



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113767150 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 24

(21) 申请号 202080031778.2

(22) 申请日 2020.12.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113767150 A

(43) 申请公布日 2021.12.07

(30) 优先权数据
10-2019-0172494 2019.12.20 KR
10-2020-0007114 2020.01.20 KR
10-2020-0148077 2020.11.06 KR
10-2020-0175607 2020.12.15 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.10.27

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2020/018644 2020.12.18

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/125872 KO 2021.06.24

(73) 专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔

(72) 发明人 闵允栽 金琪哲 金起贤 朴晟秀
崔镇旭 金泰润 禹熙昶

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 赵丹 赵菲

(51) Int.Cl.
C08L 51/08 (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01)
C08K 5/11 (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
B02C 21/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102471394 A, 2012.05.23
CN 102639229 A, 2012.08.15
CN 105814088 A, 2016.07.27
US 2002193516 A1, 2002.12.19
WO 9738740 A1, 1997.10.23

审查员 马玉玲

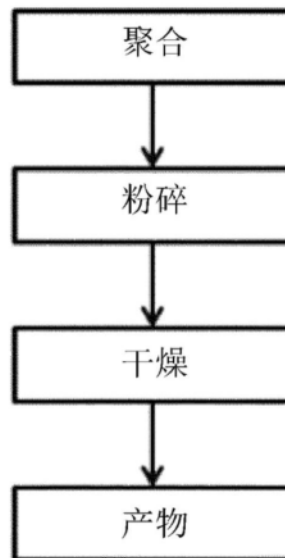
权利要求书3页 说明书29页 附图3页

(54) 发明名称

超吸收性聚合物组合物的制备方法

(57) 摘要

本公开内容涉及超吸收性聚合物组合物的制备方法。更具体地,其涉及这样的超吸收性聚合物组合物的制备方法,所述方法通过添加具有特定结构的添加剂能够将水凝胶聚合物粉碎至常规颗粒尺寸而没有颗粒之间的团聚,并且能够显著减少该过程期间产生的细粉的量。



1. 一种超吸收性聚合物组合物的制备方法,包括

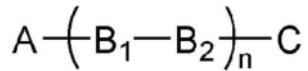
1) 通过在内交联剂和聚合引发剂的存在下使具有至少部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体交联聚合形成水凝胶聚合物的步骤;

2) 将所述水凝胶聚合物与基于羧酸的添加剂混合,随后粉碎以制备包含含水超吸收性聚合物颗粒和所述添加剂的经粉碎的产物的步骤;以及

3) 通过干燥所述经粉碎的产物制备包含超吸收性聚合物颗粒和所述添加剂的超吸收性聚合物组合物的步骤,

其中所述基于羧酸的添加剂为选自由以下化学式1表示的羧酸及其盐中的至少一者:

[化学式1]



在化学式1中,

A为具有6至18个碳原子的线性烷基,

B₁为-OCO-或-COOCH(R₁)COO-,

B₂为-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH(R₂)-或-CH=CH-,

其中,R₁和R₂各自独立地为具有1至4个碳原子的烷基,

n为1,以及

C为羧基,

其中所述具有至少部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体包含-COO⁻,或者包含-COOH和-COO⁻,

其中基于100重量份的所述水凝胶聚合物,所述基于羧酸的添加剂以0.01重量份至10重量份的量使用。

2. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法,

其中所述水凝胶聚合物的含水量为30重量%至70重量%。

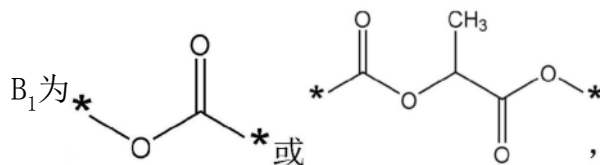
3. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法,

其中在化学式1中,

A为-C₆H₁₃-、-C₁₁H₂₃-、-C₁₂H₂₅-、-C₁₇H₃₅-或-C₁₈H₃₇-。

4. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法,

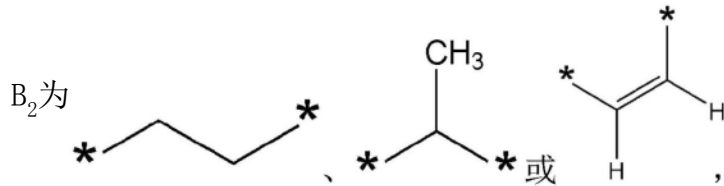
其中在化学式1中,



其中*为与相邻原子的键合位点。

5. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法,

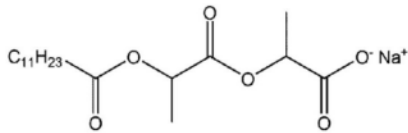
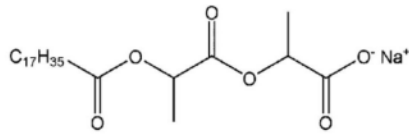
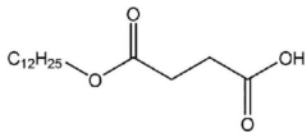
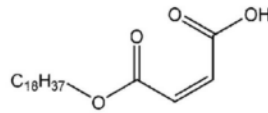
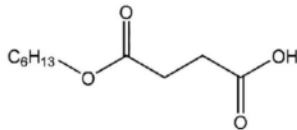
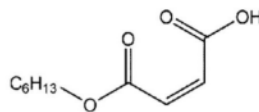
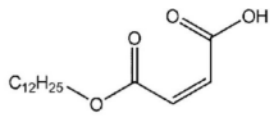
其中在化学式1中,



其中*为与相邻原子的键合位点。

6. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，其中所述基于羧酸的添加剂为选自由化学式1表示的羧酸、其碱金属盐及其碱土金属盐中的至少一者。

7. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，其中所述基于羧酸的添加剂为由以下化学式1-1至1-7表示的化合物中的任一者：



8. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，其中基于100重量份的所述水凝胶聚合物，所述基于羧酸的添加剂以0.015重量份至10重量份的量使用。

9. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，其中所述基于羧酸的添加剂以溶解在溶剂中的溶液的形式混合。

10. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，其中所述粉碎通过绞肉机进行。

11. 根据权利要求10所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，其中所述绞肉机包括多孔板，以及所述多孔板具有多个具有一定尺寸的细切孔。

12. 根据权利要求11所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，其中设置在所述多孔板中的所述细切孔的孔尺寸为0.2mm至5mm。

13. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，

其中所述含水超吸收性聚合物颗粒的含水量为30重量%至70重量%。

14. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，其中基于总重量，所述经粉碎的产物包含89重量%或更多的粒径为150 μm 至850 μm 的含水超吸收性聚合物颗粒。

15. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，所述经粉碎的产物中的所述添加剂中的至少一些存在于所述含水超吸收性聚合物颗粒的表面上。

16. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，其中所述干燥以移动型方式进行。

17. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，其中所述干燥在80 $^{\circ}\text{C}$ 至250 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行10分钟至3小时。

18. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，其中基于总重量，制备的超吸收性聚合物组合物包含少于10重量%的粒径小于150 μm 的细粉。

19. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，所述方法不包括在干燥所述经粉碎的产物之后的另外的粉碎步骤。

20. 根据权利要求1所述的超吸收性聚合物组合物的制备方法，还包括在表面交联剂的存在下在所述超吸收性聚合物颗粒的表面的至少一部分上形成表面交联层的步骤。

超吸收性聚合物组合物的制备方法

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年12月20日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2019-0172494号、于2020年11月6日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2020-0148077号、于2020年1月20日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2020-0007114号和于2020年12月15日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2020-0175607号的权益,其公开内容通过引用整体并入本文。

[0003] 本公开内容涉及超吸收性聚合物组合物的制备方法。更具体地,其涉及其中显著地减少了产生的细粉的量的超吸收性聚合物组合物的制备方法。

背景技术

[0004] 超吸收性聚合物(Super Absorbent Polymer,SAP)是一种能够吸收其自身重量的500倍至1000倍的水分的合成聚合物材料。各制造商将其命名为不同的名称,例如SAM(Super Absorbency Material,超吸收性材料)、AGM(Absorbent Gel Material,吸收性凝胶材料)等。这样的超吸收性聚合物开始实际应用于卫生产品,其现在不仅广泛用于卫生产品,而且还广泛用于园艺用保水性土壤产品、土木工程和建筑用止水材料、育苗用片材、食品流通领域用保鲜剂、泥敷剂用材料等。

[0005] 这些超吸收性聚合物已广泛用于卫生材料(例如尿布或卫生巾)领域。在这样的卫生材料中,超吸收性聚合物通常以分布在浆中的状态包含在内。然而,近年来,已进行持续努力以提供具有更薄厚度的卫生材料例如尿布。作为这样的努力的一部分,正积极推进开发其中浆含量减少或根本不使用浆的所谓的无浆尿布等。

[0006] 如上所述,在其中浆含量减少或不使用浆的卫生材料的情况下,超吸收性聚合物以相对高的比率包含在内,并且这些超吸收性聚合物颗粒不可避免地包含在卫生材料中的多个层中。为了使多个层中包含的全部超吸收性聚合物颗粒更有效地吸收大量的液体例如尿,超吸收性聚合物需要基本上表现出高的吸收性能以及快的吸收速率。

[0007] 同时,这样的超吸收性聚合物通常通过包括以下的方法来制备:使单体聚合以制备含有大量水分的水凝胶聚合物的步骤;以及干燥水凝胶聚合物,然后将经干燥的水凝胶聚合物粉碎成具有期望的粒径的聚合物颗粒的步骤。然而,当如上所述将水凝胶聚合物干燥然后粉碎时,产生大量的细粉,因此存在使最终生产的超吸收性聚合物的物理特性劣化的问题。

[0008] 此外,为了再利用这样的细粉,通常使用通过将细粉与水混合以团聚,然后干燥/粉碎/分级而获得的细粉再组装体。然而,由于此时使用的水,可能出现诸如干燥过程期间能量消耗增加和设备上的负荷增加的问题,因此可能降低制备超吸收性聚合物的生产率。

[0009] 因此,持续需要开发能够在不产生细粉的情况下制造超吸收性聚合物的技术,以从根本上解决该问题。

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 因此,本公开内容涉及这样的超吸收性聚合物组合物的制备方法,所述方法能够通过添加具有特定结构的添加剂而在不存在颗粒之间的团聚的情况下将水凝胶聚合物粉碎至常规颗粒尺寸,并且能够显著减少该过程期间产生的细粉的量。

[0012] 技术方案

[0013] 为了解决以上问题,提供了超吸收性聚合物组合物的制备方法,所述方法包括:

[0014] 1) 通过在内交联剂和聚合引发剂的存在下使具有至少部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体交联聚合形成水凝胶聚合物的步骤;

[0015] 2) 将水凝胶聚合物与基于羧酸的添加剂混合,随后粉碎以制备包含含水超吸收性聚合物颗粒和添加剂的经粉碎的产物的步骤;以及

[0016] 3) 通过干燥经粉碎的产物制备包含超吸收性聚合物颗粒和添加剂的超吸收性聚合物组合物的步骤;

[0017] 其中基于羧酸的添加剂为选自由以下化学式1表示的羧酸及其盐中的至少一者:

[0018] [化学式1]

[0019]
$$A-(B_1-B_2)_n-C$$

[0020] 在化学式1中,

[0021] A为具有5至21个碳原子的烷基,

[0022] B_1 为-OC(=O)-、-COO-或-COOCH(R₁)COO-,

[0023] B_2 为-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH(R₂)-、-CH=CH-或-C≡C-,

[0024] 其中,R₁和R₂各自独立地为具有1至4个碳原子的烷基,

[0025] n为1至3的整数,以及

[0026] C为羧基。

[0027] 有益效果

[0028] 本公开内容的超吸收性聚合物组合物的制备方法通过在基于羧酸的添加剂的存在下将水凝胶聚合物粉碎可以在不存在经粉碎的颗粒之间的团聚的情况下制备由具有期望粒径的超吸收性聚合物颗粒构成的超吸收性聚合物组合物。此外,由于将水凝胶聚合物粉碎至常规颗粒尺寸,因此可以显著减少在制造超吸收性聚合物组合物期间产生的细粉的量。

附图说明

[0029] 图1是示出超吸收性聚合物的常规制备方法的流程图。

[0030] 图2是示出根据一个实施方案的超吸收性聚合物组合物的制备方法的流程图。

[0031] 图3是示出实施例3中制备的水凝胶聚合物的颗粒团聚特性的评估的照片。

[0032] 图4是示出实施例7中制备的水凝胶聚合物的颗粒团聚特性的评估的照片。

[0033] 图5是示出比较例3中制备的水凝胶聚合物的颗粒团聚特性的评估的照片。

[0034] 图6是示出比较例6中制备的水凝胶聚合物的颗粒团聚特性的评估的照片。

具体实施方式

[0035] 本文所使用的术语仅用于描述特定实施方案的目的,并且不旨在限制本发明。除非上下文另外明确指出,否则单数形式旨在也包括复数形式。还应理解,术语“包含”、“具有”或“拥有”在本说明书中使用指明存在所述特征、步骤、组分或其组合,但是并不排除存在或添加一个或更多个其他特征、步骤、组分或其组合。

[0036] 由于本发明可以进行各种修改并且具有各种形式,因此通过实例示出其具体实施方案并将对其具体实施方案进行详细地描述。然而,并不旨在将本发明限制于所公开的特定形式,并且应理解本发明包括在本发明的思想和技术范围内的所有修改、等同方案和替代方案。

[0037] 由于本发明可以进行各种修改并且具有各种形式,因此通过实例示出其具体实施方案并将对其具体实施方案进行详细地描述。然而,并不旨在将本发明限制于所公开的特定形式,并且应理解本发明包括在本发明的思想和技术范围内的所有修改、等同方案和替代方案。

