



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102361653 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 22

---

|                   |                                 |                               |
|-------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| (21) 申请号          | 201080013162. 9                 | <i>C08F 2/44</i> (2006. 01)   |
| (22) 申请日          | 2010. 03. 09                    | <i>C08F 20/10</i> (2006. 01)  |
| (30) 优先权数据        |                                 | <i>C08K 7/22</i> (2006. 01)   |
|                   | 102009016404. 9 2009. 04. 07 DE | <i>C08K 9/10</i> (2006. 01)   |
|                   |                                 | <i>C08L 101/14</i> (2006. 01) |
| (85) PCT申请进入国家阶段日 |                                 | <i>A61F 13/00</i> (2006. 01)  |
|                   | 2011. 09. 21                    | <i>B32B 27/00</i> (2006. 01)  |
| (86) PCT申请的申请数据   |                                 |                               |
|                   | PCT/EP2010/052931 2010. 03. 09  |                               |
| (87) PCT申请的公布数据   |                                 |                               |
|                   | W02010/115671 DE 2010. 10. 14   |                               |
| (71) 申请人          | 赢创斯托豪森有限公司                      |                               |
|                   | 地址 德国克雷菲尔德                      |                               |
| (72) 发明人          | L · 瓦特布莱德 R · 泰尼 J · 哈伦         |                               |
| (74) 专利代理机构       | 隆天国际知识产权代理有限公司                  |                               |
|                   | 公司 72003                        |                               |
|                   | 代理人 吴小瑛 任晓华                     |                               |
| (51) Int. Cl.     |                                 |                               |
|                   | <i>A61L 15/22</i> (2006. 01)    |                               |
|                   | <i>A61L 15/60</i> (2006. 01)    |                               |

---

权利要求书 3 页 说明书 13 页

### (54) 发明名称

中空体用于生产吸水聚合物结构体的用途

### (57) 摘要

本发明涉及吸水聚合物结构体,其至少部分地包含具有无机或有机材料壳的中空体。本发明进一步涉及用于生产吸水聚合物结构体的方法、通过此方法获得的吸水聚合物结构体、复合物、用于生产复合物的方法、通过此方法获得复合物、化学产品(如泡沫体、成型品或纤维)、吸水聚合物结构体或复合物在化学产品(如泡沫体、成型品或纤维)中的用途,以及具有无机或有机材料壳的中空体的用途。

1. 吸水聚合物结构体,其至少部分地包含具有无机或有机材料壳的中空体。
2. 根据权利要求1所述的吸水聚合物结构体,其中所述吸水聚合物结构体基于部分中和的交联丙烯酸。
3. 根据权利要求1或2所述的吸水聚合物结构体,其中至少部分所述中空体包埋在被设置为基质的所述吸水聚合物结构体中。
4. 根据前述任一项权利要求所述的吸水聚合物结构体,其中所述中空体均匀分散在所述吸水聚合物结构体中。
5. 根据前述任一项权利要求所述的吸水聚合物结构体,其中所述吸水聚合物结构体中包含的所述中空体的量为0.001至15wt%,所述量基于所述吸水聚合物结构体的总重量。
6. 根据前述任一项权利要求所述的吸水聚合物结构体,其中所述吸水聚合物结构体通过包括以下工艺步骤的方法获得:
  - i) 使水性单体溶液进行自由基聚合,以得到聚合物凝胶,所述水性单体溶液包含:含有酸基的可聚合的单烯键不饱和单体( $\alpha 1$ )或其盐,任选的可与单体( $\alpha 1$ )聚合的单烯键不饱和单体( $\alpha 2$ ),和任选的交联剂( $\alpha 3$ );
  - ii) 任选地粉碎所述水凝胶;
  - iii) 干燥所述任选地粉碎的水凝胶,以获得吸水性聚合物颗粒;
  - iv) 任选地碾碎并筛分由此获得的吸水性聚合物颗粒;
  - v) 任选地进一步表面改性由此获得的吸水性聚合物颗粒;其中,满足条件I)和II)中的至少一个:
  - I) 在工艺步骤i)中将所述具有无机或有机材料壳的中空体加入所述单体中;
  - II) 将所述具有无机或有机材料壳的中空体掺入至工艺步骤i)中获得的水凝胶中,或掺入至工艺步骤ii)中获得的粉碎的水凝胶中。
7. 根据前述任一项权利要求所述的吸水聚合物结构体,其中所述有机材料为包括发泡剂的热塑性聚合材料。
8. 根据权利要求7所述的吸水聚合物结构体,其中所述中空体为颗粒形式,所述颗粒具有平均体积 $V_1$ ,且能够通过增加温度而膨胀至平均体积 $V_2 > V_1$ 。
9. 根据权利要求8所述的吸水聚合物结构体,其中所述颗粒在工艺步骤i)至v)中的至少一个工艺步骤的期间膨胀。
10. 根据权利要求7所述的吸水聚合物结构体,其中所述中空体为颗粒形式,所述颗粒具有平均体积 $V_2$ ,且所述颗粒通过从平均体积 $V_1 < V_2$ 进行膨胀至平均体积 $V_2$ 的颗粒获得。
11. 根据权利要求1至6中任一项所述的吸水聚合物结构体,其中所述聚合材料为非热塑性聚合材料。
12. 根据权利要求1至7中任一项所述的吸水聚合物结构体,其中所述无机材料为多晶氧化铝。
13. 根据前述任一项权利要求所述的吸水聚合物结构体,其通过本文描述的测试方法测定的吸收速率为至少0.3g/g/sec。
14. 根据前述任一项权利要求所述的吸水聚合物结构体,其具有以下性质中的至少一个:
  - ( $\beta 1$ ) 通过本文描述的测试方法测定的在50g/cm<sup>2</sup>的压力下的吸收性为至少22.0g/g;

(β 2) 通过本文描述的测试方法测定的保持力为至少 26g/g ;

(β 3) 通过本文描述的测试方法测定的渗透性为至少  $45 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{sec/g}$ 。

15. 用于生产吸水聚合物结构体的方法,其包括以下工艺步骤:

i) 使水性单体溶液进行自由基聚合,以得到聚合物凝胶,所述水性单体溶液包含:含有酸基的可聚合的单烯键不饱和单体(α 1)或其盐,任选的可与单体(α 1)聚合的单烯键不饱和单体(α 2),和任选的交联剂(α 3);

ii) 任选地粉碎所述水凝胶;

iii) 干燥所述任选地粉碎的水凝胶,以获得吸水性聚合物颗粒;

iv) 任选地碾碎并筛分由此获得的吸水性聚合物颗粒;

v) 任选地进一步表面改性由此获得的吸水性聚合物颗粒;

其中,满足条件 I) 和 II) 中的至少一个:

I) 在工艺步骤 i) 中将具有无机或有机材料壳的中空体加入到单体中;

II) 将具有无机或有机材料壳的中空体掺入至工艺步骤 i) 中获得的所述水凝胶中,或掺入至工艺步骤 ii) 中获得的所述粉碎的水凝胶中。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述有机材料为包含发泡剂的热塑性聚合材料,且其中所述中空体为颗粒形式,所述颗粒具有平均体积  $V_1$  且能够通过升高温度膨胀至平均体积  $V_2 > V_1$ 。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述颗粒在工艺步骤 i) 至 v) 中的至少一个工艺步骤的期间膨胀。

18. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述有机材料为包括发泡剂的热塑性聚合材料,且其中所述中空体为颗粒形式,所述颗粒具有平均体积  $V_2$ ,且所述颗粒通过从平均体积  $V_1 < V_2$  进行膨胀至平均体积  $V_2$  的颗粒获得。

19. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述聚合材料为非热塑性聚合材料。

20. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述无机材料为多晶氧化铝。

21. 吸水聚合物结构体,其通过权利要求 15-20 中任一项所述的方法获得。

22. 根据权利要求 21 所述的吸水聚合物结构体,其通过本文描述的测试方法测定的吸收速率为至少 0.3g/g/sec。

23. 根据权利要求 21 或 22 所述的吸水聚合物结构体,其具有以下性质中的至少一个:

(β 1) 通过本文描述的测试方法测定的在  $50 \text{g/cm}^2$  的压力下的吸收性为至少 22.0g/g ;

(β 2) 通过本文描述的测试方法测定的保持力为至少 26g/g ;

(β 3) 通过本文描述的测试方法测定的渗透性为至少  $45 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{sec/g}$ 。

24. 复合物,其包含权利要求 1 至 13 或 21 至 23 中任一项所述的吸水聚合物结构体以及基材。

25. 用于生产复合物的方法,其中将权利要求 1 至 14 或 21 至 23 中任一项所述的吸水聚合物结构体和基材以及任选的辅料彼此接触。

26. 复合物,其通过权利要求 25 所述的方法获得。

27. 泡沫、成型品、纤维、片材、薄膜、缆线、密封材料、吸液卫生制品、植物生长和菌类生长调节组合物的载体、包装材料、土壤添加剂或建筑材料,其包括权利要求 1 至 14 或 21 至 23 中任一项所述的吸水聚合物结构体或权利要求 24 或 26 所述的复合物。

28. 权利要求 1 至 14 或 21 至 23 中任一项所述的吸水聚合物结构体或权利要求 24 或 26 所述的复合物在泡沫、成型品、纤维、片材、薄膜、缆线、密封材料、吸液卫生制品、植物生长和菌类生长调节组合物的载体、包装材料、土壤添加剂中用于控制活性成分释放的用途，或在建筑材料中的用途。

29. 具有无机或有机材料壳的中空体用于生产吸水聚合物结构体的用途。

## 中空体用于生产吸水聚合物结构体的用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及吸水聚合物结构体、用于生产吸水聚合物结构体的方法、通过此方法获得的吸水聚合物结构体、复合物、用于生产复合物的方法、通过此方法获得复合物、化学产品（如泡沫体、成型品或纤维）、吸水聚合物结构体或复合物在化学产品（如泡沫体、成型品或纤维）中的用途，以及具有无机或有机材料壳的中空体的用途。

### 背景技术

[0002] 超吸收体为水不溶性交联聚合物，其能够吸收大量水性液体，尤其是体液，优选尿液或血液，伴随溶胀和形成水凝胶，并能够在压力下保持这些水性液体。通常，这些液体吸收是超吸收体或超吸收体组合物的干重的至少 10 倍或甚至至少 100 倍的水。由于这些特有的特性，这些聚合物主要用于卫生制品如尿布、失禁产品或卫生巾。对超吸收体和超吸收体组合物以及它们的用途和制造的综述在以下文件中给出：F. L. Buchholz and A. T. Graham(editors) in “Modern Superabsorbent Polymer Technology”, Wiley-VCH, New York, 1998。

[0003] 一般情况下，通过通常部分中和的含有酸基团的单体在交联剂存在下自由基聚合来制备超吸收体。通过选择单体组成、交联剂和聚合条件以及聚合后获得的水凝胶的工艺性能，可以制备具有不同吸收性能的聚合物。此外，可以制备接枝聚合物，例如根据 DE-A-26 12 846 所述使用化学改性的淀粉、纤维素和聚乙烯醇。

[0004] 在尿布构造方面，目前的趋势是生产具有降低的纤维素纤维含量和增加的超吸收体含量的甚至更薄的构造。更薄构造的优点不但表现在改善的使用舒适性，而且表现在减少包装和储存的成本。随着朝向更薄的尿布构造的趋势，对超吸收体的要求已显著变化。目前至关重要是水凝胶传导和分布液体的能力。由于卫生制品的更高负载（每单位面积超吸收体的量），在溶胀状态的聚合物不得形成对于后来液体的阻挡层（凝胶阻塞）。如果产品具有良好的传输性能，则能够确保所有卫生制品的最佳的利用。

[0005] 除了超吸收体的渗透性（以所谓的“盐水流动传导性 -SFC”形式描述）和在压缩应力下的吸收容量之外，特别地，超吸收体颗粒的吸收速率（以每克超吸收体每秒吸收的液体的量描述）也是关键的标准，所述吸收速率使得能够表述吸收核（其包含大量的此超吸收体且仅具有低绒毛含量）是否能够在与液体首次接触时快速吸收它们（所谓的“首次获得”）。在吸收核具有高吸收体含量的情况下，此“首次获得”依赖于超吸收体材料的吸收速率以及其它因素。

[0006] 为了提高超吸收体的吸收速率，现有技术公开了多种方法。例如，通过使用更小的超吸收体颗粒（相应地具有更高的表面积 - 体积比），能够增加超吸收体的表面积。然而，其结果是降低超吸收体的渗透性和其它性能特征如保持力。为了避免此问题，通过例如借助粉碎生产具有不规则形状的超吸收体颗粒，能够实现增加超吸收体颗粒的表面积而不降低颗粒直径。例如，US5, 118, 719 和 US 5, 145, 713 也公开了在聚合期间在单体溶液中分散发泡剂，所述发泡剂在加热过程中释放二氧化碳。所得超吸收体的多孔性在聚合物颗粒中

提供相对大的表面积,这最终能够增加吸收速率。US 5,399,391 进一步公开在表面上后交联此发泡的超吸收体颗粒,也是为了以此方式改善在压缩应力下的吸收容量。然而,此方法的缺点是:由于发泡的超吸收体颗粒的大表面积,必须使用与非发泡超吸收体颗粒相比更大量的表面交联剂,这不可避免地导致在表面区域中增加交联密度。然而,在表面区域中过高的交联密度导致吸收速率的降低。此外,使用发泡剂是不利的,因为在使用碳酸盐的情况下,在单体溶液中形成的气体量极大地依赖于聚合期间的温度和 pH 值。另外,在单体溶液中的发泡剂趋于附聚以形成相对大的气泡,这样很难控制超吸收体材料的最终的多孔性。同样在使用碳酸盐的情况下,很难调节二氧化碳在单体溶液中的驻留时间以及尤其是二氧化碳释放的确切时间。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的是克服现有技术中与具有高吸收速率的吸水聚合物结构体生产相关的缺点。

[0008] 更具体地,本发明的目的是提供吸水聚合物结构体,其能够尤其高效地用于具有高超吸收体含量的卫生制品。除了有利的高吸收速率之外,所述吸水性聚合物还应当具有特别高的在压缩应力下的吸收性、特别高的保持力和特别高的渗透性。

[0009] 本发明的另一目的是提供用于生产吸水聚合物结构体的方法,使用该方法可以以有效地可再生的方式生产具有上述吸收性质的聚合物。另外,通过此方法干燥聚合物凝胶后获得的聚合物颗粒,在进行表面后交联之后,其吸收速率的下降应比传统的吸水聚合物结构体的情况显著减小。

