

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680003561.0

[51] Int. Cl.

C08J 3/12 (2006.01)

C08J 3/075 (2006.01)

A61L 15/60 (2006.01)

[43] 公开日 2008年1月23日

[11] 公开号 CN 101111540A

[22] 申请日 2006.1.31

[21] 申请号 200680003561.0

[30] 优先权

[32] 2005.2.1 [33] US [31] 60/648,883

[86] 国际申请 PCT/EP2006/050563 2006.1.31

[87] 国际公布 WO2006/082189 英 2006.8.10

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.30

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 N·赫费特

M-I·K·米亚图蒂拉

M·A·米切尔

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 3 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

聚胺涂覆的超吸收性聚合物

[57] 摘要

本发明公开了具有降低的附聚倾向和改进的渗透性能的聚胺涂覆的超吸收性聚合物颗粒。还公开了一种使用聚碳酸铵生产聚胺涂覆的颗粒的方法。

1. 一种超吸收性聚合物颗粒，其包含具有表面涂层的原料聚合物，该表面涂层包含聚碳酸铵。
2. 根据权利要求1的超吸收性聚合物颗粒，其中所述表面涂层还包含具有多价金属阳离子的无机盐。
3. 根据权利要求1的超吸收性聚合物颗粒，其中所述颗粒是经表面交联的。
4. 根据权利要求1的超吸收性聚合物颗粒，其中所述原料聚合物含有多个中和和未中和的侧位羧酸基团。
5. 根据权利要求1的超吸收性聚合物颗粒，其中所述原料聚合物具有约25至约100的中和度。
6. 根据权利要求1的超吸收性聚合物颗粒，其中所述原料聚合物包含丙烯酸、甲基丙烯酸或其混合物。
7. 根据权利要求1的超吸收性聚合物颗粒，其中所述聚碳酸铵以基于颗粒重量为约0.1%至约2%的量存在于原料聚合物的表面上。
8. 根据权利要求1的超吸收性聚合物颗粒，其中所述聚碳酸铵基于具有一个或多个伯氨基、仲氨基、叔氨基和季铵基的聚胺。
9. 根据权利要求1的超吸收性聚合物颗粒，其中所述聚碳酸铵具有约5,000至约1,000,000的重均分子量。
10. 根据权利要求1的超吸收性聚合物颗粒，其中所述聚碳酸铵由选自如下的均聚物或共聚物制备：聚乙烯胺、聚乙烯亚胺、聚烯丙胺、聚亚烷基胺、聚氮杂环丁烷、聚乙烯胍、聚(DADMAC)、阳离子聚丙烯酰胺、聚胺官能化的聚丙烯酸酯及其混合物。
11. 根据权利要求2的超吸收性聚合物颗粒，其中所述无机盐在25°C下的水溶解度为至少0.1 g/100 g水。
12. 根据权利要求2的超吸收性聚合物颗粒，其中所述无机盐的多价金属阳离子具有+2、+3或+4的价态。
13. 根据权利要求2的超吸收性聚合物颗粒，其中所述无机盐的多价

金属阳离子选自： Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mn^{2+} 、 $Fe^{2+/3+}$ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{+2+} 、 Zn^{2+} 、 Y^{3+} 、 Zr^{4+} 、 La^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Au^{3+} 及其混合物。

14. 根据权利要求1的超吸收性聚合物颗粒，其中所述原料聚合物包含聚丙烯酸。

15. 根据权利要求14的超吸收性聚合物颗粒，其中所述聚碳酸铵包含聚乙烯基碳酸铵的均聚物或共聚物。

16. 根据权利要求14的超吸收性聚合物颗粒，其中所述原料聚合物是表面交联的。

17. 根据权利要求14的超吸收性聚合物颗粒，其中所述表面涂层还包含具有多价金属阳离子的无机盐。

18. 根据权利要求17的超吸收性聚合物颗粒，其中所述多价金属阳离子包含 Al^{3+} 。

19. 根据权利要求1的超吸收性聚合物颗粒，其中所述颗粒是经热处理的。

20. 一种制备超吸收性聚合物颗粒的方法，其包括：

(a) 提供原料聚合物颗粒；

(b) 提供聚碳酸铵；

(c) 将聚碳酸铵施加至原料聚合物颗粒的表面；

(d) 任选将具有多价金属阳离子的无机盐施加至原料聚合物颗粒的表面；

(e) 任选将表面交联剂施加至原料聚合物的表面。

21. 根据权利要求20的方法，其还包括：

(f) 在足够温度下将由步骤(c)、(d)和(e)得到的经涂覆的原料聚合物加热足够长时间以在所述原料聚合物颗粒上提供固化的聚胺涂层。

22. 根据权利要求21的方法，其中所述加热步骤(f)在 $70^{\circ}C$ 至约 $175^{\circ}C$ 下进行约5分钟至约90分钟。

23. 根据权利要求20的方法，其中步骤(c)在步骤(e)之前进行。

24. 根据权利要求20的方法，其中步骤(c)在步骤(e)之后进行。

25. 根据权利要求20的方法，其中步骤(d)在步骤(e)之前进行。

-
26. 根据权利要求 20 的方法, 其中步骤(d)与步骤(e)同时进行。
 27. 根据权利要求 20 的方法, 其中步骤(c)与步骤(d)同时进行。
 28. 根据权利要求 20 的方法, 其中步骤(c)与步骤(e)同时进行。
 29. 一种制备具有聚胺涂层的超吸收性聚合物颗粒的方法, 其包括:
 - (a) 提供表面交联的原料聚合物颗粒;
 - (b) 提供聚碳酸铵;
 - (c) 将聚碳酸铵施加至原料聚合物颗粒的表面;
 - (d) 任选将具有多价金属阳离子的无机盐施加至原料聚合物颗粒的表面;
 - (e) 在足够温度下将由步骤(c)和(d)得到的经涂覆的原料聚合物加热足够长时间以在所述表面交联的原料聚合物颗粒上提供固化的聚胺涂层。

聚胺涂覆的超吸收性聚合物

技术领域

本发明涉及聚胺涂覆的超吸收性聚合物颗粒，其具有降低的附聚倾向和改进的渗透性能。本发明还涉及由原料超吸收性聚合物颗粒和聚碳酸铵生产聚胺涂覆的超吸收性聚合物颗粒的方法。聚胺涂覆的颗粒表现出优异的凝胶床渗透性而基本不会对吸收性能有不利影响。本发明还涉及聚胺涂覆的超吸收性聚合物颗粒在诸如尿布、月经用品和伤口敷料的制品中的用途。

发明背景

吸水树脂广泛用于清洁用品、卫生用品、抹布、保水剂、脱水剂、污泥凝固剂、一次性毛巾及浴室防滑垫、一次性门垫、增稠剂、宠物用一次性垃圾垫、防凝结剂以及用于各种化学品的释放控制剂。吸水树脂可以各种化学形式获得，包括取代和未取代的天然和合成聚合物，例如淀粉丙烯腈接枝聚合物的水解产物、羧甲基纤维素、交联的聚丙烯酸化物、磺化聚苯乙烯、水解的聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚乙烯基吡咯烷酮和聚丙烯腈。最常用于吸收含电解质的含水液体如尿的SAP为中和的聚丙烯酸，如含有约50%至至多100%中和的羧基的聚丙烯酸。