[0038] 在下文中,将根据本发明的具体实施方案更详细地描述超吸收性聚合物的制备方法和超吸收性聚合物。

[0039] 除非明确表述,否则术语仅用于指具体实施方案,并且不旨在限制本公开内容。除非上下文不同地表述,否则本公开内容的单数表述可以包括复数表述。

[0040] 根据本公开内容的一个实施方案,提供了超吸收性聚合物组合物的制备方法,所述方法包括:

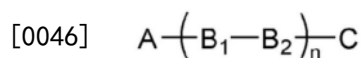
[0041] 1) 通过在内交联剂和聚合引发剂的存在下使具有至少部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体交联聚合形成水凝胶聚合物的步骤(步骤1);

[0042] 2) 将水凝胶聚合物与基于羧酸的添加剂混合,随后粉碎以制备包含含水超吸收性聚合物颗粒和添加剂的经粉碎的产物的步骤(步骤2);以及

[0043] 3) 通过干燥经粉碎的产物制备包含超吸收性聚合物颗粒和添加剂的超吸收性聚合物组合物的步骤(步骤3),

[0044] 其中基于羧酸的添加剂为选自由以下化学式1表示的羧酸及其盐中的至少一者:

[0045] [化学式1]



[0047] 在化学式1中,

[0048] A为具有5至21个碳原子的烷基,

[0049] B_1 为-OCO-、-COO-或-COOCH(R₁)COO-,

[0050] B_2 为-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH(R₂)-、-CH=CH-或-C≡C-,

[0051] 其中,R₁和R₂各自独立地为具有1至4个碳原子的烷基,

[0052] n为1至3的整数,以及

[0053] C为羧基。

[0054] 本公开内容中的术语“聚合物”是处于其中水溶性烯键式不饱和单体聚合的状态,并且可以包括所有的含水量范围或所有的粒径范围。在聚合物中,在粉碎之后且在干燥之前具有约30重量%或更大的含水量的聚合物可以被称为水凝胶聚合物,并且其中水凝胶聚合物被粉碎和干燥的颗粒可以被称为交联聚合物。

[0055] 此外,术语“超吸收性聚合物颗粒”是指包含其中具有至少部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体通过内交联剂聚合并交联的交联聚合物的颗粒状材料。

[0056] 此外,根据上下文,术语“超吸收性聚合物”用于包括以下全部:其中具有至少部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体聚合的交联聚合物或者呈由其中交联聚合物被粉碎的超吸收性聚合物颗粒组成的粉末形式的基础树脂,以及被进一步加工(例如,干燥、粉碎、分级、表面交联等)而处于适合于商业化的状态的交联聚合物或基础树脂。因此,术语“超吸收性聚合物”可以被解释为包括包含超吸收性聚合物,即多个超吸收性聚合物颗粒的组合物。

[0057] 此外,术语“常规超吸收性聚合物颗粒”是指超吸收性聚合物颗粒中粒径为150 μm 至850 μm 的颗粒。

[0058] 此外,术语“细粉”是指超吸收性聚合物颗粒中粒径小于150 μm 的颗粒。这些聚合物颗粒的粒径可以根据欧洲一次性用品和非织造布协会(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA)的EDANAWSP 220.3来测量。

[0059] 此外,术语“切碎”是指将水凝胶聚合物切成小块以提高干燥效率,并且与粉碎成常规颗粒尺寸分开使用。

[0060] 超吸收性聚合物通常通过干燥水凝胶聚合物然后将其粉碎成期望的颗粒尺寸来制备。此时,为了促进水凝胶聚合物的干燥并且提高粉碎过程的效率,在干燥过程之前进行将水凝胶聚合物切碎的过程。然而,由于在该切碎过程中水凝胶聚合物的粘性,水凝胶聚合物不能被粉碎成微米尺寸的颗粒而是变成团聚的凝胶。当将团聚的凝胶状水凝胶聚合物以固定床式方式干燥时,形成片状干燥体,并且为了将其粉碎成微米尺寸颗粒,需要多阶段粉碎过程。因此,存在在该过程中产生许多细粉的问题。

[0061] 具体地,图1示出了超吸收性聚合物的常规制备方法的流程图。参照图1,在相关技术中,已经制备了超吸收性聚合物,包括以下步骤。

[0062] (聚合)在内交联剂和聚合引发剂的存在下使具有至少部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体交联聚合以形成水凝胶聚合物;

[0063] (切碎)将水凝胶聚合物切碎;

[0064] (干燥)干燥经切碎的水凝胶聚合物;以及

[0065] (粉碎/分级)将经干燥的聚合物粉碎,然后将经粉碎的聚合物分级为常规颗粒和细粉;

[0066] 如上所述,经切碎的水凝胶聚合物具有尺寸为约1cm至10cm的团聚的凝胶形状。将这种经切碎的水凝胶聚合物层合在底部具有多孔板的带上,并通过从底部或顶部供应的热空气干燥。由于通过以上干燥方法干燥的聚合物具有板形状而不是颗粒形状,因此将粉碎、随后分级的步骤作为粗粉碎、随后分级然后细粉碎、随后再次分级的步骤进行,使得生产的颗粒变成常规颗粒,即粒径为150 μm 至850 μm 的颗粒。由于基于最终制备的超吸收性聚合物的总重量,通过该制备方法在最终分级步骤中分离的细粉的量多达约10重量%至约20重量%,因此将经分离的细粉与适量的水混合用于再组装,并添加至切碎步骤或添加在干燥步骤之前。

[0067] 然而,当将混合有水的细粉再组装体重新注入到粉碎或干燥过程中用于对细粉再利用时,出现了诸如导致设备上的负荷和/或能量消耗增加的问题。此外,由于未分级且残

留的细粉,因此超吸收性聚合物的物理特性劣化。

[0068] 因此,本发明人已经认识到,在常规制备方法中产生的细粉的量很大程度上受引入到粉碎过程中的颗粒尺寸的影响,并且确定如果在切碎过程中可以在不存在水凝胶聚合物之间的团聚的情况下将水凝胶聚合物粉碎至微米尺寸,则可以减少该过程期间产生的细粉的量。因此,作为用可以在切碎过程中降低水凝胶聚合物的粘性的各种类型的添加剂进行试验的结果,确定当将水凝胶聚合物与基于羧酸的添加剂混合然后粉碎时,水凝胶聚合物的粘性由于基于羧酸的添加剂而降低,因此粉碎成微米水平的颗粒是可能的。据此完成本发明。这是因为与水凝胶聚合物混合的基于羧酸的添加剂吸附在水凝胶聚合物的表面上,从而防止经粉碎的水凝胶聚合物的团聚。此外,由于干燥过程以微米尺寸颗粒的形式进行,因此促进了干燥,并且在干燥过程之后不需要单独的粉碎过程,使得可以显著减少产生的细粉的量。

[0069] 具体地,图2示出了根据一个实施方案的超吸收性聚合物组合物的制备方法的流程图。参照图2,与相关技术不同,制备水凝胶聚合物并粉碎至常规颗粒尺寸,然后干燥以制备超吸收性聚合物组合物。

[0070] 在本文中,基于羧酸的添加剂同时具有疏水性官能团和亲水性官能团。同时,由于水溶性烯键式不饱和单体包含酸性基团(-COOH)和/或被中和的酸性基团(-COO⁻),因此在通过聚合而制备的水凝胶聚合物的表面上存在大量亲水性部分,原因是未参与聚合而保留的酸性基团(-COOH)和/或被中和的酸性基团(-COO⁻)。因此,在将添加剂与水凝胶聚合物混合时,添加剂的亲水性官能团吸附到存在于水凝胶聚合物的表面上的至少一部分亲水性部分上,并且吸附有添加剂的聚合物的表面由于位于添加剂另一端的疏水性官能团而变得疏水。因此,可以抑制聚合物颗粒之间的团聚。

[0071] 更具体地,在基于羧酸的添加剂中,疏水性官能团为具有5至21个碳原子的烷基(部分A),亲水性官能团为部分C,具体地为羧基(COOH)或在盐的情况下为羧酸根基团(-COO⁻)。疏水性官能团和亲水性官能团分别位于添加剂的两端。特别地,基于羧酸的添加剂除了在两端处的部分A和部分C之外还包括部分(B₁-B₂),并且部分(B₁-B₂)改善对聚合物表面的吸附性能,在仅具有部分C的情况下对聚合物表面的吸附性能可能不足。因此,与具有A-C结构而没有部分(B₁-B₂)的化合物相比,具有化学式1的结构添加剂对表现出亲水性的聚合物表面具有优异的吸附性能,并因此有效地抑制超吸收聚合物颗粒的团聚。

[0072] 因此,可以将水凝胶聚合物粉碎至常规颗粒尺寸而不发生颗粒之间的团聚,并且在将水凝胶聚合物粉碎至常规颗粒尺寸之后进行干燥过程,从而显著减少在该过程期间产生的细粉的量。此外,根据一个实施方案的超吸收性聚合物组合物的制备方法在干燥之后不一定需要粉碎过程和分级过程,使得可以大大降低超吸收性聚合物的制造成本。

[0073] 此外,当在基于羧酸的添加剂的存在下将水凝胶聚合物粉碎时,添加剂中包含的疏水性官能团部分A将疏水性赋予经粉碎的超吸收性聚合物颗粒表面,从而降低了颗粒之间的摩擦力并提高了超吸收性聚合物的堆积密度。此外,添加剂中包含的亲水性官能团部分C还与超吸收性聚合物颗粒键合,使得不会降低聚合物的表面张力。因此,与不使用这样的添加剂的组合物相比,通过以上方法制备的超吸收性聚合物组合物可以表现出更高的堆积密度以及相似的表面张力。

[0074] 在下文中,将针对各组分更详细地描述一个实施方案的超吸收性聚合物组合物的

制备方法。

[0075] (步骤1)

[0076] 以上步骤通过在内交联剂和聚合引发剂的存在下使具有至少部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体交联聚合以形成水凝胶聚合物,并且可以由以下组成:通过将水溶性不饱和单体、内交联剂和聚合引发剂混合来制备单体组合物的步骤,以及通过使单体组合物热聚合或光聚合来形成水凝胶聚合物的步骤。

[0077] 水溶性烯键式不饱和单体可以是在超吸收性聚合物的制备中常用的任何单体。作为非限制性实例,水溶性烯键式不饱和单体可以为由以下化学式2表示的化合物:

[0078] [化学式2]

[0079] $R-COOM'$

[0080] 在化学式2中,

[0081] R为具有不饱和键的C2至C5烃基,以及

[0082] M'为氢原子、一价金属或二价金属、铵基或者有机胺盐。

[0083] 优选地,单体可以为选自以下的至少一者:(甲基)丙烯酸,以及所述酸的一价(碱)金属盐、二价金属盐、铵盐和有机胺盐。

[0084] 当使用(甲基)丙烯酸和/或其盐作为水溶性烯键式不饱和单体时,有利于获得具有改善的吸收性能的超吸收性聚合物。此外,可以使用以下作为单体:马来酸酐、富马酸、巴豆酸、衣康酸、2-丙烯酰基乙磺酸、2-甲基丙烯酰基乙磺酸、2-(甲基)丙烯酰基丙磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(N,N)-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、(N,N)-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺等。

[0085] 在本文中,水溶性烯键式不饱和单体可以具有酸性基团,并且至少一些酸性基团可以被中和剂中和。具体地,在将具有酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体、内交联剂、聚合引发剂和中和剂混合的步骤中,水溶性烯键式不饱和单体的至少一些酸性基团可以被中和。在这种情况下,可以使用能够中和酸性基团的碱性物质例如氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铵作为中和剂。

[0086] 此外,水溶性烯键式不饱和单体的中和度可以为50mol%至90mol%、60mol%至85mol%、65mol%至85mol%或65mol%至75mol%,其中中和度是指水溶性烯键式不饱和单体中包含的酸性基团被中和剂中和的程度。中和度的范围可以根据最终的物理特性而变化。过高的中和度导致经中和的单体沉淀,因此可能不容易发生聚合。相反地,过低的中和度不仅使聚合物的吸收率劣化,而且还赋予聚合物难以处理的特性例如弹性橡胶的特性。

[0087] 此外,本文中使用的术语“内交联剂”与稍后将描述的用于使超吸收性聚合物颗粒的表面交联的表面交联剂不同,并且内交联剂通过交联使水溶性烯键式不饱和单体的不饱和键聚合。以上步骤中的交联无论在表面或内部都进行,但是当进行稍后将描述的超吸收性聚合物颗粒的表面交联过程时,最终制备的超吸收性聚合物的颗粒的表面具有通过表面交联剂交联的结构,并且颗粒的内部具有通过内交联剂交联的结构。

[0088] 作为内交联剂,可以使用任何化合物,只要其允许在水溶性烯键式不饱和单体的聚合期间引入交联键即可。作为非限制性实例,内交联剂可以为多官能交联剂,例如N,N'-

亚甲基双丙烯酰胺、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、丁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、三芳基胺、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇、甘油或碳酸亚乙酯,并且这些可以单独使用或者以两者或更多者的组合使用。然而,本公开内容不限于此。优选地,可以使用聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0089] 水溶性烯键式不饱和单体在内交联剂的存在下的交联聚合可以通过在有或没有增稠剂、增塑剂、保存稳定剂、抗氧化剂等的情况下在聚合引发剂的存在下热聚合、光聚合或混合聚合来进行,但具体细节将在稍后描述。

