



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102803316 B

(45) 授权公告日 2015.09.16

(21) 申请号 201080028642.2

(22) 申请日 2010.06.24

(30) 优先权数据

09008370.0 2009.06.26 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011.12.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/058987 2010.06.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/149735 DE 2010.12.29

(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 C·鲍德温 N·赫佛特

(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 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C08F 220/06(2006.01)

A61L 15/60(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1747752 A, 2006.03.15, 实施例 4, 实施例 22, 说明书第 1 页第 2 段, 第 11 页第 13 行, 第 11 页最后一段, 第 12 页第 12 行, 第 14 页倒数第 2 段, 第 18 页第 3-4 段, 第 24 页第 1-2 段, 第 24 页最后一行至第 25 页第一行, .

JP 10-265582 A, 1998.10.06, 全文.

审查员 徐晶

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

具有低结块倾向和在压力下的高吸收的吸水性聚合物颗粒的制备方法

(57) 摘要

一种具有低结块倾向和在压力下的高吸收的吸水性聚合物颗粒的制备方法, 其包含聚合一种单体溶液或悬浮液、干燥所得聚合物凝胶、研磨、分级、热表面后交联以及用二氧化硅涂覆, 其中所述吸水性聚合物颗粒在表面后交联之前、期间或之后已用铝阳离子涂覆。

1. 一种制备吸水性聚合物颗粒的方法,通过聚合包含以下物质的水性单体溶液或悬浮液而实施:

a) 至少一种具有酸基团的烯键式不饱和单体,其中酸基团已被中和至 70 至 85mol% 的程度,

b) 至少一种交联剂,

c) 至少一种引发剂,

d) 任选地一种或多种可与 a) 中指出的单体共聚的烯键式不饱和单体,以及

e) 任选地一种或多种水溶性聚合物,

所述方法包含将所得水性聚合物凝胶干燥、研磨、分级和热表面后交联,其包含在表面后交联之后将吸水性聚合物颗粒用 0.0001 至 0.25 重量%的二氧化硅涂覆和在表面后交联之前或期间将吸水性聚合物颗粒用至少 1.5×10^{-6} mol/g 的铝阳离子涂覆。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述吸水性聚合物颗粒用 0.08 至 0.12 重量%的二氧化硅涂覆。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述吸水性聚合物颗粒用 4×10^{-6} 至 6×10^{-6} mol/g 的铝阳离子涂覆。

4. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述吸水性聚合物颗粒在表面后交联之前用 1.5×10^{-6} 至 6×10^{-6} mol/g 的铝阳离子涂覆。

5. 权利要求 1 或 2 的方法,其中 75 至 77mol% 的吸水性聚合物颗粒的酸基团已被中和。

6. 权利要求 1 或 2 的方法,其中调节交联剂 b) 的量使得吸水性聚合物颗粒具有 35 至 37g/g 的离心保留容量。

7. 通过权利要求 1 至 6 中任一项的方法制备的吸水性聚合物颗粒。

8. 一种卫生用品,包含权利要求 7 的吸水性聚合物颗粒。

具有低结块倾向和在压力下的高吸收的吸水性聚合物颗粒的制备方法

[0001] 本发明涉及一种具有低结块倾向和在压力下的高吸收的吸水性聚合物颗粒的制备方法,其中所述吸水性聚合物颗粒在表面后交联之前、期间或之后用二氧化硅和铝阳离子涂覆。

[0002] 吸水性聚合物颗粒用于制造尿布、棉塞、卫生巾和其它卫生用品,还可用作商品蔬菜种植业中的保水剂。该吸水性聚合物颗粒也被称作超吸收剂(super-absorbent)。

[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] 吸水性聚合物颗粒通常通过聚合合适的水性单体溶液或悬浮液而得到。

[0005] 吸水性聚合物颗粒的性质可例如通过所用交联剂的量来调节。随着交联剂用量的增加,离心保留容量(CRC)下降且 $21.0\text{g}/\text{cm}^2$ (AULO. 3psi) 压力下的吸收经过一个最大值。

[0006] 为了改善性能特性,例如在尿布中溶胀凝胶床渗透性(SFC)和 $49.2\text{g}/\text{cm}^2$ (AULO. 7psi) 压力下的吸收,一般对吸水性聚合物颗粒进行表面后交联。这样提高了颗粒表面的交联度,使得 $49.2\text{g}/\text{cm}^2$ (AULO. 7psi) 压力下的吸收与离心保留容量(CRC)至少部分地分离。这种表面后交联可在水性凝胶相中进行。但是,优选地,将经干燥、研磨并筛分过的聚合物颗粒(基础聚合物)用表面后交联剂表面涂覆并进行热表面后交联。适于此目的的交联剂为可与该吸水性聚合物颗粒的至少两个羧酸酯基团形成共价键的化合物。

[0007] DE 35 23 617 A1 公开了一种制备表面后交联的吸水性聚合物颗粒的方法,其中通过用二氧化硅涂覆改善了聚合物颗粒的自由流动并且降低了结块倾向。

