



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103347548 B

(45)授权公告日 2017.09.19

(21)申请号 201280007719.7

(22)申请日 2012.02.07

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103347548 A

(43)申请公布日 2013.10.09

(30)优先权数据
11153534.0 2011.02.07 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.08.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/052022 2012.02.07

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/107432 DE 2012.08.16

(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 T·丹尼尔 V·布莱格
A·卡利姆

(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 吴晓萍 钟守期

(51)Int.Cl.
A61L 15/60(2006.01)
C08L 33/10(2006.01)
A61F 13/53(2006.01)

(56)对比文件
CN 101631819 A, 2010.01.20,
CN 101489596 A, 2009.07.22,
CN 1561234 A, 2005.01.05,
CN 1955201 A, 2007.05.02,
US 2009318633 A1, 2009.12.24,

审查员 王瞰

权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

具有高溶胀速度的吸水性聚合物颗粒的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种制备具有高溶胀速度的吸水性聚合物颗粒的方法,其包括聚合、干燥、研磨、分级、热表面后交联、后润湿以及再干燥的步骤。

1. 一种制备具有高自由溶胀速率的吸水性聚合物颗粒的方法,所述方法如下进行:聚合含有以下物质的单体溶液或悬浮液:

- a) 至少一种具有酸基团且可至少被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) 任选的一种或多种可与a)中所述的单体共聚的烯键式不饱和单体,以及
- e) 任选的一种或多种水溶性聚合物,

干燥、研磨和分级所得的聚合物凝胶,所述聚合物颗粒被分级至m至n μ m的粒度,其中m为50至300,n为400至1200,用以下物质涂覆经分级的聚合物颗粒:

- f) 至少一种表面后交联剂,以及
- g) 任选的至少一种多价金属阳离子

以及对其进行热表面后交联,其中,在热表面后交联之后,使吸水性聚合物颗粒的水分含量提高了15.8至50重量%,并且随后对吸水性聚合物颗粒进行干燥;

其中吸水性聚合物颗粒在热表面后交联之后的水分含量通过使所述吸水性聚合物颗粒与气态形式的水接触而提高。

2. 根据权利要求1的方法,其中吸水性聚合物颗粒在热表面后交联之后的水分含量提高了15.8至25重量%。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中将水分含量提高后的吸水性聚合物颗粒在低于150 $^{\circ}$ C的温度下干燥。

4. 根据权利要求1或2的方法,其中将水分含量提高后的吸水性聚合物颗粒干燥至水分含量低于10重量%。

5. 根据权利要求1或2的方法,其中将经干燥、研磨和分级的聚合物凝胶用0.05至0.2重量%的表面后交联剂f)涂覆。

6. 根据权利要求1或2的方法,其中将经干燥、研磨和分级的聚合物凝胶用0.02至0.8重量%的多价金属阳离子g)涂覆。

7. 根据权利要求1或2的方法,其中吸水性聚合物颗粒在水分含量提高之前的盐水导流率至少为 $100 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ 并且涡旋至少为60秒。

8. 权利要求1或2的方法,其中吸水性聚合物颗粒在水分含量提高之前的离心保留容量至少为15g/g。

9. 权利要求1或2的方法,其中所述烯键式不饱和单体a)为丙烯酸。

10. 可通过权利要求1至9任一项方法获得的吸水性聚合物颗粒。

11. 根据权利要求10的聚合物颗粒,其中所述烯键式不饱和单体a)为丙烯酸。

12. 一种卫生制品,其包含权利要求10的吸水性聚合物颗粒。

具有高溶胀速度的吸水性聚合物颗粒的制备方法

[0001] 本发明涉及一种制备具有高自由溶胀速率的吸水性聚合物颗粒的方法,其包括聚合、干燥、研磨、分级和热表面后交联、再润湿以及再干燥的步骤。

[0002] 吸水性聚合物颗粒不仅用于制备尿布、卫生棉条、卫生巾和其他卫生制品,还用作商品园艺中的保水剂。吸水性聚合物颗粒还常常被称作“吸收性树脂”、“超吸收剂”、“超吸收性聚合物”、“吸收性聚合物”、“吸收性凝胶材料”、“亲水性聚合物”或“水凝胶”。

[0003] 吸水性聚合物颗粒的制备记载于专著“Modern Superabsorbent Polymer Technology”, F.L.Buchholz和A.T.Graham, Wiley-VCH, 1998, 第71至103页。

[0004] 可例如通过所用交联剂的用量来调节吸水性聚合物颗粒的特性。随着交联剂用量的增加,离心保留容量(centrifuge retention capacity, CRC)下降并且在21.0g/cm²压力下的吸收量(AUL0.3psi)经历最大值。

[0005] 为了改善性能特性,例如盐水导流率(SFC)和49.2g/cm²压力下的吸收量(AUL0.7psi),通常将吸水性聚合物颗粒进行表面后交联。这增加了颗粒表面的交联,其可至少部分减弱49.2g/cm²压力下的吸收量(AUL0.7psi)和离心保留容量(CRC)之间的联系。该表面后交联可在水性凝胶相中进行。然而,优选表面后交联剂对经干燥、研磨且过筛的聚合物颗粒(基料聚合物)进行表面涂覆、热表面后交联以及干燥。适于此目的交联剂为可与吸水性聚合物颗粒的至少两个羧基形成共价键的化合物。

[0006] 表面后交联聚合物颗粒的再润湿记载于例如EP0480031A1、EP0780424A1、W001/025290A1、W02004/037900A1和W02006/109844A1中。

[0007] EP0780424A1教导了用环氧化物进行表面后交联后残留的环氧化物含量可通过加入亲核试剂如水而降低。

[0008] W001/025290A1描述了再润湿以提高吸水性聚合物颗粒的机械稳定性。

[0009] WO 2004/037900 A1公开了用于再润湿的两阶段混合方法。

[0010] EP0480031A1和W02006/109844A1教导了水用于吸水性颗粒集聚的用途。

[0011] 本发明的一个目的是提供一种制备具有改善的自由溶胀速率的吸水性聚合物颗粒的方法。

[0012] 此目的通过一种制备吸水性聚合物颗粒的方法实现,所述方法如下进行:聚合包含以下物质的单体溶液或悬浮液:

[0013] a) 至少一种具有酸基团且可至少被部分中和的烯键式不饱和单体,

[0014] b) 至少一种交联剂,

[0015] c) 至少一种引发剂,

[0016] d) 任选的一种或多种可与a)中所述的单体共聚的烯键式不饱和单体,以及

[0017] e) 任选的一种或多种水溶性聚合物,

[0018] 干燥、研磨和分级聚合物凝胶,所述聚合物颗粒被分级至m至n μ m的粒度,其中m为50至300, n为400至1200,用以下物质涂覆经分级的聚合物颗粒:

[0019] f) 至少一种表面后交联剂,以及

[0020] g) 任选的至少一种多价金属阳离子

[0021] 以及对聚合物颗粒进行热表面后交联,其中,吸水性聚合物颗粒的水分含量在热表面后交联之后提高了1至150重量%,并且随后对吸水性聚合物颗粒进行干燥。

[0022] 使用具有合适筛目尺寸的适当筛进行分级,其中m优选为80至250、更优选100至200、最优选110至150,以及m优选为500至1000、更优选600至900、最优选700至850。

[0023] 热表面后交联之后的水分含量优选提高了2.5至100重量%、更优选5至50重量%、极特别为10至25重量%(再润湿)。提高水分含量所采用的方法不受任何限制。例如可将吸水性聚合物颗粒与液态或气态形式的水接触,例如通过喷涂施用或通过用湿润气体(空气、氮气等)通气。或者可混入碎冰或已经润湿的吸水性聚合物颗粒。不同加入形式的结合也是可行的。

[0024] 水分含量提高期间的产品温度为例如0至140°C、优选20至120°C、更优选50至100°C、最优选60至90°C。

[0025] 在水分含量提高和随后的干燥之间的停留时间并不是绝对的,例如少于10天、优选少于5天、更优选少于1天、尤其优选少于6小时、最优选少于2小时。

[0026] 随后的干燥可静态进行或动态进行,其意指移动(例如搅拌)吸水性聚合物颗粒或不进行移动。优选动态干燥。干燥过程中的压力同样并不是绝对的,并且对应于例如环境压力或更低(减压)。然而,还可以将吸水性聚合物颗粒通以干燥气体(空气、氮气等)以进行干燥。

[0027] 在本发明的一个优选的实施方案中,最终产品所需的水分含量在本发明的干燥过程中设置。

[0028] 随后,在优选低于150°C、更优选低于130°C、最优选低于110°C的温度下干燥吸水性聚合物颗粒以降至优选低于10重量%、更优选低于7重量%、最优选低于5重量%的水分含量。

[0029] 本发明是基于以下发现:吸水性聚合物颗粒的自由溶胀速率(FSR)可通过溶胀表面后交联的聚合物颗粒且将其再次干燥而提高。所述溶胀在较高交联的壳中形成裂纹。这些裂纹可能是自由溶胀速率(FSR)提高的原因。然而,吸水性聚合物颗粒不可过度溶胀,否则聚合物颗粒将彼此粘附。此外,根据本发明,在表面后交联前去除过小的聚合物颗粒,因此无需进行集聚。

[0030] 因此,可用于本发明方法的表面后交联的聚合物颗粒通常具有高盐水导流率(SFC)和高涡旋(vortex),例如盐水导流率(SFC)优选为至少 $100 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ 、更优选至少 $120 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ 、最优选 130×10^{-7} 至 $250 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$,以及涡旋优选为至少60秒、更优选至少80秒、最优选100至500秒。

[0031] 可用于本发明方法的表面后交联聚合物颗粒的离心保留容量(CRC)通常为至少15g/g、优选至少20g/g、更优选至少22g/g、尤其优选至少24g/g以及最优选26至60g/g。离心保留容量(CRC)通过EDANA推荐的测试方法No.WSP241.2-05“Fluid Retention Capacity in Saline, After Centrifugation”测定。

[0032] 可用于本发明方法的表面后交联聚合物颗粒在 49.2 g/cm^2 压力下的吸收量通常为至少15g/g、优选至少20g/g、更优选至少22g/g、尤其优选至少24g/g以及最优选26至35g/g。在 49.2 g/cm^2 压力下的吸收量以与EDANA推荐的测试方法No.WSP242.2-05“Absorption under Pressure, Gravimetric Determination”类似的方法测定,不同之处在于将压力设

置为49.2g/cm²,而不是21.0g/cm²的压力。

[0033] 吸水性聚合物颗粒的制备详细描述如下:

[0034] 吸水性聚合物颗粒通过聚合单体溶液或悬浮液制备,并且通常为水不溶性的。

[0035] 单体a)优选为水溶性的,即在23℃时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、以及最优选至少35g/100g水。

[0036] 适用的单体a)为例如烯键式不饱和羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、和衣康酸。特别优选的单体为丙烯酸和甲基丙烯酸。极特别优选丙烯酸。

[0037] 其他的适用单体为例如烯键式不饱和磺酸,例如苯乙烯磺酸和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)。

[0038] 杂质可对聚合产生显著影响。所用的原材料因而应该具有最高纯度。因此,专门纯化单体a)常常是有利的。适用的纯化方法记载于例如W02002/055469A1、W02003/078378A1和W02004/035514A1。适用的单体a)为例如根据W02004/035514A1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%的马来酸酐、0.0003重量%的二丙烯酸和0.0050重量%的氢醌单甲醚。

[0039] 丙烯酸和/或其盐在单体a)总量中的比例优选为至少50mol%、更优选至少90mol%、最优选至少95mol%。

[0040] 单体a)通常包含阻聚剂——优选氢醌单醚——作为贮存稳定剂。

[0041] 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、以及最优选至少10重量ppm、更优选至少30重量ppm以及尤其是约为50重量ppm的氢醌单醚,各自基于未中和的单体a)计。例如,单体溶液可通过使用具有酸基团的烯键式不饱和单体与合适含量的氢醌单醚进行制备。