[0090] 在单体组合中,基于100重量份的水溶性烯键式不饱和单体,内交联剂可以以0.01重量份至5重量份的量使用。例如,基于100重量份的水溶性烯键式不饱和单体,内交联剂可以以0.01重量份或更大、0.05重量份或更大、或者0.1重量份或更大,且5重量份或更小、3重量份或更小、2重量份或更小、1重量份或更小、或者0.7重量份或更小的量使用。当使用太少的内交联剂时,交联无法充分发生,因此可能难以实现高于适当水平的强度,而当使用太多的内交联剂时,内交联密度增加,因此可能难以实现期望的保水容量水平。

[0091] 此外,聚合引发剂可以根据聚合方法来适当地选择。在热聚合的情况下,使用热聚合引发剂,以及在光聚合的情况下,使用光聚合引发剂。此外,在混合聚合方法(使用热和光二者的方法)的情况下,可以使用热聚合引发剂和光聚合引发剂中的全部。然而,即使通过光聚合方法,通过UV辐射等也产生一定量的热,并且随着聚合反应(放热反应)进行也产生一些热。因此,组合物可以另外包含热聚合引发剂。

[0092] 在本文中,可以没有限制地使用可以通过光(例如UV射线)形成自由基的任何化合物作为光聚合引发剂。

[0093] 例如,光聚合引发剂可以为选自以下的一种或更多种化合物:安息香醚、二烷基苯乙酮、羟基烷基酮、乙醛酸苯酯、苄基二甲基缩酮、酰基膦和 α -氨基酮。此外,酰基膦的具体实例包括二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次膦酸乙酯等。更多不同的光聚合引发剂充分公开在由Reinhold Schwalm著写的“UV Coatings:Basics,Recent Developments and New Application(Elsevier,2007)”第115页中,并且本公开内容不限于此。

[0094] 此外,作为热聚合引发剂,可以使用选自以下的一种或更多种引发剂:基于过硫酸盐的引发剂、基于偶氮的引发剂、过氧化氢和抗坏血酸。具体地,可以使用过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、过硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)等作为基于过硫酸盐的引发剂的实例;以及可以使用2,2-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2-偶氮双-(N,N-二亚甲基)异丁基脒二盐酸盐、2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈、2,2-偶氮双-[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、4,4-偶氮双-(4-氰基戊酸)等作为基于偶氮的引发剂的实例。更多不同的热聚合引发剂充分公开在由O'dian著写的“Principle of Polymerization(Wiley,1981)”第203页中,并且本公开内容不限于此。

[0095] 基于100重量份的水溶性烯键式不饱和单体,聚合引发剂可以以2重量份或更小的

量使用。当聚合引发剂的浓度过低时,聚合速率变慢,并且可能从最终产物中提取出大量的残余单体。相反,当聚合引发剂的浓度高于以上范围时,形成网络的聚合物链缩短,使得可提取组分的含量增加并且压力下吸收率降低,从而降低聚合物的物理特性。

[0096] 如有必要,单体组合物还可以包含添加剂,例如增稠剂、增塑剂、保存稳定剂、抗氧化剂等。

[0097] 此外,包含单体的单体组合物可以例如呈溶解在溶剂(例如水)中的溶液的形式。呈溶液状态的单体组合物的固体含量,即单体、内交联剂和聚合引发剂的浓度可以考虑聚合时间和反应条件适当地调节。例如,单体组合物的固体含量可以为10重量%至80重量%、15重量%至60重量%、或30重量%至50重量%。

[0098] 当单体组合物具有在以上范围内的固体含量时,其对于以下可以是有利的:在通过利用在高浓度水溶液的聚合反应中发生的凝胶效应现象来消除对除去在聚合之后未反应的单体的需求的同时,控制在稍后将描述的聚合物粉碎期间的粉碎效率。

[0099] 此时,可以没有限制地使用可以溶解以上组分的任何溶剂。例如,溶剂可以为选自以下的至少一者的组合:水、乙醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,4-丁二醇、丙二醇、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、甲基乙基酮、丙酮、甲基戊基酮、环己酮、环戊酮、二甘醇单甲醚、二甘醇乙醚、甲苯、二甲苯、丁内酯、卡必醇、甲基溶纤剂乙酸酯和N,N-二甲基乙酰胺。

[0100] 同时,具有至少部分被中和的酸性基团的水溶性烯键式不饱和单体的交联聚合可以没有任何特别限制地进行,只要可以通过热聚合、光聚合或混合聚合而形成水凝胶聚合物即可。

[0101] 具体地,聚合方法根据聚合的能量源大致分为热聚合和光聚合。在热聚合的情况下,其通常在配备有搅拌轴的反应器例如捏合机中进行。在光聚合的情况下,其通常在配备有可移动传送带的反应器中或者在具有平底容器中进行。然而,上述聚合方法仅是实例,并且本公开内容不限于此。

[0102] 例如,水凝胶聚合物可以通过将热空气供应至具有搅拌轴的反应器例如捏合机中或者将反应器加热以进行热聚合来获得。根据反应器中配备的搅拌轴的形状,由此获得的水凝胶聚合物可以具有数厘米至数毫米的尺寸。具体地,所获得的水凝胶聚合物的尺寸可以根据向其中注入的单体组合物的浓度和注入速度而改变,并且可以获得重均粒径为2mm至50mm的水凝胶聚合物。

[0103] 此外,当如上所述在配备有可移动传送带的反应器中或者在具有平底容器中进行光聚合时,所获得的水凝胶聚合物通常可以为具有带的宽度的片状水凝胶聚合物。在这种情况下,聚合物片的厚度可以根据注入的单体组合物的浓度、注入速度或注入量而改变,但是通常,优选进给单体组合物使得可以获得厚度为约0.5cm至约5cm的片状聚合物。当进给单体混合物使得片状聚合物的厚度变得太薄时,生产效率低,这是不期望的。当片状聚合物的厚度大于5cm时,由于过厚的厚度,聚合反应不能在整个厚度上均匀地进行。

[0104] 此时,由此获得的水凝胶聚合物的含水量可以为30重量%至70重量%。例如,水凝胶聚合物的含水量可以为35重量%或更大、40重量%或更大、45重量%或更大、或者50重量%或更大,且70重量%或更小、65重量%或更小、或者60重量%或更小。当水凝胶聚合物的含水量太低时,难以在随后的粉碎步骤中确保适当的表面积,因此粉碎可能不是有效的。

当水凝胶聚合物的含水量太高时,在随后的粉碎步骤中接受的压力增加,因此粉碎可能难以进行到期望的颗粒尺寸。

[0105] 同时,本说明书中的“含水量”是水凝胶聚合物的总重量中的水分的含量,并且其意指从水凝胶聚合物的重量中减去干燥的聚合物的重量的值。具体地,含水量被定义为通过在经由红外加热升高碎屑聚合物的温度以进行干燥的过程中由于聚合物的水分蒸发所引起的重量损失而计算的值。此时,用于测量含水量的干燥条件如下:将温度升高至约180℃并保持在180℃,并且总干燥时间为40分钟(包括加热步骤的5分钟)。

[0106] 通过步骤1形成的水凝胶聚合物可以具有其中通过水溶性烯键式不饱和单体的聚合形成的主链通过内交联剂而交联的三维网络结构。与具有未通过内交联剂进一步交联的二维线性结构的情况相比,当水凝胶聚合物具有三维网络结构时,可以显著改善作为超吸收性聚合物的一般物理特性的保水容量和压力下吸收率。

[0107] (步骤2)

[0108] 以上步骤是将水凝胶聚合物与基于羧酸的添加剂混合,随后粉碎以制备包含含水超吸收性聚合物颗粒和添加剂的经粉碎的产物。在该步骤中,没有将含水凝胶聚合物切碎,而是粉碎成约150 μm 至约850 μm 的颗粒尺寸,从而制备可以应用于最终产物的含水超吸收性聚合物颗粒,并且为此使用基于羧酸的添加剂。

[0109] 此时,基于羧酸的添加剂为选自由化学式1表示的羧酸及其金属盐中的至少一者。具体地,基于羧酸的添加剂为选自以下中的至少一者:由化学式1表示的羧酸、由化学式1表示的羧酸的碱金属盐、和由化学式1表示的羧酸的碱土金属盐。更具体地,基于羧酸的添加剂为以下中的一者:由化学式1表示的羧酸、由化学式1表示的羧酸的碱金属盐、和由化学式1表示的羧酸的碱土金属盐。

[0110] 在化学式1中,A为疏水性部分并且可以为具有5至21个碳原子的线性或支化烷基。然而,就抑制经粉碎的颗粒的团聚和改善分散性而言,A为线性烷基的情况更有利。当A为具有小于5个碳原子的烷基时,存在链短的问题,使得经粉碎的颗粒的团聚不能得到有效地控制。当A为具有大于21个碳原子的烷基时,添加剂的流动性可能降低,使得基于羧酸的添加剂与水凝胶聚合物可能无法有效地混合,并且组合物的成本由于添加剂的成本的增加而可能增加。

[0111] 具体地,在化学式1中,A可以为具有5至21个碳原子的线性烷基,例如正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基或正二十一烷基。

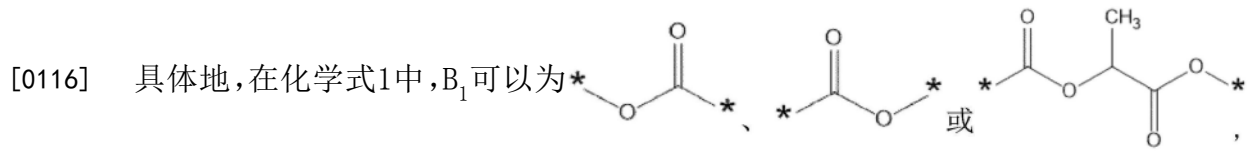
[0112] 更具体地,A可以为具有6至18个碳原子的线性烷基。例如,A可以为 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 或 $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 。

[0113] 此外,化学式1的部分(B₁-B₂)改善对聚合物表面的吸附性能,仅具有部分C吸附性能可能不足。当B₂的碳原子数为3或更大时,部分B₁与部分C之间的距离增加,并且对水凝胶聚合物的吸附性能可能劣化。

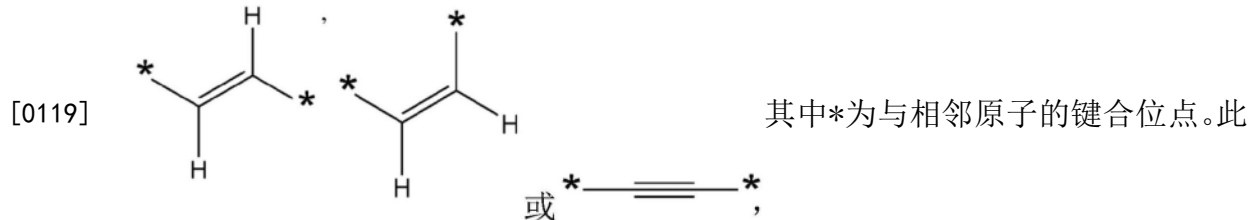
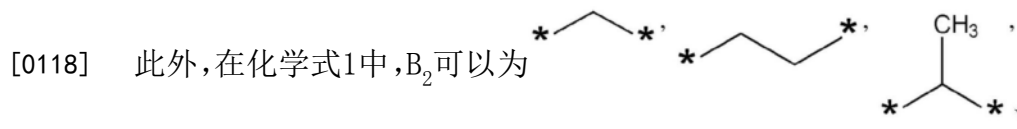
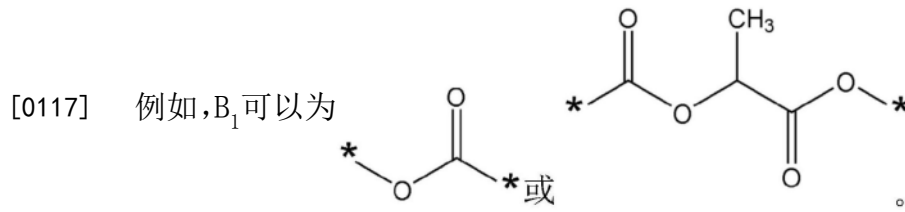
[0114] 在本文中,R₁和R₂可以各自独立地为具有1至4个碳原子的线性或支化的烷基。更具体地,R₁和R₂可以各自独立地为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。由于添加剂可以吸附到超吸收性聚合物颗粒上,因此添加剂的分子结构不是大体积的是有利

的,并因此R₁和R₂二者可以为甲基。

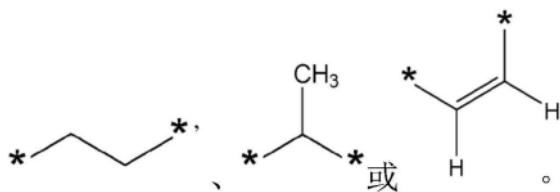
[0115] 此外,化学式1的n可以为1、2或3。更具体地,考虑到部分(B₁-B₂)是用于增强部分C有关的吸附性能以及为了使基于羧酸的添加剂有效地吸附到水凝胶聚合物上而需要的分子长度,n(其意指(B₁-B₂)的数量)优选为1。



其中*为与相邻原子的键合位点。



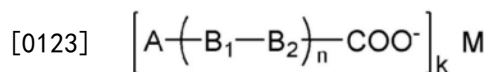
时,为了与部分C一起改善添加剂对于交联聚合物的吸附性能,B₂优选为



[0120] 此外,在化学式1中,部分C为作为亲水性部分的羧基(COOH),并且当基于羧酸的添加剂为盐时,亲水性部分为羧酸根基团(COO⁻)。

[0121] 换言之,基于羧酸的添加剂可以由以下化学式1a表示的化合物:

[0122] [化学式1a]



