

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97197551.5

[45] 授权公告日 2002 年 6 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1086633C

[22] 申请日 1997.6.27

[21] 申请号 97197551.5

[30] 优先权

[32] 1996.7.6 [33] DE [31] 19627409.5

[32] 1996.11.2 [33] DE [31] 19645240.6

[86] 国际申请 PCT/EP97/03380 1997.6.27

[87] 国际公布 WO98/01299 德 1998.1.15

[85] 进入国家阶段日期 1999.3.1

[73] 专利权人 施托克豪森公司

地址 联邦德国克雷菲尔德

[72] 发明人 G·约纳斯 H·克里姆梅克 F·克劳瑟
K·普夫吕格尔

[56] 参考文献

EP297069 1988.12.28 B32B5/26

EP562846 1993.9.29 A61F13/15

WO9003320 1990.4.5 B32B3/10

审查员 周勇毅

[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 罗才希

权利要求书 4 页 说明书 29 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 吸收剂插入物及其用途

[57] 摘要

本发明涉及一种食品包装用吸收剂插入物,该插入物的液体吸收性成分是一种超级吸收剂聚合物,该聚合物即使在高压负荷下也能以一种以前未能达到的方式永久性地吸收和保持大量液体,保护食物免受细菌攻击,和防止所包装的物品受到该聚合物中可溶成分迁移造成的污染。所使用的超级吸收剂的性能的这种组合是用如下方程的商表达的:茶袋试验后的保水量加 0.3psi 的受压吸收量(AAP)除以可溶物部分数量,此商是至少 20。具有此类性能的超级吸收剂是用特殊交联剂组合得到的。本发明进一步涉及这些插入物的生产方法,及其在食品包装方面、作为冰代用品和用于运输目的包装中的泄漏防护等用途。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种包装用吸收剂插入物，由一个顶部和一个底部覆盖层，以及一个能吸收含水液体并包括吸收剂聚合物的芯组成，其特征在于该吸收剂聚合物从保水量和 0.3 psi (21 g/cm^2) 的受压吸收量以及可溶物的量计算出来的商 $Q_{\text{SAP } 0.3}$ 至少为 20，且该吸收剂聚合物按照本申请说明书中给出的方法测定和计算出的保水量至少为 22 g/g 。

2. 按照权利要求 1 的吸收剂插入物，其特征在于该聚合物的 $Q_{\text{SAP } 0.3}$ 为至少 30。

3. 按照权利要求 2 的吸收剂插入物，其特征在于该聚合物的 $Q_{\text{SAP } 0.3}$ 为至少 40。

4. 按照权利要求 1~3 之一的吸收剂插入物，其特征在于该吸收剂聚合物的保水作用为至少 25 g/g 。

5. 按照权利要求 4 的吸收剂插入物，其特征在于该吸收剂聚合物的保水作用为至少 28 g/g 。

6. 按照权利要求 1~3 之一的吸收剂插入物，其特征在于该吸收剂聚合物的受压吸收作用 ($\text{AAP } 0.3$) 为至少 15 g/g 。

7. 按照权利要求 6 的吸收剂插入物，其特征在于该吸收剂聚合物的受压吸收作用 ($\text{AAP } 0.3$) 为至少 19 g/g 。

8. 按照权利要求 7 的吸收剂插入物，其特征在于该吸收剂聚合物的受压吸收作用 ($\text{AAP } 0.3$) 为至少 22 g/g 。

9. 按照权利要求 1~3 之一的吸收剂插入物，其特征在于该吸收剂聚合物的可溶物比最大为 3.5% (重量)。

10. 按照权利要求 9 的吸收剂插入物，其特征在于该吸收剂聚合物的可溶物比最大为 2.5% (重量)。

11. 按照权利要求 10 的吸收剂插入物，其特征在于该吸收剂聚合物的可溶物比最大为 1.5% (重量)。

12. 按照权利要求 1~3 之一的吸收剂插入物，其特征在于该吸收剂聚合物的迁移值不超过 15 mg/g 吸收剂插入物。

13. 按照权利要求 12 的吸收剂插入物，其特征在于该吸收剂聚合物的迁移值不超过 10 mg/g 吸收剂插入物。

14. 按照权利要求 13 的吸收剂插入物，其特征在于该吸收剂聚合物的迁移值不超过 5 mg/g 吸收剂插入物。

15. 按照权利要求 1~3 之一的吸收剂插入物, 其特征在于顶部和底部覆盖层由塑料或纤维素薄膜或织物或纤维网组成, 还在于该覆盖层薄膜的至少一部分由于打孔的结果而可渗透水或含水液体。

16. 按照权利要求 1~3 之一的吸收剂插入物, 其特征在于该吸收剂芯由一种纤维网或织物组成, 其中分散且任选地固定了能吸收含水液体的聚合物。

17. 按照权利要求 16 的吸收剂插入物, 其特征在于该吸收剂芯在纤维或织物芯内有分层配置的超吸收剂颗粒。

18. 按照权利要求 17 的吸收剂插入物, 其特征在于该纤维是空心纤维。

19. 按照权利要求 1~3 之一的吸收剂插入物, 其特征在于该吸收剂聚合物是由带有烯键单不饱和酸基的部分中和单体、任选地其它可与其共聚的单体、交联剂和任选地适合作为接枝基础的聚合物构成的。

20. 按照权利要求 19 的吸收剂插入物, 其特征在于该带有不饱和酸基的单体选自如下一组: 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 乙烯基乙酸, 乙烯基磺酸, (甲代) 烯丙基磺酸, 马来酸和 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸或其混合物。

21. 按照权利要求 20 的吸收剂插入物, 其特征在于该吸收剂聚合物包括聚合于其中的 0-40% 重量的其它单体。

22. 按照权利要求 21 的吸收剂插入物, 其特征在于该共聚单体选自下列一组: 乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸羟乙酯、乙烯基乙酰胺、(甲基)丙烯酸烷氨基烷基酯或其混合物。

23. 按照权利要求 20~22 之一的吸收剂插入物, 其特征在于该吸收剂聚合物含有可多达 30% (重量)、作为接枝基础的水溶性聚合物。

24. 按照权利要求 23 的吸收剂插入物, 其特征在于该水溶性聚合物是多糖类和/或聚乙醇醇。

25. 按照权利要求 1~3 之一的吸收剂插入物, 其特征在于该吸收剂聚合物是用由一种类型 A 交联剂与至少一种额外的类型 B 或类型 C 交联剂组成的一种交联剂组合物制得的, 其中类型 A 由二-和/或三烯丙基胺组成, 类型 B 由酚类的 (甲基) 丙烯酸酯组成, 而类型 C 由烷氧基化的 (甲基) 烯丙基醇的 (甲基) 丙烯酸酯组成。

26. 按照权利要求 25 的吸收剂插入物, 其特征在于该吸收剂聚合

物是用一种由下列组成的交联剂组合物生产的:

I. 0.05~0.8% (重量) 类型 A 交联剂, 0.05~1.4% (重量) 类型 B 交联剂, 和任选地 0~0.5% (重量) 类型 C 交联剂, 或

II. 0.05~0.8% (重量) 类型 A 交联剂、0.05~1.5% (重量) 类型 C 交联剂, 和任选地 0~0.5% (重量) 类型 B 交联剂,

其条件是, 相对于所使用单体而言, 该交联剂的总浓度是 0.7~2.0% (重量).

27. 按照权利要求 26 的吸收剂插入物, 其特征在于该吸收剂聚合物是用一种由下列组成的交联剂组合物生产的:

I. 0.2~0.6% (重量) 类型 A 交联剂, 0.1~1.0% (重量) 类型 B 交联剂, 和任选地 0~0.5% (重量) 类型 C 交联剂, 或

0.3~0.8% (重量) 类型 A 交联剂、0.4~0.9% (重量) 类型 C 交联剂, 和任选地 0~0.5% (重量) 类型 B 交联剂,

其条件是, 相对于所使用的单体而言, 该交联剂的总浓度是 0.9~1.5% (重量).