[0042] 优选的氢醌单醚为氢醌单甲醚(MEHQ)和/或 α -生育酚(维生素E)。

[0043] 合适的交联剂b)为具有至少两个适用于交联的基团的化合物。所述基团为例如可自由基聚合到聚合物链中的烯键式不饱和基团,以及可与单体a)的酸基团形成共价键的官能团。此外,可与单体a)的至少两个酸基团形成配位键的多价金属盐也适用作交联剂b)。

[0044] 交联剂b)优选为具有至少两个可自由基聚合到聚合物网络中的可聚合基团的化合物。合适的交联剂b)为例如EP0530438A1中记载的二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙基氯化铵、四烯丙氧基乙烷;EP0547847A1、EP0559476A1、EP0632068A1、W093/21237A1、W02003/104299A1、W02003/104300A1、W02003/104301A1和DE10331450A1中记载的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯;DE10331456A1和DE10355401A1中记载的混合丙烯酸酯,其除丙烯酸酯基团外还包含其他烯键式不饱和基团;或例如DE19543368A1、DE19646484A1、W090/15830A1和W02002/032962A2中记载的交联剂混合物。

[0045] 优选的交联剂b)为季戊四醇三烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷、亚甲基二甲基丙烯酰胺、15重乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三烯丙胺。

[0046] 极特别优选的交联剂b)为例如W02003/104301A1中记载的已用丙烯酸或甲基丙烯酸酯化得到二丙烯酸酯或三丙烯酸酯的聚乙氧基化和/或聚丙氧基化甘油。3重至10重乙氧

基化甘油的二丙烯酸酯和/或三丙烯酸酯是特别有利的。极特别优选的是1重至5重乙氧基化和/或丙氧基化甘油的二丙烯酸酯和/或三丙烯酸酯。最优选3重至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。

[0047] 交联剂b)的量优选为0.05至1.5重量%、更优选0.1至1重量%以及最优选0.3至0.6重量%,各自基于单体a)计。随着交联剂含量的上升,离心保留容量(CRC)下降并且在21.0g/cm²压力下的吸收量经历最大值。

[0048] 所用的引发剂c)可为在聚合条件下产生自由基的所有化合物,例如热引发剂、氧化还原引发剂、光敏引发剂。适用的氧化还原引发剂为过硫酸钠/抗坏血酸、过氧化氢/抗坏血酸、过硫酸钠/亚硫酸氢钠以及过氧化氢/亚硫酸氢钠。优选使用热引发剂和氧化还原引发剂的混合物,例如过硫酸钠/过氧化氢/抗坏血酸。然而,所用的还原组分优选为2-羟基-2-磺酰基乙酸二钠或2-羟基-2-亚磺酰基乙酸二钠、2-羟基-2-磺酰基乙酸二钠和亚硫酸氢钠的混合物。所述混合物可以 **Brüggolite®** FF6和**Brüggolite®** FF7 (Brüggemann Chemicals;Heilbronn;Germany) 获得。

[0049] 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)为例如丙烯酸酰胺、甲基丙烯酸酰胺、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、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯。

[0050] 所用的水溶性聚合物e)可为聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、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,优选为淀粉、淀粉衍生物和改性纤维素。

[0051] 通常采用单体水溶液。单体溶液的水含量优选为40至75重量%、更优选为45至70重量%、最优选为50至65重量%。也可以采用单体悬浮液,即含有过量单体a)例如丙烯酸钠的单体溶液。随着水含量升高,随后干燥中所需的能量增加;而随着水含量下降,将仅能不充分地去除聚合的热量。

[0052] 为达到最佳作用,优选的阻聚剂需要溶解的氧。因此,在聚合前,可通过惰性化——即通入惰性气体,优选氮或二氧化碳——以除去单体溶液中的溶解氧。聚合前单体溶液中的氧含量优选降低至低于1重量ppm、更优选低于0.5重量ppm、最优选低于0.1重量ppm。

[0053] 对单体溶液或悬浮液进行聚合。合适的反应器例如捏合反应器或带式反应器。如W02001/038402A1所述,在捏合机中,单体水溶液或悬浮液的聚合中形成的聚合物凝胶通过例如反向旋转搅拌器轴进行连续粉碎。带上的聚合反应记载于例如DE3825366A1和US6,241,928中。带式反应器中的聚合反应形成聚合物凝胶,其必须在另一个加工步骤中粉碎,例如在挤出机或捏合机中进行。

[0054] 为了改善干燥特性,可额外地将通过捏合机得到的粉碎的聚合物凝胶挤出。

[0055] 然而,还可液滴化单体水性溶液并使获得的液滴在加热的载气流中聚合。其中如W02008/040715A2及W02008/052971A1中所述,可以结合聚合和干燥的加工步骤。

[0056] 所得聚合物凝胶的酸基团通常被部分中和。优选在单体阶段进行中和。这通常通过混入水溶液形式的或还优选为固体形式的中和剂而进行。中和度优选为25至95mol%、更优选30至80mol%、最优选40至75mol%,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。还可使用铵盐代替碱金属盐。特别优选的碱金属为钠和钾,但极特别优选的是氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠及其混合物。

[0057] 然而,也可在聚合之后——聚合中形成聚合物凝胶的阶段——进行中和。还可在聚合之前,通过实际向单体溶液中加入一部分中和剂中和最高达40mol%、优选10至30mol%且更优选15至25mol%的酸基团,并仅在聚合后——在聚合物凝胶阶段——才设定所需的最终中和度。当聚合物凝胶在聚合后被至少部分中和时,优选将该聚合物凝胶机械粉碎,例如通过挤出机进行,在该情况下,可将中和剂喷、洒或倒在其上然后小心混入。为此,可将所得凝胶物质反复挤出以进行均化。