[0124] 在化学式1a中,

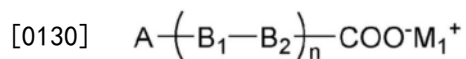
[0125] M为H⁺、碱金属的一价阳离子或碱土金属的二价阳离子,

[0126] 如果M为H⁺或碱金属的一价阳离子,则k为1,如果M为碱土金属的二价阳离子,则k为2,以及

[0127] A、B₁、B₂和n的描述如化学式1中所限定。

[0128] 更具体地,当基于羧酸的添加剂为由化学式1表示的羧酸的碱金属盐时,添加剂可以由以下化学式1'表示:

[0129] [化学式1']



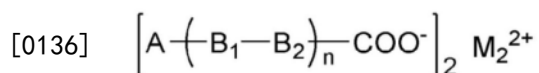
[0131] 在化学式1'中,

[0132] M_1 为碱金属例如钠或钾,以及

[0133] A、 B_1 、 B_2 和n的描述如化学式1中所限定。

[0134] 此外,当基于羧酸的添加剂为由化学式1表示的羧酸的碱土金属盐时,添加剂可以由以下化学式1''表示:

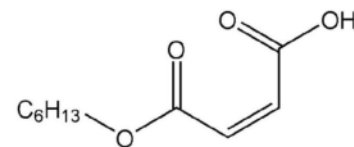
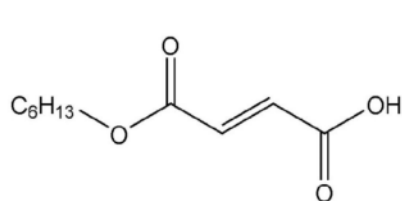
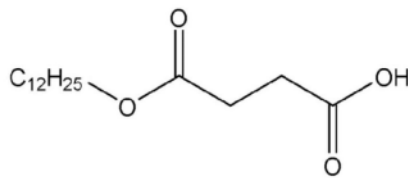
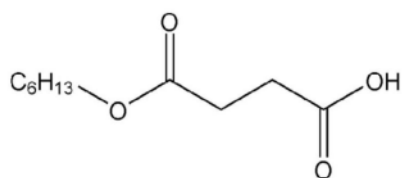
[0135] [化学式1'']



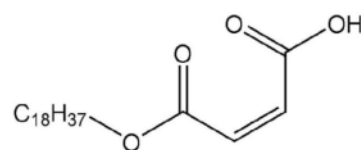
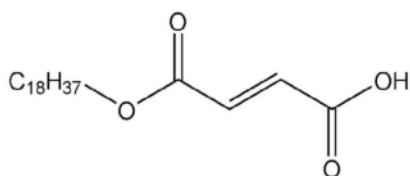
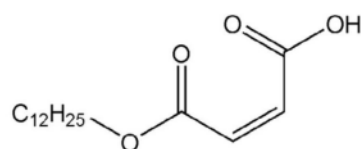
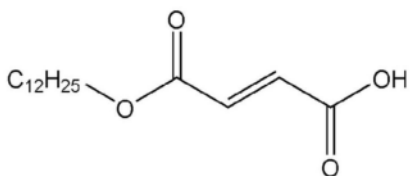
[0137] 在化学式1''中, M_2 为碱土金属例如钙,以及

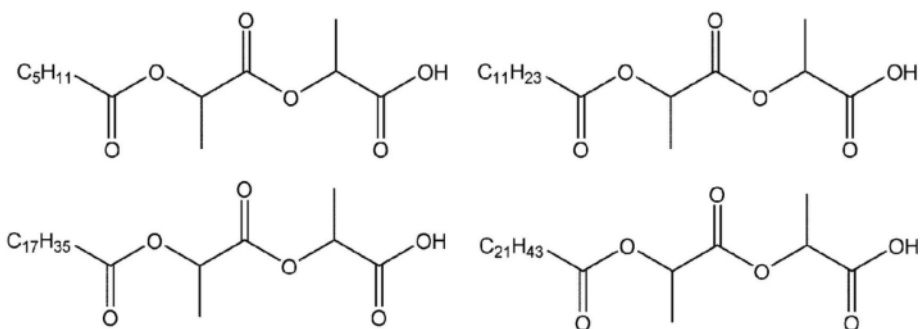
[0138] A、 B_1 、 B_2 和n的描述如化学式1中所限定。

[0139] 例如,基于羧酸的添加剂可以为选自以下的任一种羧酸:

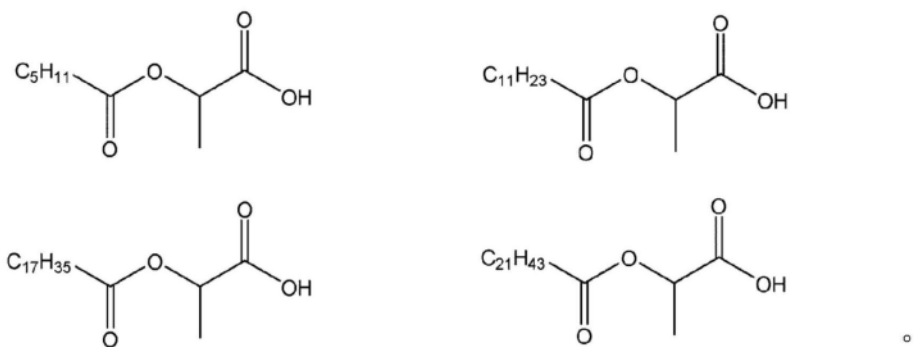


[0140]

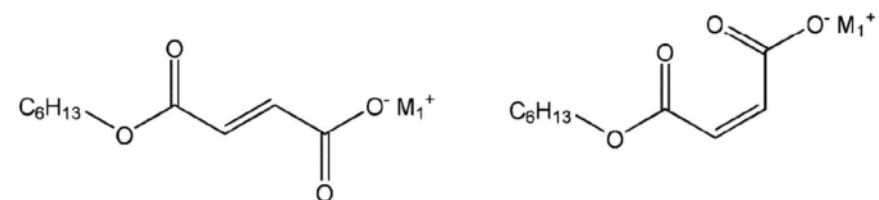
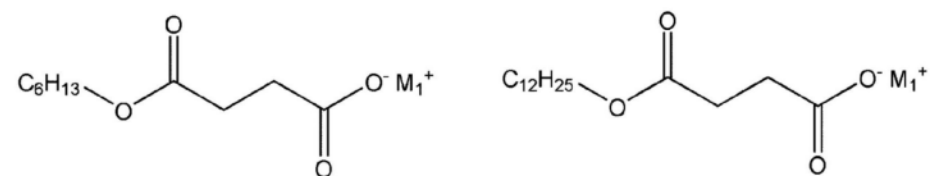




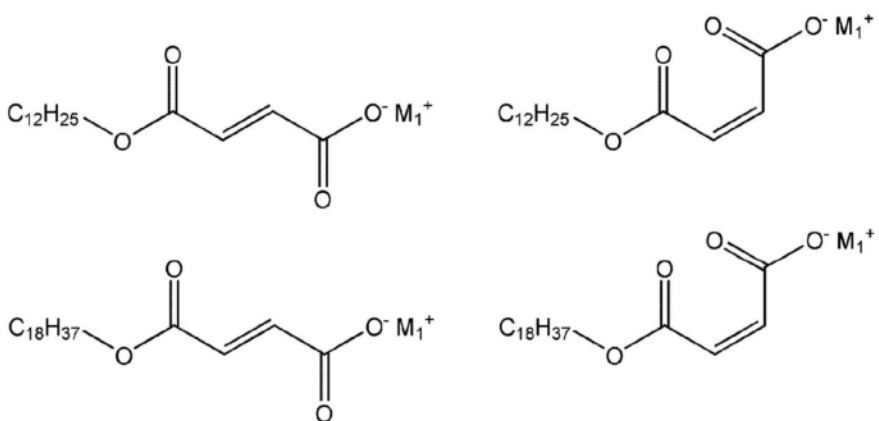
[0141]

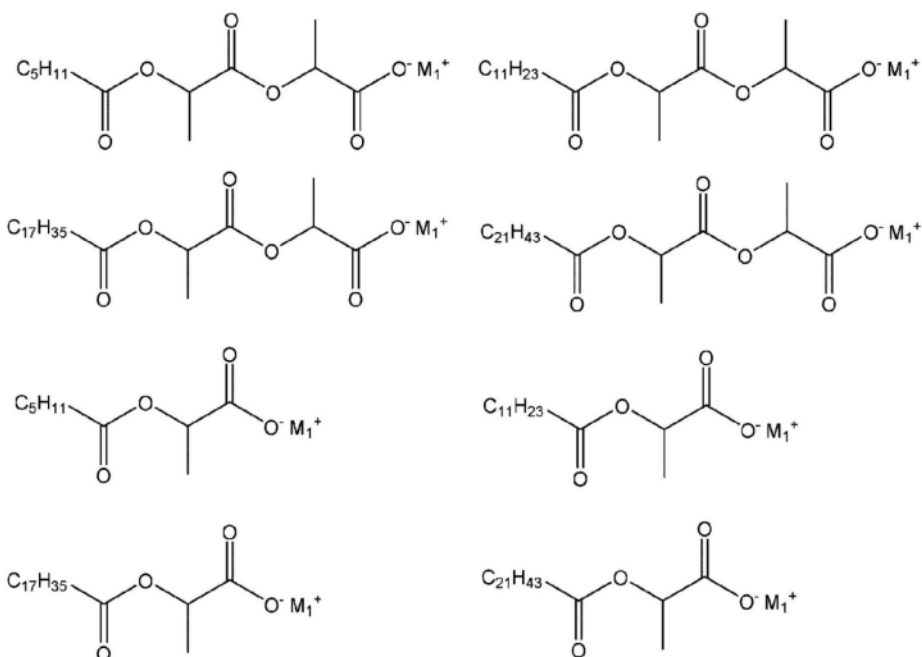


[0142] 或者,基于羧酸的添加剂可以为选自以下的任一种碱金属盐:



[0143]

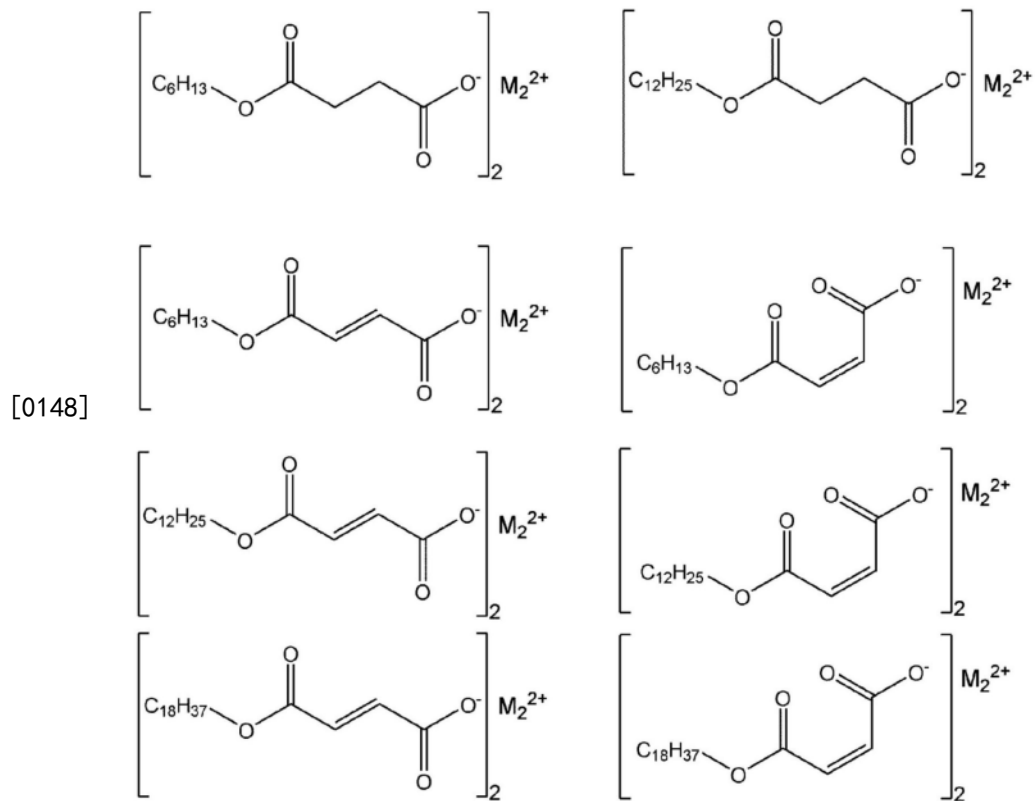


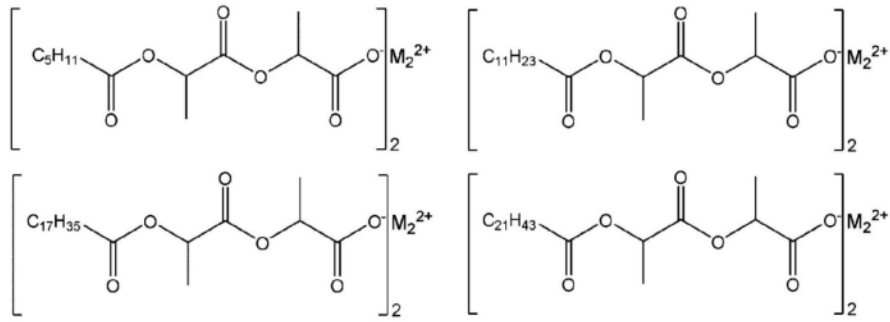


[0145] 在以上中，

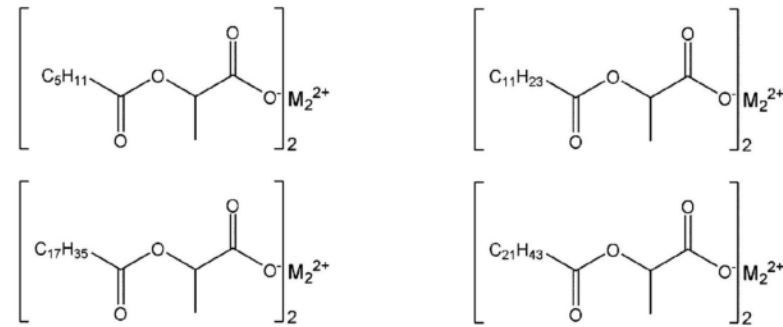
[0146] M_1 各自独立地为碱金属。

[0147] 或者，基于羧酸的添加剂可以为选自以下的任一种碱土金属盐：





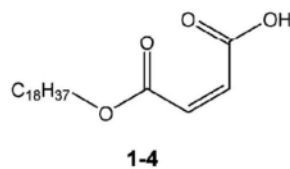
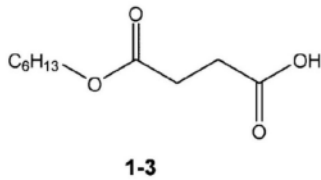
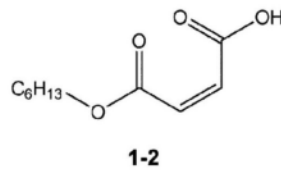
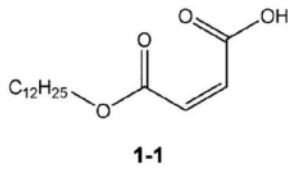
[0149]



