

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61L 15/60

C08J 3/075 A61F 13/15

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98813186.2

[43] 公开日 2001 年 3 月 7 日

[11] 公开号 CN 1286635A

[22] 申请日 1998.11.11 [21] 申请号 98813186.2 [30] 优先权 [32] 1997.11.19 [33] US [31] 08/974,125 [32] 1998.7.22 [33] US [31] 09/120,674 [32] 1998.10.28 [33] US [31] 09/179,553 [86] 国际申请 PCT/US98/24006 1998.11.11 [87] 国际公布 WO99/25393 英 1999.5.27 [85] 进入国家阶段日期 2000.7.19 [71] 申请人 安姆科尔国际公司 地址 美国伊利诺伊州 [72] 发明人 T·W·贝霍菲尔 M·A·米切尔 M·安德森 A·S·托姆林	[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 代理人 刘元金 周慧敏 权利要求书 8 页 说明书 54 页 附图页数 22 页
---	--

[54] 发明名称 多组分超吸收凝胶颗粒

[57] 摘要

公开一种多组分超吸收凝胶颗粒。该多组分颗粒包含至少 1 种酸型吸水树脂和 至少 1 种碱型吸水树脂。每个颗粒包含至少 1 个酸型树脂微区及与之接触或靠近的至少 1 个碱型树脂微区。还公开一种多组分超吸收凝胶颗粒与第 2 吸水树脂颗粒的共混物。还公开一种包含多组分超吸收凝胶颗粒的改良尿布芯。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种多组分超吸收颗粒, 包含下列体系: 至少 1 个由至少 1 种碱型
5 吸水树脂构成的微区, 分散在由至少 1 种酸型吸水树脂构成的连续相中。

2. 权利要求 1 的颗粒, 其中碱型树脂包含强碱树脂, 酸型树脂包含强
酸树脂、弱酸树脂或它们的混合物。

3. 权利要求 1 的颗粒, 其中碱型树脂包含弱碱树脂, 酸型树脂包含强
酸树脂、弱酸树脂或它们的混合物。

10 4. 权利要求 1 的颗粒, 其酸型树脂对碱型树脂的重量比为约 90:10 ~
约 10:90。

5. 权利要求 1 的颗粒, 包含约 50% ~ 100 wt% 碱型树脂加上酸型树脂。

6. 权利要求 1 的颗粒, 其中颗粒直径为约 10 ~ 约 10,000 μm 。

15 7. 权利要求 1 的颗粒, 其中碱型树脂经过了在约 65°C ~ 约 150°C 的温
度退火约 20 分钟 ~ 约 16 小时。

8. 权利要求 1 的颗粒, 其中碱型树脂用占颗粒的最高约 1 wt% 的表面
交联剂进行了表面交联。

9. 权利要求 8 的颗粒, 其中表面交联剂选自:

(a) 二卤化物或二磺酸酯, 其通式为

20 $\text{Y}-(\text{CH}_2)_p-\text{Y}$

其中 p 是 2 ~ 12 的整数, Y 独立地是卤素、甲苯磺酸酯、甲磺酸酯、烷基
磺酸酯或芳基磺酸酯;

(b) 多官能氮丙啶;

(c) 多官能醛及其缩醛及亚硫酸氢盐;

25 (d) 卤代醇;

(e) 多官能环氧化合物;

(f) 2 ~ 12 个碳原子的多官能羧酸及由其衍生的甲酯、乙酯、酰氯以
及酸酐;

(g) 有机钛酸酯;

30 (h) 密胺树脂;

(i) 羟甲基脲;

(j) 多官能异氰酸酯; 以及

(k) 它们的混合物。

10. 权利要求 1 的颗粒, 其中颗粒用占颗粒的最高约 10,000 ppm 的表面交联剂进行了表面交联。

5 11. 权利要求 9 的颗粒, 其中表面交联剂选自: 多羟基化合物、金属盐、季铵化合物、多官能环氧化合物、亚烷基碳酸酯、聚氮丙啶、卤代环氧、多胺、多异氰酸酯及它们的混合物。

12. 权利要求 1 的颗粒, 其中颗粒经过在约 65℃ ~ 约 150℃ 的温度退火约 20 分钟 ~ 约 16 小时。

10 13. 权利要求 1 的颗粒, 其中碱型树脂包含约 75% ~ 100% 碱部分处于游离碱形式。

14. 权利要求 1 的颗粒, 其中碱型树脂经过了轻度交联。

15. 权利要求 1 的颗粒, 其中至少 6% 构成碱型树脂的单体单元是碱性单体单元。

15 16. 权利要求 1 的颗粒, 其中碱型树脂选自聚(乙烯胺)、聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺)、由 N-(二烷基氨基(甲基)丙烯酰胺)的酯类似物制备的聚合物、聚乙烯亚胺、聚(乙烯基胍)、聚(烯丙基胍)、聚(烯丙基胺)、聚(氢氧化二甲基二烷基铵)、胍改性聚苯乙烯、季铵化聚苯乙烯、季铵化聚(甲基)丙烯酰胺或其酯类似物、聚(乙烯醇-共聚-乙烯胺)以及上述的混合物。

17. 权利要求 1 的颗粒, 其中酸型树脂包含许多羧酸、磺酸、硫酸、膦酸或磷酸基团, 或它们的混合物。

18. 权利要求 1 的颗粒, 其中酸型树脂具有 75% ~ 100% 的酸部分, 以游离酸形式存在。

25 19. 权利要求 1 的颗粒, 其中至少 10% 构成酸型树脂的单体单元是酸单体单元。

20. 权利要求 1 的颗粒, 其中酸型树脂经过了轻度交联。

30 21. 权利要求 1 的颗粒, 其中酸型树脂选自聚丙烯酸、水解淀粉-丙烯腈接枝共聚物、淀粉-丙烯酸接枝共聚物、皂化的醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚物、水解的丙烯腈聚合物、水解的丙烯酰胺共聚物、乙烯-马来酐共聚物、异丁烯-马来酐共聚物、聚(乙烯基膦酸)、聚(乙烯基磺酸)、聚(乙烯基磷

酸)、聚(乙烯基硫酸)、磺化聚苯乙烯、聚(天冬氨酸)、聚(乳酸)及它们的混合物。

22. 权利要求 1 的颗粒, 其中碱型树脂包含聚(乙烯胺)、聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酰胺)、聚(乙烯基胍)、聚乙烯亚胺或它们的混合物, 而酸型树脂包含聚(丙烯酸)。

23. 权利要求 22 的颗粒, 其中聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酰胺)包含聚(二甲基氨基乙基丙烯酸酰胺)、聚(二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺)或它们的混合物。

24. 权利要求 22 的颗粒, 其中聚(丙烯酸)树脂还包含强酸部分。

25. 权利要求 1 的颗粒, 包含大量由至少 1 种碱型吸水树脂构成的微区。

26. 包含权利要求 1 的多组分超吸收颗粒的制品。

27. 一种吸收水介质的方法, 包括让介质与大量权利要求 1 的颗粒进行接触。

28. 权利要求 27 的方法, 其中水介质含有电解质。

29. 权利要求 27 的方法, 其中含电解质的水介质选自尿液、盐水、月经及血液。

30. 一种多组分超吸收颗粒, 包含下列体系: 至少 1 个由至少 1 种酸型吸水树脂构成的微区, 分散在由至少 1 种碱型吸水树脂构成的连续相中。

31. 权利要求 30 的颗粒, 包含大量由至少 1 种酸型吸水树脂构成的微区。

32. 一种吸收水介质的方法, 包括让介质与权利要求 30 的颗粒进行接触。

33. 一种多组分超吸收颗粒, 包含下列体系: 至少 1 个由至少 1 种碱型吸水树脂构成的微区和至少 1 个由至少 1 种酸型吸水树脂构成的微区, 分散在基质树脂的连续相中。

34. 权利要求 33 的颗粒, 包含大量由至少 1 种碱型吸水树脂构成的微区和大量由至少 1 种酸型吸水树脂构成的微区。

35. 权利要求 33 的颗粒, 包含 25%~50 wt% 基质树脂。

36. 权利要求 33 的颗粒, 其中基质树脂包含亲水性树脂。

37. 一种吸收水介质的方法, 包括让介质与权利要求 33 的颗粒进行接触。

38. 一种多组分超吸收颗粒, 包含下列体系: 至少 1 个由至少 1 种碱型吸水树脂构成的微区与至少 1 个由至少 1 种酸型吸水树脂构成的微区处于彼此接触。

39. 权利要求 38 的颗粒, 包含下列体系: 大量由至少 1 种碱型吸水树脂构成的微区与大量由至少 1 种酸型吸水树脂构成的微区处于紧密接触。

40. 权利要求 38 的颗粒, 还包含至少 1 个含量占颗粒重量的约 0%~50% 的基质树脂微区。

41. 权利要求 38 的颗粒, 该颗粒基本由酸型树脂与碱型树脂的微区组成。

42. 一种吸收水介质的方法, 包括让介质与权利要求 38 的颗粒进行接触。

43. 一种多组分超吸收颗粒, 包含至少 1 个第 1 吸水树脂微区及与之接触的至少 1 个第 2 吸水树脂微区。

44. 权利要求 43 的颗粒, 包含由大量第 1 吸水树脂微区分散在第 2 吸水树脂连续相中构成的体系。

45. 权利要求 43 的颗粒, 它采取珠粒、粒状、鳞片、互穿聚合物网络、纤维、附聚颗粒、层合物、粉末、泡沫体或片材等形式。

46. 权利要求 43 的颗粒, 它在 0.7 psi 载荷下的吸收量: 1 小时后至少为约 10 g0.9% 盐水每克颗粒, 且 3 小时后至少约 10 g0.9% 盐水每克颗粒。

47. 权利要求 43 的颗粒, 其盐水流动传导性数值至少是 $150 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ 。

48. 权利要求 43 的颗粒, 其在压力下表现出的初始容量速率大于 $50 \text{ g/g/h}^{1/2}$ 。

49. 权利要求 43 的颗粒, 其自由溶胀速率大于 0.35 g/g/s 。

50. 权利要求 43 的颗粒, 其中第 1 树脂包含碱型吸水树脂, 第 2 树脂包含酸型吸水树脂。

51. 权利要求 43 的颗粒, 其中第 1 树脂包含酸型吸水树脂, 第 2 树脂包含碱型吸水树脂。

52. 权利要求 43 的颗粒, 其中第 1 树脂包含酸型吸水树脂、碱型吸水树脂或它们的混合物, 第 2 树脂包含基质树脂。

53. 权利要求 43 的颗粒, 其中第 1 树脂包含酸型吸水树脂, 第 2 树脂包含基质树脂与碱型吸水树脂的混合物。

5 54. 一种多组分超吸收颗粒, 包含至少 1 个酸型吸水树脂微区及与之紧密接触的至少 1 个碱型吸水树脂微区。

55. 一种超吸收材料, 包含:

(a) 多组分超吸收颗粒, 其中每个多组分超吸收颗粒包含至少 1 个第 1 吸水树脂微区及与之接触或靠近的至少 1 个第 2 吸水树脂微区, 以及

10 (b) 第 2 吸水树脂颗粒, 该树脂选自酸型吸水树脂、碱型吸水树脂及它们的混合物。

56. 权利要求 55 的超吸收材料, 其中多组分超吸收颗粒的存在量为该材料重量的约 10%~约 90%。

15 57. 权利要求 55 的超吸收材料, 其中多组分超吸收颗粒为 0%~25%中和的, 第 2 吸水树脂为 0%~100%中和的。

58. 权利要求 55 的多组分颗粒, 它采取珠粒、粒状、鳞片、互穿聚合物网络、纤维、附聚颗粒、层合物、粉末、泡沫体或片材等形式。

59. 权利要求 55 的多组分颗粒, 其中第 1 树脂包含碱型吸水树脂, 第 2 树脂包含酸型吸水树脂。

20 60. 权利要求 55 的多组分颗粒, 其中第 1 树脂包含酸型吸水树脂, 第 2 树脂包含基质树脂与碱型吸水树脂的混合物。

61. 权利要求 55 的超吸收材料, 其中第 2 吸水树脂的中和度介于 0~70。

25 62. 权利要求 55 的超吸收材料, 其中第 2 吸水树脂包含酸型吸水树脂。

63. 权利要求 62 的超吸收材料, 其中酸型吸水树脂选自聚丙烯酸、水解淀粉-丙烯腈接枝共聚物、淀粉-丙烯酸接枝共聚物、皂化的醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚物、水解的丙烯腈聚合物、水解的丙烯酰胺共聚物、乙烯-马来酐共聚物、异丁烯-马来酐共聚物、聚(乙烯基膦酸)、聚(乙烯基磺酸)、聚(乙烯基磷酸)、聚(乙烯基硫酸)、磺化聚苯乙烯、聚(天冬氨酸)、聚(乳酸)及它们的混合物。

30

64. 权利要求 55 的超吸收材料, 其中第 2 吸水树脂包含碱型吸水树脂。

65. 权利要求 64 的超吸收材料, 其中碱型吸水树脂选自聚(乙烯胺)、聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺)、由 N-(二烷基氨基(甲基)丙烯酰胺)的酯类似物制备的聚合物、聚乙烯亚胺、聚(乙烯基胍)、聚(烯丙基胍)、聚(烯丙基胺)、聚(氢氧化二甲基二烷基铵)、胍改性聚苯乙烯、季铵化聚苯乙烯、季铵化聚(甲基)丙烯酰胺或其酯类似物、聚(乙烯醇-共聚-乙烯胺)以及上述的混合物。

66. 权利要求 55 的超吸收材料, 它在 0.7 psi 载荷下的吸收量:1 小时后至少为约 20 g0.9%盐水每克颗粒, 3 小时后至少约 30 g0.9%盐水每克颗粒。

67. 权利要求 55 的超吸收材料, 其盐水流动传导性数值至少是 $15 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ 。

68. 权利要求 55 的超吸收材料, 其在压力下表现出的初始容量速率大于 $40 \text{ g/g/h}^{1/2}$ 。

69. 权利要求 55 的超吸收材料, 其自由溶胀速率大于 0.30 g/g/s 。

70. 一种吸收水介质的方法, 包括让介质与权利要求 55 的超吸收材料进行接触。

71. 权利要求 70 的方法, 其中水介质含有电解质。

72. 权利要求 71 的方法, 其中含电解质的水介质选自尿液、盐水、月经及血液。

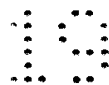
73. 包含权利要求 55 的超吸收材料的制品。

74. 一种包含芯的尿布, 所述芯包含至少 15 wt%多组分超吸收颗粒, 其中每个多组分超吸收颗粒包含至少 1 个第 1 吸水树脂微区及与之接触或靠近的至少 1 个第 2 吸水树脂微区。

75. 权利要求 74 的尿布, 其中芯在 0.7 psi 载荷下对 100 mL0.9%盐水的吸入速率大于 2 mL/s 。

76. 权利要求 75 的尿布, 其中芯对随后 50 mL0.9%盐水的吸入速率大于 2 mL/s 。

77. 权利要求 76 的尿布, 其中芯对随后第 2 个 50 mL0.9%盐水的吸入速率大于 2 mL/s 。



78. 权利要求 74 的尿布, 其中芯包含至少 50 wt% 多组分超吸收颗粒。

79. 权利要求 74 的尿布, 其中芯包含至少 75 wt% 多组分超吸收颗粒。

80. 权利要求 74 的尿布, 其中芯包含 100 wt% 多组分超吸收颗粒。

81. 权利要求 74 的尿布, 还包含与芯的第 1 表面接触的面料及与芯的
5 第 2 表面接触的后片, 所述第 2 芯表面位于所述第 1 芯表面的对面。

82. 权利要求 81 的尿布, 还包含布置在面料和芯之间的吸入层。

83. 权利要求 82 的尿布, 其中尿布不含吸入层。

84. 一种具有芯的尿布, 所述芯包含至少 15 wt% 权利要求 55 的超吸
收材料。

10 85. 权利要求 84 的尿布, 其中芯在 0.7 psi 载荷下对 100 mL 0.9% 盐
水的吸入速率大于 2 mL/s, 且在 0.7 psi 载荷下对随后第 1、第 2、及第
3 个 50 mL 0.9% 盐水的吸入速率大于 2 mL/s。

86. 权利要求 85 的尿布, 其中芯包含至少 50 wt% 超吸收材料。

87. 权利要求 85 的尿布, 其中芯包含 100 wt% 超吸收材料。

15 88. 权利要求 85 的尿布, 还包含与芯的第 1 表面接触的面料及与芯的
第 2 表面接触的后片, 所述第 2 芯表面位于所述第 1 芯表面的对面。

89. 权利要求 88 的尿布, 还包含布置在面料和芯之间的吸入层。

90. 权利要求 88 的尿布, 其中尿布不含吸入层。

91. 一种尿布, 包含芯、芯的面料及芯的后片, 所述芯具有吸收 100
20 mL 0.9% 盐水的第 1 吸入速率并具有吸收随后 50 mL 0.9% 盐水的第 2 吸入速
率, 其中第 2 吸入速率等于或大于第 1 吸入速率。

92. 权利要求 91 的尿布, 具有吸收随后第 2 个 50 mL 0.9% 盐水的第 3
吸入速率, 其中第 3 吸入速率等于或大于第 2 吸入速率。

93. 权利要求 91 的尿布, 具有吸收随后第 3 个 50 mL 0.9% 盐水的第 4
25 吸入速率, 其中第 4 吸入速率等于或大于第 1 吸入速率。

94. 权利要求 91 的尿布, 其中尿布不含吸入层。

95. 一种在尿布芯吸收液体过程中提高吸入速率并缩短吸入时间的方
法, 包括将至少 15 wt% 存在于尿布芯中的超吸收聚合物替换为多组分超
吸收颗粒, 其中每个多组分超吸收颗粒包含至少 1 个第 1 吸水树脂微区及
30 与之接触或靠近的至少 1 个第 2 吸水树脂微区。

96. 一种尿布, 包含芯、芯的面料及芯的后片, 所述芯具有吸收 100

mL0.9%盐水的第1吸入速率并具有吸收随后50 mL0.9%盐水的第2吸入速率，其中第2吸入速率比第1吸入速率慢1%~20%。

97. 权利要求96的尿布，其中第2吸入速率比第1吸入速率慢1%~10%。

说明书

多组分超吸收凝胶颗粒

相关申请的交叉参考

本申请系 1998-07-22 提交的、待审查美国专利申请序列号 09/120,674 的部分继续申请,后者系 1997-11-19 提交的、待审查美国专利申请序列号 08/974,125 的部分继续申请。

发明领域

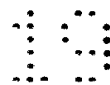
本发明涉及包含至少 1 种酸型吸水树脂及至少 1 种碱型吸水树脂的多组分超吸收凝胶颗粒。每个超吸收凝胶颗粒包含至少 1 个酸型树脂的微区以及与之接触或靠近的至少 1 个碱型树脂的微区。本发明还涉及一种混合物,它包含 (a) 多组分超吸收颗粒及 (b) 酸型吸水树脂、碱型吸水树脂或其混合物的颗粒。

发明背景

吸水树脂广泛地用于(环境)清洁用品、(个人)卫生用品、抹布、保水剂、脱水剂、污泥凝聚剂、一次性纸巾和浴垫、一次性门垫、增稠剂、一次性宠物废物垫、防凝结剂和各种化学品的释放控制剂等。吸水树脂可以以各种化学形式获得,这包括取代的或未取代的天然和合成聚合物,比如淀粉丙烯腈接枝聚合物的水解产物、羧甲基纤维素、交联聚丙烯酸盐、磺化聚苯乙烯、水解的聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚氧乙烯、聚乙烯基吡咯烷酮和聚丙烯腈。

这样的吸水树脂称作“超吸收聚合物”或者叫 SAP,它们一般是轻度交联的亲水聚合物。在 Goldman 等人的美国专利 5,669,894 和 5,559,335 中一般性地讨论了 SAP,在此将其公开内容收作参考。在其化学属性上,SAP 可以是不相同的,但它们都能够吸收和保留为其自身重量许多倍的含水流体,甚至在适度的压力下。比如 SAP 可以吸收相当于自身重量 100 倍或更多的蒸馏水。此种在约束压力下吸收含水流体的能力是对卫生用品,如尿布用 SAP 的一项很重要的要求。

这里及下文所使用的术语“SAP 颗粒”是指干态超吸收聚合物颗粒,即,从不含水至最多含不超过颗粒重量的水的颗粒。术语“SAP 凝胶”或“SAP 水凝胶”是指水化状态的超吸收聚合物,即,吸收了至少相当



于其重量的水，典型情况下数倍于其重量的水的颗粒。

SAP 的急剧溶胀和吸收性能源于(a)沿聚合物链上电荷之间的静电排斥，以及(b)相反离子的渗透压。然而已经知道，在含有电解质的溶液如盐水、尿液和血液中此吸收性能会大幅度下降。在这些生理流体存在下，这些聚合物所发挥的效力将大大降低。

此种对含电解质液体吸收能力下降的例子便是，典型的市售品 SAP，即聚丙烯酸钠在去离子水和在 0.9%(重量)的氯化钠(NaCl)溶液中的吸收性能。在 0 psi 下，聚丙烯酸钠可以吸收 146.2 克(g)去离子水每克 SAP(g/g)；在 0.28 psi 下，103.8g 去离子水每克聚合物；而在 0.7 psi 下，则吸收 34.3g 去离子水每克聚合物。相比之下，在 0、0.28 和 0.7 psi 下，同样的聚丙烯酸钠只能分别吸收 43.5g、29.7g 和 24.8g 浓度为 0.9%的氯化钠水溶液。因此，SAP 对体液如尿或经血的吸收能力比对去离子水要低得多，原因就在于这些流体含有电解质。这种吸收性能的严重下降称作“盐中毒”。

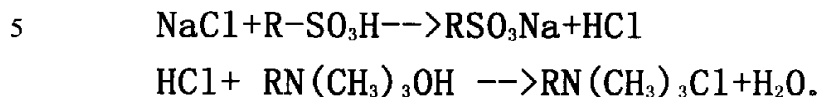
盐中毒效应一直是这样解释的。SAP 的吸水和保水特性是由于在聚合物结构中存在可电离的官能团。这种可电离的基团一般是羧基，当聚合物是干态时，羧基中相当大一部分呈盐的形式，当与水接触时，它们发生离解从而溶剂化。在离解状态，聚合物链含有许多带有相同电荷因而互相排斥的官能团。这种电子的排斥作用导致聚合物结构的膨胀，因此能进一步吸收水分子。然而，聚合物的膨胀受到聚合物结构中交联的限制，这种交联以足够的数量存在，从而阻止了聚合物的增溶作用。

理论认为，高浓度电解质的存在干扰了可电离官能团的离解，从而导致“盐中毒”效应。因此，溶解的离子，如钠离子和氯离子对 SAP 凝胶有 2 种影响。这些离子屏蔽了聚合物的电荷，而且这些离子由于在凝胶内部和凝胶外部存在相反离子而消除了渗透压不平衡。因此溶解的离子有效地将离子凝胶转化为非离子凝胶，于是丧失了溶胀性能。

最常用于吸收含电解质液体如尿的 SAP 是中和的聚丙烯酸，即含有至少 50%，直至 100%中和的羧基。然而，中和的聚丙烯酸容易发生盐中毒。因此，为了提供一种不太容易发生盐中毒的 SAP，必须开发一种与中和的聚丙烯酸不同的 SAP，或者必须将中和的聚丙烯酸进行改性或处理，使其至少部分地克服盐中毒效应。

从含电解质溶液中脱除离子，通常是采用离子交换树脂完成的。按

此种方法，去离子作用是通过含电解质溶液与 2 种不同类型离子交换树脂，即，阴离子交换树脂及阳离子交换树脂的接触实现的。最常用的去离子程序采用酸树脂（即，阳离子交换树脂）和碱树脂（即，阴离子交换树脂）。去离子的 2 步反应可利用如下式表示的水脱盐作用来说明：



该酸树脂（ $\text{R-SO}_3\text{H}$ ）将钠离子除掉；碱树脂（ $\text{R-N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ）则除掉氯离子。于是，该离子交换反应产生水，同时，氯化钠则被吸附在树脂上。离子交换中使用的树脂不吸收大量水。

10 最有效的离子交换效果发生在采用强酸树脂与强碱树脂时。然而，也可采用弱酸与弱碱树脂去除盐溶液的离子。酸与碱交换树脂的各种不同组合的效力是这样的：

 强酸--强碱（最有效）

 弱酸--强碱

15 强酸--弱碱

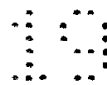
 弱酸--弱碱（效力最低）

弱酸/弱碱树脂的组合要求采用“混合床”结构才能实现去离子。强酸/强碱树脂的组合不一定要求用混合床结构就能使水去离子。去离子还可以通过让含电解质溶液依次通过强酸树脂和强碱树脂来达到。

20 先有技术的“混合床”结构是一种位于离子交换柱中的由酸离子交换树脂与碱离子交换树脂组成的物理混合物，如公开在 Battaerd 的美国专利 3,716,481 中。另一些涉及离子交换树脂的专利将一种离子交换树脂镶嵌在第二种离子交换树脂中，公开在：Hatch，美国专利 3,957,698；Wade 等人，美国专利 4,139,499；Eppinger 等人，美国专利 4,229,545；以及 Pilkington，美国专利 4,378,439。还有复合离子交换树脂，公开在：Hatch，美国专利 3,041,092 及 3,332,890；以及 Weiss，美国专利 3,645,922 中。

 以上专利涉及的是可用于从含水流体中去除离子并从而提供净化水的非溶胀树脂。水净化使用的离子交换树脂不得吸收显著数量的水，
30 因为吸收引起的树脂溶胀会导致内部装有离子交换树脂的柱发生破裂。

 还公开了在个人护理吸收器材（如，尿布）中用来控制达到皮肤的流



体 pH 值的离子交换树脂或纤维，如公开在 Berg 等人的美国专利 4,685,909 中。该申请中使用的离子交换树脂旨在减少尿布疹的发生，但此种离子交换树脂不是大量吸水的吸收剂，因此不改善尿布的吸收和持液性能。

