[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A61L 15/00 (2006.01)
A61L 15/60 (2006.01)
A61L 15/42 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480022611.0

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100441234C

[22] 申请日 2004.8.5
[21] 申请号 200480022611.0
[30] 优先权
[32] 2003.8.6 [33] US [31] 60/492,899
[86] 国际申请 PCT/US2004/025641 2004.8.5
[87] 国际公布 WO2005/014063 英 2005.2.17
[85] 进入国家阶段日期 2006.2.6
[73] 专利权人 宝洁公司
地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 马塞厄斯·施米特 阿克塞尔·迈耶
雷内·D·福萨姆
布鲁诺·J·厄恩斯佩格
斯蒂芬·A·戈德曼
爱德华·尤兰卡
[56] 参考文献
CN1482924A 2004.3.17
US6534572B1 2003.3.18
审查员 杨金辉
[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 47 页

[54] 发明名称

制备包含已涂敷的水可溶胀聚合物的水可溶胀材料的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备固体、典型颗粒水可溶胀材料的方法，所述材料包含已用涂层剂涂敷的水可溶胀聚合物，优选水凝胶形成聚合物，所述涂层剂使得当所述聚合物在液体如水或盐水中溶胀时它不破裂。 其中，所述涂层剂在润湿状态下是可延展的，并且其中包含润湿可延展材料，所述物质的湿态伸长率为至少 400%，或甚至更优选至少 500%，并且润湿状态下的断裂拉伸应力优选为至少 1MPa。典型地，所述涂层剂其中包含弹性聚合材料。 本发明还涉及可由本发明的所述方法得到的固体(颗粒)水可溶胀材料。

1. 一种制备水可溶胀材料的方法，所述材料包含已涂敷的水可溶胀聚合物，所述方法包括以下步骤：

a) 得到水可溶胀聚合物；和

b) 与步骤 a)同时或随后，将涂层剂涂敷到至少部分所述水可溶胀聚合物上，

以得到包含所述已涂敷的水可溶胀聚合物的水可溶胀材料，

其中步骤 b)中的所述涂层剂包含润湿可延展的、并且湿态断裂伸长率为至少 400%的材料。

2. 一种制备水可溶胀材料的方法，所述材料包含已涂敷的水可溶胀聚合物，所述方法包括以下步骤：

a) 得到水可溶胀聚合物；和

b) 与步骤 a)同时或随后，将涂层剂涂敷到至少部分所述水可溶胀聚合物上；和

c) 使步骤 b)所得的已涂敷的水可溶胀聚合物退火和/或固化，

以得到包含所述已涂敷的水可溶胀聚合物的所述水可溶胀材料，

其中步骤 b)中所述涂层剂包含润湿可延展的、并且湿态断裂伸长率为至少 400%的材料。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的制备水可溶胀颗粒材料的方法，其中步骤 a)中的所述水可溶胀聚合物为颗粒状。

4. 如前述任一项权利要求所述的方法，其中所述润湿可延展材料和所述涂层剂的湿态伸长率为至少 800%。

5. 如前述任一项权利要求所述的方法，其中所述润湿可延展材料和所述涂层剂在润湿状态下的断裂拉伸应力为至少 1MPa。

6. 如前述任一项权利要求所述的方法，其中所述润湿可延展材料和/或所述涂层剂在润湿状态下在 400%伸长率时的湿正割弹性模量为至少 0.5MPa。

7. 如前述任一项权利要求所述的方法，其中步骤 b)中的所述涂层剂以流体状涂敷，所述流体状为溶液、分散体或热熔体的形式。

8. 如前述任一项权利要求所述的方法，其中所述润湿可延展材料具有20℃或更低的第一玻璃化转变温度。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中存在所述退火步骤，所述退火步骤涉及将步骤 b)所得的已涂敷的水可溶胀聚合物在至少 70℃的温度下进行热处理。

10. 如前述任一项权利要求所述的方法，所述方法包括所述固化步骤，所述固化骤涉及将所述已涂敷的水可溶胀聚合物或所述退火后的已涂敷的水可溶胀聚合物在至少 140℃ 的温度下进行至少 2 小时的热处理步骤。

11. 如前述任一项权利要求所述的方法，其中所述水可溶胀聚合物的CCRC 值为至少 30g/g。

12. 如前述任一项权利要求所述的方法，其中所述涂层剂和/或所述润湿可延展材料是可透气的。

13. 如前述任一项权利要求所述的方法，其中步骤 a)的所述水可溶胀聚合物包含液体并且至少部分溶胀，所述液体的含量按重量计为 0.5g/g 至约20g/g（每单位重量所述水可溶胀聚合物的液体克数）。

14. 一种包含已涂敷的水可溶胀聚合物的水可溶胀材料，所述材料可用如前述任一项权利要求所述的方法得到。

15. 如权利要求 15 所述的水可溶胀材料，其中所述涂层剂是亲水的。

16. 如权利要求 14 或 15 所述的水可溶胀材料，其中所述涂层剂在至少一些所述水可溶胀聚合物的周围形成连续外壳，所述外壳的平均厚度为1μm 至 50μm。

17. 如权利要求 16 所述的水可溶胀材料，其中所述外壳是均匀的，最小与最大厚度之比为 1:1 至 1:3。

制备包含已涂敷的水可溶胀聚合物的水可溶胀材料的方法

发明领域

本发明涉及一种制备水可溶胀材料、典型为固体颗粒水可溶胀材料的方法，所述水可溶胀材料包含已涂敷的水可溶胀聚合物，优选水凝胶形成聚合物，其中所述涂层使得当聚合物在 0.9% 盐水中溶胀时它基本上不破裂，该涂层在润湿状态下是高度可延展的。所述涂层优选包含弹性聚合材料。本发明还涉及可用本发明的所述方法得到的固体（颗粒）水可溶胀材料。

发明背景

一次性吸收制品（如尿布）的一个重要组成部分是吸收芯结构，该结构包含水可溶胀聚合物、典型地为水凝胶形成的水可溶胀聚合物，也称之为吸收胶凝材料，AGM，或者超吸收聚合物或 SAP。此聚合材料确保在其使用期间大量的体液如尿液可由该制品吸收并锁住，从而提供较低的再次润湿性和良好的皮肤干燥性。

尤其可用的水可溶胀聚合材料或 SAP 通常通过在存在相对少量的二或多官能团单体如 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙二醇二（甲基）丙烯酸酯或三丙烯胺的情况下，由不饱和羧酸或其衍生物如丙烯酸、丙烯酸的碱金属（例如，钠和/或钾）或铵盐、烷基丙烯酸盐等的初始聚合来制备。该二或多官能团单体材料用来轻度交联聚合物链，从而使它们成为水不溶性的，却仍是水可溶胀的。这些轻度交联的吸收性聚合物包含多个连接到聚合物主链上的中性羧酸酯基。通常据信，这些羧酸酯基产生使交联的聚合物网络吸收体液的渗透驱动力。

此外，聚合物颗粒通常被处理成在外表面上形成表面交联层，以便改进它们的性质，特别为了应用于婴儿尿布中。

可用作吸收构件和制品如一次性尿布中的吸收剂的水可溶胀（水凝胶形成）聚合物需要具有足够高的吸附容量，以及足够高的凝胶强度。吸附容量需要足够高，以使吸收性聚合物能够吸收使用该吸收制品时遇到的大

量含水体液。连同凝胶的其它性质，凝胶强度涉及溶胀的聚合物颗粒在吸收制品中施加的应力下抵抗变形的趋势。吸收制品中的凝胶强度必须足够高以使颗粒不变形，并且不会填充毛细空隙空间至不可接受的程度，导致所谓的凝胶阻塞。这种凝胶阻塞抑制了流体吸收的速度或流体分配，即一旦发生凝胶阻塞，它就可能基本上阻止流体分配到吸收制品内相对干燥的区域或地方，并且可能在水可溶胀聚合物颗粒完全饱和之前或在液体可扩散或芯吸通过"阻塞的"颗粒进入吸收制品的其余部分之前很久，就从吸收制品中渗漏出来。因此，水可溶胀聚合物（当掺入到吸收结构体或制品中时）保持较高的润湿多孔性，并具有较高的抗变形能力，从而产生流体传输通过溶胀凝胶床的高渗透性是很重要的。

具有相对高渗透性的吸收性聚合物可通过增加内部交联或表面交联程度来制备，其增加该溶胀凝胶抵抗在外部压力（如由穿着者产生的压力）下变形的能力，但这也典型不可取地降低了凝胶的吸收容量。

本发明者已发现，通常表面交联的水可溶胀聚合物颗粒受表面交联的'外壳'束缚，无法充分吸收和溶胀，和/或该外壳不够坚固，无法承受溶胀的应力或与有负载时的性能有关的应力。

本发明者已发现，当聚合物显著溶胀时，本领域所用的水可溶胀聚合物的涂层或外壳（包括表面交联的'涂层'）破裂，或者当处于溶胀状态一段时间后该'涂层'破裂。他们还发现，其结果是本领域已知的已涂敷和/或表面交联的水可溶胀聚合物或超吸收材料在使用时显著变形，因此导致在润湿状态下，尤其是在受压时，凝胶床的孔隙率和渗透性相对较低。他们已发现，这对这种聚合材料的最佳吸收性、液体分配或储存性能是不利的。

因此，本发明者已发现，需要包含具有涂层的已涂敷的水可溶胀聚合物的水可溶胀材料，该涂层在润湿状态下可施加力，并且当聚合物在典型的使用条件下在体液中溶胀时基本上不破裂。在本发明的情况下，本发明者已发现，作为体液如尿液的一种良好代表物，可使用按重量计 0.9% 的氯化钠水溶液，还称为"0.9% 盐水"。因此本发明者已发现，需要有已涂敷的水可溶胀材料，其中当材料在 0.9% 盐水中溶胀时，该涂层基本上不破裂。

本发明者最近开发出一种制备新型水可溶胀材料的方法和一种新型的水可溶胀材料，所述材料包含用涂层剂涂敷的水可溶胀聚合物，所述涂层

剂是可延展，例如可弹性延展的弹性涂层，使得当水凝胶聚合物的内芯溶胀时，所述涂层可延展并保持基本完整，即不破裂。

此外，他们已发现，并不是所有可延展材料都适于在每个应用中作为涂层剂，因为有些物质在干燥状态下具有良好的延展性（伸长率），但在润湿状态下则不然。因此，他们已发现，提供含润湿可延展涂层剂的水可溶胀聚合物是很重要的。

本发明者还已发现，为了得到润湿状态下的高延展性（伸长率），涂敷和随后处理涂层剂的方法可能是重要的。

发明概述

本发明涉及一种制备包含已涂敷的水可溶胀聚合物的水可溶胀材料的方法，所述方法包括以下步骤：

a) 得到水可溶胀聚合物；和

b) 与步骤 a) 同时或随后，将如本文所述的涂层剂涂敷到至少部分所述水可溶胀聚合物上；

以及在本发明的一个实施方案中：

c) 使步骤 b) 中所得的已涂敷的水可溶胀聚合物退火和/或固化，以得到包含所述已涂敷的水可溶胀聚合物的水可溶胀材料，

其中步骤 b) 中的所述涂层剂包括润湿可延展的物质，并且当用本文所规定的湿态伸长率测试方法测定时，所述物质具有的湿态断裂伸长率（湿态断裂延展度）为至少 400%，或优选至少 500%。

优选地，当用本文所规定的所述测试方法测定时，所述润湿可延展材料在润湿状态下的断裂拉伸应力为至少 1MPa。

对于所述测试方法，首先用本文所述的方法制备所述涂层剂或润湿可延展材料的薄膜或退火薄膜或固化薄膜和/或退火且固化薄膜，然后再测试。因此，当本文方法将退火步骤 c) 作为必需步骤时，测试退火薄膜；如果本文方法将固化步骤作为必需步骤时，测试固化薄膜；当本文方法将退火和固化步骤（优选按此顺序）都作为必需步骤时，则测试退火且固化（优选按此顺序）薄膜。

因此，用于或可用于本文有退火步骤而无固化步骤方法中的润湿可延展材料或涂层剂当以退火薄膜的形式测试时，其湿态伸长率为至少 400%，

或优选至少 500%，并且优选润湿状态下的断裂拉伸应力为至少 1MPa；用于或可用于本文不包括退火和/或固化步骤方法中的润湿可延展材料或涂层剂当以未退火或固化薄膜形式测试时，其湿态伸长率为至少 400%，或优选至少 500%，并且优选润湿状态下的断裂拉伸应力为至少 1MPa。

换句话讲，在本发明的第一个实施方案中，本发明的方法如上文所规定，并且用于步骤 b) 中的润湿可延展材料或涂层剂使得其未退火或固化的薄膜的湿态伸长率为至少 400%，或优选至少 500%，并且优选润湿状态下的断裂拉伸应力为至少 1MPa。在本发明的第二个独立实施方案中，除了退火和/或固化步骤为必需的以外，方法如上文所规定，并且用于步骤 b) 中的润湿可延展材料或涂层剂使得其退火和/或固化薄膜的湿态伸长率为 400%，或优选至少 500%，并且优选润湿状态下的断裂拉伸应力为至少 1MPa。

优选地，所述方法包括步骤 d)：在步骤 b) 或 c) 之前、同时或之后，得到固体状的所述水可溶胀聚合物或已涂敷的水可溶胀聚合物。

本发明还涉及可用本发明的方法得到的水可溶胀材料。

所得涂层优选是基本均匀的，如本文所述。

优选地，所述水可溶胀聚合物以及包含该已涂敷的水可溶胀聚合物的所得水可溶胀材料为固体，优选为颗粒状。

在一个优选的方法中，步骤 b) 包括：涂敷至少两次涂层剂；因此可由此得到的优选材料包括不止一个涂敷层。

可能优选地，当在此过程中涂敷时，涂层剂为粉末状，或者步骤 b) 中的涂层剂是流体，优选为溶液、分散体、或热熔体的形式。然而，例如，涂层剂也可自气相或蒸气相中涂敷。

