



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102702418 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201210048436. 9

A61L 15/60(2006. 01)

(22) 申请日 2004. 04. 23

A61L 15/24(2006. 01)

(30) 优先权数据

10/424, 195 2003. 04. 25 US

(62) 分案原申请数据

200480017752. 3 2004. 04. 23

(71) 申请人 赢创斯托豪森有限责任公司

地址 美国北卡罗来纳州

(72) 发明人 S·J·史密斯 M·C·乔伊

W-N·赫苏 M·弗兰克

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08F 220/06(2006. 01)

C08J 7/04(2006. 01)

C08J 3/24(2006. 01)

C08L 33/02(2006. 01)

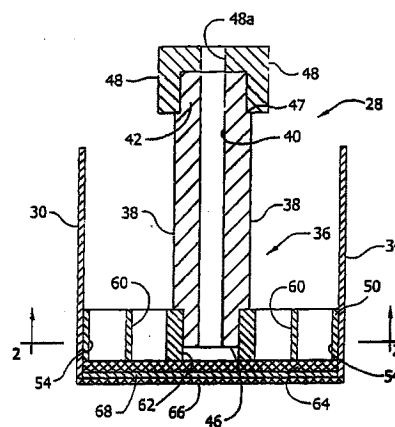
权利要求书 7 页 说明书 20 页 附图 3 页

(54) 发明名称

具有高渗透性的超吸收性聚合物

(57) 摘要

本发明涉及吸收性的交联聚合物, 该聚合物基于带有酸基团的部分中和的单烯键不饱和单体, 并且具有特别是就其在溶胀状态下传输液体的能力而言的改进性质, 并且其具有高凝胶床渗透性和高离心保留能力。



1. 一种超吸收性聚合物,其包含:

a) 55 ~ 99.9wt%的可聚合的不饱和的含有酸基团的单体,其选自丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸,或其混合物;

b) 基于可聚合的不饱和的含有酸基团的单体的总量为 0.001 ~ 5.0wt%的内交联剂;其中超吸收性聚合物的中和程度为 50 ~ 80mol%;超吸收性聚合物转化成超吸收性聚合物颗粒,每个超吸收性聚合物颗粒具有表面,并且超吸收性聚合物颗粒具有 150 微米-850 微米的颗粒尺寸,其中超吸收性聚合物颗粒的表面用以下各项处理:

c) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.001 ~ 5.0wt%的施于超吸收性聚合物颗粒表面的表面交联剂,其中用表面交联剂处理的超吸收性聚合物颗粒在 150 ~ 250°C 范围内热处理导致超吸收性聚合物颗粒表面附近的聚合物基质的交联密度相对于超吸收性聚合物颗粒内部的交联密度提高;

d) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0 ~ 5wt%的在表面上的多价金属盐;

e) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.01 ~ 5wt%的不可溶的无机粉末;和

f) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0 ~ 2wt%的在表面上的表面活性剂,其中超吸收性聚合物的中和程度为 50 ~ 80mol%;离心保留能力测试确定的离心保留能力为 27.8 ~ 32g/g;凝胶床渗透性数值 GBP 为至少约 $[54000e^{-0.18x}+75] \times 10^{-9} \text{cm}^2$,其中 x 为离心保留能力的数值;凝胶强度/剪切模量测试确定的剪切模量 G' 为 6,011 ~ 7777 dynes/cm²;0.7psi 压力下的吸收值测试确定的 0.7psi 压力下的吸收值为 19.4 ~ 22.4g/g。

2. 一种超吸收性聚合物,其包含:

a) 55 ~ 99.9wt%的可聚合的不饱和的含有酸基团的单体,其选自丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸,或其混合物;

b) 基于可聚合的不饱和的含有酸基团的单体的总量为 0.001 ~ 5.0wt%的内交联剂,其中超吸收性聚合物的中和程度为 50 ~ 80mol%;超吸收性聚合物转化成超吸收性聚合物颗粒,每个超吸收性聚合物颗粒具有表面,并且超吸收性聚合物颗粒具有 150 微米-850 微米的颗粒尺寸,其中超吸收性聚合物颗粒的表面用以下各项处理:

c) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.001 ~ 5.0wt%的施于超吸收性聚合物颗粒表面的表面交联剂,其中用表面交联剂处理的超吸收性聚合物颗粒在 150 ~ 250°C 范围内热处理导致超吸收性聚合物颗粒表面附近的聚合物基质的交联密度相对于超吸收性聚合物颗粒内部的交联密度提高;

d) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0 ~ 5wt%的在表面上的多价金属盐;

e) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.01 ~ 5wt%的不可溶的无机粉末;和

f) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0 ~ 2wt%的在表面上的表面活性剂,其中超吸收性聚合物的中和程度为 50 ~ 80mol%;离心保留能力测试确定的离心保留能力为 27.8 ~ 32g/g,凝胶床渗透性数值 GBP 为至少约 $[54000e^{-0.18x}+75] \times 10^{-9} \text{cm}^2$,其中 x 为离心保留能力的数值,且 GBP 大于 $[0.34(G')-2080] \times 10^{-9} \text{cm}^2$,其中 G' 是以 dynes/cm² 计的剪切模量数值;0.7psi 压力下的吸收值测试确定的 0.7psi 压力下的吸收值为 19.4 ~ 22.4g/g。

3. 一种超吸收性聚合物,其包含:

a) 55 ~ 99.9wt%的可聚合的不饱和的含有酸基团的单体,其选自丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸,或其混合物;

b) 基于可聚合的不饱和的含有酸基团的单体的总量为 0.001 ~ 5.0wt% 的内交联剂；其中超吸收性聚合物的中和程度为 50 ~ 80mol%；超吸收性聚合物转化成超吸收性聚合物颗粒，每个超吸收性聚合物颗粒具有表面，并且超吸收性聚合物颗粒具有 150 微米 - 850 微米的颗粒尺寸，其中超吸收性聚合物颗粒的表面用以下各项处理：

c) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.001 ~ 5.0wt% 的施于超吸收性聚合物颗粒表面的表面交联剂；其中用表面交联剂处理的超吸收性聚合物颗粒在 150 ~ 250℃ 范围内热处理导致超吸收性聚合物颗粒表面附近的聚合物基质的交联密度相对于超吸收性聚合物颗粒内部的交联密度提高；

d) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0 ~ 5wt% 的在表面上的多价金属盐；

e) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.01 ~ 5wt% 的不可溶的无机粉末；和

g) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0 ~ 2wt% 的在表面上的表面活性剂，其中超吸收性聚合物的中和程度为 50 ~ 80mol%；离心保留能力测试确定的离心保留能力为 27.8 ~ 32g/g，凝胶床渗透性测试测得的凝胶床渗透性为 $390 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \sim 1456 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ，其中用于离心保留能力测试和凝胶床渗透性测试的颗粒状超吸收性聚合物样品由尺寸为 300 ~ 600 微米的超吸收性聚合物颗粒组成；凝胶强度 / 剪切模量测试确定的剪切模量 G' 为 6,011 ~ 7777 dynes/cm²；0.7psi 压力下的吸收值测试确定的 0.7psi 压力下的吸收值为 19.4 ~ 22.4g/g。

4. 根据权利要求 1 的超吸收性聚合物，其中 GBP 为至少约 $[54000e^{-0.175x}+100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 。

5. 根据权利要求 1 的超吸收性聚合物，其中 GBP 为至少约 $[54000e^{-0.17x}+100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 。

6. 根据权利要求 1 的超吸收性聚合物，其中 GBP 为至少约 $[54000e^{-0.165x}+100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 。

7. 根据权利要求 1 的超吸收性聚合物，其具有以下特征：凝胶床渗透性为约 $800 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \sim$ 约 $1500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 。

8. 根据权利要求 1 的超吸收性聚合物，其具有以下特征：凝胶床渗透性为至少约 $600 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 。

9. 根据权利要求 1、2 或 3 任一项的超吸收性聚合物，其中可聚合的不饱和的含有酸基团的单体包括丙烯酸。

10. 根据权利要求 1、2 或 3 任一项的超吸收性聚合物，其中内交联剂选自脂族不饱和酰胺；多元醇或烷氧基化多元醇与烯键式不饱和酸的脂族酯；多聚乙二醇或三羟甲基丙烷；三羟甲基丙烷的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯；甘油和季戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯；乙氧基化的甘油和季戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯；烯丙基化合物；氰脲酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯、马来酸二烯丙酯、聚烯丙基酯、四烯丙基氧基乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基亚乙基二胺、二元醇、多元醇、羟基烯丙基或丙烯酸类化合物以及磷酸或亚磷酸的烯丙基酯；不饱和酰胺的 N-羟甲基化合物；离子交联剂；或其混合物。

11. 根据权利要求 1、2 或 3 任一项的超吸收性聚合物，其中内交联剂选自三烯丙基胺、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化的烯丙基醚丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、或乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

12. 根据权利要求 1、2 或 3 任一项的超吸收性聚合物，其中内交联剂选自三烯丙基胺、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化的烯丙基醚丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、或乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

13. 根据权利要求 11 的超吸收性聚合物,其包含 c) 1.0wt% 碳酸亚乙酯 ;d) 0.5wt% 硫酸铝和 e) 0.2wt% 高岭土。

14. 根据权利要求 13 的超吸收性聚合物,其中超吸收性聚合物颗粒在 186°C 热处理 25 分钟。

15. 根据权利要求 13 的超吸收性聚合物,其中超吸收性聚合物的离心保留能力为 29 ~ 30g/g ;凝胶床渗透性为 $612 \times 10^{-9} \text{m}^2 \sim 862 \times 10^{-9} \text{m}^2$;剪切模量 G' 为 6,899 ~ 7777 dynes/cm² ;0.7psi 压力下的吸收值为 21.4 ~ 22.4g/g。

16. 根据权利要求 11 的超吸收性聚合物,其包含 c) 0.3wt% 的 N-2- 羟基 -N-2- 羧乙基椰油氨基乙胺钠盐和 e) 0.05wt% 高岭土。

17. 根据权利要求 16 的超吸收性聚合物,其中超吸收性聚合物颗粒在 186°C 热处理 25 分钟。

18. 根据权利要求 16 的超吸收性聚合物,其中超吸收性聚合物的离心保留能力为 30 ~ 32g/g ;凝胶床渗透性为 $390 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \sim 500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$;剪切模量 G' 为 6,227 ~ 6797 dynes/cm² ;0.7psi 压力下的吸收值为 20.3 ~ 21.5g/g。

19. 根据权利要求 11 的超吸收性聚合物,其包含 c) 1.0wt% 碳酸亚乙酯 ;d) 0.01wt% 硫酸铝和 e) 0.5wt% 热解法二氧化硅。

20. 根据权利要求 19 的超吸收性聚合物,其中超吸收性聚合物颗粒在 176°C 热处理 135 分钟。

21. 根据权利要求 11 的超吸收性聚合物,其包含 c) 1.0wt% 碳酸亚乙酯 ;d) 0.01wt% 硫酸铝和 e) 0.5wt% 高岭土。

22. 根据权利要求 21 的超吸收性聚合物,其中超吸收性聚合物颗粒在 176°C 热处理 135 分钟。

23. 一种超吸收性聚合物,其包含 :

a) 55 ~ 99.9wt% 的可聚合的不饱和的含有酸基团的单体,其包括丙烯酸 ;

b) 基于可聚合的不饱和的含有酸基团的单体的总量为 0.001 ~ 5.0wt% 的内交联剂 ;其中超吸收性聚合物转化成具有表面的超吸收性聚合物颗粒,其中超吸收性聚合物颗粒是尺寸为 150 微米 -850 微米的颗粒,其中超吸收性聚合物颗粒的表面用以下各项处理 :

c) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.001 ~ 5.0wt% 的施于颗粒表面的表面交联剂,其中超吸收性聚合物颗粒在 150 ~ 250°C 范围内热处理导致超吸收性聚合物颗粒表面附近的聚合物基质的交联密度相对于超吸收性聚合物颗粒内部的交联密度提高 ;

d) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0 ~ 0.5wt% 的在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即加入的渗透改性剂,其中该渗透改性剂选自聚乙二醇或四甘醇二甲醚 ;

e) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0 ~ 0.3wt% 的在表面上的多价金属盐,其中该多价金属盐选自硫酸铝或硫酸钠 ;

f) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0 ~ 2wt% 的在表面上的表面活性剂,其中该表面活性剂选自椰油两性丙酸二钠、椰油单乙醇酰胺、或 N-2- 羟基 -N-2- 羧乙基椰油氨基乙胺钠盐 ;和

g) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.01 ~ 5wt% 的不可溶的无机粉末,其中不可溶的无机粉末选自热解法二氧化硅、热解法氧化铝或高岭土 ;

其中超吸收性聚合物的中和程度为 50 ~ 80mol % ;离心保留能力测试确定的离心保留能力为 25 ~ 35g/g,凝胶床渗透性测试确定的凝胶床渗透性为 $500 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \sim 2500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$,其中用于离心保留能力测试和凝胶床渗透性测试的颗粒状超吸收性聚合物样品由尺寸为 300 ~ 600 微米的超吸收性聚合物颗粒组成 ;凝胶强度 / 剪切模量测试确定的剪切模量 G' 小于 9500dynes/cm² ;0.7psi 压力下的吸收值测试确定的 0.7psi 压力下的吸收值为小于 23g/g。

24. 一种超吸收性聚合物,其包含 :

a) 55 ~ 99.9wt%的可聚合的不饱和的含有酸基团的单体,其包括丙烯酸 ;

b) 基于可聚合的不饱和的含有酸基团的单体的总量为 0.001 ~ 5.0wt%的内交联剂,其中超吸收性聚合物转化成具有表面的超吸收性聚合物颗粒,其中超吸收性聚合物颗粒是尺寸为 150 微米 -850 微米的颗粒,其中超吸收性聚合物颗粒的表面用以下各项处理 :

c) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.001 ~ 5.0wt%的施于颗粒表面的表面交联剂 ;其中超吸收性聚合物颗粒在 150 ~ 250℃ 范围内热处理导致超吸收性聚合物颗粒表面附近的聚合物基质的交联密度相对于超吸收性聚合物颗粒内部的交联密度提高 ;

d) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.2 ~ 0.5wt%的在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即加入的渗透改性剂,其中该渗透改性剂选自聚乙二醇或四甘醇二甲醚 ;

e) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.01 ~ 0.3wt%的在表面上的多价金属盐,其中该多价金属盐选自硫酸铝或硫酸钠 ;

f) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0 ~ 2wt%的在表面上的表面活性剂,其中该表面活性剂选自椰油两性丙酸二钠、椰油单乙醇酰胺或 N-2- 羟基 -N-2- 羧乙基椰油氨基乙酸钠盐 ;和

g) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.01 ~ 5wt%的不可溶的无机粉末,其中不可溶的无机粉末选自热解法二氧化硅、热解法氧化铝或高岭土 ;