[0008] WO 00/53644 A1 和 WO 00/54664 A1 描述了阳离子用于改善离心保留容量(CRC)和溶胀凝胶床渗透性(SFC)的用途。

[0009] 本发明的一个目的是提供一种改进的用于制备吸水性聚合物颗粒——尤其是具有低结块倾向和在 $49.2\text{g}/\text{cm}^2$ (AULO. 7psi) 压力下的高吸收的吸水性聚合物颗粒——的方法。

[0010] 此目的通过一种制备吸水性聚合物颗粒的方法实现,该方法通过聚合包含以下物质的单体溶液或悬浮液而实施:

[0011] a) 至少一种具有酸基团且可被至少部分中和的烯键式不饱和单体,

[0012] b) 至少一种交联剂,

[0013] c) 至少一种引发剂,

[0014] d) 任选地一种或多种可与 a) 中指出的单体共聚的烯键式不饱和单体,以及

[0015] e) 任选地一种或多种水溶性聚合物,

[0016] 该方法包含将所得水性聚合物凝胶干燥、研磨、分级和热表面后交联,其包含在表面后交联之前、期间或之后将吸水性聚合物颗粒用 0.0001 至 0.25 重量%的二氧化硅和至少 $1.5 \times 10^{-6}\text{mol}/\text{g}$ 的铝阳离子涂覆。

[0017] 本发明的方法中所用的二氧化硅优选为聚硅酸,根据其制备方法,可区分为沉淀二氧化硅和热解法二氧化硅。这两种变化方案均可以 Silica FK、

Sipernat®、**Wessalon®**（沉淀二氧化硅）或**Aerosil®**（热解法二氧化硅）的名称商购获得。

[0018] 二氧化硅的比表面积优选为 10 至 500m²/g,更优选为 20 至 250m²/g,最优选为 50 至 200m²/g,其平均粒径为 1 至 100 μm,更优选为 2 至 50 μm,最优选为 5 至 20 μm。

[0019] 吸水性聚合物颗粒用优选地 0.001 至 0.2 重量%,更优选地 0.02 至 0.15 重量%,极特别地 0.08 至 0.12 重量%的二氧化硅涂覆。

[0020] 吸水性聚合物颗粒优选在热表面后交联之后用二氧化硅涂覆。

[0021] 对于可用于二氧化硅涂覆的混合器没有任何限制。有利地使用带活动的混合工具的混合器,如螺杆式混合器、圆盘式混合器和桨式混合器。特别优选为卧式混合器。卧式混合器与立式混合器的区别在于混合轴的安装,即:卧式混合器具有水平安装的混合轴,而立式混合器具有竖直安装的混合轴。合适的卧式混合器为,例如, Ruberg 连续流动混合器 (Gebrüder Ruhberg GmbH & Co KG, Nieheim, Germany)。

[0022] 在本发明的方法中,吸水性聚合物颗粒用铝阳离子涂覆。可能的抗衡离子为氯离子、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、磷酸二氢根和优选地羧酸根,如乙酸根和乳酸根。

[0023] 特别优选使用碱式羧酸盐,如碱式乙酸铝。极特别优选为单乙酸铝 (CAS No. [7360-44-3])。在碱式羧酸盐中,在成盐的碱中不是所有在水溶液中可作为氢氧根阴离子 (OH⁻) 消除的氢氧根基团都被羧酸根代替。

[0024] 吸水性聚合物颗粒优选涂覆 2x10⁻⁶至 15x10⁻⁶mol/g(摩尔铝阳离子每 g 的吸水性聚合物颗粒),更优选 3x10⁻⁶至 10x10⁻⁶mol/g,极特别地 4x10⁻⁶至 6x10⁻⁶mol/g 的铝阳离子。

[0025] 吸水性聚合物颗粒优选在热表面后交联之前用铝阳离子涂覆。

[0026] 对于用铝阳离子的涂覆,有利地使用适于表面后交联剂的喷雾施用的混合器。

[0027] 本发明基于以下发现,即:吸水性聚合物颗粒在 49.2g/cm²(AUL0.7psi) 的压力下的吸收由于涂覆二氧化硅而降低。为了使结块倾向达到充分的降低,必须接受在 49.2g/cm²(AUL0.7psi) 的压力下吸收的显著降低。

[0028] 此外,已发现铝阳离子和二氧化硅具有协同作用,使得在铝阳离子存在下,明显更少量的二氧化硅带来结块倾向的充分降低。

[0029] 带酸基团的烯键式不饱和单体的酸基团优选已被中和至 72 至 82mol%,更优选 74 至 79mol%,最优选 75 至 77mol%的程度。由二氧化硅涂覆导致的在 49.2g/cm²(AUL0.7psi) 压力下的吸收的下降随着中和度的升高而降低,而热表面后交联的反应速率同时降低。

