

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

C08F 20/56  
 C08F 20/06 C08F 16/06  
 C08F210/02 C08F251/00  
 C08L 1/02 C08L 3/00  
 B01J 20/26

[21] 申请号 95197168.9

[43]公开日 1998年1月28日

[11] 公开号 CN 1171797A

[22]申请日 95.11.13

[30]优先权

[32]94.11.10[33]IT[31]T094A000890

[86]国际申请 PCT/US95/14677 95.11.13

[87]国际公布 WO96/15163 英 96.5.23

[85]进入国家阶段日期 97.6.28

[71]申请人 普罗克特和甘保尔公司

地址 美国俄亥俄州辛辛那提

[72]发明人 贾恩弗兰科·帕隆博

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 吸收材料

[57]摘要

本发明提供了一种超吸收材料，它包括下列材料的组合：(1) 一种阳离子超吸收剂，其中 20—100%的官能团呈碱的形式；和 (2) 一种阳离子交换剂，其中 50—100%官能团呈酸的形式。这种组合特别有效地在含有电解质的溶液（如月经和尿液）中用作超吸收剂。

# 权 利 要 求 书

1. 一种超吸收材料, 它包括下列材料的组合:

- 5 i) 一种阳离子超吸收剂, 其中 20 - 100 % 的官能团呈碱的形式; 和  
ii) 一种阳离子交换剂, 其中 50 - 100 % 的官能团呈酸的形式。

2. 权利要求 1 所述的超吸收材料, 其中该阳离子超吸收剂具有 50 - 100 %、优选基本上为 100 % 的呈碱的形式的官能团, 且其中该阳离子交换剂具有基本上 100 % 呈酸的形式的官能团。

10 3. 权利要求 1 或 2 所述的超吸收材料, 其中在该阳离子超吸收剂中的官能团为伯、仲或叔胺基或季铵根。

4. 权利要求 3 所述的超吸收材料, 其中该官能团是季铵根。

15 5. 权利要求 1 - 4 中任一项所述的超吸收材料, 其中该官能团连接到作为基础聚合物的聚酰胺、聚乙烯醇、乙烯-马来酸酐共聚物、聚乙烯醚、聚乙烯磺酸、聚丙烯酸、聚乙烯吡咯烷酮或聚乙烯吗啉上或其共聚合物上, 以及淀粉或纤维素基的聚合物上。

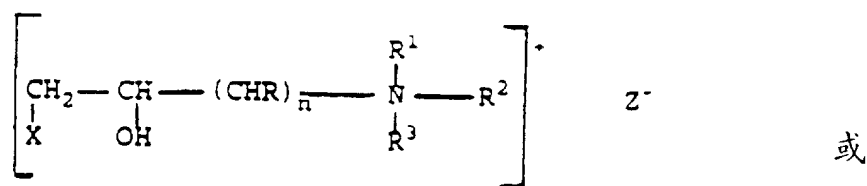
6. 权利要求 5 所述的超吸收材料, 其中该淀粉或纤维素基的聚合物是羟丙基纤维素、羧甲基纤维素或丙烯酸接枝的淀粉。

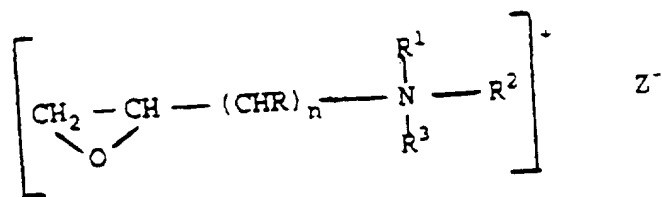
7. 权利要求 5 或 6 所述的超吸收剂, 其中该基础聚合物是交联的聚丙烯酸酯或异丁烯/马来酸酐共聚物。

20 8. 权利要求 7 所述的超吸收材料, 其中该基础聚合物是淀粉聚丙烯酸酯或交联的聚丙烯酸酯。

9. 权利要求 1 - 8 中任一项所述的超吸收剂, 其中该阳离子超吸收剂是如下制备的多糖超吸收剂: 将纤维多糖与过量的季铵化合物反应, 该化合物含有至少一个能与多糖羟基反应的基团并有 0.5 - 1.1 的取代度。

