



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102612379 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201080052104. 7 代理人 苏萌 钟守期
(22) 申请日 2010. 09. 14 (51) Int. Cl.
(30) 优先权数据 A61L 15/00 (2006. 01)
09011845. 6 2009. 09. 17 EP C08K 3/22 (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 C08K 3/26 (2006. 01)
2012. 05. 17 C08K 5/098 (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据 C08K 5/30 (2006. 01)
PCT/EP2010/063419 2010. 09. 14 C08K 5/42 (2006. 01)
(87) PCT申请的公布数据
W02011/032922 DE 2011. 03. 24
(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
(72) 发明人 M·埃里欧特 T·丹尼尔
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

权利要求书 1 页 说明书 31 页

(54) 发明名称

颜色稳定的超吸收剂

(57) 摘要

本发明涉及一种通过聚合一种单体混合物而制备的超吸收剂,所述单体混合物含有至少一种具有至少一个酸基团的烯键式不饱和单体,至少 0.1 重量% 且至多 20 重量%——基于具有至少一个酸基团的烯键式不饱和单体(按游离酸计算)的总量计——的至少一种选自钙盐、镉盐或钡盐的碱土金属盐(按无结晶水的情况计算),其在聚合之前或期间加入聚合物中和 / 或如果聚合之后进行单独的干燥步骤,则在干燥之前加入。根据本发明,所述超吸收剂在提高的温度和 / 或提高的空气湿度下贮存时显示出改进的对于变色的稳定性。

1. 一种通过聚合一种单体混合物而制备的超吸收剂,所述单体混合物含有至少一种具有至少一个酸基团的烯键式不饱和单体,至少 0.1 重量% 且至多 20 重量%——基于具有至少一个酸基团的烯键式不饱和单体(按游离酸计算)的总量计——的至少一种碱土金属盐(按无结晶水的情况计算),该碱土金属盐选自钙盐、锶盐或钡盐,其在聚合之前或期间加入和 / 或如果聚合之后进行单独的干燥步骤,则在干燥之前加入聚合物中。

2. 权利要求 1 的超吸收剂,其中所述碱土金属盐为一种氢氧化物、碳酸盐、乳酸盐或硫酸盐。

3. 权利要求 1 或 2 的超吸收剂,其中所述碱土金属盐被添加至用于聚合以得到超吸收剂的所述单体混合物中。

4. 权利要求 1-3 中任一项的超吸收剂,其中所述单体为丙烯酸。

5. 权利要求 1-4 中任一项的超吸收剂,其中还另外添加有至少一种选自亚磺酸衍生物、空间位阻苯酚、有机亚磷酸盐或膦酸盐或酯的化合物,和 / 或至少一种无机非水溶性颗粒固体。

6. 权利要求 1-5 中任一项的超吸收剂,其是经表面后交联的。

7. 一种通过聚合一种单体混合物制备权利要求 1-6 中定义的超吸收剂的方法,所述单体混合物含有至少一种具有至少一个酸基团的烯键式不饱和单体,所述方法包括添加至少 0.1 重量% 且至多 20 重量%——基于具有至少一个酸基团的烯键式不饱和单体的总量计——的至少一种碱土金属盐,该碱土金属盐选自钙盐、锶盐或钡盐,其在聚合之前或期间加入和 / 或如果聚合之后进行单独的干燥步骤,则在干燥之前加入聚合物中。

8. 权利要求 7 的方法,其中在超吸收剂制备期间或之后添加至少一种选自亚磺酸衍生物、空间位阻苯酚、有机亚磷酸盐或膦酸酯或盐的化合物和 / 或至少一种无机非水溶性颗粒固体。

9. 一种吸收流体的物品,其含有权利要求 1-6 中定义的一种超吸收剂。

10. 一种制备吸收流体的物品的方法,其包括在制备中使用权利要求 1-6 中定义的一种超吸收剂。

颜色稳定的超吸收剂

[0001] 本发明涉及一种颜色稳定的超吸收剂 (superabsorbent)、其制备方法和其用途以及含有它的卫生用品。颜色稳定的超吸收剂应理解为意指在提高的温度和空气湿度下贮存期间如果变色的话也仅是很小程度的变色的超吸收剂。

[0002] 超吸收剂是已知的。对于这类材料,还经常使用例如“高溶胀性聚合物”、“水凝胶”(通常也以干燥形式使用)、“形成水凝胶的聚合物”、“吸水性聚合物”、“形成凝胶的吸水性材料”、“可溶胀性树脂”、“吸水性树脂”等名称。所述物质为交联型亲水聚合物,尤其是聚合的(共聚的)亲水单体的聚合物、一种或多种亲水单体接枝于适宜的接枝基底上的接枝聚合物(共聚物)、交联的纤维素醚或淀粉醚、交联的羧甲基纤维素、部分交联的聚环氧乙烷或可在水性液体中溶胀的天然产物(例如瓜耳胶衍生物),其中最广泛使用的是基于部分中和的丙烯酸的吸水性聚合物。超吸收剂的基本性质为它们能够吸收数倍于其自身重量的水性液体,甚至在一定压力下也不再释放出该液体。以干粉形式使用的超吸收剂当吸收液体时转变成凝胶,并且相应地通常在吸水后转变成水凝胶。交联是合成超吸收剂所必需的,并且是与常规纯增稠剂的一个重要区别,因为其会使该聚合物不溶于水。可溶物质不能用作超吸收剂。迄今,超吸收剂最重要的应用领域是用于吸收体液。超吸收剂被用在例如婴儿尿布、成人失禁用品或女性卫生用品中。其他应用领域有例如用作商品园艺中的保水剂、用作防火的蓄水剂、用于食品包装中的液体吸收、或十分常见的是用于吸湿。

[0003] 超吸收剂可吸收数倍于其自身重量的水并能在一定压力下保留该水。一般地,所述超吸收剂具有至少 5g/g、优选至少 10g/g、更优选至少 15g/g 的 CRC(“离心保留容量”,测试方法见下文)。“超吸收剂”还可为各种不同的超吸收物质的混合物,或为只有当相互作用时才表现出超吸收性能的各组分的混合物;此处,物质组成不像超吸收性能那样重要。

[0004] 对超吸收剂而言,重要的不只是其吸收容量,还有其在压力下保留液体的能力(保留力,通常表述为“负载下的吸收”(AUL)或“压力下的吸收”(AAP),测试方法见下文)及在溶胀状态下传输液体的能力(通常表述为“盐水导流率”(SFC),测试方法见下文)。溶胀凝胶可抑制或阻碍液体传输至尚未溶胀的超吸收剂(“凝胶阻断(gel blocking)”)。例如在溶胀状态具有高凝胶强度的水凝胶具有良好的液体传输性能。只具有较低凝胶强度的凝胶在施压(体压)下会变形,堵塞超吸收剂/纤维素纤维吸入部分中的孔,由此阻碍对液体的进一步吸收。凝胶强度的增加通常通过更高的交联度来实现,但这会降低产品的吸收容量。增加凝胶强度的一种优良的方法为增加超吸收剂颗粒表面相对于颗粒内部的交联度。为此,对通常已在表面后交联步骤中干燥并具有平均交联密度的超吸收剂颗粒在其颗粒的薄表面层中进行另外交联。所述表面后交联能增加超吸收剂颗粒的壳的交联密度,这能使在压力下的吸收增加至更高水平。尽管超吸收剂颗粒表面层的吸收容量降低,但它们的芯由于存在移动的聚合物链而具有与壳相比增加的吸收容量,因此壳结构能确保具有改进的液体传导作用,而不会出现凝胶阻断。还已知,可先获得整体相对较高度交联的超吸收剂,然后可相对于颗粒外壳降低颗粒内部的交联度。

[0005] 制备超吸收剂的方法也是已知的。市场上最常见的是基于丙烯酸的超吸收剂,其是在一种交联剂(“内交联剂”)的存在下,通过丙烯酸的自由基聚合而制备的,通常,在所

述聚合之前或之后,或一部分在聚合之前、一部分在聚合之后,通过加入碱(通常为氢氧化钠水溶液)将丙烯酸中和至一定程度。将由此得到的聚合物凝胶粉碎(根据所用的聚合反应器,粉碎可与聚合同时进行)并干燥。通常将由此得到的干粉(“基础聚合物”)通过与其他交联剂(例如有机交联剂或多价阳离子例如铝(通常以硫酸铝的形式使用)或这两者)进行反应而在颗粒表面进行后交联,从而得到与颗粒内部相比更高度交联的表面层。

[0006] 对于超吸收剂,通常出现的一个问题是在提高的温度或提高的空气湿度下贮存期间会发生变色。在热带或亚热带国家贮存超吸收剂时常常出现这种情况。超吸收剂在所述情况下容易变黄;它们甚至可呈现褐色或者甚至几乎为黑色。实际上本为无色的超吸收剂粉末的这种变色是不雅观的并且是不希望的,因为这种变色尤其是在所需的薄卫生制品中是可见的,并且消费者拒绝不雅观的卫生制品。变色的原因尚不完全清楚,但反应活性化合物例如来自聚合的残余单体、某些引发剂的使用、单体或中和剂中的杂质、所用单体中的表面后交联剂或稳定剂似乎均起作用。

[0007] Fredric L. Buchholz 和 Andrew T. Graham (eds.) 在:“Modern Superabsorbent Polymer Technology”, J. Wiley & Sons, New York, U. S. A. /Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1997, ISBN 0-471-19411-5 中给出了对超吸收剂、其性能及其制备方法的综合概述。其中第 2.7.2 部分还提到,钙离子是已知的超吸收剂的离子交联剂,但仅三价离子(例如铝)是可用的交联剂。

[0008] WO 2005/073260A1 公开了在通过过饱和溶液的聚合制备超吸收剂的情况下,丙烯酸单体可全部或部分地被例如丙烯酸镁、丙烯酸钙、丙烯酸镉或丙烯酸钡等盐替代。WO 2005/011860 将已知的用于超吸收剂的内交联剂分为不同的交联剂类别,其中一类包括多价金属阳离子。其包括二价阳离子镁、钙和镉,但一般优选三价铝。

[0009] WO 2008/055856A1 教导了通过添加磷酸或磷酸盐来防止由氢氧化钠溶液中过高的铁含量引起的超吸收剂变色,所述氢氧化钠溶液用于在超吸收剂制备过程中部分中和丙烯酸。JP 05/086251 教导了磷酸衍生物或其盐尤其是 1-羟基亚乙基-1,1-二磷酸、乙二胺四(亚甲基磷酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基磷酸)、或其碱金属盐或其铵盐作为超吸收剂的稳定剂抵抗变色的用途。WO 03/059962A1 或等同专利申请 US 2005/0085604A1 公开了金属螯合剂在制备超吸收剂的任意步骤中的用途,并公开了在含水聚合物干燥之前添加还原剂或氧化剂作为抵抗变色的方法。WO 03/014172A2 涉及由高纯度丙烯酸——尤其是已经除去其中的醛——形成的超吸收剂用于防止超吸收剂变色的用途。WO 00/55245A1 教导了通过用一种无机还原剂和任选地一种金属盐(例如碱土金属盐)进行处理而使超吸收剂稳定,以防变色,所述还原剂和金属盐在聚合之后添加。所述无机还原剂通常为一种次磷酸盐、亚磷酸盐、亚硫酸氢盐或亚硫酸盐。金属盐通常为一种无色(“无色”这一性质通常也简单地称为“白色”)磷酸盐、乙酸盐或乳酸盐,但不为卤化物。根据 WO 2006/058682 的教导,当在基本无氧化性气体的气氛中进行干燥和后交联反应时可避免超吸收剂变色。

[0010] EP 505163A1 公开了表面活性物质与一种加成到双键上的化合物——例如未取代的或取代的烷基亚磺酸或芳基亚磺酸或其盐——相结合用于降低超吸收剂中残留单体水平的用途。EP 668080A2 和部分申请 (partial application) EP 1570869A1 涉及有机酸包括亚磺酸(但仅有机酸盐或亚磺酸盐)或多氨基酸或其盐用于在表面后交联之后降低残余表面后交联剂水平、尤其是用作表面后交联剂的环氧化合物的水平的用途。EP 386897A2、

EP 441975A1 和 EP 605215A1 教导了亚硫酸盐、亚硫酸氢盐或硫代硫酸盐用于降低聚合中残留单体水平的用途。EP 1645596A1 教导了通过添加无机盐、氨基羧酸螯合剂和有机抗氧化剂来稳定超吸收剂抵抗变色。所用无机盐为亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、焦亚硫酸盐、连二亚硫酸盐、连三硫酸盐、连四硫酸盐、硫代硫酸盐或亚硝酸盐。EP 1577349A1 教导了这些盐用于相同目的的用途,但是经其处理的超吸收剂中的铁含量保持在低于 1 重量 ppm。

[0011] WO 2009/060062 或在先国际专利申请 PCT/EP2009/059793 教导了向超吸收剂中添加亚磺酸衍生物以使其稳定抵抗变色。WO2008/092842A1 教导了向超吸收剂中添加二价金属阳离子的碱性盐,尤其是为了增加抵抗变色的稳定性。WO 2008/092843A1 公开了三价金属阳离子的羧酸盐和 / 或碱性盐用于相同目的的用途。WO 2005/054356A1 教导了空间位阻苯酚代替工业常用的对 - 甲氧基苯酚 (“甲基氢醌”、“MEHQ”) 作为稳定剂用于抵抗丙烯酸聚合的用途,其优点为减少了聚合物的变色。

