

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

A61L 15/60
A61L 15/42 C08J 3/12
// C08L 101:14

[21] 申请号 95191628.9

[43]公开日 1997 年 1 月 22 日

[11] 公开号 CN 1141004A

[22]申请日 95.2.1

[30]优先权

[32]94.2.17 [33]US[31]08 / 197,916

[32]94.4.7 [33]US[31]08 / 224,454

[86]国际申请 PCT / US95 / 01062 95.2.1

[87]国际公布 WO95 / 22357 英 95.8.24

[85]进入国家阶段日期 96.8.15

[71]申请人 普罗克特和甘保尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 王 林 埃博拉希姆·雷泽

林由美子

[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 27 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 具有改性表面性能的多孔吸收性材料及其制备方法

[57]摘要

一种包含一种不溶于水的,水可溶胀的吸收性聚合物的多孔吸收性材料。该吸收性材料包括键合在吸收性聚合物上的一种聚醚和/或一种聚阳离子,从而血在吸收性材料的表面上的接触角达到约 0~40 度。由于与液体的润湿性及多孔结构的改进,该吸收性材料可以提供更高的对液体,尤其是对血的吸收性能。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

- 1、一种具有改性表面性能的多孔吸收性材料，其特征在于它包括：
一种不溶于水的，水可溶胀的聚合物；
5 其中血在该吸收性聚合物上的接触角为 $0 \sim 40$ 度。
- 2、根据权利要求 1 的多孔吸收性材料，其特征在于它还包括一种键合
在该不溶于水的，水可溶胀的聚合物上的亲水的化合物，该亲水的化合物优
选地选自供正电荷的化合物和非离子的亲水的化合物，优选为聚醚。
- 3、根据权利要求 2 的多孔的吸收性材料，其特征在于该供正电荷的化
10 合物是一种含有多种带正电荷的基团的聚阳离子，该聚阳离子优选地选自(1)
含有伯胺基的聚合物；(2)含有仲胺基的聚合物；(3)含有叔胺基的聚合物；以
及(4)含有季铵基的聚合物。
- 4、根据权利要求 2 的多孔吸收性聚合物，其特征在于该聚醚选自聚乙
二醇，聚丙二醇，以及聚(氧乙烯-氧丙烯)共聚物。
- 15 5、根据权利要求 1 ~ 4 中任一项的多孔吸收性材料，其特征在于该多
孔吸收性材料的堆积密度为 $0.01 \sim 0.4$ 克/毫升，优选为 $0.03 \sim 0.35$ 克/毫升，
最优选为 $0.06 \sim 0.3$ 克/毫升。
- 6、根据权利要求 1 ~ 5 中任一项的多孔吸收性材料，其特征在于该多
孔吸收性材料的比表面积为至少 $400 \text{ cm}^2/\text{g}$ ，优选为至少 $600 \text{ cm}^2/\text{g}$ ，最优选
20 为至少 $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。
- 7、根据权利要求 1 ~ 6 中任一项的多孔吸收性材料，其特征在于该不
溶于水的，水可溶胀的聚合物是一种交联的聚电解质，该交联的聚电解质优
选地选自交联的聚丙烯酸钠，交联的聚甲基丙烯酸钠，交联的聚丙烯酸钾，
交联的聚甲基丙烯酸钾，交联的淀粉接枝的聚丙烯酸盐，交联的淀粉接枝的
25 聚甲基丙烯酸盐，交联的聚乙烯醇接枝的聚丙烯酸盐，交联的聚乙烯醇接枝
的聚甲基丙烯酸盐，交联的羧甲基纤维素，交联的纤维素接枝的聚丙烯酸盐，
以及交联的纤维素接枝的甲基丙烯酸盐。
- 8、一种吸收性物品包括：(a)一种可渗透液体的顶层；(b)一种不可渗透
液体的底层；以及(c)一种位于该顶层和该底层之间的吸收芯，其特征在于该
30 吸收芯至少含有一种权利要求 1 ~ 7 中任一项的多孔吸收性材料。
- 9、权利要求 9 的吸收性物品，其特征在于在所述的吸收芯中的该多孔

吸收性材料的定量为 $60 \sim 1500 \text{ g/m}^2$ 多孔吸收性材料, 优选地为 $100 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ 该多孔吸收性材料, 最优选地为 $150 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 该多孔吸收性材料。

10、一种制备具有改性表面性能的多孔吸收性材料的方法, 其特征在于它包括下列步骤:

5 (a) 将第一个表面改性化合物应用到一种不溶于水的, 水可溶胀的聚合物的表面的一部分上, 该第一个表面改性化合物具有改变该不溶于水的, 水可溶胀的聚合物的表面性能的功能;

(b) 通过吸水使该不溶于水的, 水可溶胀的聚合物溶胀; 以及

10 (c) 在使该不溶于水的, 水可溶胀的聚合物基本保持在溶胀状态时, 除去一部分水, 这样在该吸收性材料中形成了一种多孔结构。

11、根据权利要求 10 的方法, 其特征在于上述的(c)步骤包括下列步骤:

(c1) 使上述的不溶于水的, 水可溶胀的聚合物冻结; 以及

(c2) 从上述的冻结的溶胀的不溶于水的, 水可溶胀的聚合物中除去部分水, 这样在该吸收性材料中形成一种多孔结构。

15 12、根据权利要求 10 - 11 中任一项的方法, 其特征在于它还包括将第二个表面改性化合物应用到上述的不溶于水的, 水可溶胀的聚合物的表面的一部分上的步骤, 从而将该第二个表面改性化合物键合在该不溶于水的, 水可溶胀的聚合物上, 以及该第二个表面改性化合物具有改变该不溶于水的, 水可溶胀的聚合物的表面性能的功能。

20 13、根据权利要求 10 - 13 中任一项的方法, 其特征在于上述的第一个表面改性化合物是一种聚醚及一种聚阳离子中的一个, 以及上述的第二个表面改性化合物是该聚醚及该聚醚中的另一个。

说明书

具有改性表面性能的多孔吸收 性材料及其制备方法

5

本发明涉及一种吸收性材料，它在与液体如水或身体流出物接触时，溶胀并吸收这类液体。更准确地说，本发明涉及具有改性表面性能的多孔吸收性材料。这类多孔吸收性材料改进了液体吸收特性。本发明特别适用于吸收性物品如尿布，成人失禁垫，卫生巾，等等。本发明还涉及制备这类材料的方法及含这类材料的吸收性物品。

10

水不溶性，水可溶胀的，水性凝胶型的吸收性的聚合物能够吸收大量的液体如水，血，身体流出物(如，尿，月经液)，工业液体及家用液体，并且能够在适中的压力下保留这些吸收的液体。这类聚合物材料的吸收性能使它们尤其适用于引入到吸收性物品中如尿布，卫生巾，棉塞，等等。

15

一般地，常规的吸收性聚合物材料对水和尿有良好的或所需的吸收性能；但是对特定的液体的分布和分散作用差。特别是，它们对特定的液体，特别是血和月经液的吸收性能差。更准确地说，当接触血或月经液时，由于其血液分布和分散作用差，该吸收性聚合物材料没有表现出足够的吸收性能特别是血液吸收速率。

20

这种血的差的分布和分散作用主要是由于其与血的润湿性差而引起的。一般地，血的分布和分散能力可以通过测定血在吸收性聚合物材料表面上的接触角而评定。因为常规的吸收性聚合物材料的接触角在从约 30 度到约 90 度或 90 度以上的范围内，所以不能获得所需的对血的润湿性，从而导致了血在该吸收性聚合物材料中的差的分布和分散作用。

25

一个改进这类吸收性能的尝试公开在美国专利 4,190,563(Rosley 等人)(于 1980 年 2 月 20 日颁发)，其中吸收材料与血的润湿性通过使用聚醚对特定的吸收性聚合物材料进行表面处理而得到改性。该公开的吸收性聚合物材料可以与血有效地润湿；但是，由于缺少毛细管或液体运输渠道，以及聚合物材料比表面积不足使其对聚合物材料内的液体流动有极高的阻力，从而使得血进入以及在吸收性聚合物材料中的分散和分布性没有完全改善。因此，对血的吸收性能是不令人满意的，从而需要进一步改进血进入及在吸收

30

性聚合物材料中的分布和分散。

另外，由于聚醚只是涂在或物理地粘结在吸收性聚合物材料的表面上，这类聚醚可以随后用液体从吸收性聚合物材料中洗掉。

因此，需要对这类吸收性材料作进一步的改进。

5 因此，本发明的一个目的是提供一种对液体具有改进的吸收性能的多孔吸收性材料。

本发明的另一个目的是改进吸收性材料中液体的分布和分散。

本发明的又一个目的是提高吸收性材料的吸收速率，尤其是对血。

10 本发明的再一个目的是提供一种吸收性材料，它不受随后应用的液体所影响。

本发明的又一个目的是提供这类吸收性材料的制备方法。

本发明的一个目的是提供吸收性的一次性物品，如尿布，卫生巾，棉塞，等等，它们对身体流出物具有改进的吸收性能。

15 简单地说，本发明涉及具有改性表面性能的多孔吸收性材料。一方面，一种多孔吸收性材料包含一种不溶于水的，水可溶胀的聚合物；其中血在该吸收性材料表面的接触角为约以0度到约40度。

20 本发明的另一方面，一种多孔吸收性材料包含一种不溶于水的，水可溶胀的聚合物；一种键合在该不溶于水的，水可溶胀的聚合物上的提供正电荷的化合物；以及一种键合在该不溶于水的，水可溶胀的聚合物上的非离子型亲水性的化合物。

本发明还涉及一种吸收性物品。该吸收性物品包含(a)一种液体可渗透的顶层；(b)一种液体不可渗透的底层；以及(c)一种位于顶层和底层之间的吸收性芯。该吸收性芯至少包含一种本发明的多孔吸收性材料。

