

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 8/44 (2006.01)

A61L 15/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01808446. X

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1264870C

[22] 申请日 2001.3.7 [21] 申请号 01808446. X

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 31 [33] DE [31] 10016041. 7

[86] 国际申请 PCT/EP2001/002555 2001. 3. 7

[87] 国际公布 WO2001/074913 德 2001. 10. 11

[85] 进入国家阶段日期 2002. 10. 22

[71] 专利权人 施托克赫森有限公司

地址 德国克米费尔德

[72] 发明人 W·英格尔 R·霍斯

H-P·伯尔曼

审查员 李开扬

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 4 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

在表面上交联的粉末聚合物

[57] 摘要

本发明涉及在表面上后交联的吸水或含吸收水液体的粉末聚合物，由聚合的，可选预交联，部分中和的含羧基的单体合成。本发明还涉及一种上述聚合物的后处理方法及至少一种三价阳离子的盐溶液对恢复已被机械作用损坏的上述聚合物的凝胶渗透性的用途。

1. 在表面上后交联的吸水或吸收含水液体的粉末状聚合物，由聚合的、预交联或未预交联的、含部分中和的羧基的单体构成，其特征在于粉末状聚合物在后交联之后已与一种至少三价阳离子的至少一种盐溶液反应。

2. 权利要求 1 的粉末状聚合物，其特征在于阳离子至少是一种铝阳离子、铁阳离子和/或锰阳离子。

3. 权利要求 1 的粉末状聚合物，其特征在于阳离子用量为 0.001-1wt%，以聚合物为参照。

4. 权利要求 3 的粉末状聚合物，其特征在于阳离子用量为 0.002-0.5wt%。

5. 权利要求 3 的粉末状聚合物，其特征在于阳离子用量为 0.005-0.2wt%。

6. 权利要求 1 的粉末状聚合物，其特征在于反应之前水分含量小于 10wt%。

7. 权利要求 6 的粉末状聚合物，其特征在于反应之前水分含量小于 8wt%。

8. 权利要求 6 的粉末状聚合物，其特征在于反应之前水分含量小于 5wt%。

9. 权利要求 1 的粉末状聚合物，其特征在于反应过程中聚合物粉末的含水量增加了 0.05-10wt%。

10. 权利要求 9 的粉末状聚合物，其特征在于反应过程中聚合物粉末的含水量增加了 0.1-5wt%。

11. 权利要求 9 的粉末状聚合物，其特征在于反应过程中聚合物粉末的含水量增加了 0.1-3wt%。

12. 权利要求 1 的粉末状聚合物，其特征在于反应前 $<150\mu\text{m}$ 的颗粒级分 $<15\text{wt}\%$ 。

13. 权利要求 12 的粉末状聚合物，其特征在于反应前 $<150\mu\text{m}$ 的

颗粒级分 < 8wt%。

14. 权利要求 12 的粉末状聚合物，其特征在于反应前 < 150 μm 的颗粒级分 < 5wt%。

15. 权利要求 1 的粉末状聚合物，其特征在于羧基被中和的量为 25-85%。

16. 权利要求 1 的粉末状聚合物，其特征在于它含有另外的共聚单体和/或接枝聚合物。

17. 生产权利要求 1-16 之一的在表面上后交联的吸水或吸收含水液体的粉末状聚合物的方法，其特征在于一种至少三价阳离子的至少一种盐的溶液加入到后交联之后的粉末状聚合物中，粉末状聚合物和溶液充分混合。

18. 权利要求 17 的方法，其特征在于后处理过程中聚合物粉末的温度为 0 $^{\circ}\text{C}$ -100 $^{\circ}\text{C}$ 。

19. 权利要求 18 的方法，其特征在于后处理过程中聚合物粉末的温度为 10 $^{\circ}\text{C}$ -80 $^{\circ}\text{C}$ 。

20. 权利要求 18 的方法，其特征在于后处理过程中聚合物粉末的温度为 20 $^{\circ}\text{C}$ -50 $^{\circ}\text{C}$ 。

21. 权利要求 17 的方法，其特征在于用搅拌器以 700-1000rpm 的转速进行充分搅拌。

22. 吸水或吸收含水液体的粉末状聚合物，由权利要求 17-21 之一的方法得到。

23. 权利要求 1-16 和 22 之一粉末状聚合物作为液体的吸收剂的用途。

24. 权利要求 23 的用途，其特征在于所述液体为水或含水液体。

25. 一种至少三价阳离子的至少一种盐的溶液对恢复已受机械作用损害的吸水或吸收含水液体的粉末状聚合物的凝胶渗透性的用途，所述聚合物由聚合的，预交联或未预交联的含部分中和的羧基的单体构成，其特征在于盐溶液加到后交联之后的粉末状聚合物中，所述粉末状聚合物和溶液充分混合。

