

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480022555.0

[51] Int. Cl.

A61L 15/00 (2006.01)

A61L 15/60 (2006.01)

A61L 15/42 (2006.01)

C08J 7/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年9月13日

[11] 公开号 CN 1832765A

[22] 申请日 2004.8.5

[21] 申请号 200480022555.0

[30] 优先权

[32] 2003.8.6 [33] US [31] 60/492,819

[86] 国际申请 PCT/US2004/025836 2004.8.5

[87] 国际公布 WO2005/014064 英 2005.2.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.6

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 R·D·福萨姆 M·施密特

A·迈尔

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 44 页

[54] 发明名称

包含涂覆的水溶胀性聚合物的水溶胀性材料

[57] 摘要

本发明涉及一种包含涂覆有包含相分离弹性材料的涂料的水溶胀性聚合物的水溶胀性材料，其允许水溶胀性聚合物溶胀而不会破坏涂层。本发明还涉及一种使用相分离弹性材料制备特定涂覆的水溶胀性聚合物的方法，以及通过该方法得到的材料。

1. 一种包含涂覆有含有弹性材料的涂料的水溶胀性聚合物的水溶胀性材料, 所述弹性材料相分离且具有至少一个具有第一玻璃化转变温度 T_{g1} 的第一相和至少一个具有第二玻璃化转变温度 T_{g2} 的第二相, T_{g1} 和 T_{g2} 之差优选为至少 30°C 。

2. 一种制备包含涂覆的水溶胀性聚合物颗粒的水溶胀性材料的方法, 所述方法包括以下步骤:

a) 得到水溶胀性聚合物颗粒;

b) 在步骤 a) 的同时或之后, 向至少部分所述水溶胀性聚合物颗粒上施加涂料; 和任意的步骤

c) 将步骤 b) 中得到的涂覆的水溶胀性聚合物颗粒退火, 得到所述水溶胀性材料,

其中步骤 b) 中所述涂料包含弹性相分离材料, 所述弹性相分离材料具有至少一个具有第一玻璃化转变温度 T_{g1} 的第一相和至少一个具有第二玻璃化转变温度 T_{g2} 的第二相, T_{g1} 和 T_{g2} 之差优选为至少 30°C 。

3. 如权利要求 2 所要求的方法, 其中所述涂料和/或所述弹性材料具有湿伸长性, 并具有至少 400% 的湿断裂伸长, 和至少 1 MPa、甚至至少 5 MPa 的在湿态下的断裂拉伸应力。

4. 如权利要求 3 所要求的方法, 其中涂料和/或湿伸长性弹性材料在湿态下具有至少 0.5 MPa, 优选至少 0.75 MPa, 最优选至少约 3 MPa 的在 400% 伸长下的湿割线弹性模量。

5. 如权利要求 4 所要求的方法, 其中涂料和/或湿伸长性弹性材料在干态下具有在 400% 伸长下的干割线模量 ($SM_{干400\%}$) 并具有在 400% 伸长下的湿割线模量 ($SM_{湿400\%}$), 其中 $SM_{湿400\%}$ 与 $SM_{干400\%}$ 之比为 1.4-0.6。

6. 如权利要求 2-5 中任一项所要求的方法, 其中步骤 b) 中的所述涂料和/或所述弹性材料具有至少 $800\text{ g/m}^2/\text{天}$, 优选至少 $1500\text{ g/m}^2/\text{天}$ 的湿气透过率 (MVTR), 甚至更优选至少 $2100\text{ g/m}^2/\text{天}$ 的 MVTR。

7. 由权利要求 2-6 中任一项的方法得到的包含涂覆的水溶胀性聚合物颗粒的

水溶胀性材料。

8. 如权利要求 1-7 中任一项所要求的水溶胀性材料或方法, 其中所述弹性相分离材料具有低于 20°C, 优选低于 0°C 的 T_{g1} 和高于 50°C, 甚至高于 60°C 的 T_{g2} 。

9. 如权利要求 1-8 中任一项所要求的水溶胀性材料或方法, 其中弹性材料为分子量为至少 50 kDa, 优选至少 70 kDa 的嵌段共聚物材料。

10. 如权利要求 9 所要求的水溶胀性材料或方法, 其中所述涂料包含一种或多种选自如下的嵌段共聚物: 聚氨酯-聚醚共聚物、聚氨酯-聚酯共聚物、聚氨酯/脲-聚醚共聚物、聚氨酯/脲-聚酯共聚物、聚苯乙烯嵌段共聚物。

11. 如前述权利要求中任一项所要求的水溶胀性材料或方法, 其中涂料以围绕所述水溶胀性聚合物颗粒的连续壳形式存在, 所述壳具有 1-50 μm , 更优选 1-20 μm , 甚至更优选 2-10 μm 的平均厚度。

12. 如权利要求 11 所要求的水溶胀性材料, 其中所述壳为最小厚度与最大厚度之比为 1:1-1:3, 优选 1:1-1:2 的均匀壳。

包含涂覆的水溶胀性聚合物的水溶胀性材料

技术领域

本发明涉及一种包含涂覆有包含相分离弹性材料的涂料的水溶胀性聚合物的水溶胀性材料，其允许水溶胀性聚合物溶胀而不会破坏涂层。本发明还涉及一种使用相分离弹性材料制备特定涂覆的水溶胀性聚合物的方法，以及通过该方法得到的材料。

发明背景

一次性吸收制品(例如尿布)的重要组分为包含水溶胀性聚合物的吸收芯结构体，水溶胀性聚合物通常为形成水凝胶的水溶胀性聚合物，还称为吸收性凝胶材料、AGM 或超吸收性聚合物或 SAP。该聚合物材料保证了大量体液如尿可以在吸收制品的使用过程中被其吸收并锁住，由此提供了较低的再湿性和良好的皮肤干燥。

特别有用的水溶胀性聚合物或 SAP 通常通过在较少量的二或多官能单体的存在下初步聚合不饱和羧酸或其衍生物如丙烯酸、丙烯酸的碱金属(例如钠和/或钾)盐或铵盐、丙烯酸烷基酯等而制备，所述二或多官能单体例如为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯或三烯丙基胺。二或多官能单体材料用来使聚合物链轻微交联，从而使其不溶于水却能水溶胀。这些轻微交联的吸收性聚合物包含多个连接于聚合物骨架上的羧酸酯基团。通常认为，中和的羧酸酯基团通过交联聚合物网格产生吸收体液的渗透驱动力。此外，聚合物颗粒通常被处理以在外表面形成表面交联层，以改进尤其是其在婴儿尿布中的性能。

可在吸收元件和吸收制品如一次性尿布中用作吸收剂的水溶胀(形成水凝胶)性聚合物需要具有足够高的吸收能力以及足够高的凝胶强度。吸收能力应当足够高，以在吸收制品的使用期间使吸收性聚合物吸收显著量的

含水体液。与凝胶的其它性能一起，凝胶强度涉及溶胀的聚合物颗粒在外加应力下防止变形的趋势。在吸收元件或吸收制品中需要凝胶强度足够高，以使颗粒不会变形和将毛细空隙空间填充到导致所谓凝胶结块的无法接受的程度。凝胶结块抑制了液体吸收或液体分布速率，即，一旦出现凝胶结块，则可能基本上阻止了液体向吸收制品较干区域或部位的分布，并可能在水溶胀性聚合物颗粒完全饱和之前或在液体可分散到或通过毛细作用通过“结块”颗粒进入到吸收制品的其余部分之前从吸收制品中泄漏。因而重要的是，水溶胀性聚合物(当掺入吸收结构体或制品时)保持高的湿多孔性并具有高耐变形性，由此获得液体输送通过溶胀的凝胶床的高渗透性。

具有较高渗透性的吸收性聚合物可通过增加内部交联或表面交联程度而得到，其增加了溶胀凝胶对由外部压力如穿戴者所产生的压力的耐变形性，然而这通常也降低了凝胶的吸收性能。

本发明人已经发现，表面交联的水溶胀性聚合物颗粒通常被表面交联“壳”限制，并且不能充分吸收和溶胀，和/或壳不够牢固从而不能经受溶胀应力或在负荷下产生的应力。

本发明人已经发现，本领域所用的水溶胀性聚合物的涂层或外壳(包括表面交联的“涂层”)在聚合物显著溶胀时破裂，或者在已经处于溶胀状态一段时间后“涂层”碎裂。本发明人还发现，作为其结果，本领域已知的涂覆的和/或表面交联的水溶胀性聚合物或超吸收性材料在使用时显著变形，由此导致湿态下的凝胶床孔隙率和渗透性较低。本发明人已经发现，这可能有损于该类聚合物材料的最佳吸收性、液体分布或储存性能。

因此本发明人已经发现，需要的是包含涂覆的水溶胀性聚合物的水溶胀性材料，所属涂覆的水溶胀性聚合物具有可在湿态下产生力，且在通常使用条件下聚合物在体液中溶胀时不会断裂的涂层。在该发明上下文中，本发明人已经发现，作为体液如尿的良好代表，可使用 0.9 重量%氯化钠水溶液(盐水)(也称为“0.9%盐水”)。因此，本发明人已经发现，需要具有其中当材料在 0.9%盐水中溶胀时涂层基本上不断裂的涂覆的水溶胀性材料。

本发明人已经发现，有利的是使用特定的弹性材料涂覆水溶胀性材料。

然而本发明人已经发现，并不是所有的弹性材料都在每种应用中适于用作涂料，这是因为某些材料在干燥状态下具有良好的伸长，但在湿态下不具有。

本发明人已经发现，为了提供上述性能和优点，弹性材料应是相分离的，且通常其应当具有至少两个不同的玻璃化转变温度，例如其通常具有：至少一个具有第一玻璃化转变温度 Tg_1 的第一软相，和至少一个具有第二玻璃化转变温度 Tg_2 的第二硬组分。

本发明人已经发现，当水凝胶聚合物的内芯溶胀时，该具有相分离弹性聚合物的特定涂层伸展且基本上保持完整，即没有破裂。

据信，这是由于弹性材料的粘性和相分离材料的高断裂伸长。

本发明人还发现，有利的是水溶胀性聚合物周围的涂层是透气的(如本文以下所定义)，并且由涂料形成的涂层也是透气的。

本发明人进一步发现，为了在湿态下赋予高的伸长，施加和/或随后处理涂料的方法通常很重要。

发明概述

在第一实施方案中，本发明提供了一种包含涂有涂料的水溶胀性聚合物的水溶胀性材料，所述涂料包含具有至少一个具有第一玻璃化转变温度 Tg_1 的第一相和至少一个具有第二玻璃化转变温度 Tg_2 的第二相的相分离弹性材料，优选 Tg_1 和 Tg_2 之差为至少 30°C 。

本发明还提供了制备包含涂覆的水溶胀性聚合物颗粒的水溶胀性材料的方法，以及由此得到的材料，所述方法包括以下步骤：

a) 得到水溶胀性聚合物颗粒；

b) 在步骤 a) 的同时或之后，向至少部分所述水溶胀性聚合物颗粒上施加涂料，得到涂覆的水溶胀性聚合物颗粒；和任选的步骤

c) 将步骤 b) 中得到的涂覆的水溶胀性聚合物颗粒退火，

其中步骤 b) 的所述涂料包含弹性相分离材料，其具有至少一个具有第一玻璃化转变温度 Tg_1 的第一相和至少一个具有第二玻璃化转变温度 Tg_2 的第

二相, 优选 T_{g1} 和 T_{g2} 之差为至少 30°C 。

通常, 弹性相分离材料具有低于室温的 T_{g1} , 例如低于 25°C , 但是本文优选的 T_{g1} 低于 20°C , 或甚至低于 0°C , 并且 T_{g2} 优选高于室温, 优选高于 50°C , 或甚至高于 60°C 。

弹性材料优选为重均分子量为至少 50 kDa, 优选至少 70 kDa 的相分离嵌段共聚物材料, 所述重均分子量可通过本领域已知的凝胶渗透色谱法使用多角激光光散射检测器确定。

涂料和/或所述弹性材料优选具有湿伸展性并具有至少 400% 的湿断裂伸长(通过本文所述的方法测定), 并且在湿态下具有至少 1 MPa、甚至至少 5 MPa 的断裂拉伸应力, 并且其优选在湿态下, 具有至少 0.25 MPa, 优选至少 0.50 MPa, 更优选至少约 0.75 MPa, 或甚至至少约 2 MPa, 最优选至少 3 MPa 的在 400% 伸长下的湿割线弹性模量。

优选地, 涂料和/或湿伸展性弹性材料(制成薄膜, 如下文测试方法所述)在干燥状态下, 具有在 400% 伸长下的干割线模量($SM_{干400\%}$), 和在 400% 伸长下的湿割线模量($SM_{湿400\%}$), 其中 $SM_{湿400\%}$ 与 $SM_{干400\%}$ 之比为 1.4-0.6。

由涂料形成的涂层优选透气, 对本发明而言, 这意味着其薄膜(如描述于下文所述 MVTR 测试方法中)优选具有至少 $800\text{ g/m}^2/\text{天}$, 优选至少 $1200\text{ g/m}^2/\text{天}$, 甚至至少 $1500\text{ g/m}^2/\text{天}$, 优选至少 $2100\text{ g/m}^2/\text{天}$ 的湿气透过率。