步骤 b) 优选在流化床或 Wurster 涂敷机中、或在犁铧式搅拌器如 Loedige 搅拌器中进行。

在退火或固化步骤过程中，已涂敷聚合物可被干燥，或可供选择地，可在与步骤 b) 同时或之后，或在步骤 c) 之后，进行单独的干燥步骤。

水可溶胀聚合物优选为水凝胶形成聚合物，优选为（部分中和的）聚丙烯酸酯。

所述水可溶胀聚合物可在涂敷步骤 b) 之前进行（表面）交联，和/或所述方法可使已涂敷聚合物进一步进行（表面）交联。

发明详述

水可溶胀材料

本发明的水可溶胀材料可在水中通过吸水而溶胀；从而其可形成凝胶。它也可吸收其它液体然后溶胀。因此，当在本文中使用时，“水可溶胀”是指该材料至少在水中溶胀，但典型也在其它液体或溶液、优选在水基液体如0.9% 盐水 (0.9% NaCl 溶液）中溶胀。

本发明的水可溶胀材料包含用如下所述的本发明方法涂敷的水可溶胀聚合物。按所述水可溶胀材料的重量计，涂层剂的含量优选为 0.5% 至 50%，更优选 1% 至 50%，或甚至 1% 至 30%，或甚至更优选 1% 至 20%，或最优选 2% 至 15%。

涂敷涂层剂，使所得的涂层优选很薄；优选所述涂敷层的平均厚度（厚）介于 1 微米和 100 微米之间，或甚至为 1 微米至 50 微米，或甚至至 20 微米，或甚至为 2 微米至 10 微米。

涂层在厚度和/或形状上优选是均匀的。优选地，该平均厚度使得最小和最大厚度之比介于 1 比 1 和 1 比 5 之间，优选介于 1 比 1 和 1 比 2 之间。

本发明的水可溶胀材料还可包含其它组分，如填充剂、助流剂、加工助剂、抗结块剂、气味控制剂、着色剂、赋予润湿粘性的涂层、亲水表面涂层等。

水可溶胀材料也可包括未涂敷的水可溶胀聚合物。然而，已涂敷的水可溶胀聚合物的含量按（所述吸水材料的）重量计优选为至少 20%，更优选介于 50% 和 100% 之间，或甚至介于 80% 和 100% 之间，最优选介于 90% 和 100% 之间。

所述水可溶胀材料可由本文所述方法得到，该方法优选使得所得材料为固体；这包括凝胶、薄片、纤维、附聚物、大块、颗粒、粉末颗粒、球体和本领域已知的超吸收聚合物或本文所述水可溶胀聚合物的其它形状。

优选材料为颗粒状，例如当可用比如 EP-A-0691133 中所述的方法测定时，其质量中值粒径介于 10μm 和 2mm 之间，或者甚至介于 50 微米和 1mm 之间，或者优选介于 100μm 和 800μm 之间。

在本发明的一个实施方案中，本发明的水可溶胀材料为（自由流动的）颗粒状，其粒径介于 10μm 和 1200μm 之间，或者甚至介于 50μm 和

800μm 之间，并且质量中值粒径介于 100μm 和 800μm 或甚至 600μm 之间。

此外，或在本发明的另一个实施方案中，所述水可溶胀材料包括基本为球形的颗粒。

在本发明的另一个优选实施方案中，本发明的水可溶胀材料还具有较窄的粒径范围，大部分(例如至少 80%，或优选至少 90%，或甚至至少 95%)颗粒的粒径介于 50μm 和 800μm 之间，优选介于 100μm 和 600μm 之间，更优选介于 200μm 和 500μm 之间。

本发明的水可溶胀材料优选包含按重量计小于 20%，或者甚至小于 10%，或者甚至小于 8%，或者甚至小于 5% 的水，或者甚至不含水。所述水可溶胀材料的含水量可用编号为 ERT 430.1-99 (1999 年 2 月)的 Edana 测试方法来测定，该方法涉及在摄氏 105 度下将该水可溶胀材料干燥 3 小时，然后通过该水可溶胀材料干燥后的重量损失来测定含水量。

本发明的材料可以是所谓的芯-壳颗粒状，其中所述水可溶胀聚合物存在于内部结构或芯内，而涂层剂在该水可溶胀聚合物周围形成涂层外壳，这将于下文更详细地描述。

在本发明的一个优选实施方案中，所述涂层为所述水可溶胀聚合物（芯）周围的基本连续涂敷层或外壳，并且所述涂敷层覆盖聚合物的整个表面，即聚合物表面（芯表面）的区域没有露出。因此，据信，如下文所述，当水可溶胀材料在液体中溶胀时，'芯'内的水可溶胀材料周围受到最大的切向力。具体地讲，在本实施方案中，涂层材料及所得涂层优选为高度水可渗透的，以使得液体可快速渗入/吸入到水可溶胀材料中（芯中）。

在本发明的另一个优选实施方案中，所述涂层外壳或层是多孔的，例如，为由用于水渗透的孔组成的网状结构形式，如举例来说，连接并围绕本文所定义颗粒的纤维网状结构形式。

换句话讲，高度优选地，在本文方法中形成的所得涂层或涂敷层或外壳为顺向相连的，并且更优选地，该涂敷层为顺向相连的，并且包封（完全围绕）着所述水可溶胀聚合物(有关"包封"和"顺向连接"，参见例如 E. W. Weinstein 等人，Mathworld – A Wolfram Web Resource)。

所述涂敷层优选是在所述水可溶胀聚合物（的'芯'）表面上顺向连接的完整表面。此完整表面由其中存在涂层剂并顺向连接（例如类似网状结构）

的第一区域组成，并且它可包括其中不存在涂层剂如为微孔的第二区域，其中所述第二区域是不相连的联合体。优选每个第二区域（例如微孔）的表面积小于 0.1mm^2，或者甚至小于 0.01mm^2，优选小于 8000μm^2，更优选小于 2000μm^2，甚至更优选小于 80μm^2。

最优选不存在第二区域，并且所述涂层剂在水可溶胀聚合物周围形成完全的包封。

优选地，所述水可溶胀材料包含可通过两次或多次涂敷该水可溶胀聚合物得到的两层或多层涂层剂（外壳）。在本文中，这可以是相同的涂层剂或不同的涂层剂。

由本发明方法制备的尤其优选的水可溶胀材料具有高的吸附容量，该吸附容量由下文所概述的圆柱离心保留容量 CCRC 测试方法测定。

由本发明方法制备的尤其优选的水可溶胀材料具有高的液体渗透性，该液体渗透性可由 US 5,599,335、US 5,562,646 和 US 5,669,894 中所公开的 SFC 测试方法测定，这些专利都引入本文以供参考。

此外，由本发明方法制备的尤其优选的水可溶胀材料具有高的润湿多孔性（即这意味着，一旦使一定量的本发明水可溶胀材料能够吸收液体并溶胀，它就将典型地形成（水）凝胶或（水）凝胶床，特别是与未涂敷的水可溶胀材料相比，其具有一定的润湿多孔性，该润湿多孔性可由下文所述的 SFC 测试方法（或 US 5,562,646 中所公开的 PHL 测试方法）来测定；如果所述水可溶胀材料和水可溶胀聚合物在不同于该测试方法中所述的压力下测试，则用于本测试中的重量应当进行相应地调整)。

与未涂敷的水可溶胀聚合物相比，涂层剂的使用优选增加了本文水可溶胀材料的润湿多孔性（用 SFC 测定）；优选地，此增加为至少 50% 或甚至至少 100%，或甚至至少 150%。

由本发明方法制备的最优选的水可溶胀材料具有高的吸附容量（如优选用下文所述的 CCRC 测试方法测定）和高的渗透性 (SFC)，以及高的润湿多孔性（因涂层剂的使用而增加）。

水可溶胀聚合物

本文水可溶胀聚合物优选为固体，优选为颗粒、薄片、纤维、附聚颗粒状；最优选地，该水可溶胀聚合物为颗粒，其具有上文为水可溶胀材料

所指定的重量中值粒径加上涂层的厚度(厚);当涂层非常薄时,例如 1 至 20 微米,则该质量中值粒径/分布与上文所引用的相同。

本文所用术语"水可溶胀聚合物"是指基本水不溶性的、水可溶胀并优选水胶凝的、形成水凝胶的聚合物,其典型具有的如下所定义的圆柱离心保留容量 (CCRC) 为至少 10g/g。通常,这些聚合物在本领域也被称为(超)吸收性聚合物 (SAP) 或吸收胶凝材料 (AGM)。

这些聚合物为典型(轻微)交联的聚合物,优选轻微交联的亲水聚合物。虽然这些聚合物通常可为非离子的、阳离子的、两性离子的或阴离子的,但优选的聚合物为阳离子的或阴离子的。尤其优选的是酸性聚合物,其包含多个酸性官能团,如羧酸基团,或它们的盐,优选钠盐。适用于本文的酸性聚合物的实施例包括由可聚合的含酸单体、或包含可在聚合反应后转换成酸性基团的官能团的单体制备的那些。这些单体包括烯烃化的不饱和羧酸和酸酐,以及它们的混合物。这些酸性聚合物也可包含不由烯烃化不饱和单体制备的聚合物。这些聚合物的实施例也包括多糖基聚合物如羧甲基淀粉和羧甲基纤维素,以及聚(氨基酸)基聚合物如聚(天冬氨酸)。有关聚(氨基酸)吸收性聚合物的描述,参见,例如,1993 年 9 月 21 日公布的授予 Donachy 等人的美国专利 5,247,068。

以上引用的专利和所有以下引用的参考资料都引入本文以供参考。

本文制备吸收聚合物时,也可包含一些通常微量的非酸性单体。这些非酸性单体可包括,例如,含有以下几类官能团的单体:羧酸酯或磺酸酯、羟基、酰胺基、氨基、腈基、四价铵盐基团和芳基(例如,苯基基团,如衍生自苯乙烯单体的那些)。其它任选非酸性单体包括不饱和烃,如乙烯、丙烯、1-丁烯、丁二烯和异戊二烯。这些非酸性单体是熟知的材料,并且更详细地描述在例如公布于 1978 年 2 月 28 日的美国专利 4,076,663 (Masuda 等人)和公布于 1977 年 12 月 13 日的美国专利 4,062,817 (Westerman) 中。

可用于本文的烯烃化不饱和羧酸和酸酐单体包括以丙烯酸本身、甲基丙烯酸、α-氯代丙烯酸、a-氰基丙烯酸、β-异丁烯酸(巴豆酸)、α-苯基丙烯酸、β-丙烯酰氧基丙酸、山梨酸、α-氯山梨酸、当归酸、肉桂酸、对氯肉桂酸、β-硬脂酰丙烯酸、衣康酸、枸橼毒芹酸、中康酸、戊烯二酸、丙烯三甲酸、马来酸、富马酸、三羧基乙烯和马来酸酐为代表的丙烯酸类。

优选的水可溶胀聚合物包含羧基，如上述的含羧酸/羧酸酯基团。这些聚合物包括水解的淀粉－丙烯腈接枝共聚物、部分中和的水解淀粉－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、水解的乙酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物、水解的丙烯腈或丙烯酰胺共聚物、任何前述共聚物的轻微网状交联聚合物、聚丙烯酸以及聚丙烯酸的轻微网状交联聚合物。这些聚合物可单独使用，或以两种或多种不同聚合物的混合物的形式使用。这些聚合材料的实施例公开于美国专利 3,661,875、美国专利 4,076,663、美国专利 4,093,776、美国专利 4,666,983 和美国专利 4,734,478 中。

用于制备本文水可溶胀聚合物的最优选聚合材料为聚丙烯酸酯/丙烯酸及其衍生物，优选（轻微）网状交联的聚合物，部分中和的聚丙烯酸和/或其淀粉衍生物。

部分中和的聚合丙烯酸可优选用于本文方法中。

可用于本文的水可溶胀聚合物可由任何聚合和/或交联技术来形成。制备这些聚合物的典型方法描述于 1988 年 4 月 19 日公布的美国重新公布专利 32,649 (Brandt 等人)、1987 年 5 月 19 日公布的美国专利 4,666,983 (Tsubakimoto 等人)、以及 1986 年 11 月 25 日公布的美国专利 4,625,001 (Tsubakimoto 等人)、US 5,140,076 (Harada)、US 6,376,618 B1、US 6,391,451 和 US 6,239,230 (Mitchell)、US 6,150,469 (Harada)中。在聚合过程中，掺入适当交联单体可影响交联。可供选择地，聚合物可在聚合反应后通过与合适的反应交联剂反应来交联。初形成聚合物的表面交联是在某种程度上控制吸收容量、多孔性和渗透性的一种优选方法。

所述水可溶胀聚合物也可在本文方法的涂敷步骤之前、同时或之后进行表面交联。适于实施如本发明所述吸收性聚合物的表面交联的一般方法公开于 1985 年 9 月 17 日公布的美国专利 4,541,871 (Obayashi)；1992 年 10 月 1 日公布的 PCT 申请 WO92/16565 (Stanley)；1990 年 8 月 9 日公布的 PCT 申请 WO90/08789 (Tai)；1993 年 3 月 18 日公布的 PCT 申请 WO93/05080 (Stanley)；1989 年 4 月 25 日公布的美国专利 4,824,901 (Alexander)；1989 年 1 月 17 日公布的美国专利 4,789,861 (Johnson)；1986 年 5 月 6 日公布的美国专利 4,587,308 (Makita)；1988 年 3 月 29 日公布的美国专利 4,734,478 (Tsubakimoto)；1992 年 11 月 17 日公布的美国专利

5,164,459 (Kimura 等人); 1991 年 8 月 29 日公布的德国专利申请 4,020,780 (Dahmen); US 5,140,076 (Harada)、US 6,376,618 B1、US 6,391,451 和 US 6,239,230 (Mitchell)、US 6,150,469 (Harada)、以及 1992 年 10 月 21 日公布的欧洲专利申请 509,708 (Gartner) 中，所有这些文献均引入本文以供参考。

