%的氢氧化钠可以熔点高于 23°C 的蜡状物形式存在。在这种情况下，可以块材或以在较高温度的熔融物的形式计量添加。任选地，为稳定目的，可向单体溶液或向其起始物料中添加一种或多种螯合剂而掩蔽金属离子（如铁离子）。适宜的螯合剂为例如：碱金属柠檬酸盐、柠檬酸、碱金属酒石酸盐、三磷酸五钠、乙二胺四乙酸盐、次氨基三乙酸，以及所有已知的以 Trilon® 为名的螯合剂，例如 Trilon® C (二亚乙基三胺五乙酸五钠)、Trilon® D ((羟乙基)乙二胺三乙酸三钠) 和 Trilon® M (甲基甘氨酸二乙酸)。

[0056] 单体 a) 通常包含阻聚剂作为储存稳定剂，优选对苯二酚单醚。

[0057] 单体溶液包含优选最高达 250 重量 ppm、优选至多 130 重量 ppm、更优选至多 70 重量 ppm、优选至少 10 重量 ppm、更优选至少 30 重量 ppm、尤其约 50 重量 ppm 的对苯二酚单醚，各自基于未被中和的单体 a) 计。例如，单体溶液可通过使用含有适当含量的对苯二酚单醚的具有酸基团的烯键式不饱和单体来制备。然而，对苯二酚单醚也可通过（例如用活性炭）吸收从单体溶液中除去。

[0058] 优选的对苯二酚单醚为对苯二酚单甲醚 (MEHQ) 和 / 或 α -生育酚（维生素 E）。

[0059] 适宜交联剂 b) 为具有至少两个适合于交联的基团的化合物。此类基团为例如：可以自由基方式聚合入聚合物链的烯键式不饱和基团，以及可与单体 a) 中的酸基团形成共价键的官能团。此外，可与单体 a) 中至少两个酸基团形成配价键的多价金属盐同样适合作为交联剂 b)。

[0060] 交联剂 b) 优选为含有至少两个可聚合基团的化合物，所述基团可以以自由基方式聚合入聚合物网络中。适宜交联剂 b) 为例如：EP 0 530 438 A1 中所述的乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙基氯化铵、四烯丙氧基乙烷；EP 0 547 847 A1、EP 0 559 476 A1、EP 0 632 068 A1、WO 93/21237 A1、WO 2003/104299 A1、WO 2003/104300 A1、WO

2003/104301 A1 和 DE 103 31 450 A1 中所述的二和三丙烯酸酯;DE 103 31 456 A1 和 DE 103 55 401 A1 中所述的除了丙烯酸酯基团还包含其他烯键式不饱和基团的混合丙烯酸酯;或者例如 DE 195 43 368 A1、DE 196 46 484 A1、WO 90/15830 A1 和 WO 2002/032962 A2 中所述的交联剂混合物。

[0061] 优选的交联剂 b) 为季戊四醇三烯丙基醚 (pentaerythrityl triallyl ether)、四烯丙氧基乙烷、亚甲基双甲基丙烯酰胺、15 至 30 重乙氧基化甘油三丙烯酸酯、15 至 30 重乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、15 至 20 重乙氧基化三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、15 至 20 重乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三烯丙基胺。

[0062] 非常特别优选的交联剂 b) 为多乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油, 其已经丙烯酸或甲基丙烯酸进行酯化而得到二或三丙烯酸酯, 例如 WO 2003/104301 A1 中所述的。3 至 10 重乙氧基化甘油的二和 / 或三丙烯酸酯特别有利。非常特别优选 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。

[0063] 交联剂 b) 的用量优选 0.01 至 1.5 重量%、更优选 0.05 至 1 重量%、最优选 0.1 至 0.6 重量%, 各自基于单体 a) 计。随着交联剂含量的升高, 离心保留容量 (CRC) 降低, 并且在 21.0g/cm² (AUL0.3psi) 压力下的吸收经过一个最大值。

[0064] 所使用的引发剂 c) 可以是在聚合条件下分解为自由基的所有化合物, 例如过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢、过硫酸盐、偶氮化合物和被称为氧化还原引发剂的化合物。优选使用水溶性引发剂。在某些情况下, 使用多种引发剂的混合物是有利的, 例如, 过氧化氢和过氧化二硫酸钠或过氧化二硫酸钾的混合物。过氧化氢与过氧化二硫酸钠的混合物可以任何比例使用。