[0012] 本发明的一个目的是找到其他超吸收剂或在提高的温度和 / 或提高的空气湿度下贮存期间对变色、尤其是对变黄或变褐更稳定的超吸收剂。即使存在变色,其也应仅不明显地影响超吸收剂的使用性能,尤其是其对液体的吸收容量,包括在压力下的吸收容量,和其传导液体的能力。同样地,也不应影响其他性能,例如气味,这可能是在存在湿气的情况下含硫还原剂导致的问题;或其自由流动性能,这可能是添加次磷酸钠导致的问题;或形成粉尘,这可能是添加不溶钙盐导致的问题。本发明的其他目的是找到一种制备这类超吸收剂的方法,及该超吸收剂的用途。

[0013] 所述目的由通过聚合一种单体混合物而制备的超吸收剂来实现,所述单体混合物含有至少一种具有至少一个酸基团的烯键式不饱和单体、至少 0.1 重量%且至多 20 重量%——基于具有至少一个酸基团(按游离酸计算)的烯键式不饱和单体的总量计——的至少一种碱土金属盐(按无结晶水的情况计算),该碱土金属盐选自钙盐、锶盐或钡盐,在聚合之前或期间加入和 / 或如果聚合之后进行单独的干燥步骤,则在干燥之前加入聚合物中。另外,发现了一种制备这类超吸收剂的方法、该超吸收剂的用途,和含有该超吸收剂的卫生物品及其制备方法。

[0014] 本发明的超吸收剂显示出令人惊讶的对变色的良好稳定性,而其使用性能,例如 CRC、AUL 或 SFC 未明显受损。

[0015] 向本发明超吸收剂中添加至少一种选自钙盐、锶盐或钡盐的水溶性碱土金属盐。可以使用这些元素的所有可能的双物质组合的盐的混合物、或所有这三种元素。在技术效果方面,钙盐、锶盐和钡盐之间没有明显不同,但出于经济原因,最优选钙盐。

[0016] 碱土金属盐的阴离子原则上可自由选择,限制条件为,它们必须不对超吸收剂和 / 或其用途产生不利影响。碱土金属盐的合适的阴离子的实例有卤离子(尤其是氯离子)、氢氧根、碳酸根、羧酸根(例如甲酸根、乙酸根、丙酸根或乳酸根)、硝酸根或硫酸根。还可以使用混合物。

[0017] 优选使用水溶性盐或即使相对较难溶于水但仍能与超吸收剂的或单体的酸基团快速反应的那些盐。这类盐具有的优点为,可节省原本要使用的一当量的中和剂,尤其是在常用的由含水单体混合物制备超吸收剂时。相应地为了该目的选择碱土金属盐的阴离子,优选氢氧根、碳酸根或乳酸根。

[0018] 尤其优选的碱土金属盐为氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、碳酸钙、碳酸锶、碳酸

钡、乳酸钙、乳酸锶、乳酸钡、硫酸钙、硫酸锶、硫酸钡或其混合物。特别优选氢氧化钙、碳酸钙、乳酸钙和硫酸钙。

[0019] 碱土金属盐的添加量通常为至少 0.1 重量%、优选至少 0.5 重量%、更优选至少 1 重量%，且通常至多 20 重量%、优选至多 10 重量%、更优选至多 5 重量%，各值均基于具有至少一个酸基团的烯键式不饱和单体的总量计。这些单体按游离酸计算；所述酸基团的任何的完全中和或部分中和在计算中均不予考虑。一些碱土金属盐可含有结晶水。其在计算中也不予考虑。

[0020] 本发明超吸收剂通过聚合一种单体混合物而制备，所述单体混合物含有至少一种具有至少一个酸基团的烯键式不饱和单体。通过聚合含有至少一种具有至少一个酸基团的烯键式不饱和单体的单体混合物制备超吸收剂的方法是已知的。本发明的一种超吸收剂例如是通过单体混合物的水性溶液聚合而制备，所述单体混合物含有：

[0021] a) 至少一种烯键式不饱和单体，其具有至少一个酸基团且任选地至少部分地以盐的形式存在，

[0022] b) 至少一种交联剂，

[0023] c) 至少一种引发剂，

[0024] d) 任选地一种或多种可与 a) 中指明的单体共聚的烯键式不饱和单体，和

[0025] e) 任选地一种或多种水溶性聚合物。

[0026] 所述单体 a) 优选为水溶性的，即在 23°C 时在水中的溶解度为通常至少 1g/100g 水，优选至少 5g/100g 水，更优选至少 25g/100g 水，最优选至少 35g/100g 水。

[0027] 合适的单体 a) 有，例如，烯键式不饱和羧酸或其盐，如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或其盐、马来酸酐、和衣康酸或其盐。特别优选的单体是丙烯酸和甲基丙烯酸。极特别优选丙烯酸。

[0028] 其他合适的单体 a) 有，例如，烯键式不饱和磺酸，例如苯乙烯磺酸和 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)。

[0029] 杂质可对聚合有相当大的影响。因此，使用的原料应具有最大的纯度。因此，通常有利的是专门纯化单体 a)。合适的纯化方法在，例如 WO 2002/055469A1、WO 2003/078378A1 和 WO 2004/035514A1 中有记载。一种合适的单体 a) 是，例如，根据 WO 2004/035514A1 纯化的含 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%的氢醌单甲醚的丙烯酸。

[0030] 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%。

[0031] 所述单体溶液含优选至多 250 重量 ppm、优选至多 130 重量 ppm、更优选至多 70 重量 ppm，且优选至少 10 重量 ppm、更优选至少 30 重量 ppm，尤其是约 50 重量 ppm 的氢醌单甲醚，各值均基于未中和的单体 a) 计；被中和的单体 a)，即单体 a) 的盐，出于计算目的作为未中和的单体考虑。例如，所述单体溶液可通过使用具有酸基团的烯键式不饱和单体与适当含量的氢醌单甲醚而制备。

[0032] 优选的氢醌单甲醚有氢醌单甲醚 (MEHQ) 和 / 或 α 生育酚 (维生素 E)。

[0033] 合适的交联剂 b) 为具有至少 2 个适合交联的基团的化合物。这类基团有例如可自

由基聚合至聚合物链中的烯键式不饱和基团,和可与单体 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宜作为交联剂 b)。

[0034] 交联剂 b) 优选为含至少两个可聚合基团的自由基聚合进入聚合物网络中的化合物。合适的交联剂 b) 有,例如,EP 530438A1 中记载的二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、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;在 EP 547847A1、EP 559476A1、EP 632068A1、WO 93/21237A1、WO 2003/104299A1、WO 2003/104300A1、WO 2003/104301A1 和 DE 10331450A1 中记载的二和三丙烯酸酯;在 DE 10331456A1 和 DE 10355401A1 中记载的除了丙烯酸酯基团以外还包含其它烯键式不饱和基团的混合的丙烯酸酯;或在 DE 19543368A1、DE 19646484A1、WO 90/15830A1 和 WO 2002/32962A2 中记载的交联剂混合物。

[0035] 优选的交联剂 b) 是季戊四醇三烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷、亚甲基双甲基丙烯酰胺、15-20 重乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、15-20 重乙氧基化甘油基三丙烯酸酯、分子链中具有 4-45 个 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 单元的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。

[0036] 极特别优选的交联剂 b) 是已被丙烯酸或甲基丙烯酸酯化成二丙烯酸酯或三丙烯酸酯的聚乙氧基化和 / 或聚丙氧基化的丙三醇,如记载于例如 WO 2003/104301A1 中。特别有利的是 3-10 重乙氧基化丙三醇的二和 / 或三丙烯酸酯。极特别优选 1-5 重乙氧基化和 / 或丙氧基化丙三醇的二或三丙烯酸酯。最优选 3-5 重乙氧基化和 / 或丙氧基化丙三醇的三丙烯酸酯,尤其是 3 重乙氧基化丙三醇的三丙烯酸酯。

[0037] 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%,最优选 0.3 至 0.6 重量%,各值均基于单体 a) 计。随着交联剂含量的增加,离心保留容量 (CRC) 降低,在 0.3psi 压力下的吸收 (AUL0.3psi) 增加。

[0038] 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。合适的氧化还原引发剂有过氧二硫酸钠 / 抗坏血酸、过氧化氢 / 抗坏血酸、过氧二硫酸钠 / 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,例如过氧二硫酸钠 / 过氧化氢 / 抗坏血酸。然而,使用的还原组分优选是 2-羟基-2-亚磺酰基乙酸 (2-hydroxy-2-sulfonatoacetic acid) 的钠盐、2-羟基-2-磺酰基乙酸的二钠盐和亚硫酸氢钠的混合物 (**Brüggolit**[®] FF6M 或 **Brüggolit**[®] FF7), 所述混合物在下文中有详述。

[0039] 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) 有,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、马来酸或其盐,及马来酸酐。

[0040] 所用水溶性聚合物 e) 可为聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉、淀粉衍生物、改性纤维素例如甲基纤维素或羟乙基纤维素、明胶、聚乙二醇或聚丙烯酸,优选淀粉、淀粉衍生物和改性纤维素。

[0041] 通常,使用水性单体溶液。所述单体溶液中的水含量优选为 40-75 重量%,更优选至少 45-70 重量%,最优选 50-65 重量%。还可使用单体悬浮液,即过饱和的单体溶液。随着含水量的增加,随后干燥中所需的能量增加,随着含水量的降低,聚合中热量的去除可能

不充分。

[0042] 向单体混合物中添加碱土金属盐（或碱土金属盐的混合物），其在聚合之前或期间，或者如果聚合之后进行单独的干燥步骤，则在干燥之前加入聚合物中，或者部分在聚合之前或期间加入，而部分在干燥之前加入聚合物中。所希望的是碱土金属盐在超吸收剂中均匀分布。原则上，碱土金属盐在方法和时间方面按下文对中和剂所述进行混入。最简单并因此优选的方法是在聚合之前添加到单体混合物中。但是，碱土金属盐也可引入在聚合期间或在聚合之后形成的聚合物凝胶中，但是在任何情况下均在干燥之前引入。在聚合期间添加可以一种简单方式进行，特别是对于混合进行聚合的材料这种方法的情况，例如对于在捏合机中聚合的情况。在聚合之后、干燥之前添加可以一种简单方式进行，特别是对于将进行聚合的混合物从聚合步骤传导到专门的干燥步骤这种方法的情况，即尤其是对于聚合和干燥在分开的装置中进行的所有方法的情况。在此情况下，可将碱土金属盐通过任何已知的混合方法和装置混入聚合物凝胶中。

[0043] 碱土金属盐以干燥物质或以在溶剂中的溶液或分散液的形式使用。所用溶剂优选为水。

[0044] 为达到最佳作用，优选的阻聚剂需要溶解的氧。因此，可在聚合之前通过惰性化除去单体溶液中溶解的氧，所述惰性化即使惰性气体（优选氮气或二氧化碳）流经。所述单体溶液中的氧含量在聚合前优选降低至小于 1 重量 ppm，更优选降低至小于 0.5 重量 ppm，最优选降低至小于 0.1 重量 ppm。

[0045] 单体混合物可含有其他组分。在这类单体混合物中使用的其他组分的实例有例如螯合剂，以保持金属离子在溶液中。

[0046] 由聚合得到的聚合物凝胶的酸基团通常已部分地被中和。中和优选在单体阶段进行；换言之，在聚合中，使用具有酸基团的单体的盐，或确切地说，使用具有酸基团的单体与具有酸基团的单体的盐的混合物（“被部分中和的酸”），作为组分 a)。这通常通过将水性溶液形式或也优选固体形式的中和剂混入待聚合的单体混合物中或优选混入具有酸基团的单体或其溶液中而实现。中和度优选为 25-95mol%、更优选 50-80mol%、最优选 65-72mol%，对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。也可使用铵盐替代碱金属盐。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。

[0047] 但是，也可在聚合之后、在聚合中形成的聚合物凝胶阶段进行中和。也可在聚合之前通过向单体溶液中实际加入一部分中和剂来中和酸基团的至多 40mol%、优选 10-30mol%、更优选 15-25mol%，并仅在聚合之后的聚合物凝胶阶段设定所需的最终中和度。当聚合物凝胶在聚合之后至少部分地被中和时，优选将该聚合物凝胶例如通过挤出机进行机械粉碎，在此情况下，可将中和剂喷雾、撒布或倾倒在上述然后小心地混入。为此，所得凝胶物质可反复进行挤出以均一化。

[0048] 但是，优选在单体阶段实施中和。换言之：在一个极特别优选的实施方式中，所用单体 a) 为 25-95mol%、更优选 50-80mol%、更优选 65-72mol% 的具有酸基团的单体的盐与补足至 100mol% 的余量的具有酸基团的单体的混合物。该混合物为例如丙酸钠和丙烯酸的混合物、或丙酸钾和丙烯酸的混合物。

[0049] 在一个优选的实施方式中，用于中和的中和剂的铁含量通常低于 10 重量 ppm、优

选低于 2 重量 ppm、更优选低于 1 重量 ppm。还希望的是较低含量的氯化物及氯的含氧酸的阴离子。一种适宜的中和剂为例如通常以“膜级 (membrane grade)”出售的 50 重量%的氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液;甚至更纯且同样适宜的、但也更昂贵的为通常以“汞齐级 (amalgam grade)”或“汞法 (mercury process)”出售的 50 重量%的氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液。

[0050] 当所用碱土金属盐为水溶性碱土金属盐或为虽然溶解度较低但反应较迅速的碱土金属盐时,可节省与碱土金属离子加入量等当量的中和剂的量。换言之,碱土金属盐还可同时用作中和剂,在此情况下二价碱土金属离子替代了两个单价的碱金属离子。适合于此目的的尤其有碱土金属的氢氧化物、碳酸盐和乳酸盐。