28. 按照权利要求 26 或 27 的吸收剂插入物, 其特征在于该吸收剂聚合物是用一种交联剂混合物生产的, 该混合物含有作为类型 A 交联剂的二烯丙基胺和/或三烯丙基胺, 类型 B 交联剂的三(羟甲基)丙烷乙氧基化物(甲基)丙烯酸酯和/或甘油乙氧基化物(甲基)丙烯酸酯和/或季戊四醇乙氧基化物(甲基)丙烯酸酯和/或聚乙二醇- α, ω -二(甲基)丙烯酸酯, 和类型 C 交联剂的(甲基)烯丙基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯, 其条件是: 在该交联剂组合中, 除类型 A 外, 还使用类型 B 或 C 中至少一种.

29. 按照权利要求 28 的吸收剂插入物, 其特征在于该吸收剂聚合物已使用一种后交联剂在其表面进行交联, 且所述后交联任选地重复进行若干次.

30. 按照权利要求 29 的吸收剂插入物, 其特征在于该吸收剂聚合物已使用一种选自多元醇、多环氧化物、多胺、或碳酸亚烷酯这一组的后交联剂在其表面进行交联.

31. 按照权利要求 29 或 30 的吸收剂插入物, 其特征在于它具有连续的均匀结构或蜂窝状结构.

32. 按照权利要求 1~31 中之一的吸收剂插入物作为吸收剂垫的

用途。

33. 按照权利要求 1 ~ 31 之一的吸收剂插入物在食品包装中作为冰代用品，以及在运输包装中作为一种防漏手段的用途。

说明书

吸收剂插入物及其用途

5 本发明涉及一种食品包装用、尤其肉、禽和鱼用的新型和改善的吸收剂插入物。它由一种用透水性薄膜制成的扁平袋组成，而后含有一种填料，后者至少部分地包含一种具有高凝胶稳定性、高保留值和低可溶物比的超级吸收剂聚合物。这种插入物因其迅速且持久吸收从食品中渗出的液体而非比寻常，而且它通过有效地防止微生物生长来延长防腐期。此外，浸透了水的插入物当处于冷冻状态时优异地适合作为冷却食品的冰代用品。

10 食品往往以预包装形式出现在市场上。这样的包装主要由扁平盘组成，其中的食品外部覆盖以气密、防水和防恶臭薄膜。结果，无论存在于食品中的含水成分还是由于以前洗涤而附着的含水成分，都无法从这些包装中逸出。光学上给人留下十分深刻印象的视觉效果是在该薄膜与红肉之间的接触表面上液体的积累。一方面，作为一种后果，这使该包装食品显得不能引起食欲，且由于从该食品中渗出的组分连同这些液体一起，这会引起微生物生长而影响防腐期，此外，这也成为微生物感染的一个来源。沙门氏菌属细菌对禽类的高度污染是人们所熟悉的。

20 为了克服这些问题，已经有人开发了包装食品用的吸收剂基质，此类基质主要包含多层纤维素。然而，在实践中发现，这些基质在滞留于其上的食品的重量下不能达到对其吸收能力和保水能力的要求。

例如，一片尺寸为 $7 \times 10\text{cm}$ ，通常包含六层的纤维素垫，最多只能吸收约 $8 \sim 10\text{g}$ 液体。现在，当一块肉用包装盘包装并放在冷冻展示柜中销售时，有多达其净重的 10% 可能释放出来而成为肉汁，因此，在一块 500g 的肉的情况下有多达 50g 。这样一个量远远超过用纤维绒制成的吸收剂层的吸收能力。结果，在这些潮湿、非灭菌基质上有细菌生长，损害了该食品的保存质量。

因此，已经做了许多努力来开发包装系统，以期通过吸收去除来自该食品的食品渗出液，从而没有营养物可用于细菌生长。

30 DE 3,034,170 C2 描述了一种食品包装用、尤其肉、禽、鱼和香肠用的吸水插入物，它包含硅藻土与高分散硅胶的一种混合物，后者置于一个用透水性薄膜制成的扁平袋中。由于这种无机填充材料只吸收液体，

因而其吸收能力低，即需要不经地高量吸附剂才能充分结合液体，从而不理想地增大了该包装的重量。这种无机吸附剂的另一个缺点是它们不能在长时间内或在压力负荷下保持所吸附的液体。

DE 3,034,169 C2 提出用硅藻土与一种有机凝胶形成剂的混合物作为食品包装的吸水性插入物填充材料，其中提到了羧甲基纤维素、纤维素醚、聚乙烯基吡咯烷酮、淀粉、右旋糖、明胶和/或果胶。有机凝胶形成剂的比例，据报告是约 20 %（重量）。作为以上提到的化合物的高比例可溶物和极慢溶胀速度的一个结果，必须把此类食品吸附插入物的使用视为决定性的。这些有机凝胶形成剂的可溶物降低了其溶胀能力，而且可能从该插入物中渗出并接触到食品；慢溶胀速度妨碍了该包装中液体的有效吸收，从而所积累液体的泄漏就可能发生。

EP 302,504 B1 提出一种吸收剂垫，此垫可以安排在一个包装中，放在容易渗出液体的食品例如肉、禽等下面。这种吸收剂垫由一个用纸包的液体吸收性毛片材料垫构成。这种纸包的吸收剂垫又用一种液体不可渗透材料例如聚乙烯包起来，然而，有许多系列孔图案在该包皮的纵向上伸展。作为这些毛片的相对低吸收能力和低堆积密度的一个结果，只以一种不经济的高包装体积获得一种面向实际的液体吸收。

DE 4,325,879 C2 描述了用热塑性泡沫塑料制成的模塑物品，作为含水分物品的包装材料，其中，疏水性泡沫塑料框架的泡孔结构是部分开放的，因而能吸收液体，然而，无法紧密结合。为了吸收水等极性溶剂，该疏水性泡沫塑料还必须额外用可多达 10 %（重量）的一种表面活性剂湿润剂进行改性。为了防止该泡沫塑料在食品重量下的压缩，要求有较高密度即较高稳定性的泡沫塑料。然而，这样的热塑性泡沫塑料的吸收能力随着泡沫塑料密度的增大而减小，即随着泡沫塑料稳定性的增大而减小。

为了提高吸收能力，有人提出超级吸收剂聚合物作为吸收垫的填充材料。与纤维素相比，它们能贮存更大量的含水液体。

DE 4,120,319 A1 和 DE 4,234,632 A1 分别描述了已经使一种液体吸收剂系统一体化的盘形食品包装容器。为了吸收食品释放的液体，较好使用吸湿能力范围为 1 ~ 100ml/g 的聚丙烯酸盐聚合物；具体地说，较好使用淀粉改性聚丙烯酸的碱金属盐。其它陈述指出，如果该吸收剂与所装物品之间有直接接触，则水分便沉积在所装物品上。因此，必须断

言，所用的吸收剂不能足够紧密地结合来自食品的液体，或者不能在压力下保持来自食品的液体，而且在直接接触的情况下来自吸收剂的可溶物可能会被传递到食品上。由于这些吸收剂聚合物与所装物品的密切接触以及在溶胀吸收剂上的压力负荷都必须予以避免，因而需要建造昂贵的、呈有支撑元件的附加多孔底板形式的包装容器，以使食品与吸收剂分离。

作为肉和禽肉包装中的支撑层而用于收集这些肉产品渗出的液体的吸收剂基质是从 EP 434,733 B1 中得知的。在这种外部用一种部分打孔的塑料薄膜包起来的吸收剂基质内部，有纤维素层和热塑性纤维层，其中，
10 羧甲基纤维素或丙烯酸盐吸收剂的超级吸收剂聚合物粒料是固定的，从而改善了吸收剂基质的保水性能，因此，已吸收的液体即使在压力负荷下也不会再次释放出来。这种超级吸收剂不必满足对吸收能力、凝胶稳定性和可溶物的特定要求。为了避免在该吸收剂垫上有较高负荷的情况下的迁移，建议不要给紧挨着食品的上薄膜打孔，而让该液体能从没有
15 完全密封的、该吸收剂基质的外沿进入。

