

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95197177.8

[45] 授权公告日 2001 年 7 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1068888C

[22] 申请日 1995.11.13 [24] 颁证日 2001.5.2

[21] 申请号 95197177.8

[30] 优先权

[32]1994.11.10 [33]IT [31]T094A000889

[86] 国际申请 PCT/US95/14678 1995.11.13

[87] 国际公布 WO96/15180 英 1996.5.23

[85] 进入国家阶段日期 1997.6.28

[73] 专利权人 普罗克特和甘保尔公司

地址 美国俄亥俄州辛辛那提

[72] 发明人 贾恩弗兰科·帕隆博

审查员 85 F1

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

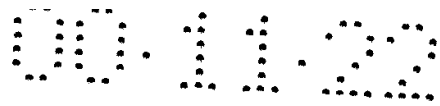
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 超吸收材料

[57] 摘要

本发明提供了一种超吸收材料,它包括下列材料的组合:(1)一种阴离子超吸收剂,其中 20—100% 的官能团呈游离酸的形式,和(2)一种阴离子交换剂,其中 20—100% 官能团呈碱的形式。这种组合特别有效地在含有电解质的溶液(如月经和尿液)中用作超吸收剂。

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



## 权 利 要 求 书

1. 一种超吸收材料，包括下列材料的组合：

- i) 一种阴离子超吸收剂，其中 20 - 100 % 的官能团呈游离酸的形式；和
- ii) 一种阴离子交换剂，其中 20 - 100 % 的官能团呈碱的形式。

2. 权利要求 1 所述的超吸收材料，其中该阴离子超吸收剂具有 50 - 100 % 的呈游离酸的形式官能团，且该阴离子交换剂具有 50 - 100 % 呈碱的形式官能团。

3. 权利要求 2 所述的超吸收材料，其中该阴离子超吸收剂具有基本上 100 % 呈游离酸的形式官能团。

4. 权利要求 2 所述的超吸收材料，其中该阴离子交换剂具有基本上 100 % 呈碱的形式官能团。

5. 权利要求 1 - 4 中任一项所述的超吸收材料，其中在该阴离子超吸收剂中的官能团为磺酸根、硫酸根、磷酸根或羧酸根。

6. 权利要求 5 所述的超吸收材料，其中该官能团是羧酸根。

7. 权利要求 1 所述的超吸收材料，其中该官能团连接到聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、乙烯-马来酸酐共聚物、聚乙烯醚、聚乙烯磺酸、聚丙烯酸、聚乙烯吡咯烷酮或聚乙烯吗啉基础聚合物上，或上述单体的共聚物以及淀粉或纤维素基的聚合物上。

8. 权利要求 7 所述的超吸收材料，其中该淀粉或纤维素基的聚合物是羟丙基纤维素、羧甲基纤维素或丙烯酸接枝的淀粉。

9. 权利要求 7 或 8 所述的超吸收材料，其中该基础聚合物是交联的聚丙烯酸酯、水解的丙烯腈接枝淀粉、淀粉聚丙烯酸酯或异丁烯/马来酸酐共聚物。

10. 权利要求 9 所述的超吸收材料，其中该基础聚合物是淀粉聚丙烯酸酯或交联的聚丙烯酸酯。

11. 权利要求 1 所述的超吸收材料，其中该阴离子交换剂是含有呈碱的形式官能团的阴离子交换树脂。

12. 权利要求 11 所述的超吸收材料，其中在该阴离子交换树脂中的官能团是伯、仲和叔胺基或季铵根。

13. 权利要求 1 所述的超吸收材料，其中阴离子超吸收剂与阴离子交换

剂的重量比为 1:20 - 1:1 。

14. 权利要求 1 所述的超吸收材料来吸收含有电解质的含水液体的用途。

15. 权利要求 14 所述的用途，其中所述液体是月经或尿。

# 说明书

## 吸收材料

5 本发明涉及一种吸收材料，更具体地，涉及一种通常称作“超吸收剂”的那类材料。

通常称为“超吸收剂”的物质通常是轻度交联的亲水聚合物。这些聚合物的化学性质可有所不同，但它们都具有能吸收和保留等于它们自身重量许多倍的含水流体，甚至在中等压力下也如此。例如，超吸收剂通常可吸收最高可达其自身重量 100 倍或 100 倍以上的蒸馏水。