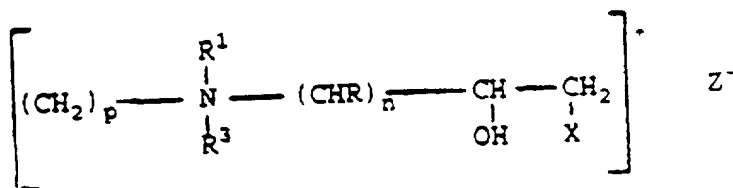
25 10. 权利要求 9 中所述的超吸收材料, 其中该季铵化合物具有通式:





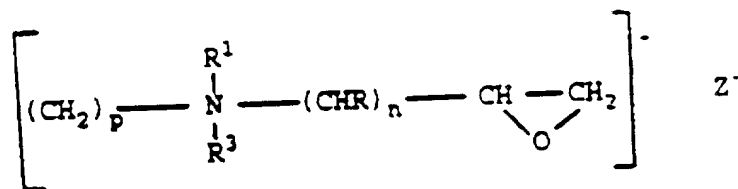
其中  $n$  为 1 - 16 的整数;  $X$  是卤素;  $Z$  是如卤化物离子或羟基的阴离子;

- 5 且  $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$ , 可相同或不同, 每一个是氢、烷基、羟烷基、链烯基或芳基, 且  $R^2$  可另外代表下式残基:



10

或



- 15 其中  $p$  是 2 - 10 的整数,  $n$ 、 $R$ 、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $X$  和  $Z$  定义如上。

11. 权利要求 1 - 10 中任一项所述的超吸收材料, 其中该阳离子超吸收剂是具有超吸收性能的纤维阳离子多糖, 该多糖被季铵根所取代并具有至少为 0.5 的取代度, 且该多糖交联足够程度使得它在水中保持不溶。

- 20 12. 权利要求 1 - 10 中任一项所述的超吸收材料, 其中该阳离子超吸收剂是可水溶胀的、水不溶性的聚合物, 该聚合物含有从二烯丙基季铵盐单体衍生的、由适当的多官能的乙烯基化合物交联的单元, 其特征在于该聚合物已经用自由基催化剂在水相中通过阳离子聚合制备出来。

13. 权利要求 1 - 12 中任一项所述的超吸收材料, 其中该阳离子交换剂是含有呈酸的形式官能团的阳离子树脂。

- 25 14. 权利要求 13 中所述的超吸收材料, 其中该官能团是羧酸或磺酸基。

15. 权利要求 1 - 14 中任一项所述的超吸收材料, 其中阳离子超吸收剂与阳离子交换剂的重量比为 1:20 - 1:1。

16. 权利要求 15 中所述的超吸收材料, 其中阳离子超吸收剂与阳离子交换剂的重量比为 1:3 - 1:1。

- 30 17. 权利要求 1 - 16 中任一项所述的超吸收材料来吸收含有电解质的含水液体的用途。

# 说明书

## 吸收材料

5 本发明涉及一种吸收材料，更具体地，涉及一种通常称作“超吸收剂”的那类材料。

通常称为“超吸收剂”的物质通常是轻度交联的亲水聚合物。这些聚合物的化学性质可有所不同，但它们都具有能吸收和保留等于它们自身重量许多倍的含水流体，甚至在中等压力下也如此。例如，超吸收剂通常可吸收最高可达其自身重量 100 倍或 100 倍以上的蒸馏水。

10 已建议把超吸收剂用于许多不同的工业应用，在这些应用中可利用其吸水性和/或存留性的优点，实例包括农业、建筑业、碱性电池和过滤器的制备。然而超吸收材料的初级应用领域是保健和/或卫生产品的制备，如一次性卫生巾和小孩或成人尿失禁用的一次性尿布。在这些保健和/或卫生产品中，通常把超吸收剂与纤维素纤维结合使用来吸收体液(如月经或尿液)。然而，超吸收剂对体液的吸收能力显著低于对去离子水的吸收能力。通常认为这种作用来自于体液的电解质含量，并把这种作用称为“盐中毒”。

超吸收剂的吸水性和保留水的性能是由于在该聚合物结构中存在可电离的官能团。这些基团通常是羧酸根，当该聚合物在干燥状态时，高含量的羧酸根呈盐的形式，但当与水接触时，产生了离解化作用和溶剂化作用。在其离解状态时，该聚合物链有一系列连到该链上的官能团，这些官能团具有相同的电荷，因此互相排斥。这导致该聚合物结构的膨胀，从而该膨胀允许进一步吸收水分子，虽然这种膨胀受到该聚合物结构中交联引起的限制，在该聚合物中必须充分交联以防止聚合物的溶解。认为：在水中大浓度电解质的存在干扰了这些官能团的离解，并产生了“盐中毒”作用。虽然大多数市售的超吸湿剂是阴离子的，但同样可以制备官能团是如季铵根的阳离子超吸湿剂。这类材料也必须呈盐的形式以用作超吸湿剂，而且其性能也受到盐中毒的影响。