[0030] 本发明对高离心保留容量 (CRC) 的吸水性聚合物颗粒特别有利。二氧化硅的涂覆显著地不利影响高离心保留容量 (CRC) 的吸水性聚合物颗粒的性质。因此用于减少所需二氧化硅的量的额外用铝阳离子涂覆在这种情况下特别有利。因此由本发明方法所得的吸水性聚合物颗粒的离心保留容量 (CRC) 优选为 35 至 45g/g,更优选为 36 至 40g/g,最优选为 35 至 37g/g。离心保留容量 (CRC) 可通过调节交联剂 b) 的浓度来调节。随着交联剂 b) 的浓度的提高,离心保留容量 (CRC) 下降且 21.0g/cm²(AUL0.3psi) 压力下的吸收经过一个最大值。

[0031] 吸水性聚合物颗粒的制备在下文中将详细阐述:

[0032] 吸水性聚合物颗粒通过聚合一种单体溶液或悬浮液而制备,并且通常是非水溶性

的。

[0033] 单体 a) 优选为水溶性的, 即, 在 23°C 水中的溶解度通常为至少 1g/100g 水、优选为至少 5g/100g 水、更优选为至少 25g/100g 水、最优选为至少 35g/100g 水。

[0034] 合适的单体 a) 为, 例如, 烯键式不饱和羧酸, 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。

[0035] 其他合适的单体 a) 为, 例如, 烯键式不饱和磺酸, 如苯乙烯磺酸和 2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基丙磺酸 (AMPS)。

[0036] 杂质可对聚合有相当大的影响。因此所用原料应具有最高纯度。因此对单体 a) 进行专门纯化通常是有利的。合适的纯化方法在例如 WO 2002/055469 A1、WO 2003/078378 A1 和 WO 2004/035514 A1 中有描述。一种合适的单体 a) 为, 例如, 根据 WO 2004/035514 A1 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。

[0037] 丙烯酸和 / 或其盐在单体 a) 总量中的比例优选为至少 50mol%, 更优选为至少 90mol%, 最优选为至少 95mol%。

[0038] 单体 a) 通常包含阻聚剂——优选为氢醌半醚——作为储存稳定剂。

[0039] 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、优选至少 10 重量 ppm、更优选至少 30 重量 ppm、尤其是 50 重量 ppm 左右的氢醌半醚, 各自基于未经中和的单体 a) 计。例如, 单体溶液可采用一种含有合适量的氢醌半醚的具有酸基团的烯键式不饱和单体而制备。

[0040] 优选的氢醌半醚为氢醌单甲醚 (MEHQ) 和 / 或 α -生育酚 (维生素 E)。

[0041] 合适的交联剂 b) 为具有至少两个适合交联的基团的化合物。这种基团为, 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。另外, 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合作为交联剂 b)。

[0042] 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: 乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、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, 如 EP 0 530 438 A1 所述; 二-和三丙烯酸酯, 如 EP 0 547 847A1、EP 0 559 476 A1、EP 0 632 068 A1、WO 93/21237 A1、WO2003/104299 A1、WO 2003/104300 A1、WO 2003/104301 A1 和 DE 103 31 450 A1 所述; 混合丙烯酸酯, 其除了丙烯酸酯基团以外还包含其他烯键式不饱和基团, 如 DE 103 31 456 A1 和 DE 103 55 401A1 所述; 或交联剂混合物, 如例如 DE 195 43 368 A1、DE 196 46 484A1、WO 90/15830 A1 和 WO 2002/032962 A2 所述。

[0043] 优选的交联剂 b) 为季戊四醇三烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷 (tetraalloxyethane)、亚甲基双甲基丙烯酰胺、15 重乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三烯丙基胺。

[0044] 极特别优选的交联剂 b) 为已用丙烯酸或甲基丙烯酸进行酯化得到二-或三丙烯酸酯的多乙氧基化和 / 或多丙氧基化的丙三醇, 如例如 WO 2003/104301 A1 所述。3 至 10

重乙氧基化的丙三醇的二-和/或三丙烯酸酯特别有利。极特别优选 1 至 5 重乙氧基化和/或丙氧基化的丙三醇的二-或三丙烯酸酯。最优选为 3 至 5 重乙氧基化和/或丙氧基化的丙三醇的三丙烯酸酯,特别是 3 重乙氧基化丙三醇的三丙烯酸酯。

[0045] 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、光引发剂。合适的氧化还原引发剂为过氧化二硫酸钠/抗坏血酸、过氧化氢/抗坏血酸、过氧化二硫酸钠/亚硫酸氢钠和过氧化氢/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,如过氧化二硫酸钠/过氧化氢/抗坏血酸。但是,所用还原组分优选为 2-羟基-2-亚磺基乙酸的钠盐和 2-羟基-2-磺基乙酸的二钠盐及亚硫酸氢钠的混合物。这类混合物可作为 **Brüggolite®** FF6 和 **Brüggolite®** FF7 (Brüggemann Chemicals ; Heilbronn ;Germany) 获得。

[0046] 可与带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,丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基丙酯、丙烯酸二乙氨基丙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯。