[0058] 干燥所得聚合物凝胶。干燥器不受任何限制。然而,优选用带式干燥器干燥该聚合物凝胶直至残留水分含量优选为0.5至15重量%、更优选1至10重量%、最优选2至8重量%,所述残留水分含量通过EDANA推荐的测试方法No.WSP230.2-05“Mass Loss Upon Heating”来测定。残留水分含量过高的情况下,经干燥的聚合物凝胶的玻璃化转变温度 T_g 过低,并且进一步处理会很困难。残留水分含量过低的情况下,经干燥的聚合物凝胶过脆,并且在随后的粉碎步骤中,会得到不必要的大量粒度过小的聚合物颗粒(“细粉”)。干燥之前凝胶的固体含量优选为25至90重量%、更优选35至70重量%、最优选40至60重量%。然而,还可任选地将流化床干燥器或桨式干燥器用于干燥目的。

[0059] 将经干燥的聚合物凝胶研磨并分级,用于研磨的装置通常可为单级或多级辊轧机(优选两级或三级辊轧机)、针盘式研磨机、锤式研磨机或振动式研磨机。

[0060] 作为产品级分被移出的聚合物颗粒的平均粒度优选为至少200 μm 、更优选250至600 μm 、极特别为300至500 μm 。产物级分的平均粒度可通过EDANA推荐的测试方法No.WSP220.2-05“Particle Size Distribution”测定,其中将过筛级分的质量比例以累积形式作图并通过图解方式来确定平均粒度。其中,平均粒度为达到累积50重量%的筛目尺寸的值。

[0061] 粒度至少为150 μm 的颗粒的比例优选为至少90重量%、更优选至少95重量%、最优选至少98重量%。

[0062] 粒度过小的聚合物颗粒会降低盐水导流率(SFC)。因此过小聚合物颗粒(“细粉”)的比例应该较小。

[0063] 因此通常将过小的聚合物颗粒移出并再循环入工艺过程。这优选在聚合之前、期间或之后——即在干燥该聚合物凝胶之前——立即进行。可在再循环之前或期间用水和/或水性表面活性剂润湿过小的聚合物颗粒。

[0064] 还可在后续加工步骤中将过小的聚合物颗粒移除,例如在表面后交联或另一个涂覆步骤之后。在这种情况下,将经再循环的过小聚合物颗粒以另一种方式(例如使用热解法二氧化硅)表面后交联或涂覆。

[0065] 当捏合反应器用于聚合反应时,优选将过小的聚合物颗粒在聚合反应的最后三分之一过程中加入。

[0066] 当过小的聚合物颗粒在极早阶段加入时,例如实际上加入单体溶液中,这会降低所得吸水性聚合物颗粒的离心保留容量(CRC)。然而,这可例如通过调节所用交联剂b)的量进行补偿。

[0067] 当过小的聚合物颗粒在极晚阶段加入时,例如直至将装置(如挤出机)连接于聚合

反应器的下游时才加入,过小的聚合物颗粒将难以混入所得聚合物凝胶中。然而,未充分混入的过小聚合物颗粒将在研磨过程中再次从干燥的聚合物凝胶中分离,因此在分级的过程中会再次被移除,并增加了待再循环的过小聚合物颗粒的量。

[0068] 粒度至多为850 μm 的颗粒的比例优选为至少90重量%、更优选至少95重量%、最优选至少98重量%。

[0069] 粒度至多为600 μm 的颗粒的比例优选为至少90重量%、更优选至少95重量%、最优选至少98重量%。

[0070] 粒度过大的聚合物颗粒降低溶胀速率。因此过大的聚合物颗粒的比例同样应当较小。

[0071] 因此通常将过大的聚合物颗粒移出并再循环进入经干燥的聚合物凝胶的研磨过程。

[0072] 为了改善性能,将该聚合物颗粒进行表面后交联。合适的表面后交联剂f)为包含可与聚合物颗粒的至少两个羧基形成共价键的基团的化合物。合适的化合物例如:多官能胺、多官能酰氨基胺、多官能环氧化物,如EP0083022A2、EP0543303A1和EP0937736A2中所述;二或多官能醇类,如DE3314019A1、DE3523617A1和EP0450922A2中所述;或 β -羟基烷基酰胺,如DE10204938A1和US6,239,230中所述。

[0073] 其他记载作为合适的表面后交联剂f)的是:DE4020780C1中的环状碳酸酯;DE19807502A1中的2-噁唑烷酮及其衍生物,如2-羟乙基-2-噁唑烷酮;DE19807992C1中的二-2-噁唑烷酮和多-2-噁唑烷酮;DE19854573A1中的2-氧代四氢-1,3-噁嗪及其衍生物;DE19854574A1中的N-酰基-2-噁唑烷酮;DE10204937A1中的环状脲;DE10334584A1中的二环酰胺缩醛;EP1199327A2中的氧杂环丁烷类化合物和环状脲以及W02003/031482A1中的吗啉-2,3-二酮及其衍生物。

[0074] 优选的表面后交联剂f)为碳酸亚乙酯、乙二醇二缩水甘油醚、聚酰胺与表氯醇的反应产物以及丙二醇和1,4-丁二醇的混合物。

[0075] 极特别优选的表面后交联剂f)为2-羟乙基-2-噁唑烷酮、2-噁唑烷酮和1,3-丙二醇。

[0076] 此外,还可以使用包含其他可聚合的烯键式不饱和基团的表面后交联剂f),如DE3713601A1中所述。

[0077] 表面后交联剂f)的量优选为0.001至2重量%、更优选为0.02至1重量%、最优选为0.05至0.2重量%,各自基于聚合物颗粒计。

[0078] 在本发明优选的实施方案中,在表面后交联之前、期间或之后,除了表面后交联剂,还将多价金属阳离子g)施用于颗粒表面。

[0079] 可用于本发明方法的多价金属阳离子g)例如:二价阳离子,如锌、镁、钙、铁和锶的阳离子;三价阳离子,如铝、铁、铬、稀土和锰的阳离子;四价阳离子,如钛和锆的阳离子。可能的反离子为氯离子、溴离子、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、碳酸氢根、硝酸根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根和羧酸根(例如乙酸根和乳酸根)。优选硫酸铝和乳酸铝。