30 已作过许多尝试来抑制盐中毒作用，并提高超吸收剂吸收含电解质液体(如月经和尿液)的性能。因此日本专利申请 OPI No.57 - 45,057 公开了一种吸收剂，该吸收剂是超吸收剂如交联聚丙烯酸酯与粉状或粒状离子交换树脂

的混合物。EP - A - 0210756 涉及一种吸收结构，它包括超吸收剂和阴离子交换剂，任选地还有阳离子交换剂，其中这两种离子交换剂都呈纤维状。将超吸收剂与离子交换剂结合来试图减小盐中毒作用，其作法是：使用离子交换剂，通常将阴离子交换剂和阳离子交换剂结合使用，来减少该液体中盐的含量。该离子交换剂对超吸收剂的性能没有直接影响，也不可能将盐的含量充分减少到对该组合物的总吸收性能有所希望的影响的程度。另外，除昂贵外，该离子吸收剂自身没有吸收作用，因此对该超吸收剂起稀释作用。

本发明的一个目的是提供一种在电解质存在下(如在月经或尿液的情况下)具有改进性能的超吸收剂。

10 本发明提供了一种超吸收材料，它包括下面材料的组合：

- (1)一种阳离子超吸收剂，其中 20 - 100 % 官能团呈碱的形式；和
- (2)一种阳离子交换剂，其中 50 - 100 % 官能团呈酸的形式。

该阳离子超吸收材料优选具有 50 - 100 %，更优选具有基本上为 100 % 呈碱形式的官能团。

15 该阳离子交换剂优选具有基本上为 100 % 的呈酸形式的官能团。

根据本发明，现已意外地发现：将呈碱的形式的阳离子吸收剂和呈酸的形式的阳离子交换剂相结合，用作超吸收剂在含有电解质的溶液(如月经和尿)情况下特别有效。

20 虽然不希望受任何具体的理论束缚，但相信本发明的超吸收材料与含有电解质的溶液接触时具有如下两重效果：

- (1)把阳离子超吸收剂从非吸收形式转化成用作超吸收剂的盐的形式；和
- (2)阳离子超吸收剂向其盐形式的转化对由阳离子交换剂增强的溶液具有去离子作用。

25 阳离子超吸收剂中的官能团通常是强离子交换剂的季铵根。因此，当该阳离子超吸收剂与电解质溶液如食盐溶液接触时，它溶胀且该超吸收剂中的  $\text{OH}^-$  离子部分地被溶液中的  $\text{Cl}^-$  所代替，且该溶液的 pH 变成强碱性。但阳离子交换树脂的存在通过使该平衡反应有利于使该阳离子超吸收剂完全转变为其盐的形式方向移动来阻止该溶液成为强碱性。在这种情况下，溶液中的钠离子被阳离子交换树脂所代替，溶液中氯离子被呈碱的形式的阳离子超吸收剂所代替，因此引起该食盐溶液充分的脱盐，从而提高了该超吸收剂的吸收性。

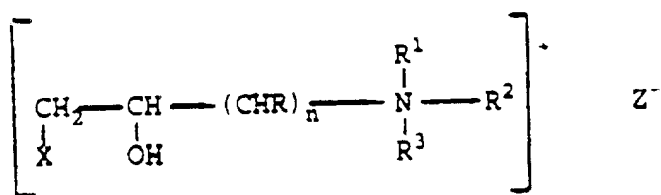
30

这种当与含电解质的溶液接触时从阳离子超吸收剂向其盐形式的转化、以及阳离子交换剂结合钠离子的作用，对该溶液有明显的去盐作用，从而通过减轻盐中毒作用而提高了该超吸收剂的性能。与使用离子交换树脂来使该溶液脱盐并结合已呈盐的形式的超吸收材料(参见上面引用的日本专利申请 OPI No.57 - 45057 和 EP - A - 0210756)相反，该碱的形式的阳离子超吸收剂也对该溶液具有脱盐作用。这就比使用离子交换剂和盐形式的超吸收剂具有大得多的脱盐效果。应注意：溶液中电解质对该溶液中超吸收剂的吸收能力的影响不是线性的，因为随着盐含量的增加其吸收能力不是有规律地下降。因此，在某一浓度范围内，通过使该溶液盐含量产生相当小的降低，可导致吸收能力相当大的增加。

