

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08L101/14
A61L 15/60 A61L 15/22
B32B 27/30



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01812926.9

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1180032C

[22] 申请日 2001.7.11 [21] 申请号 01812926.9
[30] 优先权
[32] 2000. 7. 24 [33] US [31] 60/220,529
[86] 国际申请 PCT/US2001/021869 2001.7.11
[87] 国际公布 WO2002/007791 英 2002.1.31
[85] 进入国家阶段日期 2003.1.17
[71] 专利权人 陶氏环球技术公司
地址 美国密歇根州
[72] 发明人 F·阿基利
审查员 梁 爽

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 程 伟 彭益群

权利要求书 4 页 说明书 29 页

[54] 发明名称 热塑性高吸收性聚合物共混物组合物及其制备

[57] 摘要

公开了可挤出热塑性高吸收性聚合物共混物组合物。该共混物组合物特别适于制备挤出或模塑制品如单层膜、多层膜、非织造网、片材、泡沫、型材、多层层压材料、纤维、管材、棒材或管子，它们本身特别适于制备粉末和通讯电缆或一次吸收制品如尿布、卫生巾、止血垫、失禁产品、医院外衣或床垫。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种可挤出热塑性高吸收性聚合物共混物组合物，包括
(a)一种或多种高吸收性聚合物，和
(b)一种或多种包括与(a)离子或共价相互作用的官能团的热塑性树脂，所述官能团是酰基或羰基，所述热塑性树脂是聚丙烯酸、乙烯和丙烯酸共聚物、乙烯,丙烯酸叔丁酯和丙烯酸三元共聚物、乙烯,醋酸乙烯酯和一氧化碳三元共聚物、乙烯和一氧化碳共聚物、乙烯,丙烯酸和一氧化碳三元共聚物、乙烯,丙烯酸正丁酯和一氧化碳三元共聚物或其共混物，条件是当所述热塑性树脂是乙烯和丙烯酸共聚物时，树脂含有 10-20wt%丙烯酸，基于共聚物的重量，在 190℃和 2.16 千克的施加负荷条件下熔体流动速率为 100-200 克每 10 分钟。

2.权利要求 1 的组合物，在给定 0.1- 300g/10min 熔体流动速率的温度和施加负荷条件下，熔体拉伸率为 1.52 -30.28 米每分钟且熔体张力为 0.1- 10。

3.权利要求 1 的组合物，其中从水溶性 α,β -烯属不饱和单体制备所述高吸收性聚合物。

4.权利要求 3 的组合物，其中所述水溶性 α,β -烯属不饱和单体是单羧酸、乙烯基多羧酸、丙烯酰胺或其混合物。

5.权利要求 1 的组合物，其中所述高吸收性聚合物是纤维素接枝共聚物、淀粉接枝共聚物、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚(丙烯酸)、含磺酸基团单体的共聚物、或其混合物。

6.权利要求 3-5 的任一项的组合物，其中所述高吸收性聚合物是交联的、部分中和的、表面处理的或其结合。

7.权利要求 1 的组合物，进一步包括表面活性剂。

8.权利要求 1, 3 或 7 的组合物, 进一步包括聚乙烯、聚乙烯的共聚物、聚丙烯、聚丙烯的共聚物或聚苯乙烯。

9.一种权利要求 1 的可挤出热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的制备方法, 包括结合如下物质的步骤:

(a)一种或多种高吸收性聚合物, 和

(b)一种或多种包括与(a)离子或共价相互作用的官能团的热塑性树脂, 所述官能团是酰基或羰基, 所述热塑性树脂是聚丙烯酸、乙烯和丙烯酸共聚物、乙烯,丙烯酸叔丁酯和丙烯酸三元共聚物、乙烯,醋酸乙烯酯和一氧化碳三元共聚物、乙烯和一氧化碳共聚物、乙烯,丙烯酸和一氧化碳三元共聚物、乙烯,丙烯酸正丁酯和一氧化碳三元共聚物或其共混物, 条件是当所述热塑性树脂是乙烯和丙烯酸共聚物时, 树脂含有 10-20wt%丙烯酸, 基于共聚物的重量, 在 190°C和 2.16 千克的施加负荷条件下熔体流动速率为 100-200 克每 10 分钟。

15

10.权利要求 9 的方法, 进一步包括结合(c)表面活性剂与(a)和(b)的步骤。

11.一种制备挤出或模塑制品的方法, 包括如下步骤:

1)制备包括如下物质的可挤出热塑性高吸收性聚合物组合物

(a)一种或多种高吸收性聚合物, 和

(b)一种或多种包括与(a)离子或共价相互作用的官能团的热塑性树脂, 所述官能团是酰基或羰基, 所述热塑性树脂是聚丙烯酸、乙烯和丙烯酸共聚物、乙烯,丙烯酸叔丁酯和丙烯酸三元共聚物、乙烯,醋酸乙烯酯和一氧化碳三元共聚物、乙烯和一氧化碳共聚物、乙烯,丙烯酸和一氧化碳三元共聚物、乙烯,丙烯酸正丁酯和一氧化碳三元共聚物或其共混物, 条件是当热塑性树脂是乙烯和丙烯酸共聚物时, 树脂含有 10-20wt%丙烯酸, 基于共聚物的重量, 在 190°C和 2.16 千克的施加负荷条件下熔体流动速率为 100-200 克每 10 分钟, 和

2)将该可挤出热塑性高吸收性聚合物组合物挤出或模塑成挤出或模塑制品。

12.权利要求 11 的方法,其中所述可挤出热塑性高吸收性聚合物组合物进一步包括(c)表面活性剂。

5 13.权利要求 11 或 12 的方法,其中所述制品是单层膜、多层膜、非织造网、片材、泡沫、型材、多层层压材料、纤维、管材、棒材或管子。

10 14.权利要求 11 或 12 的方法,其中所述制品是单丝纤维、双组分单丝纤维、纺粘非织造网、熔喷非织造网、或包括其结合物的复合材料。

15 15.权利要求 11 或 12 的方法,其中所述制品是包括纺粘非织造网的非织造网,该纺粘非织造网包括一种或多种双组分纤维、包括一种或多种双组分纤维的熔喷非织造网、或包括至少一层一种或多种纺粘非织造网和至少一层一种或多种熔喷非织造网的复合结构,其中所述复合材料的一层或多层包括双组分纤维。

20 16.权利要求 1 或 7 的组合物,形式为挤出或模塑制品。

 17.权利要求 16 的组合物,其中所述挤出或模塑制品是单层膜、多层膜、非织造网、片材、泡沫、型材、多层层压材料、纤维、管材、棒材或管子。

25 18.权利要求 16 的组合物,其中所述挤出或模塑制品是单丝纤维、双组分单丝纤维、纺粘非织造网、熔喷非织造网、或包括其结合物的复合材料。

30 19.权利要求 16 的组合物,其中所述挤出或模塑制品是包括纺粘非织造网的非织造网,该纺粘非织造网包括一种或多种双组分纤维、包括一种或多种双组分纤维的熔喷非织造网、或包括至少一层一种或多种纺粘非织造网和至少一层一种或多种熔喷非织造网的复合结构,其

中所述复合材料的一层或多层包括双组分纤维。

20.权利要求 17 的组合物,其中所述挤出或模塑制品是单层膜或多层膜,所述膜层压到金属上。

5

21.一种电缆,包括权利要求 20 的组合物,所述电缆是动力电缆或通讯电缆。

22.一种一次性吸收用品,包括权利要求 17, 18 或 19 任一项的组合物。

10

23.权利要求 22 的一次性吸收用品,其中用品是尿布、卫生巾、止血垫、失禁产品、医院外衣或床垫。

热塑性高吸收性聚合物共混物组合物及其制备

5 本发明涉及包括高吸收性聚合物的热塑性聚合物共混物组合物及其制备方法。

高吸收性聚合物是用于如下各种应用的公知材料：从个人护理制品如尿布到建筑业中的水屏蔽物应用到通讯电缆中的水阻断剂到食品包装系统中的液体吸收剂。已知这些聚合物吸收几倍它们重量的，例如，水分，水，盐水溶液，尿，血液，和浆体液。

10 在吸收用品(device)中使用高吸收性聚合物粒子的一个挑战是高吸收性聚合物粒子的容量或固定。依赖于特定的吸收用品，已经采取用于包含或固定高吸收性聚合物的不同途径。例如，一次性吸收产品如尿布，卫生巾，止血垫，失禁产品，典型地包括由衬里缠绕的垫子或棉絮，其中棉絮通常包括为微粒形式的高吸收性聚合物，参见 U.S.专利 No.3,670,731。然而，粒子的损失和/或粒子在设备中的再分布，有时称为抖出，通常发生。