这类吸水树脂称为“超吸收性聚合物”或SAP，且通常为微交联的亲水聚合物。SAP在Goldman等人的美国专利第5,669,894和5,559,335号中被一般性地述及，在此引入其公开的内容作为参考。SAP在它们的化学特性上可以不同，但即使在中等压力下，所有SAP能吸收并保持相当于它们自身重量许多倍量的含水流体。例如，SAP可以吸收它们自身重量100倍或更多的蒸馏水。在限定压力下吸收含水流体的能力是对用于卫生制品如尿布的SAP的重要要求。

如本文所用，术语“原料聚合物颗粒”和“SAP颗粒”是指在干燥状态下的超吸收性聚合物颗粒，即不含水至含有小于颗粒重量的水的颗粒。术语

“颗粒”是指微粒、纤维、薄片、球、粉末、小片以及超吸收性聚合物领域技术人员已知的其它形状和形式。术语“SAP 凝胶”和“SAP 水凝胶”是指在水合状态的超吸收性聚合物，即已经在水中吸收至少其重量，通常在水中吸收若干倍其重量的颗粒。术语“涂覆的 SAP 颗粒”和“涂覆的原料聚合物颗粒”是指本发明颗粒，即具有聚胺涂层的 SAP 颗粒或原料聚合物颗粒。

术语“表面处理的”和“表面交联的”是指具有通过施用于颗粒表面的化合物交联的存在于颗粒表面附近的分子链的 SAP，即原料聚合物颗粒。术语“表面交联”是指在原料聚合物颗粒表面附近的官能交联水平通常高于在原料聚合物颗粒内部的官能交联水平。如本文所用，“表面”描述了颗粒朝外的边界。对于多孔 SAP 颗粒，暴露的内表面也包括在表面的定义中。

术语“聚胺涂层”是指在 SAP 颗粒表面上的涂层，其中涂层包含含有至少两个，通常更多个伯，和/或仲，和/或叔，和/或季氮原子的聚合物。聚胺涂层可还包含任选的具有多价金属阳离子的无机盐。多价金属阳离子能够与聚胺的未季铵化的氮原子相互作用。

SAP 颗粒可在生产难易性和成本、化学特性、物理性能、吸水速率以及吸收和保留水的程度方面不同，因此使得理想的吸水性树脂成为难以设计的组合物。例如，淀粉-丙烯腈接枝聚合物的水解产物具有相当高的吸收水的能力，但需要复杂的生产工艺并且由于存在淀粉而具有低耐热性并腐烂或分解的缺点。与之相反，其它吸水性聚合物容易且廉价地生产且不易分解，但吸收液体不如淀粉-丙烯腈接枝聚合物。

因此，已经进行了深入的研究和开发以提供一种增加稳定的易于生产的 SAP 颗粒的流体吸收性能以使其与难以生产的颗粒的优异流体吸收性能匹配的方法。同样有利的是，进一步提高现有的优异 SAP 颗粒的流体吸收性能。

这是一个难以实现的目标，因为改进一项 SAP 颗粒的理想性能经常对 SAP 颗粒的其他理想性能有不利地影响。例如，吸收率和凝胶渗透性是相矛盾的性能。因此，希望平衡吸收率和凝胶渗透性之间的关系以提供足够的液体吸收、液体输送以及在将 SAP 颗粒用于尿布时的尿布和皮肤的干燥性。

就此而言，不仅 SAP 颗粒在随后的压力下保留液体的能力是重要的性能，而且对抗同时作用的压力(即在吸收液体的过程中)下吸收液体也是重要的。实际中的情况是孩子或成人坐或躺在卫生制品上，或剪切力作用在卫生制品上，如腿移动。该吸收性能称为在负载下的吸收。

在卫生领域中，例如在尿布设计中的现行趋势是具有降低的纤维素纤维含量和增加的 SAP 含量的更薄的芯结构。这在婴儿尿布和成人失禁产品中是尤其重要的趋势。

所述趋势显著改变了 SAP 所需的性能特征。然而，SAP 开发首先致力于非常高的吸收和溶胀能力，然后确定的是 SAP 颗粒将流体输送和分布到颗粒中并通过 SAP 颗粒床的能力也具有很大的重要性。常规的 SAP 在被流体润湿时经受了很大的表面溶胀，因此流体至颗粒内部的输送显著受损或完全被阻止。因此，曾经在尿布芯中具有显著量的纤维素纤维以快速吸收流体以最终分布至 SAP 颗粒，并物理分开 SAP 颗粒以防止流体输送堵塞。

卫生制品中每单位面积上的 SAP 颗粒量的增加必须不导致溶胀的聚合物颗粒形成阻挡吸收随后的流体进入的层。因此，具有良好渗透性能的 SAP 确保了整个卫生制品的最佳利用。这防止了凝胶堵塞现象，而凝胶堵塞现象在极端情况下导致卫生制品渗漏。因此，流体输送和分布对于体液的最初吸收是最重要的。

然而，因为 SAP 颗粒的吸收性能和渗透性能相矛盾，难以改进这些性能中的一项而不对另一性能产生不利影响。研究人员已经研究了改进 SAP 颗粒尤其是在负载下的流体吸收和保留量，以及流体吸收速率的各种方法。一种改进 SAP 颗粒的吸收和保留性能的优选方法为表面处理 SAP 颗粒。

在很多专利中已公开了使用具有两个或更多个能与在组成 SAP 颗粒的聚合物上的羧化物侧基反应的官能团的交联剂进行 SAP 颗粒的表面处理。表面处理改进了吸收率和凝胶硬度以增加流体流动能力并防止 SAP 颗粒附聚以及改进凝胶强度。

与具有相当内交联水平的但没有表面交联的 SAP 颗粒相比，表面交联的 SAP 颗粒通常表现出更高的液体吸收和保留值。内交联源自组成 SAP

颗粒的单体的聚合并且存在于聚合物骨架中。已理论化的是，表面交联提高 SAP 颗粒的抗形变能力，从而当所得水凝胶在外部压力下形变时，降低了相邻 SAP 颗粒表面之间的接触程度。吸收和保留值通过表面交联而增强的程度与内部和表面交联的相对量及分布相关，以及与特定的表面交联剂和表面交联方法相关。

本发明涉及任选表面处理的 SAP 颗粒，其用聚碳酸铵涂覆，然后加热形成聚胺涂覆的 SAP 颗粒。聚碳酸铵涂覆的 SAP 颗粒抵抗附聚倾向，聚胺涂覆的 SAP 颗粒表现出改进的凝胶床渗透性(GBP)而对 SAP 颗粒的流体吸收性能没有显著的不利影响。

