

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2003.12.19；10/741,271

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於超吸收性聚合物，其吸收水、含水的液體及血液，其中本發明的超吸收性聚合物具有改良的性質，尤其是較快的吸收時間，同時維持可接受的流體滯留性和負載下的吸收性。本發明亦關於這些超吸收性聚合物的製備方法及它們在衛生物品和工業領域的用途。

【先前技術】

超吸收劑係指一種水可潤漲的、水不溶性有機或無機材料，能在一含 0.9 重量%氯化鈉在水中的水溶液中，吸收其至少約 10 倍重量的且最高達約 30 倍重量。超吸收性聚合物為一種經交聯中和的聚合物，其能吸收大量的含水液體和體液如尿或血液，而潤脹及形成水凝膠，且將它們保持在某一壓力下。

目前市場上可取得的超吸收性聚合物係經交聯的聚丙烯酸或是經交聯的澱粉-丙烯酸接枝聚合物，其中部分的羧基係被氫氧化鈉溶液或氫氧化鉀溶液中中和。由於這些特性的結果，這些聚合物主要係用於併入衛生物品如嬰兒尿布、失禁產品及衛生毛巾中。

為了適合、舒服及美學之緣故及從環境觀點看，使衛生物品更少及更薄係為愈來愈增加的趨勢。此係可藉由減少這些物品的高體積絨毛纖維的含量而達成。為了在衛生物品中確保恒定的總滯留容量，於這些衛生物品使用更多的超吸收性聚合物含量。此結果為超吸收性聚合物必定增加吸收速率的特性，同時保持其它特性如在負載下足夠的吸收及滯留容量。

在未來的尿布結構中，預期在吸收層中將會有較少的纖維材料，或是可能完全沒有，以幫助液體的輸送及維持開放的流體可滲透之結構。這些未來的尿布結構之超吸收性聚合物必須在潤脹態時具有充分高的穩定性，通常稱為凝膠強度，俾潤脹的凝膠具有足量的毛細管空間，經由其可輸送液體。此外，該尿布中的超吸收性聚合物亦必須具有較高的吸收，以使可獲得的毛細管空間達到最大程度及補償典型地快速吸收用纖維之減少。

因此，本發明一目的係提供一種吸收用聚合物組成物，其表現增進的水吸收速率以及維持優良的特性。一目的為維持高負載下的吸收性和液體滯留性，即使當以吸收劑結構為基準增加超吸收性聚合物的重量百分率時。此可藉由增加聚合物的微孔結構而增加超吸收性聚合物的吸收速率來達成。

【發明內容】

本發明係針對一種超吸收性聚合物，包括一經包囊的發泡劑且具有 40 秒或更少的渦旋時間。

本發明亦針對一種超吸收性聚合物，包括 a)從約 55 至約 99.9 重量%的含可聚合性不飽和酸基之單體；b)從約 0.001 至約 5.0 重量%的內部交聯劑；其中組成物具有超過約 20 莫耳%的中和度；及 c)從約 0.05 至約 5.0 重量%的一經包囊的發泡劑。

此外，本發明係針對一種製備超吸收性聚合物的方法，包括以下步驟：a)使至少一種丙烯酸單體及/或其之鈉鹽和交聯劑溶解於水溶液中以形成單體溶液；b)將足量的一經包囊的發泡劑加到單體溶液中以當聚合時形成一種微孔膨脹水凝膠；及 c)

藉由在添加該經包囊的發泡劑的緊鄰之前或緊鄰之後或同時，將有效量的至少一種自由基引發劑加到單體溶液中以引發自由基聚合反應及在從約 0°C 至約 130°C 的溫度範圍中聚合。

【實施方式】

一種適當的超吸收性聚合物可選自於天然、生物可降解的、合成及經改質的天然聚合物和材料。本文中與超吸收性聚合物有關而使用的術語「經交聯的」係意指任何能有效賦予正常為水溶性的材料成為實質上水不溶的但可潤脹的方式。該交聯之意思例如可為包括物理纏結、結晶疇、共價鍵、離子錯合及聯結、親水聯結如氫鍵結、疏水聯結如凡得瓦力。超吸收性聚合物包括內部交聯及表面交聯。

具體地，申請人已發現藉由添加一種經包囊的發泡劑以獲得一種具有增進的水吸收速率之超吸收性聚合物。

本發明一具體態樣係針對一種親水超吸收劑，其包括 a)從約 55 至約 99.9 重量%的含可聚合不飽和酸基之單體；b)從約 0.001 至約 5.0 重量%的內部交聯劑；其中組成物具有超過約 20 莫耳%的中和度；及 c)從約 0.05 至約 5.0 重量%的一經包囊的發泡劑。

本發明的超吸收性聚合物係由約 55 至約 99.9 重量%的含可聚合不飽和酸基之單體的初始聚合反應而獲得。適合的單體包括那些含有羧基者，如丙烯酸、甲基丙烯酸或 2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸，或較佳為這些單體的混合物。亦較佳為至少約 50 重量%，且較佳至少約 75 重量%的酸基係羧基。該酸基係被中和到至少約 25 莫耳%的程度，較佳 25 莫耳%至 80 莫耳%，其