已建议把超吸收剂用于许多不同的工业应用，在这些应用中可利用其吸水性和/或存留性的优点，实例包括农业、建筑业、碱性电池和过滤器的制备。然而超吸收材料的初级应用领域是保健和/或卫生产品的制备，如一次性卫生巾和小孩或成人尿失禁用的一次性尿布。在这些保健和/或卫生产品中，通常把超吸收剂与纤维素纤维结合使用来吸收体液(如月经或尿液)。然而，超吸收剂对体液的吸收能力显著低于对去离子水的吸收能力。通常认为这种作用来自于体液的电解质含量，并把这种作用称为“盐中毒”。

超吸收剂的吸水性和保留水的性能是由于在该聚合物结构中存在可电离的官能团。这些基团通常是羧酸根，当该聚合物在干燥状态时，高含量的羧酸根呈盐的形式，但当与水接触时，产生了离解化作用和溶剂化作用。在其离解状态时，该聚合物链有一系列连到该链上的官能团，这些官能团具有相同的电荷，因此互相排斥。这导致该聚合物结构的膨胀，从而该膨胀允许进一步吸收水分子，虽然这种膨胀受到该聚合物结构中交联引起的限制，在该聚合物中必须充分交联以防止聚合物的溶解。认为：在水中大浓度电解质的存在干扰了这些官能团的离解，并产生了“盐中毒”作用。

已作过许多尝试来克服盐中毒作用，并提高超吸收材料吸收含电解质液体(如月经和尿液)的性能。因此日本专利申请 OPI No.57 - 45,057 公开了一种吸收剂，该吸收剂包括超吸收剂如交联聚丙烯酸酯与粉状或粒状离子交换树脂的混合物。EP - A - 0210756 涉及一种吸收结构，它包括超吸收剂和阴离子交换剂，任选地还有阳离子交换剂，其中这两种离子交换剂都呈纤维状。将超吸收剂与离子交换剂结合来试图减小盐中毒作用，其作法是：使用

离子交换剂，通常将阴离子交换剂和阳离子交换剂结合使用，来减少该液体中盐的含量。该离子交换剂对超吸收剂的性能没有直接影响，也不可能将盐的含量充分减少到对该组合物的总吸收性能有所希望的影响。另外，除昂贵外，该离子吸收剂自身没有吸收作用，因此对该超吸收剂起稀释作用。

5 本发明的一个目的是提供一种在电解质存在下，如在月经或尿液的情况下具有改进性能的超吸收剂。

本发明提供了一种超吸收材料，它包括下面材料的组合：

(1)一种阴离子超吸收材料，其中 20 - 100 % 官能团呈游离酸的形式；

和

10 (2)一种阴离子交换剂，其中 20 - 100 % 官能团呈碱的形式。

该阴离子超吸收材料优选具有 50 - 100 %，更优选具有基本上 100 % 呈游离酸形式的官能团。该阳离子超吸收剂优选具有 50 - 100 % 且更优选具有基本上为 100 % 的呈碱形式的官能团。

如上述已提及的，阴离子超吸收剂在用作超吸收剂前必须具有呈盐形式的官能团。市购的超吸收材料通常是呈盐形式而买到的。根据本发明，现已意外地发现：结合呈游离酸的形式阴离子超吸收剂和呈碱的形式阴离子交换剂，对超吸收剂在含有电解质的溶液(如月经或尿液)情况下特别有效。