[0051] 由诸如以上作为实例描述的那些单体混合物制备超吸收剂的方法也是已知的。合适的聚合反应器有,例如,捏合反应器或带式反应器。在捏合机中,在水性单体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 (contrarotatory) 搅拌器轴而连续地粉碎,如 WO2001/38402A1 中所述。在带上的聚合述于例如 EP 955086A2、DE 3825366A1 和 US 6,241,928 中。带式反应器中的聚合类似于如 EP 445619A2 和 DE 19846413A1 中所述的同样已知的间歇式操作中或管式反应器中的聚合,形成聚合物凝胶,其必须在另一个操作步骤 (例如在绞肉机、挤出机或捏合机) 中粉碎。但是,也可通过悬浮聚合或乳液聚合法来制备球形或不同形状的超吸收剂颗粒,如 EP 457660A1 中所述;或通过喷雾聚合或滴液聚合法来制备球形或不同形状的超吸收剂颗粒,如 EP 348180A1、EP 816383A1、WO 96/40427A1、US 4020256、US 2002/0193546A1、DE 3519013A1、DE 102005044035A1、WO2007/093531A1、WO 2008/086976A1 或 WO 2009/027356A1 中所述。还已知其中将单体混合物施用于基材 (例如非织造网 (nonwoven web)) 并进行聚合的方法,如 WO 02/94328A2 和 WO 02/94329A1 中所述。

[0052] 然后将由水溶液聚合以及任选的随后中和得到的聚合物凝胶优选地用带式干燥机干燥直到残留含湿量优选为 0.5-15 重量%、更优选为 1-10 重量%、最优选为 2-8 重量% (参见下文残留含湿或含水量的测试方法)。在残留含湿量过高的情况下,经干燥的聚合物凝胶的玻璃化转变温度 T_g 过低,可能使得进一步加工变困难。在残留含湿量过低的情况下,经干燥的聚合物凝胶太脆,在随后的粉碎步骤中得到不希望的大量具有过小粒度的聚合物颗粒 (“细粉”)。干燥前凝胶的固体含量通常为 25-90 重量%、优选为 30-80 重量%、更优选为 35-70 重量%、最优选为 40-60 重量%。但是,任选地,也可使用流化床干燥机或具有机械混合单元的可加热混合机 (例如桨式干燥机或具有不同设计的混合工具的类型干燥机) 进行干燥。任选地,干燥机可在氮气或另一种非氧化惰性气体下或至少在降低的氧气分压下运行,以防止氧化变黄过程。但是,一般而言,只需充分的通风和去除水蒸气便可得到可接受的产品。对于颜色 and 产品质量而言,非常短的干燥时间通常是有利的。

[0053] 在干燥过程中,聚合物颗粒中的残留单体含量也降低,引发剂的最后残留物也被破坏。

[0054] 其后,将经干燥的聚合物凝胶研磨并分级,用于研磨的装置通常包括单级 (singlestage) 或多级辊磨机,优选为二级或三级辊磨机、销棒式磨机 (pin mill)、锤式磨机或振动式磨机。通常内部尚未干燥的过大的凝胶块是弹性的,在研磨时会产生问题,优选在研磨前去除,该去除可通过风选法 (wind sifting) 或通过筛网 (磨机的“保护筛网”) 而

以简单的方式实现。鉴于所使用的磨机,筛网的筛目大小应选择为使得由过大、弹性颗粒产生的破坏最小化。

[0055] 过大、未充分研磨碎的超吸收剂颗粒在其主要应用中(在诸如尿布的卫生产品中)可作为粗颗粒而感觉到;其还降低了超吸收剂的平均初始溶胀率。二者都是不期望的。因此,有利的是,将粗粒聚合物颗粒从产品中去除。这通常通过分级操作而实现,例如风选法或通过筛目大小为至多 1000 μm 、优选至多 900 μm 、更优选至多 850 μm 并且最优选至多 800 μm 的筛网进行筛分。例如,使用筛目大小 700 μm 、650 μm 或 600 μm 的筛网。为优化成本,经去除的粗聚合物颗粒(“筛上料(oversize)”)可送回至研磨和筛分循环或单独地进一步加工。

[0056] 粒度过低的聚合物颗粒会降低渗透性(SFC)。因此,还有利的是,将细聚合物颗粒在该分级过程中去除。如果进行筛分,这可方便地通过使用筛目大小至多 300 μm 、优选至多 200 μm 、更优选至多 150 μm 并且最优选至多 100 μm 的筛网而实现。为优化成本,所去除的细聚合物颗粒(“筛下料(undersize)”或“细粉”)可按需要送回至单体物流中、聚合凝胶中或在干燥凝胶前送回至完全聚合的凝胶中。

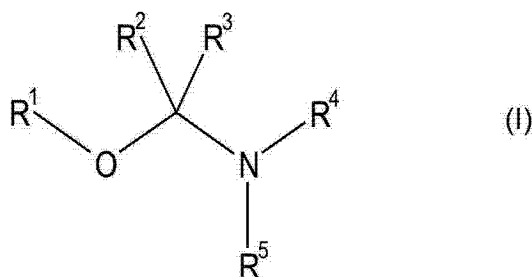
[0057] 作为产品级分而移出的聚合物颗粒的平均粒度通常至少为 200 μm 、优选至少 250 μm 并且更优选至少 300 μm ,通常至多 600 μm 并且更优选至多 500 μm 。粒度至少为 150 μm 的颗粒的比例通常至少为 90 重量%、更优选至少为 95 重量%并且最优选至少为 98 重量%。粒度至多为 850 μm 的颗粒的比例通常至少为 90 重量%、更优选至少为 95 重量%并且最优选至少为 98 重量%。

[0058] 在一些其他已知的超吸收剂的制备方法中(尤其是在悬浮聚合、喷雾聚合或滴液聚合中),粒度分布由对方法参数的选择而确定。这些方法直接得到所需粒度的颗粒状超吸收剂,这样通常可省去研磨和筛分步骤。在一些方法中(尤其是对于喷雾或滴液聚合),经常还可省去专门的干燥步骤。

[0059] 由此制备的聚合物具有超吸收特性并包含在术语“超吸收剂”中。其 CRC 通常比较高,而其 AUL 或 SFC 比较低。这类未表面后交联的超吸收剂通常称为“原料聚合物”,以将其与由其制得的表面后交联超吸收剂区分开。

[0060] 合适的后交联剂是包含可与超吸收剂颗粒的至少两个官能团成键的基团的化合物。对于市面上常见的基于丙烯酸/丙烯酸钠的超吸收剂,合适的表面后交联剂是包含可与至少两个羧酸酯基成键的基团的化合物。优选的后交联剂有通式(I)的酰胺缩醛或氨基甲酸酯

[0061]



[0062] 其中

[0063] R^1 为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 羟基烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烯基或 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基,

[0064] R^2 为 X 或 OR^6 ,

[0065] R^3 为氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_2-C_{12} 羟基烷基、 C_2-C_{12} 烯基或 C_6-C_{12} 芳基, 或 X,

[0066] R^4 为 C_1-C_{12} 烷基、 C_2-C_{12} 羟基烷基、 C_2-C_{12} 烯基或 C_6-C_{12} 芳基,

[0067] R^5 为氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_2-C_{12} 羟基烷基、 C_2-C_{12} 烯基、 C_1-C_{12} 酰基或 C_6-C_{12} 芳基,

[0068] R^6 为 C_1-C_{12} 烷基、 C_2-C_{12} 羟基烷基、 C_2-C_{12} 烯基或 C_6-C_{12} 芳基, 且

[0069] X 为 R^2 和 R^3 基团一起形成的羰基氧,

[0070] 其中 R^1 和 R^4 和 / 或 R^5 和 R^6 可为桥连的 C_2-C_6 烷二基且其中上述 R^1 至 R^6 基团还可具有总共一至两个自由价并可通过这些自由价连接至至少一个合适的基体结构,

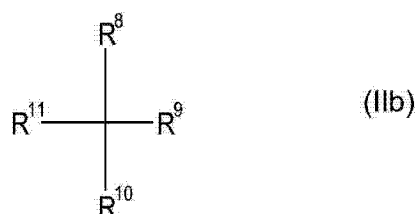
[0071] 或多元醇, 所述多元醇的分子量优选为每羟基小于 100g/mol、优选小于 90g/mol、更优选小于 80g/mol、最优选小于 70g/mol, 且无邻位 -、孪位 -、仲或叔羟基, 所述多元醇为通式 (IIa) 的二醇

[0072] $HO-R^7-OH$ (IIa)

[0073] 其中 R^7 为式 $-(CH_2)_n-$ 的无支链亚烷基, 其中 n 为 3 至 20、优选 3 至 12 的整数且两个羟基为端基, 或 R^7 为无支链、支链或环状亚烷基;

[0074] 或为通式 (IIb) 的多元醇

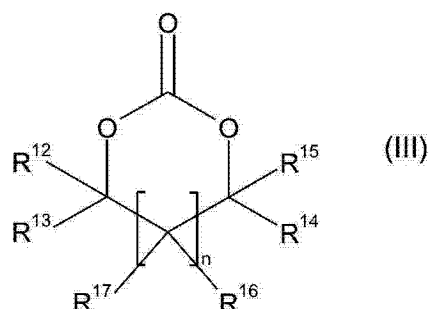
[0075]



[0076] 其中 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 基团各自独立地为氢、羟基、羟甲基、羟基乙氧基甲基、1-羟基丙-2-基氧基甲基、2-羟基丙氧基甲基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、正戊基、正己基、1,2-二羟基乙基、2-羟基乙基、3-羟基丙基或 4-羟基丁基, 且总共存在 2、3 或 4、优选 2 或 3 个羟基, 且 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 基团中至多一个为羟基,

[0077] 或为通式 (III) 的环状碳酸酯

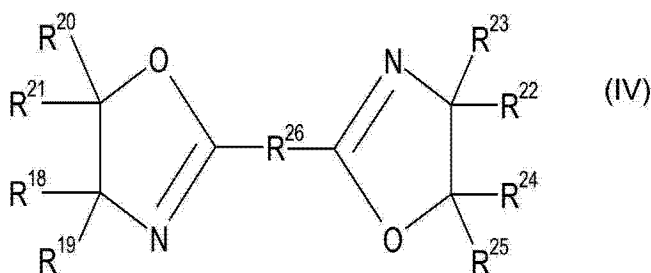
[0078]



[0079] 其中 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 各自独立地为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或异丁基, n 为 0 或 1,

[0080] 或为通式 (IV) 的双噁唑啉

[0081]



[0082] 其中 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 各自独立地为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或异丁基， R^{26} 为单键，直链、支链或环状的 C_2 - C_{12} 亚烷基或由一至十个亚乙基氧和 / 或亚丙基氧单元形成的聚烷氧二基，例如聚二醇二羧酸所具有的。

[0083] 优选的通式 (I) 的后交联剂有 2- 噁唑烷酮类，例如 2- 噁唑烷酮和 N-(2- 羟乙基)-2- 噁唑烷酮、N- 甲基 -2- 噁唑烷酮；N- 酰基 -2- 噁唑烷酮类，例如 N- 乙酰基 -2- 噁唑烷酮；2- 氧代四氢 -1,3- 噁嗪；二环酰胺缩醛，例如 5- 甲基 -1- 氮杂 -4,6- 二氧杂二环 [3.3.0] 辛烷、1- 氮杂 -4,6- 二氧杂二环 [3.3.0] 辛烷和 5- 异丙基 -1- 氮杂 -4,6- 二氧杂二环 [3.3.0] 辛烷；双 -2- 噁唑烷酮类和多 -2- 噁唑烷酮类。

[0084] 特别优选的通式 (I) 的后交联剂有 2- 噁唑烷酮、N- 甲基 -2- 噁唑烷酮、N-(2- 羟乙基)-2- 噁唑烷酮和 N- 羟丙基 -2- 噁唑烷酮。

[0085] 优选的通式 (IIa) 的后交联剂有 1,3- 丙二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇和 1,7- 庚二醇。式 (IIa) 的后交联剂的其他实例有 1,3- 丁二醇、1,8- 辛二醇、1,9- 壬二醇和 1,10- 癸二醇。

[0086] 所述二醇优选是水溶性的，通式 (IIa) 的二醇在 23°C 下的水溶性程度达至少 30 重量%、优选达至少 40 重量%、更优选达至少 50 重量%、最优选至少达 60 重量%，例如 1,3- 丙二醇和 1,7- 庚二醇。甚至更优选在 25°C 下为液体的那些后交联剂。

[0087] 优选的通式 (IIb) 的后交联剂有丁 -1,2,3- 三醇、丁 -1,2,4- 三醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、1 至 3 重（每分子）乙氧基化的甘油、三羟甲基乙烷或三羟甲基丙烷和 1 至 3 重（每分子）丙氧基化的甘油、三羟甲基乙烷或三羟甲基丙烷。另外优选 2 重乙氧基化或丙氧基化的新戊二醇。特别优选 2 重和 3 重乙氧基化的甘油、新戊二醇、2- 甲基 -1,3- 丙二醇和三羟甲基丙烷。

[0088] 优选的多元醇 (IIa) 和 (IIb) 在 23°C 下的粘度为小于 3000mPas、优选小于 1500mPas、优选地小于 1000mPas、更优选小于 500mPas、最优选小于 300mPas。

[0089] 特别优选的通式 (III) 的后交联剂有碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯。

[0090] 一种特别优选的通式 (IV) 的后交联剂是 2,2'- 双 (2- 噁唑啉)。

[0091] 优选的后交联剂使副反应和随后生成挥发性并因此恶臭的化合物的反应最小化。因此，用优选的后交联剂制备的超吸收剂即使在潮湿状态下也是气味中性的。

[0092] 可使用选自上文所选范围的单独的后交联剂或不同后交联剂的任意混合物。

[0093] 所述后交联剂的用量通常为至少 0.001 重量%、优选至少 0.02 重量%、更优选至少 0.05 重量%，并且通常至多 2 重量%、优选至多 1 重量%、更优选至多 0.3 重量%，例如至多 0.15 重量%或至多 0.095 重量%，各值基于与其接触的原料聚合物（例如所述筛级分）的质量计。