[0010] 前述目的的实现是通过提供吸水聚合物结构体,所述吸水聚合物结构体至少部分地包含具有无机或有机材料壳的中空体。

[0011] 优选将此处使用的术语“中空体”理解为非常一般地表示具有无机或有机材料壳的球形结构体,所述无机或有机材料包括发泡剂。根据本发明,优选将“发泡剂”理解为表示在常压下在 -50 至 100℃ (更优选在 0 至 50℃ 以及最优先在 20 至 40℃) 的温度下,至少部分地 (优选全部) 为气态的化合物。例如,此发泡剂包括气体 (如空气) 或液体 (如短链烃)。

[0012] 在本发明的吸水聚合物结构体的优选实施方案中,吸水聚合物结构体以 0.001 至 15 重量% (更优选 0.01 至 7.5 重量%,最优选 0.1 至 3 重量%) 的量包括中空体,所述各量均基于本发明的吸水聚合物结构体的总重量。

[0013] 本发明优选的吸水性聚合物结构体为纤维、泡沫或颗粒,优选为纤维和颗粒,特别优选为颗粒。

[0014] 本发明优选的聚合物纤维的尺寸满足以下条件:可将该聚合物纤维掺入纺织品或作为用于纺织品的纱线和直接制成纺织品。本发明优选聚合物纤维具有 1 至 500mm (优选 2 至 500mm 以及更优选 5 至 100mm) 的长度和 1 至 200 但尼尔 (denier) (优选 3 至 100 但尼尔以及更优选 5 至 60 但尼尔) 的直径。

[0015] 本发明优选的聚合物颗粒的尺寸满足以下条件:该聚合物颗粒具有根据 ERT 420.2-02 的 10 至 3000  $\mu\text{m}$  (优选 20 至 2000  $\mu\text{m}$  且更优选 150 至 850  $\mu\text{m}$ ) 的平均粒径。尤其优选具有 300 至 600  $\mu\text{m}$  粒径的聚合物颗粒的比例为至少 30 重量% (更优选至少 40 重

量%，最优选至少 50 重量%），所述量基于吸水性聚合物颗粒的总重量。

[0016] 此外，根据本发明，优选本发明的吸水聚合物结构体基于部分中和的交联丙烯酸。在本文中，尤其优选本发明的吸水聚合物结构体为交联的聚丙烯酸酯，其由基于吸水聚合物结构体重量的至少 50 重量%（优选至少 70 重量%，进一步优选至少 90 重量%）的具有羧酸酯基的单体构成。此外，根据本发明，优选本发明的吸水聚合物结构体基于至少 50 重量%（优选至少 70 重量%）的聚合的丙烯酸，所述各量均基于吸水聚合物结构体的重量，所述聚合的丙烯酸优选被中和至至少 20mol%（更优选为至少 50mol%，进一步优选为 60 至 85mol%）的程度。

[0017] 构成中空体壳的可用的无机材料例如为多晶氧化物，尤其是多晶铝氧化物，而特别优选的有机材料是热塑性或非热塑性聚合材料。

[0018] 根据本发明，优选将具有有机材料壳的中空体理解为表示选自以下的中空体：

[0019] - 具有热塑性聚合材料壳的中空体；

[0020] - 具有非热塑性聚合材料壳的中空体。

[0021] 通常，使用的中空体可以是：

[0022] - 基于热塑性或非热塑性聚合物的气体填充的微球，

[0023] - 聚电解质多层胶囊，

[0024] - 基于热塑性或非热塑性聚合物的中空球体，

[0025] - 基于热塑性聚合物的微球体颗粒，例如可以“EXPANCEL®”商品名获得，或

[0026] - 具有多晶氧化铝壳的中空体。

[0027] 根据本发明，优选将具有热塑性聚合材料壳的中空体理解为表示可通过加热热塑性聚合材料而获得的中空体，所述热塑性聚合材料包括在温度升高情况下增加其体积的材料（=发泡剂）。由此，这些中空体具有包含发泡剂的热塑性聚合材料的壳。此热塑性聚合材料的一个实例为例如可从瑞典 Sundsvall 的 Akzo Nobel 获得的商标为“EXPANCEL®”的微球体，其产品描述于 WO-A-2007/142593 以及其它文件中。发泡剂优选为沸点不高于热塑性聚合材料的熔点或玻璃化转变温度的化合物。

[0028] 此包括发泡剂的热塑性聚合材料可通过例如以下获得：在适当的发泡剂（例如异丁烷）存在下，且优选在交联剂存在下，使用于制备热塑性聚合物的单体在悬浮聚合中自由基聚合。此方法之一详细描述于 WO-A-2007/142593 中。以下出版物也公开了用于生产这种材料的方法：US 3,615,972、US 3,945,956、US 4,287,308、US 5,536,756、US 6,235,800、US 6,235,394、US 6,509,384、USA-2004/0176486、US-A-2005/0079352、GB 1024195、EP-A-0 486 080、EP-A-1 288 272、WO-A-2004/072160、JP-A-1987-286534、JP-A-2005-213379 和 JP-A-2005-272633。

[0029] 原则上，所用的热塑性聚合材料可以是所有本领域技术人员已知的热塑性聚合材料，优选将根据本发明的“热塑性聚合材料”理解为表示能够通过加热而被塑性变形的聚合材料。在本文中，根据本发明，尤其优选热塑性聚合材料的熔点或玻璃转化温度根据差示扫描量热法（DSC）测得的范围为 40℃至 240℃，更优选 60℃至 220℃，最优选 80 至 200℃。

[0030] 适于本发明且具有中空体的、作为壳存在于本发明的吸水聚合物结构体中的热塑性聚合材料尤其为选自以下的聚合物：聚（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸共聚物（例如乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物）、（甲基）丙烯酸酯共聚物、马来酸共聚物（例如马来酸-丙

烯共聚物)、聚氨酯、醋酸乙烯酯共聚物(例如乙烯-醋酸乙烯酯共聚物或醋酸乙烯酯-丙烯酸丁酯共聚物)、苯乙烯共聚物(例如丙烯酸丁酯-苯乙烯共聚物)、聚碳酸酯以及聚乙烯醇。尤其适于本发明的是:

[0031] - 其热塑性聚合材料基于丙烯腈和乙烯基醚的中空体,例如 W0-A-2007/142593 中所描述的,其中所用的乙烯基醚尤其可以是选自以下的乙烯基醚:甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、仲丁基乙烯基醚及其混合物,其中丙烯腈和乙烯基醚的共聚物还可任选地通过使用交联剂交联,所述交联剂例如二乙烯基苯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或 W0-A-2007/142593 中描述的其它交联剂;

[0032] - 其热塑性聚合材料基于丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的中空体,例如 W0-A-2007/091961 或 W0-A-2007/091960 中所描述的,其中聚合物可任选地通过使用在 W0-A-2007/091961 或 W0-A-2007/091960 中描述的交联剂交联。

[0033] - 其热塑性聚合材料基于聚偏二氯乙烯的中空体,例如可以以商品名 EXPANCEL® 从 Akzo Nobel 获得的产品。

[0034] 优选在具有热塑性聚合材料壳的中空体中包含发泡剂,该发泡剂在常压和在 -50 至 100°C (更优选 0 至 50°C,最优选 20 至 40°C) 的温度范围内优选至少部分以气体存在。此发泡剂优选为烃类化合物(例如选自以下的烃类化合物:甲烷、乙烷、丙烷、正-丁烷、异丁烷、正-戊烷、异戊烷、新戊烷、环戊烷、己烷、异己烷、新己烷、环己烷、庚烷、异庚烷、辛烷、异辛烷和异十二烷)、石油醚或卤代烃(如选自以下的卤代烃:氯甲烷、二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、三氯乙烷、三氯乙烯、三氯氟甲烷以及全氟代烃如含氟醚)。也可将水用作发泡剂。在常压下发泡剂的沸点优选 -50 至 100°C,更优选 0 至 50°C,最优选 20 至 40°C。然而,原则上可以使用填充有空气的具有热塑性聚合材料壳的中空体。