25 本发明还涉及具有改性表面性能的多孔吸收性材料的制备方法。本发明的另一个方面，一种多孔吸收性材料的制法是(a)将一种第一个表面改性化合物应用到一种不溶于水的，水可溶胀的吸收性聚合物表面的一部分上，其中该第一个表面改性化合物具有改变吸收性聚合物的表面性能的功能；(b)通过吸收水使该吸收性聚合物溶胀，以及(c)在使该不溶于水的，水可溶胀的聚合物，基本保持在溶胀状态时除去一部分水，从而在吸收性材料中形成一种多
30 孔结构。

本发明的另一个方面，一种多孔吸收性材料的制法如下(aa)采用一种水

溶液聚合方法从可聚合的，不饱和的，含酸的单体制备一种溶胀的不溶于水的，水可溶胀的聚合物；(bb)将一种第一个表面改性化合物应用到该溶胀的不溶于水的，水可溶胀的聚合物的部分表面，其中该第一个表面改性化合物具有改变该溶胀的不溶于水的，水可溶胀的聚合物的表面性能的功能；以及
5 (c)在使该不溶于水的，水可溶胀的聚合物基本保持在溶胀状态时，除去一部分水，从而在该吸收性材料中形成一种多孔结构。

本发明的另一个方面，一种多孔吸收性材料的制法是(A)制备一种多孔不溶于水的，水可溶胀的聚合物；以及(B)将一种第一个表面改性化合物应用到该多孔不溶于水的，水可溶胀的聚合物表面上，其中该第一个表面改性化
10 合物具有改变该多孔不溶于水的，水可溶胀的聚合物的表面性能的功能。

图1是本发明的一个实施例的一种多孔吸收性材料的一个剖面的扫描电子显微图(放大倍数为250)。

图2是图1所示的多孔吸收性材料的放大的部分(放大倍数为1000)。

图3是本发明另一个实施例的一种多孔吸收性材料的一个剖面的扫描电
15 子显微图(放大倍数为250)。

图4是图3所示的多孔吸收性材料的放大的部分(放大倍数为500)。

本发明的多孔吸收性材料能够吸收大量液体如水，血，身体流出物(如尿或月经液)，工业液体及家用液体，并能够在适中压力下保留这类液体。一般地，本发明的多孔吸收性材料通常会各向同性地溶胀并迅速吸收液体。

20 本发明的多孔吸收性材料包含一种能够吸收大量液体的不溶于水的，水可溶胀的聚合物。(这类吸收性聚合物通常指一种水凝胶，水解胶体，超吸收性聚合物)。该多孔吸收性材料优选地包含基本上不溶于水的，水可溶胀的吸收性聚合物。本发明中应用的具体的吸收性聚合物将在下面进行详细描述。

本发明的一方面，一种具有改性表面性能的多孔吸收性材料包含一种不
25 溶于水的，水可溶胀的吸收性聚合物。该多孔吸收性材料使水在该多孔吸收性材料表面的接触角为从约0度到约40度。

必须注意到，在本发明的这个方面，该多孔吸收性材料可被用于吸收多种液体，这类非限制的例子包括水，血，身体流出物，工业液体及家用液体。为了描述该改进的多孔吸收性材料的性质，选择血作为典型的液态物质，根
30 据本发明的这个方面的一种多孔吸收性材料对作为吸收的液态介质的血表现出特定的性能。

这里用的术语“血”应被通常地理解。“正常血”的内含物的一个典型例子已公布在 H.Nagorski 等人写的论文中，在美国的名叫“THE NEW NOWOVENS WORLD”的出版物(第 101 - 106；1992 年秋天)中题目为

“SUPERABSORBENT POLYMERS IN FEMININE HYGIENE APPLICATIONS”，引入本发明作为参考。

本发明用的术语“多孔”的意思是一种形成壁的结构，该壁围绕和限定、大体上干的吸收性聚合物的蜂窝状空穴。通常吸收性材料的多孔结构可以给该多孔吸收性材料提供低密度和/或高比表面积。在显微观察下，在多孔吸收性材料中形成的壁，例如，表现出如图 1 和 2 所示的海绵状，另一个多孔吸收性材料的壁表现出枯萎的叶状，尤其如图 3 及图 4 所示。

在优选的实施方案中，多孔吸收性材料的堆积密度为从约 0.01 g/cc(克/立方厘米)到约 0.4 g/cc，优选为从约 0.03 g/cc 到约 0.35 g/cc，更优选为从约 0.06 g/cc 到约 0.3 g/cc。

在另一些优选的实施方案中，多孔吸收性材料的比表面积至少约为 400 cm²/g，优选至少约 600 cm²/g，更优选地至少约 1,000 cm²/g。同时该多孔吸收性材料的一个样品的比表面积的测定方法在测试方法(TEST METHODS)部分作了描述。

通常，对液体的润湿性可以用接触角以及液体和所涉及的固体之间的表面张力来定义。这在 American Chemical Society Publication 题目为“Contact Angle, Wettability, and Adhesion”(由 Robert F.Gould 编辑并于 1964 年取得版权)中作了详细讨论，引入本发明作为参考。

由于该吸收性材料的多孔结构及该多孔吸收性材料与液体的改进的润湿性(即，在表面上的低接触角)，血和其它液体如尿和水围绕及通过该多孔吸收性材料的液体分布和分散可得到改善。这样，该多孔吸收性材料可以各向同性地溶胀并快速吸收液体。一个样品的接触角的测定方法在测定方法(TEST METHODS)部分作了描述。

在优选的实施方案中，本发明的多孔吸收性材料还包含具有改变该多孔吸收性材料的表面性能的功能的亲水性化合物。各种具有这种表面改性功能的亲水性化合物将在下面进行详细描述。这里用的术语“表面性能”的意思是一种材料在与液体接触时，其表面上的物理性能。例如，液体的润湿性以及液体在吸收性材料表面的接触角都包含在这类表面性能中。这里用的术语

“改性”意思是改变性能，或改进或降低性能的程度。

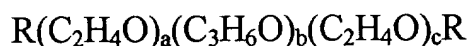
活性和非活性型亲水性化合物都可用作该亲水性化合物。这里用的术语“活性”意思是一种可在本发明工艺条件下与吸收性聚合物反应的亲水性化合物。换句话说，这种亲水性化合物至少包含一种活性官能团(该官能团能在工艺条件下与吸收性聚合物形成一种共价键)，或者是通过静电作用的离子键结合在吸收性聚合物上有效数目的阳离子基团。因此，该活性亲水性化合物在亲水性化合物和吸收性聚合物之间形成化学键。可以在活性的亲水性化合物和吸收性聚合物之间形成任何一种化学键包括共价键和离子键。这类化学键必须足够强以防止在多孔吸收性材料表面上的活性的亲水性化合物被随后应用的液体洗掉(如，水，尿，月经液，等等)。在一个优选的实施方案中，一种共价键或离子键可以作为这类化学键的一种而形成。例如，该共价键通常是通过亲水性化合物的官能团与吸收性聚合物的羧基反应而形成的酯，酰胺(酰亚胺)，或尿烷键而产生。

另一方面，术语“非活性的”意思是一种在本发明的制备条件下不与吸收性聚合物反应的亲水性化合物。换句话说，这类亲水性化合物不包含任何可在制备条件下与吸收性聚合物形成共价键的活性官能团，也不包含用离子键结合在吸收性聚合物上的有效数目的阳离子基团。因此，非活性的亲水性化合物只能通过分子间相互作用物理地缔合在，物理地连接在或物理地结合在吸收性聚合物上。

在一些优选的实施方案中，亲水性化合物和吸收性聚合物之间可以存在间隔基团以在亲水性化合物和吸收性聚合物之间可形成化学键。这里用的间隔基团至少有一个原子，能在亲水性化合物和吸收性聚合物之间形成这种化学键或联结。

在本发明的一些更优选的实施方案中，亲水性化合物可以是一种供正电荷的化合物或一种非离子的亲水性化合物。非离子的亲水性化合物可以是一种至少有一个活性官能团的活性聚醚，或者是一种能够通过分子间相互作用物理地缔合在，物理地联结在或物理地结合在吸收性聚合物上的非活性聚醚。

优选的非活性聚醚非常详细地描述在，如美国专利 4,190,563(Rosley 等人)中(于 1980 年 2 月 26 日颁布)，引入本发明作为参考。一些优选使用的非活性聚醚在下文进行了描述。非活性聚醚的构架可用下面的结构式表示：



其中 $a + c$ 表示氧乙烯单元的总数, b 表示氧丙烯单元的总数, 而 $a + c$ 或 b 可以为零, 以及 R 是一个不能在本发明的制备条件下通过化学键结合在吸收性聚合物上的非活性官能团, 并优选地分别选自 $H -$, $HO -$, $CH_3O -$,
5 $CH_3CH_2O -$, 等。

非活性聚醚的分子量是一般可为 $200 \sim 20,000$ 。

非活性聚醚可以是一种聚氧乙烯聚合物, 即一种聚乙二醇, 在这种情况下上述结构式中 b 为 0。聚乙二醇是溶于水的。优选的聚乙二醇的分子量为 $200 \sim 3,000$ 。

10 非活性聚醚可以是一种聚氧丙烯聚合物, 即一种聚丙二醇, 在这种情况下上述结构式中 $a + c$ 为 0。聚丙二醇不溶于水。优选的聚丙二醇的分子量为 $400 \sim 4,000$ 。

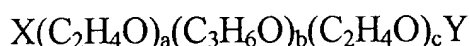
非活性聚醚也可以是一种溶于水或不溶于水的聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物。溶于水的非活性聚醚的意思是在 $25^\circ C$ 时在水中溶解程度大于 1
15 % 的聚醚, 即在 100 克水中的溶解度大于 1 克。在溶于水的聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物中, 氧乙烯单元的重量超过整个化合物重量的约 15 %。优选的聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物是那些室温下为液体的化合物。优选的溶于水的共聚物的分子量为 $1,000 \sim 4,000$ 。

