



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101389661 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 12

(21) 申请号 200680050049. 1

K · 波塞米尔斯 A · 希勒布雷希特

(22) 申请日 2006. 12. 28

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(30) 优先权数据

102005062929. 6 2005. 12. 29 DE

代理人 刘金辉 林柏楠

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 30

(51) Int. Cl.

C08F 2/00 (2006. 01)

C08F 2/44 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/070250 2006. 12. 28

(56) 对比文件

US 5455284 A, 1995. 10. 03,

EP 0692514 A1, 1996. 01. 17, 说明书全文.

EP 0940148 A1, 1999. 09. 08, 说明书全文.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/074167 DE 2007. 07. 05

审查员 刘宇雄

(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 U · 施蒂韦恩 T · 丹尼尔 R · 丰克

M · 魏斯曼特尔 D · 范埃斯布洛克

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

其中混有颗粒状添加剂的吸水性树脂的生产

(57) 摘要

本发明涉及一种通过在反应器中聚合包含至少一种亲水性单体和任选至少一种交联剂的反应混合物而生产吸水性树脂的方法。根据所述方法, 在反应混合物的停留时间达到在该反应器中的总停留时间的 40% 之前将至少一种第一部分的颗粒状添加剂混入该反应混合物并且在该反应混合物的停留时间达到在该反应器中的总停留时间的 45% 或更多时混入至少一种第二部分颗粒状添加剂。该添加剂选自吸水性树脂粉末、填料及其混合物, 该单体和该添加剂的总固含量为 30-60 重量%, 该添加剂的量基于单体为 5-50 重量%, 并且该第一部分添加剂与第二部分添加剂的重量比为 10 : 1-1 : 5。该树脂粉末例如由再循环的细粉组成。吸水性树脂的残留单体含量, 尤其是残留交联剂含量以及可提取物含量均通过所述混合方式降低。可以掺入高比例的添加剂而不会损害所得吸水性树脂的性能。添加剂与该树脂形成足够强的化合物而不会在该树脂暴露于机械应力时过度形成粉尘。

1. 一种通过在反应器中聚合包含至少一种亲水性单体和合适的话至少一种交联剂的反应混合物而生产吸水性树脂的方法,包括在所述反应混合物的停留时间达到在所述反应器中的总停留时间的 40%之前将所述反应混合物与至少一种第一部分的颗粒状添加剂混合并且在所述反应混合物的停留时间达到在所述反应器中的总停留时间的 45%或更多时与至少一种第二部分颗粒状添加剂混合,所述添加剂选自重均粒度为 10-500 μm 的吸水性树脂粉末、填料及其混合物,所述单体和所述添加剂的总固含量为 30-60 重量%,所述添加剂的量基于所述单体为 5-50 重量%,并且所述第一部分添加剂与所述第二部分添加剂的重量比为 10 : 1-1 : 5,

其中所述填料具有至多 500 μm 的平均粒度且选自细碎的、粉状的或纤维状材料,它们在吸水性树脂的生产条件下呈惰性。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中在所述反应混合物的停留时间达到在所述反应器中的总停留时间的至多 30%时混入所述第一部分添加剂。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中在所述反应混合物的停留时间达到在所述反应器中的总停留时间的 50-99%时混入所述第二部分添加剂。

4. 根据权利要求 2 的方法,其中在所述反应混合物的停留时间达到在所述反应器中的总停留时间的 50-99%时混入所述第二部分添加剂。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中将单体水溶液供入具有至少两个轴向平行旋转轴的连续操作反应器的输入端,其中随着聚合的进行将反应混合物从该反应器的输入端输送到其输出端,并且在该反应器的在单体溶液输送方向上分开的两个位置混入第一和第二部分添加剂。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述树脂粉末具有的重均粒度小于 200 μm 。

7. 根据权利要求 5 的方法,其中所述树脂粉末具有的重均粒度小于 200 μm 。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述树脂粉末的水分含量为 0.1-10 重量%。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述树脂粉末包含非表面后交联的水凝胶、表面后交联的水凝胶或其混合物。

10. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述添加剂的量基于所述单体为 15-40 重量%。

11. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述添加剂的第一部分与第二部分的重量比为 5 : 1-1 : 1。

12. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述填料为无机颗粒。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中所述无机颗粒选自粘土矿物、聚硅石、沸石、活性炭、水不溶性金属磷酸盐、金属氧化物、金属碳酸盐及其混合物。

14. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述填料为有机颗粒。

15. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述填料的平均粒度为 10-500 μm 。

16. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述第一部分的添加剂仅包含树脂粉末且所述第二部分的添加剂包含树脂粉末和填料的混合物。

17. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述反应混合物基于所述亲水性单体包

含 0.01-5 重量%交联剂。

18. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述亲水性单体包含部分中和的丙烯酸。

其中混有颗粒状添加剂的吸水性树脂的生产

[0001] 本发明涉及通过聚合包含至少一种亲水性单体和合适的话至少一种交联剂的反应混合物而生产吸水性树脂,其中该反应混合物与颗粒状添加剂混合。

[0002] 吸水性树脂(下文也称为“形成水凝胶的聚合物”或“超吸收性聚合物”(超吸收剂, SAP))能够吸收含水流体并因此通过形成水凝胶而结合含水流体。因此它们尤其用于卫生制品如尿布、失禁垫和条、卫生巾等以吸收含水体液。超吸收剂、其应用及其生产的综合性概述由 F. L. Buchholz 和 A. T. Graham(编辑)给予“现代超吸收性聚合物技术”(“Modern Superabsorbent Polymer Technology”), Wiley-VCH, New York, 1998 中。

[0003] 吸水性树脂通过聚合至少一种亲水性单体,尤其是丙烯酸和/或其盐而得到。它们的生产方法使得聚合物通常包含一定量的挥发性或洗脱性成分,尤其是未转化的残留单体以及水溶性可提取组分。

[0004] 用于卫生制品中的吸水性树脂原则上应具有低水平的挥发性和洗脱性物质。此外,甚至非常少量的可提取物也对吸收性能具有不利影响。此外,这些成分的降低从生态观点上看是希望的。