[0065] 特别优选的引发剂 c) 为: 偶氮引发剂, 例如 2,2'-偶氮双 [2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷] 二盐酸盐和 2,2'-偶氮双 [2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷] 二盐酸盐; 以及光敏引发剂, 例如 2-羟基-2-甲基苯基乙基甲酮和 1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮; 氧化还原引发剂, 例如过硫酸钠 / 羟甲基亚磺酸、过氧化二硫酸铵 / 羟甲基亚磺酸、过氧化氢 / 羟甲基亚磺酸、过硫酸钠 / 抗坏血酸、过氧化二硫酸铵 / 抗坏血酸和过氧化氢 / 抗坏血酸; 光敏引发剂, 例如 1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮; 以及其混合物。

[0066] 引发剂以常规量、例如以 0.001 至 5 重量%、优选 0.01 至 2 重量%的量使用, 基于单体 a) 计。

[0067] 可与具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) 为例如: 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基丙酯、丙烯酸二乙基氨基丙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯。

[0068] 所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。

[0069] 单体溶液的水含量优选少于 65 重量%, 优选少于 62 重量%, 更优选少于 60 重

量%，最优选少于 58 重量%。

[0070] 单体溶液在 20℃下所具有的动态粘度优选 0.002 至 0.02Pa. s, 更优选 0.004 至 0.015Pa. s, 最优选 0.005 至 0.01Pa. s。在液滴形成中平均液滴直径随着动态粘度的升高而增加。

[0071] 单体溶液在 20℃下的密度优选 1 至 1.3g/cm³, 更优选 1.05 至 1.25g/cm³, 更优选 1.1 至 1.2g/cm³。

[0072] 单体溶液在 20℃下的表面张力为 0.02 至 0.06N/m, 更优选 0.03 至 0.05N/m, 更优选 0.035 至 0.045N/m。在液滴形成中, 平均液滴直径随着表面张力的升高而增加。

[0073] 将水性单体溶液计量进入气相以形成离散液滴。

[0074] 在本发明方法中, 可使用一个或多个喷雾喷嘴。可用的喷雾喷嘴不受任何限制。待喷雾的液体可在压力下供给到所述喷嘴。可将待喷雾的液体通过在喷嘴孔处降压而分裂, 从而达到特定的最小速度。此外, 为本发明目的, 也可使用单一物质 (one-substance) 喷嘴, 例如缝隙式喷嘴或涡流室 (全锥喷嘴 (full-cone nozzle)) (例如来自 Düsen-Schlick GmbH, 德国, 或来自 Spraying Systems Deutschland GmbH, 德国)。

[0075] 根据本发明, 优选全锥喷嘴。这些喷嘴中, 优选喷雾锥的开口角 (opening angle) 为 60 至 180° 的那些。特别优选开口角 90 至 120°。每喷雾喷嘴的通过量适当地为 0.1 至 10m³/h, 通常为 0.5 至 5m³/h。

[0076] 反应同样可以在其中单体溶液可以单分散液滴形式自由下落的装置中实施。为达到这个目的合适装置描述于例如 US 5, 269, 980 中。

[0077] 通过层状射流分解 (laminar jet decomposition) 而产生液滴同样可行, 如 Rev. Sci. Instr. 38(1966)502 中所描述。

[0078] 液滴同样可借助于气动牵拉冲模、旋转、削切射流或高速运行的 (actuatable) 微阀喷嘴来得到。

[0079] 在气动牵拉冲模中, 液体射流与气流一起被加速通过膜片。气体量可用来影响液体射流的直径并因而影响液滴直径。

[0080] 在通过旋转形成液滴的情况下, 液体穿过旋转圆盘的孔。在离心力的作用下将该液体分裂成规定尺寸的液滴。用于旋转液滴化的优选仪器描述于例如 DE 43 08 842 A1 中。

[0081] 然而, 形成的液体射流同样可借助于转动叶片被切割成规定的部分。随后每部分都形成液滴。

[0082] 在利用微阀喷嘴的情况下, 直接得到具有规定液体体积的液滴。

[0083] 在本发明的一个特别优选的实施方案中, 将单体溶液借助于至少一个孔计量加入反应室以形成液滴。所述孔可存在于例如液滴化板 (dropletizer plate) 中。

[0084] 液滴化板是一种具有至少一个孔的板, 其中液体从顶部进入该孔。液滴化板或液体可被振荡, 以此在液滴化板下侧的每个孔处产生一连串理想单分散的液滴。在一个优选的实施方案中, 液滴化板是不被摇动的。

[0085] 孔的数量和尺寸根据所期望容量和液滴尺寸来选择。液滴直径通常是孔直径的 1.9 倍。这里重要的是待液滴化的液体通过孔的速度不能过快并且孔上的压力降不能过大。否则, 液体不能被液滴化; 相反地, 液体射流会因为动能较高而破碎 (雾化)。基于每孔的通过量以及孔直径的雷诺数优选小于 2000, 优选小于 1600, 更优选小于 1400 并且最优选小