其中超吸收性聚合物的中和程度为 50 ~ 80mol % ;离心保留能力测试确定的离心保留能力为 25 ~ 35g/g,凝胶床渗透性测试确定的凝胶床渗透性为 $500 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \sim 2500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$,其中用于离心保留能力测试和凝胶床渗透性测试的颗粒状超吸收性聚合物样品由尺寸为 300 ~ 600 微米的超吸收性聚合物颗粒组成 ;凝胶强度 / 剪切模量测试确定的剪切模量 G' 小于 9500dynes/cm² ;0.7psi 压力下的吸收值测试确定的 0.7psi 压力下的吸收值为小于 23g/g。

25. 根据权利要求 23 或 24 的超吸收性聚合物,其中可聚合的不饱和的含有酸基团的单体包括丙烯酸。

26. 根据权利要求 23 或 24 的超吸收性聚合物,其中内交联剂选自脂族不饱和酰胺 ;多元醇或烷氧基化多元醇与烯键式不饱和酸的脂族酯 ;多聚乙二醇或三羟甲基丙烷 ;三羟甲基丙烷的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯 ;甘油和季戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯 ;乙氧基化的甘油和季戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯 ;烯丙基化合物 ;氰脲酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯、马来酸二烯丙酯、聚烯丙基酯、四烯丙基氧基乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基亚乙基二胺、二元醇、多元醇、羟基烯丙基或丙烯酸类化合物以及磷酸或亚磷酸的烯丙基酯 ;不饱和酰胺的 N- 羟甲基化合物 ;离子交联剂 ;或其混合物。

27. 根据权利要求 23 或 24 的超吸收性聚合物,其中内交联剂选自三烯丙基胺、乙氧基

化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化的烯丙基醚丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、或乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

28. 根据权利要求 23 或 24 的超吸收性聚合物,其中内交联剂选自三烯丙基胺、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化的烯丙基醚丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、或乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

29. 根据权利要求 23 或 24 的超吸收性聚合物,其包含 c) 1.0wt% 的碳酸亚乙酯; d) 0.5wt% 四甘醇二甲醚; e) 0.2wt% 硫酸铝; f) 0.1wt% 椰油两性丙酸二钠; 和 e) 0.5wt% 热解法二氧化硅。

30. 根据权利要求 29 的超吸收性聚合物,其中超吸收性聚合物颗粒在 180°C 热处理 20 至 40 分钟。

31. 根据权利要求 23 或 24 的超吸收性聚合物,其包含 c) 0.5wt% 的碳酸亚乙酯; d) 0.5wt% 聚乙二醇; e) 0.2wt% 硫酸钠; f) 0.1wt% 椰油单乙醇酰胺; 和 e) 0.5wt% 热解法氧化铝。

32. 根据权利要求 31 的超吸收性聚合物,其中超吸收性聚合物颗粒在 180°C 热处理 20 至 40 分钟。

33. 根据权利要求 23 或 24 的超吸收性聚合物,其包含 c) 0.5wt% 的碳酸亚乙酯; d) 0.2wt% 聚乙二醇; e) 0.3wt% 硫酸铝; f) 0.1wt% 椰油单乙醇酰胺; 和 e) 0.5wt% 热解法氧化铝。

34. 根据权利要求 33 的超吸收性聚合物,其中超吸收性聚合物颗粒在 180°C 热处理 20 至 40 分钟。

35. 根据权利要求 23 或 24 的超吸收性聚合物,其包含 c) 1.0wt% 的碳酸亚乙酯; d) 0.5wt% 四甘醇二甲醚; e) 0.2wt% 硫酸铝; f) 0.1wt% 椰油两性丙酸二钠; 和 e) 0.5wt% 热解法氧化铝。

36. 根据权利要求 35 的超吸收性聚合物,其中超吸收性聚合物颗粒在 180°C 热处理 20 至 40 分钟。

37. 根据权利要求 23 或 24 的超吸收性聚合物,其包含 c) 1.0wt% 的碳酸亚乙酯; d) 0.5wt% 四甘醇二甲醚; e) 0.2wt% 硫酸铝; f) 0.1wt% 椰油两性丙酸二钠; 和 e) 0.5wt% 热解法二氧化铝。

38. 根据权利要求 37 的超吸收性聚合物,其中超吸收性聚合物颗粒在 180°C 热处理 20 至 40 分钟。

39. 一种制备超吸收性聚合物颗粒的方法,其包括以下步骤:

a) 制备超吸收性聚合物,通过的方法为在水溶液中聚合 55 ~ 99.9wt% 的选自丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸或其混合物的可聚合的不饱和的含有酸基团的单体,以及基于可聚合的不饱和的含有酸基团的单体为 0.001 ~ 5.0wt% 的内交联剂;其中可聚合的不饱和的含有酸基团的单体被中和且超吸收性聚合物的中和程度为 50 ~ 80mol%;

b) 干燥该超吸收性聚合物;

c) 从步骤 b) 的超吸收性聚合物制备超吸收性聚合物颗粒;

d) 用表面添加剂表面处理步骤 c) 的超吸收性聚合物颗粒,该表面添加剂包括:

i) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.01 ~ 5.0wt% 的表面交联剂；
ii) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0 ~ 5wt% 的在表面上的多价金属盐；
iii) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0.01 ~ 5wt% 的不可溶的无机粉末；
iv) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0 ~ 5wt% 的渗透改性剂；和
v) 基于干燥的超吸收性聚合物粉末为 0 ~ 2wt% 的表面活性剂；以及
e) 将步骤 d) 的经涂布的超吸收性聚合物颗粒并且在步骤 d) 的表面处理之后在 150 ~ 250°C 范围内热处理 0.5 分钟至一小时，其中该超吸收性聚合物组合物经离心保留能力测试确定的离心保留能力为 25 ~ 35g/g；凝胶床渗透性测试测得的凝胶床渗透性为 $500 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \sim 2500 \times 10^{-9} \text{m}^2$ ；其中用于离心保留能力测试和凝胶床渗透性测试的颗粒状超吸收性聚合物样品由尺寸为 300 ~ 600 微米的超吸收性聚合物颗粒组成；凝胶强度 / 剪切模量测试确定的剪切模量 G' 小于 9,500dynes/cm²；0.7psi 压力下的吸收值测试确定的 0.7psi 压力下的吸收值小于 23g/g。

40. 根据权利要求 39 的方法，其中可聚合的不饱和的含有酸基团的单体包括丙烯酸。

41. 根据权利要求 39 的方法，其中内交联剂选自脂族不饱和酰胺；多元醇或烷氧基化多元醇与烯键式不饱和酸的脂族酯；多聚乙二醇或三羟甲基丙烷；三羟甲基丙烷的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯；甘油和季戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯；乙氧基化的甘油和季戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯；烯丙基化合物；氰脲酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯、马来酸二烯丙酯、聚烯丙基酯、四烯丙基氧基乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基亚乙基二胺、二元醇、多元醇、羟基烯丙基或丙烯酸类化合物以及磷酸或亚磷酸的烯丙基酯；不饱和酰胺的 N-羟甲基化合物；离子交联剂；或其混合物。

42. 根据权利要求 39 的方法，其中内交联剂选自三烯丙基胺、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化的烯丙基醚丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、或乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

43. 根据权利要求 39 的方法，其中内交联剂选自 b1-三烯丙基胺、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化的烯丙基醚丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、或乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

44. 根据权利要求 39 或 40 的方法，其中表面交联剂包括碳酸亚烷基酯。

45. 根据权利要求 44 的方法，其包含 c) 1.0wt% 碳酸亚乙酯；d) 0.5wt% 硫酸铝和 e) 0.2wt% 高岭土。

46. 根据权利要求 45 的超吸收性聚合物，其中超吸收性聚合物颗粒在 186°C 热处理 25 分钟。

47. 根据权利要求 46 的方法，其中超吸收性聚合物的离心保留能力为 29 ~ 30g/g；凝胶床渗透性为 $612 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \sim 862 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ；剪切模量 G' 为 6,899 ~ 7777dynes/cm²；0.7psi 压力下的吸收值为 21.4 ~ 22.4g/g。

48. 根据权利要求 44 的方法，其包含 c) 0.3wt% 的 N-2-羟基-N-2-羧乙基椰油氨基乙胺钠盐和 e) 0.05wt% 高岭土。

49. 根据权利要求 48 的超吸收性聚合物，其中超吸收性聚合物颗粒在 186°C 热处理 25 分钟。

50. 根据权利要求 49 的方法，其中超吸收性聚合物的离心保留能力为 30 ~ 32g/g；凝

胶床渗透性为 $390 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \sim 500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$; 剪切模量 G' 为 $6,227 \sim 6797 \text{dynes/cm}^2$; 0.7psi 压力下的吸收值为 $20.3 \sim 21.5 \text{g/g}$ 。

51. 根据权利要求 44 的方法, 其包含 c) $1.0 \text{wt}\%$ 碳酸亚乙酯; d) $0.01 \text{wt}\%$ 硫酸铝和 e) $0.5 \text{wt}\%$ 热解法二氧化硅。

52. 根据权利要求 51 的超吸收性聚合物, 其中超吸收性聚合物颗粒在 176°C 热处理 135 分钟。

53. 根据权利要求 44 的方法, 其包含 c) $1.0 \text{wt}\%$ 碳酸亚乙酯; d) $0.01 \text{wt}\%$ 硫酸铝和 e) $0.5 \text{wt}\%$ 高岭土。

54. 根据权利要求 53 的方法, 其中超吸收性聚合物颗粒在 176°C 热处理 135 分钟。

55. 根据权利要求 44 的方法, 其包含 c) $1.0 \text{wt}\%$ 的碳酸亚乙酯; d) $0.5 \text{wt}\%$ 四甘醇二甲醚; e) $0.2 \text{wt}\%$ 硫酸铝; f) $0.1 \text{wt}\%$ 椰油两性丙酸二钠; 和 e) $0.5 \text{wt}\%$ 热解法二氧化硅。

56. 根据权利要求 55 的方法, 其中超吸收性聚合物颗粒在 180°C 热处理 20 至 40 分钟。

57. 根据权利要求 44 的方法, 其包含 c) $0.5 \text{wt}\%$ 的碳酸亚乙酯; d) $0.5 \text{wt}\%$ 聚乙二醇; e) $0.2 \text{wt}\%$ 硫酸钠; f) $0.1 \text{wt}\%$ 椰油单乙醇酰胺; 和 e) $0.5 \text{wt}\%$ 热解法氧化铝。

58. 根据权利要求 57 的方法, 其中超吸收性聚合物颗粒在 180°C 热处理 20 至 40 分钟。

59. 根据权利要求 44 的方法, 其包含 c) $0.5 \text{wt}\%$ 的碳酸亚乙酯; d) $0.2 \text{wt}\%$ 聚乙二醇; e) $0.3 \text{wt}\%$ 硫酸铝; f) $0.1 \text{wt}\%$ 椰油单乙醇酰胺; 和 e) $0.5 \text{wt}\%$ 热解法氧化铝。

60. 根据权利要求 59 的方法, 其中超吸收性聚合物颗粒在 180°C 热处理 20 至 40 分钟。

61. 根据权利要求 44 的方法, 其包含 c) $1.0 \text{wt}\%$ 的碳酸亚乙酯; d) $0.5 \text{wt}\%$ 四甘醇二甲醚; e) $0.2 \text{wt}\%$ 硫酸铝; f) $0.1 \text{wt}\%$ 椰油两性丙酸二钠; 和 e) $0.5 \text{wt}\%$ 热解法氧化铝。

62. 根据权利要求 61 的方法, 其中超吸收性聚合物颗粒在 180°C 热处理 20 至 40 分钟。

63. 根据权利要求 44 的方法, 其包含 c) $1.0 \text{wt}\%$ 的碳酸亚乙酯; d) $0.5 \text{wt}\%$ 四甘醇二甲醚; e) $0.2 \text{wt}\%$ 硫酸铝; f) $0.1 \text{wt}\%$ 椰油两性丙酸二钠; 和 e) $0.5 \text{wt}\%$ 热解法氧化铝。

64. 根据权利要求 63 的方法, 其中超吸收性聚合物颗粒在 180°C 热处理 20 至 40 分钟。

具有高渗透性的超吸收性聚合物

[0001] 本申请是由施拖克豪森公司于 2004 年 4 月 23 日提交的国际申请号为 PCT/US2004/012707 的发明名称为“具有高渗透性的超吸收性聚合物”的国际申请的分案申请。该国际申请 PCT/US2004/012707 进入中国国家阶段的日期为 2005 年 12 月 23 日,国家申请号为 200480017752.3。

发明领域

[0002] 本发明涉及吸收水、含水液体和血液的超吸收性聚合物,其中本发明的超吸收性聚合物具有改进的性质,特别是凝胶床渗透性和流体保留作用之间的改进关系,包括实现较高的凝胶床渗透性而不存在作为较高凝胶强度特征的低保留性的缺点。本发明还涉及这些超吸收性聚合物的制备和它们在卫生制品中和在工业领域中作为吸收剂的用途。

[0003] 发明背景

[0004] 超吸收体是指在水中含有 0.9wt% 氯化钠溶液的含水溶液中能够吸收至少约 10 倍其重量并且至多约 30 倍其重量的可水溶胀的、不溶于水的有机或无机材料。根据超吸收体的一般定义,超吸收性聚合物是能够在溶胀和形成水凝胶的情况下吸收大量含水液体和体液例如尿或血液并且能够在一定压力下保持它们的交联聚合物。

[0005] 目前可商购获得的超吸收性聚合物是其中一些羧基被氢氧化钠溶液或者氢氧化钾溶液中和的交联的聚丙烯酸或者交联的淀粉-丙烯酸接枝聚合物。由于这些特性,这些聚合物主要被用于加入卫生制品例如婴儿尿布、失禁制品或者卫生巾中。

[0006] 出于合身、舒适和美观的原因并且从环境方面考虑,日益趋向于制得更小和更薄的卫生制品。这正在通过降低这些制品的大量绒毛纤维的含量来实现。为了确保卫生制品中恒定的体液总保留能力,在这些卫生制品中采用更大的超吸收性聚合物含量。由于此原因,超吸收性聚合物必须具有提高的渗透性同时保持其他特性例如充足的吸收性和保留性。