在更优选的实施方案中, 非活性聚醚选自非活性聚乙二醇(PEG), 非活
20 性聚丙二醇, 及非活性聚(氧乙烯-氧丙烯)共聚物。

优选的活性聚醚至少有一个活性官能团, 能够通过共价键或离子键在吸收性聚合物表面上形成一个化学键。

在优选的实施方案中, 能够与吸收性聚合物形成共价键的活性聚醚至少有一个作为端基的活性官能团, 它有氧乙烯或氧丙烯, 和/或其混合物的重复
25 单元。活性聚醚的官能团可以是与吸收性聚合物反应的任何化学基团, 如卤素基团, 羧基, 氨基或环氧基。

优选的活性聚醚将在下文进行非常详细的描述。活性聚醚的分子构架可以用下列结构式表示:



30 其中 X 和 Y 至少一个是能够键合在吸收性聚合物上的活性官能团, 即, 卤素基团, 羧基, 环氧基等等, $a + c$ 代表氧乙烯单元的总数, b 是氧丙烯

单元的数目，同时 $a + c$ 或 b 可以为 0。X 和 Y 可以是相同的或不同的官能团。

活性聚醚的分子量一般为 200 ~ 20,000。

5 活性聚醚可以是一种有至少一个活性官能团的聚氧乙烯聚合物，即，一种端基为官能团的聚乙二醇，此时上述结构式中 b 为 0。活性聚乙二醇衍生物是溶于水的。优选的活性聚乙二醇衍生物的分子量为 200 ~ 3,000。

活性聚醚可以是一种至少有一个活性官能团的聚氧丙烯，即一种端基为官能团的活性聚丙二醇，在这种情况下上述结构式中 $a + c$ 为 0。活性聚丙二醇衍生物通常是不溶于水的。优选的活性聚丙二醇衍生物的分子量为
10 400 ~ 4,000。

活性聚醚也可以是一种溶于水或不溶于水的聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物。其中一种水溶性的活性聚醚的意思是指在 25 °C 在水中溶解程度高于 1%，即在 100 g 水中的溶解度大于 1 g 的聚醚。在溶于水的聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物中，氧乙烯单元的重量超过整个化合物重量的 15%，优选的聚氧
15 乙烯-聚氧丙烯共聚物在室温下为液体。优选的溶于水的共聚物的分子量为 1,000 ~ 4,000。

在更优选的实施方案中，活性聚醚选自活性聚乙二醇(PEG)，活性聚丙二醇，以及活性聚(氧乙烯-氧丙烯)共聚物。

在其它的和优选的实施方案中，一种供正电的化合物可作为化学地键合
20 在吸收性聚合物上的活性亲水性化合物而使用。供正电荷的化合物可以给吸收性聚合物提供正电荷，从而在吸收性聚合物与供正电荷的化合物之间形成一种离子键。

在另一些其它的和更优选的实施方案中，一种聚阳离子可以作为化学地键合在吸收性聚合物上的供正电荷的化合物而使用。聚阳离子是一种含有一个
25 个以上能够与吸收性聚合物形成离子键的正电荷的基团的聚合物。在优选的实施方案中，优选使用的聚阳离子从下列化合物组中选择：(1)含有伯胺基的聚合物(例如，聚乙烯胺，聚烯丙基胺)；(2)含有仲胺基的聚合物(如聚乙烯亚胺)；(3)含有叔胺基的聚合物(如聚 N, N - 二甲基烷基胺)；以及(4)含有季铵基的聚合物(例如，聚二烯丙基二甲基氯化铵)。

30 更优选使用的聚阳离子是含有伯胺或仲胺基团的聚胺，如聚烯丙基胺，聚乙烯胺，或聚亚胺如聚乙烯亚胺。

在另一些更优选的实施方案中，含有氧乙烯重复单元或氧丙烯重复单元的聚阳离子可以用作供正电荷的化合物。例如，含有氧乙烯单元，氧丙烯单元或同时含这两种单元的氨基化合物的乙氧基化的或丙氧基化的产物也可以作为聚阳离子与吸收性聚合物形成离子键。这类聚阳离子的氧乙烯或氧丙烯单元可以和上面所描述的具有相同的结构式。本发明用的氨基化合物将在下面进行详细描述。

最优选使用的聚阳离子是一种阳离子型氨基-表氯醇加成化合物，它是表氯醇与一种氨基化合物如一种单体的或聚合的胺的反应产物以便于所得到的反应产物至少含有两个阳离子型官能团。这些加成化合物可以是单体化合物的形式(如表氯醇与乙二胺的反应产物)，或者可以是聚合的形式(如，表氯醇与聚酰胺-聚胺或聚乙烯基亚胺的反应产物)。这些阳离子型氨基-表氯醇加成化合物的聚合类型通常叫做“树脂”。

本发明用的一种能够用于制备乙氧基化的或丙氧基化的产物，并能与表氯醇反应形成加成化合物的氨基化合物包括在结构中含有伯胺或仲胺基团的单体的二-，三-及更高级的胺。这类有用的二胺的例子包括二-2-氨基乙基醚，N,N-二甲基乙二胺，哌嗪及1,2-乙二胺。这类有用的三胺的例子包括N-氨基乙基哌嗪，以及二亚烷基三胺如二亚乙基三胺以及二亚丙基三胺。

这类胺类物质与表氯醇反应而形成用作本发明的活性亲水性化合物的阳离子型氨基-表氯醇加成化合物。这类加成化合物的制备，以及该加成化合物的更全面的描述可以在1982年1月12日颁布的美国专利4,310,593(Gross)以及Ross等人，J.Organic Chemistry, Vol 29, 第824-826页(1964)中发现。这两个文件都被引入本发明中作为参考。

除单体的胺外，聚合的胺如聚乙烯亚胺也可被用作氨基化合物。一种能与表氯醇反应形成本发明用的优选的阳离子型聚合的加成化合物树脂的特别适合的氨基化合物包括来源于聚亚烷基聚胺和饱和的C₃~C₁₀二羧酸的特定的聚酰胺-聚胺。这种表氯醇/聚酰胺-聚胺加成物是溶于水的，热固型阳离子聚合物，本技术领域公知用作纸产品的湿强度树脂。

在制备用于形成这类优选的阳离子聚合的树脂的聚酰胺-聚胺的过程中，首先将一种二羧酸与一种聚亚烷基-聚胺反应，优选在水溶液中，在能形成一种含有重复基团-NH(C_nH_{2n}HN)_x-CORCO-的溶于水的长链聚酰

胺的条件下，其中 n 和 x 分别为 2 或大于 2， R 是二羧酸的 $C_1 \sim C_8$ 的亚烷基。

各种聚亚烷基聚胺包括聚亚乙基聚胺(如聚乙烯亚胺或聚乙烯胺)，聚亚丙基聚胺(如聚烯丙基胺)，聚亚丁基聚胺等等可用来制备聚酰胺-聚胺，其中聚亚乙基聚胺代表一种经济上优选的种类。更准确地说，用于制备本发明的阳离子聚合树脂的优选的聚亚烷基聚胺是含有两个伯胺基和至少一个仲胺基的聚胺，其中氮原子由结构式为 $-C_nH_{2n}-$ (式中 n 是一个大于 1 的较小的整数) 的基团相连接，分子中这类基团的数目约为 2 ~ 8，优选约为 4。氮原子可连接在 $-C_nH_{2n}-$ 基团中相邻的碳原子上或相隔更远的碳原子上，但是
10 不连在同一个碳原子上。这类聚胺如二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，四亚乙基五胺，二亚丙基三胺，等等(它们可以得到相当纯的形态)的应用也在考虑之中。上述中的最优选的是含有 2 ~ 4 个亚乙基，2 个伯胺基以及 1 ~ 3 个仲胺基的聚亚乙基聚胺。

在优选的实施方案中，聚阳离子从下列化合物组中选择：(1)乙氧基化的单体的胺；(2)乙氧基化的聚胺；以及(3)乙氧基化的聚亚胺。例如，乙氧基化的单体胺是用 15 摩尔(平均)的环氧乙烷在每个氮原子的氢原子位置上进行乙氧基化的四亚乙基五胺(TEPA - E₁₅)；乙氧基化的聚胺是用 15 摩尔(平均)的环氧乙烷在每个氮原子上的氢原子位置上进行乙氧基化的聚烯丙基胺；乙氧基化的聚亚胺是用 15 摩尔(平均)的环氧乙烷在每个氮原子上的氢原子位置上进行乙氧基化的聚乙烯亚胺。
15 进行乙氧基化的聚亚胺。

同样考虑用于本发明中的是至少含有三个氨基的聚胺的前体物质，这些氨基基团中至少有一个是叔胺基。这类合适的聚胺包括甲基二(3-氨基丙基)胺，甲基二(2-氨基乙基)胺， $N-(2-氨基乙基)$ 哌嗪，4,7-二甲基三亚乙基四胺，等等。

25 能够与上述的聚胺反应形成本发明中用的优选的阳离子聚合的树脂的聚酰胺-聚胺前体的二羧酸包括饱和的脂肪的 $C_3 - C_{10}$ 的二羧酸。更优选的二羧酸含有 3 ~ 8 个碳原子，如丙二酸，丁二酸，戊二酸，己二酸，等等，以及二甘醇酸。其中，二甘醇酸及分子中含有 4 ~ 6 个碳原子的饱和的脂肪族的二羧酸，即，丁二酸，戊二酸及己二酸是最优选的。也可应用这些二羧酸的两种或两种以上的混合物，以及一种或一种以上的二羧酸与较高级的饱和的脂肪族的二羧酸如壬二酸及癸二酸的混合物，只要所得到的长链聚酰胺
30 酸的两种或两种以上的混合物，以及一种或一种以上的二羧酸与较高级的饱和的脂肪族的二羧酸如壬二酸及癸二酸的混合物，只要所得到的长链聚酰胺