[0047] 所用水溶性聚合物 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。

[0048] 通常采用水性单体溶液。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) (如丙烯酸钠) 的单体溶液。随着水含量升高,随后干燥中的能量需求增加;而随着水含量下降,聚合的热量仅可不充分移除。

[0049] 为了达到最佳效果,优选的阻聚剂需要溶解氧。因此,在聚合反应前,单体溶液可通过惰化——即通入惰性气体,优选为氮气或二氧化碳——而除去溶解氧。聚合反应前单体溶液中的氧含量优选降低到少于 1 重量 ppm,更优选为少于 0.5 重量 ppm,最优选为少于 0.1 重量 ppm。

[0050] 合适的反应器为例如捏和反应器或带式反应器。在捏和机中,将在水性单体溶液或悬浮液的聚合中形成的聚合物凝胶——例如通过反式旋转搅拌器轴——进行连续粉碎,如 WO 2001/038402 A1 所述。带上的聚合反应记载于例如 DE 38 25 366 A1 和 US 6, 241, 928 中。带式反应器中的聚合形成聚合物凝胶,其必须在另一个加工步骤中粉碎,例如于挤出机或捏和机中。

[0051] 为改善干燥性质,由捏和机方法得到的粉碎的聚合物凝胶可另外被挤出。

[0052] 所得聚合物凝胶的酸基团已经部分中和。中和优选在单体阶段进行。这通常通过混入作为水溶液或优选作为固体的中和剂而完成。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。也可以用铵盐代替碱金属盐使用。特别优选的碱金属为钠和钾,但极特别优选氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠及其混合物。

[0053] 但是,中和也可以在聚合反应后,聚合中形成聚合物凝胶的阶段进行。也可以在聚合前通过实际加入一部分中和剂到单体溶液中并只在聚合后(聚合物凝胶阶段)设定所需最终中和度而使得中和最高达 40mol%、优选 10 至 30mol% 并且更优选 15 至 25mol% 的酸

基团。当聚合物凝胶至少部分地在聚合后被中和时,该聚合物凝胶优选进行机械粉碎(例如通过挤出机),在这种情况下可将中和剂喷入、洒入或倒入,然后小心地混合。为此,可将得到的凝胶块反复挤出以均化。

[0054] 然后将聚合物凝胶采用强制空气带式干燥器干燥,直至剩余水含量优选为 0.5 至 15 重量%、更优选为 1 至 10 重量%、最优选为 2 至 8 重量%,其中剩余水含量由 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP230.2-05 “Moisture Content”测定。如果剩余水含量太高,则经干燥的聚合物凝胶的玻璃化转变温度 T_g 太低,对其进一步加工就会很困难。如果剩余水含量太低,则经干燥的聚合物凝胶就会过脆,在后续粉碎步骤中会得到不想要地大量的颗粒尺寸过低的聚合物颗粒(细粉)。干燥前凝胶的固体含量优选为 25 至 90 重量%,更优选为 35 至 70 重量%,最优选为 40 至 60 重量%。

[0055] 此后,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磨机(优选为二级或三级辊磨机)、销棒研磨机、锤式研磨机或振动研磨机。

[0056] 作为产品部分而移出的聚合物颗粒的平均粒径优选为至少 200 μm 、更优选为 250 至 600 μm 、极特别为 300 至 500 μm 。产品部分的平均粒径可由 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP 220.2-05 “Particle Size Distribution”测定,其中将筛分部分的质量比例以累积形式绘图并且平均粒径通过图解确定。此处的平均粒径为得到累积 50 重量%的筛孔大小值。

[0057] 粒径至少为 150 μm 的颗粒的比例优选为至少 90 重量%,更优选为至少 95 重量%,最优选为至少 98 重量%。

[0058] 粒径太小的聚合物颗粒降低了溶胀凝胶床的渗透性(SFC)。因此,过小的聚合物颗粒(细粉)的比例应当小。

[0059] 因此,一般将过小聚合物颗粒除去并回收至该方法中。这优选在聚合反应之前、期间进行或之后立即进行,即在干燥聚合物凝胶前进行。可将过小的聚合物颗粒在回收之前或期间用水和/或水性表面活性剂润湿。

[0060] 也可以在稍后的加工步骤中除去过小聚合物颗粒,例如在表面后交联后或另一个涂覆步骤之后。这种情况下,回收的过小聚合物颗粒是表面后交联的,或经另一种方式涂覆,例如经热解法二氧化硅涂覆。

[0061] 当用捏和反应器聚合时,过小聚合物颗粒优选在聚合过程的最后三分之一期间加入。

[0062] 当过小聚合物颗粒在很早期加入——例如实际加入到单体溶液中——时,这会降低所得吸水性聚合物颗粒的离心保留容量(CRC)。但是,这可以例如通过调节交联剂 b) 的用量来补偿。

[0063] 当过小聚合物颗粒在很晚期加入——例如直到在连接到聚合反应器下游的装置(例如挤出机)中——时,该过小聚合物颗粒只能困难地纳入所得的聚合物凝胶中。然而,不充分纳入的过小聚合物颗粒在研磨期间将再次从干燥的聚合物凝胶中分离出来,并因此在分级过程中被再次除去,并增加了待回收的过小聚合物颗粒的量。