[0005] 存在一些现有技术方法,其中将在 SAP 制造方法过程中产生的细粉再循环回到正在进行的方法中。细粉通常为尺寸小于 300 μm ,常常小于 100 μm 的形成水凝胶的聚合物颗粒,它们因为尺寸小而不能用于生产卫生制品用吸水芯,因为它们导致计量困难和粉尘且还具有减弱的溶胀度。吸水性树脂中的细粉级分导致产物具有降低的溶胀度,这由已知为凝胶阻塞的现象引起,即在颗粒表面形成快速溶胀的阻隔层,该阻隔层阻塞流体向颗粒内部的输送。这就是为什么要筛出低粒度的聚合物细粉并且理想的是将其再循环到制造方法中的原因。再循环材料在现有再循环方法中仅在一个点混入。

[0006] EP-A513780 (DOW) 描述了一种将干燥的含水流体吸收剂聚合物细粉再循环到单体溶液中的方法,包括如下步骤:从干燥并筛分的聚合物中回收细粉,将细粉混入单体溶液并聚合细粉和单体的混合物。回收的细粉具有的粒度小于 200 μm 。混入的细粉基于聚合物的固含量为至多 30 重量%。

[0007] WO 03/022896 (DOW) 提到了将细粉再循环到在具有至少 3 个反应区的反应器系统中进行的连续聚合方法中的可能性。这 3 个区包括引发区、凝胶相区和造粒区。据说细粉通过将它们引入引发区而再循环(第 9 页第 6-7 行)。

[0008] DE 4021847 (STOCKHAUSEN) 描述了一种使用水溶胀性聚合物的非常细的级分生产水溶胀性产品的方法,其中将非常细的级分分散在不溶胀该非常细的聚合物级分的室温液态单体中并通过加入催化剂和/或用光辐照而聚合,然后粉碎和干燥。

[0009] EP 496594 (NIPPON SHOKUBAI) 将细粉掺入聚合物凝胶中并在捏合机中粉碎。借助捏合机将 100 重量份聚合物凝胶与 1-50 重量份细碎的形成水凝胶的聚合粉末混合,其中水合的凝胶通过剪切力精细粉碎。

[0010] EP 01426402 (NIPPON SHOKUBAI) 描述了将取出的形成水凝胶的颗粒状材料再循环到研磨和/或表面后处理的工艺步骤中。也清楚地提到了将形成水凝胶的颗粒状材料再引入正在进行的制造方法或另一制造方法中的可能性。

[0011] 对于为什么在吸水性树脂中掺入颗粒状填料如无机颗粒例如明显改进凝胶稳定性,从而促进液体渗透存在各种各样的原因。填料还可以用于控制吸水性树脂的密度和/或体积。

[0012] 目前掺入颗粒状添加剂如形成水凝胶的细粉或填料的危险在于添加剂仅与树脂松散结合且形成易脆附聚物,它们例如在由一个容器转移到另一容器中经受机械应力时将破裂并引起粉尘化。理想的是添加剂与该树脂形成充分牢固的结合,从而在粉碎或转移操作中不发生过度粉尘化。

[0013] 本发明的目的是提供一种生产残留单体含量低,具体而言是残留交联剂含量低的吸水性树脂的方法。本发明的另一目的是提供一种通过再循环细粉而生产吸水性树脂的方法,该方法不会再循环对所得吸水性树脂的性能具有不利影响的细粉。

[0014] 本发明的再一目的是提供一种生产吸水性树脂的方法,其中可以将添加剂掺入该树脂中并且添加剂与该树脂形成充分牢固的结合,从而在经受机械应力时不会发生过度粉尘化。

[0015] 我们发现惊人的不仅是残留单体含量,具体而言是残留交联剂含量,而且可提取物含量在将树脂粉末,例如再循环细粉从两个不同位置同时引入单体溶液和聚合反应混合物中时显著降低。我们还发现以此方式可以掺如高比例的细粉而不会不利地影响所得吸水性树脂的性能。

[0016] 我们进一步发现惊人的是所规定的在两个不同位置加入树脂粉末得到明显改进且更为均匀的凝胶结构,这导致不希望的凝胶团块,即尺寸大于 10mm 的凝胶颗粒显著降低。

[0017] 我们进一步发现可以通过在两个不同位置同时向单体溶液或聚合反应混合物中加入添加剂而使所加入的添加剂与该树脂充分牢固地结合。

[0018] 本发明因此提供了一种通过在反应器中聚合包含至少一种亲水性单体和合适的话至少一种交联剂的反应混合物而生产吸水性树脂的方法,包括在该反应混合物的停留时间达到在该反应器中的总停留时间的 40%之前将该反应混合物与至少一种第一部分的颗粒状添加剂混合并且在该反应混合物的停留时间达到在该反应器中的总停留时间的 45%或更多时与至少一种第二部分颗粒状添加剂混合,该添加剂选自吸水性树脂粉末、填料及其混合物,该单体和所述添加剂的总固含量为 30-60 重量%,该添加剂的量基于单体为 5-50 重量%,并且该第一部分添加剂与该第二部分添加剂的重量比为 10 : 1-1 : 5。

[0019] 优选第一部分添加剂在该反应混合物的停留时间达到在该反应器中的总停留时间的至多 30%,尤其是 15-30%时混入。优选第二部分添加剂在该反应混合物的停留时间达到在该反应器中的总停留时间的 50-99%,尤其是 50-80%时混入。该第一部分添加剂还可以在加入自由基引发剂之前混入单体溶液中。

[0020] 在聚合过程中,反应混合物经过几个阶段。一开始存在单体的较为含水的溶液。在聚合引发之后,该混合物的粘度随着聚合度的增加而增加。随着反应的进行,高度粘稠的凝胶崩解成自由流动的颗粒。

[0021] 亲水性单体和交联剂在单体水溶液中的浓度例如为 15-50 重量%。该单体水溶液可以包含合适的接枝基质。总固含量是反应混合物中由干物质引起的总质量的比例。干物质包括单体(以及由其形成的聚合物)和添加剂。

[0022] 在第一部分添加剂和第二部分添加剂加料之间,反应混合物的转化率优选为至少 15mol%,尤其是 30mol%,以第二部分加料时的转化率减去第一部分加料时的转化率计算。转化率指的是所用单体的转化率。