最优选地，所述水可溶胀聚合物包含约 50% 至 95% (摩尔百分比)，优选约 75%（轻微）中和的聚丙烯酸 [即，聚（丙烯酸钠/丙烯酸）]。交联致使聚合物成为基本水不溶性的，并且部分决定了该吸收性聚合物的吸收容量和可提取聚合物含量特性。交联这些聚合物的方法和典型的交联剂更详细地描述于美国专利 4,076,663 中。

虽然所述水可溶胀聚合物优选为一种类型（即，均匀的），但水可溶胀聚合物的混合物也可用于本文。例如，淀粉-丙烯酸接枝共聚物和聚丙烯酸的轻微网状交联聚合物的混合物可用于本文。具有不同物理性质和还任选不同化学性质的（已涂敷）聚合物的混合物也可使用，例如不同的平均粒径、吸收容量、吸收速度、SFC 值，如例如 US 5,714,156 中所公开的，其引入本文以供参考。

本文的水可溶胀聚合物在涂敷之前具有的圆柱离心保留容量 (CCRC) 为至少 30g/g，优选至少 40g/g，更优选至少 50g/g，甚至更优选至少 80g/g，或甚至至少 100g/g。

水可溶胀聚合物优选具有少量的可提取物，其含量优选少于 15% (按所述聚合物的重量计；1 小时测试值)，更优选少于 10%，最优选少于 5%，或甚至少于 3%。可提取物与其含量及其测定进一步描述于例如 US 5,599,335、US 5,562,646 或 US 5,669,894 中。

涂层剂与其润湿可延展材料

本文的涂层剂包含润湿可延展材料（或由其组成)，该润湿可延展材料的湿态断裂伸长率为至少 400%，或优选至少 500%，这由本文下述的湿态伸长率和润湿张力测试方法来测定（其中使该润湿可延展材料的润湿薄膜经受特定的条件，以便测定断裂的湿态伸长率；因此所述润湿可延展材料是一种可形成薄膜的、即成膜的材料)。

优选地，涂层剂和/或其润湿可延展材料的断裂湿态伸长率为至少 800%，或甚至至少 1000% 或甚至至少 1100% 或甚至至少 1200%，或更优选至少 1600%。

对本发明而言，应当理解由该润湿可延展材料形成的涂层和该涂层剂典型因液体（如水、盐水溶液）吸收而扩展（润湿状态下）它们的表面积，但体积（基本）不溶胀。因此该润湿可延展聚合材料和涂层剂典型为基本非水可溶胀的。所述润湿可延展材料和/或涂层剂可能优选为非水可溶胀的，这可由例如本文下述的方法测定。本发明者已发现，与在水或盐水溶液中显著溶胀的材料相比，由在水或盐水溶液中基本不溶胀的材料制成的涂层或薄膜典型具有较高的湿态伸长率。这实际上意味着当用下文所述的'测定聚合材料的水可溶胀容量的方法'测定时，涂层剂优选具有的水可溶胀容量小于 1g/g，或甚至小于 0.5g/g，或甚至小于 0.2g/g 或甚至小于 0.1g/g。

所述润湿可延展材料和优选的涂层剂总体在润湿状态下的断裂拉伸应力典型为至少 1MPa，或者甚至至少 3MPa，更优选至少 5MPa，或者甚至至少 8MPa。这可用下文所述的润湿张力测试方法来测定。

润湿可延展材料优选为弹性聚合物（弹性聚合物是在应力下变形，当变形应力移除时部分或完全恢复其力学性质的聚合物)。据信，弹性聚合材料涂层伸展时可提供回复力，从而使该涂层（外壳/层）可在水可溶胀聚合物周围提供切向力，从而将起到类似气球弹性膜的作用，因此有助于提供阻止本发明的水可溶胀材料变形的抵抗力。

典型地，所述润湿可延展材料和/或涂层剂在 400% 伸长率时的正割湿弹性模量小于 10MPa。

本文尤其优选的润湿可延展材料/涂层剂可形成薄膜，并且在 400% 伸长率时的湿正割弹性模量 ($SM_{湿\ 400\%}$) 为至少 0.25MPa，优选至少约 0.50MPa，更优选至少约 0.75，或甚至至少 2.0MPa，最优选至少约 3.0MPa。

本文优选的润湿可延展材料具有的 [400% 伸长率时的湿正割弹性模量 ($SM_{湿\ 400\%}$)] 与 [400% 伸长率时的干正割弹性模量 ($SM_{干\ 400\%}$)] 之比为 1.4 或更小，优选 1.2 或更小，或甚至 1.0 或更小，并且优选该比率为至少 0.6，或甚至至少 0.7。

所述涂层剂优选使得在本文水可溶胀聚合物上所得的涂层为水可渗透的，但为非水溶性的，且优选非水可分散的。涂层的水渗透性应当足够高，以使已涂敷的水可溶胀材料具有足够高的如本文所定义的自由溶胀速率，优选自由溶胀速率 (FSR) 为至少 0.05g/g/秒，优选至少 0.1g/g/秒，更优选至少 0.2g/g/秒。

由涂层剂形成的涂层是透气的，以使得水汽可通过。另外，涂层剂或其润湿可延展材料使得如下文 MVTR 测试方法中所述，其具有的特定厚度的特定薄膜为至少适度透气的，其水汽传输速率 (MVTR) 为 800g/m^2/天，或甚至 1200g/m^2/天至 1400g/m^2/天，但优选为可透气的，MVTR 为至少 1500g/m^2/天，最多 200g/m^2/天，或甚至更优选涂层剂或材料为高度透气的，MVTR 为 2100g/m^2/天或更多。

本文优选的涂层剂包括天然或合成的弹性聚合材料，优选弹性聚合材料，其选自天然橡胶、合成橡胶和 35℃ 时有弹性的热塑性弹性体聚合物。

优选地，润湿可延展材料或涂层剂总体的第一玻璃化转变温度为 20℃ 或更低，优选 0℃ 或更低。

本文优选的涂层剂包括可由任何本领域已知的成膜方法形成薄膜的聚合物，例如在下文所述的加工条件下，例如当由溶液、分散体涂敷（以喷雾的形式）时或以热熔体形式施用时。

还优选可形成润湿可延展的但在干燥状态下不发粘或胶粘的弹性薄膜的聚合物。尤其优选的是在干燥状态下不发粘或胶粘但在润湿状态下胶粘或发粘的涂层剂。

可用于本文涂层剂中的润湿可延展聚合物任选为可自交联即在聚合物网络中形成共价交联以使其具有热固性的聚合物。可供选择地，可将交联剂加入聚合物中以在活化（如用高温）后引发交联，这将在下文退火步骤 c) 的讨论中叙述。

虽然通常优选在本方法中以一种其润湿可延展聚合物已经由聚合反应制成的方式来涂敷涂层剂，但通常不必总是这样，涂层剂也可由可聚合的前体材料形成，并且在制备已涂敷的水可溶胀颗粒（例如步骤 b）的过程中聚合，如例如通过在水可溶胀聚合物表面上的界面聚合，或用本领域已知的化学蒸气沉积 (CVD) 使所述前体可聚合材料沉积，随后使它们聚合形成涂层剂的润湿可延展材料。应当指出，表面交联本身不应理解为是本发明的一部分，因为这不能产生附加的聚合物涂敷层，而只是在水可溶胀聚合物的已聚合表面内形成附加的交联。

在一个优选实施方案中，可用于本文涂层剂中的润湿可延展聚合物可与水可溶胀聚合物反应，优选此处为羧化的润湿可延展聚合物（弹性）材料。

本文优选的润湿可延展材料是相分离的，具有至少两相和至少一个第一玻璃化转变温度 Tg_1 及一个第二玻璃化转变温度 Tg_2，Tg_1 与 Tg_2 之间的温度差为至少 30℃。由于嵌段共聚物中不同单元或片段的热力学不相容性或共混物中所用聚合物的不相容性，而出现了相分离。嵌段共聚物中的不相容区域分离形成由仅一种类型单元嵌段的聚集体构成的区域。相分离聚合物将显示具有两个玻璃化转变温度，Tg，该温度由于聚合物链的分子运动而升高，并且取决于测试方法和测试速率。低于 Tg 时，聚合物为玻璃状的且易碎，而高于 Tg 时，可发生聚合物链的分子运动，并且材料为橡胶状的（参见例如 Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Reivew, 编辑 Legge, N.R., Holden, G., Schroeder, H.E., 1987，第 2 章)。

本文所述的优选润湿可延展材料或涂层剂具有低于室温的第一 Tg，和高于室温的第二 Tg。聚合物的 Tg 可使用差示扫描量热法 DSC 来常规测定，测量该聚合物相对于惰性对照材料（如铟）的比热变化，如本文后文所述。

当相分离聚合物用于涂层剂中或用作涂层剂时，任选的退火步骤在比最高的 Tg 高至少 20℃ 的温度下进行。如果聚合物或聚合物混合物是结晶的或半结晶的，则任选的退火步骤在比最高 Tg 更高的温度，优选比最高的 Tg 高至少 20℃ 或更多的温度下进行，但无论如何要比熔融温度 Tm 低至少 20℃。为了确定适当的退火温度，使用诸如本文所述的差示扫描量热法 DSC 技术来进行加热时发生聚合物转变的热分析。

应当理解，对本发明而言，润湿可延展材料本身（即掺入到涂层剂中之前，或形成水可溶胀聚合物上的涂层之前）具有本文特定的性质，但是典型地，当在涂层剂中和/或涂层时，所述润湿可延展材料保持这些性质，并且所得涂层（或以薄膜形式测试的涂层剂）因此应当优选具有相同的性质。

因此，润湿可延展材料可以是两个或多个不同聚合物的混合物，其中每个聚合物具有不同的 Tg，并形成相分离混合物。

优选的相分离润湿可延展材料包含至少一个选自以下 A 组的（共）聚合物和一个选自以下 B 组的（共）聚合物的混合物：

A: 聚乙烯（共）聚合物、聚丙烯（共）聚合物、聚丁烯（共）聚合物、聚异戊二烯（共）聚合物、聚丁二烯（共）聚合物、聚乙烯-共-聚丙烯、聚

乙烯-共-聚丁烯、聚乙基乙烯-共-聚丙烯、聚醚（共）聚合物、聚酯（共）聚合物；所有这些可任选为接枝的和/或用化学取代基（例如，羟基或羧酸酯基）部分改性的；

B：聚乙烯基（共）聚合物（例如苯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯基甲酰胺）、聚氨酯（共）聚合物、聚酯（共）聚合物、聚酰胺（共）聚合物、聚二甲基硅氧烷、蛋白质；所有这些可任选为接枝的和/或用化学取代基（例如羟基或羧酸酯基）部分改性的。

更优选地，润湿可延展物质包含一种或多种相分离嵌段共聚物，每个具有两个或多个 Tg，优选具有的重均分子量 Mw 为至少 8.3 E-20g (50 kDa)，优选至少 1.2 E-19g (70kDa)。

优选地，润湿可延展材料具有一个或多个第一（软）相，其 Tg_1 小于 25℃，优选小于 20℃，更优选小于 0℃，或者甚至小于 -20℃，以及一个或多个第二（硬）相，其 Tg_2 为至少 50℃ 或甚至至少 55℃，但更优选大于 60℃ 或甚至大于 70℃，或在某些实施方案中，大于 100℃，前提条件是 Tg_1 和 Tg_2 之间的温度差为至少 30℃，优选至少 50℃ 或甚至至少 60℃，或在某些实施方案中至少 90℃。

这种嵌段共聚物具有至少一个第一聚合均聚物片段（嵌段）和至少一个第二聚合均聚物片段（嵌段），两者互相聚合，其中优选第一（软）片段的 Tg_1 小于 25℃ 或甚至小于 20℃，或甚至小于 0℃，而第二（硬）片段的 Tg_2 为至少 50℃，或为 55℃ 或更高，优选为 60℃ 或更高，或甚至为 70℃ 或更高。

第二硬片段（Tg 为至少 50℃）的总重均分子量优选为至少 4.6 E-20g (28kDa)，或甚至至少 7.5 E-20g (45kDa)。

第一片段的优选重均分子量为至少 8.3 E-22g (500Da)，优选至少 1.7 E-21g (1000Da) 或甚至至少 3.3 E-21g (2000Da)，但优选小于 1.3 E-20g (8000Da)，或甚至小于 8.3 E-21g (5000Da)。

嵌段共聚物可优选包含不同软片段的混合物和/或不同硬片段的混合物，例如不同软片段的混合物，每个具有不同 Tg，但都小于 25℃ 或甚至小于 20℃，或甚至小于 0℃，或者例如硬片段的混合物，每个具有不同的 Tg，但都大于 50℃。

Tg 小于 25℃、或甚至小于 20℃ 或甚至小于 0℃ 的第一片段的准确重量含量（在嵌段共聚物中）将取决于所得涂层所需的拉伸强度，例如通过减少嵌段共聚物中第一片段的重量含量，可增加拉伸强度。然而，当第一片段的重量百分比太低时，MVTR 可能低于期望值。

然而，第一（软）片段的总含量典型按所述总嵌段共聚物的重量计为 20% 至 95%,或甚至按重量计 20% 至 70% 或更优选 30% 至 60% 或甚至 30% 至 40%。此外，当软片段的总重量含量大于 70% 时，甚至更优选地，单个软片段的重均分子量小于 8.3 E-21g (5000Da)。

可用于本文的嵌段共聚物优选为具有分子间氢键的嵌段共聚物。

可用于本文的嵌段共聚物优选选自：聚氨酯（共）聚醚、聚氨酯（共）聚酯、聚氨酯/脲-共聚醚或–共（聚）酯、聚苯乙烯嵌段共聚物、氢化聚苯乙烯嵌段共聚物、聚酯（共）聚醚、聚酯（共）聚醚、聚酰胺-共-聚醚或–共（聚）酯，聚氧乙烯-共-聚环氧氯丙烷。