為以鹽形式存在的酸基。較佳為在內部交聯劑的存在下藉由丙烯酸或甲基丙烯酸的聚合反應來獲得聚合物，其之羧基係被中和到 50-80-莫耳%的程度。

可用於製備依本發明的超吸收性聚合物之其它單體係為從 0 至約 40 重量%的可與 a)共聚合之乙烯性不飽和單體，如丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基烷酯、乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、二甲基胺基丙基丙烯醯胺或丙烯醯胺基二丙基三甲基銨氯化物。若含超過 40 重量%的這些單體則可能損害超吸收性聚合物的潤脹性。

內部交聯劑可具有至少二個乙烯性不飽和雙鍵或一個乙烯性不飽和雙鍵和一個可與含可聚合不飽和酸基的單體反應之官能基或是數個可與酸基反應的官能基，其係可用當作內部交聯成分且在該含可聚合不飽和酸基的單體之聚合反應期間存在著。

本發明之超吸收性聚合物中所用的內部交聯劑包括脂族不飽和醯胺，如亞甲基雙丙烯醯基-或-甲基丙烯醯胺或伸乙基雙丙烯醯胺，及多元醇類或烷氧基化多元醇和乙烯性不飽和酸的脂族酯，如丁二醇或乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯或三(甲基)丙烯酸酯，聚乙二醇或三羥甲基丙烷，三羥甲基丙烷(其較佳為被氧烷基化，較佳為被約 1 至約 30 莫耳的氧化烯所乙氧基化)的二和三丙烯酸酯，甘油和異戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，及較佳為被約 1 至約 30 莫耳的環氧乙烷所氧乙基化的甘油和異戊四醇，以及烯丙基化合物，如(甲基)丙烯酸烯丙酯、烷氧基化(甲基)丙烯酸烯丙酯(較佳為與 1 至 30 莫耳的環氧乙烷反應

者)、氰尿酸三烯丙酯、異氰尿酸三烯丙酯、馬來酸二烯丙酯、聚烯丙基酯、四烯丙氧基乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基乙伸乙二胺、二醇、多元醇、羥基烯丙基或丙烯酸酯化合物，及磷酸或磷酸的烯丙酯，以及其它可交聯的單體，如不飽和醯胺如甲基丙烯醯胺或丙烯醯胺的 N-羥甲基化合物，及由其所衍生的醚類。離子交聯劑，如多價金屬鹽，亦可用於本發明中。亦可採用所提及的交聯劑之混合物。以含可聚合不飽和酸基的單體之總量為基準，內部交聯劑的含量係從約 0.01 至約 5 重量%，且較佳為從約 0.1 至約 3.0 重量%。

經包囊的發泡劑可含有任何含碳酸根或碳酸氫根的鹽或混合鹽、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銨、碳酸鎂、或碳酸鎂(hydroxic)、碳酸鈣、碳酸鋇、此等的碳酸氫鹽和水合物、偶氮化合物或其它陽離子，以及天然產生的碳酸鹽，如白雲石，或其混合物。發泡劑可含有多價陽離子如 Mg、Ca、Zn 等的碳酸鹽。雖然可使用某些多價過渡金屬陽離子，但是它們的某些，如三價鐵陽離子，可能造成色斑且可能經歷氧化還原反應或在水中水解平衡。此可能導致最後聚合物產品的品質控制之困難。而且，其它多價陽離子，如 Ni、Ba、Cd、Hg，係不可接受，因為潛在的毒性或皮膚敏感效應。較佳的發泡劑係 MgCO_3 ，其亦可由式 $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 所代表。另一較佳的發泡劑係 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。發泡劑 MgCO_3 及 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 亦可用在混合物中。

當分散於一依本發明加熱或聚合的單體溶液中，該發泡劑的膠囊化係提供氣體如二氧化碳之可控制式的延遲釋放。膠囊化的方法包括用樹脂(較佳為稀釋在溶劑溶液中者)塗覆特定的

發泡劑。所利用的溶劑可為有機或無機溶劑，如水，視所施予的塗層之特性而定。第二塗層，通常稱為密封塗層，可施用於經包囊的發泡劑。

在本發明之超吸收性聚合物中，用於將發泡劑包囊的樹脂可包括(但不限於)天然及合成樹脂、聚烯烴(例如聚乙烯及聚丙烯)、烯烴共聚物(例如乙烯和醋酸乙基乙烯酯的共聚物)、聚芳族烯烴、苯乙烯系化合物及經聚合的鹵-二烯(例如氯丁二烯橡膠、乙烯-丙烯共聚物、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸衍生物、聚碳酸酯、聚酯、聚- α 甲基苯乙烯及聚苯乙烯)、澱粉、明膠及纖維素，較佳的樹脂材料包括多元醇如聚乙二醇。