- 聚胺是溶于水的或至少是水可分散的。

从上述的聚胺和二羧酸制备的聚酰胺-聚胺物质可与表氯醇反应而形成作为活性亲水性化合物优选地被用于本发明的阳离子的聚合的氨基-表氯醇树脂。这类物质的制备方法在下述专利中作了非常详细的描述：1960年2月23日颁布的美国专利2,926,116(Keim), 1960年2月23日颁布的美国专利2,926,154(Keim), 以及1967年7月25日颁布的美国专利3,332,901(Keim), 将所有这些专利引入本发明作为参考。

10 本发明的另一方面的一种多孔吸收性材料包括键合在吸收性聚合物上的供正电荷的化合物以及键合在吸收性聚合物上的一种非离子的亲水性化合物。

在一个优选的实施方案中，该材料在多孔吸收性材料表面的接触角为约0~40度。

15 可以使用上述的任何一个供正电荷的化合物。优选的是上述的可通过离子键键合在吸收性聚合物上的聚阳离子。在本发明的这个方面，非离子的亲水性化合物可以包括上述的能够化学地键合在吸收性聚合物上的活性聚醚以及只能通过分子间相互作用物理地缔合于，物理地联结于或物理地结合于吸收性聚合物上的非活性聚醚。

20 必须注意的是，上述的本发明的多孔吸收性材料可以有許多形状和尺寸。例如，多孔吸收性材料通常是呈粒状，板状，膜状，柱状，块状，纤维状，丝状或其它形状。这里用的术语“粒子”描述了本发明的多孔吸收性物质可被制成颗粒，粉末，圆球，薄片，纤维，聚集体或附聚物，这种多孔吸收性材料的尺寸通常在约1~2000微米范围内变化，更优选的尺寸范围为约20~1000微米。这里用的术语“板状”描述了本发明的多孔吸收性材料可被制成至少约0.2mm的厚度。这种板优选地具有约0.5~10mm的厚度，一般约1~3mm。

25 不溶于水的水可溶胀的聚合物材料

本发明用的吸收性聚合物是水凝胶型的。优选地，适合使用的吸收性聚合物可以是一种交联的聚电解质。更优选地，该交联的聚电解质可含有多种阴离子官能团，如磺酸，更典型地如羧基。在优选的实施方案中，交联的聚电解质从包括下列化合物的组中选择：一种交联的聚丙烯酸钠，一种交联的聚甲基丙烯酸钠，一种交联的聚丙烯酸钾，一种交联的聚甲基丙烯酸钾，一

种交联的淀粉接枝的聚丙烯酸盐，一种交联的淀粉接枝的聚甲基丙烯酸盐，一种交联的聚乙烯醇接枝的聚丙烯酸盐，一种交联的聚乙烯醇接枝的聚甲基丙烯酸盐，一种交联的羧甲基纤维素，一种交联的纤维素接枝的聚丙烯酸盐以及一种交联的纤维素接枝的甲基丙烯酸盐。

- 5 一些优选的交联的聚电解质从可聚合的，不饱和的，含酸的单体制备。这样，这类单体包括至少含有一个碳碳双键的烯族的不饱和的酸和酸酐，更准确地说，这些单体可以选自烯族的不饱和的羧酸和酸酐，烯族的不饱和的磺酸及其混合物。

- 10 一些非酸的单体通常以较少的量包括在制备本发明的交联的聚电解质中，这类非酸的单体可包括，如溶于水的或水可分散的含酸单体的酯以及根本不含羧酸或磺酸基团的单体。这样，任选的非酸单体包括含有下列类型官能团的单体：羧酸或磺酸酯，羟基，酰胺基，氨基，腈基及季铵盐基团。这些非酸单体是公知的物质并被详细描述在如，1978年2月28日颁布的美国专利 4,076,663(Masuda 等人)，以及 1977年12月13日颁布的美国专利 15 4,062,817(Westerman)中，将这两个专利引入本发明作为参考。

- 烯族的不饱和羧酸和羧酸酐单体包括丙烯酸类，典型地有丙烯酸，甲基丙烯酸，乙基丙烯酸， α -氯丙烯酸， α -氰基丙烯酸， β -甲基丙烯酸(巴豆酸)， α -苯基丙烯酸， β -丙烯氧基丙酸，山梨酸， α -氯山梨酸，当归酸，肉桂酸， p -氯肉桂酸， β -苯乙烯基丙烯酸，衣康酸，柠康酸，中康酸，戊烯二酸，乌头酸，马来酸，富马酸，三羧乙烯及马来酸酐。烯族的不饱和磺酸单体包括脂肪族的或芳香族的乙烯基磺酸如乙烯基磺酸，烯丙基磺酸，20 乙烯基甲苯磺酸及苯乙烯磺酸；丙烯酸的及甲基丙烯酸的磺酸如丙烯酸磺乙酯，甲基丙烯酸磺乙酯，丙烯酸磺丙酯，甲基丙烯酸磺丙酯，2-羟基-3-甲基丙烯氧基丙磺酸以及2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸。

- 25 优选的用于本发明的交联的聚电解质含有羧基。这些聚合物包括水解的淀粉-丙烯腈接枝共聚物，部分中和的淀粉-丙烯腈接枝共聚物，淀粉-丙烯酸接枝共聚物，部分中和的淀粉-丙烯酸接枝共聚物，皂化的乙烯乙酸酯-丙烯酸酯共聚物，水解的丙烯腈或丙烯酰胺共聚物，上述任一共聚物的轻度地网状交联的聚合物，部分中和的聚丙烯酸，以及部分中和的聚丙烯酸的 30 轻微地网状交联的聚合物。这些聚合物可被单独使用或以两种或多种不同聚合物的混合物形式使用。这些聚合物材料的例子公开在美国专利 3,661,875，

美国专利 4,076,663 , 美国专利 4,093,776 , 美国专利 4,666,983 及美国专利 4,734,478 中。

用于本发明中的最优选的交联的聚电解质是部分中和的聚丙烯酸的轻微地网状交联的聚合物及其淀粉衍生物。最优选地, 交联的聚电解质包含约
5 50 ~ 95 % , 优选地约 75 % 的中和的轻微地网状交联的聚丙烯酸(即, 聚(丙烯酸钠/丙烯酸))。

如上所述, 交联的聚电解质是轻微地网状交联的聚合物材料。网状交联用于使聚合物材料不溶于水, 并且部分地决定了吸收性材料的吸收能力及可萃取的聚合物的含量特性, 网状交联聚合物的制备及典型的网状交联剂在本
10 发明前面参考的美国专利 4,076,663 中作了详细描述。

交联的聚电解质粒子可通过任何常规的方法制成。典型的和优选的制备交联的聚电解质的方法在 1988 年 4 月 19 日颁布的美国专利 Re32,649(Brandt 等人)1987 年 1 月 19 日颁布的美国专利 4,666,983(Tsubakimoto 等人)以及 1986 年 11 月 25 日颁布的美国专利 4,625,001(Tsubakimoto 等人)中作了描述, 将所
15 有这些专利引入本发明作为参考。

优选的制备交联的聚电解质的方法包括水溶液或其它的溶液聚合法。如前面参考的美国专利 Re 32,649 所描述, 水溶液聚合法涉及应用一种含水的反应混合物进行聚合反应而形成交联的聚电解质。然后将含水的反应混合物放在足以在混合物中产生大体上不溶于水的, 轻微地网状交联的聚合物材料的
20 聚合反应条件下处理。

更准确地说, 产生交联的聚电解质的水溶液聚合法包括制备含水的反应混合物, 在反应混合物中进行聚合反应形成所需的交联的聚电解质。这种反应混合物的一种成份是形成待生成的交联的聚电解质的“构架”的含酸基的单体材料。反应混合物通常包括约 100 份重量的单体材料。该含水的反应混
25 合物的另一种成份是一种网状交联剂。用于形成交联的聚电解质的网状交联剂在上文参考的专利: 美国专利 Re 32,649 , 美国专利 4,666,983 , 以及美国专利 4,625,001 中作了详细描述。含水反应混合物中网状交联剂通常占含水混合物中单体的总摩尔数的约 0.001 ~ 5 % 摩尔百分数(约 0.01 ~ 20 份重量, 基于 100 份重量单体材料)。自由基引发剂包括, 如过氧化物包括过二硫酸的钠盐, 钾盐和铵盐, 过氧化辛酰, 过氧化苯甲酰, 过氧化氢, 氢过氧化枯
30 烯, 二过邻苯二甲酸叔丁酯, 过苯甲酸叔丁酯, 过乙酸钠, 过碳酸钠, 等等。

含水的反应混合物的其它的任选成分包含各种非酸的共单体材料，包括含基本的饱和的酸性官能团单体的酯或其它的根本不含羧酸或磺酸官能团的共单体。

5 将含水的反应混合物放在足以在混合物中产生大体上不溶于水的，吸收性的，水凝胶型的，轻微地网状交联的聚合物材料的聚合反应条件下，聚合反应条件也在三个上文参考的专利中作了详细的讨论。这类聚合反应条件通常包括加热(热激活技术)到聚合反应温度为约 $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，更优选地约 $5^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。将含水的反应混合物保持在聚合反应条件下，该聚合条件也可以包括，如将反应混合物或其部分经受任何常规形式的聚合反应激活照射。放
10 射性的，电子的，紫外的或电磁的辐射是其它的常规的聚合反应技术。所得到的聚合反应产物是一种溶胀的不溶于水的水凝胶。溶胀的不溶于水的水凝胶在一些优选的方法中用作制备下文描述的多孔吸收性材料。