虽然不希望受任何具体的理论束缚，但相信本发明超吸收材料与含有电解质的溶液接触时具有如下两重效果：

20 (1)把阴离子超吸收剂从非吸收形式转化成用作超吸收剂的盐的形式；和

(2)阴离子超吸收剂向其盐形式的转化对由阴离子交换剂增强的溶液具有去离子作用。

总的来说，该阴离子超吸收剂在下述这种意义上不表现出离子交换剂的作用，即把呈酸形式的材料与含有电解质的溶液接触未导致向盐形式的转换。阴离子超吸收剂中的官能团通常是羧酸根，这些羧酸根当放入如氯化钠溶液中时，用作不能离解的弱酸。然而，阴离子交换剂的存在具有从氯化钠溶液中结合氯离子的作用，从而使该平衡有利于把该阴离子交换剂转化成其盐形式的方向移动。

25 这种当与含电解质溶液接触时从阴离子超吸收剂向其盐形式的转化、以及阴离子交换剂结合氯离子的作用，对该溶液有明显的去盐作用，从而通过减轻盐中毒作用提高了该超吸收剂的性能。与使用离子交换树脂来使该溶液

脱盐并结合已呈盐状的超吸收材料(参见上面引用的日本专利申请 OPI No.57 - 45057 和 EP - A - 0210756)相反, 该呈酸的形式超吸收剂也对该溶液具有脱盐作用。这就比使用离子交换剂和盐形式的超吸收剂具有大得多的去盐效果。应注意: 溶液中电解质对该溶液中超吸收剂的吸收能力的影响不是线性的, 因为随着盐含量的增加其吸收能力不是有规律地下降。因此, 在某  
5 一浓度范围内, 通过使该溶液盐的含量产生相当小的降低, 有可能导致吸收能力的相当大的增加。

该阴离子超吸收剂可以是任何具有超吸收性能的材料, 其中官能团是阴离子, 即磺酸根、硫酸根、磷酸根或羧酸根。优选该官能团是羧酸根。通常  
10 这些官能团连接到轻度交联的丙烯酸基础聚合物上。例如, 该基础聚合物可以是聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、乙烯-马来酸酐共聚物、聚乙烯醚、聚乙烯磺酸、聚丙烯酸、聚乙烯吡咯烷酮和聚乙烯吗啉。也可以使用这些单体的共聚物。也可以使用基于淀粉和纤维素的聚合物, 包括羟丙基纤维素、羧甲基纤维素和丙烯酸接枝的淀粉。具体的基础聚合物包括交联的丙烯酸酯、水解的  
15 丙烯腈接枝淀粉、淀粉聚丙烯酸酯和异丁烯/马来酸酐共聚物。特别优选的基础聚合物是淀粉聚丙烯酸酯和交联的聚丙烯酸酯。

该官能团通常是羧酸根。

对于纤维素衍生物, 定义具有官能团的衍生物的取代度(DS)为每一个纤维素的葡萄糖单元所具有的官能团(通常为羧酸根)的数。其 DS 通常为 0.1 -  
20 1.5。以类似方法, 可定义合成聚合物的 DS 为每一个单体或共聚单体单元所具有官能团的数目。其 DS 通常为 1, 如每聚丙烯酸酯单体单元有 1 个羧酸根。

许多阴离子超吸收剂可市购, 例如 Favor 922(stockhausen)、Sanwet IM1500(Sanyo)、AQU D3236(Aqualon Company(Hercules)) 或 DOW  
25 2090(DOW)。特别优选的阴离子超吸收剂是 FAVOR 922(Stockhausen)。市售的阴离子超吸收剂通常以盐的形式销售, 并根据本发明需要转化成游离酸的形式便于使用, 例如通过下列方法:

#### 制备 Favor H

把 10g Favor 922 置于一个 1 升的烧杯中, 并在用磁性搅拌器和磁性棒连续  
30 搅拌下, 用 500ml 蒸馏水溶胀。连续搅拌下加入 250ml 0.01M HCl, 30 分钟后用无纺织物滤纸过滤该凝胶。重复酸化和过滤步骤, 直到在洗涤水中再

没有钠离子(可用电位滴定法, 使用选择性钠敏感电极来测定钠离子含量)为止。最后用蒸馏水洗涤该凝胶, 除去过量的酸, 并在空气流通炉中 60 °C 下干燥该凝胶 10 小时。将得到的干燥聚合物称为 Favor H。