US 4,449,977 描述了一种软吸收剂产品，该产品在一种热塑性聚合物即聚酯的水不溶性非溶胀性基体中含有一种水不溶性水可溶胀有机聚合物的均匀分散颗粒。较好的是，该基体呈一种薄膜形式。这种吸收剂产品是通过使用来作为吸收剂材料的水不溶性基体材料（聚酯）和水不
20 溶性但水可溶胀有机聚合物的所述混合物共挤出生产的。然而，这种吸收剂材料也可以应用到挤出基体层上。这种吸收剂产品可以用于纸尿裤中，含有吸收剂材料的基体一侧用一个液体不可渗透层覆盖而另一侧用一个液体可渗透层覆盖。这样的吸收剂产品的缺点在于，其疏水性聚酯基体使一部分吸收剂微粒不能溶胀，而且这种连续伸展的聚酯基体在要
25 吸收的液体的分配中形成一个壁垒型层。所提出的超级吸收剂聚合物，包括交联聚烯化氧、用表氯醇交联的羧甲基纤维素、从丙烯酰胺和 N,N'-亚甲基二丙烯酰胺制备的部分皂化聚丙烯酰胺，不符合允许用于食品包装的聚合物，也没有达到关于低可溶物和负荷下凝胶稳定性的要求。

EP 320,314 B1 描述了表面部分皂化的聚丙烯腈纤维的吸水性非织造
30 层，任选地提供上保护层和下保护层。作为这些聚丙烯腈纤维 3 ~ 5g/g 的低吸水能力的一个结果，很多食品包装中发生的高量液体无法予以定量结合。此外，在最初溶胀后，该层外部区域中紧密相连的纤维妨碍含

水液体进一步渗入内部区域，从而产生了可观的能力损失。

EP 395,223 A2 描述了一种含水液体和有机液体吸收剂垫，其组成为一种能吸收液体的聚合物材料芯（此芯能吸收该液体）和一种不可溶和柔软的但可让该液体渗透的封皮。这种吸收剂垫用于卫生产品、运输和食品包装等领域。以合成和/或天然聚合物（包括交联聚丙烯酸盐）为基础的占主导粉末状吸收剂聚合物材料，也可以分散于一个内部透水性织物表面上或两个内部透水性织物表面之间，再用外部吸收剂垫封皮包起来。外部封皮是足够柔软的，允许吸收剂聚合物溶胀所引起的体积增大。要使用的聚合物粉末应当有 20 ~ 100 目之间的粒度分布和 50 ~ 600g 盐水溶液或 600 ~ 800g 水/g 聚合物的强力吸收以及低可溶物比。关于可溶物数量和溶胀吸收剂的凝胶稳定性，没有特定要求。较好的聚合物与也在以下引用的 EP 562,846 A1 中报告的那些较好聚合物是一样的。

EP 562,846 A1 描述了一种扁平轻质垫，它有一种交联超级吸收剂聚合物填料和一种液体不透性封皮，该封皮在发生特定膨胀时能在某一预定位位置上自己打开，这种垫也可以用于食品包装及其它用途。这些水不可溶但水可溶胀的吸收剂是轻度到中度交联的，有低溶解度，且较好的是丙烯酸或甲基丙烯酸或其盐的聚合物。在一种特别好的关于保水性和吸水性的实施方案中，使用一种按照 US 4,677,174 与苯乙烯共聚的吸收剂。该专利中提出权利要求的是相对于单体而言有 0.001 ~ 0.3 %（重量）二丙烯酰胺和多醇丙烯酸酯型交联剂的聚合物；在这些实施方案中，交联剂浓度多数显然低于 0.1 %。至于可溶物，US 4,677,174 中没有任何说明，但从 WO 93/21237 第 17 页表 1 中，对本门技术技能的人熟悉的是，使用多醇丙烯酸酯型交联剂将导致 7.9 ~ 19.2% 的可溶物比，7.9% 的低值就已经需要占单体 0.9%（重量）的交联剂浓度。然而，这个浓度远超过 US 4,677,174 中推荐的 0.3%（重量）上限。结果，虽然这样低的交联剂浓度能提供高吸收量，但这只能以兼备非常高可溶物比例和低凝胶稳定性的缺点来实现。然而，对于要用于食品包装中的吸收剂来说，无论高可溶物、低凝胶稳定性、还是毒理学上决定性的二丙烯酰胺型交联剂，都不适用。

所有这些使用液体吸收剂的众所周知包装系统的建造/功能方面的基本问题分别是吸收剂材料的极低吸收能力、不足的吸收速度和溶胀吸收剂的不足压抗（凝胶强度），特别是极高的可溶物，后者可能连同该

食品吸收的液体一起重新迁移到食品中。因此，例如，与食品相邻的吸收剂垫薄膜的打孔大部分被摒弃，以期避免与渗出的液体接触。若一再如此，其结果是，渗出物不理想地积累在紧邻食品的上薄膜上的空隙中，从而有助于该食品早日腐败。

5 因此，US 4,321,997 提出了建造一种昂贵的、有内隔离物的吸收剂垫，以防止所吸收的液体从吸收剂插入物中挤出来。当使用时，超级吸收剂位于该吸收剂垫的充气层之上或之中。为了避免微生物生长，添加了防腐剂，这在食品包装领域中是普遍受批评的。

10 当超级吸收剂聚合物用于卫生学应用领域时，高溶出物问题也是存在的。的确，那里所需求的高吸收作用是连同足够凝胶稳定性一起实现的，但人们也已认识到其可溶物比仍然是极高的。具体地说，人们已经认识到，只在吸收剂上含水液体的长时间暴露之后才形成的可溶物会损害其长期吸收能力。

15 因此，US Re. 32,649 描述了一种酸性 pH 条件下的聚合工艺，用于生产卫生用途的、可溶物低的、基于聚丙烯酸盐的超级吸收剂聚合物。然而，该专利中所界定的可溶物极限是在为期 16 小时的萃取之后最大为 17 %（重量）、较好为 10 %（重量），这对于食品包装领域的用途来说仍然是极高的。

20 因而，欧共体委员会，为了调控食品包装及其它消费品，指定总迁移作用（总体迁移）测定作为一个重要标记值，其可允许的最大值为 10 毫克迁移包装成分/平方厘米包装表面或 60 毫克/千克食品。这个限制的意图是保护食品免于包装所引起的不可接受的改变。该理事会指令 90/128 EEC 具体规定了塑料材料和消费物品与食品的接触。

25 以上提到的极限是按照 85/572 EEC 指令，用所谓模拟物，包括蒸馏水、3 % 乙酸水溶液、15 % 乙醇水溶液和精炼橄榄油，测定的。例如，其中用蒸馏水作为鱼、肉和蔬菜的模拟物。为确定来自食品包装材料的迁移而制定的 82/711/EEC 指令规定了 >24 小时接触时间的 10 天试验期。

30 关于肉和鱼，对模拟物也应当注意的是，这些食品渗出对应于生理溶液的盐水溶液，即 0.9%（重量）盐水溶液。往往也要考虑附着到食品上的洗涤水。在极端情况下，洗涤水/渗出物的混合物可能对应于约 0.2%（重量）的盐水溶液。然而，由于超级吸收剂聚合物的吸收行为在很大程度上决定于含水液体的含盐量，因而使用这些含盐液体的迁移试验是

插入物评价必不可少的。

因此，本发明的目的是提供食品包装用插入物，该插入物含有新型超级吸收剂聚合物而且没有以上说明的先有技术的明显缺点。具体地说，有必要为所述插入物提供这样的吸收剂：在置于其上的食品的压力下，对于来自这些食品的渗出物有高吸收能力和保持作用，而且与先有技术发现相反，只有少量可溶物，尽管在压力下有高吸收作用。用它生产的插入物旨在迅速而持久地吸收食品渗出物，有比所吸收液体低的重量和体积以及可忽略不计的低迁移值，显示出对细菌生长的充分防护，和防止食品贮存时的恶臭产生。