[0007] 渗透性是一个衡量多孔结构的有效连通性的标准,该多孔结构可能是纤维垫或者泡沫片,或者在该情况下是交联聚合物,并且可以根据超吸收性聚合物的空隙率和连通性程度来确定。凝胶渗透性是大量颗粒作为整体的一个性质,并且与颗粒尺寸分布、颗粒形状、开孔的连通性、溶胀凝胶的剪切模量和表面改性相关。实际上,超吸收性聚合物的渗透性是一个衡量液体如何快速地流经大量溶胀颗粒的标准。低渗透性表示液体不能容易地流过超吸收性聚合物,这通常被称为凝胶阻塞,并且表示任何强制的液体流动(例如在尿布使用期间尿液的二次施加)必须采用替代途径(例如尿布渗漏)。

[0008] 特别地,凝胶阻塞是一个公知问题,其可能与超吸收性聚合物在吸收制品例如尿布中的使用有关。当超吸收性聚合物颗粒在体液进入吸收制品的入口周围迅速膨胀导致 SAP-绒毛基质中的间隙和孔闭合时,发生凝胶阻塞。由于借助于扩散通过溶胀水凝胶来传输液体比通过间隙的传输慢得多,因此在流体入口区域中出现密封效应。该效应被称作凝胶阻塞。

[0009] 液体传输通过溶胀的超吸收性聚合物颗粒本身遵循扩散原理并且是一个非常缓

慢的过程,其在卫生制品的使用状态下对液体的分布不起作用。在由于缺乏凝胶稳定性而不能保持开放床结构以实现毛细管传输作用的超吸收性聚合物中,已经通过将所述超吸收性聚合物嵌入纤维基质中来确保所述颗粒彼此分离。

[0010] 在被称作下一代的尿布构造体中,在吸收剂层中存在着较少的纤维材料或者可能根本不存在,以有助于传输液体或者保持开放的流体可渗透的结构。这些下一代尿布构造体的超吸收性聚合物必须在溶胀状态下具有足够高的稳定性—通常被称作凝胶强度,因此所述溶胀凝胶具有足够量的可以通过其传输液体的毛细空隙。

[0011] 为了得到具有高凝胶强度的超吸收性聚合物,可以提高聚合物的交联度,这必然导致溶胀性和保留能力的下降。为了获得在极薄的具有低纤维含量的下一代制品中所需的提高了的渗透性,现有技术已经教导了提高交联量以得到较高的凝胶强度,通常具有大于 $9,500\text{dynes/cm}^2$ (达因/厘米²) 的剪切模量。然而,该超吸收性聚合物的吸收值和保留值会被降低到不希望的低水平。制备超吸收性聚合物领域的一个重要目标是开发出具有在表面交联之后的阶段中对液体的高吸收性和保留能力以及提高了的渗透性的聚合物。已经发现,通过对 SAP 制品采用新型表面改性作用得到了较高的渗透性而不具有非常高的凝胶强度以及不希望的相关的低吸收值。

[0012] 因此本发明的一个目的是提供一种即使当所述超吸收性聚合物基于吸收体结构的重量百分比增加时也可表现出优异性质(例如保持高液体渗透性和液体保留作用的能力)的吸收性聚合物组合物。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明涉及一种超吸收性聚合物,其凝胶床渗透性数值 (gel bed permeability numeric number,GBP) 为至少约 $[54000e^{-0.18x}+75] \times 10^{-9}\text{cm}^2$,其中 x 为离心保留能力的数值;并且剪切模量 G' 小于约 $9,500\text{dynes/cm}^2$ 。

[0015] 本发明还涉及一种超吸收性聚合物,其包含:约 55~约 99.9wt%的可聚合的不饱和的含有酸基团的单体;约 0.001~约 5.0wt%的内交联剂;约 0.001~约 5.0wt%的施于颗粒表面的表面交联剂;0~约 5wt%的在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即加入的渗透改性剂;0~约 5wt%的在表面上的多价金属盐;约 0~2wt%的在表面上的表面活性剂;和约 0.01~约 5wt%的不可溶的无机粉末,其中该超吸收性聚合物的中和度大于约 25%;凝胶床渗透性数值 (GBP) 为至少约 $[54000e^{-0.18x}+75] \times 10^{-9}\text{cm}^2$,其中 x 为离心保留能力的数值;剪切模量 G' 小于约 $9,500\text{dynes/cm}^2$,并且压力下的吸收值小于约 23g/g。

[0016] 本发明另外涉及一种超吸收性聚合物,其包含:约 55~约 99.9wt%的可聚合的不饱和的含有酸基团的单体;约 0.001~约 5.0wt%的内交联剂;约 0.001~约 5.0wt%的施于颗粒表面的表面交联剂;0~约 5wt%的在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即加入的渗透改性剂;0~约 5wt%的在表面上的多价金属盐;约 0~2wt%的在表面上的表面活性剂;和约 0.01~约 5wt%的不可溶的无机粉末,其中该超吸收性聚合物的中和度大于约 25%;凝胶床渗透性为至少 $300 \times 10^{-9}\text{cm}^2$ 并且大于 $[0.34(G')-2080] \times 10^{-9}\text{cm}^2$,其中 G' 是以 dynes/cm^2 计的剪切模量数值;并且压力下的吸收值小于约 23g/g。

[0017] 另外,本发明包括一种超吸收性聚合物,其包含:约 55~约 99.9wt%的可聚合的不饱和的含有酸基团的单体;约 0.001~约 5.0wt%的内交联剂;约 0.001~约 5.0wt%的施于颗粒表面的表面交联剂;0~约 5wt%的在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即

加入的渗透改性剂;0~约5wt%的在表面上的多价金属盐;约0~2wt%的在表面上的表面活性剂;和约0.01~约5wt%的不可溶的无机粉末,其中该超吸收性聚合物具有以下特征:离心保留能力为约27~约30g/g;剪切模量为约6400~约8000dynes/cm²,凝胶床渗透性为约800~约1500×10⁻⁹cm²,并且压力下的吸收值小于约23g/g。

[0018] 除此之外,本发明涉及可以含有本发明的超吸收性聚合物的吸收组合物或者卫生制品。

[0019] 附图简述

[0020] 图1是用于进行渗透性测试的装置的横截面;

[0021] 图2是取自图1的线2-2平面的截面;和

[0022] 图3是用于进行剪切模量测试的装置的正视图。

图4表示凝胶床渗透性与离心保留能力的关系。

图5表示凝胶床渗透性GBP与剪切模量G'的关系。

[0023] 发明详述

[0024] 合适的超吸收性聚合物可以选自天然的、可生物降解的、合成的和改性的天然聚合物和材料。涉及所述超吸收性聚合物所用的术语“交联”是指有效地使得一般水溶性材料基本不水溶的但可溶胀的任何方式。这种交联方式可以包括例如物理缠结、结晶区、共价键、离子配合和离子缔合、亲水缔合例如氢键、疏水缔合或者范德华力。超吸收性聚合物包括内交联和表面交联。

[0025] 在本发明的一个实施方案中,超吸收性聚合物是具有以下特性的交联聚合物:其中该超吸收性聚合物的凝胶床渗透性(GBP)数值为至少约 $[54000e^{-0.18x}+75] \times 10^{-9}$ cm²,其中x为离心保留能力(CRC)的数值;并且剪切模量G'小于约9,500dynes/cm²。优选地,该超吸收性聚合物表现出离心保留能力为约25~35g/g,剪切模量为5000~8500dynes/cm²,凝胶床渗透性为约500~2500×10⁻⁹cm²,并且压力下的吸收值小于约23g/g。一个优选实施方案是具有以下特性的超吸收性聚合物:离心保留能力为约27~约30g/g,剪切模量为约6400~约8000dynes/cm²,凝胶床渗透性为约800~约1500×10⁻⁹cm²,并且压力下的吸收值小于约23g/g。其他实施方案包括,但不限于,包括其中GBP为至少约 $[54000e^{-0.175x}+100] \times 10^{-9}$ cm²的根据本发明的超吸收性聚合物;或者GBP为至少约 $[54000e^{-0.17x}+100] \times 10^{-9}$ cm²的根据本发明的超吸收性聚合物;或者其中GBP至少约 $[54000e^{-0.165x}+100] \times 10^{-9}$ cm²的根据本发明的超吸收性聚合物;或者其中凝胶床渗透性为至少约500×10⁻⁹cm²的根据本发明的超吸收性聚合物;或者离心保留能力为约27~约30g/g;剪切模量为约6400~8000dynes/cm²以及凝胶床渗透性为约800×10⁻⁹cm²~约1500×10⁻⁹cm²的所述超吸收性聚合物;或者离心保留能力为至少约30g/g;剪切模量为约4500~6400dynes/cm²以及凝胶床渗透性为至少约600×10⁻⁹cm²的根据本发明的超吸收性聚合物。

[0026] 在本发明的一个实施方案中,超吸收性聚合物是交联的聚合物,其包含:a)约55~约99.9wt%的可聚合的不饱和的含有酸基团的单体;b)约0.001~约5.0wt%的内交联剂;c)约0.001~约5.0wt%的施于颗粒表面的表面交联剂;d)0~约5wt%的在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即施于颗粒表面的渗透改性剂;e)0~约5wt%的在表面上的多价金属盐;f)约0.01~约5wt%的不可溶的无机粉末;和g)约0~约2%的在表面

上的表面活性剂,其中该超吸收性聚合物的中和度大于约 25%;凝胶床渗透性 (GBP) 数值为至少约 $[54000e^{-0.18x}+75] \times 10^{-9} \text{cm}^2$,其中 x 为离心保留能力 (CRC) 的数值;剪切模量 (G') 小于约 9,500dynes/cm²,并且压力下的吸收值 (AAP) 小于约 23g/g。优选地,该超吸收性聚合物表现出:离心保留能力为约 25 ~ 35g/g,剪切模量为 5000 ~ 8500dynes/cm²,凝胶床渗透性为约 500 ~ 2500 $\times 10^{-9} \text{cm}^2$,并且压力下的吸收值小于约 23g/g。一个优选实施方案是具有以下特性的超吸收性聚合物:离心保留能力为约 27 ~ 约 30g/g;剪切模量为约 6400 ~ 约 8,000dynes/cm²,凝胶床渗透性为约 800 ~ 约 1500 $\times 10^{-9} \text{cm}^2$,并且压力下的吸收值小于约 23g/g。

[0027] 本发明的超吸收性聚合物通过约 55 ~ 约 99.9wt% 的可聚合的不饱和的含有酸基团的单体的初始聚合而获得。合适的单体包括含有羧基的那些,例如丙烯酸、甲基丙烯酸或 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸,或者此处优选这些单体的混合物。优选至少约 50wt%、更优选至少约 75wt% 的所述酸基团是羧基。所述酸基团被中和达到至少约 25mol% 的程度,即所述酸基团优选作为钠盐、钾盐或铵盐存在。中和度优选为至少约 50mol%。优选获得通过在交联剂的存在下将其羧基被中和至 50 ~ 80mol% 程度的丙烯酸或甲基丙烯酸聚合而得到的聚合物。

[0028] 其它可用于制备根据本发明的吸收性聚合物的单体是 0 ~ 40wt% 的可与 a) 共聚的烯属不饱和单体,例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基烷基酯、乙氧基化的(甲基)丙烯酸酯、二甲氨基丙基丙烯酰胺或者丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵。大于 40wt% 的这些单体可能会损害所述聚合物的溶胀性。

[0029] 所述内交联剂具有至少两个烯属不饱和双键或者一个烯属不饱和双键和一个对于所述可聚合的不饱和的含有酸基团的单体的酸基团呈活性的官能团或者若干对于可被用作内交联组分的酸基团呈活性的官能团,并且其在所述可聚合的不饱和的含有酸基团的单体聚合期间存在。

[0030] 内交联剂的实例包括脂族不饱和酰胺,例如亚甲基双丙烯酰胺或亚甲基双甲基丙烯酰胺或者亚乙基双丙烯酰胺;以及多元醇或烷氧基化多元醇与烯键式不饱和酸的其它脂族酯,例如丁二醇或乙二醇、多聚乙二醇或三羟甲基丙烷的二(甲基)丙烯酸酯或三(甲基)丙烯酸酯,优选地用 1 ~ 30mol 的环氧烷烷氧基化的、优选乙氧基化的三羟甲基丙烷的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯,甘油和季戊四醇以及优选用 1 ~ 30mol 环氧乙烷乙氧基化的甘油和季戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯;以及另外的烯丙基化合物,例如(甲基)丙烯酸烯丙基酯、优选与 1 ~ 30mol 环氧乙烷反应的烷氧基化的(甲基)丙烯酸烯丙基酯、氰脲酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯、马来酸二烯丙酯、聚烯丙基酯、四烯丙基氧基乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基亚乙基二胺、二元醇、多元醇、羟基烯丙基或丙烯酸类化合物以及磷酸或亚磷酸的烯丙基酯;以及其它能够交联的单体,例如不饱和酰胺如甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺的 N-羟甲基化合物,以及由它们衍生的醚类。还可以采用离子交联剂例如多价金属盐。也可以采用所提到的交联剂的混合物。基于所述可聚合的不饱和的含有酸基团的单体的总量,内交联剂的含量为约 0.01 ~ 约 5wt%,优选约 0.1 ~ 约 3.0wt%。

[0031] 常用的引发剂例如偶氮或过氧化物、氧化还原体系或 UV 引发剂、(感光剂)和/或辐射被用于引发自由基聚合。

[0032] 将所述吸收性聚合物在聚合后表面交联。表面交联是相对于颗粒内部的交联密度

提高超吸收颗粒表面附近的聚合物基质的交联密度的任何工艺。通常通过加入表面交联剂将吸收性聚合物表面交联。优选的表面交联剂包括具有一个或多个对于聚合物链的侧基、通常是所述酸基团呈活性的官能团的化学物质。基于干燥聚合物的重量,表面交联剂的含量为约 0.01 ~ 约 5wt%, 优选约 0.1 ~ 约 3.0wt%。在加入表面交联剂之后优选进行加热步骤。