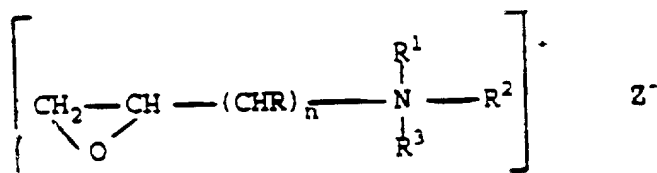
该阳离子超吸收剂可以是任何具有超吸收性能的材料，其中官能团是阳离子。通常这些官能团连接到轻度交联的丙烯酸基础聚合物上。例如，该基础聚合物可以是聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、乙烯-马来酸酐共聚物、聚乙烯醚、聚乙烯磺酸、聚丙烯酸、聚乙烯吡咯烷酮和聚乙烯吗啉。也可以使用这些单体的共聚物。也可以使用基于淀粉和纤维素的聚合物，包括羟丙基纤维素、羧甲基纤维素和丙烯酸接枝的淀粉。具体的基础聚合物包括交联的聚丙烯酸酯、水解的丙烯腈接枝淀粉、淀粉聚丙烯酸酯和异丁烯/马来酸酐共聚物。特别优选的基础聚合物是淀粉聚丙烯酸酯和交联的聚丙烯酸酯。

适当的阳离子官能团的例子包括季铵根或伯、仲或叔胺基，这些基团应呈碱的形式。对于纤维素衍生物，定义具有官能团的衍生物的取代度(DS)为每一个纤维素葡萄糖单元所具有的官能团(通常为季铵根)的数。其 DS 通常为 0.1 - 1.5。以类似方法，可定义合成聚合物的 DS 为每一个单体或共聚单体单元所具有官能团的数。其 DS 通常为 1，如每聚丙烯酸酯单体单元有 1 个季铵根。优选的基础聚合物包括多糖类和基于二甲基二烯丙基氯化铵的聚合物。

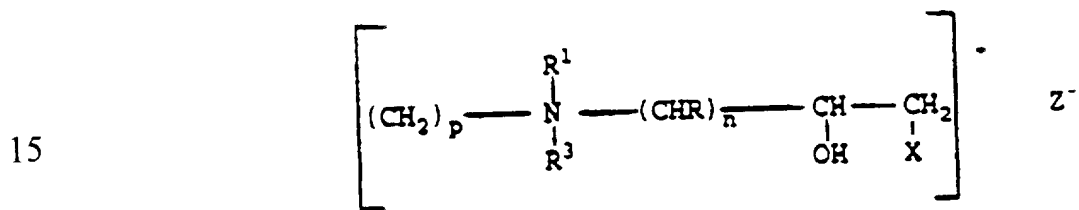
根据一个实施方案，该阳离子超吸收剂可以由下述反应制得的多糖超吸收剂：纤维多糖如纤维素与过量的季铵化合物反应，该季铵化合物含有至少一个能与多糖羟基反应的基团且具有 0.5 - 1.1 的取代度。该季铵化合物具有通式：



5 或

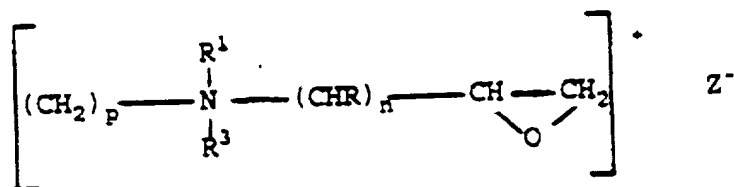


10 其中  $n$  为 1 - 16 的整数;  $X$  是卤素;  $Z$  是如卤化物或羟基的阴离子; 且  $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$ , 可相同或不同, 每一个是氢、烷基、羟烷基、链烯基或芳基, 并且  $R^2$  可另外代表下式残基:



15

或



20

其中  $p$  是 2 - 10 的整数,  $n$ 、 $R$ 、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $X$  和  $Z$  定义如上。在 WO 92/19652 中更详细介绍了这种阳离子多糖超吸收剂。