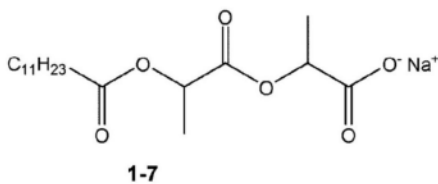
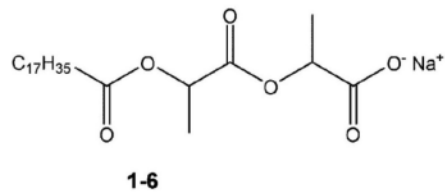
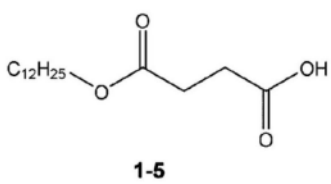
[0150] 在以上中，

[0151] M_2 各自独立地为碱土金属。

[0152] 例如，基于羧酸的添加剂可以为由以下化学式1-1至1-7表示的化合物中的任一者，但不限于此：



[0153]



[0154] 同时，基于100重量份的水凝胶聚合物，基于羧酸的添加剂可以以约0.01重量份至约10重量份的量使用。当使用太少的添加剂时，添加剂可能无法均匀地吸附到水凝胶聚合物的表面上，导致颗粒在粉碎之后再团聚，而当使用太多的添加剂时，最终的超吸收性聚合

物的整体物理特性可能降低。例如,基于100重量份的水凝胶聚合物,基于羧酸的添加剂可以以0.01重量份或更大、0.015重量份或更大、或者0.1重量份或更大,且5重量份或更小、3重量份或更小、2重量份或更小、或者1重量份或更小的量使用。

[0155] 将添加剂与水凝胶聚合物混合的方法没有特别限制,并且可以适当地选择,只要其是能够将添加剂与水凝胶聚合物均匀混合的方法即可。具体地,可以将添加剂干混,溶解在溶剂中然后混合,或者熔化然后混合。

[0156] 例如,添加剂可以以溶解在溶剂中的溶液的形式混合。此时,可以没有限制地使用任何类型的无机溶剂或有机溶剂,但考虑到干燥的容易性和溶剂回收体系的成本,最优选将水用于溶剂。此外,可以使用将溶液形式的添加剂和水凝胶聚合物放入反应槽中进行混合的方法;在将水凝胶聚合物放入混合器中之后喷洒该溶液的方法;将水凝胶聚合物和该溶液连续供应至连续运行的混合器中进行混合的方法;等等。

[0157] 可以通过将水凝胶聚合物与添加剂混合,随后粉碎来制备包含含水超吸收性聚合物颗粒和添加剂的经粉碎的产物。具体地,可以进行粉碎步骤使得经粉碎的含水超吸收性聚合物颗粒具有常规颗粒尺寸。

[0158] 在本文中,用于粉碎的粉碎机没有特别限制。具体地,其可以包括选自以下中的至少一者:立式粉碎机、涡轮切割机、涡轮研磨机、旋转式切碎机(rotary cutter mill)、切碎机(cutter mill)、盘式磨机、碎片破碎机、破碎机、切碎机(chopper)和盘式切割机,但本公开内容不限于此。

[0159] 或者,还可以使用针磨机、锤磨机、螺旋式磨机、辊磨机、盘式磨机、或点动式磨机作为粉碎机,但本公开内容不限于此。

[0160] 其中,粉碎可以通过切碎机,更具体地通过绞肉机进行。此时,绞肉机包括多孔板,以及多孔板可以具有多个具有一定尺寸的细切孔。此外,多孔板中的细切孔的孔尺寸(意指孔的直径)可以为0.2mm至5mm。换言之,可以看出,粉碎通过推动混合有添加剂的水凝胶聚合物使得水凝胶聚合物在通过多孔板的细切孔的同时被粉碎来进行。此时,可以使用挤出机以将水凝胶聚合物推出。例如,可以使用单螺杆挤出机或多螺杆挤出机。

[0161] 此外,粉碎可以在通过两个或更多个多孔板的同时进行。为此,可以使用包括其中两个或更多个多孔板串联连接的切碎模块的绞肉机,或者可以串联连接并使用两个或更多个包括一个多孔板的绞肉机。

[0162] 例如,在使用具有两个或更多个多孔板的绞肉机的情况下,多孔板可以按螺杆-刀-多孔板-刀-多孔板的顺序串联布置,此时,多孔板与刀之间的距离优选为1mm或更小以提高切碎效率。

[0163] 更具体地,可以使用包括设置有第一多孔板和第二多孔板的切碎模块的绞肉机将混合有基于羧酸的添加剂的水凝胶聚合物粉碎。设置在第一多孔板和第二多孔板的每一者中的细切孔的孔尺寸可以彼此相同或不同。此时,为了便于粉碎,优选地,设置在第二多孔板中的细切孔的孔尺寸小于设置在第一多孔板中的细切孔的孔尺寸。例如,设置在第一多孔板中的细切孔的孔尺寸可以为约1mm至约5mm,设置在第二多孔板中的细切孔的孔尺寸可以为约0.2mm至约1mm。

[0164] 当通过使混合有基于羧酸的添加剂的水凝胶聚合物穿过具有多个孔尺寸为1mm至5mm的细切孔的第一多孔板,然后使其穿过具有多个孔尺寸为0.2mm至1.0mm的细切孔的第

二多孔板来进行粉碎时,实现了与干燥之后的产物的颗粒尺寸分布相似的颗粒尺寸分布,使得可以省略粉碎干燥体的过程,从而从根本上防止细粉的产生。

[0165] 在本文中,包含在经粉碎的产物中的“含水超吸收性聚合物颗粒”是含水量为约30重量%或更大的颗粒。由于它们是其中在没有进行干燥过程的情况下将水凝胶聚合物粉碎成颗粒的颗粒,因此与水凝胶聚合物一样,它们的含水量可以为30重量%至70重量%。

[0166] 此外,含水超吸收性聚合物颗粒可以具有常规颗粒的颗粒尺寸,即150 μm 至850 μm 的粒径。具体地,基于总重量,经粉碎的产物可以包含89重量%或更多、90重量%或更多、92重量%或更多、93重量%或更多、94重量%或更多、或者95重量%或更多的粒径为150 μm 至850 μm 的含水超吸收性聚合物颗粒。该粒径可以根据欧洲一次性用品和非织造布协会(EDANA)的EDANA WSP 220.3来测量。或者,考虑到在超吸收性聚合物组合物的制备中在干燥和表面交联过程之后不进行另外的粉碎过程,经粉碎的产物中的粒径为150 μm 至850 μm 的含水超吸收性聚合物颗粒的含量可以被认为是与最终制备的超吸收性聚合物组合物中的粒径为150 μm 至850 μm 的超吸收性聚合物颗粒的含量相同。

[0167] 同时,包含在经粉碎的产物中的添加剂中的至少一些可以存在于含水超吸收性聚合物颗粒的表面上。在本文中,“添加剂中的至少一些存在于含水超吸收性聚合物颗粒的表面上”意指添加剂中的至少一些被吸附在或键合在含水超吸收性聚合物颗粒的表面上。具体地,添加剂可以物理或化学地吸附在超吸收性聚合物的表面上。更具体地,添加剂的亲水性官能团可以通过分子间力例如偶极-偶极相互作用物理吸附在超吸收性聚合物的表面的亲水性部分上。以这种方式,添加剂的亲水性部分物理吸附在超吸收性聚合物颗粒的表面上以包围该表面,而添加剂的疏水性部分未吸附在聚合物颗粒的表面上,因此聚合物颗粒可以以胶束结构的形式涂覆有添加剂。这是因为基于羧酸的添加剂不是在水溶性烯键式不饱和单体的聚合过程期间添加,而是在形成聚合物之后添加。因此,与添加剂在聚合过程期间添加并且存在于聚合物内部的情况相比,含水超吸收性聚合物颗粒之间的再团聚现象可以进一步得到抑制。

[0168] (步骤3)

[0169] 以上步骤用于通过干燥经粉碎的产物来制备包含超吸收性聚合物颗粒和添加剂的超吸收性聚合物组合物。该步骤干燥经粉碎的产物以干燥含水超吸收性聚合物颗粒的水分。具体地,可以进行经粉碎的产物的干燥使得制备的超吸收性聚合物组合物中包含的多个超吸收性聚合物颗粒中的每一者的含水量为约10重量%或更小,具体地,约0.01重量%至约10重量%。

[0170] 经粉碎的产物的干燥可以以移动型方式进行。根据干燥期间材料是否流动,将移动型干燥与固定床式干燥分类。

[0171] 移动型干燥是指在机械搅拌待干燥的材料的同时将其干燥的方法。此时,热空气通过材料的方向可以与材料的循环方向相同或不同。或者,材料可以在干燥器内部循环,并通过使传热流体通过干燥器外部的单独管道进行干燥。

[0172] 另一方面,固定床式干燥是指这样的方法,其中将待干燥的材料固定在空气可以通过的底板例如多孔铁板上,并且使热空气从底部至顶部穿过材料以进行干燥。

[0173] 因此,从防止以上步骤中待干燥的经粉碎的产物中的含水超吸收性聚合物颗粒之间的团聚以及在短时间内完成干燥的角度,优选以移动型干燥方式干燥经粉碎的产物。

[0174] 作为能够通过这样的移动型干燥方式进行干燥的设备,可以使用卧式混合器、回转窑、桨式干燥器、蒸汽管式干燥器或通常使用的移动型干燥器。

[0175] 在本文中,干燥器中的温度可以为约80℃至约250℃。当干燥器中的温度太低时,干燥时间可能变得过长,而当干燥温度太高时,仅聚合物的表面被干燥并且最终的超吸收性聚合物的物理特性可能下降。因此,干燥过程可以优选在约100℃至约240℃的干燥器中的温度下,更优选地在约110℃至约220℃的温度下进行。

[0176] 此外,考虑到过程效率,干燥时间可以为约10分钟至约3小时。例如,干燥可以进行约10分钟至约100分钟、或约10分钟至约60分钟。

[0177] 基于总重量,如上所述制备的超吸收性聚合物组合物可以包含89重量%或更大、90重量%或更大、92重量%或更大、93重量%或更大、94重量%或更大、或者95重量%或更大的粒径为150 μm 至850 μm 的超吸收性聚合物颗粒,即常规颗粒。

[0178] 此外,基于总重量,超吸收性聚合物组合物可以包含少于约10重量%,具体地少于约5重量%,更具体地少于约3重量%的粒径少于150 μm 的细粉。这与当将水凝胶聚合物干燥然后粉碎以制备超吸收性聚合物时具有约10重量%至约20重量%的细粉形成对比。

[0179] 因此,可以不包括在干燥经粉碎的产物之后的另外的粉碎步骤。此外,由于制备的超吸收性聚合物组合物包含少量的细粉,因此可以不包括分级步骤。即,可以制备在无另外的粉碎/分级步骤的情况下可以应用于产物的超吸收性聚合物组合物,但可以根据产物应用的目的和需要另外地进行细粉碎过程或分级过程。

[0180] 表面交联步骤

[0181] 其后,根据需要,还可以包括在表面交联剂的存在下在超吸收性聚合物颗粒的表面的至少一部分上形成表面交联层的步骤。通过以上步骤,可以用表面交联剂使超吸收性聚合物颗粒中包含的交联聚合物进一步交联,使得可以在超吸收性聚合物颗粒的表面的至少一部分上形成表面交联层。

[0182] 作为表面交联剂,可以没有任何特别限制地使用通常用于制备超吸收性聚合物的任何表面交联剂。表面交联剂的实例可以包括:选自乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,5-己二醇、2-甲基-1,3-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、三丙二醇和甘油中的至少一种多元醇;选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸甘油酯中的至少一种基于碳酸酯的化合物;环氧化合物,例如乙二醇二缩水甘油醚;咪唑啉化合物,例如咪唑啉酮;多胺化合物;咪唑啉化合物;单咪唑啉酮、二咪唑啉酮或多咪唑啉酮化合物;环脲化合物;等等。