[0033] 一般地,本发明包括以碳酸亚烃酯 (alkylene carbonate) 涂覆粒状超吸收性聚合物,接着加热以进行表面交联,从而改进表面交联密度和凝胶强度特性。更特别地,通过将聚合物与碳酸亚烃酯表面交联剂的含水醇溶液混合而将表面交联剂涂覆到所述颗粒上。醇的量由碳酸亚烃酯的溶解度决定,并且出于技术原因例如防止爆炸而使其保持尽可能低。合适的醇是甲醇、乙醇、丁醇或者丁二醇以及这些醇的混合物。优选的溶剂是水,其通常以相对于粒状超吸收性聚合物为 0.3 ~ 5.0wt% 的量使用。在一些情况下,不存在任何醇的条件下将碳酸亚烃酯表面交联剂溶解于水中。还可以从粉末混合物(例如与无机载体材料如 SiO₂ 的混合物)施用所述碳酸亚烃酯表面交联剂,或者通过碳酸亚烃酯的升华以蒸汽状态施用所述碳酸亚烃酯表面交联剂。

[0034] 为了得到所需的表面交联性能,必须将碳酸亚烃酯均匀分布在粒状超吸收性聚合物上。为此,在合适的混合机例如流化床混合机、桨式混合机、研磨辊或者双螺旋混合机中进行混合。还可以在制备所述粒状超吸收性聚合物的其中一个工艺步骤期间对特定的超吸收性聚合物进行所述涂覆。用于该目的的一种特别合适的方法是反相悬浮聚合方法。

[0035] 所述涂覆处理之后的热处理如下进行。通常,热处理在 100 ~ 300°C 的温度下进行。然而,如果使用优选的碳酸亚烃酯,那么热处理在 150 ~ 250°C 的温度下进行。该处理温度取决于碳酸亚烃酯的停留时间和种类。在 150°C 的温度下,热处理进行 1 小时或者更长。另一方面,在 250°C 的温度下,数分钟例如 0.5 ~ 5 分钟足以获得所需的表面交联性能。热处理可以在常规的干燥机或烘箱中进行。

[0036] 尽管颗粒是超吸收性聚合物所用的作为示范的物理形式,但本发明并不限于该形式并且可适用于其他形式例如纤维、泡沫、膜、珠状物、棒状物等。

[0037] 根据本发明的吸收性聚合物可以包含 0 ~ 约 5wt% 的在表面交联剂之前立即、期间或者之后立即加入的渗透改性剂。渗透改性剂的实例包括通过改变所述试剂或者其中施加这些试剂的介质的粘度、表面张力、离子特性或者粘结力而改变表面改性剂渗透到超吸收性聚合物颗粒、纤维、膜、泡沫或者珠状物中的深度的化合物。优选的渗透改性剂是聚乙二醇、四甘醇二甲醚、单价金属盐、表面活性剂和水溶性聚合物。

[0038] 基于所述混合物的重量,根据本发明的吸收性聚合物可以包含 0 ~ 约 5wt% 的在聚合物表面上的多价金属盐。多价金属盐优选是水溶性的。优选的金属阳离子的实例包括 Al、Fe、Zr、Mg 和 Zn 的阳离子。优选地,金属阳离子的价态至少为 +3, 最优选 Al。在多价金属盐中优选的阴离子的实例包括卤离子、氯水合离子 (chlorohydrate)、硫酸根、硝酸根和乙酸根, 优选氯离子、硫酸根、氯水合离子和乙酸根, 更优选氯离子和硫酸根, 最优选硫酸根。硫酸铝是最优选的多价金属盐并且可容易地商购获得。硫酸铝的最优选形式是水合硫酸铝, 优选具有 12 ~ 14 个水合水的硫酸铝。可以采用多价金属盐的混合物。

[0039] 适宜地采用本领域技术人员公知的方法通过干混或者优选在溶液中将所述聚合物和多价金属盐混合。优选水溶液。对于干混,可以使用其量足以确保保持所述盐和超吸

收性聚合物的基本均匀混合物的粘合剂。粘合剂可以是水或者沸点至少为 150°C 的非挥发性有机化合物。粘合剂的实例包括水、多元醇例如丙二醇、甘油和聚(乙二醇)。

[0040] 根据本发明的吸收性聚合物可以包含约 0.01 ~ 约 5wt% 的不可溶于水的无机粉末。不可溶的无机粉末的实例包括二氧化硅、硅酸、硅酸盐、二氧化钛、氧化铝、氧化镁、氧化锌、滑石、磷酸钙、粘土、硅藻土 (diatomaceous earth)、沸石、斑脱土、高岭土、水滑石、活性粘土等。该不可溶的无机粉末添加剂可以是选自以上列表的单个化合物或者所述化合物的混合物。在所有这些实例中, 优选微观的非晶体二氧化硅或氧化铝。另外, 无机粉末的优选颗粒直径为 1,000 μm 或更小, 更优选为 100 μm 或更小。根据本发明的超吸收性聚合物还可以包括将 0 ~ 约 5wt% 的表面活性剂添加到聚合物颗粒表面上。优选的是, 这些在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即加入。

[0041] 所述表面活性剂的实例包括阴离子、非离子、阳离子和两性表面活性剂, 例如脂肪酸盐、椰油胺和酰胺以及它们的盐、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、磺基琥珀酸二烷基酯盐、磷酸烷基酯盐和聚氧乙烯烷基硫酸酯盐; 聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、脂肪酸酯和氧乙烯-氧丙烯嵌段聚合物; 烷基胺盐、季铵盐; 和月桂基二甲基胺氧化物。然而, 不必将表面活性剂限制于上述那些。这些表面活性剂可以单独或者组合使用。

[0042] 该超吸收性聚合物还可以包含 0 ~ 约 30wt% 的水溶性聚合物, 例如部分或全部水解的聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉或淀粉衍生物、聚乙二醇或聚丙烯酸类, 优选以在其中被聚合的形式。这些聚合物的分子量并不关键, 只要它们是水溶性的。优选的水溶性聚合物是淀粉和聚乙烯醇。在根据本发明的吸收性聚合物中, 基于组分 a) ~ d) 的总量, 这些水溶性聚合物的优选含量为 0 ~ 30wt%, 优选为 0 ~ 5wt%。水溶性聚合物、优选合成聚合物、例如聚乙烯醇也可以用作所述待聚合单体用的接枝基体。

[0043] 有时希望采用在表面改性期间起到若干作用的表面添加剂。例如, 单个添加剂可以是表面活性剂、粘度改性剂并且可以反应而使聚合物链交联。

[0044] 该超吸收性聚合物还可以包含 0 ~ 约 2.0wt% 的除尘剂, 例如亲水性和疏水性除尘剂, 如描述于美国专利 6,090,875 和 5,994,440 中的那些也可以用于本发明的方法。

[0045] 可以任选地使用根据本发明的超吸收性聚合物的其它添加剂, 例如气味结合物质如环糊精、沸石、无机或有机盐以及类似材料; 抗结块添加剂、流动改性剂等等。

[0046] 根据本发明的聚合物优选通过两种方法制备。可以借助于上述已知的方法以大规模的工业方式连续或者非连续地制备所述聚合物, 并且相应地进行根据本发明的后交联。

[0047] 根据第一种方法, 通过在交联剂和非必要的其它组分的存在下于水溶液中自由基聚合将部分中和的单体、优选丙烯酸转化成凝胶, 并且将凝胶粉碎、干燥、研磨和筛分至所需的颗粒尺寸。该溶液聚合可以连续或非连续地进行。

[0048] 反相悬浮和乳液聚合也可用于制备根据本发明的制品。根据这些方法, 借助于保护胶体和 / 或乳化剂将单体、优选丙烯酸的部分中和的水溶液分散于疏水性有机溶剂中, 并通过自由基引发剂启动聚合。将内交联剂溶于所述单体溶液中并与其一起计量加入, 或者在聚合期间单独地并且可选地加入所述内交联剂。作为接枝基体的水溶性聚合物 d) 的加入任选地通过单体溶液或者通过直接引入油相而进行。然后通过共沸方式从所述混合物中除去水并将所述聚合物滤出以及可选性地使其干燥。可以通过将溶于所述单体溶液的多

官能交联剂聚合到其中和 / 或通过聚合步骤期间将合适的交联剂与所述聚合物的官能团反应而进行内交联。

[0049] 在一个实施方案中,超吸收性聚合物以离散的颗粒形式使用。超吸收性聚合物颗粒可以是任何合适的形状,例如螺旋形或半螺旋形、立方体、棒状、多面体等。具有大的最大尺寸 / 最小尺寸比例的颗粒形状、例如针状、片状或者纤维也被考虑在这里使用。也可以使用超吸收性聚合物颗粒的聚集体。

[0050] 可以同时一起使用若干不同的超吸收性聚合物,例如在吸收速率、渗透性、储存能力、在压力下的吸收性、颗粒尺寸分布或者化学组成方面不同。

[0051] 本发明的超吸收性聚合物具有某些特性或者性能,如通过凝胶床渗透性 (GBP)、离心保留能力 (CRC)、压力下的吸收性 (AAP) 和剪切模量 (G') 衡量的。凝胶床渗透性测试 (GBP) 是以 cm^2 计于限制压力 (其通常被称作“自由溶胀”条件) 下对超吸收材料 (例如从吸收性结构中分离的) 溶胀床的渗透性的测量。术语“自由溶胀”是指:在对下文描述的吸收测试溶液无限制溶胀的负荷的条件下允许超吸收材料溶胀。

[0052] 离心保留能力测试 (CRC) 测量的是在被饱和并且经历在受控条件下的离心分离之后超吸收材料将液体保持在其中的能力。所得的保留能力以 g 被保留的液体 / g 样品重量 (g/g) 表示。

[0053] 压力下的吸收值测试 (AAP) 测量的是各 SAP 样品将流体从储存器中吸收出来并同时在预定负荷或者压力 (在该情况下为 0.7psi) 下工作的能力,并且该测试在环境温度条件下进行。

[0054] 剪切模量测试测量了 SAP 的凝胶强度或者凝胶形变趋势。通过涉及使用 Rank Brothers 脉冲剪切力测定仪来测量扭转剪切波通过溶胀凝胶的速率的方法来测量剪切模量。以该方式测试的 SAP 样品溶胀至其与人造尿液和颗粒间水或者空隙水的平衡凝胶体积。采用在下文中在测试方法部分更详细描述的方法,于是随后从扭转剪切波速率计算出以 dynes/cm^2 计的所得 SAP 的剪切模量。该方法避免了与采用传统的恒定应力和恒定应变流变仪或者依赖于测量应力与应变之间的相位角转移的流变仪来测量表面交联的超吸收性聚合物的剪切模量相关的许多问题。

[0055] 如图表 1 中所示,该图显示了凝胶床渗透性与离心保留能力之间的关系。可以在不使用毒物学上不可接受的物质的条件下制备具有以下出色性能组合的根据本发明的制品:非常高的 GBP 值、高 CRC 但不具有通过过度交联得到的不希望的高剪切模量。

[0056] 根据本发明的聚合物可用于许多制品,包括卫生巾、尿布或者用于创伤敷料,它们具有迅速吸收大量月经血、尿液或者其他体液的性能。由于根据本发明的试剂即使在压力下也可保持所吸收的液体并且另外能够将另外的液体分布在溶胀状态的结构中,因此就亲水性纤维材料例如绒毛而言,它们更优选以与至今可能的浓度相比更高的浓度使用。它们还适合于用作尿布结构中不具有绒毛内容物的均匀超吸收体层,其结果是可以获得特别薄的尿布。该聚合物进一步适合用于成人用的卫生制品 (失禁制品)。

[0057] 最宽意义上的层压材料的制备、挤出和共挤出的、湿粘结 (wet-bonded) 和干粘结 (dry-bonded) 的、以及随后粘结的结构体的制备可以作为另外的制备工艺。这些可能的方法的彼此组合也是可以的。

[0058] 根据本发明的聚合物还可用于适合于其他应用的吸收制品。特别地,本发明的聚

合物可用于水或含水液体的吸收剂的吸收组合物,优选用于吸收体液的结构体、用于发泡和未发泡的片状结构体、用于包装材料、用于植物生长用的结构体、用作土壤改进剂或者用作活性化合物载体。为此,通过与纸或绒毛或者合成纤维混合,或者通过将超吸收性聚合物分布于纸、绒毛或无纺布物的基质之间或者通过加工成载体材料而将它们制成网状物。

[0059] 它们另外适合用于吸收组合物,例如创伤敷料、包装体、农用吸收剂、食品盘和食品垫等等。

[0060] 令人惊奇地,根据本发明的超吸收性聚合物表现出渗透性的显著改进,即溶胀状态的液体传输作用的改进,并同时保持高吸收性和保留能力。

[0061] 测试方法

[0062] 凝胶床渗透性

[0063] 如这里所使用的,凝胶床渗透性 (GBP) 测试测量了在通常被称作“自由溶胀”条件下超吸收性聚合物的溶胀床的渗透性。术语“自由溶胀”是指:在对下文描述的吸收测试溶液无限制溶胀的负荷下允许超吸收性聚合物溶胀。用于进行渗透性测试的合适装置示于图 1 和 2 中,并且通常表示成 28。该测试装置 28 包括通常表示为 30 的样品容器和通常表示为 36 的活塞。活塞 36 包括圆柱形 **LEXAN®**轴 38,该轴具有沿着此轴的纵轴向下钻出的同心圆柱形孔 40。将轴 38 的两端机械加工以提供分别表示成 42、46 的上端和下端。表示为 48 的砝码放在一端 42 上,并且具有通过其中心的至少一部分钻穿的圆柱形孔 48a。

[0064] 圆形活塞头 50 位于另一端 46 上,并且装有七个孔 60 的同心内环,所述孔各自的直径为约 0.95cm,和十四个孔 54 的同心外环,同样所述孔各自的直径为约 0.25cm。孔 54、60 从活塞头 50 的顶部钻到底部。活塞头 50 还具有在其中心钻出的圆柱形孔 62,以接纳轴 38 的端 46。活塞头 50 的底部还可以覆盖有双轴拉伸的 400 目不锈钢筛网 64。

[0065] 样品容器 30 包括圆筒 34 和双轴拉紧并且连接到圆筒下端的 100 目不锈钢布筛 66。在图 1 中表示成 68 的超吸收性聚合物样品在测试期间被支承在圆筒 34 内的筛网 66 上。

[0066] 圆筒 34 可以由透明的 LEXAN 棒或者等效材料钻出,或者其可以从 LEXAN 管或者等效材料上切割,并且内径约 6cm(例如横截面积约为 28.27cm^2)、壁厚约 0.5cm,高度约 5cm。排液孔(未示出)以高于筛网 66 约 4.0cm 的高度成型于圆筒 34 的侧壁上,以允许液体从圆筒中排出,由此将样品容器中的液面保持在高于筛网 66 约 4.0cm 处。活塞头 50 由 LEXAN 棒或者等效材料加工得到,并且具有约 16mm 的高度和其尺寸使得活塞头以最小的壁间隙装配在圆筒 34 中但是仍然可自由滑动的直径。轴 38 由 LEXAN 棒或者等效材料加工得到,并且外径为约 2.22cm,内径为约 0.64cm。

