

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680002571.2

[51] Int. Cl.

C08F 2/00 (2006.01)

A61L 15/60 (2006.01)

C08F 20/06 (2006.01)

A61L 15/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100584862C

[22] 申请日 2006.1.14

[21] 申请号 200680002571.2

[30] 优先权

[32] 2005.1.18 [33] DE [31] 102005002412.2

[86] 国际申请 PCT/EP2006/000289 2006.1.14

[87] 国际公布 WO2006/077054 德 2006.7.27

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.18

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 D·勒施 V·塞德尔

U·施蒂韦恩

[56] 参考文献

JP1126314A 1989.5.18

US5506324A 1996.4.9

审查员 赵昌盛

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 张雪珍

权利要求书 4 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

通过喷雾聚合制备聚合物的方法

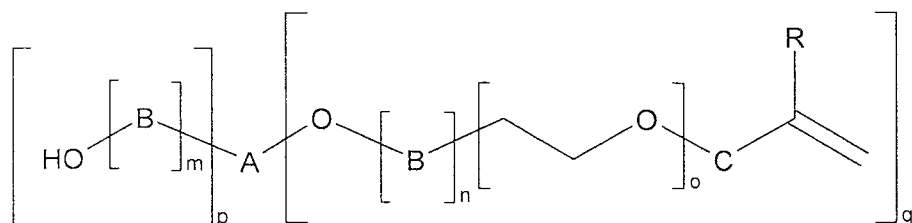
[57] 摘要

本发明涉及通过单体溶液喷雾聚合而制备吸水性聚合粒子的方法。根据该方法，将单体溶液喷雾，并且至少一种交联剂富集在滴液表面区域。本发明还涉及由此制备的吸水性聚合粒子以及包含该吸水性聚合粒子的卫生制品。

1. 一种通过包含如下组分的单体溶液喷雾聚合而制备吸水性聚合粒子的方法:

- a) 至少一种烯属不饱和酸官能单体,
- b) 至少一种交联剂,
- c) 如果适合的话, 一种或多种可与单体 a) 共聚的烯属不饱和单体, 和
- d) 如果合适的话, 单体 a)、b) 和如果合适的话 c) 可至少部分接枝于其上的一种或多种水溶性聚合物,

其中将单体溶液喷雾分散, 其中至少一种交联剂 b) 聚集在液滴表面, 且所述交联剂 b) 为下式化合物:

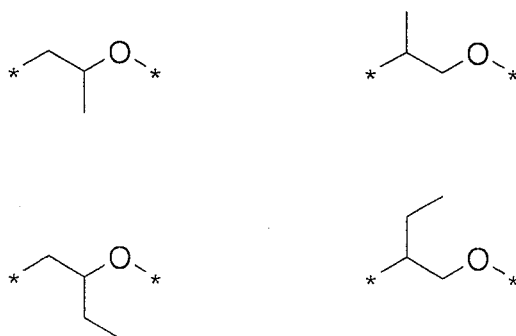


其中

R 代表选自氢、甲基和乙基的相同或不同的基团,

A 代表 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烷(p+q)基或 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 杂烷(p+q)基,

B 代表选自如下基团的相同或不同的基团, 并且*指连接的位置:



C 代表选自羰基和亚甲基的相同或不同的基团,

m、n 和 o 各自为 0-100 的整数,

p 为 0-6 的整数, 以及

q 为 2-6 的整数。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述交联剂 b) 包含至少两种可自由基聚合的基团。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述交联剂 b) 在动态表面张力的 ASTM D3825 测量中小于 10 秒内平衡。

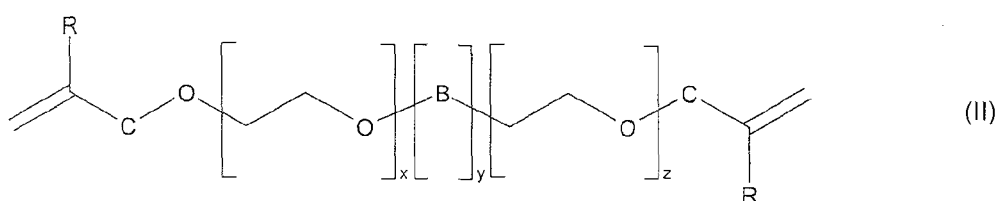
4. 根据权利要求 2 的方法, 其中所述交联剂 b) 在动态表面张力的 ASTM D3825 测量中小于 10 秒内平衡。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述 c) 为一种或多种可与单体 a) 共聚的烯丙属不饱和单体。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法, 其中所述单体 a) 为丙烯酸或甲基丙烯酸。

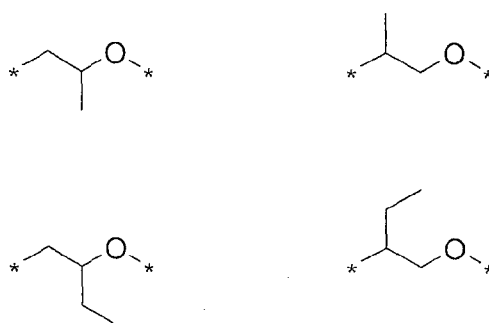
7. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法, 其中所述单体 a) 为部分中和的丙烯酸或甲基丙烯酸。

8. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法, 其中所述交联剂 b) 为通式 II 的交联剂:



其中 R 代表选自氢、甲基和乙基的相同或不同的基团,

B 代表选自如下基团的相同或不同的基团, 并且*指连接的位置:



C 代表选自羰基和亚甲基的相同或不同的基团, 并且

x 和 z 相同或不同且各自代表 0-100 的整数,

y 代表 1-200 的整数。

9. 包含如下组分的吸水性聚合粒子：

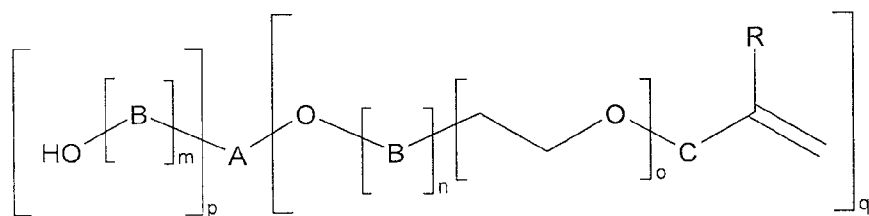
i) 至少一种聚合的烯属不饱和酸官能单体，其如果合适的话可至少部分中和，

ii) 至少一种聚合的交联剂，

iii) 如果合适的话，一种或多种聚合的烯属不饱和单体，该单体可与 i) 定义的单体共聚，以及

iv) 如果合适的话，i) 定义的单体至少部分接枝于其上的一种或多种水溶性聚合物，

其中聚合的交联剂 ii) 在粒子表面区域的浓度高于在粒子内部的浓度，且其中所述交联剂 b) 为下式化合物：

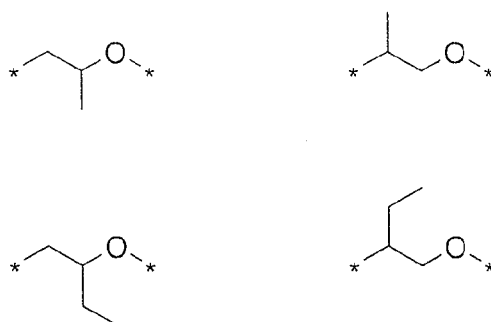


其中

R 代表选自氢、甲基和乙基的相同或不同的基团，

A 代表 C₃-C₂₀ 烷(p+q)基或 C₃-C₂₀ 杂烷(p+q)基，

B 代表选自如下基团的相同或不同的基团，并且*指连接的位置：



C 代表选自羰基和亚甲基的相同或不同的基团，

m、n 和 o 各自为 0-100 的整数，

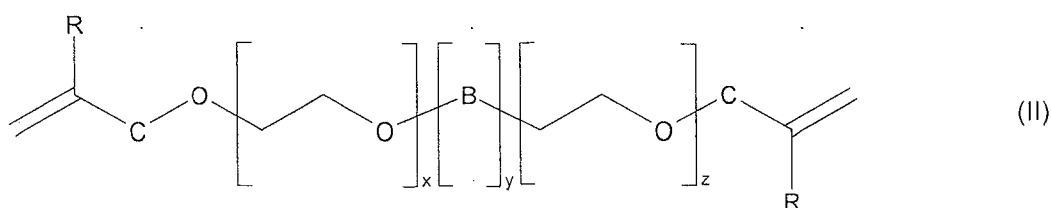
p 为 0-6 的整数，以及

q 为 2-6 的整数。

10. 根据权利要求 9 的聚合粒子, 其中所述组分 iii) 为一种或多种聚合的烯丙属不饱和单体, 该单体可与 i) 定义的单体共聚。

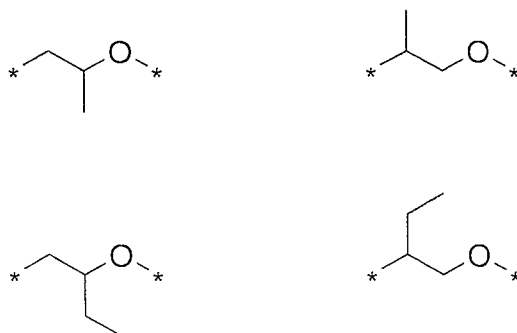
11. 根据权利要求 9 或 10 的聚合粒子, 其中所述聚合的交联剂 ii) 为自由基聚合的。

12. 根据权利要求 9 或 10 的聚合粒子, 其中所述交联剂 b) 为通式 II 的交联剂:



其中 R 代表选自氢、甲基和乙基的相同或不同的基团,

B 代表选自如下基团的相同或不同的基团, 并且*指连接的位置:



C 代表选自羰基和亚甲基的相同或不同的基团, 并且

x 和 z 相同或不同且各自代表 0-100 的整数,

y 代表 1-200 的整数。

13. 一种包含根据权利要求 8-12 中任一项的吸水性聚合粒子的卫生制品。

14. 根据权利要求 13 的卫生制品, 其为尿布。

通过喷雾聚合制备聚合物的方法

本发明涉及一种通过单体溶液的喷雾聚合而制备吸水性聚合粒子的方法，涉及该吸水性聚合粒子本身，以及涉及包含这些吸水性聚合粒子的卫生制品。

本发明的其他实施方案可由权利要求、说明书和实施例中看出。应当理解不偏离本发明的范围上文提到的和将在下文更特别描述的本发明的主题特征不仅可应用于所指出的具体组合，也可应用于其他组合。

