

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
A61L 15/46
A61L 15/60



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02811649.6

[43] 公开日 2004 年 7 月 21 日

[11] 公开号 CN 1514739A

[22] 申请日 2002.6.26 [21] 申请号 02811649.6
[30] 优先权
[32] 2001.6.29 [33] US [31] 60/302,328
[86] 国际申请 PCT/US2002/020572 2002.6.26
[87] 国际公布 WO2003/002089 英 2003.1.9
[85] 进入国家阶段日期 2003.12.10
[71] 申请人 陶氏环球技术公司
地址 美国密歇根州
[72] 发明人 Y-S·金

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 程伟

权利要求书 3 页 说明书 23 页

[54] 发明名称 具有气味控制性能的高吸水性含羧基聚合物和制备方法

[57] 摘要

本发明涉及包括银络离子的吸水性，水不溶性聚合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种吸水性，水不溶性聚合物，其包括银络离子。

2. 根据权利要求1所述的聚合物，其中所述聚合物的形式为粒子
5 并衍生自一种或多种烯键式不饱和含羧基单体和任选一种或多种可与含羧基单体共聚的共聚单体。

3. 根据权利要求2所述的聚合物，其中所述含羧基的单体选自烯
键式不饱和羧酸、烯键式不饱和羧酸酐、不饱和羧酸盐及其混合物和
10 任选的共聚单体选自丙烯酰胺、乙烯基吡啶烷酮、乙烯基磺酸或其盐、丙烯腈、纤维素单体、改性纤维素单体、聚乙烯醇单体和淀粉水解产物单体。

4. 根据权利要求2所述的聚合物，其中所述银络离子中银阳离子
15 的数量为 1-10,000ppm，以干燥聚合物的重量计。

5. 一种制备吸水性，水不溶性聚合物粒子的方法，所述方法包括：

(I) 聚合包括如下物质的聚合混合物：

- 20 (a) 一种或多种烯键式不饱和含羧基单体，
(b) 一种或多种交联剂，
(c) 任选一种或多种可与所述含羧基单体共聚的共聚单体，和
(d) 聚合介质，以形成交联的水凝胶，

(II) 粉碎所述水凝胶为粒子，和

25 (III) 干燥所述水凝胶，其中在至少一个如下步骤中加入包括银络离子的溶液：

(i) 在聚合开始之前向单体混合物中或在聚合期间向聚合混合物中，或

(ii) 在步骤(II)中的粉碎之前或之后向交联的水凝胶中，或

30 (iii) 在步骤(III)之后向干燥的聚合物粒子中。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中在步骤(III)之后向干燥的聚合物粒子中加入所述包括银络离子的溶液。

7. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中所述银络离子是银氯络离子
5 或银硫代硫酸根络离子或其混合物。

8. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中以干燥聚合物的重量计, 以提供 1-10,000ppm 银阳离子的数量加入银络离子。

10 9. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中将来自步骤(III)的干燥聚合物粒子(IV)在银络离子加入之前或之后, 加热到 170-250°C 的温度 1-60 分钟。

10. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中所述包括银络离子的溶液
15 是水溶液。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述包括银络离子的水溶液另外包括聚醚多元醇。

20 12. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中在所述包括银络离子的溶液加入之前, 同时或之后, 采用硫酸铝的水溶液处理来自步骤(III)的干燥聚合物粒子。

13. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中在所述包括银络离子的溶液加入之前或同时, 将热解法二氧化硅与来自步骤(III)的干燥聚合物粒子混合。
25

14. 根据权利要求 6 所述的方法, 其进一步包括在所述包括银络离子的溶液加入之前, 同时或之后加入选自活性炭、叶绿酸、螯合剂、
30 纯碱、碳酸氢钠、硫酸铜、乙酸铜、硫酸锌、硅酸盐、粘土、环糊精、柠檬酸、脱乙酰壳多糖、离子交换树脂粒子、聚阳离子聚合物、聚(氯化二烯丙基二甲基铵)、沸石或其结合物的添加剂。

15. 由权利要求 5 所述的方法制备的吸水性，水不溶性聚合物。

16. 一种吸收结构，其包括权利要求 1 或 15 所述的吸水性聚合物
5 和至少一种纸、合成纤维、天然纤维、或其结合物的织造或非织造结构。

17. 一种吸收结构，其包括银络离子和至少一种纸、合成纤维、
天然纤维、或其结合物的织造或非织造结构。

10

18. 一种制备吸水性，水不溶性聚合物的方法，所述方法包括：

(I) 聚合包括如下物质的聚合混合物：

(a) 一种或多种烯键式不饱和含羧基单体，

(b) 一种或多种交联剂，

15 (c) 任选一种或多种可与含羧基单体共聚的共聚单体，和

(d) 聚合介质，以形成交联的水凝胶，

(II) 粉碎所述水凝胶为粒子，和

(III) 干燥所述水凝胶，

其中向所述方法中加入 100-1,000ppm 银盐。

20

具有气味控制性能的高吸水性含羧基聚合物和制备方法

本发明涉及具有气味控制性能的高吸水性聚合物。

5

吸水性聚合物，也称为高吸水性聚合物或含水流体吸收聚合物主要用于吸收体液的护理产品，例如，婴儿尿布、成人失禁产品和女性卫生产品。在这样的应用中，将高吸水性聚合物粒子引入包含合成和/或天然纤维的吸收结构或纸基、织造和非织造结构，或纤维的增
10 韧本体，如绒毛垫。用于这样结构的材料可快速吸收含水液体和通过整个吸收结构分布它们。在高吸水性聚合物不存在下，该结构具有有限的吸收能力，和由于需要提供可接受吸收能力的大量材料而体积较大，和并不在压力下保留流体。用于改进这样吸收结构吸收性和流体保留特性的措施是引入浸渗流体的高吸水性聚合物粒子以形成溶胀水
15 凝胶材料。

高吸水性聚合物粒子快速吸收流体和保留这样的流体以防止泄漏和得到甚至润湿时“干燥触感”的吸收结构。这样聚合物例如参见 U.S. 专利 4,610,678。也参见 U.S. 专利 4,654,039 和 Re.32,649，它公开了高吸水性聚合物的制备方法和已知交联剂用于这样聚合物的用途，和同
20 样 U.S. 专利 4,295,987 和 4,303,771。基本方法的变化教导于 GB 专利 2,119,384，它公开了后聚合表面交联方法，其中将先前聚合的吸收聚合物粉末与交联剂，优选多元醇，溶剂和水混合，以涂敷聚合物表面和加热到 90-300°C 的温度以交联表面。U.S. 专利 5,506,324 公开了包括
25 聚合物的高吸水性聚合物粒子，该聚合物包含使用 C₂₋₁₀ 多元烃交联的羧基部分，该多元烃由每多元烃羟基部分 2-8 个环氧乙烷单元乙氧基化，其中在每个环氧乙烷链末端的羟基由 C₂₋₁₀ 不饱和羧酸或其酯酯化。在优选的实施方案中，在干燥和上胶粒子之后，将高吸水性聚合物粒子经受热处理方法。