按照本发明，所述目的是借助于用交联聚合物生产的吸收剂基质达到的，该聚合物能吸收含水液体，而且是用带有烯键单不饱和酸基的部分中和单体、任选地可与其共聚的其它单体和任选地适合作为接枝基础的聚合物制成的，其特征在于，吸收值即保水量（TB = 茶袋试验，说明见下文）与 0.3psi（21g/cm³）的受压吸收量（AAP，说明见下文）这些吸收值与该插入物中所含吸收剂交联聚合物的可溶物（LA）量之商

$$Q_{SAP\ 0.3} = \frac{\text{保水量 (TB) + 0.3psi 的受压吸收量 (AAP)}}{\text{可溶物 (LA)}}$$

是至少 20，较好的是至少 30，特别好的是至少 40。

对于按照本发明的吸收剂基质来说，发现吸收值与可溶物比之商对该基质的功能性能力有重要意义。这个商借助于按照本发明使用的交联剂调整得越高，该吸收剂基质即使在高压负荷下持久吸收大量渗出物、保护食品免受细菌感染和防止来自吸收剂基质的再迁移渗出物或迁移材料对食品的污染等的能力就越好。利用本发明的吸收剂基质，也有可能把多个包装单元彼此叠放在一起，而不会使所吸收的液体从底部包装的插入物中挤压出来。

在本发明的另一个较好实施方案中，使用了在 AAP0.7（Q_{SAP 0.7}）的情况下也能达到按照本发明所要求的商的超级吸收剂聚合物。填充了此类吸收剂的吸收剂基质特别适合于以上提到的高食品负荷下用途。

按照本发明使用的吸收剂，其保水量(TB)为至少 22g/g、较好至少 25g/g、尤其好的是至少 28g/g；受压吸收量(AAP0.3)为至少 15g/g、较好至少 19g/g、尤其好的是至少 22g/g；可溶物比(LA)最大值为 3.5% (重量)、较好的是最大值为 2.5% (重量)、尤其好的是最大值为 1.5% (重量)。

用本发明的超级吸收剂聚合物生产的插入物有不超过 15mg/g、较好不超过 10mg/g、尤其好的是不超过 5mg/g 吸收剂插入物的低迁移值，而且能保护食品免受细菌感染。

本发明的吸收剂插入物由一个吸收剂芯和一个封皮组成。该吸收剂芯包含本发明的超级吸收剂聚合物微粒，任选地用纤维或织物包起来，该聚合物微粒任选地被嵌入或固定在纤维或织物中。纤维或织物吸收剂芯内超级吸收剂微粒的分层配置已被发现是有优势的，在这种情况下，往往有利的是在这种分层配置中使用有不同粒度和/或不同吸收能力的吸收剂，以期获得对渗出物的最佳吸收和长期贮存。

较好的是，所使用的纤维的长度/直径比大于或等于 50。作为纤维材料，可以使用吸收性或非吸收性、天然或合成、卷曲或非卷曲的常产纤维。适用的纤维包括纤维素纤维(棉、毛等)、再生纤维(粘胶、螺萦等)、合成纤维(包括聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚酯、聚苯乙烯)。尤其好的是聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的常产纤维。

在另一个较好实施方案中，使用中空纤维形式的能在其腔中贮存和/或输送液体的纤维。

要按照本发明使用的纤维的纤度范围较好的是 0.005 ~ 3 旦 (0.006 ~ 3.3 分特)，长度可以在 0.1 ~ 15cm、较好在 0.5 ~ 7.0cm 之间变化。

要按照本发明使用的纤维性织物可以用所有众所周知的方法生产。例如，可以提到梳理针刺非织造织物、热固定或乳胶固定非织造织物和熔喷法非织造织物。

该插入物的纤维含量范围较好的是 30 ~ 300g/m²，尤其好的是 40 ~ 100g/m²。

纤维性织物能吸收食品中渗出的液体，在这种情况下，纤维性材料的吸收和夹持到纤维之间的空间中的吸收性效应都可能起作用。

尔多羟基化合物结合了至少 1 摩尔环氧乙烷、较好至少 3 摩尔环氧乙烷的烷氧基化多羟基化合物。其它较好的交联剂是包含有 3 ~ 20 个 EO 单元的聚乙二醇残基的二丙烯酸或二(甲基丙烯酸)聚乙二醇酯。同样, 也发现烷氧基化烯丙醇或甲基烯丙醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(C 组交联剂)是适用的优异交联剂。较好的是, 这些交联剂在其不饱和基团之间含有至少三个、更好的是 5 ~ 20 个环氧乙烷单元。

因中和度而异, 这些交联剂有不同的交联活性, 因此, 在每一种情况下都必须做某些适配。例如, 烷氧基化甲基烯丙醇的甲基丙烯酸酯中和度高者有比中和度低者更好的反应性。

要按照本发明使用的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联剂中有一些是商业上可得的, 例如, Cray Valley 公司在 Sartomer SR 415(20EO), Craynor 435(15EO), Sartomer RO 208(9EO), Sartomer 454(3EO)的名称下销售的三(羟甲基)丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯, Servo Delden BV 公司在 Craynor SR 494(5EO)和 Servocure RTT 192(5EO)名称下销售的季戊四醇乙氧基化物四丙烯酸酯, Cray Valley 公司在 Sartomer 921 名称下销售的甘油乙氧基化物三丙烯酸酯(5.5EO)和在 Sartomer 9021 名称下销售的甘油丙氧基化物三丙烯酸酯, 以及 Cray Valley 公司作为 Craynor SR 344 销售的聚乙二醇-400 二丙烯酸酯, 和作为 Craynor SR 252 的聚乙二醇-600 二甲基丙烯酸酯。

已经发现, 交联剂组合, 除 A 组交联剂外, 总是还必须包括至少一种来自不同交联剂组 B 和 C 的附加交联剂。

一种较好的交联剂组合 I 的组成是:

0.05 ~ 0.8% (重量)、较好 0.2 ~ 0.6% (重量) A 型交联剂;

0.05 ~ 1.4% (重量)、较好 0.1 ~ 1.0% (重量) B 型交联剂, 和任

选地

0 ~ 0.5% (重量) C 型交联剂。

另一种较好的交联剂组合 II 的组成是:

0.05 ~ 0.8% (重量)、较好 0.3 ~ 0.8% (重量) A 型交联剂,

0.05 ~ 1.5% (重量)、较好 0.4 ~ 0.9 % (重量) C 型交联剂, 和

任选地

0 ~ 0.5% (重量) B 型交联剂。

在每一种情况下，各交联剂的相互比例都可以用少数几个优化试验来确定而无需很大费用。按照本发明要采用的交联剂总量范围，相对于所用的单体而言，是 0.7 ~ 2.0% (重量)，较好的是 0.9 ~ 1.5 % (重量)。

5 聚合期间酸性单体的中和度对所形成超级吸收剂的性能有很大影响。当 15 ~ 80 % (摩尔)、较好 30 ~ 70 % (摩尔)、尤其好的是 40 ~ 70 % (摩尔) 的酸性单体被中和且诸如以钠盐、钾盐或铵盐和/或其混合物的形式存在时，得到了高性能。中和是或者通过添加碱金属氢氧化物或氢氧化铵，或者通过使用相应碳酸盐或碳酸氢盐，进行的。在一些情况下，可能更有利的是在聚合前采用处于非中和或低中和状态的单体，
10 而只是在聚合后才进行最终中和。

最大单体浓度取决于所采用的聚合工艺中可用于除去聚合热的方式。在水凝胶聚合工艺中，单体浓度可以高达 35 % (重量)；然而，高产品性能是在 23 ~ 29 % (重量) 范围内达到的。