將 0 和約 95 重量%的適當溶劑加到樹脂以形成一種溶液，及將其塗覆在發泡劑上。樹脂溶液塗覆在發泡劑上的量，係為膠囊化之化合物的約 10%和約 80 重量%，較佳為膠囊化之化合物的約 30 至約 70 重量%，且可以應用技藝中常用的包囊方法，包括(但不限於)拌合及噴灑。將樹脂包囊之目的係在於延遲發泡劑在單體溶液中的氣體釋放，直到聚合過程的後階段為止，以容許控制及改良水凝膠的微孔結構。

可在室溫，但較佳為在高溫，完成發泡劑被樹脂基材所膠囊化。較宜地，樹脂基材係為經包囊的化合物之約 30 至約 70 重量%。

較佳為添加約 0.05 至約 10 重量%的經包囊的發泡劑(以總單體溶液重量為基準)在單體溶液中。最佳為添加從 0.2 重量%至約 5 重量%的經包囊的發泡劑至單體溶液中。經包囊的發泡

劑應在聚合反應開始之前、同時或緊鄰之後添加。經包囊的發泡劑若在水凝膠形成後添加則不一樣有效的，其在膠化的聚合物之切碎或乾燥後才添加係亦沒有有效的。藉由改變包囊用的樹脂及經包囊的發泡劑之量，發泡劑可配合時機而提供所產生的水凝膠之最有利的微孔結構。

平常的聚合引發劑，如偶氮或過氧化合物、氧化還原系統或 UV 引發劑、敏化劑及/或輻射係可用於引發自由基聚合反應。

超吸收性聚合物典型地在聚合反應係表面經交聯的。表面交聯係一種過程，相對於粒子內部的交聯密度，其增加超吸收性粒子表面附近的聚合物基質之交聯密度。典型上藉由添加表面交聯劑而將超吸收性聚合物的表面交聯。較佳的表面交聯劑包括具有一或多個與聚合物之側鏈基(典型上為酸基)可反應的官能基之化學品。表面交聯劑的含量，以乾聚合物的重量為基準，係約 0.01 至約 5 重量%，且較佳約 0.1 至約 3.0 重量%。在添加表面交聯劑後，較宜有一加熱步驟。

依本發明的超吸收性聚合物可以在聚合物表面上包括以混合物之重量為基準的 0 至約 5 重量%的多價金屬鹽。多價金屬鹽較佳為水溶性。較佳的金屬陽離子之例子包括 Al、Fe、Zr、Mg 及 Zn 的陽離子。較宜地，金屬陽離子具有至少+3 價，以 Al 最佳。多價金屬鹽中的較佳陰離子包括鹵化物、氯水合物、硫酸鹽、硝酸鹽及醋酸鹽，以鹵化物、硫酸鹽、氯水合物及醋酸鹽較佳，以氯水合物及硫酸鹽更佳，且以硫酸鹽最佳。

硫酸鋁係最佳的多價金屬鹽且係可容易由市場上取得的。硫酸鋁的較佳形式為水合硫酸鋁，較佳為一種水合有 12 至 14

個水的硫酸鋁。可採用多價金屬鹽的混合物。

藉由乾燥摻合，或較佳地在溶液中，使用熟習該項技術者所周知的方式，適當地混合聚合物和多價金屬鹽。水溶液為較宜的。用乾燥摻合時，可採用黏結劑，其量為足以確保維持鹽和超吸收性聚合物之實質均勻的混合物。黏結劑可為水或沸點為至少 150°C 的非揮發性有機化合物。黏結劑的例子包括水、多元醇，如聚乙二醇、丙三醇及聚(乙二醇)。

依本發明的超吸收性聚合物亦可包含添加從 0 至約 5 重量 % 的界面活性劑至聚合物粒子表面。較佳為在表面交聯步驟的緊鄰之前、期間或緊鄰之後，添加這些。

該界面活性劑的例子包括陰離子、非離子、陽離子及兩性界面活性劑，如脂肪酸鹽、椰子胺及鹽胺和其鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、二烷基磺酸基-琥珀酸鹽、烷基磷酸鹽、及聚氧化乙烯烷基硫酸鹽；聚氧化乙烯烷基醚、聚氧化乙烯烷基酚醚、聚氧化乙烯脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧基山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧化乙烯烷基胺、脂肪酸酯、及氧化乙烯-氧化丙烯嵌段聚合物；烷基胺鹽、四級銨鹽；及月桂基二甲基胺氧化物。然而，未必要將界面活性劑限制於上述者。該界面活性劑可被單獨或組合地使用。

超吸收性聚合物亦可包含從 0 至約 30 重量 % 的水溶性聚合物，如部分或完全水解的聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯啉酮、澱粉或澱粉衍生物、聚乙二醇或聚丙烯酸，較佳為聚合在一起 (polymerized-in) 的形式。這些聚合物的分子量係沒有嚴格限制，只要它們為水溶性即可。較佳的水溶性聚合物係澱粉及聚乙烯

