



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I501792 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099140486

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 23 日

(51)Int. Cl. : *A61L15/42 (2006.01)* *A61L15/46 (2006.01)*
B01J2/30 (2006.01) *B01J20/10 (2006.01)*
C01B31/08 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/23 美國 61/263,573
 2009/11/23 美國 61/263,580

(71)申請人：3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
 美國

(72)發明人：巴賈 布蘭達 巴蘭素布藍曼尼亞 BADRI, BRINDA BALASUBRAMANIAM
 (US)；榮浩鳴 RONG, HAOMING (CN)；大衛 摩西斯 米卡拉 DAVID, MOSES
 MEKALA (US)；韋瑞拉哈范 巴賈 VEERARAGHAVAN, BADRI (US)；折谷忠
 人 ORITANI, TADATO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW I228047

TW 200404742

CN 101528341

審查人員：陳滢安

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：5 共 97 頁

(54)名稱

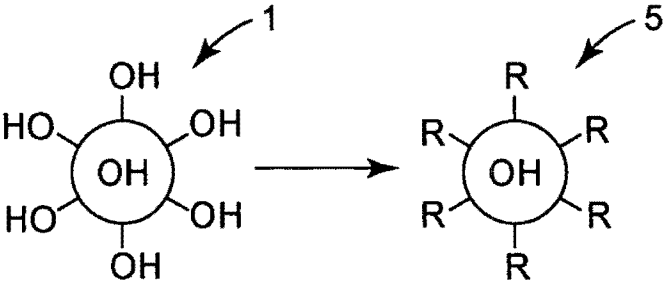
經處理之多孔顆粒及其製造及使用方法

TREATED POROUS PARTICLES AND METHODS OF MAKING AND USING THE SAME

(57)摘要

本發明揭示一種具有外表面及內孔表面之經處理之多孔顆粒，其中該經處理之多孔顆粒之外表面的至少一部分帶有疏水性基團，且內孔表面具有親水性。該等經處理之多孔顆粒可適用作例如乾燥劑或氣味控制劑。亦揭示吸收性物件，例如紙尿布及衛生棉，以及包括該等經處理之多孔顆粒之吸收性物件的吸收性組件。

A treated porous particle having an external surface and interior pore surfaces, with at least a portion of the external surface of the treated porous particle bearing a hydrophobic group, and with hydrophilic interior pore surfaces. The treated porous particles may be useful, for example, as desiccants or odor-control agents. Absorbent articles, for example, diapers and sanitary napkins, and absorbent components of absorbent articles that include the treated porous particles are also disclosed.



1 . . . 多孔顆粒
5 . . . 經處理之多孔
顆粒

圖 1

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99140486

A61L 15/42 (2006.01)

※ 申請日： 99.11.23

※IPC 分類：~~C09K~~

15/46 (2006.01)

B01J 2/30 (2006.01)

20/10 (2006.01)

C01B 31/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

經處理之多孔顆粒及其製造及使用方法

TREATED POROUS PARTICLES AND METHODS OF MAKING AND
USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種具有外表面及內孔表面之經處理之多孔顆粒，其中該經處理之多孔顆粒之外表面的至少一部分帶有疏水性基團，且內孔表面具有親水性。該等經處理之多孔顆粒可適用作例如乾燥劑或氣味控制劑。亦揭示吸收性物件，例如紙尿布及衛生棉，以及包括該等經處理之多孔顆粒之吸收性物件的吸收性組件。

三、英文發明摘要：

A treated porous particle having an external surface and interior pore surfaces, with at least a portion of the external surface of the treated porous particle bearing a hydrophobic group, and with hydrophilic interior pore surfaces. The treated porous particles may be useful, for example, as desiccants or odor-control agents. Absorbent articles, for example, diapers and sanitary napkins, and absorbent components of absorbent articles that include the treated porous particles are also disclosed.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|---|----------|
| 1 | 多孔顆粒 |
| 5 | 經處理之多孔顆粒 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【先前技術】

某些多孔顆粒在化學技術中具有多種用途。舉例而言，疏水性氧化物材料廣泛用於不同的氣相及液相分離製程。一個尤其廣泛使用之實例為矽膠，據知其適用於許多應用，包括生物活性化合物及藥物製劑之層析、吸附及純化，以及多組分系統之穩定。然而，天然二氧化矽之表面特性並非總是適於所要應用。可例如藉由將親水性矽烷醇基團轉化為疏水性基團來達成表面改質，此舉一般降低經改質之二氧化矽對水的親和力。一般而言，對矽膠之已知疏水性處理經設計以使外表面與內孔表面均具有疏水性。

在其他技術中，使用多種技術來降低某些環境中之相對濕度。在個人護理行業中，在穿用拋棄式吸收性穿著用品(disposable absorbent garment)期間因過多濕氣所造成之不適及皮疹成為已知問題。拋棄式吸收性穿著用品(例如失禁用內衣(incontinence undergarment)、紙尿布及女性衛生產品)通常包括液體可滲透性體側內襯(liquid permeable bodyside liner)、液體不可滲透性外罩(liquid impermeable outer cover)，及安置於該體側內襯與外罩之間的吸收性組件。為避免滲漏，吸收性穿著用品必須快速吸收液體以避免液體過多彙集於體側內襯面向身體之表面上。由穿著用品吸收並截留之任何液體皆促使使用者皮膚附近之相對濕度增加。使用者排汗亦促使相對濕度增加。接觸使用者皮膚之環境中的高相對濕度可能造成皮膚不適或皮疹(例如

紙尿布皮疹)。

已知由水蒸氣可滲透之可呼吸材料(breathable material)製造吸收性穿著用品之外罩(亦即底層(backsheet))，以使得穿著用品外部之新鮮空氣可置換使用者皮膚附近之環境中的高濕度空氣且允許液體蒸發至外部環境中。然而，提供蒸發冷卻之高度多孔膜作為底層可能不足以防止物件發生滲漏。亦已知向拋棄式吸收性穿著用品之組件中併入濕度降低劑(例如乾燥劑及/或保濕劑)以降低鄰近使用者皮膚之環境的相對濕度。

儘管在拋棄式吸收性穿著用品方面已取得進展，但持續需要相容且可靠地降低使用者皮膚附近之相對濕度。

【發明內容】

本發明係關於在外表面上具有疏水性基團且內部具有親水性之經處理之多孔顆粒，及其製造方法。該等經處理之多孔顆粒可適用作例如用於控制吸收性物件環境內之濕度的乾燥劑。吸收性物件(例如衛生墊(sanitary pad)及紙尿布)通常在核心區域中含有超吸收性聚合物(SAP)及/或木漿以吸收並截留流體。在SAP或木漿存在下本文所揭示之經處理顆粒顯示降低與鄰近吸收性物件使用者之皮膚之環境類似的環境中之濕度。

在一個態樣中，本發明提供一種包含外表面及內孔表面之經處理之多孔顆粒，其中該經處理之多孔顆粒之外表面的至少實質性部分包含疏水性基團，且其中該等內孔表面實質上未經處理。在一些實施例中，疏水性基團包含烷基

或芳基中之至少一者，其中烷基及芳基各視情況經氟取代。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒為經處理之乾燥性顆粒。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒為經處理之矽膠顆粒、經處理之沸石顆粒、經處理之微晶高嶺土(montmorillonite clay)顆粒、經處理之分子篩或經處理之活性碳顆粒。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒為經處理之矽膠顆粒或經處理之活性碳顆粒。在一些實施例中，疏水性基團包含具有烷基、芳基或其組合之矽氧烷。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒為外表面在達50埃之深度上具有至多5原子%之矽原子的矽膠顆粒，如由x射線光電子光譜法所測定。

本發明亦提供一種包含外表面及內孔表面之經處理之多孔顆粒，其中該經處理之多孔顆粒之外表面的至少一部分包含疏水性基團，該等疏水性基團包含烷基或芳基中之至少一者，其中烷基及芳基經氟取代，且其中該等內孔表面至少部分具有親水性。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒為經處理之乾燥性顆粒。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒為經處理之矽膠顆粒、經處理之微晶高嶺土顆粒、經處理之沸石顆粒、經處理之分子篩或經處理之活性碳顆粒。在一些實施例中，疏水性基團包含具有烷基、芳基或其組合之矽氧烷。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒為外表面在達50埃之深度上具有至多5原子%之矽原子的矽膠顆粒，如由x射線光電子光譜法所測定。

本發明亦提供包含經處理之多孔顆粒的複數個顆粒。在

一些實施例中，該複數個顆粒進一步包含未經處理之乾燥性顆粒(例如矽膠、微晶高嶺土、分子篩、沸石或活性炭)。在一些實施例中，該複數個顆粒實質上不含外表面與內孔表面均經疏水性基團處理之顆粒。在一些實施例中，該複數個顆粒進一步包含吸收性顆粒或纖維，其包含超吸收性聚合物、親水性非編織物或木漿中之至少一者。

在本發明之經處理顆粒或複數個顆粒之一些實施例中，當將經處理之多孔顆粒撒佈於水表面上形成單一層時，至少75%之顆粒漂浮於水表面上，且在30°C及50%相對濕度下24小時後經處理之多孔顆粒吸收其重量之至少20%的水蒸氣。在一些此類實施例中，將1公克經處理之多孔顆粒撒佈於20 mL小瓶中之10毫升(mL)水上。在一些實施例中，在30°C及80%相對濕度下顆粒對水蒸氣之吸收為不包含疏水性基團之對照複數個顆粒對水蒸氣之吸收的至少60%。在一些實施例中，當複數個顆粒之至少一部分暴露於水性液體時，該複數個顆粒使相對濕度降低之程度大於不包含疏水性基團之對照複數個顆粒。

在另一態樣中，本發明提供一種吸收性組件，其包含吸收性材料與本文所揭示之複數個經處理之多孔顆粒組合。在一些實施例中，吸收性材料為木漿、超吸收性聚合物或丙烯酸系發泡體中之至少一者。

在另一態樣中，本發明提供一種包含如上述任何態樣或實施例中所述之吸收性組件的吸收性物件或包含如上述任何態樣或實施例中所述之複數個顆粒的吸收性物件。在一

些實施例中，吸收性物件為腋下墊、乳墊、汗墊(dress shield)、足墊、繃帶(wound dressing)、床墊或內襯、紙尿布或衛生棉。在一些實施例中，吸收性物件包含液體可滲透性表層(topsheet)、液體不可滲透性底層，及安置於該表層與該底層之間的上述吸收性組件及/或複數個顆粒。

在另一態樣中，本發明提供本文所揭示之經處理之多孔顆粒(或本文所揭示之複數個顆粒)作為乾燥劑的用途。在一些實施例中，乾燥劑係暴露於水性液體。在一些實施例中，乾燥劑用於吸收性物件中。

在另一態樣中，本發明提供一種乾燥方法，該方法包含將本文所揭示之經處理之多孔顆粒(或本文所揭示之複數個顆粒)置於潮濕環境中，其中該經處理之多孔顆粒吸收該潮濕環境中之水。在一些實施例中，水為水蒸氣。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒與水性液體接觸。在一些實施例中，潮濕環境係在吸收性物件中(例如在穿用者身體上)。

在另一態樣中，本發明提供本文所揭示之經處理之多孔顆粒(或本文所揭示之複數個顆粒)作為氣味控制劑的用途。在一些實施例中，氣味控制劑係暴露於水性液體。在一些實施例中，氣味控制劑用於吸收性物件中。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒為經處理之活性碳顆粒。

在另一態樣中，本發明提供一種控制臭氣之方法，該方法包含將本文所揭示之經處理之多孔顆粒(或本文所揭示之複數個顆粒)置於具有一定量之臭味劑(odiferous agent)

的環境中，其中該經處理之多孔顆粒降低該環境中臭味劑之量。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒與水性液體接觸。在一些實施例中，環境係在吸收性物件中(例如在穿用者身體上)。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒為經處理之活性碳顆粒。

在另一態樣中，本發明提供一種製造根據前述任一實施例之經處理之多孔顆粒的方法，該方法包含用疏水劑處理多孔顆粒之外表面，同時使多孔顆粒之內孔表面保持實質上未經處理。在一些實施例中，僅多孔顆粒之外表面經疏水劑處理。

根據本發明及/或適用於實施本發明之經處理之多孔顆粒的外表面至少部分具有疏水性。通常，經處理之多孔顆粒吸收液態水(及其他水性液體)之速率或程度比對照未經處理之多孔顆粒低得多。因此，外表面上之疏水性基團有助於排斥水性液體。實質上具有親水性之內孔表面吸收水蒸氣。

儘管已知將乾燥劑(例如矽膠)併入吸收性物件之組件中以降低鄰近穿用者皮膚之環境的相對濕度，但當此等乾燥劑暴露於水性液體時，其功效減小或不相容，且其趨向於對吸收性物件之穿用者造成滑溜或黏糊感。已知將乾燥劑囊封於由可允許濕蒸氣穿透且隔絕水性液體之材料(例如在熱誘導相分離下製得之微孔薄膜或顆粒填充膜)製成之袋中。將該等袋置於吸收性物件中可能需要特殊加工技術且可能因此不合需要。本文所揭示之經處理之多孔顆粒通

常排斥水性液體且在本發明中顯示比未經處理之乾燥性顆粒更相容且可靠地降低穿用者皮膚附近之相對濕度。可在不使用袋或其他繁瑣之物理分離技術的情況下將該等經處理之多孔顆粒添加至吸收性物件中。

類似地，當氣味控制劑(例如活性碳及矽膠)暴露於水性液體時，其可具有減小或不相容之功效。本文所揭示之經處理之多孔顆粒通常排斥水性液體且在本發明中顯示比未經處理之乾燥性顆粒更可靠地減少濕臭氣。亦可在不使用袋或其他繁瑣之物理分離技術的情況下將該等經處理之多孔顆粒添加至吸收性物件中。

定義

在本申請案中：

諸如「一」及「該」之術語不欲僅指代單數實體，而包括可用於說明之特定實例的一般類別。術語「一」及「該」可與術語「至少一」互換使用。

兩個或兩個以上條目之清單之後的片語「.....中之至少一者」係指清單中之任一條目及清單中兩個或兩個以上條目之任何組合。

「親水性」描述可由與表面接觸之水性液體(亦即包含水之液體)濕潤的表面。可濕性可由表面上液體之接觸角來量度。通常，當表面上水之接觸角小於 90° 時，該表面具有親水性。

「疏水性基團」描述使表面不可由與該等表面接觸之水性液體(亦即包含水之液體)濕潤的官能基。通常，當表面

上水之接觸角大於90°時，該表面具有疏水性。

「外表面之至少一部分」及「外表面之至少實質性部分」可包括疏水性基團於顆粒外表面上之均勻或非均勻分佈。在一些實施例中，疏水性基團均勻分佈於顆粒外表面上。在一些實施例中，顆粒之整個外表面由疏水性基團覆蓋。

「乾燥劑」係指可吸收周圍氛圍中之濕氣的材料。如本文所用之乾燥劑可藉由物理吸收將水或水蒸氣吸收於多孔結構中。

術語「吸收性組件」係指一般用作吸收性物件之主要吸收性組件的組件，諸如吸收性物件之吸收性核心。其亦包括如下吸收性組件：諸如發揮芯吸(wicking)或儲存功能之本文所述之次要表層。然而，術語吸收性組件不包括一般僅用作吸收性物件之表層或底層的組件。

「拋棄式」一般應理解為意謂某物在耗盡其執行預期功能之能力之前具有有限使用期。關於穿著用品，「拋棄式」穿著用品通常不應理解為可經受洗滌。

水性意謂包括水。術語「水性流體」涵蓋生物流體。

「烷基」及字首「烷-」包括直鏈與分支鏈基團且包括環狀基團。除非另外說明，否則本文中之烷基具有至多20個碳原子。環狀基團可為單環或多環，且在一些實施例中，具有3至10個環碳原子。「伸烷基」為「烷基」之二價形式。

術語「氟烷基」包括所有C-H鍵經C-F鍵置換之直鏈、

分支鏈及/或環狀烷基；以及存在替代氟原子之氫或氟原子的基團，其限制條件為每兩個碳原子存在至多一個氫或氟原子。在氟烷基之一些實施例中，當存在至少一個氫或氟時，氟烷基包括至少一個三氟甲基。術語「全氟烷基」包括所有C-H鍵經C-F鍵置換之直鏈、分支鏈及/或環狀烷基。

「芳基伸烷基」係指芳基連接至「伸烷基」部分。

如本文所用之術語「芳基」包括例如具有1、2或3個環且在環中視情況含有至少一個雜原子(例如O、S或N)之碳環芳族環或環系統。芳基之實例包括苯基、萘基、聯苯基、蒽基以及呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、異喹啉基、吲哚基、異吲哚基、三唑基、吡咯基、四唑基、咪唑基、吡唑基、噁唑基及噻唑基。

「伸芳基」為上文所定義之「芳基」的二價形式。

「烷基伸芳基」係指烷基連接至「伸芳基」部分。

「電漿處理」係指在存在多孔顆粒之氛圍中使用高頻電場或磁場來產生特定氣體之自由基的製程。該等自由基對多孔顆粒之表面進行改質。術語「電漿處理」可涵蓋「電漿沈積」，其中由電漿形成之薄膜沈積於表面之至少一部分上且一般經共價鍵連接至該表面。

除非另外說明，否則所有數值範圍皆包括其端點及介於該等端點之間的非整數值。

【實施方式】

鑒於本發明之各個實施例之以下詳細描述以及隨附圖

式，可更全面地理解本發明。

顆粒

根據本發明之一些實施例處理多孔顆粒1及經處理之多孔顆粒5的示意性說明展示於圖1中。在所說明之實施例中，多孔顆粒1具有親水性外表面及親水性內孔表面。在此實施例中，親水性外表面及內孔表面因多個羥基(-OH)而具有親水性，該等羥基說明性地展示於代表多孔顆粒1之圓圈的外表面上及內部。當使用本發明之方法以疏水劑處理多孔顆粒1時，形成經處理之多孔顆粒5。在所說明之實施例中，經處理之多孔顆粒5具有疏水性外表面，其係由外表面上之多個疏水性基團(R)表示。然而，經處理之多孔顆粒5在其內孔表面上保持親水性，其又由代表經處理之多孔顆粒5之圓圈內部所示之羥基表示。

在本發明之經處理之多孔顆粒5的任何實施例中，經處理之多孔顆粒之外表面的至少一部分包含疏水性基團R。例示性R基團包括具有至多20、18、15、12、10或8個碳原子(例如在1至20個、1至15個、1至10個、1至5個或1至3個碳原子之範圍內)之烷基及氟烷基。R基團之其他實例包括芳基、芳基伸烷基或烷基伸芳基，其各自可經一或多個氟基取代。在一些實施例中，R基團包括甲基、三氟甲基、二氟甲基或氟甲基中之至少一者。在一些實施例中，疏水性基團R包含具有烷基、芳基、芳基伸烷基(例如苄基)、烷基伸芳基或其組合之矽氧烷。在一些此類實施例中，經處理之多孔顆粒5為經處理之矽膠顆粒。矽氧烷上之烷基

具有至多 20、18、15、12、10 或 8 個碳原子(例如在 1 至 20 個、1 至 15 個、1 至 10 個、1 至 5 個或 1 至 3 個碳原子之範圍內)且可視情況經一或多個氟基取代。