作为接枝基础，本发明聚合物可以以多达 30 % (重量) 的数量含有
15 水溶性聚合物。除其它外，这些包括部分皂化或完全皂化的聚乙烯醇，淀粉或淀粉衍生物，纤维素或纤维素衍生物，聚丙烯酸类，聚二醇类，或其混合物。作为接枝基础添加的聚合物的分子量必须与聚合条件的各个方面相适应。因此，例如，在水溶液中聚合的情况下，由于聚合物溶液的粘度的缘故，可能有必要只采用低分子量或中分子量的聚合物，而
20 这个因素在悬浮聚合中发挥微不足道的作用。

除通过部分中和的丙烯酸的交联聚合而得到的聚合物外，特别好的是使用那些含有接枝聚合淀粉或聚乙烯醇等附加级分的聚合物。

天然纤维和/或合成纤维的添加导致本发明超级吸收剂更快的液体吸收作用和增大的保水作用。

25 原则上，按照本发明要使用的超级吸收剂的较好生产是按照以下两种方法进行的：

按照第一种方法，部分中和的丙烯酸在水溶液中并在本发明交联剂以及任选地附加交联剂、共聚单体和接枝聚合物的存在下，通过自由基聚合转化成一种凝胶，然后将其破碎、干燥、研磨、任选地后交联、任
30 选地用调节剂处理、过筛成所希望的粒度。这种溶液聚合可以连续进行，也可以分批进行。专利文献介绍了关于浓度比、温度、引发剂类型与数量、以及各种可能的后交联途径等的广谱可能变异。下列专利说明书中

已经描述了典型的工艺，因此，有意让这些说明书成为按照本发明的生产工艺的一个组成部分：美国专利 4,076,663；美国专利 4,286,082；德国专利 2,706,135；德国专利 3,503,458；德国专利 4,020,780；德国专利 4,244,548；德国专利 4,323,001；德国专利 4,333,056；德国专利 4,418,818。

第二种方法包括逆悬浮和乳液聚合工艺。在这些工艺中，一种部分中和的丙烯酸水溶液用保护胶体和/或乳化剂分散在一种疏水有机溶剂中，聚合是用自由基引发剂引发的。交联剂既可以溶解在单体溶液中并与该单体溶液一起计量，也可以单独添加并任选地往后添加。任选地存在的接枝基础聚合物的添加是通过单体溶液或通过直接置于油相中进行的。聚合完成后，恒沸法脱除反应混合物中的水，将聚合物产品过滤出来。

聚合物颗粒的表面交联通常用来增加压力下的液体吸收作用。它既可以在悬浮液中进行，也可以随后在孤立的聚合物粉末上进行。基本工艺详见诸如美国专利 4,340,706、德国专利 3,713,601、德国专利 2,840,010 等专利说明书，因而有意将其考虑为按照本发明的生产工艺的一个组成部分。

有利的是，后交联剂往往以在水、有机溶剂或其混合物中的溶液形式添加，在使用少量后交联剂的情况下尤其如此。施用后交联剂的适用混合单元是诸如 Patterson-Kelley 混合机、DRAIS 湍动混合机、Lödige 混合机、Ruberg 混合机、螺旋混合物、锅式混合机、流态床混合机以及连续操作的立式混合机，其中粉末是用旋转刀（Schugi 混合机）以快频率混合的。在后交联剂与预交联聚合物混合之后，在 120 ~ 250 °C、较好 135 ~ 200 °C、尤其好的是 150 ~ 185 °C 的温度进行加热，以期进行后交联反应。额外加热的时间长短限于这样一点：在这里，该超级吸收剂的预期性能模式因热损害的结果而被破坏。

通常，适用的后交联剂包括至少两个官能团。这里，醇、胺、醛、缩水甘油基和表氯官能团是较好的，而且交联剂分子也可以有多个不同的官能团。较好的是，使用下列后交联剂之一：乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、甘油、聚甘油、丙二醇、二乙醇胺、三乙醇胺、聚环氧丙烷、环氧乙烷与环氧丙烷的嵌段共聚物、缩水山梨糖醇脂肪酸酯、乙氧基化缩水山梨糖醇脂肪酸酯、三（羟甲基）丙烷、乙氧基化三（羟甲

基)丙烷、季戊四醇、乙氧基化季戊四醇、聚乙烯醇、山梨糖醇、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、和多环氧化物,例如乙二醇二缩水甘油基醚。尤其好的是用碳酸亚乙酯作为后交联剂进行工作。后交联剂的用量是0.01 ~ 30 % (重量),较好的是0.1 ~ 10 % (重量),特别好的是0.1 ~

5 1 % (重量),这是相对于要后交联的聚合物而言的。

通常,要按照本发明使用的超级吸收剂是与本门技术熟练人员所熟悉的常用调理剂一起添加的,以期防止诸如静电或非故意结块。为此,例如,使用了硬脂酸盐和聚亚烷基二醇。

要按照本发明使用的超级吸收剂聚合物,较好的是在10 ~
10 1,000 μ m、尤其在100 ~ 850 μ m的粒度范围内存在。这些微粒被分散在该插入物内部,当吸收液体时溶胀成一种凝胶。除这些微粒的较好的均匀分散外,在很多情况下,为了改善吸收或吸收速度,可能有利的是建立芯内吸收剂的浓度梯度和/或粒度梯度。相对于纤维重量而言,超级吸收剂聚合物的比例是30 ~ 150 % (重量)、较好的是50 ~ 100 % (重
15 量)。在一个较好的实施方案中,发现在60 ~ 90g/m²的纤维基体中使用30 ~ 50g/m²本发明超级吸收剂聚合物就足以吸收食品的液体渗出物。

该插入物的外封皮组成为一个底和一个顶部多孔薄膜和/或一个塑料制成的纤维网,液体可以通过后者渗透进入吸收剂芯。很有可能只在该封皮的一侧打孔,但由于本发明吸收剂基质的极低迁移值,有利的是
20 也可以在食品侧的封皮上打孔,这之所以是有利而可能的,是因为实际上没有迁移物质能到达食品。通常也有利的是以不同的方式设计顶侧和底侧的打孔密度,以期改善吸收作用。例如,使用每单位面积重量为12 ~ 25g/m²、较好15 ~ 20g/m²的聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯和聚氯乙
25 烯作为塑料。顶薄膜和底薄膜较好的是在其边缘处彼此粘结在一起。为此,这些封皮材料的边缘是诸如在温度和压力下焊接在一起的,或者往往也用热熔体粘合剂胶合在一起。在不同的情况下,也可以采用机械粘结,例如把封皮的上下边缘缝在一起。偶而,也并用粘合和/或焊接和机械粘结。的确,在任何情况下都要确保该超级吸收剂粉末不会逸出封皮
30 而到达食品。

任选地,可以将吸收剂基质用于特种包装单元,在这种情况下,吸收剂芯只由超级吸收剂聚合物组成而且不包括任何附加内部纤维性材

料。

类似地，当该吸收剂基质用来作为冰的代用品时，它们较好只由要按照本发明使用的封皮薄膜或纤维网和超级吸收剂组成。在用水溶胀之后，让该基质冷冻并代替冰用于冷冻食品。与用冰冷冻相反，在这种情况下没有融化的水。

插入物的众多可能形式当中，较好的是长方形或正方形；然而，对于特殊包装容器来说，也使用圆形等其它形式。通常，有利的是以这样一种方式改变该插入物：代替一种连续均匀结构的是生产一种蜂窝型结构，其中很多单个吸收剂垫以彼此邻接形式存在。这样的蜂窝式细分在作为吸收成分、有相对大表面的吸收剂基质只填充超级吸收剂，即没有纤维或纤维网成分这样一些情况下显示出特别有利，因为这样确保了该吸收剂在表面上的持久良好分布。