[0023] 在本申请中提到的颗粒状添加剂的“第一和第二部分”不必是相同的材料,并且这两部分可以在化学组成、粒度分布、水分含量上不同。涉及优选添加剂的评论独立地应用于第一和第二部分。加入“第一和/或第二部分”又可以细分为多个单独的投料;重要的是加入反应混合物中的添加剂总量在该混合物处于特定停留时间范围时应满足上述条件。

[0024] 颗粒状添加剂可以直接加入,即以粉末形式加入,或者以悬浮液形式,优选含水悬浮液形式加入。

[0025] 树脂粉末可以是来自正在进行的生产的形成水凝胶的颗粒状聚合物材料,或来自不同的制造方法的材料。树脂粉末可以是没有任何后交联的水凝胶,或者是表面后交联的材料或其混合物。当将非表面后交联的水凝胶和表面后交联的水凝胶的混合物用作树脂粉末时,非表面后交联的水凝胶优选占该混合物的至少 60 重量%,尤其是至少 80 重量%。树脂粉末通常具有 0.1-10 重量%,优选 1-5 重量%的水分含量。

[0026] 树脂粉末通常具有 10-500 μm ,优选 15-300 μm ,更优选 20-150 μm 的重均粒度。在本发明的一个实施方案中,树脂粉末是来自正在进行的聚合方法的细碎再循环物。树脂粉末优选具有小于 200 μm ,尤其小于 150 μm 的重均粒度。通常而言,树脂粉末中至少 90 重量%的颗粒具有小于 150 μm 的粒度;优选至少 90 重量%的颗粒具有小于 100 μm 的粒度。

[0027] 在本发明的另一实施方案中,树脂粉末是来自不同制造方法且其颗粒中至少 90 重量%具有 200-700 μm 的粒度的聚合物材料。

[0028] 本发明所用填料包括细碎的、粉状的或纤维状材料,它们在吸水性树脂的生产条件下呈惰性且本身可以是有机或无机的。

[0029] 该类填料的实例是无机颗粒,如粘土矿物、聚硅石、沸石、活性炭、水不溶性金属磷酸盐、金属氧化物、金属碳酸盐及其混合物。

[0030] 优选的粘土矿物尤其是具有带状、链状或片状结构的硅酸盐,实例是蒙脱土、高岭土、膨润土、滑石、漂白土。

[0031] 合适的聚硅石是沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。它们以名称 **AEROSIL[®]** (热解法二氧化硅) 或 Silica FK、**Sipernat[®]** **Wessalon[®]** (沉淀二氧化硅) 市售。特别优选使用沉淀二氧化硅。

[0032] 还可以使用水不溶性金属磷酸盐,例如通式 $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 M_2HPO_4 、 M_3PO_4 的金属磷酸盐;M = 钙、镁、锶、钡、锌、铁、铝、钛、锆、钍、锡、铈、铀、钷或其混合物。有用的水不溶性金属磷酸盐还包括可以在工业意义上被看作“磷酸盐”且例如可以被看作混合磷酸盐氧化物、磷酸盐氢氧化物、磷酸盐硅酸盐、磷酸盐氟化物等的那些磷酸盐。

[0033] 有用的水不溶性金属氧化物包括细碎的二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化镁、氧化铝和氧化铁;并且可以将碳酸钙用作水不溶性金属碳酸盐。

[0034] 还可以使用玻璃微珠、砂或玻璃纤维。

[0035] 有用的有机惰性颗粒状材料例如包括聚甲基丙烯酸烷基酯、聚氯乙烯、纤维素、微晶纤维素、瓜尔豆粉、塔拉豆粉、刺槐豆粉、所有种类的淀粉、合成和天然纤维。

[0036] 本发明所用填料通常具有至多 500 μm ,例如 10-500 μm ,优选 15-300 μm ,更优选

20-150 μm 的平均粒度,所述粒度例如使用激光衍射测量。

[0037] 在本发明方法中,添加剂的加入总量基于聚合引发之前使用的单体溶液中存在的单体(亲水性单体和交联剂)为 5-50 重量%,优选 15-40 重量%。第一部分添加剂与第二部分添加剂的重量比为 10 : 1-1 : 5,优选 5 : 1-1 : 1。

[0038] 树脂粉末在添加剂的总添加量中的分数优选为至少 45 重量%,例如 50-95 重量%,尤其是 75-90 重量%。在某些实施方案中,添加剂仅由树脂粉末组成。

[0039] 在本发明方法的优选实施方案中,第一部分添加剂仅包括树脂粉末且第二部分添加剂包括树脂粉末和填料,尤其是无机颗粒的混合物。

[0040] 在本发明方法的另一优选实施方案中,不仅第一部分添加剂而且第二部分添加剂包括树脂粉末和填料,尤其是无机颗粒的混合物。

[0041] 本发明方法不仅可以连续操作进行,还可以分批操作进行。优选聚合在恒定剪切力作用下进行,以将反应混合物相互混合并连续粉碎所形成的凝胶。剪切力还确保添加剂的良好混入。其中通常由逆向旋转的搅拌轴产生剪切力的捏合机是合适的反应设备。

[0042] 在分批操作中,依次经过上述阶段。在分批操作中,在反应器中的停留时间定义为从单体溶液和引发剂混合开始到获得 98% 转化率的时间。在不同时间将第一部分添加剂和第二部分添加剂混合到反应混合物中。例如可以将第一部分添加剂加入单体溶液中,然后在其中转化已经进行到最初得到的高度粘稠凝胶崩解成颗粒的足够时间差之后加入第二部分添加剂。