26. 权利要求 25 的用途, 其特征在于至少一种铝阳离子、铁阳离子和/或锰阳离子用作阳离子。

27. 权利要求 25 的用途, 其特征在于聚合物粉末中阳离子分数为 0.001-1wt%。

28. 权利要求 27 的用途, 其特征在于聚合物粉末中阳离子分数为 0.002-0.5wt%。

29. 权利要求 27 的用途, 其特征在于聚合物粉末中阳离子分数为 0.005-0.2wt%。

30. 权利要求 25 的用途, 其特征在于加入溶液前的聚合物粉末水分含量小于 10wt%。

31. 权利要求 30 的用途, 其特征在于加入溶液前的聚合物粉末水分含量小于 8wt%。

32. 权利要求 30 的用途, 其特征在于加入溶液前的聚合物粉末水分含量小于 5wt%。

33. 权利要求 25 的用途, 其特征在于后处理过程中聚合物粉末的水含量增加了 0.05-10wt%, 以聚合物粉末为参照。

34. 权利要求 33 的用途, 其特征在于后处理过程中聚合物粉末的水含量增加了 0.1-5wt%。

35. 权利要求 33 的用途, 其特征在于后处理过程中聚合物粉末的水含量增加了 0.1-3wt%。

36. 权利要求 25 的用途, 其特征在于后处理之前 $< 150\ \mu\text{m}$ 的颗粒级分 $< 15\text{wt}\%$ 。

37. 权利要求 36 的用途, 其特征在于后处理之前 $< 150\ \mu\text{m}$ 的颗粒级分 $< 8\text{wt}\%$ 。

38. 权利要求 36 的用途, 其特征在于后处理之前 $< 150\ \mu\text{m}$ 的颗粒级分 $< 5\text{wt}\%$ 。

40. 权利要求 25 的用途, 其特征在于羧基有 25-85%被中和。

41. 权利要求 25 的用途, 其特征在于聚合物含有其它共聚单体和/或接枝聚合物。

42. 权利要求 25 的用途, 其特征在于加入溶液前聚合物粉末的温度为 0°C - 100°C 。

43. 权利要求 42 的用途, 其特征在于加入溶液前聚合物粉末的温度为 10°C - 80°C 。

44. 权利要求 42 的用途, 其特征在于加入溶液前聚合物粉末的温度为 20°C - 50°C 。

45. 权利要求 25 的用途, 其特征在于用搅拌器在 700-1000rpm 的转速进行充分混合。

46. 权利要求 1-16 的或根据权利要求 17-22 的方法生产的聚合物作为含水液体吸收剂的用途。

47. 权利要求 46 的用途, 其特征在于用于吸收体液的结构、泡沫和无泡沫平面结构, 用于包装材料、植物培育, 和作为土壤改善剂。

47. 权利要求 1-16 之一的或根据权利要求 17-22 之一的方法生产的聚合物在卫生制品中的用途。

48. 权利要求 47 的用途, 其特征在于所述卫生制品是尿布或卫生塞。

49. 权利要求 1-16 之一的或根据权利要求 17-22 之一的方法生产的聚合物作为用于活性组分的载体物质和/或稳定剂的用途。

50. 权利要求 49 的用途, 其特征在于所述活性组分是肥料或任选缓释的其它活性组分。

51. 卫生制品, 含有权利要求 1-16 之一的或由根据权利要求 17-22 之一的的方法生产的聚合物。

52. 根据权利要求 51 的卫生制品, 它是尿布。

在表面上交联的粉末聚合物

本发明涉及在表面上后交联的吸水或吸收含水液体的粉末聚合物，由聚合的，可选预交联，部分中和的含羧基的单体合成。本发明还涉及一种上述聚合物的后处理方法及至少一种三价阳离子溶液对恢复已被机械作用破坏的上述聚合物的凝胶渗透性的用途。

吸收含水液体的聚合物，即所谓的超吸收剂，可由许多公开物中得到。改性的天然聚合物及部分或完全合成的聚合物可用于此目的。完全合成的聚合物通常由各种亲水单体在水溶液中根据不同方法进行自由基聚合而得。通常由聚合引入交联剂，从而所得聚合物不再是水溶性的而仅仅可水溶胀。例如，以部分中和的形式作为碱金属盐存在的基于（甲基）丙烯酸聚合物可用作超吸收剂。

超吸收剂聚合物在聚合后一般要机械粉碎、干燥和研磨。在这一点粉末状可水溶胀聚合物根据生产方法处于或多或少宽的粒子范围，典型地范围是 10-1000 μm ，其中通常 150-850 μm 的颗粒级分在实际中作为吸收材料主要用于卫生领域。由于其成尘性和吸入时的毒性，< 150 μm 的细级分是不需要的。

近来尿布构成的开发趋向于用超吸收剂逐渐代替大量的体积庞大的纤维素磨里。这要以体积减小并首要的是以改善性能为基础。由于超吸收剂浓度增高，液体吸收之后溶胀的吸收剂颗粒间相互接触增加。借助现有技术中所述的表面后交联方法，可抑制所谓的凝胶堵塞，凝胶堵塞时仅仅吸收剂颗粒的表面溶胀而液体不能渗透进入内部区域，并且已在一起结块了的溶胀吸收剂颗粒组合起来形成对后面液体的阻挡层。

因此超吸收剂在粉碎、干燥、研磨和分级之后在表面上后交联。

该类表面后交联方法记载于例如专利说明书 DE4020780C1 和 US4,043,952。DE4020780C1 中聚合物被低分子量的有机化合物交联在颗粒表面。不仅压力下的吸收容量因而上升，而且吸收剂所谓的“凝胶堵

塞”性也被抑制。US4,043,952 公开了一种用至少二价金属离子（第 8 列，51 行），在有机溶剂中处理吸收剂颗粒表面以提高在含水介质中的分散性和更快速的液体吸收。EP233067B1 和 US4,558,091 记述了基于聚丙烯酸和/或水解淀粉/丙烯腈接枝聚合物的超吸收剂用铝化合物结合多元醇进行表面后交联以提高吸收性能。

在表面后交联过程中或之后聚合物粉末由于混合和运输过程而改变了它们的颗粒范围，形成细颗粒研磨材料，结果需要重新筛分细级分以恢复原来的状态。这导致另外的生产耗费和材料损失，因为细级分根本不能再使用或者最多只能一定程度地利用。除了研磨材料形成外，对原来通过表面交联提高了的吸收性能也有损害，即：特别是溶胀的吸收剂凝胶进一步输送液体的能力（凝胶渗透性）也受到了损害。这一问题不仅发生在超吸收剂粉末的生产中，最后也发生于之后生产卫生产品的进一步加工中。在此情况下常会发现由于在其输送过程中的磨损，超吸收剂的吸收性能受损且形成不需要的灰尘。

EP691995A1 的现有技术记载了一些措施例如通过加入聚乙二醇降低灰尘比例，然而这仅仅防止了灰尘但并不能解决吸收性能受损问题。US5,002,986 记载了一种方法提高仅由细级分组成的超吸收剂的吸收速度，细级分在离子交联剂存在下在强混合器中凝聚形成大的颗粒。DE19646484A1 记述了由特定的交联剂和单体结合组成的超吸收剂，在机械应力下性能仅受轻微损害。但用这些法不能实现性能损失的显著抑制。

在现有技术中不知道有什么超吸收性聚合物其性能不受生产输送和尿布制造过程中机械应力的损害。现有技术也没有公开任何方法来解决由于表面改性和之后的生产输送和尿布制造过程中机械应力对超吸收剂粉末性能损害的问题。在任何情况下筛分细级分都是以产率为代价。

因此本发明的目的在于提供这样的聚合物，其性能在尿布制造过程中仅受不明显的损害，不形成灰尘或仅有少量灰尘，在大气水分含量高的环境中形成结块的趋势小于现有技术产品。本发明的目的还在于提供一种生产上述聚合物的方法，借助该方法表面后交联之后细级分筛分基本避免且基本上没对聚合物性能造成损害。本发明的又一目的在于提供

一种物质，借助该物质已被研磨过程损害的含细级分的表面交联超吸收剂粉末的凝胶渗透性被恢复。

此目的根据本发明由在表面上后交联的吸水或吸收含水液体的粉末聚合物得以实现，该聚合物由聚合的，可选预交联的部分中和的含羧基的单体合成，其中粉末聚合物在后交联之后已与优选的一种至少三价阳离子的至少一种盐的水溶液反应。

本发明的聚合物与现有技术的超吸收剂相比具有改善的凝胶渗透性，大致相当于无机应力聚合物的性能。本发明聚合物的保留行为没有下降并且压力下的溶胀能力并未受损或仅轻微受损。另外，已发现本发明的聚合物具有良好的流动性并在所谓的抗结块性上显出了改善，即在湿的环境气氛中仅有轻微凝集倾向且另外还显示出灰尘形成降低。因此通常遇到的除尘法和抗结块处理的处理步骤减少或完全省去。本发明的粉末聚合物可以很可靠地进一步加工成例如尿布而不会形成灰尘和不会在机械或气动输送过程中造成性能损失。