[0080] 所用的多价金属阳离子g)的量例如0.001至1.5重量%、优选0.005至1重量%、更优选0.02至0.8重量%,各自基于聚合物颗粒计。

[0081] 表面后交联通常以这样的方式进行:将表面后交联剂f)的溶液喷涂在经干燥的聚

合物颗粒上。喷涂施用后,热干燥涂覆有表面后交联剂f)的聚合物颗粒,并且可在干燥前或干燥过程中发生表面后交联反应。

[0082] 表面后交联剂f)溶液的喷涂施用优选在带有活动混合工具的混合器中进行,所述混合器例如螺杆式混合器、圆盘式混合器和桨式混合器。特别优选卧式混合器例如桨式混合器,极特别优选立式混合器。卧式混合器与立式混合器的区别在于混合轴的位置,即,卧式混合器具有水平安置的混合轴而立式混合器具有垂直安置的混合轴。合适的混合器有例如卧式 **Pflugschar®** 犁铧混合器 (Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH; Paderborn; Germany)、Vrieco-Nauta连续混合器 (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; the Netherlands)、Processall Mixmill混合器 (Processall Incorporated; Cincinnati; US) 和 Schugi **Flexomix®** (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; the Netherlands)。然而,还可以在流化床中喷涂表面后交联剂溶液。

[0083] 表面后交联剂f)通常以水溶液的形式使用。表面后交联剂f)渗透入聚合物颗粒的渗透深度可以通过非水溶剂的含量和溶剂总量来调节。

[0084] 当只使用水作为溶剂时,有利的是添加表面活性剂。这会改善润湿性能并且降低结块倾向。然而,优选使用溶剂混合物,例如异丙醇/水、1,3-丙二醇/水和丙二醇/水,其中混合比率以质量计优选为20:80至40:60。

[0085] 热表面后交联优选在接触式干燥器、更优选桨式干燥器、最优选圆盘式干燥器中进行。合适的干燥器为例如Hosokawa **Bepex®** Horizontal Paddle Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Germany)、Hosokawa **Bepex®** Disc Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Germany) 及Nara Paddle Dryer (NARA Machinery Europe; Frechen; Germany)。此外,还可使用流化床干燥器。

[0086] 热表面后交联可在混合器自身中通过加热夹套或吹入热空气而进行。同样适用的为下游干燥器,例如柜式干燥器、旋转管式炉或可加热螺杆。在流化床干燥器中实施混合和干燥是特别有利的。

[0087] 优选的表面后交联温度为100℃至250℃、优选120℃至220℃、更优选130℃至210℃以及最优选150℃至200℃范围内。在反应混合器或干燥器中在此温度下的优选停留时间优选为至少10分钟、更优选至少20分钟、最优选至少30分钟,通常最多60分钟。

[0088] 随后,可再次对经表面后交联的聚合物颗粒进行分级,移除过小和/或过大的聚合物颗粒并再循环至该工艺中。

[0089] 为了进一步改善性能,可在本发明干燥后再次涂覆或再润湿经表面后交联的聚合物颗粒。

[0090] 再润湿优选在30至80℃、更优选在35至70℃、最优选在40至60℃下进行。在过低的温度下,吸水性聚合物颗粒易于成块,而在较高的温度下,水已经蒸发到明显的程度。用于再润湿的水的量优选为1至10重量%、更优选2至8重量%以及最优选3至5重量%。再润湿提高聚合物颗粒的机械稳定性并降低其带静电的倾向。

[0091] 用于改善自由溶胀速率和盐水导流率(SFC)的合适的涂料为例如无机惰性物质,如水不溶性金属盐、有机聚合物、阳离子聚合物和二价或多价金属阳离子。用于粘附粉尘的合适涂料为例如多元醇。用于抵抗不想要的聚合物颗粒的结块趋势的合适涂料为例如热解

法二氧化硅,如 **Aerosil® 200**,以及表面活性剂如 **Span® 20**。

[0092] 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。

[0093] 本发明进一步提供了非凝聚的吸水性聚合物颗粒,其包含:

[0094] i) 至少一种具有酸基团并且可至少部分被中和的经聚合的烯键式不

[0095] 饱和单体a),

[0096] ii) 至少一种经聚合的交联剂b),

[0097] iii) 任选的一种或多种经与a)中所述的单体共聚的烯键式不饱和单体

[0098] d),以及

[0099] iv) 任选的一种或多种水溶性聚合物e),

[0100] v) 至少一种经反应的表面后交联剂f),以及

[0101] vi) 任选的至少一种多价金属阳离子g),

[0102] 所述吸水性聚合物颗粒的水分含量低于5重量%并且在20000倍放大倍率下在颗粒表面具有可视裂纹。

[0103] 图1示出了无裂纹的聚合物颗粒表面,图2至图4示出了具有本发明裂纹的吸水性聚合物颗粒的表面。

[0104] 经聚和的单体i) 优选为丙烯酸。

[0105] 本发明的吸水性聚合物颗粒通常具有高盐水导流率(SFC)和低涡旋,例如盐水导流率(SFC)优选为至少 $100 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$ 、更优选至少 $120 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$ 、最优选 130×10^{-7} 至 $250 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$,以及涡旋优选低于100秒、更优选低于80秒、最优选20至60秒。

[0106] 本发明的吸水性聚合物颗粒的离心保留容量(CRC)通常为至少15g/g、优选至少20g/g、更优选至少22g/g、尤其优选至少24g/g以及最优选26至60g/g。离心保留容量(CRC)通过EDANA推荐的测试方法No.WSP241.2-05“Fluid Retention Capacity in Saline, After Centrifugation”测定。

[0107] 本发明的吸水性聚合物颗粒在 49.2g/cm^2 压力下的吸收量通常为至少15g/g、优选至少20g/g、更优选至少22g/g、尤其优选至少24g/g以及最优选26至35g/g。在 49.2g/cm^2 压力下的吸收量以与EDANA推荐的测试方法No.WSP242.2-05“Absorption under Pressure, Gravimetric Determination”类似的方法测量,不同之处在于将压力设置为 49.2g/cm^2 ,而不是 21.0g/cm^2 。