[0094] 后交联通常通过将后交联剂的溶液喷雾至经干燥的原料聚合物颗粒上而进行。喷

雾施用后,将被后交联剂涂布的聚合物颗粒进行热干燥,后交联反应可在干燥前或干燥过程中进行。如果使用具有可聚合基团的表面后交联剂,则表面后交联还可利用常规的自由基形成物或利用高能辐射(例如紫外光)通过这类基团的自由基诱导聚合而实现。这可与后交联剂——其在原料聚合物颗粒表面与官能团形成共价键或离子键——的使用并行地或替代其而进行。

[0095] 后交联剂溶液的喷雾施用优选在具有活动混合工具的混合器中进行,例如螺杆混合机、盘式混合机或桨式混合机、或具有其他混合工具的混合器。然而,特别优选立式混合器。然而,还可在流化床中喷涂后交联剂溶液。合适的混合器有,例如购自 Gebr. **Lödige Maschinenbau GmbH**, Elsener-Strasse 7-9, 33102 Paderborn, Germany 的 **Pflugschar[®]** 犁头式混合机,或购自 Hosokawa Micron BV, Gildenstraat 26, 7000 AB Doetinchem, the Netherlands 的 **Schugi[®] Flexomix[®]** 混合机、Vrieco **Nauta[®]** 混合机或 **Turbulizer[®]** 混合机。

[0096] 可使用的喷嘴没有任何限制。合适的喷嘴和雾化体系述于例如以下参考文献中: **Zerstäuben** von Flüssigkeiten [Atomization of Liquids], Expert-Verlag, vol. 660, Reihe Kontakt&Studium, Thomas Richter(2004) 和 **Zerstäubungstechnik** [Atomization Technology], Springer-Verlag, VDI-Reihe, Günter Wozniak(2002)。可使用单分散和多分散喷雾体系。在多分散体系中,单物质加压喷嘴(形成喷流或层流)、旋转雾化器、双物质雾化器、超声雾化器和撞击式喷嘴是合适的。对于双物质雾化器,液相可在内部或外部与气相混合。喷嘴的喷雾曲线(profile)不是关键的,可呈现任意所需形状,例如圆形喷流、平面喷流、宽角度圆形喷束或圆环喷雾曲线。使用双物质雾化器时有利的是使用非氧化性气体,特别优选氮气、氩气或二氧化碳。待喷雾的液体可在加压下供至这类喷嘴。待喷雾的液体可通过在其达到特定的最小速度时在模孔中减压而进行雾化。此外,为了本发明的目的还可使用单物质喷嘴,例如缝型模头或撞击室(实心锥喷嘴(full-cone nozzle))(例如购自 Düsen-Schlick GmbH, Germany 或 Spraying Systems Deutschland GmbH, Germany)。这类喷嘴还述于 EP 0534228A1 和 EP 1191051A2。

[0097] 所述后交联剂通常以水溶液的形式使用。当只使用水作为溶剂时,有利地将表面活性剂或解凝集助剂加入后交联剂溶液或实际加入原料聚合物中。这可改进润湿性能并降低成块趋势。

[0098] 所有阴离子、阳离子、非离子和两性表面活性剂都适合作为解凝集助剂,但出于肌肤相容性的原因,优选非离子和两性表面活性剂。表面活性剂还可包含氮。例如,添加失水山梨糖醇单酯(例如失水山梨糖醇单椰油酸酯和失水山梨糖醇单月桂酸酯)或其乙氧基化变体(例如 **Polysorbat 20[®]**)。其他合适的解凝集助剂有 2-丙基庚醇的乙氧基化和烷氧基化衍生物,其以 Lutensol **XL[®]** 和 Lutensol **XP[®]** 商标出售(BASF SE, Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen, Germany)。

[0099] 解凝集助剂可单独地计量加入或加入后交联剂溶液中。优选仅将解凝集助剂加入后交联剂溶液中。

[0100] 解凝集助剂的用量,基于原料聚合物计,为例如 0-0.1 重量%、优选 0-0.01 重量%、更优选 0-0.002 重量%。解凝集助剂优选计量加入使得在 23°C 下溶胀的原料聚合物

和 / 或溶胀的后交联吸水聚合物的水提物的表面张力为至少 0.060N/m、优选至少 0.062N/m、更优选至少 0.065N/m, 并且有利地至多 0.072N/m。

[0101] 后交联剂的水溶液, 除了含至少一种后交联剂之外, 还可包含共溶剂。非水溶剂的含量或溶剂的总量可用于调节后交联剂渗入聚合物颗粒的深度。工业上易得的共溶剂有 C1-C6 醇类, 例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇或 2-甲基-1-丙醇; C2-C5 二醇类, 例如乙二醇、1,2-丙二醇或 1,4-丁二醇; 酮类, 例如丙酮; 或羧酸酯类, 例如乙酸乙酯。一些所述共溶剂的缺点是其具有典型的固有气味。

[0102] 理想地, 共溶剂本身在反应条件下不是后交联剂。然而, 在边界情况下并且根据停留时间和温度, 共溶剂也可对交联有一部分贡献。尤其是在后交联剂是相对惰性的并从而还可作为其自身的共溶剂时, 为上述情况, 例如在使用通式 (III) 的环状碳酸酯、通式 (IIa) 的二醇或通式 (IIb) 的多元醇的情况下。这类后交联剂可作为与更大活性后交联剂的混合物使用或作为共溶剂使用, 因为实际的后交联反应与不含更大活性交联剂的情况相比, 可在更低的温度下和 / 或以更短的停留时间而进行。由于共溶剂以较大的量使用并还部分地保留在产物中, 因此其必须是无毒的。

[0103] 还适合作为本发明方法的共溶剂的是通式 (IIa) 的二醇、通式 (IIb) 的多元醇和通式 (III) 的环状碳酸酯。其可在通式 (I) 和 / 或 (IV) 的活性后交联剂和 / 或二或三缩水甘油基化合物的存在下实现该作用。然而, 优选的本发明方法的共溶剂尤其是通式 (IIa) 的二醇, 尤其是当羟基的反应因邻位基团而空间受阻时。虽然这类二醇原则上也适合作为后交联剂, 但这需要比无空间位阻二醇明显更高的反应温度或任选地更高的用量。

[0104] 特别优选的作为共溶剂的低活性后交联剂和活性后交联剂的组合有, 优选的多元醇、通式 (IIa) 的二醇和通式 (IIb) 的多元醇与通式 (I) 的酰胺缩醛或氨基甲酸酯的组合。

[0105] 合适的组合有, 例如 2-噁唑烷酮 / 1,2-丙二醇和 N-(2-羟基乙基)-2-噁唑烷酮 / 1,2-丙二醇, 以及乙二醇二缩水甘油醚 / 1,2-丙二醇。

[0106] 极特别优选的组合有 2-噁唑烷酮 / 1,3-丙二醇和 N-(2-羟基乙基)-2-噁唑烷酮 / 1,3-丙二醇。

[0107] 其他优选的组合有乙二醇二缩水甘油醚或甘油基二或三缩水甘油醚与以下溶剂、共溶剂或共交联剂的组合: 异丙醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、或其混合物。

[0108] 其他优选的组合有 2-噁唑烷酮或 (2-羟基乙基)-2-噁唑烷酮在以下溶剂、共溶剂或共交联剂中的那些组合: 异丙醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、或其混合物。

[0109] 通常, 基于后交联剂溶液计, 共溶剂在后交联剂水溶液中的浓度为 15-50 重量%、优选 15-40 重量%、更优选 20-35 重量%。对于仅具有有限与水混溶性的共溶剂的情况, 任选地通过降低共溶剂的浓度来有利地调节后交联剂水溶液, 使得只存在一个相。

[0110] 在一个优选的实施方案中, 不使用共溶剂。而后交联剂只作为水溶液使用, 任选地添加解凝集助剂。

[0111] 在后交联剂的水溶液中的至少一种后交联剂的浓度通常为 1-20 重量%、优选 1.5-10 重量%、更优选 2-5 重量%, 基于后交联剂溶液计。

[0112] 基于原料聚合物计的后交联剂溶液的总量通常为 0.3-15 重量%、优选 2-6 重量%。

[0113] 通过使表面后交联剂与原料聚合物颗粒表面处的官能团反应而进行的实际的表面后交联通常通过加热经表面后交联剂溶液润湿的原料聚合物而进行,通常称为“干燥”(但不要与上述由聚合得到的聚合物凝胶的干燥混淆——其中通常必须去除多得多的液体)。所述干燥可在混合器本身中通过对夹套加热、通过换热表面或鼓入热气而进行。可同时进行超吸收剂与表面后交联剂的掺和和干燥,例如在流化床干燥器中实现。然而,所述干燥通常在下游干燥器中进行,例如盘式干燥器、旋转管式烘箱、桨式或盘式干燥器或可加热螺杆。合适的干燥器有,例如购自 Bepex International LLC, 333 N.E. Taft Street, Minneapolis, MN 55413, U.S.A. 的 **Solidair**[®] 或 **Torusdisc**[®] 干燥器,或购自 Nara Machinery Co., Ltd., European Branch, Europaallee 46, 50226 Frechen, Germany 的桨式干燥器或流化床干燥器。

[0114] 可在下游干燥器中通过接触面加热聚合物颗粒来进行干燥和实施表面后交联,或可通过供应热的惰性气体或通过一种或多种惰性气体与蒸汽的混合物或仅使用蒸汽来加热。对于通过接触面供应热量的情况,可在惰性气体中在轻度减压或完全减压下进行反应。对于使用蒸汽直接加热聚合物颗粒的情况,根据本发明希望在标准压力或提高的压力下运行干燥器。在此情况下,可取的是将后交联步骤分成使用蒸汽的加热步骤和在惰性气体但不含蒸汽下的反应步骤。这可在一个或多个装置中实现。根据本发明,聚合物颗粒可早在后交联混合器中就用蒸汽加热。所使用的原料聚合物仍可具有来自在先操作步骤的 10-120°C 的温度;后交联剂溶液可具有 0-70°C 的温度。特别地,可加热后交联剂溶液以降低粘度。

[0115] 优选的干燥温度在 100-250°C、优选 120-220°C、更优选 130-210°C、最优选 150-200°C 的范围内。在该温度下在反应混合器或干燥器中的优选的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,并且通常至多 60 分钟。通常,进行干燥从而使超吸收剂的残留含湿量通常为至少 0.1 重量%、优选至少 0.2 重量%并且最优选至少 0.5 重量%,并且通常至多 15 重量%、优选至多 10 重量%并且更优选至多 8 重量%。

[0116] 后交联可在标准大气条件下进行。“标准大气条件”指的是没有采取用于降低主要发生后交联反应的装置(“后交联反应器”,通常为干燥器)中的氧化性气体(例如大气氧)的分压的技术预防措施。然而,优选在降低的氧化性气体分压下进行后交联反应。氧化性气体是在 23°C 下的蒸汽压至少为 1013mbar 且在燃烧过程中作为氧化剂的物质,例如氧气、一氧化氮和二氧化氮,尤其是氧气。氧化性气体的分压优选小于 140mbar、优选小于 100mbar、更优选小于 50mbar、最优选小于 10mbar。当热后交联在环境压力下,即总压约 1013mbar 下进行,氧化性气体的总分压由其体积比而确定。氧化性气体的比例优选小于 14 体积%、优选小于 10 体积%、更优选小于 5 体积%、最优选小于 1 体积%。

[0117] 后交联可在减压下,即总压小于 1013mbar 下进行。总压通常小于 670mbar、优选小于 480mbar、更优选小于 300mbar、最优选小于 200mbar。当干燥和后交联在氧气含量为 20.8 体积%的空气中进行时,对应于上述总压的氧气分压为 139mbar (670mbar)、100mbar (480mbar)、62mbar (300mbar) 和 42mbar (200mbar),括号中为具体的总压。另一种降低氧化性气体的分压的方法是向用于后交联的装置中引入非氧化性气体,尤其是惰性气体。合适的惰性气体是在后交联温度和给定压力下在后交联干燥器中以气体形式存在且在这些条件下对干燥的聚合物颗粒的组分不具有氧化作用的物质,例如氮气、二氧化碳、氩气、蒸汽,优选氮气。惰性气体的量通常为 0.0001-10m³、优选 0.001-5m³、更优选 0.005-1m³

并且最优选 0.005-0.1m³, 基于 1kg 超吸收剂计。

[0118] 在本发明方法中, 惰性气体——如果其不包含蒸汽——可通过喷嘴鼓入后交联干燥器中; 然而, 特别优选通过掺和超吸收剂与表面后交联剂而经由实际位于混合器内或恰在混合器上游的喷嘴向聚合物颗粒物流中加入惰性气体。

[0119] 应认识到, 从干燥器中移除的共溶剂的蒸汽可在干燥器外部再次冷凝并任选地进行循环。

[0120] 在本发明的一个优选实施方案中, 除了后交联剂之外, 还在后交联之前、过程中或之后将多价阳离子施用于颗粒表面。原理上, 这是通过离子非共价键进行的另外的表面后交联, 但有时也称为用所述金属离子“络合”或简单称为用所述物质 (“络合剂”) “涂布”。