用于降低抖出的尝试教导在 U.S.专利 No.4,806,598 中，该文献公开了从包括聚氧乙烯高吸收剂和热塑性聚合物的热塑性聚合物组合物制成的非织造网，聚氧乙烯高吸收剂包括通过与第三链段的反应而键合到硬链段上的软链段。然而，在聚氧乙烯高吸收剂和热塑性聚合物之间有较小的相互作用并且共混物关于相分离不是稳定的。此外，从热塑性聚合物组合物制成的网并不显示足够的湿强度并且通过采用低密度聚乙烯代替一些热塑性聚合物组合物以改进网湿强度的尝试导致基本降低网的水吸收性。

25 在动力和通讯电缆应用中，已经试验不同的途径以粘合或固定作为水阻断剂的高吸收性聚合物。例如，参见 U.S.专利 No.4,966,809，该文献公开了通过混合高吸收性聚合物和聚合物粘合剂并且然后在非织造织物上铺展混合物而制备的水阻断带；参见 U.S.专利 No.5,461,195，该文献公开了与触变剂混合以形成凝胶的高吸收性聚合物，凝胶用于填充电缆导线之间的空间；或参见 U.S.专利 No.5,925,461，该文献公开

了采用包括高吸收剂的热熔粘合剂涂敷或浸渍的强化元件或缓冲管。

高吸收性聚合物和粘合剂的混合物的特征为许多缺点和/或限制，如制造和操作温度限制，涂敷混合物的基材的粘合力缺乏，并且当在拉伸方向上拉动制品时的分层，当制造制品时它引起磨损。此外，带
5 子在电缆构造中添加另外的组分，引起它们成本和直径的相当不希望的增加。使用填料凝胶的电缆的特征为许多缺点和/或限制，如制造和操作温度限制，导致水迁移途径的空隙形成，和满足工业标准的难度。

用于粘合高吸收性聚合物的其它方法是已知的。例如参见，U.S. 专利 No.5,516,585，该文献公开了采用粘合高吸收剂粒子的热固性粘合
10 剂材料涂敷不连续纤维的方法，其中将不连续纤维形成为网。在 U.S. 专利 No.4,392,908 中描述的方法中，将高吸收性聚合物粒子采用热塑性树脂涂敷并通过如下方式固定到水吸收基材上：施加热量以软化粒子的热塑性涂料并压挤粒子和基材以引起粒子粘合到基材。这些方法较为昂贵，要求特殊的设备和/或许多步骤并具有有限的商业应用性。

此外，已经从高吸收性聚合物的溶液，随后通过加热和/或除去溶剂制备高吸收性聚合物的膜和层压材料。对于交联高吸收性聚合物膜和层压材料的例子，参见 U.S. 专利 Nos.3,926,891、4,076,673 和
15 4,117,184。对于非交联高吸收性聚合物膜的例子，参见 U.S. 专利 Nos.3,935,099、3,997,484 和 4,090,013。U.S. 专利 No.3,699,103 描述了
20 包括高吸收性聚合物粒子的薄发泡聚氨酯热固性片的制备方法。令人遗憾地，形成膜，层压材料和片材的这些方法不适于大规模商业使用。

需要具有改进高吸收性聚合物粒子的容量(containment)用于吸收用品如个人护理制品和电缆缠绕组件而保持良好的吸收性能的高吸收性聚合物组合物。此外，需要这样的高吸收性聚合物组合物容易和方
25 便地成型为各种有用的形式，特别是在工业规模上。

本发明是这样的组合物。它是包括如下物质的热塑性高吸收性聚合物共混物组合物：(a)高吸收性聚合物(b)热塑性树脂和非必要地(c)表面活性剂，其中组分(a)和(b)彼此离子或共价地相互作用并且例如共混物组合物可以通过挤出成形为膜、片材、层压材料、泡沫、型材和注
30 塑制品。

在另一方面，本发明是上述可挤出热塑性高吸收性聚合物共混物

组合物的制备方法。

在另一的方面，本发明涉及挤出或模塑上述可挤出热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的方法。

在再一的方面，本发明涉及上述可挤出热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的挤出制品(例如，膜、片材、泡沫、和层压材料)或模塑制
5 品。

在另一的方面，本发明涉及包括上述可挤出热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的挤出或模塑制品的制品。

本发明的共混物组合物和挤出或模塑制品可用于很多种本领域已知的用途，例如，电缆绕组件和如下各种一次性吸收制品的组件和构造：如卫生巾、一次性尿布、医院外衣或床垫。
10

适用于本发明的高吸收性可水溶胀或轻微交联亲水性聚合物可以是能够吸收大量液体的任何已知的亲水性聚合物。这些聚合物在本领域是公知的和可广泛地购得。

15 一些合适聚合物和制备高吸收性聚合物的方法，包括凝胶聚合方法的例子公开于如下文献：U.S.专利 Nos.3,997,484、3,926,891、3,935,099、4,090,013、4,093,776、4,340,706、4,446,261、4,683,274、4,459,396、4,708,997、4,076,663、4,190,562、4,286,082、4,857,610、4,958,518 和 5,145,906。此外，参见 Buchholz,F.L.和 Graham,A.T.,“现代高吸收性聚合物技术”,John Wiley&Sons(1998)和 Lisa Brannon-Peppas
20 和 Roland S.Harland,“吸收性聚合物技术”Elsevier(1990)。

从水溶性 α,β -烯属不饱和单体如单羧酸、乙烯基多羧酸、丙烯酰胺和它们的衍生物制备优选的高吸收性聚合物。更优选的高吸收性聚合物是纤维素或淀粉接枝共聚的如淀粉-g-聚(丙烯腈)和淀粉-g-聚(丙烯酸)、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、高分子量聚合物，优选环氧乙烷(EO)和
25 环氧丙烷(PO)的交联聚合物、含磺酸基团单体，如乙烯基磺酸、磺乙基甲基丙烯酸钠、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸或钠盐(AMPS)的共聚物。

最优选的高吸收性聚合物是交联的、部分中和的和/或表面处理的。优选，选择交联水平以得到特定应用的所需溶胀特性。一般情况下，中和程度为 30-100%，更优选 50-80%。优选是采用包含 I 族金属离子，
30

如钠的碱性物质中和。优选的表面处理由如下操作组成：用于影响高吸收性聚合物表面交联的后聚合反应。

包括在本发明热塑性高吸收性聚合物共混物组合物中的高吸收性聚合物数量依赖于，例如使用的高吸收性聚合物类型，使用的热塑性树脂类型，所需的挤出或模塑产物，挤出或模塑产物的终端应用，在终端应用中所需的阻断、吸收或停止水和/或其它流体的迁移的变化。

基于热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的重量，高吸收性聚合物的存在量等于或大于约 1 重量份，优选等于或大于 5 重量份，更优选等于或大于 10 重量份，甚至更优选等于或大于 15 重量份并且最优选等于或大于 20 重量份。基于热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的重量，高吸收性聚合物的存在量等于或小于约 70 重量份，优选等于或小于 65 重量份，更优选等于或小于 60 重量份，甚至更优选等于或小于 55 重量份并且最优选等于或小于 50 重量份。

除高吸收性聚合物以外，本发明的共混物组合物包含至少一种与高吸收性聚合物相互作用(即，离子地，共价地)的热塑性树脂。例如，含有酰基的热塑性树脂，酰基可进行亲核攻击，导致取代反应，其中离去基团，如-OH、-Cl、-OOCR、-NH₂或-OR 由高吸收性聚合物中存在的另一种碱性基团代替。另一种例子是包含羰基的热塑性树脂，羰基可进行亲核攻击，得到质子和添加在高吸收性聚合物中存在的另一种碱性基团。在这些条件下，热塑性树脂和高吸收性聚合物的反应产物可形成均匀和/或共连续非分离的聚合物共混物。

优选的热塑性树脂含有官能团如酰基或羰基(例如， α,β -不饱和羰基化合物、羟基酸、二羧酸、酮酸、酸酐、羧酸、醛、酮、酰卤、酯、酰胺等)、磺酰基、磺酰卤、醚、苯酚、芳基卤化物、环氧化物、碳水化合物、醇、叠氮化物、和胺。

优选的热塑性树脂是丙烯酸类聚合物，最优选是聚丙烯酸(PAA)、乙烯和丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯,丙烯酸叔丁酯和丙烯酸三元共聚物(EtBAAA)、乙烯和甲基丙烯酸共聚物(EMAA)、乙烯和甲基丙烯酸共聚物的离子交联聚合物特别是钠和锌离子交联聚合物、乙烯,醋酸乙烯酯和一氧化碳三元共聚物(EVACO)、乙烯和一氧化碳共聚物(ECO)、乙烯,丙烯酸和一氧化碳三元共聚物(EAACO)、乙烯,丙烯酸叔丁酯和一氧