特别是对于高吸水性聚合物在女性卫生产品和成人失禁产品中的用途，需要具有降低令人不愉快气味的高吸水性聚合物，该气味会在使用中产生，特别是当与细菌感染的尿接触时。在现有技术中采用不同的方法以降低含高吸水性聚合物的用品的恶臭。

- 5 各种气味控制剂在现有技术中是已知的。气味一般可以化学分类为碱性、酸性和中性。气味控制剂可根据不同的机理，例如，吸收、吸附和恶臭引起分子的包含络合、恶臭引起分子的掩蔽和改性、恶臭产生微生物的抑制或这些机理的结合，对抗气味。

10 欧洲专利公开 392 608 公开了一次性吸收聚合物产物，它包括环糊精，特别是 β -环糊精，和活性剂，例如，香料。WO99/64485 也涉及包含环糊精的高吸水性聚合物。然而，环糊精可生物降解，和是微生物的良好营养物。当与微生物，如感染尿中的细菌接触时，增加细菌增殖，导致增加的恶臭。此外，环糊精通常是难以在大商业加工规模上处理的非常细的尘状物质。

- 15 U.S.专利 4,385,632 涉及用于尿的吸收制品，它包含水溶性铜盐，例如乙酸铜，其阻碍细菌生长，防止氨产生和通过络合而结合氨以防止令人不愉快气味的出现。不仅仅由于甚至在相对高浓度下，在重度失禁的情况下，其中存在严重的泌尿道感染，它的低效率，而且由于着色，从美学观点来看，该着色可限制它在卫生制品中的用途，铜离子处理是较不有利的。

20 U.S.专利 6,096,299 公开了包含气味控制材料的吸收制品，该控制材料包括粒度大于 200 μm 的沸石。沸石可任选与高吸水性聚合物和活性炭混合。WO98/20915 涉及包含高吸水性聚合物粉末和沸石粉末的高吸水性组合物，该沸石粉末与具有杀菌性能的金属阳离子，如 Ag、Cu
25 和 Zn 离子交换。沸石材料的缺点是当用于溶胀高吸水性聚合物凝胶时，它们在控制气味中较不有效。假定气味吸收能力，即，沸石的孔，可部分由水分子而不是挥发性气味引起分子填充。此外，沸石材料一般是难以在大商业加工规模上处理的细尘状物质。

30 日本专利公开 05179053 涉及生产具有良好抗菌性能的水吸收树脂的方法，其中树脂包含水不溶性无机磷酸盐化合物，例如，银钠氢锆磷酸盐(由 Milliken Chemicals, USA 以商品名 Antimicrobial ALPHASAN

RC5000 销售)。无机磷酸盐化合物的通式为 $M^1_a A_b M^2_c (PO_4)_d \cdot nH_2O$ 。 M^1 选自 Ag、Cu、Zn、Sn、Hg、Pb、Fe、Co、Ni、Mn、As、Sb、Bi、Ba、Cd 和 Cr。A 选自碱金属离子、碱土金属离子、 NH_4 和 H，优选 M^1 例如是 Ag，A 例如是 Li、Na、 NH_4 或 H， M^2 例如是 Zr、Ti 或 Sn。

- 5 假定如同在重金属离子交换沸石的情况下，释放规定磷酸盐化合物网络结构中捕集的 M^1 离子。然而，这些无机磷酸盐化合物具有相似于上述沸石材料那些的缺点。

- WO00/78281 公开了包括金属银均匀分散粒子的抗菌吸收产品，金属银的粒度为 1-50nm。一种实施方案涉及包括高吸水性聚合物的一次性吸收制品。然而，银纳米粒子的制备复杂。

- 如上所见，大多数现有方法不能够足够降低恶臭，或具有其它缺点。它们通常要求采用恶臭吸附剂，或香料/香味剂的处理。香料/香味剂的使用可掩蔽恶臭，但难以匹配用户的个人气味主体。通常地，感觉到恶臭和香料结合的令人不快性多于单独的恶臭。现有技术中的各种处理涉及复杂和耗时工艺步骤和通常关于高吸水性聚合物的吸收能力和其它性能它们是有利的。因此，非常需要提供具有气味控制性能的高吸水性聚合物，该气味控制性能在它的吸收性性能中不受影响。也需要开发制备高吸收剂的简单方法。

- 20 本发明涉及一种包括银络离子的吸水性，水不溶性聚合物。

本发明的进一步方面是一种吸水性，水不溶性聚合物的制备方法，该方法包括：

(I) 聚合包括如下物质的聚合混合物：

- (a) 一种或多种烯键式不饱和含羧基单体，
25 (b) 一种或多种交联剂，
(c) 任选一种或多种可与含羧基单体共聚的共聚单体，和
(d) 聚合介质，以形成交联的水凝胶，

(II) 粉碎水凝胶为粒子，和(III)干燥水凝胶，其中在至少一个如下步骤中加入包括银络离子的溶液：

- 30 (i) 在聚合开始之前向聚合混合物中或在聚合期间向聚合混合物

中，或(ii)在步骤(II)中的粉碎之前或之后向交联的水凝胶中，或(iii)在步骤(III)之后向干燥的聚合物粒子中。

本发明的另一方面是由本发明方法制备的高吸水性聚合物。本发明也涉及包括本发明高吸水性聚合物和至少一种纸、合成纤维、或天然纤维的织造或非织造结构的吸收结构。

本发明的高吸水性聚合物在防止恶臭中非常有效，当聚合物与生物流体如尿或血液接触时可产生恶臭。已知微生物在恶臭的产生中起重要的作用。例如，能够产生脲酶的细菌菌株将尿的脲分裂成氨和二氧化碳。假定皮肤刺激，和尿的污浊味道，主要是由于氨的产生，该氨的产生是由来自尿中和会阴区域中细菌的脲酶的脲分裂。在包括本发明高吸水性聚合物的用品中显著抑制细菌增殖和氨产生。

原则上，所有的金属离子可通过直接或间接反应外部或内部细菌细胞到一些程度而失活细菌。事实上，各种金属离子长期以来是已知的和用作抗菌剂。现在已经发现相对于尿布生产者可能商业接受的其它抗菌金属离子，如铵、铜、和锌，银络离子显示令人惊奇地改进正性气味控制。

真正地令人惊奇的是昂贵和难以处理载体如沸石和特定不溶性无机磷酸盐的使用不必须与银络离子结合，以提供有效的气味控制。

此外，银络离子比任何溶解性银盐更耐光。它们并不负面地影响颜色和较不可能降级高吸水性聚合物的白度。本发明高吸水性聚合物中的银络离子可以是“游离”络离子或它们可以包括在特定的多孔载体，如沸石中。

本发明结合银络离子与水不溶性，吸水性聚合物。

将银络离子作为水溶液或作为在水和有机溶剂混合物中的溶液应用到方法。有利地，通过反应银盐与络合剂原位制备包括银络离子的溶液。例如，很多种溶解性银盐可以由硫代硫酸盐阴离子络合。

一般可以由酸化、在碱中溶解它们，在有机溶剂中溶解它们、在高温下溶解它们、和/或在溶解过程期间的增强混合而改进各种银盐的溶解性。银盐的溶解性程度不是特别关键的。优选，溶解性银盐的溶解度不小于 10g 每升。