[0121] 所述多价阳离子的施用通过二价或多价阳离子的溶液的喷雾施用而实现, 通常是二价、三价或四价的金属阳离子, 但也有多价阳离子诸如在形式上完全或部分地由乙烯胺单体形成的聚合物, 所述聚合物例如部分或完全水解的聚乙烯酰胺 (所谓的“聚乙烯胺”), 其胺基总是——即使在非常高的 pH 值下——部分地以质子化形式存在以提供铵基。可用的二价金属阳离子的实例尤其是元素周期表的 2 族 (尤其是 Mg、Ca、Sr、Ba)、7 族 (尤其是 Mn)、8 族 (尤其是 Fe)、9 族 (尤其是 Co)、10 族 (尤其是 Ni)、11 族 (尤其是 Cu) 和 12 族 (尤其是 Zn) 金属的二价阳离子。可用的三价金属阳离子的实例尤其是元素周期表的包括镧系在内的 3 族 (尤其是 Sc、Y、La、Ce)、8 族 (尤其是 Fe)、11 族 (尤其是 Au) 和 13 族 (尤其是 Al) 金属的三价阳离子。可用的四价阳离子的实例尤其是元素周期表的镧系 (尤其是 Ce) 和 4 族 (尤其是 Ti、Zr、Hf) 金属的四价阳离子。所述金属阳离子可单独使用或以彼此的混合物的形式使用。特别优选使用三价金属阳离子。极特别优选使用铝阳离子。

[0122] 在提及的金属阳离子中, 合适的金属盐是所有在待使用的溶剂中具有足够溶解度的那些。特别合适的金属盐是含有弱络合阴离子的那些, 例如氯化物、硝酸盐和硫酸盐、硫酸氢盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硝酸盐、磷酸盐、磷酸氢盐或磷酸二氢盐。优选单和二羧酸、羟酸、酮酸和氨基酸的盐, 或碱性盐。实例有乙酸盐、丙酸盐、酒石酸盐、马来酸盐、柠檬酸盐、乳酸盐、苹果酸盐和琥珀酸盐。同样优选的是使用氢氧化物。特别优选使用 2- 羟基含碳酸盐 (例如柠檬酸盐和乳酸盐)。特别优选的金属盐的实例有碱金属和碱土金属铝酸盐及其水合物, 例如铝酸钠及其水合物、乙酸钠、丙酸钠、柠檬酸钠和乳酸铝。

[0123] 所提及的阳离子和盐可以纯的形式使用或作为不同阳离子或盐的混合物使用。所使用的二价和 / 或三价金属阳离子的盐可包含其他第二组分, 例如仍未中和的羧酸和 / 或已中和的羧酸的碱金属盐。优选的碱金属盐是钠盐和钾盐, 以及铵盐。其通常以水溶液的形式使用, 所述水溶液通过将固体盐溶于水而得到; 或优选直接以其本身得到, 这样避免了任何干燥和纯化步骤。有利地, 还可使用所提及的盐的水合物, 其通常比无水盐更快地溶于水。

[0124] 金属盐的使用量通常为至少 0.001 重量%、优选至少 0.01 重量%、更优选至少 0.1 重量%, 例如至少 0.4 重量%, 并且通常至多 5 重量%、优选至多 2.5 重量%、更优选至多 1 重量%, 例如至多 0.7 重量%, 各值基于原料聚合物的质量计。

[0125] 三价金属阳离子的盐可以溶液或悬浮液的形式使用。用于金属盐的溶剂可为水、醇、DMF、DMSO 和这些组分的混合物。特别优选水和水 / 醇混合物, 例如水 / 甲醇、水 / 1, 2- 丙二醇和水 / 1, 3- 丙二醇。

[0126] 原料聚合物以与用表面后交联剂处理相同的方式用二价或多价阳离子的溶液进行处理,包括干燥步骤。表面后交联剂和多价阳离子可以结合的溶液或单独的溶液的形式进行喷雾。向超吸收剂颗粒喷雾施用金属盐溶液可在表面后交联之前或之后进行。在一个特别优选的方法中,金属盐溶液的喷雾施用与交联剂溶液的喷雾施用在相同的步骤中进行,两种溶液单独并连续地或同时地通过两个喷嘴进行喷雾,或交联剂和金属盐溶液可一起通过一个喷嘴进行喷雾。

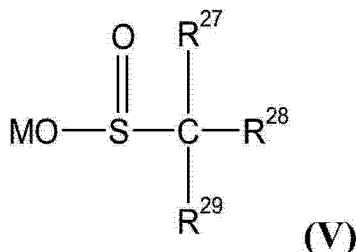
[0127] 如果在表面后交联和 / 或用络合剂处理后进行干燥步骤,则有利但不是绝对必须的是在干燥步骤后将产物冷却。所述冷却可连续或间歇地进行;为此,将产物方便地连续传送到连接于干燥器下游的冷却器中。为此,可使用任意已知的用于从粉状固体中移除热量的装置,尤其是以上作为干燥装置提及的任意装置,条件是不装以加热介质而是装以冷却介质(例如冷却水),从而没有热量通过器壁引入超吸收剂中,并且根据构造通过搅拌单元或其他换热表面从其中移除热量。优选的是使用产物在其中运动的冷却器,即经冷却的混合器,例如桨式冷却器或盘式冷却器。超吸收剂还可在流化床中通过鼓入冷却气(例如冷却空气)而冷却。建立冷却条件使得获得具有进一步加工所需的温度的超吸收剂。通常,在冷却器中的平均停留时间确定为通常至少 1 分钟、优选至少 3 分钟、更优选至少 5 分钟,并且通常至多 6 小时、优选至多 2 小时、更优选至多 1 小时,冷却操作为使得生成产物的温度通常为至少 0°C、优选至少 10°C、更优选至少 20°C,并且通常至多 100°C、优选至多 80°C、更优选至多 60°C。

[0128] 经表面后交联的超吸收剂任选地以常规方式进行粉碎和 / 或筛分。粉碎在此通常是不需要的,但筛除所形成的附聚物或细粉通常适于建立所需的产品粒度分布。附聚物和细粉被废弃或优选地在合适的点以已知的方式循环进入所述方法中;附聚物在粉碎后循环进入所述方法中。表面后交联的超吸收剂所需的粒度与原料聚合物的相同。

[0129] 本发明的超吸收剂中任选并优选地具有其他具有抑制变色的稳定作用的添加剂。这类添加剂可在任何适宜的时间添加。优选将它们加入到超吸收剂中,即不将它们加入单体混合物中或单体中,而是仅在交联聚合物存在后加入,即不要早于聚合过程。它们可在例如聚合过程中、表面后交联步骤过程中或表面后交联后加入。

[0130] 已知的这类抑制变色的稳定剂有,例如亚磺酸衍生物。特别合适的亚磺酸衍生物有,例如下式 (V) 的化合物、其盐、或这类化合物和 / 或其盐的混合物:

[0131]



[0132] 其中

[0133] M 为氢原子、铵离子、元素周期表的 1 族、2 族、8 族、9 族、10 族、12 族或 14 族的一价金属离子或一当量的二价金属离子;

[0134] R²⁷ 为 OH 或 N R³⁰R³¹, 其中 R³⁰ 和 R³¹ 各自独立地为 H 或 C₁-C₆ 烷基;

[0135] R²⁸ 为 H 或烷基、烯基、环烷基或芳基, 其中该基团任选地具有 1、2 或 3 个取代基,

所述取代基各自独立地选自 C_1-C_6 烷基、OH、 $O-C_1-C_6$ 烷基、卤素和 CF_3 ;且

[0136] R^{29} 为 $COOM$ 、 SO_3M 、 COR^{30} 、 $CONR^{30}R^{31}$ 或 $COOR^{30}$, 其中 M 、 R^{30} 和 R^{31} 各自定义如上, 或当 R^{28} 为如上所述任选取代的芳基时, M 、 R^{30} 和 R^{31} 也为 H。

[0137] 在上式 (V) 中, 烷基代表优选具有 1-6 个、尤其是 1-4 个碳原子的直链或支链的烷基。烷基的实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正己基等。这同样适用于 $O-$ 烷基中的烷基基团。烯基代表优选具有 3-8 个、尤其是 3-6 个碳原子的直链或支链的烯基。一个优选的烯基为烯丙基。环烷基尤其是 C_1-C_6 环烷基, 特别优选环戊基和环己基。芳基 (包括芳烷基中的芳基) 优选为苯基或萘基。当所述芳基为苯基并被取代时, 其优选具有两个取代基。这些取代基尤其存在于 2 位和 / 或 4 位。

[0138] 卤素为 F、Cl、Br 和 I, 优选 Cl 和 Br。

[0139] M 优选为铵离子、碱金属离子, 或一当量的碱土金属离子或锌离子。适宜的碱金属离子尤其为钠离子和钾离子; 适宜的碱土金属离子特别为镁离子、锶离子和钙离子。

[0140] R^{27} 优选为羟基或氨基。

[0141] R^{28} 优选为氢原子或可如上所述被取代的烷基或芳基。其优选具有一个或两个羟基和 / 或烷氧基取代基。

[0142] R^{29} 优选为 $COOM$ 或 $COOR^{30}$ (M 和 R^{30} 各自定义如上), 或当 R^{28} 为可按如上所述被取代的芳基时, R^{29} 也可为氢原子。

[0143] 在一个优选的实施方案中, 超吸收剂含有这样的上式化合物: 式中 M 为碱金属离子、或一当量的碱土金属离子或锌离子; R^{27} 为羟基或氨基; R^{28} 为 H 或烷基, 并且 R^{29} 为 $COOM$ 或 $COOR^{30}$, 其中, 当 R^{29} 为 $COOM$ 时, 该 $COOM$ 基团中的 M 为 H、碱金属离子、或一当量的碱土金属离子, 并且当 R^{29} 为 $COOR^{30}$ 时, R^{30} 为 C_1-C_6 烷基。

[0144] 在另一个优选的实施方案中, 超吸收剂含有这样的上式化合物: 式中 M 为碱金属离子、或一当量的碱土金属离子或锌离子; R^{27} 为羟基或氨基; R^{28} 为如上所述任选取代的芳基, 尤其为羟苯基或 C_1-C_4 烷氧基苯基, 并且 R^{29} 为氢原子。

[0145] 在当前的 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 104 T. W. Alexander Drive, Building 19, Research Triangle Park, NC 27709, U. S. A., www.iupac.org) ——负责化学领域的命名的国际组织——编号中, 元素周期表中的 1 族 (H、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr)、2 族 (Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)、8 族 (Fe、Ru、Os)、9 族 (Co、Rh、Ir)、10 族 (Ni、Pd、Pt)、12 族 (Zn、Cd、Hg) 和 14 族 (C、Si、Ge、Sn、Pb) 相当于 CAS (Chemical Abstracts Service, 2540 Olentangy River Road, Columbus, OH 43202, U. S. A., www.cas.org) 所用编号中的 Ia 族、IIa 族、IIb 族、IVa 族和 VIIIb 族。

[0146] 上式的亚磺酸衍生物可以纯的形式加入, 但任选地也与相应金属离子的亚硫酸盐和相应磺酸的亚硫酸盐混合加入, 所述磺酸以常规方式从这些化合物的制备中产生。所述上式亚磺酸衍生物的制备是已知的, 在例如 WO 99/18067A1 中有描述。它们也为常规的市售产品, 可例如以 2- 羟基 -2- 亚磺酰基乙酸的钠盐、2- 羟基 -2- 磺酰基乙酸的二钠盐和亚硫酸氢钠的混合物的形式从 L. Brüggemann KG (Salzstrasse 131, 74076 Heilbronn, Germany, www.brueggemann.com) 处购得, 名称为 **BRÜGGOLIT[®]** FF6M 或 **BRÜGGOLIT[®]** FF7、或者为 **BRÜGGOLITE[®]** FF6M 或 **BRÜGGOLITE[®]** FF7。

[0147] 其他可用的抑制变色的稳定剂有空间位阻苯酚。空间位阻苯酚理解为意指至少

在苯环的 2 位上并任选还在苯环的 6 位上具有一个单重或双重支化取代基——优选双重支化取代基——的苯酚。支化取代基理解为意指在与苯酚的苯环相连的原子上,除了与其相连的苯环的碳原子之外还含有至少两个除氢之外的基团的取代基。然而,空间位阻苯酚还为至少在 2 位上并任选还在 6 位上含有有空间需求的未支化取代基的那些。这理解为意指这样的取代基:包含至少 6 个、优选至少 8 个并且更优选至少 12 个除氢之外的原子但在与苯酚的苯环相连的原子上,除了与其相连的苯环的碳原子之外只含有一个除氢之外的基团。最简单的单重支化取代基的实例有仲烷基(例如 2-丙基、2-丁基、2-戊基、3-戊基、乙基己基)或环烷基(例如环丁基、环戊基、环己基)或芳基(例如苯基)。最简单的双重支化取代基的实例有叔烷基,例如叔丁基、叔戊基或降冰片基(norbornyl)。最简单的未支化基团的实例有己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基,以及新戊基、新己基或十二烷基硫代甲基。然而,所有这些基团自身也可以是被取代的或包含除碳和氢之外的原子。苯酚的苯环除了在 2 位和任选地在 6 位上的取代基之外,还可任选地含有其他取代基。优选的空间位阻苯酚的实例有 2-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(也称为 2,6-二叔丁基-对-甲酚或 3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯)、3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙酸、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸,以及这些酸与醇和多元醇的酯,例如其与二醇、甘油、1,2-或 1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷或季戊四醇的单酯或多酯,例如季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)或 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸十八烷基酯、4,4-硫代双(6-叔丁基-间-甲酚)、4,6-双(十二烷基硫代甲基)-邻-甲酚、3,3',3'',5,5',5'''-六叔丁基- α , α' , α'' -(均三甲苯-2,4,6-三基)三-对-甲酚(2,4,6-三[(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)甲基]均三甲苯的别名, CAS 号 1709-70-2, 可以 **Irganox**[®] 1330 商标购自 Ciba Specialty Chemicals, Basle, Switzerland AG(现在的 BASF Switzerland AG))、N,N-己-1,3-二基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺))、2,2'-亚乙基双[4,6-双(1,1-二甲基乙基)苯酚]和亚乙基双(氧基亚乙基)双-3-(5-叔丁基-4-羟基-间-甲苯基)丙酸酯)(CAS 号 36443-68-2, 可以 **Irganox**[®] 245 商标购自 Ciba Specialty Chemicals, Basle, Switzerland AG(现在的 BASF Switzerland AG))。