如本文所述, 退火步骤通常在比最高 T_g 高至少 20°C 的温度下进行。若涂料或相分离材料具有 T_m , 则薄膜(如上所述制备并根据以下方法测试)的所述退火在高于(最高) T_g 且比 T_m 低至少 20°C , 比(最高) T_g 高(约) 20°C 的温度下进行。例如 T_m 为 135°C 并且(硬链段的)最高 T_g 为 100°C 的湿伸长性材料将在 115°C 退火。

发明详述

水溶胀性材料

本发明水溶胀性材料通过吸收水在水中溶胀, 从而形成凝胶。其还可吸收其它液体并溶胀。因此当用于本文时, “水溶胀性”是指材料至少在水

中溶胀,但通常还在其它液体或溶液中溶胀,优选在基于水的液体如 0.9% 盐水中溶胀。

如下所述,本发明水溶胀性材料包含涂有涂料的水溶胀性聚合物。水溶胀性材料还可包含没有涂覆的水溶胀性聚合物。然而,涂覆的水溶胀性聚合物优选以(水溶胀性材料的)至少 20 重量%的量存在,更优选 50-100 重量%,甚至 80-100 重量%,最优选 90-100 重量%。

涂覆的水溶胀性聚合物可以存在于与其它组分混合的本发明水溶胀性材料中,其它组分例如为纤维、(纤维状)胶、有机或无机填料或流动助剂、操作助剂、防结块剂、气味控制剂、着色剂、赋予湿粘性的涂料、亲水性表面涂料等。

施加涂料以使所得涂层优选较薄;优选涂层平均厚度为 1-100 微米(μm),优选 1-50 微米,更优选 1-20 微米,甚至 2-20 微米,甚至 2-10 微米。

涂层优选在厚度和/或形状上均匀。优选地,平均厚度应使最小和最大厚度之比为 1:1-1:5,优选 1:1-1:3,甚至 1:1-1:2,甚至 1:1-1:1.5。

涂料的含量取决于涂覆聚合物的含量,但通常涂料以水溶胀性材料的 0.5-40 重量%的含量存在,更优选 1-30 重量%,甚至 1-20 重量%,甚至 2-15 重量%。

水溶胀性材料通常通过本文所述方法得到,其中所得材料为固体;这包括凝胶、薄片、纤维、附聚物、大块、小粒、颗粒、球,以及下文所述用于水溶胀性聚合物的本领域已知其他形式。

优选材料为具有至多 2 mm,甚至 50 微米至 1 毫米,或优选 100-800 μm 的质量中值粒度的微粒形式,例如可通过例如 EP-A-0691133 中所述的方法测定。

在本发明的一个实施方案中,本发明水溶胀性材料为粒度为 10-1200 μm ,甚至 50-800 μm 且质量中值粒度为 100-800 μm ,优选甚至至多 600 μm 的(自由流动的)微粒形式。

此外,在本发明的另一实施方案,水溶胀性材料包含基本上为球形的颗粒。

在本发明的又一优选实施方案中，本发明水溶胀性材料具有较窄的粒度范围，大多数(例如至少 80%，优选至少 90%，甚至至少 95%)颗粒的粒度为 50-800 μm ，优选 100-600 μm ，更优选 200-600 μm 。

本发明水溶胀性材料优选包含少于 20 重量%，甚至少于 10%，甚至少于 8%，甚至少于 5%的水，或甚至不含水。水溶胀性材料中的水含量可通过 Edana 测试，数字 ERT 430.1-99(1999 年 2 月)测定，其包括在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下将水溶胀性材料干燥 3 小时，通过干燥后的水溶胀性材料的重量损失确定水分含量。

本发明水溶胀性材料通常以所谓的芯-壳颗粒形式制备，如下详细所述，其中水溶胀性聚合物处于内部结构或芯中，涂料在水溶胀性聚合物周围形成涂层壳。

在本发明的一个优选实施方案中，涂层基本上为围绕水溶胀性聚合物(芯)的连续涂层或壳，且所述涂层覆盖整个聚合物表面，即没有暴露的聚合物表面(芯表面)区域。因此人们相信，如下所述，当水溶胀性材料在液体中溶胀时，在“芯”中的水溶胀性聚合物周围施加了最大切向力。特别在该实施方案中，涂料和所得涂层优选具有高透水性以使液体快速渗透/吸收进入水溶胀性材料中(进入芯)。

在本发明的另一优选实施方案中，涂层壳或层是多孔的，例如为具有渗透水的孔的网格形式如纤维网格形式，例如，如本文所述其连接和围绕颗粒。

换句话说，高度优选的是，该方法中形成的所得涂层或涂层的层或壳顺向连接，更优选涂层顺向连接并封装(完全围绕)水溶胀性聚合物(例如参见 E. W. Weinstein 等，Mathworld - 关于封装和顺向连接的 Wolfram 网络资源)。

涂层优选为在水溶胀性聚合物(“芯”)表面上的顺向连接的全部表面。该全部表面包括存在涂料且顺向连接的第一面积(例如，如网格)，并且其还可包括不存在涂料的第二面积(例如为微孔)，由此所述第二面积不是相连的整体。优选每个第二面积(例如微孔)的表面积为小于 0.1 mm^2 ，甚至小于

0.01 mm²，优选小于 8000 μm²，更优选小于 2000 μm²，甚至更优选小于 80 μm²。

最优选不存在第二面积，并且涂料围绕水溶胀性聚合物形成完全封装。

优选的水溶胀性材料可包括两层或更多层涂料(壳)，其通过涂覆水溶胀性聚合物两次或更多次得到。这些可以是相同的涂料或不同的涂料。

通过本发明方法得到的尤其优选的水溶胀性材料具有高的吸附能力，吸附能力通过以下所述滚筒离心保水能力，即 CCRC 测试测量。

通过本发明方法制备的尤其优选的水溶胀性材料具有高的液体渗透性，液体渗透性例如可通过 US 5,599,335、US 5,562,646 和 US 5,669,894 中公开的 SFC 测试测定，所有文献引入本文作为参考。

通过本发明方法制备的最优选的水溶胀性材料具有高吸附能力和高渗透性(SFC)和高的湿多孔性(通过使用涂料增加)，所述吸附能力优选通过以下所述 CCRC 测试测定。

此外，通过本发明方法制备的尤其优选的水溶胀性材料具有高的湿多孔性(即，这是指，一旦本发明水溶胀性材料吸收液体并溶胀，其将通常形成(水)凝胶或(水)凝胶床，特别是与未涂覆的水溶胀性聚合物相比，其具有一定的湿多孔性，其可通过本文给出的 SFC 测试(或使用 US 5,562,646 中公开的 PHL 测试测定，该文献引入本文作为参考；如果水溶胀性材料和水溶胀性聚合物在与该测试法所述不同的压力下测试，则该测试中所用的重量应当相应调节)。

与未涂覆的水溶胀性聚合物相比，涂料的使用优选增加了本文水溶胀性材料的湿多孔性；优选增加了至少 50%，甚至至少 100%，甚至至少 150%。更优选的是，本文涂覆的水溶胀性材料的湿多孔性在例如由穿戴者所引起的压力下增加。

水溶胀性聚合物

本文的水溶胀性聚合物优选为固体，优选颗粒形式(包括例如片、纤维、附聚物形式的颗粒)；最优选的是，聚合物为具有如上对水溶胀性材料所述的质量中值粒度的颗粒。水溶胀性聚合物可具有如上对涂覆材料所述的质

量中值粒度和分布，以及涂层的厚度；然而当对本发明而言，涂层厚度可忽略(例如为 2-20 μm)时，水溶胀性聚合物通常具有与如上对涂覆材料所述相同的质量中值粒度/分布。

本文所用术语“水溶胀性聚合物”是指如下聚合物，即基本上不溶于水、可水溶胀，优选水胶凝、形成水凝胶，并且通常具有至少 10 g/g 的如下所定义的滚筒离心保水能力(CCRC)。这些聚合物通常在本领域中还称为(超)吸收性聚合物(SAP)或吸收性胶凝材料(AGM)。

这些聚合物通常为(轻微)交联聚合物，优选轻微交联的亲水性聚合物。虽然这些聚合物通常可为非离子、阳离子、两性离子或阴离子型，优选的聚合物为阳离子或阴离子型。尤其优选包含多个酸官能团如羧酸基团的酸性聚合物或其盐，优选钠盐。适用于本文的酸性聚合物的实例包括由可聚合含酸单体，或包含在聚合后可转化为酸基的官能团的单体制备的聚合物。该类单体包括烯属不饱和羧酸和酸酐及其混合物。酸性聚合物还可包括并非由烯属不饱和单体制备的聚合物。该类聚合物的实例还包括基于多糖的聚合物如羧甲基淀粉和羧甲基纤维素，以及基于聚(氨基酸)的聚合物如聚(天冬氨酸)。对于聚(氨基酸)吸收性聚合物的描述，例如参见 1993 年 9 月 21 日出版的专利 US 5,247,068(Donachy 等人)。

以上引用的专利和所有随后引用的文献都引入本文作为参考。

在制备本文的吸收性聚合物中还可以通常以少量包括一些非酸单体。该类非酸单体例如可包括包含以下类型官能团的单体：羧酸酯或磺酸酯、羟基、酰胺基、氨基、腈基、季铵盐基团和芳基(如苯基，如衍生于苯乙烯单体的那些)。其它任选的非酸单体包括不饱和烃，如乙烯、丙烯、1-丁烯、丁二烯和异戊二烯。这些非酸单体为已知的材料，并更详细地描述于 1978 年 2 月 28 日出版的专利 US 4,076,663(Masuda 等人)和 1977 年 12 月 13 日出版的专利 US 4,062,817(Westerman)。

本文有用的烯属不饱和羧酸和酸酐单体包括丙烯酸，通常为丙烯酸本身、甲基丙烯酸、 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、 α -氯山梨酸、当归酸、肉桂酸、

对氯肉桂酸、 β -硬脂酰基丙烯酸、衣康酸、柠康酸(citroconic acid)、中康酸、戊烯二酸、乌头酸、马来酸、富马酸、三羧基乙烯和马来酐。

优选的水溶胀性聚合物包含羧基，如上述含有羧酸/羧酸酯的基团。这些聚合物包括水解淀粉-丙烯腈接枝共聚物、部分中和的水解淀粉-丙烯腈接枝共聚物、淀粉-丙烯酸接枝共聚物、部分中和的淀粉-丙烯酸接枝共聚物、水解的乙酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物、水解的丙烯腈或丙烯酰胺共聚物，任何上述共聚物的轻微网状交联聚合物、聚丙烯酸，以及聚丙烯酸的轻微网状交联聚合物。这些聚合物可单独使用或以两种或更多种不同聚合物的混合物的形式使用。这些聚合物材料的实例公开在专利 US 3,661,875、US 4,076,663、US 4,093,776、US 4,666,983 和 US 4,734,478 中。

用于制备本文水溶胀性聚合物的最优选聚合材料为聚丙烯酸酯/丙烯酸及其衍生物，优选部分中和的聚丙烯酸和/或其淀粉衍生物的优选(轻微)网状交联聚合物。

可优选的是，在本文方法中使用部分中和的聚合丙烯酸。

用于本发明的水溶胀性聚合物可通过任何聚合和/或交联技术形成。用于生产这些聚合物的典型方法公开在 1988 年 4 月 19 日出版的美国再出版专利 US 32,649(Brandt 等人)、1987 年 5 月 19 日出版的美国专利 US 4,666,983(Tsubakimoto 等人)和 1986 年 11 月 25 日出版的美国专利 US 4,625,001(Tsubakimoto 等人); US 5,140,076(Harada); US 6,376,618 B1、US 6,391,451 和 US 6,239,230(Mitchell); US 6,150,469(Harada)中。交联可在聚合期间通过掺入合适的交联单体而进行。或者，聚合物可在聚合后通过与合适的反应性交联剂反应而交联。最初形成的聚合物的表面交联为将吸收能力、孔隙度和渗透性控制到一定程度的优选方式。

水溶胀性聚合物还可在本文方法的涂覆步骤之前、同时或之后进行表面交联。用于进行本发明吸收性聚合物表面交联的合适的一般方法公开在 1985 年 9 月 17 日出版的专利 US 4,541,871(Obayashi)、1992 年 10 月 1 日公开的 PCT 申请 WO 92/16565(Stanley)、1990 年 8 月 9 日公开的 PCT 申请 WO 90/08789(Tai)、1993 年 3 月 18 日公开的 PCT 申请 WO

93/05080(Stanley)、1989年4月25日出版的US 4,824,901(Alexader)、1989年1月17日出版的专利US 4,789,861(Johnson)、1986年5月6日出版的US 4,587,308(Makita)、1988年3月29日出版的专利US 4,734,478(Tsubakimoto)、1992年11月17日出版的专利US 5,164,459(Kimura 等人)、1991年8月29日公开的德国专利申请4,020,078(Dahmen); US 5,140,076(Harada); US 6,376,618 B1、US 6,391,451和US 6,239,230(Mitchell); US 6,150,469(Harada); 和1992年10月21日公开的欧洲专利申请509,708(Gartner)中。

最优选的是,水溶胀性聚合物包含约50%至95%(摩尔百分数),优选约75mol%中和的(轻微)交联的聚丙烯酸(即聚(丙烯酸钠/丙烯酸))。交联使得聚合物基本上不溶于水,并且在某种程度上决定了吸收性聚合物的吸收能力和可提取聚合物含量特性。这些聚合物的交联方法和典型的本体交联剂更详细地描述于专利US 4,076,663中。