[0035] 除上述中空体之外,还可以使用气体填充的微球、聚电解质多层胶囊或填充有气态或液态化合物的中空球,微球和中空球可以基于热塑性聚合物或者基于非热塑性聚合物作为壳材料。

[0036] 气体填充的微球的实例为例如由交联的聚乙烯醇的壳构成的微球。这种微球描述于例如 Cavalieri et al., "Stable Polymeric Microballoons as Multifunctional Device for Biomedical Uses: Synthesis and Characterization", LANGMUIR 2005 (Vol. 21 (19)), pages 8.758-8.764 中。适合的聚电解质多层胶囊的实例包括描述于 Heuvingh et al., "Salt softening of polyelectrolyte multilayer capsules", LANGMUIR 2005 (Vol. 21 (7)), pages 3.165-3.171 中的那些胶囊。适于本发明的中空球的实例为例如由 Rohm & Haas, France 以商品名 ROPAQUE® 出售的产品,如 ROPAQUE® ULTRA E Opaque Polymer,以及在 EP-A-1 757 639 中描述的产品。在这些产品中,液体(水)由聚合物壳包被,液体蒸发时可以穿过聚合物膜,由此剩下空气填充的中空体。

[0037] 具有无机材料壳的中空体的实例包括以下颗粒:该颗粒基于多晶氧化铝,被称为“泡沫氧化铝”,由 Rio Tinto Alcan, France 以商品名 GL®, GLHP® 或 Duralum® AB 出售。

[0038] 在本发明的吸水聚合物结构体的优选实施方案中,将至少部分中空体包埋入被设置为基质的吸水聚合物结构体中,在这种情况下,尤其优选将中空体均匀地分布于吸水聚合物结构体中。

[0039] 此结构体例如可通过以下获得：在聚合前或聚合期间，将具有无机或有机材料壳的中空体添加入用于制备吸水聚合物结构体的单体溶液中，或者，将其掺入至聚合后获得的聚合物凝胶中，在使用具有热塑性聚合材料壳的中空体的情况下，可以使用在其使用前已为膨胀形式的这些中空体或未膨胀状态的中空体。由此，本发明的吸水聚合物结构体优选可通过包括以下工艺步骤的方法获得：

[0040] i) 使水性单体溶液进行自由基聚合，以得到聚合物凝胶，所述水性单体溶液包含：含有酸基的可聚合的单烯键 (monoethylenically) 不饱和单体 ( $\alpha$  1) 或其盐，任选的可与单体 ( $\alpha$  1) 聚合的单烯键不饱和单体 ( $\alpha$  2)，和任选的交联剂 ( $\alpha$  3)；

[0041] ii) 任选地粉碎水凝胶；

[0042] iii) 干燥任选地粉碎的水凝胶，以获得吸水性聚合物颗粒；

[0043] iv) 任选地碾碎并筛分由此获得的吸水性聚合物颗粒；

[0044] v) 任选地进一步表面改性由此获得的吸水性聚合物颗粒；

[0045] 其中，满足条件 I) 和 II) 中的至少一个，任选地满足条件 I) 和 II) 两者：

[0046] I) 在工艺步骤 i) 中将具有无机或有机材料壳的中空体加入到单体中；

[0047] II) 将具有无机或有机材料壳的中空体掺入至工艺步骤 i) 中获得的水凝胶中，或掺入至工艺步骤 ii) 中获得的粉碎的水凝胶中。

[0048] 在工艺步骤 i) 中，首先使水性单体溶液进行自由基聚合，得到聚合物凝胶，所述水性单体溶液包含：含有酸基的可聚合的单烯键不饱和单体 ( $\alpha$  1) 或其盐，任选的可与单体 ( $\alpha$  1) 聚合的单烯键不饱和单体 ( $\alpha$  2)，和任选的交联剂 ( $\alpha$  3)。可将含有酸基的可聚合的单烯键不饱和单体 ( $\alpha$  1) 部分或全部 (优选部分) 地中和。优选将含有酸基的可聚合的单烯键不饱和单体 ( $\alpha$  1) 中和至少 25mol%，更优选至少 50mol%，进一步优选 50-80mol%。对此，可参考 DE 19529 348 A1，在此通过参考引入其公开内容。也可在聚合后可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，也可用其它能够与酸形成水溶性盐的碱。也可以用不同的碱进行混合式中和。优选用氨和碱金属氢氧化物进行中和，特别优选用氢氧化钠和用氨进行中和。

[0049] 此外，在本发明的吸水聚合物结构体中，游离酸基团可以占主要地位，使得此聚合物结构体的 pH 值在酸性范围内。此酸性吸水聚合物结构体可以通过相对于该酸性聚合物结构体为碱性的、具有游离碱性基团 (优选为氨基) 的聚合物结构体至少部分地中和。这些聚合物结构体在文献中称为“混合床离子交换吸收体聚合物 (Mixed-Bed Ion-Exchange Absorbent Polymers)” (MBIEA polymers) 且尤其在 WO 99/34843 A1 中有公开。在此通过参考引入 WO 99/34843 A1 公开的内容，并作为本发明公开内容的一部分。通常，MBIEA 聚合物构成组合物，其一方面包括能够交换阴离子的碱性聚合物结构体，另一方面包括能够交换阳离子的与碱性聚合物结构体相比为酸性的聚合物结构体。碱性聚合物结构体具有碱性基团，且通常通过聚合含有碱性基团或含有能够转换成碱性基团的单体而获得。这些单体主要为具有伯胺、仲胺或叔胺或相应的膦或上述官能团中的至少两个的单体。这些单体尤其包括乙烯胺、烯丙基胺、二烯丙基胺、4-氨基丁烯、烷氧基 cycline、乙烯基甲酰胺、5-氨基戊烯、碳二亚胺、Formaldacin、三聚氰胺等，以及它们的仲胺或叔胺衍生物。

[0050] 含有酸基的单烯键不饱和单体 ( $\alpha$  1) 优选为 WO 2004/037903 A2 中作为含有酸基的烯键不饱和单体 ( $\alpha$  1) 提及的那些化合物，在此通过参考将其引入，并作为本发明的一

部分。特别优选的含有酸基的单烯键不饱和单体 ( $\alpha 1$ ) 为丙烯酸和甲基丙烯酸, 其中丙烯酸是最优选的。

[0051] 所用的可以与单体 ( $\alpha 1$ ) 共聚的单烯键不饱和单体 ( $\alpha 2$ ) 可以是丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或乙烯酰胺。进一步优选的共聚单体尤其是在 WO 2004/037903A2 中作为共聚单体 ( $\alpha 2$ ) 提及的那些。

[0052] 类似地, 所用的交联剂 ( $\alpha 3$ ) 优选为 WO 2004/037903 A2 中作为交联剂 ( $\alpha 3$ ) 提及的那些。在这些交联剂中, 特别优选水溶性交联剂。最优选的是 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、四烯丙基氯化铵以及通过 9mol 环氧乙烷与 1mol 丙烯酸制备的烯丙基九乙二醇丙烯酸酯 (allylnonaethyleneglycol acrylate)。