[0043] 在连续方法中,第一部分添加剂和第二部分添加剂在不同的几何位置加入。通常用于连续聚合方法的反应器系统包括至少 3 个反应区,即第一或引发区,第二或凝胶相区和第三或造粒区(参见 WO 03/22896)。第一区包括单一溶剂相或由液体单体溶液和部分聚合的聚合物组成的低粘度双相体系。在第一区中的停留时间为在所有反应区中的总停留时间的 20-50%。随后的第二区含有高度粘稠的聚合物凝胶;在第二区之后达到的转化率为 50-75%。在第二区中的停留时间为在所有反应区中的总停留时间的 20-50%。第三反应区的边界与从高度粘稠凝胶到相对自由流动的颗粒状凝胶的过渡有关。此时,聚合过程几乎完全且在聚合物凝胶由反应器排出的点处转化率为至少 98%,但可以高达 99.9% 或甚至更高。在第三区中的停留时间为在所有反应区中的总停留时间的 10-60%。在所有反应区中的总停留时间为 100%。这三个反应区可以位于一个反应器系统中,或者第一区可以位于分开的反应器中且第二区和第三区位于另一反应器中。

[0044] 在反应器中的任意点处的单体转化率与在该反应器中的停留时间之间直接相关。停留时间又由反应器通过量、反应器的填充水平以及聚合动力学,尤其是凝胶点,即单体液相转变成凝胶相时的单体转化率决定。

[0045] 按照上述定义,第一部分添加剂可以加入到引发区中。另一部分添加剂优选在第二区到第三区的过渡处加入或加入第三区中。

[0046] 发现来自瑞士 Arisdorf 的 List AG 的 ORP Conti 双轴挤出机对实施本发明方法是有利的。位于其侧面的横截面呈八字形的外罩容纳两个平行叠加的旋转搅拌轴,它们被称为主轴和清洁轴。主轴和清洁轴上的捏合元件产生温和的混合和捏合效果。主轴装有径向设置的片状元件,这些元件由混合和捏合杆在周边连接。在该外罩内的平行清洁轴装有旋转捏合框架,其构造和圆周速度应使它们在主轴的片状元件之间啮合并连续清洁其区

域。该框架的最外的轴向平行部分清洁外罩的内表面和主轴,但还与主轴的捏合杆结合以形成非常有效的混合和捏合元件。捏合杆和框架的倾斜状态向螺杆一样产生将产品输送通过该机器的轴向力。

[0047] 在本发明方法的一个优选实施方案中,将单体水溶液供入具有至少两个轴向平行旋转轴的连续操作反应器的输入端,其中随着聚合的进行将反应混合物从该反应器的输入端输送到其输出端,并且在该反应器的在单体溶液输送方向上分开的两个位置混入第一和第二部分添加剂。

[0048] 本发明方法由包含至少一种亲水性单体和至少一种交联剂的单体水溶液开始。合适的亲水性单体对本领域熟练技术人员是已知的,实例是可聚合的酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基膦酸、包括其酸酐在内的马来酸、富马酸、衣康酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷膦酸及其酰胺、羟基烷基酯和含氨基-或铵基酯和酰胺,以及包含酸基的单体的碱金属和/或铵盐。水溶性N-乙烯基酰胺如N-乙烯基甲酰胺或二烯丙基二甲基氯化铵也是合适的。

[0049] 优选的亲水性单体是带有酸基的单体,所述酸基优选被部分中和,即35-100%,例如50-100%,优选60-90%或55-75%的酸基被中和。

[0050] 特别优选的亲水性单体是丙烯酸和甲基丙烯酸及其碱金属或铵盐,实例是丙烯酸钠、丙烯酸钾或丙烯酸铵。在特别优选的实施方案中,亲水性单体包括部分中和的丙烯酸。

[0051] 合适的接枝基质可以是天然或合成的。实例是淀粉、纤维素或纤维素衍生物以及其他多糖和低聚糖,聚乙烯醇,聚氧化烯,尤其是聚氧化乙烯和聚氧化丙烯,聚胺,聚酰胺以及亲水性聚酯。

[0052] 有用的交联剂尤其包括在分子中具有2、3、4或5个烯属不饱和双键的化合物,这些双键还可以相互共轭。合适交联剂的实例是N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,各自衍生于数均分子量为106-8500,优选400-2000的聚乙二醇的聚乙二醇二丙烯酸酯和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,乙二醇二丙烯酸酯,乙二醇二甲基丙烯酸酯,丙二醇二丙烯酸酯,丙二醇二甲基丙烯酸酯,丁二醇二丙烯酸酯,丁二醇二甲基丙烯酸酯,己二醇二丙烯酸酯,己二醇二甲基丙烯酸酯,二甘醇二丙烯酸酯,二甘醇二甲基丙烯酸酯,三甘醇二丙烯酸酯,三甘醇二甲基丙烯酸酯,一缩二丙二醇二丙烯酸酯,一缩二丙二醇二甲基丙烯酸酯,二缩三丙二醇二丙烯酸酯,二缩三丙二醇二甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸烯丙基酯,氧化乙烯和氧化丙烯的嵌段共聚物的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯,多元醇,如甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇或二季戊四醇,它们被丙烯酸或甲基丙烯酸双重、三重、四重或五重酯化,单烯属不饱和羧酸与烯属不饱和醇如烯丙醇、环己醇和二环戊基醇的酯,例如丙烯酸烯丙基酯和甲基丙烯酸烯丙基酯,还有三烯丙基胺,二烷基二烯丙基卤化铵如二甲基二烯丙基氯化铵和二乙基二烯丙基氯化铵,四烯丙基乙二胺,二乙烯基苯,邻苯二甲酸二烯丙基酯,数均分子量为106-4000的聚乙二醇的聚乙二醇二乙基醚,三羟甲基丙烷二烯丙基醚,丁二醇二乙基醚,季戊四醇三烯丙基醚,1mol乙二醇二缩水甘油醚或聚乙二醇二缩水甘油醚与2mol季戊四醇三烯丙基醚或烯丙醇的反应产物,以及二乙基亚乙基脲。

[0053] 还可以使用非乙烯属交联剂。它们具有至少两个能够与聚合物的羧基反应的官能基团,如甘油,聚二醇,乙二醇,二缩水甘油醚和二胺。此类交联剂的实例可以在美国专利

4, 666, 983、4, 734, 478 和 5, 145, 906 中找到。优选的非乙烯属交联剂是己二胺, 甘油, 乙二醇二缩水甘油醚, 乙二醇二乙酸酯, 聚乙二醇 400, 聚乙二醇 600 和聚乙二醇 1000。聚乙二醇 400 和聚乙二醇 600 是最优选的非乙烯属交联剂。