[0067] 轴上端 42 为约 2.54cm 长并且直径为约 1.58cm,形成环形轴肩 47 以支承砝码 48。环形砝码 48 的内径约 1.59cm,以使得其滑动到轴 38 的上端 42 上并且静止在于其上形成的环形轴肩 47 上。环形砝码 48 可由不锈钢制成,或者由在测试溶液(其是蒸馏水中的 0.9wt%氯化钠溶液)的存在下耐腐蚀的其他合适材料制成。活塞 36 和环形砝码 48 的组合重量约等于 596 克(g),这对应于在约 28.27cm^2 的样品面积上施加给吸收性结构样品 68 的约 0.3 磅/每平方英寸(psi)或者约 $20.7\text{g}/\text{cm}^2$ 的压力。

[0068] 当测试溶液在如下所述的测试期间流过该测试装置时,样品容器 30 通常被放在 16 目的坚硬不锈钢支承筛网上(未示出)。作为选择,样品容器 30 可以放在直径大小基本

与圆筒 34 相同的支承环上（未示出），以使得支承环不会限制从容器底部的流动。

[0069] 为了在“自由溶胀”条件下进行凝胶床渗透性测试，将带有位于其上的砝码 48 的活塞 36 置于空的样品容器 30 中，并且采用精确到 0.01mm 的合适规格的卡尺测量从砝码 48 的底部到圆筒 34 的顶部的高度。重要的是测量每一空的样品容器 30 的高度和明确当采用多个测试装置时使用的活塞 36 和砝码 48。当超吸收性聚合物样品 68 在饱和之后被水溶胀时，应该使用相同的活塞 36 和砝码 48 进行测量。

[0070] 待测试的样品由通过美国标准 30 目筛具预先筛分并且保留于美国标准 50 目筛具上的超吸收材料颗粒制成。结果，测试样品包括尺寸为约 300 ~ 约 600 微米的颗粒。可以通过手动或者自动方式将所述颗粒预先筛分。将约 0.9g 样品置于样品容器 30 中，然后将其中没有活塞 36 和砝码 48 的该容器浸入测试溶液中达约 60 分钟，以使得样品饱和并且允许样品不受任何限制负荷的情况下溶胀。

[0071] 在该阶段结束时，将活塞 36 和砝码 48 组件置于样品容器 30 中的被饱和样品 68 上，然后将样品容器 30、活塞 36、砝码 48 和样品 68 从所述溶液中取出。通过采用先前使用的相同的卡尺或者量具再次测量从砝码 48 的底部到圆筒 34 的顶部的高度来确定被饱和和样品 68 的厚度，条件是零点未从初始高度测量处改变。从在将样品 68 饱和之后得到的高度测量值减去由测量空样品容器 30、活塞 36 和砝码 48 得到的高度测量值。所得的值为溶胀样品的厚度或者高度“H”。

[0072] 渗透性测量开始于将测试溶液流供入其中具有饱和样品 68、活塞 36 和砝码 48 的样品容器 30 中。调节测试溶液进入容器的流速以保持流体高度为样品容器底部以上的约 4.0cm。通过重量分析测量通过样品 68 的溶液量与时间的关系。一旦液面已经被稳定至并保持在约 4.0cm 的高度，则每秒钟采集数据点以持续至少 20 秒。借助于通过样品 68 的流体（以克计）与时间（以秒计）关系的线性最小平方拟合来确定以克/秒 (g/s) 计的通过被溶胀样品 68 的流速 Q。

[0073] 以 cm^2 计的渗透性通过以下方程式获得：

$$[0074] \quad K = [Q * H * \text{Mu}] / [A * \text{Rho} * P]$$

[0075] 其中 K = 渗透性 (cm^2)、Q = 流速 (g/速率)、H = 样品的高度 (cm)、Mu = 液体粘度 (泊) (对于该测试所用的测试溶液为约 1 厘泊)、A = 液流的横截面积 (cm^2)、Rho = 液体密度 (g/cm^3) (对于该测试所用的测试溶液)、P = 静水压 (dynes/cm^2) (通常约 $3.923 \text{dynes}/\text{cm}^2$)。静水压力由

$$[0076] \quad P = \text{Rho} * g * h$$

[0077] 计算，其中 Rho = 液体密度 (g/cm^3)，g = 重力加速率，标称 $981 \text{cm}/\text{sec}^2$ ，h = 流体高度，例如对于这里描述的渗透性测试为 4.0cm。

[0078] 测试三个样品的最小值并且将所述结果平均以确定样品的凝胶床渗透性。在 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 和 $50 \pm 2\%$ 相对湿度下测试样品。

[0079] 压力下的吸收值 (AAP)

[0080] 如下测量吸水性聚合物在规定的压力下从储存器中吸收液体的能力（压力下的吸收值 AAP ($0.7 \text{psi} = 49 \text{g}/\text{cm}^2$)）：将 900mg 测试物质放于具有筛网织物（网格宽度 = 400 目）作为底部的塑料圆筒（内径 = 6cm，高度 = 5cm）中称重、分散均匀，并使用以塑料板（直径 = 5.98cm）形式的规定砝码与金属活塞（直径 = 5.98cm）一起称重。塑料板位于测试物

质与金属活塞之间。此后,将整个测试单元置于用滤纸覆盖并且用 0.9% NaCl 溶液浸泡的玻璃滤板(直径=12cm,孔隙率=0)上。将该滤板插入 NaCl 溶液中直到其顶部边缘。使得测试物质吸收液体 60 分钟。

[0081] 将塑料隔板和然后不锈钢砝码小心地置于圆筒中。记录完整的 AAP 装置的重量(A)。不锈钢砝码施加了约 $49\text{g}/\text{cm}^2$ 的压力负荷。(注意 $49\text{g}/\text{cm}^2 = 0.7\text{psi}$)。

[0082] 1 小时之后,将具有被溶胀样品的装置重新称重,并且记录重量(B)。根据以下方程计算以每 g 样品计已经被保留的 NaCl 溶液的量(g):

[0083] $\text{AAP} = (\text{B}-\text{A})/\text{E}$

[0084] 其中 AAP 是在 0.7psi 下以 g/g 计的值。A 是以 g 计在吸收 NaCl 溶液之前的具有样品的 AAP 装置的重量。B 是以 g 计在吸收测试溶液 1 小时后的具有样品的 AAP 装置的重量,E 是以 g 计的样品的实际重量。

[0085] 离心保留能力测试

[0086] 离心保留能力(CRC)测试测量了超吸收性聚合物在被饱和并且于受控条件下进行离心分离之后将液体保留在其中的能力。所得的保留能力表示为 g 被保留液体/g 样品重量(g/g)。待测试的样品由通过美国标准 30 目筛具预先筛分并保留于美国标准 50 目筛具上的颗粒制成。结果,超吸收性聚合物样品包括尺寸约 300 ~ 约 600 微米的颗粒。可以通过手动或者自动方式将所述颗粒预先筛分。

[0087] 通过将约 0.2g 预先筛分的超吸收性聚合物样品置于将含有该样品的可渗透水的袋中并同时允许测试溶液(于蒸馏水中的 0.9wt% 氯化钠)自由地被样品吸收来测量保留能力。可热封的茶袋材料(例如可从美国 Dexter Corporation of Windsor Locks, Connecticut 商购的如型号 1234T 可热封的滤纸)对于大多数应用而言效果良好。通过将 5 英寸 x3 英寸的袋材料样品对折并且将两个开口边热封以形成 2.5 英寸 x3 英寸的直角袋而形成所述袋。热封印应该在所述材料边缘内部为约 0.25 英寸。在将样品置于袋中后,另外将该袋余下的开口边热封。另外制作空袋用作对照样。对于每一待测试的超吸收性聚合物而言,制备三个样品。

[0088] 在 23°C 下将密封袋浸入盘状器皿或者测试溶液中,确保压住这些袋子直到它们完全润湿。在润湿后,样品留在溶液中约 30 分钟,此时将它们从溶液中取出并暂时放在非-吸收性平面上。

[0089] 然后将潮湿的袋子置于能够使样品经历约 350g- 力的合适的离心机的篮中。一种合适的离心机是 Clay Adams Dynac II, 型号 #0103, 其具有集水篮、数字 rpm 计和机械加工的适用于容纳平袋样品和使其排出液体的排液篮。在将多个样品离心分离的情况下,必须将样品置于离心机中的相对位置上以在旋转时平衡所述篮。将袋(包括潮湿的空袋)在约 1,600rpm(例如以实现约 350 的目标 g- 力)下离心分离 3 分钟。将袋取出并且称重,首先称重空袋(对照样),接着是含有超吸收性聚合物样品的袋子。由超吸收性聚合物样品保留的溶液量(考虑到被袋子本身保留的溶液)为超吸收性聚合物的离心保留能力(CRC),表示为 g 液体/g 超吸收性聚合物。更具体地,该保留能力被确定为:

[0090]

离心分离后的样品/袋 - 离心分离后的空袋-干样品重量

干样品重量

[0091] 测试三个样品并将结果平均以确定超吸收性聚合物的保留能力 (CRC)。

[0092] 该超吸收性聚合物还适宜地具有通过先前描述的凝胶床渗透性测试测量的凝胶床渗透性 (GBP) 为至少 $[54000e^{-0.18x}+75] \times 10^{-9} \text{cm}^2$, 其中 x 为离心保留能力的数值; 优选地, GBP 为至少约 $[54000e^{-0.175x}+100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$, 更优选地, GBP 为至少约 $[54000e^{-0.17x}+100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$, 最优选地, GBP 为至少约 $[54000e^{-0.165x}+100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 。

[0093] 凝胶强度 / 剪切模量测试

[0094] 剪切模量测试测量了所述超吸收材料的凝胶强度或者凝胶形变趋势。采用示于图 3 中并且通常被指定为 70 的 Rank Brothers 脉冲剪切力测定仪来测量剪切模量, 其包括环形下板 72, 其上放置被溶胀的超吸收性聚合物。对于这种情况, 参考 Rank Pulse Shearometer™ 的操作手册“剪切模量测量的简单方法”。该仪器的构造方式使得扭转剪切波可以在一对平行盘 72 与 74 之间传播。每个盘被装在压电式换能器上: 一个用于引发剪切波, 另一个用于探测时间后该波短的到达。可以借助于螺杆调节来改变所述盘的间隔, 然后用刻度计测量。对于每一给定的盘间隔, 测量剪切波的传播时间。然后可以由相对于盘间隔绘制的传播时间图的斜率确定该波速率。然后可以由近似法计算剪切模量值:

$$[0095] \quad G = \rho V^2$$

[0096] 其中 G 是以 Nm^{-2} 计的剪切模量; ρ 是以 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 计的超吸收性聚合物样品的密度, V 是以 ms^{-1} 计的波传播速率。

[0097] 将被测试的样品在人造尿液中溶胀至其凝胶体积。通过在两个纸巾上吸收恰好 1 分钟而从样品中除去过量的人造尿液。

[0098] 超吸收样品的剪切模量 (G') 由下式计算:

$$[0099] \quad G' = \text{密度} \times (\text{剪切波速率}) \times (\text{剪切波速率})。$$

[0100] 材料的弹性可以以如下方式与波速率相关: 对于剪切波通过超吸收性聚合物而言, 动态模量的储能分量 (弹性) G' 可由下面的方程式表示:

$$[0101] \quad G' = [V^2 \rho (1-n^2)] / (1+n^2)^2$$

[0102] 其中 V 是光的传播速率; ρ 是超吸收性聚合物的密度; n 是波长与临界阻尼长度的比值。可以通过咨询机构例如 Bristol Colloid Center、University of Bristol、Bristol UK 获得剪切模量的测量。另外, 英特网上可提供 Rank 剪切力测定仪。

[0103] 进行剪切模量测试的准备包括制备人造尿液, 其由 1% 含水的 Triton X-100, 7.50g; 氯化钠 30.00g; 无水 CaCl_2 , 0.68g; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.80g; 和 DI 水 3000.0g 组成。

[0104] 将约 90g 人造尿液置于 3 个大烧杯中。然后将约 3.00g SAP 置于铝称量盘中。将 SAP 加入第一个烧杯中, 搅拌人造尿液并且开始计时。使得每一样品溶胀至其平衡值, 通常持续 30 分钟。搅拌每一样品以确保均匀的流体分布。使用大金属刮刀将水合的超吸收性聚合物从烧杯中取出, 并且均匀地散布在可从 Kimberly-Clark 商购获得的、对折并且堆叠的 2 个 WipeAlls L20 **Kimtowels**® 上。超吸收性聚合物样品在 Wipe Alls 上吸收正好 60 秒。用刮刀使聚合物铺展在该纸巾上, 仅仅轻微地将聚合物压在纸巾上。不施加比分散所述聚合物所需的更多的力。60 秒后用刮刀刮下聚合物并将其返回至烧杯中。用箔或者膜覆盖烧杯直到测量样品。

[0105] 在样品制备的 1 小时内测量样品的剪切模量。将样品转移到剪切力测定仪管中并且置于下盘 72 上, 将剪切力测定仪管子填充至高于下盘至少 18mm 的高度。将顶盘 74 组件

缓慢地降低,直到顶盘正好距底盘 12mm 的距离。通过在 12mm ~ 6mm 的盘距离下以 1mm 递减增量测量扭转波通过 SAP 所需的时间来测量剪切模量 G' 并且记录。线性的时间对盘间隔距离图的斜率提供了用于计算剪切模量 G' 的剪切波速率。