虽然水溶胀性聚合物优选为单一类型(即均相),但水溶胀性聚合物的混合物也可用于本发明中。例如,淀粉-丙烯酸接枝共聚物和聚丙烯酸的轻微网状交联聚合物的混合物可用于本发明。还可使用具有不同物理性能及任选不同化学性能,例如不同平均粒度、吸收能力、吸收速度、SFC值的(涂覆)聚合物的混合物,例如公开在US 5,714,156中,将其引入本文作为参考。

本文的水溶胀性聚合物优选在涂覆之前具有至少30 g/g,优选至少40 g/g,更优选至少50 g/g的滚筒离心保水能力(CCRC)。

水溶胀性聚合物优选具有低的可提取物量,优选小于15%(以聚合物重量计),更优选小于10%,最优选小于5%的可提取物量,甚至小于3%(1小时测量值)。可提取物及其含量以及其测定进一步描述于US 5,599,335、US 5,562,646或US 5,669,894中。

涂料及其弹性相分离材料

本文涂料包含至少一种相分离的弹性材料。

用于本文的“弹性”是指材料呈现引起变形的应力,所述变形在除去应力后部分或完全恢复。(形成薄膜)的弹性材料的优选拉伸性能可根据本

文限定的测试方法测定，以测量湿和干断裂伸长和在 400%伸长下的割线模量。

本文使用的“相分离”弹性材料是指弹性材料薄膜(即在用于涂料和施用到水溶胀性聚合物之前)具有至少两个不同的空间相，由于其热力学不相容性，其彼此不同并分离。不相容相由弹性材料的仅单一类型的重复单元或链段的聚集体组成。例如当弹性材料为嵌段共聚物或两种不溶混的聚合物的共混物时，可出现这种现象。相分离现象例如描述于 *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review*, eds. Legge, N. R., Holden, G., Schroeder, H. E., 1987, 第 2 章中。

相分离通常在嵌段共聚物中出现，由此 T_g 低于室温(即低于 25°C)的共聚物链段或嵌段被称为软链段或软嵌段，并且 T_g 高于室温的共聚物链段或嵌段被称为硬链段或硬嵌段。

本文所称 T_g 可通过示差扫描量热法(DSC)测定，以测量材料在加热下的比热变化。DSC 测定将样品温度保持在与惰性参比材料(例如铂)相同的温度所需的能量。 T_g 由基线斜率中吸热变化的中点确定。 T_g 值由第二个加热周期得到，以除去样品中的所有剩余溶剂。

此外，相分离还可通过电子显微术形象化，特别是如果其中一种相可以预先被染色的情况下尤为如此。原子力显微术已描述为一种表征优选的热塑性聚氨酯形态(相分离性能)的特别有用的技术，如下文所述。

本文的弹性材料包括至少两种具有不同玻璃化转变温度(T_g)的相；其包括至少一个具有 T_{g1} 的第一相， T_{g1} 比第二相的 T_{g2} 低，它们的差为至少 30°C 。

优选弹性材料具有 T_{g1} 低于 25°C ，优选低于 20°C ，更优选低于 0°C ，甚至低于 -20°C 的第一(软)相，和 T_{g2} 为至少 50°C ，甚至至少 55°C ，更优选超过 60°C ，甚至超过 70°C ，或在某些实施方案中超过 100°C 的第二(硬)相，条件是 T_{g1} 和 T_{g2} 的温差为至少 30°C ，优选至少 50°C ，甚至至少 60°C ，或在某些实施方案中为至少 90°C 。

对本发明而言应理解的是，弹性材料本身(即在掺入涂料之前或在水溶

胀性聚合物上形成涂层之前)具有本文所述性能,但通常,弹性材料在涂料和/或涂层中保持这些性能,并且所得涂层(的膜)应由此优选具有相同的性能。

弹性材料和涂料通常需要在湿态下具有弹性。因此,涂料和/或弹性材料具有至少 400%的湿断裂伸长,通过下文所述的测试方法测定(其中使弹性材料或涂料的湿膜处于特定条件,以测量湿断裂伸长;因此弹性材料为可形成膜的材料,即成膜材料)。

优选弹性材料的湿断裂伸长为至少 400%,甚至至少 500%,甚至至少 800%,甚至至少 1000%。

对于本发明而言应理解的是,弹性材料和涂料的薄膜或涂层通常通过吸收液体扩展其(在湿态下的)表面积,而(基本上)不会扩大体积。因而弹性材料和涂料通常基本上为非水溶胀性,这可通过例如下文所述方法测定。这在实践中意味着涂料和/或弹性材料优选具有小于 1 g/g,甚至小于 0.5 g/g,甚至小于 0.2 g/g,甚至小于 0.1 g/g 的水溶胀能力,这可通过以下所述的方法测定。

本发明人已经发现,与具有较低 MVTR 的那些相比,具有高湿气透过率(如本文方法所述,至少 2100g/m²/天)的弹性材料(薄膜)具有更高的水或盐水吸收,然而水或盐水的吸收并未不利地影响所得涂层的湿拉伸性能。

弹性材料(和优选全部涂料)在湿态下具有至少 1 MPa,甚至至少 3 MPa,更优选至少 5 MPa,甚至至少 8 MPa 的断裂拉伸应力。这可通过以下所述的测试方法确定。

本文特别优选的弹性材料和/或涂料为具有的在 400%伸长下的湿割线弹性模量(SM_{湿 400%})为至少 0.25 MPa,优选至少约 0.50 MPa,更优选至少约 0.75,甚至至少 2.0 MPa,最优选至少约 3.0 Mpa 的材料。

本文优选的弹性材料或涂料具有的[在 400%伸长下的湿割线弹性模量(SM_{湿 400%})]与[在 400%伸长下的干割线弹性模量(SM_{干 400%})]之比为 1.4 或更低,优选 1.2 或更低,甚至为 1.0 或更低,该比值可优选至少为 0.6,甚至至少 0.7。

优选地，涂料以具有 2-20 N/m，优选 3-10 N/m，更优选 3-5 N/m 的壳张力的涂层形式存在，壳张力定义为(理论当量壳厚度) \times (在 400%伸长下的平均湿割线弹性模量)。

优选地，涂料应使在本文水溶胀性聚合物上得到的涂层具有透水性而不具有水溶性，并且优选不具有水分散性。涂层的透水性应当足够高，以使涂覆的水溶胀性材料具有本文所定义的足够高的自由溶胀率，优选自由溶胀率(FSR)为至少 0.05 g/g/秒，优选至少 0.1 g/g/秒，更优选至少 0.2 g/g/秒。

涂料和/或弹性材料优选中度或高度透气，以使湿气可以通过。优选地，涂料和/或弹性材料(如本文所述，以特定厚度的薄膜形式测试)至少为湿气透过率(MVTR)为 800 或优选 1200-1400(含 1400)g/m²/天的中度透气性，优选 MVTR 为至少 1500 g/m²/天、至多 2000(含 2000) g/m²/天的透气性，甚至更优选涂料或材料为高度透气性，具有 2100 g/m²/天或更高的 MVTR。

弹性材料可为分别具有不同 T_g 的两种或更多种不同聚合物的混合物，其形成相分离混合物。

优选的相分离弹性材料包含至少一种选自下组 A 的(共)聚合物和选自下组 B 的(共)聚合物的混合物，A: 聚乙烯(共)聚合物、聚丙烯(共)聚合物、聚丁烯(共)聚合物、聚异戊二烯(共)聚合物、聚丁二烯(共)聚合物、聚乙烯-聚丙烯共聚物、聚乙烯-聚丁烯共聚物、聚乙基乙烯-聚丙烯共聚物、聚醚(共)聚合物、聚酯(共)聚合物，其全部可任选被接枝和/或用化学取代基(例如羟基或羧酸酯)部分改性；B: 聚乙烯基(共)聚合物(例如苯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯基甲酰胺)、聚氨酯(共)聚合物、聚酯(共)聚合物、聚酰胺(共)聚合物、聚二甲基硅氧烷、蛋白质；其全部可任选被接枝和/或用化学取代基(例如羟基或羧酸酯)部分改性。

更优选的是，弹性材料包含一种或多种相分离嵌段共聚物，而各嵌段共聚物具有两个或更多个 T_g。本文尤其优选的相分离弹性材料包含一种或多种重均分子量 Mw 为至少 50 kDa，优选至少 70 kDa 的相分离嵌段共聚物。

该类嵌段共聚物具有彼此聚合的至少一个第一聚合的均聚物链段(嵌段)和至少一个第二聚合的均聚物链段(嵌段),其中优选第一(软)链段具有低于 25°C,甚至低于 20°C,甚至低于 0°C 的 T_{g1} ,第二(硬)链段具有至少 50°C,55°C 或更高,优选 60°C 或更高,甚至 70°C 或更高的 T_{g2} 。

第二硬链段(具有至少 50°C 的 T_g)的总重均分子量优选为至少 28 kDa,甚至至少 45 kDa。

第一(软)链段的优选重均分子量为至少 500 Da,优选至少为 1000 Da,甚至至少 2000 Da,但优选小于 8000 Da,优选小于 5000 Da。

然而,第一(软)链段的总量通常为嵌段共聚物总量的 20-95 重量%,甚至 20-70 重量%,更优选 30-60 重量%,或甚至 30-40 重量%。此外,当软链段的总重量大于 70% 时,甚至更优选各软链段具有小于 5000 Da 的重均分子量。

可优选的是,嵌段共聚物包含不同软链段的混合物和/或不同硬链段的混合物,例如各自具有不同但都低于 25°C、甚至低于 20°C、甚至低于 0°C 的 T_g 的不同软链段的混合物,或例如具有不同但都高于 50°C 的 T_g 的硬链段的混合物。

具有低于 25°C,甚至低于 20°C,甚至低于 0°C 的 T_g 的第一链段(在嵌段共聚物)中的确切重量含量将取决于所得涂层的所需拉伸强度,例如,通过降低嵌段共聚物中第一链段的重量含量,可提高拉伸强度。然而,当第一链段的重量百分数太低时, MVTR 可能比理想的低。

本文有用的嵌段共聚物优选为具有分子间氢键的嵌段共聚物。

本文有用的嵌段共聚物优选选自:聚氨酯聚醚(共聚物)、聚氨酯聚酯(共聚物)、聚氨酯/脲-聚醚共聚物或聚氨酯/脲-(聚)酯共聚物、聚苯乙烯嵌段共聚物、氢化聚苯乙烯嵌段共聚物、聚酯聚醚(共聚物)、聚酯聚醚(共聚物)、聚酰胺-聚醚共聚物或聚酰胺-(聚)酯共聚物、聚氧乙烯-聚环氧氯丙烷共聚物。

优选聚氨酯-聚乙二醇共聚物、聚氨酯-聚 1,4-丁二醇共聚物和聚氨酯-聚丙二醇共聚物,及其混合物。

聚氨酯(硬)链段优选源自二异氰酸酯与二醇如丁二醇或环己二醇的聚合反应, 或优选源自芳族二异氰酸酯与脂族二醇如乙二醇、丁二醇、丙二醇或其混合物的聚合反应。

用于形成本文嵌段共聚物的聚氨酯链段的优选二异氰酸酯为亚甲基双(苯基异氰酸酯)。

使硬链段与大二醇反应, 形成本文优选的相分离嵌段共聚物。

可优选的是弹性相分离材料包含具有聚 1,4-丁二醇, 更优选聚乙二醇链段(作为具有低于 20°C 的 T_g 的第一(软)链段)的嵌段共聚物, 因为聚乙二醇为所得涂层提供了更高的透气性。并且还可选择这些第一(软)链段的分子量百分数(以全部嵌段共聚物的重量计, 如上所述)以提供所需透气性, 例如较高百分数的这些链段将提供更加透气的涂层。

优选的相分离嵌段共聚物为 Vector 4211、Vector 4111、Septon 2063、Septon 2007、Estane 58245、Estane 4988、Estane 4986、Estane T5410、Irogran PS370-201、Irogran VP 654/5、Pellethane 2103-70A、Elastollan LP 9109。Estane 为 Noveon Inc., 9911 Brecksville Road, Cleveland, OH 44141-3247, USA 的商标。Vector 为 Dexco Polymers, 12012 Wickchester Lane, Houston, TX 77079, USA 的商标; Septon 为 Septon Company of America, A Kuraray Group Company, 11414 Choate Road, Pasadena, TX 77507, USA 的商标; Irogran 为 Huntsman Polyurethanes, 52 Kendall Pond Road, Derry, NH 03038, USA 的商标; Pellethane 为 Dow Chemical Company, 2040 Dow Center, Midland, MI 48674, USA 的商标且 Elastollan 为 BASF, 1609 Biddle Avenue, Wyandotte, MI 48192 的商标。

可优选的是本文的涂料包含填料以降低粘性, 例如市售的树脂 Estane 58245-047P, 购自 Noveon Inc., 9911 Brecksville Road, Cleveland, OH 44141-3247, USA; 或市售薄膜 Duraflex PT1700S、Duraflex PT1710S、Duraflex U073、Duraflex X2075, 购自 Deerfield Urethane, P. O. Box 186, South Deerfield, MA 01373。

