



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101451017 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 30

(21) 申请号 200810177880. 4

D01F 1/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 11. 07

C09K 3/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 17/18 (2006. 01)

102007053619. 6 2007. 11. 08 DE

A61L 15/60 (2006. 01)

(73) 专利权人 赢创德固赛有限公司

(56) 对比文件

地址 德国埃森

CN 1761492 A, 2006. 04. 19, 说明书第 21 页第 2 段以及实施例 5.

(72) 发明人 M·瓦尔登

CN 101802029 A, 2010. 08. 11, 实施例 1.

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

CN 1681849 A, 2005. 10. 12, 实施例.

11247

审查员 胡清慧

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C08L 101/14 (2006. 01)

C08K 5/42 (2006. 01)

C08K 3/30 (2006. 01)

C08F 220/06 (2006. 01)

C08J 5/00 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

C08J 9/00 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书13页

(54) 发明名称

改进颜色稳定性的吸水性聚合物结构体

(57) 摘要

本发明涉及生产吸水性聚合物的方法, 包括以下步骤: i) 提供含有可聚合含酸基团单烯属不饱和单体或其盐、任选能和单体聚合的单烯属不饱和单体和任选一种交联剂的含水单体溶液, ii) 自由基聚合, iii) 任选粉碎, iv) 干燥, v) 任选研磨、筛分和 vi) 表面后交联, 其中含有磺氧化物、磺氧化物盐或磺氧化物、磺氧化物盐的混合物的还原剂被加入到步骤 iv) 后或 v) 后或 vi) 后或步骤 ii) 之前或之中或步骤 ii) 后或步骤 iii) 后的产物中。本发明还涉及由该方法得到的吸水性聚合物结构体, 吸水性聚合物结构体, 复合物, 生产复合物的方法, 通过该方法得到的复合物, 化学制品, 以及吸水性聚合物结构体的应用。

1. 一种生产吸水性聚合物结构体的方法,包含以下步骤:

i) 提供含水单体溶液,其含有

- 可聚合的、含酸基团的单烯属不饱和单体 (α 1) 或其盐,

ii) 自由基聚合含水单体溶液以产生聚合物凝胶,

iii) 任选地粉碎聚合物凝胶,

iv) 干燥任选粉碎的聚合物凝胶以获得吸水性聚合物结构体,

v) 任选地研磨、筛分吸水性聚合物结构体,和

vi) 表面后交联任选研磨、筛分后的吸水性聚合物结构体,

其中

含有磺氧化物或磺氧化物盐的还原剂被加入到

I) 实施步骤 iv) 后的吸水性聚合物结构体,或

II) 实施步骤 v) 后的吸水性聚合物结构体,

其中还原剂含有基于还原剂总重量少于 10 重量%的非磺氧化物的含硫化合物。

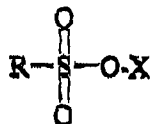
2. 根据权利要求 1 的方法,其中还原剂在实施步骤 iv) 后或实施步骤 v) 后但是在实施步骤 vi) 前被加入。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中还原剂含有基于还原剂总重量少于 10 重量%的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐或亚磺氧化物。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中三种表面交联剂和还原剂在实施步骤 v) 后但是在实施步骤 vi) 前被加入。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中碳酸亚乙酯、乳酸铝、硫酸铝和 2-羟基-磺基乙酸二钠盐在实施步骤 v) 后但是在实施步骤 vi) 前被加入。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中磺氧化物或磺氧化物盐具有结构 I



结构式 I

其中, X 为氢原子,铵阳离子或碱金属阳离子, R 为

- 饱和的或不饱和的,脂肪族或芳香族的 C_1 - C_{20} - 烃基团,

- YOC-R^1 - 结构的基团,其中 Y 为氢原子,铵阳离子或一价金属阳离子且 R^1 为 C_1 - C_7 - 亚烷基基团,

- ZOC-R^2 - 结构的基团,其中 Z 为氢原子,铵阳离子或一价金属阳离子且 R^2 为在至少一个碳原子上带有羟基的 C_1 - C_7 - 亚烷基基团,

- $\text{R}'\text{R}''\text{N-R}^3$ - 结构的基团,其中 R^3 为 C_1 - C_9 - 亚烷基基团且基团 R' 和 R'' 可以为氢原子, C_1 - C_5 - 烷基基团或 $\text{R}'\text{R}''\text{-CO-}$ 结构的基团,其中 $\text{R}'\text{R}''$ 为饱和的或不饱和的 C_1 - C_5 - 烃,或

- $\text{R}^4\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_n\text{-O-R}^5$ - 结构的基团或 $\text{R}^4\text{-[OCH}_2\text{CHCH}_3\text{]}_n\text{-O-R}^5$ - 结构的基团,其中 R^4 为 C_1 - C_{10} - 烷基基团或 C_1 - C_9 - 酰基基团, n 为 2-50 的整数且 R^5 为 C_1 - C_9 - 亚烷基基团。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中磺氧化物或磺氧化物盐选自乙烯基磺酸,烯丙基磺酸,乙烯基甲苯磺酸,苯乙烯磺酸,丙烯酸磺基乙酯,甲基丙烯酸磺基乙酯,丙烯酸磺基丙

酯, 甲基丙烯酸磺基丙酯, 2- 乙烯基 -4- 乙基苯磺酸, 2- 烯丙基苯磺酸, 1- 苯基乙烯磺酸, 2- 羟基 -3- 甲基丙烯酰氧基丙基磺酸, 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙烷磺酸, 对甲苯磺酸, 2- 羟基 -2- 磺基乙酸, 上述化合物的盐或至少两种上述化合物的混合物组成的组。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中磺酸化物盐为 2- 羟基 -2- 磺基乙酸的二钠盐。

9. 根据权利要求 1 或 6 的方法, 其中以基于吸水性聚合物结构体的固体含量 0.001-10 重量%的量使用还原剂。

10. 根据权利要求 1 或 6 的方法, 其中以含有还原剂和溶剂的流体形式加入还原剂。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中溶剂为水。

12. 根据前述权利要求之一的方法得到的吸水性聚合物结构体。

13. 吸水性聚合物结构体, 其表面已和基于吸水性聚合物结构体的固体含量 0.001-10 重量%的含有磺酸化物或磺酸化物盐的还原剂接触。

14. 根据权利要求 13 的吸水性聚合物结构体, 其中还原剂包括基于还原剂总重量少于 10 重量%的非磺酸化物的含硫化合物。

15. 根据权利要求 13 的吸水性聚合物结构体, 其中还原剂包括基于还原剂总重量少于 10 重量%的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐或亚磺酸化物。

16. 根据权利要求 12-15 之一的吸水性聚合物结构体, 其具有至少一种以下的性质:

(β 1) 在吸水性聚合物结构体于 60°C 和相对湿度为 75% 下储存 20 天后, 根据本文所述的测试方法确定的白度指数, 为至少 7.5;

(β 2) 在约 50g / cm² (0.7psi) 的压力下根据 ERT442.2-02 确定的吸收性, 为至少 18g / g;

(β 3) 在根据本文所述的测试方法确定的 <26g / g 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值 (SCF= “盐水流动电导”), 为至少 $80 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$, (β 4) 在根据本文所述的测试方法确定的 >26g 到 <27g/g 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值, 为至少 $70 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,