醇。在依本發明的超吸收性聚合物中，以成分的總量為基準，該水溶性聚合物的較佳含量係 0-30 重量%，更佳為 0-5 重量%。水溶性聚合物較佳為合成聚合物，如聚乙烯醇，亦可充當所要聚合的單體之接枝基礎。

視需要可採用依本發明的超吸收性聚合物之其它添加劑，例如氣味黏結物質，如環糊精、沸石、無機或有機鹽及類似材料；防結塊添加劑、流動改質劑等等。

依本發明的聚合物較佳係由兩種方法製備的。可以大規模的工業方式，藉由上述已知的方法，連續地或不連續地製備聚合物，在開始進行本發明的聚合物之聚合的緊鄰之前、同時或之後，進行經包囊的發泡劑之添加。

依照第一方法，部分經中和的單體，較佳為丙烯酸，係在水溶液中於交聯劑與視需要的其它成分之存在下，藉由自由基聚合反應而轉變成凝膠，然後將凝膠粉碎、乾燥、研磨及篩分以得到所欲的粒子大小。此溶液聚合反應可為連續地或不連續地進行。

當聚合反應發生時，由於加熱及/或化學反應後經包囊的發泡劑之分解，而將氣泡分散遍佈水凝膠中，故產生微孔水凝膠。核心聚合物的微孔結構可為呈現雲霧狀(證明相小分散的氣泡)、不透明(通常表示某些較大的氣泡或較高量的二氧化碳)或泡沫狀。微孔凝膠的體積增加範圍係為單體溶液體積的約 1.0 到至少 10.0 倍，主要取決於膠囊化程度及單體溶液中所含有的經包囊的發泡劑之濃度。

於一具體實例中，超吸收性聚合物係以分離顆粒的形

式使用。超吸收性聚合物顆粒可以具有任何適當的形狀，例如螺旋形或半螺旋形、立方形、棍棒狀、多面體的等等。具有大的最大尺寸與最小尺寸比的顆粒形狀，像針狀物、薄片或纖維亦經仔細考量用於此處。亦可使用超吸收性聚合物的粒子之團塊。

本發明的超吸收性聚合物之特徵在於其特性。特別地，本發明的超吸收性聚合物之渦旋時間為約 40 秒或更少，較佳約 35 秒或更少。此外，本發明的超吸收性聚合物在 0.9psi(AUL(0.9psi)) 之負荷下的吸收性為約 10 克/克或更多，較佳約 19 克/克或更多。藉由茶袋滯留所測得的超吸收性聚合物之容量係約 20 克/克或更多。在本發明的一具體態樣中，超吸收性聚合物之渦旋為 40 秒或更少，AUL(0.9psi)為 10 克/克或更多，且容量為約 20 克/克或更多。

雖然舉出超吸收性聚合物的物理形式之例子來使用粒子，但是本發明不受此形式所限制且可應用其它形式如纖維、泡體、薄膜、球珠、桿等。

本發明的超吸收性聚合物可用於吸收性物品如尿布及塗層中。本發明大體上係針對具有增進的液體吸入性能特性之吸收性結構，且更特別地關於在重複的液體侵入後具有增進的吸入速率之吸收性結構。例如，可能的用途包括併入一可拋棄式或其它用於吸收各種不同液態身體流出物的吸收性物品。該物品係眾所周知的且可包括(但不限於)婦女護理墊、唇間產品、止血塞、尿布、失禁物品、運動褲、床墊、吸汗墊、鞋墊、繃帶、

安全帽襯裡、抹布等。作為另一例子，可使用吸收性結構本身，如薄絹、毛布、餐巾或類似物。

試驗方法

除了另有指明，否則以下所述的所有試驗方法中所用的試驗流體係 0.9 重量%氯化鈉水溶液，如可由 Ricca 化學公司 (Arlington, Texas) 取得者。除非另有指明，否則所用的試驗係在約 70°F 及在介於 10 和 60% 之間的相對濕度下進行。

渦旋時間

渦旋試驗係測量 2 克超吸收性材料停止渦旋所需的時間，該渦旋係由在磁性攪拌板上以每分鐘 600 轉來攪拌 50 毫升鹽水溶液而產生者。停止渦旋所花費的時間係為超吸收性材料的自由潤脹吸收速率的指標。

設備及材料

1. Schott Duran 100 毫升燒杯及 50 毫升具有刻度的量筒。
2. 可程式的磁性攪拌板，能提供每分鐘 600 轉(如市場上由 PMC Industries 可取得者，於商品名稱 Dataplate® Model #721 之下)。
3. 沒有環的磁攪拌棒，7.9 毫升乘於 32 毫升，經 Teflon® 覆蓋(如市場上由 Baxter Diagnostics 可取得者，於商品名稱 S/PRIM。嶄新單一包裝圓攪拌棒，具有可移除的樞環)。
4. 馬錶
5. 天平，準確到 ± 0.01 克
6. 鹽水溶液，0.87 w/w % 血庫鹽水，可由 Baxter Diagnostics 取得，(考慮此用途之目的為均等於 0.9 重量%鹽水。