[0054] 同样可以使用双模式 (dimodal) 交联剂。这些交联剂为具有至少一个烯属不饱和双键和至少一个羧基反应性官能基团的化合物。为了将它们与具有多个烯属不饱和双键的正常交联剂区分开来, 将这些化合物称为“双模式交联剂”, 因为它们利用两种不同交联机理。合适的双模式交联剂包括 (甲基) 丙烯酸羟基乙酯、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油基醚。美国专利 4, 962, 172 和 5, 147, 956 中所述化合物可以用作双模式交联剂。优选的双模式交联剂是 (甲基) 丙烯酸羟基乙酯、聚乙二醇 400 单甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯。(甲基) 丙烯酸羟基乙酯是最优选的双模式交联剂。

[0055] 交联剂的用量基于亲水性单体通常为 0.01-5 重量%, 经常为 0.1-1.2 重量%, 尤其是 0.4-0.9 重量%。

[0056] 聚合反应可以 20-150°C, 优选 30-100°C 的温度范围进行, 不仅可以使使用大气压力, 而且可以使使用升高或降低的压力。聚合通常还可以在保护性气体气氛, 优选氮气和 / 或水蒸气下进行。聚合可以使使用高能电磁射线或常规化学聚合引发剂引发, 后者的实例是有机过氧化物, 如过氧化苯甲酰、氢过氧化叔丁基、甲基乙基酮过氧化物、氢过氧化枯烯, 偶氮化合物如偶氮二异丁腈, 以及有机过氧化化合物如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或 H_2O_2 。优选的氧化还原引发剂体系是水溶性的且包含作为氧化性组分的至少一种上述过氧化化合物和作为还原性组分的例如抗坏血酸, 葡萄糖, 山梨糖, 铵或碱金属的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐、次硫酸盐、焦亚硫酸盐或硫化物, 金属盐如铁 (II) 离子或羟甲基次硫酸钠。优选抗坏血酸或亚硫酸钠作为氧化还原引发剂体系的还原性组分。

[0057] 凝胶材料以常规方式干燥, 例如使用带式或鼓式干燥器或流化床干燥器干燥, 直到残留水分含量优选低于 10 重量%, 尤其是 1-5 重量%。然后将干燥的水凝胶研磨并筛分, 有用的研磨设备通常包括辊磨机、针磨机、摆动磨机、锤磨机或切割磨机。可以将粒度小于预定最小粒度的颗粒级分作为树脂粉末再循环到本发明方法中。用于进一步加工的颗粒通常所具有的粒度为 10-1000 μm , 通常为 100-850 μm 。

[0058] 在本发明的一个优选实施方案中, 本发明吸水性树脂的吸收性能进一步通过随后的表面后交联改进。表面后交联增加树脂颗粒的近表面交联密度, 从而使在加压下的吸收提升到更高水平。

[0059] 表面后交联使用直接得到的、干燥的、优选研磨并筛分的聚合物颗粒以常规方式进行。表面交联利用具有至少两个能够与该树脂的官能基团, 优选羧基通过交联而反应的官能基团的化合物 (后交联剂)。为此, 将后交联剂施用于聚合物颗粒表面上, 优选以溶液形式施用。该溶液可以包含水溶混性有机溶剂。合适的溶剂例如为 C_1 - C_4 醇类, 如甲醇、乙醇、异丙醇、丙二醇、乙二醇, 或酮类, 如丙酮和甲基乙基酮。特别优选该类醇的水溶液, 其中该溶液的醇含量为 10-90 重量%, 更优选 25-70 重量%, 尤其是 30-50 重量%。表面后交联剂基于所用单体以 0.01-1 重量%的量使用, 而交联剂溶液本身基于所用树脂以 1-20 重量%, 优选 3-15 重量%的量使用。

[0060] 合适的后交联剂实例是:

[0061] 二-或聚缩水甘油基化合物如磷酸二缩水甘油基醚或乙二醇二缩水甘油基醚,聚亚烷基二醇的双氯代醇(bischlorohydrin)醚;烷氧基甲硅烷基化合物;聚氮丙啶,包含氮丙啶单元且基于聚醚或取代烃类的化合物,例如二-N-吡丙啶基甲烷;聚胺或聚酰胺基胺以及它们与表氯醇的反应产物;二醇和多醇,例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、甘油、甲基三甘醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、平均分子量 MW 为 200-10 000 的聚乙二醇,二-和聚甘油,季戊四醇,山梨糖醇,这些多醇的乙氧基化物以及它们与羧酸或碳酸的酯如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯;碳酸衍生物如脲、硫脲、胍、双氰胺,2-噁唑烷酮及其衍生物,双噁唑啉,聚噁唑啉,二-和聚异氰酸酯;二-和聚-N-羟甲基化合物如亚甲基二(N-羟甲基甲基丙烯酰胺)或蜜胺-甲醛树脂;具有两个或更多个保护的异氰酸酯基团的化合物,如用 2,2,3,6-四甲基-4-哌啶酮保护的三甲基六亚甲基二异氰酸酯;以及 2-噁唑烷酮类,如 2-噁唑烷酮或 N-羟基乙基-2-噁唑烷酮,吗啉-2,3-二酮,如 N-2-羟基乙基吗啉-2,3-二酮、N-甲基吗啉-2,3-二酮、N-乙基吗啉-2,3-二酮和/或 N-叔丁基吗啉-2,3-二酮,2-氧代四氢-1,3-噁嗪, N-酰基-2-噁唑烷酮,如 N-乙酰基-2-噁唑烷酮,双环酰胺缩醛,如 5-甲基-1-氮杂-4,6-二氧杂双环[3.3.0]辛烷、1-氮杂-4,6-二氧杂双环[3.3.0]辛烷和/或 5-异丙基-1-氮杂-4,6-二氧杂双环[3.3.0]辛烷和/或双-和聚-2-噁唑烷酮。