(β 5) 在根据本文所述的测试方法确定的 >27 到 <28g/g 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值, 为至少 $60 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,

(β 6) 在根据本文所述的测试方法确定的 >28 到 <29g / g 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值, 为至少 $45 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,

(β 7) 在根据本文所述的测试方法确定的 ≥ 29 到 <30g / g 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值, 为至少 $30 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,

(β 8) 在根据本文所述的测试方法确定的 >30 到 <31g / g 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值, 为至少 $20 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$

(β 9) 在根据本文所述的测试方法确定的 >31g/g 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值, 为至少 $10 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

17. 根据权利要求 12 或 13 的吸水性聚合物结构体, 其含有基于吸水性聚合物结构体的固体含量 10-100,000ppm 的非聚合磺酸化物, 磺酸化物的非聚合盐或非聚合磺酸化物和磺酸化物的非聚合盐的混合物, 以及基于吸水性聚合物结构体的固体含量少于 1,000ppm 的非聚合亚硫酸盐、非聚合亚硫酸氢盐或非聚合亚磺酸化物。

18. 根据权利要求 12-17 之一的吸水性聚合物结构体的用途, 用于泡沫, 成形物品, 纤

维,箔,膜,缆,密封材料,液体吸收卫生制品,植物和真菌生长调节剂的载体,包装材料,土壤添加剂,用于活性化合物的控制释放中,或建筑材料中。

改进颜色稳定性的吸水性聚合物结构体

[0001] 本发明涉及一种生产吸水性聚合物结构体的方法。本发明也涉及通过这种方法得到的吸水性聚合物结构体,吸水性聚合物结构体,复合物,生产复合物的方法,通过这种方法得到的复合物,化学产品,例如泡沫,成型制品,纤维,箔,膜,线缆,密封材料,液体吸收卫生制品,植物和真菌生长调节剂的载体,包装材料,土壤添加剂或建筑材料,以及吸水性聚合物结构体的应用。

[0002] 超吸收剂是水不溶的,交联的聚合物,其通过膨胀和形成水凝胶能够吸收大量的水,含水液体,特别是体液,优选尿液和血液,并能在压力下保留这些。超吸收剂优选吸收至少 100 倍它们自身重量的水。对超吸收剂的进一步详情在“现代超吸收性聚合物技术”, F. L. Buchholz, A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998”中公开。由于这些特征性质,这些吸水性聚合物主要结合于卫生制品中,如,举例来说,婴儿尿布,失禁产品或卫生巾。

[0003] 目前市购的超吸收剂是基本上交联的聚丙烯酸或交联的淀粉-丙烯酸接枝聚合物,其中一些羧基用氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液中和。这些能通过将单体丙烯酸或其盐在合适的交联剂的存在下进行自由基聚合得到。在此,各种聚合方法能够被使用,如,举例来说,溶液聚合,乳液聚合或悬浮聚合。最后,经由这些不同的方法得到具有 150-850 μm 颗粒直径的吸水性聚合物,并且结合入卫生制品中。

[0004] 然而,这些超吸收剂在相对长的储存中倾向于变色。另外,随着储存时间,温度和环境湿度的增加,它们的纯净,鲜明的白色变色至淡黄褐色的倾向进一步加速。显然,在温和的气候下如在美国和欧洲,超吸收剂的变色速度很慢以至于在肉眼能够观察到颜色变化之前该超吸收剂或含超吸收剂的产品已经被用完。但是,在热带和亚热带气候区,如在南美洲和东南亚,超吸收剂的变色速度非常快以至于在超吸收剂和含该超吸收剂的制品在被使用前已经发生颜色变化。

[0005] 引发剂,如,举例来说,抗坏血酸和过二硫酸钠,以及为了防止自聚而通常在丙烯酸中采用的含有的抑制剂,如,举例来说,对二苯酚的一甲醚 (MEHQ),其在自由基聚合中被采用并残留在聚合物中,是超吸收剂的变色的主要原因。

[0006] 为了改进超吸收剂的颜色稳定性,WO-A-2004-084962 因此希望加入一种亚磺酸化物或亚磺酸化物盐的单体溶液代替传统的包含过硫酸盐的引发剂体系。具体地,在 WO-A-2004-084962 中从 Brüggemann Chemical, Heilbronn, Germany 购得的产品 **BRUGGOLITE**[®] FF6 和 **BRUGGOLITE**[®] FF7 作为引发剂系统被加入单体溶液中,产品 **BRUGGOLITE**[®] FF6 为 2-羟基-2-亚磺酸基乙酸二钠盐,亚硫酸钠和 2-羟基-2-磺酸基乙酸二钠盐的混合物,而 **BRUGGOLITE**[®] FF7 含有纯 2-羟基-2-亚磺酸基乙酸。

[0007] 然而,在 WO-A-2004/084962 中公开的用于改进颜色稳定性的方法存在缺点,即在此作为引发剂体系采用的亚磺酸化物,或亚磺酸化物、磺酸化物 and 亚硫酸盐的混合物,与传统采用的过氧化物相比在一定条件下是自由基聚合的弱引发剂。因此改进颜色稳定性也损害了聚合反应,并且从而也损害了在该聚合反应中得到的聚合物的吸收性。

[0008] 本发明基于克服出现于现有技术的缺点的目的。

[0009] 特别地,本发明基于提供一种用于生产改进颜色稳定性的吸水性聚合物结构体方法的目的,通过该方法得到的聚合物也以优良的气味稳定性为特征。

[0010] 本发明也基于提供一种生产改进颜色稳定性的吸水性聚合物结构体方法的目的,其中能够依靠具有已经完全证实优点的惯用引发剂系统。

[0011] 本发明进一步基于提供一种改进颜色稳定性的吸水性聚合物结构体,虽然它们改进了颜色稳定性,但它们的吸收性仍不低于现有技术已知的聚合物。

[0012] 本发明进一步基于提供一种组合物的目的,例如一种卫生制品,其具有良好的气味稳定性以及进一步良好的使用性能的同时,也具有和现有技术中已知的卫生物品相比改进的颜色稳定性。

[0013] 通过生产吸水性聚合物结构体的方法对实现上述目的作出贡献,包括以下步骤:

[0014] i) 提供含水单体溶液,其含有

[0015] - 可聚合的、含酸基团的单烯属不饱和单体 (α 1) 或其盐或可聚合的、含有质子化的或季铵化的氮的单烯属不饱和单体,或这些单体的混合物,特别优选可聚合的、含酸基团的单烯属不饱和单体,最优选丙烯酸,

[0016] - 任选能够和单体 (α 1) 聚合的单烯属不饱和单体 (α 2),和

[0017] - 任选一种交联剂 (α 3),

[0018] ii) 自由基聚合含水单体溶液以产生聚合物凝胶,

[0019] iii) 任选地粉碎聚合物凝胶,

[0020] iv) 干燥任选粉碎的聚合物凝胶以获得吸水性聚合物结构体,

[0021] v) 任选地研磨、筛分吸水性聚合物结构体和

[0022] vi) 表面后交联任选的研磨、筛分后的吸水性聚合物结构体,

[0023] 其中,含有磺酸化物 (sulphonate)、磺酸化物盐 (salt of sulphonate) 或磺酸化物 and 磺酸化物盐的混合物的还原剂被加入到