根据另一个实验方案, 该阳离子超吸收剂可以是基于交联纤维素的超吸收剂, 特别为具有超吸收性的纤维阳离子多糖, 该多糖被季铵根取代并具有至少为 0.5 的取代度, 将该多糖交联到足够程度使得其在水中不溶。在我们同时待审的专利申请.....(内部参考号 DR44)中更详细介绍了这种超吸收剂。

根据再一个实施方案, 该阳离子超吸收剂可以是水可溶胀的、水不溶性的聚合物, 该聚合物含有从二烯丙基季铵盐单体衍生的、由适当的多功能乙烯化合物交联的单元, 其特征在于: 该聚合物已用自由基催化剂在水相中通过自由基聚合制备。在我们同时待审的专利申请.....(内部参考号 DR43)更详细介绍了这种超吸收剂。

30

离子交换是固体和液体间离子的可逆交换，其中离子交换材料的固体结构没有明显的变化。

离子交换出现在各种物质上，如硅酸盐、磷酸盐、氟化物、腐殖土、纤维素、丝绸、蛋白质、氧化铝、树脂、木素、细胞(cells)、玻璃、硫酸钡和氯化银。

然而，把这些物质用于离子交换材料，取决于除液固相间离子交换外的其它性质。自1910年，随着使用天然、后来是合成沸石水软化的引入以来，工业领域一直在使用离子交换。

1935年合成有机离子交换树脂的引入产生于苯酚缩合产物的合成，该产物含有磺酸根或氨基，该产物可用于阳离子或阴离子的可逆交换。

无机离子交换材料包括天然材料(如矿物沸石(如 clinoptilolite)、绿砂和粘土(如蒙脱石))和合成产品(如凝胶沸石、多价金属的含水氧化物和多价金属盐与多钡酸的不溶性盐)。

合成有机产品包括阳离子和阴离子离子交换树脂，两者都有强和弱型两类。

该弱酸阳离子交换树脂主要是基于已用双功能度单体，如 DVBC(二乙烯苯)交联的丙烯酸或甲基丙烯酸。其他的弱酸树脂已用磷酸官能团的酚基制得。

该弱酸树脂对氢离子具有极强的亲合性，因此易用强酸再生。然而，该性质限定了盐可在 pH4 以上产生分解这样一个范围。

具有商业价值的强酸树脂是苯乙烯和 DVB 的磺化的共聚物，已用磺酸、三氧化硫和氯磺酸分别来进行磺化。

这些材料的特征在于它们交换阳离子或分解中性盐的能力并可用于整个 pH 范围。

该阳离子交换剂优选是含有酸的形式官能团的阳离子树脂。合适的官能团包括羧酸根或磺酸根。

在实施本发明中可使用下列阳离子交换树脂：

Amberlite IR 120：这是一种强阳离子交换剂，具有可呈 H<sup>+</sup>型的磺酸官能度。其对干树脂的总交换能力是 4.4 毫克当量/克(meq/g)。

30 Amberlite IRC 76：这是一种弱阳离子交换剂，具有可呈酸的形式羧酸官能度。其对干树脂的总交换能力是 10meq/g。

Dowex 50W YZ: 这是一种强阳离子交换剂, 它以  $H^+$  型得到, 含有磺酸官能度。其对于树脂的总交换能力是  $5\text{meq/g}$ 。

一般来说, 根据分子量和离子交换能力, 阳离子超吸收剂与阳离子交换剂的重量比为  $1:20 - 1:1$ , 优选为  $1:3 - 1:1$ 。

5 本发明的吸收材料特别适宜于用在希望吸收含有电解质的含水液体的应用中。这些液体的例子具体包括月经和尿液, 且该吸收材料可以与纤维吸收剂(如纤维素绒毛)的掺混物用作月经垫和尿布的填充材料。为此目的, 本发明的吸收剂可以粒状或纤维状形式存在。

10 本发明的吸收材料特别表现出对含有电解质的含水液体具有良好吸收性, 如下面实施例所示, 这些实施例是用食盐水溶液( $1\% \text{ NaCl}$ )和合成尿进行测试的。

制备: 基于交联的聚二甲基二烯丙基氯化铵的阳离子超吸收剂, 称为 Fai 7 OH。

#### Fai 7 OH 的制备

15 把  $133\text{g}$  二甲基二烯丙基氯化铵 (DMAC, 购自 fluka) 的  $60\%$  水溶液称重加入  $250\text{ml}$  烧瓶中。