优选聚氨酯-共-聚（乙二醇）、聚氨酯-共-聚（丁二醇）和聚氨酯-共-聚（丙二醇）以及它们的混合物。

聚氨酯（硬）片段优选衍生自二异氰酸酯与二醇（如例如丁二醇，或环己二醇）的聚合反应，或优选衍生自芳族二异氰酸酯和脂族二醇（如乙二醇、丁二醇、丙二醇、或它们的混合物）的聚合反应。

用于形成本文嵌段共聚物的聚氨酯片段的优选二异氰酸酯为亚甲基双（苯基异氰酸酯)。

然后硬片段与大分子二醇反应形成优选的相分离聚氨酯嵌段共聚物。

弹性相分离材料可优选包含嵌段共聚物和聚(丁二醇)，或更优选聚(乙二醇）片段（作为 Tg 小于 20℃ 的第一（软）片段)，因为聚（乙二醇）使所得涂层具有较高的透气性。此外，可选择这些第一（软）片段的分子重量百分比（按所述总嵌段共聚物的重量计；如上所述）以提供所需的透气性，例如，这些片段的百分比越高，提供的涂层越透气。

优选的嵌段共聚物为 Vector 4211、Vector 4111、Septon 2063、Septon 2007、Estane 58245、Estane 4988、Estane 4986、Estane T5410、Irogran PS370-201、Irogran VP 654/5、Pellethane 2103-70A、Elastollan LP 9109; Estane 是 Noveon Inc.，9911 Brecksville Road，Cleveland，OH 44 141－3247，USA 的一个商品名称。Vector 是 Dexco Polymers, 12012 Wickchester Lane,

Houston, TX 77079, USA 的一个商品名称; Septon 是 Septon Company of America, A Kuraray Group Company, 11414 Choate Road, Pasadena, TX 77507, USA 的一个商品名称; Irogran 是 Huntsman Polyurethanes, 52 Kendall Pond Road, Derry, NH 03038, USA 一个商品名称; Pellethane 是 Dow Chemical Company, 2040 Dow Center, Midland, MI 48674, USA 的一个商品名称; 而 Elastollan 是 BASF, 1609 Biddle Avenue, Wyandotte, MI 48192 的一个商品名称。

可用于本文涂层剂中的另一类优选材料是市售的润湿可延展弹性胶乳材料, 如例如 Hystretch、Vinamul、Dur-O-Set Elite、GenFlo 和 AcryGen 系列, 特别是 Hystretch V43、Hystretch V60、Hystretch V23、Vinamul 3301、Vinamul Dur-O-Set Elite Ultra、Vinamul Dur-O-Set Elite 21、Rovene 4151、Rovene 5550、GenFlo 3075、GenFlo 3088、GenFlo 3000、Suncryl CP-75、AcryGen DV242DX、AcryGen 1900 D。

Hystretch 是 Noveon Inc., 9911 Brecksville Road, Cleveland, OH 44 141 – 3247, USA 的一个商品名称。Vinamul 和 Dur-O-Set Elite 是 Vinamul Polymers, De Asselen Kuil 20, 6161 RD Geleen, NL 的商品名称。Rovene 是 Mallard Creek Polymers, 14 700 Mallard Creek Road, Charlotte, NC 28262, USA 的一个商品名称。GenFlo、AcryGen 和 Suncryl 是 Omnova Solutions Inc., 2990 Gilchrist Road, Akron, OH 44305 – 4418, USA 的商品名称。

尤其优选的涂层剂包含表面亲水的弹性胶乳 (SHEL), 其描述于例如 US 4,734,445、US 4,835,211、US 4,785,030、EP 0 799 258 B1 中, 这些专利都引入本文以供参考。这些尤其优选的 SHEL 材料典型包含: (1) 液相, 该液相选自水、可与水混溶的溶剂以及它们的混合物; 和 (2) 分散在液相中的有效量胶乳颗粒。这些颗粒包括弹性疏水的芯和与该弹性芯一体的外层亲水外壳。颗粒的亲水外壳最终转变成由其形成的薄膜的亲水表面, 且还有利地将颗粒以胶体形式稳定在液相中。该外壳包含亲水部分 -X, 其通过连接基团 L- 连接到芯上。当液相被除去时, 颗粒形成具有基本永久性亲水表面的弹性薄膜。SHEL 组合物具有形成有亲水表面和表面亲水性的弹性薄膜所需的性质, 以及其它性质, 如柔韧性、弹性和强度。

同样, 润湿可延展材料的混合物也存在于涂层剂中。

除了润湿可延展材料以外，涂层剂还可包含其它组分。

用于本文涂层剂中的优选聚合物弹性材料为应变硬化和/或应变结晶的。应变硬化出现在橡胶态高弹区后，并且随着应变的增加，而迅速增加应力。应变硬化可在薄膜中产生方向，从而对拉伸方向的延伸产生更大的抵抗力。

虽然有一些应变结晶的弹性聚合物，但也可通过在聚合物中加入或混入一些物质来赋予此性质。因此，涂层剂可包含能增加润湿可延展材料应变硬化和/或应变结晶的附加组分，如有机或无机填充剂。无机填充剂的非限制性实施例包括各种水不溶性盐，和其它（优选纳米颗粒）材料，如例如化学改性的二氧化硅，也称为活性或半活性二氧化硅，例如其可用作合成橡胶的填充剂。这些填充剂的实施例为 UltraSil VN3、UltraSil VN3P、UiltraSil VN2P、和 UltraSil 7000GR，购自 Degussa AG, Weißfrauenstraße 9, D-60287 Frankfurt am Main, Germany。

优选的填充剂为可用作本文所述方法中的助流剂、并典型降低所述已涂敷的水可溶胀材料或要涂敷的水可溶胀聚合物粘性的有机或无机化合物。这些助流剂的实施例为半活性的或疏水的二氧化硅、尿素甲醛、 硅酸（钠）盐、硅藻土、粘土。

涂层剂和/或润湿可延展材料优选为亲水的，且特别是表面亲水的。表面亲水性可用本领域技术人员已知的方法来测定。在一个优选的实施方案中，亲水的涂层剂或润湿可延展材料是可被待吸收的液体（0.9% 盐水；尿液）润湿的材料。它们的特征在于接触角小于 90 度。例如，接触角可用基于视频的接触角测量装置（Krüss G10 - G1041，购自 Kruess, Germany）或用本领域已知的其它方法来测定。

所得的水可溶胀材料还优选为亲水的。水可溶胀材料的亲水性可按共同未决的申请 EP03014926.4 中的描述来测定。

如果润湿可延展材料或涂层剂本身不是亲水的，则可通过用例如表面活性剂、等离子涂层、等离子聚合或本领域技术人员已知的其它亲水表面处理来处理它，使它成为亲水的。

例如，制备亲水涂层剂时加入、或随后加入到所得已涂敷的水可溶胀聚合物中的优选化合物为：N-(2-乙酰胺基)-2-氨基乙磺酸、N-(2-乙酰胺基)亚氨基二乙酸、N-乙酰基甘氨酸、ß-丙胺酸、羟基乙酸铝、N-脒基甘氨酸、

2-氨基乙基磷酸氢盐、2-氨基乙基硫酸氢盐、氨基甲磺酸、马来酸、精氨酸、天冬氨酸、丁二酸、硫酸二（1-氨基胍盐）、2-含氧丙酸、二柠檬酸三钙、葡萄糖酸钙、蔗糖酸钙、Calcium-Titriplex®、肉毒碱、纤维二糖、瓜氨酸、肌氨酸、二甲基氨基乙酸、THAM-1,2-二磺酸、乙烯硫酸二铵、果糖、富马酸、半乳糖、葡糖胺、葡萄糖酸、谷氨酰胺、2-氨基戊二酸、戊二酸、甘氨酸、双甘氨肽、亚氨基二乙酸、甘油磷酸镁、草酸、四羟基己二酸、牛磺酸、N-甲基牛磺酸、N-三（羟甲基）氨基甲烷、N-（三（羟甲基）甲基）-2-氨基乙磺酸。

可供选择地，可用包含亲水性增强量纳米颗粒的亲水性增强组合物，使涂层剂成为亲水的。亲水性增强量是指足以使其涂敷的底物更亲水的存在于亲水性增强组合物中的纳米颗粒的量。这个量很容易由本领域的普通技术人员来确定；它基于许多因素，包括但不限于所用的底物、所用的纳米颗粒、所得水可溶胀材料需要的亲水性。

纳米颗粒是主要粒度即直径为纳米数量级的颗粒。即，纳米颗粒的粒径在约 1nm 至约 750nm 的范围内。粒径在约 2nm 至约 750nm 范围内的纳米颗粒可以经济地生产。纳米颗粒粒径分布的非限制性实施例为属于下列范围的那些：约 2nm 至小于约 750nm，可供选择地约 2nm 至小于约 200nm，并且可供选择地约 2nm 至小于约 150nm。

纳米颗粒的粒径是纳米颗粒的最大直径，并可用本领域的技术人员已知的任何方法来测定。

多种纳米颗粒的平均粒径可不同于该纳米颗粒的单个粒径。例如，层状的合成硅酸盐可以具有的平均粒径为约 25nm，而它的粒径分布通常可以在约 10nm 和约 40nm 之间变化。（应当理解，本文所述粒径是针对分散于含水介质中的颗粒而言，并且平均粒径是基于颗粒数目分布的平均值。）纳米颗粒的非限制性实施例可以包括结晶的或非晶形的颗粒，这些颗粒具有的粒径为约 2nm 至约 750nm。水软铝石氧化铝可具有的平均粒径分布为约 2nm 至 750nm。

亲水性增强组合物可包含纳米颗粒，然后将所述纳米颗粒直接加入到表面处理剂中或处理过程中，如在步骤 b) 中。

可供选择地，纳米颗粒与其它载体成分如溶剂或分散液一起存在于组合物中；在一个优选的实施方案中，在步骤 b) 中以液体中分散体的形式涂

敷纳米颗粒。如果亲水性增强组合物不仅包含纳米颗粒，而且包含其它成分，则优选地，纳米颗粒在亲水性增强组合物的含量按所述组合物的重量计为约 0.0001% 至约 50%，优选 0.001% 至约 20% 或甚至至 15%，更优选约 0.001% 至约 10%。

有机或无机纳米颗粒都可用于亲水性增强组合物中；优选无机纳米颗粒。无机纳米颗粒通常作为氧化物、硅酸盐、碳酸盐和氢氧化物存在。某些层状粘土矿物和无机金属氧化物可以为纳米颗粒的实施例。适用于本文的层状粘土矿物包括在绿土、陶土、伊利石、亚氯酸、绿坡缕石和混合层状粘土的地质类别中的那些矿物。属于这些种类的具体粘土的典型实施例为绿土、高岭土、伊利石、亚氯酸、绿坡缕石和混合的层粘土。例如，绿土包括蒙脱石、膨润土、叶蜡石、锂蒙脱石、滑石粉、锌蒙脱石、囊脱石、滑石、贝得石、铬高岭石。高岭土包括高岭石、地开石、珍珠陶土、叶蛇纹石、蠕陶土、多水高岭土、indellite 和温石绒。伊利石包括漂云母、白云母、钠云母、金云母和黑云母、以及蛭石。亚氯酸包括绿泥间蛭石、叶绿泥石、片硅铝石、须藤石、叶绿泥石和斜绿泥石。绿坡缕石包括海泡石和polygorskyte。混合层粘土包括钠板石和黑云母蛭石。这些层状粘土矿物的变体和同构取代体提供了独特的应用。

层状粘土矿物可以是天然存在的或是合成的。涂层组合物的一个非限制性实施方案的实施例，使用天然的或合成的锂蒙脱石、蒙脱石和膨润土。另一个实施方案使用市售的锂蒙脱石粘土，并且商业锂蒙脱石的典型来源为购自 Southern Clay Products, Inc., U.S.A 的 LAPONITEs ™; 购自 R. T. Vanderbilt, U.S.A 的 Veegum Pro 和 Veegum F; 以及购自 Baroid Division, National Read Comp. U.S.A 的 Barasyms、Macaloids 和 Propaloids。

在本文的一个优选实施方案中，纳米颗粒包括合成的锂蒙脱石，硅酸锂镁。一个这样合适的硅酸锂镁为 LAPONITE™，它具有化学式：

$$[Mg_w Li_x Si_8 O_{20} OH_{4-y} F_y]^{z-}$$

其中 w＝3 至 6，x＝0 至 3，y＝0 至 4，z＝12－2w－x，且总的负点阵电荷通过抗衡离子进行平衡；并且其中抗衡离子选自精选的 Na^+、K^+、NH_4^+、Cs^+、Li^+、Mg^{++}、Ca^{++}、Ba^{++}、$N(CH_3)_4^+$，以及它们的混合物。（如果

LAPONITE™ 用阳离子有机化合物进行"改性"，那么"抗衡离子"可被看作是任何阳离子有机基团®)。

其它合适的合成锂蒙脱石包括，但不限于，同晶形取代的 LAPONITE™，诸如 LAPONITE B™、LAPONITE S™、LAPONITE XLS™、LAPONITE RD™、LAPONITE XLG™ 和 LAPONITE RDS™。

纳米颗粒也可以为其它无机材料，包括无机氧化物，例如，但不限于，氧化钛、二氧化硅、氧化锆、氧化铝、氧化镁，以及它们的组合。其它合适的无机氧化物包括氧化铝和二氧化硅的各种其它无机氧化物。

在本文的一个优选的实施方案中，纳米颗粒包括水软铝石氧化铝（$[Al(O)(OH)]_n$），它是水可分散的无机金属氧化物，其可被制备成具有各种粒径或粒径范围，包括约 2nm 至小于或等于约 750nm 的平均粒径分布。例如，商品名为 Disperal P2™ 的平均粒径分布为约 25nm 的水软铝石氧化铝纳米颗粒和商品名为 Dispal® 14N4-25 的平均粒径分布为约 140nm 的纳米颗粒，可购自 North American Sasol, Inc。