然而，用于本发明银络离子制备的银优选来源是水不溶性银盐，

它们在环境温度下事实上不溶于纯水。优选，水不溶性银盐的 pK_s 数值至多为 50.3。更优选，水不溶性银盐的 pK_s 数值至少为 7.5 但至多 16.1，更优选 pK_s 数值至少为 9 但至多 13。

用于水不溶性银盐的例示络合剂包括氨、氰化物盐、氯化物盐、溴化物盐和硫代硫酸盐。优选的络合剂是碱金属、碱土金属或与铵阳离子的氯化物和硫代硫酸盐，和更优选的络合剂是碱金属、碱土金属或与铵阳离子的硫代硫酸盐。代表性硫代硫酸盐是硫代硫酸锂、硫代硫酸钠、硫代硫酸钾、硫代硫酸钙、硫代硫酸镁、硫代硫酸钡和硫代硫酸铵。最优选的络合剂是硫代硫酸钠和最优选以水溶液的形式使用。

在优选的实施方案中，在包括银络离子的溶液中银阳离子对络合阴离子的比例是 0.001-100。以银阳离子对络合阴离子的摩尔比计，银络离子的水溶液可以是多相的，即，银盐可以由不完全络合而溶解。可以通过使用过量络合阴离子，升高温度或增强混合，而改进银络离子溶液原位制备期间水不溶性银盐的溶解度和溶解速度，以制备银络离子水溶液。

水不溶性银盐的例子包括溴化银、碳酸银、氯化银、铬酸银、二乙基二硫代氨基甲酸银、碘酸银、碘化银、磷酸银、和硫化银。优选的水不溶性银盐是氯化银和溴化银，和最优选的水不溶性银盐是氯化银。可以采用银盐的混合物。

高吸水性聚合物优选包括数量为 1ppm-100,000ppm，更优选 1-10,000ppm，甚至更优选 10-1,000ppm 和最优选 25-1,000ppm 的银络离子中银阳离子，都以聚合物的干燥重量计。优选，采用的银络离子数量至少是 1ppm，更优选至少 10ppm，和最优选至少 25ppm，以干燥聚合物的重量计。采用的银络离子数量有利地至多是 10,000ppm，优选至多 3,000ppm，更优选至多 1,000ppm，和最优选至多 500ppm，以干燥聚合物的重量计。

吸水性，水不溶性聚合物有利地衍生自一种或多种烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和羧酸酐或其盐。另外，聚合物可包括本领域已知用于高吸水性聚合物或用于接枝到高吸水性聚合物上的共聚单体，该共聚单体包括如下共聚单体：丙烯酰胺、丙烯腈、乙烯基吡啶烷酮、乙烯基磺酸或其盐、纤维素单体、改性纤维素单体、聚乙烯醇和淀粉

水解产物。如使用，共聚单体包括直到 25wt% 的单体混合物。

优选的不饱和羧酸和羧酸酐单体包括由如下物质代表的丙烯酸类物：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、
5 α -氯山梨酸、当归酸、肉桂酸、P-氯肉桂酸、 β -苯乙烯类丙烯酸(1-羧基-4-苯基丁二烯-1,3)、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、马来酸、富马酸和马来酸酐。更优选开始单体是丙烯酸、甲基丙烯酸、或其盐，最优选是丙烯酸或其盐。前缀“(甲基)”与类属术语，例如“丙烯酸”或“丙烯酸酯”的在此使用用于扩大术语以包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸
10 酸酯两种。因此，术语“(甲基)丙烯酸单体”包括丙烯酸和甲基丙烯酸。

优选，采用碱中和亲水性聚合物的 25mol% 或更多的羧酸单元，甚至更优选 50% 或更多和最优选 65% 或更多。此中和可以在聚合完成之后进行。在优选的实施方案中，开始单体混合物具有羧酸部分，该羧酸部分在聚合之前中和到所需水平。可以通过将它们与盐形成阳离子
15 接触而中和最终聚合物或开始单体。这样的盐形成阳离子包括碱金属、铵、取代铵和胺基阳离子。优选，采用碱金属氢氧化物，例如，氢氧化钠或氢氧化钾，或碱金属碳酸盐，例如碳酸钠或碳酸钾中和聚合物。

轻度交联本发明的吸水性聚合物以使它们不溶于水。可以单独、作为混合物、或以各种结合物采用乙烯基、非乙烯基、或双模式交联
20 剂。有利地采用本领域通常已知用于高吸水性聚合物的多乙烯基交联剂。含有至少两个可聚合双键的优选化合物包括：二或多乙烯基化合物如二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯、二乙烯基醚、二乙烯基酮和三乙烯基苯；不饱和单或多羧酸与多元醇的二酯或聚酯，如多元醇如乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、双丙甘醇、
25 三丙二醇、四丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、聚氧乙烯二醇和聚氧化丙二醇的二或三(甲基)丙烯酸酯；可以通过反应任何上述多元醇与不饱和酸如马来酸获得的不饱和聚酯；不饱和单或多羧酸与多元醇的二酯或聚酯，该多元醇衍生自 C_2 - C_{10} 多元醇与每个羟基 2-8 个 C_2 - C_4 烯化氧单元的反应，如三羟甲基丙烷六乙氧基三丙烯酸酯；可以通过反应聚
30 环氧化物与(甲基)丙烯酸获得的二或三(甲基)丙烯酸酯；双(甲基)丙烯酰胺如 N,N-亚甲基-双丙烯酰胺；可以通过反应多异氰酸酯如甲苯二异

氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和通过反应这样二异氰酸酯与含活性氢原子的化合物获得的含 NCO 预聚物,与含羟基的单体获得的氨基甲酰基酯,如可通过反应上述二异氰酸酯与(甲基)丙烯酸羟乙酯获得获得的二(甲基)丙烯酸氨基甲酰基酯;多元醇如亚烷基二醇、甘油、聚亚烷基二醇、聚氧化烯多元醇和碳水化合物如聚乙二醇二烯丙基醚、烯丙基化淀粉、和烯丙基化纤维素的二或多(甲基)烯丙基醚;多羧酸的二或多烯丙基酯,如邻苯二甲酸二烯丙酯和己二酸二烯丙酯;和不饱和单或多羧酸与多元醇单(甲基)烯丙基酯的酯,如甲基丙烯酸烯丙酯或聚乙二醇单烯丙基醚的(甲基)丙烯酸酯。

- 10 优选类别的交联剂包括,例如,双(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸与多元醇的二酯或聚酯如二丙烯酸二甘醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、和聚乙二醇二丙烯酸酯;和不饱和单或多羧酸与多元醇的二酯或聚酯,该多元醇衍生自 C_1 - C_{10} 多元醇与每个羟基 2-8 个 C_2 - C_4 烯化氧单元的反应,如乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。
- 15 更优选交联剂相应于通式 1:



其中:

R^1 是含有 1-10 个碳原子的直链或支链多烷氧基,在主链中任选由一个或多个氧原子取代,具有 x 价数;

- 20 R^2 在每种情况下独立地是 2-4 个碳原子的亚烷基;

