

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819968.8

[51] Int. Cl.

*A61L 15/18 (2006.01)*

*A61L 15/60 (2006.01)*

*B01J 20/26 (2006.01)*

*B01J 20/12 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100333803C

[22] 申请日 2003.7.24 [21] 申请号 03819968.8

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 23 [33] US [31] 60/405,783

[86] 国际申请 PCT/EP2003/008092 2003.7.24

[87] 国际公布 WO2004/018006 英 2004.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.23

[73] 专利权人 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·A·米切尔

M·M·阿扎德 G·T·伍德拉姆

W·G-J·基央

[56] 参考文献

WO9630442A1 1996.10.3

WO0113965A1 2001.3.1

US5140076A 1992.8.18

US6124391A 2000.9.26

WO0168156A1 2001.9.20

审查员 俞可嘉

[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 5 页 说明书 32 页

[54] 发明名称

超吸收性聚合物及其制备方法

[57] 摘要

公开了在 SAP 颗粒表面的附近具有粘土的表面交联的超吸收性聚合物(SAP)颗粒。该粘土在表面交联过程中添加到 SAP 颗粒中,以显著减少 SAP 微细粒的产生和再循环,以及提供了具有改进的流体吸取速率和改进的流体穿过溶胀 SAP 颗粒的渗透性的 SAP 颗粒。还公开了含有表面交联的 SAP 颗粒的尿布芯和吸收性制品。

1. 表面交联的超吸收性颗粒，其包含：

(i) 50 重量%-88 重量%的超吸收性聚合物，该超吸收性聚合物包含 0.001 重量%-5 重量%的表面交联剂；

(ii) 12 重量%-35 重量%的粘土，该粘土存在于超吸收性颗粒表面的附近；和

(iii) 0 重量%-25 重量%的无机网络构建剂，

所述颗粒由包括以下步骤的方法制备：

(a) 在内部交联用单体存在下使一种或多种能够得到超吸收性聚合物的单体聚合，形成超吸收性聚合物水凝胶；

(b) 粉碎超吸收性聚合物水凝胶，形成超吸收性聚合物水凝胶颗粒；

(c) 干燥步骤(b)的超吸收性聚合物水凝胶颗粒，得到干燥的超吸收性颗粒；

(d) 将包含表面交联剂和粘土的混合物施用于步骤(c)的超吸收性颗粒的表面，得到表面处理的超吸收性聚合物颗粒；和

(e) 然后在足够的温度下将表面处理的超吸收性聚合物颗粒加热足够时间，以使表面处理的超吸收性聚合物颗粒进行表面交联并使粘土位于表面交联的超吸收性颗粒表面的附近。

2. 权利要求 1 的颗粒，其中超吸收性聚合物的存在量为 55 重量%-85 重量%，和粘土的存在量为 15 重量%-25 重量%。

3. 权利要求 1 或 2 的颗粒，其中无机网络构建剂的存在量为 5 重量%-20 重量%。

4. 权利要求 1 或 2 的颗粒，其中无机网络构建剂选自硅酸盐，铝酸盐和硅铝酸盐。

5. 权利要求 1 或 2 的颗粒，其中无机网络构建剂包括硅酸钠，铝酸钠或其混合物。

6. 权利要求 1 或 2 的颗粒，其中少于 5 重量%的颗粒的直径为 200 微米或小于 200 微米。

7. 权利要求 1 或 2 的颗粒, 其中超吸收性聚合物包括聚合的  $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸或它的盐或酸酐。

8. 权利要求 1 或 2 的颗粒, 其中单体选自丙烯酸, 甲基丙烯酸, 乙基丙烯酸,  $\alpha$ -氯丙烯酸,  $\alpha$ -氰基丙烯酸,  $\beta$ -甲基丙烯酸,  $\alpha$ -苯基丙烯酸,  $\beta$ -丙烯酰氧基丙酸, 山梨酸,  $\alpha$ -氯山梨酸, 当归酸, 肉桂酸, 对氯肉桂酸,  $\beta$ -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, 马来酸酐, 乙烯基磺酸, 烯丙基磺酸, 乙烯基甲苯磺酸, 苯乙烯磺酸, 丙烯酸磺乙基酯, 甲基丙烯酸磺乙基酯, 丙烯酸磺丙基酯, 甲基丙烯酸磺丙基酯, 2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基磺酸, 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸, 磷酸甲基丙烯酰氧乙基酯及其混合物。

9. 权利要求 1 或 2 的颗粒, 其中超吸收性聚合物选自聚(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, 它们的盐及其混合物。

10. 权利要求 1 或 2 的颗粒, 其中超吸收性聚合物选自聚(乙烯基胺), 聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺), 聚乙烯亚胺, 聚(烯丙基胺), 聚(烯丙基胍), 聚(二甲基二烯丙基氢氧化铵), 季铵化聚苯乙烯衍生物, 胍改性聚苯乙烯, 季铵化聚((甲基)丙烯酰胺)或酯类似物, 聚(乙烯基胍), 它们的盐及其混合物。

11. 权利要求 1 或 2 的颗粒, 其中超吸收性聚合物包括 25%-100%被中和的聚丙烯酸。

12. 权利要求 1 或 2 的颗粒, 其中粘土是选自蒙脱土, 滑石粉, 囊脱石, 合成锂皂石, 贝得石, 锂蒙脱石, 锌蒙脱石, 硅镁石, 蛭石, 铬岭石, 麦羟硅钠石, 铜蒙脱石, 水羟硅钠石及其混合物的溶胀性粘土。

13. 权利要求 1 或 2 的颗粒, 其中粘土是选自高岭土矿物, 蛇纹石矿物, 云母矿物, 绿泥石矿物, 海泡石, 坡缕石, 铝土矿及其混合物的非溶胀性粘土。

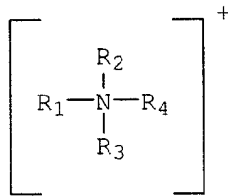
14. 权利要求 13 的颗粒，其中非溶胀性粘土包括高岭石。

15. 权利要求 1 或 2 的颗粒，其中粘土是具有有机组分和无机组分的亲有机性粘土。

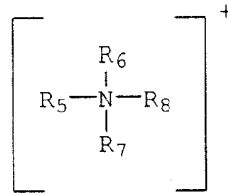
16. 权利要求 15 的颗粒，其中亲有机性粘土的无机组分包括蒙脱石，膨润土，锂蒙脱石，蒙脱土，贝得石，滑石粉，硅镁石，囊脱石，伊利石，绿坡缕石，沸石，漂白土及其混合物。

17. 权利要求 15 的颗粒，其中亲有机性粘土的无机组分包括蒙脱土。

18. 权利要求 15 的颗粒，其中亲有机性粘土的有机组分包括：



其中  $\text{R}_1$  是具有至少 20 个碳原子的烷基， $\text{R}_2$  是氢，苄基或具有至少 10 个碳原子的烷基，以及  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  独立地是含有 1-4 个碳原子的烷基；



其中  $\text{R}_5$  是  $\text{CH}_3$  或  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ， $\text{R}_6$  是  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ，以及  $\text{R}_7$  和  $\text{R}_8$  独立地是含有具有 14-22 个碳原子的长链烷基的烷基；或其混合物。

19. 权利要求 15 的颗粒，其中亲有机性粘土选自二甲基苄基(氢化牛油基)铵膨润土，甲基苄基二(氢化牛油基)铵膨润土，二甲基二(氢化牛油基)铵膨润土，甲基双(2-羟乙基)十八烷基铵膨润土，用含有 3-8 个碳原子的胺处理的膨润土及其混合物。

20. 一种吸收含水介质的方法，包括使该介质与权利要求 1-19 中任一项的超吸收性颗粒接触。

21. 权利要求 20 的方法，其中含水介质含有电解质。

22. 权利要求 21 的方法，其中含有电解质的含水介质选自尿，盐水，经血和血液。

23. 一种包括权利要求 1-19 中任一项的超吸收性颗粒的吸收性制品。

24. 权利要求 23 的制品, 其中该制品是尿布或月经用品。

25. 一种具有芯的尿布, 所述芯包括至少 10 重量%的权利要求 1-19 中任一项的超吸收性聚合物。

26. 权利要求 25 的尿布, 进一步包括与芯的第一表面接触的顶片和与芯的第二表面接触的背片, 所述第二芯表面与所述第一芯表面相反。

27. 权利要求 26 的尿布, 进一步包括设置在顶片和芯之间的吸取层。

28. 一种制备包含吸水性树脂和 12 重量%-35 重量%分布在颗粒表面附近的粘土的表面交联的超吸收性聚合物颗粒的方法, 包括以下步骤:

(a) 形成含水单体混合物, 后者包含(i)至少一种能够形成超吸收性聚合物的单体, (ii)内部交联剂和(iii) 聚合催化剂;

(b) 使含水混合物中的单体聚合, 形成超吸收性聚合物水凝胶;

(c) 粉碎超吸收性聚合物水凝胶, 得到超吸收性聚合物水凝胶颗粒;

(d) 在足够的温度下将超吸收性聚合物水凝胶颗粒干燥足够时间, 得到干燥的超吸收性聚合物颗粒;

(e) 将粘土和表面交联剂的混合物施用于干燥的超吸收性聚合物颗粒的表面, 得到表面处理的超吸收性聚合物颗粒; 和

(f) 在足够的温度下将表面处理的超吸收性聚合物颗粒加热足够时间, 以使表面处理的超吸收性聚合物颗粒进行表面交联并使粘土位于颗粒表面的附近。

29. 权利要求 28 的方法, 其中能够形成超吸收性聚合物的单体选自丙烯酸, 甲基丙烯酸, 乙基丙烯酸,  $\alpha$ -氯丙烯酸,  $\alpha$ -氰基丙烯酸,  $\beta$ -甲基丙烯酸,  $\alpha$ -苯基丙烯酸,  $\beta$ -丙烯酰氧基丙酸, 山梨酸,  $\alpha$ -氯山梨酸, 当归酸, 肉桂酸, 对氯肉桂酸,  $\beta$ -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, 马来酸酐, 乙烯基磺酸, 烯丙基磺酸, 乙烯基甲苯磺酸, 苯乙烯磺酸, 丙烯酸磺乙基酯, 甲基丙烯酸磺乙基酯, 丙烯酸磺丙基酯, 甲基丙烯酸磺丙基酯, 2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基磺酸, 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸, 磷酸甲基丙烯酰氧乙基酯及其混合物。

30. 权利要求 28 的方法, 其中超吸收性聚合物选自聚(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(乙烯基胺)，聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺)，轻度交联的聚乙烯亚胺，聚(烯丙基胺)，聚(烯丙基胍)，聚(二甲基二烯丙基氢氧化铵)，季铵化聚苯乙烯衍生物，胍改性聚苯乙烯，季铵化聚((甲基)丙烯酰胺)或酯类似物及其混合物。

## 超吸收性聚合物及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及表面交联的超吸收性聚合物(SAP)和制备 SAP 的改进方法。更具体而言,本发明涉及在表面交联步骤中将粘土引入 SAP 颗粒中。所得表面交联的 SAP 颗粒显示出优异的流体吸收和保留性能,尤其对于流体穿过表面交联的 SAP 颗粒床的渗透性。粘土的引入也提供了制备 SAP 颗粒的更容易和更经济的方法。