用于本文涂料中的优选的聚合弹性材料为应变硬化和/或应变诱导结

晶的。应变硬化在橡胶态平稳后出现，并且随着应变的增加应力快速增长。应变硬化可在薄膜中引入取向，以在拉伸的方向上产生更大的抗扩展阻力。

虽然存在应变诱导结晶的某些弹性聚合物，该性能也可通过向涂料或聚合物中添加或共混其它材料而赋予，其它材料例如为无机或有机填料。无机填料的非限制性实例包括各种非水溶性盐，以及其它（优选纳米微粒）材料，如化学改性硅石，也称为活性或半活性硅石，其例如可用作合成橡胶的填料。该类填料的实例为得自 Degussa AG, Weißfrauenstraße 9, D-60287 Frankfurt am Main, Germany 的 UltraSil VN3、UltraSil VN3P、UltraSil VN2P 和 UltraSil 7000GR。

优选的填料为有机或无机化合物，其通常在本文所述的方法中用作流动剂，并且其通常降低涂覆的水溶胀性材料的粘性，或者降低待涂覆的水溶胀性聚合物的粘性。该类流动助剂的实例为半活性或疏水硅石、脲甲醛、硅酸(钠)、硅藻土和粘土。

涂料和/或弹性材料优选具有亲水性并且特别是具有表面亲水性。表面亲水性可通过本领域熟练技术人员已知的方法确定。在优选的实施方案中，亲水性涂料或弹性材料为吸被待收的液体(0.9%盐水，水)润湿的材料。其特征在于接触角小于 90 度。接触角可例如通过基于视觉的接触角测试仪 Krüss G10-G1041(购自 Krüss Germany)或本领域已知的其它方法测定。

还可能优选的是，所得水溶胀性材料具有亲水性。水溶胀性材料的亲水性可通过同时待决的申请 EP03014926.4 中所述的方式测定。

如果弹性材料或涂料本身不具有亲水性，可通过例如用表面活性剂处理、等离子涂覆、等离子聚合或其它本领域熟练技术人员已知的亲水性表面处理而使涂料具有亲水性。

加入以产生亲水性涂料，或随后加入到所得涂覆的水溶胀性聚合物中的优选的化合物例如为：N-(2-乙酰氨基)-2-氨基乙磺酸、N-(2-乙酰氨基)亚氨基二乙酸、N-乙酰基甘氨酸、 β -丙氨酸、碱式乙酸铝、N-脘基甘氨酸、2-氨基乙基磷酸、2-氨基乙基硫酸、氨基甲磺酸、maleinic acid、精氨酸、天冬氨酸、丁二酸、双(1-氨基胍)硫酸盐、2-氧代丙酸、二柠檬酸三钙、

葡糖酸钙、蔗糖酸钙、Calcium Titriplex®、肉碱、纤维素二糖、瓜氨酸、肌酸、二甲氨基乙酸、THAM-1,2-二磺酸、硫酸乙二铵、果糖、富马酸、半乳糖、葡糖胺、葡糖酸、谷氨酰胺、2-氨基戊二酸、戊二酸、甘氨酸、甘氨酸甘氨酸、亚氨基二乙酸、甘油磷酸镁、草酸、四羟基己二酸、牛磺酸、N-甲基牛磺酸、三(羟基甲基)氨基甲烷、N-(三(羟基甲基)甲基)-2-氨基乙磺酸。

或者，涂料可使用包含亲水性促进量的纳米颗粒的亲水性促进组合物处理而具有亲水性。亲水性促进量是指亲水性促进组合物中存在的纳米颗粒的量足以使其施加的基材更加亲水。本领域熟练技术人员可以容易地确定该量；该量基于多种因素，包括但不限于：使用的基材、使用的纳米颗粒、所得水溶胀性材料的所需亲水性。

纳米颗粒为具有纳米级初级粒度，即直径的那些颗粒。也就是说纳米颗粒具有约 1 至约 750 纳米的粒度。可以经济地生产粒度为约 2 至约 750 纳米的纳米颗粒。纳米颗粒粒度分布的非限制性实例落在约 2 至小于约 750 纳米范围内，或者落在约 2 至小于约 200 纳米范围内，或者落在约 2 至小于约 150 纳米范围内。

纳米颗粒的粒度为纳米颗粒的最大直径，且可通过本领域熟练技术人员已知的方法测定。

各种类型的纳米颗粒的平均粒度(根据粒度分布确定)可以与纳米颗粒的单个粒度不同。例如，层状的合成硅酸盐可能具有约 25 纳米的平均粒度，而其粒度分布通常可在约 10 至约 40nm 之间变化。应当理解的是，当颗粒分散于含水介质中时，本文所述的粒度用于颗粒，并且平均粒度基于颗粒数量分布的平均值。纳米颗粒的非限制性实例包括粒度约 2-约 750 纳米的结晶或无定形颗粒。勃姆石氧化铝可具有 2 至 750nm 的平均粒度分布。

亲水性促进组合物可由纳米颗粒组成，然后纳米颗粒可直接加入到表面处理剂或加入到例如步骤 b)中的工艺。

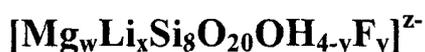
或者，纳米颗粒与其它载体成分，例如溶剂或分散液一起存在于组合物中；在一个优选的实施方案中，纳米颗粒作为在液体中的分散体在步骤

b)中施加。如果亲水性促进组合物不是完全由纳米颗粒组成，还包含其它成分，则优选基于组合物的重量，纳米颗粒在亲水性促进组合物中以约0.0001至约50%，优选以约0.001至约20%或甚至约15%，更优选约0.001%至约10%的含量存在。

有机或无机纳米颗粒可用于亲水性促进组合物中；优选无机纳米颗粒。无机纳米颗粒通常以氧化物、硅酸盐、碳酸盐和氢氧化物的形式存在。某些层状粘土矿物或无机金属氧化物可为纳米颗粒的实例。适用于本发明的层状粘土矿物包括如下地质学分类的那些：绿土、高岭土、伊利石、绿泥土、绿坡缕石和混合层粘土。属于这些分类的特定粘土的典型实例为绿土、高岭土、伊利石、绿泥土、绿坡缕石和混合层粘土。绿土例如包括蒙脱土、膨润土、叶蜡石、锂蒙脱石、滑石粉、锌蒙脱石、囊脱石、滑石、贝得石、铬绿脱石(volchonskoite)。高岭土包括高岭石、地开石、珍珠陶土、叶蛇纹石、富硅高岭石(anauxite)、多水高岭土、indellite和纤蛇纹石。伊利石包括漂云母、白云母、钠云母、金云母和黑云母，以及蛭石。绿泥土包括绿泥间蛭石、叶绿泥石(penninite)、片硅铝石、铝绿泥石(sudoite)、叶绿泥石(pennine)和斜绿泥石。绿坡缕石包括海泡石和 polygorskite。混合层粘土包括钠板石(allevardite)和蛭石黑云母。这些层状粘土矿物的变体和同形替代物提供独特的应用。

层状粘土矿物可以为天然物质或者合成物质。涂料组合物的一个非限制性实施方案的实例使用天然或合成锂蒙脱石、蒙脱石和膨润土。另一实施方案使用市售锂蒙脱石粘土，市售锂蒙脱石的典型来源为 LAPONITES™，得自 Southern Clay Products, Inc., U.S.A; Veegum Pro 和 Veegum F，得自 R.T. Vanderbilt, USA. ;和 Barasymms, Macaloids 和 Propaloids，得自 Baroid Division, National Read Comp., U.S.A.

在本发明的一个优选实施方案中，纳米颗粒包含合成锂蒙脱石硅酸镁锂。该类合适的硅酸镁锂中的一种为 LAPONITE™，其具有如下通式：



其中 $w = 3-6$ ， $x = 0-3$ ， $y = 0-4$ ， $z = 12-2w-x$ ，并且整个负晶格电荷通

过抗衡离子平衡；其中抗衡离子选自 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cs^+ 、 Li^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Ba^{++} 、 $\text{N}(\text{CH}_3)^{4+}$ 及其混合物。(如果 LAPONITE™ 用阳离子有机化合物“改性”，则“抗衡离子”可为任何阳离子有机基团(R)。)

其它合适的合成锂蒙脱石包括但不限于 LAPONITE™ 的同形替代物，如 LAPONITE B™、LAPONITE S™、LAPONITE XLS™、LAPONITE RD™、LAPONITE XLG™ 和 LAPONITE RDS™。

纳米颗粒还可为其它无机材料，包括无机氧化物如(但不限于)二氧化钛、二氧化硅、氧化锆、氧化铝、氧化镁及其组合。其它合适的无机氧化物包括各种其它无机氧化铝和二氧化硅氧化物。

在本发明的一个优选实施方案中，纳米颗粒包括勃姆石氧化铝 ($[\text{Al}(\text{O})(\text{OH})]_n$)，其为水分散性无机金属氧化物，其可制备成具有多种粒度或粒度范围，包括约 2 至小于或等于约 750nm 的平均粒度分布。例如平均粒度分布为约 25nm 的商品名为 Disperal P2™ 的勃姆石氧化铝纳米颗粒和平均粒度分布为约 140nm 的商品名为 Dispal® 14N4-25 的纳米颗粒得自 North American Sasol, Inc.

在本发明的一个优选实施方案中，纳米颗粒选自二氧化钛、勃姆石氧化铝、氟硅酸锂钠镁及其组合。

在亲水性促进组合物中使用纳米颗粒混合物也在本发明范围之内。

任选地，除了水之外或者代替水，载体中还可包括低分子量有机溶剂。溶剂优选高度可溶于水，例如乙醇、甲醇、丙酮、甲乙酮、二甲基甲酰胺、乙二醇、丙醇、异丙醇等及其混合物。低分子量醇可降低纳米颗粒分散体的表面张力并改进基材的湿润性。当基材为疏水性时，这特别有利。低分子量醇还有助于使处理的基材更快的干燥。任选的水溶性低分子量溶剂可以以任何合适的含量使用。载体可包含任何合适量的组合物，包括但不限于约 10 重量%至约 99 重量%，或者约 30%至约 95 重量%涂料组合物。

亲水性促进组合物中还可包含有机纳米颗粒，例如胶乳纳米颗粒，即所谓的纳米胶乳。本文使用的“纳米胶乳”为粒度小于或等于约 750nm 的胶乳。“胶乳”为通常为球形的不溶于水的聚合物颗粒的分散体。纳米胶乳可

通过乳液聚合形成。“乳液聚合”为这样一种方法，即使用表面活性剂将胶乳单体分散在水中以形成稳定的乳液，随后进行聚合。生产的颗粒通常具有约 2 至约 600nm 的粒度范围的颗粒。当纳米胶乳为弹性材料，例如为成膜弹性聚合物时，其可被认为是用于本发明的涂料，而并非亲水性促进组合物(的一部分)。

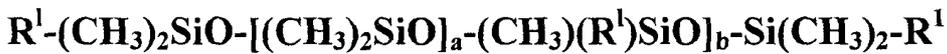
表面活性剂特别用作本文涂料的额外成分，或在本文工艺步骤 a) 或 b) 中用作额外成分，例如用作润湿剂以促进涂料在基材上的分散。当涂料组合物用于处理疏水基材时，优选包括表面活性剂。

合适的表面活性剂可选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂及其混合物。可用于本发明组合物的表面活性剂的非限制性实例公开在 McCutcheon's, Detergents and Emulsifiers, North American edition(1986), Allured Publishing Corporation 出版; McCutcheon's Functional Materials, North American Edition (1992); 美国专利 5,707, 950 和 5,576, 282; 和 1975 年 12 月 30 日出版的美 国专利 3,929, 678(Laughlin 等人)。

当表面活性剂用于涂料组合物中时，其可以有效量添加以提供或促进涂料组合物的应用。当存在表面活性剂时，基于组合物重量，其通常以约 0.0001% 至约 60%，优选约 0.001% 至约 35%，更优选约 0.001% 至约 25% 的含量用于组合物中。

通常以约 0.001 重量% 至约 60 重量% 的含量用于本文的表面活性剂，包括优选的非离子型表面活性剂的非限制性实例包括非离子和两性表面活性剂，如 C₁₂-C₁₈ 烷基乙氧基化物(“AE”)，其包括所谓的窄峰烷基乙氧基化物和 C₆-C₁₂ 烷基酚烷氧基化物(特别是乙氧基化物和混合乙氧基/丙氧基化物)、C₁₂-C₁₈ 内铵盐和磺基三甲胺乙内酯、C₁₀-C₁₈ 胺氧化物等。其他类有用的表面活性剂为硅氧烷表面活性剂和/或硅氧烷。这些表面活性剂可单独使用和/或作为选择，与本文所述的烷基乙氧基化物表面活性剂组合使用。硅氧烷表面活性剂的非限制性实例为具有二甲基聚硅氧烷疏水部分和一个

或多个亲水性聚亚烷基侧链的聚氧化烯聚硅氧烷，其具有如下通式：



其中 $a + b$ 为约 1 至约 50，且各个 R^1 相同或不同并选自甲基和通式为 $-(CH_2)_nO(C_2H_4O)_c(C_3H_6O)_dR_2$ 的聚(氧化乙烯/氧化丙烯)共聚物基团，其中 n 为 3 或 4；(所有聚氧化烯侧基的)总 c 具有 1 至约 100 或约 6 至约 100 的值；总 d 为 0 至约 14 的值；或者 d 为 0； $c + d$ 的和具有约 5 至约 150，或者约 9 至约 100 的值，并且各个 R^2 相同或不同并选自氢、具有 1-4 个碳原子的烷基和乙酰基，或者选自氢和甲基。每个聚氧化烯聚硅氧烷具有至少一个为聚(氧化乙烯/氧化丙烯)共聚物基团的 R^1 基。硅氧烷超湿剂为得自 Dow Corning 的硅氧烷二醇共聚物(例如 Q2-5211 和 Q2-5212)。