R^3 在每种情况下独立地是 2-10 个碳原子的直链或支链烯基部分;

n 是 1-20 的数字;和

x 是 2-8 的数字。

- 在最优选的实施方案中,多乙烯基交联剂相应于通式 1,其中 R^1 衍生自三羟甲基丙烷, R^2 是亚乙基- $(CH_2CH_2)-$, R^3 是乙烯基- $(CH=CH_2)$, n 的平均值是 2-6,和 x 是 3。最优选的多乙烯基交联剂是每分子三羟甲基丙烷平均包含 15-16 个乙氧基的,高度乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。相应于通式 1 的交联剂以商标 Craynor 购自 Craynor 和以商标 Sartomer 购自 Sartomer。一般情况下,由通式 1 描述交联剂发现为如下材料的混合物:由该通式描述的材料和来自制备方法的副产物。可以
- 25 采用多乙烯基交联剂的混合物。
- 30

本发明的非乙烯基交联剂是含有至少两个官能团的试剂，该官能团能够与聚合物的羧基反应，和包括材料如甘油、聚乙二醇、乙二醇二缩水甘油醚（ethylene glycol diglycidyl ether）、和二胺。这些试剂的许多例子在 U.S.专利 4,666,983 和 4,734,478 中给出，该专利教导了这样试剂对吸收聚合物粉末表面的应用，随后通过加热以交联表面链和改进吸收能力和吸收速度。另外的例子在 U.S.专利 5,145,906 中给出，它教导了采用这样试剂的后交联。在本发明中，非乙烯基交联剂有利地是在该方法开始时均匀加到聚合混合物中。优选的非乙烯基交联剂包括己二胺、甘油、乙二醇二缩水甘油醚、乙二醇二乙酸酯、聚乙二醇 400、聚乙二醇 600、和聚乙二醇 1000。更优选非乙烯基交联剂的例子包括聚乙二醇 400 和聚乙二醇 600。可以采用非乙烯基交联剂的混合物。

可用于本发明方法的双模式交联剂是含有至少一个可聚合乙烯基和至少一个能够与羧基反应的官能团的试剂。为区分这些交联剂与正常的乙烯基交联剂，我们称它们为“双模式交联剂”，这是由于它们使用两种不同的反应模式以形成交联。双模式交联剂的例子包括甲基丙烯酸羟乙酯、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、和烯丙基缩水甘油醚。这些类型试剂的许多例子在 U.S.专利 4,962,172 和 5,147,956 中给出，该专利教导了由如下方式的吸收膜和纤维制备：(1) 丙烯酸和含羟基单体的线性共聚物制备，(2)将这些共聚物的溶液成形为所需形状，和(3)通过加热聚合物以在侧羟基和羧基之间形成酯交联而固定形状。在本发明中，在方法开始时有利地将双模式交联剂均匀地加入到聚合混合物中。优选的双模式交联剂包括(甲基)丙烯酸羟乙酯、聚乙二醇 400 单甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯。(甲基)丙烯酸羟乙酯是更优选双模式交联剂的例子。可以采用双模式交联剂的混合物。

可以采用交联剂的结合物。存在的所有交联剂总数量足以提供具有良好吸收能力，在负荷下的良好吸收，和低可抽出材料百分比的聚合物。优选交联剂的存在量为按重量 1,000ppm 或更大，以存在的可聚合单体数量计，更优选 2,000ppm 或更大和最优选 4000ppm 或更大。优选，交联剂的存在量为按重量 50,000ppm 或更小，以存在的可聚合单

体数量计,更优选 20,000ppm 或更小和最优选 15,000ppm 或更小。

在采用多乙烯基交联剂与非乙烯基和或双模式交联剂的共混物的那些本发明实施方案中,所有三种类型交联剂对热处理能力的效果在本质上是添加的。即,如果增加一种交联剂的数量,必须降低另一种交联剂的数量以保持相同的总热处理能力。此外,可以改变共混物中交联剂组分的比例以达到不同的聚合物性能和加工特性。特别地多乙烯基交联剂典型地比非乙烯基或双模式交联剂更昂贵。因此,如果交联剂共混物的更大比例由较不昂贵的非乙烯基和或双模式交联剂组成,则会降低聚合物总体成本。然而,非乙烯基和双模式交联剂基本起潜在交联剂的作用。即,直到在热处理步骤之后才基本发展或显现由这些试剂赋予聚合物的交联。就在通过使用这样的潜在交联剂的聚合之后,向水凝胶添加较小的韧性,如果有的话。这是那些方法的重要方面,对于该方法需要“坚韧”凝胶。

如果太少的总交联剂共混物由多乙烯基交联剂组成,聚合的水凝胶可能不具有足够的韧性以容易研磨,加工,和干燥。对此原因多乙烯基交联剂在总交联剂共混物中的比例优选至少足以生产具有足够的韧性以容易研磨,加工,和干燥的水凝胶。在干燥之后但在热处理之前,此韧性与聚合物的离心能力成反比。要达到此韧性水平在共混物中要求的多乙烯基交联剂的具体数量会变化,但足以提供在干燥之后但在热处理之前至少 10g/g 和优选 45g/g 或更小,更优选 40g/g 或更小,和最优选 35g/g 或更小的离心吸收能力。

本领域公知的常规添加剂,如表面活性剂可以引入聚合混合物中。可以在聚合条件下,在含水或非水聚合介质中或在混合含水/非水聚合介质中完成聚合。由采用非水聚合介质的方法完成的聚合可使用不与水混溶的各种惰性疏水性液体,如烃和包括卤代烃的取代烃以及每分子含有 4-20 个碳原子的液体烃,该液体烃包括芳族和脂族烃,以及任何上述介质的混合物。

在一个实施方案中,在含水介质中,在自由基或氧化还原(氧化还原)催化剂体系和任选的含氯或溴氧化剂存在下,在使得制备交联的亲水性聚合物的条件下,通过接触单体和本发明的交联剂制备聚合物粒子。在此使用的术语“含水介质”表示水,或在与水混溶溶剂的掺混

物中的水。这样的水混溶溶剂包括低级醇和亚烷基二醇。优选含水介质是水。

优选在合适的聚合介质，例如含水介质中，在 15wt%或更大，更优选 25wt%或更大，和最优选 29wt%或更大的浓度下溶解、分散或悬浮单体和交联剂。优选在含水介质中溶解、分散或悬浮单体和交联剂。

用于制备高吸水性聚合物的含水介质的另一种组分包括自由基引发剂，该引发剂可以是任何常规水溶性聚合引发剂，包括例如，过氧化物如钠、钾和铵的过氧焦硫酸盐；、过氧化辛酰；过氧化苯甲酰；过氧化氢；氢过氧化枯烯；二过邻苯二甲酸叔丁酯（tertiary butyl diperphthalate）；过苯甲酸叔丁酯（tertiary butyl perbenzoate）；过乙酸钠和过碳酸钠。也可以采用常规氧化还原引发剂体系，通过结合上述过氧化物与还原剂，例如亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠、L-或异抗坏血酸或其盐或亚铁盐形成该引发剂体系。引发剂可包括高达 5mol%，以存在的可聚合单体总摩尔数计。更优选引发剂包括 0.001-0.5mol%，以含水介质中可聚合单体的总摩尔数计。可以采用引发剂的混合物。