吸水性聚合物尤其为(共)聚合的亲水性单体的聚合物，一种或多种亲水性单体在适合的接枝基上的接枝(共)聚合物，纤维素或淀粉的交联醚，交联的羧甲基纤维素，部分交联的聚氧化烯或可溶胀于含水流体的天然产物例如瓜耳胶衍生物。这种聚合物作为可吸收水溶液的产物用于生产尿布、棉塞、卫生巾和其他卫生制品，还作为保水剂用于商品蔬菜种植业。

吸水性聚合物的性能可借助交联度控制。凝胶强度以及吸收能力随交联度增加而降低。因此，随负载下的吸收率(AUL)提高时，离心保留能力(CRC)降低(即使在非常高的交联度下，负载下的吸收率也会降低)。

为改善其工作性能，如尿布中的盐水导流能力(SFC)和负载下的吸收率(AUL)，通常将吸水性聚合粒子后交联。这仅提高粒子表面的交联度，能使负载下的吸收率(AUL)和离心保留能力(CRC)至少在某种程度上消除相互影响。后交联可在含水凝胶相中进行。然而优选将基础聚合物的磨碎和筛过的粒子用后交联剂表面涂覆，干燥并热后交联。有用的后交联剂包括包含至少两个可与亲水聚合物的羧酸根基团形成共价键基团的化合物。

后交联描述于专论“Modern Superabsorbent Polymer Technology”，F.L. Buchholz 和 A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, 第 97-103 页。通常将吸水性聚合粒子用后交联剂湿润并通过加热聚合粒子而热后交联，并同时通过热空气或通过接触干燥而干燥。

现有方法的一个缺点是基础聚合物的聚合、干燥和分类以及热后交联

必须作为分别的操作进行。

喷雾聚合是将聚合与干燥步骤相结合的方法。此外，通过适合的工序管理，使粒度变得在一定限度内可控制。

通过喷雾聚合制备吸水聚合粒子例如描述于 EP-A-0 348 180、WO-A-96/40427，以及现有德国专利申请 10340253.5 和 102004024437.5。

但是现有喷雾聚合方法仍然需要额外的后交联步骤。已证明没有该额外步骤不可能得到具有足够盐水导流能力(SFC)和负载下的吸收率(AUL)的吸水聚合粒子。

因此，本发明的目的是提供一种制备吸水聚合粒子的改进方法。

更具体地，单体溶液应在单一操作中可转变为在粒子表面区域比粒子内部具有更高交联度的吸水性聚合粒子。

此外，单体溶液应在单一操作中可转变为具有改善的负载下的吸收率(AUL)和高的离心保留能力(CRC)的吸水性聚合粒子。

我们已发现该目的通过一种通过包含如下组分的单体溶液喷雾聚合而制备吸水性聚合粒子的方法而实现：

- a) 至少一种烯属不饱和酸官能单体，
- b) 至少一种交联剂，
- c) 如果适合的话，一种或多种可与单体 a)共聚的烯属和/或烯丙属不饱和单体，和
- d) 如果合适的话，单体 a)、b)和如果合适的话 c)可至少部分接枝于其上的一种或多种水溶性聚合物，

其中将单体溶液喷雾分散，其中至少一种交联剂 b)聚集在液滴表面。

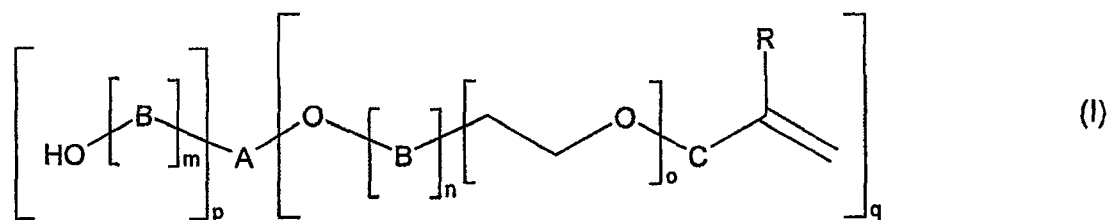
根据 ASTM D3825，交联剂 b)的聚集速率通过测量单体溶液中的动态表面张力而测定。在单体溶液中产生气泡，并且气泡的表面张力作为气泡的函数而测定。随着交联剂 b)扩散，表面张力(动态表面张力)将改变直至达到平衡状态(静态表面张力)。达到平衡的时间为交联剂 b)如何快速在相界聚集的测量尺度，其通常为小于 10 秒，优选小于 5 秒，更优选小于 1 秒。当随后的变化为小于 5%总变化时，则认为体系处于平衡状态。

交联剂 b)优选包含至少两种可自由基聚合的基团。

适合的交联剂 b) 为包含疏水基和亲水基的交联剂, 例如为已改性为疏水的亲水性交联剂。优选为包含可聚合基团的亲水基。

用于交联剂 b) 的起始原料可以为自身聚集在水溶液的喷雾分散的液滴表面的多元醇。其实例为基于氧化丙烯和氧化乙烯的嵌段聚合物。

优选的交联剂 b) 为通式 I 的交联剂:

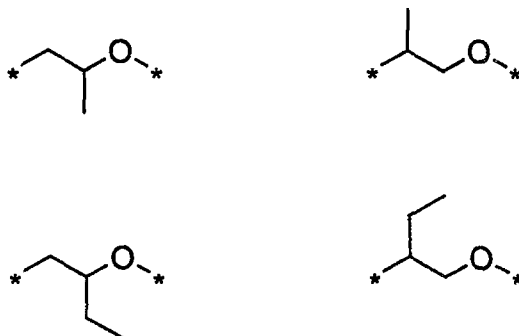


其中

R 代表选自氢、甲基和乙基的相同或不同的基团,

A 代表 C₃-C₂₀ 烷(p+q)基或 C₃-C₂₀ 杂烷(p+q)基,

B 代表选自如下基团的相同或不同的基团, 并且*指连接的位置:



C 代表选自羰基和亚甲基的相同或不同的基团,

m、n 和 o 各自为 0-100 的整数,

p 为 0-6 的整数, 以及

q 为 2-6 的整数,

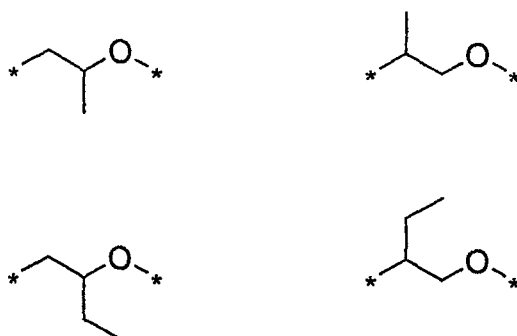
其中 p+q 优选 2-6 的整数。

特别优选的交联剂 b) 为通式 I 的交联剂, 其中

R 代表选自氢和甲基的相同或不同的基团,

A 代表 C₃-C₁₀ 烷(p+q)基或 C₃-C₁₀ 杂烷(p+q)基,

B 代表选自如下基团的相同或不同的基团, 并且*指连接的位置:



C 代表选自羧基和亚甲基的相同或不同的基团,

m、n 和 o 各自为 1-50 的整数,

p 为 0-4 的整数, 以及

q 为 2-4 的整数,

其中 p+q 优选 2-4 的整数。

非常特别优选的交联剂 b) 为通式 I 的交联剂, 其中

R 代表氢,

A 代表 C₃-C₆ 烷(p+q)基或 C₃-C₆ 杂烷(p+q)基,

B 代表选自如下基团的相同或不同的基团, 并且*指连接的位置:



C 代表选自羧基和亚甲基的相同或不同的基团,

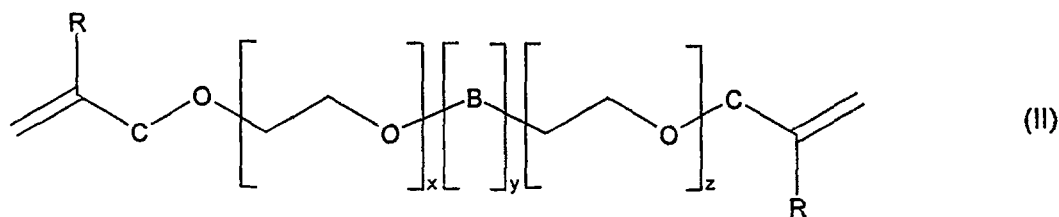
m、n 和 o 各自为 2-30 的整数,

p 为 0-2 的整数, 以及

q 为 2 或 3,

其中 p+q 优选为 2 或 3。

另外优选的交联剂 b) 为通式 II 的交联剂:



其中 R、B 和 C 各自如上定义, 并且

优选

x 和 z 相同或不同且各自代表 0-100 的整数,

y 代表 1-200 的整数,

更优选

x 和 z 相同或不同且各自代表 1-50 的整数,

y 代表 3-100 的整数,

以及最优选

x 和 z 相同或不同且各自代表 2-30 的整数,

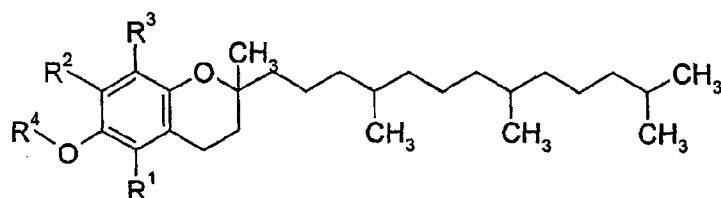
y 代表 5-60 的整数。

适合的单体 a) 例如为烯属不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸, 或其衍生物如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。特别优选丙烯酸和甲基丙烯酸。最优选丙烯酸。

单体 a) 的酸基团通常为部分中和的状态, 中和度优选 25-85 摩尔%, 更优选 27-80 摩尔%, 甚至更优选 27-30 摩尔% 或 40-75 摩尔%, 为此可使用常规中和剂, 优选碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐及其混合物。也可使用铵盐代替碱金属盐。特别优选钠和钾作为碱金属, 但最优选氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠及其混合物。通常, 中和通过将中和剂作为水溶液、作为熔体或优选作为固体原料混入单体溶液中而实现。例如水含量明显在 50 重量% 以下的氢氧化钠可作为熔点在 23°C 之上的蜡状块存在。在这种情况下, 可作为物品块或熔体在升高的温度下计量加入。

单体 a), 尤其是丙烯酸优选包含至多 0.025 重量% 氢醌半醚。优选的氢醌半醚为氢醌单甲基醚(MEHQ)和/或生育酚。

生育酚指下式的化合物:



其中 R^1 为氢或甲基, R^2 为氢或甲基, R^3 为氢或甲基且 R^4 为氢或具有 1-20 个碳原子的酰基。

优选的 R^4 基团为乙酰基、抗坏血酸基、琥珀酰基、烟酰基和其他生理上可耐受的羧酸。该羧酸可以为单羧酸、二元羧酸或三元羧酸。

优选其中 $R^1=R^2=R^3$ =甲基的 α -生育酚，尤其是外消旋 α -生育酚。 R^1 更优选氢或乙酰基。特别优选 RRR- α -生育酚。

单体溶液优选包含不大于 130 重量 ppm，更优选不大于 70 重量 ppm，优选不小于 30 重量 ppm，更优选不小于 30 重量 ppm，尤其是约 50 重量 ppm 氢醌半醚，全部基于丙烯酸，其中丙烯酸盐算术上作为丙烯酸计算。例如，单体溶液可使用具有适合的氢醌半醚含量的丙烯酸制备。

单体溶液不仅包含交联剂 b) 优选进一步包含另外的交联剂 b')。交联剂 b') 为具有至少两个可自由基共聚入聚合物网络的可聚合基团的化合物。通过交联剂 b') 与交联剂 b) 组合使用，可使粒子表面区域的交联度和粒子内部的交联度各自独立地最优化。适合的交联剂 b') 例如为二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙氧基乙烷，如 EP-A-0 530 438 所述，二丙烯酸酯和三丙烯酸酯，如 EP-A-0 547 847、EP-A-0 559 476、EP-A-0 632 068、WO-A-93/21237、WO-A-03/104299、WO-A-03/104300、WO-A-03/104301 和德国专利申请 10331450.4 所述，不仅包含丙烯酸酯基团还包含其他烯属不饱和基团的混合丙烯酸酯，如德国专利申请 10331456.3 和 10355401.7 所述，或交联剂混合物，如 DE-A-195 43 368、DE-A-196 46 484、WO-A-90/15830 和 WO-A-02/32962 所述。

有用的交联剂 b') 尤其包括 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺和 N,N' -亚甲基双甲基丙烯酰胺，多元醇的不饱和一元羧酸或多元羧酸的酯如二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，例如二丙烯酸丁二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯以及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和烯丙基化合物如 (甲基)丙烯酸烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、马来酸二烯丙酯、聚烯丙酯、四烯丙氧基乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基乙二胺、磷酸的烯丙酯以及乙烯基膦酸衍生物，例如如 EP-A-0 343 427 所述。有用的交联剂 b') 另外包括季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、乙二醇二烯丙基醚、甘油二烯丙基醚、甘油三烯丙

基醚、基于脱水山梨糖醇的聚烯丙基醚，及其乙氧基化变体。本发明方法使用聚乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯，所用的聚乙二醇分子量为 300-1000。

然而，特别有利的交联剂 b') 为 3-15 重乙氧基化甘油的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，3-15 重乙氧基化三羟甲基丙烷的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，3-15 重乙氧基化三羟甲基乙烷的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，尤其是 2-6 重乙氧基化甘油或 2-6 重乙氧基化三羟甲基丙烷的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，3 重丙氧基化甘油的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，3 重丙氧基化三羟甲基丙烷的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯以及 3 重混合的乙氧基化或丙氧基化甘油的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，3 重混合的乙氧基化或丙氧基化三羟甲基丙烷的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，15 重乙氧基化甘油的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，15 重乙氧基化三羟甲基丙烷的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，40 重乙氧基化甘油的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，40 重乙氧基化三羟甲基乙烷的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯以及 40 重乙氧基化三羟甲基丙烷的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯。

非常特别优选用作交联剂 b') 的为二丙烯酸酯化、二甲基丙烯酸酯化、三丙烯酸酯化、三甲基丙烯酸酯化的多重乙氧基化和/或丙氧基化甘油，例如如现有德国专利申请 DE 10319462.2 所述。特别有利的为 3-10 重乙氧基化甘油的二丙烯酸酯和/或三丙烯酸酯。非常特别优选 1-5 重乙氧基化和/或丙氧基化甘油的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯。最优选 3-5 重乙氧基化和/或丙氧基化甘油的三丙烯酸酯。这些因在吸水性聚合物中特别低的残留水平(通常为 10 重量 ppm 以下)和用其制备的吸水性聚合物的水提出物具有与相同温度下的水相比几乎不变的表面张力(通常不小于 0.068N/m)而著名。

可与单体 a) 共聚的烯属不饱和单体 c) 的实例为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、巴豆酰胺、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、丙烯酸二甲基氨基丁酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基新戊酯和甲基丙烯酸二甲基氨基新戊酯。

有用的水溶性聚合物 d) 包括聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、淀粉、淀粉衍生物、聚乙二醇或聚丙烯酸，优选聚乙烯醇和淀粉。

反应可在惰性载气存在下进行，惰性指载气不能与单体溶液的组分反应。惰性载气优选氮气。惰性载气的氧含量有利的为1体积%以下，优选0.5体积%以下，更优选0.1体积%以下。

惰性载气可与自由落下的单体溶液的液滴并流或逆流穿过反应空间，优选并流。优选一些或全部载气，优选至少50%载气，更优选至少75%载气作为循环气体在一次通过后返回至反应空间。通常，一些载气，优选至少10%载气在每次通过后从体系中移除。

气体速度优选使得由于例如相对于流体的常规方向无对流漩涡而使反应器中的流体为层状，并且气体速度例如为0.02-1.5m/s，优选0.05-0.4m/s。

反应温度优选70-250℃，更优选80-190℃，最优选90-160℃。

单体a)在单体溶液中的浓度通常为2-80重量%，优选5-70重量%，更优选10-60重量%。

单体a)在水中的溶解度通常为至少1g/100g水，优选至少5g/100g水，更优选至少25g/100g水，最优选至少50g/100g水。

就最佳性能而言，优选的阻聚剂需要溶解的氧。因此阻聚剂可在聚合之前通过惰性化即使惰性气体优选氮气流过它们而不具有溶解的氧。聚合之前将单体溶液的氧含量优选降低至小于1重量ppm，更优选至小于0.5重量ppm。