[0064] 粒径至多 850 μm 的颗粒的比例优选为至少 90 重量%,更优选为至少 95 重量%,最优选为至少 98 重量%。

[0065] 粒径至多 600 μm 的聚合物颗粒的比例优选为至少 90 重量%,更优选为至少 95 重

量%，最优选为至少 98 重量%。

[0066] 粒径太大的聚合物颗粒降低了溶胀率。因此过大的聚合物颗粒的比例同样也应该小。

[0067] 因此，通常将过大的聚合物颗粒除去并回收入经干燥的聚合物凝胶的研磨阶段。

[0068] 为了进一步改善特性，将聚合物颗粒进行表面后交联。合适的表面后交联剂为含有可以与聚合物颗粒的至少两个羧酸酯基团形成共价键的基团的化合物。合适的化合物为，例如：多官能胺、多官能酰氨基胺、多官能环氧化物，如 EP 0 083 022 A2、EP 0 543 303 A1 和 EP 0 937 736 A2 所述；二-或多官能醇类，如 DE 33 14 019 A1、DE 3523 617 A1 和 EP 0 450 922 A2 所述；或 β -羟烷基酰胺，如 DE 102 04938 A1 和 US 6, 239, 230 所述。

[0069] 另外记载的合适的表面后交联剂有：DE 40 20 780 C1 中的环状碳酸酯；DE 198 07 502 A1 中的 2-噁唑烷酮及其衍生物，如 2-羟乙基-2-噁唑烷酮；DE 198 07 992 C1 中的双-和多-2-噁唑烷酮；DE 198 54573 A1 中的 2-氧四氢-1,3-噁嗪及其衍生物；DE 198 54 574 A1 中的 N-酰基-2-噁唑烷酮；DE 102 04 937 A1 中的环状脲；DE 103 34 584 A1 中的二环酰胺乙缩醛；EP 1 199 327 A2 中的氧杂环丁烷和环状脲以及 WO 2003/031482 A1 中的吗啉-2,3-二酮及其衍生物。

[0070] 优选的表面后交联剂为碳酸亚乙酯、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。

[0071] 极特别优选的表面后交联剂为 2-羟乙基噁唑烷-2-酮、噁唑烷-2-酮和 1,3-丙二醇。

[0072] 另外，还可以使用包含其他可聚合烯键式不饱和基团的表面后交联剂，如 DE 37 13 601 A1 中所述。

[0073] 表面后交联剂的量优选为 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。

[0074] 在本发明的一个优选实施方案中，在表面后交联之前、期间或之后，除了铝阳离子之外，还将其他多价阳离子施用于颗粒表面。

[0075] 在本发明方法中可用的其他多价阳离子为，例如，二价阳离子，如锌、镁、钙、铁和镉的阳离子；三价阳离子，如铁、铬、稀土和锰的阳离子；四价阳离子，如钛和锆的阳离子。可能的抗衡离子为氯离子、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（如乙酸根和乳酸根）。除金属盐之外，还可以使用多胺作为其他的多价阳离子。

[0076] 其他多价阳离子的用量为，例如，0.001 至 1.5 重量%，优选为 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。

[0077] 表面后交联通常以这种方式进行：将表面后交联剂的溶液喷涂至经干燥的聚合物颗粒。喷涂后，将经表面后交联剂涂覆的聚合物颗粒热干燥，表面后交联反应可以在干燥期间或之后发生。

[0078] 表面后交联剂的溶液的喷涂优选在带活动的混合工具的混合器——如螺杆式混合器、圆盘式混合器和桨式混合器——中进行。特别优选卧式混合器，如桨式混合器，极特别优选为立式混合器。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装的混合轴，而立式混合器具有竖直安装的混合轴。合适的混

合器为例如：卧式 **Pflugschar®** 犁式混合器（**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）。但是，也可以在流化床中喷涂表面后交联剂溶液。

[0079] 表面后交联剂通常以水溶液形式使用。表面后交联剂对聚合物颗粒的渗透深度可以通过非水溶剂的含量和溶剂的总量来调节。

[0080] 当只采用水作为溶剂时，有利地加入表面活性剂。这改善了润湿特性并降低了形成团块的趋势。但是，优选使用溶剂混合物，如异丙醇 / 水、1,3-丙二醇 / 水和丙二醇 / 水，其中混合比例以质量计优选为 20 : 80 至 40 : 60。

[0081] 在干燥器中吸水性聚合物颗粒的温度优选为 100℃ 至 250℃、更优选 130℃ 至 220℃、最优选 150℃ 至 200℃。在干燥器中的停留时间优选为 10 至 120 分钟，更优选 10 至 90 分钟，最优选 30 至 60 分钟。干燥器的填充优选为 30 至 80%，更优选 40 至 75%，最优选 50 至 70%。干燥器的填充可通过出流堰（outflow weir）的高度调节。