在本发明的一个实施方案中，将至少一种含氯或溴氧化剂加入到单体混合物中或加入到潮湿水凝胶中，以降低最终聚合物中残余单体的数量。它优选加入到单体混合物中。优选的氧化剂是溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐。优选加入氯酸盐或溴酸盐。溴酸盐或氯酸盐的抗衡离子可以是并不显著干扰聚合物制备或它们性能的任何抗衡离子。优选，抗衡离子是碱土金属或碱金属离子。更优选的抗衡离子是碱金属，甚至更优选是钾和钠。优选是含氯氧化剂。氧化剂以足够数量存在使得在热处理之后，降低残余单体水平和达到离心吸收能力和负荷下吸收(AUL)的所需平衡。

含氯或溴氧化剂以足够的数量存在使得在热处理之后，达到聚合物性能的所需平衡。如果使用太多的氧化剂，聚合物的最终性能劣化。如果加入不足够的数量，上述性能改进并不发生和吸收能力较低。优选，加入按重量 10ppm 或更大的含氯或溴氧化剂，以单体(a)，(b)和(c)的总重量计，更优选 50ppm 或更大和甚至更优选 100ppm 或更大和最优选 200ppm 或更大。所需地，以单体计，加入的含氯或溴氧化剂数量按重量为 2000ppm 或更小，更所需地 1000ppm 或更小，优选 800ppm

或更小和最优选 500ppm 或更小。

本发明的方法可以采用间歇方式进行，其中所有的反应材料接触和反应进行，或它可以在反应期间采用一种或多种组分的连续加入而进行。将聚合介质中的聚合混合物经受足以生产吸水性聚合物的聚合条件。优选，在惰性气体气氛下，例如，在氮气或氩气下进行反应。
5 可以在任何在其下聚合发生的温度，优选 0℃或更大，更优选 25℃或更大和最优选 50℃或更大下进行反应。反应进行足以导致单体向交联亲水性聚合物所需转化率的时间。优选，转化率是 85%或更大，更优选 95%或更大和最优选 98%或更大。有利地，反应的引发在至少 0℃
10 的温度下发生。

也可以采用循环“细粒”向聚合混合物中的加入，制备本发明的聚合物。参见 U.S.专利 5,342,899。加入到聚合混合物中细粒的数量优选小于 12wt%，以聚合混合物中单体的数量计，更优选小于 10wt%，和最优选小于 8wt%。

也可以使用多相聚合加工技术，如反乳液聚合或反悬浮聚合程序，进行聚合方法。在反乳液聚合或反悬浮聚合程序中，在水不混溶性，惰性有机溶剂如环己烷的基体中，以微小液滴的形式悬浮上述的含水反应混合物。聚合在水相中进行，和有机溶剂中此水相的悬浮液或乳液允许聚合放热的更好控制，和进一步提供以受控方式向有机相中加入一种或多种含水反应混合物组分的灵活性。
15
20

反悬浮聚合程序更详细地描述于 Obayashi 等人的 U.S.专利 4,340,706、Flesher 等人的 U.S.专利 4,506,052、和 Stanley 等人的 U.S.专利 5,744,564。当采用反悬浮聚合或反乳液聚合技术时，另外的成分如表面活性剂，乳化剂和聚合稳定剂可以加入到总聚合混合物中。当
25 采用任何利用有机溶剂的方法时，重要的是处理从这样方法回收的水凝胶形成聚合物材料以基本除去所有的过量有机溶剂。优选，水凝胶形成聚合物包含不大于 0.5wt%的残余有机溶剂。

在聚合期间，本发明的聚合物一般吸收所有的含水反应介质以形成水凝胶。从反应器以含水水凝胶的形式回收聚合物。在此使用的术语“水凝胶”表示水溶胀的高吸水性聚合物或聚合物粒子。在优选的
30 实施方案中，出自反应器的水凝胶包括 15-50wt%聚合物，剩余部分包

括水。在更优选的实施方案中，水凝胶包括 25-45wt% 聚合物。优选在反应器中的聚合反应过程期间，由搅拌器将水凝胶加工成粒状形式以促进水凝胶从反应器的脱除。水凝胶的优选粒度范围为 0.001-25cm，更优选 0.05-10cm。在多相聚合中，可以从反应介质，通过共沸蒸馏和
5 /或过滤随后干燥，回收高吸水性聚合物水凝胶粒子。如果由过滤回收，则必须使用一些除去水凝胶中存在的溶剂的措施。这样的措施是本领域通常已知的。

本发明的聚合物的形式可以为粒子或其它形式，如纤维。

在从反应器的脱除之后，例如，通过粒度降低的常规机械措施，
10 如研磨、切碎、切割或挤出将水凝胶聚合物进行粉碎。在粒度降低之后的凝胶粒子尺寸应当使得可发生粒子的均匀干燥。水凝胶的优选粒度为 0.5-3mm。此粒度降低可以由得到所需结果的本领域已知的任何措施进行。优选，通过挤出水凝胶进行粒度降低。

在另一个实施方案中，将包括银络离子的溶液在粉碎之前或之后
15 加入到交联的潮湿水凝胶中和优选将它喷淋到凝胶上。然后银络离子基本均匀地通过整个高吸水性聚合物粒子分布而不是在表面上浓缩。

将粉碎的水凝胶聚合物粒子经受干燥条件以除去保留的聚合介质和包括任选溶剂的任何分散液体和基本所有的水。所需地，在干燥以除去聚合介质和包括任选溶剂的任何分散液体和基本所有的水之后的
20 聚合物水分含量为 0-20wt%，优选 5-10wt%。

干燥发生的温度是足够高的温度使得在合理的时间内除去聚合介质和包括水的液体和任选的溶剂，然而不是太高以致引起聚合物粒子的降解，如通过聚合物中交联键的破裂。优选，干燥温度是 180℃ 或更低。所需地，在干燥期间的温度是 100℃ 或以上，优选 120℃ 或以上和
25 更优选 150℃ 或以上。干燥时间应当足以除去基本上所有的水和任选的溶剂。优选，用于干燥的最少时间是 10 分钟或更多，优选是 15 分钟或更多。优选，干燥时间是 60 分钟或更少，更优选是 25 分钟或更少。在优选的实施方案中，在除去如下物质的条件下进行干燥：从吸收聚合物粒子挥发的水，和任性的溶剂。这可以通过使用真空技术或通过
30 将惰性气体或空气在聚合物粒子层上或通过聚合物粒子层而达到。在优选的实施方案中，干燥在干燥器中发生，其中将加热的空气在聚合