使用表面活性剂的混合物也在本发明范围内。

涂料可以液体形式施用，例如以熔体(或称为热熔体)、溶液或分散体的形式施用。因此，涂料还可包含溶剂或分散液，如水、THF(四氢呋喃)、甲乙酮、二甲基甲酰胺、甲苯、二氯甲烷、环己烷或其它溶剂或能够溶解或分散弹性材料(例如，弹性聚合物)并且随后可以蒸发以形成(干燥的)涂覆外壳或层的分散液。

涂料优选包含 0-95 重量%的分散液或溶剂如水。涂料优选包含至少 5 重量%(基于涂料)的弹性材料，更优选包含 10-80 重量%，甚至 20-70 重量%的弹性材料，其余为如本文所述的液体和/或填料/亲水性助剂、分散助剂等。

本发明人还发现，为了在湿态下赋予高伸长，施加和随后处理涂料的方法也很重要。

虽然某些弹性材料本身已经具有高湿伸长，但可能又用的是如本文所述对材料施加退火步骤。

除了如上所述在湿态下提供合适的机械性能外，本发明优选的涂料还优选具有其它所需性能，如高抗机械磨损性能，以经受得住向吸收制品或结构体的加工，而不会明显损失其性能。还优选这些涂料无色，或白色和不透明，此外还可能包含其它材料，例如以控制臭味、释放香味等。

本发明制备固态水溶胀性材料的方法

本发明方法包括如下步骤:

- a) 得到水溶胀性聚合物颗粒;
- b) 在步骤 a)的同时或之后,向至少部分所述水溶胀性聚合物颗粒中施加涂料;和任选的步骤
- c) 使步骤 b)中所得涂覆的水溶胀性聚合物颗粒退火,得到本文水溶胀性材料,

其中步骤 b)中所述涂料包含弹性相分离材料,所述弹性相分离材料包含至少一个具有第一玻璃化转变温度 T_{g1} 的第一相和至少一个具有第二玻璃化转变温度 T_{g2} 的第二相, T_{g1} 和 T_{g2} 之差优选为至少 30°C 。

在上述得到水溶胀性聚合物颗粒的步骤 a)中,包括使用市售水溶胀性聚合物颗粒,或通过任何已知的方法由前体形成水溶胀性聚合物颗粒。

涂覆步骤 b)可通过任何已知方法进行,例如通过将水溶胀性聚合物(或其前体)混合或分散在涂料或其(热)熔体或溶液或分散体中;通过将涂料或其(热)熔体、溶液或分散体喷涂在聚合物上;通过将涂料或其熔体、分散体或溶液和水溶胀性聚合物(或其前体)引入到流化床或 Wurster 涂覆机中;通过使涂料或其熔体、溶液或分散体与水溶胀性聚合物(或其前体)附聚;将(粒状)水溶胀性聚合物在涂料或其熔体、溶液或分散体中浸涂。其它合适的混合器例如包括双滚筒混合机、所谓的“Z 字形”混合机、犁耙式混合器如 Lödge 混合器、锥形螺杆式混合器,或具有同轴转动叶片的垂直圆柱形混合器。优选涂覆方法的实例例如公开在 US 5,840,329 和 US 6,387,495 中。

在本发明的可选实施方案中,涂覆步骤 b)可通过以泡沫形式,优选以开孔泡沫的形式施加涂料,形成多孔涂层进行。在另一可选实施方案中,涂覆步骤可通过在水溶胀性材料表面形成纤维状网格进行,例如以熔喷微纤维的形式施加涂料,因此形成基本上连接的涂层(如本文所述)。

为了施加涂料,其还可包含溶剂如水和/或有机,任选水溶混性溶剂。合适的有机溶剂例如为脂族和芳烃、醇、醚、酯、酰胺和酮。合适的水溶

混性溶剂例如为脂族醇、多元醇、醚、酰胺和酮。

如果涂料为溶液或分散体的形式，可进一步优选在涂覆步骤 b)之后或之前加入操作助剂，例如以有助于形成涂层的良好薄膜。

在任选的步骤 c)中，将所得涂覆的水溶胀性聚合物退火。任选的退火步骤 c)通常包括导致进一步增强的或更加连续的或更完全连接的涂层的步骤，并且该步骤可消除缺陷。

退火步骤 c)通常包括将所得涂覆的水溶胀性聚合物热处理；其可通过例如辐射加热、烘箱加热、对流加热、共沸加热进行，并且其可例如在用于干燥的常规设备，如流化床干燥器中进行。优选还施用真空，或优选退火在惰性气体下进行(以避免氧化)。

优选地，退火步骤包括在涂料或其弹性相分离材料最高 T_g 之上的温度下加热涂覆的水溶胀性聚合物，优选加热至比所述最高 T_g 高至少 20°C 的温度。

例如，最高 T_g 温度通常为至少 50°C ，退火温度为至少 70°C ，甚至至少 100°C ，甚至至少 140°C ，且至高 200°C ，甚至至高 250°C 。

如果材料熔融温度为 T_m ，则退火步骤在 T_m 之下至少 20°C ，并且若可能的话，在最高 T_g 之上至少 20°C ，甚至至少 50°C 。

退火步骤可进行例如至少 5 分钟，甚至至少 10 分钟，甚至至少 15 分钟，甚至至少 30 分钟，甚至至少 1 小时，甚至至少 2 小时。

该热处理可进行一次，或可重复进行，例如热处理可在不同温度下重复进行，例如首先在如上所述的例如 70°C 或 80°C 至 100°C 的较低温度下进行例如至少 30 分钟或甚至 1 小时，至多 12 小时，然后在例如 $120\text{-}140^\circ\text{C}$ 的较高温度下进行至少 10 分钟。

通常调节温度和时间以形成良好的涂层(薄膜)和良好的相分离，由此形成机械牢固的涂层(薄膜)。

在退火步骤期间，涂覆的水溶胀性聚合物还可同时干燥。或者可进行单独的干燥步骤。

所得水溶胀性材料优选为固体，并且如果步骤 a)中的水溶胀性聚合物

或步骤 b) 中所得涂覆的聚合物不是固体，需要随后的工艺步骤以固化步骤 b) 中所得涂覆的聚合物，例如本领域已知的所谓的固化步骤或优选颗粒形成步骤。该步骤可在步骤 c) 之前，或与步骤 c) 同时进行。

固化步骤例如包括通过本文所述的升高温度和/或施用真空而干燥水溶胀性聚合物和/或步骤 b) 的涂覆聚合物(例如，如果步骤 b) 包括任何成分分散体或溶液)。这可以与退火步骤 c) 同时进行，或在退火步骤 c) 时自动发生。若例如使用熔体，固化步骤还可包括冷却步骤。

随后，本文还可使用任何已知的颗粒形成方法，包括附聚、挤出、研磨，任选随后进行筛分以得到所需粒度分布。

本发明人已经发现在水溶胀性聚合物芯上形成弹性涂层的另一优选方式，即提供具有比水溶胀性聚合物(芯)的外表面积明显更大的表面积的涂层，从而当聚合物溶胀时，涂层可“展开”和延伸。本发明人发现了一种提供该类涂覆的水溶胀性聚合物的非常简单和便利的方法，即在水溶胀性聚合物上施加涂料，其由于吸收液体(例如水)而处于溶胀状态，然后除去液体或部分液体，从而(芯中的)水溶胀性聚合物再次收缩，然而涂层保持其原始表面积。由此涂层的表面积比聚合物芯的表面积大，然后涂层通常收缩；当水溶胀性聚合物吸水并溶胀时其可以变平，在涂层上没有任何由于水溶胀性聚合物的溶胀而产生的应变/应力。因此涂料具有湿伸长性或弹性，不会显著暴露于应变或应力并且没有断裂的危险。

高度优选的方法因此包括得到水溶胀性聚合物(颗粒)并将其浸没在弹性材料在液体中的分散体或溶液中的步骤，所述液体通常可包含一定量的水以溶胀水溶胀性聚合物，该步骤通常在充分搅拌下进行。

水溶胀性聚合物可吸收液体，从而弹性材料可自动“转移”到水溶胀性聚合物(颗粒)的表面。可以调节水溶胀性聚合物的量和液体(包括水和弹性材料)的量以使水溶胀性聚合物可以吸收溶液或分散体中存在的约全部水，并且当得到时，涂有弹性材料的水溶胀性聚合物为凝胶“颗粒”形式。所得涂层通常处于零应变/应力。

该方法还可包括在任何步骤中添加其他操作助剂，例如造粒助剂、流

动助剂、干燥助剂。对于某些类型的涂料，涂覆的水溶胀性聚合物可能形成附聚。可加入本领域已知的任何流动助剂(如下所述，例如在涂覆步骤之前或期间，或优选在干燥和/或退火步骤期间；已经发现例如购自 Degussa 的 Aerosil 200 是良好的流动助剂)。

可能高度优选的是，如上所述，该方法包括添加铺展助剂和/或表面活性剂，其促进涂覆步骤 b)。

用途

本发明水溶胀性材料可用于多种应用中，包括用于吸收结构体如一次性吸收制品中，吸收制品例如优选阴唇间用制品、卫生棉、内裤衬里，优选成人失禁产品、婴儿尿布、尿布和儿童训练裤(training pant)。然而本发明并不涉及本文列出的这些吸收结构体。

方法实施例和由该方法制备的材料

尤其用于本发明工艺步骤 a) 中的水溶胀性聚合物的制备

实施例 1.1 球形水溶胀性聚合物颗粒的制备方法：

球形核心聚合物颗粒可得自 UMSICHT(Fraunhofer Institut Umwelt-Sicherheits-, Energietechnik, Oberhausen, Germany)，或以下适合的程序制备：

将 40 克冰丙烯酸(AA)放入烧杯中，并将 1712mg 亚甲基双丙烯酸酯(MBAA)溶于酸中。单独地，将 13.224g 固态氢氧化钠溶于 58.228g 水中并冷却。然后将氢氧化钠溶液缓慢加入丙烯酸中，并将所得溶液冷却至 4-10°C。

在第二个烧杯中，将 400mg 过硫酸铵(APS)和 400mg 偏亚硫酸氢钠混合并溶于 99.2mL 水中。将溶液同样冷却至 4-10°C。

使用两个相同的蠕动泵，将两种溶液结合并以相同速率泵送通过一个短静态混合器装置，然后将其以单个液滴的形式滴加到 60-80°C 的热硅油(Roth M 50, cat. # 4212.2)中，所述热硅油在加热的约 2 米长的玻璃管中。调节泵速以使单个液滴下沉通过管中的油，同时也避免混合装置中过早的聚合。聚合在液滴下沉通过油的过程中进行，并形成颗粒(胶凝的聚合物液

滴)，其可收集在连接在管底部的 1L 加热的锥形瓶中。

加入完成后，将油冷却，并通过排出油收集球。过量的硅油通过用异丙醇洗涤除去，并通过将颗粒(球)暴露于过量的异丙醇 12-24 小时而预干燥。可能需要用异丙醇额外洗涤以除去痕量的硅油。然后将颗粒(球)在真空烘箱中，在 60-100℃ 下干燥直到恒重。

MBAA 的量可根据所得聚合物的所需性能而调节，例如当使用 0.3mol%(相对于每摩尔 AA)MBAA 时，所得水溶胀性聚合物颗粒具有约 50 g/g 的 CCRC(吸收 0.9% 盐水溶液，通过本领域已知和本文所述的方法测定)；当使用 1.0mol%(相对于每摩尔 AA)MBAA 时，所得水溶胀性聚合物颗粒具有约 19 g/g 的 CCRC；当使用 2.0mol%(相对于每摩尔 AA)MBAA 时，所得水溶胀性聚合物颗粒具有约 9 g/g 的 CCRC。

所有化合物得自 Aldrich Chemicals，并且未经进一步提纯而使用。

实施例 1.2 用于本文的水溶胀性聚合物的制备方法：

向 300g 冰丙烯酸(AA)中加入适量的芯交联剂(例如亚甲基双丙烯酰胺，MBAA)(参见上面)并使其在室温下溶解。将该丙烯酸/交联剂溶液加入 2500 mL 树脂釜(装有用隔板密封的四颈玻璃盖，该盖适于引入温度计、注射器针头和任选的机械搅拌器)。通常加入能够混合全部内容物的磁力搅拌器。计算水量以使用于聚合得所有成分的总重量等于 1500g(即 AA 的浓度为 20 w/w%)。300mg 引发剂(得自 Waco Chemicals 的“V50”)溶于约 20mL 的该计算量的去离子水中。将大部分水加入到树脂釜中，并搅拌混合物直到单体和水良好混合。然后，将引发剂溶液和所有剩余的水一起加入。封闭树脂釜，通过例如使两个注射器针头穿透隔板减轻压力。然后使用氩气经由 80cm 注射器针头使溶液剧烈起泡，同时在约 300 RPM 下搅拌。在约 8 分钟后停止搅拌，而继续氩气起泡。溶液通常在总共 12-20 分钟后开始胶凝。此时，在凝胶的表面形成持续的气泡，并将氩气注射针头升高至凝胶表面之上。以较低流速继续使用氩气吹洗。监测温度，其通常在 1 小时内由 20℃ 升高至 60-70℃。一旦温度降低至 60℃ 以下，将树脂釜转移到循环烘箱中，并在 60℃ 下保持 15-18 小时。