[0062] 需要的话,可以加入酸性催化剂如对甲苯磺酸、磷酸、硼酸或磷酸二氢铵。

[0063] 优选通过借助常规反应混合器或混合和干燥箱如 Patterson-Kelly 混合器、DRAIS 湍流混合器、**Lödige** 混合器、螺杆混合器、盘式混合器、流化床混合器或 Schugi/Flexo Mix 喷雾交联剂溶液而施用交联剂溶液。在喷雾交联剂溶液之后,通常对该树脂进行热处理步骤,优选在下游干燥器中在 80-230°C,更优选 80-190°C,最优选 100-160°C 或 170-190°C 的温度下处理 5 分钟至 6 小时,优选 10 分钟至 2 小时,更优选 10 分钟至 1 小时,其中不仅可以除去裂解产物而且可以除去溶剂级分。但是,干燥还可以在该混合器本身中进行,例如通过加热夹套或将预热的载气吹入该混合器中。在热处理之后,再次筛分该树脂并可以将低于预定最小粒度的颗粒分离出来且作为树脂粉末再循环到本发明方法中。

[0064] 吸水性树脂可以进行进一步任选改性。在本发明的一个实施方案中,聚合物的颗粒表面的亲水性通过形成配合物而改性。通过用二价或更高价态的金属盐溶液喷雾而在水凝胶颗粒的外壳上形成配合物,并且金属阳离子可以与该聚合物的酸基反应而形成配合物。二价或更高价态的金属阳离子是 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mn^{2+} 、 $Fe^{2+/3+}$ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 $Cu^{+/2+}$ 、 Zn^{2+} 、 Y^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Ag^{+} 、 La^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Hf^{4+} 和 $Au^{+/3+}$, 优选的金属阳离子是 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 和 La^{3+} , 特别优选的金属阳离子是 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Zr^{4+} 。金属阳离子不仅可以单独使用,而且还可以相互混合。在所述金属阳离子中,可以使用所有在要使用的溶剂中具有足够溶解性的金属盐。特别合适的是具有弱配位阴离子如氯离子、硝酸根离子和硫酸根离子的金属盐。对金属盐有用的溶剂包括水,醇,DMF, DMSO 及其混合物。特别优选水和水/醇混合物如水/甲醇和水/1,2-丙二醇。使用盐溶液进行喷雾不仅可以在该颗粒的表面后交联之前而且可以在其之后进行。在特别优选的方法中,用盐溶液喷雾在与用交联剂溶液喷雾相同的步骤中进行,并且这两种溶液可以通过两个或更多个喷嘴分开依次或同时喷雾,或者可以通过一个喷嘴喷雾合并的交联剂和盐溶液。在用交联剂溶液和/或二价或更高价金属盐溶液喷雾时,该吸水性树脂可以具有 20-90°C, 优选 25-60°C, 例如约 40°C 的温度。

[0065] 任选可以通过混入细碎无机固体如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛或氧化铁(II)而进一步改性水凝胶成型聚合物,这些无机固体进一步提高表面后处理的效果。特别优选混入亲水性二氧化硅或初级颗粒的平均尺寸为4-50nm且比表面积为50-450m²/g的氧化铝。细碎无机固体的混入优选在通过交联/配位进行的表面改性之后进行,但也可以在这些表面改性之前或之中进行。

[0066] 本发明进一步提供了上述形成水凝胶的聚合物在卫生制品中的用途。典型的卫生制品包括:

[0067] (A) 可透过流体的面材,

[0068] (B) 不透流体的背材,

[0069] (C) 设置在(A)和(B)之间且由按照本发明得到的吸水性树脂和亲水性纤维材料的混合物组成的芯,

[0070] (D) 合适的话直接设置在所述芯(C)之上和之下的组织层(tissue layer),和

[0071] (E) 合适的话设置在(A)和(C)之间的接收层。

[0072] 下列实施例和附图更详细说明本发明。

[0073] 图1说明本发明所生产的聚合物和对比聚合物在粗粉碎之后<850μm的颗粒级分的粒度分布。

[0074] 实施例

[0075] 测试方法

[0076] 离心保留容量(CRC)

[0077] 吸水性聚合物颗粒的离心保留容量按照EDANA(欧洲一次性用品及非织造物协会)推荐的测试方法第441.2-02号“离心保留容量”测定。负荷下的吸收性AUL 0.7psi(4826.5Pa)

[0078] 吸水性聚合物颗粒在加压下的吸收性按照EDANA(欧洲一次性用品及非织造物协会)推荐的测试方法第442.2-02号“加压吸收”测定,不同的是塑料圆柱+金属砝码的总重量不为该方法中所述的574g+/-5g(21.0g/cm² = 0.30psi),而是1345g+/-1g(49.2g/cm² = 0.70psi)。可提取物分数

[0079] 吸水性聚合物颗粒的可提取物分数按照EDANA(欧洲一次性用品及非织造物协会)推荐的测试方法第470.2-02号“可提取物”测定。残留单体/残留交联剂

[0080] 吸水性聚合物中的残留单体(丙烯酸)水平按照EDANA(欧洲一次性用品及非织造物协会)推荐的测试方法第410.2-02号“残留单体”测定。

[0081] 残留交联剂(聚乙二醇二丙烯酸酯)由HPLC方法测定。

[0082] EDANA测试方法例如由欧洲一次性用品及非织造物协会, Avenue Eugène Plasky 157, B-1030 Brussels, Belgium(www.edana.org)得到。

[0083] 参考实施例1:树脂粉末的生产

[0084] 使用对应于77mol%的丙烯酸中和度的丙烯酸和丙烯酸钠的40重量%单体水溶液。所用交联剂是基于丙烯酸为0.45重量%的聚乙二醇400二丙烯酸酯(Cray Valley)。将该交联剂与单体水溶液一起混合并通过使氮气通过该溶液而将其惰性化。为了引发聚合,使用下列体系:0.005重量%过氧化氢、0.006重量%抗坏血酸和0.28重量%过二硫酸钠,全部基于丙烯酸。

[0085] 将引发剂的各组分和 600kg/h 单体 / 交联剂溶液分开计量加入捏合反应器 (List ORP 250 Contikneter, 来自 List, Arisdorf, 瑞士) 中并在该反应器的加料过程中在其中混合, 在混合过程中快速开始聚合。连续排出在该捏合机中通过聚合产生的凝胶。对于夹套的总冷却水通过量为 12m³/h, 夹套中冷却水的温度为 40°C。在聚合过程中将 14m³/h 氮气通入该捏合机中。反应体积为 300L。