[0108] 本发明还提供了含有本发明吸水性聚合物颗粒的卫生制品,特别是用于女性卫生的卫生制品、用于轻度和重度失禁的卫生制品或用于小动物褥草的卫生制品。

[0109] 所述卫生制品通常包含防水背面、透水性上部以及由本发明吸水性聚合物颗粒和纤维(优选纤维素)组成的中间吸收芯。本发明的吸水性聚合物颗粒在吸收芯中的比例优选为20至100重量%、更优选50至100重量%。

[0110] 吸水性聚合物颗粒借助于下述测试方法测试。

[0111] 称为“WSP”的标准测试方法记载于由Worldwide Strategic Partners EDANA (Avenue Eugène Plasky, 157, 1030 Brussels, Belgium, www.edana.org) 和INDA (1100 Crescent Green, Cary, NC 27518, U.S.A., www.inda.org) 联合出版的“Standard Test Methods for the Nonwovens Industry”, 2005版中。该公开文件由EDANA和INDA均可获得。

[0112] 方法:

[0113] 除非另有说明,测量应在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的环境温度以及 $50 \pm 10\%$ 的相对空气湿度下进行。在测量前将吸水性聚合物颗粒充分混合。

[0114] pH

[0115] 吸水性聚合物颗粒的pH由EDANA推荐的测试方法No.WSP200.2-02“pH of Polyacrylate (PA) Powders”测定。

[0116] 水分含量

[0117] 吸水性聚合物颗粒的水分含量由EDANA推荐的测试方法No.WSP230.2-02“Mass Loss upon Heating”测定。

[0118] 离心保留容量(CRC)

[0119] 离心保留容量(CRC)由EDANA推荐的测试方法No.WSP241.2-05“Fluid Retention capacity in Saline, After Centrifugation”测定。

[0120] $49.2\text{g}/\text{cm}^2$ 压力下的吸收量(负载下的吸收量)

[0121] $49.2\text{g}/\text{cm}^2$ 压力下的吸收量(AUL0.7psi)以类似于EDANA推荐的测试方法No.WSP242.2-05“Absorption under Pressure, Gravimetric Determination”的方法测定,不同之处在于将压力设置为 $49.2\text{g}/\text{cm}^2$ (AUL0.7psi),而不是 $21.0\text{g}/\text{cm}^2$ 的压力(AUL0.3psi)。

[0122] 可提取物

[0123] 吸水性聚合物颗粒中的可提取物含量根据EDANA推荐的测试方法No.WSP270.2-05“Extractable”测定。

[0124] 自由溶胀速率

[0125] 为了测定自由溶胀速率(FSR),称量 1.00g ($=W_1$)的吸水性聚合物颗粒,放入 25ml 烧杯中并均匀分散在其底部。之后将 20ml 的 0.9% 重量%的氯化钠溶液藉由分液器计量加入第二个烧杯中,并将此烧杯中的内容物迅速地加入第一个烧杯,并启动秒表。当最后一滴盐溶液被吸收时(通过液体表面的反射消失来确认),停止秒表。通过再称量第二个烧杯的重量而精确地测定从第二个烧杯中倒出且被第一个烧杯中的聚合物吸收的液体的量($=W_2$)。以秒表测量的吸收所需时间间隔以 t 表示。测定表面上的最后一滴液体消失的时间作为时间 t 。

[0126] 自由溶胀速率(FSR)如下计算:

[0127] $\text{FSR} [\text{g}/\text{g s}] = W_2 / (W_1 \times t)$

[0128] 然而,如果吸水性聚合物颗粒的水分含量多于 3% 重量%时,应校正考虑重量 W_1 以考虑该水分含量。

[0129] 涡旋

[0130] 将 $50.0\text{ml} \pm 1.0\text{ml}$ 0.9% 重量%的氯化钠水溶液加入到包括尺寸为 $30\text{mm} \times 6\text{mm}$ 的磁力搅拌棒的 100ml 烧杯中。使用磁力搅拌棒在 600rpm 下搅拌氯化钠溶液。之后尽快加入 $2.000\text{g} \pm 0.010\text{g}$ 的吸水性聚合物颗粒,测量搅拌器涡旋由于吸水性聚合物颗粒吸收氯化钠溶液而消失所消耗的时间。当测量该时间时,烧杯的全部内容物仍可以均一的凝胶物质转动,但经凝胶化的氯化钠溶液的表面不再呈现出任何单独的湍流。所消耗的时间记录为涡旋。

[0131] 盐水导流率

[0132] 将溶胀凝胶层在 0.3psi (2070Pa)的压力下的盐水导流率(SFC),如EP0640330A1中所述,测定为吸水性聚合物颗粒的溶胀凝胶层的凝胶层渗透率,但对所引专利申请中第19

页和图8记载的装置进行了改变以使得不再使用玻璃粉(40),活塞(39)由与圆筒(37)相同的聚合物材料组成且现包括均匀分布于整个接触面的21个相同尺寸的孔。测量的方法和评价方法保持与EP0640330A1相同。自动监测流量。

[0133] 盐水导流率(SFC)计算如下:

[0134] $SFC [cm^3s/g] = (Fg(t=0) \times L0) / (d \times A \times WP)$,

[0135] 其中 $Fg(t=0)$ 是以g/s计的NaCl溶液的流量,其使用流量测定的 $Fg(t)$ 数据的线性回归分析通过外推至 $t=0$ 获得, $L0$ 是以cm计的凝胶层厚度, d 是以 g/cm^3 计的NaCl溶液的密度, A 是以 cm^2 计的凝胶层的面积, WP 是以 dyn/cm^2 计的在凝胶层上的液体静压。