试验方法

保水作用 TB（超级吸收剂）

保水作用是按照茶袋方法确定的，其中，把 200mg 试验物接合在一只茶袋中，在 0.9% NaCl 溶液中浸泡 30 分钟，滤水 10 分钟，用一台离心机（23cm 直径，1400rpm）离心分离 5 分钟，称重。用一只无吸水性聚合物的茶袋作为所谓空白：

$$TB = (\text{最终重量} - \text{空白}) / \text{初始重量} \text{ (g/g)}$$

受压吸收量 AAP（超级吸收剂）

一种吸水性聚合物在一定压力下从液槽中吸收液体的能力（受压吸收量 AAP（0.3psi = 21g/cm²），AAP（0.7psi = 49g/cm²））测定如下：称取 900mg 试验物质置于一个有筛网织物（目数 = 400 目）为底的塑料圆筒（内径 = 6cm，高度 = 5cm）中，均匀分散，用塑料板形式的一定重量砝码（直径 = 5.98cm）连同—个金属活塞（直径 = 5.98cm）一起称重。把塑料板置于试验物质与金属活塞之间。然后，把整个试验单元放在一块覆盖—张滤纸并浸渍 0.9% NaCl 溶液的玻璃过滤板（直径 = 12cm，孔度 = 0）上。将该过滤板埋入 NaCl 溶液中，高达其顶部边缘。让试验物质能吸收液体 60 分钟：

$$AAP \text{ (0.3 或 0.7psi)} = (\text{试验单元吸收前重量} - \text{试验单元吸收后重量}) / \text{试验物质初始重量(g/g)}$$

可溶物 LA (超级吸收剂)

100g 0.9%食盐水溶液放进一个 250ml 锥形烧瓶中, 用磁力搅拌器以 500rpm 搅拌。称取 0.2g 超级吸收剂添加进去。添加完成后, 进行 16 小时搅拌, 关闭活塞。随后, 用一个玻璃微过滤器进行过滤。滤液用氢氧化钠溶液调节到约 10.0 的 pH 值。然后, 用 0.1N 盐酸进行滴定, 直至 pH 值低于 3.0。得到一条有两个拐点的滴定曲线。第一等当点对应于 pH8.0 ~ 8.4 的过量氢氧化钠, 第二等当点对应于 pH4.0 ~ 4.3 的双置换丙烯酸。这两个拐点之间盐酸量之差指出丙烯酸盐总量, 从而得知该超级吸收剂的水可溶物比。计算如下:

$$\% \text{ 可溶物 (LA) } = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times \text{当量重量}^* \times 100.2}{EW \times 10 \times VF}$$

15 V_2 = 达到第二拐点的 HCl 消耗量[ml]

V_1 = 达到第一拐点的 HCl 消耗量[ml]

C = HCl 规度[摩尔数/1000ml]

EW = 超级吸收剂的初始重量[g]

VF = 滤液数量[g]

20 (*) = 从超级吸收剂中和度计算的当量重量

液体吸收速度 (SG)

在这一试验中, 测定的是 1g 超级吸收剂在室温吸收 20g 0.2%食盐水溶液所经历的时间。这种试验程序详见 EP 443,627 第 12 页“自由溶胀速度”。

25 残留单体 (超级吸收剂)

残留单体 (RM) 是用 HPLC 方法从可溶物测定的滤液确定, 并按照内标法估计的。

迁移测定 (吸收剂基质)

30 吸收剂基质在一个 250ml 螺旋盖广口瓶中用一种试验液体灌注并在室温下于瓶中存放 10 天而无搅拌。

试验液体可以由蒸馏水、0.2%或 0.9 % 食盐水溶液组成, 并以相对于该吸收剂基质的吸收能力而言过量施用。过量是要模拟该基质暴露于

高于规定值的液体量的情况。

随后，该吸收剂垫没有吸收的试验液体用一种 45 μ m 过滤器吸出，并化验从该吸收剂基质迁移出来的级分。如果用蒸馏水作为试验液体，则迁移级分是从所吸出水相的干残留物得到的。反之，如果用 0.2 % 或 0.9%食盐水溶液作为试验液体，则必须从干残留物减去氯化钠含量才能得到迁移值。结果表达为 mg 迁移物质/dm² 或 g 吸收剂基质。

微生物污染测定

一个培养皿加进各自的吸收剂垫和一种营养液体培养基。营养液体培养基数量是以能完全被该吸收剂垫吸收这样的方式按比例添加的。随后，在 30 °C 的恒温箱中进行 48 小时培养。为了使微生物生长能看得见，液体培养基是与氯化三苯基四唑鎓 (TTC) 一起添加的 (2 滴 1 % TTC 溶液/9ml 液体培养基)。TTC 被微生物活动从无色溶液还原成一种强烈红色，因而可以用来作为微生物活动的定性量度。

为了用 1 % TTC 溶液进行微生物活动的定量测定，把有和无超级吸收剂的茶袋与一种购买的、商业上可得的熟家禽 (深度冷冻) 的血水和组织水 (融化水) 一起培养。随后，茶袋用一台薄层扫描仪 (Desaga CA60 薄层扫描仪) 在 $\lambda = 435\text{nm}$ 进行测定，并与一块白色硅胶 TCL 板比较。典型的融化水含有约 10^4 个细菌/ml。所得到的相对峰高是与细菌数增加 (红色强度) 以及面传播 (红色面积大小) 相关的，而且用来作为微生物活动的量度。

以下实例证实本发明一些吸收剂基质的设计，在水和水溶液中的有利低迁移值，以及抗微生物活动。此外，还将描述利用交联剂特殊组合进行的、这些吸收剂基质中要有利地使用的超级吸剂的生产，并将说明包括保水作用、受压吸收作用和可溶物在内的性能的有利组合。

实例 1

生产了一种有如下设计的吸收剂插入物：

A：顶部和底部密封薄膜用美国 Paramount 包装公司制造的一种有 16g/m² 的多孔聚乙烯薄膜制成；

B：聚丙烯纤维，3d，64mm 纤维长度，79g/m²，123 型，美国威尔明顿 HERCULES INC，公司制；

C：按照实例 5 的超级吸收剂聚合物，43g/m²，在聚丙烯纤维之间均匀分布成 B 层。

B + C 的插入物芯的尺寸为 $76 \times 127\text{mm}$ ，插入物本身的尺寸为 $89 \times 140\text{mm}$ ，其边缘用焊缝法密封。

实例 2

按照实例 1 的程序生产一种吸收剂插入物：

5 A：聚丙烯制成的顶部和底部纤维网 17g/m^2 ，由 SCOTTPAPER 公司用 HERCULES INC. 公司（美国威尔明顿）的聚丙烯纤维制造；

B： 16g/m^2 的多孔聚乙烯膜，C 层上下各一张；

C：聚丙烯纤维，3d，64mm 纤维长度， 68g/m^2 ，123 型，HERCULES INC 公司（美国威尔明顿）；

10 D：按照实例 4 的超级吸收剂聚合物， 42g/m^2 ，均匀分布到 C 层的聚丙烯纤维中。

B + C + D 的插入物芯的尺寸为 $76 \times 127\text{mm}$ ，插入物本身的尺寸为 $89 \times 140\text{mm}$ ，在其边缘处密封。

实例 3

15 一种吸收剂插入物是在一台生产机上以约 $5.5 \sim 6.5\text{m/分钟}$ 生产的；设计如下：

A：聚对苯二甲酸乙二醇酯的顶部和底部纤维网， 17g/m^2

B：聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维， 65g/m^2

20 C：按照实例 7 的超级吸收剂聚合物， 50g/m^2 ，均匀分布到 B 纤维层中。

各层用针刺法彼此机械粘结。

实例 4 - 13

要按照本发明使用的超级吸收剂聚合物是按照以下指导配方聚合的：

25 在一个圆筒形塑料容器中，制备一批总共 1000g 的聚合物料。为此，有 28 % WS（活性物质）的批次用 280g 丙烯酸，有 24 % WS 的批次用 240g 丙烯酸，分别与所采用的交联剂、共聚单体及其它成分，在完全脱盐的水中混合。在搅拌和冷却下，用 50 % 氢氧化钠进行部分中和，直至表 1 中所指出的中和度（NG）。把溶液冷却到 $7 \sim 8^\circ\text{C}$ ，通入氮气直
30 至该单体溶液中的氧含量下降到 0.2ppm 以下的值。随后，添加 100ppm 溶解在 10g 脱盐水中的偶氮二（2 - 脒基丙烷）二盐酸盐、800ppm 溶解在 6gVE 水（脱盐水）中的过硫酸钠、70ppm 溶解在 1gVE 水（脱盐水）