在本文的一个优选实施方案中，纳米颗粒选自二氧化钛、水软铝石氧化铝、氟硅酸钠镁锂，以及它们的组合。

在亲水性增强组合物中使用纳米颗粒的混合物也在本文的范围内。

任选地，载体也可以包括除了水之外或代替水的低分子量有机溶剂。优选地，溶剂高度溶于水，例如乙醇、甲醇、丙酮、甲基乙烯酮、二甲基甲酰胺、乙二醇、丙醇、异丙醇等，以及它们的混合物。低分子量醇可以减小纳米颗粒分布的表面张力，以提高底物的可润湿性。当底物为疏水底物时，尤其有用。低分子量醇也可以有助于使处理过的底物更快干燥。任选的水溶性低分子量溶剂可以任何合适的含量使用。载体可包括任何合适量的组合物，按重量计包括，但不限于，约 10% 至约 99%，可供选择地约 30% 至约 95% 的所述涂层组合物。

例如，亲水性增强组合物也可包含有机胶乳纳米颗粒，所谓的纳米乳胶。本发明所用的"纳米胶乳"为粒径小于或等于约 750nm 的胶乳。"胶乳"为水不溶性聚合物颗粒的分散体，通常呈球状。纳米胶乳可通过乳液聚合作用来形成。"乳液聚合作用"为利用表面活性剂将胶乳分散进水中以形成稳定的乳液，并继之进行聚合反应的一种方法。典型制造尺寸范围为约 2nm

至约 600nm 的颗粒。当纳米乳胶为润湿可延展材料，如成膜弹性聚合物时，则对本发明而言它们被看作涂层剂，而不是亲水性增强组合物（的一部分）。

表面活性剂尤其可用作本文涂层剂的附加成分，或作为本文加工步骤 a) 或 b) 中的附加成分，例如作为润湿剂来促进涂层剂在底物上的分散。当涂层组合物用于处理疏水底物时，优选包含表面活性剂。

合适的表面添加剂可选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性的表面活性剂、两性离子表面活性剂以及它们的混合物。用于本文组合物的表面活性剂的非限制性实例公开于 Allured Publishing Corporation 公布的 McCutcheon 的 Detergents and Emulsifiers，北美版 (1986)；McCutcheon 的 Functional Materials，北美版 (1992)；美国专利 5,707,950 和 5,576,282；以及公布于 1975 年 12 月 30 日的 Laughlin 等人的美国专利 3,929,678。

当将表面活性剂用于涂层组合物中时，它可按有效量添加以提供或促进涂层组合物的涂敷。典型用于本组合物中的表面活性剂（当存在时）的含量按所述组合物的重量计为约 0.0001% 至约 60%，优选约 0.001% 至约 35%，更优选约 0.001% 至约 25%。

表面活性剂（包括优选的非离子表面活性剂，典型用于本文的含量按重量计为约 0.001% 至约 60%）的非限制性实施例，包括非离子表面活性剂和两性表面活性剂，例如包括称为窄峰烷基乙氧基化物 C_{12}-C_{18} 烷基乙氧基化物 ("AE") 和 C_6-C_{12} 烷基酚烷氧基化物（尤其是乙氧基化物和混合的乙氧基/丙氧基）、C_{12}-C_{18} 甜菜碱和磺基甜菜碱（"磺基甜菜碱"）、C_{10}-C_{18} 氧化胺，等等。另一类可用的表面活性剂为硅氧烷表面活性剂和/或硅氧烷。它们可单独使用和/或可供选择地与本文所述的烷基乙氧基化物表面活性剂联合使用。硅氧烷表面活性剂的非限制性实施例，为具有二甲基聚硅氧烷疏水部分和一个或多个亲水聚亚烷基侧链的聚亚烷基氧化物聚硅氧烷，并具有如下通式：

$$R^1\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}[(CH_3)_2SiO]_a\text{-}[(CH_3)(R^1)SiO]_b\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}R^1$$

其中 a + b 为约 1 至约 50，而每个 R^1 可相同或不同，并且选自甲基和具有以下通式的聚（环氧乙烷/环氧丙烷）共聚物基团：$-(CH_2)_n O(C_2H_4$

$O)_c(C_3H_6O)_dR^2$，其中 n 为 3 或 4；全部 c（对于所有聚亚烷基氧侧基）具有 1 至约 100 的值，可供选择地约 6 至约 100；全部 d 为 0 至约 14；可供选择地 d 为 0；全部 c+d 具有约 5 至约 150 的值，可供选择地约 9 至约 100，且每个 R^2 可以相同或不同，并且选自氢、含有 1 个至 4 个碳原子的烷基，及乙酰基，可供选择地为氢和甲基。每个聚环氧烷聚硅氧烷具有至少一个为聚（环氧乙烷/环氧丙烷）共聚物基团的 R^1 基团。硅氧烷超润湿剂以硅氧烷乙二醇共聚物（例如，Q2-5211 和 Q2-5212）购自 Dow Corning。

使用表面活性剂的混合物也在本发明的范围内。

涂层剂优选以流体状如溶融物（或所谓的热熔体）、溶液或分散体的形式涂敷。优选水基溶液或分散体。在本发明范围内，以及如本领域所典型使用的，本文所指的胶乳典型以具体胶乳聚合物的水基分散体形式涂敷，其中聚合物胶乳颗粒–典型为球形–悬浮或分散（稳定）在水基液体中。

因此，所述涂层剂也可包含溶剂或分散液，如水、THF（四氢呋喃）、甲基乙基酮、二甲基甲酰胺、甲苯、二氯甲烷、环己烷或能够溶解或分散该润湿可延展材料（例如弹性聚合物）并且基本可蒸发以便形成（干）涂敷外壳或层的其它溶剂或分散液。

如本领域的技术人员所已知的，特别是对于水分散体中含少量聚合物的胶乳分散体而言，减小粘度，可使得涂层剂能够很好地涂布。另一方面，优选在水分散体中含较大量的聚合物，以有助于薄膜质量和凝聚，并使需要弄干或蒸发的液体量最小。因此，技术人员将知道如何选择足够高、但又不太低的浓度以得到所需的涂层。

优选涂层剂包含按重量计 0% 至 95% 的分散液或溶剂，如水。优选涂层剂包含按（所述涂层剂）重量计至少 10%，更优选 20% 至 80% 或甚至 30% 至 70% 的润湿可延展材料，剩余的百分比是如本文所述的所述液体和/或填充剂/或亲水性助剂、涂布助剂等。

除了提供如上所述润湿状态下的合适力学性质以外，本发明的优选涂层剂还具有其它需要的性质如耐机械磨损的高抵抗力，以便在加工成吸收制品或结构过程中保存下来，而不显著改变它们的性质。它们也优选为无色或白色且不透明的，并且可另外包含其它例如控制气味、释放香料等的物质。

制备固体水可溶胀材料的本发明方法

本发明的方法包括以下步骤:

a) 得到水可溶胀聚合物; 和

b) 与步骤 a) 同时或随后, 将涂层剂涂敷到至少部分所述水可溶胀聚合物上; 以及在一个实施方案中, 步骤:

c) 使步骤 b) 所得的已涂敷的水可溶胀聚合物退火和/或固化, 以得到包含所述已涂敷的水可溶胀聚合物的所述水可溶胀材料,

其中步骤 b) 中的所述涂层剂包含润湿可延展的物质, 并且如用下文所述的湿态伸长率测试方法所定义的, 所述物质具有的润湿状态下的断裂伸长率为至少 400%, 或甚至优选至少 500%。

在如上所述'得到'水可溶胀聚合物的步骤 a) 中, 包括使用市售的水可溶胀聚合物, 或用任何已知的方法由前体形成所述水可溶胀聚合物。例如, 也包括这种可能, 步骤 a) 和 b) 同时进行, 并且步骤 a) 涉及在与涂敷步骤 b) 相同的反应条件/介质中, 使相应的聚合物前体反应形成水可溶胀聚合物: 例如, 聚合物前体和涂层剂可混合在一起。应当指出, 任选工序可在步骤 a) 和/或 b) 之前或同时进行, 例如水可溶胀聚合物可在步骤 b) 之前进行表面交联, 或者涂层剂或水可溶胀聚合物可在步骤 b) 之前进行亲水处理, 使其更亲水。

一般来说, 步骤 a) 涉及得到固体状 (如颗粒状) 水可溶胀聚合物。

涂敷步骤 b) 可用任何已知的方法进行, 例如在涂敷剂或其熔融物或溶液或分散体中混入或分散水可溶胀聚合物 (或其前体); 将涂层剂或其 (热) 熔融体、溶液或分散体喷涂到聚合物上; 将涂层剂或其熔融物、分散体或溶液以及水可溶胀聚合物 (或其前体) 引入流化床或 Wurster 涂敷机中; 使涂层剂或其熔融物、溶液或分散体及水可溶胀聚合物 (或其前体) 附聚; 浸渍涂敷涂层剂、其熔融物、分散体或溶液中的 (颗粒) 水可溶胀聚合物。其它合适的搅拌器包括例如双转筒搅拌器, 所谓的"锯齿形 (Zig-Zag)"搅拌器, 犁铧式搅拌器如 Lödige 搅拌器, 锥形螺杆搅拌器, 或具有共轴旋转叶片的垂直圆柱体搅拌器。例如, 优选的涂敷方法实施例描述于 US5,840,329 和 US6,387,495 中。

在本发明的一个可供选择的实施方案中, 涂敷步骤 b) 可通过涂敷泡沫状、优选开孔泡沫状的涂层剂, 产生多孔涂层来完成。在一个可供选择的

实施方案中，涂敷步骤可通过在水可溶胀聚合物表面形成纤维网状结构来完成，例如，涂敷熔喷微纤维状的涂层剂，使得形成基本相连的涂层（如本文所述）。

为了涂敷涂层剂，它也可包含溶剂，如水和/或有机溶剂，任选可与水混溶的有机溶剂。例如合适的有机溶剂为脂族和芳族烃、醇、醚、酯、酰胺和酮。例如合适的可与水混溶溶剂为脂族醇、多元醇、醚、酰胺和酮。

如果涂层剂为（市售）胶乳分散体形式，还优选例如随后或在涂敷步骤 b) 之前加入加工助剂（例如凝聚助剂)以便有助于涂层剂形成良好的薄膜。

本发明者发现在某些实施方案中，随后使涂层剂退火和/固化的热处理是非常重要的，以便赋予润湿状态下的高延展性。虽然一些润湿可延展材料本身可能已经具有较高的湿态伸长率，（例如，薄膜例如从分散体中形成后，任选接着在本领域的技术人员已知的足够高以使材料凝聚的中等温度下干燥，例如这进一步在以下文献中有所说明：Paul A. Steward 等人，Advances in Colloid and Interface Science 86 (2000) 195-267 “Literature Review of polymer latex film formation and properties”），但它也可用于应用退火和/或固化步骤（两者均为热处理步骤）。

不受理论的约束，据信特别是对于强烈亲水的和/或在（典型球形的）聚合物颗粒周围形成的亲水外壳的胶乳材料而言，附加的温度处理退火步骤是有益的，因为它能够使聚合物链的粒间链扩散更有效，导致链的缠结，从而使颗粒边界“模糊”。据信热处理退火步骤增加了链相互扩散的程度并增强了薄膜强度。如果它使亲水单元壁破裂从而促进粒间链扩散，则它可能增强薄膜的湿强度（参见例如 M. Joanicot 等 人，Macromolecules 1996, 29, 4976 – 4984 “Interdiffusion in latex films”）。

使该已涂敷的水可溶胀聚合物退火和/固化的附加步骤 c) 可用本领域已知的方法进行。退火步骤 c) 典型涉及一个产生进一步增强或更持续或更完全连接的涂层的步骤（典型为热处理）；固化典型涉及使用涂层中的化学反应，如使用涂层中的聚合物交联。退火和固化是技术人员已知的现象，并且技术人员将知道如何选择适于所用涂层剂的退火和/固化温度。例如，由可固化的胶乳乳液所形成涂层的退火温度应选择在发生固化的温度以下，例如在交联发生的温度以下。

无论如何，技术人员应选择不发生涂层分解的退火或固化温度。

退火和/或固化可以是单独的热处理步骤，其中既进行退火又进行固化。

可供选择地，可进行或交替进行退火（例如热处理）步骤或固化（例如热处理）步骤，退火步骤和固化步骤也可作为独立工序都进行。在后一种情况下，优选首先进行退火，然后再固化。

在第一个实施方案中，退火和/或固化步骤可在至少为 50℃，或甚至至少 70℃，或甚至至少 80℃，或甚至至少 100℃，或甚至至少 120℃，或甚至至少 140℃ 的温度下进行，并优选持续至少 15 分钟，或甚至至少 30 分钟，或甚至至少 1 小时，或甚至至少 2 小时。

在一个优选的实施方案中，润湿可延展材料或涂层剂是半结晶或结晶的，并且具有特定的熔融温度 Tm，因而任选的退火步骤在低于 Tm、优选低于 Tm 至少 20℃ 的温度下进行。

在另一个优选的实施方案中，如本文所述，所述润湿可延展材料或涂层剂是相分离的，具有两个或多个 Tg。因而，退火步骤典型通过使已涂敷的水可溶胀聚合物经受高于最高 Tg（但低于聚合物的熔融温度和聚合物的分解温度）的温度来进行，并且此温度可用如本文所述的本领域已知的热分析技术来测定。