实施例

[0136] 实施例1

[0137] 首先向具有机械搅拌器的带夹套的10升玻璃反应器装入4596g37.3重量%的丙烯酸钠溶液(已经预先通过活性炭过滤)以及596g水。在搅拌以及同时冷却时,逐渐计量加入584g丙烯酸。鼓泡通入氮气30分钟后,加入6.66g3重乙氧基化三丙烯酸甘油酯和12.33g30重量%过硫酸钠水溶液,并将混合物再搅拌1分钟。同时冷却反应混合物使得温度从未超过 $35^\circ C$,并且结束时为约 $20^\circ C$ 。随后将反应混合物藉由泵转移至HKS型的**IKA®**卧式捏合机(容量为10升)——该捏合机已经预加热至 $60^\circ C$ 并用氮气吹洗。最后,在卧式捏合机中在搅拌下加入4.19g1重量%的抗坏血酸水溶液和0.44g3重量%的过氧化氢。将反应器夹套温度升至 $95^\circ C$,在反应时间为15分钟后,将所得聚合物凝胶从卧式捏合机中移除。将由此得到的聚合物凝胶分布在具有金属丝网基底的金属板上,并在鼓风干燥箱中于 $165^\circ C$ 干燥90分钟。随后将其用超速离心碾磨机粉碎并过筛产物至150至 $710\mu m$ 。由此制备的基料聚合物的离心保留容量为36.5g/g。

[0138] 将1000g基料聚合物在干燥箱中预热至 $50^\circ C$ 并转移至**Lödige®**实验室混合器中。在450rpm的搅拌速度下向热基料聚合物上喷涂由0.7g N-(2-羟乙基)-2-噁唑烷酮、0.7g1,3-丙二醇、14g丙二醇、19.8g异丙醇、5.7g乳酸铝、0.08g山梨糖醇酐单月桂酸酯和16.9g水组成的溶液并在此速度下再混合2分钟。随后,将润湿的聚合物颗粒快速加热至产物温度为 $185^\circ C$ 并在210rpm的设定下再混合60分钟。将经表面后交联的聚合物颗粒冷却至环境温度并过筛至粒度为150至 $710\mu m$ 。

[0139] 在每种情况下将100g经表面后交联的聚合物颗粒过筛至300至 $400\mu m$ 的粒度并加入烧杯中。将该烧杯存储在干燥器中。用水填充干燥器的下部区域。通过重量的增加来测定经表面后交联的聚合物颗粒的吸水量。随后将其在鼓风干燥箱中于 $105^\circ C$ 干燥并再次过筛至粒度为300至 $400\mu m$ 。

[0140] 分析经干燥的聚合物颗粒。该结果列于下表中。

[0141] 表1:吸水量的影响

[0142]

吸水量 [重量%]	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ s/g]	涡旋 [秒]	FSR [g/gs]	可提取物 [重量%]	pH	干燥时间 [分钟]
0.0	26.3	23.6	133	103	0.19	8.3	5.92	0
4.9	25.7	23.4	135	91	0.21	8.0	5.91	30
10.1	25.9	23.4	131	84	0.23	8.1	5.91	30
15.8	26.1	23.2	137	64	0.27	7.6	5.91	100
20.6	25.8	23.2	130	61	0.29	8.7	5.91	100
33.0	25.6	23.2	145	57	0.31	7.9	5.90	120
40.0	25.5	23.2	140	57	0.31	7.9	5.91	140

[0143] 该实施例显示出通过本发明的方法可将自由溶胀速率(FSR)提高超过50%。

[0144] 实施例2

[0145] 在每种情况下将100g得自实施例1的粒度为150至710 μ m的经表面后交联的聚合物颗粒在90℃且相对湿度为75%的环境控制箱中贮存90分钟。吸水量为7.6重量%、7.5重量%和8.3重量%。随后,将三个样品放入500ml塑料瓶中并藉由管状搅拌器均化10分钟。

[0146] 实施例2a

[0147] 3天后,将45g得自实施例2的经表面后交联的聚合物颗粒均匀分布于培养皿上并在鼓风干燥箱中于105℃干燥3小时。随后将其过筛至粒度小于850 μ m。

[0148] 分析经干燥的聚合物颗粒。其结果总结于表2。

[0149] 实施例2b

[0150] 2小时后,将100g得自实施例2的经表面后交联的聚合物颗粒放入具有隔板的圆底烧瓶中并在旋转蒸发仪上于80℃减压(250至350毫巴)干燥20分钟。随后将其过筛至粒度小于850 μ m。

[0151] 分析经干燥的聚合物颗粒。其结果总结于表2。

[0152] 实施例2c

[0153] 2小时后,将100g得自实施例2的经表面后交联的聚合物颗粒放入具有隔板的圆底烧瓶中并在旋转蒸发仪上于80℃减压(27至35毫巴)干燥10分钟。随后将其过筛至粒度小于850 μ m。

[0154] 分析经干燥的聚合物颗粒。其结果总结于表2。

[0155] 表2:干燥的影响

[0156]

实施例	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]	涡旋 [秒]
2a	27.3	24.1	68
2b	25.2	24.2	65
2c	25.7	24.1	67