化碳三元共聚物(EnBACO)或其共混物。

最优选的热塑性树脂是 1)EAA 共聚物, 其中 EAA 共聚物可以是两种或多种 EAA 共聚物的共混物, 优选组成为 10-20wt%丙烯酸, 基于共聚物重量, 并且在 190℃和 2.16 千克的施加负荷条件下熔体流动速率(MFR)为 100-200 克每 10 分钟(g/10min.), 2)EMAA 的离子交联聚合物, 优选锌离子交联聚合物, 3)EVACO, 优选一氧化碳含量至少为 9%, 基于三元共聚物重量或 4)它们的共混物。

基于热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的重量, 热塑性树脂的存在量等于或大于约 30 重量份, 优选等于或大于 35 重量份, 更优选等于或大于 40 重量份, 甚至更优选等于或大于 45 重量份和最优选等于或大于 50 重量份。基于热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的重量, 热塑性树脂的存在量等于或小于约 99 重量份, 优选等于或小于 95 重量份, 更优选等于或小于 90 重量份, 甚至更优选等于或小于 85 重量份和最优选等于或小于 80 重量份。

对本领域技术人员应当显然的是本发明设想包含两种或多种高吸收性聚合物的共混物和/或两种或多种热塑性树脂的共混物(例如, EAA/EVACO、EMAA/EAA、第一 EAA/第二 EAA)。

尽管本发明的共混物组合物包含至少一种高吸收性聚合物, 依赖于共混物组合物中的高吸收性聚合物的水平和吸收性以及高吸收性聚合物对含水介质的可利用性, 这种共混物组合物可能是或可能不是高吸收性的。

本发明的共混物组合物可以进一步与如下的其它热塑性树脂共混: 优选低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、非常低密度聚乙烯(VLDPE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、乙烯和丙烯酸甲酯共聚物(EMA)、乙烯和丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、乙烯和丙烯酸正丁酯共聚物(EnBA)、采用马来酸酐接枝的聚乙烯(PE g-MAH)、乙烯和醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、采用马来酸酐接枝的乙烯和醋酸乙烯酯共聚物(EVA g-MAH)、或其结合物。

本发明的共混物组合物可进一步包括通常用于此类型组合物的另外添加剂, 如润滑剂、补充剂、相容剂、增塑剂、低和高分子量蜡、表面活性剂、稳定剂、颜料、炭黑和填料如滑石、二氧化钛(TiO₂)、碳

酸钙(CaCO_3)、氧化镁(MgO)、和云母。

本发明的共混物组合物可以进一步与溶剂共混以形成分散体或糊剂。根据特定的最终用途，本领域技术人员可容易地选择溶剂的类型和数量。

- 5 在此使用的词语“可挤出热塑性高吸收性聚合物共混物组合物”表示：(1)共混物组合物可以在挤出，注塑和/或吹塑工艺中熔融加工，(2)将挤出物转变成粒料或直接通过挤出制造技术挤出或模塑，(3)粒料具有可测量的熔体流动速率，熔体拉伸率(melt draw rate)和有时称为熔体张力的熔体强度和(4)粒料可以通过挤出制造技术再挤出。优选，本发
- 10 明的共混物组合物在挤出工艺期间并不引起堵塞，模头面积累，熔体断裂，针孔，撕裂和/或较差的挤出物性能(即，条滴落，分层)。

- 熔体指数仪用于测量熔体流动速率(MFR)，熔体张力和拉缩率(draw down rate)。MFR 由 ASTM D1238 测量，运行条件(即，温度和施加的负荷)依赖于使用的热塑性树脂。从在熔体指数仪底部连接的负载
- 15 池测量熔体张力，熔体指数仪测量在以英尺每分钟(fpm)测量的一些给定速度下，要求将挤出物从熔体指数仪模头拉动到卷起轴的负荷。拉缩率(fpm)由可以如何快速地在它断裂之前拉动从熔体指数仪出来的挤出物而确定。当选择 MFR 条件以得到 0.1-300g/10min 的 MFR 时，热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的熔体拉缩率为 5-100fpm (1.52
- 20 -30.28 米每分钟)和熔体张力为 0.1-10。

挤出共混物组合物的组分可以为共连续相或分离相(一个相是连续的且一个或多个相分散在其中)，只要相分离对共混物组合物的熔体加工性能或性能没有显著的有害影响。

- 优选的挤出制造包括制备熔喷或铸塑膜；挤出涂料；(共)挤出非织
- 25 造网，包括纺粘非织造网、熔喷非织造网或包括其结合物的复合材料、片材、泡沫、型材、多层层压材料、包括单丝纤维和双组分单丝纤维的纤维、管材、棒材或管子；吹塑制品；注塑制品(包括固体、共挤出、结构泡沫和气体协助注塑)。优选的非织造网包括含有一种或多种双组分纤维的纺粘非织造网、包括一种或多种双组分纤维的熔喷非织造网、
- 30 和包括至少一层一种或多种纺粘非织造网和至少一层一种或多种熔喷非织造网的复合结构，其中复合材料的一层或多层包括双组分纤维。

可以使用化学或物理发泡剂挤出本发明的热塑性高吸收性聚合物共混物组合物。此外，热塑性高吸收性聚合物可以与其它互溶或相容热塑性聚合物如 LDPE、LLDPE、VLDPE、PP、PE、EEA、EMA、ENBA、PE g-MAH、EVA、或 EVA g-MAH 共混。本领域技术人员可选择发泡剂以及其它聚合物的类型和数量，其它聚合物用于与用于特定最终用途的热塑性高吸收性聚合物共混以改进需要的热塑性高吸收性聚合物泡沫的孔度，结构，孔隙率，微孔本质和吸收特性。

用于制备泡沫的共混物组合物可进一步包括通常用于此类型组合物的另外添加剂，如润滑剂、补充剂、成核剂、相容剂、增塑剂、低和分子量蜡、表面活性剂、稳定剂、颜料、炭黑和填料如滑石、二氧化钛(TiO_2)、碳酸钙(CaCO_3)、氧化镁(MgO)、和云母。

此外，可以将挤出粒料或片材压缩模塑，压延，真空成型或热成型。可以通过本领域已知的任何合适混合措施完成本发明热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的制备。典型地采用足够的搅拌，将组分和任何另外的添加剂在滚光机或振动机中，以粉末、微粒和/或粒料形式共混以获得它们的彻底分布。可以在足以加热软化和熔融混合聚合物的温度下，例如在挤出机中，采用或不采用真空，或其它混合设备(例如，Banbury 混合机，滚压机，Henschel 混合机，带式共混机)中，将干燥共混的配制剂承受剪切应力。此外，在混合工艺期间可以将另外的粉末，微粒和/或液体添加剂加入到组合物中。可以将这样的熔体混合材料挤出以制备完成制品(即，膜，片材，泡沫，型材)或以粒料、粉末或薄片，优选粒料的形式回收。可以通过任何常规措施如条切碎机或水下模头面切割机将挤出物转变成粒料。

可以将来自熔体混合的挤出物由本领域已知的任何方法，如空气冷却、气体冷却、带式冷却而冷却，和通过液体浴而液体冷却。优选使用不锈钢带式冷却器，例如由 Sandvik Process Systems, 瑞典制造的冷却器或由 BBA AG, 瑞士制造的 Compact Conti 冷却器，或含水液体浴，优选其中 pH 小于 1.0 或水硬度大于 25 Frech Degree 的含水液体浴，更优选采用 desitometer 测量的比重大于 1.05 的含水液体浴。含水浴优选包含饱和盐溶液，饱和盐溶液包含 I 族金属离子，优选钠，如氯化钠(NaCl)、硫酸钠(Na_2SO_4)、和碳酸氢钠(NaHCO_3)。

此外，为最小化水对高吸收性化合物的影响，已经发现保持液体浴的温度小于 23℃ 且优选小于 20℃ 有效地冷却粒料而不非常活化共混合物组合物中的高吸收性聚合物。

已经进一步发现当使用水下造粒机时，优化从水下造粒机到分离干燥机的转移管长度最小化共混合物组合物中的高吸收性聚合物的活化。

在粒料收集容器中吹冷却空气，如使用流化床冷却器，以驱出在粒料上的剩余水分进一步改进干燥工艺。

已经发现使用包括水下模头面切割机的工艺，依赖于高吸收性聚合物，高吸收性聚合物在共混合物组合物中的浓度和基础热塑性树脂，比重大于 1.05 的饱和 NaHCO_3 溶液和小于 20℃ 的温度和在粒料收集容器中吹冷却空气得到水分含量为 0.2-4wt% 的自由流动塑料粒料形式，其中水分重量百分比是基于共混合物组合物的重量。