在此之后，将树脂釜冷却，并将所得凝胶转移到平玻璃皿中。然后将凝胶弄碎或用剪刀剪成小片(例如小于 2mm 最大尺寸的片)，并转移到 6L 玻璃烧杯中。用去离子水将中和 75%的聚合物酸基所需量的氢氧化钠稀释至 2.5L，并快速加入到凝胶中。搅拌凝胶，直到吸收了所有液体；然后将其覆盖并转移到 60°C 烘箱中，并使其平衡 2 天。

在此之后，将凝胶冷却，然后将其分开放在 2 个平玻璃皿上，并转移到真空烘箱中，在其中在 100°C/最大真空下干燥。一旦凝胶达到恒重(通常 3 天)，使用机械研磨机(例如 IKA 研磨机)研磨并筛分，得到所需粒度，例如 150-800 μm 的水溶胀性聚合物颗粒。

(此时，可测定本文所使用的水溶胀性聚合物的关键参数。)

MBAA 的量可根据所得聚合物的所需性能而调节，例如当使用 0.01mol%(相对于每摩尔 AA)MBAA 时，所得水溶胀性聚合物颗粒具有约 90 g/g 的 CCRC(吸收 0.9% 盐水溶液，通过本领域已知和本文所述的方法测定)；当使用 0.03mol%(相对于每摩尔 AA)MBAA 时，所得水溶胀性聚合物颗粒具有约 73 g/g 的 CCRC；当使用 0.1mol%(相对于每摩尔 AA)MBAA 时，所得水溶胀性聚合物颗粒具有约 56 g/g 的 CCRC；当使用 2.0mol%(相对于每摩尔 AA)MBAA 时，所得水溶胀性聚合物颗粒具有约 16 g/g 的 CCRC；当使用 5.0mol%(相对于每摩尔 AA)MBAA 时，所得水溶胀性聚合物颗粒具有约 8 g/g 的 CCRC。

(所有化合物得自 Aldrich Chemicals，且未经进一步提纯而使用。)

实施例 1.3 表面交联工艺步骤：

该实施例说明在将水溶胀性聚合物进行本发明的工艺步骤 b)之前将其表面交联。150mL 玻璃烧杯装有具有塑料叶片的机械搅拌器，并加入 4g 颗粒形式的干燥的水溶胀性聚合物。选择机械搅拌器以使聚合物可在 300-500 RPM 下良好流化。向 50-200 μL 注射器中加入 Denacol(乙二醇二缩水甘油醚 = EGDGE)在 1,2-丙二醇中的 4%(w/w)溶液；另一 300 μL 的注射器中加入去离子水。

水溶胀性聚合物在烧杯中在约 300 RPM 下流化，并在 30 秒内加入表

面交联剂。继续混合总计 3 分钟。继续搅拌的同时，在 3-5 秒内加入 300 μ L 水，并在 300-500 RPM 下再继续搅拌 3 分钟。在此之后，将混合物转移到用铝箔密封的管形瓶中，并使其平衡 1 小时。然后将管形瓶转移到 140 $^{\circ}$ C 的烘箱中，并在该温度下保持 120 分钟。在此之后将管形瓶冷却，取出内容物，得到表面交联的水溶胀性聚合物。通过温和地机械作用将任何附聚物小心打碎。然后可将所得表面交联的水溶胀性聚合物筛分，得到所需粒度。

以下实施例说明了用于解释本发明方法的涂覆步骤 b) 的涂覆方法。

实施例 2.1 通过将水溶胀性材料直接混合到弹性相分离聚合物的基于水的分散体中而提供涂覆的水溶胀性材料的方法

以下为制备本发明水溶胀性材料的优选方法，包括在涂覆步骤之前或同时将水溶胀性聚合物溶胀。选择待涂覆的水溶胀性聚合物的量、涂覆水平和使水溶胀性聚合物溶胀所需的水。

然后，通过将市售涂料或弹性材料和水与任选的 THF 在搅拌下混合，制备涂料或弹性材料的分散体或溶液，搅拌例如使用磁力搅拌器在约 300 rpm 下在玻璃烧杯中进行约 5 分钟。总是需要小心，以不会在分散体的表面形成薄膜。该分散体通常包含最多 70 重量%的弹性聚合物。

为了更好的监测涂覆过程，可以向分散体中加入着色物质，例如加入新品红(new fuchsin red)。

然后，使用具有双重交叉聚四氟乙烯叶片的机械搅拌器并搅拌分散体以可看见涡流，在连续搅拌下快速加入水溶胀性聚合物(颗粒)。一旦水溶胀性聚合物开始从分散体中吸收水(通常在约 15 分钟之后)，混合物将开始凝胶并且涡流将最终消失。然后，当约全部游离液体已经被吸收时，停止搅拌，所得涂覆的水溶胀性聚合物可通过本文所述的任何方法干燥或后处理。

实施例 2.2 通过将水溶胀性材料直接混合到弹性体溶液中而提供涂覆的水溶胀性材料的方法

以下为制备本发明水溶胀性材料的优选方法，包括在涂覆步骤之前或

同时将水溶胀性聚合物溶胀。选择待涂覆的水溶胀性聚合物的量、涂覆水平和使水溶胀性聚合物溶胀所需的水。

然后，通过将市售涂料如 Estane 58245 溶解在有机溶剂(例如 THF，或若需要的话，水和 THF 的混合物)而制备涂料溶液，溶解在例如玻璃烧杯中进行 1-24 小时。

为了更好的监测涂覆过程，可以向分散体中加入着色物质，例如加入新品红。

然后，将该溶液加入到搅拌或机械搅动的水溶胀性聚合物中以提供涂层。当游离液体已经吸收到水溶胀性聚合物中时，停止搅拌，所得涂覆的水溶胀性聚合物可通过本文所述的任何方法干燥或后处理。

实施例 2.3 提供单独涂覆的水溶胀性材料的方法

本发明可供选择的优选涂覆方法如下所述：

将(固态、粒状)水溶胀性聚合物置于优选呈一定角度(30-45 度)的表面上。

例如通过使用吸量管或通过喷涂将溶液形式的涂料以液滴形式施加在聚合物上。因此应没有形成气泡。

因此，薄膜形成在水溶胀性聚合物的表面。

然后，在室温(20°C)下或在例如 40°C/80%湿度下将这些涂覆的水溶胀性聚合物干燥至多 2 天，或例如在低温(至高 70°C)下，在烘箱(如果需要的话，真空烘箱)中干燥。

然后可如下所述将涂覆的水溶胀性材料进行退火。

然后还可使其形成所需形式，例如颗粒。

实施例 2.4 可选择的优选涂覆方法

在另一优选方法中，首先制备水溶胀性聚合物的分散体并向其中加入涂料。

例如将 200g 水溶胀性聚合物(基于交联的聚丙烯酸的聚合物，例如通过上述方法制备)置于塑料烧杯中并加入正庚烷，直到正庚烷在烧杯中的聚合物表面以上约 1-2 毫米；通常加入约 100g 正庚烷。

使用家用混合器(例如用于打发奶油的混合器)将各组分以高速混合。使用例如吸量管,将弹性涂覆材料溶液形式的涂料(例如如上所述的聚氨酯溶液)加入到具有水溶胀性聚合物的烧杯中。将混合物连续搅拌以避免形成结块。

所得材料可以薄层(例如小于 1cm)在表面上展开并风干至少 12 小时,或在(真空)烘箱中干燥(至高约 70℃的任何温度)。

冷却或随后的步骤之后,可将所得材料被机械粉碎或筛分至所需粒度。实施例 2.5 使用流化床 Wurster 涂覆机提供涂覆的水溶胀性材料的方法步骤 b)还可在流化床或 Wurster 涂覆机中进行。

例如,可使用 Lakso Wurster Model 101(Lakso Company, Leominster, MA)或 Glatt GPCG-3 造粒机-涂覆机(由 Glatt Ingenieurtechnik GmbH, Nordstrasse 12, 99427 Weimar, Germany 提供,)。可能需要的是涂覆设备在气流中预热到例如 70℃,例如预热约 30 分钟。

例如,通常将 20-35g 水溶胀性聚合物置于容器中。

将优选液体形式的涂料,例如下述聚合物溶液/分散体置于搅拌台上的容器中并使用磁棒低速搅拌,以防止夹带空气。可以记录重量。

将蠕动泵校准并设定在所需流速(例如 5g/分钟),将涂料的流动方向设为向前。所需的入口空气流速和温度设定在 50m³/小时和 60℃。然后开始供送“雾化”空气并启动泵。通过调节进入体系的溶剂流速将体系的出口温度维持在 45℃。

(可使用更高的速度来推动涂料更接近涂覆机入口,然后设定用于试验的合适速度。)

实验通常在粘性防止粉末的有效流化时完成(10-60 分钟)。

然后立即停止涂料流动并使流动反向。记录试验中使用的涂料的重量。

任选地,所得涂覆的水溶胀性聚合物可在涂覆机中干燥,这样还可有助于降低颗粒表面粘性(干燥时间通常为 5-60 分钟)。

然后称重涂覆机内的材料。

若需要的话,例如若施加一种以上涂料或者加入流动助剂(例如 0.5-2%

疏水性二氧化硅)时,通常可将材料返回到涂覆容器中以继续加工。

通常可以添加填料(例如至溶液中)以降低涂覆的水溶胀性材料的粘性,例如加入1-5重量%的中值粒度小于 $5\mu\text{m}$ 的填料以制备平均厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 或甚至 $5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的薄涂层。

为了形象化涂覆过程或为了美学目的,可以向涂料中加入着色剂或染料溶液,例如新品红(0.25g 新品红在5-25mL 去离子水(15-25°C)中,没有夹带空气泡)。染料溶液可在搅拌下滴加到约10mL 涂料中,然后可将其调入剩余的涂料中(足够用于至多70mL 涂料)。

使用流化床涂覆机或 Wurster 涂覆机通过上述方法制备以下水溶胀性材料;在每种情况下,使用500g 未涂覆的水溶胀性聚合物(得自BASF的ASAP 500)和使用特定量的在特定固体浓度(重量%)下的聚合物。

涂覆的样品在室温下真空干燥24小时。

实施例	聚合物	聚合物浓度 (w/w%)	溶剂	聚合物量 (w/w%)
1	Vector 4211	10	MEK	2.8
2	Vector 4211	12	MEK	5.5
3	Irogran 654/5	5	MEK	1.4
4	Irogran 654/5	5	MEK	1.6
5	Septon 2063	10	甲苯	6.7
6	Estane 58245	5	DMF	1.4

Vector 为 Dexco Polymers, 12012 Wickchester Lane, Houston, TX 77079, USA 的商品名; Irogran 为 Huntsman Polyurethanes, 52 Kendall Pond Road, Derry, NH 03038, USA 的商品名; Septon 为 Septon Company of America, A Kuraray Group Company, 11414 Choate Road, Pasadena, TX 77507, USA 的商品名; Estane 为 Noveon Inc, 9911 Brecksville Road, Cleveland, OH44141-3247, USA 的商品名。

实施例 2.6 优选的随后干燥和/或退火工艺步骤

本发明方法优选包括使用溶液、悬浮液或分散体或溶液的步骤,由此

例如水溶胀性聚合物包含液体(水)或涂料为分散体、悬浮液或溶液形式。

以下为优选的干燥步骤 b) 的涂覆的水溶胀性聚合物的工艺步骤:

将包含液体, 例如水的涂覆的水溶胀性材料置于表面上, 例如其在派热克斯玻璃盘中以不超过约 1cm 厚的层的形式铺展开。其在约 50°C 下干燥至少 12 小时。

如果存在于涂覆的水溶胀性聚合物中的液体量已知, 则通过在干燥之前和干燥之后测量包含所述重量液体的涂覆的水溶胀性材料, 如本领域已知, 可以确定所得水溶胀性材料(涂覆的水溶胀性聚合物)中的残留水分。通常将所得水溶胀性材料/涂覆的水溶胀性聚合物干燥至小于 5%(基于材料的重量)的水分含量。

如本文所述, 可随后将涂覆的水溶胀性聚合物或材料进行退火。

对于某些类型的涂料, 涂覆的水溶胀性聚合物可能形成附聚物。如本领域已知, 可在涂覆步骤之前或期间, 或优选在干燥和/或退火步骤期间加入流动助剂, 例如得自 Degussa 的 Aerosil 200。

上述干燥步骤还可通过将涂覆的水溶胀性聚合物以非常薄的层(例如小于 5 毫米)展开在聚四氟乙烯涂覆的筛网上进行, 以通过该层形成对流。

作为可供选择的方法, 包含液体(水)的涂覆的水溶胀性聚合物还可在一个步骤中直接干燥和退火, 例如将所述材料置于 120 或 140°C 的真空烘箱中 2 小时, 或在适于所用聚合物的温度下进行, 所述合适温度通过对该聚合物出现的热转化而确定。