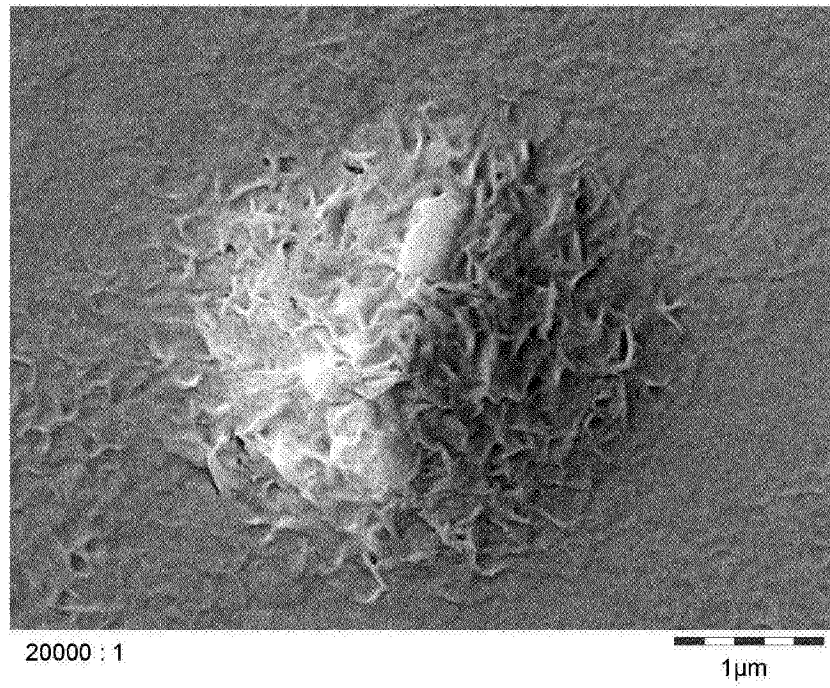


图1

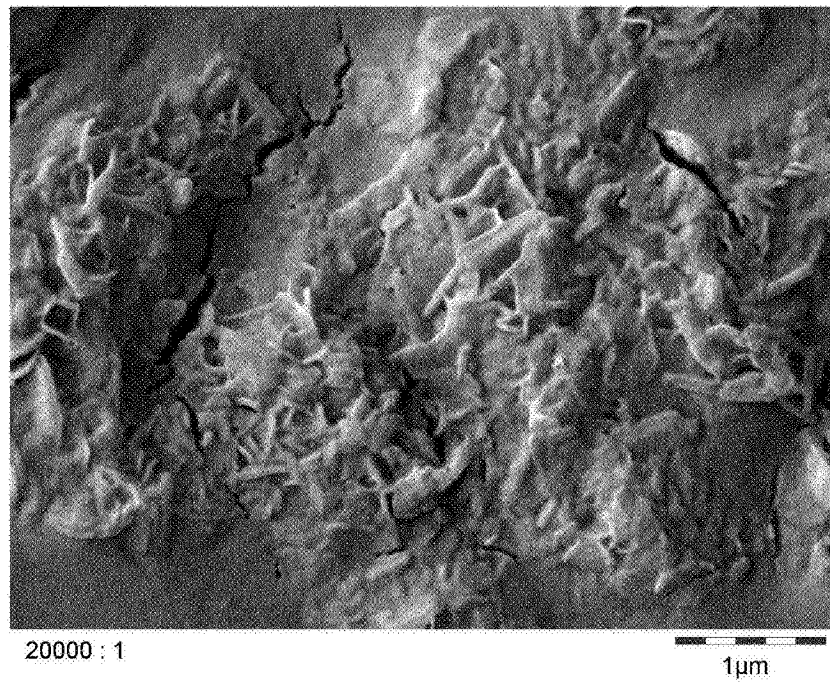


图2

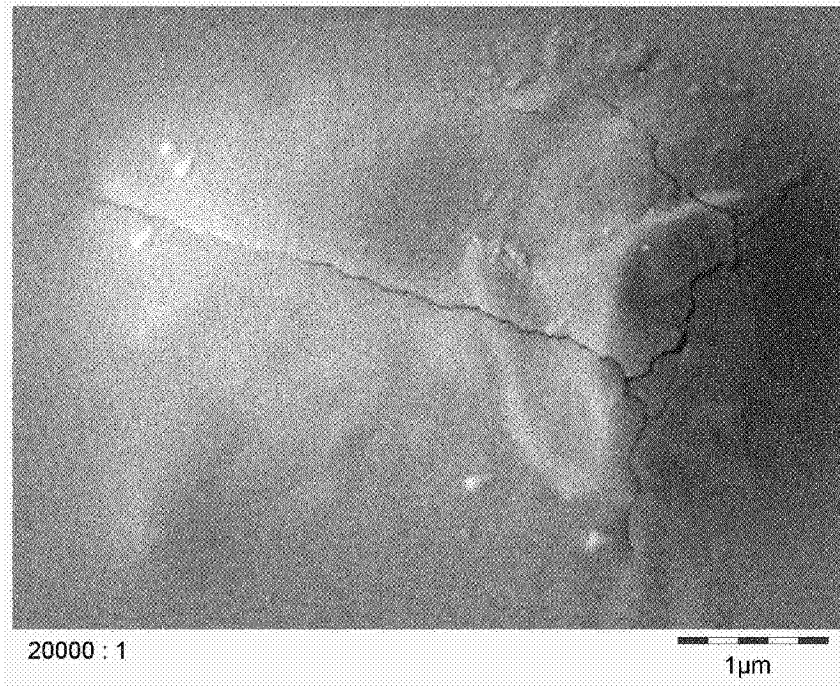


图3

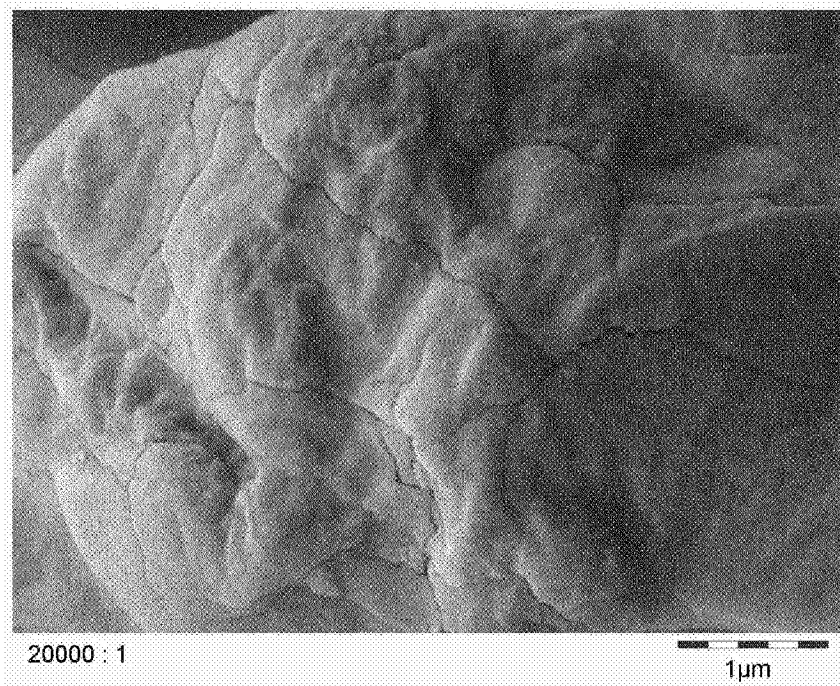


图4