单独把  $0.2\text{g}$  双丙烯酰胺(BAC, 购自 fluka) 称重加入一个  $5\text{ml}$  试管中, 并溶解于  $2\text{ml}$  的蒸馏水中。

把  $0.12\text{g}$  过硫酸铵(自由基引发剂)溶于一个  $5\text{ml}$  试管中的  $2\text{ml}$  蒸馏水中。

20 用真空泵对该单体溶液抽真空。

之后, 在连续搅拌下, 把该交联剂溶液和自由基引发剂加入该单体溶液中, 通过把该烧瓶置于一恒温浴中来把该温度调至  $60^\circ\text{C}$  四个小时。

25 该生成的固体产物用刮刀切割并转移到一个有  $4$  升蒸馏水的  $5$  升烧杯中, 两小时后用无纺薄纸织物滤布过滤该溶胀的凝胶。该凝胶在通风炉中  $60^\circ\text{C}$  下干燥  $12$  小时。收集  $60\text{g}$  干燥的聚合物并称为 Fai 7 Cl。把  $20\text{g}$  Fai 7 Cl 置于一个  $10$  升的烧杯中, 并在连续搅拌下加入  $4$  升蒸馏水溶胀。当该聚合物已溶胀( $2$  小时)时, 加入  $500\text{ml}$   $0.01 \text{ M NaOH}$  溶液, 并在  $30$  分钟后用无纺的薄织物滤布过滤该凝胶。重复这些操作(碱化和过滤), 直到在该洗涤水中没有氯离子(氯离子可由  $\text{AgNO}_3$  反应来检查)为止。此时用蒸馏水洗涤该凝胶, 30 直到该洗涤水中没有碱反应的迹象为止。

之后在通风烘箱中在  $60^\circ\text{C}$  下干燥该凝胶  $12$  小时。收集  $10\text{g}$  干燥的聚合

物并称为 Fai 7 OH。

### 实施例

#### 1. 液体吸收性的比较测试

5 进行试验来表明：使用阳离子超吸收剂和阳离子交换树脂可提高该阳离子超吸收剂的吸收性能，这是由于由该离子交换混合物得到的脱盐作用造成的。

10 把 1 % NaCl 溶液(150ml)与 2.23g 阳离子交换树脂 IR120(H<sup>+</sup>)在一个 250ml 烧杯中连续搅拌下接触 2 小时。该溶液的钠离子应被该树脂中的氢离子所取代。然后用巴斯德移液管吸取该溶液，并在搅拌的同时移入另外一个 250ml 的含有 0.11g Fai 7OH 的烧杯中；当该凝胶不再溶胀时停止加入溶液。这时把凝胶置于一个无纺薄纸“茶袋”型的小信封内，在 60 × g 下离心 10 分钟后，由下式计算其吸收性：

$$A = (W_{湿} - W_{干})/G$$

其中：

15 A = 离心后的吸收性， g/g

$W_{湿}$  = 离心后含有湿 AGM 的信封的重量， g

$W_{干}$  = 含有干 AGM 的信封的重量， g

G = 该测试中用的 AGM 的重量， g

AGM = 吸收性凝胶材料

20 也单独使用 Fai 9 OH<sup>+</sup> 和 Fai 9 Cl<sup>-</sup> 而不使用该阳离子交换树脂重复该试验。

结果如下：

	用量 (g)	吸收性 g/g (茶袋)		吸收性 g/g (离心)	
		H <sub>2</sub> O	1%NaCl	H <sub>2</sub> O	1%NaCl
25 Fai-7 OH <sup>-</sup>	0.11	351	55	300	42
Fai-7 Cl <sup>-</sup>	0.11	340	54	290	43
30 Fai-7 OH <sup>+</sup> + IR 120 (H <sup>+</sup> )	0.11 + 2.23	-	96.7	-	55

上述结果表明：呈碱形式的  $\text{Fai} - 7 \text{OH}$  和盐形式( $\text{Fai} - 7\text{Cl}^-$ )的阳离子超吸收剂，与在去离子水中相比，在 1 %  $\text{NaCl}$  溶液中表现出有限的吸收性。但当与呈酸的形式  $\text{IR120}(\text{H}^+)$  的阳离子交换剂相结合，该材料表现出显著提高的吸收性。

应懂得 1 %  $\text{NaCl}$  代表该超吸收剂一个精确的试验。文献研究表明：尿的盐含量随着一系列因素而变化，但 1 % (重量)表示在实际中可能遇到的最大值。