在含水的反应混合物中形成的聚合物材料的酸官能团优选地也被中和。中和反应可在任何常规方式下进行，其结果是得到用于形成聚合物材料的
15 整个单体的至少约 25 % 摩尔百分数，更优选地至少约 50 % 摩尔百分数是用成盐的阳离子中和的含酸基的单体。这类成盐的阳离子包括，如碱金属，铵根离子，被取代的铵根离子和胺，正如上文参考的美国专利 Re 32,649 中所详细讨论的。

在交联的聚电解质优选地采用水溶液聚合反应方法制备的同时，也可以
20 采用多相聚合加工技术如逆乳液聚合法(inverse emulsion polymeriation)或逆悬浮聚合法进行聚合过程。在逆乳液聚合或逆悬浮聚合过程中，本文前面描述的含水的反应混合物以小滴的形式悬浮在一种和水不混溶的，惰性的有机溶剂如环己烷基体中。反应生成的交联聚电解质通常为球形。逆悬浮聚合法在下列专利中作了详细描述：1982 年 7 月 20 日颁布的美国专利
25 4,340,706(Obaysashi 等人)，1985 年 3 月 19 日颁布的美国专利 4,506,052(Flesher 等人)，以及 1988 年 4 月 5 日颁布的美国专利 4,735,987(Morita 等人)，将所有这些专利引入本发明作为参考。

本发明优选的交联的聚电解质表现出很高的吸收能力。吸收能力是指一种给定的聚合物吸收与它接触的液体的能力。吸收能力能随着所吸收的液体
30 性质和液体与聚合物材料接触的方式而显著变化。为了本发明的目的，吸收能力是根据被任何给定的聚合物材料吸收的合成尿(下文定义的)的量来定

义，即根据在下文测试方法部分定义的过程中每克聚合物的合成尿的克数。本发明优选的交联的聚电解质的吸收能力为每克聚合物材料至少约 20 克，更优选至少约 25 克合成尿。通常，本发明的交联的聚电解质的聚合物材料至少具有每克聚合物材料约 20 ~ 70 克合成尿的吸收能力。

- 5 尽管所有的交联的聚电解质优选地由具有相同性质的相同的聚合物材料制成，但情况不一定总是这样。例如，一些交联的聚电解质可以包括一种淀粉-丙烯酸接枝共聚物，而其它的交联的聚电解质可以包括一种部分中和的聚丙烯酸的轻微网状交联的聚合物。而且，交联的聚电解质的尺寸，形状，吸收能力或其它任何性能或特性可以变化。在本发明优选的实施方案中，交
- 10 联的聚电解质基本上由部分中和的聚丙烯酸的轻微网状交联的聚合物构成，每个交联的聚电解质具有相似的性质。

本发明的多孔吸收性材料的制备方法

- 本发明还涉及本文前面所描述的具有改性表面性能的吸收性材料的制备方法，包括以下几步：(a)将一种第一个表面改性化合物应用在一种不溶于
- 15 水的，水可溶胀的吸收性聚合物的表面的一个部分上，其中，该第一个表面改性化合物具有改变吸收性聚合物的表面性质的功能；(b)通过吸水使吸收性聚合物溶胀；以及(c)在使吸收性聚合物基本保持在溶胀状态的同时，除去一部分上述的水，从而在吸收性聚合物中形成一种多孔结构。优选地，基本上所有的游离水(即，没有与吸收性聚合物化学地键合的水)在步骤(c)被除去，
- 20 从而使多孔结构摸上去基本上是干的。游离水可包括在上述的除去步骤之前留在吸收性材料的通道内的水。

从溶胀的吸收性聚合物中除去的部分水可以通过任何结果可得到稳定的，多孔结构的方法除去。这些方法包括本技术领域公知的从固态或半固态材料中除去水的方法。

- 25 一种除去水的方法是采用一种基本上能与水混溶的萃取溶剂萃取掉水分，该溶剂不易吸收或溶解表面改性剂，容易通过蒸发从溶胀的吸收性聚合物中除去(即，具有较低的沸腾温度)，以及/或者对吸收性聚合物材料没有亲和力和基本没有活性。

- 一种更优选的方法是使用高温，高传质方式，如高速空气或气体，或低
- 30 环境压力(如部分或全部真空)，或其任意结合，直接从溶胀的吸收性聚合物中除去这种水。这种方法被优选是因为在不需要引入其它的化学品或溶剂来

萃取水的情况下将水除去。最优选地，一种方法可以在干燥粒子和其中的开口的通道，有破裂的机会之前迅速将游离水除去。

在通道不破裂的情况下从典型的水凝胶型吸收性聚合物材料中迅速除去水需要特殊的加工条件。在不受任何理论束缚的情况下，人们相信粒子的破裂，更准确地说，吸收性聚合物中粒子间通道的破裂是由于当这类水被除去时通道内水的高毛细管保留率而引起。由于与水对聚合物表面的吸引有关的高毛细力，使得从通道中除去水将通道吸向内。当最后数量的水从毛细管或通道中除去时，包括羧基和羟基的聚合物的表面，可以化学地键合在一起；这个过程通常叫做“氢键”。这种现象通常在从纤维素纤维及具有小毛细管和/或纤维直径的纤维素结构中脱水时遇到。氢键作用可以用薄纸或纸巾来加以说明，将纸卷成一个球，并让纸干燥。当干燥时(通常需要用几天)，或采用强制的热干燥，干燥的纸成为一种紧密的，硬化的无弹性的结构。

因此需要在通道不破裂的情况下从典型的水凝胶的吸收性聚合物材料中快速去除水的特殊的干燥方法。这些方法可以包括，但未必限制于：真空闪干；高温、逆流或并流空气干燥；流化床干燥；电介质或红外干燥；冷冻干燥及其结合。这些方法在下列参考文献中作了描述，将其公开部分引入本发明作为参考：Handbook of Industrial Drying, Marcel Dekker Inc.(Arun S.Mujumdar, Ed.), 1987 (ISBN 0 - 8247 - 7606 - 2); Flash Drying, Bilgin Kisakurek (pp.475 - 499); Microwave and Dielectric Drying, Robert F.Schiffmann(pp.327 - 356), Freeze Drying, Athansios Liapis (pp.295 - 326); 以及 Application of infrared radiation for drying or particulate materials, Jakobsen & Driscoll(pp.704 - 711), Drying'92(Arun S.Mujnmdar, Ed.), Elsevier Sci. Publ.(ISBN 0 - 444 - 89393 - 8)。

通常采用这些方法足以在快速和基本无破裂的情况下将足够的游离水除去，以至于少量的水分可以在没有进一步破裂的情况下用常规的干燥方法去除，包括空气干燥，流化床干燥，等等。

在另一些优选的实施方案中，具有改性表面性能的吸收性材料的制备方法包括下列步骤：(a)将一种第一个表面改性化合物应用到一种不溶于水的，水可溶胀的吸收性聚合物的表面的一部分上，其中该第一个表面改性化合物具有改变该吸收性聚合物表面性质的功能；(b)通过吸水使该吸收性聚合物溶胀；(c1)使溶胀的吸收性聚合物冻结，以及；(c2)从冻结的溶胀的吸收性聚合

物中除去一部分水，从而在吸收性聚合物中形成一种多孔结构。

在优选的实施方案中，作为前体的吸收性聚合物可以有多种形状和尺寸。例如，这类前体的吸收性聚合物材料通常可呈粒状，板状，膜状，筒状，块状，纤维状，丝状，或其它的形状。优选地，使用松散的单元，更优选地，

- 5 吸收性聚合物的前体粒子。在另一个优选的实施方案中，一种吸收性宏观结构或含有吸收性聚合物的大量的互连的吸收性粒子的板可以被用作前体。

在优选的实施方案中，各种改变吸收性聚合物材料的表面性质的试剂可被用作第一个表面改性化合物。优选地，这类试剂包括改进吸收性聚合物材料内液体分布和分散的化合物。

- 10 在更优选的实施方案中，一个上述的包括非活性聚醚和活性聚醚的聚醚可以被用作第一个表面改性化合物。这类聚醚可通过任何用于将物质应用到其它物质上的各种技术和装置包括涂层，倾卸，滴液，冷凝，喷涂或浸渍活性聚醚而被应用到吸收性聚合物材料的表面上。本发明所用的术语“应用在.....上”的意思是活性聚醚至少是在吸收性聚合物材料的部分表面区域
- 15 上。优选地，活性聚醚应用到吸收性聚合物材料的整个表面上。

- 在一个优选的实施方案中，将聚醚与吸收性聚合物相结合，并将这两种组分混合，优选地被完全混合，采用本技术领域公知的许多混合技术和装置中的任何一种，包括各种混合器，喷雾器，或捏和机。因此，在一个实施方案中，一种活性聚醚通过共价键结合到吸收性聚合物的表面上，在另一个实
- 20 施方案中，另一种活性聚醚通过静电相互作用结合到吸收性聚合物的表面上，以及在又一个实施方案中，一种非活性聚醚通过分子间相互作用结合到吸收性聚合物的表面上，如上文所描述。

在另一个优选的实施方案中，一种前文所描述的聚阳离子可被用作第一个改性化合物。

- 25 在一个优选的实施方案中，步骤(a)在步骤(b)之前进行以至于第一个表面改性化合物可以在吸收性聚合物溶胀前结合在吸收性聚合物至少部分表面上。吸收性聚合物通过应用水而溶胀。应用的水的量至少应足以使吸收性聚合物通过吸水而溶胀。优选地，水与吸收性聚合物的比例是在约 1:1 ~ 50:1 的范围内，更优选地为约 3:1 ~ 20:1。

- 30 在一个优选的实施方案中，将第一个表面改性化合物(即，一种聚醚或一种聚阳离子)溶解在水中以制备包含水和第一个表面改性化合物的含水的液

体混合物。该第一个表面改性化合物可以用本技术领域已知的用于将物质溶解到溶液中的各种技术和装置的任何一种溶解到水中。含水的液体混合物可以包含一种其它的溶剂和/或其它的物质，这样相反地影响了吸收性聚合物的吸收率或液体的润湿性。例如，低分子量的醇如甲醇，乙醇，丙醇或丙酮可以5 可以和第一个表面改性聚合物一起包含在液体混合物中。当制备含水的液体混合物后，将该含水的液体混合物应用在吸收性聚合物表面上。