7. 秤重紙

8. 具有標準調節氣氛的房間：溫度 = $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。且相對濕度 = $50\% \pm 2\%$ 。

試驗程序

1. 量取 50 毫升 ± 0.01 毫升鹽水溶液倒入 100 毫升燒杯內。

2. 將磁性攪拌棒置入燒杯內。

3. 將磁性攪拌板設定在每分鐘 600 轉。

4. 將燒杯置於磁性攪拌板的中心上，俾作動磁攪拌棒。渦旋的底部應靠近攪拌棒的頂部。

5. 在秤量紙上秤量 2 克 ± 0.01 克所要試驗的超吸收性材料。註：超吸收性材料係以所接受到的試驗(即，其應進入如本文中所述者的吸收性複合物內)。不必篩選出特定的粒子，雖然已知粒子大小係對此試驗有影響。

6. 當攪拌鹽水溶液時，快速地將所要試驗的超吸收性材料倒入鹽水溶液內及開始馬錶。所要試驗的超吸收性材料應加到鹽水溶液中，在渦旋中央與燒杯側邊之間。

7. 當鹽水溶液的表面變平坦時，停止馬錶及記錄時間。

8. 以秒所記載的時間係被報告成渦旋時間。

茶袋滯留(TB 滯留)

藉由進行茶袋試驗以測量滯留值。所用的試驗溶液為 0.9% 強度的 NaCl 溶液。將 0.20 克試驗物質(在約 $1501\mu\text{m}$ 和約 $850\mu\text{m}$ 間所篩選出)封入茶袋內及浸在試驗溶液內歷 30 分鐘。隨後將茶袋在離心機如市售的洗衣旋轉乾燥機中旋轉，於 1600rpm 歷 3 分鐘。在減去空白值(旋轉後空茶袋的重量)，以重量分析法來

測定所吸收的液體量，及換算成 1 克試驗物質。茶袋滯留值係對應於試驗物質每克所吸收的液體的量(克)。

負荷下的吸收度(AUL)

超吸收性材料在負荷下吸收液體能力係如下測定。使用符合要求的吸收性試驗機(DAT)，其係類似於 GATS (重量分析吸收性試驗系統)、可得自 M/K 系統，Danners, Mass.，以及 Lichstein 在 INDA Technological Symposium Proceedings, 1974 年 3 月第 129-142 頁中所述的系統。使用一種多孔板，其具有在 2.5 公分直徑範圍內的口，且係被負荷下的吸收度(AUL)裝置所覆蓋。使用電子天平來測量流體流入超吸收性粒子內的流量。為此試驗，所採用的流體為一種含 0.9 重量%氯化鈉而用在室溫(約 23°C)的水溶液。

用於含有超吸收性粒子的特定 AUL 裝置係包括一量筒，其由 1 吋(2.54 公分)內直徑的熱塑性管性所製成且被稍微車削以便確保同心。藉由黏合劑將 100 網目的不銹鋼線布黏附在量筒底部。或者，可藉由在火焰中加熱不銹鋼線布直到紅熱為止，然後保持量筒在布上直到冷卻為止，以將不銹鋼線布熔黏在量筒底部。若不成功或其破裂時，可用烙鐵來接觸密封部。必須小心地維持平坦、光滑的底部，且不扭曲量筒內側。由 1 吋直徑的固體材料(例如 PLEXIGLAS)來製作 4.4 克活塞，且將其加工使緊密配合而不黏在量筒中。用該活塞來提供每平方吋 0.01 磅的約束負荷。用砝碼錘來提供更大程度的約束負荷。如以上討論的，更大的約束負荷係每平方吋 0.29 磅、每平方吋 0.57 磅及每平方吋 0.90 磅。因此，使用 100、200 及 317 克砝碼來提

供各個約束負荷(除了 4.4 克活塞外)。使用重量 $0.160(+/-0.005)$ 克的超吸收性粒子於測試 AUL。由經過美國標準 30 網目所預先在篩選過且保留在美國標準網目(300-600 微米)的細粒取出樣品。粒子當被試驗時，係具有比約 5 重量%少的水分含量。

將 3 公分直徑的 GF/A 玻璃濾紙 130 置於板上以開始此試驗。紙的大小係為大於量筒的內直徑且小於量筒的外直徑，以便確保良好的接觸，同時消除經過 DAT 開口的蒸發，然後容許發生飽和。在秤量紙上秤量粒子，及將該粒子置於在 AUL 裝置底部處的線布。將裝置搖動以均平線布上的粒子。必須小心確保沒有粒子附著在量筒壁。在沒有加壓下，小心放置活塞及視情況之砝碼於量筒中的粒子後，將 AUL 裝置放置在玻璃濾紙上。藉由直接用手以線條圖記錄器，或直接送入一種資料截取或個人電腦系統內來監視為時間的函數之所吸收的流體量(克)。