[0082] 随后，可将经表面后交联的聚合物颗粒再一次分级以除去回收入方法中的过小和 / 或过大的聚合物颗粒。

[0083] 可通过涂覆和再润湿进一步改善表面后交联的聚合物颗粒的性质。

[0084] 再润湿优选在 30℃ 至 80℃，更优选 35℃ 至 70℃，最优选 40℃ 至 60℃ 下进行。在过低温度下，吸水性聚合物颗粒易于形成团块；在较高温度下，水已经显著地蒸发。用于再润湿的水的量优选为 1 至 10 重量%，更优选为 2 至 8 重量%，最优选为 3 至 5 重量%。再润湿提高了聚合物颗粒的机械稳定性，并降低了其带静电的倾向。

[0085] 适于改善溶胀率和溶胀凝胶床渗透性（SFC）的涂料为，例如：无机惰性物质，如不溶于水的金属盐；有机聚合物、阳离子聚合物和二价或多价金属阳离子。适于粘尘的涂料为，例如多元醇。

[0086] 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。

[0087] 本发明还提供了由带酸基团的交联聚合物组成的吸水性聚合物颗粒，所述酸基团已被中和至 70 至 85mol% 程度，所述颗粒包含 0.0001 至 0.25 重量%的二氧化硅和至少 1.5×10^{-6} mol/g 的铝阳离子。

[0088] 该吸水性聚合物颗粒优选包含 0.001 至 0.2 重量%，更优选 0.02 至 0.15 重量%，极特别地 0.08 至 0.12 重量%的二氧化硅。

[0089] 该吸水性聚合物颗粒优选包含 2×10^{-6} 至 15×10^{-6} mol/g，更优选 3×10^{-6} 至 10×10^{-6} mol/g，极特别地 4×10^{-6} 至 6×10^{-6} mol/g 的铝阳离子。

[0090] 吸水性聚合物颗粒的酸基团优选已被中和至 72 至 82mol%，更优选至 74 至 79mol%，最优选至 75 至 77mol% 的程度。

[0091] 本发明的吸水性聚合物颗粒的离心保留容量（CRC）优选为 25 至 45g/g，更优选为 30 至 40g/g，最优选为 35 至 37g/g。离心保留容量（CRC）是由 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP241.2-05 “Centrifuge Retention Capacity” 测定。

[0092] 本发明的吸水性聚合物颗粒的水分含量优选为 0 至 15 重量%，更优选 0.2 至 10 重量%，最优选 0.5 至 8 重量%，水分含量是由 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP

230.2-05 “Moisture Content”测定。

[0093] 本发明的吸水性聚合物颗粒在 49.2g/cm²(AUL0.7psi) 压力下的吸收通常为至少 15g/g, 优选至少 18g/g, 优选地至少 20g/g, 更优选至少 21g/g, 最优选至少 22g/g。吸水性聚合物颗粒在 49.2g/cm²(AUL0.7psi) 压力下的吸收通常小于 30g/g。49.2g/cm²(AUL0.7psi) 压力下的吸收是由类似于 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP 242.2-05 “Absorption under Pressure”的方式测定, 不同之处在于压力设定用 49.2g/cm²代替 21.0g/cm²。

[0094] 本发明还提供了包含本发明的吸水性聚合物颗粒的卫生用品。该卫生用品通常包含不透水的背面, 透水的顶面和处于其间的由本发明的聚合物颗粒和纤维素纤维组成的吸收芯。本发明的聚合物颗粒在吸收芯中的比例优选为 20 至 100 重量%, 优选地 50 至 100 重量%。

[0095] 该吸水性聚合物颗粒采用下述测试方法进行测试。

[0096] 方法:

[0097] 除非另外指明, 测量应在环境温度 23±2°C 和相对空气湿度 50±10% 下进行。在测量前将吸水性聚合物颗粒充分混合。

[0098] 离心保留容量

[0099] 离心保留容量 (CRC) 是由 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP241.2-05 “Centrifuge Retention Capacity”测定。

[0100] 49.2g/cm²压力下的吸收

[0101] 49.2g/cm²(AUL0.7psi) 压力下的吸收由类似于 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP 242.2-05 “Absorption under Pressure”的方式测定, 其中压力设定用 49.2g/cm²(AUL0.7psi) 代替 21.0g/cm²(AUL0.3psi)。

[0102] 结块

[0103] 为测定结块倾向, 测定一个铝盘 (直径 5.7cm) 的净重 (Wd)。随后, 称量 5g 吸水性聚合物颗粒到铝盘中, 然后被吸水性聚合物颗粒覆盖的铝盘置于一个 40°C 和 80% 相对空气湿度的气候受控的橱中持续一小时。

[0104] 在储存后, 将被吸水性聚合物颗粒覆盖的铝盘称重并记录该重量 (WHYD)。

[0105] 随后, 测定一个筛子 (筛孔尺寸 1.7mm 并且直径 76.2mm) 的净重 (WPAN), 并将吸水性聚合物颗粒置于筛子上并用振动筛分机 (振幅 0.2cm) 筛分 1 分钟。