### 背景技术

吸水性树脂广泛用于保健和卫生用品,抹布,保水剂,脱水剂,淤泥凝结剂,一次性手巾和浴用毡垫,一次性门口毡垫,增稠剂,宠物用的一次性垃圾毡垫,防凝聚剂和用于各种化学品的释放控制剂。吸水性树脂可以以各种化学品形式获得,其中包括取代和未取代的天然和合成聚合物,如淀粉-丙烯腈接枝聚合物的水解产物,羧甲基纤维素,交联的聚丙烯酸酯,异丁烯和马来酸酐的交联且部分中和的共聚物,乙酸乙烯酯-丙烯酸共聚物的皂化产物,磺化聚苯乙烯,水解的聚丙烯酰胺,聚乙烯醇,聚氧化乙烯,聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯腈。

这些聚合物以及其它聚合物在本领域中以各种名称为人们所知,例如超吸收性聚合物,水凝胶,水胶体和吸水性亲水聚合物。这里使用的术语“SAP”指超吸收性聚合物并总体表示此类吸水性材料。这里使用的术语“SAP 颗粒”指干燥状态的超吸收性聚合物颗粒,更具体而言是指从不含水到含水量低于颗粒重量的颗粒,通常指含水量低于约 5 重量%的颗粒。术语“颗粒”是指为超吸收性聚合物的所属技术领域的技术人员已知的粒料,纤维,薄片,球,粉末,板和其它形状和形式。术语“SAP 凝胶”,“SAP 水凝胶”或“水凝胶”指水合状态的超吸收性聚合物,更具体而言是指吸收的水量至少为它们自身重量的颗粒,通常为它们自身重量的几倍的颗粒。术语“表面处理的 SAP 颗粒”和“表面交联的 SAP 颗粒”是指

这样的 SAP 颗粒: 在由施用于该颗粒表面上的多官能化合物交联的颗粒表面的附近中存在有它的分子链。术语“表面交联”指在位于颗粒表面的附近的 SAP 颗粒中的官能团交联水平一般高于在位于颗粒内部中的 SAP 颗粒中的官能团交联水平。

SAP 是轻度交联的亲水性聚合物, 并在美国专利 5,669,894 和 5,559,335 中进行了一般性讨论, 这两篇文献各自引入本文作为参考。SAP 可以在它们的化学属性上不同, 但是所有 SAP 均能吸收和保留数量等于它们自身重量的许多倍的含水流体, 甚至在中等压力下也如此。例如, SAP 可以吸收它们自身重量的一百倍或更多的蒸馏水。在围压下吸收含水流体的能力是对用于卫生制品如尿布中的 SAP 的重要要求。

将 SAP, 如聚(丙烯酸)通常至少约 25 摩尔%, 优选至少约 50 摩尔%和经常约 70-80 摩尔%中和, 以获得最佳吸收性。中和可以通过在聚合单体之前中和丙烯酸单体来实现, 或者聚合物可以在聚合反应基本上完成之后中和。在单体的聚合和内部交联以及随后的部分中和之后, 将所得水凝胶例如通过压碎或切碎再细化, 以更有效地加工, 然后干燥和磨碎到所需粒度。SAP 颗粒优选然后进行表面处理并再次干燥, 以形成最终产物。

在 SAP 的特性和性能上, 如在凝胶强度和重新吸收容量上已经取得了许多改进。然而, 对 SAP 的制备方法的改进相对被忽视。SAP 制备方法的改进是重要的, 因为 SAP 在吸收性制品像尿布中是昂贵的要素。因此, 由方法的改进来降低 SAP 成本对于引入 SAP 的制品的成本具有直接影响。重要的工艺改进是提高 SAP 的生产速率, 由此增加在给定时间内的 SAP 产量。

在生产 SAP 颗粒中遇到的一个问题是细粒度颗粒的产生, 这些颗粒必须在装运之前从 SAP 颗粒中筛出。这些细粒度 SAP 颗粒, 即 SAP 微细粒, 然后再循环到 SAP 生产过程中以使它们不被浪费。然而, SAP 微细粒的再循环为 SAP 制备方法增加额外的步骤, 并且既费时又耗费成本, 因为再循环的 SAP 微细粒要干燥两次。

在生产 SAP 的过程中, SAP 水凝胶干燥步骤是生产 SAP 的速率限制步骤。在典型的实例中, 当将 SAP 水凝胶切碎成小粒度时, SAP 水凝胶固



体可以通过添加干燥 SAP 微细粒而增加,使得水凝胶含有约 30 重量%-32 重量%的聚合物和 68 重量%-70 重量%的水。因此,减少或避免了 SAP 微细粒的产生和再循环的 SAP 生产过程将提供改进的 SAP 制备方法。

因此,希望提供一种通过减少或基本上消除细粒度 SAP 颗粒的产生来提高 SAP 的生产速率的方法。改进的方法优选基本上消除了将 SAP 微细粒再引入到 SAP 水凝胶中的步骤和基本上消除了又一次干燥大部分 SAP 水凝胶。改进的 SAP 生产过程在 SAP 生产时间上和在能源成本上都实现了节约。改进的方法还必须不会负面影响干燥的 SAP 颗粒快速吸收流体,显示出良好的流体渗透性,进入和穿过 SAP 颗粒的传导性以及抵抗在外加应力或压力下的 SAP 变形或流动的能力。

因此,本发明涉及制备 SAP 颗粒的改进方法,包括在表面交联步骤中将粘土添加到 SAP 颗粒中。已经发现,在表面交联步骤中将粘土添加到 SAP 颗粒中会显著减少 SAP 微细粒的量,因此提供提高的 SAP 生产速率。

SAP 颗粒的表面处理为大家所熟知。与具有可比水平的内部交联但缺乏表面交联的 SAP 颗粒相比,表面交联的 SAP 颗粒一般显示出更高的液体吸收值和液体保留值。正如在现有技术中所理解的那样,表面交联的 SAP 颗粒在表面附近比在内部具有更高水平的交联。这里使用的“表面”描述了颗粒的面向外的边界。对于多孔 SAP 颗粒,暴露的内表面也包括在表面的定义中。SAP 的表面交联一般性地在 F.L. Buchholz 等人编辑的“Modern Superabsorbent Polymer Technology(现代超吸收性聚合物技术)”, Wiley-VCH, 纽约, NY, 第 97-108 页(1998)中进行了讨论。

除表面交联之外,已经将粘土和其它矿物产品添加到 SAP 中,以试图改进 SAP 的性能。例如,将细碎的无定形硅石,如从德国 Degussa 获得的 AEROSIL<sup>®</sup>或从 Cabot Corporation 获得的 CAB-O-SIL<sup>®</sup>或膨润土添加到 SAP 粉末或粒料的表面上是已知的。美国专利 5,140,076 和 4,734,478 公开了在干燥的 SAP 粉末的表面交联过程中添加硅石。美国专利 4,286,082 公开了用于卫生制品中的硅石与 SAP 的混合物。

JP 65 133 028A 和 JP 61 017 542B 公开了疏水性硅石与吸收性聚合物的混合物。EP 0 341 951, 美国专利 4,990,338 和美国专利 5,035,892 公开

了硅石在生产抗微生物吸收性聚合物中的用途。美国专利 4,535,098 和 EP 0 227 666 公开了添加基于硅石的胶体物质以增强 SAP 的凝胶强度。

一般而言,在干燥的 SAP 颗粒与硅石粉的混合物中,硅石粘附于 SAP 颗粒表面并改变 SAP 颗粒的表面性能,但不改变它们的内在吸收性能。例如,硅石粉是亲水性或疏水性的,它主要影响 SAP 颗粒吸收流体的速率。

WO 99/64515 公开了通过聚合烯属不饱和羧酸并在聚合之前、过程中和之后添加硅酸盐来制备 SAP 的方法。溶胀的聚合物颗粒具有改进的机械稳定性和增强的渗透性。然而,由于硅酸盐框架缺乏电荷,因此不能产生渗透压力。该中性硅酸盐框架对水凝胶的渗透溶胀压力没有贡献,因此流体吸收性受到不利影响。

WO 99/55767 公开了通过聚合含羧基的单体和在聚合之前、过程中和之后添加铝酸根离子获得的离子交联的 SAP。离子交联位点的存在提供了在机械载荷下的改进凝胶稳定性。然而,这些水凝胶的盐稳定性不充分,在高盐含量下会发生网络结构的过早坍塌。

公开 SAP 颗粒和粘土的其它专利和申请包括 GB 2,082,614,它公开了通过将干燥的 SAP 颗粒和 1%-75%(基于共混物的重量)的选自未交联的纤维素衍生物,淀粉,某些粘土和矿物及其混合物中的增量材料共混所制备的呈干燥固体的水可溶胀的吸收性组合物。

美国专利 4,500,670 公开了含有水可溶胀的 SAP 和无机粉末(优选粘土)的吸水性组合物。该组合物通过在 SAP 聚合和交联之后将无机粉末和 SAP 颗粒物理共混而制备。

美国专利 4,735,987 公开了利用反相悬浮聚合方法的部分中和的丙烯酸聚合,其中将交联剂和无机材料,例如粘土同时添加到聚合物珠粒悬浮液中,随后共沸脱水。在脱水步骤中,交联在粘土存在下发生。所得产物在盐水溶液中溶胀之后具有高体积膨胀率。

美国专利 4,914,066 公开了含有 0.5-15 重量% SAP 和 85-99.5 重量%膨润土的粒料,它通过在水存在下将 SAP 和膨润土混合,然后将共混物压缩并经由孔挤出而形成粒料,随后干燥来制备。WO 91/12029 和 WO 91/12031 公开了含有 SAP 和利用粘结剂与之结合的气味控制剂(优选沸石)的组合

物。SAP 颗粒在流化床涂敷装置中在粘结剂存在下涂敷上沸石或与干燥的 SAP 颗粒和水掺混，然后通过加热干燥混合物。

美国专利 5,419,956 公开了 SAP 微细粒与无机粉末像硅石或粘土的混合物。

美国专利 5,733,576 公开了生产含有(a)水可溶胀的合成聚合物或共聚物和(b)在常温下是可倾倒粉末并且可部分溶于水或不溶于水中的天然或合成聚合物的吸收剂的方法。该吸收剂可以含有粘土作为中性填充剂。

EP 0 799 861 公开了含有 SAP 和分散在该 SAP 树脂颗粒内的粉末状沸石的粒状除臭组合物。该组合物通过在水存在下将吸水性树脂和沸石粉末捏合，随后干燥和研磨来制备。

美国专利 6,124,391 公开了含有 0.2-10 重量%具有改进抗结块性能的无机粉末(例如粘土)的 SAP 颗粒，其中超过 60 重量%的颗粒大于 300 微米。粘土在表面交联步骤之前，过程中或之后添加。

WO 00/72958 公开了生产用于个人护理制品中的网络化聚合物/粘土合金的方法。该方法包括以下步骤：

(a) 通过在容器中将至少单体，粘土颗粒，交联剂和混合用流体混合来制备单体/粘土混合物；

(b) 使单体/粘土混合物暴露于聚合引发剂中；和

(c) 使单体/粘土混合物聚合，形成网络化聚合物/粘土合金。

WO 01/13965 公开了用于气味控制的含有富含硅的沸石的吸水性聚合物。该富含硅的沸石可以添加到单体溶液中，添加到 SAP 凝胶中或在表面交联步骤中添加。

WO 01/32117 公开了含有部分中和的 SAP 和层状双氢氧化物阴离子粘土，例如水滑石粘土的 SAP 组合物，其中在所述部分中和的 SAP 中，聚合物的至少 30%官能团呈游离酸形式。在实施例 1 中，通过粉末/粉末混合制备该复合材料。