[0053] 除单体 ( $\alpha 1$ ) 和任选的 ( $\alpha 2$ ) 以及任选的交联剂 ( $\alpha 3$ ) 之外, 单体溶液还可包括水溶性聚合物 ( $\alpha 4$ )。优选的水溶性聚合物包括部分或全部水解的聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉或淀粉衍生物、聚二醇或聚丙烯酸。这些聚合物的分子量不是关键, 只要其是水溶性的即可。优选的水溶性聚合物是淀粉或淀粉衍生物或聚乙烯醇。水溶性聚合物 (优选为合成的水溶性聚合物, 例如聚乙烯醇) 不仅可作为待聚合单体的接枝基础。还可以将这些水溶性聚合物与刚刚聚合后的聚合物凝胶或已干燥的吸水聚合物凝胶混合。

[0054] 另外, 单体溶液还可以包括辅料 ( $\alpha 5$ ), 辅料特别包括聚合可能需要的引发剂或络合剂, 例如 EDTA。

[0055] 单体溶液可使用的溶剂是水、有机溶剂、或水和有机溶剂的混合物, 溶剂的选择也特别取决于聚合的方式。

[0056] 单体 ( $\alpha 1$ ) 和 ( $\alpha 2$ ) 以及交联剂 ( $\alpha 3$ ) 和水溶性聚合物 ( $\alpha 4$ ) 和辅料 ( $\alpha 5$ ) 在单体溶液 (不考虑具有聚合物材料的中空体) 中的相对含量优选如此选择, 使得在工艺步骤 iii) 中干燥后获得的吸水聚合物结构体基于:

[0057] -20 至 99.999wt% (优选 55 至 98.99wt%, 更优选 70 至 98.79wt%) 的单体 ( $\alpha 1$ ),

[0058] -0 至 80wt% (优选 0 至 44.99wt%, 更优选 0.1 至 44.89wt%) 的单体 ( $\alpha 2$ ),

[0059] -0 至 5wt% (优选 0.001 至 3wt%, 更优选 0.01 至 2.5wt%) 的单体 ( $\alpha 3$ ),

[0060] -0 至 30wt% (优选 0 至 5wt%, 更优选 0.1 至 5wt%) 的水溶性聚合物 ( $\alpha 4$ ),

[0061] -0 至 20wt% (优选 0 至 10wt%, 更优选 0.1 至 8wt%) 的辅料 ( $\alpha 5$ ), 以及

[0062] -0.5 至 25wt% (优选 1 至 10wt%, 更优选 3 至 7wt%) 的水 ( $\alpha 6$ ),

[0063] 其中, ( $\alpha 1$ ) 至 ( $\alpha 6$ ) 的重量总和为 100wt%。单体溶液中的最佳浓度值, 尤其是单体、交联剂和水溶性聚合物的最佳浓度值可以依据简单的初步试验测得或从现有技术中获得, 尤其以下出版物: US 4,286,082、DE-A-27 06 135、US 4,076,663、DE-A-35 03 458、DE 40 20 780 C1、DE-A-42 44 548、DE-A-43 33 056 和 DE-A-44 18 818。对于单体溶液的自由基聚合, 原则上可用的聚合方法为本领域技术人员已知的所有聚合方法。例如, 在本文中可提及本体聚合 (优选在例如挤出机的捏合反应器中进行)、溶液聚合、喷雾聚合、反相乳液聚合和反相悬浮聚合。

[0064] 溶液聚合优选在作为溶剂的水中进行。溶液聚合可以连续地或分批地进行。现有技术公开了多种有关反应条件的可能变化, 例如温度、引发剂的种类和量以及反应溶液。典型的方法描述于以下专利中: US 4,286,082、DE-A-2706 135 A1、US 4,076,663、DE-A-35

03 458、DE 40 20 780 C1、DE-A-42 44 548、DE-A-43 33 056、DE-A-44 18 818。在此通过参考将其公开内容引入，并作为本发明公开内容的一部分。

[0065] 一般情况下，聚合是由引发剂引发的。用于引发聚合的引发剂可以是在聚合条件下形成自由基且通常用于生产超吸收体的所有引发剂。也可以通过电子束对可聚合的水性混合物的作用而引发聚合。然而，也可以在光引发剂存在下通过高能射线的作用在没有上述类型的引发剂的条件下引发聚合。聚合引发剂可以溶解或分散在单体溶液中。可用的引发剂包括本领域技术人员已知的所有分解成自由基的化合物。特别地，引发剂包括已在 WO-A-2004/037903 中作为可能的引发剂而提及的那些。在吸水聚合物结构体的制备中，特别优选使用由过氧化氢、过二硫酸钠和抗坏血酸组成的氧化还原体系。

[0066] 也可以使用反相悬浮聚合和反相乳液聚合以生产本发明的吸水聚合物结构体。在这些方法中，在保护性胶体和 / 或乳化剂的帮助下，将单体 ( $\alpha$  1) 和 ( $\alpha$  2) 的部分中和的水溶液 (任选地包括水溶性聚合物 ( $\alpha$  4) 和辅料 ( $\alpha$  5)) 分散在疏水性有机溶剂中，并通过自由基引发剂引发聚合。交联剂 ( $\alpha$  3) 可溶解在单体溶液中并与该溶液一同计量加入，或者分别地且任选地在聚合过程中加入。作为接枝基础的水溶性聚合物 ( $\alpha$  4) 可任选地通过单体溶液加入或直接在最初加入油相中。然后，作为共沸物从混合物中除去水，并滤除聚合物。

[0067] 另外，在溶液聚合的情况下以及在反相悬浮聚合和反相乳液聚合的情况下，在聚合步骤期间，可以通过溶解在单体溶液中的多官能化交联剂 ( $\alpha$  3) 的共聚合，和 / 或通过合适的交联剂与聚合物官能团的反应进行交联。这些方法描述于例如 US 4, 340, 706、DE-A-37 13 601、DE-A-28 40 010 和 WO-A-96/05234 中，并在此通过参考引入其相应内容。

[0068] 在工艺步骤 ii) 中，任选地将工艺步骤 i) 中获得的聚合物凝胶粉碎，尤其是当聚合是通过溶液聚合进行时进行这种粉碎。可采用本领域技术人员已知的粉碎装置 (例如粉碎机) 进行粉碎。

[0069] 在工艺步骤 iii) 中，对已被任选地预先粉碎的聚合物凝胶进行干燥。聚合物凝胶优选在合适的干燥机或烘箱中进行干燥。干燥机或烘箱的实例包括旋转管式炉、流化床干燥机、盘式干燥机、桨式干燥机或红外干燥机。根据本发明，进一步优选在工艺步骤 iii) 中将聚合物凝胶干燥至含水量为 0.5 至 25wt%，优选 1 至 10wt%，干燥温度一般为 100 至 200℃。

[0070] 在工艺步骤 iv) 中，可碾碎在工艺步骤 iii) 获得的吸水聚合物结构体 (尤其是当这些聚合物结构体通过溶液聚合而获得时)，然后筛分得到上述期望粒径。优选将干燥的吸水聚合物结构体在合适的机械粉碎装置 (例如球磨机) 中碾碎，而筛分可通过例如使用具有适当筛网孔径的筛网进行。