通常，外表面積之主要部分(例如大於 50% 或至少 51%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90% 或 95%) 由疏水性基團覆蓋。在一些實施例中，外表面之實質性部分(例如至少 90%、95%、96%、97%、98% 或 99% 至 100%) 包含疏水性基團。此項技術中已知用於分析顆粒之外表面覆蓋的技術(例如紅外光譜法、拉曼光譜法(raman spectroscopy)及核磁共振光譜法)；參見例如 L. A. Belyakova 等人，*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 154 (1999), 第 285-294 頁。亦可藉由電子光譜化學分析(ESCA)來分析顆粒之外表面。ESCA 可用於報導表面上各種元素之原子百分比。結果取決於例如表面上之特定疏水性基團及將其應用於表面之方法。在一些實施例中，包含疏水性基團之外表面之實質性部分係指如由 ESCA 所測定在表面上不存在構成多孔顆粒之元素。在一些實施例(例如經處理之多孔顆粒 5 為經處理之矽膠顆粒之實施例)中，外表面在達 50 埃之深度上不含矽原子，如由 x 射線光電子光譜法所測定。亦可藉由飛行時間二次離子質譜法(time-of-flight secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS)來分析顆粒之外表面。TOF-SIMS 可用於偵測通常深度在 5 埃至 20 埃範圍內之表面上的化學組成。結果取決於例如表面上之特定疏水性基團及將

其應用於表面之方法。利用SIMS，通常藉由取相關質量之計數與參考離子之計數的比率或相關質量之計數與總光譜積分計數的比率，可能實現相對定量。

通常，當本文所揭示之經處理之多孔顆粒5漂浮於水表面上時，該經處理之多孔顆粒之外表面的實質性部分包含疏水性基團。當液體之表面張力足夠高以平衡氣/液界面處顆粒之重力時，該顆粒稱為漂浮於表面上。當將本發明之經處理之多孔顆粒5撒佈於水表面上時，經處理之多孔顆粒5之可濕性可能與顆粒下沉所耗時間相關聯。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒5長時間保持在水表面上。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒5在水表面上保持至少8小時、6小時、4小時、2小時或30分鐘。漂浮顆粒法為此項技術中已知用於評估顆粒之表面可濕性的技術(參見例如M. Lazghab等人，*Powder Technology*, 157 (2005), 第83頁)。可藉由將經處理之多孔顆粒5撒佈於水表面上以形成單一層來評估本發明之複數個經處理之多孔顆粒5之外表面的疏水性。通常，至少75%(在一些實施例中，80%、85%、90%或至少95%)之顆粒漂浮於水表面上。在一些實施例中，可藉由將1公克經處理之多孔顆粒置於20 mL小瓶中之10毫升(mL)水之表面上且觀測該等顆粒是否漂浮於表面上來進行評估。當震盪含有經處理顆粒及水之小瓶時，顆粒通常聚結。隨著時間流逝，該等顆粒通常分裂開且再漂浮於水中。當在水中震盪未經處理之親水性顆粒時，通常不會觀測到該種團塊形成。實際上，未經處理之親水性

顆粒通常在水中下沉。

並非所有疏水性處理皆提供漂浮於水表面上之顆粒。舉例而言，一些疏水性處理(例如，當藉由電漿處理用氟置換表面羥基時)可在與液態水接觸時發生水解。現已觀測到，經 NF_3 電漿處理之顆粒並不漂浮於水表面上，而是下沉入水中。本發明提供穩固的且在置於水表面上時不會發生水解之疏水性處理。

亦可例如使用此項技術中已知之技術，對個別顆粒或大塊顆粒進行接觸角量測來評估本發明之經處理之多孔顆粒5的疏水性性質。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒5上水滴之接觸角為至少 120° 、 110° 、 100° 或 95° (例如在 90° 至 100° 、 95° 至 110° 、 100° 至 115° 、 110° 至 130° 或 115° 至 125° 之範圍內)。

在本發明之經處理之多孔顆粒5的任何實施例中，經處理之多孔顆粒5之內孔表面至少部分具有親水性。在一些實施例中，當經處理之多孔顆粒5之內孔表面具有親水性官能基時，該等內孔表面稱為具有親水性。視顆粒性質而定，親水性官能基通常包括羥基、矽烷醇基或其他金屬氧化物基團。在一些實施例中，當多孔顆粒1具有包括羥基或矽烷醇基之內孔表面時，經處理之多孔顆粒5所具有之羥基或矽烷醇基為處理前多孔顆粒1中存在之羥基或矽烷醇基的至少50%、60%、70%、75%、80%、85%或90%。此項技術中已知用於評估多孔顆粒之內孔表面的方法。舉例而言，通常使用吸收技術(例如使用甲醇、乙醇、水、

苯或氮氣)。因為多孔顆粒中較大百分比之表面積在內孔表面中，所以當內孔表面之可濕性改變時，通常導致吸收發生較大變化。如使用常用吸收技術所量測，例如當經處理之多孔顆粒5所具有之羥基或矽烷醇基為處理前多孔顆粒1中存在之羥基或矽烷醇基的至少90%、95%、96%、97%或98%時，內孔表面可稱為「實質上未經處理」。亦可取多孔顆粒之橫截面且使用如上所述之ESCA或TOF-SIMS分析其內部化學組成。在一些實施例中，使用此等技術在經處理之多孔顆粒之內部觀測到極少乃至無疏水性基團。在此等實施例中，內孔表面稱為「實質上未經處理」。在一些實施例中，如由TOF-SIMS所證實，本文所揭示之經處理之多孔顆粒的內孔表面具有極少乃至無視情況經氟取代之烷基或芳基。在TOF-SIMS之情況下，通常藉由取疏水性基團質量之計數與親水性基團之計數的比率，可能實現疏水性官能基與親水性官能基的相對定量。可將外表面計數之比率與內表面計數之比率相比較。

在一些實施例中，在30℃及50%相對濕度下24小時後本文所揭示之經處理之多孔顆粒5吸收其重量之至少20%(在一些實施例中，至少22%、25%、28%、30%或32%)的水蒸氣。一般而言，在不存在液態水之潮濕腔室中進行此吸收，且使用分析天平來量測顆粒重量。可由本文所揭示之多孔顆粒1或經處理之多孔顆粒5吸收之水蒸氣的量取決於顆粒類型。舉例而言，矽膠顆粒通常據報導在水中吸收該等顆粒重量之約40%。在一些實施例中，在30℃及80%相

對濕度下經處理之多孔顆粒對水蒸氣之吸收為不包含疏水性基團之對照複數個顆粒對濕蒸氣之吸收的至少50%、55%、60%、65%、70%、75%或80%。在一些實施例中，當在30°C及80%相對濕度下經處理之多孔顆粒對水蒸氣之吸收為不包含疏水性基團之對照複數個顆粒對濕蒸氣之吸收的至少60%、65%、70%、75%或80%時，該等經處理之多孔顆粒之內表面稱為「實質上未經處理」。不包含疏水性基團之對照複數個顆粒係指除了未進行疏水性處理以外與複數個經處理之顆粒相同的複數個顆粒。舉例而言，對照複數個顆粒具有與複數個經處理之顆粒相同的尺寸及孔徑分佈且具有與經處理之多孔顆粒在該等顆粒經處理之前相同的化學組成。

本發明之經處理之多孔顆粒包括經處理之矽膠顆粒、經處理之微晶高嶺土顆粒、經處理之分子篩及經處理之活性碳。經處理之多孔顆粒之平均粒徑可在0.075毫米(mm)至10 mm(例如0.1 mm至10 mm、0.5 mm至5 mm或0.5 mm至1 mm)之範圍內。當經處理之多孔顆粒用作乾燥劑時，中值孔徑可改變，只要孔隙足夠大以允許水分子進入即可。在一些實施例中，內孔之中值孔徑在1奈米(nm)至10 nm(例如2 nm至3 nm、2 nm至7 nm、4 nm至7 nm、8 nm至10 nm或4 nm至10 nm)之範圍內。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒具有雙峰式多孔結構，其中該等孔隙具有選自任何所列範圍之兩個不同中值尺寸。處理前之多孔顆粒1可獲自多個商業來源(例如AGM Container Controls, Inc.,

Tucson, AZ ; International Silica Gel Co., LTD, Shandong, China ; 及 SIGMA-ALDRICH, St. Louis, MO)。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒可包含顏色變化指示劑(例如氯化鈷)以在吸收濕氣時顯示顏色變化。

儘管已知矽膠顆粒之疏水性處理，但一般而言，此疏水性處理經設計以使外表面與內孔表面均具有疏水性。可自用以處理外表面與內孔表面使其均具有疏水性之方法獲得的經部分處理之顆粒，若外表面未經足量疏水性基團覆蓋或若疏水性基團在與水接觸時水解，則可能不會漂浮於水中。又，若使外表面及內表面之大部分具有疏水性，則該等經部分處理之顆粒在水中可能不會吸收例如該等顆粒重量之至少20%。通常，用於矽膠顆粒之疏水性處理的先前已知溶劑及蒸氣技術並不容易使得反應在內孔表面未經處理之點處停止。又，射頻四氟化碳電漿作為唯一處理劑來處理矽膠之內孔表面及外表面；參見例如K. Furukawa等人，Journal of Materials Science Letters, 19 (2000)，第1545-1547頁。

相比之下，根據本發明及/或根據本發明製備之經處理之多孔顆粒包含親水性內孔表面，其使經處理之顆粒適用作例如乾燥劑。外表面與內孔表面均具有疏水性之疏水性矽膠將不適用作乾燥劑。在一些實施例中，複數個經處理之多孔顆粒包含少於25%(在一些實施例中，少於20%、15%、10%、5%、4%、3%、2%或1%)的外表面與內孔表面均經疏水性基團處理之顆粒。此複數個經處理之多孔顆粒

可稱為實質上不含外表面與內孔表面均經疏水性基團處理之顆粒。

製造顆粒之方法

製造根據上述任何實施例之經處理之多孔顆粒5的方法包含用疏水劑處理多孔顆粒1之外表面，同時使多孔顆粒之內孔表面保持實質上未經處理。「實質上未經處理」具有上文所述之相同含義。在一些實施例中，僅多孔顆粒1之外表面經疏水劑處理。

美國專利第6,878,419號(David等人)中提供多孔材料之電漿處理方法。又，美國專利第6,015,597號(David)及第6,197,120號(David)中提供用於顆粒電漿處理之方法及裝置，該等專利之揭示內容以引用的方式併入本文中。在一些實施例中，製造經處理之多孔顆粒的方法包含藉由電漿沈積在多孔顆粒之外表面之至少一部分上形成包含矽、氫及碳之層。可藉由電離包含選自由烷基矽烷、烷氧基矽烷、伸烷基聚矽烷、烷基聚矽烷、烯基矽烷、芳基矽烷及其組合組成之群之有機矽化合物的氣體來形成此層。例示性烷基矽烷包括四甲基矽烷、甲基矽烷、二甲基矽烷、二乙基矽烷、二乙基甲基矽烷、丙基矽烷、三甲基矽烷及乙基矽烷。例示性烷氧基矽烷及矽氧烷包括正矽酸四乙酯(TEOS)及四甲基環四矽氧烷(TMCTS)。例示性伸烷基聚矽烷包括二矽烷基甲烷、雙(甲基矽烷基)甲烷、1,2-二矽烷基乙烷、1,2-雙(甲基矽烷基)乙烷、2,2-二矽烷基丙烷、二甲基二矽烷基乙烷、二甲基二矽烷基丙烷、四甲基二矽烷

基乙烷及四甲基二矽烷基丙烷。例示性烯基矽烷包括乙烯基甲基矽烷及二乙烯基二甲基矽烷。例示性芳基矽烷包括苯基矽烷、苯基二甲基矽烷及苯基三甲基矽烷。例示性烷基聚矽烷包括1,1,2,2-四甲基二矽烷、六甲基二矽烷、1,1,2,2,3,3-六甲基三矽烷及1,1,2,3,3-五甲基三矽烷。有機矽化合物可具有諸如胺基、羥基及/或鹵基(例如氟、溴、氯)之取代基，但其通常未經取代。在一些實施例中，有機矽化合物具有至少一個C-H鍵，其可為 sp^3 、 sp^2 或 sp C-H鍵。通常，有機矽具有複數個C-H鍵，例如至少2個、至少3個、至少5個、至少9個及/或甚至至少12個C-H鍵，或12個以上C-H鍵。通常適用之有機矽化合物在形成電漿之電漿處理條件下具有足夠蒸氣壓。

在製造經處理之多孔顆粒之方法的一些實施例中，該方法進一步包含用氟化化合物處理包含矽、氫及碳之層的至少一部分(例如藉由電漿處理或沈積)。氟化化合物通常為至少一些氫原子經氟原子置換之烴。氟化化合物可為直鏈、分支鏈或環狀，且可為完全飽和或部分不飽和。氟化化合物通常含有至多5個碳原子(例如至多4個、3個或2個)。對於電漿沈積，氟化化合物通常含有至少2個或3個碳原子。在一些實施例中，氟化化合物經全氟化(亦即，所有C-H鍵經C-F鍵置換)。在一些實施例中，氟化化合物係選自由全氟丙烷、四氟化碳、三氟甲烷、二氟甲烷、五氟乙烷、全氟丙烯、全氟丁烷及全氟丁烯及其組合組成之群。

在一些實施例中，電漿處理以兩個步驟進行。舉例而言，當製造經處理之多孔顆粒的方法包含藉由電漿沈積在多孔顆粒之外表面之至少一部分上形成包含矽、氫及碳之層且藉由電漿沈積用氟化化合物處理該包含矽、氫及碳之層的至少一部分時，第一電漿處理通常包括在真空下用氣體(例如，如上所述之有機矽化合物)處理多孔顆粒1且點燃電漿。在不欲受理論約束下，咸信當氣體為例如四甲基矽烷(TMS)時，經處理之多孔顆粒之外表面經包含甲基之層覆蓋，該層提供疏水性外表面。第二電漿處理(當使用時)通常包括在真空下用第二氣體(例如，如上所述之氟化化合物)處理經處理之多孔顆粒5且點燃電漿。在不欲受理論約束下，咸信第二步驟將用氟置換多孔顆粒表面上之一些氫(例如C-H鍵)以在表面上產生CF、CF₂或CF₃基團。若使用沈積氟化學品電漿(例如，利用具有至少2個或3個碳原子之氟化學品)，則咸信在表面上形成包含氟碳物質之層。兩個處理步驟各自可進行例如總共至少5分鐘、10分鐘、20分鐘、30分鐘、45分鐘或60分鐘或60分鐘以上。通常，在至多約1000毫托(mTorr)、750毫托、500毫托、250毫托、100毫托或75毫托(133 Pa、100 Pa、67 Pa、33 Pa、13 Pa或10 Pa)之壓力下進行電漿處理。

電漿處理一般需要混合多孔顆粒1以使暴露於電漿之外表面積的量達到最大。當在實驗室規模上進行電漿處理時，可手動進行混合。舉例而言，在上文所述之兩步製程中，各步驟可中斷多次(例如2、3或4次)以攪拌多孔顆粒。

隨後再引入氣體且再點燃電漿。在較大規模處理中，可例如使用在製程期間可連續旋轉之混合漿進行混合。

使用電漿製造本發明之經處理之多孔顆粒的方法通常亦包括：提供具有電容耦合系統之反應腔室，該系統包含至少一個接地電極及至少一個由射頻源供電之電極；在該腔室中產生包含反應性物質之電漿，使得在至少一個電極周圍形成離子鞘；且使複數個多孔顆粒定位於離子鞘中。在一些實施例中，該方法進一步包含以某種方式攪動複數個多孔顆粒以使其外表面暴露於電漿中之反應性物質。

在上文所述之電漿處理中，電漿(例如矽烷電漿或氟電漿)可包括其他氣體組分，例如氮氣或氬氣，只要該等氣體組分不會阻止外表面變成疏水性即可。因此，在使用氣體之實施例中，術語「氣體」係指單一化合物或者兩種或兩種以上化合物之混合物。

電漿處理可使經處理之多孔顆粒具有獨特結構，因為其通常僅處理顆粒之外表面。通常，對於本文所揭示之經處理之多孔顆粒，孔徑在至多數十奈米之範圍內，而電漿中反應性物質之平均自由路徑(亦即，一個物質在與另一物質碰撞之前所行進之平均距離)不小於20微米。又，電漿沈積方法可在表面上形成疏水性物質之層。上述任何實施例中所述之方法可提供包含外表面及內孔表面之經處理之矽膠顆粒，其中該外表面在達50埃之深度上具有至多5(例如4、3、2.5、2或1)原子%之矽原子，如由x射線光電子光譜法所測定。在一些此類實施例中，外表面不含矽原子。

在一些實施例中，藉由電漿處理而製備之經處理之多孔顆粒在其外表面之外部50埃上具有至少10、20、30或40原子%之氟，如由x射線光電子光譜法所測定。在一些實施例中，藉由電漿處理而製備之經處理之多孔顆粒在其外表面之外部50埃上具有少於20、15、10或5原子%之氧，如由x射線光電子光譜法所測定。在任何此等實施例中，內孔表面通常至少部分具有親水性。

在一些實施例中，根據經處理之多孔顆粒之上述任何實施例製造經處理之多孔顆粒5的方法包含使多孔顆粒1暴露於水蒸氣、甲醇蒸氣或乙醇蒸氣中之至少一者且隨後使該多孔顆粒暴露於包含反應性有機矽烷化合物之第二蒸氣。此方法在下文中稱作「第二方法」。用反應性有機矽烷化合物處理二氧化矽表面獲知於例如半導體及印刷工業中。在半導體工業中，用二氯二甲基矽烷蒸氣處理矽晶圓。在印表機碳粉匣(printer toner cartridge)中，在內孔表面與外表面上均經二氯二甲基矽烷處理之矽膠顆粒用作潤滑劑。在無孔二氧化矽顆粒評估中已顯示，二氯二甲基矽烷與二氧化矽表面之間的反應因存在表面水而得到增強。在本文所揭示之方法的一些實施例中，已出人意料地發現，蒸氣相反應性有機矽烷化合物與多孔顆粒1之間的反應優先在多孔顆粒之外表面上併入疏水性基團，而不影響顆粒之內孔表面的乾燥能力。

在製造經處理之多孔顆粒5之第二方法的第一步驟中，使多孔顆粒1暴露於水蒸氣、乙醇蒸氣或甲醇蒸氣中之至

少一者。此暴露可在環境壓力下(例如，在例如50%至95%相對濕度下之潮濕腔室中)或在減壓下(例如，使用圖3A及圖3B中所示之裝置300)以及環境溫度或高溫下(例如，在25°C至40°C或25°C至35°C之範圍內)進行。在不欲受理論約束下，咸信在一些實施例中，水蒸氣、甲醇蒸氣或乙醇蒸氣之至少一部分在多孔顆粒之複數個孔隙之至少一部分內冷凝，藉此至少部分堵塞內孔表面。

在製造經處理之多孔顆粒5之第二方法的第二步驟中，使多孔顆粒1暴露於包含反應性有機矽烷化合物之第二蒸氣。此暴露通常在減壓下(例如，在0.5托至150托(67 Pa至 2×10^4 Pa)之範圍內)進行且可在環境溫度或高溫下(例如，在25°C至40°C或25°C至35°C之範圍內)進行。在一些實施例中，當包含反應性有機矽烷化合物之蒸氣與顆粒接觸時，其處於至少400 Pa、650 Pa、1000 Pa、1300 Pa或至少10000 Pa之壓力下。已出人意料地發現，當包含反應性有機矽烷化合物之蒸氣處於至少1000 Pa(例如約1300 Pa)之壓力下時，顆粒作為乾燥劑(例如當暴露於水性液體時)之效能得到改良。在不欲受理論約束下，咸信至少1000 Pa之壓力使反應有機矽烷化合物至顆粒孔隙中之擴散降至最低，以使得處理保持在外表面上進行。當反應性有機矽烷化合物之蒸氣壓高於10托(1300 Pa)時，宜使用10托(1300 Pa)之製程壓力；在此壓力下顆粒孔隙內部之水蒸氣、乙醇蒸氣或甲醇蒸氣通常不會汲出。