根据本发明可用至少三价阳离子的氯化物、溴化物、硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐、磷酸盐及有机酸的盐如乙酸盐和乳酸盐和至少三价阳离子的其它盐作为溶液中的盐组分。根据本发明可用的阳离子的例子包括铝和铁、铬、锰、钛、锆和其它过渡金属及两种阳离子的双盐或多种盐的混合物。铝盐和明矾及它们的各种水合物是优选的，如 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。特别优选使用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 及其水合物。盐组分优选用量为 0.001-1.0wt%，优选 0.002-0.5wt% 并特别优选 0.005-0.2wt%，以本发明的阳离子计算，每种情况下都基于聚合物。加入量优选经过计算以便聚合物粉末在压力下的吸收不受损害或仅轻微损害。

根据本发明要用的至少三价阳离子盐优选以溶液形式使用。适合的溶剂是水或极性的水相混溶有机溶剂如丙酮、甲醇、乙醇或 2-丙醇或它们的混合物；优选使用水。本发明中的术语含水溶液意思是指溶液除了水还含有其它有机溶剂的溶剂组分。溶剂中盐的浓度（以无水形式计算）可在很宽范围内变化，一般范围是 1-80wt%，优选范围 1-60wt%，特别优

选范围 5-35wt%。优选的盐组分溶剂是水，用量 0.05-10wt%，优选 0.1-5wt%并特别优选 0.1-3wt%，基于聚合物计。优选水量调整在较低的范围以便有足够的液体可分布到盐溶液中。另一方面在上部范围内水量必须要最佳以便在使用相对大量的水时可能会临时发生的凝结形成保持在可接受的范围内。一般情况是随着至少三价阳离子盐用量上升，水用量也可上升而不会产生临时凝结。

天然的，部分合成的和全部合成的物质适合作为水溶胀性亲水聚合物。优选部分合成或全部合成的物质，特别是以部分中和形式作为碱金属盐，特别是钠和/或钾盐存在的以（甲基）丙烯酸为基础的阴离子聚合物。酸性单体组分的中和度可以变化，但优选 25-85mol%。这些组分可以是均聚物和共聚物，可由丙烯酸和/或甲基丙烯酸单独得到，由这些单体与一种或多种其它单体共同得到，或简单地由一种或多种其它单体得到，但例如也可以是接枝的阴离子聚合物例如以（甲基）丙烯酸为基础，以部分中和形式存在，例如可以是在聚乙烯醇上、在多糖如淀粉或纤维素或其衍生物上、或者在聚氧化烯如聚环氧乙烷或聚环氧丙烷上的接枝聚合物。

除（甲基）丙烯酸外可用于该聚合物生产的单体的例子可提及的是（甲基）丙烯酸的甲基、乙基和（聚）羟烷基酯，（甲基）丙烯酰胺，巴豆酸，马来酸和富马酸，衣康酸，2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸，乙烯基磺酸和乙烯基膦酸及这些酸的甲基、乙基、（聚）羟烷基酯和酰胺，所有上述酸的含胺基和含铵基酯和酰胺及水溶性 N-乙烯基酰胺，该聚合物还可含有由常规用于超吸收剂聚合物生产的所有另外的单体衍生的结构单元。聚合物优选交联的。适用于超吸收剂聚合物生产的含两个或多个反应基团的交联物质，其结构单元然后包含于聚合物中，可提及的例子是聚缩水甘油醚、亚甲基双（甲基）丙烯酰胺、双丙烯酰胺基乙酸、多元醇和/或烷氧基化的多元醇的不饱和酸酯，如：二（甲基）丙烯酸乙二醇酯或三丙烯酸三羟甲基丙烷酯，或烯丙基化合物，如：（甲基）丙烯酸烯丙酯、聚烯丙基酯类、四烯丙氧基乙烷、三烯丙胺、四烯丙基乙二胺或磷酸的烯丙酯及乙烯基膦酸衍生物。超吸收剂聚合物生产中已加入

的交联剂的比例优选 0.01-20wt%，特别优选 0.1-3wt%，以所用总单体为参照。

聚合物生产另外还可根据本身已知的方法进行，如 DE4020780C1 所述，这里引入作为参考并形成公开文本的一部分，优选根据所谓的凝胶聚合法在水溶液中进行聚合。

聚合物粉末经聚合物凝胶粉碎、干燥和研磨接着表面后交联而形成，可以有很宽的颗粒范围。适于该表面后交联的物质例如含有两个或多个能与亲水性聚合物的羧基形成共价键的基团的化合物。适合的化合物如二醇和多元醇，二缩水甘油基化合物和聚缩水甘油基化合物如磷酸二缩水甘油酯，碳酸亚烷酯如碳酸亚乙酯，烷氧基甲硅烷基化合物，聚氮丙啶，聚胺或聚酰胺基胺，在这方面上述化合物也可以相互的混合物的形式使用。

表面后交联剂用量为 0.01-30wt%，优选 0.1-10wt%，以要后交联的聚合物为参照。

表面后交联之前优选将聚合物干燥、研磨并筛分颗粒级分适于相应的应用技术，然后将其加到表面后交联反应中。然而许多情况下证明在聚合物凝胶干燥之前和/或在部分或大部分干燥的聚合物粉碎之前已加入表面后交联剂也是很方便的。根据本发明要进行的表面后交联例如在 US4,666,983 和 DE4020780 中作了叙述。这些说明书在此引入作为参考并形成公开文本的一部分。加入表面后交联剂以水、有机溶剂或它们的混合物中的溶液的形式常常很有利，特别是如果使用少量表面后交联剂。应用表面后交联剂适合的混合装置例如：Patterson-Kelley 混合机、DRAIS 湍流混合机、Loedige 混合机、Ruberg 混合机、螺杆混合机、盘式混合机和流化床混合机及连续运行的立式混合机，其中粉末借助转动叶片被高速混合（Schugi 混合机）。表面后交联剂与预交联聚合物混合后，反应混合物加热到 60℃-250℃，优选 135℃-200℃，特别优选 150-185℃ 以进行表面后交联反应。后加热时间段要有所限制，在该点之后会由于热损害而使聚合物的所需性能再次受损。

表面后交联之后，根据本发明粉末聚合物与至少三价阳离子的至少

一种盐的溶液反应。反应前聚合物粉末的水含量可有波动，典型地少于10wt%，优选少于8wt%，并特别优选少于5wt%。

反应前聚合物粉末可含有细级分。此细级分可以在干燥、研磨和/或后交联过程中形成或者加入到聚合物粉末中，以便本发明的聚合物也可含有再循环的细级分。优选平均粒径小于150 μm 的细尘级分多达15wt%，特别优选多达10wt%，并最优选多达5wt%。为了使聚合物粉末用于卫生行业，颗粒上限为1000 μm ，优选850 μm ，已证明较合适。

粉末和至少三价阳离子的至少一种盐的溶液优选紧密并尽可能均匀地相互混合，从而进行反应。

本发明的粉末状水溶胀亲水聚合物可用于该超吸收剂通常使用的所有用途，特别是用于吸水和水溶液吸收。优选用于吸收体液，特别是血和尿。为此它们特别用于吸收性的一次性使用的丢弃型卫生制品，例如尿布、卫生塞或卫生巾，或用于其它医用目的。其它可能的用途包括例如作为电缆套的贮水层改善剂或作为湿气结合剂或者作为活性组分及其控制释放的载体材料。