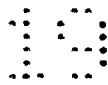
5 包括含有酸及碱离子交换颗粒且二者镶嵌在基质树脂中者，或者包括酸及碱离子交换颗粒、彼此相邻地排列在一种不含基质树脂的颗粒中的离子交换树脂，公开在 B.A. Bolto 等人的《聚合物科学杂志:论文集第 55 期》，John Wiley and Sons 公司(1976)，pp. 87~94 中。Bolto 等人的出版物涉及水净化用离子交换树脂反应速率的改进，且不采用大量吸水的树脂。

10 另一些研究人员一直试图抵消盐中毒效应，并借此改善 SAP 对含电解质液体如经血和尿的吸收性的性能。比如，Tanaka 等人的美国专利 5,274,018 公开了一种 SAP 组合物，它含有可溶胀的亲水聚合物，如聚丙烯酸和数量足可以在聚合物上形成至少单层表面活性剂的可离子化表面活性剂。在另一个实施方案中，阳离子凝胶如含有季铵基团和呈氢氧化物(即 OH)形式的凝胶与阴离子凝胶(即聚丙烯酸)掺混，借以通过离子交换从溶液中除去电解质。氢氧化物形式的季铵化基团制备起来非常困难而且费时，因而限制了此种阳离子凝胶的实际应用。

15 Wong 在美国专利 4,818,598 中公开，将诸如 DEAE(二乙基氨基乙基)纤维素之类纤维状阴离子交换材料加入到诸如聚丙烯酸盐之类水凝胶中以改善吸收性能的方法。随着盐溶液(如，尿液)流过该吸收剂结构(如，尿布)，该离子交换树脂对溶液产生“预处理”效果。该预处理除掉了盐水中的部分盐。然后，该吸收结构中的传统 SAP 便可，与吸收未处理盐水相比，更有效地吸收经处理的盐水。该离子交换树脂本身并不吸收盐溶液，不过是帮助克服“盐中毒”效应而已。

20 WO 96/17681 公开一种将不连续阴离子 SAP 颗粒，如聚丙烯酸，与以聚糖为基础的阳离子 SAP 不连续颗粒混合来克服盐中毒效应的方法。与此类似，WO 96/15163 公开了将具有至少 20%碱形式官能团(即 OH)的阳离子 SAP，与阳离子交换树脂，即具有至少 50%酸形式官能团的非溶胀离子交换树脂混合的方法。WO 96/15180 公开了一种吸收材料，它含有阴离子 SAP 如聚丙烯酸，和阴离子交换树脂，即非溶胀的离子交换树脂。

25 这些参考文献公开了试图克服盐中毒效应的各种组合。然而以上文



献所提出的不过是 2 种类型颗粒的掺混物而已，并没有建议使用这样一种单一颗粒，它包含至少 1 种酸树脂的微区以及与之接触或靠近的至少 1 种碱树脂的微区。以上参考文献也未公开这样一种树脂颗粒的混合物，其中混合物的一种成分是多组分 SAP 的颗粒。

倘若能提供一种 SAP 不连续颗粒，它表现出优异的吸水和保水性，尤其是对含电解质液体的，从而能克服盐中毒效应，那将是合意的。另外，倘若能提供一种不连续 SAP 颗粒，它能快速吸收液体，表现出流体进入并透过 SAP 颗粒的优良渗透及传导性，而且具有高凝胶强度，以致由该 SAP 颗粒形成的水凝胶，不论在单独或与其他吸水树脂混合使用时，在外加应力或压力下均不变形或流动，也将是合意的。

发明概述

本发明涉及一种多组分 SAP，包含至少 1 种酸型吸水树脂，如聚丙烯酸，以及至少 1 种碱型吸水树脂，如聚(乙烯胺)、聚乙烯亚胺或聚(二烷基氨基烷基丙烯酰胺)或聚(二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺)，以下统称聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺)。

更具体地说，本发明涉及一种多组分 SAP 颗粒，包含：至少 1 个由至少 1 种酸型吸水树脂构成的不连续微区，以及与之接触或靠近的至少 1 个由至少 1 种碱型吸水树脂构成的微区。该多组分 SAP 颗粒可包含分散在整个颗粒中的大量酸型吸水树脂和/或碱型吸水树脂的微区。酸型树脂可以是强或弱酸树脂。类似地，碱型树脂可以是强或弱碱树脂。优选的 SAP 包含 1 个或多个由至少 1 种弱酸树脂构成的微区以及 1 个或多个由至少 1 种弱碱树脂构成的微区。此种优选的多组分 SAP 颗粒表现出的性能是出乎意料的，因为，在离子交换应用领域中，弱酸与弱碱的组合，在强或弱酸离子交换树脂与强或弱碱离子交换树脂的任意组合当中乃是效力最低的一种。

据此，本发明一个方面是提供一种 SAP 颗粒，它具有高吸收速率，具有优良渗透性和凝胶强度，克服了盐中毒效应并表现出对吸收和保留诸如盐水、血液、尿液及月经之类含电解质液体能力的改善。本发明 SAP 颗粒包含酸型和碱型树脂的不连续微区，且水化期间该颗粒可防聚结但依然维持流体可透性。

本发明另一方面是提供一种具有比诸如聚丙烯酸钠之类传统 SAP 改善的吸收及持液性能。本发明多组分 SAP 颗粒可通过任何一种将酸型吸

水树脂微区与碱型吸水树脂微区置于彼此接触或靠近，从而提供一种不连续颗粒的方法来生产。在一种实施方案中，SAP颗粒通过酸型吸水水凝胶与碱型吸水水凝胶的共挤出来制备，从而提供一种具有分散在整个颗粒中的大量酸型树脂与碱型树脂不连续微区的多组分SAP颗粒。此种SAP颗粒表现出，与包含酸树脂颗粒和碱树脂颗粒简单混合物的SAP组合物相比改善的吸收及持液性能和透过颗粒本身及颗粒之间的渗透性。

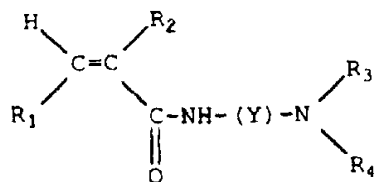
在另一种实施方案中，本发明的多组分SAP颗粒可通过如下方法制备：将碱树脂干颗粒与酸树脂水凝胶彼此掺混，随后将所形成的混合物挤出成形为具有由碱树脂微区分散在整个酸树脂连续相中(构成的体系)的多组分SAP颗粒。替代地，可将干酸树脂颗粒与碱树脂水凝胶彼此掺混，随后将所形成的混合物挤出成形为具有由酸树脂微区分散在碱树脂连续相中(构成的体系)的多组分SAP颗粒。

另外，包含由酸树脂与碱树脂的微区分散在基质连续相中(构成的体系)的多组分SAP颗粒，可通过将酸树脂干颗粒和碱树脂干颗粒加入到基质水凝胶的水凝胶中，然后进行挤出，来制备。本发明多组分SAP颗粒的其他形式，例如附聚的颗粒、互穿聚合物网络形式、分层形式及同心球形式，也表现出改善的流体吸收和保持性能。

按照本发明另一个重要方面是，酸及碱树脂为轻度交联的，例如借助适当的多官能乙烯基聚合物实现。在优选的实施方案中，酸树脂、碱树脂和/或整个多组分SAP颗粒可接受表面处理或退火，以进一步改善吸水及保水性能，尤其是在载荷下的。

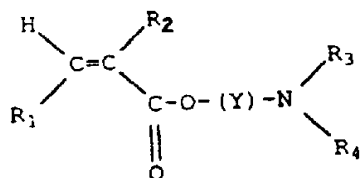
本发明另一项重要特征是提供一种SAP颗粒，它包含至少1个弱酸吸水树脂微区及与之接触的至少1个弱碱吸水树脂微区。

弱酸树脂的例子是具有0%~25%中和的羧酸基团(即，DN=0~DN=25)的聚丙烯酸。弱碱吸水树脂的例子是这样的聚(乙烯胺)、聚乙烯亚胺及聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺)，它们由具有下列结构通式之一的单体制成，即，通式(I)



(I)

或作为通式(I)的酯类似物的通式(II)



(II)

其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢及甲基, Y 是 1~8 个碳原子的二价直链或支链有机基团, R_3 和 R_4 独立地是 1~4 个碳原子的烷基基团。强碱吸水树脂的例子是聚(乙烯基胍)和聚(烯丙基胍)。

本发明又一个方面是提供一种改进的 SAP 材料, 它包含--含有(a)多组分 SAP 颗粒与(b)选自酸型吸水树脂、碱型吸水树脂及它们的混合物的第 2 吸水树脂的颗粒--的组合。该组合包含约 10%~约 90 wt%多组分 SAP 颗粒和约 10%~约 90 wt%第 2 吸水树脂的颗粒。

本发明另一个方面是提供一种尿布, 它具有包含多组分 SAP 颗粒的芯或具有本发明的 SAP 材料。

本发明上述以及其他方面在研读了下文优选实施方案详述之后将变得更为明了。

附图简述

图 1 是包含分散在第 2 树脂连续相中的第 1 树脂微区的吸水颗粒示意图;

图 2 是包含分散在整个颗粒中的第 1 树脂微区与第 2 树脂微区的吸水颗粒示意图;

图 3A 和 3B 是具有第 1 树脂核心微区及包着核心的第 2 树脂层的吸水颗粒示意图;

图 4A~D 是具有第 1 树脂微区及与之接触的第 2 树脂微区的吸水颗

粒示意图;

图 5A 和 5B 是具有由第 1 树脂与第 2 树脂构成的互穿网络的吸水颗粒示意图;

5 图 6 是吸收量(每克多组分 SAP 颗粒的合成尿克数)对 1 小时退火步骤的退火温度的曲线图;

图 7 是吸收量(每克多组分 SAP 颗粒的合成尿克数)对 125℃ 下实施退火步骤的时间的曲线图;

图 8 和 9 是有关本发明 SAP 颗粒和先有技术 SAP 在 0.7 psi 下的 PUP(压力下表现)吸收量(g/g)对时间(h)的曲线图;

10 图 10 和 11 是有关本发明 SAP 颗粒和先有技术 SAP 的初期 PUP(压力下表现)容量对时间的曲线图;

图 12 是吸收量对多组分 SAP 颗粒与聚(AA)(DN=70)共混物中聚(AA)(DN=70)百分含量的曲线图;

15 图 13 是吸收量对聚(AA)(DN=70)颗粒、聚(AA)(DN=0)颗粒及聚(乙烯胺)颗粒的共混物中聚(AA)(DN=70)百分含量的曲线图;

图 14~17 是各种不同超吸收颗粒共混物的吸收量(g/g)对时间(分钟)的曲线图;

图 18 是含 25 wt%多组分 SAP 颗粒和 75 wt%聚(AA)(DN=70)的超吸收材料在 0.7 psi 下的 PUP 对时间(h)的曲线图;

20 图 19 是含 25 wt%多组分 SAP 颗粒和 75 wt%聚(AA)(DN=70)的超吸收材料初期 PUP 容量对时间平方根的曲线图;

图 20、21、23~26 及 28 是一系列实验室制备的尿布芯在 0.7 psi 载荷下吸入时间(s)对排液次数的曲线图;

25 图 22、27 和 29 是一系列实验室制备的尿布芯在 0.7 psi 载荷下吸入速率对排液次数的曲线图。

优选实施方案详述

30 本发明涉及一种多组分 SAP 颗粒, 包含:至少 1 个酸型吸水树脂的不连续微区, 以及与之接触或靠近的至少 1 个碱型吸水树脂的微区。每个颗粒包含 1 个或多个酸型树脂的微区和 1 个或多个碱型树脂的微区。这些微区可不均匀或均匀地分布在每个颗粒中。

本发明的每个多组分 SAP 颗粒包含至少 1 种酸型吸水树脂, 和至少 1 种碱型吸水树脂。在一种实施方案中, SAP 颗粒基本上由酸型树脂和/



或碱型树脂构成，并包含酸型和/或碱型树脂的微区。在另一种实施方案中，酸型及碱型树脂的微区分散在吸收性基质树脂中。

5 本发明的多组分 SAP 颗粒不局限于某种特定结构或形状。然而，重要的是，基本上每个 SAP 颗粒都包含至少 1 个酸型吸水树脂的微区和至少 1 个碱型吸水树脂的微区，二者彼此靠近。在吸水及保水、流体透过每个 SAP 颗粒本身及颗粒间的渗透性等方面的改善，只要酸型树脂微区与碱型树脂微区在颗粒内彼此靠近便可观察到。在优选的实施方案中，酸型与碱性树脂彼此接触。

10 在某些实施方案中，本发明的理想化多组分 SAP 颗粒类似于一种乳液，其中第 1 液体的小液滴，即，分散相，分散在第 2 液体，即，连续相中。第 1 与第 2 液体彼此不可混溶，因此第 1 液体均匀地分散在第 2 液体中。第 1 液体可以是水或油基的，反过来说，第 2 液体分别是油或水基的。

15 因此，在一种实施方案中，本发明多组分 SAP 颗粒可想象成：1 个或多个酸型树脂微区分散在碱型树脂连续相中，或者 1 个或多个碱型树脂微区分散在连续的酸型树脂中。此种理想化多组分 SAP 颗粒被表示在图 1 中，图中显示，SAP 颗粒 10 具有分散树脂的不连续微区 14，分散在第 2 树脂 12 的连续相中。倘若微区 14 包含酸型树脂，则连续相 12 包含碱型树脂。反之，倘若微区 14 包含碱型树脂，则连续相 12 是酸型树脂。

20 在另一种实施方案中，SAP 颗粒可想象为沿每个颗粒空间分散着的酸型树脂微区与碱型树脂微区，没有连续相。该实施方案描绘在图 2 中，图中表示出具有大量酸型树脂微区 22 和大量碱型树脂微区 24，它们沿着整个颗粒 20 分散着。

25 在另一种实施方案中，酸性与碱型树脂的微区分散在整个包含基质树脂的连续相中。该实施方案也表示在图 1 中，其中多组分 SAP 颗粒 10 包含 1 个或多个微区 14，每个由酸型树脂或碱型树脂构成，分散在基质树脂的连续相 12 中。

30 要知道，每个颗粒内的微区可具有规则或不规则的形状，且微区可沿着每个颗粒的空间均匀或不均匀地分散着。据此，SAP 颗粒的另一种实施方案被表示在图 3A 中，图中表示出一种理想化的多组分颗粒 30，具有酸型吸水树脂的核心 32，外面包围着碱型吸水树脂的外壳 34。反过来，核心 32 可包含碱型树脂，而外壳 34 可包含酸型树脂。

图 3B 表示出具有核心及多个同心壳层的类似实施方案，其壳层交替地由酸型树脂和碱型树脂构成。在一种实施方案中，核心 42 和壳层 46 包含酸型吸水树脂，而壳层 44 包含碱型吸水树脂。另一种实施方案包括：包含碱型树脂的核心 42 和壳层 46，及包含酸型树脂的壳层 44；或者包含基质树脂的核心 42 以及以交替壳层形式依次包含酸型树脂和碱型树脂的壳层 44 和 46。其他配置方式乃是本领域技术人员清楚的，例如增加围绕核心的壳层数目。

图 4A 和 4B 则表示这样的本发明 SAP 颗粒的实施方案, 其中酸型吸水树脂的一个微区(即, 52 或 62)与碱型吸水树脂的一个微区(即, 54 或 64)处于彼此接触状态, 从而提供多组分 SAP 颗粒(即, 50 或 60)。在这样的实施方案中, 微区不均匀地分散在整个颗粒中。图 4 给出的实施方案可扩展为具有--一个以上微区, 每个由酸型树脂和碱型树脂构成的--SAP 颗粒, 正如图 4C 和 4D 所示, 其中多组分 SAP 颗粒 70 和 80 包含交替地由酸型吸水树脂(如, 72 或 82)与碱型吸水树脂(如, 74 或 84)组成的交替区。颗粒 70 和 80 还可包含一个以上包含基质树脂的层 72、74、82 或 84。

在另一种实施方案中，多组分 SAP 颗粒包含互穿聚合物网络 (IPN)，如图 5 所示。IPN 是一种包含 2 种聚合物，每种呈网络形式的材料。在 IPN 中，2 种聚合物是在彼此的存在下合成或/或交联的，且聚合反应可顺序或同时进行。顺序 IPN 的制备始于第 1 交联聚合物的合成。然后，构成第 2 聚合物的单体、交联剂及引发剂被溶胀到第 1 聚合物中，并就地地进行聚合和交联。例如，交联的聚(丙烯酸)网络可用含聚(乙烯胺)和交联剂的溶液来浸渍。

同时型 IPN 的制备过程是, 采用含 2 种聚合物单体及各自交联剂的溶液, 随后, 它们按非干扰模式, 如分步或链式聚合反应同时地聚合。第 3 种合成 IPN 的方法采用 2 种线形聚合物网络, 使该网络混合并凝固, 最后使这 2 种组分同时交联。本领域技术人员会想到可用来制备 IPN 的其他方式, 而每种方式都将产生一种特定形态。

在大多数 IPN 中, 诸聚合物相会发生分离, 从而形成界限鲜明的第 1 聚合物区和界限鲜明的第 2 聚合物区。在其他 IPN 中, 第 1 与第 2 聚合物依旧保持彼此“可溶”。这 2 种 IPN 形式都具有微区, 并且是本发明的多组分 SAP。

图 5A 和 5B 表示出 IPN 体系。图 5A 表示通过第 1 与第 2 聚合物的顺序合成制备的 IPN。图 5B 表示通过第 1 与第 2 聚合物的同时聚合制备的 IPN。在图 5A 和 5B 中，实线代表第 1 聚合物(如，酸型聚合物)，而轻画的虚线代表第 2 聚合物(如，碱型聚合物)。涂黑的圆点代表交联部位。

在另一种实施方案中，多组分 SAP 颗粒是由酸型吸水树脂细颗粒与碱型吸水树脂细颗粒制备的附聚颗粒。就典型而言，细树脂颗粒的直径小于约 200 μm ，如约 0.01 ~ 约 180 μm 。附聚多组分 SAP 颗粒的结构类似于图 2 中所画出的颗粒。关于附聚 SAP 颗粒，重要的是颗粒具有足够的干附聚(强度)(即，在干态)和湿附聚(在水凝胶状态)(强度)，以便维持单个颗粒的特性，就是说，此种颗粒不解体为组成它们的酸型树脂细颗粒和碱型树脂细颗粒。

具体地说，附聚颗粒具有足以抵抗破裂的干附聚。典型的干附聚颗粒具有弹性体特性，因此不易碎。附聚颗粒还具有足以表现出所谓“湿附聚”性能的湿强度。湿附聚被定义为附聚多组分 SAP 颗粒在水化后维持其单个颗粒特性的能力，即，水化后不具有解附聚的倾向。湿附聚的测定方法是，将 50 个附聚 SAP 颗粒放在观察玻璃板上，以 20 倍于其重量的 1%(重量)氯化钠溶液(即，1%盐水)使颗粒水化。让颗粒保持足够的间距，以便它们在吸收盐水并溶胀之后彼此不接触。让 SAP 颗粒静置 1 小时以便吸收盐溶液，然后在显微镜下重新数出 SAP 颗粒的数目。如果数出有约 53 个水化颗粒，则该多组分 SAP 颗粒便通过了湿附聚试验。

因此，本发明多组分 SAP 颗粒包含约 90:10 ~ 约 10:90，优选约 20:80 ~ 约 80:20 重量比的酸型树脂与碱型树脂。为充分发挥本发明的优点，多组分 SAP 颗粒中酸型树脂对碱型树脂的重量比为约 30:70 ~ 约 70:30。酸性与碱型树脂可沿整个 SAP 颗粒均匀或不均匀地分布。

本发明多组分 SAP 颗粒包含至少约 50%，优选至少约 70 wt%酸型树脂加上碱型树脂。为充分发挥本发明的优点，多组分 SAP 颗粒包含约 80% ~ 100 wt%酸型树脂加上碱型树脂。构成本发明多组分 SAP 颗粒的组分，除酸型及碱型树脂之外，一般为基质树脂或其他少量任选的成分。

本发明多组分 SAP 颗粒可呈任何形式，不论规则或不规则的，例如粒料、纤维、珠状、粉末、鳞片或泡沫体，或任何其他要求的形状，如多组分 SAP 的片材。在多组分 SAP 采用挤出步骤制备的实施方案中，SAP

的形状取决于挤出口模的形状。多组分 SAP 颗粒的形状还取决于其他物理操作，如研磨，或取决于诸如附聚之类的颗粒制备方法。

在一种优选的实施方案中，本发明 SAP 颗粒为粒状或珠粒的形式，粒度介于约 10 ~ 约 10,000 μm ，优选约 100 ~ 约 1,000 μm 。为充分发挥本发明的优点，多组分 SAP 颗粒的粒度应介于约 150 ~ 约 800 μm 。

“微区”被定义为存在于多组分 SAP 颗粒中的酸型树脂或碱型树脂的体积。鉴于每个多组分 SAP 颗粒包含至少 1 个酸型树脂微区和至少 1 个碱型树脂微区，故而，微区的体积小于多组分 SAP 颗粒的体积。因此，一个微区可大到占多组分 SAP 颗粒体积的约 90%。

就典型而言，微区的直径为约 750 μm 或更小，优选约 100 μm 或更小。为充分发挥本发明的优点，微区的直径应为约 20 μm 或更小。多组分 SAP 颗粒还可包含亚微米直径的微区，例如微区的直径小于 1 μm ，优选小于 0.1 μm ，至约 0.01 μm 。

在另一种优选实施方案中，多组分 SAP 颗粒呈纤维状，即，狭长、针状 SAP 颗粒。纤维可以是圆柱形，例如，具有一个次要尺寸（即，直径）和一个主要尺寸（即，长度）。纤维还可以是直接进行机织的长丝形式。此种长丝状纤维具有的重量（线密度）低于约 80 分特，优选低于约 70 分特每根丝，例如约 2 ~ 约 60 分特每根丝。特(tex)是每 1000 米纤维的重量，以克表示。1 特等于 10 分特。试比较，聚(丙烯酸)为约 4 分特；聚(乙烯胺)为约 80 分特。

圆柱形多组分 SAP 纤维的次要尺寸（即，纤维的直径）小于 1 mm，一般小于约 500 μm ，优选小于约 250 μm ，甚至小至约 50 μm 。圆柱形 SAP 纤维可具有较短的主要尺寸，例如约 1 mm，如呈纤条体、片状或鳞片状的物体，但一般地，该纤维的长度介于约 3 ~ 约 100 mm。长丝状纤维主要尺寸对次要尺寸的比值为至少 500:1，优选至少 1000:1，例如最高 10,000:1 或更高。

每个多组分 SAP 颗粒包含 1 个或多个酸型吸水树脂微区及 1 个或多个碱型吸水树脂微区，二者彼此接触或靠近。如下文所示，本发明 SAP 颗粒的微区结构可提供，与含不连续酸性 SAP 树脂颗粒和不连续碱性 SAP 树脂颗粒简单混合物的 SAP 相比改善的流体吸收（无论就流体吸收量和保持量，还是就吸收速率而言）。作为本发明的另一重要特征，本发明多组分 SAP 还表现出改善的渗透性，无论透过单个颗粒抑或颗粒之间。

本发明 SAP 颗粒因此具有改善的流体快速吸收能力，即便在“喷涌”的情况下，例如当用在尿布中以吸收尿液时。

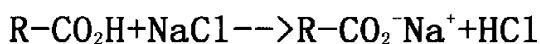
优良渗透性、吸收及持液性能，特别是对含电解质液体的这些由本发明多组分 SAP 颗粒表现出的特征，对 SAP 的实际应用具有重要意义。5 这些性能的改善部分地归功于如下事实：电解质从液体中的脱除，通过与单一一种颗粒的接触（实际上存在着一种基本同时进行的液体去离子过程）而加速，而不是必须使液体与酸性及碱性颗粒逐个接触（实际上是一种顺序、2 步去离子过程）。

如果使用酸型树脂颗粒与碱型树脂颗粒的共混物，则此种颗粒一般10 将会粒度较小。之所以要求小粒度来实现要求的脱盐动力学，是由于电解质按分步方式去除，其中酸型树脂脱除阳离子，而碱型树脂脱除阴离子。于是，含电解质流体就必须与 2 种脱盐颗粒进行接触，所以说这样的方法是通过选用小粒度 SAP 来加速的。然而，小颗粒具有降低流体在 SAP 颗粒之间流动速度的效应，就是说，渗透性降低，因而需要较长的15 时间来吸收流体。

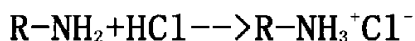
另外，在实际应用中，例如在尿布中，SAP 是与纤维素浆粕一起使用的。如果以酸型树脂颗粒和碱型树脂颗粒的共混物作为 SAP，纤维素浆粕会导致酸型树脂颗粒与碱型树脂颗粒之间的分离，这对脱盐具有不利的影响。本发明的多域复合材料能克服此类问题，因为酸型树脂与碱20 型树脂共存于单一的颗粒中。因此，纤维素浆粕的引入不会将酸性与碱型树脂分开，也就不会负面地影响 SAP 的脱盐。

单一多组分 SAP 颗粒对含电解质液体实施同时脱盐。脱盐过程与粒度基本无关。因此，本发明多组分 SAP 颗粒可以是大大粒度的。这一特征为液体经 SAP 颗粒本身及颗粒之间渗透的改善提供了可能，从而导致含25 电解质液体吸收的加速。

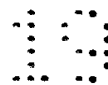
下面示意地表示的反应说明盐水溶液的去离子过程，如脱盐期间所发生的反应，它是在单个多组分 SAP 颗粒内基本同时完成的，而不是像酸性与碱型树脂简单混合物中那样分步完成的：