WO 01/68156 公开了含有硅铝酸盐且具有增强的渗透性和改进的气味控制性能的亲水性可溶胀的水凝胶形成聚合物。所述硅铝酸盐可以在聚合之前，过程中或之后添加。

然而,仍然需要一种减少或基本上消除 SAP 微细粒的产生并因此减少和基本上消除在再循环 SAP 微细粒时所牵涉的费用大和耗时的步骤的 SAP 制备方法。所得 SAP 颗粒还必须具有对引入到吸收性制品中的 SAP 颗粒所要求的流体吸收和保留性能。含有 SAP 和无机材料像粘土的上述组合物还无法满足这些要求。

因此,本发明涉及一种通过在表面交联步骤中将粘土引入到 SAP 颗粒中来改进 SAP 颗粒的制备方法。在表面交联过程中将粘土添加到 SAP 颗粒中显著地减少了 SAP 微细粒的产生,并且不会负面影响对于(a) SAP 颗粒的流体吸收和保留以及(b)流体吸收速率和穿过流体溶胀的 SAP 颗粒的流体渗透速率而言的 SAP 特性。

### 发明概述

本发明涉及表面交联的 SAP 颗粒和制备 SAP 颗粒的方法。更具体而言,本发明涉及包含吸水性树脂和粘土的 SAP 颗粒和制备该 SAP 颗粒的方法,其中在表面交联步骤中将粘土添加到 SAP 颗粒中。粘土存在于 SAP 颗粒表面的附近。

本发明的一个方面因此是提供一种制备 SAP 颗粒的方法,其包括以下步骤:使含有中和的、未中和的或两者的混合物(即 DN(中和度)为 0-100,优选约 50-约 80)的  $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸,如丙烯酸的含水单体混合物聚合,形成 SAP 水凝胶,将 SAP 水凝胶粉碎到所需粒度,需要或希望的话,中和 SAP 水凝胶,然后干燥 SAP 水凝胶颗粒得到 SAP 颗粒。接下来将 SAP 颗粒进行在粘土存在下用表面交联剂处理的表面交联步骤。这一方法使粘土分布在 SAP 颗粒表面的附近。

本发明的另一个方面是提供一种通过溶液聚合方法制备 SAP 颗粒的方法,其包括以下步骤:(a)形成含水单体溶液,该单体溶液包含(i)一种或多种能够得到 SAP 的单体,像  $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸,如丙烯酸,(ii)作为内部交联用单体的多烯属不饱和可聚合的单体和(iii)氧化还原催化剂体系 and/或热自由基引发剂;(b)使单体溶液中的足够量单体聚合,形成游离单体含量低于 1000ppm(百万分之一份)的 SAP 水凝胶;(c)例如通过挤出或凝胶切碎而粉碎 SAP 水凝胶,得到具有所需粒度的 SAP 水凝胶颗粒;(d)干

燥 SAP 水凝胶颗粒，得到 SAP 颗粒；和(e) 在粘土存在下使 SAP 颗粒进行表面交联。

本发明的又一个方面是提供一种制备 SAP 颗粒的方法，其包括在表面交联步骤中将足够量的粘土加入到 SAP 颗粒中，以减少或基本上避免 SAP 微细粒的产生和再循环。

本发明的再一个方面是提供一种制备 SAP 颗粒的方法，其中在表面交联步骤中将粘土引入到 SAP 颗粒中，以显著减少制备 SAP 颗粒的单位加工时间和减少操作成本。

本发明的另一个方面是提供表面处理的 SAP 颗粒，其包含约 0.001 重量%-约 5 重量%的表面交联剂和约 12 重量%-约 30%重量的粘土，这两种组分各自基于 SAP 颗粒的重量，并施用于 SAP 颗粒的表面，以使至少在 SAP 颗粒表面附近存在的分子链发生交联，并将粘土引入到至少 SAP 颗粒表面的附近。

本发明的又一个方面是提供一种减少或基本上消除 SAP 微细粒，即直径小于约 200 微米的 SAP 颗粒的产生的制备 SAP 颗粒的方法。这一重要特征消除了从 SAP 中筛选 SAP 微细粒的需要，并减少或基本上消除了 SAP 水凝胶中的 SAP 微细粒的再循环和再干燥。

本发明的另一个方面是提供表面交联的 SAP 颗粒，其包含吸水性树脂，至多 25 重量%的分布在整个颗粒中的无机网络构建剂例如硅酸盐和约 12%-约 35 重量%的分布在 SAP 颗粒表面的附近的粘土，其中该表面交联的 SAP 颗粒显示出优异的流体吸收、保留和渗透性能。

本发明的另一个方面是提供 SAP 颗粒，其含有 SAP 和分布在颗粒表面的附近的粘土。该颗粒对于含水流体具有高的吸收率和保留性能，具有在溶胀状态下的快速流体吸取速率和优异的流体渗透率以及在显著液体吸收后保持“干爽感觉”。

本发明的另一个方面是提供一种包含 SAP 颗粒且在该颗粒表面的附近有粘土的组合物，其中粘土选自(a) 溶胀性粘土，(b) 非溶胀性粘土，(c) 它们的混合物，其中粘土在表面交联步骤中引入到 SAP 颗粒中。

在本发明的优选实施方案中，SAP 颗粒包含部分中和的 SAP，例如聚

(丙烯酸)(PAA)或聚(乙烯基胺)(PVAm), 其含有至少 25%且至多 100%中和的羧基或氨基; 以及非溶胀性粘土。

本发明的又一个方面是提供含有本发明的表面交联的 SAP 颗粒的制品, 例如尿布, 月经用品, 女性卫生用产品, 成人失禁用产品, 通用型擦拭巾和布料以及类似的吸收性产品。

由下面对优选实施方案的详细说明并结合实施例和后附权利要求书, 本发明的其它方面和优点对于本领域技术人员而言将是显而易见的。

### 优选实施方案详述

本发明涉及包含(a)表面交联的 SAP 和(b)粘土的吸收性颗粒。SAP 和粘土存在于单个颗粒中, 这与离散 SAP 颗粒和离散粘土颗粒的掺混物不同。粘土在 SAP 颗粒的表面交联中引入到 SAP 颗粒中并存在于 SAP 颗粒表面的附近。

根据本发明的重要特征, SAP 颗粒含有约 50 重量%-约 88 重量%, 优选约 55 重量%-约 85 重量%的表面交联的 SAP。为了实现本发明的全部优点, 颗粒含有约 60 重量%-约 85 重量%的表面交联的 SAP。SAP 颗粒含有约 12 重量%-约 35 重量%, 优选约 15 重量%-约 25 重量%的粘土。为了实现本发明的全部优点, 组合物含有约 15 重量%-约 20 重量%的粘土。表面交联的 SAP 颗粒任选可以含有至多约 25 重量%的无机网络构建剂, 如硅酸盐, 像硅酸钠。

本发明 SAP 颗粒的吸水性树脂组分通过众所周知的连续和间歇方法来制备。通常将构成 SAP 颗粒的吸水性树脂组分的那些单体在水溶液中聚合, 形成 SAP 水凝胶。然而, 本发明颗粒的吸水性树脂组分可以由所属技术领域的技术人员已知的任何其它方法, 如反相悬浮聚合来制备。

SAP 的单体包括具有羧酸取代基或羧酸取代基的前体的烯属单体, 例如  $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸或其酸酐, 通常有丙烯酸, 丙烯腈或(甲基)丙烯酰胺, 或者具有胺取代基或胺取代基的前体的烯属单体, 例如 N-乙烯基乙酰胺。用于聚合反应中的单体是未中和的或中和的, 即含有 0%-100%的分别呈游离酸或游离碱形式的羧基或氨基。该聚合过程的产物是 SAP 水凝胶。一般而言, 将 SAP 水凝胶进行机械粉碎, 即降低 SAP 水凝胶的粒度, 例如通过

切碎为之。然后干燥 SAP 水凝胶颗粒，除去水，得到干燥的 SAP 颗粒。可任选将干燥的 SAP 颗粒进行进一步的机械处理，以降低粒度和分选，该处理包括切碎，研磨和过筛。将表面交联剂施用于干燥的 SAP 颗粒。一般而言，在施用表面交联剂之后，使 SAP 颗粒经历其中表面交联剂与 SAP 的一部分羧基或氨基反应来使 SAP 颗粒的表面发生交联的条件。

在一种制备 SAP 颗粒的方法中，将单体——包括中和或未中和的  $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸——作为水溶液添加到未搅拌的垂直反应器中。含水单体溶液可以进一步包含任选成分，并且通常包含内部交联剂，以使所得聚合物不溶于水。在合适反应条件下添加合适的引发剂会导致单体和内部交联剂的聚合，形成 SAP 水凝胶。在此类程序中，含水单体溶液一般保持为单相体系，直到形成聚合物的固体颗粒为止。

由溶液聚合得到的 SAP 水凝胶是硬凝胶，通常含有约 26 重量%的聚合物。SAP 水凝胶的剩余部分基本上完全是水。然后将 SAP 水凝胶进行粉碎步骤，其中 SAP 水凝胶被切碎或挤出，得到具有所需粒度分布的 SAP 水凝胶。通常而言，在凝胶切碎步骤中，将干燥 SAP 微细粒在干燥步骤之前再循环到 SAP 水凝胶中，以便将 SAP 水凝胶中的聚合物量提高到约 30 重量%-32 重量%。需要或希望的话，SAP 水凝胶可以在凝胶切碎步骤中中和到预定的中和度。在凝胶切碎步骤之后，SAP 水凝胶含有约 68 重量%-70 重量%的水，这些水必须在干燥步骤中除去以得到干燥的 SAP 颗粒。干燥的 SAP 颗粒然后进行表面交联。

SAP 颗粒的切碎和研磨产生约 20%-约 25%的 SAP 微细粒，即直径小于 200 微米的 SAP 颗粒。这些 SAP 微细粒不适合用于吸收性制品，但又太贵不能丢弃。因此，SAP 微细粒以如上所述较少的量再循环到 SAP 水凝胶中。然而，每一批次 SAP 都会得到额外的 SAP 微细粒，因此问题是不间断的。

SAP 微细粒的问题就为了制备 SAP 而增加再循环步骤而言是耗费成本的，所述步骤包括筛分 SAP 颗粒，将曾经干燥过的 SAP 微细粒再引入到 SAP 水凝胶中，然后又一次干燥部分 SAP。SAP 微细粒的产生负面地影响 SAP 的生产率，因为在 SAP 制备中的限速步骤是干燥并且曾经干燥

过的 SAP 微细粒的再循环需要又一次干燥部分 SAP 颗粒。

因此，减少或基本上消除了 SAP 微细粒的产生的制备 SAP 的方法在现有技术中具有有显著进步。本发明涉及此类方法。

更具体而言，已经发现在表面交联步骤中将粘土添加到 SAP 颗粒中会减少或基本上避免 SAP 微细粒的产生，从而省去了 SAP 微细粒再循环步骤或至少基本上减少了再循环步骤的范围。在表面交联步骤中添加粘土不会负面地影响 SAP 性能，但会改进各种性能，如对于流体的 SAP 颗粒渗透性。