于 1200。

[0086] 液滴化板通常具有至少一个孔、优选至少 10 个、更优选至少 50 个,并且通常最高达 10000 个孔、优选最高达 5000 个、更优选最高达 1000 个孔;该孔通常均匀分布在液滴化板上,优选所谓的三角形间距,即:每三个孔形成等边三角形的角。

[0087] 孔的间隔优选为 1 至 50mm,更优选 2.5 至 20mm,最优选 5 至 10mm。

[0088] 通过该孔时单体溶液的温度优选 10 至 60°C,更优选 15 至 50°C,最优选 20 至 40°C。

[0089] 一种气体流经反应室。载气可以与自由落下的单体溶液液滴并流或逆流的方式通过反应室,优选以并流的方式,即从上向下。通过一次后,优选将该气体至少部分循环进入反应室作为循环气体,优选至少 50%的程度,更优选至少 75%的程度。通常,每次通过后都会有部分载气被排出,优选最高达 10%,更优选最高达 3%,最优选最高达 1%。

[0090] 载气中的氧气含量优选 0.5 至 15 体积%,更优选 1 至 10 体积%,最优选 2 至 7 体积%。

[0091] 除了氧气之外,载气优选包含氮气。该气体中的氮气含量优选至少 80 体积%,更优选至少 90 体积%,最优选至少 95 体积%。

[0092] 优选调节气体速度从而引导反应室中的流动,例如,与总体流动方向相反的方向不存在对流;且气体速度例如为 0.01 至 5m/s,优选 0.02 至 4m/s,更优选 0.05 至 3m/s,最优选 0.1 至 2m/s。

[0093] 在进入反应室前,流经反应室的气体被适当地预热至反应温度。

[0094] 气体入口温度(即气体进入反应室时的温度)优选为 160 至 250°C,更优选 180 至 230°C,最优选 190 至 220°C。

[0095] 有利地,以这样的方式控制气体入口温度,即,使得气体出口温度(即气体离开反应室时的温度)为 100 至 180°C、更优选 110 至 160°C、最优选 120 至 140°C。

[0096] 反应可在升高的压力或降低的压力下实施;优选比环境压力低最多 100mbar 的压力。

[0097] 反应尾气(即离开反应室的气体)可以例如在热交换器中冷却。这使水和未转化的单体 a) 冷凝。然后反应尾气可被至少部分再加热,并作为循环气体再循环入反应室中。部分反应尾气可被排出并被新鲜气体取代;这种情况下,存在于反应尾气中的水和未转化单体 a) 可被移除并再循环。

[0098] 特别优选热集成系统,即:冷却尾气时的部分余热用于加热循环气体。

[0099] 反应器可被伴随加热(trace-heated)。在此种情况下,调节伴随加热从而使得壁温比反应器内部温度至少高 5°C 并且可靠地防止在反应器壁上的冷凝。

[0100] 为进一步提高性能,经涂覆的聚合物颗粒可被另外涂覆或再增湿。适宜的粘尘涂料有例如多元醇、超支化亲水聚合物(例如聚甘油)和亲水树状高分子。用于对抗不想要的聚合物颗粒结块倾向的合适涂料有例如:热解法二氧化硅,例如 Aerosil® 200;以及表面活性剂,例如 Span® 20(失水山梨醇单月桂酸酯)、Rewoderm® S1333(蓖麻油酸单乙醇酰氨基磺基琥珀酸二钠)、以及公开于 WO 2007/074108 A1 中的表面活性剂。特别合适的为含氮表面活性剂、阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂。提高颜色稳定性(黄化稳定性)的合适涂料有例如:还原剂,如次磷酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、Brüggolite® FF6 以及 Brüggolite® FF7(Brüggemann Chemicals;Heilbronn;德国)。

[0101] 本发明还提供了可通过本发明方法获得的吸水性聚合物颗粒。

[0102] 本发明还提供了这样的渗透性吸水聚合物颗粒,其离心保留容量(CRC)为至少25g/g、优选至少27g/g、更优选至少29g/g、最优选至少30g/g,并且盐水导流率(SFC)满足以下条件

[0103] $SFC > 79000e^{-0.25CRC} + 120/CRC$,

[0104] 优选以下条件:

[0105] $SFC > 79000e^{-0.25CRC} + 180/CRC$,

[0106] 更优选以下条件:

[0107] $SFC > 79000e^{-0.25CRC} + 240/CRC$,

[0108] 或者凝胶床渗透力(GBP)满足如下条件:

[0109] $GBP > 33000e^{-0.24CRC} + 100/CRC$,

[0110] 优选以下条件:

[0111] $GBP > 33000e^{-0.24CRC} + 150/CRC$

[0112] 更优选以下条件:

[0113] $GBP > 33000e^{-0.24CRC} + 200/CRC$ 。

[0114] 本发明还提供这样的渗透性吸水聚合物颗粒,其离心保留容量(CRC)为至少25g/g,优选至少27g/g,更优选至少29g/g,最优选至少30g/g;盐水导流率(SFC)为至少 $20 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$,优选至少 $30 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$,更优选至少 $40 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$,最优选至少 $50 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$;或凝胶床渗透力(GBP)为至少20达西,优选至少30达西,更优选至少40达西,最优选至少50达西;并且自由膨胀率(FSR)为至少0.35g/g,优选至少0.45g/g,更优选至少0.4g/g,最优选至少0.45g/g;或涡旋少于50s,优选少于40s,更优选少于35s,最优选少于30s。

[0115] 本发明的吸水性聚合物颗粒优选具有部分刻有锯齿的空心球体形状且近似球形,即:聚合物颗粒具有通常至少0.84、优选至少0.86、更优选至少0.88、最优选至少0.9的平均球度(mSPHT)。球度(SPHT)定义如下:

$$[0116] \quad SPHT = \frac{4\pi A}{U^2}$$

[0117] 其中A为聚合物颗粒的截面面积,U为聚合物颗粒的截面周长。平均球度(mSPHT)为体积平均球度。

[0118] 平均球度(mSPHT)可通过例如Camsizer®图像分析系统(Retsch Technolgy GmbH;Haan;德国)确定。

[0119] 在聚合过程中或之后,当颗粒凝聚时,具有相对较低平均球度(mSPHT)的聚合物颗粒可通过反相悬浮聚合法得到。

[0120] 通过常规溶液聚合(凝胶聚合)制备的吸水聚合物颗粒在干燥后研磨并分级以获得不规则的聚合物颗粒。这些聚合物颗粒的平均球度(mSPHT)在大约0.72和大约0.78之间。

[0121] 本发明吸水性聚合物颗粒中疏水性溶剂的含量通常少于0.005重量%,优选少于0.002重量%,更优选少于0.001重量%,最优选少于0.0005重量%。疏水性溶剂的含量可通过气相色谱法确定,例如通过顶空技术的方式。

[0122] 通过反相悬浮聚合法得到的聚合物颗粒仍然通常包含大约 0.01 重量%的用作反应介质的疏水性溶剂。

[0123] 本发明吸水性聚合物颗粒的平均直径优选 300-450 μm , 更优选 320-420 μm , 非常特别优选 340-400 μm 。

[0124] 本发明的吸水性聚合物颗粒优选被无机颗粒物质、有机聚合物、阳离子聚合物和/或多价阳离子涂覆。

[0125] 本发明吸水性聚合物颗粒的含湿量优选 5 至 20 重量%, 更优选 7 至 18 重量%, 最优选 10 至 16 重量%。

[0126] 本发明吸水性聚合物颗粒的堆积密度为通常至少 0.55g/cm³, 优选至少 0.57g/cm³, 更优选至少 0.59g/cm³, 最优选至少 0.6g/cm³, 通常少于 0.75g/cm³。

[0127] 本发明还提供了包含本发明吸水性聚合物颗粒的卫生制品。例如, 卫生制品可构造如下:

[0128] (A) 上层液体可渗透覆盖面

[0129] (B) 下层液体不渗透层

[0130] (C) (A) 和 (B) 之间的吸收芯材, 该吸收芯材包含

[0131] 10-100 重量%的本发明吸水性聚合物颗粒

[0132] 0-90 重量%的亲水性纤维材料

[0133] 优选 30-100 重量%的本发明吸水性聚合物颗粒, 0-70 重量%的亲水性纤维材料, 更优选 50-100 重量%的本发明吸水性聚合物颗粒, 0-50 重量%的亲水性纤维材料,

[0134] 特别优选 70-100 重量%的本发明吸水性聚合物颗粒, 0-30 重量%的亲水性纤维材料,

[0135] 最优选 90-100 重量%的本发明吸水性聚合物颗粒, 0-10 重量%的亲水性纤维材料,

[0136] (D) 任选的置于紧邻吸水芯材 (C) 的上方和下方的组织层, 和

[0137] (E) 任选的置于 (A) 和 (C) 之间的收集分布层。

[0138] 卫生制品的含义应理解为例如尿失禁垫和成人尿不湿或婴儿尿布。

[0139] 吸水性聚合物颗粒通过下述测试方法测试:

[0140] 方法:

[0141] 除非另有说明, 测试应在环境温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 且相对空气湿度 $50 \pm 10\%$ 下进行。测试前, 将吸水性聚合物颗粒充分混合。