[0106] 在筛分后, 将被吸水性聚合物颗粒覆盖的筛子称重并记录该重量 (WUNC)。

[0107] 结块倾向通过下式计算:

[0108]

$$\text{结块} = \frac{\text{WUNC} - \text{WPAN}}{\text{WHYD} - \text{Wd}}$$

[0109] 结块倾向显示了形成块状的吸水性聚合物颗粒的重量比例, 该值越低, 结块程度越低。

[0110] EDANA 测试方法可从, 例如, EDANA, Avenue Eugène Plasky 157, B-1030 Brussels, Belgium 得到。

实施例

[0111] 5009g 的 37.3 重量%的丙烯酸钠的水溶液与 477g 的丙烯酸和 430g 水混合,并用氮气惰性化。将该混合物引入一个经氮气惰性化的 Werner& Pfleiderer LUK 8,0K2 捏和机 (2Sigma 轴),并相继与 9.0g 聚乙二醇二丙烯酸酯 (平均摩尔质量为 400g/mol 的聚乙二醇的二丙烯酸酯)、4.4g 的 1.0 重量%的抗坏血酸水溶液、18.1g 的 15 重量%的过硫酸钠水溶液和 3.9g 的 3 重量%的过氧化氢水溶液混合。捏和机在最大速度 (快轴大约 98rpm,慢轴大约 49rpm,比率大约 2 : 1) 下搅拌。在加入过氧化氢之后,随即用 80°C 的热载体对捏和机夹套进行加热。达到最高温度后,停止夹套加热,使混合物在捏和机中再反应 15 分钟。所得聚合物凝胶冷却至 65°C 并清空。聚合物凝胶在一个强制空气干燥橱中每块金属板负载 700g 在 175°C 干燥 75 分钟。在一个辊磨机 (Gebr. Baumeister LRC125/70,缝宽 1000 μm 、600 μm 、400 μm) 中研磨三次后,聚合物颗粒筛分出 850 μm 和 100 μm 之间的筛分级分。

[0112] 所得吸水性聚合物颗粒具有 75mol% 的中和度。通过调节丙烯酸钠溶液、丙烯酸和水的量,而单体溶液的固体含量保持恒定,类似地得到了中和度为 72mol% 和 77mol% 的吸水性聚合物颗粒。

[0113] 将 1000g 这些聚合物颗粒转移至 Gebr. **Lödige** 实验室混合器 (M5R) 中。在大约 23°C,通过喷嘴喷洒 0.6g 的 2-羟乙基噁唑烷-2-酮、0.6g 的 1,3-丙二醇、16.5g 水、11.5g 的 2-丙醇和一种铝盐水溶液 (1g、2g、4g 或 6g 的 25 重量%乳酸铝 [18917-91-4]、2.4g 或 3.6g 的 26.8 重量%硫酸铝 [10043-01-3] 或 1.6g 或 2.4g 的 17.4 重量%碱性乙酸铝 [7360-44-3]) 的混合物。将喷雾过的聚合物颗粒转移至另一个 Gebr. **Lödige** 实验室混合器中,该混合器快速加热至 170°C、175°C 或 180°C 并在此温度下保持 60 分钟。冷却后,将表面后交联的聚合物颗粒筛分出 850 μm 和 100 μm 之间的筛分级分。

[0114] 在一个 500ml 玻璃瓶中,将 100g 表面后交联的聚合物颗粒任选地与 0.1g、0.2g 或 0.3g 的二氧化硅 (**Sipernat®**D17) 通过一个 **Turbula®** T2F 混合器 (Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik ;Muttentz ;Switzerland) 在 45rpm 下混合 15 分钟。

[0115] 分析所得吸水性聚合物颗粒。结果汇编在下表中:

[0116] 表 1 :72mol% 的中和度并在 170°C 表面后交联

[0117]

实施例	Al ³⁺ [10 ⁻⁶ mol/g]	加入 SiO ₂ 之前			SiO ₂ [%重量]	加入 SiO ₂ 之后		
		结块 [%]	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]		结块 [%]	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]
1*) 2*) 3*)	0		36.3	22.9	0.1 0.2 0.3	32.8 7.0 5.1		
4*) 5*) 6*)	0.85		35.0	23.8	0.1 0.2 0.3	30.6 10.7 3.0	35.8 36.0 35.3	19.8 17.3 17.0
7*) 8*) 9*)	1.7		34.5	23.2	0.1 0.2 0.3	19.9 17.1 1.1	36.4 35.4 35.4	19.0 17.3 17.4
10 11 12	3.4	68.1	35.7	24.4	0.1 0.2 0.3	0.8 0.7 0.9	36.3 36.5 36.2	20.0 18.4 17.8
13 14 15	5.1	65.0	35.9	25.0	0.1 0.2 0.3	0.9 1.0 1.1	35.8 35.6 35.2	20.7 18.3 18.3