单体在水溶液中在引发剂存在下各自或相互聚合。

引发剂以常规量使用，例如以基于待聚合单体0.001-5重量%，优选0.01-1重量%的量使用。

有用的引发剂包括所有在聚合条件下分解成自由基的化合物，实例为过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢、过硫酸盐、偶氮化合物和氧化还原引发剂。优选使用水溶性引发剂。在一些情况下有利地使用各种引发剂的混合物，实例为过氧化氢与过二硫酸钠或过二硫酸钾的混合物。过氧化氢与过二硫酸钠的混合物可以任何比例使用。

有用的有机过氧化物例如为乙酰丙酮过氧化物、丁酮过氧化物、叔丁基过氧化氢、异丙基苯过氧化氢、过新戊酸叔戊酯、过新戊酸叔丁酯、过新己酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯、过2-乙基己酸叔丁酯、过异壬酸叔丁酯、

过马来酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧二碳酸二环己酯、过氧二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧二碳酸二肉豆蔻酯、过氧二碳酸二乙酰酯、烯丙基过酸酯、过氧化新癸酸异丙苯基酯、过3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、乙酰基环己基磺酰基过氧化物、过氧化二月桂酰、过氧化二苯甲酰和过新癸酸叔戊酯。

优选的引发剂为偶氮化合物，实例为2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)和2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)，尤其是水溶性偶氮引发剂，实例为2,2'-偶氮二{2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二氢氯化物、2,2'-偶氮二-(2-脒基丙烷)二氢氯化物、2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氢氯化物和2,2'-偶氮二[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氢氯化物。非常特别优选2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氢氯化物和2,2'-偶氮二[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氢氯化物。

氧化还原引发剂也为另外优选的引发剂。在氧化还原引发剂中，氧化组分为至少上面指出的过氧化物之一，还原组分例如为抗坏血酸、葡萄糖、山梨糖、亚硫酸氢铵、亚硫酸铵、硫代硫酸铵、连二亚硫酸铵、焦亚硫酸铵、硫化铵、碱金属亚硫酸氢盐、碱金属亚硫酸盐、碱金属硫代硫酸盐、碱金属连二亚硫酸盐、碱金属焦亚硫酸盐、碱金属硫化盐或羟甲基次硫酸钠。氧化还原催化剂中的还原组分优选抗坏血酸或焦亚硫酸钠。基于聚合中单体的用量，例如使用 1×10^{-5} 至1摩尔%氧化还原催化剂的还原组分。

特别优选通过高能辐射作用诱导聚合，在这种情况下通常使用光引发剂作为引发剂。有用的光引发剂例如包括 α -分离器、H-提取系统或叠氮化物。这种引发剂的实例为二苯甲酮衍生物如米蚩(Michler)酮、菲衍生物、芴衍生物、蒽醌衍生物、噻吨酮衍生物、香豆素衍生物、苯偶姻醚及其衍生物，偶氮化合物如上述自由基生成物、取代的六芳基双咪唑或酰基氧化脒，尤其是2-羟基-2-甲基苯基·乙基酮(Darocure[®] 1173)。叠氮化物的实例为4-叠氮肉桂酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯、2-(N,N-二甲基氨基)乙基4-叠氮苯基酮、4-叠氮苯甲酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯、5-叠氮-1-萘基1-2'-(N,N-二甲基氨基)乙基砒、N-(4-磺酰基叠氮苯基)马来酰亚胺、N-乙酰基-4-磺酰

基叠氮苯胺、4-磺酰基叠氮苯胺、4-叠氮苯胺、4-叠氮苯甲酰甲基溴、对叠氮苯甲酸、2,6-双(对叠氮亚苄基)环己酮和 2,6-双(对-叠氮-亚苄基)-4-甲基环己酮。

特别优选的引发剂为偶氮引发剂如 2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氢氯化物和 2,2'-偶氮二[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氢氯化物,以及光引发剂如 2-羟基-2-甲基苯基-乙基酮和 1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮,氧化还原引发剂如过二硫酸钠/羟甲基亚磺酸、过二硫酸铵/羟甲基亚磺酸、过氧化氢/羟甲基亚磺酸、过二硫酸钠/抗坏血酸、过二硫酸铵/抗坏血酸和过氧化氢/抗坏血酸,光引发剂如 1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮,及其混合物。

单体溶液的 pH 并不重要。但是本发明聚合物的 pH 可借助单体溶液的 pH 调整至由产品需要规定的所需范围。例如,对于化妆品应用的聚合物的 pH 通常应为 5-6。

反应优选在也适于喷雾干燥的装置中进行。这种反应器例如描述于 K. Masters, *Spray Drying Handbook*, 第 5 版, Longman, 1991, 第 23-66 页。

本发明方法中可使用一个或多个喷嘴。可用的喷嘴不受任何限制。可将待喷雾分散的液体在压力下供入这种喷嘴。这种情况下待喷雾分散的液体的雾化可通过在液体达到某一最小速度后使喷嘴孔中的液体减压而进行。对于本发明有用的还有单材质喷嘴,例如缝式喷嘴或涡流或旋转室(全锥形喷嘴,例如由 Düsen-Schlick GmbH, 德国或由 Spraying Systems Deutschland GmbH, 德国得到)。