本发明还提供一种生产本发明的聚合物的方法，其中一种至少三价阳离子的至少一种盐的溶液加入到后交联之后的粉末聚合物中，并且所述粉末状聚合物和溶液优选均匀充分地混合。

借助本发明的方法，高度磨损的聚合物粉末凝胶渗透性可能得以恢复。后交联之后筛分细级分的步骤得以省略。与现有技术的超吸收剂相比，本方法的产物具有改善了的凝胶渗透性，大约相当于无机应力聚合物的凝胶渗透性。保留行为没有受到本发明方法的不利影响，并且压力下的溶胀能力没有降低或仅轻微降低。另外已发现粉末状产物具有好的流动性、所谓的抗结块性上有所改善，即在潮湿的环境气氛中仅有轻微凝结倾向，另外形成灰尘趋势降低。这样，常常要遇到的除尘和抗结块性处理步骤减少或完全省去。本发明的聚合物粉末可以很可靠地进一步加工而不形成灰尘并且在机械或气动输送过程中不会遭受性能损失。本发明方法另外的优点在于经盐溶液引入的溶剂部分无须蒸馏出去，特别是如果仅由水组成，因而聚合物粉末可不经进一步加工而使用。

根据本发明一种至少三价阳离子的至少一种盐溶液加入到后交联之后的聚合物粉末中。粉末状聚合物和溶液优选在溶液加入过程中或加入之后均匀充分地混合。

后交联之后和溶液加入之前的聚合物粉末含水量可以变化，典型地少于 10wt%，优选少于 8wt%，特别优选少于 5wt%。

加入溶液前粉末聚合物可含有细灰尘级分，或是在后交联中形成或是加入到聚合物中，因而本发明的方法也适合于细级分再循环。优选 < 150 μm 的颗粒级分达 15wt%，特别优选达 10wt%，最优选达 5wt%。1000 μm ，优选 850 μm 的颗粒上限已证明适于聚合物粉末在卫生行业中应用。

本发明的粉末必须紧密地并尽可能均匀地与至少三价阳离子的盐溶液混合。混合可以在适合混合粉末产物与液体添加剂混合的任何装置中连续或间断地进行。混合优选用搅拌混合机中进行，优选运行转速 700-1000rpm。特别是由此避免了对工艺产物的重新损害。现有技术中 (DE4131045C1) 所述用于超吸收聚合物粉末表面处理的高能量输出如 1000-5000Wh/ m^3 的充分混合机最好不用于本发明的方法。

混合时间通常为 1-120 分钟，但优选少于 1 小时，临时凝结，如由于加入相对大量的水而形成的，通过混合机轻柔的混合运动重新破碎，但加长了混合时间。

向粉末状聚合物中加入溶液优选进行的温度范围是 0℃-100℃，特别优选范围 10℃-80℃，最优选范围 20℃-50℃。

本发明另外提供了由本发明方法形成的聚合物。

本发明的粉末状水溶胀亲水聚合物可用于该超吸收剂通常使用的所有用途，特别是吸水和水溶液吸收。优选用于吸收体液，特别是血和尿。为此特别用于吸收性一次性使用的丢弃型卫生制品，例如尿布、卫生塞或卫生巾，或者用于其它医用目的。其它可能的用途包括例如作为电缆套的贮水层改善剂或作为湿气结合剂或作为活性组分及其控制释放的载体材料。

本发明进一步提供了一种至少三价阳离子的至少一种盐的溶液对已受机械作用损害的吸水或吸收水溶液的粉末状聚合物凝胶渗透性恢复的

用途，该聚合物由聚合的任选预交联的部分中和的含羧基单体合成，其中盐溶液加入到后交联之后的粉末聚合物中，粉末状聚合物和溶液充分混合。

借助本发明的使用可能恢复已高度磨损并有大量细级分的聚合物粉末的凝胶渗透性。后交联之后筛分细级分的步骤得以省略。与现有技术的超吸收剂相比，本方法的产物具有提高了的凝胶渗透性，大致相当于机械应力前聚合物的凝胶渗透性。保留行为没有受到本发明处理的不利影响。压力下的溶胀能力没有降低或仅轻微降低。另外已发现本方法的粉末产物有良好的流动性，在所谓的抗结块性上有改善，即在潮湿环境气氛中仅有轻微凝结倾向，另外形成灰尘趋势降低。通常要遇到的除尘和抗凝结性处理步骤因而减少或完全省去。本发明的聚合物粉末能够可靠地进一步加工，例如加工成尿布，而不形成灰尘并且在机械或气动输送中不会有性能损失。本发明方法的又一优点在于经盐溶液引入的溶剂部分不必蒸馏出去特别是若仅由水组成时，因而聚合物粉末可无须进一步加工而使用。

作为溶液中的盐组分，根据本发明可用的有至少三价阳离子的氯化物、溴化物、硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐、磷酸盐及有机酸的盐类，如乙酸盐和乳酸盐，和至少三价阳离子的其它盐类。根据本发明可以使用的阳离子的例子包括铝和铁、铬、锰、钛、锆和其它过渡金属以及两种阳离子的双盐或多种盐的混合物。优选铝盐和明矾及它们的各种水合物，如 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。特别优选使用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 及其水合物。盐组分优选用量为 0.001-1.0wt%，优选 0.002-0.5wt% 并特别优选 0.005-0.2wt%，以本发明的阳离子为基础计算，每种情况下都参照聚合物。加入量优选经过计算以便聚合物粉末在压力下的吸收不受损害或仅轻微损害。

根据本发明要用的至少三价阳离子盐优选以溶液形式使用。适合的溶剂是水或极性的水相混溶有机溶剂如丙酮、甲醇、乙醇或 2-丙醇或它们的混合物；优选使用水。本发明文中的术语含水溶液意思是指溶液除了水还可含有其它有机溶剂的溶剂组分。溶剂中盐的浓度（以无水形式

计算)可在很宽范围内变化,而一般范围是1-80wt%,优选范围1-60wt%,特别优选范围5-35wt%。盐组分的优选溶剂是水,用量0.05-10wt%,优选0.1-5wt%并特别优选0.1-3wt%,参照聚合物。优选水量调整在较低的范围以便有足够的液体可分布到盐溶液中。另一方面在上部范围内水量必须要最佳以便凝结形成保持在可接受的范围内,当使用相对大量的水时可能会临时发生凝结。一般情况是随着至少三价阳离子盐用量上升,水用量也可上升而不会产生临时凝结。