在上文所述之第一步驟或第二步驟中，方法可進一步包

含以某種方式攪動複數個多孔顆粒以使其外表面暴露於水蒸氣或第二蒸氣中之至少一者。

可例如使用圖3A及圖3B中所示之裝置300進行第一步驟及第二步驟。如圖3A中所示，可使用兩個液體固持器套組360(一個用於反應性有機矽烷化合物且一個用於水)將蒸氣傳遞至連接至真空泵350之真空腔室340。該真空腔室通常為能夠抽真空至至多 10^{-6} 托(10^{-4} Pa)之背景壓力的中空圓筒。各液體固持器套組可含有一端密封之真空相容玻璃管362、364及用以控制蒸氣源開通/關閉之連接閥366。若例如在如上所述之潮濕腔室中暴露於水蒸氣，則無需使用兩個液體固持器套組之一(其包括管362)。真空腔室340內部為顆粒攪動器320，其具有蒸氣入口端330。可例如使用質量流量控制器或針閥使包含反應性有機矽烷化合物之第二蒸氣計量入腔室340中。可使用習知技術監測所消耗之反應性有機矽烷的質量。

代表性顆粒攪動器320更詳細地展示於圖3B中。顆粒攪動器320為具有矩形開口328之中空圓筒。攪動器320配備有與其軸線成一直線之軸326，四個矩形葉片322螺接至該軸326，該等葉片形成攪動器320中之顆粒的攪動機構或槳輪。葉片322各含有兩個孔44以促進由葉片322及攪動器圓筒320形成之四個象限中各自所含之顆粒體積之間的連通。下文實例中描述此裝置300之使用模式。

圖4A至圖4D示意性地說明製造本文所揭示之經處理之多孔顆粒之第二方法的不同實施例，其中暴露於水蒸氣持

續不同時長。顆粒 420 可在暴露於水蒸氣之前使用習知乾燥技術乾燥。圖 4A 至圖 4D 中所說明之實施例中的顆粒 401 由於暴露於水蒸氣持續不同時長而具有不同量之吸收表面水及不同量之表面羥基。圖 4D 說明對水蒸氣之最長暴露時間，且圖 4A 說明最短暴露時間，而圖 4B 及圖 4C 說明中間暴露時間。圖 4A 至圖 4D 中所說明之實施例中的顆粒 440 為暴露於反應性有機矽烷化合物之結果，該反應性有機矽烷化合物在顆粒 401 中存在表面水及/或表面矽烷醇之區域中反應。圖 4A 至圖 4D 中所說明之經處理之多孔顆粒 405 已經乾燥以移除剩餘的吸收表面水。視暴露於水蒸氣而產生顆粒 401 之長度而定，經處理之多孔顆粒 405 可具有不同覆蓋程度。暴露於水蒸氣之時間較短可能導致非均勻處理，而較長暴露時間可能使得疏水性基團之覆蓋更均勻且顆粒及乾燥劑(例如當暴露於液態水時)之效能更佳、更相容。在一些實施例中，使多孔顆粒暴露於水蒸氣持續至少 15 分鐘、20 分鐘、25 分鐘或 30 分鐘至約 1 小時、2 小時或 3 小時。暴露於反應性有機矽烷化合物之時間亦可影響表面上疏水性基團之量。

在一些實施例中，製造本發明之經處理之多孔顆粒的方法包括在蒸氣到達多孔顆粒之前使蒸氣相中之有機矽烷預先反應或預先聚合。此方法在下文中稱作「第三方法」。藉由使蒸氣相中之有機矽烷預先聚合形成二聚物、三聚物及更高級寡聚物，所得二聚物、三聚物及更高級寡聚物將達到足以使預先聚合之有機矽烷無法穿透至多孔顆粒之孔

隙中的分子尺寸。此方法例如對於具有較寬粒徑分佈之多孔顆粒可能有利。然而，由於DDMS之二聚物、三聚物及更高級寡聚物在環境條件下具有較低蒸氣壓且將趨於在真空腔室之內表面上冷凝，因此可能有必要顯著延長處理時間或以其他方式優化處理條件(例如溫度、壓力、有機矽烷及水、甲醇或乙醇蒸氣壓及其類似條件)。

在處理多孔顆粒5之外表面之第三方法的一些實施例中，宜採用將有機矽烷蒸氣傳遞至真空腔室及欲經表面處理之顆粒表面的替代方法。用於實施第三方法之一個例示性裝置301的示意圖示意性地展示於圖3C中。如圖3C中所示，可使用兩個液體固持器套組360(一個用於反應性有機矽烷化合物且一個用於水、甲醇或乙醇)將蒸氣傳遞至真空腔室340。真空腔室340連接至真空泵350，該真空泵350能夠將真空腔室340抽真空至約 10^{-6} 托(10^{-4} Pa)或小於 10^{-6} 托(10^{-4} Pa)之背景壓力。真空腔室340內部為顆粒攪動器320(其一般可如圖3B中所示)，該顆粒攪動器320具有組合之第一蒸氣流與第二蒸氣流的單一入口端382。

如圖3C中所示，一個液體固持器套組可含有一端密封之真空相容管364及用以開通或關閉包含反應性有機矽烷化合物之第一蒸氣源的連接閥366。第二蒸氣源可由以下方式形成：使來自源376之惰性氣體(例如氮氣)通過流率計量構件(例如質量流量控制器374及/或針閥372)且通入浸於含有液態水、甲醇或乙醇之氣體起泡器368中的氣體分散管370中，藉此形成與水、甲醇或乙醇蒸氣平衡之惰性氣體

的氣泡378。

將含有水、甲醇或乙醇蒸氣之惰性氣體通入環形混合噴嘴380中，在此處該惰性氣體與有機矽烷化合物在穿過出口管382通入顆粒攪動器320中之前混合，該出口管382連接至顆粒攪動器320之入口管330(參見圖3B)。連接閥366可用於開通或關閉第一蒸氣源及第二蒸氣源。可使用習知質量平衡技術來監測所消耗之反應性有機矽烷的質量。

在處理多孔顆粒之第三方法中，製程參數與第二方法中所用之彼等製程參數類似；然而，第三方法欲將有機矽烷與水、甲醇或乙醇蒸氣預先混合之混合物傳遞至真空腔室。藉由使流動速率已知之氮氣通過水/甲醇起泡器368以在環形混合噴嘴380處產生預定量之水蒸氣、甲醇蒸氣、或乙醇蒸氣或甲醇蒸氣中之至少一者，有可能使有機矽烷單體快速聚合形成較高分子量之寡聚物。藉由控制環形混合噴嘴380處水、甲醇或乙醇蒸氣之量，在反應產物沈積於多孔顆粒上之前可形成所要二聚物、三聚物或更高級寡聚物。

在製造本文所揭示之經處理之多孔顆粒之第二方法或第三方法的一些實施例中，該方法進一步包含在使多孔顆粒暴露於水蒸氣、甲醇蒸氣或乙醇蒸氣中之至少一者及有機矽烷蒸氣之前使該等多孔顆粒暴露於包含與反應性有機矽烷不反應之揮發性化合物的第三蒸氣，其中該揮發性化合物之至少一部分冷凝在多孔顆粒之複數個孔隙的至少一部分內，藉此至少部分堵塞內孔表面。

在一些此類實施例中，揮發性化合物係選自由分子氮、二氧化碳、甲烷、乙烷及其組合組成之群。在某些此類例示性實施例中，該方法進一步包含在使多孔顆粒暴露於包含反應性有機矽烷化合物之第二蒸氣之後自孔隙中實質上移除冷凝之揮發性化合物，視情況其中自孔隙中實質上移除冷凝之揮發性有機化合物係藉由加熱顆粒、使顆粒暴露於真空或其組合來實現。

在一些實施例中，包括上文所述之第二方法或第三方法的上述任何實施例，反應性有機矽烷化合物在25°C下之蒸氣壓為133 Pa至26,600 Pa。在一些實施例中，處理多孔顆粒之外表面係在1,330 Pa至26,600 Pa之總蒸氣壓下進行。

在一些實施例中，包括上文所述之第二方法或第三方法的上述任何實施例，複數個孔隙展現至多4 nm之中值孔徑，且使多孔顆粒暴露於包含反應性有機矽烷化合物之蒸氣係在1,330 Pa至19,950 Pa之總蒸氣壓下發生。在其他實施例中，複數個孔隙展現大於4 nm之中值孔徑，且使多孔顆粒暴露於包含反應性有機矽烷化合物之蒸氣係在6,650 Pa至26,600 Pa之總蒸氣壓下發生。舉例而言，當使用第二方法來處理具有較寬孔徑分佈之多孔顆粒時，後一壓力範圍係適用。

在一些實施例中，包括上文所述之第二方法或第三方法的上述任何實施例，該方法進一步包含在使多孔顆粒暴露於包含反應性有機矽烷化合物之第二蒸氣之後自孔隙中實質上移除冷凝之水蒸氣、甲醇蒸氣或乙醇蒸氣，視情況，

其中自孔隙中實質上移除冷凝之水蒸氣、甲醇蒸氣或乙醇蒸氣係藉由加熱顆粒、使顆粒暴露於真空或其組合來實現。

在一些實施例中，包括上文所述之第二方法或第三方法的上述任何實施例，該方法進一步包含使經處理之多孔顆粒暴露於乙酸。所得經處理之多孔顆粒隨後可能在顆粒孔隙內具有乙酸，此舉可能適用，例如當顆粒用作氣味控制劑時。

在一些實施例中，包括上文所述之第二方法或第三方法的上述任何實施例，反應性有機矽烷化合物係由式 R_xSiY_{4-x} 表示，其中各Y獨立地為可水解基團，其可選自由鹵素(亦即，-F、-Cl、-Br或-I)、烷氧基(例如具有1至6個、1至4個或1至2個碳原子)、芳氧基(例如苯氧基)或醯氧基(例如具有1至6個、1至4個或1至2個碳原子)組成之群，各R獨立地為烷基、烯基、芳基、芳基伸烷基或烷基伸芳基，其各自可視情況經取代(例如經氫基或鹵素取代)，且x為1、2或3。在一些實施例中，x為1或2。在一些實施例中，Y為鹵素或烷氧基。Y通常為氯。在一些實施例中，各R為烷基(例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、第三戊基、正己基、正庚基、正辛基、異辛基、2,2,4-三甲基戊基、正壬基、正癸基、正十二烷基、正十八烷基、環戊基、環己基、環庚基或甲基環己基)。在一些實施例中，各R獨立地為甲基、乙基或苯基。在一些實施例中，各R為甲基。例

示性烯基包括乙烯基、烯丙基及5-己烯-1-基。例示性芳基包括苯基、萆基、蒽基及菲基。例示性烷基伸芳基包括鄰、間、對甲苯基、二甲苯基及乙基苯基，且例示性芳基伸烷基包括苄基及 α -苄基乙基及 β -苄基乙基。例示性氟烷基包括3,3,3-三氟正丙基、2,2,2,2',2',2'-六氟異丙基、8-七氟異丙基。許多由式 R_xSiY_{4-x} 表示之反應性有機矽烷化合物可購得(例如購自Huls America, Inc.、Cincinnati, OH及Sigma-Aldrich)；其他由式 R_xSiY_{4-x} 表示之有機矽烷化合物可根據已知方法製備。在一些實施例中，反應性有機矽烷化合物係選自由二氟二甲基矽烷、二氟二乙基矽烷、三氟甲基矽烷、氟三甲基矽烷及其組合組成之群。

在不欲受理論約束下，咸信式 R_xSiY_{4-x} 所表示之反應性有機矽烷化合物將首先經預先吸附之表面水水解形成矽烷醇。矽烷醇可與表面-SiOH基團及/或反應性有機矽烷化合物之其他分子進行縮合反應以產生短聚矽氧烷單元。具有末端-SiOH基團之聚矽氧烷亦可經縮合反應與表面矽烷醇基團反應。所得矽氧烷及聚矽氧烷上之來自式 R_xSiY_{4-x} 所表示之有機矽烷化合物的R基團使得經處理之多孔顆粒之表面具有疏水性。

吸收性物件

本發明之經處理之多孔顆粒可適用作例如併入吸收性物件中之乾燥劑。吸收性物件通常具有吸收性組件及為吸收性物件如何穿用或使用所特有之其他結構組件。例示性吸收性物件(衛生棉500)展示於圖5中，但亦涵蓋其他吸收性

物件(例如腋下墊、乳墊、汗墊、足墊、繃帶、紙尿布、床墊或內襯、或失禁用內衣)。在一些實施例中，吸收性物件為拋棄式的。

本發明之吸收性組件包含吸收性材料及本文所述之複數個經處理之多孔顆粒。吸收性材料通常為可吸收並固持液體(例如水性液體)之天然有機聚合物、合成有機聚合物或經改質之天然有機聚合物。在一些實施例中，聚合物經交聯。術語「交聯」係指有效使得通常可溶於水之材料變得實質上不溶於水但遇水膨脹的任何方式。該等方式之實例包括物理扭結、結晶域、共價鍵、離子錯合及締合、親水性締合(諸如氫鍵結)，及疏水性締合或凡得瓦爾力(Van der Waals force)。該等吸收性材料通常經設計以快速吸收液體並固持其，通常使之不會釋放。如本文所用之術語吸收性材料不欲包括乾燥性顆粒。在一些實施例中，每平方公分之吸收性材料通常能夠固持至少約0.05公克之液體，此可藉由將吸收性材料浸於蒸餾水中，自水中移除樣品且使該樣品滴流30秒來量測。在一些實施例中，吸收性材料在水中可吸收該材料重量之至少約100%(例如至少150%、200%、250%、300%、350%或400%)，如由下文實例部分中所提供之測試方法所測定。

吸收性組件可具有許多形狀(例如矩形、I型或T型)中之任何形狀。吸收性組件之尺寸及吸收能力應與預期穿用者之體型及由吸收性物件之預期用途所賦予之液體負載量相容。吸收性材料可分區且其組成經選擇以使液體自引入汗

物之原始位置遠離並移動至較遠端之儲存位置。此種設計使得吸收性物件中空間之使用更加有效。在一些實施例中，吸收性材料與複數個經處理之多孔顆粒直接接觸。舉例而言，經處理之多孔顆粒可與SAP或木漿混合以負載於吸收性物件中。在其他實施例中，經處理之多孔顆粒可固定於網上以置於吸收性物件中。

在本發明之吸收性組件及/或本發明之包括吸收性材料之複數個顆粒的一些實施例中，吸收性材料為纖維素材料、SAP或其混合物。在本發明之吸收性組件之一些實施例中，吸收性材料為丙烯酸系發泡體吸收劑(例如美國專利第5,817,704號(Shiveley等人)及其中引用之參考文獻中所述之發泡體，其係例如藉由高內相乳液聚合而製備)。在一些實施例中，吸收性組件包含親水性纖維(例如木漿短纖、合成熔噴纖維或其組合)與SAP顆粒之基質。SAP顆粒可與親水性纖維實質上均質混合或可非均勻混合。同樣地，吸收性材料及本發明之經處理之多孔顆粒可實質上均質混合或非均勻混合。親水性纖維及超吸收性顆粒可選擇性地安置於吸收性組件之所要區中以更佳地容納且吸收身體泌出物。在吸收性組件之厚度上，SAP顆粒之濃度亦可改變。在一些實施例中，吸收性組件包含纖維網與SAP之層壓物或使超吸收性材料維持於限定區域中之其他適合構件。

在本發明之吸收性組件及/或本發明之包括吸收性材料之複數個顆粒的一些實施例中，經處理之多孔顆粒與吸收

性材料之重量比在 0.5:1 至 1:1.5 之範圍內。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒與吸收性材料之量大致相等(例如在 0.9:1 至 1:1.1 之範圍內)。然而，對於一些應用而言，吸收性組件之組分比可在此範圍外。

在一些實施例(例如本文所揭示之吸收性組件或複數個顆粒之實施例)中，吸收性材料為木漿。在一些此類實施例中，吸收性組件或複數個顆粒實質上不含 SAP。在此等實施例中，本發明之經處理之多孔顆粒所提供之濕度降低的有益作用通常由於針對不含乾燥劑之對照物所觀測之較高相對濕度而更為顯著。因為木漿與 SAP 相比吸收較少液體且吸收液體之速度較慢，故濕度之基線水準增加。

在本文所揭示之複數個顆粒之一些實施例中，吸收性顆粒或纖維包含 SAP。包含本文所揭示之經處理之多孔顆粒及 SAP 的複數個顆粒可適用於例如含有其他吸收性材料(例如木漿)之吸收性物件或吸收性組件中。SAP 與經處理之多孔顆粒之比率可在例如 99:1 至 1:99、95:5 至 5:95、90:10 至 10:90、85:15 至 15:85、80:20 至 20:80、75:25 至 25:75 或 70:30 至 30:70 之範圍內。

SAP 材料之實例包括聚(丙烯酸)及聚(甲基丙烯酸)之鹼金屬鹽及銨鹽、聚(丙烯醯胺)、聚(乙烯醚)、順丁烯二酸酐與乙烯醚及 α -烯烴之共聚物、聚(乙烯吡咯啉酮)、聚(乙烯嗎啉酮)、聚(乙醇醇)，及其混合物及共聚物。適用於吸收性組件中之其他聚合物包括天然聚合物及經改質之天然聚合物，諸如經水解之丙烯腈接枝澱粉、丙烯酸接枝澱

粉、甲基纖維素、羧甲基纖維素、羥丙基纖維素，及天然膠（例如海藻酸鹽、三仙膠(xanthum gum)及刺槐豆膠(locust bean gum)）。天然吸收性聚合物與全部或部分合成之吸收性聚合物的混合物亦可能適用。SAP材料為熟習此項技術者所熟知且可廣泛購得（例如以商標名「DRYTECH 2035」購自Dow Chemical, Midland, Mich.，或以商標名「FAVOR SXM 880」購自Stockhausen Corporation of Greensboro, N.C.）。

吸收性材料（例如SAP）可具有多種幾何形式中之任何形式。在一些實施例中，吸收性材料呈離散顆粒之形式。然而，吸收性材料亦可呈纖維、薄片、棒狀、球狀或針狀中之至少一者之形式。作為一般規則，以吸收體36之總重量計，高吸收性材料以約5重量%至約90重量%之量存在於該吸收體中。

在一些實施例中，本發明之吸收性物件包含液體可滲透性表層、液體不可滲透性底層，及介於該表層與該底層之間的上述任何實施例中所揭示之吸收性組件或複數個經處理之多孔顆粒。該等吸收性物件通常包括衛生棉、紙尿布及其他失禁用物件。本發明之吸收性物件之一個例示性實施例的分解示意圖展示於圖5中。

參考圖5，在吸收性物件500之厚度方向上，表層520為抵靠使用者皮膚之層且因此為與來自使用者之液體或其它泌出物接觸之第一層。表層520進一步用於隔離使用者皮膚與吸收性組件560中所固持之液體且通常具順應性、柔

軟感且無刺激性。

可使用多種材料來形成本發明之吸收性物件中之表層，包括開孔塑膠薄膜、編織品、非編織網、多孔發泡體及網狀發泡體。在一些實施例中，表層為非編織材料。例示性非編織材料包括形成纖維之聚合物長絲(例如聚烯烴、聚酯或聚醯胺長絲)的紡黏網或熔噴網，及天然聚合物(例如人造絲(rayon)或棉纖維)及/或合成聚合物(例如聚丙烯或聚酯纖維)的黏梳棉網(bonded carded web)。非編織網可經界面活性劑(例如以約0.05重量%至0.5重量%之量)表面處理，或以其他方式加工以賦予所要程度之可濕性及親水性。若使用界面活性劑，則其可為遷移至表面之內部添加劑或可由任何習知方式(例如噴霧、印刷、浸漬或刷塗)塗覆至網上。