可以将熔体混合材料(粉末，薄片或粒料)再挤出或模塑以制备成品制品。也可以将共混合物组合物的干燥共混合物直接注塑或计量入另一种熔体制造工艺而没有预熔体混合。

本发明的可挤出热塑性高吸收性聚合物共混合物组合物用于粒料、薄片或粉末形式，这些形式用于猫窝、固化气体/液体、凝胶化冰、土壤调节剂、起霜控制、农用输送系统、凝胶化生物危害物、溢出控制，用于如下制品的制造：如泡沫，如密闭、半多孔或微孔或开孔，双组分纤维和防水或水阻断涂料系统，用于如下应用的厚膜或片材：一次性吸收制品，如卫生巾、一次性尿布、医院外衣和床垫，用于如下应用的膜：水分敏感系统、吸收结构物，例如在包装，运输，和建筑应用中、尿布衬垫、肉托盘、地毯衬垫或粉末和通讯电缆水阻断带，用于如下层压结构的膜：如层压泡沫结构、层压非织造结构，用于如下动力电缆或通讯电缆中电缆屏蔽带的层压材料的膜，如纤维光缆、铜双股电缆、和同轴电缆，如在 U.S. 专利 Nos. 3,795,540、4,449,014、4,731,504 和 4,322,574 中公开的那样。

进一步需要当本发明用于电缆例如，动力电缆和通讯电缆，如纤维光缆、铜双股电缆、和同轴电缆的构造时，电缆满足水渗透的某些要求。更需要，包括可挤出热塑性高吸收性聚合物共混合物组合物的电

缆结构防止水通过电缆在纵向上的渗透，有时称为水阻断。

为说明本发明的实施，以下描述实施例。

实施例

5 热塑性高吸收性聚合物共混物组合物

在对比例 A-ZZ 和实施例 1-13 中，在 Brabender Plasticoder 中将不同的树脂与 CABLOC™850-13，聚丙烯酸钠高吸收性聚合物熔融共混，该高吸收性聚合物是表面交联的，粒度分布为 1-300 微米，购自 Stockhausen 和由 Stewart Superabsorbents LLC 提供的粉末。除非另外说明，高吸收性聚合物对热塑性树脂的比例为 40:60。Brabender Plasticoder 条件是：依赖于使用的树脂机筒温度为 275-420°F；混合每分钟转数 (RPM) 是 80；和混合时间为 1.5-2 分钟。熔体指数仪用于测量聚合物共混物的熔体流动速率，熔体张力和熔体拉缩率。

表 1 列出对比例 A-ZZ 和实施例 1-13 的组合物和它们的性能。在表 1 中，可以采用一些方式熔融共混和压挤成型或模塑成片材或制品，但不满足在此描述为可挤出的标准的共混物组合物称为不可挤出的。

在 WP ZK30 双螺杆挤出机上混炼对比例 AB-AN 和实施例 14-17。将 SAP 和聚合物分别加入到挤出机的加料部分，挤出机的排放口对大气开放和空气冷却挤出物。

20 对比例 AB-AN 和实施例 14-17 的组合物和挤出机温度见表 2，高吸收性聚合物以重量份存在，基于热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的重量。在表 2 中，显示模头面积累和/或堵塞的组合物称为“不可挤出的”。

表1

实施例	对比例	热塑性树脂			热塑性高吸水性聚合物共混物组合物				
		牌号	供应商	类型	MFR, 条件	MFR, g/10min	熔体张力, 单位	拉伸率fpm	可挤出
	A	ALATHON™ M6080	Equistar	HDPE	E	5.20			否
	B	LDPE 4005	Dow Chemical Co.	LDPE	E	1.98			否
	C	LDPE 4012	Dow Chemical Co.	LDPE	E	4.5	0.8	<5	否
	D	LDPE 681	Dow Chemical Co.	LDPE	E	0.72			否
	E	DOWLEX™ 2247A	Dow Chemical Co.	LLDPE	E	1.33			否
	F	ASPUN™ 6821	Dow Chemical Co.	LLDPE	B	11.2			否
	G	ATTANE™ 4201	Dow Chemical Co.	VLDPE	E	0.417			否
	H	ATTANE 4402	Dow Chemical Co.	VLDPE	E	1.16			否
	I	AFINITY™ 1880	Dow Chemical Co.	INSITE™ PE	E	0.594			否
	J	ENGAGE™ 8200	DuPont Dow	INSITE PE	E	3.26			否
	K	PP 861	Montell	PP	L	7.6			否
	L	PS 680	Dow Chemical Co.	PS	G	5.8			否
	M	Chevron 2252-T	Chevron	EMA	E	0.42			否
	N	Chevron 2255	Chevron	EMA	E	1.30			否
	O	Chevron 1802	Chevron	EnBA	E	0.44			否
	P	ENGAGE SM8400	Dow Chemical Co.	PE g-MAH/高 MAH	E	0.28			否
	Q	FUSABOND™ 190D	DuPont	EVA g-MAH/高 MAH	E	0.5			否
	R	FUSABOND 197D	DuPont	EVA g-MAH/高 MAH	E	0.1			否
	S	FUSABOND 226D	DuPont	LLDPE g-MAH/高 MAH	E	0.1			否
	T	FUSABOND 274D	DuPont	EPDM g-MAH /中等 MAH	E	0.1			否
	U	FUSABOND 413D	DuPont	PE g-MAH MAH	E				否
	V	FUSABOND 429G	DuPont	EA三元共聚物 g-MAH/中等 MAH	E	1.43			否
	W	FUSABOND 353D	DuPont	PP g-MAH/非常高 MAH	160 °C / 0.353 Kg	2.62			否
	X	BYNELL™ E418	DuPont	马来酸酐改性的 EVA	E	2.41			否

表1续

实施例	对比例	热塑性树脂			热塑性高吸收性聚合物共混物组合物				
		牌号	供应商	类型	MFR, 条件	MFR, g/10 min	熔体张力, 单位	拉伸率fpm	可挤出
	Y	CXA 3101	DuPont	酸/丙烯酸酯改性的 EVA	E	1.71			否
	Z	CXA 4105	DuPont	酸酐改性的 LLDPE	E	0.84			否
	AA	BYNEL 50E561	DuPont	酸酐改性的 PP	E	0.90			否
	BB	BYNEL 2174	DuPont	酸酐改性的 EA	E	0.75			否
	CC	PLEXAR™ 3	Equistar	酸酐改性的 EVA	E	1.24			否
	DD	PLEXAR 206	Equistar	酸酐改性的 HDPE	E	2.77			否
	EE	STEREON™ 841A	Firestone	SBS 嵌段共聚物	G	5.42			否
	FF	VECTOR™ 4211	Dexco Polymers	SIS 嵌段共聚物	G	11.58			否
	GG	VECTOR 4461	Dexco Polymers	SBS 嵌段共聚物	G	9.72			否
	HH	KRATON™ G1657	Shell	SEBS 嵌段共聚物	G	3.82			否
	II	KRATON FG1901X	Shell	SEBS 嵌段共聚物	G	0.25			否
	JJ	VECTOR 4411	Dexco Polymers	SIS 嵌段共聚物	G	18.2			否
	KK	Phillips DK-11	Phillips	SBS 嵌段共聚物	G	3.62			否
	LL	Phillips K-10	Phillips	SBS 嵌段共聚物	G	4.6			否
	MM	VECTOR 8508	Dexco Polymers	SBS 嵌段共聚物	G	3.1			否
	NN	ESI DE 200	Dow Chemical Co.	乙烯-苯乙烯共聚体	G	4.75			否
	OO	ESI DS 201	Dow Chemical Co.	乙烯-苯乙烯共聚体	G	5.6			否
	PP	ELVAX™ 3180	DuPont	EVA, 28% VA	E	13.68			否
	QQ	ELVAX VOW	DuPont	EVA, 49% VA	B	1.5			否
	RR	GRILTEX™ 9	EMS Am. Grilon, Inc	共聚酯热熔粘合剂	C	4.4			否
	SS	GRILTEX D 1519EGF	EMS Am. Grilon, Inc	共聚酯热熔粘合剂	C	2.3			否
	TT	MACROMELT™ 6238	Henkel	聚酰胺树脂	C				否
	UU	MACROMELT 6206	Henkel	聚酰胺树脂	C	24.52			否
	VV	PHAE	Dow Chemical Co.	热塑性苯氧基树脂	E	7.5			否
	WW	LDPE 457	Dow Chemical Co.	ECO, 1% CO	E	0.33			否
1		ELVALOY™ HP441	DuPont	EnBACO	E	3.1	1.5	5	是
2		ELVALOY EP4924	DuPont	EVACO	E	7.28	0.5	20	是