中的过氧化氢 (35 %)。然后, 添加 9ppm 溶解在 2g 水中的抗坏血酸引发聚合, 导致温度显著上升。一旦聚合完成, 就将凝胶状聚合物块破碎、清理 (willowod) 和干燥。然后, 将聚合物研磨、过筛, 使之成为 150 ~ 800 μ m 的颗粒级分。

表 1

实例	WS	NG	TAA	TMPTA	TMP3EO TA	PE5EO TA	PEG400 DA	AA10EO MA	TB [g/g]	AAP 0.3 [g/g]	LA	Q _{SAP 0.3}	SG [s]	RM [ppm]
B4	28	80	0.35					0.7	28.5	19.0	1.8	26.4		
B5	28	70	0.35					0.7	28.5	17.3	1	45.8	28	
B6	28	75	0.45					0.7	26.5	21	1	47.5	32	
B7	28	55	0.3	0.4					25.5	24.0	2.2	22.5		450
B8	24	50	0.3					0.8	22.9	19.2	1.4	30.1		230
B9	28	40	0.3	0.4					23.6	19.3	1.9	22.6		300
B10	28	40	0.3		0.6				25.1	19.1	1.9	23.3		470
B11	28	55	0.3			0.5			26.2	22.3	2	24.2		
B12	28	50	0.3	0.15				0.6	26.6	20.2	1.9	24.6	33	490
B13	24	40	0.3					0.8	20.0	19.1	1.9	20.6		210

TAA: 三烯丙基胺; TMPTA: 三(羟甲基)丙烷三丙烯酸酯; TMP3EOTA: 三(羟甲基)丙烷(3EO)三丙烯酸酯; PE3EOTA: 季戊四醇(3EO)四丙烯酸酯; PE5EOTA: 季戊四醇(5EO)四丙烯酸酯; PEG400DA: 聚乙二醇(400)二丙烯酸酯; AA10EOMA: 烯丙醇(10EO)甲基丙烯酸酯。提到交联剂的数字指出重量%/丙烯酸。

比较例 1 ~ 6

按照实例配方, 用表 2 中所指出的交联剂生产有 28 % AS 的聚合物。

V₁ 只包含 300mg 过氧化焦硫酸钠, 此外, 还有 0.4% (重量) 碳酸钠。

V₂ 不包含过氧化氢。 V₃ 是用 600mg 过氧化焦硫酸钠制备的。结果证实,

- 5 其所用交联剂量落在本发明极限以外或在本发明组合物以外的超级吸收剂没有所要求的 $Q_{SAP0.3}$ 值。

表 2

批	NG [摩尔%]	TAA [重量-%]	TMP3EOTA [重量-%]	PEG600DA [重量-%]	AA-10EO-MA [重量-%]	TB [g/g]	AAP 0.3 [g/g]	LA [重量-%]	Q _{SAP 0.3}	SG [s]	RM [ppm]
V1	70			0.1	0.2	44.6	7.5	11.1	4.7		500
V2	55	0.6				25.1	20.5	3.3	13.8	45	200
V3	40	0.25			0.3	30	8.5	6.5	5.9	42	210
V4	30	0.2			0.3	26	9.8	6.1	5.8	48	155
V5	55		1.25			26	19.7	3.4	13.4		700
V6	55		1.0 (PE5EOTA)			25.2	24.9	3.0	16.7		790

TAA: 三烯丙基胺; TMP3EOTA: 三(羟甲基)丙烷(3EO)三丙烯酸酯; PEG600DA: 聚乙二醇(600)二丙烯酸酯; AA-10EO-MA: 用10摩尔EO醚化的烯丙醇的甲基丙烯酸酯; PE5EOTA: 季戊四醇(5EO)四丙烯酸酯。

比较例 7

在本实例中，超级吸收剂是用 US 4,677,174 实施方案中所采用的 N,N'-亚甲基二丙烯酰胺的数量交联的。EP 562,846 A1 中描述此类有限交联的吸收剂可用于食品的吸收剂基质。

- 5 遵循按照本发明的实例 4 的程序，280g 丙烯酸用等摩尔量氢氧化钠溶液和氢氧化铵进行 90 % 中和，并用 26.5mg N,N'-亚甲基二丙烯酰胺（以丙烯酸为基准计 0.009%(重量)）作为交联成分进行聚合。

此聚合物交联不良，而且有 74 %（重量）的格外高可溶物比，这对于食品吸收剂基质方面的用途是不可接受的。

10 实例 14

使实例 5 的本发明超级吸收剂发生后交联反应，从而显著改善压力下、尤其高压下（AAP0.7）该吸收剂的液体吸收性能。

- 100g 筛成 150 ~ 180 μ m 的聚合物与 0.5g 碳酸亚乙酯、2g 脱盐水和 4g 丙酮的溶液在猛烈相互搅拌下混合，然后在 180℃ 温度的烘箱中加热 25 分钟。表 3 说明了该超级吸收剂后交联前后的性能。后交联超级吸收剂的 Q_{SAP} 商的改善是明显的。填充了此类超级吸收剂的吸收剂基质特别适用于重食品的安全包装。

表 3

实例	吸收剂来源 实例号	TB [g/g]		AAP 0.3 [g/g]		AAP 0.7 [g/g]		LA [重量 - %]		Q _{SAP 0.3}		Q _{SAP 0.7}	
		前	后	前	后	前	后	前	后	前	后	前	后
14	5	28.5	26.4	17.3	28.9	7.7	23.5	1	1.2	45.8	46.1	36.2	41.5

实例 15

遵循实例 4 ~ 13 的聚合程序, 生产了一种要按照本发明使用的超级吸收剂, 其条件是: AS 为 28 % (重量), 中和度为 40 %, 使用 0.3% (重量) 三烯丙基胺和 0.5% (重量) PE5EOTA, 随后, 所得到的聚合物用碳酸亚丙酯按照实例 14 进行后交联。性能如下: $TB = 21.8\text{g/g}$, $AAP\ 0.3 = 24.7\text{g/g}$, $AAP\ 0.7 = 20.5\text{g/g}$, $LA = 1.9$ 重量-%, $Q_{SAP\ 0.3} = 24.5$, $Q_{SAP\ 0.7} = 22.3$ 。

实例 16

遵循实例 4 ~ 13 的聚合程序, 以 AS 为 28 % (重量) 和中和度为 55 %, 生产了一种要按照本发明使用的超级吸收剂, 其条件是: 用丙烯酰胺基丙磺酸代替 5 % (重量) 丙烯酸。随后, 该吸收剂用碳酸亚乙酯按照实例 14 的实验说明进行后交联。该吸收剂有下列性能: $TB = 23\text{g/g}$, $AAP\ 0.3 = 25\text{g/g}$, $AAP\ 0.7 = 20.5\text{g/g}$, $LA = 1.5$ 重量-%, $Q_{SAP\ 0.3} = 32$, $Q_{SAP\ 0.7} = 29$ 。

实例 17

遵循实例 4 ~ 13 的聚合程序, 以 AS 为 28 % (重量) 和中和度为 55 %, 生产了一种要按照本发明使用的超级吸收剂, 其条件是: 此外, 在要聚合的单体混合物中, 还有 1 % (重量) 部分皂化聚乙烯醇, Mowiol 5/88 型 (德国 Hoechst AG 公司), 作为接枝基础存在。随后, 该吸收剂用碳酸亚乙酯按照实例 14 的实验说明进行后交联。该吸收剂有下列性能: $TB = 24.4\text{g/g}$, $AAP\ 0.3 = 26\text{g/g}$, $AAP\ 0.7 = 22\text{g/g}$, $LA = 1.7$ 重量-%, $Q_{SAP\ 0.3} = 29.6$, $Q_{SAP\ 0.7} = 27.3$ 。