物粒子层上或通过聚合物粒子层。优选的干燥器是流化床或带式干燥器。或者可以使用转鼓干燥器。或者可以由共沸蒸馏除去水。这样的技术在本领域是公知的。

在干燥期间，高吸水性聚合物粒子可形成附聚物和可然后进行粉碎，如，通过破裂附聚物的机械措施。在优选的实施方案中，将高吸水性聚合物粒子经受机械粒子降低措施。这样的措施包括切碎，切割和/或研磨。目的是降低聚合物粒子的粒度到最终用途中可接受的粒度。在优选的实施方案中，将聚合物粒子切碎和然后研磨。最终的粒度优选为 2mm 或更小，更优选 0.8mm 或更小。优选粒子的尺寸为 0.01mm 或更大，更优选 0.05mm 或更大。例如，使用多价阳离子如铝离子和/或使用一种上述交联剂，通过涂敷和随后在高温下加热，本发明的干燥高吸水性聚合物粒子可以用作进一步表面交联处理的基础聚合物。

在本发明的一个实施方案中，在干燥和任选的粒度降低之后，将聚合物粒子经受热处理步骤。聚合物的热处理提供高吸水性聚合物负荷下吸收(AUL)，特别是在更高压力下 AUL 的有益增加。用于热处理

15 的合适装置包括，但不限于，旋转盘式干燥器、流化床干燥器、红外干燥器、搅拌槽干燥器、浆式干燥器、涡漩干燥器、和盘式干燥器。对于使用的特定设备的传热性能，本领域技术人员会适当地变化热处理的时间和温度。

20 选择热处理步骤的时间周期和温度使得如所需地改进聚合物的吸收性能。所需地在 170℃或以上，更所需地 180℃或以上，优选在 200℃或以上和最优选在 220℃或以上的温度下热处理聚合物。在 170℃以下，看不到吸收性能的改进。温度应当不太高以致引起聚合物降解。优选，温度是 250℃或以下和更优选 235℃或以下。将聚合物加热到所需的热处理温度和优选保持在这样的温度下 1 分钟或更多，和更优选 5 分钟

25 或更多和最优选 10 分钟或更多。在 1 分钟以下一般看不到性能的改进。如果加热时间太少，变得不经济和存在可能损害聚合物的危险。优选将聚合物粒子保持在所需温度下 60 分钟或更少，优选 40 分钟或更少。在 60 分钟以上，没有注意到性能的显著改进。可以通过加热步骤的温

30 度和时间的调节，调节和设计聚合物粒子的性能。

在热处理之后，由于静电作用聚合物粒子可能难以处理。可能需

要再润湿粒子以降低或消除静电的影响。干燥聚合物增湿的方法是本领域公知的。在优选的方式中，干燥粒子与水汽接触。将干燥粒子与足够数量的水接触以降低或消除静电的影响，但不是太多以致引起粒子附聚。优选，采用 0.3wt%或更多水和更优选 5wt%或更多水润湿干燥粒子。优选，采用 10wt%或更少水和更优选 6wt%或更少水润湿干燥粒子。任选可以将附聚防止或再水化添加剂加入到交联的亲水性聚合物中。这样的添加剂是本领域公知的和包括表面活性剂和惰性无机粒子如二氧化硅，参见例如，U.S.专利 4,286,082 和 4,734,478，和 DE2706135。也可以使用在 EP0 979 250 中教导的某些盐溶液完成再保湿。

根据本发明具有气味控制性能的高吸水性聚合物的制备方法，优选在溶液中将银络离子加入到方法中。有利地以在最终聚合物中提供 1-100,000ppm 银的数量加入银络离子。溶液中银络离子的浓度不是关键的。水中银络离子的所需浓度为 0.01-20wt%。包括银络离子的溶液数量优选为 0.1-10wt%，更优选 1-6wt%，以干燥聚合物计。

可以(i) 在聚合期间或在聚合开始之前，或(ii)在粉碎之前或之后向交联的水凝胶中，或(iii)如果进行热处理，在热处理之前或之后向干燥的聚合物粒子中，向聚合混合物中加入银络离子。也在本发明范围内的是在制备方法的各个阶段几次加入银络离子。优选向任选热处理的干燥聚合物粒子中加入包括银络离子的溶液。由于它们进入内部粒子区域的迁移受到限制，银络离子然后分布在和吸附到聚合物粒子表面上。可以应用另外的混合措施，如搅拌和搅动以改进银络离子在聚合物粒子表面上的分布。当与液体，如细菌感染的尿接触时，位于聚合物粒子表面上的银络离子可以释放，和这是气味控制剂的经济用途。

如果将包括银络离子的水溶液加入到干燥和任选热处理的聚合物中，该溶液可另外包含粉尘控制剂，例如在 U.S.专利 6,323,252 和 5,994,440 中描述的丙氧基化多元醇。丙氧基化多元醇特别适于结合最终高吸水性聚合物粒子的细粉尘而不引起附聚，和在表面上结合粉状添加剂的细粒子。在有机溶剂不存在下，丙氧基化多元醇的加入进一步导致银络离子或其它含水添加剂在高吸水性聚合物粒子表面上的更均匀分布。例示的丙氧基化多元醇以商标名 VORANOL 购自 The Dow

Chemical Company。有利地以 500-2,500ppm 的数量使用丙氧基化多元醇，以干燥聚合物的重量计。丙氧基化多元醇在水中的浓度优选为 1-10wt% 和更优选 3-6wt%。

5 在一个实施方案中，采用硫酸铝表面处理干燥的和任选热处理的聚合物粒子。硫酸铝可以在银络离子加入之前或之后作为水溶液加入，或可以将硫酸铝加入到包括银络离子的水溶液中和因此与银络离子一起应用到聚合物上。优选以干燥聚合物计，以 0.1-10wt% 的数量使用硫酸铝，和它在水中的浓度所需地为 5-49wt%。特别优选使用包括银络离子和丙氧基化多元醇和硫酸铝两者的水溶液。

10 除银络离子之外，还可以使用一些气味控制功能得益于其的载体类型或非载体类型的其它添加剂。可以在银络离子加入之前，同时或之后，将另外的添加剂加入到干燥和任选热处理的聚合物中。例示添加剂是活性炭、叶绿酸、螯合剂、纯碱、碳酸氢钠、硫酸铜、乙酸铜、硫酸锌、硅酸盐、粘土、环糊精、柠檬酸、脱乙酰壳多糖、离子交换树脂粒子或其结合物。聚阳离子聚合物例如不同分子量的聚(氯化二烯丙基二甲基铵)可用于阴离子银络离子在高吸水性聚合物粒子表面上的更好吸收。除银络离子之外也可以使用沸石。天然或合成沸石可以采用非处理的形式或在采用银络离子的预处理之后，例如，通过在沸石的孔中引入银络离子，用作载体。任选当沸石粒子与高吸水性聚合物粒子一起使用时，聚阳离子聚合物例如聚(氯化二烯丙基二甲基铵)也可用于更好的吸收。当使用沸石或其它粉状添加剂时，聚阳离子聚(氯化二烯丙基二甲基铵)可增加高吸水性聚合物粒子表面和细粒子之间的结合，它导致更低的粉尘产生。

25 为增加干燥和任选热处理的聚合物粒子的流动性，二氧化硅，优选热解法二氧化硅，或其它细无机或有机粉末可以与聚合物粒子混合。将粉状添加剂所需地加入和与热解法二氧化硅一起与聚合物粒子混合。热解法二氧化硅的使用量优选为 0.01-5wt%，和更优选 0.05-3wt%，都以干燥聚合物计。例示的热解法二氧化硅是购自 Degussa AG, 德国的 Aerosil R972。添加剂可以干燥加入或以分散形式，如以含水分散体的形式加入。