实施例 2.7 实施例: 流化床中的干燥方法

实施例 2.5 中使用的 Lakso Wuster 涂覆机以及本领域已知的其它流化床干燥器也可用于干燥通过工艺步骤 b) 形成的涂覆材料。例如可使用实施例 2.5 中的条件, 引入涂覆材料(并因此使用 Wurster 涂覆设备仅用于干燥涂覆的材料)。

实施例 2.8 共沸蒸馏和干燥的方法

湿润的涂覆聚合物可在低温下经由共沸蒸馏由合适的液体干燥或脱水, 所述液体不能溶解涂料, 例如环己烷, 前提是涂料不溶于环己烷。例

如，将涂覆的聚合物转移至 2 升树脂釜中，所述树脂釜装有具有聚四氟乙烯叶片和数字搅拌马达的 Trubore 机械搅拌器、浸没式温度计和具有刻度侧臂和水冷冷凝器的 Barrett 型水分接收器。将约 1L 环己烷加入树脂釜中。在搅拌的同时，使用加热套将搅拌的环己烷/凝胶体系加热到回流温度。继续加热和回流，直到体系的温度接近环己烷的沸点(大约 80℃)并且仅少量的水输送到侧臂。将体系冷却，然后过滤，得到脱水或干燥的涂覆的水溶性聚合物，其可在室温(20℃)下进一步真空干燥一夜。

本文使用的测试方法

涂料薄膜的制备

为了使本文使用的涂料或相分离弹性材料进行以下一些测试方法(包括湿伸长试验)，需要得到所述涂料或其相分离弹性材料的薄膜。

用于在本文测试方法中评价的(干)薄膜的优选平均(如下所述)厚度为约 60 μm 。

薄膜制备方法通常为本领域技术人员所公知，并且通常包括溶剂浇铸薄膜、热熔融挤塑薄膜或熔融吹塑薄膜。通过这些方法制备的薄膜可具有加工方向，其定义为薄膜被拉伸的方向。与加工方向垂直的方向被定义为横向。

对本发明而言，在以下测试方法中使用的薄膜通过溶剂浇铸形成，除了涂料或相分离材料不能制成任何以下所述溶剂的溶液或分散体时例外，此时薄膜通过以下所述的热熔融挤塑制备。(后者为如下情况：试图在 2-48 小时内室温下将得自相分离材料的粒状物质溶解或分散后，其在材料或涂料与溶剂的混合物中仍然可见，或者溶液或分散体的粘度太高而难以进行薄膜铸塑。)

应理解的是，在本发明的第一实施方案中，当退火步骤仅为任选步骤时，薄膜在不进行退火步骤下进行。如果需要退火步骤，则待测试的薄膜通过包括退火步骤的以下方法制备。

所得薄膜应具有光滑表面，且没有例如气泡或裂纹的可见缺陷。

由相分离弹性材料或涂料制备本文的溶剂浇铸薄膜的实施例

进行本文测试的薄膜可通过由所述材料或涂料的如下溶液或分散体浇铸薄膜而制备:

溶液或分散体通过将相分离材料或涂料以 10 重量%溶解或分散在水中制备, 如果不能溶解或分散于水, 则溶解或分散于 THF(四氢呋喃)中, 如果不能溶解或分散于 THF, 则溶解或分散于二甲基甲酰胺(DMF)中, 如果不能溶解或分散于 DMF, 则溶解或分散于甲乙酮(MEK)中, 如果不能溶解或分散于 MEK, 则溶解或分散于二氯甲烷中, 如果不能溶解或分散于二氯甲烷, 则溶解或分散于甲苯中, 如果不能溶解或分散于甲苯, 则溶解或分散于环己烷中(如果这些不可能, 则使用以下热熔融挤塑方法来形成薄膜)。

然后, 将分散体或溶液倾入具有铝箔的聚四氟乙烯舟皿中以缓慢蒸发, 并使溶剂或分散剂在高于聚合物的最小成膜温度的温度, 通常 25°C 下长时间缓慢蒸发, 例如蒸发至少 48 小时, 甚至长达 7 天。然后, 将薄膜在 25°C 下置于真空烘箱中 6 小时, 以确保除去所有剩余溶剂。

制备本文热熔融挤塑薄膜的方法如下所述:

如果不能使用溶剂浇铸方法, 本文的涂料或相分离材料的薄膜可使用旋转单螺杆挤出成套设备由热熔体挤出, 所述设备在足够高的温度下操作以使材料或涂料流动。如果材料或涂料具有熔融温度 T_m , 则挤出应该在 T_m 之上至少 20°C 的温度下进行。如果材料或涂料为无定形(即不具有 T_m), 则可进行稳定的剪切粘度测定法以确定材料的有序至无序的转化或确定粘度显著降低的温度。该薄膜从挤出机中拉出的方向定义为加工方向, 与加工方向垂直的方向定义为横向。

实施例	湿拉伸性材料	模具温度	螺杆 rpm
20	Irogran VP 654/5	180°C	40
21	Elastollan LP 9109	170°C	30
22	Estane 58245	180°C	30
23	Estane 4988	180°C	30
24	Pellethane 2103-70A	185°C	30

薄膜的退火

如果本文方法包括退火步骤，并且如果本文的水溶胀性材料包括退火涂层，则将测试方法中使用的薄膜退火。对以下测试方法而言，薄膜(如上所述制备和干燥)的退火应通过将薄膜置于真空烘箱中进行，烘箱中温度为所用涂料或相分离弹性材料的最高 T_g 之上约 20°C 的温度，该退火在小于 0.1 托的真空烘箱中进行 2 小时，条件是当涂料或弹性材料具有熔融温度 T_m 时，退火温度为 T_m 之下至少 20°C ，且优选在最高 T_g 之上(约) 20°C 。当达到 T_g 时，温度应当在最高 T_g 之上缓慢升高以避免可能在薄膜中导致气泡的气体释放。例如，具有 T_g 为 70°C 的硬链段的材料可在 90°C 下退火 10 分钟，随后逐渐升高温度直到达到退火温度。

如果涂料或相分离材料具有 T_m ，则薄膜(如上所述制备并通过以下方法测试)的退火应当在(最高) T_g 之上，且比 T_m 低至少 20°C 和比(最高) T_g 高(接近) 20°C 的温度下进行。例如，具有 135°C 的 T_m 和 100°C 的(硬链段的)最高 T_g 的湿伸长性材料将在 115°C 下退火。

如果合适的话，薄膜的移去

如果干燥和任选退火的薄膜难以从成膜基材上取下，则可将其置于温水浴中 30 秒至 1 分钟以从基材上取下薄膜。薄膜随后在 25°C 下干燥 6-24 小时。

湿伸长测试和湿拉伸应力测试

该测试方法用于测定本文使用的相分离材料或涂料的膜湿断裂伸长(=断裂伸长性)和拉伸性能，该测试通过向平的试样施加单轴张力并测定拉伸样品所需的力而进行。在合适的情况下，薄膜样品在本文中以横向拉紧。

进行该测试的优选设备为拉伸测试机，例如得自 MTS Systems Corporation 14000 Technology Drive, Eden Prairie, MN, USA 的具有 25 N 或 50 N 负荷元件的 MTS Synergie100 或 MTS Alliance。其测定恒定拉伸速率，其中拉杆以均匀速率移动，并且测力装置随着力的增加移动可忽略的距离(小于 0.13mm)。选择负荷元件以使测试样品的测定的负荷(例如，

力)为负荷元件容量的 10-90%。

每个样品由薄膜模切冲切，每个样品为 1×1 英寸(2.5×2.5 厘米)，如上所定义，使用砧液压模具将薄膜切成样品(因此，当薄膜通过不引入任何取向的方法制备时，薄膜可在任何方向测试)。选择基本上没有诸如气泡、孔、夹杂物和切口的可见缺陷的测试样品(最少三个)。这些样品还必须具有尖锐和基本上没有缺陷的边缘。

每个干样品的厚度使用低压测径规，如压力为约 0.1 psi 的 Mitutoyo 测径规测量，精确到 0.001mm。测量样品的三个不同面积并测定平均厚度。使用标准分析天平测量每个样品的干重并记录，精确到 0.001g。无须进一步制备，测试本文使用的干样品的干伸长值、干割线模量值和干拉伸应力值。

对于湿态下的测试，将预先称重的干膜样品在室温(23±2℃)下浸于盐水溶液(0.9%(w/w)NaCl)中 24 小时。将薄膜安全置于具有 120 目耐蚀金属筛网的浴槽中，所述筛网用于防止样品打卷和自身粘连。薄膜从浴槽中取出并用吸收织物如 Bounty[®]毛巾吸干以从表面除去过量的或未吸收的溶液。如对干样品所指出的那样确定湿厚度。用于拉伸测试的湿样品无须进一步制备。测试应在制备完成后 5 分钟内完成。评价湿样品以确定湿伸长、湿割线模量和湿拉伸应力。

对本发明而言，断裂伸长被称为湿断裂伸长，且断裂拉伸应力被称为湿断裂应力。(在断裂时，断裂伸长%为本文使用的湿断裂伸长性。)

拉伸测试在恒速的伸长拉伸测试机(具有计算机界面)上进行，例如具有 Testworks 4 软件的 MTS Alliance 拉伸测试机。选择负荷元件，以使测得的力落入负荷元件容量的 10-90%范围内。设定配备有平的 1"正方形橡胶贴面夹具的气动颚夹以给出 1 英寸的计量长度。样品施加足够的张力以消除明显的松弛，但张力小于 0.05 N。样品以 10"/分钟的恒定横梁速度伸展，直至样品完全破裂。如果样品在夹具接触面破碎或检测到夹具内的滑动，则不考虑该数据并使用新样品重新测试，并且适当调节夹具压力。样品进行三重测定以考虑薄膜的变化性。

使用得到本文使用的伸长、拉伸应力和模量的初始样品尺寸将所得张力-位移数据(displacement data)转换成应力-应变曲线。断裂拉伸应力定义为当样品开始断裂时测定的最大应力，以 MPa 表示。断点定义为应力-应变曲线上实测应力下降到其最大值的 90% 的点。断裂伸长定义为断点时的应变，其以相对于最初计量长度的百分数给出。在 400% 伸长下的割线模量定义为在 0% 和 400% 应变处与应力-应变曲线相交的直线的斜率。对于评价的各可伸长薄膜涂层生成三个应力-应变曲线。本文使用的伸长、拉伸应力和模量为得自各曲线的各个值的平均值。

400% 的伸长的干割线弹性模量($SM_{\mp 400\%}$)通过如下所述计算：即，由上述方法得到的干膜(未将其浸渍在 0.9% 的 NaCl 溶液中)进行上述相同的拉伸试验，然后如上所述计算与零截距和 400% 处的应力-应变曲线相交的直线的斜率。

玻璃化转变温度

对本发明而言，玻璃化转变温度(T_g)通过示差扫描量热法(DSC)确定。在一定温度范围内，量热计应当在一定温度范围内具有至少 20°C/分钟的加热/冷却速率，所述温度范围包括待测试样品的预计 T_g ，例如为 -90°C 至 250°C，并且量热计应具有约 0.2 μ W 的灵敏度。TA 仪器 Q1000 DSC 非常适于确定本文涉及的 T_g 。所关心的材料可使用如下温度程序分析：在 -90°C 平衡，以 20°C/分钟匀变到 120°C，保持等温 5 分钟，以 20°C/分钟匀变到 -90°C，保持等温 5 分钟，以 20°C/分钟匀变到 250°C。通过标准半外推热容温度算法，使用得自第二加热周期的数据(热流/温度)计算 T_g 。通常将 3-5g 试样材料称(+/-0.1g)入到具有褶皱盖(crimped lid)的铝制 DSC 盘中。如本文所用， T_{g1} 为比 T_{g2} 低的温度。

聚合物分子量

具有多角度光散射检测的凝胶渗透色谱法(GPC-MALS)可用于测定本文的相分离聚合物的分子量。本文所指分子量相当于重均摩尔质量(M_w)。用于这些测量的合适的体系包括 DAWN DSP 激光光度计(Wyatt Technology)、Optilab DSP 干涉折光计(Wyatt Technology)和标准 HPLC

系, 例如 Waters 600E 体系, 所有均通过 ASTRA 软件(Wyatt Technology) 运行。

正如所有色谱分离的情况一样, 溶剂、柱、温度和洗脱图及条件的选择取决于待测试的特定聚合物。已经发现以下条件通常适于本文涉及的相分离聚合物: 四氢呋喃(THF)用作溶剂和流动相; 以 1mL/分钟的流速通过两个 300×7.5mm, 5 μ m, PLgel, Mixed-C 的 GPC 柱(Polymer Labs), 所述两个柱串联放置并加热到 40-45 $^{\circ}$ C(Optilab 折光计保持在相同温度); 注入 100 μ L 的聚合物在 THF 中的 0.2%溶液用于分析。dn/dc 值由有用的文献或根据 ASTRA 应用程序计算。重均摩尔质量(Mw)通过使用 ASTRA 软件根据 Zimm 拟合法(Zimm fit method)计算。

湿气透过率方法(MVTR 方法)

MVTR 方法测定在特定温度和湿度下透过薄膜的水汽量。透过的水汽通过 CaCl₂ 干燥剂吸收并通过重量分析确定。样品评价重复三次, 并使用已确定渗透性的参比薄膜样品作为正对照。