发明概述

本发明涉及具有包含聚胺的涂层的 SAP 颗粒。更具体而言，本发明涉及具有聚胺涂层的任选表面交联的 SAP 颗粒，以及使用聚碳酸铵涂覆的 SAP 颗粒作为前体制备聚胺涂覆的 SAP 颗粒的方法。

本发明的一方面是提供具有优异的凝胶床渗透性、高的负载下吸收、良好的凝胶强度以及高的离心保留容量的 SAP 颗粒，所述 SAP 颗粒还显示出改进的吸收和保留含电解质流体如盐水、血液、尿和月经的能力。

本发明的另一方面是提供具有上述性能和降低的附聚倾向的聚胺涂覆以及任选表面交联的 SAP 颗粒。SAP 颗粒的聚胺涂覆(包括用聚碳酸铵涂覆)和任选的表面交联可同时或顺序进行。

本发明的还一方面是通过向 SAP 颗粒表面(a)施加聚碳酸铵，(b)施加任选的具有多价金属阳离子的无机盐以及(c)施加任选的表面交联剂，随后将所得 SAP 颗粒在约 70°C 至 175°C 下加热约 5 分钟至约 90 分钟而制备本发明的涂覆 SAP 颗粒。

本发明的另一方面是提供具有降低的附聚倾向的聚胺涂覆的任选表面交联的 SAP 颗粒，即其与由聚胺而不是由聚碳酸铵前体直接制备的相同 SAP 颗粒相比具有降低的附聚倾向。

本发明的另一方面是提供具有降低的附聚倾向和改进的渗透性，同时保留了高的离心保留容量(CRC)和在负载下的吸收(AUL)的聚胺涂覆的任选表面交联的 SAP 颗粒。

本发明的另一方面是提供具有基本均匀的聚胺涂层的聚胺涂覆的 SAP 颗粒。均匀涂层通过向 SAP 颗粒施加聚碳酸铵而得到，这允许向 SAP 颗粒施加与游离的聚胺溶液相比减少的量的聚碳酸铵溶液。所述减少量的涂覆溶液有利于制备聚胺涂覆的 SAP 颗粒并节约了成本。

本发明的另一方面是提供具有包含本发明聚胺涂覆的 SAP 颗粒的芯的吸收性卫生制品如尿布。

本发明的另一方面是提供具有含较高浓度的聚胺涂覆的 SAP 颗粒的芯的吸收性卫生制品，所述聚胺涂覆的 SAP 颗粒具有降低的附聚倾向并提供改进的渗透性而基本不会降低吸收性能。

本发明的这些和其它方面以及优点由如下详细描述的首选实施方案而显而易见。

优选实施方案的详细描述

本发明涉及用聚胺涂覆的 SAP 颗粒。通过向 SAP 颗粒表面施加聚碳酸铵，随后加热涂覆颗粒以释放二氧化碳、产生聚胺并在 SAP 颗粒上形成聚胺涂层而实现聚胺涂覆。

在个人护理产品中用于吸收体液的 SAP 是众所周知的。SAP 颗粒通常为不饱和羧酸或其衍生物的聚合物。通过用二-或更多官能的内交联剂交联聚合物而使这些聚合物不溶于水但为水溶胀性的。这些内交联的聚合物为至少部分中和的且在聚合物骨架上含有侧位阴离子羧基，这使得聚合物可以吸收含水流体如体液。

SAP 通过已知的聚合技术，优选通过在水溶液中以凝胶聚合而聚合来制备。这些聚合方法的产物是含水聚合物凝胶，即 SAP 水凝胶，通过机械力减小其尺寸成为小颗粒，然后使用本领域已知的干燥程序和装置干燥。在干燥工艺之后将所得 SAP 颗粒粉碎至所需粒度。

为改进流体吸收特性，优化 SAP 颗粒的吸收容量、吸收速率、捕获时间、凝胶强度和/或渗透性中的一种或多种。优化使得卫生制品中的纤维素纤维的量降低，这导致较薄的制品。然而，不可能使这些吸收特性性能同时最佳。

优化 SAP 颗粒的流体吸收特性的一种方法是提供具有预定粒度分布

的 SAP 颗粒。具体而言，尺寸太小的颗粒在吸收流体后溶胀并可阻碍其它流体的吸收。尺寸太大的颗粒具有减小的表面积，这降低了吸收速率。

因此，SAP 颗粒的粒度分布应使得 SAP 颗粒的流体渗透性、吸收和保留最大化。应避免使 SAP 颗粒附聚而提供过大尺寸的颗粒的任何后续工艺。具体而言，SAP 颗粒的附聚增加了表观粒度，这减小了 SAP 颗粒的表面积，且又对 SAP 颗粒的含水流体吸收性有不利影响。

本发明针对的是克服在改进 SAP 颗粒吸收特性中所遇到的问题，因为改进一种性能经常不利于另一种性能。本发明 SAP 颗粒保持了高离心保留容量(CRC)与优异的渗透性的矛盾性。这些问题的克服，部分由于聚胺涂层，部分由于本发明的涂覆 SAP 颗粒的附聚倾向降低。本发明方法还提供了一种其中促进聚胺施加至 SAP 颗粒的方法。

为了在个人护理用品中使用增加量的 SAP 颗粒及减少量的纤维素，保持高的液体渗透性很重要。具体而言，通过在体液存在下溶胀形成的 SAP 颗粒水凝胶层的渗透性对于克服产品渗漏问题非常重要。缺乏渗透性将直接影响 SAP 颗粒水凝胶层捕获及分布体液的能力。

已知聚胺粘附于纤维素(即绒毛)，且聚胺涂覆的 SAP 具有一定改进的渗透性，该渗透性如在本体中对较低容量 SAP 所测量。用未交联的聚胺涂覆 SAP 颗粒因聚胺分子的高柔性而改进了与纤维素纤维的粘合。然而，低分子量的未交联聚胺可通过用含水流体湿润而从 SAP 颗粒中提取出。因此，含水流体的粘度增加，而 SAP 颗粒的捕获速率降低。如果聚胺共价结合于 SAP 颗粒，则 SAP 颗粒的交联程度增加而颗粒的吸收容量降低。此外，聚胺与 SAP 颗粒表面的共价键合通常在大于 150°C 的温度下进行，这对 SAP 颗粒的颜色有不利影响且最终影响消费者对卫生制品的接受性。

已公开添加阳离子化合物如聚胺来改进 SAP 颗粒的渗透性。WO 03/043670 公开了在 SAP 颗粒上的聚胺涂层，其中这些聚胺分子相互共价交联。WO 95/22356 和美国专利第 5,849,405 号公开了一种吸收性材料，其包含 SAP 与改进吸收性能的聚合物(例如，阳离子聚合物)的混合物，该聚合物可与尿液所包括的至少一种组分(例如，磷酸根离子、硫酸根离子或碳酸根离子)反应。WO 97/12575 也公开了添加聚阳离子化合物，而不进一步