（酸型树脂）



（碱型树脂）。



本发明多组分 SAP 颗粒可采取所含酸型吸水树脂微区与碱型吸水树脂微区处于彼此接触状态的形式。在另一种实施方案中, SAP 颗粒可采取所含至少 1 个酸型吸水树脂微区分散在碱型吸水树脂连续相中的形式。替代地, 多组分 SAP 可采取这样的形式, 其中至少 1 个碱型树脂微区分散在酸型树脂的连续相中。在另一种实施方案中, 至少 1 个由 1 种或多种酸型树脂构成的微区和至少 1 个由 1 种或多种碱型树脂构成的微区组成整个 SAP 颗粒, 二者中没有任何一种树脂被视为分散的或连续相。在又一种实施方案中, 至少 1 个酸型树脂微区和至少 1 个碱型树脂微区分散在基质树脂中。

存在于多组分 SAP 颗粒中的酸型吸水树脂可以是强或弱酸吸水树脂。该酸型吸水树脂可以是单一树脂, 或者是树脂的混合物。该酸型树脂可以是均聚物或共聚物。酸型吸水树脂的种类不受限制, 只要当处于中性形式时树脂能溶胀并吸收至少 10 倍于其重量的水即可。酸型树脂以其酸性形式存在, 就是说, 其酸部分的约 75%~100%以游离酸形式存在。如下文所解释的, 尽管酸型吸水树脂的游离酸形式通常为不良吸水剂, 但酸型树脂与碱型树脂在本发明多组分 SAP 颗粒中的组合, 却可提供优异吸水及保水性能。

酸型吸水树脂一般为轻度交联的丙烯酸型树脂, 例如轻度交联的聚丙烯酸。该轻度交联的酸型树脂的典型制备, 可采取含酰基部分的酸单体如丙烯酸, 或含能提供酰基部分的单体, 如丙烯腈, 在交联剂, 即多官能有机化合物存在下的聚合。该酸型树脂可包含其他可共聚单元, 即, 技术上熟知的其他单烯键不饱和共聚单体, 只要聚合物基本上由至少 10%, 优选至少 25%酸单体单元组成即可。为充分发挥本发明的优点, 酸型树脂包含至少 50%, 更优选至少 75%, 最高 100%酸单体单元。该其他可共聚单元例如可有助于改善聚合物的亲水性。

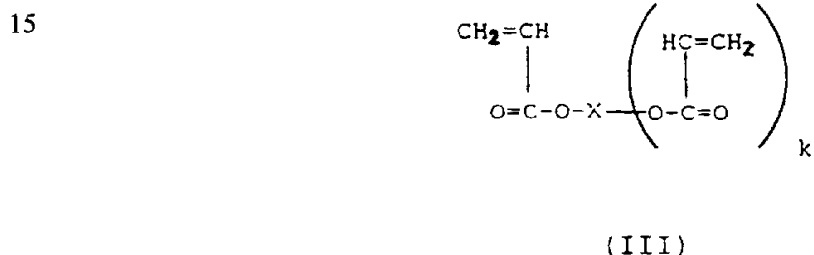
适用于酸型吸水树脂中的烯键不饱和羧酸及羧酸酐单体包括: 丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、 α -氯代丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、 β -甲基丙烯酸(巴豆酸)、 α -苯基丙烯酸、 β -丙烯酰氧基丙酸、山梨酸、 α -氯代山梨酸、当归酸(angelic acid)、肉桂酸、对氯代肉桂酸、 β -硬脂酰丙烯酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸、马来酸、富马酸、三羧基乙烯及马来酐。

烯键不饱和磺酸单体包括: 脂族或芳族乙烯基磺酸, 例如乙烯基磺

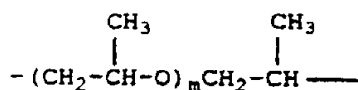
酸、烯丙基磺酸、乙烯基甲苯磺酸、苯乙烯磺酸、丙烯酸及甲基丙烯酸的磺酸，如丙烯酸磺基乙酯、甲基丙烯酸磺基乙酯、丙烯酸磺基丙酯、甲基丙烯酸磺基丙酯、2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基磺酸及 2-丙烯酰氧基-2-甲基丙烷磺酸。

- 5 上面已经提到，酸单体以及，存在的话，可共聚单体的聚合，大多采用在多官能有机化合物存在下的自由基聚合方法实施。该酸型树脂被交联到足以使聚合物不溶于水的程度。交联，使得酸型树脂基本不溶于水，且可被用来部分地决定树脂的吸收能力。为应用于吸水领域，酸型树脂应轻度地交联，即，使其交联密度小于约 20%，优选小于约 10%，
10 最有效约 0.01~约 7%。

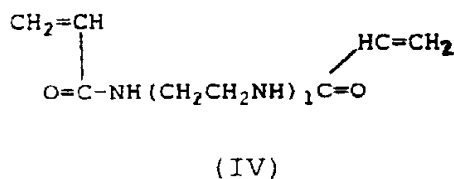
交联剂的最优选用量，以单体总重量为基准，小于约 7 wt%，典型用量约 0.1 wt%~约 5 wt%。交联聚乙烯基单体的例子包括但不限于，聚丙烯酸(或聚甲基丙烯酸)酯，由下式(III)代表；双丙烯酰胺，由下式(IV)代表。



- 20 其中 x 是亚乙基、亚丙基、三亚甲基、环己基、六亚甲基、2-羟亚丙基、
-(CH₂CH₂O)_nCH₂CH₂-或者



- 25 n 和 m 各为 5~40 的整数，k 是 1 或 2；



- 30 其中 1 是 2 或 3。

通式(III)的化合物可通过诸如乙二醇、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之类的多元醇与丙

烯酸或甲基丙烯酸之间的反应制备。通式(IV)的化合物可通过多亚烷基多胺,如二亚乙基三胺和三亚乙基四胺,与丙烯酸的反应获得。

具体的交联单体包括但不限于:二丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二(甲基丙烯酸)1,4-丁二醇酯、二丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二(甲基丙烯酸)1,3-丁二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二(甲基丙烯酸)二甘醇酯、乙氧基化的二丙烯酸双酚 A 酯、乙氧基化的二(甲基丙烯酸)双酚 A 酯、二(甲基丙烯酸)乙二醇酯、二丙烯酸 1,6-己二醇酯、二(甲基丙烯酸)1,6-己二醇酯、二(甲基丙烯酸)新戊二醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、二(甲基丙烯酸)聚乙二醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二(甲基丙烯酸)三甘醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二(甲基丙烯酸)四甘醇酯、五丙烯酸二季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三(甲基丙烯酸)三羟甲基丙烷酯、三丙烯酸三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯、三(甲基丙烯酸)三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯、多元羧酸的二乙烯基酯、多元羧酸的二烯丙基酯、对苯二甲酸二烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯、富马酸二烯丙基酯、六亚甲基二马来酰亚胺、偏苯三酸三乙烯基酯、己二酸二乙烯基酯、琥珀酸二烯丙基酯、乙二醇二乙烯基醚、二丙烯酸环戊二烯酯、四烯丙基铵的卤化物或它们的混合物。如二乙烯基苯和二乙烯基醚等的化合物也可以用来交联聚(二烷基氨基烷基丙烯酸酰胺)。特别优选的交联剂是 N,N'-亚甲基二丙烯酰胺、N,N'-亚甲基二(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。

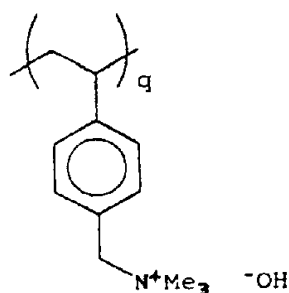
该酸型树脂,不论强酸或弱酸,可以是任何可以其中和的形式作为 SAP 使用的树脂。酸型树脂一般包含多个羧酸、磺酸、膦酸、磷酸和/或硫酸部分。酸型树脂的例子包括但不限于,聚丙烯酸、水解淀粉-丙烯腈接枝共聚物、淀粉-丙烯酸接枝共聚物、皂化的醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚物、水解的丙烯腈共聚物、水解的丙烯酰胺共聚物、乙烯-马来酐共聚物、异丁烯-马来酐共聚物、聚(乙烯基磺酸)、聚(乙烯基膦酸)、聚(乙烯基磷酸)、聚(乙烯基硫酸)、磺化聚苯乙烯、聚(天冬氨酸)、聚(乳酸)及它们的混合物。优选的酸型树脂是聚丙烯酸。

多组分 SAP 可包含一个个微区,它们:(a)包含单一酸型树脂或(b)包含一个以上,即,酸型树脂的混合物。多组分 SAP 还可包含这样的微区,其中作为酸性组分,一部分酸型微区包含第 1 酸型树脂或酸型树脂

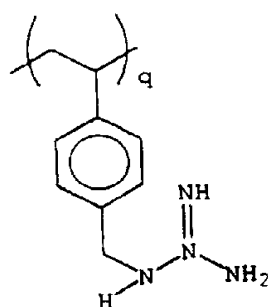
的混合物，而其余部分则包含第 2 酸型树脂或酸型树脂的混合物。

类似于酸型树脂，本发明 SAP 颗粒中的碱型吸水树脂可以是强或弱碱吸水树脂。碱型吸水树脂可以是单一树脂或树脂的混合物。碱型树脂可以是均聚物或共聚物。碱型树脂的种类不受任何限制，只要当处于带电形式时该碱型树脂在水中能溶胀并吸收至少 10 倍于其重量的水即可。弱碱树脂在典型情况下以其游离碱或中性形式存在，即，约 75%~约 100%的碱部分，例如氨基基团，以中性、不带电形式存在。强碱树脂存在的典型形式为氢氧化物(OH)或碳酸氢盐(HCO₃)形式。

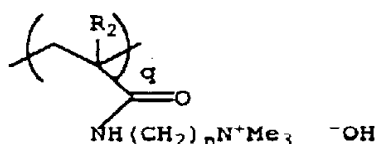
碱型吸水树脂一般为轻度交联的丙烯酸型树脂，例如聚(乙烯胺)或聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺)。碱型树脂还可包含例如下列的聚合物：轻度交联聚乙烯亚胺、聚(烯丙基胺)、聚(烯丙基胍)、聚(氢氧化二甲基二烯丙基铵)、季铵化聚苯乙烯衍生物，如



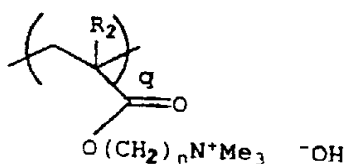
胍改性聚苯乙烯，如



季铵化聚((甲基)丙烯酰胺)或其酯类似物，例如



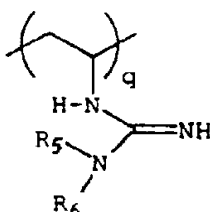
或



5

其中 Me 是甲基, R₂ 是氢或甲基, n 是 1~8 的数值, q 是 10~约 100,000 的数值, 或者是聚(乙烯基脲), 即, 聚(VG), 它是一种强碱吸水树脂, 具有结构通式(V)

10



(V)

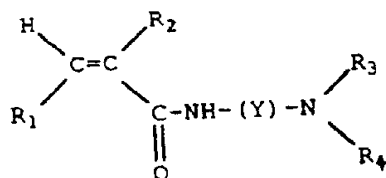
15 其中 q 是 10~约 100,000 的数值, R₅ 和 R₆ 独立地选自氢、C₁~C₄ 烷基、C₃~C₆ 环烷基、苄基、苯基、烷基取代的苯基、萘基以及类似的脂族及芳族基团。该轻度交联的碱型吸水树脂可包含其他可共聚单元, 并利用上文有关酸型吸水树脂所规定的多官能有机化合物进行交联。

用于本发明 SAP 颗粒中的碱型吸水树脂一般包含氨基或脲基基团。
20 因此, 水溶性碱型树脂还可在溶液中按如下程序进行交联: 将未交联的碱型树脂悬浮或溶解在水或醇介质中, 然后加入能借助与碱型树脂的氨基基团之间的反应使碱型树脂交联的二-或多官能化合物。此类交联剂例如包括多官能醛(如, 戊二醛)、多官能丙烯酸酯(如, 二丙烯酸丁二醇酯、TMPTA)、卤代醇(如, 表氯醇)、二卤化物(如, 二溴丙烷)、二磺
25 酸酯(如, ZA(O₂)O-(CH₂)_n-OS(O)₂Z, 其中 n 是 1~10, Z 是甲基或甲苯磺酰基)、多官能环氧化物(如, 乙二醇二缩水甘油醚)、多官能酯(如, 己二酸二甲酯)、多官能酰卤(如, 草酰氯)、多官能羧酸(如, 琥珀酸)、羧酸酐(如, 琥珀酐)、有机钛酸酯(如, TYZOR AA, 杜邦公司生产)、密胺树脂(如, CYMEL 301、CYMEL 303、CYMEL 370 和 CYMEL 373, 由 Cytec
30 工业公司(Wayne, 新泽西)供应)、羟甲基脲(如, N,N'-二羟甲基-4,5-二羟亚乙基脲)以及多官能异氰酸酯(如, 甲苯二异氰酸酯或亚甲基二异氰酸酯)。交联剂还公开在 Pinschmidt, Jr. 等人的美国专利 5,085,787

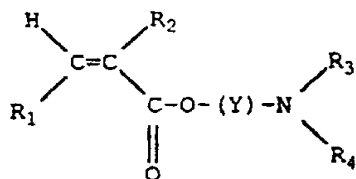
中，在此收作参考，以及 EP 450 923 中。

在传统上，交联剂是水或醇溶性的，并具有与碱型树脂的足够反应性，以便交联反应可按控制的方式，优选在约 25℃ ~ 约 150℃ 的温度进行。优选的交联剂是乙二醇二缩水甘油醚(EGDGE)、水溶性二缩水甘油醚，以及二溴链烷，后者是一种醇溶性化合物。

因此，碱型树脂，不论强或弱碱，可以是任何可以其带电形式作为 SAP 使用的树脂。碱型树脂一般包含氨基或胍基部分。碱型树脂的例子包括：如下的聚(乙烯胺)、聚乙烯亚胺及聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酰胺)，它们由具有下列结构通式的单体经聚合并轻度交联来制备，



或其酯类似物



其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢及甲基，Y 是 1~8 个碳原子的二价直链或支链有机基团， R_3 和 R_4 独立地是 1~4 个碳原子的烷基基团。优选的碱型树脂包括聚(乙烯胺)、聚乙烯亚胺、聚(乙烯基胍)、聚(二甲基氨基乙基丙烯酸酰胺)(聚(DAEA))及聚(二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺)(聚(DMAPMA))。类似于酸型树脂微区，本发明多组分 SAP 可包含单一碱型树脂构成的微区、包含碱型树脂的混合物的微区或不同碱型树脂的微区。

本发明多组分 SAP 可通过各种各样的方法制备。要知道，制备多组分 SAP 的具体方法不限于下文给出的实施方案。任何方法，只要能提供具有至少 1 个酸型树脂微区及与之接触或靠近的至少 1 个碱型树脂微区的颗粒，都是合适的。

在一种方法中，碱型树脂的干颗粒，任选地经过了表面交联和/或退火，被混入到酸型树脂的橡胶状凝胶中。所获得的混合物经过挤出，然后干燥并任选地进行表面交联和/或退火，从而提供由碱型树脂分散在酸型树脂连续相中构成的多组分 SAP 颗粒。替代地，酸型树脂的颗粒，

任选地经过了表面交联和/或退火，被混入到碱型树脂的橡胶状凝胶中。所获得的混合物经过挤出，然后干燥并任选地进行表面交联和/或退火，从而提供由酸型树脂分散在碱型树脂连续相中构成的多组分 SAP 颗粒。

5 在另一种方法中，酸型树脂干颗粒可与碱型树脂干颗粒掺混，所获得的混合物被成形为水凝胶，随后挤出成形为多组分 SAP 颗粒。

在又一种方法中，酸型树脂的橡胶状凝胶与碱型树脂的橡胶状凝胶，每种任选地经过了表面交联和/或退火，一起共挤出，共挤出的产物经过干燥，并任选地进行表面交联和/或退火，从而形成包含分散在
10 整个颗粒中的酸型树脂微区和碱型树脂微区的多组分 SAP 颗粒。

因此，制备本发明多组分 SAP 颗粒的方法不局限于、且不一定要求实施挤出步骤。本领域技术人员会想到其他能实现--多组分 SAP 包含至少 1 个碱型树脂微区与至少 1 个酸型树脂微区，二者彼此接触或靠近--的制备方法。一种例子是至少 1 种酸型树脂的细颗粒与至少 1 种碱型树脂的细颗粒，以及任选地一种基质树脂，彼此附聚，从而提供包含酸性
15 和/或碱型树脂微区的多组分 SAP 颗粒。多组分 SAP 颗粒可研磨到要求的粒度，或者可采用形成要求粒度的技术制备。制备本发明 SAP 颗粒的其他非限制性方法将在实施例中给出。

在酸型树脂和碱型树脂是以基质树脂网络内的微区形式存在的实施方案中，酸型树脂与碱型树脂颗粒与基质树脂橡胶状凝胶一起掺混，所获得的混合物经过挤出，随后干燥，从而形成包含(由)酸型树脂和碱型树脂微区分散在基质树脂连续相中(构成的体系)的多组分 SAP 颗粒。替代地，酸型树脂、碱型树脂及基质树脂的橡胶状凝胶可经过共挤出，从而提供包含分散在整个颗粒中的酸型树脂、碱型树脂及基质树脂的多
20 组分 SAP 颗粒。在该实施方案中，酸型树脂、碱型树脂以及所形成的多组分 SAP，各自可任选地接受表面交联和/或退火处理。

基质树脂可以是任何允许流体传输，以便液体介质得以接触酸型及碱型树脂的任何树脂。典型的基质树脂是能吸水的亲水树脂。基质树脂的非限制性例子包括聚(乙烯醇)、聚(N-乙烯基甲酰胺)、聚环氧乙烷、
30 聚(甲基)丙烯酰胺、聚(丙烯酸羟乙基酯)、羟乙基纤维素、甲基纤维素及它们的混合物。基质树脂还可包含传统吸水树脂，例如，中和度大于 25 mol%，典型值大于 50 mol%的聚丙烯酸。

在优选的实施方案中，酸型树脂、碱型树脂和/或多组分 SAP 颗粒接受表面处理和/或退火。表面处理和/或退火使得颗粒产生表面交联。在尤其优选的实施方案中，构成多组分 SAP 颗粒的酸性和/或碱型树脂接受表面处理和/或退火，且整个多组分 SAP 颗粒也接受表面处理和/或退火。已发现，本发明酸型树脂、碱型树脂和/或多组分 SAP 颗粒的表面处理和/或退火可提高树脂或多组分 SAP 颗粒在载荷下吸收并保持水介质的能力。

表面交联的程序是：酸型树脂、碱型树脂和/或多组分 SAP 颗粒与表面交联剂溶液进行接触，从而基本上仅润湿树脂或 SAP 颗粒的外表面。随后实施树脂或多组分 SAP 颗粒的表面交联及干燥，优选通过加热树脂或多组分 SAP 颗粒的至少该润湿表面来实现。

就典型而言，树脂和/或 SAP 颗粒用表面交联剂的溶液进行表面处理。该溶液包含约 0.01%~约 4 wt%表面交联剂，优选约 0.4~约 2 wt%表面交联剂，在适当溶剂，如水或醇中。该溶液可以细喷雾形式施涂到自由筒混(转鼓混合)的树脂颗粒或多组分 SAP 颗粒表面上，其中树脂或 SAP 颗粒对表面交联剂溶液的重量比为约 1:0.01~约 1:0.5 重量份。表面交联剂的存在量为树脂或 SAP 颗粒的 0%~约 5 wt%，优选 0%~约 0.5 wt%。为充分发挥本发明的优点，表面交联剂的存在量为约 0.001~约 0.1 wt%。

表面处理的树脂或多组分 SAP 颗粒的交联反应及干燥是通过令表面处理的聚合物在适当温度，如约 25℃~150℃，优选约 105℃~约 120℃进行加热实现的。然而，任何使交联剂发生反应以达到树脂或多组分 SAP 颗粒表面交联目的的其他方法，以及任何对树脂或多组分 SAP 颗粒进行干燥的其他方法，如微波能量之类，均可使用。

就碱型树脂或颗粒外表面具有碱型树脂的多组分 SAP 颗粒而言，合适的表面交联剂包括能与氨基基团反应从而使碱型树脂交联的二-或多官能分子。优选的是，表面交联剂是醇或水溶性的，并具备足以使交联以控制的方式在约 25℃~约 150℃温度发生的对碱型树脂的反应性。

适合碱型树脂的表面交联剂的非限制性例子包括：

(a) 二卤化物及二磺酸酯，例如具有通式



的化合物，其中 p 是 2~12 的数值，Y 独立地是卤素(优选溴)、甲苯磺

酸酯、甲磺酸酯或者其他烷基或芳基磺酸酯；

(b) 多官能氮丙啶；

(c) 多官能醛，例如，戊二醛、三噁烷、仲甲醛、对苯二甲醛、丙二醛及乙二醛，以及它们的缩醛及亚硫酸氢盐；

5 (d) 卤代醇，例如表氯醇；

(e) 多官能环氧化合物，如乙二醇二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚以及双酚 F 二缩水甘油醚；

10 (f) 多官能羧酸及由其衍生的酯、酰氯以及酸酐，例如 2~12 个碳原子的二-和多羧酸，以及由其衍生的甲酯和乙酯、酰氯及酸酐，如草酸、己二酸、琥珀酸、十二烷酸、丙二酸及戊二酸，以及由其衍生的酯、酸酐及酰氯；

(g) 有机钛酸酯，如杜邦公司 (Wilmington, 特拉华) 供应的 TYZOR AA；

15 (h) 密胺树脂，如 Cytec 工业公司 (Wayne, 新泽西) 供应的 CYMEL 树脂；

(i) 羟甲基脲，如 N, N'-二羟甲基-4, 5-二羟亚乙基脲；

(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、二甲苯二异氰酸酯及六亚甲基二异氰酸酯；以及

(k) 本领域技术人员已知的其他碱型吸水树脂用交联剂。

20 优选的表面交联剂是二卤代链烷、乙二醇二缩水甘油醚 (EGDGE) 或它们的混合物，它们可在约 25℃ ~ 约 150℃ 的温度交联碱型树脂。尤其优选的表面交联剂是 3~10 个碳原子的二溴链烷及 EGDGE。

25 就酸型树脂或颗粒外表面具有酸型树脂的多组分 SAP 颗粒而言，合适的表面交联剂能与酸部分反应从而使酸型树脂交联。优选的是，表面交联剂是醇或水溶性的，并具备足以使交联以控制的方式，优选在约 25℃ ~ 约 150℃ 温度发生的对酸型树脂的反应性。

适合酸型树脂的表面交联剂的非限制性例子包括：

(a) 多羟基化合物，如二元醇及甘油；

(b) 金属盐；

30 (c) 季铵化合物；

(d) 多官能环氧化合物；

(e) 亚烷基碳酸酯，如亚乙基碳酸酯或亚丙基碳酸酯；

(f) 聚氮丙啶, 如 2,2-双羟甲基丁醇的三[3-(1-氮丙啶丙酸酯)];

(g) 卤代环氧, 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; 以及

5 (j) 本领域技术人员已知的其他酸型吸水树脂用交联剂。

作为表面处理的附加或替代措施, 酸型树脂、碱型树脂、基质树脂或整个 SAP 颗粒或者它们的任意组合, 可接受退火处理以改善载荷下的吸水和保水性能。已发现, 在高于树脂或微区 T_g(玻璃化转变温度)的某一足够温度对树脂加热足够时间, 可改善树脂的吸收性能。图 6 和 7 载
10 有表示退火时间和温度对本发明多组分 SAP 颗粒吸收性能影响的曲线图, 其中该颗粒包含 55 wt%聚(乙烯胺)和 45 wt%聚(丙烯酸), 采用下文实例 12 中规定的方法制备。

图 6 和 7 中的曲线图表明, 本发明 SAP 颗粒在约 60℃ ~ 约 150℃ 的温度加热约 20 ~ 约 120 分钟, 可改善吸收性能。吸收性能, 即图 6 和 7
15 中画出的 AUL 和 AUNL 将在下文中做详细讨论。优选的是, 退火在约 80℃ ~ 约 140℃ 进行约 30 ~ 约 100 分钟。为充分发挥退火的优点, SAP 颗粒应在约 100℃ ~ 约 140℃ 退火约 40 ~ 约 90 分钟。

按照本发明的一个重要特征, 强酸树脂可与强碱树脂或与弱碱树脂或它们的混合物配合使用。弱酸树脂可与强碱树脂或与弱碱树脂或它们的
20 的混合物配合使用。优选的是, 酸型树脂是弱酸树脂; 碱型树脂是弱碱树脂。这样的结果是出乎意料的, 因为离子交换技术认为, 弱酸树脂与弱碱树脂组合的表现不如其他组合如强酸树脂与强碱树脂那样好。在更优选的实施方案中, 弱酸树脂、弱碱树脂和/或多组分 SAP 颗粒接受表面交联和/或退火处理。

25 前面已讨论过, 聚(丙烯酸)钠一向被认为是最佳 SAP, 因此在商业领域应用得最广。聚(丙烯酸)钠具有导致其在吸收剂领域优异表现的聚合电解质性能。这些性能包括高电荷密度及电荷较为靠近聚合物主链。

然而, 游离酸形式的酸型树脂或游离碱形式的碱型树脂一般都不具有具备商业应用价值的 SAP 功能, 因为这 2 种类型聚合物均不带离子电
30 荷。聚(丙烯酸)树脂或聚(乙烯胺)树脂是中性聚合物, 因此不具有为尿布、月经用品及类似的吸收制品提供有商业价值 SAP 所必备的聚合电解质性能。因此, 缺乏吸水和保水的推动力。这一点可从表 1 和 2 中看出:

中性聚(DAEA)在吸收合成尿时的吸收和保持性能均较差。然而,当转变为盐时,如丙烯酸之类的酸型树脂或如聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺)之类的碱型树脂则表现得如同有商业价值的SAP一样了。

已发现,碱型树脂,当处于游离碱形式时,却是另外还含有酸型吸水树脂的超吸收材料中的有用组分。例如,包含聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺)与诸如聚丙烯酸之类酸型吸水树脂的混合物的超吸收材料,表现出优良吸水 and 保水性能。此种SAP材料包含2种不带电、轻度交联的聚合物,每种在水介质中均能溶胀和吸收。当与水或含电解质水介质接触时,这2种不带电聚合物彼此中和,从而形成超吸收材料。这样一来还另外降低了聚合物所吸收的介质中的电解质含量,从而进一步提高它们作为聚合电解质的效果。这2种聚合物中没有一种的不带电形式本身在接触水时具有SAP的功能。然而,包含2种树脂,一种酸性,一种碱性的简单混合物的超吸收材料,却能够起到吸收材料的作用,这是因为2种树脂已转化为各自的聚合电解质形式了。这类超吸收材料已显示出优良吸水及保水性能。而本发明多组分SAP颗粒,由于包含至少1个酸型树脂微区和至少1个碱型树脂微区,则表现出在吸水 and 保水方面比酸型树脂颗粒-碱型树脂颗粒简单混合物进一步的改善。

在本发明多组分SAP颗粒中,弱碱树脂以其游离碱形式存在,即胺的形式存在,而酸型树脂则以其游离酸形式存在。设想,低百分含量,即,约25%或更低的胺和/或酸官能团可能处于其带电形式。此种低百分含量带电官能团对SAP颗粒的表现不具有负面影响,相反,有助于液体的初期吸收。强碱树脂以氢氧化物或碳酸氢盐形式存在,即,带电形式存在。

本发明多组分SAP颗粒可用于旨在吸收大量液体,尤其是含电解质液体的制品中,如在尿布和月经用品中。

下面的非限制性实施例展示本发明多组分SAP颗粒的制备方法。

实例 1

0%中和的聚(丙烯酸)(聚(AA), DN=0)的制备

制备含丙烯酸(270 g)、去离子水(810 g)、亚甲基二丙烯酰胺(0.4 g)、过硫酸钠(0.547 g)及2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮(0.157 g)的单体混合物,随后以氢气搅拌15分钟。将该单体混合物放在浅玻璃表面皿上,然后单体混合物在15 mW/cm²紫外线照射下聚合25分钟。生

成的聚(AA)为橡胶状凝胶。

橡胶状聚(AA)凝胶被切碎,然后通过带有绞肉机附件的 KitchenAid 型号 K5SS 混合机挤出。挤出的凝胶在强制通风烘箱内、120℃进行干燥,最后研磨并通过筛选以获得要求的粒度。

上述程序提供了中和度为零(DN=0)的轻度交联聚丙烯酸水凝胶。

实例 2

聚(二甲基氨基乙基丙烯酰胺)(聚(DAEA))的制备

含 125 g N-(2-二甲基氨基乙基)丙烯酰胺(DAEA)、300 g 去离子水、0.6 g 亚甲基二丙烯酰胺及 0.11 g V-50 引发剂(即, 2,2'-偶氮二(2-咪基-丙烷)盐酸盐引发剂(Wako Pure Chemical 工业公司, 大阪, 日本),以氢气搅拌 15 分钟。将形成的反应混合物放在浅玻璃表面皿上,然后在 15 mW/cm² 紫外线照射下聚合 25 分钟。聚合为放热反应,最终达到约 100℃。生成的轻度交联聚(DAEA)为橡胶状凝胶。橡胶状聚(DAEA)用手碾碎,然后在 60℃干燥 16 小时,最后研磨并通过筛选以获得要求的粒度。

实例 3

聚(二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺)(聚(DMAPMA))的制备

将含 DMAPMA 单体(100 g)、去离子水(150 g)、亚甲基二丙烯酰胺(0.76 g)及 V-50 引发剂(0.72 g)的单体混合物放在玻璃烧杯中。该单体混合物以氢气搅拌 25 分钟,盖上盖子,然后在约 60℃的烘箱中放置约 60 小时。生成的轻度交联聚(DMAPMA)为橡胶状凝胶。橡胶状聚(DMAPMA)凝胶用手碾碎,然后在 60℃干燥 16 小时,最后研磨并通过筛选以获得要求的粒度。

实例 4

聚(N-乙烯基甲酰胺)和聚(乙烯胺)的制备

含 N-乙烯基甲酰胺(250 g)、去离子水(250 g)、亚甲基二丙烯酰胺(1.09 g)及 V-50 引发剂(0.42 g)的单体混合物放在浅玻璃表面皿中,然后在紫外灯照射下按实例 1 那样进行聚合,直至混合物聚合为橡胶状凝胶。轻度交联的聚(N-乙烯基甲酰胺)随后以氢氧化钠溶液水解,从而形成轻度交联聚(乙烯胺)。

实例 5

强酸吸水树脂的制备

制备含丙烯酸(51 g)、2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMPS, 25.8 g)、去离子水(230 g)、亚甲基二丙烯酰胺(0.088 g)、过硫酸钠(0.12 g)及 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮(0.034 g)的单体混合物, 随后放在浅玻璃表面皿上, 然后在紫外灯照射下按实例 1 那样进行聚合, 直至单体混合物聚合为橡胶状凝胶。

凝胶被切碎，然后通过带有绞肉机附件的 KitchenAid 型号 K5SS 混合机挤出。挤出的凝胶在强制通风烘箱内、120℃ 进行干燥，研磨，继而通过筛选以获得要求的粒度。

生成的轻度交联酸型树脂包含 15 mol%强酸官能团 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 和 85
10 mol%弱酸官能团 ($-\text{CO}_2\text{H}$)。

实例 6

交联的聚(乙烯醇-共聚-乙烯胺)树脂的制备

15 聚(乙烯醇-共聚-乙烯胺)(50 g, 6 mol%乙烯胺), 空气产品公司(Allentown 宾夕法尼亚)提供, 溶解在玻璃瓶内的 450 g 去离子水中, 形成粘稠溶液。在搅拌下, 将乙二醇二缩水甘油醚 (0.2 g) 加入到该粘稠溶液中。然后盖上瓶盖, 并在 60℃ 烘箱内放置 16 小时, 从而生成轻度交联聚(乙烯醇-共聚-乙烯胺)的橡胶状凝胶。

实例 7

交联聚(乙烯胺)树脂的制备

20 在 2 L 3 wt% 聚(乙烯胺)水溶液中加入, 0.18 g 乙二醇二缩水甘油醚(DGDGE)。形成的混合物搅拌至 DGDGE 溶解, 然后将混合物加热到约 60℃ 并保温 1 小时以便胶凝。凝胶加热到约 80℃ 并保温, 直至约 90% 的水被移出。然后, 所形成的凝胶经挤出并在 80℃ 干燥至恒重。该干燥、轻度交联的聚(乙烯胺)随后进行低温研磨, 成为粒状材料。

实例 8

聚(DAEA)/聚(AA)多组分 SAP(聚(AA)连续相)的制备

实例 1 中制备的未经干燥的橡胶状聚(AA)水凝胶(133 g)被切碎并通过带有绞肉机附件的 KitchenAid 型号 K5SS 混合机挤出。然后,该凝胶与 50 g 实例 2 中制备的干聚(DAEA)颗粒(粒度小于 106 μm)混合。所获得的混合物采用 KitchenAid 混合机反复挤出 3 次,然后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 强制通风烘箱内干燥 16 小时,并最后研磨并过筛以获得要求的粒度。该过程产生 83 g 多组分 SAP 颗粒,包含(由)聚(DAEA)微区分散在聚(AA)

连续相中(构成的体系), 其中聚(DAEA)与聚(AA)的重量比为约 60/40。

实例 9

实例 8 聚(DAEA)/聚(AA)多组分 SAP 的表面处理

0.15 g EGDGE、7.88 g 丙二醇及 1.97 g 去离子水混合直至均匀, 从而制备成表面处理用溶液。然后, 在搅拌下将 10 g 实例 8 的聚(DAEA)/聚(AA)多组分 SAP 放在装有垂直搅拌轴的烧杯中。该干多组分 SAP 接受足以使 SAP 在烧杯中流态化的速度的搅拌, 然后用针筒将 0.4 g 表面处理溶液滴加到流态化的 SAP 中。随后, 停止搅拌, 将烧杯在 125℃ 强制通风烘箱内放置 1 小时, 从而形成用 600 ppm EGDGE 表面处理的聚(DAEA)/聚(AA)多组分 SAP。

实例 10

聚(AA)/聚(DMAPMA)多组分 SAP(聚(DMAPMA)连续相)的制备

实例 3 中制备的聚(DMAPMA)水凝胶(70 g)被切碎并通过带有绞肉机附件的 KitchenAid 型号 K5SS 混合机挤出。然后, 该凝胶与 32 g 实例 1 中制备的干聚(AA)颗粒(粒度小于 106 μm)混合。所获得的混合物采用 KitchenAid 混合机反复挤出 3 次, 然后在 60℃ 强制通风烘箱内在 60℃ 干燥 16 小时, 并最后研磨并过筛以获得要求的粒度。该过程产生 60 g 多组分 SAP 颗粒, 包含(由)聚(AA)微区分散在聚(DMAPMA)连续相中(构成的体系), 其中聚(AA)与聚(DAEA)的重量比为约 50/50。

实例 11

实例 10 聚(AA)/聚(DMAPMA)多组分 SAP 的表面处理

0.375 g 1,8-二溴辛烷与 9.625 g 异丙醇混合直至均匀, 从而制成表面处理用溶液。然后, 将 10 g 实例 10 的聚(AA)/聚(DMAPMA)多组分 SAP 放在装有垂直搅拌轴的烧杯中。该干多组分 SAP 接受足以使 SAP 在烧杯中流态化的速度的搅拌, 然后用针筒将 0.4 g 表面处理溶液滴加到流态化的 SAP 中。随后, 停止搅拌, 将烧杯在 105℃ 强制通风烘箱内放置 1 小时, 从而形成用 1,500 ppm 1,8-二溴辛烷表面处理的聚(AA)/聚(DMAPMA)多组分 SAP。

实例 12

通过凝胶共挤出制备聚(DAEA)/聚(AA)多组分 SAP

30 g 实例 2 的聚(DAEA)通过带有绞肉机附件的 KitchenAid 型号 K5SS 混合机挤出。24 g 实例 1 的聚(AA)水凝胶也通过带有绞肉机附件

的 KitchenAid 型号 K5SS 混合机挤出。这 2 种挤出物随后通过手工掺混混合在一起，随后采用绞肉机对所形成的混合物挤出 2 次。挤出产物随后在 60℃ 干燥 16 小时，研磨，筛选至 180 ~ 710 μm，最后以 200 ppm EGDGE 进行表面处理(如实例 9 所述)。该过程产生的多组分 SAP 包含聚(DAEA)的和聚(AA)的微区，其中聚(DAEA)/聚(AA)重量比为约 60/40。

实例 13

聚(乙烯基胍)(聚(VG))的制备

在 500 mL 聚(乙烯胺)水溶液(1.98%固体，93%水解度)中，加入 38.5 ml 6M 盐酸和 9.65 g 氨基氰(H_2NCN)。所形成的溶液在回流下加热 8 小时。随后，用 5%氢氧化钠溶液将上述溶液的体积稀释到 3 L；继而用 15 L 5%氢氧化钠溶液，接着用 15 L 去离子水——进行超过滤(100,000Mw 级分)。将所获得的产物浓缩为 2.6%固体、pH 值等于 11.54 的溶液。聚(乙烯胺)溶液的 pH 值为 10.0。该 2.6%固体的溶液对硝酸银试验显示阴性。加入盐酸后对聚合物的重量分析得出下列组成：乙烯基胍，90%；乙烯基甲酰胺，7%；及乙烯胺，3%。红外分析显示出在 1651 cm^{-1} 处的强吸收峰，这乃是聚(乙烯胺)中不存在的，该峰对应于 C=N 吸收区间。

实例 14

交联的聚(VG)树脂的制备

实例 13 的 2.6%固体(含量)溶液借助蒸馏进一步浓缩为 12.5%固体含量。在该 12.5%固体溶液中加入 1 mol%EGDGE，所形成的溶液随后在 60℃ 烘箱内加热 5 小时，从而形成轻度交联的聚(乙烯基胍)凝胶。

实例 15

共挤出聚(VG)/聚(AA)多组分 SAP 的制备

实例 14 的交联聚(VG)水凝胶与 1 摩尔当量实例 1 的聚(AA)按实例 12 规定的方法共挤出。随后，一部分该共挤出的聚(VG)/聚(AA)多组分 SAP，按实例 9 规定的方法用 200 ppm EGDGE 进行表面交联。

实例 16

通过凝胶共挤出制备 PEI/聚(AA)共挤出多组分 SAP

分别含 10%和 20 wt%聚乙烯亚胺(PEI, M_n 等于 60,000, 商品名 EPOMIN P-1000, Aceto 公司, Lake Success, NY)的水溶液，用 1.0 和 1.5 mol%EGDGE 按实例 6 规定的方法，即，60℃ 下加热 16 小时，进行交联，从而获得橡胶状凝胶。该橡胶状 PEI 凝胶(37.4 wt%)与实例 1 的聚(AA)

凝胶(62.6 wt%)按实例 12 规定的方法共挤出, 所获得的共挤出多组分 SAP 在 60℃烘箱内干燥。干燥的多组分 SAP 进行低温研磨, 随后筛选。

在下面给出的试验结果中, 本发明多组分 SAP 颗粒分别在无载荷 (AUNL) 以及在 0.28 psi 和 0.7 psi 载荷下 (AUL(0.28 psi)和 AUL(0.7 psi))进行吸收试验。载荷下的吸收(AUL), 是 SAP 在外加压力下吸收流体能力的度量。AUL 值按下面的方法测定, 该方法公开在美国专利 5,149,335 中, 在此收作参考。

SAP(0.160 g±0.001 g)被小心地分布到 140 μm、透水网上, 后者固定在内径 25 mm 的中空 Plexiglas(有机玻璃)圆筒底部。样品上覆盖 100 g 盖板, 然后称取圆筒组件的重量。这将提供 20 g/cm²(0.28 psi)的外加压力。替代地, 样品可盖上 250 g 的盖板, 产生 51 g/cm²(0.7 psi)的外加压力。将圆筒带网的底放在 100 mm 陪替氏培养皿中, 其中盛 25 mL 试验溶液(一般为 0.9%盐水), 让聚合物吸收 1 小时(或 3 小时)。再次称取圆筒组件的重量, 于是, AUL(给定压力下的)值便可通过所吸收的液体重量除以接触液体之前聚合物的干重算出。

下面表格中载有下列样品的吸收及保持数据:本发明多组分 SAP 颗粒、该多组分 SAP 中存在的各单种聚合物, 以及该多组分 SAP 中存在的各干树脂的简单混合物。这些数据表明, 本发明多组分 SAP 颗粒, 由于每个颗粒内包含酸性和/或碱型树脂聚合物的微区, 故在吸水及保水方面表现出与单独树脂及单独树脂的简单混合物相比显著的改善。表 1~6 中的数据显示, 本发明多组分 SAP 颗粒能改善对 0.9%盐溶液的吸收和保持能力。

表 1						
SPA	AUL(0.28 psi, 1 小时)	AUL(0.7 psi, 1 小时)	AUNL (1 小时)	AUL(0.28 psi, 3 小时)	AUL(0.7 psi, 3 小时)	AUNL (3 小 时)
聚(DAEA)单独 ¹⁾	9.6	8.1	23.9	13.5	9.3	24.2
聚丙烯酸单独 ²⁾	11.9	10.8	14.3	12.0	10.8	14.3
SAP-1 ³⁾	11.0	10.9	45.2	14.8	14.4	48.0
SAP-2 ⁴⁾	12.5	9.6	26.7	18.9	13.1	30.1
SAP-3 ⁵⁾	12.4	11.3	37.3	16.5	14.7	42.3
SAP-4 ⁶⁾	20.1	17.2	28.6	24.7	20.7	34.1

SAP-5 ⁷⁾	25.3	18.2	35.3	28.1	23	38.7
多组分 SAP-1 ⁸⁾						
0 ⁹⁾	23.7	16.3	41.6	26.9	20	41.7
200	26.7	24.7	41.2	27.1	25.1	39.9
400	27.3	24.1	43.4	27.5	24.5	44.0
600	29.2	23.8	41.8	29.5	24.0	41.2
800	26.6	24.1	40.9	26.7	24.2	41.7
1,000	27.5	24.3	39.9	27.8	24.2	40.7
多组分 SAP-2 ¹⁰⁾						
0 ⁹⁾	26.3	15.4	40	26.9	17.3	39.4
400	26.5	20.5	39.3	27	22.4	40.3
600	27	18.3	40.2	27.1	20.7	40.6

¹⁾ 粒度=180~710 μm²⁾0%中和度、粒度=180~710 μm、表面交联--600 ppm EGDGE;

³⁾ 60%聚(DAEA), 粒度小于 180 nm, 与 40%聚丙烯酸--0%中和度, 的混合物;

5 ⁴⁾ 60%聚(DAEA), 粒度小于 180 nm, 与 40%聚丙烯酸--0%中和度, 的混合物, 以 600 ppm EGDGE 交联;

⁵⁾ 60%聚(DAEA), 粒度 180~710 μm, 与 40%聚丙烯酸--0%中和度, 的混合物;

⁶⁾60%聚(DAEA), 粒度 180~710 μm, 与 40%聚丙烯酸--0%中和度, 的混合物, 以 600 ppm EGDGE 交联;

⁷⁾ 60%聚(DAEA), 粒度小于 180 μm , 与 40%聚丙烯酸--20%中和的, 粒度 180-710 μm , 的混合物;

⁸⁾多组分 SAP, 包含:聚(DAEA)微区($<180\ \mu\text{m}$)作为分散相, 在聚(AA)(DN=0)连续相中, 聚(DAEA)/聚(AA)重量比--60/40;

15 ⁹⁾用 EGDGE 表面交联的 ppm 数值; 以及

¹⁰⁾ 多组分 SAP, 包含:聚(DAEA)微区(<180 μm)作为分散相, 在聚(AA)(DN=20)连续相中, 聚(DAEA)/聚(AA)重量比--60/40。

SPA	AUL (0. 28 psi, 1 小时)	AUL (0. 7 psi, 1 小时)	AUNL (1 小时)	AUL (0. 28 psi, 3 小时)	AUL (0. 7 psi, 3 小时)	AUNL (3 小时)
聚 (DMPMA) ¹¹⁾	10. 2	8. 6	18	11. 4	10	18. 3
聚 (DMPMA) ¹²⁾	9. 3	5. 2	17. 4	11	6. 9	17. 8
聚丙烯酸 ¹³⁾	11. 9	10. 8	14. 3	12. 0	10. 8	14. 3
SAP-6 ¹⁴⁾	14. 5	10. 9	18. 8	17. 2	14. 3	20. 9
SAP-7 ¹⁵⁾	14	12	38. 7	17. 9	15. 7	43. 6
SAP-8 ¹⁶⁾	12. 5	10. 4	24. 8	14. 5	12. 4	24. 8
多组分 SAP-3 ¹⁷⁾						
0 ⁹⁾	28. 8	15	41. 6	31	17. 5	41. 5
100	27. 4	24. 2	38. 8	27. 1	23. 6	38. 8
200	27. 3	24. 2	39. 8	25. 8	23	39
400	26	23	37	25. 2	22. 5	36. 4
600	25. 1	22. 3	37. 1	24. 7	21. 3	36. 1
多组分 SAP-4 ¹⁸⁾						
0 ⁹⁾	31. 9	11. 6	44. 2	31. 8	15. 7	44. 6
200	27. 6	24. 3	37. 8	27. 5	23. 4	38. 1
400	27. 5	23. 7	37. 4	27. 2	23. 1	38. 8
多组分 SAP-5 ¹⁹⁾						
0 ²⁰⁾	23. 6	12. 9	37. 9	25	14. 4	38. 5
1500	24. 7	16. 9	36. 4	25. 5	18. 3	37. 5

¹¹⁾ 聚(DMAPMA), 粒度小于 106 μm¹²⁾ 聚(DMAPMA), 粒度=106~180 μm;

¹³⁾ 聚丙烯酸, 粒度 180 ~ 710 μm --0%中和, 用 600 ppm EGDEG 表面交联;

5 ¹⁴⁾ 60%聚(DMAPMA), 粒度 106 ~ 180 nm, 与 40%聚丙烯酸--0%中和度, 的混合物;

¹⁵⁾ 60%聚(DMAPMA), 粒度小于 106 μm, 与 40%聚丙烯酸--0%中和度, 的混合物;

¹⁶⁾ 50%聚(DMAPMA), 与 50%聚丙烯酸--0%中和度, 的混合物;

¹⁷⁾ 多组分 SAP, 包含:聚(DMAPMA)微区(<106 μm)作为分散相, 在聚(AA) (DN=0)连续相中, 聚(DMAPMA)/聚(AA)重量比 60/40;

¹⁸⁾ 多组分 SAP, 包含:聚(DMAPMA)微区(106~180 μm)作为分散相, 在聚(AA) (DN=0)连续相中, 聚(DMAPMA)/聚(AA)重量比 60/40;

¹⁹⁾ 多组分 SAP, 包含:聚(AA) (DN=0)微区(<106 μm)作为分散相, 在聚(DMAPMA)连续相中, 聚(AA)/聚(DMAPMA)重量比 50/50; 以及

²⁰⁾ 用二溴辛烷表面交联的 ppm 数值。

表 3						
SPA	AUL(0.28 psi, 1 小时)	AUL(0.7 psi, 1 小时)	AUNL (1 小时)	AUL(0.28 psi, 3 小时)	AUL(0.7 psi, 3 小时)	AUNL (3 小时)
单独聚(乙烯胺)	14.2	14.4	21.4	15	14.3	23.4
SAP-9 ²¹⁾	21.2	18.6	28.3	23.8	20.5	36.3
多组分 SAP-6 ²²⁾						
0 ⁹⁾	14.9	12.8	53.8	16.9	15.6	55.4
100	37.5	30.1	45.5	37.5	30.1	45.5
200	16.2	30.4	48.5	35.9	30.2	47.4
400	34.6	30.6	44.9	34.6	30.6	46.2

²¹⁾ 37%聚(乙烯胺)与 63%聚(AA)的混合物; 以及

²²⁾ 多组分 SAP, 包含:聚(乙烯胺)微区(小于 180 μm)作为分散相, 在聚(AA) (DN=0)连续相中, 聚(乙烯胺)/聚(AA)重量比 37/63。

表 4						
实例 12 的共挤出多组分 SAP(60/40 重量比的聚(DEAE)聚(AA))						
表面处理	AUL(0.28 psi, 1 小时)	AUL(0.7 psi, 1 小时)	AUNL (1 小时)	AUL(0.28 psi, 3 小时)	AUL(0.7 psi, 3 小时)	AUNL (3 小时)
0	30.5	13.3	41.1	30.6	16.3	40.2
200ppm EGDGE	31	27.7	40.2	30.8	27.3	39.9

表 5

SAP	AUL (0.28 psi, 1 小时)	AUL (0.7 psi, 1 小时)	AUNL (1 小时)	AUL (0.28 psi, 3 小时)	AUL (0.7 psi, 3 小时)	AUNL (3 小时)
聚(乙烯基脒), 单独盐酸盐	21	16.1	31.2	22.4	18.0	32.7
多组分 SAP-7 ²³⁾						
0 ⁹⁾	18.8	12.7	40.6	21.2	15.3	46.8
200	22	19.2	33.5	23.5	20.3	37.4

²³⁾ 多组分 SAP, 包含: 聚(VG)与聚(AA)的微区, 其中聚(VG)/聚(AA)重量比—50/50.

表 6

实例 16 的共挤出多组分 SAP(37.4/62.6 重量比的 PEI/聚(AA))

PEI 凝胶 (%固含量)	交联 度 ²⁴⁾	AUL (0.28 psi, 1 小时)	AUL (0.7 psi, 1 小时)	AUNL (1 小时)	AUL (0.28 psi, 3 小时)	AUL (0.7 psi, 3 小时)	AUNL (3 小时)
20	1.0	23	19.5	32	24.3	20.8	34.9
10	1.5	20.1	16.2	28.4	22.4	18.1	31.9

²⁴⁾ mol%EGDGE.