將 60 分鐘後所吸收的流體量(克)除以樣品的重量(0.160 克)，係為每克樣品所吸收的流體克數之 AUL 值(克/克)。亦可測量所吸收的流體速率。可作兩個查核以確保瞬間最後讀數的準確度。第一，活塞的上升高度乘以量筒的剖面積應該等於所吸收的流體之體積。第二，在試驗之前或之後可秤量 AUL 裝置，而重量的差異應該幾乎等於所吸收的流體之重量。對一給定的樣品最少作三次試驗，及將其平均以當作 AUL 值。

實施例

藉由以下實施例來更進一步說明本發明，惟該些實施例絕非構成本發明範圍的限制

發泡劑膠囊化

在室內用經加熱的空氣使碳酸鈉粉末(FMC 級 50)被流體化。塗覆用的溶液聚乙二醇係在室內被氣溶膠化，及在氣溶膠化噴嘴附近與碳酸鈉粒子碰撞。調整流體化用的空氣之溫度，以移除溶劑及在與粒子碰撞後不久使塗覆材料固化。使膠囊化固體黏附於粒子表面，為薄膜或塗層的形式。使膠囊化固體黏附於粒子表面，為薄膜或塗層的形式。維持此程序直到各粒子被包囊至預定的薄膜厚度。此方法亦稱 Würster 方法。

SAP A

在 1 加侖的塑膠反應容器內，將 834.12 克蒸餾水及 458.51 克 50 重量%的氫氧化鈉水溶液混合在一起，及冷卻至 25°C。將 196.67 克丙烯酸加到混合物，及再度冷卻至 25°C。添加額外的 393.33 克丙烯酸、1.84 克聚乙二醇單烷基醚丙烯酸酯及 0.61 克乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯之溶液，將混合物冷卻到 15°C，接著添加 21.94 克(50%重量/重量)甲氧基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯。將此單體混合物冷卻到約 5°C，及用氮氣噴灑，然後藉由添加 130ppm 過氧化氫、150ppm 偶氮-雙-(2-脛基-丙烯)二鹽酸鹽、200ppm 過硫酸鈉及 48ppm 赤藻糖酸鈉，及保持在 T_{max} 歷 20 分鐘，以在絕熱條件下聚合。

將所聚合的凝膠切碎及用 Hobart 4680 商業肉磨機來擠壓，接著在 175°C 的 Procter & Swartz Model 062 強制空氣烘箱中乾燥，其為在 20 吋×40 吋的多孔金屬盤中上流 10 分鐘及下流 6 分鐘，以便使成品的水分含量為約 3-5%。乾燥後的材料在玻璃壓碎機中被粗磨，被 MPE 三級輥磨機研磨，及被 Minox 篩網所

篩選，以去除大於約 $850\mu\text{m}$ 且小於 $150\mu\text{m}$ 的粒子。在表面交聯之前測量 SAP 粒子的渦旋時間(PSXM 渦旋)。使用來自 Paasche VL 空氣刷的細霧化噴霧器，用 1%碳酸伸乙酯、4.0%水、4.0%丙酮的溶液來塗覆 400 克經過篩選的粉末，同時在高強力混合機中混合 SAP 粒子。所有的重量%係以乾燥的 SPA 粉末為基準。然後在 General Signal/BM OV-510A-3 強制空氣烘箱中，於 195°C 加熱經塗覆的材料 25 分鐘。冷卻後，分析所得到的表面經交聯的 SAP A 之茶袋滯留容量(TB)、渦旋時間(SX 渦旋)及 AUL(0.9psi)。

實施例 1 至 4

使用製造 SAP A 的方法，具有步驟為在緊鄰添加引發劑之前，將 14.65 克經包囊的 FMC 級 50 碳酸鈉加到單體溶液，以製造實施例 1-4。

實施例 1-4 用的經包囊的發泡劑，例如係如下：實施例 1 使用 FAS C250，為一種 2000 分子量聚乙二醇的 50%活性塗層；實施例 2 使用 FAS C270，為一種 2000 分子量聚乙二醇的 70%活性塗層；而實施例 3 和 4 使用 FAS C850 和 FAS C870，它們為各為聚乙二醇 8000 分子量在單體溶液中的 50%和 70%活性塗層。各經包囊的塗層變體可應用於 FMC 級 50 碳酸鈉的表面。

在表面交聯(SX)後，分析實施例 1-4 中所產生的聚合物之茶袋滯留容量(TB)、渦旋時間及 AUL(0.9psi)。

表 1 -SAP A 及實施例 1-4

實施例	經包囊的發泡劑	活性塗層%	PSXM 渦旋(秒)	SX TB (克/克)	SX 渦旋 (秒)	0.9psi AUL(克/克)
SAP A	無	0	45	30	85	21.0
1	FAS C250	50	26	36.0	31	11.5
2	FAS C270	70	22	34.0	28	20.0
3	FAS C850	50	22	35.0	32	19.0
4	FAS C870	70	22	38.0	31	12.3