表面交联步骤通常在 SAP 颗粒被合成，干燥到合适的水含量和筛分之后立刻进行。根据本发明的重要特征，粘土在表面交联步骤中引入到 SAP 颗粒中。引入到 SAP 颗粒上的粘土量基于 SAP 颗粒的重量为约 12 重量%-约 35 重量%。已经表明，将粘土引入到 SAP 颗粒表面上使得 SAP 微细粒的量减少约 70%-约 95%，通常减少了约 75%-约 90%。

根据本发明，由单体聚合得到的 SAP 颗粒——包含 SAP 微细粒在内——在粘土存在下进行表面交联，交联的结果通常为含水粘土淤浆。本发明的表面交联的 SAP 颗粒具有分布在 SAP 颗粒表面的附近的粘土。表面交联的 SAP 颗粒可以例如通过包括以下步骤的方法来制备：使至少一种能够得到 SAP 的乙烯基单体，例如呈其中和和/或未中和形式的  $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸聚合，形成 SAP 水凝胶，干燥 SAP 水凝胶形成 SAP 颗粒，将包含粘土和表面交联剂的混合物施用于 SAP 颗粒的表面，然后加热表面处理的 SAP 颗粒，以提供表面交联和使粘土分布在 SAP 颗粒表面的附近。

说明书的剩余部分特别地涉及以丙烯酸为基础的 SAP。然而，其它乙烯基单体(例如乙烯基胺和它的前体)和其它  $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸，酸酐和羧酸前体也可以用于制备 SAP，后者具有吸收其自身重量几倍的含水液体并可用于本发明的吸收性颗粒中。本发明的表面交联的 SAP 颗粒及其制备方法减少或基本上消除了 SAP 微细粒的产生，并因此减少了与再循环 SAP 微细粒有关的时间和成本，而这与用于制备 SAP 的乙烯基单体和/或  $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸的属性无关。本发明的表面交联的 SAP 颗粒也显示出改进的穿过流体溶胀颗粒的流体渗透性和具有改进的流体溶胀颗粒的干爽感觉。



在应用中，本发明的表面交联的 SAP 颗粒可以用于吸收性制品，如尿布，月经用品和成人失禁用产品。这些颗粒尤其可用于吸收含有电解质的流体，如尿，经血和血。

下面给出本发明的各种实施方案和本发明的表面交联的 SAP 颗粒的各组分的非限制性描述。

### 超吸收性聚合物(SAP)

用于本发明的表面交联的 SAP 颗粒中的 SAP 仅仅限于能够吸收其自身重量的几倍的含水流体并溶胀形成水凝胶的 SAP。SAP 可以是酸性吸水性树脂或碱性吸水性树脂。可用于制备 SAP 的单体公开在美国专利 5,149,750 和 WO 01/68156 中，这两篇文献各自引入本文作为参考。本发明的 SAP 颗粒的 SAP 组分包含约 25%-约 100%被中和的酸性或碱性吸水性树脂，即中和度(DN)为约 25-约 100 的酸性或碱性吸水性树脂。

SAP 可以是阴离子(酸性吸水性树脂)或阳离子(碱性吸水性树脂)性质的。阴离子 SAP 是以酸性吸水性树脂为基础的。阴离子 SAP——强酸性或弱酸性的——可以是以其中和形式用作 SAP 的任何树脂。酸性树脂通常含有多个羧酸，磺酸，磷酸，磷酸和/或硫酸结构部分。

优选的 SAP 是 25%-100%被中和的酸性吸水性树脂。酸性吸水性树脂可以是单种树脂或多种树脂的混合物。酸性树脂可以是均聚物或共聚物。酸性吸水性树脂的属性没有限制，只要当处于中和形式时，该树脂能够溶胀并吸收至少 10 倍于其自身重量的水即可。

酸性吸水性树脂通常是轻度交联的丙烯酸系聚合物，如轻度交联的聚(丙烯酸)。轻度交联的酸性树脂通常通过在内部交联用单体，即多官能有机化合物存在下使含有酰基结构部分(例如丙烯酸)或能够提供酸基团的结构部分(例如(甲基)丙烯酰胺，(甲基)丙烯酸烷基酯或丙烯腈)的酸性单体聚合而制备。酸性树脂可以含有本领域中众所周知的其它可共聚的单元，即其它单烯属不饱和共聚单体，只要聚合物基本上，即至少 10%，优选至少 25%是酸性单体单元即可。为了实现本发明的全部优点，酸性树脂含有至少 50%，更优选至少 75%且至多 100%的酸性单体单元。

可用于酸性吸水性树脂中的烯属不饱和羧酸和羧酸酐单体包括丙烯

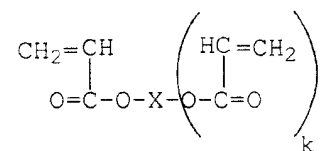
酸, 甲基丙烯酸, 乙基丙烯酸,  $\alpha$ -氯丙烯酸,  $\alpha$ -氰基丙烯酸,  $\beta$ -甲基丙烯酸(巴豆酸),  $\alpha$ -苯基丙烯酸,  $\beta$ -丙烯酰氧基丙酸, 山梨酸,  $\alpha$ -氯山梨酸, 当归酸, 肉桂酸, 对氯肉桂酸,  $\beta$ -硬脂基丙烯酸, 衣康酸, 柠康酸, 中康酸, 戊烯二酸, 乌头酸, 马来酸, 富马酸, 三羧基乙烯和马来酸酐。丙烯酸是用于制备 SAP 的最优选的烯属不饱和羧酸。

烯属不饱和磺酸单体包括脂族和芳族乙烯基磺酸, 如乙烯基磺酸, 烯丙基磺酸, 乙烯基甲苯磺酸, 苯乙烯磺酸, 丙烯酸磺酸和甲基丙烯酸磺酸, 如丙烯酸磺乙基酯, 甲基丙烯酸磺乙基酯, 丙烯酸磺丙基酯, 甲基丙烯酸磺丙基酯, 2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基磺酸和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸。含有磷酸酯基的酸性树脂通过均聚或共聚含有磷酸结构部分的烯属不饱和单体, 如磷酸甲基丙烯酰氧乙基酯来制备。合适的 SAP 形成用单体的泛举例子可以在美国专利 4,076,663 中找到, 该文献引入本文作为参考。

阴离子 SAP 可以例如是聚(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), 磺化聚苯乙烯及其混合物。优选的阴离子 SAP 是聚(丙烯酸)。

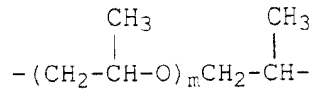
酸性单体和可共聚的单体(如果存在的话)的聚合最常常通过自由基方法在多官能内部交联用单体存在下进行。将酸性树脂交联到足够的程度, 以使聚合物不溶于水。交联使得酸性树脂基本上不溶于水且部分用以确定树脂的吸收能力。为了用于吸收应用中, 酸性树脂要轻度交联, 即具有低于约 20%, 优选低于约 10%, 最优选约 0.01%-约 7% 的交联密度。

基于单体的总重量, 内部交联用单体的用量最优选低于约 7 重量%, 通常为约 0.1 重量%-约 5 重量%。内部交联用单体的例子包括但不限于由下(I)表示的聚(甲基)丙烯酸酯,



(I)

其中 X 是亚乙基, 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 独立地是 5-40 的整数, 以及 k 是 1 或 2; 和由下式(II)表示的双丙烯酰胺,



其中 l 是 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)化合物通过使多亚烷基多胺, 如二亚乙基三胺和四亚乙基四胺与丙烯酸反应而获得。特定的交联用单体公开在美国专利 6,222,091 中, 该文献引入本文作为参考。尤其优选的交联剂是季戊四醇三烯丙基醚, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺, N,N'-亚甲基双甲基丙烯酰胺, 二甲基丙烯酸乙二醇酯和三丙烯酸三羟甲基丙烷酯。

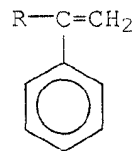
与酸性树脂类似, 碱性吸水性树脂, 即可用于本发明 SAP 颗粒中的阳离子 SAP 可以是强碱性或弱碱性吸水性树脂。因此, 该碱性树脂——强碱性或弱碱性的——可以是以其带电荷的形式用作 SAP 的任何树脂。碱性吸水性树脂可以是单种树脂或树脂的混合物。碱性树脂可以是均聚物或共聚物。碱性树脂的属性没有限制, 只要当处于带电荷的形式时, 该碱性树脂能够溶胀并吸收至少 10 倍于其自身重量的水即可。弱碱性树脂优选以其阳离子形式存在, 即约 25%-100%的碱性结构部分, 例如氨基以带电荷的形式存在。强碱性树脂通常以氢氧化物(OH)或碳酸氢盐(HCO<sub>3</sub>)形式存在。

碱性吸水性树脂通常是轻度交联的树脂, 如聚(乙烯基胺)或聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺)。碱性树脂也可以例如是轻度交联的聚乙烯亚胺, 聚(烯丙基胺), 聚(烯丙基胍), 聚(二甲基二烯丙基氢氧化铵), 季铵化聚苯乙烯衍生物, 胍改性聚苯乙烯, 季铵化聚((甲基)丙烯酰胺)或酯类似物。参见美国专利 6,235,965, 该文献引入本文作为参考。轻度交联的碱性吸水性

树脂可以含有其它可共聚的单元并使用多官能有机化合物，如以上对于酸性吸水性树脂所列举的那些化合物来交联。优选的碱性树脂包括聚(乙烯基胺)，聚乙烯亚胺，聚(乙烯基胍)，聚(二甲基氨基乙基丙烯酰胺)(聚(DAEA))和聚(二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺)(聚(DMAPMA))。

用于本发明 SAP 颗粒中的碱性吸水性树脂通常含有氨基或胍基。因此，水溶性的碱性树脂也可以通过将未交联的碱性树脂悬浮或溶解在含水或含醇的介质中，然后添加能够通过与其碱性树脂的氨基反应来交联碱性树脂的二官能或多官能化合物而在溶液中进行交联。此类交联剂公开在美国专利 6,235,956 中，该文献引入本文作为参考。交联剂还公开在 Pinschmidt, Jr.等人的美国专利 5,085,787(该文献引入本文作为参考)和 EP 450 923 中。优选的交联剂是乙二醇二缩水甘油基醚(EGDGE)，水溶性的二缩水甘油基醚和二溴链烷烃，醇溶性化合物。

引入到酸性树脂中或引入到碱性树脂中的可共聚单体包括但不限于乙烯，丙烯，异丁烯，丙烯酸 C<sub>1-4</sub> 烷基酯和甲基丙烯酸 C<sub>1-4</sub> 烷基酯，乙酸乙烯酯，甲基乙烯基醚和具有下式的苯乙烯类化合物：



其中 R 表示氢或 C<sub>1-6</sub> 烷基，其中苯基环任选被 1-4 个 C<sub>1-4</sub> 烷基或羟基取代。

合适的丙烯酸 C<sub>1-4</sub> 烷基酯包括但不限于丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸异丙基酯，丙烯酸正丙基酯，丙烯酸正丁酯等及其混合物。合适的甲基丙烯酸 C<sub>1-4</sub> 烷基酯包括但不限于甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸异丙基酯，甲基丙烯酸正丙基酯，甲基丙烯酸正丁基酯等及其混合物，或者由其与丙烯酸 C<sub>1-4</sub> 烷基酯组成的混合物。合适的苯乙烯类化合物包括但不限于苯乙烯， $\alpha$ -甲基苯乙烯，对甲基苯乙烯，叔丁基苯乙烯等及其混合物，或者由其与丙烯酸 C<sub>1-4</sub> 烷基酯和/或甲基丙烯酸 C<sub>1-4</sub> 烷基酯组成的混合物。