实例 17

包含聚(AA)芯, 包以 PEI 外壳的多组分 SAP 的制备

脱水山梨醇一油酸酯(0.81 g)溶解在 200 mL 庚烷中。10 g 交联的、未中和聚丙烯酸(180 ~ 425 μm)被加入到该溶液中, 作为芯壳复合颗粒的种子。所形成的混合物以 700 rpm 的桨叶式搅拌器进行搅拌。在聚丙烯酸/庚烷淤浆中加入聚乙烯亚胺(PEI)(27.6 g 30%水溶液, $M_n=750,000$), 紧接着加入 3.6 g EGDGE。让 EGDGE 与 PEI 在室温固化反应 4.5 小时。等所形成的 SAP 颗粒沉降下来, 并离心掉上层清液庚烷。SAP 颗粒以丙酮清洗 3 次, 每次 100 mL 丙酮。让 SAP 颗粒在室温干燥过夜, 然后在 80℃进一步干燥 2 小时, 结果获得 23.43 g 多组分 SAP 颗粒。

随后分别测定实例 17 的 SAP 颗粒在无载荷(AUNL)和 0.28 psi 及 0.7

psi 载荷下 (AUL) 吸收合成尿的能力, 方法按前面所述。结果总括在下表中。

表面处理	AUNL (1 小时)	AUL (0. 28 psi, 1 小时)	AUL (0. 7 psi, 1 小时)	AUNL (3 小时)	AUL (0. 28 psi, 3 小时)	AUL (0. 7 psi, 3 小时)
无	15. 22	12. 09	10. 38	15. 78	13. 12	11. 74

实例 18

5 包含聚 (AA) 芯, 包以聚 (乙烯胺) 外壳的多组分 SAP 的制备

脱水山梨醇一油酸酯 (1. 88 g) 溶解在 500 mL 庚烷中。10 g 交联的、未中和聚丙烯酸 (180 ~ 425 μm) 被加入到该溶液中, 作为芯壳复合颗粒的种子。所形成的混合物以 700 rpm 的桨叶式搅拌器进行搅拌。在聚丙烯酸/庚烷淤浆中加入聚 (乙烯胺) (84 g 10. 67% 水溶液, M_w = 100, 000) 中, 紧接着加入 1. 5 g EGDGE。让 EGDGE 与聚 (乙烯胺) 在室温固化反应 10 6 小时。等所形成的 SAP 颗粒沉降下来, 并离心掉上层清液庚烷。SAP 颗粒以丙酮清洗 3 次, 每次 200 mL 丙酮。让 SAP 颗粒在 80℃ 干燥 3 小时, 结果获得 17. 89 g 多组分 SAP 颗粒。

测定实例 18 的 SAP 颗粒吸收合成尿的能力。结果总括在下表中。

表面 处理	AUNL (1 小时)	AUL (0. 28 psi, 1 小时)	AUL (0. 7 psi, 1 小时)	AUNL (3 小时)	AUL (0. 28 psi, 3 小时)	AUL (0. 7 psi, 3 小时)
无	49. 88	39. 28	33. 20	51. 83	41. 79	35. 23

15

实例 19

包含附聚的聚 (AA) 与聚 (乙烯胺) 的多组分 SAP 的制备

制备附聚溶液, 包含下列成分:

- 0. 25 g EGDGE
- 20 0. 32 g 硫酸铝
- 0. 31 g 硫酸镁
- 4. 10 g 水
- 15. 0 g 丙二醇。

在快速搅拌下使 2. 1 g 聚 (乙烯胺) (小于 180 μm, 以 5 mol%EGDGE

交联的)与 2.38 g 聚(AA)(小于 180 μm , 0.07 mol%MBA 交联的)流态化。在持续搅拌下, 0.84 g 附聚溶液被加入到流态化粉末混合物中。将所形成的 SAP 颗粒摊开在玻璃表面皿上并在 125 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2.5 小时。

测定实例 18 的 SAP 颗粒吸收合成尿的能力。结果总括在下表中。

表面处理	AUNL (1 小时)	AUL(0.28 psi, 1 小时)	AUL(0.7 psi, 1 小时)	AUNL (3 小时)	AUL(0.28 psi, 3 小时)	AUL(0.7 psi, 3 小时)
无	55.09	40.40	31.22	56.71	41.01	37.80

5

实例 20

包含聚(AA)与聚(乙烯胺)互穿聚合物网络的多组分 SAP 的制备

网状聚(丙烯酸钠)聚合物珠粒(1.19 g)用 20 mL 1M 盐酸酸化并静置 1.5 小时。随后, 聚(AA)珠粒在中等多孔玻璃上滤出并用 50 mL 异丙醇清洗。穿过酸化聚(AA)珠粒抽吸空气 0.5 小时, 以赶出聚(AA)孔隙中的异丙醇。然后, 将聚(AA)泡沫体珠粒加入到由 11.0 g 聚(乙烯胺)(10.67%, $M_n > 100,000$)与 0.24 g EGDGE 组成的预混溶液中。所获得的混合物发生凝固并令其在 60 $^{\circ}\text{C}$ 固化 2 小时。将所获得的多组分 SAP 颗粒摊开在表面皿上, 并在 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥过夜, 从而形成 2.8 g 附聚 SAP 颗粒。取所获多组分 SAP 颗粒的一部分在 125 $^{\circ}\text{C}$ 退火 1 小时, 以达到表面交联。其余部分的颗粒则不进行退火。测定实例 20 IPN SAP 颗粒吸收并保持合成尿的能力。结果总括在下表中。

表面处理	AUNL (1 小时)	AUL(0.28 psi, 1 小时)	AUL(0.7 psi, 1 小时)	AUNL (3 小时)	AUL(0.28 psi, 3 小时)	AUL(0.7 psi, 3 小时)
无			22.1			22.4
125 $^{\circ}\text{C}$ 退火 1 小时	32.8	25.2	21.7	34.	22.9	22.8

实例 21

包含聚(AA)层与聚(乙烯胺)层以层状方式接触的多组分 SAP 的制备在 186 g 5 wt% 聚(AA) (M_n 约等于 1.25×10^6) 水溶液中加入 1.18 g EGDGE, 并充分混合该粘稠溶液。分别地, 将 106 g 聚(乙烯胺)(10.67%,

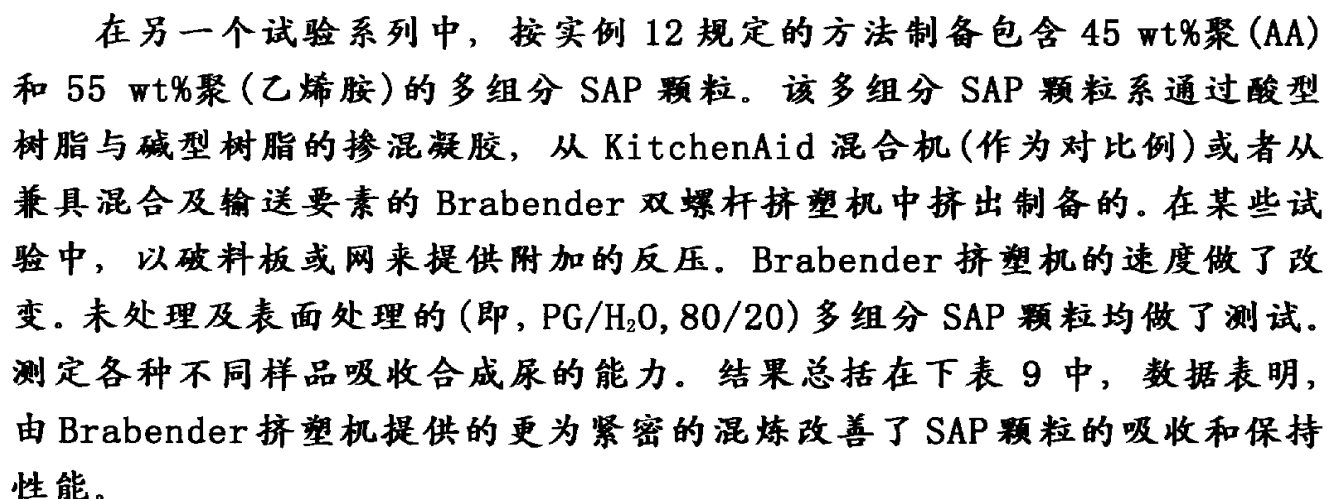
25/25	无	19.8	19.3
50/50	无	11.9	13.8
0/0	PG/ H ₂ O ²⁵⁾	43.3	47.6
0/10	PG/ H ₂ O	34	36.9
0/25	PG/ H ₂ O	14.4	17.4
10/0	PG/ H ₂ O	30.9	31.4
25/0	PG/ H ₂ O	24.1	25.3
10/10	PG/ H ₂ O	39.3	41.2
25/25	PG/ H ₂ O	18.9	18.7
50/50	PG/ H ₂ O	12.1	14.5

²⁵⁾ 用丙二醇/水(80/20 比例)进行的表面处理, 方法照实例 19 中的规定。

在另一个试验系列中, 多组分 SAP 颗粒中酸型吸水树脂与碱型吸水树脂的比例做了改变。具体地说, 表 8 总括了不同压力下一系列包含比例介于 25%~75 wt%范围的聚(乙烯胺)和聚(AA)多组分 SAP 颗粒的 AUNL 数据和 AUL 数据。该试验系列中使用的多组分 SAP 颗粒系按实例 12 制备多组分 SAP 颗粒的方法制备的, 包含 55 wt%聚(乙烯胺)和 45 wt%聚(丙烯酸)。试验中使用的所有多组分 SAP 颗粒一律用 50 ppm EGDGE 进行表面处理。测定多组分 SAP 颗粒吸收并保持合成尿的能力。

表 8

聚(乙烯基 胺)聚(AA) 重量比	AUL0.28 psi(1 小时)	AUL0.7 psi(1 小时)	AUL1.4 psi(1 小时)	AUNL (1 小时)	AUL0.28 psi(3 小时)	AUL0.7 psi(3 小时)	AUL1.4 psi(3 小时)	AUNL (3 小时)	AUL0.28 psi(17 小时)	AUL0.7 psi(17 小时)	AUL1.4p si(17 小时)	AUNL (17 小时)
25/75	41.3	36.6		53.6	41.2	36.6		54	39.1	33.3		52.3
30/70	46.3	42.2		58.7	46.4	42.8		59.6	43.1	38.7		58.4
35/65	43.6	38.5		54.4	44.2	39.5		54.8	42	35.8		54.3
40/60	52.1	44.3		63.9	53.7	46.5		66.7	51.7	43.2		65.2
45/55	50.4	46		61.1	51.4	47.4		63.2	47.3	41.9		61.9
50/50	52.2	45	26	62.5	54.8	47.7	29	66.7	52.8	45.4	30.9	66.4
55/45	52.1	47.3	27.4	62.5	54.8	49.3	31.3	66.2	53.1	44.8	32.5	65.4
60/40	52.8	47	27.8	64.6	55.2	49.6	30.9	68	52.6	44	33	67.6
65/35	50	45.9		59.2	51.6	47.3		61.8	48.8	41		61.4
70/30	47.5	43.1		57.4	48.3	43.8		59.4	43.5	37.2		56.7
75/25	43.9	39.3		53.6	43.9	39.2		54.8	38.9	31.2		51.4



在另一个试验系列中，按实例 12 规定的方法制备包含 45 wt% 聚(AA)和 55 wt% 聚(乙烯胺)的多组分 SAP 颗粒。该多组分 SAP 颗粒系通过酸型树脂与碱型树脂的掺混凝胶，从 KitchenAid 混合机(作为对比例)或者从兼具混合及输送要素的 Brabender 双螺杆挤塑机中挤出制备的。在某些试验中，以破料板或网来提供附加的反压。Brabender 挤塑机的速度做了改变。未处理及表面处理的(即，PG/H₂O, 80/20)多组分 SAP 颗粒均做了测试。测定各种不同样品吸收合成尿的能力。结果总括在下表 9 中，数据表明，由 Brabender 挤塑机提供的更为紧密的混炼改善了 SAP 颗粒的吸收和保持性能。

30

表 9

挤出方法	表面处理	AUNL (1 小时)	AUL0.28 psi (1 小时)	AUL0.7 psi (1 小时)	AUNL (3 小时)	AUL0.28 psi (3 小时)	AUL0.7 Psi (3 小时)
KitchenAid(对比)	无	69.6	33	15.4	73.3	39.3	21.7
Brabender-无板 25rpm	无	71.4	41.7	13.9	74.7	46.6	19.6
Brabender-无板 100rpm	无	70.7	43.5	15.5	73.8	56.2	23.6
Brabender-有板 25rpm	无	72	46.7	16	74.1	55.1	22.1
Brabender-有板 100rpm	无	70.5	48.4	16.9	72.6	60	23.2
Brabender-有板 150rpm	无	69.7	50.5	29.5	72.1	59.3	35.4
Brabender-有板 40 目网 25rpm	无	70.5	54.4	16.3	73.3	59.7	23.9
Brabender-有板 40 目网 150rpm	无	68.9	57.7	33.2	69	59.9	42.1
KitchenAid(对比)	PG/ H ₂ O (80/20)	64.3	51.9	40.3	69.9	55.7	44
Brabender-无板 25rpm	PG/ H ₂ O (80/20)	66.2	53.7	42	70.4	56.9	44.6
Brabender-无板 100rpm	PG/ H ₂ O (80/20)	65.4	52.8	41.6	68.8	56.1	45.4
Brabender-有板 25rpm	PG/ H ₂ O (80/20)	66.8	53.7	42.3	70.4	56.9	45.5
Brabender-有板 100rpm	PG/ H ₂ O (80/20)	66	53	44	68.8	55.5	47.6
Brabender-有板 150rpm	PG/ H ₂ O (80/20)	65.5	52.3	44.6	67.8	54.5	47.2
Brabender-有板 40 目网 25rpm	PG/ H ₂ O (80/20)	65.2	54	45.6	68.3	56.2	49.1
Brabender-有板 40 目网 150rpm	PG/ H ₂ O (80/20)	63.5	50.7	44.2	64.9	53.1	47.1

除了能吸收并保持较大量液体之外，对一种 SAP 来说，表现出优良渗透性，因而能迅速吸入液体也是重要的。因此，除了吸收能力，或凝胶容积之外，有用的 SAP 颗粒还应具备高强度，即，颗粒在吸入液体之后不变形。另外，SAP 颗粒在液体存在下溶胀或预先溶胀所形成的凝胶的渗透性或流动传导性，对于 SAP 颗粒的实际应用是极其重要的。吸收剂聚合物的渗透性或流动传导性方面的差异可直接影响到吸收制品捕获(吸入)并分配体液的能力。

许多类型 SAP 颗粒表现出凝胶堵塞。“凝胶堵塞”发生在 SAP 被打湿或溶胀时，它阻碍流体向 SAP 颗粒内部以及在诸吸收性 SAP 颗粒之间的传递。因此，使 SAP 颗粒内部或者吸收剂结构整体的内部润湿，将依靠非常缓慢的扩散过程进行，很可能需要长达 16 小时，方才能全部吸满流体。从实际角度看，SAP 颗粒，以及相应地，吸收剂结构，如尿布，捕获液体的速率会比流体排出的速率慢得多，尤其是在喷涌的情况下。因此，从吸收剂结构中的泄漏就会在吸收剂结构中 SAP 颗粒远未充分吸饱，或者说在流体尚未来得及穿过“凝胶堵塞的”颗粒扩散或芯吸到吸收剂结构其余部分中之前，就已经发生了。在 SAP 颗粒缺乏足够强度并在颗粒因吸入流体而溶胀之后，在压力下发生变形或展开时，凝胶堵塞可能造成严重的问题。

因此，SAP 颗粒可能具备满意的 AUL 值，但其渗透性或流动传导性却可能不足以使之以高含量用在吸收剂结构中。为了具有高 UAL 值，SAP 颗粒形成的水凝胶只需具有极小的渗透性，以便在 0.3 psi 的约束压力下不出现任何显著程度的凝胶堵塞。光为避免凝胶堵塞所需要的渗透度远比为提供优良流体传输性能所需要的渗透率来得小。因此，能避免凝胶堵塞并具有满意 AUL 值的 SAP 可能在该 SAP 的其他流体控制性能方面依然远远不足。

据此，本发明多组分 SAP 颗粒的重要特征是，被液体溶胀形成水凝胶区或层时的渗透率，该性能由 SAP 颗粒的“盐水流动传导性(FSC)”数值来确定。SFC 是衡量 SAP 传输盐水流体能力的指标，例如由溶胀 SAP 形成的水凝胶层传输体液的能力。一种 SFC 数值较高的材料是气流铺制的木浆纤维网(或纸幅)。就典型而言，浆粕纤维的气流铺网(例如，密度在 0.15 g/cc 者)显示出大约 $200 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$ 的 SFC。相比之下，一般形成水凝胶后的 SAP 则显示出大约 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$ 的 SFC。当 SAP 以高含量存在

于吸收剂结构中，并随后在使用压力下溶胀形成水凝胶时，水凝胶各个边界就变得彼此靠在一起，此种高 SAP 含量区中纵横交错的孔隙便被水凝胶整个包围起来。当出现此种情况时，该区域内的总体渗透性或盐水流动传导性就变得等于完全由 SAP 构成的水凝胶区的渗透性或盐水流动传导性指标。将这些高含量溶胀区的渗透性提高到接近或甚至超过传统吸入/分配材料，例如木浆短线的水平，便可为吸收剂结构提供优异的流体控制性能，从而减少泄漏事件，尤其是在高流体负荷下泄漏的发生。

据此，倘若能提供一种其 SFC 数值接近或超过木浆纤维气流铺网 SFC 数值的 SAP 颗粒，那将是企望的。这在打算在吸收剂结构中高效地使用局部高含量 SAP 颗粒的情况下尤其如此。高 SFC 值还标志着所形成的水凝胶在正常使用条件下吸收和保持体液的能力。

本发明多组分 SAP 颗粒的 SFC 数值已显著改善到超过标准聚(AA)SFC 数值的水平，正如总括在表 10 中的数据所显示的。测定 SAP 颗粒的 SFC 值的方法公开在 Goldman 等人，美国专利 5,599,335 中，在此收作参考。

表 10							
	例 1 (标准) ²⁶⁾	例 2 (对比) ²⁷⁾	例 3 ²⁸⁾	例 4 ²⁹⁾	例 5 ³⁰⁾	例 6 ³¹⁾	例 7 ³²⁾
时间 (分钟)	AUL 0.7psi	AUL 0.7psi	AUL 0.7psi	AUL 0.7psi	AUL 0.7psi	AUL 0.7psi	AUL 0.7psi
0	0	0	0	0	0	0	0
5	25.3	14.8	26	26.3	17.8	19.3	13.6
10	30.7	20.9	33.2	34.5	23.4	20.4	16.2
15	32.1	25.1	37.9	38.8	26.3	21	17.4
30	33.8	31.2	43.3	44.1	29.9	20.8	17.6
45	34.2	34.3	45.8	45.6	31.8	21.6	19.3
60	34.5	36.4	47.6	46.2	32.4	21.7	20.1
120	35.2	40	49.1	47.6	33.6	22.3	20.5
180	35.2	42.3	49.7	48	35.6	22.8	21.7
SFC ³³⁾	15	115	368	685	707	534	930

²⁶⁾ 标准市售 SAP，即中和的聚(AA)，75%DN，商品名 A2300，Chemdal 公司 (Palatine, 伊利诺斯) 供应；

27) 对比样品, 包含 55 wt%未中和聚(乙烯胺)颗粒和 45 wt%未中和聚(AA)颗粒干共混物;

28) 本发明多组分 SAP 颗粒, 包含 55%未中和聚(乙烯胺)和 55%聚(AA), 按实例 12 的方法在 KitchenAid 混合机中制备;

5 29) 本发明多组分 SAP 颗粒, 包含 55%未中和聚(乙烯胺)和 45%聚(AA), 按实例 12 的方法制备;

30) 本发明多组分 SAP 颗粒, 包含 55%未中和聚(乙烯胺)和 45%聚(AA), 按实例 18 的方法制备;

10 31) 本发明多组分 SAP 颗粒, 包含 55%未中和聚(乙烯胺)和 45%聚(AA), 按实例 20 的方法制备;

32) 本发明多组分 SAP 颗粒, 包含 55%未中和聚(乙烯胺)和 45%聚(AA), 按实例 21 的方法制备; 以及

33) 单位为 $\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$.

15 表 10 中总括的数据表明, 本发明多组分颗粒在 0.7 psi 下的 AUL, 以及 SFC 方面与标准 SAP 及对比 SAP 颗粒的干混合物相比有了显著改善。可见, 本发明多组分 SAP 颗粒具有:SFC 值, 至少约 $150 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$, 优选至少约 $250 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ 。为充分发挥本发明的优点, SFC 数值应至少约 $350 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$, 甚至可超过 $1000 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ 。

20 本发明多组分 SAP 颗粒还表现出液体穿过颗粒及其间的优异扩散。图 8 载有下列材料的 0.7 psi 压力下表现出(PUP)的能力(容量)随时间变化的曲线:55%未中和聚(乙烯胺)与 45%未中和聚(AA)的干共混物、标准市售聚(AA)SAP, 以及本发明多组分 SAP。PUP 容量试验类似于 AUL 试验, 但让 SAP 颗粒根据需要吸收流体。PUP 试验旨在说明 SAP 颗粒的吸收动力学(特性)。

25 相比之下, 图 8 的曲线图表明, 本发明多组分 SAP 颗粒(即, 按实例 12 采用 Brabender 挤塑机并在 125℃退火 1 小时制备的 55/45 重量比未中和聚(乙烯胺)/聚(AA)颗粒)在 1 小时后就基本达到其吸收能力, 并在 3 小时后已达到其吸收容量。这些曲线表明, 3 小时后, 干共混物尚未达到其 PUP 容量。因此, 本发明多组分 SAP 颗粒除了表现出吸收和保持比先有技术或其他 SAP 产品更大液体数量的能力之外, 还表现出更快的液体吸收能力, 以及更高的液体进入并穿过颗粒的扩散速率。

30

图 8 还表明, 标准聚 (AA) 很快达到其吸收容量, 但不能吸收和保持如此之多的含电解质液体。整个来看, 图 8 表明, 本发明多组分 SAP 同时表现出 a) 改善的吸收和保持, 以及 b) 改善的渗透性和吸收动力学。这样的结果在技术上既新颖又出乎意料。

5 图 9 载有类似的曲线图, 再次显示出多组分 SAP 颗粒改善的吸收、保持、渗透性及吸收动力学, 所用颗粒与图 8 中所使用的相同, 不同的是, 图 9 中试验的颗粒经过了以 80/20 PG/H₂O 的表面涂布并在 125℃ 加热 1 小时。

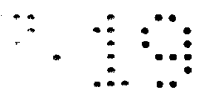
10 图 10 和 11 表示本发明多组分 SAP 颗粒在压力下表现 (PUP) 改善的初期容量速率。图 10 给出下列材料在 16 小时内以吸水性随时间平方根的变化表示的初期 PUP 容量速率对比情况: 以 80/20--PG/H₂O 表面交联的含 50/45 重量比聚 (乙烯胺) 与聚 (丙烯酸) 的多组分 SAP 颗粒、聚 (乙烯胺) 与聚 (丙烯酸) 干共混物, 以及标准 75% 中和的聚 (AA) SAP。图 10 中的曲线提供了采用各曲线初始斜率这种较好度量尺度, 因此提供有关初期 PUP 容量速率之间更有意义的比较。

15 图 10 中的曲线表明, 采用 KitchenAid 混合机制备的多组分 SAP 颗粒的初期 PUP 容量速率 (93.2 g/g/h^{1/2}) 与 SAP 颗粒干共混物 (40.7 g/g/h^{1/2}) 相比以及与标准聚 (AA) (40.1 g/g/h^{1/2}) 相比有了显著改善。图 11 表示出在 Brabender 挤出设备中制备并在 125℃ 退火后的多组分 SAP 颗粒的类似结果, 即, 初期 PUP 容量等于 104.2 g/g/h^{1/2}。

20 因此, 本发明多组分 SAP 颗粒的初期 PUP 容量速率至少是 50 g/g/h^{1/2}, 优选至少是 70 g/g/h^{1/2}。为充分发挥本发明的优点, 多组分 SAP 颗粒的初期 PUP 容量速率应大于 90 g/g/h^{1/2}, 优选大于 100 g/g/h^{1/2}。

25 在另一项试验中, 针对本发明多组分 SAP 颗粒的自由溶胀速率 (FSR) 与标准聚 (AA) SAP 及 55/45 重量比的聚 (乙烯胺)/聚 (丙烯酸) 干颗粒共混物的 FSR 做了比较。FSR 试验, 亦称之为 lockup 试验, 乃是本领域技术人员熟知的。

30 本发明多组分 SAP 颗粒的 FSR (g/g/s) 为 0.49 和 0.48, 分别对应于在 KitchenAid 混合机和 Brabender 挤塑机中制备的 55/45 重量比多组分 SAP 颗粒。相比之下, 干共混物的 FSR 为 0.10; 标准中和的聚 (AA) 的 FSR, 为 0.32。可见, 本发明多组分 SAP 颗粒的 FSR 大于 0.35, 优选大于 0.40, 最优选大于 0.45。这些数据进一步显示, 本发明 SAP 颗粒在更快地吸收



和保持较大量含电解质液体方面能力的改善。

多组分 SAP 颗粒还可与第 2 吸水树脂颗粒进行混合以提供吸收性能改善的 SAP 材料。第 2 吸水树脂可以是酸型吸水树脂、碱型吸水树脂或它们的混合物。该 SAP 材料包含约 10%~约 90%，优选约 25%~约 85 wt%多组分 SAP 颗粒，以及约 10~约 90%，优选约 25%~约 85 wt%第 2 吸水树脂颗粒。更优选的是，SAP 材料包含约 30%~约 75wt%多组分 SAP 颗粒。为充分发挥本发明的优点，SAP 材料包含约 35%~约 75 wt%多组分 SAP 颗粒。多组分 SAP 颗粒可采用任何前面所描述的方法制备，例如挤出、附聚或互穿聚合物网络，而且可以是任何形状，例如，粒状、纤维、粉末或小片状。

第 2 吸水树脂可以是任何前面所描述的制备多组分 SAP 所使用的酸型树脂。第 2 吸水树脂，不论酸性抑或碱性的，可以是未中和的 (DN=0)，部分中和的 (0<DN<100)，或者完全中和的 (DN=100)。优选作为第 2 种树脂使用的酸型吸水树脂是聚丙烯酸，优选部分中和的聚丙烯酸，例如 DN 约 50%，优选约 70~约 100%。第 2 吸水树脂也可以是任何前面所描述的制备多组分 SAP 所使用的碱型树脂。优选作为第 2 种树脂使用的碱型吸水树脂是聚(乙烯胺)或聚(二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺)。酸型树脂共混物或碱型树脂共混物也可用作第 2 吸水树脂。

为展示包含多组分 SAP 颗粒和第 2 吸水树脂颗粒的 SAP 材料所表现出的吸收性能改善，制备了多组分 SAP 颗粒与部分中和的 (DN=70) 聚丙烯酸 (聚(AA)) 颗粒的混合物。这里以及整个说明书所使用的聚(AA) (DN=70) 是指一种中和度为约 70%~约 80%的标准、市售聚(AA)；而聚(AA) (DN=0) 则指未中和的聚(AA)。多组分 SAP 颗粒包含：聚(乙烯胺)微区，分散在聚(AA) (DN=0) 中。该多组分 SAP 颗粒中聚(乙烯胺)/聚(AA)重量比为 55/45。测定了所制成的 SAP 材料在 0.7 psi 载荷下吸收合成尿的能力，方法按前面所述。结果总括在下表中。