[0142] 平均球度

[0143] 平均球度 (mSPHT) 通过 Camsizer[®] 图像分析系统 (Retsch Technolgy GmbH; Haan; 德国) 来确定。

[0144] 盐水导流率

[0145] 如 EP 0 640 330 A1 所述, 在 0.3psi (2070Pa) 的压力下, 将膨胀凝胶层的盐水导流率 (SFC) 作为吸水性聚合物颗粒的膨胀凝胶层的凝胶层渗透力确定, 其中对描述于上述专利申请的 19 页和图 8 的测定装置进行修改, 不使用玻璃料 (glass frit) (40), 并且柱塞 (39) 由与气缸 (37) 相同的聚合物材料组成, 且目前包含 21 个相同尺寸的均匀分布在整个接触面上的孔。测定的步骤和评价与 EP 0 640 330 A1 相同。流量为自动检测。

[0146] 盐水导流率 (SFC) 计算如下：

$$[0147] \quad \text{SFC}[\text{cm}^3\text{s/g}] = (\text{Fg}(t = 0) \times L_0) / (d \times A \times \text{WP})$$

[0148] 其中 $\text{Fg}(t = 0)$ 为 NaCl 溶液的流量, 单位为 g/s, $\text{Fg}(t = 0)$ 是通过外推至 $t = 0$ 而利用对流量测定的 $\text{Fg}(t)$ 数据的线性回归分析而获得的; L_0 为凝胶层的厚度, 单位为 cm; d 为 NaCl 溶液的密度, 单位为 g/cm^3 ; A 为凝胶层的面积, 单位为 cm^2 ; WP 为凝胶层上的静水压力, 单位为 dyn/cm^2 。

[0149] 自由膨胀率

[0150] 为测定自由膨胀率 (FSR), 称取 1.00g ($= W_1$) 干燥的吸水性聚合物颗粒, 置于 25ml 烧杯中, 并使其均匀分布于烧杯底部。然后将 20ml 0.9 重量% 氯化钠溶液计量加入第二个烧杯中。将该烧杯中的内容物迅速加入第一个烧杯中, 并启动秒表。当最后一滴盐溶液被吸收时, 秒表停止计时, 此时通过液体表面上反射的消失而辨别。第二个烧杯中所倒出并被第一个烧杯中聚合物所吸收的液体的准确量通过再称量第二个烧杯来精确确定 ($= W_2$)。用秒表测量的吸收所需时间间隔指定为 t 。

[0151] 自由膨胀率 (FSR) 由此计算如下：

$$[0152] \quad \text{FSR}[\text{g/g s}] = W_2 / (W_1 \times t)$$

[0153] 涡旋检测

[0154] 将 50.0ml ± 1.0 ml 的 0.9 重量% 的氯化钠水溶液加入一个 100ml 的烧杯中, 该烧杯中有一个 30mm \times 6mm 尺寸的磁力搅拌棒。借助于磁力搅拌棒, 将氯化钠溶液以 600rpm 搅拌。随后非常迅速地加入 2.000g ± 0.010 g 的吸水性聚合物颗粒, 并测量直到由于氯化钠溶液被吸水性聚合物颗粒吸收而使得搅拌起的涡旋消失所消耗的时间。此时, 烧杯中的全部内容物可仍然以均匀的凝胶块形式旋转, 但是凝胶化的氯化钠溶液的表面必然不再存在任何单独的扰动。所需时间被记录为涡旋。

[0155] 自由膨胀凝胶床渗透力

[0156] 测定凝胶床渗透力 (GBP) 的方法描述于 US 2005/0256757 A1 [0061] 至 [0075] 段。

[0157] 含湿量

[0158] 吸水性聚合物颗粒的含湿量根据 EDANA 推荐的编号 WSP 230.2-05 “Moisture content” 测试方法测定。

[0159] 离心保留容量

[0160] 离心保留容量 (CRC) 根据 EDANA 推荐的编号 WSP 241.2-05 “Centrifuge Retention Capacity” 测试方法测定。

[0161] 可提取物

[0162] 可提取物根据 EDANA 推荐的编号 WSP 270.2-05 “Extractables” 测试方法测定。

[0163] EDANA 测试方法例如可由 EDANA, Avenue Eugène Plasky 157, B-1030 Brussels, 比利时得到。

[0164] 实施例：

[0165] 聚合物颗粒的制备

[0166] 实施例 1

[0167] 将 Werner & Pfleiderer LUK 8.0K2 型捏和机 (2 个 sigma 轴) 用氮气吹扫, 并加入经氮气惰性的混合物, 该混合物组成为 5166g 的 37.7 重量% 的丙烯酸钠水溶液、574g