天然的,部分合成的和全部合成的物质适合作为水溶胀性亲水聚合物。优选部分合成或全部合成的物质,特别是以部分中和形式作为碱金属盐,特别是钠和/或钾盐存在的以(甲基)丙烯酸为基础的阴离子聚合物。酸单体组分的中和度可以变化,但优选25-85mol%。这些组分可以是均聚物和共聚物,可由丙烯酸和/或甲基丙烯酸单独得到,由这些单体与一种或多种其它单体共同得到,或简单地由一种或多种其它单体得到,但例如也可以是经接枝的阴离子聚合物,例如以(甲基)丙烯酸为基础,以部分中和形式作为碱金属盐存在,例如可以是在聚乙烯醇上、在多糖如淀粉或纤维素或其衍生物上、或者在聚氧化烯如聚环氧乙烷或聚环氧丙烷上的接枝聚合物。

除(甲基)丙烯酸外可用于该聚合物生产的单体的例子可提及的是(甲基)丙烯酸的甲基、乙基和(聚)羟烷基酯,(甲基)丙烯酰胺,巴豆酸,马来酸和富马酸,衣康酸,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸,乙烯基磺酸和乙烯基膦酸及这些酸的甲基、乙基、(聚)羟烷基酯和酰胺,所有上述酸的含胺基和含铵基的酯和酰胺及水溶性N-乙烯基酰胺,该聚合物还可含有由常规用于超吸收剂聚合物生产的所有常见的单体衍生的结构单元。聚合物优选交联的。适用于超吸收剂聚合物生产的含两个或多个反应基团的交联物质,其结构单元可包含于聚合物中,可提及的例子是聚缩水甘油醚、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、双丙烯酰胺基乙酸、多元醇和/或烷氧基化的多元醇的不饱和酸酯,如:二(甲基)丙烯酸乙二醇酯或三丙烯酸三羟甲基丙烷酯,或烯丙基化合物,如:(甲基)丙烯酸烯丙酯、聚烯丙基酯类、四烯丙氧基乙烷、三烯丙胺、四烯丙基乙二胺

或磷酸的烯丙酯类及乙烯基膦酸衍生物。超吸收剂聚合物生产中已加入的交联剂的比例优选 0.01-20wt%，特别优选 0.1-3wt%，以所用总单体为参照。

聚合物生产另外还可根据本身已知的方法进行，如 DE4020780C1 所述，这里引入作为参考并形成公开文本的一部分，优选根据所谓的凝胶聚合法在水溶液中进行聚合。

聚合物粉末经聚合物凝胶粉碎、干燥和研磨接着表面后交联而形成，可以有很宽的颗粒范围。适于该表面后交联的物质例如含有两个或多个能与亲水性聚合物的羧基形成共价键的基团的化合物。适合的化合物如二醇和多元醇，二缩水甘油基化合物和聚缩水甘油基化合物如膦酸二缩水甘油酯，碳酸亚烷酯如碳酸亚乙酯，烷氧基甲硅烷基化合物，聚氮丙啶，聚胺或聚酰胺基胺，在这方面上述化合物也可以相互的混合物的形式使用。

表面后交联之前优选将聚合物干燥、研磨并筛分到适于相应的应用技术的颗粒级分，然后将其加到表面后交联反应中。然而许多情况下证明在聚合物凝胶干燥之前和/或在部分或大部分干燥的聚合物粉碎之前已加入表面后交联剂也是很方便的。根据本发明要进行的表面后交联例如在 US4,666,983 和 DE4020780 中作了叙述。这些说明书在此引入作为参考并形成公开文本的一部分。加入表面后交联剂以水、有机溶剂或它们的混合物中的溶液的形式常常很有利，特别是如果使用少量表面后交联剂。应用表面后交联剂适合的混合装置例如：Patterson-Kelley 混合机、DRSAIS 湍流混合机、Loedige 混合机、Ruberg 混合机、螺杆混合机、盘式混合机和流化床混合机及连续运行的立式混合机，其中粉末借助转动叶片被高速混合（Schugi 混合机）。表面后交联剂与预交联聚合物混合后，反应混合物加热到 60℃-250℃，优选 135℃-200℃，特别优选 150-185℃ 以进行表面后交联反应。后加热持续时间要有所限制，在该点之后会由于热损害而使聚合物的所需性能再次受损。

表面后交联之后，根据本发明一种至少三价阳离子的至少一种盐的溶液加入到粉末聚合物中并密切相互混合。加入溶液之前聚合物粉末的

含水量可以有波动，典型地少于 10wt%，优选少于 8wt%，并特别优选少于 5wt%。

加入前聚合物粉末可含有细级分。此细级分可能是在干燥、研磨和/或后交联过程中形成或者加入到聚合物粉末中，以便本发明的聚合物也可含有再循环的细级分。优选平均粒径小于 $150\mu\text{m}$ 的细尘级分多达 15wt%，特别优选多达 10wt%，并最优选多达 5wt%。为了使聚合物粉末用于卫生行业，颗粒上限为 $1000\mu\text{m}$ ，优选 $850\mu\text{m}$ ，已证明较合适。

根据本发明一种至少三价阳离子的至少一种盐溶液加入到后交联之后的聚合物粉末中。粉末状聚合物和溶液优选在溶液加入过程中或加入之后均匀充分地混合。

后交联之后和溶液加入之前的聚合物粉末含水量可以变化，典型地少于 10wt%，优选少于 8wt%，特别优选少于 5wt%。

加入溶液前粉末聚合物可含有细灰尘级分，或是在后交联中形成的或是加入到聚合物中的，因而本发明的方法也适合于细尘级分再循环。优选 $<150\mu\text{m}$ 的颗粒级分达 15wt%，特别优选达 10wt%，最优选达 5wt%。 $1000\mu\text{m}$ ，优选 $850\mu\text{m}$ 的颗粒上限已证明适于聚合物粉末在卫生行业中应用。

本发明的粉末必须紧密地并尽可能均匀地与至少三价阳离子的盐溶液混合。混合可以在适合混合粉末产物与液体添加剂的任何装置中连续或间断地进行。混合优选用搅拌混合机中进行，优选运行转速 700-1000rpm。特别是由此避免了对工艺产物的重新损害。现有技术中 (DE4131045C1) 所述用于超吸收聚合物粉末表面处理的高能量输出如 $1000-5000\text{Wh}/\text{m}^3$ 的充分混合机最好不用于本发明的方法。

混合时间通常为 1-120 分钟，但优选少于 1 小时，临时凝结，如可能由于加入相对大量的水而形成的，通过混合机轻柔的混合运动重新破碎，但加长了混合时间。

向粉末状聚合物中加入溶液优选进行的温度范围是 0°C - 100°C ，特别优选范围 10°C - 80°C ，最优选范围 20°C - 50°C 。 100°C 以上的温度和/或之后的温度处理是不需要的，因为那不能产生性能的任何提高或者甚至会

导致性能损害。

本发明的聚合物及本发明方法或者本发明的用途所得的超吸收剂优选在吸收性卫生产品中使用，如婴儿尿布，失禁用产品和卫生巾。

吸收性卫生产品一般组成是朝向身体的液体渗透层，吸收液体的吸收芯层及基本上不渗透液体远离身体的外层。可选的其它结构也用来快速吸收和分配吸收芯中的体液。这些结构常常但并非必需用在朝向身体的液体渗透层和吸收液体的吸收层之间。