重量比 ¹⁾	AUL0.7psi(1 小时)	AUL0.7psi(3 小时)	SFC($\times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g}$)
100/0	26.7	27.1	14
75/25	30.2	30.7	26
50/50	36.7	37.7	72
25/75	40.8	42.6	189
0/100	43.0	46.4	787

1) 部分中和聚(AA)颗粒与多组分 SAP 颗粒的重量比。

上表给出的数据表明, 包含多组分 SAP 颗粒和第 2 吸水树脂颗粒的 SAP 材料在吸收性能上比传统、部分中和聚(AA)有了显著改善。此种效果的改善, 通过上表所载数据与下表 11 总括的数据之间的比较将看得更加清楚, 表 11 中载有酸性及碱型吸水树脂的各种不同混合物在不含多组分 SAP 时载荷下的吸收数据。

表 11			
实例	掺混比 ⁵⁾	AUL0.7psi(1 小时)	AUL0.7psi(3 小时)
1 ¹⁾	75/25	27.1	28.9
1	50/50	30.9	33
1	25/75	35.9	40.2
2 ²⁾	75/25	26.6	27.3
2	50/50	28.7	30.3
2	25/75	26.3	27.3
3 ³⁾	75/25	25.3	26
3	50/50	21.3	22.8
3	25/75	15.7	16.4
4 ⁴⁾	55/45	37	45.2

1) 共混物, 由 (a) 部分中和聚(AA) (DN=70) 与 (b) 含 55 wt%聚(乙烯胺)和 45 wt%聚(AA) (DN=0) 的混合物组成;

2) 共混物, 由 (a) 部分中和聚(AA) (DN=70) 与 (b) 聚(乙烯胺)组成;

3) 共混物, 由 (a) 部分中和聚(AA) (DN=70) 与 (b) 聚(AA) (DN=0) 组成;

4) 共混物, 由 (a) 聚(乙烯胺)与 (b) 聚(AA) (DN=0) 组成; 以及

5) 每种共混物中 (a) 对 (b) 的重量比。

表 12 载有另一些在 0.7 psi 压力下的 AUL 数据, 显示包含多组分 SAP 颗粒的共混物在吸收性能及 SFC 方面的显著改善。具体地说, 表 12 所载数据显示, 包含多组分 SAP 颗粒与第 2 吸水树脂颗粒的共混物的 SAP 材料 (即, 样品 5~7) 表现得大大胜过标准聚(AA)吸水树脂 (即, 样品 1) 和吸水树脂干共混物 (即, 样品 2 和 3)。多组分 SAP 与第 2 吸水树脂颗粒的共混物也比含 100%多组分 SAP 颗粒的吸水剂表现得好。

表 12

时间 (分钟)	样品 1 (标准) ²⁶⁾	样品 2 (对比) ²⁷⁾	样品 3 (对比) ³⁴⁾	样品 4 ²⁸⁾ (对比)	样品 5 ³⁵⁾	样品 6 ³⁶⁾	样品 7 ³⁷⁾	样品 8 ³⁸⁾
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	25.3	14.8	16.4	26	21.7	28.3	27.5	24.4
10	30.7	20.9	23.5	33.2	26.8	34.7	33.6	30.2
15	32.1	25.1	26.8	37.9	30.4	37.8	36.2	32.8
30	33.8	31.2	31.2	43.3	36.9	42.5	39.8	36.5
45	34.2	34.3	33.4	45.8	39.5	44.6	41.9	38.1
60	34.5	36.4	34.8	47.6	42.7	45.9	43.3	38.9
120	35.2	40.0	36.1	49.1	48.7	48.2	46.7	40.1
180	35.2	42.3	37.3	49.7	50.1	50.4	48.4	46.4
SFC	15	115	59	368	194	207	244	179

³⁴⁾对比样品, 包含 25%聚(AA) (DN=70)、41.5%聚(乙烯胺)和 33.5%聚(AA) (DN=0)的干共混物;

³⁵⁾SAP 材料, 包含 10%聚(乙烯胺)和 90%多组分 SAP, 后者包含 55%聚(乙烯胺)和 45%聚(AA), 按实例 12 制备;

5 ³⁶⁾SAP 材料, 包含 10%聚(AA) (DN=0)和 90%多组分 SAP, 后者包含 55%聚(乙烯胺)和 45%聚(AA), 按实例 12 制备;

³⁷⁾SAP 材料, 包含 11%聚(乙烯胺)、9%聚(AA) (DN=0)和 80%多组分 SAP, 后者包含 55%聚(乙烯胺)和 45%聚(AA), 按实例 12 制备;

10 ³⁸⁾共混物, 含 25%聚(AA) (DN=70)和 75%多组分 SAP, 后者包含 55%聚(乙烯胺)和 48%聚(AA), 按实例 12 制备.

为进一步说明包含(a)多组分 SAP 颗粒和(b)第 2 吸水树脂颗粒的 SAP 材料在吸收性能方面的改善, 图 12 给出聚(AA) (DN=70)与含 55%聚(乙烯胺)分散在 45%聚(AA) (DN=0)中的多组分 SAP 之间各种不同组合, 在载荷下及无载荷下的吸收量(g/g)曲线. 图 12 中试验的组合, 由于所有组合都
15 包含多组分 SAP 颗粒, 表现均胜过图 13 中使用的组合, 后者包含聚(AA) (DN=70)、聚(AA) (DN=0)及聚(乙烯胺)的颗粒共混物.

图 14~17 给出各种不同 SAP 材料及干共混物的吸收量(g/g)对时间的曲线. 图 14 表示聚(AA) (DN=70)、聚(AA) (DN=0)及聚(乙烯胺)的干共混物. 图 14 中的结果逊于图 15 所载结果, 后者展示含 80%多组分 SAP、11%
20 聚(乙烯胺)和 9%聚(AA) (DN=70)的 SAP 材料吸收性能. 图 16 和 17 又给出 90%多组分 SAP 和 10%聚(乙烯胺)的共混物(图 16)以及 90%多组分 SAP 和 10%聚(AA) (DN=0)的共混物(图 17)在吸收性能上的改善.

图 18 和 19 表明, 本发明超吸收材料除了具有优异液体吸收及保持能力之外, 还表现出优异渗透性和吸收动力学. 图 18 和 19 中的曲线表示的是含 75 wt%聚(AA) (DN=70)颗粒及 25 wt%多组分 SAP 颗粒(55/45 重量比
25 的聚(乙烯胺)/聚(AA) (DN=0))的超吸收材料的性能. 该超吸收材料的 SFC 为 $34.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$. 图 18 载有在 0.7 psi 下 PUP 随时间的曲线. 图 18 表明, 本发明超吸收材料 1 小时后基本达到其最大吸收容量(24.02 g/g). 3 小时后, 吸收容量为 24.74 g/g. 16 小时后, 吸收容量为 26.90
30 g/g.

上面所给出的数据说明, 本发明 SAP 材料的 SFC 大于 15×10^{-7}

cm³s/g, 典型值大于 20×10^{-7} cm³s/g. 优选实施方案的 SFC 为约 30×10^{-7} cm³s/g 或更高, 例如最高约 800×10^{-7} cm³s/g. 具体地说, 一种包含 25% 多组分 SAP 颗粒和 75% 聚(AA) (DN=70) 颗粒的 SAP 材料具有 34.4 cm³s/g 的 SFC. 包含 75% 多组分 SAP 颗粒和 25% 聚(AA) (DN=70) 颗粒的 SAP 材料具有 189 cm³s/g 的 SFC.

图 19 给出本发明 SAP 材料以 4 小时内吸水性随时间平方根表示的初期 PUP 容量速率. 图 19 中的曲线显示, 该超吸收材料达到 45.5 g/g x h^{-1/2} 的改善的初期 PUP 容量速率. 标准聚(AA) (DN=70) 的初期 PUP 容量速率为 40.7 g/g x h^{-1/2}.

为进一步证明本发明多组分 SAP 颗粒以及含多组分 SAP 颗粒的超吸收材料(a)具有改善的快速吸收液体的能力, (b)具有较好液体扩散速率以及(c)具有改善的液体吸收及保持能力, 制备了含本发明多组分 SAP 颗粒的实验室尿布芯, 并与含传统 SAP 的实验室尿布芯以及市售尿布做了比较. 具体地说, 制备了下列尿布芯:

芯 A-100%聚(AA) (ND=70);

芯 B-100%多组分 SAP 颗粒, 包含 55 wt%聚(乙烯胺)和 45 wt%聚(AA) (DN=0);

芯 C-16.5%多组分 SAP(同芯 B)、33.5%聚(AA) (DN=70)及 50 wt%短绒浆粕;

芯 D-23.3%多组分 SAP(同芯 B)、46.7%聚(AA) (DN=70)及 30 wt%短绒浆粕;

芯 E-33.5%多组分 SAP(同芯 B)、16.5%聚(AA) (DN=70)及 50 wt%短绒浆粕;

芯 F-46.7%多组分 SAP(同芯 B)、23.5%聚(AA) (DN=70)及 30 wt%短绒浆粕;

芯 G1-27.5%聚(乙烯胺)、22.5%聚(AA) (DN=0)及 50 wt%短绒浆粕;

芯 G2-与芯 G1 相同, 不同的是, 多组分 SAP 用 500 ppm EGDGE 进行了表面交联;

芯 H1-38.5%聚(乙烯胺)、31.5%聚(AA) (DN=0)及 30 wt%短绒浆粕;

芯 H2-与芯 H1 相同, 不同的是, 多组分 SAP 用 500 ppm EGDGE 进行了表面交联.

芯 A 和 B 被称作“无浆粕”芯，即，该芯含 100% SAP。典型的市售尿布包含 45%~60 wt% 浆粕，用以达到液体的快速吸收。尿布芯 A~H2 彼此之间做了比较，并与其他实验室芯和市售尿布进行比较，以展示在芯中包含本发明多组分 SAP 颗粒，不论纯 SAP 或者作为超吸收材料的一部分，对渗透性及吸收动力学，以及对液体吸收及保持的改善。

当前的尿布通常由接触穿戴者皮肤的非织造布材料制成的面料、面料下面（即，穿戴者皮肤对面）的吸入层、吸入层下面的芯，以及芯下面的后片组成。此种结构在工业上是熟知的。在优选的实施方案中，本发明尿布基本上由面料、芯和后片组成，就是说不存在吸入层。正如下面所解释的，本发明多组分 SAP 颗粒或超吸收材料所提供的改善允许从一次性尿布中省去吸入层。这样的结果之所以在技术上既属创新又出乎意料在于，昂贵的吸入层得以省略，尿布将变得更轻薄，且对吸收性能没有负面影响。

这里提到的芯 A~H2，以及其他实验室芯系采用如下所述的传统实验室程序制备：

用包括 2-室真空系统的实验室芯成形装置成形一种气流铺网短绒浆粕-吸收剂复合基质，从而制成 12 cm x 21 cm 的尿布芯。该芯-成形装置包括：装在实验室变速马达上的辊筒刷、靠近刷子的纤维分布网、在可调挡板上的成形网以及能提供 8~15 英寸水柱恒定、连续负压的真空系统。

该芯-成形装置被封闭在外壳中，使得在真空作用下纤维和粒状材料被从可调的引入滑道吸入，通过旋转刷和分布网，直接落到成形网上。真空尾气经由成形滑道进口打循环，以此来控制操作的温度和湿度。

在芯的成形时，要求数量的经纤维分离处理的短绒浆粕被以许多小片的形式均匀地散布到上室内的刷辊上。在下室中，在成形网上放置矩形薄纸或面料片（21 cm x 12 cm）。就大多数芯而言，滑动上室盖处于部分地关闭，从而留出约 1/2 英寸的缝隙。在均匀浆粕/ SAP 芯的情况下，在刷辊一开始旋转后，就通过该缝隙将 SAP 撒播到上室内。为了达到均匀的分布，马达开始转动之前向短绒中预先加入少量 SAP。SAP 的其余部分的引入所花的时间将随着所用短绒浆粕的数量而异。在纤维和吸水剂聚合物材料投放完毕以后，关闭马达，从下室中取出载有实验室芯的挡板装置。随后，未压缩的芯被放在由聚合物薄膜制成的后片上，并放入压实装置中。此刻，将另一矩形薄纸或非织造布面料放在芯的上面。吸收剂芯接受

规定时间，一般 5 分钟的压实，所用水压机的压力介于约 5,000 psi ~ 约 10,000 psi，典型值约 7,000 psi，从而达到要求的密度。5 分钟后，从压力机中取出实验室预制的吸收剂芯，称重并测定厚度。

芯 A ~ H2 以及其他实验室芯乃至市售尿布，接受在 0.7 psi 载荷下的回潮、水吸入时间及吸入速率等试验。下面描述诸如尿布之类的卫生用品在载荷下的吸入及回潮测定程序。这些试验表示，卫生用品处于 0.7 psi 载荷条件下在 3 ~ 5 次分开的排液期间吸收 0.9 wt% 盐溶液的速率和保持能力。

设备：

- 100 mL 分液漏斗，安排成可供应 7 mL/s 的流率，或者等效物；
- 3.642 kg 圆形重物 (0.7 psi)，10 cm 直径，穿过重物的中心，有一 2.38 cm 内径的有机玻璃计量加入管；
- VWR Scientific，9 cm 滤纸或等效物；
- 2.5 kg 圆形重物 (0.7 psi) -- 8 cm 直径；
- 数字计时器；
- 电子称 (精确到 0.01 g)；
- 停表。

程序：

1. 准备

- (a) 记录待测卫生制品如尿布的重量 (g)；
- (b) 将卫生制品展平放在台面上，例如通过消除任何回弹部分和/或将制品边角粘贴在台面上；
- (c) 将 3.64 kg 圆形重物放在卫生制品上，使有机玻璃计量加入管口位于排液点 (即，对准正面中心 5 cm 的上方)。

2. 首次排液和回潮 (倒吸) 试验

- (a) 100 mL 氯化钠溶液 (即，0.9 wt% 氯化钠在去离子或蒸馏水中)，计量加入到分液漏斗中。将氯化钠溶液以 7 mL/s 的流率排放入到重物的有机玻璃管中并立即启动停表。当全部氯化钠溶液从有机玻璃管底处卫生制品表面彻底消失时，停止停表。将该时间记录作首次吸入时间 (s)。
- (b) 经过 10 分钟后，去掉重物并进行回潮试验程序：
 - (i) 称取 10 张一叠的滤纸重量，记录该数值 (干重)。

(ii) 将滤纸蒙在卫生制品的排液点上。将计时器设定在 2 分钟。将 2.5 kg 重物放在滤纸上并立即启动计时器。

(iii) 经过 2 分钟后，取下重物并再次称取滤纸的重量(湿重)。从湿重中减去滤纸干重，即回潮数值。将该数值记作首次回潮数值(g)。

3. 第 2 次排液及回潮试验

(a) 将 3.64 kg 重物放回到卫生制品上，照前面一样定位。采用 50 mL 氯化钠溶液重复步骤 2a(将吸收时间记作第 2 吸入时间)，并采用 20 张滤纸重复步骤 2b(i) ~ (iii) (将回潮数值记作第 2 回潮值)。

4. 第 3 次以及进一步的排液和回潮试验

(a) 将重物放回到尿布上，照前面一样定位。采用 50 mL 氯化钠溶液重复步骤 2a(将吸收时间记作第 3 吸入时间)并采用 30 张滤纸重复步骤 2b(i) ~ (iii) (将回潮数值记作第 3 回潮值)。

下面的图 20 ~ 29 给出包含本发明多组分 SAP 颗粒或包含本发明超吸收材料的尿布的改善。

图 20 载有包含以下吸收剂芯的尿布在 0.7 psi 载荷下 0.9% 盐水吸入时间对排液次数的曲线：芯 A、芯 B、含 50% 多组分 SAP 和 50% 短绒的芯(芯 N)、含 50% 聚(AA) (D=70) 和 50% 短绒的对比例芯(芯 I)、与芯 I 相同但不含 SAP 的芯(芯 J)，以及与芯 J 相同但所含短绒量 2 倍于芯 J 短绒量的芯(芯 K)。在图 20 中，芯 B 和芯 N 为本发明的芯。芯 A、I、J 及 K 是对比芯。

芯 B 和 N 显示出优异的在 0.7 psi 载荷下吸入 0.9% 盐水的能力。芯 J 和 K 吸入盐水的速率缓慢，尤其在再浸湿期间。芯 I 代表包含 50% SAP 的标准芯，吸入时间大于芯 B 和 C。芯 A 在第 3 次排液以后由于吸入得非常慢故吸入时间已无法测量。

图 21 给出芯 I 和 N 以及各种不同市售尿布在 0.7 psi 载荷下的吸入时间。图 21 表明，芯 N，作为本发明的芯，就 0.7 psi 载荷下 0.9% 盐水吸入时间而言表现得明显胜过对比实验室芯(芯 I)和市售尿布。图 22 表明，本发明的芯，即，芯 N，0.7 psi 下吸入速率高于市售尿布和含聚(AA) (DN=70) 的对比实验室芯(即，首次 100 mL 0.9% 盐水排液以及随后的 4 次 50 mL 排液的吸入速率均大于 2 mL/s)。

图 23 载有下列材料的吸入时间：芯 B、D 及 F，以及含 70% 聚(AA) (DN=70)

和 30%短绒的对比芯(芯 L)以及含 70%多组分 SAP 颗粒及 30%短绒的芯(芯 M)。本发明的芯 B、D、F 及 M 在吸入时间上显著好于芯 L。芯 L 的第 5 次排液, 由于吸入时间过长已无法测试。

5 图 24 类似地对芯 C、E、I 及 N 做了比较。所有芯均包含 50%SAP, 但本发明的芯 C、E 和 N 却表现得大大胜过对比芯 I。图 25 载有含 70%SAP 的芯的类似曲线。芯 D、E 和 M 在吸入时间上明显优于对比芯 L。

图 26~29 载有吸入时间和吸入速率的曲线, 表明, 不论在芯内含 70%SAP(图 26 和 27)抑或芯内含 50%SAP(图 28 和 29)的情况下, 本发明的芯, 即, 芯 G1、G2、H1、H2、M 及 N 均明显胜过对比芯 I 和 L。

10 概括起来, 图 20~29 中给出的数据表明, 本发明的尿布芯在 5 次排液期间保持平坦、基本恒定, 或令人惊奇地缩短的吸入时间曲线, 然而先有技术芯则表现出吸入时间随排液次数的增加而延长。这些数据还显示出吸入速率随着排液次数的增加反而令人惊奇地加快, 就是说, 后一次排液的吸入速率大于前一次。此种结果乃始料未及, 因为以往的芯均表现出吸入速率随排液次数增加而降低。可见, 本发明芯的第 2 吸入速率最多比第 1 吸入速率慢 20%, 一般慢 1~20%, 甚至等于或大于第 1 吸入速率。此种性能改善的实际效果是, 这样的芯具有大大改善的防止喷涌期间和再浸湿期间泄漏的能力, 即便不含吸入层。

20 上述数据还表明, 在下列情况下将会观察到不论就动力学还是就持液而言的液体吸收的显著改善: 即, 倘若目前芯中使用的标准聚(AA)(DN=70)全部换成本发明的多组分 SAP 颗粒, 或者换成本发明的超吸收材料, 即, 包含多组分 SAP 颗粒和第 2 吸水树脂, 如聚(AA)(DN=70)的组合物。

25 本发明芯表现出的改善效果还为减少芯厚度提供了可能。一般情况是, 芯必须包含 50%或更高的短绒和浆粕才能达到液体的快速吸收, 同时避免诸如凝胶堵塞之类的问题。本发明的芯, 由于包含多组分 SAP 颗粒, 其吸入液体的速率足以快到避免诸如凝胶堵塞之类的问题, 因此, 芯中的短绒或浆粕含量可减少或不用。低密度短绒的减少导致芯更薄, 相应地, 尿布也更薄。

30 因此, 本发明的芯可包含 50%SAP, 优选至少 75%SAP, 甚至高达 100%SAP。在各种各样的实施方案中, 短绒或浆粕的存在不再是必须或要求的。在每种情况下, 本发明芯中的 SAP 包含的多组分 SAP 颗粒量占 SAP

的约 15%~100%。其余的 SAP 可以是第 2 吸水树脂，它们可以是碱性抑或酸性的。第 2 吸水树脂优选是未中和的，然而可以具有最高 100%的中和度。多组分 SAP 颗粒可与第 2 吸水树脂颗粒掺混，以便引入到尿布芯中。替代地，尿布芯可包含多组分 SAP 颗粒区和第 2 吸水树脂区。

5 除了允许尿布更薄之外，本发明芯还允许从尿布中省去吸入层。尿布中的典型吸入层是非织造布或纤维材料，一般具有有助于液体初期吸收的高“蓬松”度的孔隙空间。本发明芯的液体吸入速率足以快到使不含吸入层的尿布达到实用要求。