5 离子交换是固体和液体间离子的可逆交换, 其中作为离子交换材料的固体结构没有永久的变化。

离子交换出现在各种物质上发生, 如硅酸盐、磷酸盐、氟化物、腐殖土、纤维素、丝绸、蛋白质、氧化铝、树脂、木素、细胞(cells)、玻璃、硫酸钡和氯化银。

10 然而, 把这些物质用于离子交换材料, 取决于除了介于液固相间离子交换外的其它性质。自 1910 年, 随着使用天然、后来是合成沸石水软化的引入以来, 工业领域一直在使用离子交换。

1935 年合成有机离子交换树脂的引入产生于苯酚缩合产物的合成, 该产物含有磺酸根或氨基, 该产物可用于阳离子或阴离子的可逆交换。

15 无机离子交换材料包括天然材料(如矿物沸石(如 cliptonite)、绿砂和粘土(如蒙脱石))和合成产品(如凝胶沸石、多价金属的含水氧化物和多价金属盐和多钡酸的不溶性盐)。

合成有机产品包括阳离子和阴离子离子交换树脂, 两者都有强和弱型两类。

20 弱碱树脂吸收酸的能力取决于弱碱树脂自身的碱性和所涉及的酸的 pH 值。

根据胺官能度的性质, 得到各种碱强度。在从表氯醇胺缩合物和丙烯酸聚合物到苯乙烯-二乙烯苯(DVB)共聚物中的各种结构中, 可引入伯、仲和叔胺官能度或它们的混合物。

这些树脂能够大量地吸收强酸, 但受动力学的限制。

25 强碱阴离子交换树脂, 特别是基于苯乙烯-DVB 共聚物的那些树脂分为 I 型和 II 型。I 型是季铵产物, 是由用氯甲基甲基乙醚(CMME)氯甲基化后的共聚物与三甲胺反应制备的。

I 型官能团是可得到的碱性最强的官能团, 并对弱酸具有最大的亲合性, 这些弱酸通常在水软化过程中被除去(如硅酸和碳酸)。

30 II 型官能团是由苯乙烯-DVB 共聚物与二甲基乙醇胺反应得到的。这种季铵的碱性低于 I 型树脂的碱性, 但对大多数应用仍足够除去弱酸阴离

子。

已把季铵官能度引入吡啶和丙烯酸酯聚合物，但其商业应用有限。

该阴离子交换剂优选是含有呈碱的形式官能团的阴离子交换树脂。适当的官能团包括胺基，即伯、仲和叔胺基以及季铵根。

5 可市购的并可用于本发明的阴离子交换树脂是：

Amberlite IRA400 - 这是一种具有呈氯化物形式的季铵官能度的强阴离子交换剂。为了用于本发明，必须把它转化为  $\text{OH}^-$  形式，例如在色谱柱中用  $\text{NaOH}$  处理并用蒸馏水洗涤。其总交换能力为每克干树脂 3.8 毫当量(meq)。

10 Amberlite IRA68 - 这是一种具有呈游离碱形式的季铵官能度的弱碱性阴离子交换剂。其总交换能力为 5.6meq(毫克当量/干树脂克数)。Amberlite 离子交换剂是 Rohn 的商标。

离子交换剂 III 型(来自 Merck) - 这是一种强阴离子交换树脂，其交换能力为约 5meq/g。

15 离子交换剂 II 型(来自 Merck) - 这是一种弱阴离子交换树脂，其交换能力为约 5meq/g。

优选的阴离子交换树脂包括 Duolite A - 102 -  $\text{OH}$ (Dia - prosim, 法国)，这是一种具有季铵官能度的强阴离子交换树脂。其离子交换能力为 1.3meq/ml。其他合适的阴离子交换树脂可在如 Rohn 和 Merck 制造商的产品系列中找到。