实施例

[0106] 提供以下实施例阐述本发明,但并不限制权利要求的范围。除非另外说明,所有份数和百分比以重量计。

[0107] 实施例 1

[0108] 在绝缘的平底反应容器中,将 800g 丙烯酸加入到 3090.26g 蒸馏水中并且将该溶液冷却到 25°C。然后将含有 4.8g 三烯丙基胺的 1600g 丙烯酸的第二溶液、120.53g 于丙烯酸中的 50wt% 甲氧基聚乙二醇 (750) 单甲基丙烯酸酯和 3.6g 以 9mol 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯加入到第一溶液中,接着冷却到 15°C,加入 24.0g 以 10mol 乙氧基化的烯丙基醚丙烯酸酯,并进一步冷却到 5°C,所有这些在搅拌的同时进行。然后在绝热条件下采用 150ppm 过氧化氢、200ppm 偶氮双(2-脒基-丙烯)二氢氯化物、350ppm 过硫酸钠和 100ppm 异抗坏血酸钠的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{\max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切碎并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter&Schwartz 型号 062 强制的空气烘箱中于 175°C 下在 20 英寸 x40 英寸带孔的金属盘上伴随着向上流动的空气干燥 10 分钟和伴随着向下流动的空气干燥 6 分钟,至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 压碎机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分以除去大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。然后将 400g 筛分的粉末与 0.5wt% Aerosil 200 热解法二氧化硅和 0.2wt% 硫酸铝均匀共混,接着采用得自于 Paasche VL 喷雾器的细雾化喷雾器均匀喷涂 4g 水中的 0.1wt% 椰油两性丙酸二钠、0.5wt% 四甘醇二甲醚和 1.0wt% 碳酸亚乙酯的溶液,同时使 SAP 颗粒在空气中流化并不断混合。所有的 wt% 值基于干燥 SAP 粉末的重量。然后在 General Signal/BM 型号 0V-510A-3 强制空气烘箱中在 180°C 下将涂覆的材料加热 20 分钟。

[0109] 实施例 2

[0110] 与实施例 1 相同,不同的是在 180°C 下将样品加热 30 分钟。

[0111] 实施例 3

[0112] 与实施例 1 相同,不同的是在 180°C 下将样品加热 40 分钟。

[0113] 实施例 4

[0114] 在绝缘的平底反应容器中,将 800g 丙烯酸加入到 3090.26g 蒸馏水中并且将该溶液冷却到 25°C。然后将含有 9.6g 三烯丙基胺的 1600g 丙烯酸的第二溶液、120.53g 于丙烯酸中的 50wt% 甲氧基聚乙二醇 (750) 单甲基丙烯酸酯和 7.2g 以 9mol 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯加入到第一溶液中,接着冷却到 15°C,加入 24.0g 以 10mol 乙氧基化的烯丙基醚丙烯酸酯,并进一步冷却到 5°C,所有这些在搅拌的同时进行。然后在绝热条件下采用 150ppm 过氧化氢、200ppm 偶氮双(2-脒基-丙烯)二氢氯化物、350ppm 过硫酸钠和 100ppm 异抗坏血酸钠的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{\max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切碎并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter & Schwartz 型号 062 强制空气烘箱中于 175°C 下在 20 英寸 x40 英寸带孔的金属盘上伴随着向上流动的空气干

干燥 10 分钟和伴随着向下流动的空气干燥 6 分钟,至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 压碎机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分,以除去大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。然后将 400g 筛分的粉末与 0.5wt% Aerosil 200 热解法二氧化硅和 0.2wt% 硫酸铝均匀共混,接着采用得自于 Paasche VL 喷雾器的细雾化喷雾器均匀喷涂 4g 水中的 0.1wt% 椰油两性丙酸二钠、0.5wt% 四甘醇二甲醚和 1.0wt% 碳酸亚乙酯的溶液,同时使 SAP 颗粒在空气中流化并不断混合。所有的 wt% 值基于干燥 SAP 粉末的重量。然后在 General Signal/BM 型号 0V-510A-3 强制空气烘箱中在 180°C 下将涂覆的材料加热 20 分钟。

[0115] 实施例 5

[0116] 与实施例 4 相同,不同的是在 180°C 下将样品加热 30 分钟。

[0117] 实施例 6

[0118] 与实施例 4 相同,不同的是在 180°C 下将样品加热 40 分钟。

[0119] 实施例 7

[0120] 在绝缘的平底反应容器中,将 800g 丙烯酸加入到 3090.26g 蒸馏水中并且将该溶液冷却到 25°C。然后将含有 4.2g 三烯丙基胺的 1600g 丙烯酸的第三溶液、120.53g 于丙烯酸中的 50wt% 甲氧基聚乙二醇 (750) 单甲基丙烯酸酯和 2.4g 以 9mol 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯加入到第一溶液中,接着冷却到 15°C,加入 24.0g 以 10mol 乙氧基化的烯丙基醚丙烯酸酯,并进一步冷却到 5°C,所有这些在搅拌的同时进行。然后在绝热条件下采用 150ppm 过氧化氢、200ppm 偶氮双(2-脒基-丙烯)二氢氯化物、350ppm 过硫酸钠和 100ppm 异抗坏血酸钠的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切碎并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter & Schwartz 型号 062 强制空气烘箱中于 175°C 下在 20 英寸 × 40 英寸带孔的金属盘上伴随着向上流动的空气干燥 10 分钟和伴随着向下流动的空气干燥 6 分钟,至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 压碎机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分,以除去大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。然后将 400g 筛分的粉末与 0.5wt% Aerosil 200 热解法二氧化硅均匀共混,接着采用得自于 Paasche VL 喷雾器的细雾化喷雾器均匀喷涂 10g 水中的含有 0.2wt% 硫酸铝、0.1wt% 椰油两性丙酸二钠、0.5wt% 四甘醇二甲醚和 1.0wt% 碳酸亚乙酯的溶液,同时使 SAP 颗粒在空气中流化。所有的 wt% 值基于干燥 SAP 粉末的重量。然后在 General Signal/BM 型号 0V-510A-3 强制空气烘箱中在 180°C 下将涂覆的材料加热 20 分钟。

[0121] 实施例 8

[0122] 与实施例 7 相同,不同的是在 180°C 下将样品加热 30 分钟。

[0123] 实施例 9

[0124] 与实施例 7 相同,不同的是在 180°C 下将样品加热 40 分钟。

[0125] 实施例 10

[0126] 在绝缘的平底反应容器中,将 1866.7g 50% 的 NaOH 加入到 3090.26g 蒸馏水中并且冷却到 25°C。然后将 800g 丙烯酸加入到苛性碱溶液中并且将该溶液再次冷却到 25°C。然后将含有 4.8g 三烯丙基胺的 1600g 丙烯酸的第三溶液、120.53g 于丙烯酸中的 50wt% 甲氧基聚乙二醇 (750) 单甲基丙烯酸酯和 3.6g 以 9mol 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸

酯加入到第一溶液中,接着冷却到 15°C,加入 24.0g 以 10mol 乙氧基化的羟基单烯丙基醚,并进一步冷却到 5°C,所有这些在搅拌的同时进行。然后在绝热条件下采用 150ppm 过氧化氢、200ppm 偶氮双(2-脒基-丙烯)二氢氯化物、350ppm 过硫酸钠和 100ppm 异抗坏血酸钠(全部作为水溶液)的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{\max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切碎并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter & Schwartz 型号 062 强制空气烘箱中于 175°C 下在 20 英寸 × 40 英寸带孔的金属盘上伴随着向上流动的空气干燥 10 分钟和伴随着向下流动的空气干燥 6 分钟,至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 破碎机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分,以除去大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。然后将 400g 筛分的粉末与 0.5wt% 热解法氧化铝 (Degussa 氧化铝 C) 均匀共混,接着采用细雾化喷雾器均匀喷涂 5g 水中的含有 0.2wt% 硫酸铝、0.1wt% 以 4.5mol 乙氧基化的椰油单乙醇酰胺、0.5wt% 聚乙二醇 MW600 和 0.5wt% 碳酸亚乙酯的溶液,同时使 SAP 颗粒在空气中流化。然后在 General Signal/BM 型号 0V-510A-3 强制空气烘箱中在 180°C 下将涂覆的材料加热 20 分钟。

[0127] 实施例 11

[0128] 与实施例 10 相似,不同的是在 180°C 下将样品加热 30 分钟。

[0129] 实施例 12

[0130] 与实施例 10 相似,不同的是在 180°C 下将样品加热 40 分钟。

[0131] 实施例 13

[0132] 在绝缘的平底反应容器中,将 1866.7g 50% 的 NaOH 加入到 3090.26g 蒸馏水中并且冷却到 25°C。然后将 800g 丙烯酸加入到苛性碱溶液中并且将该溶液再次冷却到 25°C。然后将含有 4.8g 三烯丙基胺的 1600g 丙烯酸的第三溶液、120.53g 于丙烯酸中的 50wt% 甲氧基聚乙二醇 (750) 单甲基丙烯酸酯和 3.6g 以 9mol 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯加入到第一溶液中,接着冷却到 15°C,加入 24.0g 以 10mol 乙氧基化的羟基单烯丙基醚,并进一步冷却到 5°C,所有这些在搅拌的同时进行。然后在绝热条件下采用 150ppm 过氧化氢、200ppm 偶氮双(2-脒基-丙烯)二氢氯化物、350ppm 过硫酸钠和 100ppm 异抗坏血酸钠(全部作为水溶液)的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{\max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切碎并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter & Schwartz 型号 062 强制空气烘箱中于 175°C 下在 20 英寸 × 40 英寸带孔的金属盘上伴随着向上流动的空气干燥 10 分钟和伴随着向下流动的空气干燥 6 分钟,至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 破碎机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分,以除去大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。然后将 400g 筛分的粉末与 0.5wt% 热解法氧化铝 (Degussa 氧化铝 C) 均匀共混,接着采用细雾化喷雾器均匀喷涂 5g 水中的含有 0.3wt% 硫酸铝、0.1wt% 以 4.5mol 乙氧基化的椰油单乙醇酰胺、0.2wt% 聚乙二醇 MW600 和 0.5wt% 碳酸亚乙酯的溶液,同时使 SAP 颗粒在空气中流化。然后在 General Signal/BM 型号 0V-510A-3 强制空气烘箱中在 180°C 下将涂覆的材料加热 20 分钟。

[0133] 实施例 14

[0134] 与实施例 13 相似,不同的是在 180°C 下将样品加热 30 分钟。

[0135] 实施例 15

[0136] 与实施例 13 相似,不同的是在 180°C 下将样品加热 40 分钟。

[0137] 实施例 16

[0138] 在绝缘的平底反应容器中,将 1866.7g 50%的 NaOH 加入到 3090.26g 蒸馏水中并且冷却到 25℃。然后将 800g 丙烯酸加入到苛性碱溶液中并且将该溶液再次冷却到 25℃。然后将含有 4.8g 三烯丙基胺的 1600g 丙烯酸的第二溶液、120.53g 于丙烯酸中的 50wt% 甲氧基聚乙二醇 (750) 单甲基丙烯酸酯和 3.6g 以 9mol 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯加入到第一溶液中,接着冷却到 15℃,加入 24.0g 以 10mol 乙氧基化的羟基单烯丙基醚,并进一步冷却到 5℃,所有这些在搅拌的同时进行。然后在绝热条件下采用 150ppm 过氧化氢、200ppm 偶氮双(2-脒基-丙烯)二氢氯化物、350ppm 过硫酸钠和 100ppm 异抗坏血酸钠(全部作为水溶液)的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切碎并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter & Schwartz 型号 062 强制空气烘箱中于 175℃ 下在 20 英寸 × 40 英寸带孔的金属盘上伴随着向上流动的空气干燥 10 分钟和伴随着向下流动的空气干燥 6 分钟,至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 压碎机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分,以除去大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。然后将 400g 筛分的粉末与 0.5wt% 热解法氧化铝 (Degussa 氧化铝 C) 均匀共混,接着采用细雾化喷雾器均匀喷涂 5g 水中的含有 0.2wt% 硫酸铝、0.1wt% 椰油两性丙酸二钠、0.5wt% 四甘醇二甲醚和 1.0wt% 碳酸亚乙酯的溶液,同时使 SAP 颗粒在空气中流化。然后在 General Signal/BM 型号 0V-510A-3 强制空气烘箱中在 180℃ 下将涂覆的材料加热 20 分钟。

[0139] 实施例 17

[0140] 与实施例 16 相似,不同的是在 180℃ 下将样品加热 30 分钟。

[0141] 实施例 18

[0142] 与实施例 16 相似,不同的是在 180℃ 下将样品加热 40 分钟。

[0143] 实施例 19

[0144] 在绝缘的平底反应容器中,将 1866.7g 50%的 NaOH 加入到 3090.26g 蒸馏水中并且冷却到 25℃。然后将 800g 丙烯酸加入到苛性碱溶液中并且将该溶液再次冷却到 25℃。然后将含有 9.6g 三烯丙基胺的 1600g 丙烯酸的第二溶液、120.53g 于丙烯酸中的 50wt% 甲氧基聚乙二醇 (750) 单甲基丙烯酸酯和 7.2g 以 9mol 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯加入到第一溶液中,接着冷却到 15℃,加入 24.0g 以 10mol 乙氧基化的羟基单烯丙基醚,并进一步冷却到 5℃,所有这些在搅拌的同时进行。然后在绝热条件下采用 150ppm 过氧化氢、200ppm 偶氮双(2-脒基-丙烯)二氢氯化物、350ppm 过硫酸钠和 100ppm 异抗坏血酸钠(全部作为水溶液)的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切碎并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter & Schwartz 型号 062 强制空气烘箱中于 175℃ 下在 20 英寸 × 40 英寸带孔的金属盘上伴随着向上流动的空气干燥 10 分钟和伴随着向下流动的空气干燥 6 分钟,至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 压碎机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分,以除去大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。然后将 400g 筛分的粉末与 0.5wt% 热解法氧化铝 (Degussa 氧化铝 C) 均匀共混,接着采用细雾化喷雾器均匀喷涂 5g 水中的含有 0.2wt% 硫酸铝、0.1wt% 椰油两性丙酸二钠、0.5wt% 四甘醇二甲醚和 1.0wt% 碳酸亚乙酯的溶液,同时使 SAP 颗粒在空气中流化。然后在 General Signal/BM