另外，本发明的表面交联的 SAP 颗粒可以含有 0%-约 25%，优选约 5%-约 20 重量%的无机网络构建剂，其包括但不限于硅酸盐，像硅酸钠，

铝酸盐，像铝酸钠或硅铝酸盐。对于硅铝酸盐的描述参见 WO 01/68156，该文献引入本文作为参考。

用于制备 SAP 的任何聚合引发剂都可以使用。有用的引发剂的例子是氧化还原引发剂和热引发剂，如在美国专利 6,359,049 中公开的那些，该文献引入本文作为参考。氧化还原引发剂和热引发剂可以单独使用或以合适的结合物形式使用。这些当中，尤其优选的引发剂是包含过硫酸铵和亚硫酸氢钠的氧化还原引发剂以及偶氮引发剂，如偶氮二异丁腈和 2,2'-偶氮-双(2-脒基丙烷)二盐酸盐，其以商品名称 V-50 从 Wako Chemicals U.S.A., Inc., Richmond, Virginia 商购。引发剂通常以约 0.1%-约 10%(基于丙烯酸单体的重量)，优选约 0.5%-约 5%(基于单体的重量)的量(按固体计算)使用。取决于引发剂的量和类型，引发剂任选可以与异丙醇，烷基硫醇或其它链转移剂一起使用，以控制聚(丙烯酸)的分子量。

紫外(UV)光也可以用于进行丙烯酸的聚合。UV 光可以与氧化还原引发剂和/或自由基引发剂相结合使用。当将 UV 光用于聚合步骤时，光引发剂也以所属技术领域的技术人员熟知的量添加到反应混合物中。合适的光引发剂包括但不限于 2-羟基-1-[4-(羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮，它可作为 IRGACURE<sup>®</sup> 2959 从 Ciba Additives of Hawthorne, 纽约商购和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮，它可作为 DAROCUR<sup>®</sup> 1173 也从 Ciba Additives 商购。

可用于制备表面交联的 SAP 颗粒的 SAP 的工业方法包括通常用于合成 SAP 的全部方法，如例如在“Modern Superabsorbent Polymer Technology”，F.L. Buchholz 和 A.T.Graham, Wiley-VCH(1998)的第三章中所述。聚合丙烯酸的合适方法是水溶液聚合，其中将含有丙烯酸和聚合引发剂的水溶液进行聚合反应和通过添加内部交联剂如亚甲基双丙烯酰胺进行交联反应。

如前面所指出，聚合反应快速地进行，得到高度粘性的水凝胶，将该水凝胶例如挤出到平坦表面上，如连续移动的传送带上。然后粉碎 SAP 水凝胶以及需要的话，用合适的碱例如碳酸钠中和，得到中和度(DN)为约 25%-约 100%，优选约 50%-约 85%，更优选约 65%-约 80%的 SAP 水凝

胶颗粒。

在中和后，将粘性 SAP 水凝胶颗粒脱水(即干燥)，获得呈固体或粉末形式的 SAP 颗粒。脱水步骤可例如通过在强迫通风的烘箱中在约 120℃ 的温度下将粘性 SAP 水凝胶颗粒加热约 1-约 2 小时或通过约 60℃ 的温度下将粘性水凝胶加热一夜来进行。然后将干燥的 SAP 颗粒按如下所述在粘土存在下用表面交联剂进行表面交联。

优选的 SAP 是中和的聚(丙烯酸)，即 PAA。制备 SAP 颗粒的一种非限制性方法公开在美国专利 6,187,828 中，该文献引入本文作为参考。合适的 PAA 可以按如下制备。虽然本公开内容主要涉及聚(丙烯酸)(即 PAA)的制备，但是其它酸性和碱性吸水性树脂也可以由相同或相似的方法制备。

### 实施例 1

一般说来，PAA 可以由含有约 10 重量%-约 40 重量%，优选约 15 重量%-约 35 重量%，更优选约 20 重量%-约 30 重量%，最优选约 25 重量%-约 28 重量%的丙烯酸的水溶液与合适量的内部交联用单体制得。如此制得的 PAA 用碳酸钠，碳酸钾，碳酸铵，氢氧化钠或其混合物中和到 DN=60-95。

特别地，含有 25 重量%丙烯酸，0.07 摩尔%亚甲基双丙烯酰胺，适量的引发剂(2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐和过硫酸钠)的溶液在 18℃ 的引发剂温度下产生水凝胶，当该水凝胶用碳酸钠粉末中和到 DN=75%并然后干燥、磨碎、过筛和通过表面交联进行后改性时，得到了具有 41.2gm/gm 的平均凝胶体积，34.1gm/gm(0.28psi 负荷)和 27.1gm/gm(0.7psi 负荷)的负荷吸收率(AUL)，7.7 重量%的可抽提物含量和 140 ppm 的残留丙烯酸含量的 PAA。

根据本发明的重要特征，不比从干燥和研磨的 SAP 颗粒中筛分或筛选出 SAP 微细粒，因为在粘土存在下的表面交联减少或基本上消除了 SAP 中的 SAP 微细粒。需要或希望的话，大粒度的 SAP 颗粒，例如直径大于 800 微米的颗粒可以从干燥和研磨的 SAP 颗粒筛分或筛选出来。

### 表面交联剂

本发明的 SAP 颗粒是表面交联的。表面交联通过使 SAP 颗粒与表面

交联剂的溶液接触以主要润湿 SAP 颗粒的仅仅外表面来实现。然后进行 SAP 颗粒的表面交联和干燥,优选通过加热 SAP 颗粒的至少润湿表面来实施。

通常而言, SAP 颗粒用表面交联剂的溶液进行表面处理。溶液含有在合适溶剂例如水或醇中的约 0.01%-约 4%, 优选约 0.4%-约 2 重量%的表面交联剂。溶液可以作为细喷雾被施用于自由翻滚的 SAP 颗粒的表面,其中 SAP 颗粒与表面交联剂溶液的重量份比率为约 1:0.01-约 1:0.5。为了实现所需吸收性能,将表面交联剂均匀地分布在 SAP 颗粒的表面上。为此,使混合在合适的混合器,例如流化床混合器,桨式混合机,转盘混合器,螺条混合机,螺杆式混合机,轧辊或双螺杆式混合机中进行。

表面交联剂的存在量占表面交联的 SAP 颗粒重量的 0.001 重量%-约 5 重量%, 优选 0.01 重量%-约 2 重量%。为了实现本发明的全部优点,表面交联剂的存在量占表面交联的 SAP 颗粒的约 0.05%-约 1 重量%。

表面处理的 SAP 颗粒的交联反应和干燥通过在合适的温度,例如约 25°C-约 250°C, 优选约 105°C-约 200°C 下将表面处理的 SAP 颗粒加热约 60-约 180 分钟, 优选约 60-约 150 分钟来实现。然而,使交联剂进行反应以实现 SAP 颗粒的表面交联的任何其它方法和干燥的 SAP 颗粒的任何其它方法,如微波能法都可以使用。

用表面交联剂的表面处理和后续或同时的加热在 SAP 颗粒表面的附近提供了额外的聚合物交联。从 SAP 颗粒的表面到内部的交联层次,即交联密度的各向异性可以在深度和断面上变化。因此,例如表面交联的深度可以比较浅,从高水平交联到低水平交联有比较急剧的转变。另外,例如表面交联的深度可以是具有较宽转变的 SAP 颗粒尺寸的显著性分数。

表面交联一般在 SAP 颗粒的最终边界基本上确定之后进行(例如通过研磨,挤出或发泡)。然而,也可在产生最终边界的同时进行表面交联。此外,甚至在表面交联引入之后还可能在 SAP 颗粒边界中发生额外的变化。

合适的表面交联剂包括但不限于二-或多缩水甘油基化合物,如二缩水甘油基磷酸酯,乙二醇二缩水甘油基醚和聚亚烷基二醇的双表氯醇醚类;烷氧基甲硅烷基化合物;以聚醚类或取代烃类为基础的聚氮杂环丙烷类,

例如双-N-吡丙啶基甲烷；多胺或多酰胺基胺类和它们与表氯醇的反应产物；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-和多甘油，季戊四醇，山梨糖醇，这些多元醇的乙氧基化物和这些多元醇与羧酸或碳酸的酯，如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯；碳酸衍生物，如脲，硫脲，胍，双氰胺，2-噁唑啉酮及其衍生物，双噁唑啉，聚噁唑啉，二-和多异氰酸酯；二-和多-N-羟甲基化合物，例如亚甲基双(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闭异氰酸酯基的化合物，例如被 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮封闭的三甲基六亚甲基二异氰酸酯。

特别合适的表面交联剂包括二-或多缩水甘油基化合物，如乙二醇二缩水甘油基醚。参见美国专利 6,159,591(该文献引入本文作为参考)中关于阴离子和阳离子 SAP 的额外表面交联剂以及表面交联和韧化 SAP 颗粒的方法。

对于酸性或碱性吸水性树脂而言，合适的表面交联剂能够与酸结构部分或氨基反应，并且使树脂交联。优选的是，表面交联剂是醇溶性或水溶性的，并且与树脂有足够的反应性，以使交联以控制的方式进行，优选在约 25°C-约 180°C 的温度下进行。

酸性树脂的合适的表面交联剂的非限制性例子包括但不限于：

- (a) 多羟基化合物，如二醇和甘油；
- (b) 金属盐；
- (c) 季铵化合物；
- (d) 多官能环氧化合物；
- (e) 碳酸亚烷基酯，如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯；
- (f) 多氮杂环丙烷类，如 2,2-双羟甲基丁醇三[3-(1-氮杂环丙烷丙酸酯)]；
- (g) 卤代环氧化物，如表氯醇；
- (h) 多胺，如乙二胺；
- (i) 多异氰酸酯，如 2,4-甲苯二异氰酸酯；
- (j) 羟烷基酰胺，羟烷基胺和噁唑啉鎓离子，公开在美国专利



6,376,618, 美国专利 6,391,451 和 WO 01/8959 中, 例如双[N,N-二(β-羟乙基)]己二酰二胺, 其可作为 PRIMID<sup>®</sup> XL-552 从 EMS-CHEMIE, Dornet, 瑞士商购, 双[N,N-二(β-羟丙基)]琥珀酰胺, 双[N,N-二(β-羟乙基)]壬二酰二胺, 双[N,N-二(β-羟丙基)]己二酰二胺, 双[N-甲基-N-(β-羟乙基)]草酰胺和 PRIMID<sup>®</sup> QM-1260;

(k) 所属技术领域的技术人员已知的用于酸性吸水性树脂的其它交联剂。

用于碱性树脂的合适表面交联剂的非限制性例子包括但不限于:

(a) 二卤化物和二磺酸酯, 例如具有下式的化合物:



其中 p 是 2-12 的数和 Y 独立地是卤素(优选溴), 甲苯磺酸酯基, 甲磺酸酯基或其它烷基或芳基磺酸酯基;

(b) 多官能氮杂环丙烷;

(c) 多官能醛类, 例如戊二醛, 三噁烷, 低聚甲醛, 对苯二甲醛, 丙二醛和乙二醛, 以及它们的缩醛和它们的亚硫酸氢盐;

(d) 表卤醇, 如表氯醇;