[0183] 具体地,作为表面交联剂,可以使用前述表面交联剂中的一者或更多者、两者或更多者、或者三者或更多者。例如,可以使用碳酸亚乙酯-碳酸亚丙酯(ECPC)、丙二醇和/或碳酸甘油酯。

[0184] 基于100重量份的超吸收性聚合物颗粒,这种表面交联剂可以以约0.001重量份至约5重量份的量使用。例如,基于100重量份的超吸收性聚合物颗粒,表面交联剂可以以0.005重量份或更大、0.01重量份或更大、或者0.05重量份或更大,且5重量份或更小、4重量份或更小、或者3重量份或更小的量使用。通过将表面交联剂的含量调节在上述范围内,可以制备具有优异的吸收特性的超吸收性聚合物。

[0185] 此外,除了表面交联剂之外,可以通过添加无机材料来进行形成表面交联层的步

骤。即,在表面交联剂和无机材料的存在下,可以进行通过使超吸收性聚合物颗粒的表面进一步交联来形成表面交联层的步骤。

[0186] 作为无机材料,可以使用选自二氧化硅、粘土、氧化铝、二氧化硅-氧化铝复合材料、二氧化钛、氧化锌和硫酸铝中的至少一种无机材料。无机材料可以以粉状形式或以液体形式使用,并且特别地,可以使用氧化铝粉末、二氧化硅-氧化铝粉末、二氧化钛粉末或纳米二氧化硅溶液。此外,基于100重量份的超吸收性聚合物颗粒,无机材料可以以约0.001重量份至约1重量份的量使用。

[0187] 此外,将表面交联剂与超吸收性聚合物组合物混合的方法没有特别限制。例如,可以使用在反应器中添加表面交联剂和超吸收性聚合物组合物进行混合的方法;将表面交联剂喷洒到超吸收性聚合物组合物上的方法;或者在将超吸收性聚合物组合物和表面交联剂连续提供给连续运行的混合器的同时将其混合的方法。

[0188] 当将表面交联剂与超吸收性聚合物组合物混合时,可以进一步将水和甲醇与其混合。当向其中添加水和甲醇时,存在表面交联剂可以均匀地分散在超吸收性聚合物组合物中的优点。此时,为了诱导表面交联剂的均匀分散、防止超吸收性聚合物组合物的团聚现象以及优化表面交联剂的表面渗透深度的目的,可以适当地控制待添加的水和甲醇的量。

[0189] 表面交联过程可以在约80°C至约250°C的温度下进行。更具体地,表面交联过程可以在约100°C至约220°C、或约120°C至约200°C的温度下进行约20分钟至约2小时、或约40分钟至约80分钟。当满足上述表面交联条件时,超吸收性聚合物颗粒的表面被充分交联以提高压力下吸收率。

[0190] 用于表面交联的方式没有特别限制。可以向其提供热介质或直接向其提供热源。此时,可用的热介质可以为加热的流体例如蒸汽、热空气、热油等,但本发明不限于此。此外,考虑到热介质的方式、加热速度和加热的目标温度,可以适当地选择向其提供的热介质的温度。同时,可以使用电加热器或气体加热器作为直接提供的热源,但本发明不限于此。

[0191] 此外,除了超吸收性聚合物颗粒和基于羧酸的添加剂之外,通过以上方法制备的超吸收性聚合物组合物还可以包含在将添加剂与水凝胶聚合物粉碎之后通过在干燥过程中使 B_1 的酯键分解而形成的化合物。

[0192] 具体地,当添加剂为其中 n 为1且 B_1 为 $-OCO-$ 的化合物时,超吸收性聚合物组合物还可以包含具有 $A-OH$ 结构的醇和具有 $HOOC-B_2-C$ 结构的化合物。

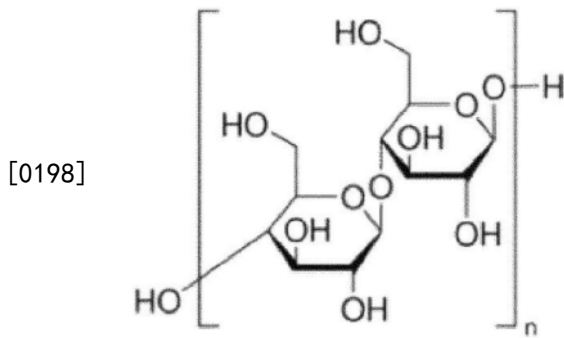
[0193] 此外,当添加剂为其中 n 为1且 B_1 为 $-COO-$ 的化合物时,超吸收性聚合物组合物还可以包含具有 $A-COOH$ 结构的羧酸和具有 $HO-B_2-C$ 结构的化合物。

[0194] 此外,当添加剂为其中 n 为1且 B_1 为 $-COOCH(R_1)COO-$ 的化合物时,超吸收性聚合物组合物还可以包含具有 $A-COOH$ 结构的羧酸和具有 $HOCH(R_1)COO-B_2-C$ 结构的化合物。

[0195] 由于超吸收性聚合物组合物还包含通过使添加剂分子中的酯键分解而形成的化合物,因此添加剂的流动性增加,并且可以进一步防止在粉碎之后再团聚的现象。

[0196] 此外,在以上制备方法中可以不使用在分子中具有包含多个羟基的葡萄糖单元的化合物,例如微晶纤维素。例如,当超吸收性聚合物组合物包含平均粒径为 $1\mu m$ 至 $10\mu m$ 的微晶纤维素(例如可从FMC获得的由以下化学式3表示的AVICEL[®]PH-101)时,可能由于多个羟基而无法抑制最终制备的超吸收性聚合物颗粒之间的团聚,因此可能无法有效地表现上述添加剂的效果。

[0197] [化学式3]



[0199] 同时,通过以上方法制备的超吸收性聚合物组合物在不进行单独的分级过程的情况下具有低的细粉含量,并且与通过常规方法制备的超吸收性聚合物组合物相比,可以具有相似或更高的保水容量(CRC)和压力下吸收率(AUP)(其为一般物理特性)。此外,超吸收性聚合物组合物的特征在于其在具有高堆积密度的同时具有同等水平的表面张力。这是因为包含在基于羧酸的添加剂中的疏水性官能团(部分A)将疏水性赋予经粉碎的超吸收性聚合物颗粒的表面,从而降低颗粒之间的摩擦力并且提高超吸收性聚合物的堆积密度。此外,包含在添加剂中的亲水性官能团(部分C)还与超吸收性聚合物颗粒键合,使得聚合物的表面张力不降低。

[0200] 具体地,基于总重量,超吸收性聚合物组合物可以包含90重量%或更多、92重量%或更多、93重量%或更多、94重量%或更多、或者95重量%或更多的粒径为150 μ m至850 μ m的超吸收性聚合物颗粒,即常规颗粒。

[0201] 此外,基于总重量,超吸收性聚合物组合物可以包含小于约10重量%,具体地小于约5重量%,更具体地小于约3重量%,更具体地小于约1重量%的粒径小于150 μ m的细粉。

[0202] 此外,当根据EDANA方法WSP 241.3测量时,超吸收性聚合物组合物的离心保留容量(CRC)可以为28g/g或更大、30g/g或更大、或者38g/g或更大,且45g/g或更小。

[0203] 此外,当根据EDANA方法WSP 242.3测量时,超吸收性聚合物组合物的0.7psi压力下吸收率(AUP)可以为20g/g或更大、23g/g或更大、或者24g/g或更大,且28g/g或更小、27g/g或更小、或者26g/g或更小。

[0204] 此外,超吸收性聚合物组合物的堆积密度可以为0.5g/ml至0.8g/ml。此时,为了测量堆积密度,将约100g超吸收性聚合物组合物放入漏斗型堆积密度测量装置中,向下流入100ml容器中,并测量容器中包含的超吸收性聚合物的重量。即,堆积密度计算为(超吸收性聚合物组合物的重量)/(容器体积,100ml)。更具体地,超吸收性聚合物组合物的堆积密度可以为0.69g/ml至0.73g/ml、或0.70g/ml至0.72g/ml。

[0205] 此外,超吸收性聚合物组合物的表面张力可以为68mN/m或更大且小于72mN/m。此时,可以在将0.5g超吸收性聚合物添加到40mL 0.9%盐水中,随后以350rpm搅拌3分钟之后,使用表面张力计测量包含溶胀的超吸收性聚合物的盐水的表面张力。

[0206] 在下文中,将参照实施例更详细地描述本发明。然而,这些实施例仅用于说明目的,并且本发明不旨在受这些实施例限制。

[0207] 实施例-超吸收性聚合物组合物的制备

[0208] 实施例1-1

[0209] (步骤1)

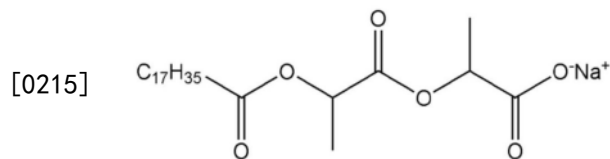
[0210] 将100g (1.388mol) 丙烯酸、0.16g作为内交联剂的聚乙二醇二丙烯酸酯 (Mn=508)、0.008g作为光聚合引发剂的二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化磷、0.12g作为热聚合引发剂的过硫酸钠和123.5g 32%苛性钠溶液在室温下在配备有搅拌器和温度计的3L玻璃容器中混合以制备单体组合物(丙烯酸的中和度:70mol%;固体含量:45重量%)。

[0211] 其后,以500mL/分钟至2000mL/分钟将单体组合物供应到其中宽度为10cm且长度为2m的带以50cm/分钟的速度旋转的传送带上。此外,在供应单体组合物的同时,照射强度为10mW/cm²的紫外线以进行聚合反应60秒,从而获得含水量为55重量%的水凝胶聚合物。

[0212] (步骤2)

[0213] 随后,以在热水中的水溶液的形式向通过以上聚合反应获得的水凝胶聚合物中添加由以下化学式1-6表示的硬脂酰-2-乳酸钠(Almax-6900,由Ishinwells制造),使得含量基于100重量份的水凝胶聚合物为0.019重量份。然后,使用绞肉机将混合物粉碎成粒径为150μm至850μm的颗粒。此时,作为绞肉机,使用包括具有多个孔尺寸为2mm的细切孔的第一多孔板和具有多个孔尺寸为0.5mm的细切孔的第二多孔板的绞肉机。具体地,使混合有硬脂酰-2-乳酸钠的水凝胶聚合物首先通过第一多孔板,然后接下来通过第二多孔板以粉碎至常规颗粒尺寸。在本文中,经粉碎的产物中包含的含水超吸收性聚合物颗粒的含水量为55重量%。

[0214] [化学式1-6]



[0216] (步骤3)

[0217] 其后,将经粉碎的产物引入使用温度为200℃的传热流体的卧式混合器中,然后在以100rpm搅拌的同时以移动型方式干燥30分钟。此时,卧式混合器的内部温度保持为约190℃。在完成干燥之后,获得超吸收性聚合物组合物,并进行分级以测量组合物中常规颗粒和细粉的含量,并且结果示于表1中。

[0218] 实施例1-2

[0219] 以与实施例1-1中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于在步骤2中使用设置有具有多个孔尺寸为1mm的细切孔的第一多孔板和具有多个孔尺寸为1mm的细切孔的第二多孔板的绞肉机。然后,进行分级以测量组合物中常规颗粒和细粉的含量,并且结果示于表2中。

[0220] 实施例1-3

[0221] 以与实施例1-1中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于在步骤2中使用设置有具有多个孔尺寸为1mm的细切孔的多孔板的绞肉机。然后,进行分级以测量组合物中常规颗粒和细粉的含量,并且结果示于表2中。

[0222] 比较例1-1

[0223] (聚合)以与实施例1中相同的方式获得含水量为55重量%的水凝胶聚合物。

[0224] (切碎)随后,将通过聚合反应获得的水凝胶聚合物和与实施例1中相同量的水混合,并使用具有拥有多个孔尺寸为16mm的细切孔的多孔板的绞肉机切碎。

[0225] (干燥) 其后, 将经切碎的水凝胶聚合物以固定床式方式在200℃的烘箱中干燥30分钟。

[0226] (粗粉碎) 使用切碎机(PULVERISETTE 19, 由Fritsch制造) 将经干燥的聚合物粗粉碎至约2mm的颗粒尺寸, 然后分级以测量组合中常规颗粒和细粉的含量, 并且结果示于表1中。

[0227] (细粉碎) 其后, 使用辊磨机(66F Gran-U-Lizer, 由MPE制造) 将经分级的颗粒中大于850 μm 的颗粒粉碎, 然后分级以测量组合中常规颗粒和细粉的含量, 并且结果示于表1中。

[0228] 比较例1-2

[0229] 将以与实施例1中相同的方式获得的含水量为55重量%的水凝胶聚合物和与实施例1中相同量的水混合, 并尝试使用具有孔尺寸为4mm的多孔板的绞肉机进行粉碎。然而, 由于切碎机内部产生的过大压力, 聚合物没有通过多孔板排出, 并且设备停止。

[0230] 比较例1-3

[0231] 以与实施例1-1中相同的方式制备超吸收性聚合物组合, 不同之处在于使用聚乙二醇($M_w=2000$, 由Sigma Aldrich制造) 代替由化学式1-6表示的硬脂酰-2-乳酸钠。然后, 进行分级以测量组合中常规颗粒和细粉的含量, 并且结果示于表2中。

[0232] 测试例1

[0233] 使用#20至100#目对实施例1-1和比较例1-1中制备的超吸收性聚合物组合进行分级, 并且结果作为基于组合物的总重量的各种颗粒尺寸的重量示于表1中。

[0234] [表1]