[0024] I) 实施步骤 iv) 后的吸水性聚合物结构体,

[0025] II) 实施步骤 v) 后的吸水性聚合物结构体,

[0026] III) 实施步骤 vi) 后的吸水性聚合物结构体,

[0027] IV) 实施步骤 ii) 之前或之中的含水单体溶液,

[0028] V) 实施步骤 ii) 后的聚合物凝胶,或

[0029] VI) 实施步骤 iii) 后的任选粉碎的聚合物凝胶,

[0030] 但是特别优选加入到实施步骤 iv) 后或实施步骤 v) 后,但是实施步骤 vi) 前的吸水性聚合物结构体。

[0031] 根据本发明的聚合物结构体优选纤维,泡沫或颗粒,优选纤维和颗粒,特别优选颗粒。

[0032] 根据本发明优选的聚合物纤维具有的直径,使得其能够被结合入织物或作为织物的纱线,也可直接用于织物。根据本发明,聚合物纤维优选具有 1-500mm 的长度,优选 2-500mm 和特别优选 5-100mm 的长度,以及 1-200 丹尼尔的直径,优选 3-100 丹尼尔和特别优选 5-60 丹尼尔的直径。

[0033] 根据本发明优选的聚合物颗粒具有的尺寸,使其具有根据 ERT420. 2-02 为

10-3000 μm 的平均粒度, 优选 20-2000 μm 和特别优选 150-850 μm 的平均粒度。在此, 特别优选 300-600 μm 粒度的聚合物颗粒具有至少 30 重量%的比例, 特别优选至少 40 重量%和更优选至少 50 重量%比例, 基于后交联的吸水性聚合物颗粒的总重量。

[0034] 根据本发明方法的一个优选的实施方案, 聚合物颗粒具有的直径, 使其具有根据 ERT420. 2-02 为 150-710 μm 的平均粒度, 特别优选 150-600 μm 的平均粒度。

[0035] 根据本发明方法的步骤 i) 中, 首先提供含水单体溶液。

[0036] 含酸基团的单烯属不饱和单体 ($\alpha 1$) 可以被部分或全部, 优选部分被中和。优选地, 含酸基团的单烯属不饱和单体被中和到至少 25mol%, 特别优选至少 50mol% 和更优选 50-80mol% 的程度。关于这一点参考 DE195 29348 A1, 其公开的内容在此引入作为参考。中和也能够聚合后部分或完全地进行。进一步地, 中和能够用碱金属氢氧化物, 碱土金属氢氧化物, 氨和碳酸盐以及碳酸氢盐来进行。另外, 和酸形成水溶性盐的任何其他碱是能够想到的。与各种碱混合中和也是能够想到的。优选用氨和碱金属氢氧化物中和, 特别优选用氢氧化钠和氨。

[0037] 更多地, 在根据本发明的方法得到的吸水性聚合物结构体中游离酸基团占主导地位, 因此该聚合物结构体具有在酸性范围内的 pH 值。该酸性吸水性聚合物结构体能够被具有游离碱基团、优选和该酸性聚合物结构体相比是碱性的氨基的聚合物结构体至少部分地中和。这些聚合物结构体被在文献中被称为“混合床离子交换吸收性聚合物”(MBIEA 聚合物) 并在 W099/34843A1 中特别公开。W099/34843A1 的公开内容在此引入作为参考, 因此成为本文公开内容的一部分。通常, MBIEA 聚合物为一种组合物, 其一方面含有能够交换阴离子的碱性聚合物结构体, 和另一方面含有和碱性聚合物结构体相比为酸性且能够交换阳离子的聚合物结构。该碱性聚合物结构体具有碱性基团并且通常通过带有碱性基团的单体或能够转变成碱性基团的基团的单体 ($\alpha 1$) 聚合得到。这些单体尤其是含有伯, 仲或叔胺或相应的磷或至少两种上述官能团的那些。该组单体包括, 特别地, 亚乙基胺, 烯丙胺, 二烯丙基胺, 4-氨基丁烯, alkyloxycycline, 乙基甲酰胺, 5-氨基戊烯, 碳二亚胺, formaladine, 三聚氰胺等, 以及仲胺或叔胺衍生物。

[0038] 优选的含酸基团的单烯属不饱和单体 ($\alpha 1$) 优选这些化合物, 其在 W02004/037903 A2 中作为含酸基团的烯属不饱和单体 ($\alpha 1$) 被提及, W02004/037903 A2 在此作引入作为参考由此成为本公开的一部分。特别优选含酸基团的单烯属不饱和单体 ($\alpha 1$) 为丙烯酸和甲基丙烯酸, 最优选为丙烯酸。

[0039] 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺或乙烯胺能被用作可以和单体 ($\alpha 1$) 共聚的单烯属不饱和单体 ($\alpha 2$)。

[0040] 除了丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺, 优选的(甲基)丙烯酰胺类为烷基取代的(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酰胺的氨基烷基取代衍生物, 如 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺, N, N-二甲氨基(甲基)丙烯酰胺, 二甲基(甲基)丙烯酰胺或二乙基(甲基)丙烯酰胺。乙基酰胺可以为, 例如, N-乙基酰胺, N-乙基甲酰胺, N-乙基乙酰胺, N-乙基-N-甲基乙酰胺, N-乙基-N-甲基甲酰胺和乙基吡咯烷酮。这些单体中, 特别优选的是丙烯酰胺。

[0041] 水溶性单体能够被进一步用作可以和单体 ($\alpha 1$) 共聚的单烯属不饱和单体 ($\alpha 2$)。关于这一点, 特别优选的是烷氧聚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯, 如甲氧基聚乙二醇

(甲基)丙烯酸酯。

[0042] 水可分散的单体被用作可以和单体 (α 1) 共聚的单烯属不饱和单体 (α 2) 是能够被进一步想到的。优选的水可分散的单体为丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,如甲基(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸丙酯或(甲基)丙烯酸丁酯。

[0043] 可以和单体 (α 1) 共聚的单烯属不饱和单体 (α 2) 也包括甲基聚乙二醇烯丙基醚,醋酸乙烯酯,苯乙烯和异丁烯。

[0044] 在 WO 2004/037903 A2 中作为交联剂 (α 3) 提到的这些化合物优选地用作交联剂 (α 3)。在这些交联剂中,特别优选的是水溶性交联剂。在本文中,最优选 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,和用每 mol 丙烯酸加 9mol 环氧乙烷制备的烯丙基九乙二醇丙烯酸酯。

[0045] 除了单体 (α 1) 和任选的 (α 2) 以及任选的交联剂 (α 3),单体溶液还能够包括水溶性聚合物 (α 4)。优选的水溶性聚合物 (α 4) 包括部分地或完全地皂化了的聚乙烯醇,聚乙烯基吡咯烷酮,淀粉或淀粉衍生物,聚乙二醇或聚丙烯酸。这些聚合物的分子量并不重要,只要它们是水溶性的。优选的水溶性聚合物 (α 4) 为淀粉或淀粉衍生物或聚乙烯醇。该水溶性聚合物 (α 4),优选合成的,如,聚乙烯醇,不仅作为被聚合单体的接枝基础使用。将这些水溶性聚合物和聚合物凝胶或仅在聚合之后已经干燥的吸水性聚合物凝胶混合也是能想到的。