比较例 8 ~ 11

测定了为食品吸收剂基质用途而提供的、商业上可得的超级吸收剂的性能。数据列于表 4 中。

表 4

比较	吸收剂	TB [g/g]	AAP 0.3 [g/g]	LA [重量-%]	$Q_{SAP\ 0.3}$	SG [s]
V8	Sanwet IM 1000 #1	49.0	7.0	5.2	10.8	31
V9	Sanwet IM 3900 #2	33.5	13.0	5.1	9.1	32
V10	Sanwet IM 5000S #3	31.0	20.0	6.6	7.7	
V11	Salsorb 90P #4	26.5	24.0	8.1	5.9	22

1 ~ # 3: Hoechst AG 公司用淀粉/聚丙烯酸酯制作的超级吸收剂;
4: Allied Colloids Ltd 公司用交联聚丙烯酸酯制作的超级吸收剂。

所考察的、商业上可得吸收剂基质用的超级吸收剂没有达到按照本发明关于 $Q_{SAP\ 0.3}$ 商的要求。

实例 18

分别生产了总重量的 0.59g 且由填充了 0.2g 实例 6 和比较例 1 超级吸收剂的茶袋 ($100\text{mm} \times 100\text{mm} = 1\text{dm}^2$) 组成的吸收剂基质, 并按照迁移率测定方法用蒸馏水和 0.2% 食盐水溶液进行考察。表 5 中的结果证实, 只有采用了 $Q_{SAP\ 0.3} = 47.5$ 的实例 6 超级吸收剂的本发明吸收剂基质才符合按照本发明所要求的 $\leq 15\text{mg/g}$ 吸收基质的低迁移值。采用了 $Q_{SAP\ 0.3} = 4.7$ 的比较例 V₁ 吸收剂的吸收剂基质显示出不能令人满意的高迁移值。

表 5

超级吸收剂 来源实例号	过量试 验液体	迁移值 [mg/dm ² 或 mg/g 吸收 剂基质]	过量试 验液体	迁移值 [mg/dm ² 或 mg/g 吸 收剂基质]	过量试 验液体	迁移值 [mg/dm ² 或 mg/g 吸收 剂基质]	过量试 验液体	迁移值 [mg/dm ² 或 mg/g 吸收 剂基质]
B6	50ml	4.5 或 7.6	100ml	5.7 或 9.6	50ml	2.2 或 3.7	100ml	4.1 或 6.9
	蒸馏水		蒸馏水		NaCl 溶液		NaCl 溶液	
V1	50ml	11.3 或 19.2	100ml	14.9 或 25.2	50ml	18.2 或 30.8	100ml	20.0 或 33.9
	蒸馏水		蒸馏水		NaCl 溶液		0.2%NaCl 溶液	

实例 19

分别生产了总重量为 0.59g 且由填充了 0.2g 实例 6 和比较例 1 的超级吸收剂的茶袋 ($100\text{mm} \times 100\text{mm} = 1\text{dm}^2$) 组成的吸收剂基质, 并按照迁移率测定方法用 80ml 0.9% 食盐水溶液进行考察。结果证实本发明

5 吸收剂基质关于最低迁移值的优异性。

表 6

超级吸收剂实例号	试验液体量	迁移值 [mg/dm^2 或 mg/g 吸收剂基质]
B6	80ml 0.9% NaCl 溶液	9.1 或 15.0
V1	80ml 0.9% NaCl 溶液	20.2 或 34.2

10 比较例 12

对商业上可得的食物用吸收剂基质用 0.2% 和 0.9% 食盐水溶液考察其迁移性能。这些产品当与本发明产品比较时有显著较高的迁移作用。

用蒸馏水测定是不可能的, 因为吸收剂微粒会造成吸收剂基质破裂。

表 7a

商业性产品	过量试验液体	迁移值 [mg/dm ² 或 mg/g 吸收剂基质]	过量试验液体	迁移值[mg/dm ² 或 mg/g 吸收剂基质]
THERMAFREEZE #	50ml 0.9% NaCl 溶液	58.2 或 21.3	100ml 0.9% NaCl 溶液	80.6 或 29.5
Sorba-Freeze Pads##	50ml 0.9% NaCl 溶液	142.7 或 34.9	100ml 0.9% NaCl 溶液	183.5 或 44.9

#：澳大利亚/丹麦 Therma Rite 公司的商业性产品

#：苏格兰 Sorba-Freeze Ltd 公司的商业性产品

表 7b

商业性产品	过量试验液体	迁移值 [mg/dm ² 或 mg/g 吸收剂基质]	过量试验液体	迁移值[mg/dm ² 或 mg/g 吸收剂基质]
THERMAFREEZE #	50ml 0.2% NaCl 溶液	51.8 或 19.0	100ml 0.2% NaCl 溶液	61.2 或 22.4
Sorba-Freeze Pads##	50ml 0.2% NaCl 溶液	127.7 或 31.2	100ml 0.2% NaCl 溶液	146.4 或 36.9

比较例 13

把 THERMAFREEZE 吸收剂基质中所含的超级吸收剂分离出来，测定其性能。TB = 24.5g/g，AAP 0.3 = 19.5g/g，LA = 2.4 重量-%， $Q_{SAP\ 0.3} = 18.3$ 。关于按照本发明的要求，其迁移值显然在 15mg/g 的极限以上，且所采用超级吸收剂的 $Q_{SAP\ 0.3}$ 低于 20 的极限。

比较例 14

在一个无菌培养皿中，一个非无菌纸盘（商业上可得，作为食品基础）浸渍 18ml 无菌的 Caso 液体培养基并在 30 °C 培养 48 小时。结果：细菌在该纸盘上生长，可通过粘液形成和细菌分解活动的强烈恶臭来确认。

比较例 15

在一个无菌培养皿中，18ml 无菌 Caso 液体培养基在 30 °C 培养 48 小时。结果：在该液体培养基中，无论细菌还是真菌都是不可检测的。

比较例 16

在一个非无菌培养皿中，18ml 无菌 Caso 液体培养基在 30 °C 培养 48 小时。结果：在该液体培养基中有细菌和霉菌生长，可通过该液体培养基的浊度和细菌分解活动的强烈恶臭来确认。

实例 20

把无和有实例 5 超级吸收剂（0.5g/dm²）的茶袋放在一个直径 20cm 的培养皿中，并使之遭遇下表“培养”栏指出的那样的条件。培养本身在一个 37 °C 恒温箱中进行 24 小时。没有任何额外的细菌污染。如同在试验方法章节中已经说明的，微生物活动的测定是用薄层色谱程序进行的，其中相对峰高的读数与细菌计数相关。显然，本发明聚合物的使用原来是造成微生物活动迅速减少的原因：

表 8

试验	培养	相对峰高
A	茶袋无聚合物 加 5ml 融化水再加 2 滴 TTC 溶液	5626
B	茶袋有聚合物 加 5ml 融化水再加 2 滴 TTC 溶液	745
C	同 B，但不在恒温箱中培养；而是，立即测定	728

实例 21

在一个无菌培养皿中，一种含有超级吸收剂的非无菌纤维素纤维网（实例 6， $0.5\text{g}/\text{dm}^2$ ）浸渍 18ml 无菌酪蛋白大豆粉胨液体培养基（Caso 液体培养基），并向其中添加 4 滴 1 % TTC 溶液，在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 培养 48 小时。

- 5 结果：在该纤维网上只有两个红菌落是可以识别的。感觉不到任何因细菌分解活动而引起的恶臭变化。

用无吸收剂的纤维素纤维网进行的比较试验显示出可以识别的细菌生长，整个纤维网上有强烈的红色，而且有细菌代谢活动引起的强烈恶臭。