对本发明而言优选其锥形喷嘴。其中优选喷雾锥形开角为 60-180°的那些喷嘴,特别优选喷雾锥形开角为 90-120°的那些喷嘴。对本发明而言,喷雾产生的平均液滴直径通常小于 1000 μm , 优选小于 200 μm , 更优选小于 100 μm 且通常大于 10 μm , 优选大于 20 μm , 更优选大于 50 μm , 平均液滴直径可通过常规方法如光散射而测定或通过参考由喷嘴制造者得到的特性曲线而测定。每个喷嘴的处理量有利的为 0.1-10 m^3/h , 常常为 0.5-5 m^3/h 。

喷雾过程中产生的液滴直径有利的为 10-1000 μm , 优选 10-500 μm , 更

优选 10-150 μm ，最优选 10-45 μm 。

反应也可在单体溶液可以以单分散液滴的形式自由下落的设备中进行。适于此目的的设备例如如 US-A-5,269,980 第 3 栏第 25-32 行所述。

同样可以通过层状喷射崩解形成滴液，例如如 Rev. Sci. Instr., 第 38 卷(1966)，第 502-506 页。

尤其当使用光引发剂时优选喷雾形成液滴。本发明方法中的滴液形成提供具有低粉尘含量和最佳堆积密度和良好流动性的聚合增稠剂。

然而，如果需要高的单体溶液处理量，优选将单体溶液喷雾到反应空间。

聚合反应的反应空间可在超压或低压下进行，优选低于环境压力达 100 毫巴的低压。

聚合速率和干燥速率通常具有不同的温度依赖性。这例如可意味着喷雾滴液在达到所需转化之前干燥。因此有利的是分别控制反应速率和干燥速率。

干燥速率可借助惰性气体的水蒸气含量控制。惰性气体的水蒸气含量通常为至多 90 体积%，优选至多 50 体积%。

聚合速率可通过所用引发剂体系的特性和量控制。

将偶氮化合物或氧化还原引发剂用作引发剂对于控制聚合速率是有利的。聚合的起始特性用偶氮化合物或氧化还原引发剂可借助引发剂、引发剂浓度和反应温度的选择比例如用纯过氧化物引发剂可更好地控制。

光引发剂尤其有利。当使用光引发剂时，干燥速率可借助温度控制至所需值，同时不会因此显著影响自由基形成过程。

在反应器上游将载气有利的预热至 70-250 $^{\circ}\text{C}$ ，优选 80-190 $^{\circ}\text{C}$ ，更优选 90-160 $^{\circ}\text{C}$ 的反应温度。

反应废气，即离开反应空间的载气可例如在热交换器中冷却。水和未转化的单体在过程中冷凝。其后，可将反应废气至少部分再加热并且作为再循环气体返回至反应器。优选将再循环气体冷却以使冷却的再循环气体具有反应所需的水蒸气含量。一部分反应废气可从体系中移除并且由新鲜载气代替，在这种情况下可分离出反应废气中包含的未转化的单体并将其

再循环。

特别优选综合能量系统，借此将在废气冷却中排出的部分热用于加热循环气体。

可将反应器微加热。调整任何微加热以使壁温度比反应器内部温度高不小于 5℃，并且有效地避免在反应器壁上冷凝。

反应产物可以以常规方式，优选在底部借助输送螺杆取出以及如果合适的话例如在综合流化床中进一步干燥至所需残余湿含量和所需残余单体含量。

本发明进一步提供通过本发明方法可得到的吸水性聚合粒子。

本发明进一步提供包含如下组分的吸水性聚合粒子：

i) 至少一种聚合的烯属不饱和酸官能单体，其如果合适的话可至少部分中和，

ii) 至少一种聚合的交联剂，

iii) 如果合适的话，一种或多种聚合的烯属和/或烯丙属不饱和单体，该单体可与i)定义的单体共聚，以及

iv) 如果合适的话，i)定义的单体至少部分接枝于其上的一种或多种水溶性聚合物，

其中聚合的交联剂ii)在粒子表面区域的浓度高于在粒子内部的浓度，并且上述关于组分 a)-d)的注释加以必要的变更适用于组分i)-iv)。

粒子表面区域增加的交联密度不需要任何额外的后交联步骤而实现。当然，如果需要的话，可额外将通过本发明方法可得到的吸水性聚合粒子后交联。

粒子表面区域增加的交联密度的特征在于对于吸水性聚合粒子而言高离心保留能力(CRC)和高负载下的吸收率(AUL)。

本发明吸水性聚合粒子通常具有至少 15g/g，优选至少 20g/g，更优选至少 25g/g 的离心保留能力(CRC)。离心保留能力(CRC)通过 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association)推荐的试验方法 No. 441.2-02 “离心保留能力”测定。

本发明吸水性聚合粒子通常具有至少 10g/g，优选至少 15g/g，更优选

至少 20g/g 的 0.3psi(2.07kPa)负载下的吸收率。负载下的吸收率(AUL)通过 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association)推荐的试验方法 No. 442.2-02 “负载下的吸收率”测定。

本发明进一步提供生产卫生制品尤其是尿布的方法，该方法包括使用通过本发明方法制备的吸水性聚合粒子。

本发明进一步提供包含吸收层的卫生制品，所述吸收层包含 50-100 重量%，优选 60-100 重量%，更优选 70-100 重量%，甚至更优选 80-100 重量%，并且最优选 90-100 重量%本发明吸水性聚合粒子，当然不包括吸收层周围的封套。