丙烯酸和 720g 去离子水。随后,加入 7.2 至 13.5g 的三乙氧基化甘油三丙烯酸酯 (GlyTA)、10g 的 0.25 重量%的抗坏血酸水溶液、16.0g 的 15 重量%的过硫酸钠水溶液和 7.5g 的 3 重量%的过氧化氢水溶液。捏和机以轴速 98rpm 和 49rpm 运转。过氧化氢溶液一加入,捏和机的加热夹套即被加热至 80°C。不久,单体溶液聚合并在约 5min 后达到 80 至 90°C 的峰值温度。接下来关掉加热夹套的加热,并在捏和机轴运转的情况下使凝胶再反应 15min。随后,将得到的聚合物凝胶在强制空气干燥箱中于 170°C 下干燥 75min。将干燥后的聚合物凝胶用轧制机 (Gebrüder Baumeister LRC 125/70) 研磨三次,其中辊隙分别设定为 1000 μm、600 μm 和 400 μm,然后筛分至粒径 150 至 850 μm。

[0168] 对所制得的聚合物颗粒进行分析。结果汇集于表 1 中。

[0169] 表 1:捏和机中的聚合

[0170]

实施例	GlyTA [g]	CRC [g/g]	可提取物 [%]	SFC [10^{-7} cm ³ /g]	GBP [达西]	含湿量 [%]	mSPHT
1-1	7.2	34.5	10.2	1	1	0.5	0.74
1-2	9.3	32.1	9.8	1	1	0.4	0.73
1-3	11.2	30.6	7.6	2	3	0.5	0.75
1-4	13.5	28.5	6.1	3	5	0.3	0.74

[0171] 实施例 2

[0172] 将 1121.2g 丙烯酸加入一个 4 升玻璃反应器中,该玻璃反应器配备有盖子、温度计和氮气进入管,并用绝热夹套包围起来。其后,加入 5.6 至 13.5g 的季戊四醇三烯丙基醚 (Penta)、2346.9g 的去离子水和 500g 用去离子水制得的冰。单体溶液用氮气惰性化 30min。然后同时加入 12.3g 的 1 重量%的过氧化氢水溶液和 12.3g 的 1 重量%的抗坏血酸水溶液。添加完成后温度随即迅速上升,单体溶液开始变粘。将单体溶液中的氮气进入管撤出并仍保持处于气相中直到达到约 90 至 95°C 的峰值温度。将得到的聚合物凝胶放置过夜,从玻璃反应器中移出并借助于挤压机 (型号 4812;Hobart Corporation,Troy;US) 粉碎。将粉碎后的聚合物凝胶与 838.1g 的 50 重量%的氢氧化钠溶液混合,手动充分捏和,并再挤出两次。此后,将 10.4g 亚硫酸氢钠于 200g 去离子水中的溶液加入到聚合物凝胶中。将此聚合物凝胶再次手动充分捏和并再挤出两次。随后,将聚合物凝胶在强制空气干燥箱中 150°C 下干燥 90 分钟。干燥后的聚合物凝胶用锤式粉碎机 (型号 ZM 200;Retsch GmbH;Haan;Germany) 以 14000rpm 研磨,然后筛至粒径 150 至 850 μm。

[0173] 将得到的聚合物颗粒进行分析。结果汇集于表 2 中。

[0174] 表 2:玻璃反应器中的聚合

[0175]

实施例	Penta [g]	CRC [g/g]	SFC [10^{-7} m ³ /g]	GBP [达西]	可提取物 [%]	含湿量 [%]	mSPHT
2-1	5.6	35.1	0	0	4.8	1.0	0.76
2-2	7.8	32.9	0	1	4.5	0.9	0.76
2-3	10.6	30.4	1	2	3.7	1.2	0.75
2-4	13.4	28.8	2	2	3.1	0.8	0.77

[0176] 实施例 3

[0177] 将 14.3kg 的丙烯酸钠水溶液 (37.5 重量%的去离子水溶液)、1.4kg 的丙烯酸和 350g 的去离子水与 9.9 至 27.5g 的三乙氧基化甘油三丙烯酸酯 (GlyTA) 混合。将该溶液在

充满氮气气氛的经加热的液滴化塔 (180°C, 高 12m, 宽 2m, 并流气体流速 0.1m/s) 中液滴化。单体溶液的计量加入速率为 32kg/h; 单体溶液的温度为 25°C。液滴化板具有 60×200 μm 的孔。液滴化器的内直径为 40mm, 内高 2mm。在液滴化器的上游, 将引发剂通过静态混合器计量加入单体溶液中。所使用的引发剂为 3 重量%的 2,2'-偶氮双 [2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷] 二盐酸盐的去离子水溶液。引发剂溶液的计量加入速率为 2.2kg/h; 引发剂溶液的温度为 25°C。混合器和液滴化器彼此间直接相通。将生成的聚合物颗粒过筛至粒径 150 至 850 μm, 以移除任何所形成的附聚物。