目	粒径 (μm)	实施例1-1 (重量%)	比较例1-1 (重量%)	
			(粗粉碎之后)	(细粉碎之后)
高于#20	大于850	4.2	54.3	0
#20-30	600-850	21.0	8.5	8.4
#30-50	300-600	65.7	15.2	50.3
#50-100	150-300	8.5	9.9	20.7
低于#100 细粉含量	小于150	0.6	12.1	20.6
常规颗粒 含量	150-850	95.1	33.6	79.4

[0236] [表2]

[0237]

目	粒径 (μm)	实施例1-2 (重量%)	实施例1-3 (重量%)	比较例1-3 (重量%)
高于#20	大于850	2.8	7.4	76.2
#20-30	600-850	28.8	29.6	16.2
#30-50	300-600	57.3	51.4	6.6
#50-100	150-300	8.2	8.7	0.9
低于#100 细粉含量	小于150	2.9	2.9	0.1
常规颗粒 含量	150-850	94.3	89.7	23.7

[0238] 如表1和表2所示,可以看出,与其中未使用添加剂的比较例相比,其中在将水凝胶聚合物粉碎期间添加基于羧酸的添加剂以制备超吸收性聚合物组合物的实施例具有更高的常规颗粒含量并且显著减少了产生的细粉的量。此外,考虑到在超吸收性聚合物组合物的制备中在干燥过程之后不进行另外的粉碎过程,可以认为在实施例中最终测量的常规颗粒的含量与(步骤2)中制备的经粉碎的产物中的常规颗粒的含量相同。因此,确定根据实施例制备超吸收性聚合物组合物可以在无干燥之后的另外的粉碎或分级过程的情况下提供包含具有期望颗粒尺寸的超吸收性聚合物颗粒的组合物,从而提高生产率。

[0239] 实施例2

[0240] (步骤1)

[0241] 将100g (1.388mol) 丙烯酸、0.16g作为内交联剂的聚乙二醇二丙烯酸酯 ($M_n=508$)、0.008g作为光聚合引发剂的二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、0.12g作为热聚合引发剂的过硫酸钠和123.5g 32%苛性钠溶液在室温下在配备有搅拌器和温度计的3L玻璃容器中混合以制备单体组合物(丙烯酸的中和度:70mol%;固体含量:45重量%)。

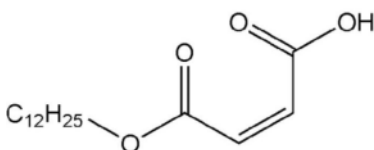
[0242] 其后,以500mL/分钟至2000mL/分钟将单体组合物供应到其中宽度为10cm且长度为2m的带以50cm/分钟的速度旋转的传送带上。此外,在供应单体组合物的同时,照射强度为 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线以进行聚合反应60秒,从而获得含水量为55重量%的水凝胶聚合物。

[0243] (步骤2)

[0244] 随后,以在热水中的水溶液的形式向通过以上聚合反应获得的水凝胶聚合物中添加由以下化学式1-1表示的马来酸单月桂酯,使得含量基于100重量份的水凝胶聚合物为1重量份。然后,使用绞肉机将混合物粉碎成粒径为 $150\mu\text{m}$ 至 $850\mu\text{m}$ 的颗粒。在本文中,由以下化学式1-1表示的马来酸单月桂酯通过将马来酸酐与1-十二烷醇以1:1的摩尔比混合,随后在 60°C 下反应3小时来制备。最终经粉碎的产物中包含的含水超吸收性聚合物颗粒的含水量为55重量%。

[0245] [化学式1-1]

[0246]



[0247] (步骤3)

[0248] 其后,通过使用能够上下改变风向的对流烘箱使185℃的热空气从底部向顶部流动20分钟然后从顶部向底部流动20分钟来干燥经粉碎的产物。

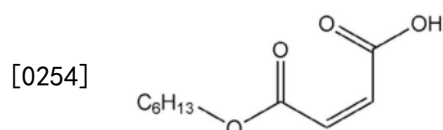
[0249] (表面交联)

[0250] 其后,将包含4.8g水、0.1g丙二醇、0.8g碳酸亚乙酯、0.8g碳酸亚丙酯和0.87g 23%的硫酸铝水溶液的用于表面交联的混合溶液添加到100g经干燥的产物,随后混合2分钟,在185℃下干燥60分钟之后,制备最终的超吸收性聚合物组合物。

[0251] 实施例3

[0252] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式1-2表示的马来酸单己酯代替由以下化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。在本文中,由以下化学式1-2表示的马来酸单己酯通过将马来酸酐与1-己醇以1:1的摩尔比混合,随后在60℃下反应3小时来制备。

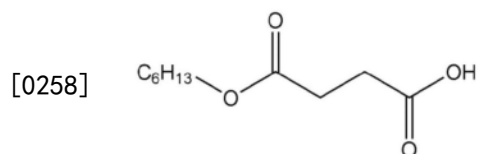
[0253] [化学式1-2]



[0255] 实施例4

[0256] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式1-3表示的琥珀酸单己酯代替由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。在本文中,由以下化学式1-3表示的琥珀酸单己酯通过将琥珀酸酐与1-己醇以1:1的摩尔比混合,随后在60℃下反应3小时来制备。

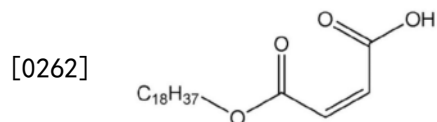
[0257] [化学式1-3]



[0259] 实施例5

[0260] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式1-4表示的马来酸单硬脂酯代替由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。在本文中,由以下化学式1-4表示的马来酸单硬脂酯通过将马来酸酐与硬脂醇以1:1的摩尔比混合,随后在80℃下反应3小时来制备。

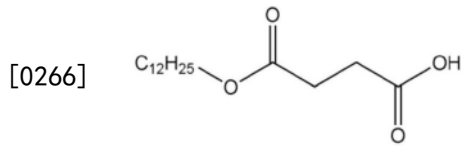
[0261] [化学式1-4]



[0263] 实施例6

[0264] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式1-5表示的琥珀酸单月桂酯代替由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。在本文中,由以下化学式1-5表示的琥珀酸单月桂酯通过将琥珀酸酐与1-十二烷醇以1:1的摩尔比混合,随后在110℃下反应3小时来制备。

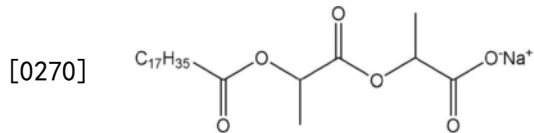
[0265] [化学式1-5]



[0267] 实施例7

[0268] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式1-6表示的硬脂酰-2-乳酸钠(Almax-6900,由IIshinwells制造)代替由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。

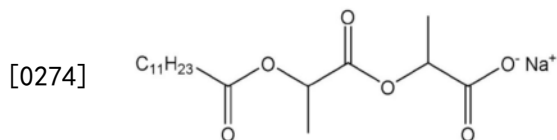
[0269] [化学式1-6]



[0271] 实施例8

[0272] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式1-7表示的月桂酰-2-乳酸钠(由IIshinwells制造)代替由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。

[0273] [化学式1-7]



[0275] 实施例9

[0276] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于基于100重量份的水凝胶聚合物,使用0.1重量份的由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。

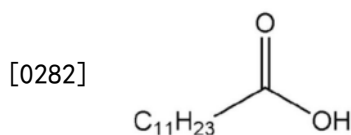
[0277] 比较例3

[0278] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于未使用由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。

[0279] 比较例4

[0280] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式X-1表示的十二烷酸(由Sigma Aldrich制造)代替由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。

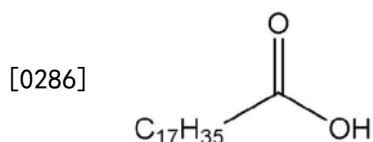
[0281] [化学式X-1]



[0283] 比较例5

[0284] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式X-2表示的硬脂酸(由Sigma Aldrich制造)代替由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。

[0285] [化学式X-2]



[0287] 比较例6

[0288] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式X-3表示的非离子表面活性剂化合物(PLURONIC[®]L35,由BASF制造)代替由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。

[0289] [化学式X-3]

[0290] HO-(EO)₁₁-(PO)₁₆-(EO)₁₁-H

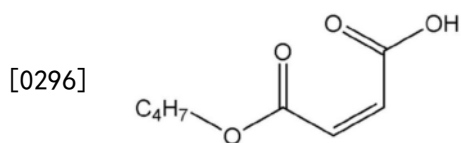
[0291] 在化学式X-3中,

[0292] EO为环氧乙烷,并且PO为环氧丙烷。

[0293] 比较例7

[0294] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式X-4表示的马来酸单丁酯代替由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。在本文中,由以下化学式X-4表示的马来酸单丁酯通过将马来酸酐与1-丁醇以1:1的摩尔比混合,随后在60°C下反应3小时来制备。

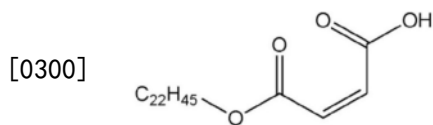
[0295] [化学式X-4]



[0297] 比较例8

[0298] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式X-5表示的马来酸单山萘酯代替由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。在本文中,由以下化学式X-5表示的马来酸单山萘酯通过将马来酸酐与1-二十二烷醇以1:1的摩尔比混合,随后在80°C下反应3小时来制备。

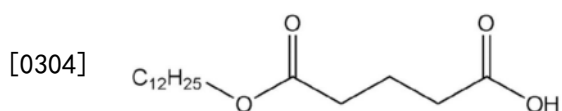
[0299] [化学式X-5]



[0301] 比较例9

[0302] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式X-6表示的戊二酸单月桂酯代替由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。在本文中,由以下化学式X-6表示的戊二酸单月桂酯通过将戊二酸酐与1-十二烷醇以1:1的摩尔比混合,随后在80°C下反应3小时来制备。

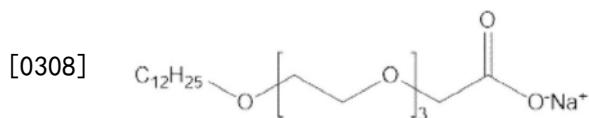
[0303] [化学式X-6]



[0305] 比较例10

[0306] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式X-7表示的聚氧乙烯(3)月桂基醚羧酸钠(LCA-30D,由Sanyo chemical制造)代替由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。

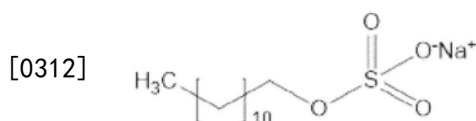
[0307] [化学式X-7]



[0309] 比较例11

[0310] 以与实施例2中相同的方式制备超吸收性聚合物组合物,不同之处在于使用由以下化学式X-8表示的月桂基硫酸钠代替由化学式1-1表示的马来酸单月桂酯。

[0311] [化学式X-8]



[0313] 实验例2

[0314] 对于实施例和比较例中制备的超吸收性聚合物组合物,以以下方式测量颗粒团聚特性、离心保留容量(CRC)、压力下吸收率(AUP)、表面张力、堆积密度和产生的细粉的量,并且结果示于下表4中。此外,实施例3、实施例7、比较例3和比较例6中制备的超吸收性聚合物组合物的团聚评估结果的照片分别示于图3、图4、图5和图6中。

[0315] (1) 颗粒团聚特性的评估

[0316] ①在取出20g在实施例和比较例的一者中制备的水凝胶聚合物之后,使用剪刀将其剪切成6等份,使得包括至少一个为2cm或更大边缘。接着,根据实施例和比较例的一者中使用的类型和含量,以水溶液的形式混合基于羧酸的添加剂或与其对应的比较化合物。

[0317] ②使用均质混合器以7200rpm将混合物粉碎15秒。

[0318] ③根据下表3中的评价标准目视评估经粉碎的产物。

[0319] [表3]

[0320]

评估	标准
X	6个或更多个2cm或更大的颗粒,或者未被粉碎
△	1个至5个2cm或更大的颗粒
○	没有2cm或更大的颗粒,但未被均匀粉碎
◎	没有2cm或更大的颗粒,并且被均匀粉碎

[0321] (2) 离心保留容量(CRC)

[0322] 根据EDANA(欧洲一次性用品和非织造布协会)WSP 241.3方法测量各聚合物组合物的无负荷条件下吸收比率的离心保留容量。

[0323] 具体地,通过经由#30至#50的筛对实施例和比较例中制备的各聚合物组合物进行分级来获得聚合物组合物。在将 W_0 (g,约0.2g)聚合物组合物均匀地放入非织造物包封物中并将其密封之后,将其在室温下浸入盐水(0.9重量%)中。在30分钟之后,将包封物在250G下离心3分钟以排水,并测量包封物的重量 W_2 (g)。此外,在不使用树脂的情况下进行相同的操作之后,测量包封物的重量 W_1 (g)。

[0324] 然后,通过使用获得的重量值根据以下式2计算CRC(g/g)。

[0325] [式2]

$$[0326] \text{CRC(g/g)} = \{[W_2(\text{g}) - W_1(\text{g})]/W_0(\text{g})\} - 1$$

[0327] (3)压力下吸收率(AUP)

[0328] 根据EDANA WSP 242.3方法测量实施例和比较例中制备的超吸收性聚合物组合物的0.7psi压力下吸收率。

[0329] 首先,在压力下吸收率的测量中,使用以上CRC测量中的分级的聚合物。

[0330] 具体地,将400目不锈钢筛网安装在内径为25mm的塑料筒底部中。在室温和50%的湿度下将 $W_0(\text{g}, 0.16\text{g})$ 超吸收性聚合物组合物均匀地分散在筛网上。其后,在组合物上放置可以均匀地提供0.7psi的负荷的活塞。在本文中,活塞的外径略微小于25mm,与筒的内壁没有间隙,并且不妨碍筒的上下运动。此时,测量装置的重量 $W_3(\text{g})$ 。