为测定后交联的质量，使用下文描述的试验方法测试干燥的吸水性聚合粒子。

方法：

除非另作说明，测量应在 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的环境温度和 $50\pm 10\%$ 的相对湿度下进行。将吸水性聚合粒子在测量之前充分混合。

离心保留能力(CRC)

吸水性粒子的离心保留能力通过 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association)推荐的试验方法 No. 441.2-02 “离心保留能力”测定。

负载下的吸收率 (AUL)

吸水性聚合粒子负载下的吸收率通过 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association)推荐的试验方法 No. 442.2-02 “负载下的吸收率”测定。

可提取物

吸水性聚合粒子中可提取组分的水平通过 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association)推荐的试验方法 No. 470.2-02 “通过电势滴定法测定可提取的聚合物含量”测定。

残余单体

吸水性聚合粒子中残余单体的水平通过 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association)推荐的试验方法 No. 410.2-02 “残

余单体”测定。

中值粒度

吸水性聚合粒子的中值粒度通过 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association)推荐的试验方法 No. 420.2-02 “粒度分布”测定。

EDANA 试验方法例如可在 European Disposables and Nonwovens Association, Avenue Eugène Plasky 157, B-1030 Brussels, Belgium 中得到。

实施例:

实施例 1

将 300gPO/EO 嵌段聚合物、12.9g 丙烯酸、0.3g 氢醌单甲基醚、0.09g 铜(II)氯化物、0.3g 次磷酸、0.1g 亚磷酸三苯酯、300g 环己烷和 4.5g 硫酸装入配备有 Dean & Stark 设备的圆底烧瓶中。在 8 小时中在约 82℃ 的反应温度下取出总计 7ml 水。随后将环己烷蒸馏出。不进一步提纯交联剂 A。

交联剂 A 为氧化丙烯和氧化乙烯的嵌段聚合物的二丙烯酸酯(通式II, 其中 R=氢, B=丙二醇, C=羰基, y 约等于 15 且 x+z 约等于 2)。

实施例 2

将 300gPO/EO 嵌段聚合物、7.4g 丙烯酸、0.3g 氢醌单甲基醚、0.09g 铜(II)氯化物、0.3g 次磷酸、0.1g 亚磷酸三苯酯、300g 环己烷和 4.5g 硫酸装入配备有 Dean & Stark 设备的圆底烧瓶中。在 8 小时中在约 82℃ 的反应温度下取出总计 6ml 水。随后将环己烷蒸馏出。不进一步提纯交联剂 B。

交联剂 B 为氧化丙烯和氧化乙烯的嵌段聚合物的二丙烯酸酯(通式II, 其中 R=氢, B=丙二醇, C=羰基, y 约等于 19 且 x+z 约等于 11)。

实施例 3

将 300gPO/EO 嵌段聚合物、3.1g 丙烯酸、0.3g 氢醌单甲基醚、0.09g 铜(II)氯化物、0.3g 次磷酸、0.1g 亚磷酸三苯酯、300g 环己烷和 4.5g 硫酸装入配备有 Dean & Stark 设备的圆底烧瓶中。在 6 小时中在约 82℃ 的反应温度下取出总计 3ml 水。随后将环己烷蒸馏出。不进一步提纯交联剂 C。

交联剂 C 为氧化丙烯和氧化乙烯的嵌段聚合物的二丙烯酸酯(通式II, 其中 R=氢, B=丙二醇, C=羰基, y 约等于 30 且 x+z 约等于 27)。

实施例 4-8

将包含 25.2kg 丙烯酸、16.6kg50%氢氧化钠水溶液、分别为 220g 或 255g 的交联剂或交联剂混合物、55 kg 水和 1.8kg2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁脒)二氢氯化物(来自 Wako Deutschland, 德国的偶氮引发剂 V44)的溶液以 0.1m/s 的气体速度并流滴入或喷入加热的喷雾塔(150℃, 高 12m, 宽 2m, 充满氮气氛)中。在喷雾塔底部得到干燥的白色粉末。

实验条件和实验结果汇总于如下表中:

表 1: 实验条件

实施例	交联剂1	交联剂2	计量加入
4	0.22重量 % PEGDA 400		通过150μm孔滴入
5	0.15重量 % PEGDA 400	0.10重量 % 来自实施例1 的交联剂A	通过150μm孔滴入
6	0.15重量 % PEGDA 400	0.10重量 % 来自实施例2 的交联剂B	通过150μm孔滴入
7	0.15重量 % PEGDA 400	0.10重量 % 来自实施例3 的交联剂C	通过150μm孔滴入
8	0.15重量 % PEGDA 400	0.10重量 % 来自实施例1 的交联剂A	通过400μm孔喷入

PEGDA 400 为平均摩尔质量约 400g/mol 的聚乙二醇的二丙烯酸酯。

重量百分数基于总溶液。

表 2: 实验结果

实施例	可提取物	残余单体	CRC	AUL 0.3psi	中值粒度
4	18.2 %	1.5重量 %	19.1g/g	9.2 g/g	220μm
5	19.0 %	1.2重量 %	22.5g/g	18.1g/g	218μm
6	17.5 %	1.4重量 %	21.2g/g	17.6g/g	210μm
7	18.0 %	1.5重量 %	20.3g/g	16.8g/g	235μm
8	22.0 %	1.7重量 %	15.5g/g	14.6g/g	80μm