[0178] 将制得的聚合物颗粒进行分析。结果汇集于表 3 中。

[0179] 表 3: 周围气相中液滴的聚合

[0180]

实施例	GlyTA [g]	CRC [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ m ³ s/g]	GBP [达西]	可提取物 [%]	含湿量[%]	mSPHT
3-1	9.9	34.8	3	2	3.1	7.6	0.92
3-2	15.4	32.3	6	3	2.8	8.0	0.91
3-3	19.3	30.2	12	5	2.3	7.2	0.90
3-4	27.5	28.3	20	8	1.9	7.4	0.92

[0181] 聚合物颗粒的涂覆

[0182] 实施例 4

[0183] 将 800g 聚合物颗粒在干燥箱中加热至 85°C, 然后加入到带一个预加热至 80°C 的加热夹套 (Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH, Paderborn, Germany) 的 Pflugschar® M5 犁头混合器中。在混合器轴速为 450rpm 的情况下, 将 32g 的 26.8 重量%的硫酸铝水溶液 4 分钟内喷到聚合物颗粒上。然后将搅拌器轴速降至 60rpm 并在此条件下继续再混合 5 分钟。将经涂覆的聚合物颗粒从混合器中排出并使之冷却至约 23°C, 并使用筛孔大小为 850 μm 的筛网筛除任何形成的附聚物。

[0184] 将制得的经涂覆的聚合物颗粒进行分析。结果汇集于表 4 中。

[0185] 表 4: 以硫酸铝涂覆

[0186]

所用 聚合物颗粒	CRC [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ s/g]	GBP [达西]	涡旋 [s]	FSR [g/g]	mSPHT	含湿量 [%]
1-1*)	33.6	2	2	82	0.19	0.74	0.9
1-2*)	31.5	3	2	78	0.21	0.76	1.1
1-3*)	30.0	3	5	73	0.24	0.75	0.8
1-4*)	28.1	6	9	65	0.26	0.74	0.9
2-1*)	34.2	1	0	66	0.34	0.77	2.1
2-2*)	31.9	3	1	59	0.32	0.78	2.0
2-3*)	29.7	4	4	54	0.35	0.78	1.9
2-4*)	28.4	7	8	52	0.38	0.77	1.8
3-1	34.0	12	16	25	0.85	0.92	7.9
3-2	31.8	15	25	31	0.66	0.91	8.2
3-3	29.7	21	33	37	0.50	0.92	7.7
3-4	27.5	67	68	45	0.37	0.92	7.8

[0187] *) 对比实施例

[0188] 实施例 5

[0189] 重复实施例 4,除了以 20g 的 25 重量%的乳酸铝水溶液代替硫酸铝水溶液进行喷涂。

[0190] 对制得的经涂覆的聚合物颗粒进行分析。结果汇集于表 5 中。

[0191] 表 5 :以乳酸铝涂覆

[0192]

所用 聚合物颗粒	CRC [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ s/g]	GBP [达西]	涡旋 [s]	FSR [g/g]	含湿量[%]
1-1*)	34.0	2	0	85	0.20	1.2
1-2*)	31.6	4	1	75	0.22	1.0
1-3*)	30.2	10	3	72	0.25	0.9
1-4*)	28.1	15	5	66	0.27	0.8
3-1	34.3	18	6	27	0.80	7.8
3-2	31.9	32	9	34	0.61	8.1
3-3	29.8	43	12	40	0.42	7.9
3-4	28.0	85	16	46	0.37	7.6

[0193] *) 对比实施例

[0194] 实施例 6

[0195] 重复实施例 4,除了以 10g 的 30 重量%的磷酸钙水分散液 (TCP 130 ;Rhodia GmbH;Frankfurt am Main ;Germany) 代替硫酸铝水溶液进行喷涂。

[0196] 对制得的经涂覆的聚合物颗粒进行分析。结果汇集于表 6 中。

[0197] 表 6 :以磷酸钙涂覆

[0198]

所用 聚合物颗粒	CRC [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ s/g]	GBP [达西]	涡旋 [s]	FSR [g/g]	含湿量 [%]
2-1*)	34.8	1	1	72	0.23	1.6
2-2*)	33.0	3	2	63	0.25	1.8
2-3*)	30.2	5	5	59	0.33	1.7
2-4*)	28.9	9	8	57	0.33	1.5
3-1	34.5	13	12	22	0.91	7.6
3-2	31.9	16	22	28	0.69	7.8
3-3	30.0	24	28	35	0.53	7.5
3-4	28.1	58	44	46	0.38	7.4