表1续

实施例	对比例	热塑性树脂			热塑性高吸收性聚合物共混物组合物				
		牌号	供应商	类型	MFR, 条件	MFR, g/10 min	熔体张力, 单位	拉伸率fpm	可挤出
3		A702	Chevron	EEA	E	2.8	1.0	5	是
	XX	PRIMACOR™ 3330	Dow Chemical Co.	EAA, 6.5% AA	E	2.2			否
4		PRIMACOR 1410	Dow Chemical Co.	EAA, 9.7% AA	E	0.72			是
5		PRIMACOR 1430	Dow Chemical Co.	EAA, 9.7% AA	E	2.43	1.0	5	是
6		PRIMACOR 3460	Dow Chemical Co.	EAA, 9.7% AA	E	8.98	0.6	20	是
7		XUS70751.17	Dow Chemical Co.	EAA, 20.5% AA	B	0.84	1.5	10	是
	YY	PRIMACOR 5980	Dow Chemical Co.	EAA, 20.5% AA	B	0.3			否
8		PRIMACOR共混物(a)	Dow Chemical Co.	EAA, 15.1% AA	B	1.16	1.4	10	是
9		ESCOR™ ATX 325	Exxon	EMAA	E	8.72	0.2	5	是
10		NUCREL™ 699	DuPont	EMAA	B	4.6	0.5	5	是
11		SURLYN™ 8660	DuPont	Na-EMAA 离子交联聚合物	125 °C / 5.0 Kg	1.46	2.0	5	是
12		SURLYN 1702	DuPont	Zn-EMAA 离子交联聚合物	E	6.0	0.9	45	是
13		SURLYN 1702 (b)	DuPont	Zn-EMAA 离子交联聚合物	E	4.13	0.5	20	是
	ZZ	SURLYN 1702 (c)	DuPont	Zn-EMAA 离子交联聚合物	E	2.58			否

- (a)PRIMACOR3460 和 PRIMACOR5980 的 50/50 共混物
(b)SURLYN1702 和 CABLOC 850-13 的 50/50 共混物
(c)SURLYN1702 和 CABLOC 850-13 的 40/60 共混物
LDPE=低密度聚乙烯
5 LLDPE=线性低密度聚乙烯
VLDPE=非常低密度聚乙烯
PP=聚丙烯
PS=聚苯乙烯
EMA=乙烯和丙烯酸甲酯共聚物
10 EnBA=乙烯和丙烯酸正丁酯共聚物
PE=聚乙烯
g-MAH=采用马来酸酐接枝的
EVA=乙烯和醋酸乙烯酯共聚物
EPDM=乙烯丙烯二烯烃单体
15 EA=乙烯和丙烯酸酯共聚物
SBS=苯乙烯,丁二烯和苯乙烯嵌段共聚物
SIS=苯乙烯,异戊二烯和苯乙烯嵌段共聚物
SEBS=苯乙烯,乙烯,丁烯和苯乙烯嵌段三元共聚物
ESI=乙烯和苯乙烯共聚体嵌段共聚物
20 ECO=乙烯和一氧化碳共聚物
EnBACO=乙烯,丙烯酸正丁酯和一氧化碳三元共聚物
EVACO=乙烯,醋酸乙烯酯和一氧化碳三元共聚物
EEA=乙烯和丙烯酸乙酯共聚物
EAA=乙烯和丙烯酸共聚物
25 AA=丙烯酸
EMAA=乙烯和甲基丙烯酸共聚物
EMAAA=乙烯和丙烯酸甲酯和丙烯酸共聚物
Na=钠
Zn=锌
30 条件 B=125℃/2.16kg
条件 C=150℃/2.16kg
条件 E=190℃/2.16kg
条件 G=200℃/5.0kg
条件 L=230℃/2.16kg

表2

实施例	对比例	热塑性树脂					高吸收性聚合物	共混物组合物, 份		挤出机温度 °F	可挤出
		牌号	供应商	类型	树脂	SAP					
	AB	LDPE 681	Dow Chemical Co.	LDPE		SAP-1	80	20	310-330	否	
	AC	LDPE 681	Dow Chemical Co.	LDPE		SAP-1	75	25	310-330	否	
	AD	LDPE 681	Dow Chemical Co.	LDPE		SAP-1	65	35	310-330	否	
	AE	LDPE 681	Dow Chemical Co.	LDPE		SAP-1	60	40	310-330	否	
	AF	ATTANE 4201	Dow Chemical Co.	VLDPE		SAP-2	80	20	335-370	否	
	AG	ATTANE 4203	Dow Chemical Co.	VLDPE		SAP-1	73	27	321-350	否	
	AH	ALATHON 6030 HPPE	Equistar	HDPE		SAP-2	80	20	335-370	否	
	AI	DOWLEX 2045	Dow Chemical Co.	LLDPE		SAP-2	75	25	400-420	否	
	AJ	ELVAX 3180	DuPont	EVA, 28% VA		SAP-1	60	40	250-260	否	
	AK	Aqua Calk (a)	Sumitomo Seika Chemical Co., Ltd.	Polyethylene Oxide(a)		SAP-1	60	40	250-260	否	
14	AL	PRIMACOR 3330	Dow Chemical Co.	EAA, 6.5% AA		SAP-1	60	40	310-330	否	
		PRIMACOR 3460	Dow Chemical Co.	EAA, 9.7% AA		SAP-1	60	40	250-260	是	
	AM	PRIMACOR 5980	Dow Chemical Co.	EAA, 20.5% AA		SAP-1	60	40	250-260	否	
15		PRIMACOR 共混物(b)	Dow Chemical Co.	EAA, 15% AA		SAP-2	60	40	250-260	是	
	AN	PRIMACOR 共混物(b)	Dow Chemical Co.	EAA, 15% AA		SAP-2	50	50	250-260	否	
16		PRIMACOR 3460	Dow Chemical Co.	EAA, 6.5% AA		SAP-3	60	40	250-260	是	
17		ELVALOY EP4924	DuPont	EVACO		SAP-4	60	40	250-260	是	

(a)Aqua Calk 是热塑性, 非离子, 水吸收聚合物, 通过交联聚环氧乙烷而制造

(b)PRIMACOR3460 和 PRIMACOR5980 的 50/50 共混物

SAP=高吸收性聚合物

5 SAP-1 是以 CABLOC 1181 购自 Stockhausen 的聚丙烯酸基高吸收性聚合物, 粒度分布为约 1-约 50 微米

SAP-2 是以 CABLOC 80HS 购自 Stockhausen 的聚丙烯酸基高吸收性聚合物, 粒度分布为约 1-约 100 微米

10 SAP-3 是以 DRYTECH 2035 购自 Dow Chemical Company 的聚丙烯酸基高吸收性聚合物, 粒度分布为约 1-约 500 微米

SAP-4 是以 CABLOC 80HS 购自 Stockhausen 的聚丙烯酸基高吸收性聚合物, 粒度分布为约 1-约 150

对比例 AO-AW 是不同的净热塑性树脂, 对比例 AU 是净高吸收性
15 聚合物 CABLOC 850-13, AV 是净高吸收性聚合物 CABLOC 80HS, AW 是净高吸收性聚合物 CABLOC 88HS 和实施例 18-30 是与高吸收性聚合物混炼的不同热塑性树脂。使用含有低剪切混合螺杆和 10 个温度区的 ZSK 58 微米(mm)同向旋转双凸轮双螺杆挤出机。使用在区域 4 和 5 之间的侧口粉末螺杆进料器加入高吸收性聚合物。混合在区域 6
20 中进行。在区域 8 和 9 之间的过渡点是排放口。在排放口之前有捏合混合部分。前 3 个区域的温度范围是 65-120°F, 区域 4 和 5 的温度范围是 240-255°F, 对于区域 6-8 它是 320-335°F 和对于区域 9 和 10 它是 270-330°F。熔体温度保持在 310°F。

将共混物组合物通过孔直径为 0.110 英寸的 24 孔水下模头挤出到
25 包含 NaHCO₃ 溶液的液体浴中, NaHCO₃ 溶液采用 desitometer 测量的比重大于 1.05 及温度保持在 20°C 以下。含有 3 个切割叶片的水下造粒机用于造粒挤出物。优化从水下造粒机到分离干燥器的距离以最小化水的吸收。此外, 在粒料收集容器中在粒料上吹冷却空气以驱出在粒料上的任何剩余水分。