[0046] 单体溶液还能够进一步包含助剂 (α 5),这些助剂包括,特别地,聚合反应所必须的引发剂,络合剂,如,举例来说,EDTA,特别还包括热塑性聚合物或含有热塑性聚合物的分散体。

[0047] 单体溶液的溶剂可以为水,有机溶剂或水和有机溶剂的混合物,溶剂的选择也特别的依赖于聚合的特征和方法。

[0048] 在单体溶液中的单体 (α 1) 和 (α 2) 以及交联剂 (α 3) 和水溶性聚合物 (α 4) 和助剂 (α 5) 的相对含量特别优选,使得由步骤 iv) 得到的水溶性聚合物结构在干燥后基于

[0049] - 单体 (α 1),20-99.999 重量%,优选 55-98.99 重量%和特别优选 70-98.79 重量%

[0050] - 单体 (α 2),0-80 重量%,优选 0-44.99 重量%和特别优选 0.1-44.89 重量%,

[0051] - 交联剂 (α 3),0-5 重量%,优选 0.001-3 重量%和特别优选 0.01-2.5 重量%,

[0052] - 水溶性聚合物 (α 4),0-30 重量%,优选 0-5 重量%和特别优选 0.1-5 重量%,

[0053] - 助剂 (α 5),0-20 重量%,优选 0-10 重量%的程度和特别优选基于 0.1-8 重量%,

[0054] - 水 (α 6),0.5-25 重量%,优选 1-10 重量%和特别优选 3-7 重量%, (α 1) 到 (α 6) 的总重量为 100 重量%。

[0055] 浓度的最佳值特别对于单体溶液中的单体,交联剂和水溶性聚合物能够通过简单的预备实验或从现有技术,尤其是公开专利 US 4,286,082、DE2706135 A1、US 4,076,663、DE35 03 458 A1、DE 40 20 780 C1、DE 42 44548 A1、DE 43 33 056 A1 和 DE 44 18 818 A1 决定。

[0056] 根据本发明的方法的步骤 ii),在步骤 i) 中将获得的含水单体溶液进行自由基聚合来获得聚合物凝胶,基本上所有本领域技术人员已知的聚合方法都是可行的。关于这一

点被提及的是例如,本体聚合,其优选在捏合反应器如挤出机中进行,溶液聚合,喷雾聚合,反相乳液聚合和反相悬浮聚合。

[0057] 溶液聚合优选在水作为溶剂下进行。溶液聚合可以连续或不连续的进行。关于反应条件的多种变化可能性,如温度,引发剂和反应溶液的特征和含量可以参见现有技术。典型的方法在如下专利说明书中表述:US4,286,082, DE2706135 A1, US4,076,663, DE 35 03 458 A1, DE 40 20 780C1, DE 42 44 548 A1, DE 43 33 056 A1 和 DE 44 18 818 A1。在此引入公开作为参考并由此成为本公开内容的一部分。

[0058] 聚合反应通常通过引发剂引发。能够被用于引发聚合的引发剂为所有的在聚合条件下形成自由基并通常被用于超吸收剂的制备的引发剂。通过电子束作用于可聚合的水性混合物上引发聚合也是可能的。尽管如此,聚合也能在不存在上述类型的引发剂时,在光引发剂的存在下通过高能辐射的作用被引发。根据本发明聚合引发剂可以以溶解或分散的形式包含在单体溶液中。可用的引发剂为本领域技术人员已知的解离成自由基的所有化合物。这些包括,特别地,那些在 WO 2004/037903A2 中提及的可作为引发剂的引发剂。

[0059] 吸水性聚合物结构体的制备特别优选使用含有过氧化氢,过二硫酸钠和抗坏血酸的氧化还原系统。关于这一点特别优选基于单体溶液总重量的多于 300ppm 的过硫酸盐,特别多于 300ppm 的过二硫酸钠,加入到单体溶液中。

[0060] 反相悬浮和乳液聚合也能在根据本发明的方法中使用。根据这些方法,一种含水的,部分被中和的单体 (α 1) 和 (α 2) 的溶液,任选含有水溶性聚合物 (α 4) 和助剂 (α 5),在保护性胶体和 / 或乳化剂的帮助下被分散于疏水有机溶剂中然后通过自由基引发剂开始聚合。交联剂 (α 3) 或者被溶于单体溶液中并和其一起计量加入,或被单独随意地添加,任选在聚合过程中。作为接枝基础的水溶性聚合物 (α 4) 的添加任选地通过单体溶液或通过直接在开始时引入到油相进行。水随后从混合物中共沸移除并且聚合物被滤出。

[0061] 在溶液聚合和在反相悬浮和乳液聚合的情况下,交联反应都能通过聚合将多官能交联剂 (α 3) 溶于单体溶液和 / 或通过合适的交联剂和聚合物的官能团在聚合步骤中的反应进一步进行。该方法在,例如,公开文本 US4,340,706, DE3713601A1, DE 28 40 010 A1 和 WO 96/05234A1 中被详述,其相应公开的内容在此引入作为参考。

[0062] 在根据本发明方法的步骤 iii) 中,步骤 ii) 中得到的聚合物凝胶任选地被粉碎,特别是如果该聚合反应通过溶液聚合的方法进行,该粉碎将被实施。该粉碎能够通过本领域技术人员已知的粉碎装置实施,如,举例来说,粉碎机。

[0063] 在根据本发明方法的步骤 iv) 中,任选地先前粉碎的聚合物凝胶被干燥。聚合物凝胶的干燥优选在合适的干燥机或烘箱中进行。旋转管式炉,流化床干燥器,板式干燥机,浆式干燥机或红外干燥机可以以实例的方式被提及。此外,根据本发明优选在步骤 iv) 中聚合物凝胶被干燥到水含量为 0.5-25 重量%,优选 1-10 重量%,干燥温度通常在 100-200°C。

[0064] 在根据本发明方法的步骤 v) 中,在步骤 iv) 中得到的吸水性聚合物结构体,尤其如果它们通过溶液聚合得到,可以被再研磨,并且被筛分到上述所需的粒度。该干燥的吸水性聚合物结构体的研磨优选在合适的机械粉碎装置,如,举例来说,球磨机中进行,同时筛分可以在如合适的筛孔宽度的筛网进行。

[0065] 在根据本发明方法的步骤 vi) 中,任选粉碎和筛分的吸水性聚合物结构体在表面

后交联。为了表面后交联,将步骤 vi) 或 v) 中的干燥的和任选粉碎及筛分的吸水性聚合物结构体,步骤 ii) 或 iii) 中的还未干燥但优选已经被粉碎的聚合物凝胶,和优选的有机的化学表面后交联剂接触。在本文中,将后交联剂,尤其如果它在后交联条件下不是液态时,优选以含有后交联剂和溶剂的流体 F_1 的形式与吸水性聚合物结构体或聚合物凝胶接触。在本文中,采用的溶剂为,优选地,水,水可溶的有机溶剂,如,举例来说,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,水是最优选的溶剂。此外对于流体 F_1 ,优选含有基于流体 F_1 总重量的含量在 5-75 重量%的,特别优选 10-50 重量%和最优选 15-40 重量%的后交联剂。