[0148] 抑制变色的稳定剂的其他实例尤其是还原性物质。其中,优选次磷酸(H_3PO_2)的固态或溶解的盐和酯,及该酸本身。例如,碱金属的所有次磷酸盐(也称为次磷酸盐),包括铵的所有次磷酸盐、碱土金属的所有次磷酸盐,也是适宜的。适宜实例有含有次磷酸根离子和至少一种下述阳离子的次磷酸的水溶液,所述阳离子选自钠、钾、铵、钙、锶、铝、镁的离子。同样优选的是次磷酸的酯或次磷酸的酯的盐。其一个实例为二苯基次磷酸钠。

[0149] 同样优选的为磷酸($HP(O)(OH)_2$)和亚磷酸(H_3PO_3)的固态或溶解的盐和酯,以及磷酸本身。磷酸与亚磷酸互为互变异构体;后者不以游离酸的形式存在。亚磷酸的真正衍生物只有其三酯,其三酯通常被称为亚磷酸酯。互变异构的磷酸的衍生物通常被称为磷酸酯或盐。例如,碱金属的所有伯磷酸盐和仲磷酸盐,包括铵的伯磷酸盐和仲磷酸盐和碱土金属的伯磷酸盐和仲磷酸盐,均是适宜的。适宜实例有含有伯和/或仲磷酸根离子和至少一种下述阳离子的磷酸的水溶液,所述阳离子选自钠、钾、钙、锶的离子。合适的亚磷酸酯或磷酸酯(盐)的实例有双[单乙基(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)磷酸]钙、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、3,9-双(十八烷基氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷和双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。稳定剂可同时为磷酸盐(酯)或

亚磷酸酯和空间位阻苯酚。

[0150] 本发明超吸收剂任选地与至少一种无机非水溶性颗粒状固体掺和。原则上,任何无机非水溶性粉末均适于该目的。实例通常为固态的、化学惰性(即在超吸收剂中为非破坏性的)物质,例如氧化物、氧化物氢氧化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、沸石、无机颜料、矿物或粘土。实例有硫酸盐,例如硫酸镁或硫酸钡;碳酸盐,例如碳酸钙、碳酸镁或白云石;硅酸盐,例如硅酸钙或硅酸镁;碳化物,例如珍珠岩或碳化硅、硅藻土或飘尘。

[0151] 合适的氧化物有元素周期表的 2 族至 14 族的金属氧化物,包括镧系和锕系。特别合适的氧化物的实例有氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡、二氧化钛、二氧化锆、氧化钒、氧化铬、氧化钼、氧化钨、二氧化锰、氧化铁、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化锌、氧化硼、氧化铝、二氧化硅、氧化锡、氧化铅、氧化镧或氧化铈。为清楚起见:使用金属氧化物的惯用名并非意在说明金属的价态及氧化物的化学计量。如果一种元素形成多于一种的氧化物,则其所有氧化物通常都是合适的。在单个情况下,根据对单个情况的具体考虑而选择氧化物,例如根据成本、毒性、稳定性或颜色。特别合适的氧化物的实例有二氧化钛(尤其是在锐钛矿或金红石多晶型物中)、沉淀二氧化硅或通过热解制备的二氧化硅。

[0152] 粘土是硅酸盐或硅铝酸盐,其通常通过开采天然沉积物以及有时对其进一步加工而得到。然而,一些粘土是合成制备的。

[0153] 还可使用这些物质的混合物。

[0154] 所述无机非水溶性固体是颗粒状的;其为粉状形式。平均粒度通常在至少 $0.001\ \mu\text{m}$ 、优选至少 $0.002\ \mu\text{m}$ 、更优选至少 $0.005\ \mu\text{m}$ 并且最优选至少 $0.01\ \mu\text{m}$ 并且通常至多 $500\ \mu\text{m}$ 、优选至多 $200\ \mu\text{m}$ 、更优选至多 $100\ \mu\text{m}$ 并且最优选至多 $50\ \mu\text{m}$ 的范围内。所述颗粒本身可为更小的初级粒子的聚集体或附聚物。所述粒径可通过筛析而测定,但一种更简单并从而优选的方法是通过激光衍射技术而测定粒径。这些方法是公知的并且通常在合适且市售可得的仪器上实施。

[0155] 前述抑制变色的稳定剂和无机非水溶性颗粒状固体当加入时,其加入量各自通常为至少 0.0001 重量%、优选至少 0.001 重量%并且更优选至少 0.025 重量%,通常至多 3 重量%、优选至多 2 重量%并且更优选至多 0.5 重量%,各值基于本发明超吸收剂的总重量计。一般而言,对于包含碱土金属盐的本发明超吸收剂,与不含碱土金属盐时相比,需要更少量的已知的抑制变色的稳定剂。

[0156] 超吸收剂可通过任意已知的混合方法与抑制变色的稳定剂和无机非水溶性颗粒状固体进行混合。抑制变色的稳定剂和无机非水溶性颗粒状固体可以物质本身或作为在溶剂或悬浮介质中的溶液或悬浮液而混入;由于更易于均匀分布,它们优选以溶液或悬浮液的形式混入。这不一定得到可通过机械方法以简单方式分离的物理混合物。所述添加剂非常有可能与超吸收剂形成更确定的结合,例如以比较牢固地附着的表面层的形式或以牢固地附着于超吸收剂颗粒的表面的颗粒形式。将添加剂混入已知超吸收剂通常还可被理解为并称为“涂布”。

[0157] 如果将溶液或悬浮液用于涂布,则所使用的溶剂或悬浮介质为与超吸收剂和添加剂二者均化学相容的溶剂或悬浮介质,即不会与其发生任意不期望的化学反应。通常,使用水或有机溶剂,例如醇或多元醇、或其混合物。合适的溶剂或悬浮介质的实例有水、异丙醇/水、1,3-丙二醇/水和丙二醇/水,其中质量混合比优选为 20 : 80 至 40 : 60。表面活

性剂可加入所述溶液或悬浮液中。

[0158] 添加剂通常以与包含表面后交联剂并施用于超吸收剂以用于表面后交联的溶液或悬浮液完全相同的方式与超吸收剂混合,如下文所述。所述添加剂可作为用于表面后交联的溶液的成分或其组分之一成分施用于(仍)未后交联的超吸收剂(“原料聚合物”),即将添加剂加入表面后交联剂的溶液或其组分之一中。随后经表面后交联剂和添加剂涂布的超吸收剂经过表面后交联所需的其他操作步骤,例如热诱导的表面后交联剂与超吸收剂的反应。该方法比较简单并且经济可行。

[0159] 如果需要超高的抑制变色的稳定性,则添加剂优选地在表面后交联后在专门操作步骤中施用。如果添加剂以溶液或悬浮液的形式施用,则对已经表面后交联的超吸收剂的施用以与对原料聚合物施用表面后交联剂相同的方式进行。通常但不是必需的,其后进行——正如在表面后交联步骤中一样——加热,以再次干燥超吸收剂。然而,在该干燥步骤中确定的温度通常至多 110°C、优选至多 100°C 并且更优选至多 90°C,以防止不期望的添加剂的反应。对温度进行调节,使得——鉴于在干燥单元中的停留时间——得到所需的超吸收剂的含水量。还完全可能并方便的是,添加剂单独加入或与其他常规助剂一起加入,例如在连接至表面后交联步骤下游的冷却器中加入,所述常规助剂例如防尘剂、防结块剂或再润湿超吸收剂的水,如下文对这些助剂的描述。在该情况下聚合物颗粒的温度为 0°C 至 190°C、优选小于 160°C、更优选小于 130°C、甚至更优选小于 100°C 并且最优选小于 70°C。所述聚合物颗粒任选地在涂布后迅速冷却至低于添加剂的任何分解温度的温度。

[0160] 可任选地另外在所述制备方法的任意操作步骤中向超吸收剂颗粒表面(不论未后交联或已后交联)施用——如果需要——所有已知的涂料,例如成膜聚合物、热塑性聚合物、树枝状分子(dendrimer)、聚阳离子聚合物(例如聚乙烯胺、聚乙烯亚胺或聚烯丙基胺)或本领域技术人员已知的所有水溶性单价或多价金属盐,例如硫酸铝、钠盐、钾盐、铅盐或铁盐。可用的碱金属盐的实例有硫酸钠和硫酸钾,以及乳酸钠和乳酸钾、柠檬酸钠和柠檬酸钾、山梨酸钠和山梨酸钾。这可获得另外的效果,例如在所述制备方法的特定操作步骤中最终产物或中间体的降低的结块趋势、改进的加工性能或进一步增加的盐水导流率(SFC)。当添加剂以分散体的形式使用和喷涂时,其优选作为含水分散体使用,并优选另外施用防尘剂以使所述添加剂固定于超吸收剂的表面。所述防尘剂或者直接加入粉状无机添加剂的分散体中;任选地,其也可作为单独的溶液在施用粉状无机添加剂之前、过程中或之后通过喷雾施用而添加。最优选在后交联步骤中同时喷雾施用后交联剂、防尘剂和粉状无机添加剂。然而在另一个优选的方法的变形方案中,防尘剂单独在冷却器中添加,例如通过从上方、下方或从侧面进行喷雾施用。还可用于使粉状无机添加剂固定于吸水聚合物颗粒表面的特别合适的防尘剂有聚乙二醇(分子量为 400 至 20000g/mol)、聚甘油、3 至 100 重乙氧基化多元醇(例如三羟甲基丙烷、甘油、山梨醇和新戊二醇)。特别合适的有 7 至 20 重乙氧基化甘油或三羟甲基丙烷,例如 Polyol TP 70® (Perstorp, Sweden)。更具体地,后者具有的优点为,它们仅轻微降低吸水聚合物颗粒的水提物的表面张力。

[0161] 同样可通过添加水来调节本发明超吸收剂至所需的含水量。

[0162] 所有涂料、固体、添加剂和助剂各自可在独立的操作步骤中添加,但通常最方便的方法是将它们——如果它们没有在原料聚合物与表面后交联剂的掺和过程中添加——在冷却器中加入超吸收剂中,例如通过溶液的喷雾施用或以细碎的固体形式或液体形式添

加。

[0163] 本发明超吸收剂的离心保留容量 (CRC, 测试方法见下文) 通常为至少 5g/g、优选至少 10g/g 并且更优选至少 20g/g。其通常不多于 40g/g。

[0164] 本发明超吸收剂——当其已表面后交联时——在压力下的吸收量 (AUL0.7psi, 测试方法见下文) 通常为至少 18g/g、优选至少 20g/g、优选地至少 22g/g 并且通常不多于 30g/g。

[0165] 另外, 本发明超吸收剂的盐水导流率 (SFC, 测试方法参见下文) 通常为至少 $10 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$ 、优选至少 $30 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$ 、优选地至少 $40 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$ 并且通常不多于 $1000 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$ 。

[0166] 超吸收剂的 L 值 (CIE 色数), 在未贮存状态下, 通常为至少 75、优选至少 80、更优选至少 85 并且至多 100。

[0167] 超吸收剂的 a 值 (CIE 色数), 在未贮存状态下, 通常为 -2.5 至 +2.5、优选 -2.0 至 +2.0、更优选 -1.5 至 +1.5。

[0168] 超吸收剂的 b 值 (CIE 色数), 在未贮存状态下, 通常为 0 至 12、优选 2 至 11。

[0169] 在下文所述的相对高应力的老化试验后, 本发明的超吸收剂, 在对 L 和 a 值分析后, 与未贮存状态相比、更具体地与优选不大于 13、更优选不大于 12 的 b 值相比, 仅具有轻微劣化的结果。高于 12 的 b 值对女性卫生用品和超薄尿布而言是严重的; 大于 15 的 b 值即使在常规尿布中也是严重的, 因为该变色可被使用的消费者察觉到。

[0170] 本发明还提供了包含本发明超吸收剂的卫生用品 (优选超薄尿布), 其包含一个吸收层, 该吸收层由 50-100 重量%、优选 60-100 重量%、优选地 70-100 重量%、更优选 80-100 重量%、最优选 90-100 重量% 的本发明超吸收剂组成, 当然不包括所述吸收层的壳。

[0171] 本发明的超吸收剂对于层压制品和复合结构的制备也是极特别有利的, 例如 US 2003/0181115 和 US 2004/0019342 中所述。除了在上述两篇文献中所述的用于制备这类新的吸收剂结构的热熔性粘合剂并且尤其是除了由 US 2003/0181115 中所述并且粘有超吸收剂颗粒的热熔性粘合剂组成的纤维之外, 本发明的超吸收剂还适于通过可 UV 交联的热熔性粘合剂 (例如作为 AC **Resin**[®] 出售 (BASF SE, Germany)) 来制备完全类似的结构。这些可 UV 交联的热熔性粘合剂具有甚至可在 120-140°C 下进行处理的优点; 因此它们能与许多热塑性基质更好地相容。另一个明显的优点是可 UV 交联的热熔性粘合剂在毒性方面是完全安全的并且也不会引起卫生用品的任何汽化。与本发明的超吸收剂有关的一个非常明显的优点是可 UV 交联的热熔性粘合剂在加工和交联的过程中不易于变黄的性能。这在制备超薄或部分透明的卫生用品时是尤其有利的。因此本发明的超吸收剂与可 UV 交联的热熔性粘合剂的结合是特别有利的。合适的可 UV 交联的热熔性粘合剂例如在 EP 0377199A2、EP 0445641A1、US 5,026,806、EP 0655465A1 和 EP 0377191A2 中有描述。