30 根据如下程序测量净热塑性树脂对比例 AO-AT, 净高吸收性聚合物对比例 AU-AW 和热塑性高吸收性聚合物共混物组合物实施例 18-30 在纯水中的吸收能力(WAC): 对于热塑性高吸收性聚合物共混物组合物, 将重为 W₁ 测量为包含 1 克高吸收性聚合物的样品(基于共混物组

合物中的百分比高吸收性聚合物)放入 1.5 升蒸馏水中和在震动器上震动 2 小时。通过 75 微米筛网从溶胀粒子过滤水。然后测量溶胀粒子的重量(W_2)。吸收的水数量 W_a 是 $W_2 - W_1$ 。对于净树脂和净高吸收性聚合物, 将重 1 克的样品进行在此以上所述的相同程序。

- 5 对比例 AO-AW 和实施例 18-30 的组合物和吸收的水见表 3, 高吸收性聚合物表示为重量份, 基于热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的重量和水吸收报导为吸收的蒸馏水克数每克高吸收性聚合物。

表 3

实施例	对比例	热塑性树脂	CABLOC 850-13,份	CABLOC 80HS,份	CABLOC 80HS,份	水吸收 量,g
	AO	SURLYN 1702				0
18		SURLYN 1702	35			3
19		SURLYN 1702	45			212
20		PRIMACOR 共混物(a)	40			214
21		ELVALOY EP4924	40			231
22		PRIMACOR 3460	40			239
23		SURLYN 1702		20		2
24		PRIMACOR 共混物(a)		20		1
25		PRIMACOR 共混物(a)		30		2
	AP	PRIMACOR 共混物(a)				0
26		PRIMACOR 共混物(b)		40		126
	AQ	ELVALOY EP4924				0
27		ELVALOY EP4924		20		2
28		PRIMACOR 3460		40		118
	AR	XUS60751.17				0
29		SURLYN 1702			35	1
	AS	PRIMACOR 1430				0
30		SURLYN 1702			45	96
	AT	PRIMACOR 5980				0
	AU		100			172
	AV			100		198
	AW				100	153

10 (a)PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980 的 50:50 共混物

(b)PRIMACOR 1430 和 XUS 60751.17(含有 20.5% PAA 的 EAA) 的 50:50 共混物

与聚乙烯共混的热塑性高吸收性聚合物

- 在实施例 31-38 中, 将热塑性高吸收性聚合物在 Brabender
 15 Plasticoder 中与 70:30 LLDPE:LDPE 聚合物共混物共混。热塑性高吸收性聚合物包括 40wt% CABLOC T5066-F 和 60wt% 50:50 PRIMACOR 5980:PRIMACOR 3460 聚合物共混物, CABLOC T5066-F 是聚丙烯酸

钠高吸收性聚合物，该聚合物是表面交联的，粒度分布为约 1-约 60 微米，购自 Stochkausen 和由 Stewart Superabsorbents LLC 提供的粉末。Brabender Plasticoder 条件是：树脂机筒温度设定为 275°F；混合 RPM 是 80；和混合时间为 1.5-2 分钟。熔体指数仪用于测量聚合物共混物的
5 熔体流动速率，熔体张力和熔体拉缩率。共混物组合物考虑为可挤出的。实施例 31-38 的组合物和它们的 MFR，熔体张力和拉缩率见表 4。

表 4

实施 例	热塑性树脂:高吸收性聚合 物“ A”	LLDPE:LDPE 聚 合物共混物 “B”	共混物比 A:B	MFR, 条件	MFR,g /10min	熔体张 力,单位	拉伸 率,fpm	可挤 出
31	60:40 PRIMACOR 共混 物:CABLOC T5066F	70:30 LLDPE:LDPE	90:10	C	3.51	0.7	50	是
32	60:40 PRIMACOR 共混 物:CABLOC T5066F	70:30 LLDPE:LDPE	80:20	C	4.43	0.8	48	是
33	60:40 PRIMACOR 共混 物:CABLOC T5066F	70:30 LLDPE:LDPE	60:40	C	6.01	0.9	48	是
34	60:40 PRIMACOR 共混 物:CABLOC T5066F	70:30 LLDPE:LDPE	20:80	C	6.17	1.0	34	是
35	60:40 PRIMACOR 共混 物:CABLOC T5066F	70:30 LLDPE:LDPE	90:10	E	24.7	0.5	100	是
36	60:40 PRIMACOR 共混 物:CABLOC T5066F	70:30 LLDPE:LDPE	80:20	E	25.7	0.6	100	是
37	60:40 PRIMACOR 共混 物:CABLOC T5066F	70:30 LLDPE:LDPE	60:40	E	28.1	0.7	100	是
38	60:40 PRIMACOR 共混 物:CABLOC T5066F	70:30 LLDPE:LDPE	20:80	E	21.9	0.8	100	是

PRIMACOR 共混物: PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980 的 50:50 共混物

LLDPE=线性低密度聚乙烯

LDPE=低密度聚乙烯

条件 C=150°C/2.16kg

条件 E=190°C/2.16kg

单层膜

实施例 39-42 是使用铸塑线工艺生产的热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的单层膜。热塑性高吸收性聚合物共混物组合物包括热塑性树脂和 CABLOC 850-13。铸塑膜工艺的温度区域为 250°F-320°F。

- 5
- 进料块和模头温度为 270°F-320°F。可以根据卷取速度制备厚度大于 6.0 密耳光滑图纹的均匀膜或厚度小于 6.0 密耳的网膜。

单层膜实施例 39-42 的组合物和性能见表 5，高吸收性聚合物表示为重量份，基于热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的重量。按如上所述测量在纯水中的吸收能力。

10

表 5

实施例	热塑性树脂	CABLOC 850-13,份	水吸收量,g
39	SURLYN 1702	35	25
40	SURLYN 1702	45	226
41	PRIMACOR 共混物(a)	40	219
42	ELVALOY EP4924	40	238

(a) PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980 的 50:50 共混物

包含表面活性剂的单层膜

实施例 43-46 是包含表面活性剂的单层膜。将热塑性高吸收性聚合

15

物在 Brabender Plasticoder 中与包含表面活性剂化合物的市售聚乙烯熔融共混。包含表面活性剂的聚乙烯以 ANTIFOG PE MB 购自 AMPACET 和在 LLDPE/LDPE 基础聚合物中包含 10wt%活性表面活性剂，单和二缩水甘油酯。热塑性高吸收性聚合物包括 40wt% CABLOC T5066-F 和 60wt% 50:50 PRIMACOR 5980:PRIMACOR 3460 聚合物共混物，

- 20
- CABLOC T5066-F 是聚丙烯酸钠高吸收性聚合物，该聚合物是表面交联的，粒度分布为约 1-约 60 微米，购自 Stochkausen 和由 Stewart Superabsorbents LLC 提供的粉末。Brabender Plasticoder 条件是：树脂机筒温度设定为 275°F；混合 RPM 是 80；和混合时间为 1.5-2 分钟。通过在 2 英寸直径圆筒体中放置 5-7 密耳压缩模塑膜的 2 英寸盘样品而
- 25
- 测量水吸收量和吸收速率。在圆筒体底部是 75 微米或更小的细目筛网。将 Teflon 盘放置在膜样品顶部以在测试期间将它定位。将包含样品的圆筒体放置在 4 英寸玻璃柱顶部使得膜样品和筛网面向玻璃柱。在圆

筒体和玻璃柱之间放置滤纸。将玻璃柱，过滤器和圆筒体放置在包含水的容器中使得水的高度达到玻璃柱的高度。将水连续除去和补充。整个装置位于 Mettler PG3001-S 天平上。一旦将包含样品的圆筒体放置在天平上，将天平称皮重和使用 Mettler BalanceLink 数据获得软件包产生水吸收量和水吸收速率。表 6 列出实施例 43-46 的组合物和它们的水吸收量和速率。

表 6

实施例	热塑性高吸收性聚合物,份	AMPACET 聚合物,份	水吸收量,g	达到 50%吸收量值的时间,sec	达到最大吸收量值的时间,sec
43	100	0	1	55	225
44	90	10	2.2	40	80
45	80	20	2.6	60	120
46	20	80	1.4	45	80

热塑性高吸收性聚合物=60wt% 50:50 PRIMACOR 5980 : PRIMACOR 3460 聚合物共混物+40wt% CABLOC T5066-F。