10 在不偏离本发明精神和范围的条件下，还可对按照上面所描述的本发明作出许多修改和变换，因此，唯一的限制由所附权利要求规定。

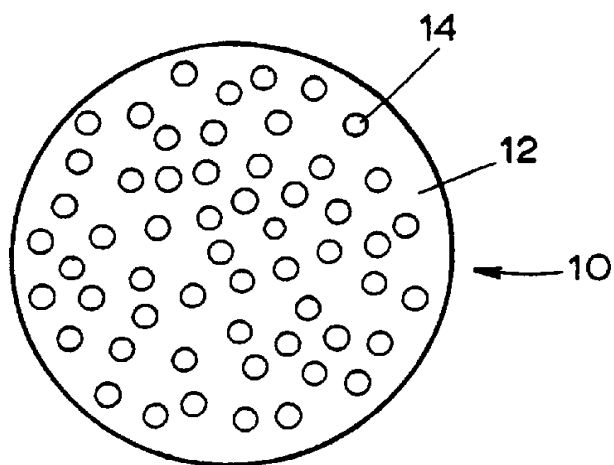


图 1

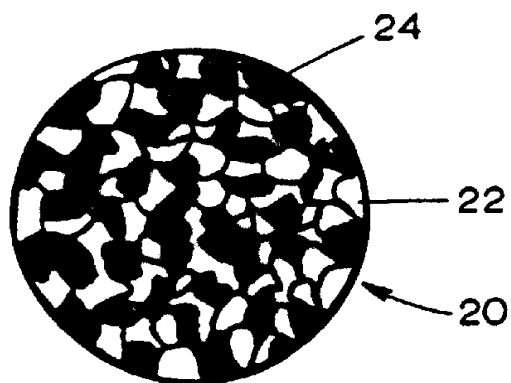


图 2

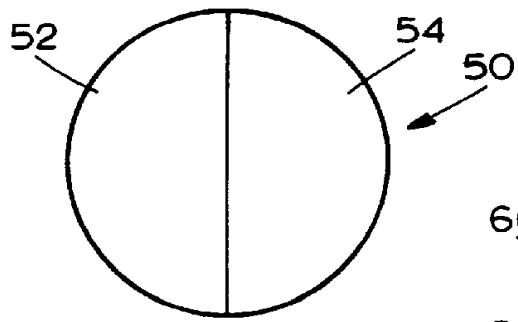


图 4A

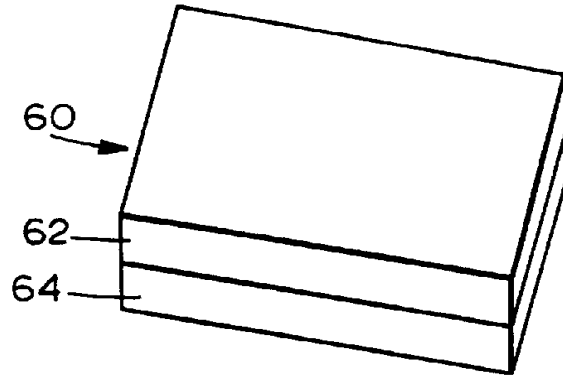


图 4B

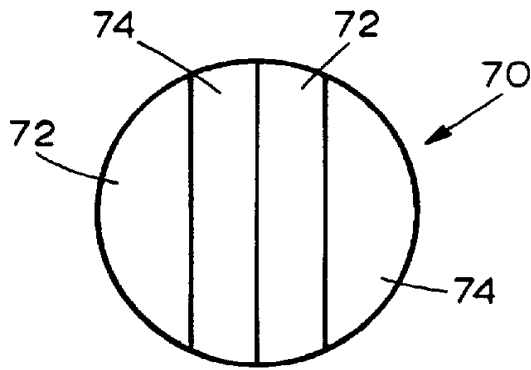


图 4C

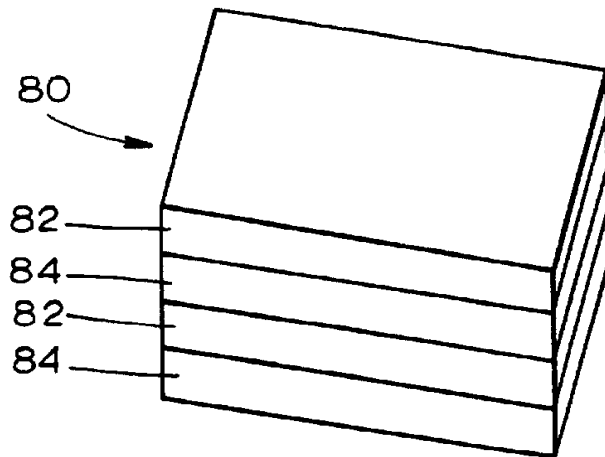


图 4D

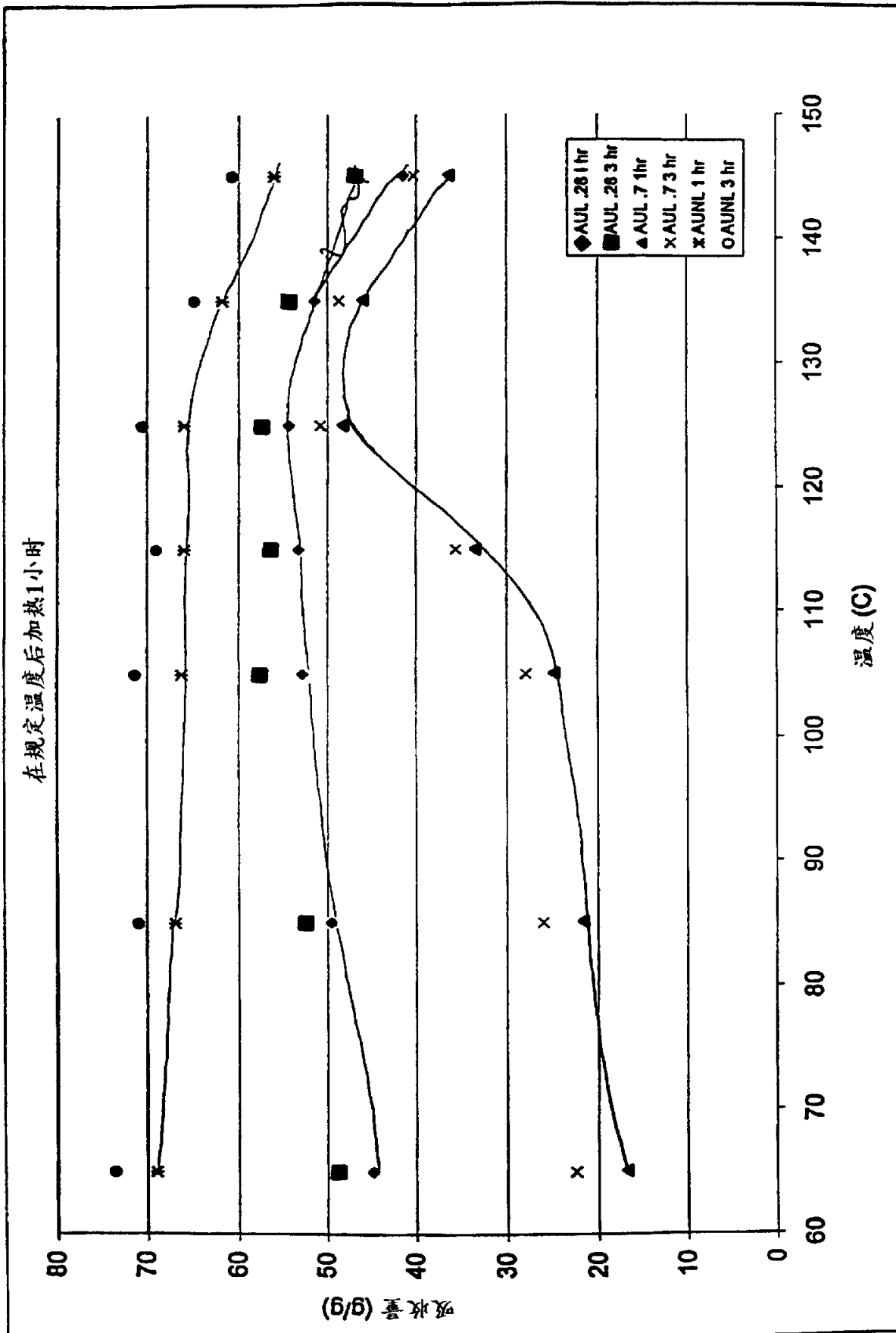


图 6

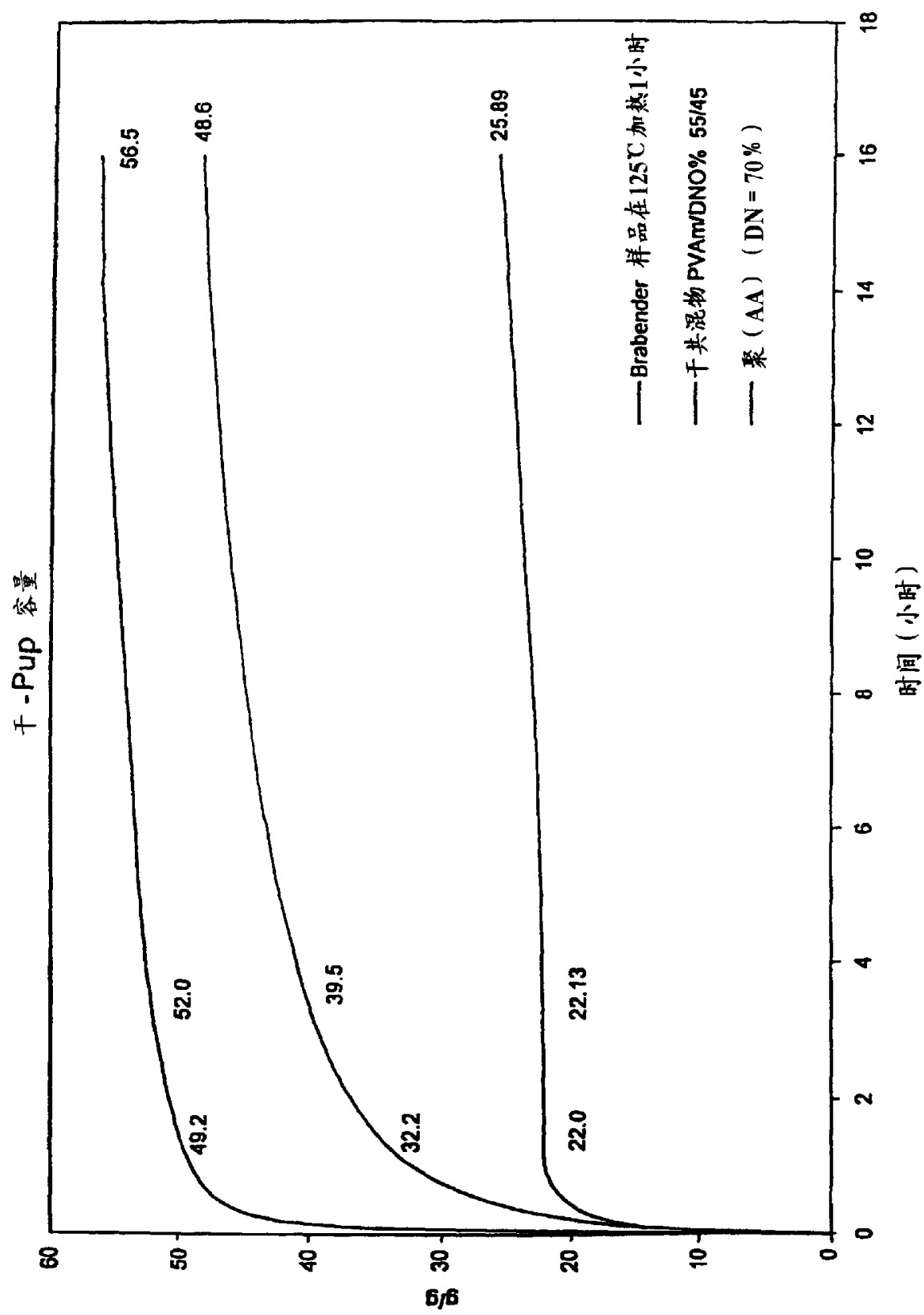
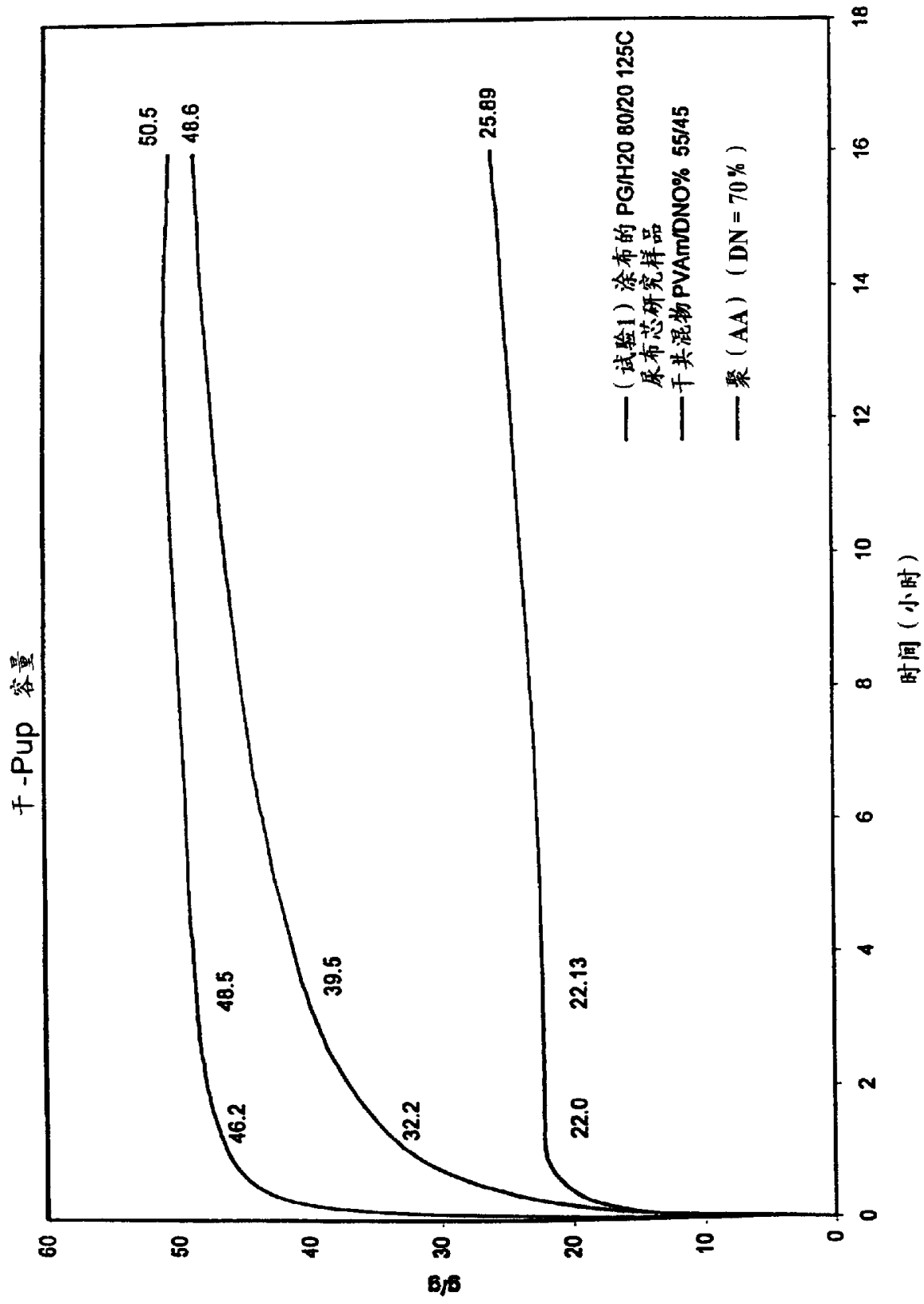


图 8



干-Pup 容量 标准MDC比较

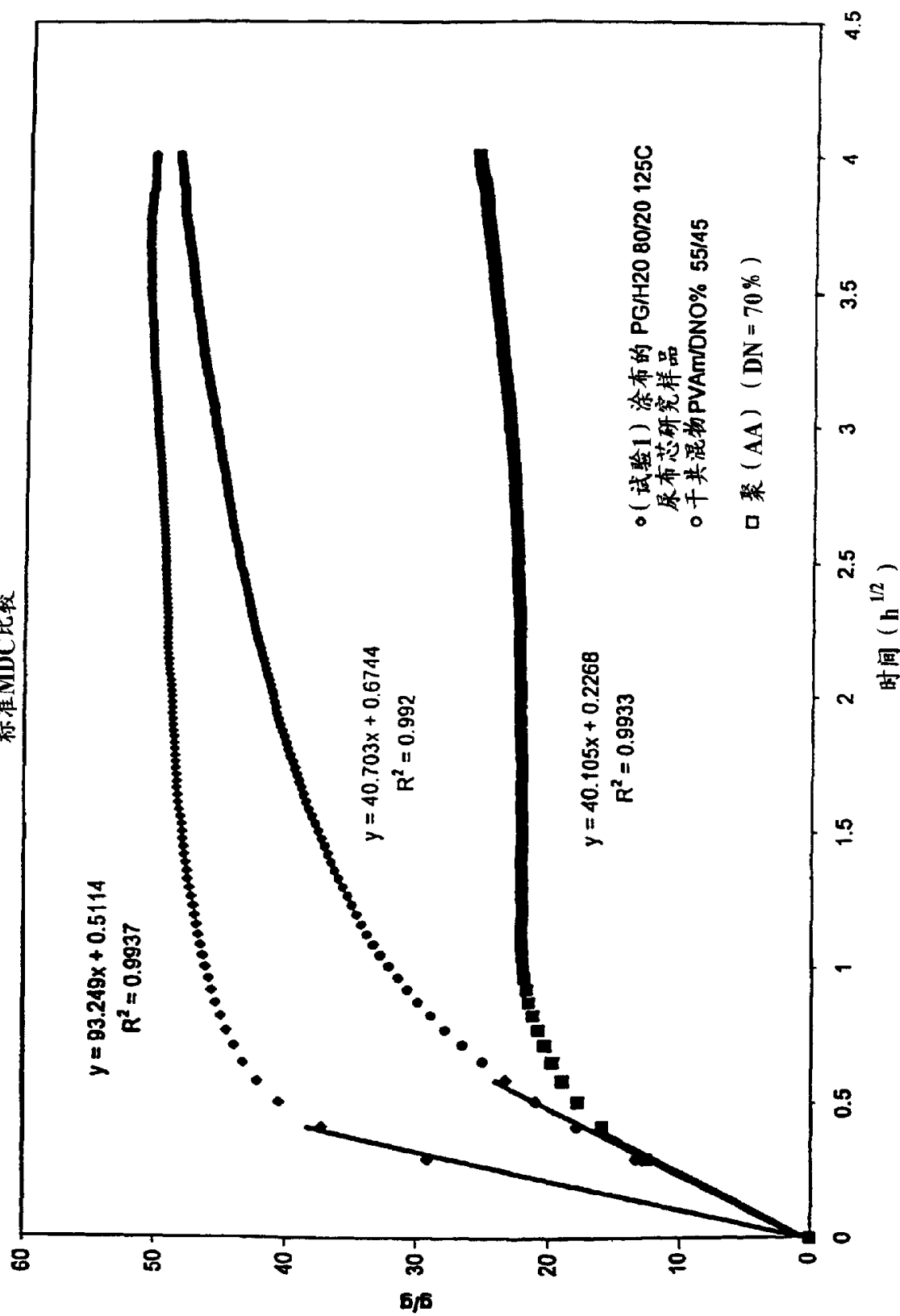


图 10

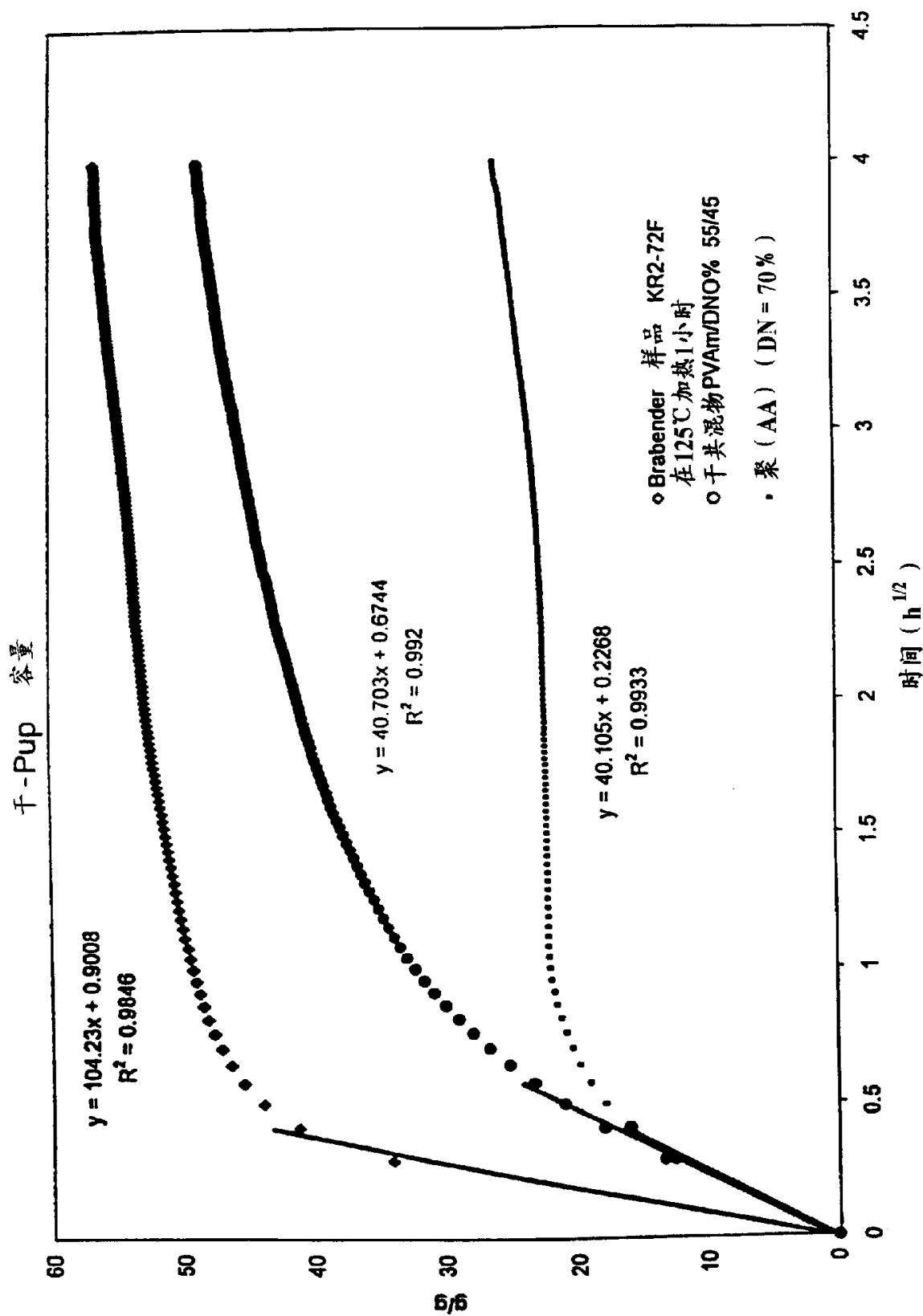


图 11

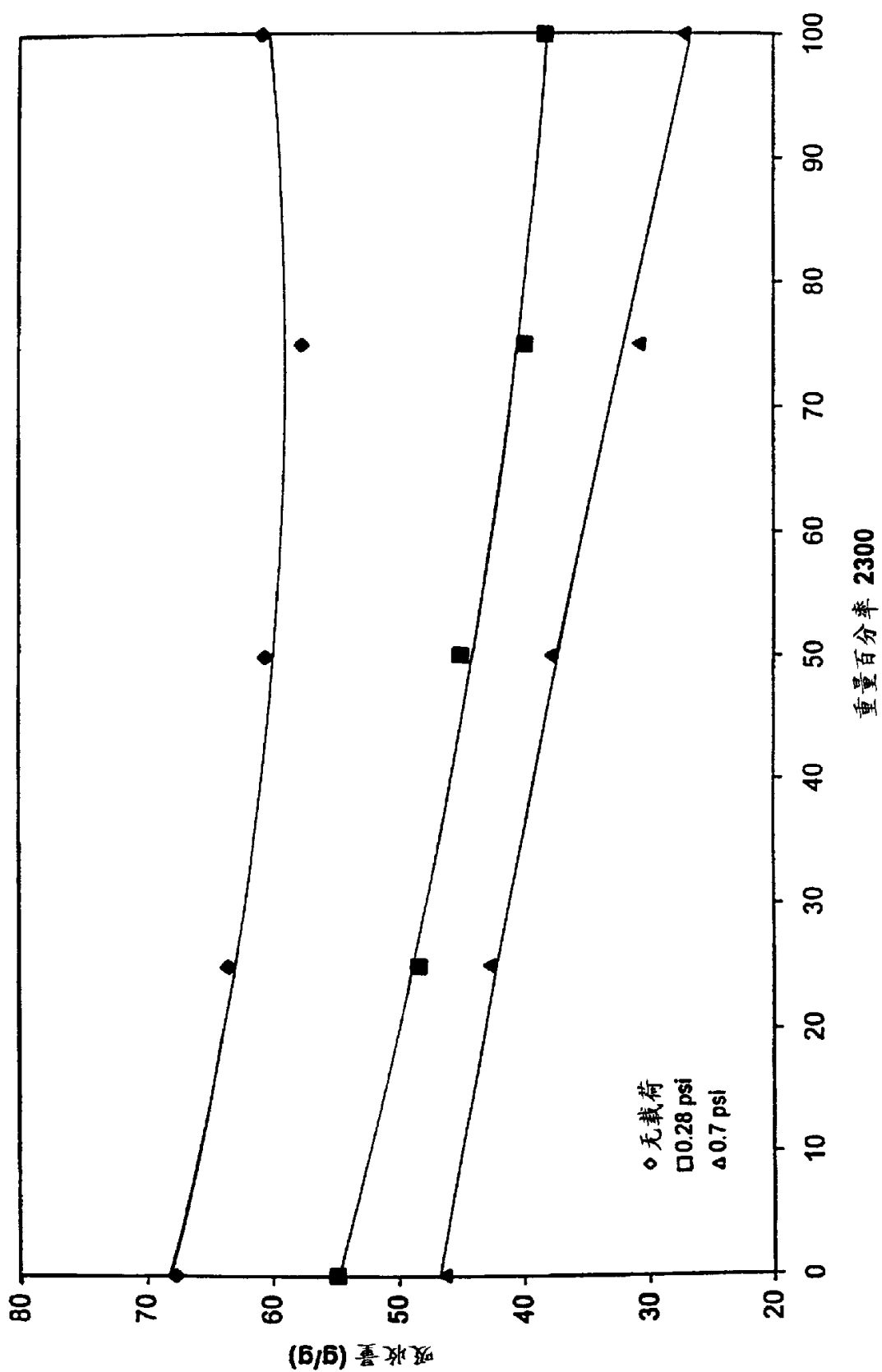
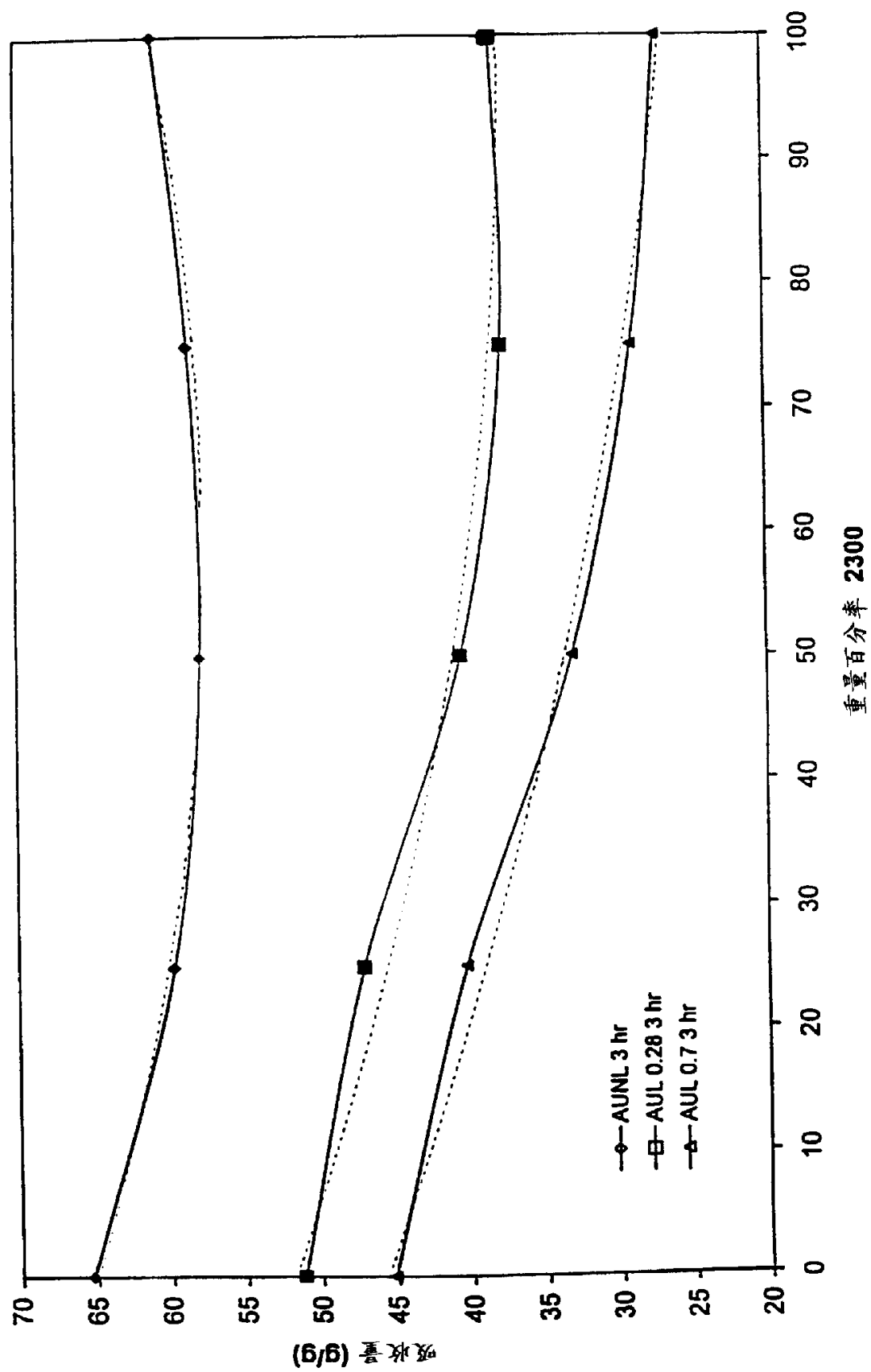