型号 0V-510A-3 强制空气烘箱中在 180°C 下将涂覆的材料加热 20 分钟。

[0145] 实施例 20

[0146] 与实施例 19 相似,不同的是在 180°C 下将样品加热 30 分钟。

[0147] 实施例 21

[0148] 与实施例 19 相似,不同的是在 180°C 下将样品加热 40 分钟。

[0149] 实施例 22

[0150] 在绝缘的平底反应容器中,将 1866.7g 50% 的 NaOH 加入到 3090.26g 蒸馏水中并且冷却到 25°C。然后将 800g 丙烯酸加入到苛性碱溶液中并且将该溶液再次冷却到 25°C。然后将含有 4.2g 三烯丙基胺的 1600g 丙烯酸的第二溶液、120.53g 于丙烯酸中的 50wt% 甲氧基聚乙二醇 (750) 单甲基丙烯酸酯和 2.4g 以 9mol 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯加入到第一溶液中,接着冷却到 15°C,加入 24.0g 以 10mol 乙氧基化的羟基单烯丙基醚,并进一步冷却到 5°C,所有这些在搅拌的同时进行。然后在绝热条件下采用 150ppm 过氧化氢、200ppm 偶氮双 (2-脒基-丙烯) 二氢氯化物、350ppm 过硫酸钠和 100ppm 异抗坏血酸钠 (全部作为水溶液) 的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切碎并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter & Schwartz 型号 062 强制空气烘箱中于 175°C 下在 20 英寸 × 40 英寸带孔的金属盘上伴随着向上流动的空气干燥 10 分钟和伴随着向下流动的空气干燥 6 分钟,至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 压碎机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分,以除去大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。然后将 400g 筛分的粉末与 0.5wt% 热解法氧化铝 (Degussa 氧化铝 C) 均匀共混,接着采用细雾化喷雾器均匀喷涂 5g 水中的含有 0.2wt% 硫酸铝、0.1wt% 椰油两性丙酸二钠、0.5wt% 四甘醇二甲醚和 1.0wt% 碳酸亚乙酯的溶液,同时使 SAP 颗粒在空气中流化。然后在 General Signal/BM 型号 0V-510A-3 强制空气烘箱中在 180°C 下将涂覆的材料加热 20 分钟。

[0151] 实施例 23

[0152] 与实施例 22 相似,不同的是在 180°C 下将样品加热 30 分钟。

[0153] 实施例 24

[0154] 与实施例 22 相似,不同的是在 180°C 下将样品加热 40 分钟。

[0155] 实施例 25

[0156] 在绝缘的平底反应容器中,将 1866.7g 50% 的 NaOH 加入到 3090.26g 蒸馏水中并且冷却到 25°C。然后将 800g 丙烯酸加入到苛性碱溶液中并且将该溶液再次冷却到 25°C。然后将含有 9.6g 聚乙二醇 (300) 二丙烯酸酯的 1600g 丙烯酸的第二溶液加入到第一溶液中,接着冷却到 15°C,加入 9.6g 以 10mol 乙氧基化的单烯丙基醚丙烯酸酯,并进一步冷却到 5°C,所有这些在搅拌的同时进行。然后在绝热条件下采用 100ppm 过氧化氢、200ppm 偶氮双 (2-脒基-丙烯) 二氢氯化物、200ppm 过硫酸钠和 40ppm 抗坏血酸 (全部作为水溶液) 的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切碎并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter & Schwartz 型号 062 强制空气烘箱中于 175°C 下在 20 英寸 × 40 英寸带孔的金属盘上伴随着向上流动的空气干燥 10 分钟和伴随着向下流动的空气干燥 6 分钟,至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 压碎机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分,以除去

大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。然后将 400g 筛分的粉末与 0.05wt% 高岭土 (Neogen DGH) 均匀共混,接着采用细雾化喷雾器均匀喷涂 12g 水中的含有 0.5wt% 硫酸铝、0.3wt% N-2-羟乙基-N-2-羧乙基椰油酰氨基乙酸钠盐和 1.0wt% 碳酸亚乙酯的溶液,同时使 SAP 颗粒在空气中流化。然后在电热的桨式干燥机中在 186°C 下将涂覆的材料加热 25 分钟。

[0157] 实施例 26

[0158] 与实施例 25 相似,不同的是将 12.0g 聚乙二醇 (300) 二丙烯酸酯和 12.0g 以 10mol 乙氧基化的单烯丙基醚丙烯酸酯用于单体溶液中。

[0159] 实施例 27

[0160] 在绝缘的平底反应容器中,将 1866.7g 50% 的 NaOH 加入到 3090.26g 蒸馏水中并且冷却到 25°C。然后将 800g 丙烯酸加入到苛性碱溶液中并且将该溶液再次冷却到 25°C。然后将含有 9.6g 聚乙二醇 (300) 二丙烯酸酯的 1600g 丙烯酸的第二溶液加入到第一溶液中,接着冷却到 15°C,加入 9.6g 以 10mol 乙氧基化的单烯丙基醚丙烯酸酯,并进一步冷却到 5°C,所有这些在搅拌的同时进行。然后在绝热条件下采用 100ppm 过氧化氢、200ppm 偶氮双(2-脒基-丙烯)二氢氯化物、200ppm 过硫酸钠和 40ppm 抗坏血酸(全部作为水溶液)的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切碎并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter & Schwartz 型号 062 强制空气烘箱中于 175°C 下在 20 英寸 × 40 英寸带孔的金属盘上伴随着向上流动的空气干燥 10 分钟和伴随着向下流动的空气干燥 6 分钟,至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 压碎机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分,以除去大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。然后将 400g 筛分的粉末与 0.2wt% 高岭土 (Neogen DGH) 均匀共混,接着采用细雾化喷雾器均匀喷涂 12g 水中的含有 0.5wt% 硫酸铝和 1.0wt% 碳酸亚乙酯的溶液,同时使 SAP 颗粒在空气中流化。然后在电热的桨式干燥机中在 186°C 下将涂覆的材料加热 25 分钟。

[0161] 实施例 28

[0162] 与实施例 27 相似,不同的是将 12.0g 聚乙二醇 (300) 二丙烯酸酯和 12.0g 以 10mol 乙氧基化的单烯丙基醚丙烯酸酯用于单体溶液中。

[0163] 实施例 29

[0164] 在绝缘的平底反应容器中,将 1866.7g 50% 的 NaOH 加入到 3090.26g 蒸馏水中并且冷却到 25°C。然后将 800g 丙烯酸加入到苛性碱溶液中并且将该溶液再次冷却到 25°C。然后将含有 120g 于丙烯酸中的 50wt% 甲氧基聚乙二醇 (750) 单甲基丙烯酸酯的 1600g 丙烯酸的第二溶液和 6.0g 以 3mol 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯加入到第一溶液中,接着冷却到 15°C,加入 10.8g 以 10mol 乙氧基化的烯丙醚丙烯酸酯,并进一步冷却到 5°C,所有这些在搅拌的同时进行。然后在绝热条件下采用 100ppm 过氧化氢、125ppm 偶氮双(2-脒基-丙烯)二氢氯化物、300ppm 过硫酸钠和 30ppm 异抗坏血酸钠(全部作为水溶液)的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切碎并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter & Schwartz 型号 062 强制空气烘箱中于 175°C 下在 20 英寸 × 40 英寸带孔的金属盘上伴随着向上流动的空气干燥 10 分钟和伴随着向下流动的空气干燥 6 分钟,至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 压碎机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分,以除去

大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。然后将 400g 筛分的粉末与 0.5wt% 热解法氧化铝 (Degussa 氧化铝 C) 均匀共混,接着采用细雾化喷雾器均匀喷涂 5g 水中的含有 0.2wt% 硫酸铝、0.1wt% 椰油两性丙酸二钠、0.5wt% 四甘醇二甲醚和 1.0wt% 碳酸亚乙酯的溶液,同时使 SAP 颗粒在空气中流化。然后在 General Signal/BM 型号 0V-510A-3 强制空气烘箱中在 180°C 下将涂覆的材料加热 20 分钟。

[0165] 实施例 30

[0166] 在绝缘的平底反应容器中,将 1866.7g 50% 的 NaOH 加入到 3090.26g 蒸馏水中并且冷却到 25°C。然后将 800g 丙烯酸加入到苛性碱溶液中并且将该溶液再次冷却到 25°C。然后将含有 120g 于丙烯酸中的 50wt% 甲氧基聚乙二醇 (750) 单甲基丙烯酸酯的 1600g 丙烯酸的第二溶液和 14.4g 以 3mol 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯加入到第一溶液中,接着冷却到 15°C,加入 14.4g 以 10mol 乙氧基化的羟基单烯丙基醚,并进一步冷却到 5°C,所有这些在搅拌的同时进行。然后在绝热条件下采用 100ppm 过氧化氢、200ppm 偶氮双(2-脞基-丙烯)二氢氯化物、200ppm 过硫酸钠和 40ppm 抗坏血酸(全部作为水溶液)的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{\max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切碎并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter & Schwartz 型号 062 强制空气烘箱中于 175°C 下在 20 英寸 × 40 英寸带孔的金属盘上伴随着向上流动的空气干燥 10 分钟和伴随着向下流动的空气干燥 6 分钟,至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 压碎机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分,以除去大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。然后将 400g 筛分的粉末与 0.5wt% 热解法二氧化硅 Aerosil200 均匀共混,接着采用细雾化喷雾器均匀喷涂 4g 水中的含有 0.01wt% 硫酸铝和 1.0wt% 碳酸亚乙酯的溶液,同时使 SAP 颗粒在空气中流化。然后在电热的桨式干燥机中在 176°C 下将涂覆的材料加热 135 分钟。

[0167] 实施例 31

[0168] 在绝缘的平底反应容器中,将 1866.7g 50% 的 NaOH 加入到 3090.26g 蒸馏水中并且冷却到 25°C。然后将 800g 丙烯酸加入到苛性碱溶液中并且将该溶液再次冷却到 25°C。然后将 1600g 含有 120g 于丙烯酸中的 50wt% 甲氧基聚乙二醇 (750) 单甲基丙烯酸酯的丙烯酸和 6.0g 以 3mol 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的第二溶液加入到第一溶液中,接着冷却到 15°C,加入 10.8g 以 10mol 乙氧基化的羟基单烯丙基醚,并进一步冷却到 5°C,所有这些在搅拌的同时进行。然后在绝热条件下采用 100ppm 过氧化氢、125ppm 偶氮双(2-脞基-丙烯)二氢氯化物、300ppm 过硫酸钠和 30ppm 异抗坏血酸钠(全部作为水溶液)的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{\max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切碎并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter & Schwartz 型号 062 强制空气烘箱中于 175°C 下在 20 英寸 × 40 英寸带孔的金属盘上伴随着向上流动的空气干燥 10 分钟和伴随着向下流动的空气干燥 6 分钟,至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 压碎机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分,以除去大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。然后将 400g 筛分的粉末与 0.5wt% 热解法二氧化硅 Aerosil 200 和 1.0wt% 高岭土 (Neogen DGH) 均匀共混,接着采用细雾化喷雾器均匀喷涂 4g 水中的含有 0.01wt% 硫酸铝和 1.0wt% 碳酸亚乙酯的溶液,同时使 SAP 颗粒在空气中流化。然后在 General Signal/BM 型号 0V-510A-3 强制空气烘箱中在 175°C 下将涂覆的材料

加热 135 分钟。

[0169] 表 1

[0170]

| | CRC (g/g) | GBP (x10 ⁻⁹ cm ²) | G' (dynes/cm ²) | AAP (g/g) |
|-------|-----------|---|-----------------------------|-------------------|
| 实施例1 | 29 | 661 | 5568 | 19.3 |
| 实施例2 | 27.6 | 910 | 6386 | 20.4 |
| 实施例3 | 26.9 | 927 | 7746 | 20.1 |
| 实施例4 | 27 | 1194 | 6183 | 21.5 |
| 实施例5 | 25.1 | 1252 | 8436 | 22.0 ₅ |
| 实施例6 | 24 | 1589 | 8797 | 22.1 |
| 实施例7 | 30.1 | 554 | 6011 | 19.1 |
| 实施例8 | 27.8 | 928 | 7966 | 21.2 |
| 实施例9 | 26 | 1100 | 7999 | 21.4 |
| 实施例10 | 28.3 | 675 | 4248 | 18.9 |
| 实施例11 | 24.4 | 2039 | 6463 | 21.9 |
| 实施例12 | 23.1 | 1852 | 7312 | 22.2 |
| 实施例13 | 28.4 | 947 | 4472 | 19.1 |
| 实施例14 | 25.8 | 1510 | 4639 | 19.5 |
| 实施例15 | 24.2 | 2132 | 5536 | 20.4 |
| 实施例16 | 31.3 | 647 | 4813 | 19.7 |
| 实施例17 | 27.7 | 1055 | 5497 | 20.1 |
| 实施例18 | 26.4 | 1457 | 6110 | 21.1 |
| 实施例19 | 30.2 | 457 | 3484 | 18.5 |
| 实施例20 | 29.6 | 592 | 4275 | 20.5 |
| 实施例21 | 27.9 | 945 | 5017 | 20.1 |
| 实施例22 | 32.2 | 382 | 3890 | 19.6 |
| 实施例23 | 28.1 | 1091 | 5222 | 21.0 |
| 实施例24 | 26.5 | 1278 | 5862 | 20.5 |
| 实施例25 | 32 | 390 | 6227 | 20.3 |
| 实施例26 | 30 | 500 | 6797 | 21.5 |
| 实施例27 | 30 | 612 | 6899 | 21.2 |
| 实施例28 | 29 | 862 | 7777 | 22.4 |
| 实施例29 | 31 | 836 | 5182 | 19.7 |
| 实施例30 | 27.8 | 1456 | 6872 | 20.8 |
| 实施例31 | 31 | 736 | 6011 | 19.4 |

[0171] 表 2 :现有技术的超吸收性聚合物

[0172]

| | G' | | GBP | AAP (0.7psi) |
|-------------------------------------|-----------|--------------------------|-----|-----------------|
| | CRC (g/g) | (dynes/cm ²) | | |
| Sanwet 770H | 32.4 | 4305 | 58 | 22.3 |
| Hy-Sorb M 7055 | 33.1 | 4276 | 55 | 24.2 |
| Hysorb 100 | 26.3 | 5649 | 95 | 24 |
| BASF 2300 | 33.4 | 4034 | 58 | 19.7 |
| BASF 7050 | 31.1 | 5033 | 62 | 26.5 |
| BASF 2260 | 23.9 | 9025 | 553 | 19.5 |
| BASF ASAP 2000 | 31.4 | 3688 | 50 | 21 |
| Sumitomo SA60 | 32.5 | 3196 | 37 | 13 |
| Kolon GS3400 | 30.4 | 6818 | 186 | 22.6 |
| Kolon GS3000 | 38.9 | 2811 | 20 | 22 |
| DryTech 2035M | 30.4 | 7138 | 35 | 15.1 |
| DOW S100R | 28.2 | 6032 | 88 | 24.3 |
| Aqualic CAB | 34.4 | 3356 | 176 | 17.4 |
| SAP 来自 Pampers Baby Dry diapers | 28.4 | 5746 | 143 | 20.6 |
| SAP 来自 Pampers Premium diapers | 30.8 | 5573 | 130 | 23.3 |
| SAP 来自 Pampers Cruisers | 28.9 | 6866 | 154 | 22.2 |
| SAP 来自 Luv's diapers | 27.3 | 6954 | 137 | 22.0 |
| SAP 来自 Huggies UltraTrim diaper | 21.5 | 11490 | 408 | 20.9 |
| SAP 来自 Huggies Overnites | 29.6 | 6889 | 110 | 10.5 |
| SAP 来自 Huggies Supremes | 22.2 | 11360 | 325 | 18.0 |
| SAP 来自 White Cloud diaper | 22.1 | 9785 | 435 | 14.4 |
| SAP 来自 White Cloud training pants | 22.3 | 9490 | 373 | 13.3 |
| SAP 来自 Walgreens UltraValue diapers | 26.9 | 7590 | 278 | 15.9 |
| SAP 来自 DriBottoms diapers | 22.4 | 9545 | 273 | 14.4 |
| 从 PaperPak Adult Briefs 回收的 SAP | 39.5 | 4554 | 10 | 13.1 |