20 一般来说，根据分子量和离子交换能力，阴离子超吸收剂与阴离子交换剂的重量比为 1:20 - 1:1，优选为 1:2 - 1:4。

25 本发明的吸收材料特别适宜于用在希望吸收含有电解质含水液体的应用中。这些液体的例子包括月经和尿液，且该吸收材料通常以与纤维吸收剂(如纤维素绒毛)的掺混物用作月经垫和尿布的填充材料。为此目的，本发明的吸收剂可以粒状或纤维状形式存在。

本发明的吸收材料特别表现出对含有电解质的含水液体具有良好吸收性，如下面实施例所示，这些实施例是用食盐水溶液(1 %  $\text{NaCl}$ )和合成尿进行试验的。

### 实施例

30 1. 制备 Favov H`：

把 10g Favor 922 置于 1 升的烧杯中，并在磁性搅拌器和磁性棒连续搅拌

下，用 500 毫升蒸馏水溶胀。连续搅拌下加入 250ml 0.01M HCl，30 分钟后用无纺布滤纸过滤该凝胶。重复酸化和过滤步骤，直到在该洗涤水中没有钠离子(可用电位滴定法，使用选择性钠敏感电极来测定钠离子含量)为止。最后用蒸馏水洗涤该凝胶以除去过量的酸，并在空气流通炉中 60 °C 下干燥该凝胶 10 小时。将得到的干燥聚合物称为 Favor H。

## 2. 液体吸收的比较测试

进行该试验来表明，呈碱的形式的阴离子交换树脂与酸的形式阴离子超吸收剂，当与食盐水溶液接触时，起着阴离子和阳离子交换混合物的作用，从而产生了该食盐水的去离子作用。然后把阴离子超吸收剂转变成其盐的形式，从而由于该溶液的低盐含量，提高了其吸收性。

把 1% NaCl 溶液(150ml)与阴离子交换树脂 A102 OH(3.9g)在一个 250ml 烧杯中连续搅拌下接触 2 小时。该步骤让该溶液的氯离子被该树脂中的氢氧化物离子所取代。然后用巴斯德移液管吸取该溶液，并在搅拌的同时移入另外一个 250 毫升的含有 0.25g Favor H 的烧杯中。当该凝胶不再溶胀时停止加入溶液。然后把凝胶置于一个无纺布薄纸“茶袋”型的信封内，该信封的一边没有封口，在 60 × g 离心 10 分钟后，由下式计算其吸收性：

$$A = (W_{\text{湿}} - W_{\text{干}}) / G$$

其中：

A = 离心后的吸收性，g/g

20  $W_{\text{湿}}$  = 离心后含有湿 AGM(吸收性凝胶聚合物)的信封的重量，g

$W_{\text{干}}$  = 含有干 AGM 的信封的重量，g

G = 该测试中用的 AGM 的重量，g

结果如下：

	量 (g)	水存留性 g/g	
		去离子水	1% NaCl 溶液
(A)FAVOR(H <sup>+</sup> )	0.25	30	3
(B)FAVOR(Na <sup>+</sup> )	0.25	400	40
(C)阴离子交换树脂(A-102-OH)	3.9	-	0.29
(D)FAVOR(H <sup>+</sup> ) + A - 102 - OH	0.25 + 3.9	-	100

注：结果涉及 25 毫升 1 % NaCl 溶液。

上述结果表明：酸的形式阴离子超吸收剂(FAVOR H<sup>+</sup>)本身在 1 % NaCl 溶液中表现出非常小的吸收性。FAVOR Na<sup>+</sup>表现出一些吸收性，但在去离子水中小得多。阴离子交换树脂基本没有吸收性。然而，结合使用碱的形式阴离子交换剂(A - 102 - OH)，FAVOR(H<sup>+</sup>)显示出比 FAVOR Na<sup>+</sup> 显著提高的吸收性。

应懂得 1 % NaCl 表示该超吸收剂一个精确的试验。文献研究表明：尿的盐含量随着一系列因素而变化，但 1 % (重量)表示在实际中可能遇到的最大值。