交联。

公开了在纤维基质中掺入聚胺涂覆的超吸收剂的其它专利如美国专利第 5,641,561 号、美国专利第 5,382,610 号、EP 0 493 011 和 WO 97/39780 涉及一种在干燥和湿润状态下均具有改进的结构稳定性的吸收性材料。该材料包含不溶于水的形成水凝胶的 SAP 颗粒、与吸收性颗粒在其表面键合的聚阳离子聚合物以及在 SAP 颗粒与载体层之间用作粘合剂的胶状微纤维。该载体层可为纺织或非纺织材料，且该聚阳离子聚合物可为聚胺、聚亚胺或其混合物。美国专利第 5,324,561 号公开了一种直接交联于胺-表氯醇加合物的 SAP(例如，KYMENE[®] 产品)。

根据本发明，公开了聚胺涂覆的任选表面交联的 SAP 颗粒，其中聚胺经由聚碳酸铵前体施加至 SAP 颗粒。本发明 SAP 颗粒包含原料聚合物。原料聚合物可为均聚物或共聚物。原料聚合物的特性不受限制，只要该聚合物为阴离子聚合物，即含有侧位酸结构部分，且当为中和形式时可溶胀并吸收其自身重量至少十倍的水。优选原料聚合物为具有酸基的交联聚合物，所述酸基至少部分呈盐形式，通常为碱金属盐或铵盐。

原料聚合物通常具有至少约 25% 的以中和形式存在的侧位酸结构部分，即羧酸结构部分。优选地，原料聚合物具有大于 25% 且至多约 100%，更优选约 50% 至至多约 100% 的以中和形式存在的侧位酸结构部分。根据本发明，原料聚合物具有至少 25 至约 100 的中和度(DN)。

SAP 颗粒的原料聚合物为能够在水和/或盐水中吸收若干倍于其自身重量的微交联聚合物。SAP 颗粒可通过任何用于制备超吸收性聚合物的常规方法来制备，且对本领域技术人员是熟知的。一种用于制备 SAP 颗粒的方法为在美国专利第 4,076,663 号、第 4,286,082 号、第 4,654,039 号及第 5,145,906 号中所述的溶液聚合法，此处将其引入作为参考。另一种方法为在美国专利第 4,340,706 号、第 4,497,930 号、第 4,666,975 号、第 4,507,438 号和第 4,683,274 号中所述的反相悬浮聚合法，此处将其引入作为参考。

用于本发明的 SAP 颗粒由一种或多种具有至少一个酸结构部分的单烯属不饱和化合物制备，酸结构部分例如为羧基、羧酸酐、羧酸盐、硫酸、硫酸盐、磺酸、磺酸盐、磷酸、磷酸盐、膦酸或膦酸盐。用于本发明的 SAP

颗粒优选由一种或多种单烯属不饱和、水溶性的含羧基或羧酸酐的单体及其碱金属盐和铵盐制备，其中这些单体优选构成了原料聚合物的 50-99.9 摩尔%。

SAP 颗粒的原料聚合物优选为微交联的丙烯酸树脂，如微交联的聚丙烯酸。微交联的原料聚合物通常通过使诸如丙烯酸的含有酰基结构部分的酸性单体或诸如丙烯腈的含有可提供酸基的结构部分的酸性单体，在内交联剂，即多官能有机化合物存在下聚合而制备。原料聚合物可含有本领域众所周知的其它可共聚单元，即其它单烯属不饱和共聚单体，只要原料聚合物基本，即至少 10%，优选至少 25% 为酸性单体单元，如(甲基)丙烯酸即可。为实现本发明全部优点，原料聚合物含有至少 50%，更优选至少 75%，且高达 100% 酸性单体单元。其它可共聚单元例如可有助于改进聚合物的亲水性。

可用于原料聚合物的烯属不饱和羧酸和羧酸酐单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、 α -氯丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、 β -甲基丙烯酸(巴豆酸)、 α -苯基丙烯酸、 β -丙烯酰氧基丙酸、山梨酸、 α -氯山梨酸、当归酸、肉桂酸、对氯肉桂酸、 β -硬脂基丙烯酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸、马来酸、富马酸、三羧基乙烯和马来酸酐。

烯属不饱和磺酸和磷酸单体包括脂族或芳族乙烯基磺酸，如乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、乙烯基甲苯磺酸、苯乙烯磺酸，丙烯酸类磺酸和甲基丙烯酸类磺酸如丙烯酸磺乙酯、甲基丙烯酸磺乙酯、丙烯酸磺丙酯、甲基丙烯酸磺丙酯、2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基膦酸及其混合物。

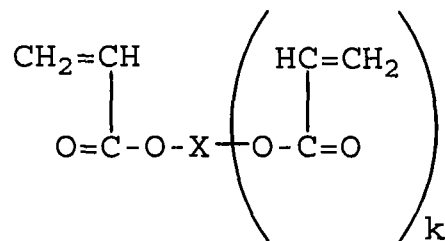
优选但非限制性的单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、马来酸酐及其钠盐、钾盐和铵盐。尤其优选的单体为丙烯酸。

原料聚合物可含有额外的不带有侧位酸基但可与带有酸基的单体共聚的单烯属不饱和单体。这类化合物例如包括单烯属不饱和羧酸的酰胺和腈，例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈和甲基丙烯腈。其它合适的共聚单体的实例包括，但不限于饱和 C_{1-4} 羧酸的乙烯基酯，如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯；在烷基中具有至少两个碳原子的烷基乙烯基醚，例

如乙基乙烯基醚和丁基乙烯基醚；单烯属不饱和 C_{3-18} 醇与丙烯酸、甲基丙烯酸或马来酸的酯；马来酸的单酯，例如马来酸氢甲酯；烷氧基化的一元饱和醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，例如与 2-200 摩尔氧化乙烯和/或氧化丙烯(基于每摩尔醇)反应的具有 10-25 个碳原子的醇；以及聚乙二醇或聚丙二醇的单丙烯酸酯和单甲基丙烯酸酯，该聚亚烷基二醇的摩尔质量(M_n)例如为至多约 2,000。其它合适的共聚单体包括，但不限于苯乙烯和烷基取代的苯乙烯，如乙基苯乙烯和叔丁基苯乙烯，以及丙烯酸 2-羟乙酯。

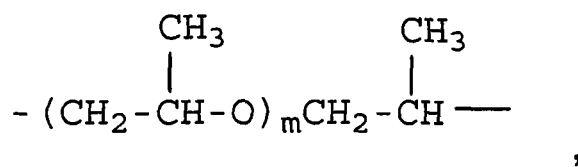
酸性单体和任何可共聚单体的聚合最通常通过自由基方法在多官能有机化合物存在下进行。使原料聚合物内交联至足够程度，以使原料聚合物不溶于水。内交联使原料聚合物基本不溶于水，并且部分用于决定原料聚合物的吸收容量。为用于吸收应用，将原料聚合物微交联，即交联密度小于约 20%，优选小于约 10%，最优选为约 0.01% 至约 7%。