30 在仍然另一个实施方案中，将干燥和任选热处理的无银聚合物与

银处理的高吸水性聚合物结合。银处理的高吸水性聚合物可以是正常尺寸化的材料或可以是它们的“细粒”或混合物。“细粒”是从干燥，研磨，和在运输和典型凝胶工艺的热处理方法期间的自然磨擦产生的高吸水性聚合物粒子。细粒的粒度级分一般不合所需地较小和因此不适于个人护理制品如尿布中的引入，如在 U.S.专利 5,342,899 中描述的那样。此细粒粒度级分通常足够小以在生产中产生起粉尘问题和由于在初始润湿时，由于公知的凝胶阻断倾向（gel blocking tendency）引起的性能劣化来源。在优选的实施方案中，银处理的“细粒”是高吸水性聚合物粒子，该粒子优选通过 45 目(350 μ m)筛网和已经在上述溶液中银络离子加入之前，任选加热到 170-250 $^{\circ}$ C 的温度下 1-60 分钟。

本发明的吸水性聚合物粒子可用于任何用途，其中需要含水流体的吸收和结合和特别适于这样的应用，其中需要抑制恶臭的产生。在优选的实施方案中，将本发明的高吸水性聚合物粒子混入或连接到吸收材料如合成或天然纤维或纸基织造或非织造纤维的结构，以形成结构。在这样的结构中，织造或非织造结构以通过毛细管作用，将流体芯吸和输送到高吸水性聚合物粒子的机理而起作用，该高吸水性聚合物粒子结合和保留这样的流体。这样结构的例子是卫生巾、尿布、和成人失禁结构。此外，存在具有气味控制性能的高吸水性聚合物在非个人护理应用中，例如在医疗护理、农业、园艺、种植花木、宠物担架、肥料、包装和食品包装中的各种应用。

根据本发明的吸收结构包括措施以包含具有气味控制性能的高吸水性聚合物粒子。任何能够包含所述高吸水性聚合物粒子的措施，该措施进一步能够位于用品如吸收覆盖物中，适用于本发明。许多这样的包含措施对本领域技术人员是已知的。例如，包含措施可包括纤维性基体如纤维素纤维的气流法（airlaid）网或纺粘法网（wetlaid web）、合成聚合物纤维的纺时粘合（spunbonded）网、包括纤维素纤维和从合成聚合物材料形成的纤维的共成型基体、合成聚合物材料的气流热熔网（airlaid heat-fused webs）或开孔泡沫。在一个实施方案中，优选纤维性基体包括小于 10wt%，优选小于 5wt%纤维素纤维。此外，包含措施可包括支撑结构，如聚合物膜，在其上附加高吸水性聚合物粒子。高吸水性聚合物粒子可以附加到支撑结构的一侧或两侧上，该支撑结

构可以是透水的或不透水的。

根据本发明的吸收结构适于吸收许多流体，该流体包括体液例如，尿、月经液、和血液并适用于吸收覆盖物如尿布、成人失禁产品和床垫；用于月经用品如卫生巾和棉塞；和用于其它吸收产品，例如，擦拭物、围兜和创伤敷料。因此，在另一方面，本发明涉及包括上述吸收结构的吸收覆盖物。

在仍然另一方面，本发明涉及上述结构，但采用溶液中的银络离子处理而没有高吸水性聚合物粒子。本发明的银溶液可以喷淋或浸渍到上述吸收制品的一种或多种结构上。这样的结构，尽管不包含高吸水性聚合物粒子，也可用于不同的应用，如成人失禁结构、尿布、卫生巾、包装、食品包装、和医疗护理如创伤敷料。

包括如下实施例以说明本发明，和以下实施例并不限制权利要求的范围。除非另外说明，所有的份数和百分比按重量计。

15 测试方法

微生物评价的方法

细菌菌株悬浮液的制备

将如下分析级组分加入到容器中和搅拌 15 分钟以制备 10kg 合成尿溶液：

20 200g 脲
 90g NaCl
 11.0g $\text{Mg}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 7.95g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 9691.0g 蒸馏水

25 开发模拟实际尿的合成尿介质用于这些试验，在其中各种细菌菌株可以增殖。发现脲(胰化脲大豆肉汤(Oxoid Company,UK))可用作合成尿溶液中细菌增殖的营养介质。

通过采用充分搅拌，在 1000g 蒸馏水中溶解 60g 胰化脲大豆肉汤粉末(产品编码:CM129, Oxoid Company,UK)，制备脲溶液。然后通过
30 121℃下高压灭菌 20 分钟而消毒溶液。

在培养物生长之前，通过在 1000ml 锥形瓶中向 400g 合成尿溶液中加入 4g 胨溶液，制备培养介质；这相应于在 1000g 合成尿中 0.60g 的胨浓度。将培养介质采用来自哥伦比亚绵羊血(5%)琼脂平板 (Becton Dickinson) 的 2-3 个菌落接种，该琼脂平板已经保持在 4℃ 下不长于 1 周。在奇异变形菌的情况下，使用大约等量的细菌。

为开始培养物生长，将在 4℃ 下的包含接种培养介质的每个烧瓶放入在 38℃ 下的恒温箱中。接种培养介质的温度升高到 38℃ 需要约 14 小时。

采用如下细菌菌株：大肠杆菌(以下为 EC)，ATTC 25922(美国组织类型培养收集) (American Tissue Type Culture Collection) 类型菌株；奇异变形菌(以下 PM)(ATTC 14153)；和肺炎克雷伯氏菌(以下 KP)(ATTC 10031)。对于以下进行的测试，每种培养的菌株用作单一细菌菌株悬浮液，或与其它 2 种菌株的悬浮液混合以制备三种悬浮液每种的体积相等的混合物。悬浮液的混合物的总细菌含量大约等于单一菌株悬浮液的总细菌含量。然后由活菌板计数确定 CFU(菌落形成单元)。

CFU(菌落形成单元)分析

除非另外说明，粒度级分为 100-800 μ m 的聚合物样品用于 CFU 分析。使用如下程度确定 CFU 计数。将 5.00g 每种聚合物样品放入包含 150ml 单一或混合细菌菌株悬浮液(PM,EC,KP)的 500ml 玻璃瓶中。然后使用长度为 5cm 的哑铃形磁力搅拌器，搅拌(100rpm)聚合物和细菌悬浮液的混合物直到搅拌由溶胀的聚合物凝胶停止(时间零)。将 1g 溶胀的凝胶取出和放入具有螺纹帽的小塑料管中。将 10ml 的 0.9%NaCl 溶液加入到管子中，随后立即进行管子的剧烈摇动。使用 0.9%氯化钠溶液，上清液然后用于进一步系列的稀释，例如，1,000 和 10,000 倍的最最终稀释，其中包括采用 10ml 的 0.9%以上氯化钠溶液的稀释。除非另外说明，CFU 结果是从 10,000 倍稀释获得的那些。为了更好的比较，在一些情况下，将 1,000 倍稀释的结果再标准化到 10,000 倍稀释的结果，这导致小于 1.25 μ l 每种稀溶液的 CFU 数目放置在板上，和在 38℃ 下孵育 24h 之后计数 CFU。在时间零之后 0, 4 和 24h 进行 CFU 分析。