[0331] 随后,将直径为90mm且厚度为5mm的玻璃过滤器放置在直径为150mm的培养皿中,并且将盐水(0.90重量%氯化钠)倒入该皿中。此时,倒入盐水直到盐水的表面水平面变得与玻璃过滤器的上表面相当。在其上放置一张直径为90mm的滤纸。在将测量装置放置在滤纸上之后,使液体在负荷下被吸收1小时。在1小时之后,升起测量装置,并测量重量 $W_4(\text{g})$ 。

[0332] 然后,通过使用所获得的重量值根据以下式3计算压力下吸收率(g/g)。

[0333] [式3]

$$[0334] \text{AUP(g/f)} = [W_4(\text{g}) - W_3(\text{g})]/W_0(\text{g})$$

[0335] (4)表面张力(S/T)

[0336] 为了测量实施例和比较例中制备的超吸收性聚合物组合物的表面张力,将0.5g的各超吸收性聚合物组合物添加到40mL 0.9%的盐水中,并以350rpm搅拌3分钟。在停止搅拌之后,获得了包含溶胀的超吸收性聚合物的盐水。使用所述盐水作为样品,用表面张力计(产品名称:Force Tensiometer-K100,由KRUSS制造)测量各超吸收性聚合物组合物的表面张力。

[0337] (5)堆积密度(BD)

[0338] 使100g在实施例和比较例的一者中制备的超吸收性聚合物组合物流动通过标准流动性测量装置的孔口,并放置在容积为100ml的容器中。其后,将超吸收性聚合物组合物切割以成为水平的,并且将超吸收性聚合物组合物的体积调节至100ml。然后,测量除容器之外仅超吸收性聚合物组合物的重量。然后将仅超吸收性聚合物组合物的重量除以100ml(其为超吸收性聚合物组合物的体积)以获得对应于每单位体积的超吸收性聚合物组合物的重量的堆积密度。

[0339] (6)产生的细粉的量

[0340] 将在实施例和比较例的一者中制备的超吸收性聚合物组合物中产生的细粉的量计算为在使制备的超吸收性聚合物组合物通过粗粉碎机(2800rpm,0.4mm空隙,1mm较低网孔条件)一次之后的粒径小于150 μm 的聚合物的重量与总重量的比。

[0341] [表4]

[0342]

	添加剂					颗粒团聚特性	SAP特性				
	类型	A	B ₁	B ₂	C		CRC (g/g)	AUP (g/g)	S/T (mN/m)	BD (g/ml)	产生的细粉的量 (%)
实施例 2	1-1	C ₁₂ H ₂₅	-OCO-	-CH=C H-	COO H	○	42.3	24.2	71.2	0.71	4.1
实施例 3	1-2	C ₆ H ₁₃	-OCO-	-CH=C H-	COO H	⊙	42.0	24.8	71.7	0.72	3.6
实施例 4	1-3	C ₆ H ₁₃	-OCO-	-CH ₂ CH ₂ -	COO H	⊙	41.2	24.9	-	-	3.8
实施例 5	1-4	C ₁₈ H ₃₇	-OCO-	-CH=C H-	COO H	○	41.0	24.5	70.1	0.71	4.1
实施例 6	1-5	C ₁₂ H ₂₅	-OCO-	-CH ₂ CH ₂ -	COO H	○	40.1	25.0	-	-	3.6
实施例 7	1-6	C ₁₇ H ₃₅	-COO CH(C H ₃) COO-	-CH(C H ₃)	COO - Na ⁺	○	40.8	24.6	68.9	0.71	4.1
实施例 8	1-7	C ₁₁ H ₂₃	-COO CH(C H ₃) COO-	-CH(C H ₃)	COO - Na ⁺	○	41.2	24.1	-	-	4.5
实施例 9	1-1	C ₁₂ H ₂₅	-OCO-	-CH=C H-	COO H	○	41.3	24.3	70.4	0.72	3.9
比较例 3			-			X	36.7	24.3	71.3	0.68	14.5
比较例 4	X-1	C ₁₁ H ₂₃	-	-	COO H	X	36.2	24.2	69.8	0.67	17.2
比较例 5	X-2	C ₁₇ H ₃₅	-	-	COO H	X	37.1	23.5	-	-	16.8

[0343]

比较例 6	X-3	HO-(EO) ₁₁ -(PO) ₁₆ -(EO) ₁₁ -H				△	37.5	24.0	-	-	11.7
比较例 7	X-4	C ₄ H ₇	-OCO-	-CH=C H-	COO H	X	37.3	24.0	-	-	15.1
比较例 8	X-5	C ₂₂ H ₄₅	-OCO-	-CH=C H-	COO H	X	36.7	24.4	-	-	14.5
比较例 9	X-6	C ₁₂ H ₂₅	-OCO-	-C ₃ H ₆ -	COO H	X	35.8	24.7	68.9	0.68	16.2
比较例 10	X-7	聚氧乙烯(3)月桂基醚羧酸钠				X	37.1	24.0	-	-	14.8
比较例 11	X-8	月桂基硫酸钠				X	37.2	24.2	69.6	0.68	15.0

[0344] 如表4所示,可以看出,与不使用添加剂或使用另外的添加剂的比较例相比,其中在将水凝胶聚合物粉碎期间添加基于羧酸的添加剂以制备超吸收性聚合物组合物的实施例抑制粉碎之后颗粒之间的团聚。因此,可以在无干燥之后的另外的粉碎过程的情况下制备包含具有期望颗粒尺寸的超吸收性聚合物颗粒的组合物,因此减少了产生的细粉的量。

[0345] 此外,可以看出,根据实施例制备的超吸收性聚合物组合物具有高堆积密度而表面张力不降低,同时具有等于或高于根据比较例制备的超吸收性聚合物组合物的保水容量和压力下吸收率。

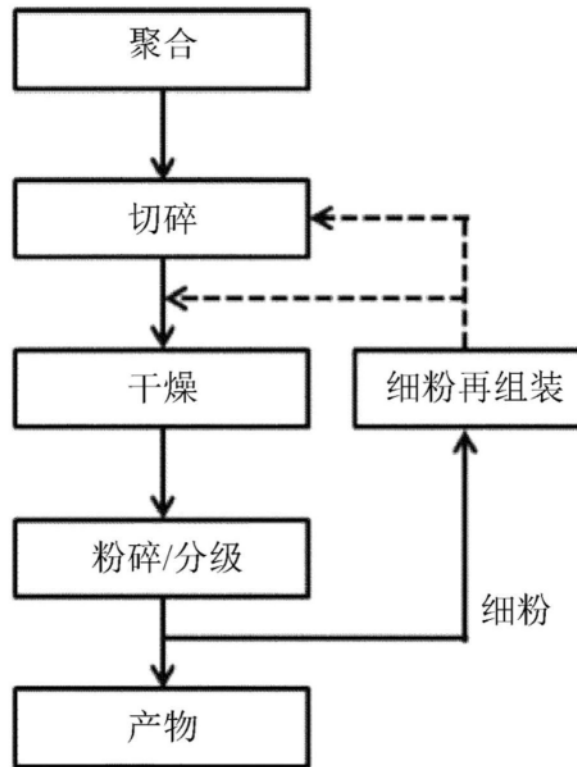


图1

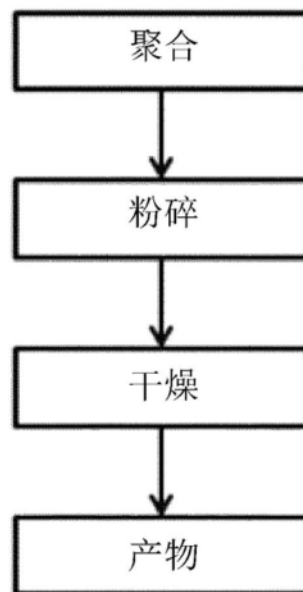


图2

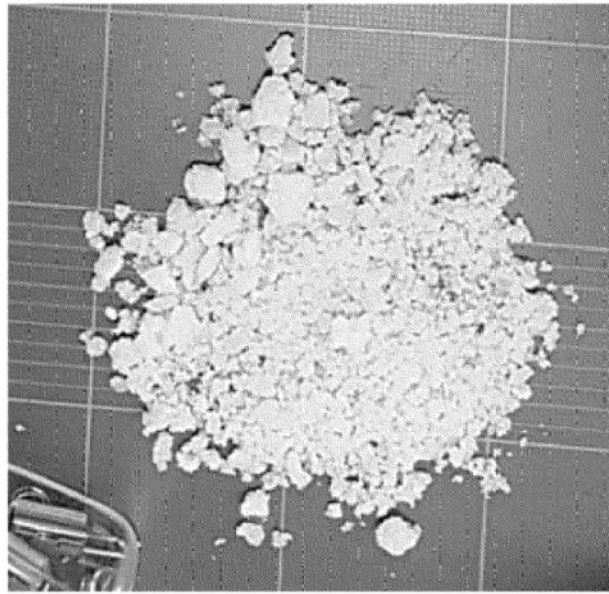


图3

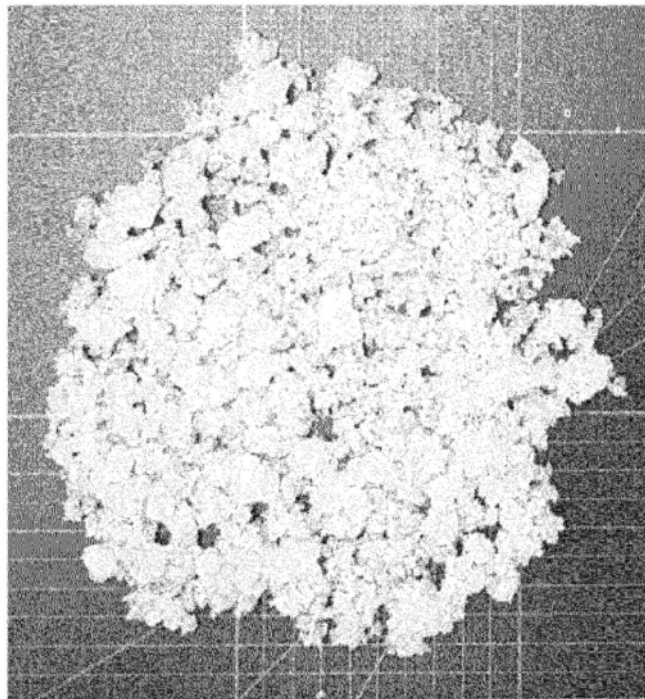


图4

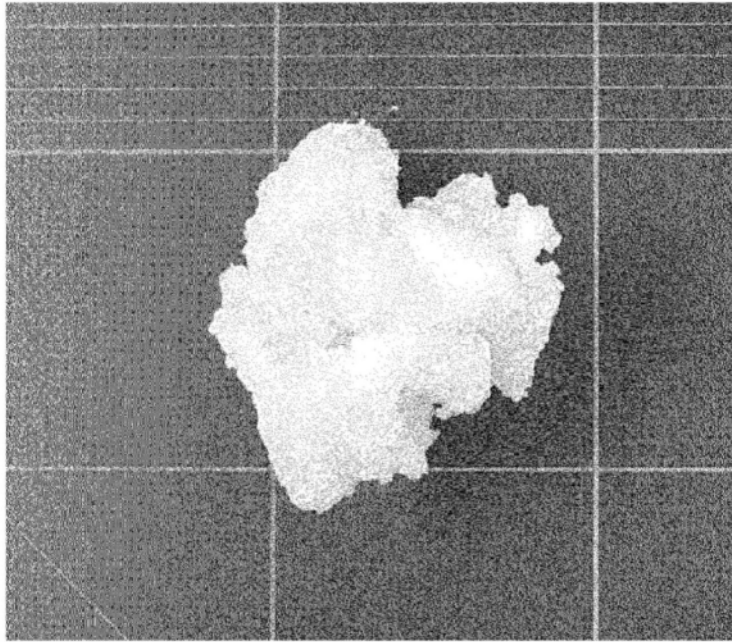


图5

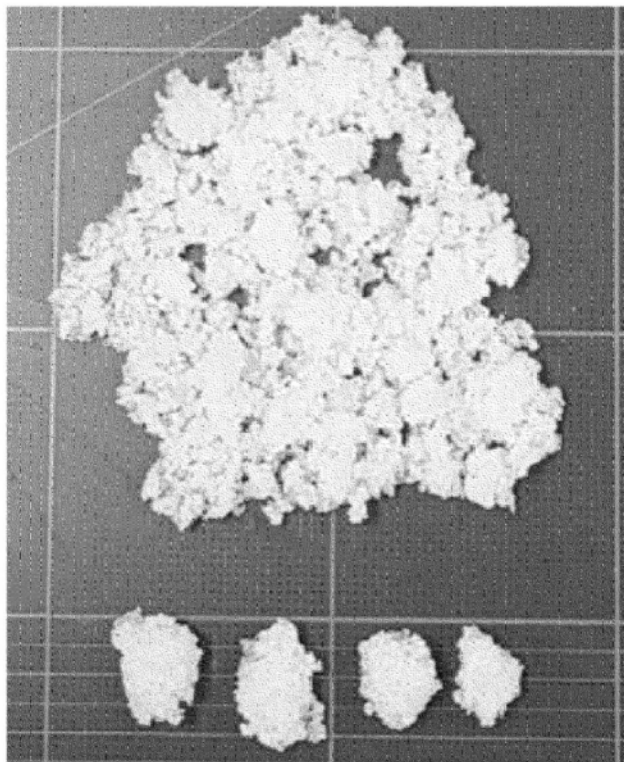


图6