(e) 多官能环氧化合物, 例如乙二醇二缩水甘油基醚, 双酚 A 二缩水甘油基醚和双酚 F 二缩水甘油基醚;

(f) 多官能羧酸和由其形成的酯、酰氯和酸酐, 例如含有 2-12 个碳原子的二元羧酸和多元羧酸以及由其形成的甲基酯和乙基酯、酰氯和酸酐, 如草酸, 己二酸, 琥珀酸, 月桂酸, 丙二酸和戊二酸以及由其形成的酯、酸酐和酰氯;

(g) 有机钛酸酯, 如可从 E.I. DuPont de Nemours, Wilmington, 德国获得的 TYZOR<sup>®</sup> AA;

(h) 三聚氰胺树脂, 如可从 Cytec Industries, Wayne, NJ 获得的 CYMEL<sup>®</sup> 树脂;

(i) 羟甲基脲, 如 N,N'-二羟甲基-4,5-二羟基亚乙基脲;

(j) 多官能异氰酸酯, 如甲苯二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯, 亚甲基二异氰酸酯; 和

(k) 所属技术领域的技术人员已知的用于碱性吸水性树脂的其它交联剂。

下列实施例说明 SAP 颗粒的表面交联。在下一实施例中，SAP 颗粒是轻度交联的 PAA，其用氢氧化钠中和了约 75%-约 80%。

### 实施例2

将含有在水中的 1 重量%-5 重量%的 PRIMID<sup>®</sup>XL-552 和 0 重量%-37.5 重量%丙二醇的溶液施用于 SAP 颗粒的表面上，按照约 4-约 10 克该溶液/100 克 SAP 颗粒的比率施用。然后将表面处理的 SAP 颗粒在约 150℃-约 170℃下热处理约 60-约 120 分钟。通过以约 7 克溶液/100 克 SAP 颗粒的比率使用 3.5% PRIMID<sup>®</sup> XL-552/25%丙二醇溶液，然后在 160℃下热处理约 120 分钟，获得了优异的结果。

### 粘土

可用于本发明的表面交联的 SAP 颗粒中的粘土可以是溶胀性或非溶胀性粘土。溶胀性粘土具有吸收水的能力，并且是可溶胀的层状有机材料。合适的溶胀性粘土包括但不限于蒙脱土，滑石粉，囊脱石，合成锂皂石(laponite)，贝得石，锂蒙脱石，锌蒙脱石，硅镁石(stevensite)，蛭石，铬岭石，麦羟硅钠石(magadite)，铜蒙脱石，水羟硅钠石(kenyaite)及其混合物。

优选的是，溶胀性粘土是蒙脱石型或蛭石型粘土。更优选该粘土是蒙脱石型粘土。合适的蒙脱石类的例子包括但不限于蒙脱土(常常称为膨润土)，贝得石，囊脱石，锂蒙脱石，滑石粉，锌蒙脱石和合成锂皂石。膨润土是富含蒙脱土的粘土颗粒的天然混合物，它还包括其它蒙脱石类以及非粘土矿物成分。

合适的非溶胀性粘土包括但不限于高岭土矿物(包括高岭石，地开石和珍珠陶土)，蛇纹石矿物，云母矿物(包括伊利石)，绿泥石矿物，海泡石，坡缕石(palygorskite)，铝土矿及其混合物。

粘土也可以是亲有机性粘土。这里和后面所使用的术语“亲有机性”被定义为化合物吸收至少其自身重量的，优选其自身重量许多倍的与水不混溶的有机化合物的性能。亲有机性化合物任选可以吸收水或水混溶性化

合物。

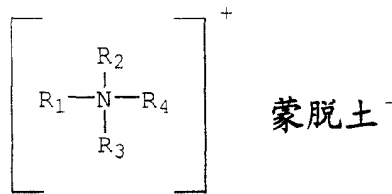
术语“亲有机性粘土”和“有机粘土”在这里可互换地用于指其中有机铵离子取代了在粘土层之间存在的金属阳离子(例如钠和/或钾离子)的各种类型的粘土,例如蒙脱石类。术语“有机铵离子”指取代的铵离子,其中一个或多个氢原子被脂族或芳族有机基团替代。有机粘土因此是具有无机组分和有机组分的固体化合物。

亲有机性粘土的优选粘土底物是蒙脱石型粘土,特别是具有至少 75 毫当量/100 克粘土的阳离子交换能力的蒙脱石型粘土。有用的粘土底物包括但不限于天然的 Wyoming 型膨润土和类似粘土以及锂蒙脱石,后者是镁-锂硅酸盐粘土。粘土优选首先转化成钠形式,如果它们尚未处于该形式的话。这一转化可以由本领域已知的方法通过使用可溶性钠化合物的阳离子交换反应来进行。也可以使用合成途径制备的蒙脱石型粘土,例如蒙脱土,膨润土,贝得石,锂蒙脱石,滑石粉和硅镁石。其它有用的粘土底物包括囊脱石,伊利石,绿坡缕石和漂白土。

可用于本发明中的有机粘土还包括在 Hauser 的美国专利 2,531,427 中列举的那些,该文献引入本文作为参考。这些有机粘土是改性粘土,它们在无机液体中显示出未处理粘土在水中所显示出的一些性能。例如在有机液体中溶胀以及形成稳定的凝胶和胶态分散体的能力。

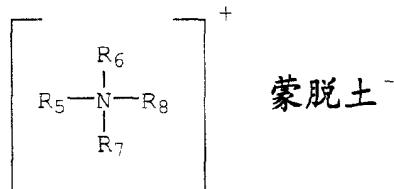
一般而言,取代到粘土底物上的有机铵离子具有从含有 1-24 个碳原子的脂族烃结构部分到芳族有机结构部分的有机基团,如可在苯基环上具有各种取代基的苄基。取代到铵离子上的苄基相对于脂族烃结构部分的数量可为 3-0 个芳族结构部分/个脂族结构部分(即二甲基双十八烷基 0:2, 甲基苄基双十八烷基 1:2, 二苄基双十八烷基 2:2, 三苄基十八烷基 3:1 和甲基二苄基十八烷基 2:1)。取代到粘土底物上的有机铵离子的量通常是亲有机性粘土重量的约 0.5%-约 50%。

优选的有机粘土包括一种或多种下列类型的有机铵-阳离子改性蒙脱土:



其中  $\text{R}_1$  是具有至少 20 个且至多例如 24 个碳原子，优选具有 12-18 个碳原子链长度的烷基； $\text{R}_2$  是氢，苄基或具有至少 10 个且至多例如 24 个碳原子，优选 12-18 个碳原子的烷基；以及  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  独立地是低级烷基，即含有 1-4 个原子碳链的烷基，优选甲基。

其它有用的有机粘土包括苄基有机粘土，如二甲基苄基(氢化牛油基)铵膨润土；甲基苄基二(氢化牛油基)铵膨润土；和更一般的由下式表示的有机铵-阳离子改性蒙脱土：



其中  $\text{R}_5$  是  $\text{CH}_3$  或  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ； $\text{R}_6$  是  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ；以及  $\text{R}_7$  和  $\text{R}_8$  独立地是含有具有 14-22 个碳原子的长链烷基的烷基，最优选 20%-35% 的所述长链烷基含有 16 个碳原子且 60%-75% 的所述长链烷基含有 18 个碳原子。

可以如此改性的蒙脱土是膨润土岩石的主成分并具有例如在 Berry & Mason, "Mineralogy(矿物学)", 第 508-509 页(1959)中描述的化学组成和特性。这一类型的改性蒙脱土(即有机粘土)可以从 Southern Clay Products, Inc., Gonzales, Texas 以商品名如 CLAYTONE<sup>®</sup> 34 和 40 商购以及从 NL Industries, Inc., 纽约, NY 以商品名如 BENTONE<sup>®</sup> 27、34 和 38 商购。可用于本发明中的其它有机粘土是高级二烷基二甲基铵有机粘土，如二甲基二(氢化牛油基)铵膨润土；苄基铵有机粘土，如二甲基苄基(氢化牛油基)铵膨润土；以及乙基羟基铵有机粘土，如甲基双(2-羟乙基)十八烷基铵膨润土。非溶胀性的亲有机性粘土的例子是用含有 3-8 个碳原子的胺，例如丙胺、丁胺或辛胺处理过的膨润土。

其它商购的粘土包括从 Engelhard Corporation, Iselin, NJ 获得的 ULTRAGLOSS<sup>®</sup> 粘土(水合高岭土)；从 Nanocor Technologies,

Arlington Heights, IL 获得的纯化粘土; 和 Huber, Atlanta, GA 获得的 HYDROGLOSS®。

对于吸收并保持大量含水流体而言, 粘土不像 SAP。粘土通常称作和认为是 SAP 颗粒的稀释剂, 以试图改进 SAP 的一项或多项性能。还预计, 其它 SAP 性能将不利地受到用粘土稀释 SAP 的影响。然而已经发现, 在表面交联步骤中将约 12 重量%-约 35 重量%的粘土添加到 SAP 颗粒中之后, 与 SAP 有关的有益性能没有被削弱, 而与 SAP 微细粒有关的问题却得到改善或克服。

本发明因此涉及一种通过在表面交联步骤中将足够量的粘土引入到 SAP 颗粒中二制备 SAP 的改进方法。所述改进通过减少或基本上消除 SAP 微细粒的产生和再循环来实现。SAP 生产量因此得到提高, 并且成本降低。

下列实施例说明本发明的两种非限制性实施方案。

### 实施例3

在这一实施例中, SAP 颗粒——其包含 SAP 微细粒——在高岭粘土淤浆存在下进行表面交联。具体而言, 在 Lodige Model M5B 涂覆机中将未筛过的 PAA(DN=73)(1000 克)用含有水(21 克), 丙二醇(21 克), 高岭粘土淤浆(286 克, 70%活性成分)和乙二醇二缩水甘油基醚(2 克)的混合物喷雾。

表面处理的 SAP 颗粒含有 20% boaa(基于丙烯酸的重量)高岭粘土和 0.2% boaa 乙二醇二缩水甘油基醚。涂覆机配置有用于加热表面处理的 SAP 颗粒的夹套。涂覆时间为约 1 分钟。SAP 颗粒和混合物两者的温度均为 25℃。在混合物添加完毕之后, 将表面处理的 SAP 颗粒经过 30 分钟时间加热至 120℃。在达到 120℃后, 将表面处理的 SAP 颗粒另外加热 1 小时以进行表面交联。所得表面交联的 SAP 颗粒具有分布在 SAP 颗粒表面的附近的粘土。

在这一实施例中, 起始 PAA 含有占 SAP 重量的约 20 重量%的 SAP 微细粒(即直径<200 微米的颗粒)。在正常的制备方法中, 在表面交联之后从产物中除去另外 5 重量%的 SAP 微细粒(即除去占全部 SAP 微细粒的 25 重量%的 SAP 微细粒)。在上述实施例 3 中, 仅仅 4 重量% SAP 微细粒从成品中除去。这导致消除/减少了约 80%-85%的通常再循环回到 SAP 制备

过程中的 SAP 微细粒。

实施例 3 显示, 通过在表面交联步骤中将粘土添加到 SAP 颗粒中, 本发明的 SAP 制备方法(它产生 25% 的 SAP 微细粒)可以显著改进 SAP 产量和方法经济性。SAP 微细粒量的减少或基本上消除增加了 SAP 生产能力, 因为仅仅少量的再循环 SAP 微细粒必须又一次干燥。另外, 还减少或省去了与筛分 SAP 颗粒以除去 SAP 微细粒, 再循环 SAP 微细粒和再循环过程的控制有关的相当大的成本。