10 多层膜

对比例 AX-AZ 和实施例 47-49 是使用吹制膜工艺生产的热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的多层膜。热塑性高吸收性聚合物共混物组合物(层 1)的挤出机温度区为 250°F-300°F。根据使用的聚合物，层 2 和 3 的挤出机温度区为 250°F-400°F 和模头温度为 250°F-400°F。多层吹制膜对比例 AX-AZ 和实施例 47-49 的组合物和描述见表 7。

实施例 50-53 是在此如上所述制备的吹制膜，其中在 PRIMACOR 共混物树脂中变化 CABLOC 850-13 的水平而层 2 和 3 的组合物和比例保持恒定。测量以上描述的吸收能力和在纯水中达到凝胶块的时间。根据如下程序测量高吸收性聚合物在它的吸收能力下，在用于高吸收性膜的纯水中将水凝胶化，称为凝胶块的时间。包含 0.15 克高吸收性聚合物的热塑性高吸收性膜组合物的样品在包含 25.6 克蒸馏水的小瓶中。将混合物由手振动直到它为凝胶结块。溶胀开始时间是从当将水加入到高吸收性聚合物第一可观察溶胀中的时间。

表 8 列出多层膜对比例 AAA 和实施例 50-53 的组合物和膜分度。表 9 列出多层膜对比例 AAA 和实施例 50-53 和净 CABLOC 850-13(对比例 AAB)的水吸收量，溶胀开始时间和凝胶块性能。

表 7

实施例	对比例	层 1 组合物	层 2 组合物	层 3 组合物	层比例			分度	产物描述
					1	2	3	密耳	
	AX	20 份 CABLOC 1181 80 份 LDPE681	100% ATTANE4201	100% PRIMACOR3330	20	60	20	4.0	在膜中的频繁针孔,模 头面积累
	AY	30 份 CABLOC 1181 70 份 ELVAX 3180	20% ATTANE4201 80% LDPE681	100% PRIMACOR3330	20	60	20	2.0	在膜中的频繁针孔,模 头面积累
	AZ	30 份 CABLOC 80HS 70 份 PRIMACOR 3330	100% ATTANE4201	100% PRIMACOR3330	20	60	20	4.5	在膜中的一些针孔,模 头面积累
47		40 份 CABLOC 80HS 60 份 PRIMACOR 3460	30% ATTANE4201 70% LDPE681	100% PRIMACOR3330	30	50	20	1.0-2.3	运行良好,无针孔,无模 头面积累
48		40 份 CABLOC 88HS 60 份 ELVALOY 4924	50% ENGAGE 8100 50% LDPE681	100% PRIMACOR3330	30	50	20	2.3	运行良好,无针孔,无模 头面积累
49		40 份 CABLOC 850-13 60 份 PRIMACOR 共混物(a)	80% ATTANE4402 20% LDPE681	100% PRIMACOR3330	30	50	20	2.3	运行良好,无针孔,无模 头面积累

(a)PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980 的 50:50 共混物

表 8

实施例	对比例	层 1 组合物	层 2 组合物	层 3 组合物	层比例			分度
					1	2	3	
	AAA	100%PRIMACOR 共混合物(a)	80% ATTANE4201 20% LDPE681	100%PRIMACOR3330	30	50	20	密耳 4.0
50		10 份 CABLOC 850-13 90 份 PRIMACOR 共混合物(a)	80% ATTANE4201 20% LDPE681	100%PRIMACOR3330	30	50	20	2.0
51		20 份 CABLOC 850-13 80 份 PRIMACOR 共混合物(a)	80% ATTANE4201 20% LDPE681	100%PRIMACOR3330	30	50	20	4.5
52		30 份 CABLOC 850-13 70 份 PRIMACOR 共混合物(a)	80% ATTANE4201 20% LDPE681	100%PRIMACOR3330	30	50	20	1.0-2.3
53		40 份 CABLOC 850-13 60 份 PRIMACOR 共混合物(a)	80% ATTANE4201 20% LDPE681	100%PRIMACOR3330	30	50	20	2.3

(a)PRIMACOR3460/PRIMACOR5980 的 50:50 共混合物

表 9

实施例	对比例	水吸收量,g	溶胀开始时间,sec	达到凝胶块的时间,sec
	AAA	0		
50		127.25	<15	并不凝胶块
51		203.3	<15	840-900
52		225.9	<10	360-420
53		257.65	<5	90-200
	AAB	180.0	<5	60-90

采用表面活性剂溶液涂敷的多层膜

实施例 54-57 使用 2.0 密耳多层吹制膜。多层膜包括作为层 1 的热塑性高吸收性聚合物共混物，该共混物包括 60wt% PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980 的 50:50 共混物和 40wt% CABLOC T5066F，作为层 2 的 LDPE4005 和作为层 3 的 PLEXAR 107，来自 Equistar 的 EVA g-MAH。热塑性高吸收性聚合物共混物组合物(层 1)的挤出机温度区为 250°F-300°F，层 2 的区温度为 305°F-310°F 且层 3 的区温度为 350°F-370°F。层 1:2:3 的厚度比为 30:50:20。采用 0-8%表面活性剂的表面活性剂溶液喷淋多层膜的层 1，热塑性高吸收性层。用于研究的表面活性剂是醇醚硫酸酯。在将膜喷淋之后，将它放入空气循环烘箱中在 50℃下干燥 1-2 分钟。根据在上述部分中的程序测量水吸收量和吸收速率。表 10 总结实施例 54-57 的水吸收量和速率。

表 10

实施例	对比例	水吸收量,g	达到初始吸收的时间,sec	达到 50%吸收量值的时间,sec	达到最大吸收量值的时间,sec
54	0	1.7	15	60	170
55	2	2.0	0	31	112
56	5	1.9	0	29	160
57	8	1.8	0	27	135

高吸收性膜和金属层压材料

实施例 58 是通过热层压工艺将实施例 53 中所述的多层膜层压到 6.0 密耳电镀铬的钢(ECCS)上。膜的粘合剂层(层 3)用于将膜粘合到钢表面上。高吸收性膜/金属层压材料可在动力电缆和通讯电缆构造中发现用途。金属基材可提供屏蔽和热塑性高吸收性聚合物层可用于粘合到它自身或另一个基材上和可用于停止，阻断和吸收电缆中的水。表 11 显示实施例 57 高吸收性膜和金属层压材料的粘合性能。

表 11

实施例	膜	金属类型	剥离强度(a),(lb/in)	热密封(a)强度,(lb/in)	护套(b)粘合强度,(lb/in)
58	实施例 53	ECCS	5.0	13.1	31.8

(a)根据 ASTM B736 测量剥离强度和热密封强度且热密封强度是热塑性高吸收性聚合物

对它自身的粘合强度。

(b)护套材料是 DFDD 6069 BK 9865 改性 LLDPE, 它是由 Union Carbide 制造的标准电线和电缆护套树脂。护套粘合(护套材料和在印压机中制造的层压材料的复合)强度测量从层压材料分离护套的力量, 根据改进以保持样品在 180℃下的 ASTM D 4365-86 测量。

5 ECCS=电镀铬的钢

铠装电缆

10 将高吸收性膜层压到 ECCS 上和切开成 2.25 英寸宽钢带。带子用于制备铠装电缆实施例 59-62。将钢带起皱到 32 个波纹每英寸(可以采用或不采用油达到波纹)。通过一系列成形模头纵向形成波纹带。将外径为 0.60 英寸的 PVC 护套绝缘铜双股电缆芯放入形成的铠装带中。然后将护套树脂挤出到形成的铠装带上以制备最终外径为 0.742 英寸的最终电缆。在内护套和铠装带之间的最终缝隙为约 0.015 英寸(0.381mm)。

15 将包括热塑性高吸收性聚合物层压材料的电缆(实施例 59-62,表 12)性能与包括购自 Dow Chemical Company 的 ZETABON CJBS262 铠装带的电缆(对比例 AAC)和另外包括由 Lantor Inc.生产的非织造高吸收性带 3E252 的电缆(对比例 AAD)比较。非织造高吸收性带是用于干燥电缆设计的电线和电缆工业标准。非织造高吸收性带包括夹层在两种非织造材料之间的高吸收性粒子。对于此评价, 在将电缆芯放入形成的铠装带中之前, 将非织造高吸收性带螺旋缠绕在铜双股电缆芯周围。在电线和电缆工业中, 典型地沿电缆芯纵向形成非织造高吸收性带。

20 通过 EIA/TIA-455-82A(“L-测试”)测量电缆的水阻断性能。将电缆芯的末端用带子绑起或密封使得水不能通过电缆芯的电线迁移。电缆长度是 1 米, 测试持续时间是 24 小时, 水柱是 1 米和测量达到渗透的时间。