實施例 5 至 7

使用與實施例 1-4 之相同方法，除了將 3.48 克聚乙二醇單烯丙基醚丙烯酸酯、0.29 克乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及 1.45 克羥基聚乙氧基烯丙基醚加到單體以外，而製造實施例 5-7。在緊鄰聚合反應之前，將 2 至 4 重量%的經包囊的發泡劑加到單體溶液，其數量係見於表 2 中。在表面交聯(PSXM 渦旋)之前，測量實施例 1-4 的渦旋時間。在表面交聯(SX)之後，分析實施例 5-7 中所產生的聚合物之茶袋滯留容量(TB)、渦旋時間及 AUL(0.9psi)。

表 2 — 實施例 5-7

實施例	%C270	PSXM 渦旋(sec)	SX TB (克/克)	SX 渦旋 (秒)	0.9psi AUL (克/克)
5	2.0	24	31.5	31	20.7
6	3.0	15	29.7	20	22.0
7	4.0	16	31.2	21	20.4

SAP B

有 5 加侖的塑膠反應容器內，將 3423.37 克蒸餾水及 1545.37 克 50 重量%的氫氧化鈉混合在一起，及冷卻至 25°C。將 773.33 克丙烯酸加到混合物，及冷卻至 25°C。添加額外的 1547.67 克丙烯酸、9.28 克聚乙二醇單烯丙基醚丙烯酸酯、13.92 克三烯丙基胺之溶液，將混合物冷卻到 5°C 及用氮氣噴灑，然後藉由添加 130ppm 過氧化氫，200ppm 偶氮-雙-(2-脒基-丙烯)二鹽酸鹽、800ppm 過硫酸鈉及 50ppm 赤藻糖酸鈉，以在絕熱條件下聚合，再保持在 T_{max} 下歷時 20 分鐘。

將所聚合的凝膠切碎及用 Hobart 4680 商業肉磨機來擠壓，接著在 175°C 的 Procter & Swartz Model 062 強制空氣烘箱中乾燥，其為在 20 吋×40 吋的多孔金屬盤中上流 10 分鐘及下流 6 分鐘，以便使成品的水分含量為約 3-5%。乾燥後的材料在玻璃壓碎機中被粗磨，被 MPE 三級輥磨機研磨，及被 Minox 篩網所篩選，以去除大於約 850 μ m 且小於 150 μ m 的粒子。在表面交聯 (PSXM 渦旋) 之前測量 SAP 粒子的渦旋時間。使用來自 Paasche VL 空氣刷的細霧化噴霧器，用 1%碳酸伸乙酯、4.0%水、4.0%丙酮的溶液來塗覆 400 克經過篩選的粉末，同時在高強力混合機中混合 SAP 粒子。所有的重量%係以乾燥的 SPA 粉末為基準。

然後在 General Signal/BM OV-510A-3 強制空氣烘箱中，於 195°C 加熱經塗覆的材料 25 分鐘。冷卻後，分析所得到的 SAP B 之茶袋滯留容量(TB)、渦旋時間(SX 渦旋)及 AUL(0.9psi)。

實施例 8 至 9

使用相同於 SAP B 所述的方法，在緊鄰添加聚合反應之引發劑之前，將表 3 中所示量的經包囊的 FMC 級 50 碳酸鈉加到單體溶液。在表面交聯(PSXM)之前，測量實施例 8 & 9 的渦旋時間。在表面交聯(SX)之後，分析實施例 8-9 中所產生的聚合物之茶袋滯留容量(TB)、渦旋時間及 AUL(0.9psi)。

表 3 — SAB B 及實施例 8-9

實施例	%C270	PSXM 渦旋(sec)	SX TB (克/克)	SX 渦旋 (秒)	0.9psi AUL (克/克)
SAPB	0	52	30	110	21.0
8	4	23	24.5	17.5	22.7
9	5	20	24.1	17.9	22.7

依本發明的方法所述的實施例皆顯示非常良好的總性能，尤其在實施例中所示的茶袋滯留、渦旋時間及 AUL(0.9psi)之關係方面。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明關於一種超吸收性聚合物，其中藉由添加一種經包囊的發泡劑而獲得增進的水吸收速率。本發明關於一種超吸收性聚合物，其包含一膠囊化發泡劑且具有 40 秒或更少的渦旋時間。特別地，超吸收性聚合物包含：從約 55 至約 99.9 重量%的含可聚合性不飽和酸基之單體；從約 0.001 至約 5.0 重量%的內部交聯劑，其中組成物具有超過約 20 莫耳%的中和度；及從約 0.05 至約 10.0 重量%的一經包囊的發泡劑。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a superabsorbent polymer wherein an increased rate of water absorption is obtained by the addition of an encapsulated blowing agent. The invention relates to a superabsorbent polymer including an encapsulating blowing agent and having a vertex time of 40 seconds or less. In particular, the superabsorbent polymer includes from about 55 to about 99.9wt.% of polymerizable unsaturated acid group containing monomers; from about 0.001 to about 5.0wt% of internal crosslinking agent; wherein the composition has a degree of neutralization of more than about 20%; and from about 0.05 to about 10.0wt% of an encapsulated blowing agent.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

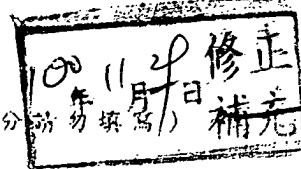
無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及組體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)