液体渗透层一般由无纺纤维网或其它多孔结构组成。适合于此层的材料包括例如合成聚合物，如聚氯乙烯或聚氟乙烯，聚四氟乙烯，聚乙烯醇及其衍生物，聚丙烯酸酯，聚酰胺，聚酯，聚氨酯，聚苯乙烯，聚硅氧烷或聚烯烃（如聚乙烯（PE）或聚丙烯（PP））及天然纤维材料和上述材料在混合材料或复合材料或共聚物意义上的任意结合。

液体渗透层有亲水特性。它也可由亲水和疏水组分结合组成。尽管部分疏水性层也可使用，一般液体渗透层优选呈现亲水性以保持体液快速渗进吸液吸收层。

吸液吸收层：

吸液吸收层包含超吸收粉末和/或颗粒和其它组分如纤维状材料，泡沫状材料、成膜材料或多孔材料，以及两种或多种这些材料的结合。这些材料的每一种都可以是或为天然或为合成而来，或者可由天然材料化学或物理改性而生产。这些材料可以亲水或疏水，优选亲水材料。这特别适用于的那些组合物是有效地吸收分泌的体液并将后者输送到远离体液进入点的吸收芯区域。

适合的亲水纤维材料包括例如纤维素纤维、改性纤维素纤维（如加强纤维素纤维）、聚酯纤维（如涤纶）、亲水性尼龙以及亲水化的疏水纤维如已用表面活性剂亲水化的聚烯烃（PE、PP）、聚酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氨酯等。

优选使用纤维素纤维和改性纤维素纤维。还经常使用纤维素纤维和/或改性纤维素纤维与合成纤维例如 PE/PP 复合材料，即所谓的双组分纤维，例如用于气铺材料热粘合，或其它材料的结合。纤维材料可以不同

的应用形式存在，例如作为由空气流或由水相沉淀或铺成的疏松纤维素纤维，作为无纺纤维网或作为织物。各种应用形式的结合也可以。

除本发明的超吸收剂外，也可选使用其它粉末状物质，如除臭物质例如环糊精、沸石、无机或有机盐及类似材料。

例如可用说明书 DE4418319A1 和 DE19505709A1 中所述聚合物泡沫作为多孔材料和泡沫状材料，这里这些文献参考引入并成为公开文本的一部分。

热塑性纤维（如由聚烯烃、聚烯烃颗粒、胶乳分散体或热熔体粘合剂形成的双组分纤维）可用于吸液吸收层的机械稳定。任选一个或多个织物层用于稳定。

吸液吸收层可以是单层或可以由多层组成。优选使用的结构由亲水性纤维组成，优选纤维素纤维，可选具有快速吸收和分配体液的结构，如化学加强（改性）的纤维素纤维或亲水或亲水化纤维高绒纤维网以及超吸收聚合物。

本发明的超吸收聚合物可均匀地分布在纤维素纤维或加强纤维素纤维中，可以纤维素纤维或加强纤维素纤维之间层的形式掺入，或者，超吸收聚合物浓度在纤维素纤维或加强纤维素纤维中可呈现梯度。吸收芯中超吸收聚合物总量与纤维素纤维或加强纤维素纤维总量之比可在 0-100% 和 80-20% 之间变化，其中在一个实施方式中，例如在梯度型或层状掺入时可局部实现超吸收剂浓度高达 100%。该类有高浓度吸收聚合物区域的结构，其中在特定区域超吸收剂的比例为 60%-100% 并更优选 90%-100%，例如也在专利说明书 US5,669,894 中有述，这里参考引入并成为公开文本的一部分。

也可同时选用多种不同超吸收剂，例如在吸入速率、渗透性、储存容量、压力下的吸收、颗粒分布或化学组成上有所不同。各种超吸收剂可相互混合后掺入吸收垫或以局部差异的方式分布在吸收芯中。该差异分布可以发生在吸收垫厚度方向上或吸收垫的长度或宽度上。

吸液吸收层容纳一层或多层上述含超吸收聚合物的纤维素纤维或加强纤维素纤维层。在一优选实施方案中所用结构由均匀掺入的超吸收剂

层和另外有一层加入物结合组成。

上述这些结构也可选通过朝向身体的一侧和/或远离身体的一侧上另外的纯纤维素纤维或加强纤维素纤维层来补充。

上述结构也可多次重复，这可以包括两个或多个相同层的相互叠加层或两个或多个不同层的相互叠加层。在这方面区别在于是本身纯粹的结构特征或者也可能与所用材料的类型有关，例如使用性能不同的吸收聚合物或不同类型的纤维素。任选整个吸收垫或液体吸收层的单个层被其它组分的织物层所分开，或直接与其它层或组分相接触。

例如，快速吸收和分配体液的结构与液体吸收层可被织物相互分开或者也可以相互直接接触。假如液体吸收层和朝向身体的液体渗透层之间没有快速吸收和分配体液的分离结构，而是例如通过特殊的朝向身体的液体渗透层实现液体分配作用，则所述液体吸收层同样可任选被织物与朝向身体的液体渗透层相分离。

无纺纤维网也可任选引入液体吸收层代替织物。两种成分都可产生所需的辅助作用：稳定和固定潮湿状态的吸收芯。

生产液体吸收层的方法：

分配和贮液的含纤维和含超吸收剂层可用很多生产方法制造。

除了既定的常规方法，如本领域熟练技术人员通常总结在借助模制轮、袋和产物模具及相应的适合的原材料计量装置的转鼓成型中的，也可用现代确立的方法如气铺法（如 EP850615，第 4 列 39 行至第 5 列 29 行，US4,640,810）使用所有的计量，铺设纤维形式和固定形式如：氢键键合（如：DE19750890，第 1 列 45 行至第 3 列 50 行）、热粘合，胶乳粘合（如 EP850615，第 8 列 33 行至第 9 列 17 行）和杂化键合，湿铺法（如 PCTW099/49905，第 4 列 14 行至第 7 列 16 行）、粗梳、熔喷、纺喷法及生产含超吸收剂无纺布的类似方法（在 EDANA 定义的意思内，Bruessel），还可将这些方法与常规方法结合生产上述贮液介质。上述说明书参考引入并形成公开文本的一部分。

另外适合的方法包括很广意义上的层压生产，以及挤出、共挤出、湿固定和干固定以及接着的固定结构。

这些方法相互结合也是可以的。

快速吸收和分配体液的结构:

快速吸收和分配体液的结构例如由化学加强(改性)的纤维素纤维或亲水或亲水化纤维高绒网组成或由两者结合组成。

化学加强,改性的纤维素纤维例如可以由在化学反应中借助交联剂,如 C_2-C_8 二醛、带有另外酸官能团的 C_2-C_8 单醛或 C_2-C_8 多元羧酸转化的纤维素纤维制得。特别的例子包括戊二醛、乙二醛、乙二酸或柠檬酸。还已知的是阳离子改性的淀粉或聚酰胺-表氯醇树脂(如 KYMENE557H, Hercules 公司, Wilmington, Delaware)。制得的扭转起皱结构通过交联达到和稳定,这对液体吸收速率起着有利的作用。