底層540有時稱作外罩且為距離使用者最遠之層。底層540通常由液體實質上不可滲透之熱塑性薄膜(例如聚乙烯薄膜)形成。底層540發揮功能以防止吸收性組件560中所含之身體泌出物濕潤或污染接觸紙尿布之穿用者衣物、被褥或其他材料。在一些實施例中，底層為初始厚度約0.5密耳(mil)(0.012毫米)至約5.0密耳(0.12毫米)之聚乙烯薄膜。聚合物薄膜可經壓印及/或經毛面處理以提供審美上更合意之外觀。在一些實施例中，底層540包含已經建構或處理以賦予所要程度之液體不可滲透性的編織或非編織纖維網。在其他實施例中，底層540包含由編織品或非編織品及熱塑性薄膜形成之層壓物。在一些實施例中，底層

540 包含液體實質上不可滲透之蒸氣或氣體可滲透性微孔「可呼吸」材料。底層 540 亦可發揮機械扣件之配合元件的功能，例如，當底層包含非編織品時。

在一些實施例中，本發明之吸收性物件亦包含如圖 5 中所示之擷取層 580。該擷取層經提供以快速接受引入之汙物且吸收、固持、引導或以其他方式管理液體以使其不會滲漏至物件外部。擷取層亦可稱作例如湧浪層 (surge layer)、吸入層、轉移層或輸送層。擷取層一般能夠以約 5 mL/s 至 20 mL/s 之汙物體積流動速率處理約 60 毫升 (mL) 至 100 毫升之引入汙物，例如對於嬰兒。

擷取層 580 通常插入表層 520 與另一層 (例如吸收性組件 560) 之間。擷取層 580 一般處於對著使用者皮膚之表面處的表層 520 下方。為增強液體轉移，可能需要使擷取層 580 之上表面及/或下表面分別附著至表層及吸收性組件 560。適合之習知附著技術包括以下至少一者：黏著接合 (例如使用水基、溶劑基或熱活化黏著劑)、熱接合、超音波接合、針編 (needling) 或針孔定位 (pin aperturing)。舉例而言，若擷取層 580 黏著接合至表層 520，則附加黏著劑之量應足以提供所要程度之接合，而不會過度限制液體自表層 520 流入擷取層 580 中。可使用多種編織網與非編織網及發泡體來建構擷取層 580。舉例而言，擷取層 580 可為由聚烯烴長絲之熔噴網或紡黏網構成的非編織品層。該等非編織品層可包括具有纖維定長 (staple length) 或其他長度之複合纖維、雙組分纖維及均聚物纖維以及該等纖維與其他類型

纖維之混合物。擷取層580亦可為由天然及/或合成纖維構成之黏梳棉網或空氣沈降網(airlaid web)。黏梳棉網可例如為粉末黏梳棉網、紅外黏梳棉網或通氣黏梳棉網。湧浪材料(surge material)之其他實例可見於美國專利第5,490,846號(Ellis等人)及美國專利第5,364,382號(Latimer)中。擷取層580可由實質上疏水性之材料構成，且該疏水性材料可視情況經界面活性劑處理或以其他方式加工以賦予所要程度之可濕性及親水性。在一些實施例中，擷取層580可具有一般均勻之厚度及橫截面積。

在本發明之吸收性物件之一些實施例中，包括圖5中所說明之實施例，採用實質上親水性之棉紙片590來幫助維持吸收性組件560之空氣沈降纖維結構的完整性。可使用一或多個棉紙片590，或一個棉紙片590可包裹在吸收性組件之兩側周圍。棉紙片590通常安置在吸收性組件560周圍於其至少兩個主要相對表面上方且由吸收性纖維素材料(例如起皺填塞料或高濕強度棉紙)構成。在一些實施例中，棉紙片590可經組態以提供芯吸層，其有助於將液體快速分配於吸收性組件560中之整個吸收性材料上。在此等實施例中，棉紙片590可視作分配層，其使流體自初始沈積點移動至所要儲存位置(例如吸收性組件560)。

吸收性物件中可存在其他類型層及/或其他分配層。此等分配層可例如由編織品及非編織網(例如，使用上文針對表層520及擷取層580所述之材料)製成。

在本發明之吸收性物件之一些實施例中，複數個經處理

之多孔顆粒505定位於表層與吸收性材料(例如在吸收性組件中)之間。在一些此類實施例中，包括圖5所說明之實施例，複數個經處理之多孔顆粒505與吸收性材料(例如在吸收性組件560中)直接接觸。在其他此類實施例中，複數個經處理之顆粒505可安置於例如擷取層580上方或介於擷取層580與棉紙層590之間。在一些實施例中，複數個經處理之顆粒505可安置於例如吸收性組件560下方，在此處其仍有效降低使用者皮膚附近之相對濕度。在一些實施例中，吸收性物件具有細長形狀、縱向中線、橫向中線，及縱向中線與橫向中線之交點處的中心區域，其中複數個顆粒並非安置於中心區域中，而是安置於縱向中線或橫向中線中之至少一者的任一側上。在一些實施例中，吸收性物件具有細長形狀、縱向中線、橫向中線，及縱向中線與橫向中線之交點處的中心區域，其中複數個顆粒分散於中心區域內。分散可意謂例如顆粒之間存在空間。

在本發明之吸收性物件、吸收性組件及/或包含吸收性材料之複數個顆粒的一些實施例中，當複數個顆粒之至少一部分暴露於水性液體時，該複數個顆粒與不包含疏水性基團之對照複數個顆粒相比使相對濕度降低之程度較大(例如，效果至少好5%、10%、15%、20%、25%、30%、40%或50%)。不包含疏水性基團之對照複數個顆粒係指除了未進行疏水性處理以外與複數個經處理之顆粒相同的複數個顆粒。舉例而言，對照複數個顆粒具有與複數個經處理之顆粒相同的尺寸及孔徑分佈且具有與經處理之多孔顆

粒在該等顆粒經處理之前相同的化學組成。可例如根據下文實例中所述且如圖2A及圖2B中所示之用於量測相對濕度的測試方法來量測鄰近使用者皮膚之吸收性物件中的相對濕度。

儘管未經處理之乾燥性顆粒可適用於降低鄰近使用者皮膚之吸收性物件中的相對濕度，但未經處理之乾燥性顆粒通常將引入之液體汙物吸收至吸收性物件中。乾燥劑之外表面及內孔表面進而變得不可用於吸收吸收性物件附近之濕蒸氣。相比之下，本文所揭示之經處理之多孔顆粒具有一般排斥水性液體之外表面。該等經處理之多孔顆粒不會吸收如未經處理之顆粒一般多的液體且因此具有更大內表面積來吸收濕蒸氣。

在本發明之吸收性物件之一些實施例中，複數個經處理之顆粒使引入之水性液體流轉向吸收性物件之表層。以此方式，複數個經處理之顆粒發揮分配材料(上文所述)之功能，其使流體自初始沈積點移動至所要儲存位置。經處理之顆粒使液流轉向之程度可取決於例如外表面上疏水性之程度，該疏水性通常與接觸角相關聯。因此，經處理之多孔顆粒上之疏水性處理可針對既定吸收性物件來選擇以使所要量之液流轉向。在一些實施例中，複數個經處理之多孔顆粒上相對於水之接觸角在 90° 至 100° 、 95° 至 110° 、或 100° 至 115° 之範圍內。

對於既定吸收性物件，可使用本發明之經處理之多孔顆粒與未經處理之多孔顆粒的混合物使所要量之液流轉向。

該等混合物可利用例如經處理之多孔顆粒所提供的液流轉向及增強之濕度降低以及未經處理之多孔顆粒對液體的吸收。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒與未經處理之多孔顆粒的重量比在0.5:1至1:1.5之範圍內。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒與未經處理之多孔顆粒之量大致相等(例如在0.9:1至1:1.1之範圍內)。然而，對於一些應用而言，在此範圍外之比率可能適用。在一些實施例中，經處理之多孔顆粒與未經處理之多孔顆粒均為矽膠顆粒。

在一些實施例中，當經處理之多孔顆粒分散於吸收性組件之區域內或與吸收性材料混合時，經處理之多孔顆粒可用於將液流引導至吸收性材料中。經處理之多孔顆粒之間通常需要存在足夠空間以使液體在經處理之顆粒周圍流動且流入吸收性材料中。間隔取決於例如顆粒尺寸。

乾燥性顆粒在儲存期間可吸收濕氣。本發明之經處理之多孔顆粒可儲存於濕氣不可滲透之袋中以供儲存及運送。已發現經處理之多孔顆粒在吸收性物件之標準包裝中(例如，包裹於阻擋薄膜中或具有聚矽氧內襯及三重摺疊組態)對濕氣吸收穩定。

由以下非限制性實例進一步說明本發明之實施例，但此等實例中敘述之特定材料及其量以及其他條件及詳情不應理解為過度限制本發明。

實例

測試方法

漂浮測試

將去離子水(約 10 mL)添加至 20 mL 玻璃小瓶中，且使用匙狀刮勺(spoon spatula)將足以形成經處理顆粒之單一層的一定量顆粒小心撒佈於水之表面上。對於顆粒實例 1 至 18、說明性實例 1 至 8 及比較實例 1，經處理顆粒之量為約 1 公克。視覺上檢測經處理之顆粒，且對漂浮之經處理顆粒的百分比進行估計。當至少約 75% 之經處理顆粒漂浮於水之表面上時，認為經處理之顆粒通過漂浮測試。

當對具有直徑為 0.5 mm 至 1.0 mm 之粒徑的未經處理之矽膠(A型矽膠，獲自 AGM Container Controls, Inc., Tucson, AZ，件號：920014)進行此測試時，顆粒下沉至小瓶底部，通常伴有劈啪聲。

經處理之顆粒的表面分析

使用以下程序對顆粒進行電子光譜化學分析(ESCA)。使用以商標名「AXIS ULTRA」獲自 Kratos Analytical, Chestnut Ridge, New York 且使用單色 Al x 射線源激發光電子之 X 射線光電子光譜儀對樣品表面進行三重分析。在關於樣品表面成 90° 之掠出角(take-off angle)下偵測發射之光電子。獲得光譜，且根據光譜藉由對主要峰面積進行積分且應用適當敏感度因子來測定表面組成。ESCA 為定量的且視所研究之材料及該材料內發射之原子核心級電子的電子動能而定表現 5 Å 與 50 Å 之間的取樣深度。

水蒸氣吸收

量測經處理之顆粒、未經處理之顆粒、木漿(Pulp)及超吸收性聚合物(SAP)的水蒸氣吸收。將 2 公克樣品稱量加入

小瓶中，隨後置於玻璃罐中以使其暴露於30℃及50%相對濕度。將小瓶自罐中移出，封蓋且稱重。在下表所示之時刻量測重量變化且記錄。

液態水吸收

將多孔玻璃料過濾器裝配至具有側臂之錐形燒瓶上。該側臂連接至室內真空。用水濕潤玻璃料且施加真空以使其乾燥。將顆粒(2公克)置於玻璃料上，且沿著燒結玻璃(frit glass)之壁注入10 mL去離子水。使水與顆粒保持接觸3分鐘。3分鐘後，經側臂抽真空，且對排入燒瓶中之水稱重。隨後計算水吸收值。對各類型之顆粒重複該程序三次。

顆粒實例1至4

將市售之平行板電容耦合反應性離子蝕刻器(以2480型購自PlasmaTherm, St. Petersburg, Florida)用於顆粒之電漿處理。當樣品處於最接近電極之離子鞘中時進行電漿處理。此反應器包括接地腔室電極及供電電極。腔室形狀為圓柱形，內徑為762 mm(30吋)且高度為150 mm(6吋)。將直徑為686 mm(27吋)之圓形電極安裝於腔室內部且連接至匹配網路及在13.56 MHz頻率下操作之3 kW RF電源供應器。用由機械泵支持之魯氏鼓風機(Roots blower)將腔室抽真空。除非另外說明，否則腔室中之基礎壓力為0.67 Pa(5毫托)。經質量流量控制器或針閥將製程氣體計量入腔室中。藉由將樣品置於電漿反應器之供電電極上的玻璃皮氏培養皿(glass petri dish)中來進行所有電漿處理。

以兩個獨立步驟進行矽膠之電漿處理。在第一步驟中，在四甲基矽烷(TMS)電漿中處理顆粒以在顆粒之外表面上沈積連接有甲基之有機矽層。第二步驟用於使用全氟丙烷電漿在表面上產生 CF_3 、 CF_2 及 CF 基團。

將矽膠顆粒(A型矽膠，據報導平均孔隙直徑在約2 nm至3 nm之範圍內，獲自AGM Container Controls, Inc.，件號：920014)置於玻璃皮氏培養皿中達到約0.125-0.25吋之深度且置於PlasmaTherm反應系統之供電電極上。將腔室抽真空至10毫托(1.3 Pa)之壓力，且以150標準立方公分/分鐘(sccm)之流動速率引入四甲基矽烷且在1000瓦之功率下產生電漿。在室溫下進行操作，且製程壓力為50毫托(6.7 Pa)。在第一步驟期間開通電漿之持續時間為10分鐘，此後關閉氣體，使腔室通氣，且在皮氏培養皿中手動摻合顆粒。再次將腔室抽真空至低於10毫托(1.3 Pa)。隨後以150 sccm之流動速率再引入四甲基矽烷蒸氣，且點燃電漿且在1000瓦之功率下再維持10分鐘之時段。此後，再次使腔室通氣，手動摻合乾燥性顆粒，抽真空腔室，再引入四甲基矽烷蒸氣，且使電漿維持最後10分鐘之時段。用四甲基矽烷蒸氣進行電漿處理之總時段為30分鐘。用四甲基矽烷蒸氣進行第三次電漿處理結束後，以150 sccm之流動速率將全氟丙烷(C_3F_8)氣體引入腔室中，且再點燃電漿且在1000瓦下維持10分鐘。製程壓力為50毫托(6.7 Pa)。此後，關閉氣體且使腔室與大氣通氣。在10分鐘 C_3F_8 電漿處理步驟當中用手在皮氏培養皿中攪拌顆粒下，再重複 C_3F_8 電漿處

理兩次。因此， C_3F_8 電漿處理之總時間亦為30分鐘。

除了使用下表1所示之總電漿處理時間以外，根據實例1之方法各製備實例2至4。對於實例2至4中之每一者，同樣再點燃電漿三次，但改變維持電漿之時段以得到表中所示之總處理時間。將實例1至4各自儲存於玻璃罐中以避免在測試前吸收濕氣。實例1至4各自通過上文測試方法部分所述之漂浮測試，其中漂浮顆粒之百分比提供於下表1中。

表 1

實例	TMS時間(分鐘)	C_3F_8 時間(分鐘)	漂浮顆粒百分比
1	30	30	98-99%
2	15	15	98-99%
3	15	6	98-99%
4	45	無	98-99%

根據上文所述之測試方法使用ESCA評估實例1至4。結果展示於下表2中。

表 2

	原子百分比(%)				
	未經處理	實例1	實例2	實例3	實例4
C	7.8	45.7	47.0	63.7	64.3
O	61.7	3.6	10.4	15.0	10.0
Si	30.7				
F		49.3	37.0	13.0	
Ba	0.1				
N		0.5	0.6	0.5	

使用上文所述之測試方法評估實例1至3、未經處理之矽膠、SAP(以商標名「AQUA KEEP SA60S」獲自Sumitomo Seika, Osaka, Japan)及自以商標名「BODYFIT」獲自Unicharm Corp.之衛生棉中移出之木漿的水蒸氣吸收。結果展示於下表3中。

表 3

	重量增加(公克)					
時間 (小時)	未經 處理	實例1	實例2	實例3	SAP	Pulp
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.13	0.23	0.11	0.16	0.15	0.05	0.05
2.22	0.31	0.23	0.27	0.27	0.07	0.06
3.30	0.41	0.31	0.36	0.34	0.10	0.07
4.50	0.47	0.40	0.43	0.42	0.12	0.08
5.67	0.51	0.46	0.44	0.44	0.14	0.08
6.80	0.54	0.48	0.45	0.47	0.16	0.08
20.60	0.59	0.51	0.44	0.50	0.21	0.19
24.00	0.59	0.50	0.44	0.50	0.22	0.19

^a對於SAP及Pulp所量測之時間為0、1.03、2.07、3.13、4.17、5.33、6.42、22.6及23.63小時。

顆粒實例5及6

對於實例5與實例6，使用允許在電漿處理製程期間混合之以下電漿處理方法來處理矽膠顆粒(獲自AGM Container Controls, Inc.，件號：920014)。腔室係由不鏽鋼建構且含

有以6轉/分鐘之速度連續旋轉的水平混合漿。經漩渦分離器及顆粒過濾器使腔室連接至由乾式機械泵(Edwards, DP40型)支持之魯氏鼓風機(Leybold, WSU 150型)。矩形電極(8.5吋(21.6 cm)×15吋(38.1 cm))定位於矽膠顆粒床上方且連接至40 kHz產生器(Advanced Energy, PE5000型)以產生電漿。將約1立方呎(5 kg)顆粒負載於腔室中且將腔室抽真空至低於200毫托(26.7 Pa)之基礎壓力。除了在電漿處理步驟期間連續進行顆粒混合以外,如實例1中依序使用四甲基矽烷及全氟丙烷電漿以兩個步驟進行電漿處理。首先,以300 sccm之流動速率將四甲基矽烷蒸氣引入腔室中,且點燃電漿且在500瓦之功率下維持4小時。此後,終止四甲基矽烷蒸氣流且以300 sccm引入全氟丙烷流。在全氟丙烷氣體下,再次點燃電漿且在500瓦之功率下再維持兩小時。對於四甲基矽烷與全氟丙烷,電漿處理期間之壓力大約為500毫托至1000毫托(66.7 Pa至133 Pa)。實例5及6各自通過上文測試方法部分所述之漂浮測試,其中漂浮顆粒之視覺估計量為90%。

使用上文所述之測試方法評估實例1至3及實例5、未經處理之矽膠、SAP(以商標名「AQUA KEEP SA60S」獲自Sumitomo Seika)及自以商標名「BODYFIT」獲自Unicharm Corp.之衛生棉中移出之木漿的水吸收。結果展示於下表4中。

表 4

水吸收(公克)						
SAP	Pulp	未經處理	實例1	實例2	實例3	實例5
9.97	9.80	1.10	0.37	0.60	0.70	0.62

顆粒實例7

除了以360 sccm之流動速率將四甲基矽烷蒸氣引入腔室中且點燃電漿且在500瓦之功率下維持60分鐘以外，如實例5及6中所述製備實例7。未引入全氟丙烷氣體。實例7通過上文測試方法部分所述之漂浮測試，其中90%之顆粒漂浮。

說明性實例1及顆粒實例8至10

使用圖3A及圖3B中所示之裝置300處理矽膠顆粒(獲自AGM Container Controls, Inc.，件號：920014)。顆粒攪動器320為頂部具有矩形開口328(4.5 cm×3.5 cm)之200 cc中空圓筒(6 cm長×5.5 cm水平直徑)。攪動器320配備有與其軸線成一直線之軸326。該軸具有矩形橫截面(1 cm×1 cm)，四個矩形葉片322螺接至該軸且形成滾動之顆粒的槳輪。該等葉片各含有兩個孔324以促進由葉片及攪動器圓筒形成之四個象限中各自所含之顆粒體積之間的連通。葉片之尺寸經選擇以與攪動器壁具有4 mm之側面及端面間隙距離。顆粒攪動器在圓筒底部具有氣體入口端330。顆粒攪動器320安置於連接至機械泵350(以商標名「WELCH