[0066] 在根据本发明的方法中,优选通过流体 F_1 和聚合物结构体或聚合物凝胶的完全混合将吸水性聚合物结构体或任选粉碎的聚合物凝胶和含有后交联剂的流体 F_1 接触。

[0067] 用于流体 F_1 应用的合适的混合装置为,例如,Patterson Kelley 混合机,DRAIS 湍流混合机,**Lödige**混合机, Ruberg 混合机,螺旋混合机,板式混合机和流化床混合机以及连续操作立式混合机,聚合物结构体在其中通过旋转刀片以快频率的方式混合 (Schugi 混合机)。

[0068] 在根据本发明的方法中,在后交联中将聚合物结构体或聚合物凝胶优选地和至多 20 重量%,特别优选至多 15 重量%,更特别优选至多 10 重量%,非常特别优选至多 5 重量%的溶剂接触,优选水。

[0069] 在聚合物结构体优选球状颗粒形式的情况中,根据本发明进一步优选通过仅仅将聚合物结构体颗粒的外部区域而不是内部区域和后交联剂或流体 F_1 接触来进行接触。

[0070] 具有至少两个能够和聚合物结构体的官能团在缩合反应中 (在加成反应或在开环反应中) 反应的化合物 (= 缩合交联剂),优选地被理解为用于本发明方法中的后交联剂。那些已经在 W02004/037903A2 中作为 II 类交联剂的交联剂被提及的后交联剂被优选地作为根据本发明方法的后交联剂。

[0071] 在这些化合物中,特别优选的后交联剂为缩合交联剂,如,举例来说,二乙二醇,三乙二醇,聚乙二醇,甘油,聚丙三醇,丙二醇,二乙醇胺,三乙醇胺,聚环氧丙烷,环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物,失水山梨糖醇脂肪酸酯,聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯,三羟甲基丙烷,季戊四醇,聚乙烯醇,山梨醇,1,3-二氧戊环-2-酮 (碳酸乙二酯),4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮 (碳酸丙二酯),4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮,4,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮,4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮,4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮,1,3-二噁烷-2-酮,4-甲基-1,3-二噁烷-2-酮,4,6-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮和 1,3-二氧戊环-2-酮。

[0072] 在聚合物结构体或聚合物凝胶已经和后交联剂或和含有后交联剂的流体 F_1 接触后,其被加热到 50-300°C,优选 75-275°C 和最优选 150-250°C 的温度,使得优选地导致聚合物结构体的外部区域与内部区域相比有更高的交联 (= 后交联),并且,如果采用聚合物凝胶,它也同时被干燥。热处理的持续时间受限于由于热作用使得聚合物结构体性质的所需方面被破坏的风险。

[0073] 根据本发明的方法,含有磺酸化物,磺酸化物盐或磺酸化物,磺酸化物盐的混合物的还原剂被加入到

[0074] I) 实施步骤 iv) 后的吸水性聚合物结构体,

[0075] II) 实施步骤 v) 后的吸水性聚合物结构体,

[0076] III) 实施步骤 vi) 后的吸水性聚合物结构体,

[0077] IV) 实施步骤 ii) 之前或之中的含水单体溶液,

[0078] V) 实施步骤 ii) 后的聚合物凝胶或

[0079] VI) 实施步骤 iii) 后的任选粉碎的聚合物凝胶

[0080] 每个上述供选方案 I), II), III), IV) 和 VI) 代表了根据本发明方法的优选的实施方案,也可以将还原剂加入到几个不同的时间点。例如,根据供选方案 IV) 加入还原剂到单体溶液中和根据供选方案 II) 加入还原剂到干燥的,研磨和筛分的吸水性聚合物结构体中是能够想到的。

[0081] 然而,根据本发明方法的第一且特别优选的可变方案,还原剂在实施步骤 iv) 后或方法实施步骤 v) 后,但是在实施步骤 vi) 前被加入,将还原剂加入到含有后交联剂和溶剂的流体 F_1 中尤其被证明是有利的。但是,也能想到将还原剂在应用液体 F_1 之前或之中或之后,以一种含有还原剂和溶剂的单独的流体 F_2 的形式加入,溶剂例如为,水,水可溶的有机溶剂,如举例来说,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,水是流体 F_2 中的特别的溶剂。将两种化合物(还原剂和后交联剂)和吸水性聚合物结构体以这种方式接触后,根据本发明方法的步骤 vi) 的后交联通过加热由此方式得到的混合物到上述和表面后交联有关的温度范围来实施。

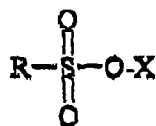
[0082] 根据本发明的方法的第二特别优选可变方案,将还原剂在实施步骤 vi) 后和吸水性聚合物结构体接触。对于此,可以将还原剂以,例如,上述流体 F_2 的形式和已经在表面后交联的吸水性聚合物结构体混合。

[0083] 关于被采用的还原剂,进一步优选这些含有少于10重量%,特别优选少于5重量%,甚至更优选少于1重量%的,每种情况都基于还原剂的总重量,非磺酸化物及磺酸化物盐的硫化合物,特别是少于10重量%,特别优选少于5重量%,甚至更优选少于1重量%的亚硫酸盐,亚硫酸氢盐,亚磺酸化物,特别是2-羟基-2-亚磺酸基乙酸,或盐,特别是钠盐,在这些硫化合物中,最优选亚硫酸钠和2-羟基-2-亚磺酸基乙酸的二钠盐。在根据本发明所述的方法中特别将少于1000ppm,特别优选少于500ppm和甚至更优选少于100ppm的,每种情况都基于吸水性聚合物结构体的固体含量,但是最优选完全不含有非磺酸化物及磺酸化物盐的含硫化合物用于处理实施步骤 ii) 后得到的聚合物凝胶,实施步骤 iii) 后得到的粉碎的聚合物凝胶,实施步骤 iv) 后得到的吸水性聚合物结构体,实施步骤 v) 后得到的吸水性聚合物结构体或实施步骤 vi) 后得到的吸水性聚合物结构体。优选地,还原剂采用包含每种情况基于还原剂的总重量,至少90重量%,特别优选到至少95%wt和最优选至少99重量%程度的磺酸化物,磺酸化物盐或磺酸化物及磺酸化物盐的混合物。

[0084] 用语“含有少于10重量%,特别优选少于5重量%,甚至更优选少于1重量%的亚硫酸盐,亚硫酸氢盐,亚磺酸化物或这些含硫化合物的盐”在本文中理解为亚硫酸盐,亚硫酸氢盐,亚磺酸化物或这些含硫化合物的盐的总含量少于10重量%,特别优选少于5重量%,甚至更优选少于1重量%。

[0085] 此外优选根据本发明对于还原剂中含有的磺酸化物或磺酸化物盐具有结构式 I,

[0086]



[0087] 结构式 I

[0088] 其中, X 为氢原子, 铵阳离子或碱金属阳离子以及 R 为

[0089] - 饱和的或不饱和的, 脂肪族或芳香族的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ - 烃基团, 特别优选饱和的或不饱和的, 脂肪族或芳香族的 $\text{C}_2\text{-C}_{15}$ - 烃基团和最优选饱和的或不饱和的, 脂肪族或芳香族的 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ - 烃基团,