在所有的试验中，与纯细菌悬浮液和对照聚合物样品一起，分析本发明的样品的 CFU。重复进行 CFU 分析，和在所有情况下取算术平均值。

鼻吸测试 (sniff test)

5 单个，有经验的实验室技术人员进行鼻吸测试。通过混合 5g 聚合物与 150ml 以上制备的接种培养介质，制备细菌接种的凝胶样品。在 38℃下的聚合物孵育 24 小时之后，使用细菌接种的凝胶样品进行鼻吸测试。如下等级用于描述聚合物凝胶的气味。

10 表 1：鼻吸测试结果的程度

程度	气味描述
+++	非常强烈的氨气味，非常强烈的恶臭
++	强烈的氨气味，强烈的恶臭
+	氨气味，恶臭
0	无氨气味，无恶臭

聚合物 A

15 聚合物 A 是 DRYTECH S230R 牌高吸水性聚合物，它购自 Dow Deutschland GmbH&Co.OHG。它的中和程度为 68mol%。它的粒度级分为 100-800µm。

银络合物溶液的制备

银硫代硫酸根络合物

20 在室温下使用硫代硫酸盐进行氯化银的络合。使用过量硫代硫酸盐以制备银硫代硫酸根络合物。将所需数量的硫代硫酸钠五水合物 (STP)称重入 100mL 玻璃瓶中。然后加入 36g 水和采用磁力搅拌器搅拌溶液。然后采用搅拌将氯化银加入到溶液中。密闭瓶子和在室温下搅拌溶液约 5 分钟。

25 **银氯络合物**

将 13g 氯化钠溶于 60g 水。在水浴中在磁力搅拌器的搅拌下将此溶液加热到 95℃。将 0.1596g 氯化银加入到溶液中。在水浴中 5 分钟

之后，如果银盐不溶解，加入 1g 的 NaCl，重复此程序直到银盐溶解。

样品制备程序

采用如下程序用于所有的试验，除非另外说明。

- 5 将干燥聚合物 A 粉末(1.2kg)在室温下放入 5 升实验室规模共混机 (Loedige Company,德国)中。将热解法二氧化硅(3.0g)(Aerosil R972,购自 Degussa-Huels Company,德国)加入到聚合物粉末中以增加流动性。当使用其它粉末添加剂，例如环糊精、活性炭、叶绿酸等时，将它们加入到聚合物和热解法二氧化硅的混合物中。然后将共混机的内容物
- 10 共混 15 分钟。

- 将要求数量的水溶性盐或其它水溶性添加剂溶于如下物质的混合物：36g 去离子水和 1.14g 的 VORANOL CP755 牌丙氧基化多元醇 (VORANOL 是 The Dow Chemical Company 的商标)。然后在搅拌 (126rpm)期间将获得的含水流体直接喷淋入 Loedige 共混机中和在卸料
- 15 之前将整个混合物进一步共混 15 分钟。然后使用混合细菌菌株悬浮液进行上述的 CFU(菌落形成单元)分析。

- 在所有以下表中的银离子浓度是以干燥聚合物计。在所有的如下试验中，“对照”样品是没有气味控制添加剂的相应接种聚合物。指定为“-0”的试验表示既没有聚合物也没有添加剂的细菌悬浮液。标记为*
- 20 的所有实施例是对比例而不是本发明的实施例。

试验系列 1

使用通过如上所述溶解变化量氯化银和硫代硫酸钠五水合物 (“STP”)而制备的银硫代硫酸根络合物溶液，遵循样品制备程序。

表 2：各种数量银硫代硫酸根络离子的加入-使用细菌菌株悬浮液(PM, EC, KP)的混合物的各种聚合物的 CFU 计数

样品	时间	CFU	气味
实施例 1-0 细菌菌株悬浮液 (PM,EC,和 KP 的混合物)*	0h	57	+++
	4h	82	
	24h	41	
对照 1*	0h	60.5	++
	4h	119.5	
	24h	150	
实施例 1-1 100 ppm $\text{Ag}^+=0.1596\text{g AgCl}/0.83\text{g STP}$	0h	59	0
	4h	9.2	
	24h	0.6	
实施例 1-2 300 ppm $\text{Ag}^+=0.4788\text{g AgCl}/1.66\text{g STP}$	0h	42	0
	4h	11.2	
	24h	0.4	

CFU 结果清楚地显示通过抗菌效应，银硫代硫酸根络离子非常有效用于气味控制。鼻吸测试结果也清楚地显示与对照物相比降低的恶臭。

试验系列 2

使用通过如上所述溶解变化量氯化银和过量氯化钠而制备的银氯络合物溶液，遵循样品制备程序。

表 3：银氯根络离子（silver chloride complex ions）的加入-使用细菌菌株悬浮液(PM, EC, KP)的混合物的各种聚合物的 CFU 计数

样品	时间	CFU	气味
实施例 2-0 细菌菌株悬浮液 (PM,EC,和 KP 的混合物)*	0h	130	+++
	4h	120.5	
	24h	39.5	
对照 2*	0h	200	++
	4h	172	
	24h	164	
实施例 2-1 100ppm Ag ⁺ =0.1596g AgCl/21g NaCl	0h	169.5	0
	4h	0.1	
	24h	0	

结果清楚地显示银氯络离子也通过抗菌效应控制气味，如可以在
5 CFU 和鼻吸测试中看到的那样。

试验系列 3

在实施例 3-1 中，除银硫代硫酸根络离子以外还使用 AGRICOLITE
沸石。AGRICOLITE 是天然产生沸石，它是斜发沸石类型的硅铝酸钾
10 钠。通过筛分粒度分布为 0-0.5mm 的 AGRICOLITE 沸石材料，获得粒
度分布为 0-100µm 的 AGRICOLITE 沸石材料。将沸石(0-100µm)在空
气强制的实验室烘箱中在 190℃下干燥 3h，并在干燥器中冷却到室温。
将沸石进一步研磨和再次使用 100µm 筛网筛分。

使用银硫代硫酸根络合物溶液遵循样品制备程序。

15

20

表 4：银硫代硫酸根络离子和沸石粉末的加入-使用细菌菌株悬浮液 (PM, EC, KP)的混合物的各种聚合物的 CFU 计数

样品	时间	CFU	气味
Ex 3-0 细菌菌株悬浮液(PM,EC,和 KP 的混合物) *	0h	96.5	+++
	4h	123	
	24h	75.5	
对照 3 *	0h	118.5	++
	4h	168	
	24h	157	
Ex 3-1 100ppm $\text{Ag}^+=0.1596\text{g AgCl}/0.9\text{g}$ STP 和 24g Agricolite	0h	70	0
	4h	2	
	24h	0	

看出采用与沸石结合的银硫代硫酸根络离子处理的本发明高吸水性聚合物有效用于气味控制。