[0172] 本发明的超吸收剂还可用于吸收液体 (尤其是水或水溶液) 的其他工业领域中。这些领域有, 例如储藏、包装、运输 (作为用于水敏性或湿敏性物品的包装材料的成分, 例如用于花卉运输, 以及作为抵御机械效应的保护物); 动物卫生 (在猫砂中); 食品包装 (鱼类、新鲜肉类的运输; 新鲜鱼类或肉类包装中水、血的吸收); 医药 (创伤膏、用于烧伤敷料或其他渗出性伤口的吸水材料)、化妆品 (用于药物化学品和药剂的载体材料、风湿膏、超

声凝胶、冷却凝胶、化妆品用增稠剂、遮光剂)；用于油 / 水或水 / 油乳液的增稠剂；纺织品（纺织品、鞋垫中的湿度调节，用于例如防护衣、手套、束发带中的蒸发冷却）；化学工程应用（作为有机反应的催化剂、用于诸如酶的大功能分子的固定、作为附聚物中的粘合剂，储热、助滤、聚合物层压材料中的亲水组分、分散剂、液化剂）；在建筑与建造工业中作为粉末注射成形的助剂（安装、基于壤土的底灰中、作为抗振介质、富水土壤中隧道开挖的助剂、电缆护套）；水处理、废物去除、水去除（除冰剂、可重复使用的沙袋）；清洁；农用化学工业（灌溉、融水和结露的保留、堆肥添加剂、保护森林免受真菌 / 昆虫侵袭、活性成分向植物中的延迟释放）；用于消防或用于防火；热塑性聚合物的共挤出剂（例如用于多层膜的亲水化）；制备可吸水的膜和热塑性模制品（例如在农业中贮存雨水和露水的膜；包含超吸收剂以用于保持用湿膜包装的水果和蔬菜新鲜的膜；超吸收剂 - 聚苯乙烯共挤出物，例如用于包装食物（例如肉类、鱼类、禽类、水果和蔬菜））；或作为活性成分制剂中的载体物质（药品、作物保护）。

[0173] 本发明用于吸收流体的制品与已知实例的不同在于其包含本发明的超吸收剂。

[0174] 还发现了一种用于制备吸收流体的物品（尤其是卫生用品）的方法，其包含在制备所述物品中使用至少一种本发明的超吸收剂。此外，使用超吸收剂来制备所述物品的方法是已知的。

[0175] 测试方法

[0176] 超吸收剂用以下描述的测试方法进行测试。

[0177] 以下描述的称为“WSP”的标准测试方法述于：“Standard Test Methods for the Nonwovens Industry”，2005 版，由 Worldwide Strategic Partners EDANA (European Disposables and Nonwovens Association, Avenue Eugène Plasky, 157, 1030 Brussels, Belgium, www.edana.org) 和 INDA (Association of the Nonwoven Fabrics Industry, 1100 Crescent Green, Suite 115, Cary, North Carolina 27518, U. S. A., www.inda.org) 联合出版。该出版物可购自 EDANA 和 INDA。

[0178] 除非另作说明，下述所有测试应在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的环境温度和 $50 \pm 10\%$ 的相对空气湿度下进行。除非另作说明，超吸收剂颗粒在测试前进行充分混合。

[0179] 离心保留容量 (CRC)

[0180] 超吸收剂的离心保留容量通过标准测试方法 WSP 241.5-05 “Centrifuge retention capacity” 进行测定。

[0181] 0.3psi 负载下的吸收值 (AUL0.3psi)

[0182] 超吸收剂在 2068Pa (0.3psi) 负载下的吸收值通过标准测试方法 No. WSP 242.2-05 “Absorption under pressure” 进行测定。

[0183] 0.7psi 负载下的吸收值 (AUL0.7psi)

[0184] 超吸收剂在 4826Pa (0.7psi) 负载下的吸收值类似于标准测试方法 No. WSP 242.2-05 “Absorption under pressure” 进行测定，不同在于使用 $49\text{g}/\text{cm}^2$ 的重量（产生 0.7psi 的负载）代替 $21\text{g}/\text{cm}^2$ 的重量（产生 0.3psi 的负载）。

[0185] 盐水导流率 (SFC)

[0186] 如在 EP 0640330A1 中所述，由超吸收剂吸收液体而形成的溶胀凝胶层的盐水导流率在 0.3psi (2068Pa) 的压力下，作为超吸收剂颗粒的溶胀凝胶层的凝胶层渗透率进行

测定,已对在上述专利申请的第 19 页和图 8 中所述的装置进行了改进,以便不使用玻璃料 (glass frit) (40),柱塞 (39) 由与气缸 (37) 相同的聚合物材料组成且现在包括 21 个在整个接触面积内均匀分布的相同尺寸的孔。测量的过程和对测量结果的评估与 EP 0640330A1 保持不变。自动检测流量。

[0187] 盐水导流率 (SFC) 计算如下:

[0188] $SFC[\text{cm}^3\text{s/g}] = (F_g(t=0) \times L_0) / (d \times A \times WP)$,

[0189] 其中 $F_g(t=0)$ 为以 g/s 计的 NaCl 溶液的流量,其根据流量测定的 $F_g(t)$ 数据的线性回归分析通过外推至 $t=0$ 而得到; L_0 为以 cm 计的凝胶层的厚度; d 为以 g/cm^3 计的 NaCl 溶液的密度; A 为以 cm^2 计的凝胶层的面积; WP 为以 dyn/cm^2 计的凝胶层上的流体静压力。

[0190] 自由溶胀凝胶床渗透率 (FSGBP)

[0191] 渗透率按 US 2005/0256757A1 中 [0061] 至 [0075] 段所述进行测定。

[0192] 水凝胶的含湿量 (残留的含湿量、含水量)

[0193] 吸水聚合物颗粒的含水量通过标准测试方法 No. WSP 230.2-05 “Moisture content” 进行测定。

[0194] 平均粒度

[0195] 产物级分的平均粒度通过标准测试方法 No. WSP 220.2-05 “Particle size distribution” 进行测定。

[0196] CIE 色数 (Lab)

[0197] 颜色分析根据 CIELAB 方法 (Hunterlab, 卷 8, 1996, 第 7 本, 1 至 4 页) 使用 “LabScan XE S/N LX17309” 比色计 (HunterLab, Reston, U. S. A.) 而进行。该方法通过一个三维体系的坐标 L 、 a 和 b 来描述颜色。 L 表示亮度,其中 $L=0$ 表示黑色且 $L=100$ 表示白色。 a 和 b 的数值分别表示所述颜色在红/绿和黄/蓝色轴上的位置,其中 $+a$ 代表红色、 $-a$ 代表绿色、 $+b$ 代表黄色、 $-b$ 代表蓝色。 $HC60$ 值通过公式 $HC60 = L - 3b$ 来计算。

[0198] 所述颜色测量对应于根据 DIN 5033-6 的三区域 (three-area) 法。

[0199] 老化试验

[0200] 测量 1 (初始颜色):内直径为 9cm 的塑料盘中装有过满的超吸收剂颗粒,随后将其用刀片沿边缘进行光滑平整,测量 CIE 色数和 $HC60$ 值。

[0201] 测量 2 (老化后):内直径为 9cm 的塑料盘中装有超吸收剂颗粒,随后将其用刀片沿边缘进行光滑平整。然后将所述盘敞开而置于加热至 60°C 且具有 86% 的恒定相对空气湿度的气候控制箱中。经 21 天后,将盘取出。冷却至室温后,测量 CIE 色数。

实施例

[0202] 一般方法 I:由静态聚合 (static polymerization) 制备的超吸收剂 (实施例 1-6 和比较例 C1-C3)

[0203] 首先,在一个 21 的不锈钢容器中装入 326.7g 50 重量%的氢氧化钠溶液和 675g 冰冻去离子水。在搅拌下加入 392.0g 丙烯酸,在此过程中调节添加的速率以使温度不超过 35°C 。然后在搅拌下借助于冷却浴将混合物冷却。当混合物的温度降至 20°C 时,加入 1.08g 三乙氧基化甘油的三丙烯酸酯 (**Laromer**[®] PO 9044V, BASF SE; Ludwigshafen, Germany)、

0.041g 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮 (**DAROCUR**[®] 1173, Ciba Specialty Chemicals Inc., Basle, Switzerland) 和 0.014g 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮 (**IRGACURE**[®] 651, Ciba Specialty Chemicals Inc., Basle, Switzerland)。将混合物进一步冷却,达到 15°C 时,经由玻璃料通入氮气而除去混合物中的氧气。达到 0°C 时,加入 0.51g 过硫酸钠(溶于 5ml 水中)和 0.06g 过氧化氢(溶于 6ml 水中),将单体溶液转移至玻璃盘中。该玻璃盘的尺寸为使得单体溶液的层厚度为 5cm。随后,加入溶解于 5ml 水中的 0.047g 下述物质的混合物:2-羟基-2-亚磺酰基乙酸的钠盐、2-羟基-2-磺酰基乙酸的二钠盐和亚硫酸氢钠 (**Brüggolit**[®] FF6, L.Brüggemann KG, Salzstrasse 131,74076 Heilbronn, Germany),单体溶液借助于玻璃棒进行简单的搅拌。将包含单体溶液的玻璃盘置于紫外灯下(紫外强度 = 25mW/cm²),在该过程中聚合开始。16 分钟后,得到的凝胶借助于市售的具有 6mm 多孔盘的绞肉机研磨三遍,并在实验室干燥箱中在 160°C 下干燥一小时。然后将产物研磨并得到 150-850 μm 的筛分级分。

[0204] 一般方法 II:在捏合机中聚合的超吸收剂(实施例 7-9 和比较例 C7)

[0205] 首先在一个配有加热/冷却夹套的容量为 5l 的 **Pflugschar**[®] 桨式干燥器(制造商:Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH, Elsener-Strasse 7-9, 33102 Paderborn, Germany; model VT 5R-MK) 中装入 459g 水、213.9g 丙烯酸、1924.9g 的 37.3 重量%的丙烯酸钠溶液(100mol%经中和的丙烯酸,即不含游离的丙烯酸或游离的钠盐)和 2.52g 三乙氧基化甘油的三丙烯酸酯 (**Laromer**[®] PO 9044V, BASF SE; Ludwigshafen, Germany),并通过用氮气喷射 20 分钟而使其惰性化。反应器的轴以 96 转/分钟连续地旋转。同时,从外部冷却反应混合物使得随后引发剂在约 20°C 加入。最后,在搅拌下迅速地将 2.139g 过硫酸钠(溶于 12.12g 水中)、0.046g 抗坏血酸(溶于 9.12g 水中)和 0.127g 30 重量%的过氧化氢水溶液(经 1.15g 水稀释)依次加入捏合机中。迅速开始反应,内部温度达到 30°C 时,用 80°C 的热载体介质加热夹套以使反应以非常充分的绝热方式进行完全。达到最大温度时,将反应器再次冷却(-12°C 的冷却流体),使得形成的凝胶冷却至低于 50°C,随后将其排出。然后所述凝胶在实验室干燥箱中在 160°C 干燥一小时。然后将产物研磨,得到 150-700 μm 的筛分级分。

[0206] 一般方法 III:由液滴聚合制备的超吸收剂(实施例 10 和 C10)

[0207] 将 14.3kg 丙烯酸钠水溶液(37.5 重量%的去离子水溶液)、1.4kg 丙烯酸和 350g 去离子水与 18.5g 的 **Laromer**[®] PO 9044V(甘油-3EO 三丙烯酸酯)混合。该溶液在充满氮气气氛的经加热的滴液塔(180°C,高 12m,直径 2m,并流气体速度 0.1m/s,滴液器直径 40mm,内高 2mm,具有带 60 个直径为 200 μm 的孔的滴液盘)中以 32kg/h 的速率进行液滴化,在该过程中其温度为 25°C。通过与滴液器直接相连的静态混合器将 3 重量%的 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐的去离子水溶液作为引发剂在 25°C 温度下以 2.2kg/h 的计量速率计量加入单体混合物中。将得到的聚合物颗粒进行筛分以除去形成的任何附聚物。得到 150 至 850 μm 的筛分级分作为产物。

[0208] 一般方法 IV:干混合物

[0209] (实施例 C13、13、15、C16、16、17、19)

[0210] 将待混合的组分装入一个聚乙烯样品瓶(容量为 500ml)中并用转鼓混合器(型

号 T2C ;Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik, Basle ;Switzerland) 充分混合 15 分钟。

[0211] 实施例 C1 (比较)

[0212] 根据上述一般方法 I, 制备超吸收剂。

[0213] 实施例 C2 (比较)

[0214] 根据上述一般方法 I, 制备超吸收剂, 不同在于, 向单体溶液中另外添加 7.84g 的 $Mg(OH)_2$ 。

[0215] 实施例 C3 (比较)

[0216] 根据上述一般方法 I, 制备超吸收剂, 不同在于, 仅使用 72.8g 的 50 重量%氢氧化钠溶液, 并向单体溶液中另外添加 117.6g $Ca(OH)_2$ 和 802g 冰, 而不是仅添加 675g 冰。