吸收制品每单位面积的重量和密度:

吸收性卫生品在其每单位面积的重量和厚度方面有不同,因而密度变化也很大。典型地吸收芯区域的密度在 $0.08-0.25\text{g/cm}^3$ 之间。每单位面积重量为 $10-1000\text{g/m}^2$, 每单位面积的重量优选 $100-600\text{g/m}^2$ (也参见 US5,669,894, 在此参考引入并成为公开文本的一部分)。作为纤维素纤维或加强纤维素纤维用量或超吸收聚合物用量针对性计量的结果,密度一般沿吸收芯长度方向变化,是因为在优选的实施方案中这些组分更多地加入到吸收性丢弃型制品的前部区域。

吸收芯特定区域中吸收材料的针对性增加也可用另一途径实现,例如通过借助气铺或湿铺法生产一种大小合适的平面结构,所述结构由亲水性纤维素纤维、可选加强纤维素纤维、可选合成纤维(如聚烯烃)以及超吸收聚合物组成,然后折叠或相互层叠。

测试方法:

测试方法 1: 保留值(TB)

保留值以茶袋法测定,以三次测量的平均值给出。大约 200g 聚合物封入茶袋中并在 0.9%NaCl 溶液中浸泡 30 分钟。然后将茶袋在离心分离机(23cm 直径, 14000rpm)中离心分离 3 分钟并称重。没有吸水聚合物的茶袋也离心分离提供空白值。

保留值=最后重量-空白值/初始重量[g/g]

测试方法 2: 抗结块测试和水分吸收性

此测试是要评价结块行为和测定水分吸收性。为此称出 5g 超吸收剂放入碟中称重并均匀分布, 在 38℃ 和 80% 相对大气湿度下在一人工气候测试箱中贮存 3 小时。该碟重新称重以测定所吸水分。由在 1.68mm 目宽的筛子上摇动三次的超吸收剂样品的百分比筛分通过量来测定结块行为。具有良好结块行为的超吸收剂在潮湿条件下贮存时仅显出轻微凝结趋势并且几乎完全通过了筛子。

测试方法 3: 凝胶渗透性 (SFC)

根据 W095/22356 中公开的方法进行测试, 在此引入作为参考并成为公开文本的一部分。大约 0.9g 超吸收剂材料称重放入一帶有筛板的圆筒中并小心分布在筛子表面。使超吸收剂材料在 20g/cm² 压力下在 JAYCO 合成尿中溶胀 1 小时。测定超吸收剂溶胀高度后, 0.118M NaCl 溶液以恒定的流体静压力从一水平存贮器流过溶胀的凝胶层。测量过程中溶胀的凝胶层用特定的筛筒罩上, 这保证了凝胶上 0.118M NaCl 溶液均匀分布和测量过程中凝胶床状态条件恒定 (测量温度 20℃-25℃)。作用于溶胀的超吸收剂上的压力是 20g/cm³。借助计算机和称重机, 流过凝胶层的液体的量作为时间的函数在 10 分钟时间内以 20 秒的间隔测定。通过溶胀的凝胶层流率 (g/秒) 的测定是借助回归分析通过梯度外推和 2-10 分钟时间内 t=0 时流量平均值的测定。SFC 值 (K) 计算如下:

$$K = \frac{F_s(t=0) \cdot L_o}{r \cdot A \cdot \Delta P} = \frac{F_s(t=0) \cdot L_o}{139506}$$

其中: $F_s(t=0)$ 是流率, g/s。

L_o 是凝胶层厚度, cm

r 是 NaCl 溶液密度 (1.003g/cm³)

A 是测量筒中凝胶层的表面积 (28.27cm²)

ΔP 是作用于凝胶层上的流体静压力 (4920 达因/cm²),

K 是 SFC 值 [cm³·s·g⁻¹]

测试方法 4: 压力下的液体吸收 (AAP 测试)

根据 EP0339461 第 7 页所述的方法测定压力下的吸收 (压力载荷 $50\text{g}/\text{cm}^2$)。大约 0.9g 超吸收剂称重放进一带筛板的圆筒中。超吸收体的均匀分散层用杵捣实, 施加了 $50\text{g}/\text{cm}^2$ 的压力。然后将先前称重过的圆筒放到置于碟中的玻璃过滤板上, 碟中含有 0.9% 的 NaCl 溶液, 液面高度恰如相当于过滤板高度。圆筒装置吸收 0.9%NaCl 溶液 1 小时后, 将其重新称重并计算 AAP 如下:

$$\text{AAP} = \text{最后重量 (圆筒装置 + 完全浸透的超吸收剂)} - \text{初始重量 (圆筒装置 + 超吸收剂)} / \text{称出的超吸收剂量}.$$

测试方法 5: 流动性 (FFC 值)

用 Dr.-Ing Dietmar Schulze Schuettgutmesstechnik 生产的 RST-1.01 环形剪切装置测定超吸收聚合物粉末的流动性。FFC 值提供了容器中堆积材料流动性能的信息。测量中堆积材料在环形剪切室中经受不同的载荷 (初始剪切载荷 500,000Pa, 切断载荷 100,000Pa, 250,000Pa, 400,000Pa 和 100,000Pa) 并由测定的测量值计算 FFC 值。流动行为可表示如下:

FFC	流动性
> 10	自由流动
4-10	轻微流动
2-4	粘性
1-2	非常粘
< 1	不流动

实施例:

借助实施例在下文对本发明作更详细的叙述。通过实施例简单地作出解释和并不限制本发明的一般范围。除非另有规定, 所有聚合物粉末水分含量小于 5wt%, 用盐溶液处理在室温进行。

实施例 1-5

对比例 1-4

在表面上后交联的超吸收、部分中和的丙烯酸聚合物粉末取自工业

生产批料而不预先筛出细级分 (3wt%在 $150\mu\text{m}$ 以下), 硫酸铝、氯化铁 (III) 和氯化镁水溶液加入其中同时用 Krups 民用混合机搅拌, 所有物料在辊台上缓慢地充分混合以打碎凝结物。盐与水的用量比以及用盐溶液处理的粉末的性能和没有筛分 $150\mu\text{m}$ 以下的细级分的原始粉末 (V1) 和筛分了 $150\mu\text{m}$ 以下细级分之后的原始粉末 (V2) 的性能给于表 1。

表 1

加到聚合物粉末中的盐与水的量, 以 wt%计

实施例	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^*/\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2^\#/\text{H}_2\text{O}$	AAP	TB	SFC
V1				23,2	24	52
V2				23,5	24	69
B1	0,1 / 0,5			22,5	24	53
B2	0,1 / 3,0			21,6	23	60
B3	1,0 / 1,0			21,1	24	105
B4		0,25 / 0,5		21,6	23	98
B5		0,75 / 3,0		20,6	23	120
V3			0,25 / 3,0	22,1	23	48
V4			0,25 / 1,0	22,3	23	37