[0118] *) 对比实施例

[0119] 表 2 :75mol% 的中和度并在 175℃ 表面后交联

[0120]

实施例	Al ³⁺ [10 ⁻⁶ mol/g]	加入 SiO ₂ 之前			SiO ₂ [%重量]	加入 SiO ₂ 之后		
		结块 [%]	CRC [g/g]	AUL0.7 psi [g/g]		结块 [%]	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]
16*) 17*) 18*)	0	99.5	35.9	23.0	0.1 0.2 0.3	61.3 34.6 8.9	36.1 35.8 35.6	20.8 20.1 19.6
19 20 21	3.4	97.6	35.8	25.6	0.1 0.2 0.3	1.0 0.7 0.6	35.9 35.6 35.2	22.3 21.9 21.3
22 23 24	5.1	87.2	34.8	24.6	0.1 0.2 0.3	0.7 0.3 0.6	35.4 35.4 34.3	23.0 21.4 20.9

[0121] *) 对比实施例

[0122] 表 3 :77mol% 的中和度并在 175℃ 表面后交联

[0123]

实施例	Al ³⁺ [10 ⁻⁶ mol/g]	加入 SiO ₂ 之前			SiO ₂ [%重量]	加入 SiO ₂ 之后		
		结块 [%]	CRC [g/g]	AUL0.7 psi [g/g]		结块 [%]	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]
25*) 26*)	0	100.0	36.9	21.6	0.1 0.2	10.6 6.3	37.4 37.3	16.5 14.3
27 28	3.4	92.3	37.9	21.3	0.1 0.2	0.6 0.3	38.2 38.6	16.6 14.1
29 30	5.1	66.4	37.2	19.6	0.1 0.2	1.1 0.8	38.7 37.3	16.4 14.4

[0124] *) 对比实施例

[0125] 表 4 :77mol% 的中和度并在 180℃ 表面后交联

[0126]

实施例	Al ³⁺ [10 ⁻⁶ mol/g]	加入 SiO ₂ 之前			SiO ₂ [%重量]	加入 SiO ₂ 之后		
		结块 [%]	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]		结块 [%]	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]
31*)	0	99.9	35.3	22.1	0.1	9.8	35.6	19.2
32	3.4	94.2	35.9	25.3	0.1	1.0	36.7	20.1
33					0.2	0.0	36.7	19.3
34	5.1	51.7	34.5	23.2	0.1	0.8	35.9	22.0
35					0.2	0.5	35.6	19.9

[0127] *) 对比实施例

[0128] 表 1 至 4 中的结果证明铝阳离子和二氧化硅在降低吸水性聚合物颗粒的结块倾向中具有协同作用。

[0129] 另外,结果显示,如果中和度增加 2 至 3mol%,热表面后交联的温度必须升高大约 5°C 以得到对离心保留容量 (CRC) 和在 (AUL0.7psi) 压力下的吸收而言的相当的值。

[0130] 另外,在 75mol% 中和度下的 (AUL0.7psi) 压力下的吸收的下降——由二氧化硅的涂覆导致——通过一个最大值。

[0131] 表 5 :72mol% 的中和度、在 170°C 表面后交联和 3.4×10^{-6} mol/g Al³⁺

[0132]

实施例	铝盐	加入 SiO ₂ 之前			SiO ₂ [%重量]	加入 SiO ₂ 之后		
		结块 [%]	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]		结块 [%]	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]
36	乳酸盐		35.7	24.4	0.1	0.8	36.3	20.0
37					0.2	0.7	36.5	18.4
38	硫酸盐		37.3	19.8	0.1	26.7	38.0	15.3
39					0.2	3.3	37.5	13.5
40	乙酸盐		37.5	22.6	0.1	0.9	37.3	20.2
41					0.2	0.5	36.8	19.4

[0133] *) 对比实施例

[0134] 表 6 :72mol% 的中和度、在 170°C 表面后交联和 5.1×10^{-6} mol/g Al³⁺

[0135]

实施例	铝盐	加入 SiO ₂ 之前			SiO ₂ [Gew.-%]	加入 SiO ₂ 之后		
		结块 [%]	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]		结块 [%]	CRC [g/g]	AUL0.7psi [g/g]
42	乳酸盐		35.9	25.0	0.1	0.9	35.8	20.7
43					0.2	1.0	35.6	18.3
44	硫酸盐		38.7	18.5	0.1	5.0	37.7	14.4
45					0.2	0.0	38.0	13.4
46	乙酸盐		36.5	21.3	0.1	0.6	37.9	19.7
47					0.2	0.4	37.3	20.2

[0136] *) 对比实施例

[0137] 表 5 和 6 中的结果显示当使用不同的铝盐时的区别。用乳酸铝涂覆得到在 (AUL0.7psi) 压力下的吸收最高的吸水性聚合物颗粒。与之相比,用碱性乙酸盐涂覆的吸水性聚合物颗粒,当其随后用二氧化硅涂覆时,显示出在 (AUL0.7psi) 压力下吸收的最小下降。