[0086] 反应溶液的入口温度为 23.5°C, 而产物凝胶的出料温度为 64.5°C。在反应器中测量的最大产物温度小于 80°C。产物在该反应器中的停留时间小于 15 分钟。

[0087] 将凝胶干燥、研磨并过筛而得到粒度为 100–800 μm 的级分。干燥的聚合物所具有的离心保留容量 CRC 为 38.8g/g。残留单体含量为约 1230ppm, 残留交联剂含量为约 50ppm, 且可提取物为 18%。

[0088] 以对比例 2 和实施例 1 中所示方式和量将尺寸分布小于 100 μm 的级分加入对比例 2 和实施例 1 中所述的方法中。

[0089] 对比例 2:

[0090] 在 List ORP 6300 Contikneter 中重复参考例 1。向反应器中供入 17t/h 单体溶液。反应混合物在该反应器中的平均停留时间为约 14 分钟。在对应于反应器中总停留时间的 24% 的时间点直接在搅拌轴和清洁轴之间加入参考实施例 1 的树脂粉末。树脂粉末的量为所用单体的固含量的 26.8%。形成大量不希望的凝胶团块。

[0091] 将凝胶干燥、研磨并过筛而得到粒度为 100–800 μm 的级分。干燥的聚合物具有的离心保留容量 CRC 为 36.2g/g。残留单体含量为 950ppm, 残留交联剂含量为约 40ppm, 且可提取物为 15%。

[0092] 然后, 将 20g 聚合物 (粒度级分 100–800 μm) 作为初始料置于具有混合附件和钝化混合叶片的实验室混合器 (Waring 混合器) 中。使用低速运转的混合器加入 1g 后交联溶液, 该溶液包含溶于 33 重量% 1,2-丙二醇和 67 重量% 水的混合物中的 12mg 乙二醇二缩水甘油醚。然后从该混合器中取出潮湿聚合物粉末并在循环空气箱中在陪替氏皿中于 150°C 下干燥 60 分钟。在筛出粗级分 (> 800 μm) 之后, 测试所得产物的性能特征: CRC: 28g/g; AUL 0.7psi: 24.0g/g。

[0093] 实施例 3:

[0094] 重复对比例 2。在两个位置加入对比例 1 的形成水凝胶的颗粒状聚合物材料。在两个投料时间加入的形成水凝胶的颗粒状聚合物材料的总量为所用单体的固含量的 26.8%。在对应于反应器中总停留时间的 24% 的时间点直接在搅拌轴和清洁轴之间进行第一次投料, 在对应于反应器中总停留时间的 53% 的时间点对清洁轴一侧进行第二次投料。在第二次投料过程中的加入量为所用单体的固含量的 4.2 重量%。注意到凝胶团块量显著降低。

[0095] 将凝胶干燥、研磨并过筛而得到粒度为 100–800 μm 的级分。干燥的聚合物具有的离心保留容量 CRC 为 37.5g/g。残留单体含量为 300ppm, 残留交联剂含量为约 20ppm, 且可提取物为 10%。

[0096] 类似于对比例 2 进行表面后交联。在筛出粗级分 (> 800 μm) 之后, 得产物具有下列规格: CRC: 29g/g; AUL 0.7psi: 24.9g/g。

[0097] 参考例 4:

[0098] 使用带有 5L 原料储存容器和脱挥发装置 (氮气) 的 List ORP 10 实验室捏合机。

捏合机壳可加热,而轴可冷却。

[0099] 为了生产基础聚合物,制备固含量为 38%且中和度为 75%的单体水溶液。批料量为 4500g。将 347.8g 丙烯酸(100 重量%纯度)、444.0g 水和 3652.0g 丙烯酸钠水溶液(37.3 重量%浓度)混合。将该混合物与 4.17g 聚乙二醇 400 二丙烯酸酯(Cray Valley)(0.3 重量%,基于丙烯酸)混合。

[0100] 然后在 5L 进料容器中通过搅拌 30 分钟将单体溶液用氮气惰性化。在惰性化操作期间,将捏合机壳控温到 40°C 并将捏合机轴控温到 25°C。用氮气吹扫捏合机空间。

[0101] 然后将惰性化的单体溶液引入捏合机中并与过二硫酸钠(18.55g 15 重量%水溶液;0.2 重量%,基于丙烯酸)和过氧化氢(5.56g 1.25 重量%水溶液;0.005 重量%,基于丙烯酸)混合。将该混合物混合 2 分钟,然后用抗坏血酸(27.82g 0.5 重量%水溶液;0.01 重量%,基于丙烯酸)引发。在过氧化氢和过二硫酸钠的混入过程中将清洁轴速度设定为 50rpm。引发之后首先在 50rpm 下搅拌 2 分钟,然后在 30rpm 下搅拌。从用抗坏血酸引发开始将捏合机壳在 80°C 下加热。

[0102] 在 15 分钟(由引发开始计算)的反应或停留时间之后排出所得凝胶并在循环空气干燥箱中于 160°C 下干燥 1.5 小时。在 Retsch 磨机(型号为 ZM1 No.67098)中将干燥的聚合物研磨并通过筛子得到粒度为 150-850 μm 的级分。

[0103] 将粒度小于 150 μm 的级分以其中所示方式和量用于对比例 5、8 和实施例 6、7 中。

[0104] 在实施例和对比例 5-8 中将反应混合物与总共 10 重量%树脂粉末和 5 重量%高岭土(基于单体溶液的固含量)混合。加料如下所示在一个或两个投料点进行。在引发之前对单体溶液进行第一次加料;第二次加料在 14 分钟的停留时间(对应于在反应器中的总停留时间的 93%)之后对形成凝胶的反应混合物进行。

[0105] 对比例 5:

[0106] 类似于参考实施例 4 进行对比例 5。在将单体溶液引入捏合机之后,将 171g(基于固含量为 10 重量%)树脂粉末(由参考实施例 4 得到)和 85.5g(基于固含量为 5 重量%)高岭土(CAS No.1332-58-7;J.M.Huber Corporation Atlanta Georgia 30327 USA Chemtrec No.800-424-9300 或 703-527-3887)的粉末混合物加入单体溶液中。