含水的液体混合物可以被应用到吸收性聚合物上。该含水的液体混合物可以通过任何将溶液应用到物质上的各种技术和方法，包括喷涂，倾卸，浇铸，滴液，喷洒，雾化，冷凝或浸渍含水的液体混合物而被应用在吸收性聚10 合物上。这样，含水的液体混合物可以被应用在仅仅某些吸收性聚合物上，应用在所有的吸收性聚合物上，应用在一些或所有的吸收性聚合物的仅仅一部分上。

在一些优选的实施方案中，第一个表面改性化合物(即一种聚醚或一种聚阳离子)被溶解在一种有机溶剂中以制备一种有机溶液。第一个表面改性化合15 物可以通过本技术领域已知的各种用于将物质溶解到溶液中的技术和装置中的任何一种溶解于有机溶剂中。该有机溶液被应用到吸收性聚合物的表面的一部分上。

在另一个优选的实施方案中，步骤(a)在步骤(b)之后进行。更准确地说，首先将水或其它的水溶液应用在一种非溶胀的吸收性聚合物上。当吸收性聚20 合物溶胀后，将第一个表面改性化合物应用在溶胀的吸收性聚合物上，从而该第一个表面改性化合物键合在溶胀的吸收性聚合物表面上。

当吸收性聚合物与含水液体混合物或水接触时，它开始通过吸水而溶胀。事实上，多孔吸收性材料的大部分溶胀是在将含水液体混合物或水应用在吸收性聚合物上的过程中或之后而进行的。在优选的实施方案中，约 6025 % 以上，更优选地约 80 % 以上，最优选地约 95 % 以上的所应用的水是通过吸收性聚合物的溶胀而被吸收的。溶胀时用的实际温度根据本发明用的具体的聚合物材料而变化。优选的溶胀条件包括温度约 $-5^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。更优选地，溶胀是在约 $-2^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行，最优选地约 $0^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ 。

在一个优选的实施方案中，活性聚醚与一种溶剂如一种有机溶剂或一种30 含水的混合物溶剂混合，使活性聚醚与吸收性聚合物反应。在一个实施方案中，其中活性聚醚包括多种用于形成离子键的阳离子，反应可在室温下进行，

而在另一个实施方案中，需要一个较高的温度以产生化学键合。例如，在一个实施方案中，其中活性聚醚包括形成共价键的一种卤素端基或一种环氧端基，需要加热含水的液体混合物及吸收性聚合物以产生有效的化学键合。优选地，含水的液体混合物和吸收性聚合物的温度保持在约 60 °C ~ 250 °C 的范围内，更优选地约 80 °C ~ 200 °C。在一些实施方案中，优选地使用一种催化剂如路易斯碱以促进活性聚醚与吸收性聚合物之间的反应。

在其它的优选的实施方案中，溶胀的不溶于水的，水可溶胀的吸收性聚合物可以直接从可聚合的，不饱和的，含酸的单体采用如 WATER - INSOLUBLE WATER - SWELLABLE POLYMER MATERIALS(不溶于水的水可溶胀的聚合物材料)部分所描述的一种水溶液聚合物法制备。这类溶胀的吸收性聚合物也可用于制备本发明的多孔吸收性材料。

当制备溶胀的吸收性聚合物后，将该溶胀的吸收性聚合物冻结；例如采用一种冷冻法。该溶胀的吸收性聚合物的冻结可以通过各种冻结物质的技术和装置的任何一种来进行。例如，将溶胀的吸收性聚合物带入或通过一个外部冷却的室中并保存在那儿直到冻结为止。另外，溶胀的吸收性聚合物可以被环绕在一种冷却源如冷却管或含有冷却剂，如液氮，干冰，醇溶液，或类似物的浴器的周围，并收集冻结的浆液。

在优选的实施方案中，溶胀的吸收性聚合物的冻结通过在约 - 10 °C 以下的温度下，更优选地在约 - 30 °C 以下的温度下冷却足够的时间以便产生冻结。如果温度太高或时间太短，溶胀的吸收性聚合物将不会完全冻结。通常，约 60 % 以上的，优选地约 80 % 以上的，更优选地约 95 % 以上的，最优选地所有重量的溶胀的吸收性聚合物被冻结。

当溶胀的吸收性聚合物冻结后，冻结的吸收性聚合物里含的部分冻结水可通过应用一种干燥方法不经过液态而被除去或干燥，即在将吸收性聚合物保持在冰的熔点之下，冰被转变成气态。换句话说，所得到冻结的吸收性聚合物中的冰升华，水蒸汽被带走，得到一种基本上无水的材料。冰的升华一般通过将冻结的溶胀的吸收性聚合物放到低压环境下而实现。在优选的实施方案中，为了产生有效的升华速率及将水转为气态的速率，将冻结的吸收性聚合物放到低于一大气压的压力的环境下，在这种条件下，水直接从固态升华变成气态。提供这种低于一大气压的压力环境的真空方法是冻干技术领域中公知的。通常这种低于一大气压的压力是约低于 5.0 毫米汞柱，优选地约

低于1毫米汞柱。在优选的实施方案中，约80%以上，更优选约90%以上，最优选约97%以上重量百分数含在吸收性聚合物中水或冰被除去。

5 在一个最优选的实施方案中，步骤(c2)是在保持冻结的吸收性聚合物的冻结状态时，将冻结的溶胀的吸收性聚合物干燥而进行。因此，优选地冻结的溶胀的干燥步骤是在冷冻方法中用的相同装置上进行。

必须注意的是，在一些实施方案中，溶胀的吸收性聚合物可不经预冻结直接放在一种低于一大气压的压力环境下。由于蒸发/升华的潜热，溶胀的吸收性聚合物可自发地冻结。

10 在另一个优选的实施方案中，步骤(a)在步骤(c2)后进行，更准确地说，当制备一种具有多孔结构的吸收性聚合物材料后，将第一个表面改性化合物应用在多孔吸收性聚合物材料上，从而该第一个表面改性化合物键合在多孔吸收性聚合物材料的表面上。

15 在另一个优选的实施方案中，该方法还包含步骤(e)将一种第二个表面改性化合物应用在吸收性聚合物的表面的一部分上，从而将该第二个表面改性化合物键合在吸收性聚合物上。第二个表面改性化合物具有其它的改变吸收性聚合物表面性能的功能。该其它的功能可以是与第一个表面改性化合物提供的功能相同。这样，与第一个表面改性化合物相同的化合物也可以被用作第二个表面改性化合物。因此，在一个优选的实施方案中，一种上述的聚醚(包括非活性聚醚和活性聚醚)可被用作第二个表面改性化合物。在另一个优选的
20 实施方案中，一种前面描述的聚阳离子也可被用作第二个表面改性化合物，从而将该第二个表面改性化合物通过静电相互作用键合在吸收性聚合物上。在一个更优选的实施方案中，第一个表面改性化合物是一种聚醚及一种聚阳离子中的一个，而第二个表面改性化合物是该聚醚和聚阳离子中的另外一个。

25 在一个优选的实施方案中，步骤(e)在步骤(b)之前进行。更准确地说，当第一个表面改性化合物应用到吸收性聚合物上后，再将第二个表面改性化合物应用到吸收性聚合物上。这样，第二个表面改性化合物也可以在吸收性聚合物溶胀前键合在吸收性聚合物的表面上。

30 在另一个优选的实施方案中，步骤(e)在步骤(b)之后进行。更准确地说，首先将水应用在一种未溶胀的吸收性聚合上。当吸收性聚合物溶胀后，将第二个表面改性化合物应用到溶胀的吸收性聚合物上，从而该第二个表面改性

化合物键合在溶胀的吸收性聚合物的表面上。

在另一个优选的实施方案中，步骤(e)在步骤(c2)之后进行。更准确地说，当制备一种具有多孔结构的吸收性聚合物材料后，将第二个表面改性化合物应用到多孔吸收性聚合物材料上，从而该第二个表面改性化合物键合在多孔吸收性聚合物的表面上。

在又一些优选的实施方案中，具有改性表面性能的吸收性材料的制备方法包括下列步骤：(A)制备一种多孔吸收性聚合物；以及(B)将一种第一个表面改性化合物应用到多孔吸收性聚合物的表面上，其中该第一个表面改性化合物具有改变多孔吸收性聚合物表面性质的功能。

10 在一个优选的实施方案中，制备一种多孔吸收性聚合物的步骤(A)包括下列几步：(1)制成一种反应混合物，该混合物包括(i)一种基本上溶于水的饱和的含有中和的羧基的单体，(ii)一种基本上溶于水的能与单体反应产生一种吸收性聚合物材料的内交联剂；以及(iii)一种基本上溶于水的溶剂，(2)将一种基本不溶于水的发泡剂分散在反应混合物中以在反应混合物中形成发泡剂粒子的分散液，(3)将发泡剂粒子膨胀以在反应混合物中形成一种膨胀结构，以及(4)将单体与内交联剂反应以产生一种多孔的吸收性聚合物。

15 步骤(1)~(4)的一种优选的方法以及另外一种优选的方法描述在U.S.application Serial No. 08/038,580,属于 Dean V.Phan 等人，题目是“Superabsorbent Polymer Foam”，Case No.4838,于1993年3月26日提交，将其公开部分引入本发明作为参考。