1374 Mechanical Vacuum Pump」獲自 Welch Vacuum Technology, Niles, IL)之真空腔室340中。

使用兩個液體固持器套組360將蒸氣自液體源傳遞至真空腔室，一個用於二氯二甲基矽烷(DDMS)且第二個用於去離子(DI)水。各液體固持器套組由一端密封之真空相容玻璃管362、364(獲自 MDC Vacuum Products, Hayward, CA)及用以控制蒸氣源開通/關閉之連接閥366(獲自 Swagelok Company, Solon, OH)構成。

在溫度設定為155°F(68°C)之烘箱中乾燥矽膠顆粒隔夜(亦即，12小時以上)。將100公克經烘乾之矽膠顆粒置於顆粒攪動器中且使用泵350將腔室抽真空至500毫托(66.7 Pa)或500毫托(66.7 Pa)以下。由安裝於腔室上之Convectron壓力計量測壓力。藉由關閉腔室閥使腔室與真空泵斷開。打開連接至DI水源之閥以使水蒸氣進入腔室內部。腔室壓力達到4-5托(533-667 Pa)之後，關閉閥。使顆粒攪動器軸以約2 rpm旋轉。使矽膠顆粒暴露於水蒸氣20分鐘。水蒸氣暴露20分鐘後，在攪動顆粒下，將腔室抽真空至1托(133 Pa)或1托(133 Pa)以下。隨後打開DDMS閥。DDMS在25°C下之蒸氣壓為135托(1.8×10^4 Pa)，因此液體源不需任何外部加熱。在30秒內腔室壓力達到3托(400 Pa)，且關閉DDMS閥。藉由恆定地旋轉攪動器軸使矽膠顆粒以不同時間量暴露於腔室中之DDMS蒸氣。所要處理時間之後，將腔室抽真空且再次暴露於水蒸氣2分鐘以移除任何剩餘DDMS蒸氣。在停止攪動過程後，將腔室再次抽真空且與

環境條件通氣。

對於說明性實例1及顆粒實例8、9及10，對DDMS蒸氣之暴露時間分別為5分鐘、10分鐘、15分鐘及20分鐘。將說明性實例1及顆粒實例8至10各自在烘箱中於155°F(68°C)下乾燥隔夜且儲存於玻璃罐中以避免在評估前吸收濕氣。

使用上文測試方法部分所述之漂浮測試評估說明性實例1及顆粒實例8至10。對於說明性實例1，40%至50%之經處理顆粒漂浮。對於顆粒實例8及9，70-80%之經處理顆粒漂浮，且對於顆粒實例10，90%之經處理顆粒漂浮。

根據上文所述之測試方法使用ESCA評估說明性實例1及顆粒實例8至10。結果展示於下表5中。

表 5

	原子百分比(%)				
	未經處理	說明性 實例1	實例8	實例9	實例10
C	7.8	12.0	23.3	17.0	16.7
O	61.7	54.0	44.3	48.3	49.3
Si	30.7	33.0	31.3	34.3	33.0
F			0.4		
Ba	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Cl		0.3	0.5	0.5	0.6

說明性實例2及3以及顆粒實例11及12

使用說明性實例1及顆粒實例8至10之一般方法製備說明性實例2及3以及實例11及12，具有以下修改。將經烘乾矽

膠(40公克)之單一層置於鋁托盤中，將該鋁托盤置於30℃及80%相對濕度下之潮濕腔室中維持下表6中所示之多種時間，隨後進行5分鐘DDMS蒸氣處理。在攪動及處理顆粒期間未使用水蒸氣。濕度暴露時間及在濕度暴露製程之前及之後的矽膠重量展示於下表6中。

表 6

顆粒實例	說明性 實例2	說明性 實例3	11	12
DDMS處理前的濕度暴露時間(分鐘)	5	10	15	30
濕度暴露前的顆粒重量(公克)	40.7	38.6	41.5	42.0
濕度暴露後的顆粒重量(公克)	43.6	44.0	48.3	53.5
DDMS處理前的濕氣增重(公克)	3.0	5.4	6.9	11.6
DDMS處理前的濕氣增重(%)	7.3	13.9	16.6	27.6

將說明性實例2及3以及顆粒實例11及12各自在烘箱中於155°F(68℃)下乾燥隔夜且儲存於玻璃罐中以避免在評估前吸收濕氣。使用上文所述之測試方法，採用漂浮測試評估說明性實例2及3以及顆粒實例11及12。對於說明性實例2，30-40%之經處理顆粒漂浮。對於說明性實例3，50-60%之經處理顆粒漂浮。對於顆粒實例11，80%之經處理顆粒漂浮，且對於顆粒實例12，90%之經處理顆粒漂浮。

使用上文所述之測試方法評估說明性實例2及3以及顆粒實例11及12以及未經處理之矽膠的水蒸氣吸收，具有以下修改：在30℃及80%相對濕度下進行評估。結果展示於下表7中。

表 7

時間 (小時)	濕氣增重(公克)				
	未經 處理	說明性 實例2	說明性 實例3	實例11	實例12
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.75	0.67	0.65	0.62	0.62
2	0.77	0.70	0.67	0.63	0.63
3	0.78	0.70	0.67	0.63	0.63

使用上文所述之測試方法評估說明性實例2及3以及實例11及12、未經處理之矽膠、SAP(以商標名「AQUA KEEP SA60S」獲自Sumitomo Seika)及自以商標名「BODYFIT」獲自Unicharm Corp.之衛生棉中移出之木漿的水吸收。結果展示於下表8中。

表 8

水吸收(公克)						
SAP	Pulp	未經 處理	說明性 實例2	說明性 實例3	實例11	實例12
9.97	9.80	1.10	0.74	0.66	0.61	0.49

說明性實例4及顆粒實例13至15

使用說明性實例1及顆粒實例8至10之一般方法製備說明性實例4及顆粒實例13至15，具有以下修改。將經烘乾矽膠(50公克)之單一層置於鋁托盤中，隨後暴露於30℃及80%相對濕度，維持下表9中所示之多種時間，隨後進行

15分鐘 DDMS 蒸氣處理。在攪動及處理顆粒期間未使用水蒸氣。濕度暴露時間及在濕度暴露製程之前及之後的二氧化矽重量展示於下表9中。

表 9

實例	說明性 實例4	實例13	實例14	實例15
DDMS處理前的濕度暴露時間(分鐘)	5	10	15	30
濕度暴露前的乾燥劑重量(公克)	49.4	50.2	49.9	49.7
濕度暴露後的乾燥劑重量(公克)	52.2	56.0	57.9	62.6
DDMS處理前的濕氣增重(公克)	2.9	5.7	8.1	12.9
DDMS處理前的濕氣增重(%)	5.8	11.4	16.2	25.9

將說明性實例4及顆粒實例13至15各自在烘箱中於155°F(68°C)下乾燥隔夜且儲存於玻璃罐中以避免在評估前吸收濕氣。

使用上文所述之測試方法，採用漂浮測試評估說明性實例4及顆粒實例13至15。對於說明性實例4，30-40%之經處理顆粒漂浮。對於顆粒實例13及15，95%之經處理顆粒漂浮，且對於顆粒實例14，90%之經處理顆粒漂浮。

使用上文所述之測試方法評估說明性實例4及顆粒實例13至15及未經處理之矽膠的水蒸氣吸收，具有以下修改：在30°C及80%相對濕度下進行評估。結果展示於下表10中。

表 10

時間(小時)	濕氣增重(公克)				
	未經處理	說明性實例4	實例13	實例14	實例15
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.25	0.77	0.71	0.70	0.69	0.65
2	0.77	0.71	0.70	0.69	0.65
3	0.77	0.71	0.70	0.69	0.65

使用上文所述之測試方法評估說明性實例4及顆粒實例13至15、未經處理之矽膠、SAP(以商標名「AQUA KEEP SA60S」獲自Sumitomo Seika)及自以商標名「BODYFIT」獲自Unicharm Corp.之衛生棉中移出之木漿的水吸收。結果展示於下表11中。

表 11

水吸收(公克)						
SAP	Pulp	未經處理	說明性實例4	實例13	實例14	實例15
9.97	9.80	1.10	0.93	0.61	0.64	0.60

顆粒實例16

根據說明性實例1及顆粒實例8至10之方法製備實例16，但具有以下修改。使矽膠顆粒按原樣暴露於90°F及90%相對濕度，維持1小時。重量增加4.9%。將含濕氣顆粒(100公克)負載於顆粒攪動器中且將真空腔室自環境壓力760托(1.0×10^5 Pa)抽真空至10托(1.3×10^3 Pa)。腔室達到10托

(1.3×10^3 Pa)之後，藉由關閉初抽閥(roughing valve)使腔室與真空泵斷開。顆粒滾動過程開始，且打开通向攪動器之DDMS蒸氣閥。5分鐘後，關閉DDMS閥。藉由打開初抽閥將腔室抽真空2分鐘以移除HCl蒸氣及任何未經處理之矽烷蒸氣。最後，用空氣向腔室通氣且移出經處理之樣品。實例16通過上文測試方法部分所述之漂浮測試，其中99%之經處理顆粒漂浮。

說明性實例5

根據說明性實例1及顆粒實例8至10之方法製備說明性實例5，但具有以下修改。將約100公克矽膠按原樣負載於真空腔室內部之顆粒攪動器中。藉由打開緩慢初抽閥將腔室抽真空。一旦腔室壓力達到10托(1.3×10^3 Pa)，即藉由關閉初抽閥斷開腔室。打開攪動器，且使DDMS閥對顆粒開放以進行蒸氣處理。處理5分鐘後，將腔室抽真空2分鐘且與環境條件通氣。移出經處理之顆粒。當根據上文所述之漂浮測試方法評估時，說明性實例5之經處理顆粒皆不會漂浮。

說明性實例6

除了將腔室抽真空至100托(1.3×10^4 Pa)且在100托(1.3×10^4 Pa)下進行DDMS處理5分鐘以外，根據說明性實例5之方法製備說明性實例6。當根據上文所述之漂浮測試方法評估時，說明性實例6中3%之經處理顆粒漂浮。

說明性實例7

根據說明性實例1及顆粒實例8至10之方法製備說明性實

例7，但具有以下修改。將100公克矽膠按原樣負載於顆粒攪動器中且置於真空腔室內。將腔室抽真空至120毫托(16 Pa)。此時，使腔室與真空抽吸系統分離。自液態水源通入水蒸氣。打開顆粒攪動器以使顆粒床滾動。藉由充入水蒸氣使腔室壓力自120毫托(16 Pa)增至2.50托(333 Pa)。藉由暴露於水蒸氣使顆粒在此壓力下滾動10分鐘。10分鐘後，使空氣進入腔室內部以使壓力增至10托(1.3×10^3 Pa)。一旦腔室達到10托(1.3×10^3 Pa)，即關閉通氣閥，且打開DDMS蒸氣閥5分鐘以處理顆粒。5分鐘後，將腔室抽真空2分鐘且與環境條件通氣。當根據上文所述之漂浮測試方法評估時，說明性實例7中50%之經處理顆粒漂浮。

說明性實例8

根據說明性實例1及顆粒實例8至10之方法製備說明性實例8，但具有以下修改。將100公克矽膠按原樣負載於顆粒攪動器中且置於真空腔室內。將腔室抽真空至500毫托(67 Pa)。開始攪動顆粒，且向腔室中通入水蒸氣。使用外部加熱器夾套加熱液態水固持套組以增加水蒸氣向腔室之傳遞。當水沸騰時，腔室壓力立即增至11托(1.5×10^3 Pa)。此時，打開通向腔室之DDMS閥以進行處理。5分鐘後，將腔室抽真空2分鐘且用空氣通氣。當根據上文所述之漂浮測試方法評估時，說明性實例7中35%之經處理顆粒漂浮。

顆粒實例17

根據說明性實例8之方法製備顆粒實例17，但具有以下修改。向腔室中通入水蒸氣直至腔室達到25托(3.3×10^3

Pa)。使矽膠顆粒暴露於水蒸氣15分鐘後，將腔室抽真空至10托(1.3×10^3 Pa)，且在10托(1.3×10^3 Pa)下進行DDMS處理5分鐘。處理之後，將腔室抽真空2分鐘且用空氣通氣。實例17通過上文測試方法部分所述之漂浮測試，其中90%之經處理顆粒漂浮。

使用上文所述之測試方法評估說明性實例5至8、顆粒實例17及未經處理之矽膠的水蒸氣吸收，但具有以下修改：在30°C及80%相對濕度下進行評估。結果展示於下表12中。

表 12

時間 (小時)	濕氣增重(公克)					
	未經處理	說明性 實例5	說明性 實例6	說明性 實例7	說明性 實例8	實例17
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	0.59	0.52	0.56	0.50	0.56	0.52
1	0.75	0.65	0.70	0.64	0.68	0.66
2	0.76	0.67	0.73	0.68	0.70	0.69
3	0.77	0.67	0.73	0.68	0.70	0.70

使用上文所述之測試方法評估說明性實例5至8、顆粒實例16及17以及未經處理之矽膠的水吸收，具有以下修改。未量測排入燒瓶中之水的重量，而是量測水暴露之前及之後的顆粒重量。水暴露之前及之後的顆粒重量差異展示於下表13中。

表 13

水吸收(公克)

未經處理	說明性 實例5	說明性 實例6	說明性 實例7	說明性 實例8	實例17	實例16
0.81	0.74	0.77	0.74	0.73	0.71	0.69

顆粒實例18及比較實例1

根據說明性實例1及顆粒實例8-10之方法製備顆粒實例18及比較實例1，但具有以下修改。在DDMS蒸氣處理之前，使顆粒按原樣暴露於濕度(30°C及80%相對濕度)。在濕度暴露期間，每10分鐘至20分鐘檢查一部分顆粒之濕氣增重，直至其達到13.0重量%(實例18)及5.9重量%(比較實例1)。將約1000公克已暴露於濕度之矽膠負載於真空腔室內部之顆粒攪動器中。顆粒攪動器為顆粒實例1至17及說明性實例1至8中所用之顆粒攪動器的較大型式，其中圓筒長度為12吋(30.5 cm)，直徑為7吋(17.8 cm)。圓筒在頂部具有11.25吋×6.5吋(28.6 cm×16.5 cm)之矩形開口。各葉片322為具有孔之11.75吋×3.5吋(29.8 cm×8.9 cm)之矩形。將腔室抽真空至10托(1.3×10^3 Pa)。隨後以4轉/分鐘(rpm)打開攪動器，且使DDMS閥對顆粒開放以進行5分鐘蒸氣處理。在5分鐘蒸氣處理後，關閉DDMS閥，且使顆粒與腔室中之DDMS再反應5分鐘。總共處理10分鐘後，將腔室抽真空2分鐘且與環境條件通氣。移出經處理之顆粒且在180°C下後乾燥2小時以移除顆粒中未反應之吸附濕氣。顆粒實

例18與比較實例1均通過上文測試方法部分所述之漂浮測試，其中95%以上之經處理顆粒漂浮。

使用上文所述之測試方法評估顆粒實例18、比較實例1及未經處理之矽膠的濕蒸氣吸收及水吸收。進行水吸收評估，具有以下修改：未量測排入燒瓶中之水的重量，而是量測水暴露之前及之後的顆粒重量。當進行水吸收評估時，水暴露之前及之後的顆粒重量差異為0.81公克(未經處理之矽膠)、0.70公克(顆粒實例18)及0.61公克(比較實例1)。進行濕蒸氣吸收評估，具有以下修改：在30℃及80%相對濕度下進行評估。水蒸氣吸收之結果展示於下表14中。

表 14

時間 (小時)	濕氣增重(公克)		
	未經處理	實例18	比較實例1
0	0.00	0.00	0.00
0.5	0.59	0.60	0.55
1	0.75	0.70	0.71
2	0.76	0.73	0.73
3	0.77	0.73	0.73

使用以商標名「TOF.SIMS.5」獲自ION-TOF GmbH, Münster, Germany之儀器，藉由飛行時間二次離子質譜法(TOF-SIMS)分析顆粒實例18、類似於顆粒實例1之顆粒及未經處理之矽膠。除了使用TMS電漿之處理時間為60分鐘且使用全氟丙烷電漿之處理時間為40分鐘以外，使用針對

顆粒實例1所述之方法製備類似於顆粒實例1之顆粒。使用脈衝25 keV Bi^+ 初級離子束進行高質量解析正離子及負離子分析，其中離子束直徑為約3微米(μm)，且分析區域為 $500 \times 500 \mu\text{m}$ 。SIMS具有單層敏感度，分析深度在10埃($\text{\AA}$)至20埃之範圍內。

藉由使來自各實例或未經處理之矽膠的顆粒黏著於雙面膠帶上來分析顆粒之外表面。藉由將個別顆粒置於光學顯微鏡下且用潔淨之剃刀片分割該等顆粒來製備顆粒橫截面。此程序使得顆粒隨機裂開且足以暴露內部。使橫截面黏著於雙面膠帶上，所暴露之內部面朝上放置以供分析。

未經處理之矽膠顆粒的外表面展示特徵性SIMS二氧化矽離子： Si^+ 、 SiOH^+ 、 SiO_2^- 、 SiO_2H^- 、 SiO_3^- 、 SiO_3H^- 、 $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}^-$ ，以及 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z^-$ 類型之其他次要離子。表面上亦存在痕量Na、Fe、Ba、煙、S及Cl。觀測到極少氟或矽烷或矽氧烷離子。

類似於顆粒實例1之顆粒的外表面展示眾多氟碳離子，包括 CF^+ 、 CF_2H^+ 、 CF_3^+ 、 C_3F_3^+ 、 C_2F_5^+ 、 C_3F_5^+ 、 C_3F_7^+ 、 F^- 、 F_2^- 、 F_2H^- 、 CF_3^- 、 CF_3O^- 、 C_3F_3^- 、 C_4F_9^- ，以及 C_xF_y^+ 及 C_xF_y^- 類型之其他次要離子。表面上之二氧化矽離子含量極低。

顆粒實例18之外表面展示與未經處理之矽膠顆粒上所偵測相同的特徵性二氧化矽離子，但另外存在指示矽烷處理之離子： CH_3Si^+ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ 、 CH_3SiO^- 、 $\text{CH}_3\text{SiO}_2^-$ ，及聚二甲基矽氧烷離子(117^+ 、 133^+ 、 147^+ 、 207^+ 、 221^+ 、

281⁺、325⁺、149⁻、223⁻)。氟含量高於未經處理之矽膠外表面上的氟含量，約為3倍。

類似於顆粒實例1之顆粒與顆粒實例18的橫截面均展示與未經處理之矽膠外表面上所偵測相同的特徵性二氧化矽離子，存在極少乃至無氟或矽烷。與未經處理之矽膠顆粒相比唯一略微升高之內部離子為實例5之F⁻(m/z 19)。內部不可偵測到氟碳離子。

為以半定量方式比較經處理之顆粒，可求得相關物質之多種代表性離子之計數與二氧化矽背景之代表性離子的比率。對於類似於顆粒實例1之顆粒，選擇比率CF₂⁺/29Si⁺、F⁻/SiO₂⁻及F₂⁻/SiO₂⁻。針對正離子進行離子計數之結果表明，自表面至內部存在約1000倍之F⁻信號降低。對於顆粒實例18，選擇比率CH₃Si⁺/SiOH⁺、[CH₃SiO⁻ + CH₃SiO₂⁻] / [SiO₂H⁻ + SiO₃⁻ + SiO₃H⁻]及Cl⁻/SiO₂⁻。針對正離子進行離子計數之結果表明，自表面至內部存在約200倍之降低。在SIMS中在每一質量下始終存在一些背景信號，且此限制動態範圍。對於負離子之離子計數觀測到類似結果。