[0217] 实施例 1

[0218] 根据上述一般方法 I, 制备超吸收剂, 不同在于, 向单体溶液中另外添加 3.92g $Ca(OH)_2$ 。

[0219] 实施例 2

[0220] 根据上述一般方法 I, 制备超吸收剂, 不同在于, 向单体溶液中另外添加 7.84g $Ca(OH)_2$ 。

[0221] 实施例 3

[0222] 根据上述一般方法 I, 制备超吸收剂, 不同在于, 仅使用 284.4g 50 重量%的氢氧化钠溶液, 并向单体溶液中另外添加 19.6g $Ca(OH)_2$ 。

[0223] 实施例 4

[0224] 根据上述一般方法 I, 制备超吸收剂, 不同在于, 向单体溶液中另外添加 7.84g $Sr(OH)_2$ 。

[0225] 实施例 5

[0226] 根据上述一般方法 I, 制备超吸收剂, 不同在于, 向单体溶液中另外添加 7.84g $Ba(OH)_2$ 。

[0227] 实施例 6

[0228] 根据上述一般方法 I, 制备超吸收剂, 不同在于, 向在绞肉机中第一次粉碎的凝胶中添加分散于 75ml 水中的 7.84g $Ca(OH)_2$ 。将该混合物通过手工捏合进行均化, 然后再在该绞肉机中粉碎两次。

[0229] 将由此制备的超吸收剂进行老化试验; 此外, 测量超吸收剂的 CRC 和 AUL 0.7psi。结果汇编于表 1 中。

[0230] 所述各实施例表明, 本发明的超吸收剂具有良好的吸收性能, 具有明显更浅的颜色, 且在老化前后变色程度均更小。实施例 C3 表明, 钙含量的增加进一步获得了优良的颜色值, 尤其是在老化之后, 并且这类超吸收剂还具有高的凝胶稳定性, 但是具有不希望的低吸收容量。

[0231]

表 1

实施 例	添加剂*)	CRC [g/g]	AUL 0.7 psi [g/g]	初始颜色				老化之后			
				L	a	b	HC 60	L	a	b	HC 60
C1	-	39.4	8.5	87.4	0.1	8.4	62.2	68.5	2.2	13.0	29.4
C2	2 重量%的 Mg(OH) ₂	37.4	8.3	87.6	0.1	8.2	63.0	70.2	1.9	12.8	31.8
C3	30 重量%的 Ca(OH) ₂	22.8	12.4	92.1	-0.4	5.9	74.4	83.6	0.4	9.8	54.2
1	1 重量%的 Ca(OH) ₂	37.8	8.6	87.9	0.1	7.8	64.5	75.6	1.5	11.6	40.0
2	2 重量%的 Ca(OH) ₂	37.2	8.8	89.6	-0.1	6.6	69.9	79.0	0.8	11.1	45.8
3	5 重量%的 Ca(OH) ₂	35.8	9.5	90.2	-0.2	6.3	71.3	81.2	0.6	10.8	48.8
4	2 重量%的 Sr(OH) ₂	37.5	8.4	89.7	-0.1	7.2	68.1	80.1	0.7	11.0	47.1
5	2 重量%的 Ba(OH) ₂	37.6	8.7	89.8	-0.2	6.7	69.7	80.2	0.6	10.9	47.5
6	2 重量%的 Ca(OH) ₂	37.4	8.6	87.8	0.1	8.2	63.2	72.7	1.6	12.2	36.1

*) 每种情况下的量均基于所用的丙烯酸计

[0232] 实施例 C7 (比较)

[0233] 根据上述一般方法 II, 制备超吸收剂。

[0234] 实施例 7

[0235] 根据上述一般方法 II, 制备超吸收剂, 不同在于, 向单体溶液中另外添加 16.0g CaCO_3 , 仅使用 478g 而不是 459g 冰, 和使用 244.3g 而不是 213.9g 丙烯酸。

[0236] 实施例 8

[0237] 根据上述一般方法 II, 制备超吸收剂, 不同在于, 向单体溶液中添加 320.0g 的 5 重量% 乳酸钙水溶液, 并仅使用 155g 而不是 459g 冰。

[0238] 实施例 9

[0239] 根据上述一般方法 II, 制备超吸收剂, 不同在于, 到达最高温度时, 首先向捏合机中的凝胶中添加分散于 100ml 水中的 22.5g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 然后继续捏合 10 分钟, 然后开始冷却。

[0240] 将由此制备的超吸收剂进行老化试验; 此外, 测量未老化超吸收剂的 CRC 和 AUL 0.7psi。结果汇编于表 2 中。所述各实施例表明, 本发明的超吸收剂具有良好的吸收性能, 具有明显更浅的颜色, 且在老化前后变色程度均更小。

[0241] 实施例 C10 (比较)

[0242] 根据上述一般方法 III, 制备超吸收剂。

[0243] 实施例 10

[0244] 根据上述一般方法 III, 制备超吸收剂, 不同在于, 向单体溶液中另外添加 138g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 并使用 570g 而不是 350g 水, 和使用 1.77kg 而不是 1.4kg 丙烯酸。

[0245] 将由此制备的超吸收剂进行老化试验; 此外, 测量未老化超吸收剂的 CRC 和 AUL 0.7psi。结果汇编于表 3 中。所述各实施例表明, 本发明的超吸收剂具有良好的吸收性能, 具有明显更浅的颜色, 且在老化前后变色程度均更小。

[0246]

表 2

实施 例	添加剂*)	CRC [g/g]	AUL 0.7 psi [g/g]	初始颜色				老化之后			
				L	a	b	HC 60	L	a	b	HC 60
C7	-	39.4	8.5	87.4	0.1	8.4	62.2	68.5	2.2	13.0	29.4
7	2 重量%的 CaCO ₃	35.6	9.4	92.9	-0.8	6.2	74.3	82.3	0.6	10.5	50.8
8	2.1 重量%的 Ca(O ₂ CCH(OH)CH ₃) ₂	35.4	9.1	93.1	-0.9	6.1	74.8	82.2	0.7	10.6	50.4
9	2.3 重量%的 CaSO ₄ **)	35.8	9.0	92.8	-0.8	6.3	73.9	77.5	1.9	11.8	42.1

*) 每种情况下的量均基于所用丙烯酸计, 丙烯酸钠按丙烯酸计算。

**) 按没有结晶水进行计算。

表 3

实施 例	添加剂*)	CRC [g/g]	AUL 0.7 psi [g/g]	初始颜色				老化之后			
				L	a	b	HC 60	L	a	b	HC 60
C10	-	30.5	22.8	93.4	0.8	2.3	86.4	71.0	3.4	17.2	19.4
10	2.5 重量%的 Ca(OH) ₂	28.9	23.3	93.4	0.6	2.1	87.1	80.7	1.2	12.1	44.4

*) 每种情况下的量均基于所用丙烯酸计, 丙烯酸钠按丙烯酸计算。

[0247] 实施例 C11(比较)

[0248] 为进行表面后交联, 将来自实施例 C1 的超吸收剂在配有加热套的 Pflugschar®:

犁头式混合机（制造商：Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH, Elsener-Strasse 7-9, 33102 Paderborn, Germany；型号 M5）中，在室温和 450 转 / 分钟的轴速下通过双物质喷嘴，用 0.10 重量%的乙二醇二缩水甘油醚（**Denacol**[®] EX-810, 购自 Nagase ChemteX Corporation, Osaka, Japan）、1.50 重量%的 1,2-丙二醇、2.8 重量%的水和 0.4 重量%的硫酸铝水溶液（26.8 重量%）的混合物进行涂布，各值基于原料聚合物计。

[0249] 喷雾施用后，将产物温度升至 150℃并将反应混合物在该温度和 80 转 / 分钟的轴速下保持 60 分钟。得到的产物再次冷却至室温并进行筛分。经表面后交联的超吸收剂作为粒度为 150 μm 至 850 μm 的筛分级分而得到。

[0250] 实施例 11

[0251] 用来自实施例 2 的超吸收剂重复实施例 C11。

[0252] 实施例 CV12（比较）

[0253] 首先在配有两个相对旋转的混合桨和多个位于盖上的挡板的实验室混合器（制造商：Waring Products, Inc., Torrington, Connecticut, U. S. A., model 34BL 99(8012)）（类似结果也在许多在引入后交联溶液期间具有良好混合的其他混合器中获得，但应确保搅拌单元不会粉碎超吸收剂——应相应设定搅拌速度）中装入 20g 来自实施例 C7 的超吸收剂。使用一次性注射器在合适的混合器搅拌速度下向被混合的超吸收剂上喷雾 0.025g 的 N-(2-羟乙基)-2-噁唑烷酮、0.30g 水、0.30g 的 1,3-丙二醇、0.0006g 失水山梨醇单椰油酸酯（“**Span**[®] 20”）和 1.12g 的 12.5 重量%乳酸铝水溶液的混合物。

[0254] 将湿润的超吸收剂颗粒用刮铲再次均化，然后均匀分布在直径 18.5cm 的培替氏培养皿 (Petri dish) 中，在实验室干燥箱中在 175℃热处理 90 分钟。通过一个 700 μm 的筛除去后交联的聚合物颗粒中的团块。

[0255] 实施例 12

[0256] 用来自实施例 7 的超吸收剂重复实施例 C12。

[0257] 实施例 C13（比较）

[0258] 将 100g 来自实施例 C10 的超吸收剂与 0.5g 沉淀二氧化硅（**Sipernat**[®] 22S, Evonik Degussa GmbH; Frankfurt am Main; Germany）根据一般方法 IV 进行混合。

[0259] 实施例 13

[0260] 用来自实施例 10 的超吸收剂重复实施例 C13。

[0261] 实施例 C14（比较）

[0262] 将来自实施例 C11 的超吸收剂在 **Pflugschar**[®] 犁头式混合器（制造商：Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH, Elsener-Strasse 7-9, 33102 Paderborn, Germany；型号 M5）中，在室温和 250 转 / 分钟的轴速下通过一个双物质喷嘴，涂布 2.0 重量%（基于超吸收剂计）的 7.5 重量%次磷酸钠溶液。喷雾施用后，在 80 转 / 分钟的轴速下继续混合 15 分钟，并通过一个 850 μm 的筛除去混合物中的团块。

[0263] 实施例 14

[0264] 用来自实施例 11 的超吸收剂重复实施例 C14。

[0265] 实施例 15

[0266] 将来自实施例 11 的 100g 超吸收剂与 0.025g 2,6-二叔丁基-4-甲基酚根据一般

方法 IV 进行混合。

[0267] 实施例 C16 (比较)

[0268] 将来自实施例 C12 的 100g 超吸收剂与 0.025g 二 [单乙基 (3,5-二叔丁基-4-羟基苄基) 膦酸] 钙根据一般方法 IV 进行混合。

[0269] 实施例 16

[0270] 用来自实施例 12 的超吸收剂重复实施例 C16。

[0271] 实施例 17

[0272] 将来自实施例 12 的 100g 超吸收剂与 0.025g 三 (2,4-二叔丁基苄基) 亚磷酸酯根据一般方法 IV 进行混合。

[0273] 实施例 C18 (比较)

[0274] 将来自实施例 C10 的超吸收剂在 **Pflugschar**[®] 犁头式混合器 (制造商: Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH, Elsener-Strasse 7-9, 33102 Paderborn, Germany; 型号 M5) 中, 在室温和 250 转 / 分钟的轴速下通过一个双物质喷嘴, 涂布 2.0 重量% (基于超吸收剂计) 的 1.75 重量% 的 **Brüggolit**[®] FF7 的水溶液。喷雾施用后, 在 80 转 / 分钟的轴速下再继续搅拌 15 分钟, 并通过一个 850 μ m 的筛除去混合物中的团块。

[0275] 实施例 18

[0276] 用来自实施例 10 的超吸收剂重复实施例 C18。

[0277] 实施例 19

[0278] 将 100g 来自实施例 C10 的超吸收剂与 0.025g 3,9-二 (十八烷氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺 [5.5] 十一烷根据一般方法 IV 进行混合。

[0279] 将由此制备的超吸收剂进行老化试验; 此外, 测量一些未老化超吸收剂的 CRC、AUL 0.7psi、SFC 和 FSGBP。结果汇编于表 4 中。所述各实施例表明, 含钙的超吸收剂具有良好的吸收性能, 具有明显更浅的颜色, 且尤其在老化后变色程度更小。

[0280]

表 4

实施 例	注解	CRC [g/g]	AUL 0.7 psi [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ s/g]	FSGBP [Da]	老化之后			
						L	a	b	HC 60
C11	实施例 C1 + Denacol	31.6	22.9	25	15	68.1	3.0	13.2	28.5
11	实施例 2 + Denacol	30.4	23.1	28	13	78.8	1.0	11.4	44.6
C12	实施例 C7 + 噁唑烷 酮	28.7	24.2	112	12	71.2	4.9	13.9	29.5
12	实施例 7 + 噁唑烷酮	28.2	24.1	122	14	80.9	1.1	11.3	47.0
C13	实施例 C10 + Sipernat	30.6	19.4	42	22	71.3	3.2	16.9	20.6
13	实施例 10 + Sipernat	29.2	19.7	46	25	81.0	1.3	11.9	45.3
C14	实施例 C11 + 次磷 酸盐					74.2	1.5	12.3	37.3
14	实施例 11 + 次磷酸 盐					83.6	0.4	10.6	51.8

[0281]

15	实施例 11 + 苯酚							85.1	0.5	10.2	54.5
C16	实施例 C12 + 磷酸盐							79.8	0.8	11.7	44.7
16	实施例 12 + 磷酸盐							86.2	0.3	10.0	56.2
17	实施例 12 + 亚磷酸盐							84.5	0.6	10.8	52.1
C18	实施例 C10 + FF7							76.3	2.2	13.4	36.1
18	实施例 10 + FF7							83.1	0.8	11.2	49.5
19	实施例 10-FF7							84.9	0.6	10.4	53.7