交联剂的最优选用量基于单体总重量为小于约 7 重量%，通常为约 0.1 至约 5 重量%。交联的聚乙烯基单体的实例包括，但不限于由下式(I)代表的聚丙烯酸(或聚甲基丙烯酸)酯；以及由下式(II)代表的二丙烯酰胺：

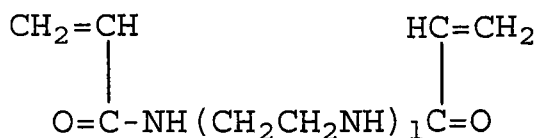


(I)

其中 X 为亚乙基、亚丙基、三亚甲基、环己基、六亚甲基、2-羟基亚丙基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、或



n 和 m 各自为 5-40 的整数，k 为 1 或 2；



(II)

其中 1 为 2 或 3。

式(I)化合物通过使多元醇如乙二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、1,6-己二醇、甘油、季戊四醇、聚乙二醇或聚丙二醇与丙烯酸或甲基丙烯酸反应而制备。式(II)化合物通过使聚亚烷基多胺如二亚乙基三胺和三亚乙基四胺与丙烯酸反应而获得。

具体的内交联剂包括,但不限于 1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、双季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(ETMPA)(例如平均用 15 摩尔氧化乙烯(EO)乙氧基化的 ETMPA)、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三甲基丙烯酸酯、多羧酸的二烯丙酯、多羧酸的二烯丙酯、对苯二甲酸三烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、六亚甲基二马来酰亚胺、偏苯三酸三烯丙酯、己二酸二烯丙酯、琥珀酸二烯丙酯、乙二醇二烯丙基醚、环戊二烯二丙烯酸酯、四烯丙基卤化铵、二烯丙基苯、二烯丙基醚、邻苯二甲酸二烯丙酯或其混合物。特别优选的内交联剂为 N,N'-亚甲基二丙烯酸酰胺、N,N'-亚甲基二甲基丙烯酸酰胺、乙二醇二甲基丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

原料聚合物可为具有侧位酸结构部分的任何内交联的聚合物,其以中和形式用作 SAP。原料聚合物的实例包括,但不限于聚丙烯酸、水解的淀

粉-丙烯腈接枝共聚物、淀粉-丙烯酸接枝共聚物、皂化的乙酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物、水解的丙烯腈共聚物、水解的丙烯酰胺共聚物、乙烯-马来酸酐共聚物、异丁烯-马来酸酐共聚物、聚(乙烯基磺酸)、聚(乙烯基膦酸)、聚(乙烯基磷酸)、聚(乙烯基硫酸)、磺化聚苯乙烯、聚(天冬氨酸)、聚(乳酸)及其混合物。优选的原料聚合物为丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物或共聚物。

自由基聚合通过引发剂或通过作用于可聚合含水混合物上的电子束来引发。在不存在这类引发剂的情况下,也可在光引发剂存在下通过高能辐射的作用来引发聚合。

有用的聚合引发剂包括,但不限于在聚合条件下分解为自由基的化合物,例如过氧化物、氢过氧化物、过硫酸盐、偶氮化合物和氧化还原催化剂。优选水溶性引发剂。在某些情况下,使用不同聚合引发剂的混合物,例如过氧化氢与过二硫酸钠或过二硫酸钾的混合物。过氧化氢与过二硫酸钠的混合物可为任何比例。

合适的有机过氧化物的实例包括,但不限于乙酰基丙酮过氧化物、甲基乙基酮过氧化物、氢过氧化叔丁基、氢过氧化枯烯、过新戊酸叔戊酯、过新戊酸叔丁酯、过新己酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯、过-2-乙基己酸叔丁酯、过异壬酸叔丁酯、过马来酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过二碳酸二(2-乙基己基)酯、过二碳酸二环己酯、过二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过二碳酸双肉豆蔻酯、过二碳酸二乙酰酯、烯丙基过酸酯、过新癸酸异丙苯酯、过-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、乙酰基环己磺酰基过氧化物、过氧化二月桂基、过氧化二苯甲酰和过新癸酸叔戊酯。尤其合适的聚合引发剂为水溶性偶氮引发剂,例如2,2'-偶氮二(2-脞基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基)异丁脞二盐酸盐、2-氨基甲酰基偶氮异丁腈、2,2'-偶氮二[2-(2'-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐和4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)。聚合引发剂的用量基于待聚合单体例如为0.01-5重量%,优选0.05-2.0重量%。

聚合引发剂还包括氧化还原催化剂。在氧化还原催化剂中,氧化化合物包含至少一种上述过氧化物,且还原组份例如包含抗坏血酸、葡萄糖、山梨糖、铵或碱金属亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、次硫酸盐、焦亚硫酸盐或硫化物,或金属盐,如亚铁(II)离子的羟甲基次硫酸盐或羟甲基

次硫酸钠。氧化还原催化剂的还原组份优选为抗坏血酸或亚硫酸钠。基于用于聚合的单体量，例如可使用约 3×10^{-6} 至约 1 摩尔%氧化还原催化剂的还原组份，且可使用约 0.001 至约 5.0 摩尔%氧化还原催化剂的氧化组份。

当使用高能辐射来引发聚合时，引发剂通常包含光引发剂。光引发剂例如包括 α -分裂剂、H-夺取体系和叠氮化合物。这些引发剂的实例包括，但不限于二苯甲酮衍生物如米蚩酮；菲衍生物；芴衍生物；蒽醌衍生物；噻吨酮衍生物；香豆素衍生物；苯偶姻醚及其衍生物；偶氮化合物如上述自由基形成物、取代的六芳基双咪唑、酰基磷氧化物；或其混合物。

叠氮化合物的实例包括，但不限于 4-叠氮基肉桂酸 2-(N,N-二甲氨基)乙酯、2-(N,N-二甲氨基)乙基 4-叠氮基萘基酮、4-叠氮基苯甲酸 2-(N,N-二甲氨基)乙酯、5-叠氮基-1-萘基 2'-(N,N-二甲氨基)乙基砒、N-(4-磺酰基叠氮基苯基)马来酰亚胺、N-乙酰基-4-磺酰基叠氮基苯胺、4-磺酰基叠氮基苯胺、4-叠氮基苯胺、4-叠氮基苯甲酰甲基溴、对叠氮基苯甲酸、2,6-二(对叠氮基亚苄基)环己酮和 2,6-二(对叠氮基亚苄基)-4-甲基环己酮。若使用光引发剂，则其用量基于待聚合单体的重量通常为约 0.01 % 至约 5 %。

如上所述，将原料聚合物部分中和。中和度基于含有酸基的单体优选大于 25 mol%，更优选约 50 至约 100 mol%，最优选约 70 至约 100 mol%。

可用于原料聚合物的中和剂包括碱金属碱、氨和/或胺。优选中和剂包含含水氢氧化钠、含水氢氧化钾或氢氧化锂。然而，也可使用呈固体或溶液形式的碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾或碳酸氢钾或其它碳酸盐或碳酸氢盐来实现中和。可使用伯胺、仲胺和/或叔胺来中和原料聚合物。