[0199] *) 对比实施例

[0200] 实施例 7

[0201] 将 100g 聚合物颗粒加入到 PE 样品瓶 (容量为 500ml) 中,并与 0.2 至 1.0g 的热解法二氧化硅 (Sipernat ® 50, Evonik Degussa GmbH ;Frankfurt am Main ;Germany) 混合。借助转筒混合机 (T2C ;Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik, Basle ;Switzerland),将瓶内的内容物均匀混合 15 分钟。

[0202] 对制得的经涂覆的聚合物颗粒进行分析。结果汇集于表 7 中。

[0203] 表 7 :以热解法二氧化硅涂覆

[0204]

所用 聚合物颗粒	Sipernat® 50 [g]	CRC [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ s/g]	GBP [达西]	涡旋 [s]	含湿量[%]
1-3*)	0.2	30.8	3	2	75	0.6
1-3*)	0.5	30.5	4	6	70	0.6
1-3*)	1.0	30.4	7	10	72	0.5
3-3	0.2	30.2	12	16	32	7.2
3-3	0.5	30.5	22	27	34	7.0
3-3	1.0	30.4	32	45	36	7.3

[0205] *) 对比实施例

[0206] 实施例 8

[0207] 重复实施例 7,除了使用 0.5 至 1.0g 的氧化铝 (Aeroxide® Alu C805;Evonik Degussa GmbH;Frankfurt am Main;Germany) 代替热解法二氧化硅。

[0208] 对制得的经涂覆的聚合物颗粒进行分析。结果汇集于表 8 中。

[0209] 表 8 :以氧化铝涂覆

[0210]

所用 聚合物颗粒	Aeroxide® Alu C 805 [g]	CRC [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ s/g]	GBP [达西]	涡旋 [s]	含湿量[%]
2-4*)	0.5	28.6	9	7	58	0.8
2-4*)	1.0	28.9	14	11	53	0.9
3-4	0.5	28.5	72	48	41	7.6
3-4	1.0	28.4	104	72	37	7.5

[0211] *) 对比实施例

[0212] 实施例 9

[0213] 将锥形流化床装置首先以 1000g 聚合物颗粒填充,该聚合物颗粒借助被预加热至 40℃的氮气进行流化。借助于双物质 (two-substance) 喷嘴,将 60g 的 20 重量%的硫酸铝四水合物水溶液在 6 分钟内从底部向上喷到经流化的产物中。

[0214] 对制得的经涂覆的聚合物颗粒进行分析。结果汇集于表 9 中。

[0215] 表 9 :以硫酸铝涂覆

[0216]

所用聚合物颗粒	CRC [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ s/g]	GBP [达西]	FSR [g/gs]	含湿量[%]
1-3*)	30.1	8	10	0.28	0.2
1-4*)	28.0	12	14	0.29	0.2
3-3	29.7	55	58	0.50	5.2
3-4	27.9	93	81	0.41	5.9

[0217] *) 对比实施例

[0218] 实施例 10

[0219] 将锥形流化床装置首先以 1000g 聚合物颗粒填充,该聚合物颗粒借助预加热至 50℃的氮气进行流化。借助于双物质喷嘴,首先将 90g 组成为 60g 去离子水和 30g 30 重量%的硅溶胶分散液 (Levasil®30;H. C. Starck Silicasol GmbH;Goslar;Germany) 的混合物在 8 分钟内从底部向上喷到经流化的产物中。随后,使用同一喷嘴将 150g 组成为 100g 去离子水和 50g 的 20 ~ 22 重量%的聚乙烯胺水溶液 (Lupamin®9095;聚乙烯胺平均分子量 Mw = 340000g/mol;BASF Corporation;Mount Olive;US) 的混合物在 20 分钟内喷涂。

喷涂施用后,将产物在流化床中再干燥 3 分钟。

[0220] 对制得的经涂覆的聚合物颗粒进行分析。结果汇集于表 10 中。

[0221] 表 10 :以硅溶胶和聚乙烯胺涂覆

[0222]

所用 聚合物颗粒	CRC [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ s/g]	GBP [达西]	涡旋 [s]	FSR [g/g ³]	含湿量[%]
1-2*)	31.8	3	10	63	0.26	0.3
1-4*)	28.5	11	22	55	0.29	0.4
2-2*)	32.3	2	9	49	0.36	0.8
2-4*)	28.2	8	18	45	0.39	0.6
3-2	32.5	36	77	15	1.12	5.8
3-4	28.0	53	115	21	1.03	6.2

[0223] *) 对比实施例