[0107] 实施例 6:

[0108] 类似于参考实施例 4 进行实施例 6。在将单体溶液引入捏合机中之后,将 85.5g(基于固含量为 5 重量%)树脂粉末(由参考实施例 4 得到)和 85.5g(基于固含量为 5 重量%)高岭土(见上文)的粉末混合物加入该单体溶液中。此外,在引发之后 14 分钟将 85.5g(基于固含量为 5 重量%)树脂粉末引入聚合反应器中。

[0109] 实施例 7:

[0110] 类似于参考实施例 4 进行实施例 7。在将单体溶液引入捏合机中之后,将 171g(基于固含量为 10 重量%)树脂粉末(由参考实施例 4 得到)加入单体溶液中。此外,在引发之后 14 分钟将 85.5g(基于固含量为 5 重量%)高岭土(见上文)引入聚合反应器中。

[0111] 对比例 8:

[0112] 类似于参考实施例 4 进行对比例 8。在引发后 14 分钟将 171g(基于固含量为 10 重量%)树脂粉末(由参考实施例 4 得到)和 85.5g(基于固含量为 5 重量%)高岭土(见上文)的粉末混合物引入聚合反应器中。

[0113] 在磨机 (Retsch 型号为 ZM1 No. :67098) 中将实施例和对比例 5-8 的聚合物研磨并通过筛子, 得到粒度为 300-600 μm 的级分。测定所得吸水性聚合物的离心保留容量 (CRC) 和可提取物 (Extr)。为了排除由于不同干燥度引起的变化, 将实测值算术标准化到水分含量为 0%。结果报告在下表中。

[0114]

实施例	第一次加料	第二次加料	CRC [g/g]	Extr [%]	CRC/Extr
5 *	10%树脂粉末 5%高岭土	-	34.2	8.5	4.0
6	5%树脂粉末 5%高岭土	5%树脂粉末	35.3	8.1	4.4
7	10%树脂粉末	5%高岭土	31.0	6.2	5.0
8 *	-	10%树脂粉末 5%高岭土	31.2	4.6	6.8

[0115] *对比例

[0116] 用作高保留容量和低可提取物之间的平衡的度量的 CRC/Extr 比由对比例 5 到本发明实施例 6 和 7 增加。

[0117] 为了检查添加剂的掺入质量, 将一些干燥的聚合物样品在切割磨机 (Retsch 型号为 SM1, 没有筛插件) 中于 1430rpm 下粗略地预粉碎。将 200g 聚合物的预粉碎样品称重到陶瓷磨机 (容量约 785ml, 内径 10cm, 内部高度 10cm) 中并用 104 陶瓷圆柱体 (直径 12.5mm, 高度 12.2mm, 质量 5.15g) 在 80rpm 下处理 5 分钟。然后类似于 EDANA 测试方法第 420.2-02 号“粒度分布”使用下列筛测定粒度分布: 100 μm , 200 μm , 300 μm , 400 μm , 500 μm , 600 μm , 710 μm 和 850 μm 。

[0118] 结果示于图 1 中, 其中纵坐标表示颗粒状粒度分类占全部颗粒的分数, 以重量%表示 (实心方块: 实施例 5; 向上三角形: 实施例 6; 菱形: 实施例 7; 向右三角形: 实施例 8)。

[0119] 可见对比例 8 具有的粒度分布最大值为 100-200 μm 。这表明在该实施例中形成的附聚物具有不足的机械稳定性且在暴露于应力时产生的不希望细粉增加。最大值为 100-200 μm 表明该树脂粉末没有充分牢固地结合到聚合物基体中。对比例 5 的曲线位于其他实施例的曲线之上。显然, 在该实施例中形成的聚合物总的具有不足的机械稳定性, 这是为什么具有宽粒度范围的颗粒在暴露于应力时破碎的原因。

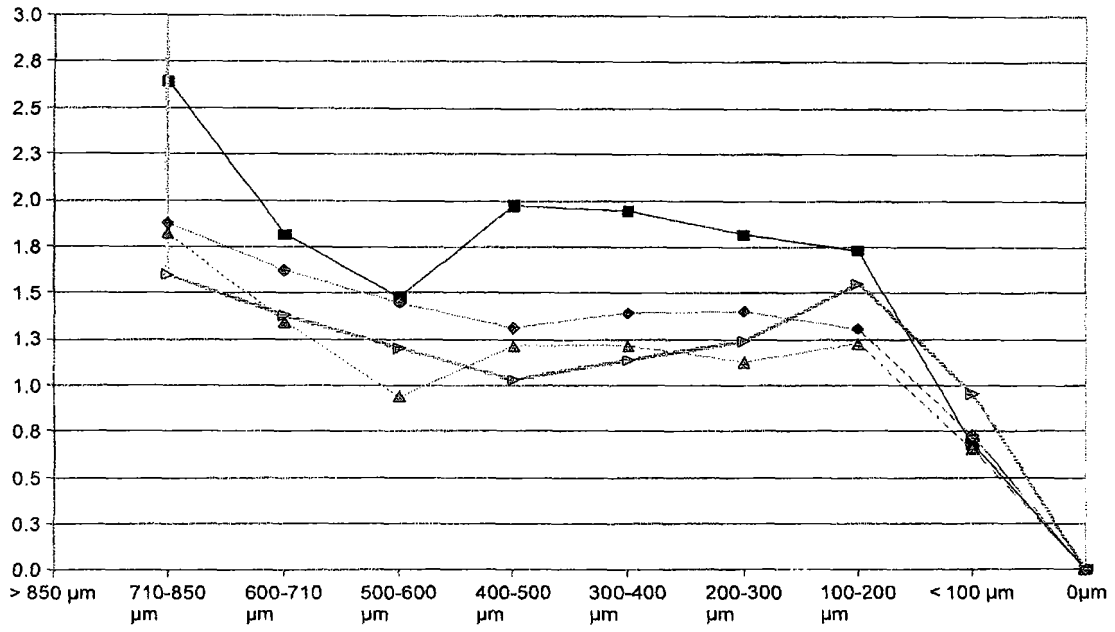


图 1