下列实施例显示了在粘土存在下从不含 SAP 微细粒的 SAP 颗粒的表面交联中得到的性能益处。

#### 实施例 4

在这一实施例中, 就含有 80 重量% PAA(DN=73)和 20 重量%硅酸钠且不含 SAP 微细粒的 SAP 在粘土存在下按如下进行表面交联。首先, 制备下列混合物: 水(21gms), 丙二醇(21gms), 实施例 3 中的高岭粘土淤浆(143gms(10%), 246gms(20%)或 429gms(30% boaa))和乙二醇二缩水甘油基醚(2gms(0.2%)或 3gms(0.3% boaa))。

然后就混合物施用于 SAP 上, 得到用 0.2 重量%或 0.3 重量%乙二醇二缩水甘油基醚(boaa)表面交联的并且在 SAP 颗粒表面的附近含有 10 重量%、20 重量%或 30 重量%高岭粘土(boaa)的 SAP 颗粒。按照在实施例 3 中所述进行表面处理和表面交联。

所得表面交联的 SAP 颗粒对于典型测量的性能如 AUL 和 CRC 与缺乏粘土的相同表面交联的 SAP 颗粒相比显示出约 10% 的性能改进。本发明的表面交联颗粒还在 SFC 上显示出显著提高, 即从约  $20 \times 10^7 \text{cm}^3 \text{sec/g}$  提高到约  $100 \times 10^7 \text{cm}^3 \text{sec/g}$ 。这一结果对于含有 20% 硅酸钠和 20% 高岭粘土的 SAP 颗粒, 对于在 SAP 中总共含有 40 重量%稀释剂的 SAP 而言是令人惊讶的。实施例 4 的表面处理的 SAP 颗粒因此制备更经济, 因为它们含有高百分比的稀释剂, 而同时令人吃惊地提供改进的 SAP 颗粒特性。

下列实施例和数据说明了在表面交联步骤中将粘土添加到 SAP 中对于 SAP 颗粒的吸收性能的影响。在其中给出的试验结果中, 对表面交联的 SAP 测试了在 0.9psi 和 0.7psi 的负荷下在 1 小时后的负荷吸收率

(AUL(0.9psi)和 AUL(0.7psi))。负荷吸收率(AUL)是 SAP 在施加的压力下吸收流体的能力的量度。AUL 由下列方法测定。

将 SAP(0.160g +/- 0.001g)小心地撒在 140 微米水可透过的丝网上, 该丝网装在内径为 25 毫米的中空有机玻璃圆筒的底部。将样品用 100g 盖板覆盖, 然后称量该圆筒组合体。这提供了  $20\text{g}/\text{cm}^2$ (0.3psi)的施加压力。作为选择, 还可将样品用 250g 或 300g 盖板覆盖, 以提供  $51\text{g}/\text{cm}^2$ (0.7psi)或  $66\text{g}/\text{cm}^3$ (0.9psi)的施加压力。将圆筒的有筛孔的底(screened base)放置于含有 25 毫升试验溶液(通常为 0.9%盐水)的 100 毫米培替氏培养皿中, 使聚合物吸收 1 小时。再次称量该圆筒组合体, 通过将所吸收液体的重量除以在液体接触之前的聚合物的干重来计算 AUL(在给定压力下)。

CRC(离心保水能力)试验设计用以测量在受到特定离心力的 SAP 颗粒的内部保留的盐水溶液量。CRC 的测量公开在美国专利 6,187,828 和美国专利 5,633,316 中, 这两篇文献各自引入本文作为参考。

当用液体溶胀而形成水凝胶区或层时, SAP 颗粒的另一项重要性能是渗透性, 如由组合物颗粒的盐水导流能力(SFC)值所定义的那样。SFC 衡量了组合物输送盐水流体的能力, 如由溶胀的组合物形成的水凝胶层输送体液的能力。具有较高 SFC 值的材料是木质纸浆纤维的气流成网网幅。通常而言, 纸浆纤维的气流成网网幅(例如具有  $0.15\text{g}/\text{cc}$  的密度)显示出约  $200 \times 10^{-7}\text{cm}^3\text{sec}/\text{g}$  的 SFC 值。相反, 典型的水凝胶形成 SAP 显示出  $1 \times 10^{-7}\text{cm}^3\text{sec}/\text{g}$  或更低的 SFC 值。测定 SAP 颗粒的 SFC 值的方法在美国专利 5,599,335 中给出, 该文献引入本文作为参考。

在压力下的吸取时间/再润湿量试验通过使用实验室用垫片来进行。为了生产这些实验室用垫片, 将 11.2g 的纤维素蓬松物和 13.0g 的 SAP 颗粒在风箱中均匀地流化, 并通过施加轻微的真空中而铺在尺寸为  $12\text{cm} \times 26\text{cm}$  的模具上。然后将该混合物包裹在薄纱纸中, 并在 200 巴的压力下压缩两次, 每次 15 秒。将所生产的实验室用垫片水平固定。确定垫片的中心并作标记。将盐水溶液(0.9 重量%的 NaCl)经由在中间有环(环的内径: 6.0cm, 高度: 4.0cm)的塑料板来施用。该塑料板加载有额外的重物, 使得在垫片上的总负荷保持  $13.6\text{g}/\text{cm}^2$ 。将塑料板放置在垫片上, 使得垫片的中心也是

施加环的中心。施用盐水溶液(80 ml)三次。在量筒中测量盐水溶液, 并经由在板中的环一次性施加到垫片上。同时测量时间, 直到溶液完全渗入垫片中为止。测量时间记录为吸取时间 1。之后, 将垫片用板加载负荷达 20 分钟, 其中负荷进一步保持为  $13.6\text{g}/\text{cm}^2$ 。之后移走板, 将  $10\text{g} \pm 0.5\text{g}$  的滤纸(Schleicher & Schuell, 1450 CV)放置于中心点上并加载重物( $10\text{cm} \times 10\text{cm}$  面积, 重量 3.5 kg)达 15 秒。在这段时间之后, 移走重物并再次称量滤纸。重量差记录为再润湿量 1。之后, 将具有施加环的塑料板再次放置于垫片上, 并第二次施加盐水。测得的时间记录为吸取时间 2。按照所述程序重复试验, 但是将  $45\text{g} \pm 0.5\text{g}$  的滤纸用于再润湿量试验。记录再润湿量 2。采用相同方法测定吸取时间 3。将滤纸( $50\text{g} \pm 0.5\text{g}$ )用于测定再润湿量 3。

令人吃惊的是发现, SAP 颗粒的吸收和保留性能可通过在 SAP 颗粒的表面交联过程中将粘土添加到 SAP 颗粒中来改进。所得的含有位于 SAP 颗粒表面的附近的粘土的表面交联的 SAP 颗粒显示出改进的流体吸取速率和改进的穿过流体溶胀 SAP 水凝胶颗粒的流体渗透性(即 SFC)。

另外, 粘土在 SAP 颗粒表面的附近的存在基本上减少了 SAP 微细粒的产生和再循环, 这有利于 SAP 水凝胶颗粒的制备, 尤其是干燥, 并提供了在吸收性制品的生产过程中更容易处理的 SAP 颗粒。作为额外益处, 在干燥的 SAP 颗粒的表面上存在的粘土起加工助剂的作用, 它促进了在吸收性制品的制备中, 尤其在潮湿环境 SAP 颗粒的处理。这些特征使得 SAP 颗粒的生产时间和成本减少, 且在 SAP 的单位时间产量上有相应改进。

经推理(但不依赖于此), 在表面交联步骤中将粘土添加到 SAP 颗粒中使 SAP 微细粒聚集并通过 SAP 微细粒添加到 SAP 水凝胶中来减少或基本上消除了 SAP 微细粒的再循环。本发明的表面交联的 SAP 颗粒也显示出改进的吸取速率, 渗透性和在流体吸收之后的干爽感觉。

下列实施例和试验结果说明了在表面交联步骤中通过将粘土引入到 SAP 颗粒的表面上所得新的并且出乎意外的结果。如在下面的实施例和试验中所述, 本发明提供了具有改进的流体吸取速率和流体穿过溶胀 SAP 颗粒的渗透性的 SAP 颗粒。



### 实施例 5

在由发泡聚合物材料良好隔热的 10 L 容量聚乙烯容器中，加入 3400g 软化水和 1400g 丙烯酸。然后加入季戊四醇三烯丙基醚(12.6g)和 15 重量%强度的多酰胺基胺-表氯醇加合物(75g)(从 Hercules 获得的 RETEN<sup>®</sup> 204 LS)的水溶液作为内部交联用单体。在 10℃ 的温度下，在搅拌下接连加入溶于 25g 软化水中的 2,2'-偶氮双脒基丙烷二盐酸盐(2.2g)和溶于 150g 软化水中的过硫酸钾(4g)。通过将氮气鼓泡通入溶液达 30 分钟来将所得溶液去氧，然后添加溶于 25g 软化水中的抗坏血酸(0.4g)。然后使反应溶液在没有搅拌下静置，聚合温度升至约 95℃。获得固体 SAP 水凝胶，随后将它以机械方式粉碎，并通过添加 50 重量%强度氢氧化钠溶液而调节至 pH 6.0。然后干燥水凝胶，研磨和分选到 <850 微米的粒度分布。<150 微米的 SAP 颗粒的量是 18 重量%。然后将 SAP 颗粒(1kg)在犁头式混合器中用含有在蒸馏水(25g)中的 1,2-丙二醇(25g)，乙二醇二缩水甘油基醚(2.0g)和不同量粘土淤浆(从 Engelhard Industries 获得的 ULTRA WHITE<sup>®</sup> 90 粘土淤浆，含有 70 重量%的粘土)的溶液喷雾，随后在 140℃ 下加热两小时。表面交联的 SAP 颗粒的吸收性能和粒度分布如下：

基于干粉的粘土量(重量%)	CRC* (g/g)	AUL0.9psi* (g/g)	SFC* (cm <sup>3</sup> sec/g)	<200 微米的颗粒(重量%)	>800 微米的颗粒(重量%)
0	20.5	19.6	50 × 10 <sup>-7</sup>	21	0.6
5	20.4	19.8	55 × 10 <sup>-7</sup>	20	1.2
10	20.7	19.2	60 × 10 <sup>-7</sup>	16	0.9
15	20.3	19.5	110 × 10 <sup>-7</sup>	4.5	1.6
20	20.8	19.5	155 × 10 <sup>-7</sup>	2.7	1.2
25	19.9	18.9	185 × 10 <sup>-7</sup>	1.7	2.0
30	18.2	17.8	220 × 10 <sup>-7</sup>	1.5	4.4
35	17.4	16.9	250 × 10 <sup>-7</sup>	1.2	7.8

\*在分选到150-800微米后测量的性能。

### 对比例 1

重复实施例 5，只是将 SAP 水凝胶干燥，研磨和分选到粒度分布为 150-850 微米。然后将 SAP 颗粒(1 kg)在犁头式混合器中用含有 1,2-丙二醇(25g)，蒸馏水(25g)和乙二醇二缩水甘油基醚(2.0g)的溶液喷雾，随后在 140