[0071] 在工艺步骤 v) 中，对任选地碾碎并筛分出的吸水聚合物结构体进行表面改性，该表面改性优选包括表面后交联。

[0072] 为了表面后交联，将来自工艺步骤 iii) 或 iv) 的干燥且任选地碾碎和筛分的吸水聚合物结构体，或来自工艺步骤 ii) 的未干燥但优选已粉碎的聚合物凝胶，与优选为有机的化学表面后交联剂进行接触。优选后交联剂 (尤其是当其在后交联条件下不是液态时) 以含有后交联剂和溶剂的流体形式与吸水聚合物结构体或聚合物凝胶接触。使用的溶剂优选为水、与水混溶的有机溶剂，例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇或 1-丁醇、或至少两种这些

溶剂的混合物,水为最优选的溶剂。进一步优选后交联剂在流体中的量为基于流体总重量的 5 至 75wt%,更优选 10 至 50wt%,最优选 15 至 40wt%。

[0073] 吸水聚合物结构体或任选地粉碎的聚合物凝胶与含有后交联剂的流体的接触,优选通过使流体与聚合物结构体或聚合物凝胶充分混合来进行。

[0074] 用于施用流体的合适的混合装置例如 Patterson-Kelley 混合机、DRAIS 涡流混合机、Lödige 混合机、Ruberg 混合机、螺杆混合机、盘式混合机和流化床混合机以及连续操作直立式混合机,其中,利用转刀(Schugi 混合机)使聚合物结构体在高频率下混合。

[0075] 在后交联期间,优选将聚合物结构体或聚合物凝胶与最多 20wt% (更优选最多 15wt%,进一步优选最多 10wt%,再优选最多 5wt%) 的溶剂(优选为水)进行接触。

[0076] 当聚合物结构体是优选的球形颗粒时,本发明还进一步优选以如下方式进行接触,使得仅颗粒聚合物结构体的外部区域(而非内部区域)与流体接触(因此与后交联剂接触)。

[0077] 优选将后交联剂理解为表示具有至少两个能够在缩合反应(=缩合交联剂)、加成反应或开环反应中与聚合物结构体的官能团反应的官能团的化合物。优选的后交联剂为在 WO-A-2004/037903 中作为交联剂类别 II 的交联剂提及的那些。

[0078] 在这些化合物中,特别优选的后交联剂是缩合交联剂,例如二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、甘油、聚甘油、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、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、三羟甲基丙烷、季戊四醇、聚乙烯醇、山梨糖醇、1,3-二氧杂环戊-2-酮(碳酸亚乙酯)、4-甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮(碳酸亚丙酯)、4,5-二甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、4-乙基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、4-羟甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、1,3-二氧杂环己-2-酮、4-甲基-1,3-二氧杂环己-2-酮、4,6-二甲基-1,3-二氧杂环己-2-酮和 1,3-二氧杂环戊-2-酮。

[0079] 一旦聚合物结构体或聚合物凝胶与后交联剂或含有后交联剂的流体接触,就将其加热到 50 至 300°C,优选 75 至 275°C,更优选 150 至 250°C 的温度范围,由此优选导致聚合物结构体的外部区域比内部区域更高度地交联(=后交联),且当使用聚合物凝胶时,则将其同时干燥。由于加热作用,聚合物结构体的期望性质有被破坏的风险,因而限制加热处理的持续时间。

[0080] 另外,工艺步骤 v) 中的表面改性还可以包括用含有铝(优选  $Al^{3+}$  离子)的化合物进行处理,优选通过以下方式使该处理与表面后交联同时进行:使包括后交联剂和含有铝(优选  $Al^{3+}$  离子)的化合物的优选的水溶液与吸水聚合物结构体接触,然后加热。

[0081] 优选将含铝化合物以 0.01 至 30wt% (更优选 0.1 至 20wt%,进一步优选 0.5 至 5wt%) 的量与吸水聚合物结构体接触,所述各量均基于吸水聚合物结构体的重量。

[0082] 优选的含铝化合物为含  $Al^{3+}$  离子的水溶性化合物,例如  $AlCl_3 \times 6H_2O$ 、 $NaAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ 、 $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$  或  $Al_2(SO_4)_3 \times 14-18H_2O$ 、乳酸铝或其它水溶性铝化合物如铝氧化物(例如  $Al_2O_3$ )或铝酸盐。特别优选使用乳酸铝和硫酸铝的混合物。

[0083] 因此,根据本发明优选满足条件 I) 和 II) 中的至少一个,或可能地满足条件 I) 和 II) 两者:

[0084] I) 在工艺步骤 i) 中将具有无机或有机材料壳的中空体加入到单体中;

[0085] II) 将具有无机或有机材料壳的中空体掺入至工艺步骤 i) 中获得的水凝胶中,或掺入至工艺步骤 ii) 中获得的粉碎的水凝胶中。

[0086] 在使用具有热塑性聚合材料壳的中空体的情况下,根据选择 I) 或 II),原则上可以使用已经膨胀的热塑性聚合材料,或者尚未膨胀(即,其中发泡剂(例如在使用烃类化合物作为发泡剂的情况下)还处于液态形式的那些)但作为在聚合过程中放热的结果或作为在干燥期间提供热的结果或作为在表面后交联期间提供热的结果而膨胀的其它热塑性聚合材料。

[0087] 在可获得本发明的吸水性聚合结构体的方法的具体实施方案中,使用具有热塑性聚合材料壳的中空体,根据选择 I) 和 II) 所使用的中空体为颗粒的形式,所述颗粒具有平均体积  $V_1$ ,且能够通过升高温度而膨胀至平均体积  $V_2 > V_1$ ,此膨胀优选在工艺步骤 i) 至 v) 中的至少一个工艺步骤的期间进行。关于尚未膨胀的热塑性聚合材料的所述颗粒,特别优选这些颗粒的至少 50wt%,甚至更优选这些颗粒的至少 75wt%,最优选这些颗粒的至少 90wt%的具有 0.01 至 60  $\mu\text{m}$ ,更优选 1 至 50  $\mu\text{m}$ ,甚至更优选 5 至 40  $\mu\text{m}$  的粒径。

[0088] 这些尚未膨胀的热塑性聚合材料的实例包括例如可从 Akzo Nobel 获得的产品 EXPANCEL®551 DU 20、EXPANCEL®551 DU 40、EXPANCEL®461DU 20、EXPANCEL®461 DU 40、EXPANCEL®051 DU 40、EXPANCEL®053DU 40、EXPANCEL®009 DU 80、EXPANCEL®091 DU 80、EXPANCEL®091DU 140、EXPANCEL®092 DU 80、EXPANCEL®092 DU 140、EXPANCEL®093DU 120、EXPANCEL®920 DU 40、EXPANCEL®930 DU 120、EXPANCEL®950DU 80、EXPANCEL®950 DU 120、EXPANCEL®642 WU 40、EXPANCEL®551WU 20、EXPANCEL®551 WU 40、EXPANCEL®551 WU 80、EXPANCEL®461WU 20、EXPANCEL®461 WU 40、EXPANCEL®051 WU 40、EXPANCEL®007WU 40、EXPANCEL®053 WU 40、EXPANCEL®054 WUF 40、EXPANCEL®091WU 80 和 EXPANCEL®920WUF 40。这些具体的热塑性聚合材料优选包括仍至少部分地以液态形式存在的发泡剂,例如仍以液态形式存在的烃类化合物,所述发泡剂由热塑性聚合材料的壳包围且在加热期间至少部分蒸发,由此造成热塑性聚合材料的膨胀以形成中空体。