[0090] - YOOCC-R^1 - 结构的基团, 其中 Y 为氢原子, 铵阳离子或一价金属阳离子, 优选碱金属阳离子, 且 R^1 为 $\text{C}_1\text{-C}_7$ - 亚烷基基团, 优选 $\text{C}_1\text{-C}_5$ - 亚烷基基团和最优选 $\text{C}_1\text{-C}_3$ - 亚烷基基团, 其中 YOOCC 官能团也可以任选的用 2-50 的环氧烷烃单元, 特别优选 4-20 的环氧烷烃单元, 特别优选环氧乙烷或环氧丙烷烷氧基化,

[0091] - ZOOCC-R^2 - 结构的基团, 其中 Z 为氢原子, 铵阳离子或一价金属阳离子, 优选碱金属阳离子, 且 R^2 为 $\text{C}_1\text{-C}_7$ - 亚烷基基团, 优选 $\text{C}_1\text{-C}_5$ - 亚烷基基团最优选 $\text{C}_1\text{-C}_3$ - 亚烷基基团, 其在至少一个碳原子上带有羟基, 其中 ZOOCC 官能团也可以任选的用 2-50 的环氧烷烃单元, 特别优选 4-20 的环氧烷烃单元, 特别优选用环氧乙烷或环氧丙烷烷氧基化,

[0092] - $\text{R}'\text{R}''\text{N-R}^3$ - 结构的基团, 其中 R^3 为 $\text{C}_1\text{-C}_9$ - 亚烷基基团, 优选 $\text{C}_2\text{-C}_8$ - 亚烷基基团和最优选 $\text{C}_3\text{-C}_7$ - 亚烷基基团, 且基团 R' 和 R'' 可以为氢原子, $\text{C}_1\text{-C}_5$ - 烷基基团或 $\text{R}'\text{R}''\text{-CO}$ - 结构的基团, 其中 $\text{R}'\text{R}''$ 为饱和的或不饱和的 $\text{C}_1\text{-C}_5$ - 烃, 或

[0093] - $\text{R}^4\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_n\text{-O-R}^5$ - 结构的基团或 $\text{R}^4\text{-[OCH}_2\text{CHCH}_3\text{]}_n\text{-O-R}^5$ 结构的基团, 其中 R^4 为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ - 烷基基团或 $\text{C}_1\text{-C}_9$ - 酰基基团, n 为 2-50 的整数, 特别优选 4-20, 且 R^5 为 $\text{C}_1\text{-C}_9$ - 亚烷基基团。

[0094] 根据本发明特别适合的磺酸化物的例子包括, 特别地, 乙烯基磺酸, 烯丙基磺酸, 乙烯基甲苯磺酸, 苯乙烯磺酸, 丙烯酸磺基乙酯, 甲基丙烯酸磺基乙酯, 丙烯酸磺基丙酯, 甲基丙烯酸磺基丙酯, 2- 乙烯基 -4- 乙基苯磺酸, 2- 烯丙基苯磺酸, 1- 苯基乙烯磺酸, 2- 羟基 -3- 甲基丙烯酰氧基丙基磺酸, 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙烷磺酸, 对甲苯磺酸, 2- 羟基 -2- 磺基乙酸, 上述化合物的相应的盐和上述化合物的至少两种的混合物。

[0095] 根据本发明特别优选使用 2- 羟基 -2- 磺基乙酸, 特别是 2- 羟基 -2- 磺基乙酸的二钠盐, 和使用含有至少 90 重量%, 甚至更优选至少 95% 和最优选至少 99 重量% 程度的 2- 羟基 -2- 磺基乙酸, 2- 羟基 -2- 磺基乙酸的二钠盐或 2- 羟基 -2- 磺基乙酸和 2- 羟基 -2- 磺基乙酸的二钠盐的还原剂。

[0096] 此外对于还原剂根据本发明优选采用含量为 0.001-10 重量%, 特别优选 0.005-5 重量% 和最优选 0.01-1 重量% 的, 每个情况均基于吸水性聚合物结构体的固体含量。

[0097] 除了通过在步骤 vi) 中实施表面后交联的方式对吸水性聚合物结构体表面改性, 吸水性聚合物结构体也能被进一步表面改性, 其原则上在表面改性之前、或之中或之后进行。

[0098] 在此提及的优选的改性措施是将聚合物结构体的外部区域和含有二价或高于二价的金属离子接触, 特别优选 Al^{3+} 离子, 在后交联之前, 或之中或之后 (也就是说在步骤 vi) 之前, 或之中或之后) 接触。在本文中优选将含有二价或高于二价的金属离子的化合物以

0.01-30 重量%，特别优选 0.1-20 重量%和更优选 0.3-5 重量%的量 and 吸水性聚合物结构体接触，每种情况均基于吸水性聚合物结构体的含量。

[0099] 优选这样地将吸水性聚合物结构体的外部区域和含有二价或高于二价的金属离子的化合物接触，即将吸水性聚合物结构体和化合物在干燥条件下混合，或通过将吸水性聚合物结构体和流体 F_3 接触，所述流体 F_3 含有溶剂，优选水，水易混合的有机溶剂，如，举例来说，甲醇或乙醇，或其至少两种的混合物，以及含有二价或高于二价金属离子的化合物，所述组分优选通过用液体 F_3 对吸水性聚合物结构体喷雾而接触和混合。

[0100] 盐，特别优选二价或高于二价的金属离子的水溶性盐，特别地，碱土金属离子的盐，如，举例来说，钙盐或镁盐，铝盐，铬盐，铜盐，铁盐或锌盐或这些阳离子混合盐，尤其可以含有二价或高于二价金属离子的化合物，特别优选的是铝盐。

[0101] 优选地，在本文中，流体 F_3 中以 0.1-50 重量%，特别优选 1-30 重量%的含量包含二价或高于二价金属离子的化合物，不考虑结晶水，每种情况基于流体 F_3 的总重量。进一步地，每种情况基于聚合物结构的重量，将流体 F_3 优选以含量 0.01-15 重量%，特别优选 0.05-6 重量%和吸水性聚合物结构体接触。

[0102] 特别优选的含有二价或高于二价的金属离子的化合物为含有 Al^{3+} 离子的化合物，其为 $AlCl_3 \times 6H_2O$ 、 $NaAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ 、 $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ 、 $Al_2(SO_4)_3 \times 14-18H_2O$ 或乳酸铝，特别优选的是乳酸铝和硫酸铝和硫酸铝水合物。这些铝化合物的混合物，特别是乳酸铝和硫酸铝的混合物也可被采用。此外优选的含有二价或高于二价金属离子的化合物为，特别地，含有碱金属阳离子的盐，特别优选 Na^+ ，和去质子有机酸，特别优选乳酸阴离子，和上述含有二价或高于二价的金属离子的化合物的混合物，特别优选的是乳酸钠和硫酸铝的混合物，以及乳酸钠和乳酸铝的混合物。