℃下加热 2 小时。在表面交联步骤中不将粘土添加到 SAP 水凝胶中。表面交联的 SAP 颗粒的吸收性能如下：

$$\text{CRC}=20.3\text{g/g}$$

$$\text{AUL}(0.9\text{psi})=19.8\text{g/g}$$

$$\text{SFC}=75\times 10^{-7}\text{cm}^3\text{sec/g.}$$

实施例 5 和对比例 1 表明，在表面交联步骤中将粘土添加到 SAP 颗粒中显著地减少 SAP 微细粒(即直径<200 微米的颗粒)的量，而并不负面影响 SAP 的流体吸收和保留性能。

### 实施例 6

制备含有 25 重量%丙烯酸，0.6 重量%乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(基于丙烯酸(boaa))，0.28 重量%过硫酸钠 boaa，0.075 重量% DAROCURE<sup>®</sup> 1173 boaa 和 0.025 重量% IRGACURE<sup>®</sup> 651 的含水单体混合物，并冷却到 12℃。然后使所得单体混合物在 UV 光(UV 强度=20mW/cm<sup>2</sup>)下聚合 12.5 分钟。将所得 PAA 水凝胶经由装有绞肉机附件的 KitchenAid Model K5SS 混合器挤出。接着，将碳酸钠添加到水凝胶中以使丙烯酸基团中和 75 摩尔%，然后再挤出两次。将水凝胶在 150℃下干燥一小时，然后研磨和过筛到<800 微米。直径<200 微米的 SAP 颗粒的量是 21 重量%。然后将干燥的 SAP 颗粒用含有 0.1 重量%乙二醇二缩水甘油基醚(基于粉末)，1.65 重量%丙二醇(基于粉末)，3.33 重量%蒸馏水(基于粉末)和不同量的粘土淤浆(ULTRA WHITE<sup>®</sup> 90 粘土淤浆，含有 70 重量%粘土)的溶液喷雾，随后在 150℃下加热一小时来进行表面交联。所得表面交联的 SAP 颗粒的吸收性能如下：

基于干粉的粘土量(重量%)	CRC* (g/g)	AUL0.7psi* (g/g)	AUL0.9psi* (g/g)	<200 微米的颗粒(重量%)	>800 微米的颗粒(重量%)
0	29.2	29.9	23.4	26	1.3
5	28.9	29.5	23.2	24	1.2
10	28.5	29.3	22.8	20	1.5
15	28.1	29.0	22.4	5	1.6
20	27.1	28.7	22.0	3	1.8
25	26.8	28.3	21.5	2	2.0
30	25.1	26.9	20.1	2	3.5

基于干粉的粘土量(重量%)	CRC* (g/g)	AUL0.7psi* (g/g)	AUL0.9psi* (g/g)	<200 微米的 颗粒(重量 %)	>800 微米的 颗粒(重量 %)
35	23.4	24.1	17.8	2	5.8

\*在分选到 200-800 微米后测量的性能。

SAP 微细粒的重量通过在表面交联步骤中添加粘土而显著减少，而对 SAP 特性并无负面影响。

表面交联的 SAP 颗粒在分选到 200-800 微米(即 SAP 微细粒从 SAP 颗粒中筛出)之后，也使用在压力下的吸取时间/再润湿量试验来测试：

基于干燥颗粒的 粘土量(重量%)	吸取时 间 1(秒)	吸取时 间 2(秒)	吸取时间 3(秒)	再润湿 量 1(克)	再润湿 量 2(克)	再润湿 量 3(克)
0	28	89	143	<0.1	0.6	3.0
5	29	86	139	<0.1	0.6	2.9
10	27	79	132	<0.1	0.7	3.2
15	24	65	118	<0.1	0.6	2.9
20	21	59	98	<0.1	0.7	3.3
25	18	55	85	0.1	0.9	3.1
30	17	52	80	0.3	1.3	4.4
35	19	58	78	0.6	1.8	7.5

上表显示，本发明的表面交联的 SAP 颗粒除基本上消除 SAP 微细粒的问题之外，甚至在高含量的粘土存在下也表现出良好性能。

以上试验结果表明，本发明的表面交联的 SAP 颗粒可用于吸收含水流体。流体可以是体液，工业废液或需要吸收的任何其它流体。吸收的流体可以是任何含水流体，并且通常含有电解质，例如尿，血，盐水，经血和类似液体。

SAP 颗粒尤其可用于吸收性制品，如尿布，成人用失禁产品，棉塞和卫生巾。本发明的 SAP 颗粒因此可用于个人卫生制品，该制品包括：

- (A) 流体可透过的顶片；
- (B) 流体不可透过的背片；
- (C) 位于(A)和(B)之间的芯，该芯包括：
  - (C1) 约 10%-100 重量%的本发明的表面交联的 SAP 颗粒，和
  - (C2) 0 重量%-约 90 重量%的纤维材料；

(D) 任选的直接位于所述芯(C)以上和/或以下的一个或多个薄织物层；  
以及

(E) 任选的位于(A)和(C)之间的吸取层。

流体可透过的顶片(A)是与穿戴者的皮肤直接接触的层。顶片(A)一般包括合成或纤维素纤维或膜，即聚酯，聚烯烃，人造丝或天然纤维，如棉纱。对于非纺织材料而言，纤维一般由粘结剂如聚丙烯酸酯结合在一起。优选的材料是聚酯，人造丝和它们的混纺物，聚乙烯和聚丙烯。流体不可透过的层(B)一般是聚乙烯或聚丙烯的片材。

芯(C)包括本发明的 SAP 颗粒(C1)，并且还包括纤维材料(C2)。纤维材料(C2)通常是亲水性的，即含水流体在该纤维中迅速地分布开。纤维材料通常是纤维素，改性纤维素，人造丝或聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯。优选的纤维是纤维素纤维，如纸浆。纤维的直径一般为约 1 微米-约 200 微米，优选约 10 微米-约 100 微米，并且最小长度为约 1 毫米。

基于芯的总重量，纤维材料(C2)的量通常是 C(1) + C(2)的总重量的约 20 重量%-约 80 重量%，优选约 40 重量%-约 70 重量%。芯(C)通常也可以是重负荷的芯(例如 60-95 重量% 的 SAP 颗粒/5-40 重量%的蓬松物)。

SAP 颗粒常常作为含有颗粒和任选的蓬松物和/或非纺织纤维的压制片材存在于芯(C)中。含有本发明 SAP 颗粒的单个吸收层或片可以用作芯(C)的吸收性组分。优选的是，多个吸收层或片用于芯(C)中，更优选与在各吸收层或各片之间的芯吸层(例如薄织物层)一起，以获得流体在吸收片之间和穿过吸收片的改进芯吸作用。在更优选的实施方案中，在芯(C)中的至少一个吸收层或片含有非纺织纤维，以改进吸收芯的湿强度和助于芯吸作用。

优选的芯(C)含有 2-5 个吸收层或片。与单个较厚的吸收层或片相反的是，通过利用较薄的吸收层或片的层压体，芯的水平方向膨胀减少而垂直膨胀被促进。这一特征提供了穿过芯的良好流体输送性能，提供了在初始玷污之后贴合更佳的尿布，并且当尿布随后被第二次和额外的玷污物再润湿时避免了渗漏。在更优选的实施方案中，芯(C)含有 SAP 颗粒的两个或更多个层吸收层或片的层压体，其中芯吸层位于每一吸收片层或片之间和位

于层压体的顶部和底部。

含有本发明表面交联的 SAP 颗粒的吸收层或片或者包括这些层或片的层压体存在于吸收芯中,以提供约 50-约 800gsm(克/平方米),优选约 150-约 600gsm 的所需基重(即芯中的 SAP 的重量)。为了实现本发明的全部优点,基重为约 300-约 550gsm。芯的所需基重与芯的最终用途有关。例如新生儿的尿布具有较低的基重,而初学走路的孩子的尿布具有中等基重和整夜用尿布具有高基重。

在优选的实施方案中,本发明的尿布芯基本上由顶片(A),芯(C)和背片(B)组成,即不存在吸取层。顶片(A)的例子是具有约 1.5 旦尼尔的短纤长度聚丙烯纤维,如由 Hercules, Inc., Wilmington, 德国销售的 Hercules 型 151 聚丙烯。这里使用的术语“短纤长度纤维”指长度为至少约 15.9 毫米(0.62 英寸)的纤维。背片(B)是液体不可透过的,并且通常由薄塑料膜制备,但是其它柔韧性液体不可透过的材料也可使用。背片防止吸收并包含于吸收芯(C)中的渗出液浸湿接触尿布的制品,如床单和内衣。

对于具有含有“蓬松物”组分的芯(C)的吸收性制品,“蓬松物”包括网幅或基材形式的纤维材料。纤维包括天然纤维(改性或未改性的)。合适的未改性/改性天然纤维的例子包括棉纱,芦苇草,蔗渣,抢麻,亚麻,蚕丝,羊毛,木浆,化学改性木浆和黄麻。对用于吸收性片材制品中的“蓬松物”组分的完全讨论,参见 WO 98/37149 和美国专利 5,859,074,这两篇文献各自引入本文作为参考。

芯还可以包括任意的非纺织纤维,例如聚丙烯,聚乙烯,聚对苯二甲酸乙二醇酯,粘胶及其混合物。同样,还可以使用非纺织纤维(例如乙酸纤维素纤维)的开放纤维丝网。非纺织纤维可以由干铺热粘结法,粗梳通风粘结法,纺粘法或纺丝-熔喷-纺丝法制备。非纺织纤维当以约 10-约 20 克/平方米(gsm)的片材的量使用时,为吸收层或片提供额外的湿强度。

合适的纤维和纤维丝网可以由聚氯乙烯,聚氟乙烯,聚四氟乙烯,聚偏二氯乙烯,丙烯酸系聚合物如 ORLON<sup>®</sup>,聚乙酸乙酯,聚乙酸乙基乙酯,不溶性或可溶性聚乙烯醇,聚烯烃如聚乙烯(例如 PULPEX<sup>®</sup>)和聚丙烯,聚酰胺(例如尼龙),聚酯(例如 DACRON<sup>®</sup> 或 KODEL<sup>®</sup>),聚氨酯,聚

苯乙烯等。

亲水性纤维是优选的，并且包括人造丝，聚酯纤维，如聚对苯二甲酸乙二醇酯(例如 DACRON<sup>®</sup>)，亲水性尼龙(例如 HYDROFIL<sup>®</sup>)等。合适的亲水性纤维也可以通过将从例如聚烯烃，如聚乙烯或聚丙烯，丙烯酸系聚合物，聚酰胺，聚苯乙烯，聚氨酯等形成的疏水性纤维，如表面活性剂处理的或硅石处理的热塑性纤维加以亲水化来获得。

由含有本发明的表面交联的 SAP 颗粒的芯表明的改进结果允许降低芯的厚度。通常而言，芯含有 50%或更多蓬松物或纸浆以实现液体的快速吸收，同时避免像凝胶阻断之类的问题。含有 SAP 颗粒的本发明芯足够快速地吸取液体以避免像凝胶阻断之类的问题，并因此可以减少芯中的蓬松物或纸浆的量，或者省去芯中的蓬松物或纸浆。低密度蓬松物量的减少会导致更薄的芯和因此更薄的尿布。因此，本发明的芯可以含有至少 50%的 SAP 颗粒，优选至少 60%且至多 80%的 SAP 颗粒。在各种实施方案中，蓬松物的存在不再是必要的或需要的。

在不背离本发明的精神和范围的前提下，可以对如前所述的发明作出许多修改和变化，因此，这些限制应该仅仅由所附权利要求书中所示内容来施加。