20 在一个优选的实施方案中，制备多孔吸收性聚合物的步骤(A)包括下列步骤：(1)制成一种反应混合物，该混合物包括(i)一种含有中和的羧基的基本上溶于水的饱和的单体，(ii)一种能与单体反应以形成一种吸收性聚合物材料的基本上溶于水的内交联剂；以及(iii)一种基本上溶于水的溶剂，(2)将一种基本上不溶于水的增孔剂(spacing agent)分散在反应混合物中以在反应混合物中产生增孔剂粒子的分散液，(3)将单体与内交联剂反应产生一种吸收性聚合物，以及(4)将增孔剂粒子的悬浮液从不溶于水的，水可溶胀的聚合物中除去以产生一种多孔的不溶于水的，水可溶胀的聚合物。

30 本发明所得到的材料是一种多孔的吸收性材料，它与常规方法得到的多孔的吸收性材料相比，在保持基本上相同的吸收能力和液体保留率的同时，对液体，尤其是对尿和血，具有惊人地改进的润湿性和分散性。在显微镜下

观察，冻干的吸收性材料呈松散的小片状，絮片状或板状。冻干的吸收性材料往往会以围绕及限定在纤维的空穴周围的壁的形式出现。宏观上讲，人们认为这种结构的结果是得到冻干的吸收性材料的海绵状或多孔结构。同时应注意的是，当小孔明显被板状的松散的聚合物絮片包围时，该片在一定程度上是不连续的并出现空洞，通常呈现出一种叶状结构。

5 由多孔吸收性材料制成的吸收性物品

根据本发明的多孔吸收性材料可以在许多应用领域里用于多种目的。例如，多孔吸收性材料可用于填充容器；药品输送装置；伤口清洁仪器；烧伤处理仪器；离子交换柱材料；建筑材料；农业的或园艺的材料如种子板(seed sheets)或能保持水的材料；以及工业的应用如残渣或油的脱水剂，防止露水形成的材料，干燥剂，以及湿度控制材料。

10 由于本发明的多孔吸收性材料的独特的吸收性能，它们尤其适合用于吸收性物品，尤其是一次性的吸收性物品中的吸收芯。这里用的术语“吸收性物品”指吸收并包含身体流出物的物品，更准确地说，指那些放在或靠近穿戴者的身体以吸收并包含从身体排出的多种流出物的物品。另外，“一次性的”吸收性物品是那些使用一次后就被扔掉的物品(即，整个原始的吸收性物品将不被洗涤或者另外地被回收或重新被用作一种吸收性物品，尽管特定的材料或所有的吸收性物品可以被循环，被重新使用，或被堆肥)。

通常，一种吸收性物品包括：(a)靠近穿戴者身体放置的一种可渗透液体的顶层；(b)远离穿戴者的身体而靠近穿戴者的衣服的一种不可渗透液体的底层；以及(c)位于顶层与底层之间的一种吸收芯。吸收芯至少含有一种上述的多孔吸收性材料。优选地，吸收芯还包含一种固定在多孔吸收材料上的衬底织物。另外，吸收芯还包含一种包裹多孔吸收性材料的包封织物。在更优选的实施方案中，吸收芯里的多孔吸收性材料的定量为约 $60 \text{ g/m}^2 \sim 1500$
25 g/m^2 ，更优选地为约 $100 \text{ g/m}^2 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ ，最优选地为约 $150 \text{ g/m}^2 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 的多孔吸收性材料。

在一些优选的实施方案中，吸收芯还可包含纤维或疏松的纸浆(含纤维的或纤维材料)，更准确地说，非吸收性凝胶纤维。这类纤维材料可被用作吸收芯里的增强件，改进芯子的液体输送，以及作为吸收性聚合物的共吸收剂。
30 优选地，吸收芯包括约 20 % ~ 90 % 重量的多孔吸收性材料以及约 80 % ~ 10 % 重量的这类分布在多孔吸收性材料内的非吸收性凝胶纤维。

任何一种适用于常规的吸收性物品中的纤维材料可被用在本发明的吸收芯里。这类纤维材料的实例包括纤维素纤维，改性的纤维素纤维，人造纤维，聚丙烯，以及聚酯纤维如聚对苯二甲酸乙二醇酯(DACRON)，亲水性的尼龙(HYDROFIL)，以及类似物。本发明中用的其它纤维材料的例子，除一些已经讨论的外，是亲水化的疏水性的纤维，如表面活性剂处理的或硅石处理的热塑性纤维，其来源于，例如聚烯烃类如聚乙烯或聚丙烯，聚丙烯酸类，聚酰胺类，聚苯乙烯类，聚氨酯类及类似物。事实上，本身吸收性并不好，并因此不给织物提供充分的适用于常规的吸收性结构中的吸收能力的亲水化的疏水性纤维，由于其良好的毛细性能而适合用在吸收芯里。这是因为在本发明的吸收芯里，由于吸收芯的高速的液体吸收以及缺少凝胶阻塞性，使得纤维的毛细倾向，如果不是更重要，至少与纤维材料本身的吸收能力同样重要。合成纤维通常被优选用作本发明的吸收芯的纤维组分。最优选的是聚烯烃纤维，优选为聚乙烯纤维。

可以用在本发明的特定的吸收芯中的其它的纤维素纤维是被化学加强的纤维素纤维。优选的化学加强的纤维素纤维是可以通过用一种交联剂对纤维素纤维内交联而产生的加强的，扭曲的，螺旋的纤维素纤维。用作本发明的亲水性的纤维材料的合适的加强的，扭曲的，螺旋的纤维素纤维详细描述在1989年12月19日颁布的美国专利4,888,093(Dean等人)；1989年12月26日颁布的美国专利4,889,595(Herron等人)；1989年12月26日颁发的美国专利4,889,596(Schoggen等人)；1989年12月26日颁布美国专利4,889,597(Bourbon等人)；以及1990年2月6日颁布的美国专利4,898,647(Moore等人)中，将所有这些专利引入本发明作为参考。

一次性吸收性物品的一个优选的实施例是尿布。这里用的术语“尿布”是指一种由婴儿和失禁的人穿在身体下部的衣物。一种含有吸收芯的尿布的优选的尿布结构在1975年1月14日颁布的美国专利3,860,003(Buell)中作了一般地描述，引入本发明作为参考。本发明的一次性尿布的其它优选的结构也在1989年2月28日颁布的美国专利4,808,178(Aziz等人)；1987年9月22日颁布的美国专利4,695,278(Lawson)；1989年3月28日颁布的美国专利4,816,025(Forman)；以及1992年29日颁布的美国专利5,151,092(Buell等人)中，将所有这些专利引入本发明作为参考。

一次性吸收性物品的另一个优选的实施例是经期用品。优选的经期用品

包括一种成型膜多孔的顶层如公开于 1981 年 8 月 25 日颁布的美国专利 4,285,343(McNair); 1986 年 8 月 26 日颁布的美国专利 4,608,047(Mattingly); 以及 1987 年 8 月 18 日颁布的美国专利 4,687,478(Van Tilburg), 将所有这些专利引入本发明作为参考。

- 5 优选的经期用品可以包括护翼, 侧翼以及其它结构或成分, 如公开在共同待批的, 同时转让的 U.S. application serial No. 984,071, 属于 Yasuko Morita, 题目是 “Absorbent Article Having Elasticized Side Flaps”, 代理人 Docket No. JA - 09RM, 于 1992 年 11 月 30 日提交, 引入本发明作为参考。

但是应当理解的是, 本发明也可用于其它的市场上叫做其它名称的吸收性物品中, 如失禁裤, 成人失禁用品, 训练裤, 尿布衬垫, 面巾, 纸巾, 以及类似物。

人造血的制备

- 15 为了制备本发明测试方法中用的特殊的人造血, 将 3 g 胃粘蛋白(Gastric mucin)溶于 460 ml PH 值为 7.2 的磷酸盐缓冲溶液中。当把所得的溶液在 50 ~ 80 °C 加热约 2.5 小时后, 将 2.0 ml 8 % 的乳酸应用到该溶液中。将所得的溶液与等体积的, 新鲜, 无菌的脱纤的绵羊血混和, 结果, 所得到的混合物作为测试方法中所用的血。

测试方法

A. 接触角的测量

- 20 使一种吸收性材料吸收一定量的(约 5 ~ 8 %)水, 然后将它放在水平的支承板上, 在 5 ~ 20 kg/cm² 下压缩形成一种包括压缩的吸收性材料的板。当把一滴血滴在板的表面上时, 用装有一台照相机的接触角测量仪(型号: CA - A, 从 Kyowa Kaimen Kagaku Co., Ltd, 东京可买到)同时测量由血液滴与板的表面所定义的接触角。测量是在约 23 °C (73 ° F) 标准的实验室条件下进行。

B. 比表面积的测量

- 30 当吸收性材料在 50 °C 用一种真空炉完全干燥 24 ~ 40 小时后, 采用 Brunauer - Emmet - Teller(BET)气体吸收法测量比表面积。该方法包括在液氮温度下在一种已知重量的吸收性材料样品上吸收一种单层气体(氮)。然后提高样品的温度将所吸收的氮解吸(热解吸作用), 用一种输出端连接在一种积分记录仪上的热导检测器测量。这样可以知道所解吸的氮的峰面积。用于

这些测量的特殊的设备是从 Nippon Bel K.K. 买的 Belsorp 36。称取 0.5 - 1.5 克 $\pm$ 0.005 克的吸收性材料样品，放入仪器的样品管中。然后将含有样品的管放进仪器的气流中。样品用一种 30 毫升/分钟的氦气流除气以便从样品中除去除氦气外的其它气体，通常至少 4 小时。除气后，气流换到一种特殊的

5 氮-氦气体混合物。将样品管浸在液氮中，使其达到平衡，这样产生一种吸收曲线。然后通过移去液氮并将样品管浸在热自来水中将所吸收的氮解吸。所吸收的氮产生一种解吸曲线和一个峰值。从 BET 图可得到比表面积。