*: 带有 $18\text{H}_2\text{O}$ 的水合物

+: 带有 $6\text{H}_2\text{O}$ 的水合物

#: 带有 $6\text{H}_2\text{O}$ 的水合物

对比例 5:

采用与 V3 中同样的步骤, 不同处在于用 CaCl_2 代替 MgCl_2 。聚合物粉末茶袋保留值 $\text{TB}=23\text{g/g}$, 压力下的吸收 $\text{AAP}=21.9\text{g/g}$, 凝胶渗透性 $\text{SFC}=42[\text{cm}^3\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1}]$ 。

实施例 6:

用硫酸铝溶液处理的实施例 8 的表面交联聚合物粉末在抗结块测试条件下于 83°C 和 80%相对大气湿度下贮存 3 小时然后进行筛分测试。与未处理样品比较, 本发明的聚合物粉末几乎定量通过了测试筛, 而未处理的样品由于其凝结倾向而大部分残留在测试筛上。

表 2

产品处理	水分吸收性[%]	筛分通过量[%]
不用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	10.2	33.0
用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	8.1	99.8

实施例 7:

在表面上后交联的 Favor[®]SXM9100¹ 型超吸收剂粉末, 带有 3.9wt%150 μm 以下的细级分, 凝胶渗透性 $\text{SFC}=19[\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$, 与 1wt%50%的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}$ 溶液在 Ruberg 混合机中均匀混合。之后聚合物粉末仅含 2.0wt%的细级分并且凝胶渗透性 SFC 上升到了 50 $[\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 。

如果 150 μm 以下的细级分从未用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液处理的起始粉末中分离出来, 则得到的粉末 $\text{SFC}=43[\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 。

1: 由预交联的部分中和聚丙烯酸形成的表面交联超吸收剂粉末, 德国 Krefeld 的 Stockhausen GmbH Co. KG. 生产。

实施例 8:

相应于实施例 7 的步骤, 不同量的 50wt%的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入 Favor[®]SXM6565² 型在表面后交联的超吸收剂粉末中, 该粉末含有 3.1wt%150 μm 以下的细级分。

为评价磨损稳定性, 在研磨未根据本发明处理的样品和根据本发明处理的样品之后测定渗透性。用 10g 产物在球磨机中以 95rpm 经 6 分钟进行研磨测试。研磨后不分离任何细级分测定渗透性。

表 3

wt % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液	0	0.4	1.0	2.0	4.0
不分离 150 μm 以下的细级分的 SFC	44	52	67	89	87
分离 150 μm 以下的细级分的 SFC	71				
球磨机后的 SFC	20				79

2: 由预交联的部分中和聚丙烯酸形成的表面交联超吸收剂粉末, 德国 Krefeld 的 Stockhausen GmbH & Co, KG 生产。

实施例 9:

在表面上后交联的超吸收剂粉末, 含有 3wt% 细级分 ($<150\ \mu\text{m}$), 由接枝到聚乙烯醇 (Mowiol5-88, 1.9wt% 干物质) 的由预交联的部分中和了 70mol% 的聚丙烯酸得到, 根据本发明通过在辊台上混合用 1wt% 的 $50\%\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 水溶液进行处理。产物的保留值 25.5g/g, 压力下的吸收 AAP=21g/g 而凝胶渗透性 SFC=75 [$\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]。

未处理的超吸收剂包含 3wt% 的细级分 ($<150\ \mu\text{m}$), 其茶袋保留值 TB=25g/g, 压力下的吸收 AAP=22g/g, 凝胶渗透性 SFC=45 [$\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]。筛出细级分后未处理的吸收剂在不变的保留值下, 压力下的吸收 AAP=22.5g/g, 凝胶渗透性 SFC=75 [$\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]。

实施例 10-13:

对比例 6-7:

实施例 1 的超吸收剂粉末含有 3wt% 的 $<150\ \mu\text{m}$ 的细级分, 如实施例 1 进行处理。根据本发明后处理的带有细级分的吸收剂粉末 (V6)、无细级分的吸收剂粉末 (V7) 的性能示于表 4。

表 4

加入到聚合物粉末中的盐或水的量, 以 wt% 计

实施例	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3^+/\text{H}_2\text{O}$	AAP	TB	SFC
V6			23	24	45
V7			23,5	23,7	69
B10	0,5 / 0,5		21,5	24,5	93
B11	1,0 / 3,0		22	24	72
B12		0,25 / 0,5	21	24	76
B13		0.5 / 3,0	21	23.5	60

*: 带有 $18\text{H}_2\text{O}$ 的水合物, +: 带有 $6\text{H}_2\text{O}$ 的水合物。

实施例 14-19:

对比例 8-10:

实施例 1 的超吸收剂粉末含有 5、10 和 15wt% 的 $< 150 \mu\text{m}$ 的细级分, 如实施例 1 进行处理。带有细级分并根据本发明进行了后处理的吸收剂粉末 (V8-V10) 的性能示于表 5。

表 5

加到聚合物粉末中的水和盐的量, 以 wt% 计

实施例	处理前 细级分	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^*/\text{H}_2\text{O}$	AAP	TB	SFC	处理后 细级分
V8	5		22	24	26	
B14	5	0,5 / 0,5	21,3	24,7	52	
B15	5	0,5 / 3,0	20,2	24,4	45	2,5
V9	10		21,4	24,3	29	
B16	10	0,5 / 0,5	20,8	24,3	53	
B17	10	0,5 / 3,0	20	23,7	45	3,5
V10	15		21,5	23,2	25	
B18	15	0,5 / 0,5	19,6	23,7	53	
B19	15	0,5 / 3,0	19,8	23,8	40	4,5

*: 带有 $18\text{H}_2\text{O}$ 的水合物

实施例 20-24:

对比例 11-15:

在 MTI 混合机(叶片混合机)中在用氢氧化钠溶液部分中和了 70mol% 的在表面上后交联的聚丙烯酸聚合物粉末, 含有 $< 150 \mu\text{m}$ 的细尘级分 1.1wt%, 加入不同浓度的硫酸铝水溶液, 在 750rpm 下充分混合。

表 6

加到聚合物粉末中的盐中水的量, 以 wt%计

实施例	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^*/\text{H}_2\text{O}$	FFC	AAP	TB	SFC
B20	0,15 / 0,15	14	22,5	27	47
V11	无	5,7	23	26,5	44
B21	0,15 / 0,5	11	22,8	26	41
V12	无	6,2	23,3	26,7	37
B22	0,15 / 1,0	10,4	22,8	26,5	48
V13	无	6,2	23,5	27	37
B23	0,15 / 2,0	8,6	22,3	26,8	45
V14	无	6,2	24	26,3	38
B24	0,15 / 3,0	8,3	22	26	63
V15	无	6,8	23,8	26,5	46

*: 带有 $18\text{H}_2\text{O}$ 的水合物

各产物显出了从好至非常好的流动性, 在实施例 20-22 中简单的混合之后立刻显现出来, 而已用低浓度盐溶液处理过的实施例 23 和 24 的产物则要求较长的多达 1 小时的静置和/或混合时间。