典型地，两个 Tg 之间的温度差为至少 30℃，并且退火温度高于最高温度至少 20℃，或甚至至少 50℃，前提条件是它低于 Tm。

例如，退火热处理涉及在至少 70℃，或甚至至少 100℃，或甚至至少 120℃，或甚至至少 130℃，最高 200℃，或甚至最高 250℃，或甚至最高 300℃ 的温度下，加热已涂敷的水可溶胀聚合物。例如，退火步骤可进行至少 5 分钟，或甚至至少 10 分钟，或甚至至少 15 分钟，或甚至至少 30 分钟，或甚至至少 1 小时，或甚至至少 2 小时。

（退火的）涂层可任选被固化，例如以（进一步）引入共价交联和进一步增加润湿延展性。

优选的固化温度将取决于所用的涂层剂或润湿可延展材料，并且优选的固化温度典型高于退火温度。例如，固化步骤可优选涉及使已涂敷的水可溶胀聚合物经受至少 140℃，或甚至至少 160℃ 的温度至少 10 分钟，至少 30 分钟，或甚至至少 1 小时，或甚至至少 2 小时，以发生固化，例如化学反应，如使得涂层剂的润湿可延展聚合物进一步聚合或交联。

如上文所述，退火步骤和/或固化步骤典型地涉及加热处理步骤 b) 所得的已涂敷的水可溶胀聚合物；它可通过例如辐射加热、烘箱加热、对流加热、共沸加热、（任选地，也涉及将该涂敷聚合物置于真空下）进行；并且例如它也可在用于干燥的常规设备（如流化床干燥器）中进行。

还优选应用真空，或在惰性气体中进行退火（以避免氧化）。

在固化和/或退火步骤过程中，已涂敷的水可溶胀聚合物也可同时被干燥。然而，如下文所述，在一个优选的实施方案中，已涂敷的水可溶胀聚合物经历单独的干燥步骤，该步骤可涉及上述作为退火/固化处理的任何处理，但典型地持续比退火时间更长的一段时间。

典型地，当涂层剂以（水基）胶乳分散体或溶液形式涂敷时，这种同样是干燥步骤的退火或固化步骤有两个主要的期望效果。首先，因为在干燥或固化/退火步骤过程中，大部分存在的液体（如水）将透过涂敷层从已涂敷的水可溶胀聚合物中除去，该涂层将变成水可渗透的，例如，在涂层中形成“孔”，其可用于将来使用中液体（尿液）的吸收。其次，涂层本身凝聚形成润湿可延展的、优选弹性的薄膜。典型地，调节温度和时间以使得能够形成良好的涂层（薄膜）和良好的凝聚，从而形成力学上坚固的涂层（薄膜）。干燥时间优选较长，例如超过 2 小时，典型超过 4 小时，优选最多 48 小时，使得涂层剂可完全凝聚（例如使得涂层的胶乳‘颗粒’变形以形成固体涂层薄膜）。

优选当涂层剂为成膜剂或包含成膜润湿可延展材料时，退火和/固化温度也典型低于涂层剂或其材料的最小成膜温度 (MFFT)。

所得水可溶胀材料优选为固体，因此如果步骤 a) 的水可溶胀聚合物或步骤 b) 所得的涂敷聚合物不是固体，则需要随后的工序来使步骤 b) 所得的涂敷聚合物固化，例如本领域已知的所谓固化或优选形成颗粒的步骤。这可优选在步骤 c) 之前或同时进行。

例如固化步骤包括通过如本文所述的升高温度和/或应用真空来干燥所述水可溶胀聚合物和/或步骤 b) 中的涂敷聚合物（例如如果步骤 b) 涉及任何成分的分散体、悬浮液或溶液）。如果例如使用熔融物，则固化步骤也可包括冷却步骤。

随后，本文可使用任何已知的颗粒形成方法，包括附聚、挤出、研磨和任选接着筛分来得到所需的粒径分布。

本发明者发现了另一种在水可溶胀聚合物芯上提供润湿可延展涂层的优选方法，即通过提供表面积显著大于所述水可溶胀聚合物（芯）的外表面积的涂层，使得当聚合物溶胀时，涂层可'展开'并伸展。本发明者发现一种非常简单和方便的提供所述已涂敷的水可溶胀聚合物的方法，即在由于吸收液体（如水）而处于溶胀状态的水可溶胀聚合物上涂敷涂层剂，然后除去液体或部分液体，因此，本发明者相信，（芯内的）水可溶胀聚合物可再次收缩，但所述涂层保持其初始表面积。那么涂层的表面积大于聚合物芯的表面积，该涂层接着典型起皱；当水可溶胀聚合物吸水并溶胀时它可使皱纹展开，而不会由于水可溶胀聚合物的溶胀而在涂层上产生任何应变/应力。因此，涂层剂是润湿可延展的，不会大量受到应变或应力，并且无破裂的危险。

因此高度优选的方法涉及得到水可溶胀聚合物（颗粒），然后典型地在充分搅拌下将其浸入润湿可延展材料在液体（水）中的分散体或溶液中的步骤。水可溶胀聚合物将吸收液体，从而该润湿可延展材料自动地'转移至'水可溶胀聚合物（颗粒）的表面。可调节水可溶胀聚合物的量以及水与润湿可延展材料的量，使得该水可溶胀聚合物可吸收该分散体中存在的约全部水分，并且达到这一点时，涂敷有乳胶的水可溶胀聚合物为凝胶"颗粒"状。所得涂层典型地处于零应变/应力状态。

该方法也涉及在任何一个步骤中加入其它加工助剂，如颗粒化助剂、助流剂、干燥助剂。对于某些类型的涂层剂，已涂敷的水可溶胀聚合物可能形成附聚物。可加入任何本领域已知的助流剂（例如在涂敷步骤之前或过程中，或优选在如下所述的干燥和/或退火和/或交联步骤 (s) 中），已发现，例如购自 Degussa 的 Aerosil 200 是良好的助流剂。

高度优选地，本方法涉及加入有利于涂敷步骤 b) 的如上文所述的涂布助剂和/或表面活性剂。

如果涂层剂为胶乳分散体形式，则该分散体的稳定性要求选择加入涂布助剂或表面活性剂。如果例如该分散体还包含阴离子乳化剂，则可使用阴离子表面活性剂作为涂布剂，而对胶乳分散体的稳定性无不利影响。

可供选择地，可能需要在胶乳分散体中的聚合物沉淀在水可溶胀聚合物表面上之后，使用阳离子表面活性剂。优选的涂布助剂是当加入到胶乳分散体中时，将使该胶乳分散体在已干的胶乳薄膜上具有低接触角的那些。

铺展剂/表面活性剂的具体选择将容易地由本领域的技术人员作出，并且它们包括本文上述的那些。

使用

本发明的水可溶胀材料可用于许多用途，包括用于诸如一次性吸收制品的吸收结构体中，如优选阴唇间产品、卫生巾、紧身短裤衬里、以及优选成人失禁产品、婴儿尿布、尿布和训练裤。然而，本发明不涉及本文所列出的这些吸收结构体。

方法实施例和由该方法制备的材料

尤其可用于本发明的工序 a) 中的水可溶胀聚合物的制备。

实施例 1.1：制备球形水可溶胀聚合物颗粒的方法：

球形芯聚合物颗粒可购自 UMSICHT (Fraunhofer Institut Umwelt, Sicherheits-, Energietechnik, Oberhausen, Germany)，或按照以下适合的步骤来制备：

将 40g 冰状丙烯酸 (AA) 置于烧杯中，然后将 1712mg 亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA) 溶于该酸中。独自将 13.224g 固体 NaOH 溶于 58.228g 水中，然后冷却。然后将该 NaOH 溶液缓慢加入丙烯酸中，将所得溶液冷却至 4℃ 至 10℃。

在第二个烧杯中，将 400mg 过氧硫酸氢铵 (APS) 和 400mg 偏亚硫酸氢钠混合并溶于 99.2ml 水中。将此溶液也冷却至 4℃ 至 10℃。

使用两个相同的蠕动泵，将两种溶液混合并以相同的速度泵送通过一个短静态混合器设备，这之后它们被以单个小滴的形式滴入在加热的约 2m 长玻璃管中的 60℃ 至 80℃ 热硅氧烷油 (Roth M 50, 目录号为 4212.2) 中。调节泵送速度，使单个小滴完全沉入管中的油内，同时也避免在混合器内过早聚合。小滴在油中下降的过程中发生聚合反应，然后形成颗粒（胶凝的聚合物小滴），其可被收集在连接到管底部加热的 1l 锥形瓶中。

当滴加完成后，使油冷却，然后将油排干收集所述球体。用异丙醇洗涤除去过量的油，然后将颗粒（球体）暴露在过量异丙醇中 12 至 24 小时进行预干燥。可能需要另外用异丙醇洗涤以除去痕量的硅氧烷油。然后颗粒（球体）在真空烘箱中于 60℃ 至 100℃ 干燥，直至达到恒重。

MBAA 的量可进行调节，这取决于所得聚合物需要什么性质，例如当使用 0.3% 摩尔（每摩尔 AA）MBAA 时，所得水可溶胀聚合物颗粒的

CCRC 为约 50g/g（吸收 0.9% 盐水溶液，用本领域已知和本文所述的方法测量）；当使用 1.0% 摩尔（每摩尔 AA）MBAA 时，所得水可溶胀聚合物颗粒的 CCRC 为约 19g/g；当使用 2.0% 摩尔（每摩尔 AA）MBAA 时，所得水可溶胀聚合物颗粒的 CCRC 为约 9g/g。

所有化合物均购自 Aldrich Chemicals，并且使用时未经进一步纯化。

实施例 1.2：制备可用于本文的水可溶胀聚合物颗粒的方法：

在 300g 冰状丙烯酸 (AA) 中加入适量的芯交联剂（例如亚甲基双丙烯酰胺，MBAA)（参见上文），然后在环境温度下使之溶解。在 2500ml 树脂炼聚锅（配有用隔膜封口的四颈玻璃塞，适于放入温度计、注射器针头、和任选机械搅拌器）中装入此丙烯酸/交联剂溶液。典型地，加入能够混合整个内容物的磁力搅拌器。计算水的量，使得用于聚合的所有成分的总重量等于 1500g（即 AA 的浓度为 20 w/w-%）。将 300mg 引发剂（"V50"，购自 Waco Chemicals）溶解在大约 20ml 此计算量的去离子水中。将大部分水加入树脂炼聚锅中，然后搅拌该混合物直至单体和水充分混合。然后，将引发剂溶液与所有剩余的水加在一起。将该树脂炼聚锅封住，并且例如通过将两个注射器针头刺入隔膜内来使压力减轻。接着在以约 300RPM 搅拌的同时，通过 80cm 的注射针头用氩气剧烈鼓泡。约 8 分钟后停止搅拌，同时继续用氩气鼓泡。溶液典型在总计 12 至 20 分钟后开始胶凝。此时，在凝胶的表面形成永久性气泡，然后将氩气注射针头上升至高于凝胶表面。以已降低的流速继续用氩气鼓泡。监测温度，典型地它在一小时内由 20℃ 上升至 60℃ - 70℃。一旦温度降至 60℃ 以下，则将该炼聚锅移至循环热气炉中，于 60℃ 保持 15 至 18 小时。

这之后，使该树脂炼聚锅冷却，然后将所得凝胶取出放入平玻璃盘中。然后用剪刀将该凝胶弄碎或切成小块（例如最大尺寸小于 2mm 的块），然后移至 6l 玻璃烧杯中。将中和聚合物中 75% 酸性基团所需量的 NaOH (50%) 用去离子水稀释至 2.5l，然后迅速加入该凝胶中。搅拌该凝胶直至所有的液体都被吸收；然后将其盖住并移入 60℃ 烘箱中，使之平衡 2 天。

这之后，使该凝胶冷却，然后分到 2 个平玻璃盘中，并移至真空烘箱中，在其中它于真空下 100℃ 干燥。一旦凝胶达到恒重（通常 3 天），就使用机械磨（如 IKA 磨）将其研磨，然后筛分得到所需粒径（如 150μm 至 800μm）的水可溶胀聚合物颗粒。

（此时，可测量本文所用的水可溶胀聚合物的重要参数）。

MBAA 的量可进行调节，这取决于所得聚合物需要什么性质，例如当使用 0.01% 摩尔（每摩尔 AA）MBAA 时，所得水可溶胀聚合物颗粒的 CCRC 为约 90g/g（吸收 0.9% 盐水溶液，用本领域已知和本文所述的方法测量）；当使用 0.03% 摩尔（每摩尔 AA）MBAA 时，所得水可溶胀聚合物颗粒的 CCRC 为约 73g/g；当使用 0.1% 摩尔（每摩尔 AA）MBAA 时，所得水可溶胀聚合物颗粒的 CCRC 为约 56g/g；当使用 2.0% 摩尔（每摩尔 AA）MBAA 时，所得水可溶胀聚合物颗粒的 CCRC 为约 16g/g；

当使用 5.0% 摩尔（每摩尔 AA）MBAA 时，所得水可溶胀聚合物颗粒的 CCRC 为约 8g/g。

（所有化合物均购自 Aldrich Chemicals，并且使用时未经纯化。）

实施例 1.3：表面交联工序：

此实施例演示了在对水可溶胀聚合物进行本发明的工序 b) 之前，该水可溶胀聚合物的表面交联。使 150ml 玻璃烧杯装配上带塑料叶片的机械搅拌器，并装入 4g 颗粒状干水可溶胀聚合物。以能够在 300RPM 至 500RPM 下得到聚合物良好流化的方式，选择机械搅拌器。在一个 50μl 至 200μl 注射器中装入含 4% (w/w) Denacol（= 乙二醇二缩水甘油基醚 = EGDGE）的 1,2-丙二醇溶液；在另一个 300μl 注射器中装入去离子水。

该水可溶胀聚合物以 300RPM 在烧杯中流化，然后在 30 秒内加入表面交联剂。搅拌持续共计三分钟。在持续搅拌的同时，接着在 3 至 5 秒内加入 300μl 水，然后在 300RPM 至 500RPM 下再持续搅拌 3 分钟。这之后，将混合物移至玻璃小瓶中，用铝箔密封，然后平衡 1 小时。接着将小瓶移至 140℃烘箱中，保持在此温度 120 分钟。这之后，使小瓶冷却，取出内容物，得到表面交联的水可溶胀聚合物。小心用柔和的机械作用将所有的附聚物破碎。然后将所得的表面交联水可溶胀聚合物筛分至需要的粒径。