表 12

实施例	对比例	层压材料组成			非织造带	达到渗透的时间
	AAC	膜层 1	金属芯	膜层 2		
	AAD	EAA 膜	6 密耳 ECCS	EAA 膜	否	1 分钟之内
59		EAA 膜	6 密耳 ECCS	EAA 膜	是	(a)
60		EAA 膜	6 密耳 ECCS	膜 1	否	无渗透
61		EAA 膜	6 密耳 ECCS	膜 2	否	无渗透
62		EAA 膜	6 密耳 ECCS	膜 3	否	无渗透
		EAA 膜	6 密耳 ECCS	膜 4	否	无渗透

(a)测试结果从无渗透到在 15-24 小时内发生的渗透变化

EAA 膜=90% PRIMACOR 3330/10% LDPE 681

膜 1 组成: 层 1: 30%-40 份 CABLOC 850-13/60 份(50/50PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

层 2: 50%-80% ATTANE 4201/20% LDPE 681

层 3: 20%-PRIMACOR 3330

膜 2 组成: 层 1: 30%-40 份 CABLOC 80HS/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

层 2: 50%-80% ATTANE 4201/20% LDPE 681

层 3: 20%-PRIMACOR 3330

膜 3 组成: 层 1: 30%-40 份 CABLOC 1181/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

层 2: 50%-80% ATTANE 4201/20% LDPE 681

层 3: 20%-PRIMACOR 3330

膜 4 组成: 层 1: 30%-40 份 CABLOC 80HSB/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

层 2: 50%-80% ATTANE 4201/20% LDPE 681

层 3: 20%-PRIMACOR 3330

CABLOC 80HSB 的粒度分布为约 1-约 20 微米

膜层 1 是用于粘合护套树脂的层压材料侧

膜层 2 是面向芯的层压材料侧

采用由表面活性剂涂敷的热塑性高吸收性聚合物的铠装电缆

将高吸收性膜层压到 ECCS 上。膜的高吸收性层采用醇醚硫酸酯表面活性剂溶液预涂敷或后涂敷。表面活性剂溶液的浓度为 2wt%-8wt%。也使用消泡剂, Dow Corning Anti Foam 1520-US。使用的消泡剂数量为 2500ppm。将涂敷的层压材料切开成 1.375 英寸宽钢带。带子用于制备铠装电缆实施例 63-68(表 13)。将钢带起皱到 32 个波纹每英寸(可以采用或不采用油达到波纹)。通过一系列成形模头纵向形成波纹带。将购自 United States Plastic Corporation, 外径为 0.375 英寸的 HDPE 芯管放入形成的铠装带中。然后将护套树脂挤出到形成的铠装带上以制备最终电缆。在内护套和铠装带之间的最终缝隙计算为约 0.020 英寸(0.508mm)。

10 将包括热塑性高吸收性聚合物层压材料的电缆(实施例 63-68)性能与包括购自 Dow Chemical Company 的 ZETABON CJBS262 铠装带的电缆(对比例 AAC)比较。

15 通过 EIA/TIA-455-82A(“L-测试”)测量电缆的水阻断性能。将电缆芯的末端用带子绑起或密封使得水不能通过电缆芯的电线迁移。电缆长度是 1 米, 测试持续时间是 24 小时, 水柱是 1 米和测量达到渗透的时间。

表 13

实施例	对比例	层压材料组成			表面处理	达到渗透的时间
		膜层 1	金属芯	膜层 2		
	AAC	EAA 膜	6 密耳 ECCS	EAA 膜		1 分钟之内
63		EAA 膜	6 密耳 ECCS	膜 1	预	通过
64		EAA 膜	6 密耳 ECCS	膜 2	预	通过
65		EAA 膜	6 密耳 ECCS	膜 2	后	通过
66		EAA 膜	6 密耳 ECCS	膜 2	后	通过
67		EAA 膜	6 密耳 ECCS	膜 3	后	通过
68		EAA 膜	6 密耳 ECCS	膜 3	后	通过

EAA 膜=90% PRIMACOR 3330/10% PE

膜 1 组成: 层 1: 30%-40 份 CABLOC 850-13/60 份 (50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

20 层 2: 50%-LDPE 4005

- 层 3: 20%-PIEXAR 107
- 膜 2 组成: 层 1: 30%-40 份 CABLOC T5066F/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)
- 层 2: 50%-LDPE 4005
- 5 层 3: 20%-PIEXAR 107
- 膜 3 组成: 层 1: 30%-40 份 Norsocryl XFS/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)
- 层 2: 50%-LDPE 4005
- 层 3: 20%-PIEXAR 107
- 10 Norsocryl 是由 elf atochem ATO 提供的丙烯酸和丙烯酸钠的交联共聚物
- PLEXAR 107 是由 Equistar 提供的接枝马来酸酐 EVA 共聚物
- 膜层 1 是用于粘合护套树脂的层压材料侧
- 膜层 2 是面向芯的层压材料侧

15 泡沫热塑性高吸收性聚合物

实施例 69-77 是热塑性高吸收性聚合物共混物组合物的挤出泡沫。使用约 12 份每一百(pph)HCFC142B 物理发泡剂。挤出机温度区为 110℃-150℃且模头温度为 85℃-90℃。泡沫的组合物和描述见表 14。获得的泡沫柔软，具有柔韧性和不易碎。高吸收性粒子均匀地在皮层上和通过泡沫的泡孔结构分布。

20

表 14

实施例	热塑性高吸收性聚合物类型	泡沫类型
69	1	半多孔到闭孔泡沫
70	2	半多孔到闭孔泡沫
71	3	半多孔到闭孔泡沫
72	4	半多孔到闭孔泡沫
73	5	半多孔到闭孔泡沫
74	6	半多孔到闭孔泡沫
75	7	半多孔到闭孔泡沫
76	8	半多孔到闭孔泡沫
77	9	半多孔到闭孔泡沫

1 组合物: 10 份 CABLOC T5066F/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

2 组合物: 20 份 CABLOC T5066F/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

3 组合物: 30 份 CABLOC T5066F/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

4 组合物: 30 份 CABLOC 80HS/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

5 组合物: 20 份 CABLOC HCF/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

6 组合物: 20 份 Norsocryl XFS/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

5 7 组合物: 20 份 Norsocryl S35/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

8 组合物: 30 份 Norsocryl S35/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

9 组合物: 35 份 Norsocryl S35/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

Norsocryl 是由 elf atochem ATO 提供的丙烯酸和丙烯酸钠的交联共聚物

Norsocryl XFS 粒度分布为 1-67 微米

10 Norsocryl S25 粒度分布为 1-225 微米

由上述挤出泡沫工艺挤出的热塑性高吸收性泡沫实施例 78-80(表 15)在
 15 纯水中的吸收能力(WAC)见表 16。根据如下程序测量 WAC: 将泡沫切割成
 0.125 英寸乘 0.625 英寸乘 0.125-0.25 英寸并将重为 W1 测量为包含 0.1 克高
 吸收性聚合物的样品(基于泡沫组合物中的百分比高吸收性聚合物)放入
 0.150 升蒸馏水中和在震动器上震动 2 小时。通过 75 微米筛网从溶胀粒子过
 滤水。然后测量溶胀泡沫的重量(W2)。通过如下公式计算吸收的水数量(W_a),

$$W_a = (W2 - W1) * 10$$

表 15

实施例	热塑性高吸收性聚合物类型	泡沫	水吸收量,g
78	2	是	87
79	3	是	67
80	3	是	43

20 2 组合物: 20 份 CABLOC T5066 F/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

3 组合物: 30 份 CABLOC T5066F/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

9 组合物: 35 份 Norsocryl S35/60 份(50/50 PRIMACOR 3460/PRIMACOR 5980)

从这些数据可以看出, 包括一种或多种高吸收性聚合物和一种或多种热
 25 塑性树脂的本发明可挤出热塑性高吸收性聚合物共混物组合物, 其中热塑性
 树脂包括与高吸收性聚合物相互作用的官能团, 得到高吸收性聚合物包含,
 加工性能, 成形性和吸收性能的最好平衡。

已经发现本发明提供改进的热塑性高吸收性聚合物共混物组合物和制

备方法，此外，单层膜，多层膜，非织造网，片材，泡沫，型材，多层层压材料，纤维，管材，棒材，和管子。可以看出通过使用描述的可挤出热塑性高吸收性聚合物共混物组合物令人惊奇地改进根据本发明的获得部件或结构，和挤出，成型或其它制造制品会使制造容易，改进性能和降低从其制备

5 的吸收制品的成本。