该测试使用凸缘杯(由 Delrin(McMaster-Carr Catalog # 8572K34)制造)和无水 CaCl₂(Wako Pure Chemical Industries, Richmond, Va.; Catalog 030-00525)。杯的高度为 55mm、内径为 30mm 且外径为 45mm。所述杯装有硅橡胶垫圈和具有 3 个用于翼形螺钉的孔的盖子, 以将杯完全密封。干燥剂颗粒的尺寸能通过 8 号筛网而不能通过 10 号筛网。将约 1.5"×2.5", 没有明显缺陷的薄膜样品用于分析。薄膜必须完全盖住杯口 A, 其面积为 0.0007065 m²。

所述杯填充有 CaCl₂ 直到距离顶部 1 厘米。将所述杯在操作台上轻拍 10 次, 以使 CaCl₂ 表面水平。调节 CaCl₂ 的量直到使薄膜表面和 CaCl₂ 顶部之间的顶部空间为 1.0cm。薄膜置于所述杯顶部, 覆盖开口(30mm)并使用硅橡胶垫圈、扣环和翼形螺钉紧固。适当安装后, 样品不应褶皱或绷紧。样品组件用分析天平称重并记录, 精确至 ± 0.001 g。将组件置于恒定温度(40 $\pm 3^{\circ}$ C)和湿度(75 $\pm 3\%$ RH)的室中 5.0 小时 ± 5 分钟。取出样品组件, 用 Saran Wrap[®] 覆盖并用橡皮圈紧固。样品平衡至室温 30 分钟, 除去塑料覆

盖物，将组件再次称重并记录，精确至 $\pm 0.001\text{g}$ 。吸收的水分 M_a 为最初组件和最终组件重量的差。MVTR($\text{g}/\text{m}^2/24$ 小时($\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$))如下计算：

$$\text{MVTR} = M_a / (A * 0.208 \text{ 天}),$$

将多重结果取平均值并四舍五入至最接近的 $100 \text{ g}/\text{m}^2/24$ 小时，例如 $2865 \text{ g}/\text{m}^2/24$ 小时在本文中以 $2900 \text{ g}/\text{m}^2/24$ 小时给出， $275 \text{ g}/\text{m}^2/24$ 小时以 $300 \text{ g}/\text{m}^2/24$ 小时给出。

测定本文使用的湿伸长性材料的水溶胀能力的方法，认为所述材料为非水溶胀性

本文的弹性材料为非水溶胀和/或吸收的，这是指其通常吸收小于 1g 水/ g 材料，甚至小于 $0.5\text{g}/\text{g}$ ，甚至小于 $0.2\text{g}/\text{g}$ ，甚至小于 $0.1\text{g}/\text{g}$ 。

吸水率可如下确定：

将预先称重具有重量 M (样品)的特定弹性材料(样品)浸入过量去离子水中，使其“吸收”水约 2.5 小时。

小心地将样品从水中取出；若可能的话，将过量水用织物毛巾吸收几秒钟。然后将样品再次称重并确定湿样品重量 M (湿样品)。

样品的吸水能力 X (AC 样品)通过下式确定：

$$X(\text{AC 样品}) = \{M(\text{湿样品}) - M(\text{样品})\} / M(\text{样品}),$$

值 X 以吸收的液体克数/干膜样品克数表示。

本文确定的吸水率还称为相分离材料的水溶胀性(溶胀)能力。

滚筒离心保水能力

滚筒离心保水能力(CCRC)法确定水溶胀性材料或聚合物(样品)在 250g 的加速度下离心后的液体保持能力。在离心之前，使样品在具有筛网底部和开口顶部的刚性样品滚筒中于过量盐水溶液中溶胀。

该方法特别适于液体保持能力显著高于 $40 \text{ g}/\text{g}$ 且因此不适于通过茶袋法(例如 EDANA 441.2-02, US 6,359,192 B1, US 5,415,643)评价的材料。对于每种测试材料评价双份样本并取平均值。

CCRC 可在室温下通过将样品材料($1.0 \pm 0.001\text{g}$)放置于预先称重($\pm 0.01\text{g}$)的有机玻璃样品容器中而测定，该容器在顶部开口且在底部用具

有不锈钢筛网(400)封闭,以使盐水易于流入滚筒而保留被评价的吸收颗粒。样品滚筒近似为高为67mm的具有圆边的长方体。基本尺寸(78×58mm 外径、67.2×47.2mm 内径)与组合式管接头(本文还称为滚筒架)精确匹配,其装配在离心机(Heraeus Megafuge 1.0; Heraeus # 75003491, VWR # 20300-016)的矩形转筒(Heraeus # 75002252, VWR # 20300-084)中。

负载样品的滚筒轻轻摇晃以使样品在筛网表面上均匀分布,然后竖立放置于含有盐水溶液的盘中。滚筒的放置应确保盐水自由流动通过筛网底部。滚筒不应相互倚靠放置或紧靠盘壁放置,也不能被盘底封住。不限制压力并且在过量盐水中使样品溶胀一段时间,相当于所研究的特定材料的CCRC 饱和度或平衡时间的80%。饱和时间由CCRC 值相对于溶胀时间增加(60分钟增量)的图确定。本文使用的饱和时间定义为达到饱和/平衡CCRC 值所需的溶胀时间。饱和值通过依次计算曲线上三个相邻点的CCRC 值的标准偏差(SD)确定(计算的第一个SD对应于时间点1-3,第二个SD对应于时间点2-4,第三个SD对应于时间点3-5,依次类推)。饱和值定义为标准偏差小于2的三个连续CCRC 值的最大值。

滚筒立即从溶液中除去。每个滚筒放置筛网向下)在滚筒架上,并将所得组件装载在转筒内,以使两个样品组件位于离心转子的平衡位置。

在达到在滚筒架底部产生 $250\pm 5\text{g}$ 的离心加速度所需的转子速度后,将样品离心3分钟(± 10 秒)。滚筒架的开口允许任何溶液通过施加的离心力从吸收剂中排出,从样品流到转筒的底部,并保持在其中。当转子停下来后将样品滚筒快速移出并称重,近似到0.01g。

对于每个重复试验,以每克样品材料吸收的盐水溶液的克数表示的滚筒离心保水能力按如下计算:

$$\text{CCRC} = \frac{m_{CS} - (m_{Cb} + m_S)}{m_S} \begin{bmatrix} \text{g} \\ \text{g} \end{bmatrix}$$

其中,

m_{CS} : 离心后具有样品的滚筒质量[g]

m_{Cb} : 没有样品的干滚筒质量[g]

m_s : 没有盐水溶液的样品的质量[g]

本文 CCRC 是两份样品的平均值, 以近似到 0.01 g/g 的值表示。

盐水导流能力(SFC)

渗透性的度量和多孔性指标通过凝胶床的盐水导流能力提供, 如 1996 年 10 月 8 日出版的专利 US 5,562,646(Goldman 等人)中所述(其中使用 0.9%NaCl 溶液代替 Jayco 溶液)。

可提取物或可提取聚合物值

可用于本发明的特别优选的水溶胀性材料和水溶胀性聚合物的另一重要特征为存在于其中的可提取聚合物材料或可提取物的含量。可提取聚合物含量的评价和说明也详细公开和说明于 US 4,654,039 中。通常, 可提取物的量应尽可能低, 并且该量越低, 可提取材料所导致的不希望的反应越少。可提取物含量优选小于 10 重量%, 甚至小于 5 重量%, 甚至小于 3 重量%(1 小时测试值)。

本文水溶胀性材料的自由溶胀率的确定方法

该方法用于在没有搅拌或限定压力下确定本文水溶胀性材料在 0.9% 盐水溶液中的溶胀率。记录吸收特定量液体的时间, 以每秒钟每克水溶胀性材料吸收的液体(0.9%盐水)的克数记录, 例如 g/g/秒。

通过将 9.0g NaCl 加入到 1000mL 蒸馏的去离子水中, 并搅拌直到所有 NaCl 溶解而制备盐水溶液。

称重(1.0g±0.001g)样品材料并均匀放置在 25mL 烧杯的底部。将 20.0mL 的等分盐水溶液(还在 23°C)立即倾入入烧杯中。盐水溶液加入后立即开始计时, 并且当液相的最后一部分与溶胀样品聚集时停止计时。这由主体盐水表面, 特别是在与烧杯壁的界面处的光反射的损失容易地指示出。记录逝去的时间, 以秒记录。自由溶胀率按 $FSR = 20/t_s$ 计算, 以克液体/克样品材料/秒表示。测试重复进行三次, 并将平均值用于样品材料的自由溶胀率。

涂层厚度和涂层厚度均匀性的测定

本文使用的水溶胀性聚合物或材料的弹性体涂层通常可通过标准扫描

电子显微镜技术评价，优选本领域熟练技术人员已知的环境扫描电子显微镜技术(ESEM)。在以下方法中，ESEM 评价还用于确定涂覆的水溶胀性聚合物/材料经过材料横截面的平均涂层厚度和涂层厚度均匀性。

设备型号：ESEM XL 30 FEG(场致发射枪)

ESEM 设定：使用金覆盖的样品的高真空模式以也在低放大倍数(35×)得到图像，和使用 LFD(大范围检测器，其检测 ~ 80%的气态二次电子 + 20%二次电子)和不具有 PLA(压力极限孔)的子弹(bullet)的 ESEM 干模式以得到涂层/壳本身(不需要金覆盖)的图像。

细丝张力：在高真空模式下 3 KV，在 ESEM 干模式下 12 KV。

ESEM 干模式下的弹室压力：在胶凝状样品上为 0.3-1 托，对于其他样品为 0.8-1 托。

涂覆的水溶胀性材料或聚合物或未涂覆的聚合物的样品可在约 1 小时后在环境条件(20C，80%相对湿度)下使用标准 ESEM 条件/设备观察。

然后，可在高真空模式下观察相同的样品。然后可使用聚四氟乙烯刀片(聚四氟乙烯刀片得自 AGAR 科学目录(ASSING)，参考代码 T5332)将样品沿着截面切开，并再次以真空模式观察。

在 ESEM 图像中，特别是当观察横截面图时，清楚地看到涂层具有与未涂覆的水溶胀性聚合物和涂层不同的形态。

然后由如下方式确定平均涂层厚度：分析至少 5 个水溶胀性材料或涂覆的水溶胀性聚合物的颗粒，确定 5 个平均厚度，即每个颗粒的平均值(分析每个颗粒的横截面并在至少 3 个不同区域测量涂层的厚度)，然后取这 5 个平均厚度的平均值。

涂层的均匀性通过如下方式确定：经由至少 5 个不同颗粒的截面切口的 ESEM 确定涂层的最小和最大厚度，确定(5 个颗粒的)平均最小和平均最大厚度及其比值。

如果涂层在 ESEM 中并不清楚可见，则可使用本领域熟练技术人员已知的特定用于施加的涂层的染色技术，例如用四氧化钼、高锰酸钾等增强对比，这例如在使用 ESEM 方法之前进行。

确定本文水溶胀性材料的理论当量壳厚度的可能方法

如果已知水溶胀性材料中包含的涂料量，则可根据如下所述确定理论当量平均厚度。

该方法计算本文水溶胀性材料上的涂层或壳的平均厚度，假设水溶胀性材料为单分散性和球形(实际上可能并非如此)。

关键参数

输入参数	符号
涂覆之前水溶胀性聚合物(AGM)的质量中值粒度(还称为平均直径)	D_AGM_干
基质水溶胀性本体聚合物(没有涂层)的固有密度	Rho_AGM_固有
相分离弹性聚合物的固有密度(仅涂层或壳)	Rho_聚合物壳
涂覆的水溶胀性聚合物的涂层(壳)的重量分数(涂层相对于涂覆的水溶胀性聚合物总量的百分数)	c_壳_对_总量
输出参数	
若水溶胀性聚合物为单分散性和球形，平均涂层厚度	d_壳
涂覆的水溶胀性聚合物的质量中值粒度(“涂覆后的平均直径”)	D_AGM_涂覆的
涂层重量比，聚合物涂层相对于未涂覆的水溶胀性聚合物重量的百分数	c_壳_对_本体

公式:

(注意:在这些符号中,所有 c 为范围为 0-1 的百分数,相当于 0-100%.)

$$d_{\text{壳}} = \frac{D_{\text{AGM}_\text{干}}}{2} \left[\left[1 + \frac{c_{\text{壳}_\text{对}_\text{总量}}}{(1 - c_{\text{壳}_\text{对}_\text{总量}})} \cdot \frac{\text{Rho_AGM_固有}}{\text{Rho_聚合物_壳}} \right]^{\frac{1}{3}} - 1 \right]$$

$$D_{\text{涂覆的_AGM}} = D_{\text{AGM}_\text{干}} + 2 \cdot d_{\text{壳}}$$

$$c_{\text{壳}_\text{对}_\text{本体}} = \frac{c_{\text{壳}_\text{对}_\text{总量}}}{1 - c_{\text{壳}_\text{对}_\text{总量}}}$$

实施例

$$D_{\text{AGM}_\text{干}} = 0.4\text{mm}(400\mu\text{m});$$

$$\text{Rho_AGM_固有} = \text{Rho_聚合物_壳} = 1.5 \text{ g/cc}$$

c _{壳对总量} [%]	1	2	5	10	20	30	40	50
c _{壳对本体} [%]	1.0	2.0	5.3	11	25	43	67	100
D _{d壳} [μm]	0.7	1.4	3.4	7.1	15	25	37	52
D _{涂覆的_AGM} [μm]	401	403	407	414	431	450	474	504