原料聚合物的中和可在用于此的合适装置中于聚合之前、期间或之后进行。中和例如在用于单体聚合的捏合机中直接进行。

根据本发明，优选聚合单体水溶液，即凝胶聚合。在该方法中，在自由基引发剂存在下，将包括内交联剂在内的 10-70 重量%的单体水溶液中和。溶液聚合在 0-150°C，优选 10-100°C 和大气压、超计大气压或减压下进行。聚合也可在保护气体气氛下，优选在氮气下进行。

聚合之后，将所得原料聚合物的水凝胶干燥，将干燥的原料聚合物颗粒研磨并分级为用于最佳流体吸收特性的预定尺寸。根据本发明，表面交

联是任选的。然而，通常将原料聚合物颗粒表面交联。可首先将原料聚合物颗粒表面交联，随后用聚碳酸铵涂覆并加热以提供聚胺涂层。优选地，在原料聚合物颗粒上施加表面交联剂与施加聚碳酸铵同时进行。

聚胺为粘性化合物，且通常将其溶解于合适溶剂中以便于处理并使得易于施加至 SAP 颗粒表面上。这些溶液也可为粘性，这通常使得难以将聚胺均匀施加至 SAP 表面。为解决该问题，可使用聚胺的稀溶液。然而，随后必须将该额外量的溶剂从 SAP 颗粒中蒸发，这增加了 SAP 的生产时间且成本高。

根据本发明，通过使二氧化碳通过聚胺溶液将聚胺转化为聚碳酸铵。聚碳酸铵从溶液中沉淀出以提供沉淀聚碳酸铵的浆料或分散体。与聚胺溶液相比，该聚碳酸铵浆料具有降低的粘度，且不使 SAP 颗粒表面具有粘性。

因此，首先制备聚碳酸铵。在制备聚胺涂覆的原料聚合物颗粒的一个实施方案中，将含有分散于溶剂中的聚碳酸铵的涂料溶液施加至原料聚合物颗粒表面。接着，将含有溶解或分散于合适溶剂中的具有多价金属阳离子的任选无机盐和/或任选表面交联剂的涂料溶液施加至 SAP 颗粒表面。随后，将涂覆的原料聚合物颗粒在足够温度下加热足够长时间，以蒸发涂料溶液的溶剂、通过释放二氧化碳使聚碳酸铵转化为聚胺、(若使用任选的表面交联剂的话)表面交联原料聚合物颗粒并在原料聚合物颗粒上形成聚胺涂层。

应理解的是将聚碳酸铵、任选的无机盐及任选的表面交联剂施加至原料聚合物颗粒表面的次序并不重要。可以任意次序由两种或三种溶液加入这些组份。然而，应由不同溶液来施加聚碳酸铵和任选无机盐以避免在施加至原料聚合物颗粒之前发生相互作用。

在另一实施方案中，可在施加聚碳酸铵和任选无机盐之前将原料聚合物颗粒进行表面交联。在另一实施方案中，将表面交联剂施加至原料聚合物颗粒，然后施加聚碳酸铵和任选无机盐，随后加热颗粒以同时形成表面交联及聚胺涂层。

在任选的表面交联工艺中，优选使用水溶液将可与原料聚合物的官能团反应的多官能化合物施加至原料聚合物颗粒表面。该水溶液也可含有水

溶混性有机溶剂，如醇如甲醇、乙醇或异丙醇；多元醇如乙二醇或丙二醇；或丙酮。

在施加聚胺之前或之后，将表面交联剂溶液以主要仅湿润原料聚合物颗粒外表面的量施加至原料聚合物颗粒。随后优选通过至少加热原料聚合物颗粒的湿润表面进行原料聚合物颗粒的表面交联和干燥。

通常用表面交联剂溶液对原料聚合物颗粒进行表面处理，该溶液在合适溶剂中含有约 0.01 重量%至约 4 重量%，优选约 0.4 重量%至约 2 重量%的表面交联剂。可以约 1:0.01 至约 1:0.5 重量份的原料聚合物颗粒与表面交联剂溶液的比率，将该溶液以精细喷雾施加至自由滚动的原料聚合物颗粒表面。若存在表面交联剂，则其基于原料聚合物颗粒以 0.001 重量%至约 5 重量%，优选 0.001 重量%至约 0.5 重量%的量存在。为实现本发明的全部优点，表面交联剂基于原料聚合物颗粒的重量以约 0.001 %至约 0.1 %的量存在。

通过在合适的温度如约 70°C 至约 150°C，优选约 105°C 至约 120°C 下加热表面处理的原料聚合物颗粒而实现原料聚合物颗粒的表面交联和干燥。合适的表面交联剂能够与酸结构部分反应并在原料聚合物颗粒表面上交联聚合物。

合适的表面交联剂的非限制性实例包括，但不限于碳酸亚烷基酯如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯；聚氮丙啶，如 2,2-双羟甲基丁醇三[3-(1-氮丙啶丙酸酯)或双-N-氮丙啶基甲烷；卤代环氧化物如表氯醇；多异氰酸酯，如 2,4-甲苯二异氰酸酯；二-或多缩水甘油基化合物，如磷酸二缩水甘油基酯、乙二醇二缩水甘油基醚或聚亚烷基二醇的双氯乙醇醚；烷氧基甲硅烷基化合物；多元醇如乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、甘油、甲基三甘醇、平均分子量 M_w 为 200-10,000 的聚乙二醇、二-和聚甘油、季戊四醇、山梨糖醇，这些多元醇的乙氧基化物及其与羧酸或碳酸的酯，如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯；碳酸衍生物，如脘、硫脘、胍、双氰胺、2-噁唑烷酮及其衍生物、双噁唑啉、聚噁唑啉、二-和多异氰酸酯；二-和聚-N-羟甲基化合物，如亚甲基双(N-羟甲基甲基丙烯酰胺)或蜜胺-甲醛树脂；具有两个或更多个封端的异氰酸酯基团的化合物，如用 2,2,3,6-四甲基哌啶-4-酮封端的三甲基六亚

甲基二异氰酸酯；以及本领域技术人员已知的其它表面交联剂。

在将含有聚碳酸铵的溶液施加至原料聚合物颗粒的表面之前或之后，将任选的表面交联剂的溶液施加至原料聚合物颗粒表面。也可在表面交联步骤完成之后将聚碳酸铵施加至原料聚合物颗粒。

含有聚碳酸铵的分散体或浆料在合适溶剂中包含约 5 重量%至约 50 重量%的聚碳酸铵。通过将足量二氧化碳通过聚胺溶液以使聚胺转化为聚碳酸铵并形成精细沉淀而制备聚碳酸铵。在将二氧化碳通过聚胺溶液之前，将聚胺溶解于足量溶剂中以使聚碳酸铵易于且均匀施加至原料聚合物颗粒表面。用于聚胺溶液的溶剂可以是但不限于水、醇或二醇，如甲醇、乙醇、乙二醇或丙二醇及其混合物。