[0089] 本发明进一步优选包围尚未膨胀的发泡剂的热塑性聚合材料通常具有的温度  $T_{\text{开始}}$ (包围发泡剂的热塑性聚合材料开始膨胀的温度)为 40 至 180°C,更优选 60 至 160°C,最优选 70 至 150°C,同时温度  $T_{\text{最大}}$ (达到最大膨胀的温度)为优选 100 至 240°C,更优选 120 至 220°C,最优选 140 至 210°C。

[0090] 在获得本发明的吸水性聚合结构体的方法的另一具体实施方案中,使用具有热塑性聚合材料壳的中空体,根据选择 I) 和 II) 所使用的中空体为颗粒的形式,所述颗粒具有平均体积  $V_2$ ,且该颗粒通过从平均体积  $V_1 < V_2$  进行膨胀至平均体积  $V_2$  的颗粒获得。

[0091] 关于此已经膨胀的热塑性聚合颗粒,当使用时,优选这些颗粒的至少 50wt%,更优选这些颗粒的至少 75wt%,最优选这些颗粒的至少 90wt%的粒径为 20 至 100  $\mu\text{m}$ ,最优选 30 至 60  $\mu\text{m}$ 。

[0092] 此已经膨胀的热塑性聚合材料的实例包括例如可从 Akzo Nobel 获得的产品 EXPANCEL®WE 和 EXPANCEL®DE。此热塑性聚合材料优选包括已经至少部分地以气体形式存在的发泡剂(例如已经至少部分地以气体形式存在的烃类化合物),所述发泡剂由热塑性聚合材料的壳包围。

[0093] 在可获得本发明的吸水聚合物结构体的方法的另一具体实施方案中,使用具有非

热塑性聚合材料壳的中空体,这些非热塑性聚合材料同样为优选的球形颗粒形式,优选这些颗粒的至少 50wt%,甚至更优选这些颗粒的至少 75wt%,最优选这些颗粒的至少 90wt% 的直径为 10 至 100  $\mu\text{m}$ ,更优选 25 至 50  $\mu\text{m}$ ,最优选 50 至 30  $\mu\text{m}$ 。

[0094] 当根据选择 I) 将具有无机或有机材料壳的中空体添加至单体溶液时,可将其直接拌入单体溶液。然而,也可以首先将它们分散在小体积的溶剂(例如水)中,然后将此分散液添加至单体溶液中。已经以乳化液形式存在的中空体(例如可从 Rohm&Haas 获得的产品 ROPAQUE®),能够可选地以此乳化液的形式添加至单体溶液中。当根据选择 II) 将具有无机或有机材料壳的中空体掺入水凝胶或粉碎的水凝胶中时,借助适当的捏合设备,直接或预分散在溶剂(例如水)中后将这些中空体掺入凝胶中。

[0095] 在本发明的吸水聚合物结构体的具体实施方案中,这些吸水聚合物结构体通过本文描述的测试方法测定的吸收速率为至少 0.30g/g/sec,甚至更优选至少 0.35g/g/sec,最优选至少 0.40g/g/sec,优选吸收速率不超过 1.0g/g/sec 和甚至更优选不超过 0.6g/g/sec。

[0096] 此外,根据本发明优选的吸水聚合物结构体具有以下性质中的至少一种:

[0097] ( $\beta$  1) 通过本文描述的测试方法测定的在 50g/cm<sup>2</sup> 的压力下的吸收性为至少 22.0g/g,优选至少 23.5g/g,最优选至少 24g/g,优选不超过 28g/g,甚至更优选不超过 27g/g,最优选不超过 26g/g;

[0098] ( $\beta$  2) 通过本文描述的测试方法测定的保持力为至少 26g/g,优选至少 26.5g/g,最优选至少 27g/g,优选不超过 36g/g,甚至更优选不超过 34g/g,最优选不超过 32g/g;

[0099] ( $\beta$  3) 通过本文描述的方法测定的渗透性为至少  $45 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{sec/g}$ ,优选至少  $75 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{sec/g}$ ,最优选至少  $100 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{sec/g}$ ,优选不超过  $190 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{sec/g}$ ,甚至更优选不超过  $170 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{sec/g}$ ,最优选不超过  $150 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{sec/g}$ 。

[0100] 根据本发明特别优选的吸水聚合物结构体为除上述有利的吸收速率之外还优选具有以下性质或性质组合的那些吸水聚合物结构体:( $\beta$  1)、( $\beta$  2)、( $\beta$  3)、( $\beta$  1)( $\beta$  2)、( $\beta$  1)( $\beta$  3)、( $\beta$  2)( $\beta$  3)、( $\beta$  1)( $\beta$  2)( $\beta$  3)。

[0101] 实现最初所述的目的的另一解决方案是提供生产吸水聚合物结构体的方法,其包括以下工艺步骤:

[0102] i) 使水性单体溶液进行自由基聚合,以得到聚合物凝胶,所述水性单体溶液包含:含有酸基的可聚合的单烯键不饱和单体( $\alpha$  1)或其盐,任选的可与单体( $\alpha$  1)聚合的单烯键不饱和单体( $\alpha$  2),和任选的交联剂( $\alpha$  3);

[0103] ii) 任选地粉碎水凝胶;

[0104] iii) 干燥任选地粉碎的水凝胶,以获得吸水性聚合物颗粒;

[0105] iv) 任选地碾碎并筛分由此获得的吸水性聚合物颗粒;

[0106] v) 任选地进一步表面改性由此获得的吸水性聚合物颗粒;

[0107] 其中,满足条件 I) 和 II) 中的至少一个,或者满足条件 I) 和 II) 两者;

[0108] I) 在工艺步骤 i) 中将具有无机或有机材料壳的中空体加入到单体中;

[0109] II) 将具有无机或有机材料壳的中空体掺入至工艺步骤 i) 中获得的水凝胶中或掺入至工艺步骤 ii) 中获得的粉碎的水凝胶中。

[0110] 关于工艺步骤 i) 至 v) 和选择 (I) 和 (II),参考上文关于本发明的吸收性聚合物

结构体的说明。

[0111] 因此,关于根据本发明的用于生产吸水聚合物结构体的方法,在使用具有热塑性聚合材料壳的中空体的情况下,根据选择 I) 或 II),还可以使用已经膨胀的热塑性聚合材料,或尚未膨胀的热塑性聚合材料。

[0112] 在本发明方法的优选实施方案中,使用具有热塑性聚合材料壳的中空体,根据选择 I) 和 II) 所使用的中空体为颗粒形式,所述颗粒具有平均体积  $V_1$ ,且能够通过升高温度膨胀至平均体积  $V_2 > V_1$ ,此膨胀优选在工艺步骤 i) 至 v) 中的至少一个工艺步骤期间进行。关于此尚未膨胀的材料优选粒径以及关于适合的材料的具体实例,参考上述有关本发明的吸水性材料的说明。

[0113] 在本发明的方法的另一具体实施方案中,使用具有热塑性聚合材料壳的中空体,根据选择 I) 和 II) 所使用的中空体为颗粒形式,所述颗粒具有平均体积  $V_2$ ,且该颗粒通过从平均体积  $V_1 < V_2$  进行膨胀至平均体积  $V_2$  的颗粒获得。此处同样,关于此已经膨胀的材料优选粒径以及关于适合的材料的具体实例,参考上文有关本发明的吸水性材料的说明。