顆粒實例19

根據說明性實例1及顆粒實例8至10之方法製備實例19，但具有以下修改。矽膠顆粒為不規則形狀之顆粒，其粒徑在0.08 mm至0.6 mm之範圍內(獲自AGM Container Controls, Inc.，件號：920010)。顆粒為白色，具有2.5%藍色指示劑。在DDMS蒸氣處理之前，使顆粒按原樣暴露於濕度(30°F及80%相對濕度)。在濕度暴露期間，每10分鐘

至20分鐘檢查一部分顆粒之濕氣增重，直至其達到5.8重量%。將約940公克已暴露於濕度之矽膠負載於顆粒實例18中所述之在真空腔室內部的較大顆粒攪動器中。將腔室抽真空至10托(1.3×10^3 Pa)。隨後以6 rpm打開攪動器，且使DDMS閥對顆粒開放以進行蒸氣處理。在前10分鐘內，腔室壓力達到11托(1.5×10^3 Pa)，且消耗20.8公克DDMS。隨後關閉DDMS閥，且將腔室抽真空2分鐘且與環境條件通氣。獲取顆粒樣品且使用漂浮測試進行評估，其中20%之顆粒漂浮。將腔室再抽真空至10托(1.3×10^3 Pa)。隨後以6 rpm打開攪動器，且使DDMS閥對顆粒開放10分鐘以進行蒸氣處理。腔室壓力達到12.5托(1.7×10^3 Pa)，且消耗19.3公克DDMS。隨後關閉DDMS閥，且將腔室抽真空2分鐘且與環境條件通氣。獲取顆粒樣品且使用漂浮測試進行評估，其中50%之顆粒漂浮。將腔室再抽真空至10.5托(1.4×10^3 Pa)。隨後以6 rpm打開攪動器，且使DDMS閥對顆粒開放10分鐘以進行蒸氣處理。腔室壓力達到15.6托(2.0×10^3 Pa)，且消耗17.2公克DDMS。隨後關閉DDMS閥，且將腔室抽真空2分鐘且與環境條件通氣。獲取顆粒樣品且使用漂浮測試進行評估，其中95%之顆粒漂浮。在總暴露時間達30分鐘且消耗57.3公克DDMS之後，停止處理。移出經處理之顆粒，篩分且在150°C下後乾燥8小時以移除顆粒中未反應之吸附濕氣。

顆粒實例20

根據說明性實例1及顆粒實例8-10之方法製備顆粒實例

20，但具有以下修改。矽膠顆粒為不規則形狀之白色顆粒，其粒徑在0.2 mm至1.0 mm之範圍內(獲自International Silica Gel Co. LTD, Shandong, China)。在DDMS蒸氣處理之前，使顆粒按原樣暴露於濕度(30°F及80%相對濕度)。在濕度暴露期間，每10分鐘至20分鐘檢查一部分顆粒之濕氣增重，直至其達到6.0重量%。將約1060公克已暴露於濕度之矽膠負載於顆粒實例18中所述之在真空腔室內部的顆粒攪動器中。將腔室抽真空至10托(1.3×10^3 Pa)。隨後以12 rpm打開攪動器，且將設定為0.7之質量流量控制器用作DDMS閥。使DDMS閥對顆粒開放32分鐘以進行蒸氣處理。腔室壓力達到12.5托(1.7×10^3 Pa)，且消耗32.6公克DDMS。隨後關閉DDMS閥，且將腔室抽真空2分鐘且與環境條件通氣。移出經處理之顆粒且在150°C下後乾燥8小時以移除顆粒中未反應之吸附濕氣。顆粒實例20通過上文測試方法部分所述之漂浮測試，其中100%之經處理顆粒漂浮於表面上。

比較實例2

在1托至1.5托(130 Pa至200 Pa)之壓力下使用1公升/分鐘之NF₃氣體處理約2公克矽膠(獲自AGM Container Controls, Inc., Tucson, AZ，件號：920014)。使用獲自MKS Instruments, Wilmington, MA之遠端電漿源(Astex-Astron eX型)產生電漿。在引入氣體之前，腔室中之基礎壓力低於0.1托(13 Pa)。處理矽膠顆粒30分鐘。對比較實例2進行上文測試方法部分所述之漂浮測試，具有以下修改：將少

許顆粒撒佈於含有水之小瓶中。所有顆粒皆下沈入水中且反應並伴有劈啪聲。

量測相對濕度

建構如圖 2A 及圖 2B 中所示之裝置 200 以模擬吸收性物件之實際穿用條件。該裝置由兩個聚碳酸酯框架 202 構成，尺寸為 4 吋 (10 cm) × 8 吋 (20 cm)。將附著至內褲 204 (以商標名「NaturalFIT」獲自 Unicharm Corp.，中號，87% 棉，13% 聚酯) 之衛生棉 206 (以商標名「HADAOMOI」獲自 Unicharm Corp., Minato-Ku, Tokyo, Japan) 置於框架 202 之間，暴露衛生棉 206。將獲自 Traceable Calibration Control Company, Carrollton, TX, S/N 80174650 之 Traceable 濕度計 / 溫度計 (溫度 / 濕度探針 216) 置於衛生棉 206 上以量測環境中之濕度。使用以商標名「BODYFIT」獲自 Unicharm Corp. 之衛生棉的一部分紙尿布底層微孔薄膜 208 密封頂部框架 202。將濕毛巾 210 置於薄膜上方以模擬皮膚排汗。隨後用聚乙烯薄膜 212 覆蓋整個裝置。將加熱墊 214 置於裝置之上，打開，且調節以提供 36°C 之溫度。隨後打開裝置且將 2 公克顆粒 205 置於衛生棉 206 之中心部分中。關閉裝置，且立即記錄濕度以提供 0 分鐘時之濕度。30 分鐘後，在距探針 216 35 mm 之點處用針筒注射 1.5 mL 液體 218 (羊血或鹽水溶液)。羊血為 40 體積 % 羊血與 60 體積 % BHI 細菌生長培養基之混合物，兩者均獲自 Biomerieux, Inc., Durham, NC。在下表中所示之評估持續時間內每 30 分鐘重複注射 1.5 mL 羊血或鹽水溶液。用串列電纜將探針 216 連

接至個人電腦，隨後使用以名稱「DATA ACQUISITION SYSTEM」獲自 Traceable Calibration Control Company之軟體每30秒監測相對濕度。評估結束時移出衛生棉206以進行視覺檢測。

吸收性物件實例1至4及比較實例A

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估顆粒實例1至4之顆粒、未經處理之矽膠及不含顆粒之對照物。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。羊血為注射流體。結果展示於下表15中。

表 15

	相對濕度%						
	吸收性物件實例		比較實例A	實例1	實例2	實例3	實例4
時間(分鐘)	顆粒	無	未經處理	實例1	實例2	實例3	實例4
0	52.6		57.6	59.6	57.6	42.5	42.2
30	64.1		29.0	20.1	21.7	25.9	24.0
60	73.2		42.8	29.5	33.7	33.5	43.8
90	79.9		53.9	39.9	45.3	47.9	58.2
120	80.3		71.2	47.7	55.1	58.7	68.3
150	92.1		82.1	57.1	62.4	65.2	78.2

吸收性物件實例5至8及比較實例B

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估顆粒實例1至3之顆粒、未經處理之矽膠及不含顆粒之對照物，具有以下修改：使用以商標名「BODYFIT」獲自 Unicharm Corp.之衛生棉替代「HADAOMOI」衛生棉。將其上未安

置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。此等衛生棉不含SAP。亦在3公克而非2公克之量下評估顆粒實例1顆粒。羊血為注射流體。結果展示於下表16中。

表 16

	相對濕度(%)						
時間 (分鐘)	吸收性 物件實例		比較實例B	實例5	實例6	實例7	實例8
	顆粒	無	未經處理	實例3	實例2	實例1(2 g)	實例1(3 g)
0	67.4		69.8	68.9	35.3	63.9	51.5
30	72.2		30.1	26.0	30.7	22.9	18.7
60	84.1		50.7	40.6	44.0	38.2	30.0
90	91.7		61.1	55.2	56.5	51.3	43.9
120	97.7		71.7	65.4	68.1	63.5	52.8
150	100.0		81.7	72.5	80.1	73.2	60.9

吸收性物件實例9及比較實例C

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估顆粒實例1之顆粒、未經處理之矽膠及對照物。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。在長於上文所示之吸收性物件實例1至8的時間內進行評估。結果展示於下表17中。在該表中，「n.d.」意謂未測定。

表 17

時間(分鐘)	相對濕度(%)			
	吸收性物件實例		比較實例C	實例9
	顆粒	無	未經處理	實例1
0	63.7		62.5	67.7
30	62.0		28.7	24.4
60	72.5		42.5	33.5
90	81.6		53.6	42.2
120	94.1		70.9	47.5
150	100.0		82.1	53.8
180	100.0		n.d.	65.0
210	100.0		n.d.	79.4
240	100.0		n.d.	89.2
260	100.0		n.d.	92.3

吸收性物件實例 10 至 12

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估各種量之顆粒實例 1 顆粒。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。使用下表 18 中所示之量的實例 1 顆粒進行評估。將鹽水溶液 (0.9 重量 % 氯化鈉之去離子水溶液) 用作注射流體。結果展示於下表 18 中。

表 18

	相對濕度(%)				
時間(分鐘)	吸收性物件實例		實例10	實例11	實例12
	顆粒	無	0.5公克	1公克	2公克
0	55.6		60.4	64.0	49.7
30	60.6		49.8	35.7	25.1
60	65.4		58.4	48.2	33.0
90	70.9		69.9	62.6	41.7
120	78.9		78.9	71.8	52.3
150	86.2		86.9	80.7	62.6

吸收性物件實例 13 至 15

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估在衛生棉中多個位置處的顆粒實例 1 顆粒。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。該等位置在木漿之下、木漿正上方，及表層正下方。將鹽水溶液(0.9重量%氯化鈉之去離子水溶液)用作注射流體。結果展示於下表 19 中。

表 19

	相對濕度(%)				
時間(分鐘)	吸收性物件實例		實例13	實例14	實例15
	顆粒	無	木漿之下	木漿上方	表層下方
0	55.6		44.8	59.0	49.7
30	60.6		28.3	23.0	25.1
60	65.4		42.8	34.5	33.0
90	70.9		54.0	47.3	41.7
120	78.9		62.6	57.2	52.3
150	86.2		69.3	63.8	62.6

吸收性物件實例16至18及比較實例D

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估顆粒實例1、5及6之顆粒、未經處理之矽膠及對照物。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。羊血為注射流體。結果展示於下表20中。

表 20

	相對濕度(%)					
時間 (分鐘)	吸收性物件實例		比較實例D	實例16	實例17	實例18
	顆粒	無	未經處理	實例1	實例5	實例6
0	63.1		60.0	53.0	40.4	40.1
30	70.8		41.9	39.3	21.3	33.8
60	82.4		61.1	51.6	34.8	46.1
90	93.3		72.1	60.5	47.7	55.5
120	99.2		81.8	68.1	56.3	63.1
150	100.0		89.4	75.5	66.6	72.7

吸收性物件實例19至22及比較實例E

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估說明性實例1及顆粒實例8至10之顆粒、未經處理之矽膠及對照物。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。羊血為注射流體。結果展示於下表21中。

表 21

時間 (分鐘)	吸收性 物件實例	相對濕度(%)					
	顆粒	實例19	實例20	實例21	實例22	對照物	比較實例E
		說明性實例1	實例8	實例9	實例10	無	未經處理
0		57.3	76.6	78.1	75.5	66.2	51.2
30		56.3	58.7	50.1	45.9	76.7	53.2
60		68.6	67.4	62.0	57.8	100.0	66.4
90		82.2	76.7	76.7	68.2	100.0	75.3
120		100.0	97.5	100.0	77.7	100.0	84.2
150		100.0	100.0	100.0	95.2	100.0	100.0

吸收性物件實例23至25及比較實例F

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估說明性實例2及顆粒實例11及12之顆粒、未經處理之矽膠及對照物。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。羊血為注射流體。結果展示於下表22中。

表 22

時間 (分鐘)	吸收性物件實例	相對濕度(%)				
	顆粒	實例23	實例24	實例25	對照物	比較實例F
		說明性實例2	實例11	實例12	無	未經處理
0		69.3	70.7	65.5	66.2	51.2
30		43.7	43.1	39.3	76.7	53.2
60		53.8	52.8	49.7	100.0	66.4
90		58.8	62.8	56.9	100.0	75.3
120		66.0	71.7	64.7	100.0	84.2
150		86.3	90.4	71.8	100.0	100.0

吸收性物件實例26至29及比較實例G

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估說明性實例4及顆粒實例13至15之顆粒、未經處理之矽膠及對照物。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。羊血為注射流體。結果展示於下表23中。

表 23

時間 (分鐘)	吸收性 物件 實例	相對濕度(%)					
		實例26	實例27	實例28	實例29	對照物	比較 實例G
	顆粒	說明性 實例4	實例13	實例14	實例15	無	未經處 理
0		74.6	67.7	75.3	67.3	66.2	51.2
30		49.9	47.6	51.4	46.2	76.7	53.2
60		62.3	62.8	64.6	59.0	100.0	66.4
90		70.9	72.6	73.9	66.5	100.0	75.3
120		83.8	82.1	99.3	73.0	100.0	84.2
150		100.0	95.9	100.0	81.0	100.0	100.0

吸收性物件實例30至32及比較實例H

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估顆粒實例12、15及7之顆粒、未經處理之矽膠及對照物。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。羊血為注射流體。結果展示於下表24中。

表 24

時間 (分鐘)	吸收性 物件實例	相對濕度(%)				
		實例30	實例31	對照物	比較 實例H	實例32
	顆粒	實例12	實例15	無	未經處 理	實例7
0		65.5	67.3	66.2	51.2	80.7
30		39.3	46.2	76.7	53.2	44.8
60		49.7	59.0	100.0	66.4	57.9
90		56.9	66.5	100.0	75.3	67.8
120		64.7	73.0	100.0	84.2	76.7
150		71.8	81.0	100.0	100.0	94.7

吸收性物件實例33及34以及比較實例I

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估顆粒實例7及16之顆粒、未經處理之矽膠及對照物。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。羊血為注射流體。結果展示於下表25中。

表 25

時間 (分鐘)	吸收性 物件實例	相對濕度(%)			
		對照物	比較 實例I	實例33	實例34
	顆粒	無	未經處理	實例7	實例16
0		71.2	51.2	66.2	61.9
30		89.7	53.2	45.4	37.6
60		100.0	66.4	58.1	48.1
90		100.0	75.3	68.1	57.0
120		100.0	84.2	77.0	63.3
150		100.0	100.0	95.2	68.4

吸收性物件實例35至40及比較實例J

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估說明性實例5至8以及顆粒實例16及17之顆粒、未經處理之矽膠及對照物。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。羊血為注射流體。結果展示於下表26中。

表 26

時間 (分鐘)	吸收性 物件 實例	相對濕度(%)							
		實例35	實例 36	實例 37	實例 38	實例 39	比較 實例J	對照物	實例 40
		實例17	說明 性實 例8	說明 性實 例7	說明 性實 例6	說明 性實 例5	未經 處理	無	實例 16
0		36.9	31.9	35.1	35.7	37.4	41.2	64.2	61.9
30		29.6		40.1	36.1	27.8	32.8	68.8	37.6
60		40.1	50.3	55.7	50.1	38.4	48.3	84.3	48.1
90		48.2	60.1	64.4	59.4	54.8	61.2	100.0	57.0
120		58.2	69.8	70.3	69.7	65.1	76.9		63.3
150		63.1	94.5	97.9	86.5	77.3	100.0		68.4

吸收性物件實例41及42以及比較實例K

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估顆粒實例18及比較實例1之顆粒、未經處理之矽膠及對照物。使用衛生棉(以商標名「BODYFIT」獲自Unicharm Corp., Minato-Ku, Tokyo, Japan)替代「HADAOMOI」衛生棉。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。羊血為注射流體。結果展示於下表27中。

表 27

時間 (分鐘)	吸收性物件實例 顆粒	相對濕度(%)			
		實例41	實例42	比較實例K	對照物
		實例18	比較實例1	未經處理	無
0		28.8	29.0	40.8	68.7
30		40.0	39.3	59.7	83.6
60		55.7	66.5	76.0	89.5
90		65.6	82.3	82.0	90.3
120		76.3	92.6	91.4	95.2
150		82.6	97.0	92.1	99.5

吸收性物件實例 43 及 44 以及比較實例 L 及 M

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估顆粒實例 19 及 20 之顆粒、未經處理之矽膠及對照物。使用衛生棉 (以商標名「BODYFIT」獲自 Unicharm Corp., Minato-Ku, Tokyo, Japan) 替代「HADAOMOI」衛生棉。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。對於比較實例 L，未經處理之矽膠為用於製造顆粒實例 19 之矽膠。對於比較實例 M，未經處理之矽膠為用於製造顆粒實例 20 之矽膠。羊血為注射流體。結果展示於下表 28 中。

表 28

時間 (分鐘)	吸收性物件實例 顆粒	相對濕度(%)				
		實例43	實例44	比較實例L	比較實例M	對照物
		實例19	實例20	未經處理	未經處理	無
0		29.2	19.4	21.7	24.9	68.7
30		41.9	29.5	42.1	37.6	83.6

60		56.1	42.5	62.6	69.7	89.5
90		63.2	57.3	75.8	81.4	90.3
120		75.6	71.8	87.1	90.5	95.2
150		83.1	80.8	94.0	97.9	99.5

吸收性物件實例45及比較實例N

使用上文所述之量測相對濕度之測試方法評估顆粒實例20之顆粒、用於製備顆粒實例20之未經處理之矽膠及對照物。使用以商標名「LAURIER F」獲自Kao Corp., Chuo-ku, Tokyo, Japan的於木漿核心區域中含有大量SAP之衛生棉替代以商標名「HADAOMOI」獲自Unicharm Corp.之衛生棉。將其上未安置矽膠顆粒之衛生棉用作對照物。羊水為注射流體。結果展示於下表29中。

表 29

時間(分鐘)	吸收性物件實例 顆粒	相對濕度(%)		
		實例45	比較實例N	無
		實例20	未經處理	對照物
0		28.2	29.7	64.1
30		39.2	46.6	65.9
60		51.7	59.2	76.3
90		58.6	69.7	79.3
120		67.8	75.5	82.9
150		71.2	82.4	86.6

茶包水吸收

此測試方法用於評估以下一些實例之經處理之多孔顆粒

的水吸收能力。茶包由具有57微米(255目)篩眼之耐綸織品(nylon fabrics)製成，切割成2吋(5.1 cm)寬×6吋(15.2 cm)長且摺疊製成2吋(5.1 cm)寬×3吋(7.6 cm)長之茶包。將茶包之側面熱密封。內部尺寸為3吋(7.6 cm)長×1.5吋(3.8 cm)寬。使用以下程序。在室溫(75°F，24°C)下將去離子水(400 mL)置於杯中。將2公克顆粒置於茶包中。將茶包浸入去離子水杯中且保持3分鐘。移出茶包且排水1分鐘。測定內部具有顆粒之茶包的濕重。在不負載顆粒之情況下重複該程序以得到茶包之濕重。在兩個四折紙巾之間擠壓負載有顆粒之茶包及空茶包，隨後稱重以得到「揩乾」重量。對各樣品使用三次重複測試。使用以下方程式確定水吸收能力：