施加至原料聚合物颗粒表面的聚碳酸铵的量足以涂覆原料聚合物颗粒表面。因此，施加至原料聚合物颗粒表面的聚碳酸铵的量基于原料聚合物颗粒重量为约 0.1 %至约 2 %，优选约 0.2 %至约 1 %。为实现本发明的全部优点，聚碳酸铵以基于原料聚合物颗粒重量为约 0.2 %至约 0.5 %的量存在于原料聚合物颗粒表面上。

施加至 SAP 颗粒表面的聚碳酸铵提供了不粘颗粒。因此，克服了 SAP 颗粒的附聚问题。此外，聚碳酸铵分散体的粘度足够低使得该分散体易于施加至 SAP 颗粒表面上。

在加热聚碳酸铵涂覆的 SAP 颗粒以释放二氧化碳并在 SAP 颗粒表面上形成聚胺涂层之后，所得聚胺与原料聚合物形成离子键，且在原料聚合物吸收流体并溶胀之后仍保留对原料聚合物的粘合。优选地，在聚胺与原料聚合物之间不形成过量共价键，且聚胺-原料聚合物的相互作用为分子间的，如静电、氢键及范德华相互作用。因此，原料聚合物颗粒上存在聚胺不会对原料聚合物颗粒的吸收特性造成不利影响。

用于本发明的聚胺每分子具有至少两个，优选更多个氮原子。聚胺通常具有约 5,000 至约 1,000,000，优选约 20,000 至约 300,000 的重均分子量 (M_w)。为实现本发明的全部优点，聚胺具有约 100,000 至约 300,000 的 M_w 。

通常而言，有用的聚胺聚合物具有(a)伯氨基、(b)仲氨基、(c)叔氨基、(d)季铵基或(e)其混合物。聚胺的实例包括，但不限于聚乙烯胺、聚烯丙胺、

聚乙烯亚胺、聚亚烷基胺、聚氮杂环丁烷、聚乙烯脒，聚(DADMAC)(即，聚(二烯丙基二甲基氯化铵))、阳离子聚丙烯酰胺、聚胺官能化的聚丙烯酸酯及其混合物。

也可使用乙烯胺的均聚物和共聚物，例如转化为乙烯胺共聚物的乙烯基甲酰胺与共聚单体的共聚物。共聚单体可为能够与乙烯基甲酰胺共聚合的任何单体。这类单体的非限制性实例包括，但不限于丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯乙烯、乙烯、丙烯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基咪唑、含有磺酸酯或膦酸酯基团的单体、乙烯基二醇、丙烯酰氨基(甲基丙烯酰氨基)亚烷基三烷基铵盐、二烯丙基二烷基铵盐， C_{1-4} 烷基乙烯基醚如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚，由 C_{1-4} 烷基取代的 N-取代烷基(甲基)丙烯酰胺如 N-甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺和 N,N-二甲基丙烯酰胺， C_{1-20} 烷基(甲基)丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸 2-甲基丁酯、丙烯酸 3-甲基丁酯、丙烯酸 3-戊酯、丙烯酸新戊酯、丙烯酸 2-甲基戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸苜酯、丙烯酸甲苯酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-辛酯、丙烯酸壬酯和甲基丙烯酸辛酯。

聚乙烯胺的具体共聚物包括，但不限于 N-乙烯基甲酰胺与乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、 C_{1-4} 烷基乙烯基醚、(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、丙烯酰胺和乙烯基吡咯烷酮的共聚物。

根据本发明，聚胺与原料聚合物之间若存在形成的共价键，则其数目低。然而，在加热聚碳酸铵涂覆的 SAP 颗粒之后，所得聚胺使原料聚合物颗粒表面具有粘性，这将导致涂覆的原料聚合物颗粒附聚或凝聚。因此，可将含有任选的具有多价金属阳离子，即具有二价、三价或四价的金属阳离子的无机盐的涂料溶液施加至聚胺涂覆的原料聚合物颗粒的表面。

多价金属阳离子可与聚胺的氮原子相互作用，例如形成离子交联。因此，在原料聚合物颗粒的表面上形成不粘聚胺涂层。这些涂覆的 SAP 颗粒

具有显著降低的附聚倾向。

根据本发明，施加至原料聚合物颗粒表面的任选无机盐具有足够的水溶性，以使多价金属阳离子可与聚胺的氮原子相互作用。因此，有用的无机盐的水溶解度为至少 0.1 g 无机盐/100 mL 水，优选至少 0.2 g/100 mL 水。

任选无机盐的多价金属阳离子具有+2、+3 或+4 的价态，且可以是，但不限于 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mn^{2+} 、 $Fe^{2+/3+}$ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{+2+} 、 Zn^{2+} 、 Y^{3+} 、 Zr^{4+} 、 La^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Au^{3+} 及其混合物。优选的阳离子为 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 La^{3+} 及其混合物，尤其优选的阳离子为 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 及其混合物。无机盐的阴离子不受限制，只要无机盐在水中具有足够溶解度即可。阴离子的实例包括，但不限于氯离子、溴离子、硝酸根及硫酸根。

任选的无机盐通常与任选的表面交联剂共同存在于涂料溶液中。任选的无机盐通常以例如约 0.5 重量%至 20 重量%的量存在于涂料溶液中。存在于涂料溶液中的任选无机盐的量和施加至原料聚合物颗粒的量与无机盐的特性、其在涂料溶液的溶剂中的溶解度、施加至原料聚合物颗粒的聚碳酸铵的特性以及施加至原料聚合物颗粒的聚碳酸铵的量相关。通常而言，施加至原料聚合物颗粒的任选无机盐的量足以形成不粘、整体的聚胺涂层，并提供本发明的涂覆的 SAP 颗粒。

根据本发明，将聚碳酸铵和任选的无机盐以使得其各自均匀分布于原料聚合物颗粒表面上的方式施加至原料聚合物颗粒。可使用任何已知的用于将液体施加至固体的方法，优选例如通过使用加压喷嘴或转盘将涂料溶液分散为细液滴。可在高强度机械混合机或流化混合机中实现原料聚合物颗粒的均匀涂覆，其中所述混合机使原料聚合物颗粒悬浮于湍流气流中。将液体分散于原料聚合物颗粒表面上的方法在本领域中是已知的，例如参见美国专利第 4,734,478 号，此处将其引入作为参考。

涂覆原料聚合物颗粒的方法包括同时施加聚碳酸铵和无机盐。优选将该两种组份由两个分开的喷嘴施加以避免在施加至原料聚合物颗粒表面之前相互作用。涂覆原料聚合物的优选方法为顺序加入各组份。更优选的方法为首先施加聚碳酸铵，然后施加任选的无机盐。随后将所得涂覆的原料

聚合物颗粒在约 70°C 至约 175°C 下加热足够长时间, 例如约 5 至约 90 分钟以产生聚胺并固化聚胺涂层。

为证明本发明的 SAP 颗粒所提供的出乎意料的优点, 制备聚胺涂覆的 SAP 颗粒并测试其离心保留容量(CRC, g/g)、负载下的吸收率(AUL 0.9 psi, g/g)、自由溶胀凝胶床渗透性(GBP, 达西)和凝胶床渗透性(GBP 0.3 psi, 达西)和粒度分布。使用以下程序进行这些测试。