[0114] 另外,优选具有无机或有机材料壳的中空体的用量为 0.001 至 15wt%,更优选 0.01 至 7.5wt%,最优选 0.1 至 3wt%。

[0115] 实现最初所述目的的另一解决方案是提供可通过上述方法获得的吸水聚合物结构体。

[0116] 实现最初所述目的的另一解决方案是提供复合物,该复合物包含本发明的吸水聚合物结构体或可通过本发明的方法获得的吸水聚合物结构体以及基材。优选发明的聚合物结构体和基材以固定的方式彼此键合。优选的基材为聚合物膜(例如聚乙烯、聚丙烯或聚酰胺)、金属、无纺布、绒毛、组织、纺织品、天然或合成纤维或者其他泡沫。另外,本发明优选复合物包含至少一个如下区域:该区域以 15 至 100wt%(优选约 30 至 100wt%,更优选约 50 至 99.99wt%,进一步优选 60 至 99.99wt%,甚至更优选 70 至 99wt%)的量包括本发明的吸水聚合物结构体,所述各量均基于所讨论的复合物区域的总重量,所述区域优选具有至少  $0.01\text{cm}^3$ (优选至少  $0.1\text{cm}^3$  和最优选至少  $0.5\text{cm}^3$ ) 的尺寸。

[0117] 本发明的复合物特别优选的实施方案包括 WO-A-02/056812 中作为“吸收材料”描述的扁平复合物。WO-A-02/056812 的公开内容,特别是关于复合物的确切结构、其成分的基准重量和及其厚度的公开内容,在此通过参考的方式引入并构成本发明公开内容的一部分。

[0118] 实现最初所述目的的另一解决方案是提供用于生产复合物的方法,其中使本发明的吸水聚合物结构体或可通过本发明的方法获得的吸水聚合物结构体以及基材和任选的添加剂彼此接触。所使用的基材优选为上文关于本发明的复合物中已提及的那些基材。

[0119] 实现最初所述目的的另一解决方案是提供可通过上述方法获得的复合物,所述复合物优选与上述本发明的复合物具有相同的性质。

[0120] 实现最初所述目的的另一解决方案是提供包含本发明的聚合物结构体或本发明的复合物的化学产品。优选的化学产品尤其是泡沫、成型品、纤维、片材、薄膜、缆线、密封材料、吸液卫生制品(尤其是尿布和卫生巾)、植物生长或菌类生长调节组合物或活性作物保护成分的载体、建筑材料添加剂、包装材料或土壤添加剂。

[0121] 本发明的聚合物结构体或本发明的复合物在化学产品(优选前述化学产品,尤其

是卫生制品,如尿布和卫生巾)中的用途,以及超吸收剂颗粒作为植物生长或菌类生长调节组合物或活性作物保护成分的载体的用途,同样构成实现最初所述目的的解决方案。在作为植物生长或菌类生长调节组合物或活性作物保护成分的载体的用途情况下,优选可以通过载体来控制植物生长或菌类生长调节组合物或活性作物保护成分在一段时间内的释放。

[0122] 实现最初所述目的的另一解决方案是提供用于生产吸收性聚合物结构体的具有无机或有机材料壳的中空体的用途。在本文中,特别优选在最初作为关于本发明的吸水聚合物结构体优选的中空体已描述过的那些中空体的用途。

## 具体实施方式

[0123] 现在,将参考附图、测试方法和非限定性实施例描述本发明。

[0124] 测试方法

[0125] 吸收速率的测定

[0126] 吸收速率根据 EP-A-0 443 627 第 12 页中描述的测试方法通过测量“自由溶胀速率 -FST”来测定。

[0127] 在压力下吸收性的测定

[0128] 根据 ERT 442.2-02 测定在 0.7psi (约 50g/cm<sup>2</sup>) 压力下的吸收性,称为“AAP”,“ERT”代表“EDANA 推荐的测试”,“EDANA”代表“欧洲吸收性卫生用品与非织造布协会”。

[0129] 保持力的测定

[0130] 保持力,称为“CRC”,根据 ERT 441.2-02 测定。

[0131] 渗透性的测定

[0132] 借助 W0-A-95/26209 中描述的方法通过测量“盐水流动传导率 -SFC”来测定渗透性。

[0133] 实施例

[0134] 对比例

[0135] 将由 320g 丙烯酸、248.649g NaOH(50%)、407.022g 去离子水、0.631g 聚乙烯醇-300 二丙烯酸酯(活性成分含量为 76.1wt%)和 1.31g 聚乙烯醇-5000-单烯丙基醚丙烯酸酯(活性成分含量为 73.1wt%)组成的单体溶液通过用氮气净化除去溶解氧并冷却至 4℃的起始温度。在达到起始温度时,加入引发剂溶液(0.3g 过氧二硫酸钠溶于 10.0g H<sub>2</sub>O 中、0.07g 的 35%过氧化氢溶液溶于 10.0g H<sub>2</sub>O 中以及 0.015g 抗坏血酸溶于 2.0g H<sub>2</sub>O 中)。一旦达到约 110℃的终止温度,就将所得的凝胶用粉碎机粉碎并在 150℃的干燥箱中干燥 2 小时。将干燥的聚合物粗粉碎,借助 SM 100 刀式粉碎机用 2mm 筛网碾碎并筛分至粒径为 150 至 710 μm 的粉末(=粉末 A)。

[0136] 将粉末 A 在实验室用混合机中与由碳酸亚乙酯(基于粉末 A 为 1wt%)、乳酸铝(基于粉末 A 为 0.3wt%)、硫酸铝(基于粉末 A 为 0.3wt%)和水(基于粉末 A 为 3wt%)组成的水溶液混合,然后在烘箱中在 170℃下加热 90 分钟(=非本发明的粉末 A)。

[0137] 实施例 1

[0138] 除了将已预分散于 50ml 水中的 0.25wt%(基于单体溶液的总重量)的 EXPANCEL® 930 DU 120 颗粒添加至单体溶液之外,重复对比例 1。获得本发明的粉末 B。

[0139] 实施例 2

[0140] 除了将已预分散于 50ml 水中的 0.5wt% (基于单体溶液的总重量) 的 EXPANCEL® 930 DU 120 颗粒添加至单体溶液之外, 重复对比例 1。获得本发明的粉末 C。

[0141] 实施例 3

[0142] 除了将已预分散于 50ml 水中的 0.5wt% (基于单体溶液的总重量) 的 EXPANCEL® 091 WU 80 颗粒添加至单体溶液之外, 重复对比例 1。获得本发明的粉末 D。

[0143] 以上获得的粉末 A 至 D 用以下性质表征:

[0144]

| 粉末 | AAP <sub>0.7 psi</sub><br>[g/g] | CRC<br>[g/g] | SFC<br>[ $\times 10^{-7}$ cm <sup>3</sup> sec/g] | FSR<br>[g/g/sec] |
|----|---------------------------------|--------------|--------------------------------------------------|------------------|
| A  | 23.5                            | 27.3         | 115                                              | 0.20             |
| B  | 23.3                            | 26.7         | 87                                               | 0.38             |
| C  | 23.1                            | 26.3         | 90                                               | 0.37             |
| D  | 23.2                            | 26.9         | 105                                              | 0.40             |

[0145] 从上表的结果可看出, 使用 EXPANCEL® 颗粒能够显著地提高吸收速率 (FSR), 且不明显损害其它吸收性质 (AAP<sub>0.7psi</sub>、CRC 和 SFC)。