图 12



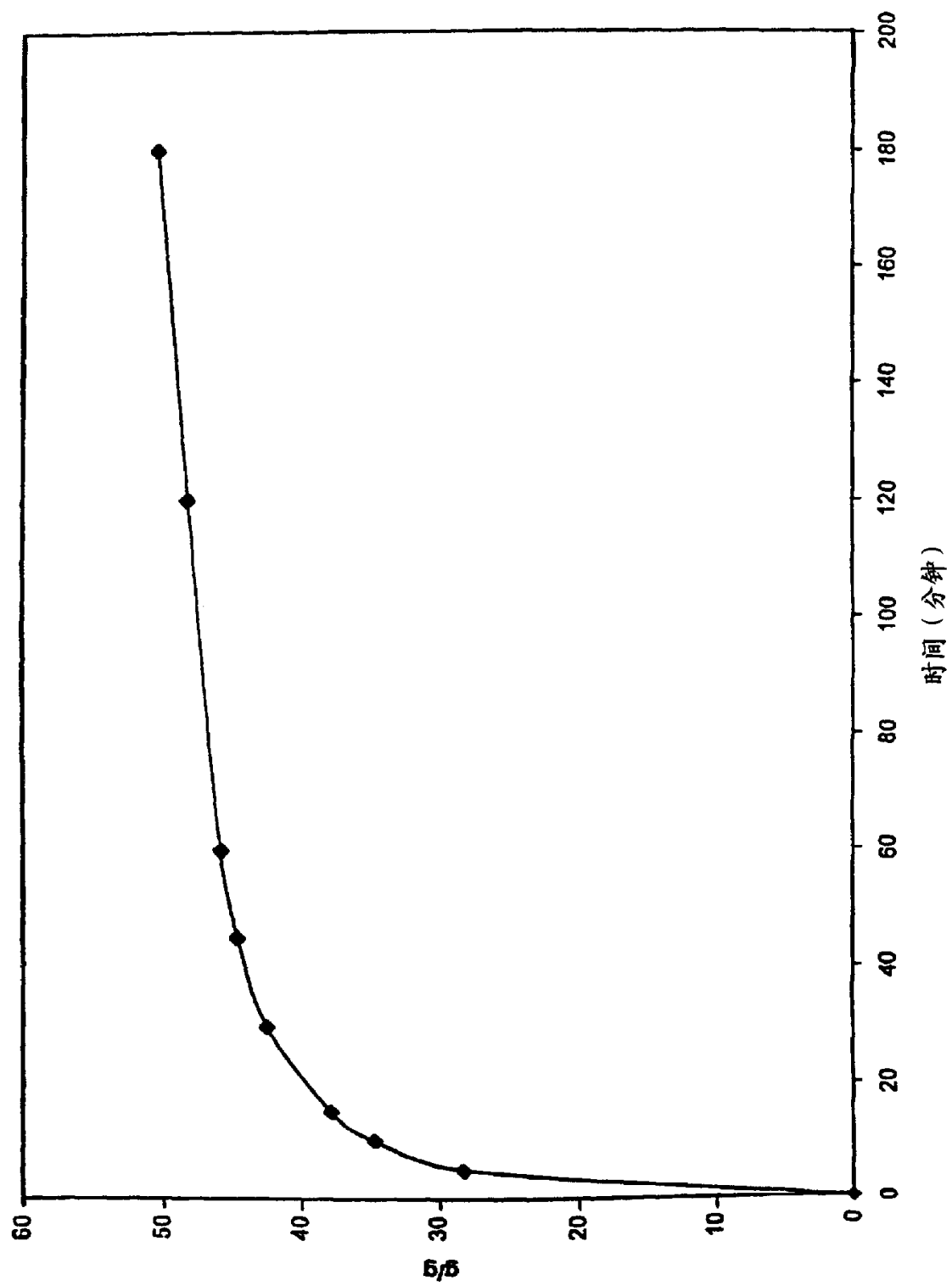


图 17

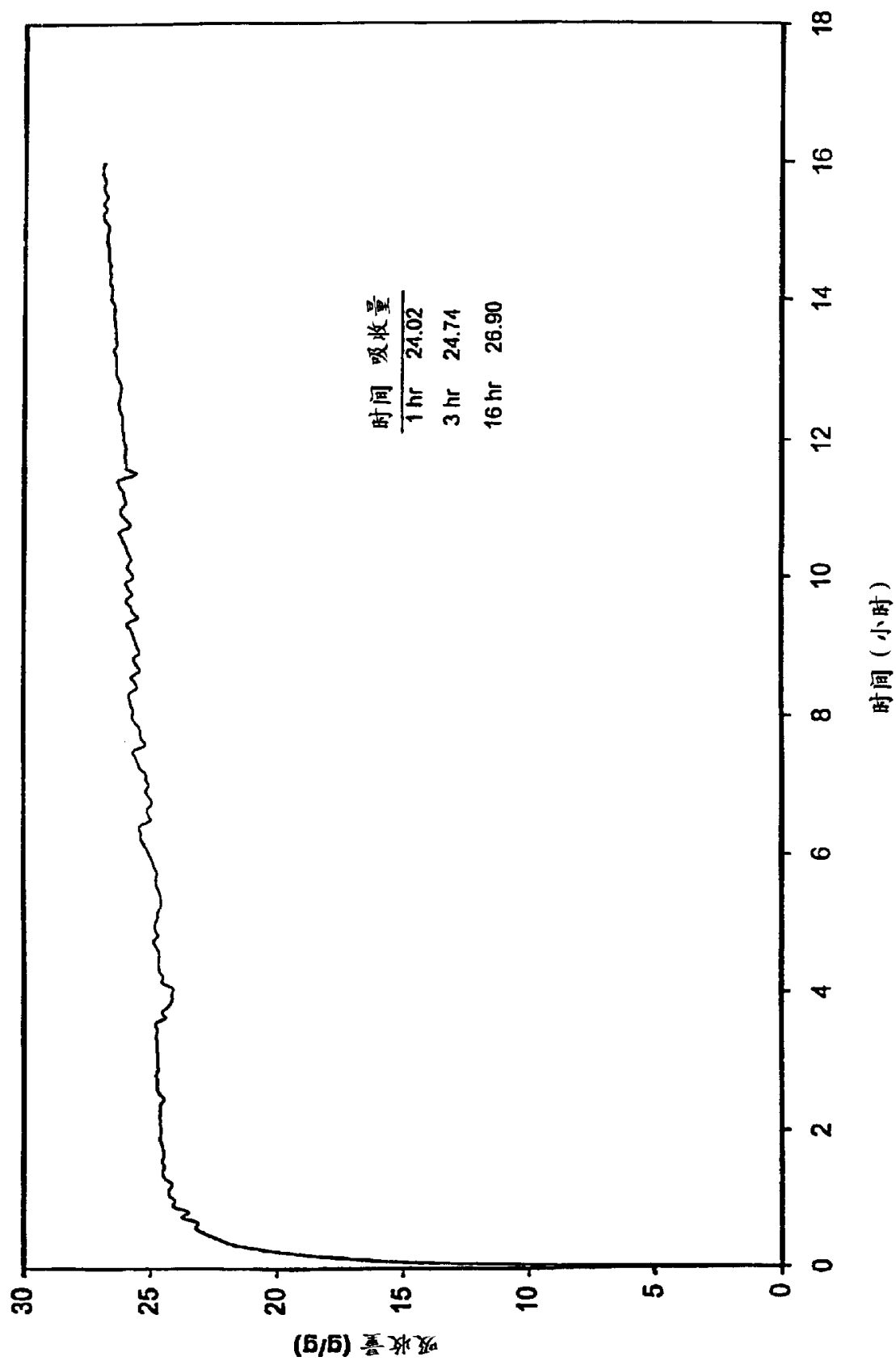


图 18

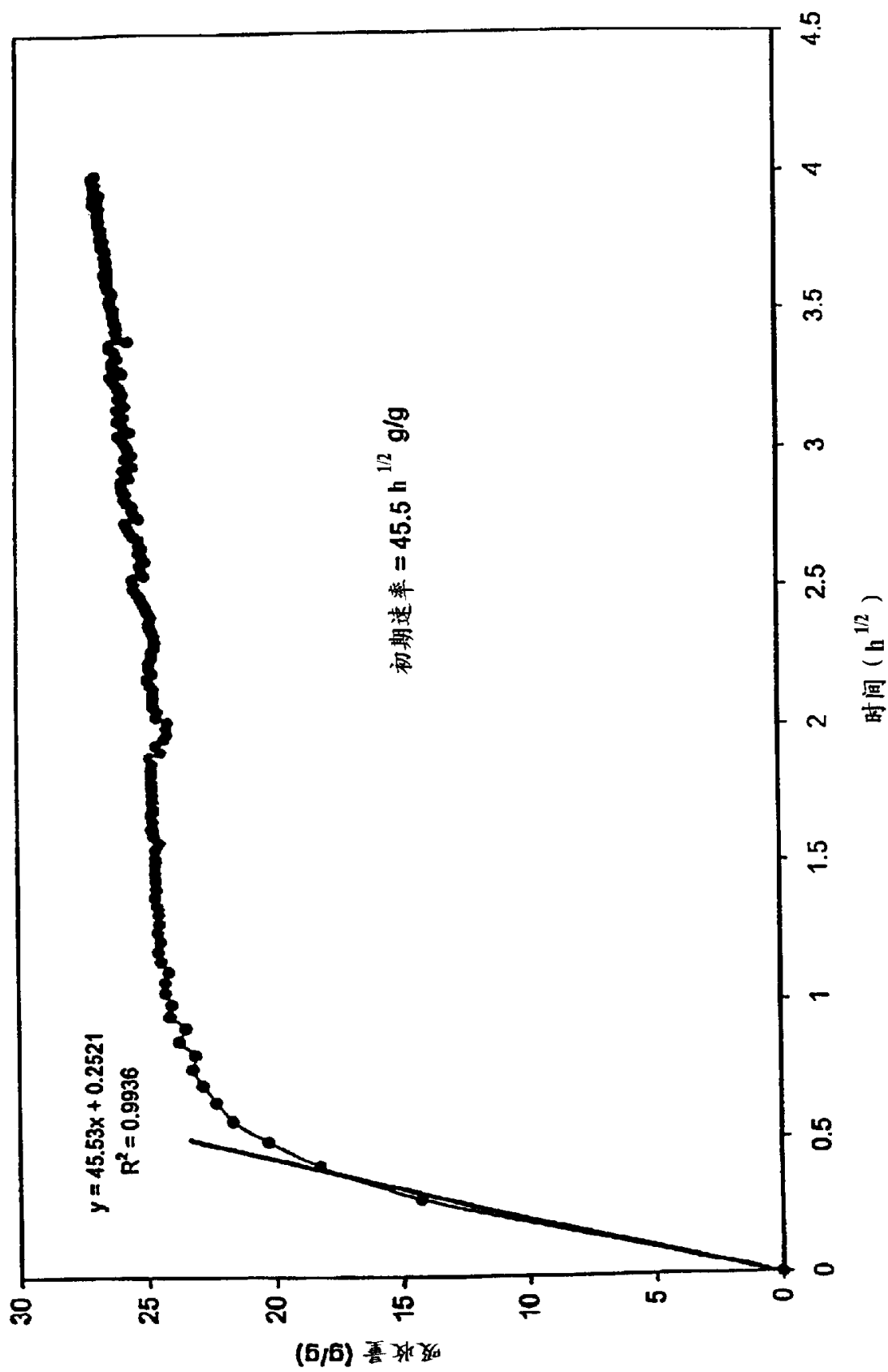


图 19

时间 (秒)

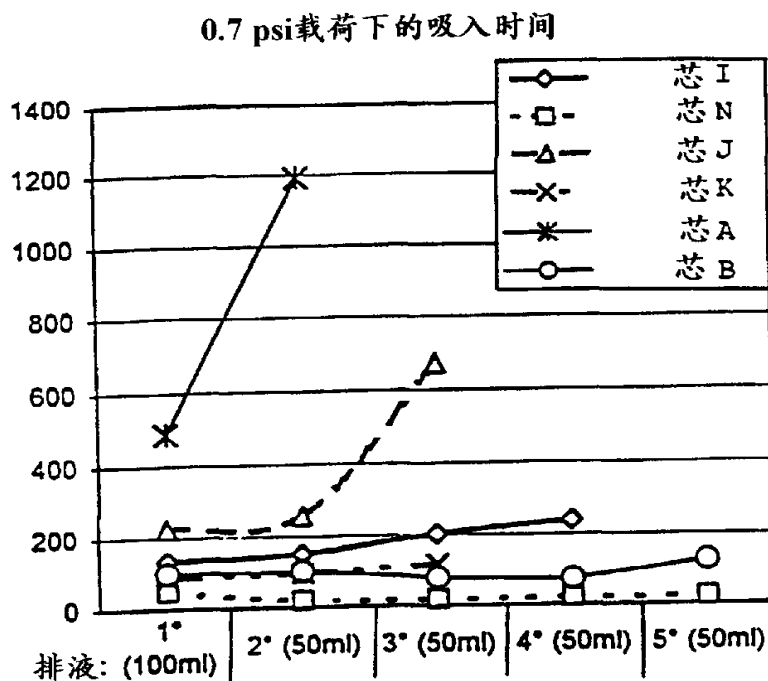


图 20

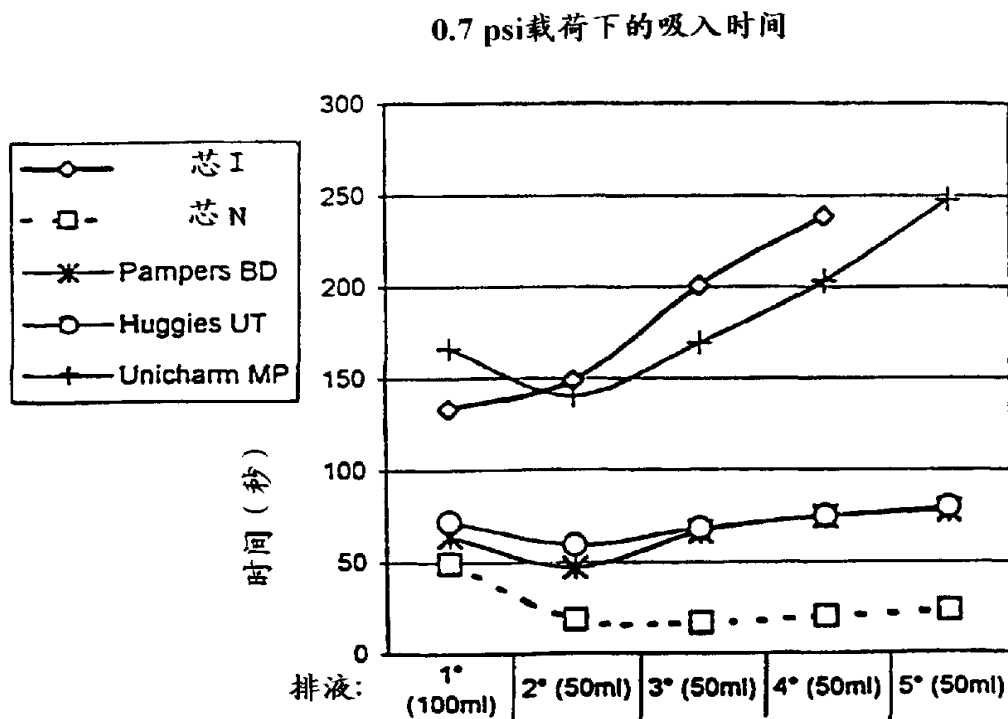


图 21

Figure 1. The effect of the number of trials on the number of correct responses. The number of correct responses was significantly higher than the number of incorrect responses in all cases. The number of correct responses was significantly higher than the number of incorrect responses in all cases. The number of correct responses was significantly higher than the number of incorrect responses in all cases.



19

排液 (ml)	L (diamonds)	M (squares)	D (triangles)	F (crosses)	B (circles)
1° (100ml)	210	70	130	100	100
2° (50ml)	240	40	110	100	100
3° (50ml)	370	30	150	60	80
4° (50ml)	500	30	190	80	70
5° (50ml)	-	40	240	100	130

图 23

时间 (秒)

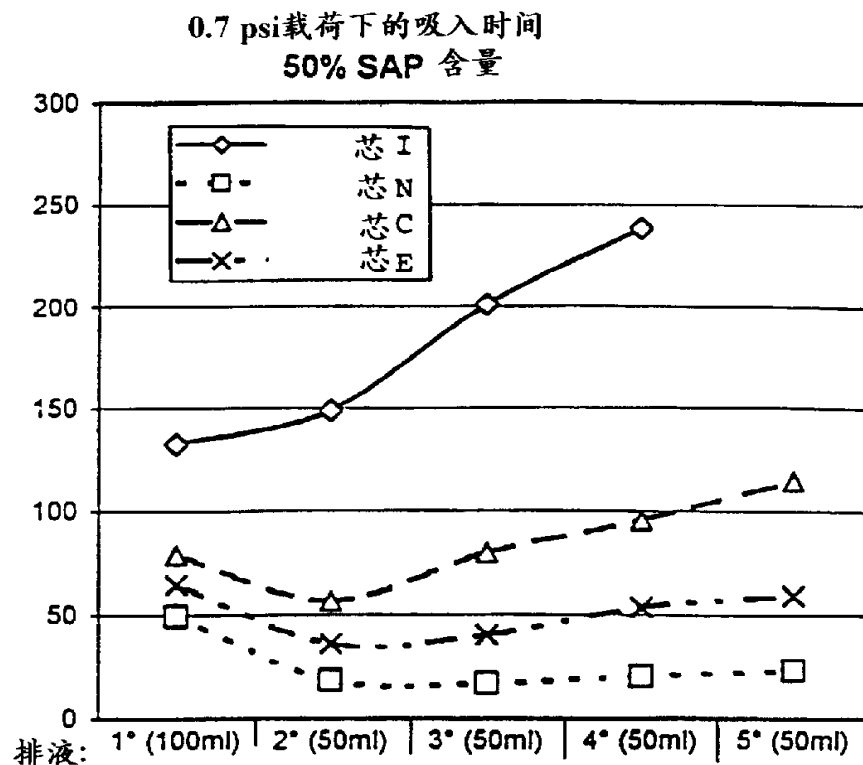


图 24

时间 (秒)

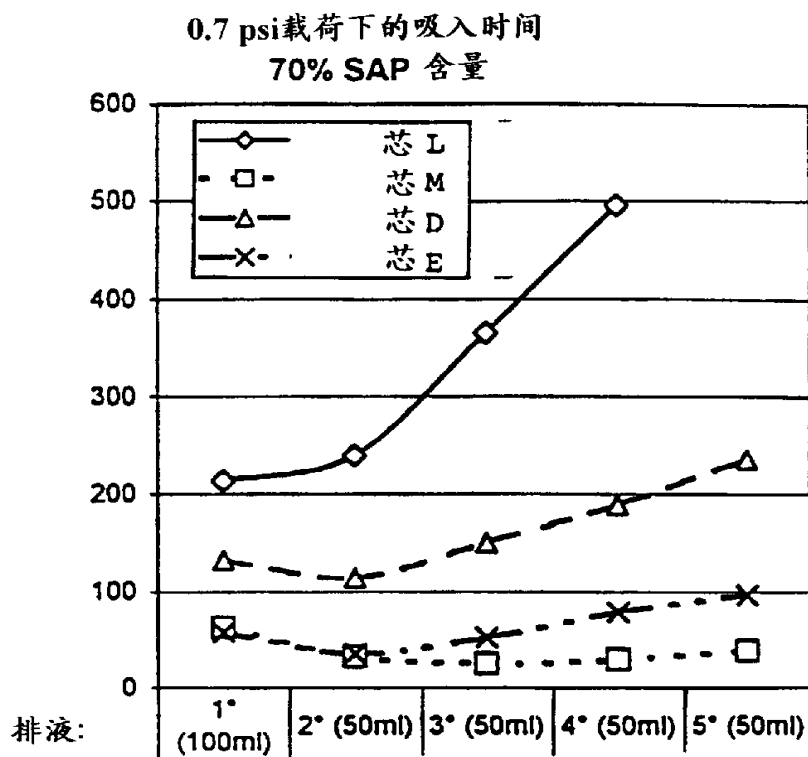


图 25

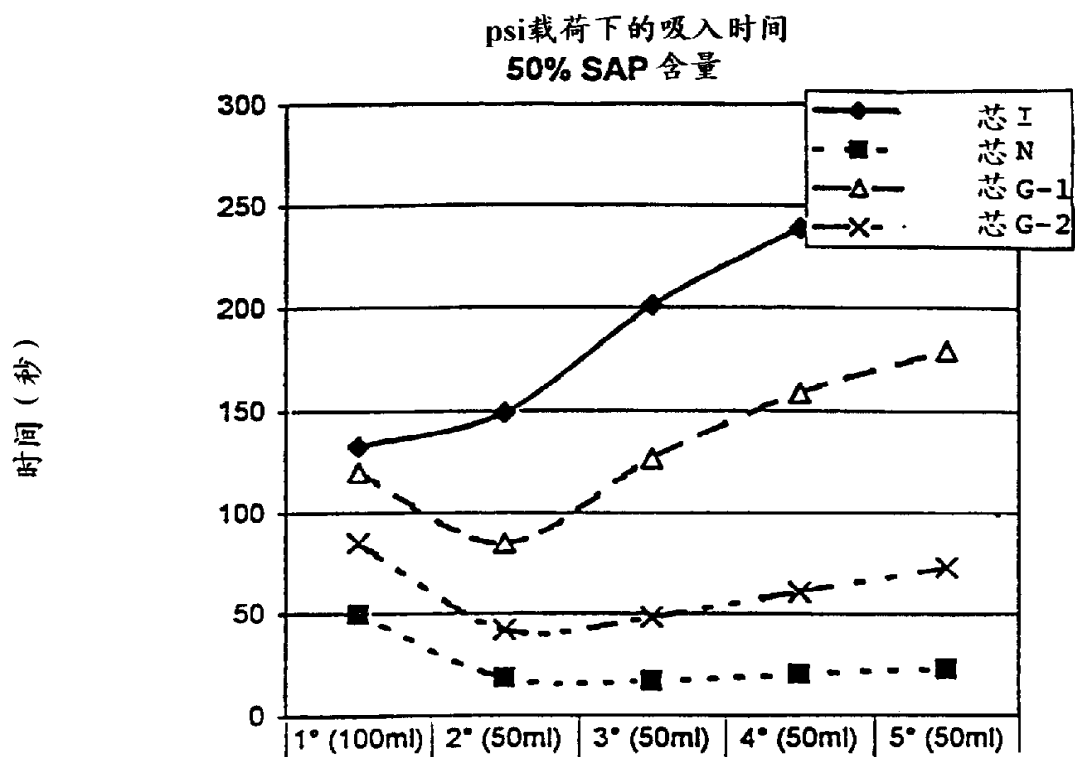


图 28

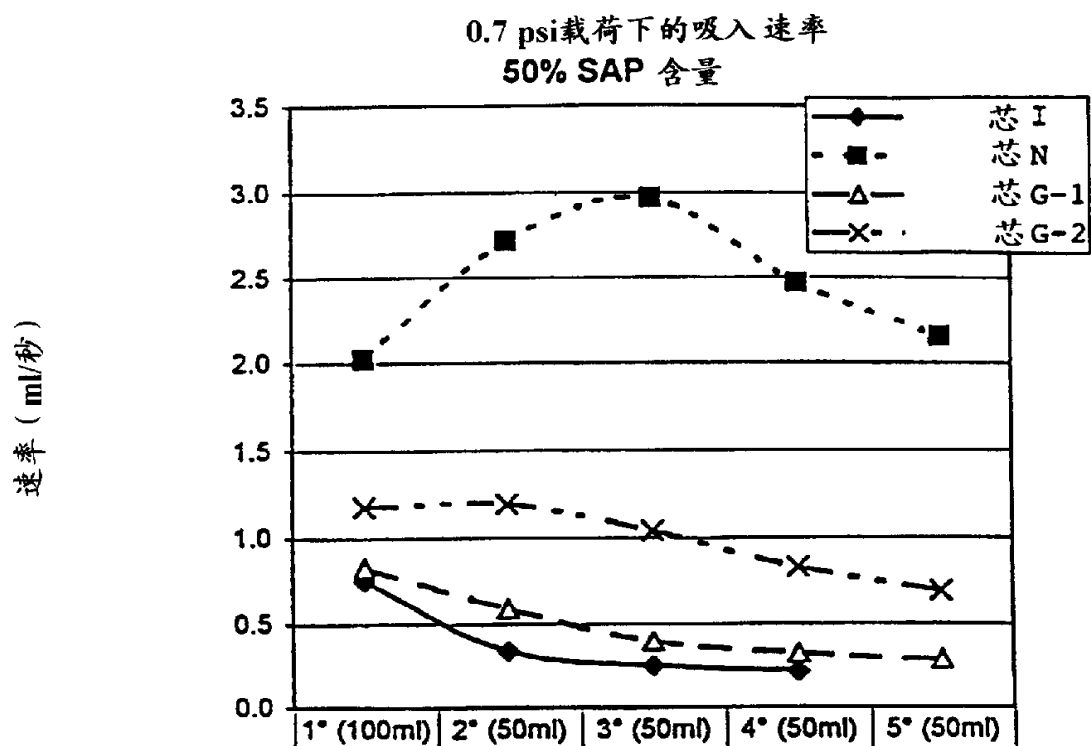


图 29