C. 堆积密度测量

当吸收性材料在 50 °C 用一个真空炉完全干燥 24 小时后，将样品填充在

10 10 ml 量筒中。在填充过程中，将量筒放在桌上，并不经过轻敲。测量所填充的样品的重量，将所测量的样品的重量除以样品的体积(10 ml)，得到堆积密度。

D. 吸收时间的测量

将 0.25 克吸收性材料放入一个陪替氏培养器(Petridish)中，将 5 ml 人造

15 血加到吸收性材料上。将混合物用一个刮勺搅拌以保持吸收性材料与人造血的接触。将液体消失所需的时间记录为吸收时间。

前体粒子实施例

制备一种包括 40 克部分中和的丙烯酸(其中 75 mol % (摩尔百分数)部分被苛性钠中和)，0.037 克 N, N'- 亚甲基 - 二 - 丙烯酰胺，以及 60 克水的含

20 水的单体溶液。将含水单体溶液装进反应器中，然后用氦气清洗以便从反应系统中去除截留的空气。然后，将反应混合物搅拌，并加热到约 45 °C，将 1 克水中的 0.23 克 2, 2'- 偶氮 - 二 - (2 - 脒基丙烷) - 二盐酸化物作为聚合反应引发剂加入到该反应混合物中。在加入聚合反应引发剂后约 15 分钟开始聚合反应。随着聚合反应的进行，含水的单体溶液产生一种柔软的含水的凝胶。

25 将反应系统的内部温度保持在 80 ~ 90 °C 几小时以进一步完成聚合反应。这样产生了一种溶胀的凝胶聚合物。该溶胀的凝胶聚合物本身用在后面的实施例中。

将这样得到的所生成的溶胀的凝胶聚合物铺在一块标准的 #50 尺寸的金属板上，在 150 °C 用热空气干燥。将干燥的粒子用一个锤式破碎机粉碎，用

30 一种标准的 #20 筛(850 微米)筛分以获得通过标准的 #20 筛的粒子。结果得到了吸收性聚合物的干的白色的前体粒子。

实施例 1

制备一种包括 2 克聚乙二醇(分子量 600), 3.3 克 Kymene Plus(30 % 树脂有活性)以及 1,500 克蒸馏水的溶液。对于 100 份重量的吸收性聚合物的前体粒子, 聚乙二醇为 2 份重量 2 以及 Kymene Plus 为 1 份重量。将溶液应用到
5 根据前体粒子实施例制备的 100 克前体粒子上。前体粒子具有这样的一种尺寸以至于它能够通过#20 标准筛(850 微米), 而留在#100 标准筛(150 微米)上。用一种搅拌勺使混合物完全混合, 直到所有的前体粒子与上述溶液接触。当与溶液接触时, 吸收性聚合物通过吸收溶液中含的水而开始溶胀, 混合温度是约 2 °C。然后采用一种冻干仪器(从 TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD., Tokyo
10 买到)将所得到的溶胀的吸收性聚合物冻干。将溶胀的吸收性聚合物放进不锈钢盘中, 然后将这些不锈钢盘放进有效冷却温度约 - 20 °C 下的冷冻器中。然后将冻结的吸收性聚合物放进冻干仪器中, 在约 0.05 毫米汞柱的真空下通过升华将水去除。用一种锤式破碎机将干燥的吸收性材料粉碎, 用一种#20 标准筛(850 微米)过筛以获得通过#20 标准筛的粒子。结果是得到了多孔吸收性
15 材料的干的白色的粒子。血在所得到的吸收性材料上的接触角是约小于 10 度。所得到的吸收性材料的吸收时间是约 6 秒。所得到的吸收性材料的比表面积是 1200 cm²/g。所得到的吸收性材料的堆积密度是约 0.1 克/毫升。

实施例 2

制备一种包括 2 克聚乙二醇(分子量为 600), 3.3 克 Kymene Plas(30 % 活性树脂), 以及 1,200 克蒸馏水的含水溶液。对于 100 份重量的吸收性聚合物, 聚乙二醇的为 2 份重量以及 Kymene Plus 为 1 份重量。将溶液喷涂在根据前体粒子实施例制备的干燥前的溶胀的凝胶聚合物上, 并一起混合。采用一种喷涂器(型号: 24 - 182 - 04; 从 Iuchi Seieido Co., Ltd, Osaka, 日本买到)。然后采用冻干仪器将所得到的混合物冻干。将吸收性聚合物的混合物放进不
25 锈钢盘中, 然后将这些不锈钢盘放进有效的冷却温度约 - 20 °C 下的冷冻器中。然后将冻结的吸收性聚合物放进冻干仪器中, 通过在约 0.05 毫米汞柱下升华将水去除。将干燥的吸收性材料用一种锤式破碎机破碎, 用#20 标准筛(850 微米)过筛以得到通过#20 标准筛的粒子。结果得到了干的白色的多孔吸收性材料的粒子。血在所得到的吸收性材料上的接触角约小于 10 度。所得到
30 的吸收性材料的吸收时间约为 10 秒。所得到的吸收性材料的比表面积约为 1500 cm²/g。所得到的吸收性材料的堆积密度约为 0.1 克/毫升。

实施例 3

制备一种包括 2 克活性聚醚(TEPA - 15)和 1000 克蒸馏水的含水溶液。对于 100 份重量的吸收性聚合物，活性聚醚为 2 份重量。将溶液喷涂在根据前体粒子实施例制备的 100 克前体粒子上，并且一起混合。前体粒子从溶液中吸水并开始溶胀。然后采用冻干仪将所得到的溶胀的混合物冻干。将吸收性聚合物的混合物放入不锈钢盘中，然后将这些托盘放在冰箱中，在有效冷却温度约 -20°C 下约 5 小时。然后将冻结吸收性聚合物放进冻干仪中，在真空度为约 0.05 毫米汞柱下升华基本上除去所有的水。将干燥的吸收性材料用一种锤式破碎机粉碎，用 #20 标准筛(850 微米)筛分，以便得到通过 #20 标准筛的粒子。结果得到了多孔吸收性材料的干的白色的粒子。血在所得到的吸收性材料上的接触角约小于 10° 。所得的吸收性材料的吸收时间约为 11 秒。所得到的吸收性材料的比表面积约为 $1500\text{ cm}^2/\text{g}$ 。所得到的吸收性材料的堆积密度约为 0.1 克/毫升。

实施例 4

将 1,500 克蒸馏水应用到根据前体粒子实施例制备的 100 克前体粒子上。前体粒子具有这样的一种粒子尺寸，使得前体粒子通过 #20 标准筛(850 微米)，而留在 #100 标准筛(150 微米)上。将混合物用一个搅拌勺完全混合，直到所有的前体粒子与上述溶液接触。当与溶液接触时，吸收性聚合物通过吸收溶液中含的水而开始溶胀。混和温度约为 2°C 。然后将所得到的溶胀的吸收性聚合物采用一种冻干仪(从 TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD., 东京，买到)冻干。将溶胀的吸收性聚合物放进不锈钢托盘中，然后将这些托盘放进冰箱中，在有效的冷却温度约 -20°C 5 小时。然后将冻结的吸收性聚合物放进冻干仪中，在真空度为约 0.05 毫米汞柱下升华基本除去所有的水。结果得到了多孔吸收性材料的干的白色的粒子。

将 100 克干燥的多孔吸收性聚合物放进一个 2 升的烧瓶中。制备一种包括 2 克聚乙二醇(分子量为 600)，1 克聚烯丙胺和 500 克甲醇的溶液。将溶液放入烧瓶中。用一个搅拌勺使混合物完全混合，直到所有的吸收性聚合物粒子被上述溶液浸湿。当所得到的混合物中含的甲醇用旋转式蒸发器蒸发后，将所得到的产物在 40°C 下真空干燥以获得吸收性材料。将干燥的吸收性材料用锤式破碎机粉碎后，用 #20 标准筛(850 微米)筛分以获得通过 #20 标准筛的粒子。结果得到了白色的、干燥的多孔吸收性材料粒子。血在多孔吸收性材

料上的接触角约小于 10 度。吸收时间约为 6 秒。所得的吸收性材料的比表面积约为 $1200 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。所得的吸收性材料的堆积密度约为 0.1 克/毫升。



图 1

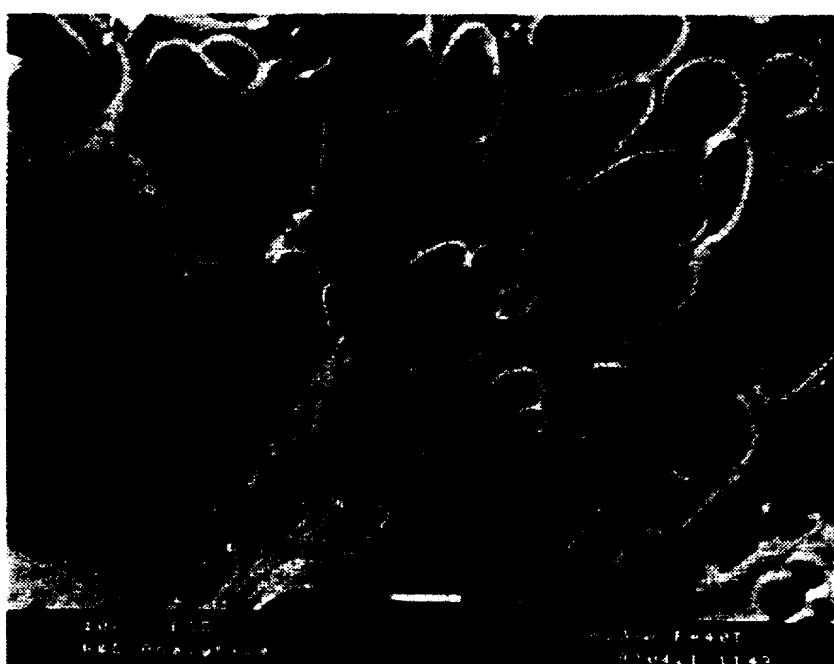


图 2



图 3



图 4