离心保留容量(CRC)

该测试测定形成水凝胶的聚合物的自由溶胀能力。在该方法中, 将 0.2000±0.0050 g 尺寸级分为 106-850 μm 的干燥 SAP 颗粒装入茶袋中。将该茶袋在盐水溶液中(即 0.9 重量%的氯化钠水溶液)放置 30 分钟(至少 0.83L (升)盐水溶液/1 g 聚合物)。随后将该茶袋在 250 G 下离心 3 分钟。通过测量茶袋重量来测定盐水溶液的吸收量。

自由溶胀凝胶床渗透性(GBP, 达西)

该程序公开于美国专利第 6,387,495 号中, 此处将其引入作为参考。

凝胶床渗透性(GBP 0.3 psi, 达西)

该程序与美国专利第 6,387,495 号中所公开的程序相同, 此处将其引入作为参考, 不同之处在于通过使用 100 克砝码以提供 0.3 psi 而改进该方法。

负载下的吸收率(AUL)

该程序公开于 WO 00/62825, 第 22-23 页中, 此处将其引入作为参考, 使用 317 克的砝码用于 AUL(0.90 psi)。

粒度分布

如美国专利第 5,061,259 号中所述来测定粒度分布, 此处将其引入作为参考。简言之, 将 SAP 颗粒的样品添加至一系列层叠的筛的顶部。将这些筛机械振摇预定时间, 随后称量每个筛上的 SAP 颗粒量。由 SAP 样品的初始样品重量来计算每个筛上的 SAP 颗粒的百分数。

实施例 1

将二氧化碳鼓入 CATIOFAST® VHF¹⁾溶液(聚乙烯胺, 22%固体)中。聚乙烯基碳酸铵以细颗粒从该溶液中沉淀出。所得聚碳酸铵分散体可直接用于施加至原料聚合物颗粒表面, 或可从该分散体中滤出并以固体形式施

加至原料聚合物颗粒，或可用溶剂，例如水或醇稀释以便于将聚乙烯基碳酸铵施加至原料聚合物颗粒表面。

原料聚合物²⁾: CRC=30 g/g, 粒度分布 106-850 μm (>850 μm 的颗粒量: 0.2 %)

在室温下用涂料溶液 1: 0.66 g 聚乙烯基碳酸铵(作为浆料中的活性化合物)、2 g 丙二醇和 2.4 g 去离子水涂覆原料聚合物(40 g), 随后用涂料溶液 2: 0.8 g 去离子水、0.8 g 丙二醇和 0.08 g 乙二醇二缩水甘油醚(EGDGE)涂覆。随后将涂覆的原料聚合物颗粒在 150°C 的实验室烘箱中固化 60 分钟以通过从聚乙烯基碳酸铵中释放二氧化碳而产生聚乙烯胺, 并固化原料聚合物颗粒上的聚乙烯胺涂层。

CRC (g/g)	AUL 0.9 psi (g/g)	自由溶胀 GBP (达西)	0.3 psi GBP (达西)	>850 μm
23.2	18.6	235	13	0.9%

¹⁾ CATIOFAST[®] VHF 具有约 200,000 的分子量, 且可购自 BASF AG, Ludwigshafen, DE; 且

²⁾ 原料聚合物为 DN=74 的聚丙烯酸钠。

对比例 1

原料聚合物²⁾: CRC=30 g/g, 粒度分布 106-850 μm (>850 μm 的颗粒量: 0.2 %)

在室温下用涂料溶液 1: 3 g CATIOFAST[®] VHF¹⁾(聚乙烯胺, 22% 固体)和 2 g 丙二醇涂覆原料聚合物(40 g), 然后用涂料溶液 2: 0.8 g 去离子水、0.8 g 丙二醇和 0.08 g EGDGE 涂覆。将涂覆的原料聚合物颗粒在 150°C 的实验室烘箱中固化 60 分钟以固化原料聚合物颗粒上的聚乙烯胺涂层。

CRC (g/g)	AUL 0.9 psi (g/g)	自由溶胀 GBP (达西)	0.3 psi GBP (达西)	>850 μm
24.7	16.6	206	6	16.7%

实施例 1 和对比例 1 显示, 与直接用聚胺涂覆的 SAP 颗粒相比, 包含衍生自聚碳酸铵的聚胺的聚胺涂层显著减少了附聚。除附聚(>850 μm)减少外, 渗透性增加(0.3 psi GBP 和自由溶胀 GBP)且吸收率得以保持(CRC 和 AUL 0.9 psi)。

本发明的涂覆的 SAP 颗粒可用作水和其它含水流体的吸收剂，并可用作卫生制品如尿布、棉塞和卫生棉中的吸收剂组分。本发明的聚胺涂覆的 SAP 颗粒也可用于以下应用中，例如：作为水敏制品的包装材料用于储存、包装、运输，例如花卉运输，以及防震保护；食品领域，用于运输鱼和鲜肉，及在鲜鱼和鲜肉包装中吸收水和血；水处理、废物处理和除水；清洁；以及灌溉、融水保留和露水凝结方面的农业生产，以及作为堆肥添加剂。

本发明的聚胺涂覆的 SAP 颗粒的尤其优选的应用包括医学用途(创伤膏(wound plaster)、用于烧伤敷料或其它渗出性伤口的吸水性材料、用于损伤的快速敷料、用于后期分析和诊断目的的体液分泌物的快速吸收)、化妆品、用于医药和药物的载体材料、风湿膏、超声波凝胶、冷却凝胶、用于油/水或水/油乳液的增稠剂、纺织品(手套、运动衣、纺织品中的水分调节、鞋垫、合成纤维)、疏水性表面的亲水化、化学加工工业应用(用于有机反应的催化剂、大官能分子(酶)的固定、热储存介质、助滤剂、聚合物层压物中的亲水性组份、分散剂、液化剂)以及建筑结构(密封材料、在水分存在下自密封的体系或膜以及烧结建筑材料或陶瓷中的细孔形成剂)。

本发明还提供了聚胺涂覆的 SAP 颗粒在卫生制品的吸收芯中的用途。卫生制品显示出改进的捕获速率。卫生制品包括，但不限于成人用失禁垫及失禁内裤、婴儿用尿布、月经用品、绷带及用于吸收体液的类似制品。

卫生制品如尿布包括(a)液体可透性顶层；(b)液体不透性背层；(c)置于(a)与(b)之间的芯，且该芯包含 10-100 重量%的本发明聚胺涂覆的 SAP 颗粒和 0-90 重量%的亲水性纤维材料；(d)任选地，直接置于所述芯(c)之上和之下的棉纸层；以及(e)任选地，置于(a)与(c)之间的捕获层。

显然，在不偏离本发明主旨和范围的情况下，可对如上所述的本发明进行多种改进和变化，因此仅应如所附权利要求所示施加这些限制。