[0103] 根据本发明方法的一个特别的实施方案，吸水性聚合物结构体的表面改性用在进行步骤 vi) 之前含有二价或高于二价的金属离子的化合物通过将经由实施步骤 iv) 后或实施步骤 v) 后得到的吸水性聚合物结构体与含有后交联剂，还原剂以及含有二价或高于二价的金属离子的化合物的流体接触，并且加热混合物到提及的和表面后交联相关的温度来进行。

[0104] 在这一点上可能提及的进一步表面改性的方式，除了表面后交联和用含有二价或高于二价的金属离子的化合物处理之外，也可以是将吸水性聚合物结构体和无机颗粒接触，例如和细微分散二氧化硅，其优选地用于水悬浮，或和硅胶接触。此外，和所谓的“抗结块”剂，用流动助剂，如，举例来说，聚乙烯醇，用热塑性聚合物，举例来说，像在 DE-A-103 34 286 所述的，或者用气味吸附剂，举例来说，像环糊精或沸石，涂覆吸水性聚合物结构体，也是能够想到的。

[0105] 通过根据本发明上述的方法得到的吸水性聚合物结构体也能对达到上述目的作出贡献。在本文中，对于根据本发明的吸水性聚合物结构体特别优选包含至少 50 重量%，优选至少 70 重量%和更优选至少 90%程度的带有羧基的单体，每种情况均基于吸水性聚合物结构体的重量。根据本发明进一步优选根据本发明的吸水性聚合物结构体至少 50 重量%，优选至少 70 重量%是基于聚合的丙烯酸，每种情况均基于吸水性的重量，该丙烯酸至少 20mol%，特别优选至少 50mol%和更优选 60-85mol%的程度被中和。

[0106] 此外也能这样地对达到上述目的做出贡献，即通过这样的吸水性聚合物结构体，

其含有 10–100, 100ppm, 特别优选 50–50, 000ppm, 最优选 100–10, 000ppm, 在每种情况下基于吸水性聚合物结构体的固体含量, 的非聚合磺酸化物, 磺酸化物的非聚合盐, 或非聚合磺酸化物 and 磺酸化物的非聚合盐的混合物, 以及少于 1, 000ppm, 特别优选少于 500ppm, 甚至更优选少于 100ppm, 在每种情况下基于基于吸水性聚合物结构体的固体含量, 的非聚合亚硫酸盐, 非聚合亚硫酸氢盐, 非聚合亚磺酸化物或这些化合物的非聚合盐。吸水性聚合物结构体最优选不含有可检测的量的非聚合亚硫酸氢盐, 非聚合亚磺酸化物或这些化合物的非聚合物盐, 在此用于“含有少于 1, 000ppm 的非聚合亚硫酸盐、非聚合亚硫酸氢盐、非聚合亚磺酸化物或这些化合物的非聚合物盐”理解为亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、亚磺酸化物 (sulphinate) 或含硫化合物的盐的总含量为少于 1, 000ppm, 特别优选少于 500ppm, 甚至更优选少于 100ppm。

[0107] 通过吸水性聚合物结构体对达到上述目的做出进一步的贡献, 将其表面与基于吸水性聚合物结构体固体含量, 0. 001–10 重量%, 特别优选和 0. 001–5 重量% 和最优选 0. 01–1 重量% 的含有磺酸化物、磺酸化物盐或磺酸化物、磺酸化物盐的混合物的还原剂接触。

[0108] 关于这一点, 对于还原剂特别优选, 含有少于 10 重量%, 特别优选少于 5 重量%, 甚至更优选少于 1 重量%, 每种情况均基于还原剂总重量的非磺酸化物和磺酸化物盐的含硫化合物, 尤其少于 10 重量%, 特别优选少于 5 重量%, 甚至更优选少于 1 重量% 的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、亚磺酸化物或这些含硫化合物的盐。

[0109] 根据本发明和吸水性聚合物结构体有关的优选的磺酸化物或磺酸化物的盐是那些和根据本发明的方法有关的已在上提及的作为优选的磺酸化物和磺酸化物的盐的化合物, 最优选的是 2- 羟基 -2- 磺基乙酸的二钠盐。

[0110] 根据本发明的吸水性聚合物结构体或通过根据本发明的方法得到的吸水性聚合物结构体的优选的实施方案, 其具有至少一个以下的性质:

[0111] (β 1) 当吸水性聚合物结构体在 60°C 和相对湿度为 75% 下储存 20 天后, 根据本文所述的测试方法确定的白度指数 (whiteness index), 为至少 7. 5, 特别优选至少 8. 0, 甚至更优选至少 8. 5, 最优选至少 9. 0;

[0112] (β 2) 在约 50g/cm² (0. 7psi) 的压力下根据 ERT442. 2-02 确定的吸收性, 为至少 18g/g, 特别优选至少 20g/g 和最优选至少 22g/g;

[0113] (β 3) 在根据本文所述的测试方法确定的 <26g/g 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值 (SFC = “盐水流动电导”) 为至少 $80 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$, 优选至少 $100 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 和特别优选至少 $120 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$;

[0114] (β 4) 在根据本文所述的测试方法确定的 ≥ 26 到 <27g/g 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值为至少 $70 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$, 优选至少 $90 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 和特别优选至少 $110 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$;

[0115] (β 5) 在根据本文所述的测试方法确定的 ≥ 27 到 <28g/g 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值为至少 $60 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$, 优选至少 $80 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 和特别优选至少 $100 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$;

[0116] (β 6) 在根据本文所述的测试方法确定的 ≥ 28 到 <29g/g 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值为至少 $45 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$, 优选至少 $65 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 和特

别优选至少 $85 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$;

[0117] (β 7) 在根据本文所述的测试方法确定的 ≥ 29 到 $<30 \text{g/g}$ 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值为至少 $30 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$, 优选至少 $50 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 和特别优选至少 $70 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$;

[0118] (β 8) 在根据本文所述的测试方法确定的 ≥ 30 到 $<31 \text{g/g}$ 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值为至少 $20 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$, 优选至少 $40 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 和特别优选至少 $60 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$;

[0119] (β 9) 在根据在此表述的测试方法确定的 ≥ 31 的 TB 值下, 根据本文所述的测试方法确定的 SFC 值为至少 $10 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$, 优选至少 $20 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 和特别优选至少 $30 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0120] 此外根据本发明的方法获得的吸水性聚合物结构体的实施方案优选具有上述性质 (β 1)–(β 9) 的任何可以想到的组合。优选下列性质组合的实施方案: (β 1)、(β 1) (β 2)、(β 1) (β 3)、(β 1) (β 4)、(β 1) (β 5)、(β 1) (β 6)、(β 1) (β 7)、(β 1) (β 8)、(β 1) (β 9) 和 (β 1) (β 2) (β 3) (β 4) (β 5) (β 6) (β 7) (β 8) (β 9)。

[0121] 在本文中, 对于根据本发明的吸水性聚合物结构体, 优选具有和通过根据本发明的方法获得的吸水性聚合物结构体相同的性质。根据本发明也优选那些已经对于根据本发明的方法及根据本发明的吸水性聚合物结构体作为根据本发明的特征的下限而说明并不具有上限的值, 为该下限值 20 倍, 优选 10 倍和特别最优选 5 倍。