水吸收能力(g/g)=(含顆粒之茶包的揩乾重量-不含顆粒之茶包的揩乾重量-乾燥顆粒重量)/乾燥顆粒重量。

氨臭氣評估

對以下一些實例進行氨臭氣評估。首先將1公克經處理或未經處理之活性碳或矽膠置於塑膠蓋(2吋直徑)中。隨後將負載有顆粒之蓋置於8盎司(oz)寬口玻璃罐中。藉由抵靠內壁吸入寬口玻璃罐中來添加5毫升0.1重量%氫氧化銨溶液，以確保該溶液不接觸顆粒。藉由在使顆粒吸附臭氣30分鐘後使用Drager管來進行氨臭氣測試。對乾燥樣品及濕樣品各進行測試。如下製備濕樣品。將1公克乾燥顆粒置於上文所述之茶包中。隨後將負載有顆粒之茶包浸入0.9重量%鹽水溶液中，維持3分鐘。隨後拉出茶包且排水1分

鐘，且藉由在紙巾之間擠壓包中之顆粒來揩乾顆粒之間黏附的水。收集揩乾之樣品以作為濕樣品進行氨臭氣測試。

顆粒實例 21 及 22

根據說明性實例 1 及顆粒實例 8-10 之方法製備顆粒實例 21 及 22，但具有以下修改。用於顆粒實例 21 之矽膠顆粒為粒徑在 1 mm 至 3 mm 範圍內之 B 型矽膠顆粒 (獲自 Toyota Kako Co. Ltd.，目錄號：7631-86-9)，且用於顆粒實例 22 之矽膠顆粒為粒徑在 0.5 mm 至 1.5 mm 範圍內之 B 型矽膠顆粒 (獲自 International Silica Gel Co. Ltd)。

使用電拋光不鏽鋼起泡器將蒸氣自液體源傳遞至真空腔室而非玻璃管。起泡器為高的圓柱形密封容器，其頂部具有填充口、蒸氣空間口及汲取管口。經填充口填充 DDMS，且用金屬密封塞密封填充口。亦用金屬密封塞密封連接至汲取口之閥。向起泡器中填充 DDMS 之後，關閉通向汲取管及填充口之閥。僅使用蒸氣空間閥將 DDMS 蒸氣傳遞至真空腔室以進行反應。連接其他閥以控制蒸氣源之開通/關閉。將起泡器維持在環境溫度 (亦即 22-24°C) 下。

使顆粒實例 21 及 22 中每一者之矽膠顆粒 (重量如表 30 中所示) 暴露於潮濕烘箱中之水蒸氣，直至其分別吸收 6 重量 % 及 5 重量 % 為止。隨後將顆粒負載於顆粒攪動器中且置於真空腔室中。使用旋轉泵將腔室抽真空至指定壓力，隨後藉由關閉腔室閥使腔室與真空泵斷開。記錄 DDMS 容器之初始重量，隨後打開 DDMS 閥以處理顆粒。所要處理時間

後，記錄 DDMS 容器之最終重量且報導於下表 30 中。記錄初始重量與最終重量之間的差異作為處理顆粒所消耗之 DDMS 的量。在評估之前於 150°C 下烘乾經處理之顆粒。

表 30

樣品ID	樣品重量 (g)	預先濕度 (重量%)	DDMS處 理製程壓 力，托 (Pa)	所消耗 DDMS之 重量(g)	DDMS塗 層之量 (重量%)	粒徑 (mm)
實例21	24.96	6%	10(1300)	2.1	9%	1-3
實例22	200.32	5%	100 (13000)	19.2	9.5%	0.5-1.5

使用上文所述之漂浮測試、液態水吸收評估及茶包水吸收評估來評估暴露於濕度直至重量分別增加 0.38 重量%及 2 重量%之顆粒實例 21 及 22 以及用作顆粒實例 21 及 22 之起始物質的未經處理之矽膠，但不同之處在於在茶包水吸收評估中僅使用一個重複測試。結果概述於下表 31 中。

表 31

樣品ID	漂浮(%)	水吸收(g/2 g)	茶包吸收(g/g)
實例21	>90%	0.39	0.23
實例22	>90%	1.10	0.64
實例21之未經處理之對照物	0%	1.60	0.90
實例22之未經處理之對照物	0%	1.58	0.81

除了在 30°C 及 90% 相對濕度下量測水蒸氣吸收以外，使用上文所述之水蒸氣吸收程序來評估顆粒實例 21 及 22 以及

用作實例21之起始物質的未經處理之矽膠。結果展示於下表32中。

表 32

樣品ID	0.5小時	1.0小時	1.5小時	2.0小時	2.5小時	3.0小時
實例21	0.26	0.36	0.44	0.56	0.66	0.72
實例22	0.36	0.50	0.60	0.70	0.74	0.78
實例21之未經處理之對照物	0.52	0.76	0.96	1.16	1.32	1.48

使用上文所述之方法對實例22之經處理顆粒進行ESCA。深度分佈結果顯示在顆粒外表面上具有45 nm厚之疏水性塗層，而內孔表面保持實質上未經處理且具有親水性。

顆粒實例23至24

在實例23及24中經處理之矽膠顆粒為粒徑在0.5 mm至1.5 mm範圍內之B型矽膠(獲自International Silica Gel Co., Ltd.)。除了使用如圖3C中一般描述之裝置以外，進行顆粒實例21及22中所述之製程。DDMS蒸氣載運管配備有噴嘴380。噴嘴380之外徑為0.5吋(1.3 cm)，且DDMS蒸氣載運管之外徑為0.25吋(0.64 cm)。噴嘴380內部之內管保持開口，且最終噴嘴380經0.25吋(0.64 cm)聚乙烯管382連接至顆粒攪動器之底部。噴嘴380經不同口連接至真空腔室外部之水蒸氣傳遞源。使表33中所示之流動速率的氮氣鼓泡通過水起泡器368以在噴嘴380中產生水蒸氣源。其他製程

參數亦展示於下表33中。

表 33

樣品ID	樣品重量(g)	預先濕度(重量%)	通過水起泡器之氮氣的流動速率	水流動速率(g/min)	所消耗DDMS之重量(g)	DDMS塗層之重量%
實例23	85.30	7%	0.5公升/分鐘	0.02	6.1	8%
實例24	85.33	7%	1公升/分鐘	0.035	8.0	10%
實例25	85.36	7%	0	0	8	10%

顆粒實例25

如針對顆粒實例22所述來製備顆粒實例25，但不同之處在於使用上表33中所示之製程詳情。

使用上文所述之漂浮測試、液態水吸收評估及茶包水吸收評估來評估暴露於濕度直至重量增加1.4重量%之顆粒實例23-25及用作顆粒實例23-25之起始物質的未經處理之矽膠。結果概述於下表34中。

表 34

樣品ID	漂浮(%)	水吸收(g/2 g)	茶包吸收(g)
實例23	>90%	1.03	0.48
實例24	>90%	0.72	0.22
實例25	>90%	1.15	0.52
未經處理之對照物	0%	1.8	0.9

除了在30°C及90%相對濕度下量測水蒸氣吸收以外，使用上文所述之水蒸氣吸收程序來評估顆粒實例23-25及用

作顆粒實例 23-25 之起始物質的未經處理之矽膠。結果展示於下表 35 中。

表 35

樣品ID	0.5小時	1.0小時	1.5小時	2.0小時	2.5小時	3.0小時
實例23	0.30	0.46	0.60	0.72	0.80	0.86
實例24	0.24	0.42	0.54	0.62	0.72	0.80
實例25	0.24	0.42	0.56	0.66	0.76	0.82
未經處理之對照物	0.28	0.48	0.66	0.80	0.94	1.04

使用所述氨臭氣評估程序來評估顆粒實例 23 及用作顆粒實例 23-25 之起始物質的未經處理之矽膠。使用用於評估濕樣品之程序。結果展示於下表 36 中。

表 36

樣品	乾重，g	濕重，g	Dräger讀數/ppm	降低%
實例23	1.0123	2.9456	22	78
未經處理之對照物	1.0133	2.1303	22	78

顆粒實例 26

在顆粒實例 26 中經處理之矽膠顆粒為粒徑在 0.5 mm 至 1.5 mm 範圍內之 B 型矽膠(獲自 International Silica Gel Co., Ltd.)。將 50 公克之量的矽膠按原樣負載於說明性實例 1 及顆粒實例 8 至 10 所用之 200 cc 攪動器中，且將腔室抽真空至 100 托(1.3×10^4 Pa)。經攪動器底部之蒸氣口將乙醇蒸氣通入腔室中。10 分鐘後，自攪動器中移出樣品且在濕氣平衡

下量測吸收之乙醇含量。乙醇含量為8.19%。將55.19公克之量的預先吸收乙醇之矽膠負載於200 cc攪動器中，且將腔室再抽真空至100托(1.3×10^4 Pa)。除了使用0.1公升/分鐘之氮氣流動速率以外，使用上文針對顆粒實例23及24所述之方法進行DDMS處理。處理後所消耗之DDMS的重量為5.6公克。經處理之樣品未經負載且在150°C下乾燥10分鐘。使用上文所述之漂浮測試、液態水吸收評估及茶包水吸收評估來評估顆粒實例26。在漂浮測試中，樣品中100%之顆粒漂浮。在液態水吸收評估中，計算得出水吸收為0.92 g/2 g。在茶包水吸收評估中，計算得出水吸收為0.37 g/g。

除了在30°C及90%相對濕度下量測水蒸氣吸收以外，使用上文所述之水蒸氣吸收程序來評估顆粒實例26。結果展示於下表37中。

表 37

樣品ID	0.5小時	1.0小時	1.5小時	2.0小時	2.5小時	3.0小時
實例26	0.21	0.31	0.38	0.49	0.59	0.68

顆粒實例27及28

對於顆粒實例27及28，使用兩種不同活性碳樣品。對於顆粒實例27，活性碳具有12×20目(1.68 mm×0.85 mm)之大粒徑分佈，且對於顆粒實例28，活性碳具有30×70目(0.60 mm×0.21 mm)之小粒徑分佈。兩種碳顆粒均獲自Kuraray Chemical Co. Ltd, Japan。根據顆粒實例23及24之程序製備

顆粒實例 27 及 28，其中製程參數展示於下表 38 中。

表 38

樣品ID	樣品重量(g)	預先濕度(重量%)	DDMS 處理製程壓力，托(Pa)	氮氣流動速率	水流動速率(g/min)	所消耗 DDMS 之重量(g)
實例27	111.11	10%	10 (1300)	0.1 公升/分鐘	0.001	10.3
實例28	102.21	10%	10 (1300)	0.1 公升/分鐘	0.001	8.1

使用上文所述之液態水吸收評估及茶包水吸收評估來評估顆粒實例 27 及 28 以及用作顆粒實例 27 及 28 之起始物質的未經處理之活性碳，但不同之處在於僅使用一個重複測試進行茶包水吸收評估。結果概述於下表 39 中。

表 39

樣品ID	水吸收(g/2 g)	茶包測試(g/g)
實例27之未經處理之對照物	0.77	0.82
實例27	0.64	0.65
實例28之未經處理之對照物	0.84	0.90
實例28	0.70	0.49

除了在 35℃ 及 80% 相對濕度下量測水蒸氣吸收以外，使用上文所述之水蒸氣吸收程序來評估顆粒實例 27 及 28 以及用作顆粒實例 27 及 28 之起始物質的未經處理之活性碳。結果展示於下表 40 中。

表 40

樣品ID	0.5小時	1.0小時	1.5小時	2.0小時	2.5小時	3.0小時
實例27之未經處理之對照物	0.31	0.58	0.72	0.86	0.95	0.97
實例27	0.30	0.52	0.63	0.73	0.78	0.80
實例28之未經處理之對照物	0.36	0.57	0.74	0.84	0.88	0.87
實例28	0.42	0.67	0.76	0.78	0.78	0.77

使用所述氨臭氣評估程序來評估顆粒實例28及用作顆粒實例28之起始物質的未經處理之活性碳。使用用於評估乾燥樣品與濕樣品之程序。結果展示於下表41中。

表 41

樣品ID	實例28	實例28	未經處理之對照物	未經處理之對照物	空白
樣品重量，公克	1.0	1.0	1.0	1.0	
濕/乾	濕	乾	濕	乾	
NH ₃ 濃度[ppm]	20	18	26	14	93
相比於對照物之降低%	78%	81%	72%	85%	0%
Dräger管標度	2-30 ppm	2-30 ppm	5-100 ppm	2-30 ppm	5-100 ppm

本文所提及之所有專利及公開案皆以全文引用的方式併入本文中。一般熟習此項技術者可在不悖離本發明之範疇及精神的情況下對本發明作出各種修改及變更，且應瞭

解，本發明不應過度侷限於本文所闡述之說明性實施例。

【圖式簡單說明】

圖1為根據本發明之一些實施例製造經處理之多孔顆粒之方法及所得經處理之多孔顆粒的示意圖；

圖2A為如實例中所述用於量測吸收性物件中之相對濕度之裝置的示意性俯視圖；

圖2B為如實例中所述用於量測吸收性物件中之相對濕度之裝置的示意性側視圖；

圖3A為在根據本發明之一些實施例製造經處理之多孔顆粒的說明性方法中用於在蒸氣相中處理多孔顆粒之裝置的示意性側視圖；

圖3B為圖3A中之裝置之顆粒攪動器部分的示意性透視圖；

圖3C為在根據本發明之一些實施例製造經處理之多孔顆粒的另一說明性方法中用於使用第一蒸氣相及第二蒸氣相處理多孔顆粒之另一例示性裝置的示意性側視圖；

圖4A-4D為根據本發明之一些實施例製造經處理之多孔顆粒之方法及所得經處理之多孔顆粒的示意圖；及

圖5為本發明之例示性吸收性物件的示意性分解圖。

【主要元件符號說明】

1	多孔顆粒
5	經處理之多孔顆粒
202	聚碳酸酯框架/框架
204	內褲

205	顆粒
206	衛生棉
208	紙尿布底層微孔薄膜
210	濕毛巾
212	聚乙烯薄膜
214	加熱墊
216	溫度/濕度探針/探針
218	液體
300	裝置
301	裝置
320	顆粒攪動器/攪動器/攪動器圓筒
322	矩形葉片/葉片
324	孔
326	軸
328	矩形開口
330	入口端/入口管/氣體入口端
340	真空腔室/腔室
350	真空泵/機械泵/泵
360	液體固持器套組
362	真空相容玻璃管/管
364	真空相容玻璃管/真空相容管
366	連接閥
368	氣體起泡器/水/甲醇起泡器/水起泡器
370	氣體分散管

372	針 閥
374	質 量 流 量 控 制 器
376	源
378	氣 泡
380	環 形 混 合 噴 嘴 / 噴 嘴
382	入 口 端 / 出 口 管 / 聚 乙 烯 管
401	顆 粒
405	經 處 理 之 多 孔 顆 粒
420	顆 粒
440	顆 粒
500	衛 生 棉 / 吸 收 性 物 件
505	經 處 理 之 多 孔 顆 粒
520	表 層
540	底 層
560	吸 收 性 組 件
580	擷 取 層
590	棉 紙 片 / 棉 紙 層

七、申請專利範圍：

103 年 12 月 12 日修正本

1. 一種經處理之多孔顆粒，其包含外表面及內孔表面，其中該經處理之多孔顆粒之該外表面的至少實質性部分包含疏水性基團，且於表面上顯示大於 90° 之水之接觸角，且其中該等內孔表面未經處理且不具有烷基或芳基。
2. 如請求項1之經處理之多孔顆粒，其中該等疏水性基團包含烷基或芳基中之至少一者，其中烷基及芳基各未經取代或經氟取代。
3. 如請求項1之經處理之多孔顆粒，其中該經處理之多孔顆粒為經處理之矽膠顆粒、經處理之微晶高嶺土(montmorillonite clay)顆粒、經處理之沸石顆粒、經處理之分子篩或經處理之活性碳顆粒。
4. 如請求項3之經處理之多孔顆粒，其中該經處理之多孔顆粒為經處理之矽膠顆粒或經處理之活性碳顆粒。
5. 如請求項1之經處理之多孔顆粒，其中該等疏水性基團包含具有烷基、芳基或其組合之矽氧烷。
6. 一種經處理之多孔顆粒，其包含外表面及內孔表面，其中該經處理之多孔顆粒之該外表面的至少一部分包含疏水性基團，該等疏水性基團包含烷基或芳基中之至少一者，其中該等烷基及芳基係經氟取代，且其中該等內孔表面至少部分具有親水性。
7. 如請求項6之經處理之多孔顆粒，其中該經處理之多孔顆粒為經處理之矽膠顆粒、經處理之微晶高嶺土顆粒、經處理之沸石顆粒、經處理之分子篩或經處理之活性碳

顆粒。

8. 如請求項7之經處理之多孔顆粒，其中該經處理之多孔顆粒為經處理之矽膠顆粒或經處理之活性碳顆粒。
9. 如請求項6之經處理之多孔顆粒，其中該經處理之多孔顆粒為外表面在達50埃之深度上具有至多5原子%之矽原子的矽膠顆粒，如由x射線光電子光譜法所測定。
10. 一種複數個顆粒，其包含如請求項1至9中任一項之經處理之多孔顆粒。
11. 如請求項10之複數個顆粒，其中當該複數個顆粒撒佈於水表面上形成單一層時，至少75%之該複數個顆粒漂浮於該水表面上，且其中在30℃及50%相對濕度下24小時後該複數個顆粒吸收其重量之至少20%的水蒸氣。
12. 如請求項10之複數個顆粒，其中在30℃及80%相對濕度下該複數個顆粒對水蒸氣之吸收為不包含疏水性基團之對照複數個顆粒對水蒸氣之吸收的至少60%。
13. 如請求項10之複數個顆粒，其中當該複數個顆粒之至少一部分暴露於水性液體時，該複數個顆粒使相對濕度降低之程度大於不包含疏水性基團之對照複數個顆粒。
14. 如請求項10之複數個顆粒，其中該複數個顆粒不含外表面與內孔表面均經疏水性基團處理之顆粒。
15. 如請求項10之複數個顆粒，其進一步包含未經處理之乾燥性顆粒。
16. 如請求項10之複數個顆粒，其進一步包含顏色變化指示劑。

17. 如請求項10之複數個顆粒，其進一步包含吸收性顆粒或纖維，該等吸收性顆粒或纖維包含超吸收性聚合物、親水性非編織物或木漿中之至少一者。
18. 一種吸收性物件，其包含液體可滲透性表層(topsheet)、液體不可滲透性底層(backsheet)，及介於該表層與該底層之間的如請求項17之複數個顆粒。
19. 一種吸收性組件，其包含吸收性材料與如請求項10之複數個顆粒之組合。
20. 如請求項19之吸收性組件，其中該吸收性材料為木漿、超吸收性聚合物或丙烯酸系發泡體中之至少一者。
21. 一種吸收性物件，其包含液體可滲透性表層、液體不可滲透性底層，及介於該表層與該底層之間的如請求項19之吸收性組件。
22. 如請求項21之吸收性物件，其中該複數個顆粒係定位於該表層與該吸收性材料之間。
23. 如請求項21之吸收性物件，其中該吸收性物件具有細長形狀、縱向中線、橫向中線，及該縱向中線與該橫向中線之交點處的中心區域，且其中該複數個顆粒並非安置於該中心區域中，而是安置於該縱向中線或該橫向中線中之至少一者的任一側上。
24. 如請求項21之吸收性物件，其中該吸收性物件具有細長形狀、縱向中線、橫向中線，及該縱向中線與該橫向中線之交點處的中心區域，且其中該複數個顆粒係分散於該中心區域內。