[0173] 图 4 表示凝胶床渗透性与离心保留能力的关系

[0174] 图 4 表示凝胶床渗透性与离心保留能力的关系

[0175] 正如可从图 4 中看出的,通过离心保留能力测量的保持能力与通过 GBP 测量的渗透性之间的典型关系可以通过 $GBP = 54000e^{-0.2275x}$ 近似地描述,其中 $x = CRC$ 。大于 $500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 的渗透性仅在非常低的保留值(即小于约 25g/g 的 CRC)下获得。在本发明中,图 4 显示了存在于离心保留能力与作为 GBP 测量的渗透性之间的完全不同的关系。图 4 显示了在显著更高的 CRC 值下的显著更高的渗透性。该渗透性通常是现有技术中表现出的两倍、三倍或者甚至四倍。

[0176] 图 5 表示凝胶床渗透性 GBP 与剪切模量 G' 的关系

[0177] 图 5 说明了采用现有技术制得的 SAP 与通过本发明制得的 SAP 就渗透性与剪切模量之间的关系而言的差别。本发明与以前可得到的材料相比在更低的凝胶强度下结合了显著更高的凝胶床渗透性 GBP 值。

[0178] 针对根据本发明的方法所描述的实施例都表现出非常优良的全面性能,特别是就保留能力与渗透性的关系而言。得到了可容易计量的自由流动的涂覆粉末。

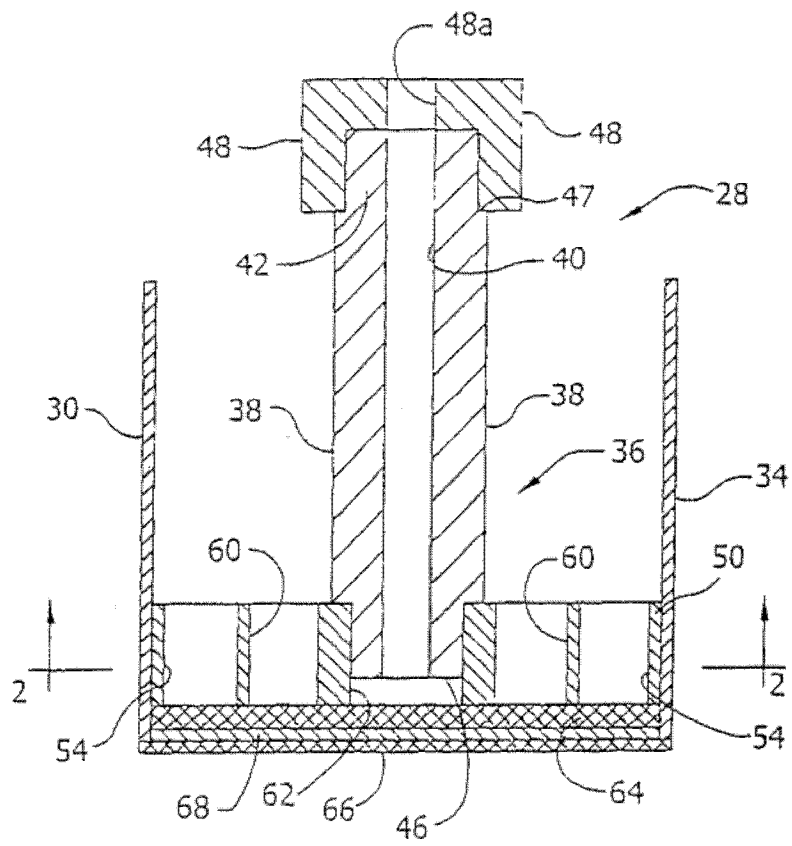


图 1

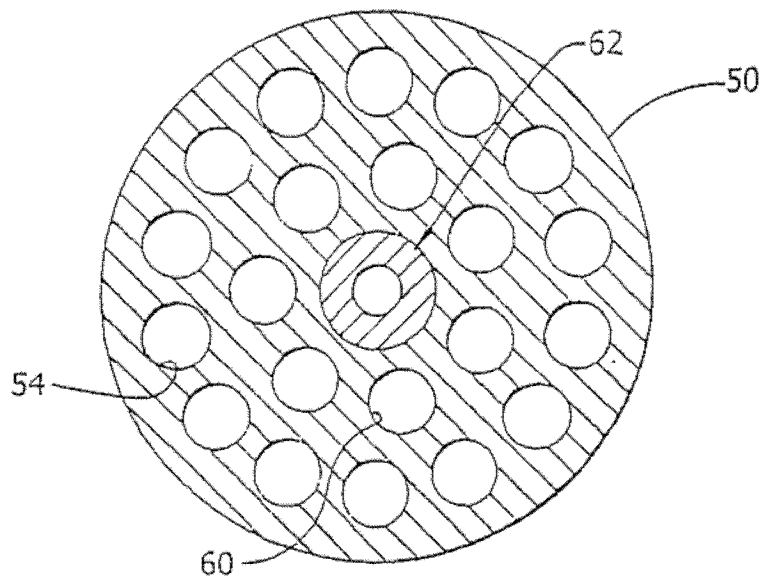


图 2

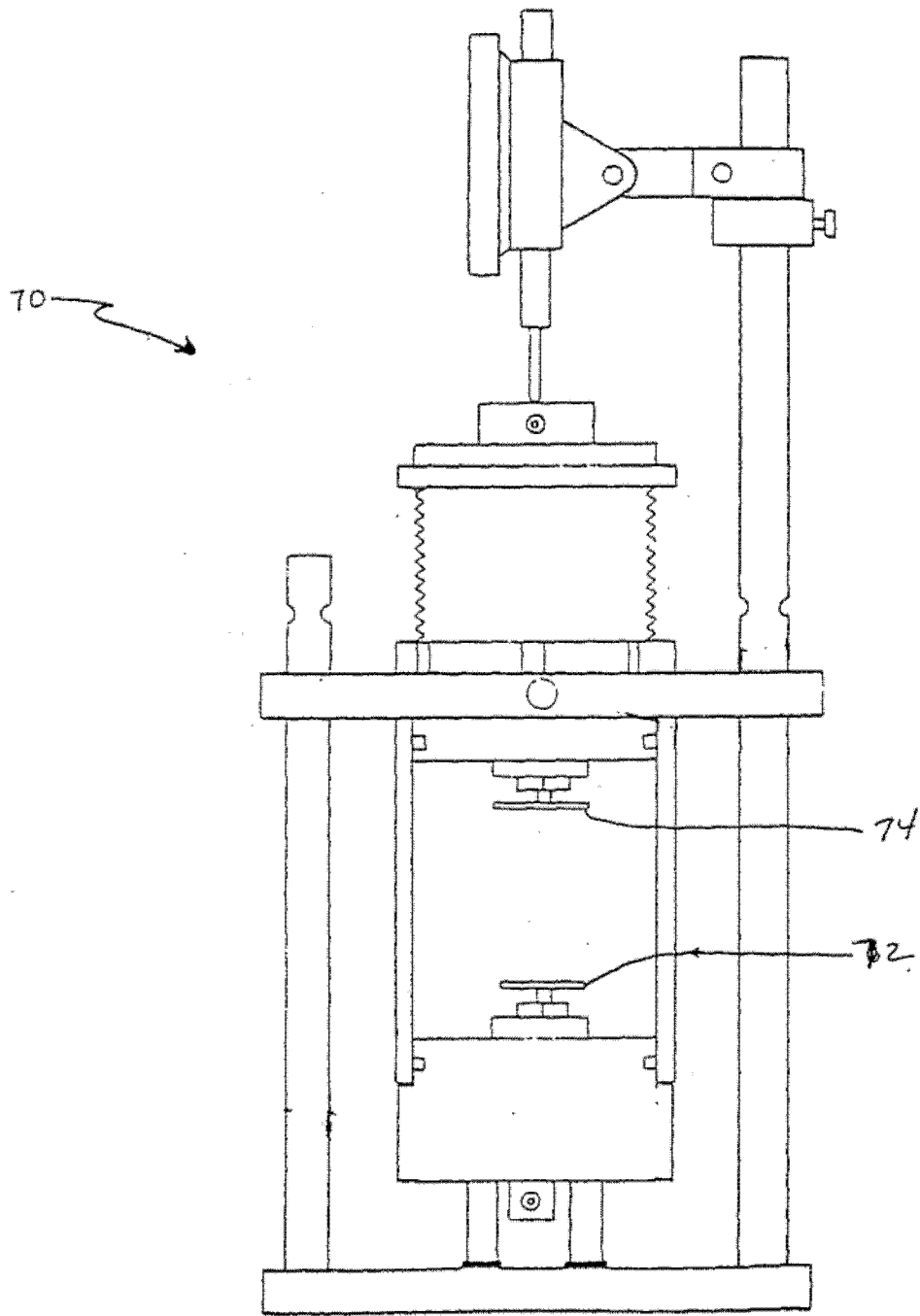


图 3

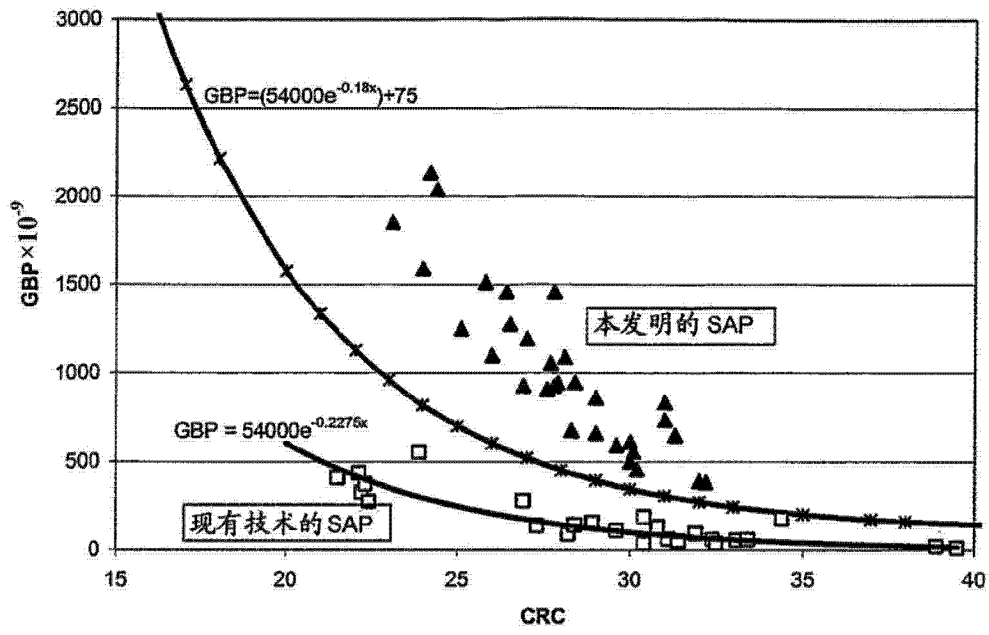


图 4

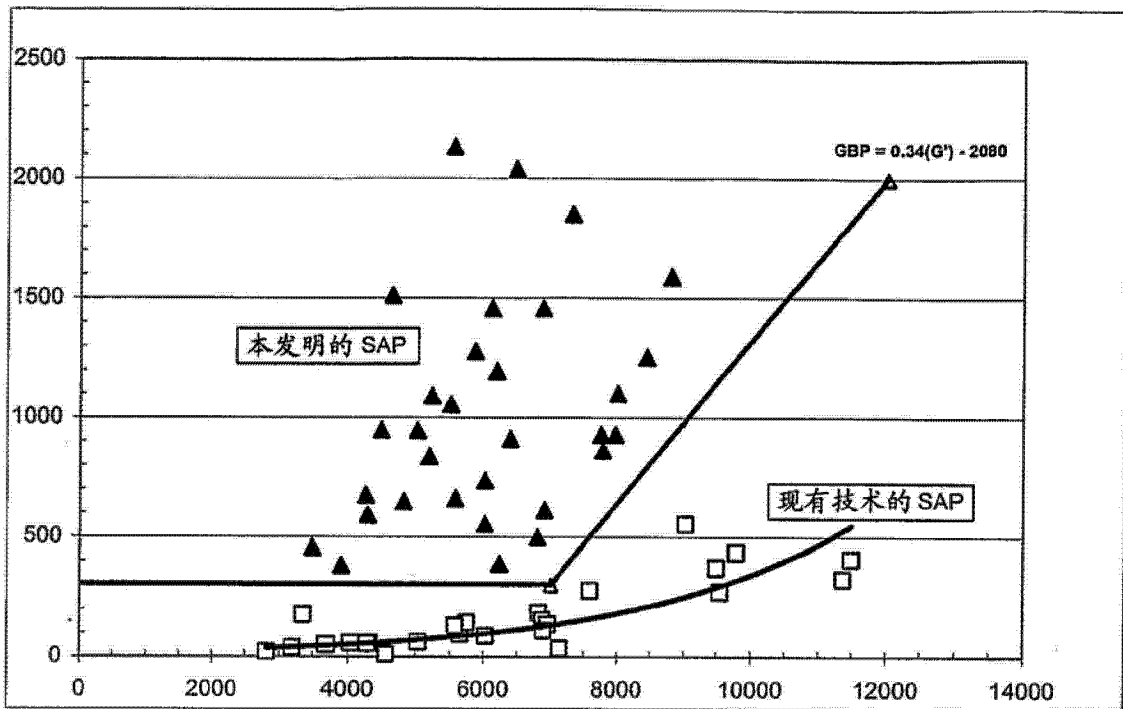


图 5