[0122] 通过包含根据本发明的吸水性聚合物结构体或经由根据本发明的方法得到的吸水性聚合物与底物的复合物对达到上述目的作出进一步贡献。在本文中优选于根据本发明的聚合物和底物相互牢固地结合。优选的底物为聚合物膜, 如, 举例来说, 聚乙烯, 聚丙烯或聚酰胺的膜, 金属, 无纺布, 绒毛, 棉纸, 纺织物, 天然或合成纤维, 或其他泡沫材料。此外根据本发明优选复合物还有至少一个区域, 其以 15%–100 重量%, 优选约 30–100 重量%, 特别优选从 50–99.99 重量%, 进一步优选从 60–99.99 重量% 以及更优选从 70–99.99 重量% 的量含有根据本发明的吸水性聚合物结构体, 每种情况基于复合物相关区域的总重量, 该区域优选地具有至少 0.01cm^3 的大小, 优选至少 0.1cm^3 和特别优选至少 0.5cm^3 。

[0123] 在根据本发明的复合物的一个特别优选的实施方案中, 此为片状复合物如在 W002/056812A1 中作为“吸收剂材料”表述的。W002/056812A1 公开的内容, 特别涉及到复合物的精确结构, 其组分的每单位面积重量和其厚度的内容, 在此引入作为参考并代表本发明的一部分公开内容。

[0124] 通过生产复合物的方法对达到上述目的作出进一步的贡献, 其中将根据本发明的吸水性聚合物结构体或通过根据本发明的方法得到的吸水性聚合物结构体与底物以及任选的一种添加剂相互接触, 底物优选采用已经在上文提及的和根据本发明的复合物有关的那些底物。

[0125] 通过经由上述方法得到的复合物也能对达到上述目的做出贡献, 该复合物优选地具有与根据本发明的上述复合物相同的性质。

[0126] 通过含有根据本发明的聚合物结构体或根据本发明的复合物的化学制品对达到上述目的作出进一步的贡献。优选的化学制品为, 特别地, 泡沫材料, 成型制品, 纤维, 箔、膜, 线缆, 密封材料, 液体吸收卫生制品, 特别的尿布和卫生巾, 植物和真菌生长调节剂或植

物保护活性化合物的载体,建筑材料用添加剂,包装材料或土壤添加剂。

[0127] 根据本发明的聚合物结构体或根据本发明的复合物在化学制品中,优选的在上述化学制品中,特别的在卫生制品中,如尿布和卫生巾中的应用,以及超吸收颗粒作为植物和真菌生长调节剂或植物保护活性化合物的载体的应用,同样对达到上述目的作出了贡献。在作为植物和真菌生长调节剂或植物保护活性化合物的载体的应用中,优选植物和真菌生长调节剂或植物保护活性化合物能够通过载体控制在一段时间中被释放。

[0128] 现在通过附图、测试方法和非限定性实施例更具体地说明本发明。

[0129] 测试方法

[0130] SFC 值和 TB 值的确定

[0131] SFC 值和 TB 值根据在 DE-A-10249821 中描述的测试方法确定。

[0132] 白度指数的确定

[0133] 白度指数通过 L^* , a^* , b^* 颜色系统来定义。“ L^* ”值代表亮度 (100-0),“ a^* ”值代表红色成分 (red content) (+) 或绿色成分 (green content) (-) 以及“ b^* ”值代表黄色成分 (yellow content) (+) 或蓝色成分 (blue content) (-)。该比例以 ASTM E 308 “采用 CIE 系统分析物体颜色的标准实验”中表述的规则为基础。

[0134] L^* , a^* , b^* 颜色值由用色度计“Hunter Labscan XE” (Hunter Associate Laboratory, Reston, VA, USA) 按照以下设置测定:

[0135] “Mode” 0/45

[0136] “Area View” 44.5mm

[0137] “Port Size” 50.8mm

[0138] “UV-Filter” 标称 (nominal)

[0139] 在每个测量之前首先将属于仪器辅助部件的黑色玻璃板夹在样品架和测量孔之间校准 LabScan XE,将玻璃板置于陪替氏皿 (直径 100mm,深度:15mm) 上并操作“OK”开关完成用黑色玻璃板的校准。然后以同样的方式放置白色标准板于陪替氏皿上并操作“OK”开关再次完成校准。

[0140] 完成校准之后,按“Read Std”开关以测试测量仪器的功能,此时标准板还没有移走。操作“Read”开关,测量标准板的 L^* , a^* , b^* 颜色值。

[0141] 然后移除标准板并用待测量的吸水性聚合物结构体填充陪替氏皿,产品表面用刮刀平整。按“Read Sam”开关,测量样品。

[0142] 白度指数被定义为 $(L^*/b^*) = a^*$

[0143] 实施例:

[0144] 吸水性聚合物结构体的制备

[0145] 向由已经用氢氧化钠溶液 (497.36g 50% NaOH) 中和到 70mol% 的 640g 丙烯酸, 825.06g 水, 2.102g 聚乙二醇 300 二丙烯酸酯 (76.1%) 和 4.010g 聚乙二醇单烯丙基醚 (79.8%, 分子量约 440g/mol) 组成的单体溶液通氮气除去溶解氧并冷却到起始温度 4℃。当达到起始温度时,加入引发剂溶液 (10g 水中 0.8g 过硫酸钠, 10g 水中 0.6g 35% 过氧化氢溶液和 10g 水中 0.06g 抗坏血酸)。当到达约 100℃ 的终止温度时,形成的凝胶用搅肉机粉碎并且在 150℃ 下在干燥箱中干燥 2 小时。干燥的聚合物被粗粉碎,通过具有 5mm 筛的 ring-beater mill (Retsch ZMI) 磨细并筛分成具有粒度 150 到 850 μm 的粉末。

[0146] 表面改性

[0147] 上述得到的聚合物和含有下表 1 中明确的组分的含水溶液混合并且混合物在 180℃加热 30 分钟（重量%数值涉及采用的聚合物的量）：

[0148] 表 1

[0149]

	比较实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3
碳酸亚乙酯 [重量%]	1.0	1.0	1.0	1.0
水 [重量%]	3.0	3.0	3.0	3.0
乳酸铝 [重量%]	0.4	0.4	0.4	0.4
硫酸铝 ¹⁾ [重量%]	0.3	0.3	0.3	0.3
磺酸化物 ²⁾ [重量%]	—	0.15	0.2	0.25

[0150] ¹⁾ 作为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}$ 使用

[0151] ²⁾ 纯的 2- 羟基 - 磺基乙酸二钠盐

[0152] 最后,测定通过该方法得到的吸水性聚合物的透过性、保留性和残留物和白度指数。结果如下表 2 所示：

[0153]

	比较实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3
SFC 值 [$\times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$]	75	93	73	73
TB 值 [g/g]	29.3	29.7	29.9	30.4
AAP 值 [g/g]	25.1	25.4	25.5	25.5
白度指数	2.2	8.3	8.1	9.3

[0154] 从表 2 中可以发现,相比于传统的聚合物,根据本发明的聚合物具有显著提高的白度指数和相似的吸收性质。对于在实施例 1-3 中得到的聚合物,甚至在 60℃和 75%相对湿度下储存 20 天没有发现一点不愉快的气味。