※申請案號：93139321

※申請日期：093/12/17

※IPC 分類：A61F 13/15、13/20 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有增進的水吸收率之超吸收性聚合物，製備該超吸收性聚合物之方法及超吸收性物品

SUPERABSORBENT POLYMER HAVING INCREASED RATE
OF WATER ABSORPTION, PROCESS OF PREPARING THE
SUPERABSORBENT POLYMER AND SUPERABSORBENT
POLYMER ARTICLE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

艾佛尼克斯塔克豪森公司 / Evonik Stockhausen, LLC

代表人：(中文/英文)

瑞赫德 布萊德 / BRAND, Reinhold

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國北卡羅萊那州 27406 綠村，多依耳街 2401 號

2401 DOYLE STREET, GREENSBORO, NC 27406, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 / USA

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 馬可 C 喬伊 / JOY, MARK C.

2. 許惠寧 / HSU, WHEI-NEEN

國籍：(中文/英文)

1. 2. 美國 / USA

十、申請專利範圍：

1.一種超吸收性聚合物，包括一經樹脂包囊的發泡劑且具有 40 秒或更少的渦旋時間。

2.如申請專利範圍第 1 項之超吸收性聚合物，其中渦旋時間係 30 秒或更少。

3.如申請專利範圍第 1 項之超吸收性聚合物，其中經包囊的發泡劑包含碳酸鹽或其化合物。

4.如申請專利範圍第 1 項之超吸收性聚合物，其中經包囊的發泡劑包含聚乙二醇。

5.如申請專利範圍第 1 項之超吸收性聚合物，其具有 10 克/克或更多的 AUL(0.9psi)。

6.如申請專利範圍第 1 項之超吸收性聚合物，其具有 20 克/克或更多的茶袋滯留。

7.一種超吸收性聚合物，包括：

a)從 55 至 99.9 重量%的含可聚合性不飽和酸基之單體；

b)從 0.001 至 5.0 重量%的內部交聯劑，其中組成物具有超過 20 莫耳%的中和度；及

c)從 0.05 至 10.0 重量%的一經樹脂包囊的發泡劑。

8.如申請專利範圍第 7 項之超吸收性聚合物，其中經包囊的發泡劑包含碳酸鹽或其化合物。

9.如申請專利範圍第 7 項之超吸收性聚合物，其中經包囊的發泡劑包含聚乙二醇。

10.如申請專利範圍第 7 項之超吸收性聚合物，其具有 40 秒或更少的渦旋時間。

11.如申請專利範圍第 7 項之超吸收性聚合物，其具有 30 秒或更少的渦旋時間。

12.如申請專利範圍第 7 項之超吸收性聚合物，其具有 20 秒或更少的渦旋時間。

13.如申請專利範圍第 7 項之超吸收性聚合物，其具有在 0.9psi 的負荷下 10 克/克或更多的吸收度。

14.如申請專利範圍第 7 項之超吸收性聚合物，其具有 20 克/克或更多的茶袋滯留。

15.如申請專利範圍第 7 項之超吸收性聚合物，其具有 24 克/克或更多的茶袋滯留。

16.一種製備超吸收性聚合物之方法，包括以下步驟：

a)使至少一種丙烯酸單體及/或其之鈉鹽和交聯劑溶解於水溶液中以形成單體溶液；

b)將足量的一經樹脂包囊的碳酸鹽發泡劑加到單體溶液中以當聚合成水凝膠時形成一種微孔膨脹之聚合物水凝膠；及

c)藉由在添加該經包囊的發泡劑的緊鄰之前或緊鄰之後或同時，將有效量的至少一種自由基引發劑加到單體溶液中以引發聚合反應及在 0°C 至 130°C 的溫度範圍中聚合，以形成一種微孔水凝膠。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其更包括步驟：d)將該微孔水凝膠切碎或研磨成具有粒子直徑大小在 0.1 毫米至 5.0 毫米範圍內的凝膠片件。

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，其更包括步驟：e)

將該凝膠片件在 85°C-210°C 的溫度範圍內乾燥以形成乾片件，將該乾片件研磨成 0.05 毫米至 5.0 毫米直徑的大小以形成一種經改良的乾超吸收性聚合物。

19.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中超吸收性聚合物具有 40 秒或更少的渦旋、10 克/克或更多的 AUL(0.9psi) 及 20 克/克或更多的茶袋滯留。

20.一種吸收性物品，包括一種超吸收性聚合物，其包含一經樹脂包囊的發泡劑且具有 35 秒或更少的渦旋時間。

21.一種吸收性物品，包括一種超吸收性聚合物，其包含：

- a)從 55 至 99.9 重量%的含可聚合性不飽和酸基之單體；
- b)從 0.001 至 5.0 重量%的內部交聯劑，其中組成物具有超過 20 莫耳%的中和度；及
- c)從 0.05 至 10.0 重量%的一經樹脂包囊的發泡劑。

十一、圖式：

無