25. 如請求項21之吸收性物件，其中該複數個顆粒使引入之水性液體流轉向該吸收性物件之該表層。
26. 一種如請求項1至9中任一項之經處理之多孔顆粒的用途，其係用作乾燥劑。
27. 如請求項26之用途，其中該乾燥劑係暴露於水性液體中。
28. 一種如請求項1至9中任一項之經處理之多孔顆粒的用途，其係用作氣味控制劑。
29. 如請求項28之用途，其中該氣味控制劑係暴露於水性液體。
30. 一種如請求項10之複數個顆粒的用途，其係用作乾燥劑或氣味控制劑中之至少一者。
31. 如請求項30之用途，其中該複數個顆粒係暴露於水性液體。

八、圖式：

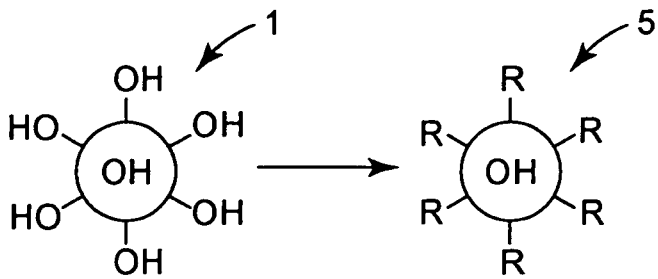


圖1

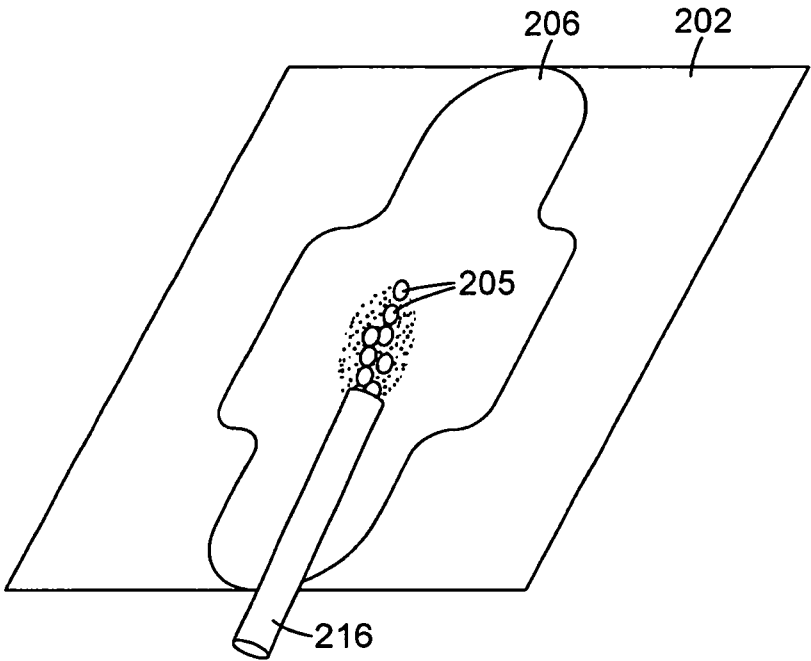


圖2A

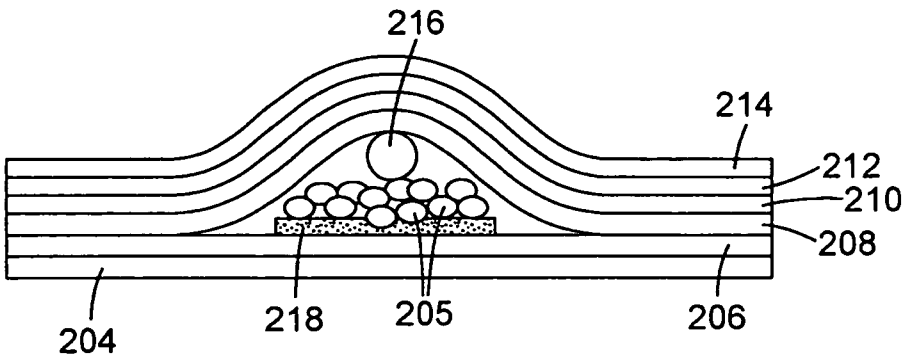


圖2B

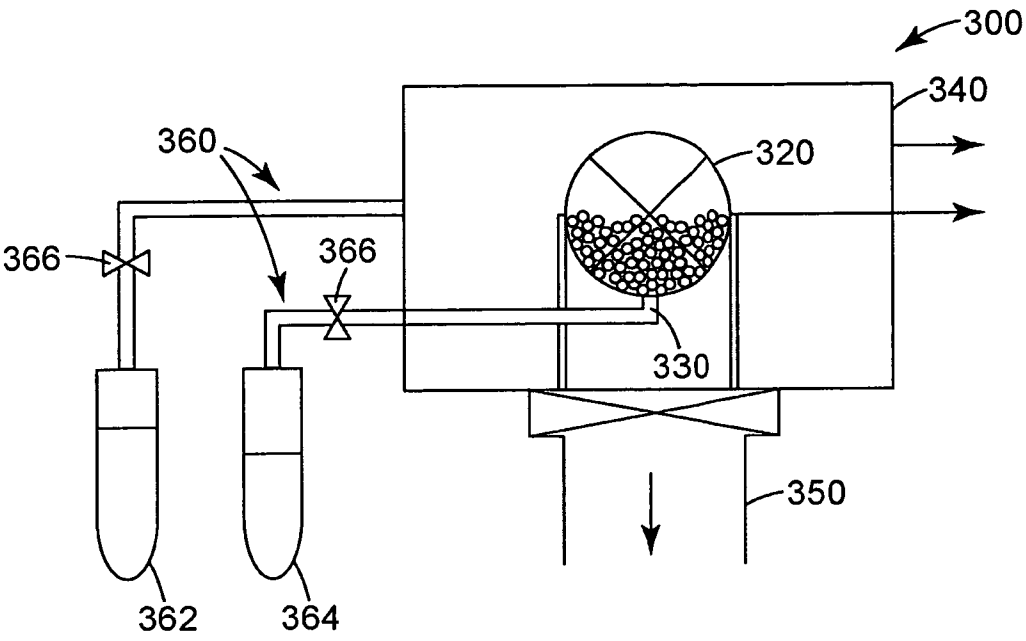


圖 3A

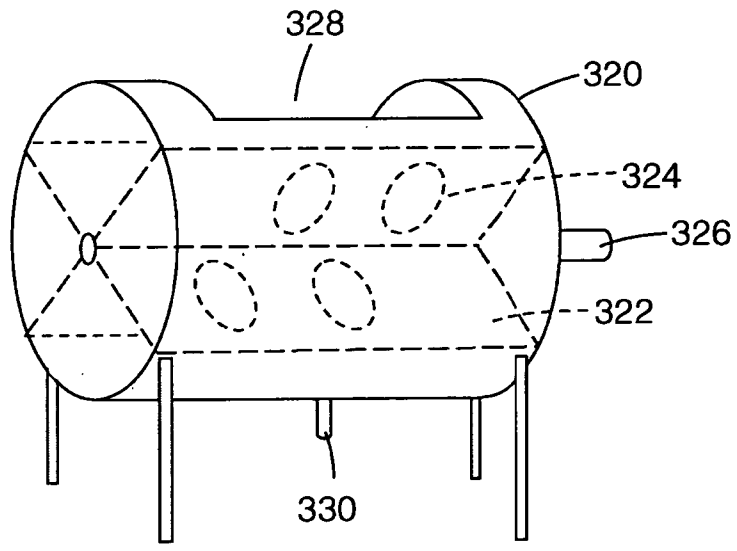


圖 3B

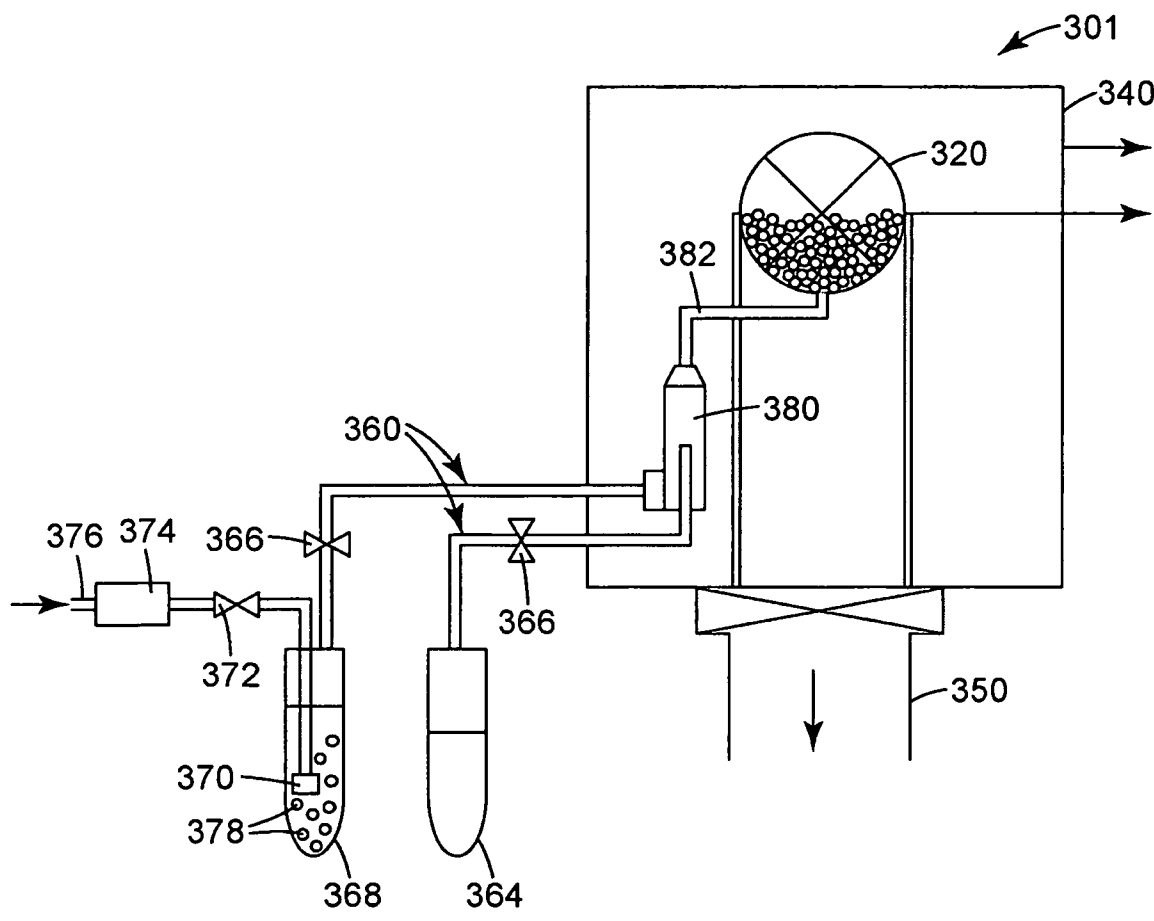


圖 3C

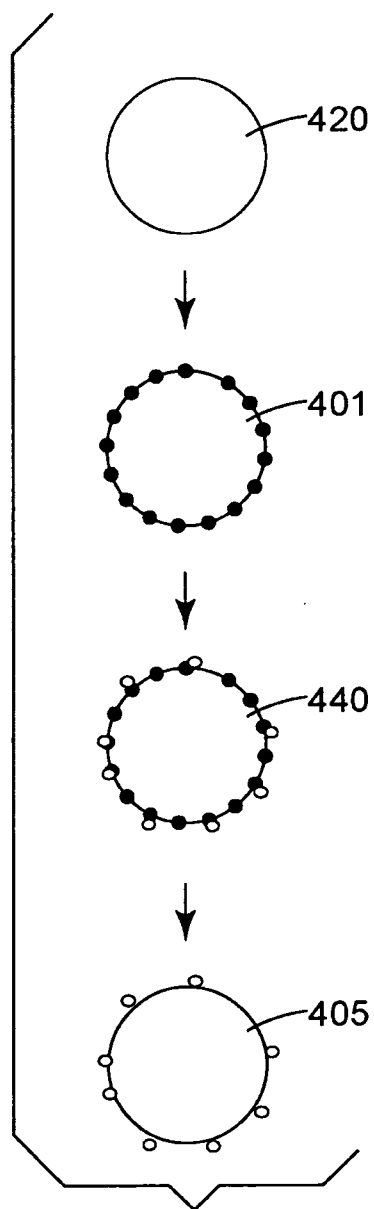


圖4A

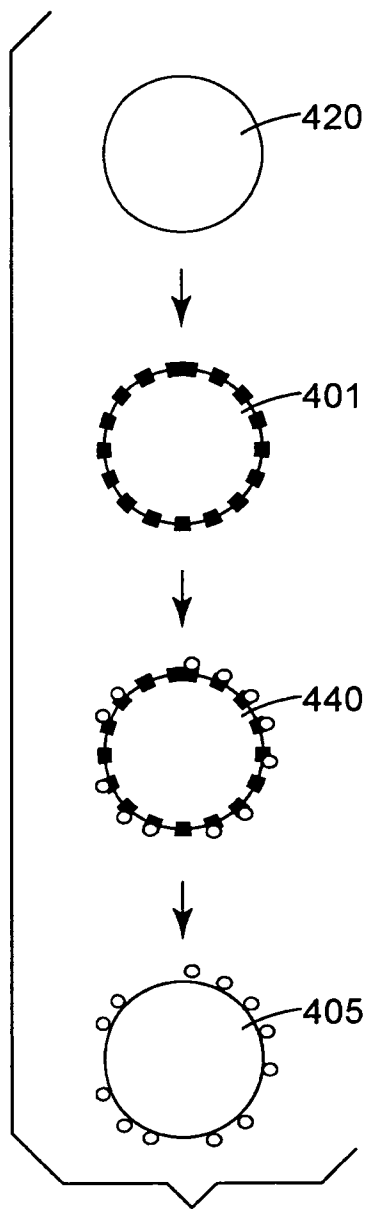


圖4B

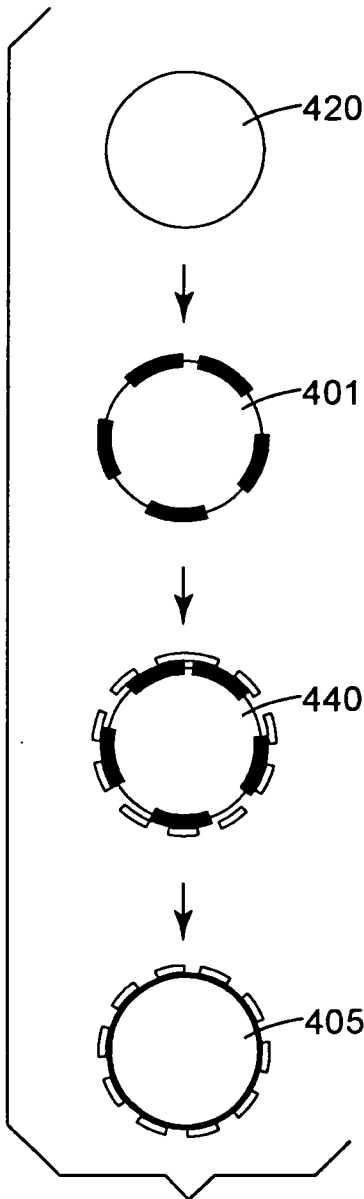


圖 4C

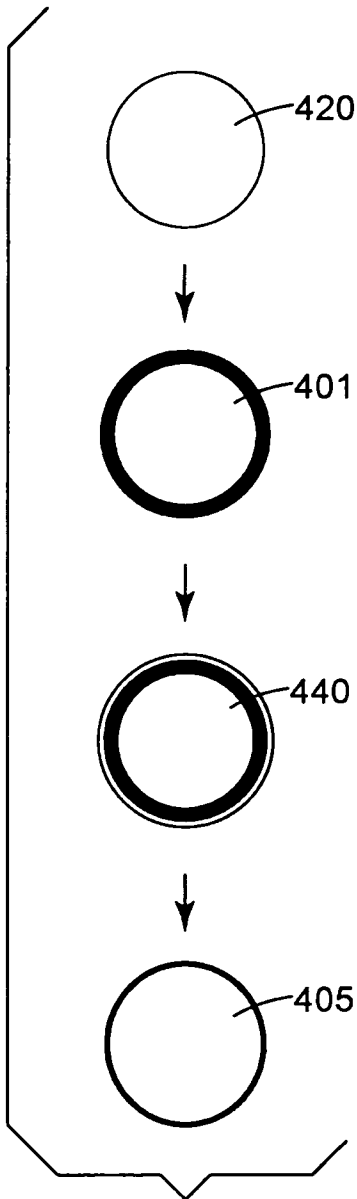


圖 4D

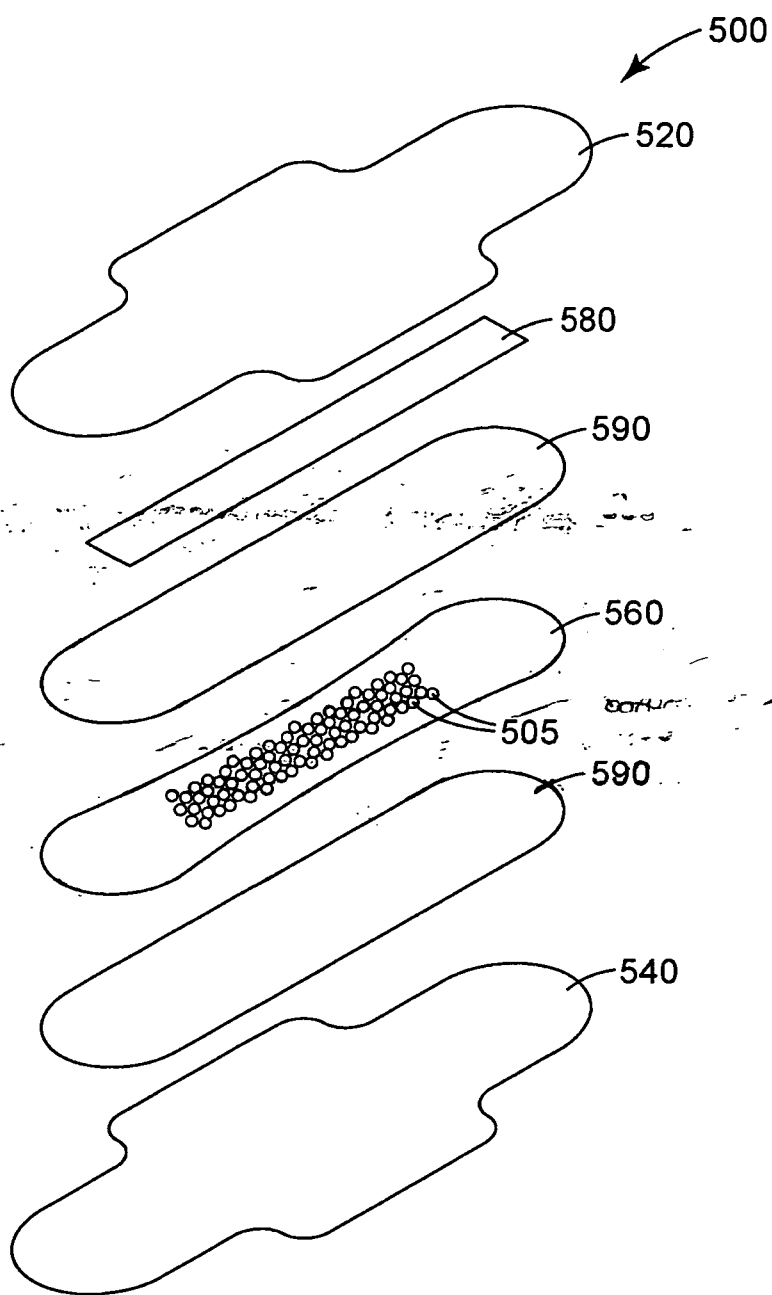


圖5