以下实施例显示了用于演示本发明方法中涂敷步骤 b) 的涂敷方法。

实施例 2.1：通过将其直接混入水基胶乳分散体来提供已涂敷的水可溶胀材料的方法。

以下是制备本发明的水可溶胀材料的优选方法，该方法涉及在涂敷步骤之前或同时使该水可溶胀聚合物溶胀。

选择要涂敷的水可溶胀聚合物、涂敷层和溶胀该水可溶胀聚合物所需水的量。

然后，制备涂层剂或润湿可延展材料的稀释分散体，例如，如本文所述的胶乳的稀释分散体。这通过在搅拌下（例如在玻璃烧杯中使用磁力搅拌器在约 300rpm 下搅拌约 5 分钟）将市售的涂层剂或润湿可延展材料和水（如果需要）混合来完成。始终需要注意不要在分散体的表面形成薄膜。典型地，对于胶乳分散体而言，该分散体包含按重量计最多 70% 的润湿可延展聚合物。

为了更好地监测涂敷过程，可将着色颜料加入分散体中，例如新洋红。

然后使用带两个交叉特氟龙叶片的机械搅拌器，搅拌该分散体使得能够看到涡流，在持续搅拌下迅速加入水可溶胀聚合物（颗粒）。一旦该水可溶胀聚合物开始从分散体中吸收水（典型约 15 秒后），则该混合物开始胶凝，涡流最终将消失。然后，当大约所有的游离液体都已被吸收后，停止搅拌，然后可干燥或用本文所述的任何方法后处理所得的已涂敷的水可溶胀聚合物。

实施例 2.2: 通过直接混合来提供已涂敷的水可溶胀材料的方法。

以下是制备本发明的水可溶胀材料的优选方法，该方法涉及在涂敷步骤之前或同时使该水可溶胀聚合物溶胀。

选择要涂敷的水可溶胀聚合物、涂敷层和溶胀该水可溶胀聚合物所需水的量。

然后，制备涂层剂或润湿可延展材料的溶液，例如，如本文所述的热塑性聚合物溶液。这通过在有机溶剂（例如 THF 或水与 THF 的混合物）中溶解市售的涂层剂或润湿可延展材料来完成，例如在玻璃烧杯中放置 1 小时至 24 小时。

为了更好地监测涂敷过程，可将着色颜料加入分散体中，例如新洋红。

然后，将该聚合物溶液加入到正在搅拌或机械搅拌以形成涂层的水可溶胀聚合物中。当游离的液体被吸收到水可溶胀聚合物中后，停止搅拌，然后可干燥或用本文所述的任何方法后处理所得的已涂敷的水可溶胀聚合物。

实施例 2.3: 提供单独涂敷的水可溶胀材料的方法

本发明的一个可供选择的优选涂敷方法如下:

将（固体颗粒）水可溶胀聚合物置于有一角度 (30 至 45 度）的表面上。

将分散体形式的涂层剂成滴（例如使用移液管或喷雾）涂敷在所述聚合物上。以此方法不应形成气泡。这样在该水可溶胀聚合物的表面上形成薄膜。

然后使这些已涂敷的水可溶胀聚合物在室温 (20℃) 下或例如在 40℃/80% 湿度下干燥最多 2 天，或者例如在烘箱（如果需要的话，真空烘箱）中于低温（最多 80℃）下干燥。

接着所述已涂敷的水可溶胀材料可如本文所述的进行退火或固化。

然后可将它制成所需的形状，例如颗粒。

实施例 2.4: 可供选择的优选涂敷方法

在另一个优选的方法中，首先制备水可溶胀聚合物的分散体，然后将涂层剂加入到其中。

例如，将 200 克水可溶胀聚合物（例如用上文所述方法制备的交联聚丙烯酸基聚合物）置于塑性烧杯中，加入正庚烷，直至庚烷位于烧杯中聚合物表面以上 1mm 至 2mm 处；这典型需要约 100g 正庚烷。

使用家用搅拌器（例如用于抽打奶油的）以高速混合这些组分。使用例如移液管，将润湿可延展涂敷材料的水分散体（例如如上所述的胶乳分散体）形式的涂层剂加入到装有所述水可溶胀聚合物的烧杯中。持续搅拌该混合物，避免形成团块。

可将所得材料在表面上涂布成薄层(例如小于 1cm)，使其风干至少 12 小时或在（真空）烘箱（在最多约 70℃ 的任何温度下）干燥。然后该干燥的材料可另外进行退火或固化。

在冷却或随后的步骤之后，所得材料可机械粉碎或筛分至所需要的粒径。

实施例 2.5: 使用流化床 Wurster 涂敷机提供已涂敷的水可溶胀材料的方法

步骤 b) 也可在流化床或 Wurster 涂敷机内进行。

例如，可使用 Lakso Wurster Model 101 (The Lakso Company, Leominster, MA)，或可使用 Glatt GPCG-3 制粒机-涂敷机（由 Glatt Ingenieurtechnik

GmbH, Nordstrasse 12, 99427 Weimar, Germany 提供)。可能需要预热涂敷设备，例如在空气流中预热至 70℃，例如持续约 30 分钟。

例如，典型地将 20g 和 35g 之间的水可溶胀聚合物置于容器中。

将优选为液体状的涂层剂（如下面列出的聚合物溶液/分散体）置于搅拌平台上的容器内，使用磁力棒以低速搅拌以防止夹带空气。可记录此重量。

校准蠕动泵，并设为所需的流速（例如 5 克/分钟），然后将涂层剂流动方向设为向前。将所需的进口气流和温度设为 50m^3/小时和 60℃。然后，启动'雾化'气源和泵。调节进入系统的溶剂流速，使系统的出口温度保持在 45℃。

（可使用更高的速度，以便更近地向涂敷机入口推进涂层剂，然后设置实验的正确速度。）

实验典型在粘性阻止粉末的有效流化时（10 至 60 分钟之间）结束。

然后立即停止涂层剂流动，并逆向流动。记录用于实验中的涂层剂的重量。

任选地，所得已涂敷的水可溶胀聚合物可在涂敷机内干燥，这也有助于降低颗粒表面粘性（干燥时间典型为 5 至 60 分钟之间）。

然后称量涂敷机内的材料。

一般来说，如果需要，材料可返回涂敷容器以继续该过程，例如如果不止要涂敷一种涂层剂或要加入助流剂，如 0.5% 至 2% 疏水二氧化硅。

为了看到涂敷过程，或为了美观的目的，可将着色剂或染料溶液加入到涂层剂中，例如新洋红（将 0.25g 新洋红加入到 5ml 至 25ml 去离子水中 (15℃ 至 25℃)，无夹带气泡）。染料溶液可在搅拌下逐滴加入约 10ml 涂层剂中，然后将其拌入剩余的涂层剂中（最多足有 70ml 涂层剂）。

以下水可溶胀材料由上述方法使用流化床涂敷机或 Wurster 涂敷机制备；在每种情况下，使用 25g 以商品名 GV-A640 购自 Nippon Shokubai (lot 0019H 0000 ISA0331) 的未涂敷的水可溶胀聚合物，并且使用指定重量百分比固体浓度的指定量胶乳。

当涂敷样品于 35℃干燥 2 天后，每个示例的胶乳涂敷材料在真空中于 140℃ 固化 2 小时。

实施例:	胶乳:	胶乳浓度 (% w/w):	胶乳的量 (% w/w)
1	Hystretch V43	12.5	16.7
2	Vinamul 3301	50	9.1
3	Vinamul Elite 21	50	9.1
4	Vinamul Elite 21	50	18.0
5	Vinamul Elite 21	25	10.7
6	Vinamul Elite 21	12.5	15.3
7	Vinamul Elite 21	25	10.7
8	Vinamul Elite 21	50	12.3
9	Rovene 4151	12.5	10.7
10	Rovene 4151	25	7.4
11	GenFlo 3075	50	9.1
12	GenFlo 3088	50	3.8
13	Suncryl CP-75	50	3.8

以下水可溶胀材料由以下方法使用流化床涂敷机或 Wurster 涂敷机，例如，Lakso Wurster Model 101 (The Lakso Company, Leominster, MA) 制备；在每种情况下，使用 500g 以商品名 ASAP 500 碱性聚合物购自 BASF 的未涂敷的水可溶胀聚合物，并且使用指定的重量百分比固体浓度的指定量聚合物。校准蠕动泵，并设为所需的流速（例如 5 克/分钟），然后将涂层剂流动方向设为向前。将所需的进口气流和温度设为 50m^3/小时和 60℃。然后，启动'雾化'气源和泵。调节进入系统中的溶剂流速，以使系统的出口温度保持在 45℃。（可使用更高的速度以便更近地向涂敷机入口推进涂层剂，然后设置实验的正确速度。）实验典型在粘性阻止粉末的有效流化时（10 至 60 分钟之间）结束。样品在真空烘箱中于 27℃ 下干燥 12 至 24 小时。

实施例	聚合物	聚合物浓度 (% w/w)	溶剂	聚合物的量 (% w/w)
14	Vector 4211	10	MEK	2.8
15	Vector 4211	12	MEK	5.5
16	Irogran 654/5	5	MEK	1.4
17	Irogran 654/5	5	MEK	1.6
18	Septon 2063	10	甲苯	6.7
19	Estane 58245	5	DMF	1.4

Hystretch 和 Estane 是 Noveon Inc., 9911 Brecksville Road, Cleveland, OH 44 141 – 3247 的商品名称。Vinamul 是 Vinamul Polymers, De Asselen Kuil 20, 6161 RD Geleen, NL 的商品名称。Rovene 是 Mallard Creek Polymers, 14 700 Mallard Creek Road, Charlotte, NC 28 262 的商品名称。Gen Flo 和 Suncryl 是 Omnova Solutions Inc., 2990 Gilchrist Road, Akron, OH 44 305 – 4418 的商品名称。Vector 是 Dexco Polymers, 12012 Wickchester Lane, Houston, TX 77079, USA 的商品名称，Septon 是 the Septon Company of America, A Kuraray Group Company, 11414 Choate Road, Pasadena, TX 77507, USA 的商品名称，Irogran 是 Huntsman Polyurethanes, 52 Kendall Pond Road, Derry, NH 03038, USA 的商品名称。

实施例 2.6: 优选的随后干燥工序

本发明的方法可包括一个步骤，其中使用溶液、悬浮液或分散体或溶液，例如其中所述水可溶胀聚合物包含液体（水）或其中所述涂层剂为分散体、悬浮液或溶液的形式。

以下是干燥步骤 b) 中已涂敷的水可溶胀聚合物的优选工序：

将包含液体如水的有涂层水可溶胀材料置于表面上，例如，它以层状涂布在耐热玻璃盘内，其不超过约 1cm 厚。此涂层于约摄氏 70 度干燥至少 12 小时（真空下）。

如果存在于已涂敷的水可溶胀聚合物中的流体量已知，那么如本领域所已知的，通过测量干燥之前和随后干燥之后包含所述液体的已涂敷的水可溶胀材料的重量，可确定在所得水可溶胀材料（已涂敷的水可溶胀聚合

物）中剩余的水分。典型地，所得水可溶胀材料/已涂敷的水可溶胀聚合物将干燥至小于 5%（按所述材料的重量计）的含水量。

对于某些类型的涂层剂，已涂敷的水可溶胀聚合物可能形成附聚物。助流剂可在涂敷步骤之前或过程中加入，优选以涂层剂溶液中的分散体形式加入，或如本领域所已知的，优选在干燥和/或退火步骤（和任选交联步骤）过程中加入，例如 Aerosil 200，购自 Degussa。

上述干燥步骤也可通过将已涂敷的水可溶胀聚合物以非常薄的层（例如小于 5mm）涂敷在特氟龙涂敷的网状物上来完成，以便能够通过该层对流。

已涂敷的水可溶胀聚合物或材料可随后进行退火，例如在真空烘箱中于 120 摄氏度干燥 2 小时，或在适合于所用聚合物的按照本文所述方法由该聚合物发生热转换所确定的温度下进行。

作为可供选择的方法，包含液体（水）的已涂敷的水可溶胀聚合物也可在一个步骤中直接干燥和退火，例如将材料置于真空烘箱中于 120 摄氏度干燥 2 小时，或在适合于所用聚合物的由该聚合物发生热转换所确定的温度下进行。

实施例 2.7: 在流化床中干燥的方法

也可使用实施例 2.5 中所用的 Lakso Wuster 涂敷机和本领域已知的其它流化床干燥器来干燥由所述方法步骤 b) 所形成的涂敷材料。例如，可使用实施例 2.5 的条件，引入涂敷材料（并且仅使用 Wurster 涂敷装置来干燥已涂敷材料）。

实施例 2.8: 共沸蒸馏和干燥方法

润湿已涂敷聚合物可在低温下通过从不溶解涂层剂的合适液体中共沸蒸馏来干燥或脱水，例如环己烷，如果涂层剂不溶于环己烷。例如，将已涂敷聚合物移至 2 升树脂炼聚锅中，该炼聚锅配有带特氟龙叶片的 Trubore 机械搅拌器和数字搅拌电机、浸入温度计、和带有刻度侧臂水冷冷凝器的 Barrett 型水分接收器。将大约一升环己烷加入到该树脂炼聚锅中。搅拌的同时，使用加热套来升高被搅拌的环己烷/凝胶体系的温度以便回流。持续加热与回流，直至体系的温度达到环己烷的沸点（近似 80℃），并且仅最少附加量的水被递送至侧臂。冷却体系，然后过滤得到脱水或干燥的已涂敷的水可溶胀聚合物，其可于室温 (20℃) 在真空下进一步整夜干燥。

本文所用的试验方法:

(除非另外指出,得到本文参数值的每个测试均进行 3 遍以得到 3 个值的平均值)。

制备涂层剂的薄膜

为了将本文所用的涂层剂或润湿可延展聚合材料用于以下的一些包括湿态伸长率测试在内的测试方法中,需要得到所述涂层剂或其润湿可延展聚合材料的薄膜。

在本文的测试方法中,测定的(干)薄膜的优选平均(如下所述)厚度为约 60μm。

制备薄膜的方法是本领域的技术人员通常已知的,并且典型地包括溶剂注塑、热熔融挤出或熔喷薄膜。由这些方法制成的薄膜可能具有纵向,纵向定义为薄膜被拉出或拔出的方向。垂直于纵向的方向被定义为横向。

对本发明而言,以下测试方法中所用的薄膜由溶剂注塑制成,除了当涂层剂或润湿可延展材料无法制成任何以下列出溶剂的溶液或分散体时,此时薄膜由如下所述的热熔融挤出法制成。(后者是当在室温下尝试溶解或分解其 2 至 48 小时后,来自未溶解聚合物的颗粒物质在该材料或涂层剂和溶剂的混合物中仍然可见的情况,或当溶液或分散体的粘度太高无法进行薄膜注塑时的情况。)

应当理解,在本发明的第一个实施方案中,当退火和/或固化步骤仅为任选时,可不经过退火和/或固化步骤制备薄膜。在本发明的第二个实施方案中,需要退火和/或固化步骤,那么要测试的薄膜由以下也包括退火和/或固化步骤的方法制备。

所得薄膜应具有光滑的表面,无可见的缺陷如气泡或裂纹。

由润湿可延展聚合材料或涂层剂制备本文溶剂注塑薄膜的一个实施例:

要进行本文测试的薄膜的制备可通过由所述材料或涂层剂的溶液或分散体来注塑薄膜,如下所示:

通过以 10% 重量将所述润湿可延展材料或涂层剂溶解或分散在水中,来制备溶液或分散体,或者如果这不可能,则在 THF(四氢呋喃)中,或者这不可能,则在二甲基甲酰胺中,或者如果这也不可能,则在甲基乙基酮中,或者如果这不可能,则在二氯甲烷中,或者如果这不可能,则在甲

苯中，或者如果这不可能，则在环己烷中（如果这不可能，则使用以下的热熔融挤出方法）。

接下来，把分散体或溶液倒入有铝薄膜上盖的特氟龙船形器皿中，然后溶剂或分散剂在高于该聚合物的最低成膜温度的温度（典型地约25℃）下缓慢蒸发较长一段时间，例如在至少 48 小时，或甚至最多 7 天的时间内。（对于干燥，干燥过程中通过覆盖干燥中的薄膜以减慢蒸发是很重要的，例如使用铝箔。）然后将该薄膜在真空烘箱中于 25℃ 下放置 6 个小时，以确保除去所有剩余的溶剂。

制备本文热熔融挤出薄膜的方法如下：

如果溶剂注塑方法不可能，则本文涂层剂或润湿可延展材料薄膜可使用旋转单螺杆挤出成套设置在足够高以使该材料流动的温度下操作由热熔体挤出。如果涂层剂或材料的具有溶融温度 Tm，那么挤出应当在高于该聚合物的所述 Tm 至少 20℃ 下进行。如果涂层剂或润湿可延展材料是非晶形的（即聚合物没有 Tm），则可使用恒剪切粘度测定法来确定该聚合物有序至无序的转折点，或粘度显著下降的温度。挤出温度应当低于该材料或涂层剂的分解温度。薄膜从挤出机中拉出的方向定义为纵向，且垂直于拉出方向的方向定义为横向。

例如	润湿可延展材料	冲模温度	螺杆 rpm
20	Irogran VP 654/5	180℃	40
21	Elastollan LP 9109	170℃	30
22	Estane 58245	180℃	30
23	Estane 4988	180℃	30
24	Pellethane 2103-70A	185℃	30

薄膜的退火：

如果本文的方法涉及作为必需步骤的退火步骤，则用于测试方法中的薄膜要进行退火。如果涂层剂或润湿可延展材料具有两个或多个 Tg，则对以下测试方法而言，这个（如上所述制备和干燥的）薄膜的退火应当通过将薄膜置于真空烘箱中，在比该薄膜所用涂层剂或所用润湿可延展材料的最高 Tg 高 20℃ 的温度下进行，并且此过程进行 2 小时。

如果涂层剂或润湿可延展材料具有 Tm，则对以下测试方法而言，这个（如上所述制备和干燥的）薄膜的退火应当将薄膜置于真空烘箱中，在比该薄膜的涂层剂或润湿可延展材料的 Tm 低 20℃ 的温度下进行，并且此过程进行 2 小时。

如果涂层剂具有（最高）Tg 和 Tm，则所述（如上所述制备并由以下测试方法测试的）薄膜的退火在高于该（最高）Tg 并低于该 Tm 至少 20℃ 并高于（最高）Tg（接近）20℃ 的温度下进行。例如，一种 Tm 为 135℃ 且（硬片段的）最高 Tg 为 100℃ 的润湿可延展材料应当在 115℃ 退火。

在退火步骤中，当达到 Tg 后，温度应缓慢增加到最高 Tg 以上，以避免可导致薄膜中气泡的气体排放，这是很重要的。例如，硬片段 Tg 为 70℃ 的材料可在 90℃ 退火 10 分钟，随后温度递增增加直至达到退火温度。

薄膜的固化:

如果水可溶胀材料用于包括作为必需步骤的固化步骤的方法中，则用于测试方法中的薄膜要固化。对于以下的测试方法而言，这个（如上所述制备和干燥的）薄膜的固化应当通过将薄膜置于真空烘箱中在 140℃ 进行 2 小时来完成。

薄膜的移除

如果干燥和任选退火的薄膜很难从成膜底物上移除，则可将它们置于温水浴中 30 秒至 1 分钟以将薄膜从底物上移除。薄膜随后接着于 25℃ 干燥 6 至 24 小时。

湿态伸长率测试和湿拉伸应力测试:

本测试方法用于测定本文所用的水中可延展材料或涂层剂薄膜的断裂湿态伸长率（= 断裂延展性）和拉伸特性，向正方形平样品 2.5cm x 2.5cm (1" x 1") 施加单轴向应变，然后测量伸长该样品所需要的力。当施用时，本文薄膜样品被沿横向施加力。

进行该测试的一个优选设备是张力检验器，如 MTS Synergie100 或 MTS Alliance，装有计算机界面和 Testworks 4 软件，带 25N 或 50N 测力传感器，购自 MTS Systems Corporation 14000 Technology Drive, Eden Prairie, MN, USA。此设备测量伸展的恒定速率，其中牵引夹具匀速移动，而测力

的机械装置随着力的增加移动的距离可以忽略不计（小于 0.13mm）。选择测力传感器使得测得的测试样品载荷(如力)在该测力传感器负载量的 10% 至 90% 之间。

每个样品从薄膜上冲切下，每个为 1 x 1 英寸 (2.5 x 2.5cm)，使用砧液压式冲压模来用冲模将薄膜切割成单个样品。(因此，当薄膜由不引入任何方向的方法制成时，该薄膜可沿任何方向测试)。选择基本上无可见缺陷如气泡、洞、杂质和切口的测试样品（最少三个）。它们也必须具有光滑和基本无缺陷的边缘。

使用低压卡规如 Mitutoyo Caliper Gauge，在约 700Pa (0.1psi) 的压力下测量每个干样品的厚度，精确至 0.001mm。测量样品的三个不同区域，然后确定平均厚度。每个样品的干重使用标准分析天平测量，精确至 0.001g，并记录。在不进行进一步制备的情况下测试干样品，以测定本文所用的干伸长率、干正割模量和干拉伸应力值。

对于润湿测试，将预先称重的干薄膜于环境温度 (23℃ +/-2℃) 下浸入盐水溶液 [0.9% (w/w) NaCl 溶于蒸馏水中] 中 24 小时。用 120 目耐腐蚀金属筛网将薄膜固定在水浴中，以防止样品卷起或自身粘住。将薄膜从水浴中取出，然后用吸收性薄纸如 Bounty© 纸巾吸干，以除去表面上过量的或未吸收的溶液。与针对干样品所指出的一样来测定润湿厚度。在不进行进一步制备的情况下，使用湿样品来进行张力测试。测试应当在制备完成后 5 分钟内完成。测定湿样品以确定湿态伸长率、湿正割模量和湿拉伸应力。

对于本发明而言，断裂（或断裂时）伸长率被称为断裂（或断裂时）湿态伸长率，而断裂时的拉伸应力被称为断裂湿应力。(在断裂那一刻，断裂伸长率 % 是本文所用的湿断裂延展性。)

张力测试在恒速的拉伸张力检验器上进行，该拉伸张力检验器具有计算机界面，如带 Testworks 4 软件的 MTS Alliance 张力检验器。选择测力传感器，使测得的力在传感器负载量的 10% 至 90% 范围内。移动装配有平的 2.5cm (1")-正方形橡胶表面夹具的气动式夹具，使标距长度为 2.5cm (1 英寸)。给样品施加足以消除可观察到的松驰但小于 0.05N 的张力。以 25cm/分钟 (10"/分钟）的恒定十字头速度拉伸样品，直至样品完全断裂。如果样品在夹具接触面处断裂或在夹具内发现滑动，则不计该数据，用新

样品重复实验，并且适当调整夹具压力。样品平行测量三次，以说明薄膜的可变性。

使用从中导出本文所用的伸长率、拉伸应力和模量的初始样品尺寸，将所得张力-位移数据转换成应力-应变曲线。断裂拉伸应力定义为样品开始断裂时测得的最大应力，并以 MPa 计。断裂点定义为在应力-应变曲线上测得的应力降至其最大值的 90% 的点。断裂伸长率定义为断裂点时的应变，并记作相对于初始标距长度的百分比。400% 伸长率时的正割模量定义为在 0% 和 400% 应变处相交于应力-应变曲线的直线的斜率。每个测定的可延展薄膜涂层得到三条应力-应变曲线。本文所用的伸长率、拉伸应力和模量为来自每条曲线的相应值的平均值。

400% 伸长率时的干正割弹性模量（$SM_{+400\%}$）这样计算：将如上所述方法得到的干薄膜（但未将其浸入 0.9% NaCl 溶液中）进行上述相同的张力测试，然后如上所进行的一样，计算与零截距和 400% 处的应力-应变曲线相交的直线的斜率）。

玻璃化转变温度

对本发明而言，玻璃化转变温度 (Tg) 由差示扫描量热法 (DSC) 测定。量热计应当能够在一定温度范围内具有至少 20℃/分钟的加热/冷却速率，该温度范围包括待测试样品的预期 Tg，例如 -90℃ 至 250℃，并且量热计应当具有约 0.2μW 的灵敏度。TA Instruments Q1000 DSC 很适于测定本文所指的 Tg。感兴趣物质可使用如下的温度程序来分析：于 -90℃ 平衡，以 20℃/分钟的速度升至 120℃，恒温保持 5 分钟，以 20℃/分钟的速度降至 -90℃，恒温保持 5 分钟，以 20℃/分钟的速度升至 250℃。使用第二个加热周期的数据（热流与温度的关系曲线），通过标准半外推热容量温度算法来计算 Tg。典型地，称量 3g 至 5g 样品材料 (+/-0.1g)，置于带卷曲封盖的铝 DSC 盘中。

本文所用的 Tg_1 是比 Tg_2 更低的温度。

聚合物分子量

使用带多角度光散射检测的凝胶渗透色谱 (GPC-MALS) 来测定本文相分离聚合物的分子量。本文所指的分子量是重均摩尔质量 (Mw)。进行这些测量的合适体系由 DAWN DSP Laser Photometer (Wyatt Technology)、Optilab DSP Interferometric Refractometer (Wyatt Technology)、和标准 HPLC

泵如 Waters 600E 体系组成，全部通过 ASTRA 软件 (Wyatt Technology) 运行。

与任何色谱分离一样，溶剂、柱、温度以及流出曲线和条件取决于要测试的具体聚合物。已发现，以下条件通常适用于本文所提的相分离聚合物：用四氢呋喃 (THF) 作为溶剂和流动相；以 1mL/分钟的流速通过两个 300 x 7.5mm、5μm、PLgel、Mixed-C GPC 柱 (Polymer Labs)，串联排列，并加热至 40℃至 45℃（Optilab 折射计保持在相同的温度）；注射 100μL 含 0.2% 聚合物的 THF 溶液进行分析。dn/dc 值从可获得的参考文献中得到或使用 ASTRA 应用程序计算。用 ASTRA 软件，使用 Zimm 拟合方法计算重均摩尔质量 (Mw)。

水汽传输速度方法（MVTR 方法）

MVTR 方法测量在特定温度和湿度下透过薄膜传输的水汽量。传输的水汽用 $CaCl_2$ 干燥剂吸收，并用重量分析法测定。样品平行测定三次，同时测定一个用作正对照的有确定渗透性的参考薄膜样品（例如 Exxon Exxaire 微孔材料 #XBF-110W）。

本测试使用加工自 Delrin 的带凸缘的杯子（McMaster-Carr 目录号为 #8572K34）和无水 $CaCl_2$（Wako Pure Chemical Industries, Richmond, Va.; 目录号为 030-00525）。

该杯子的高度为 55mm，内径为 30mm，外径为 45mm。该杯子配有硅氧烷垫圈和封盖，该封盖包含 3 个洞，以用于使翼形螺钉完全密封该杯子。

干燥剂颗粒的尺寸可通过 8 号筛网但通不过 10 号筛网。使用无明显缺陷的近似 3.8cm x 6.4cm (1.5" x 2.5") 的薄膜进行分析。

该杯状物装入 $CaCl_2$ 至顶部 1cm 内。在桌面上轻敲该杯子 10 次，然后将 $CaCl_2$ 表面弄平。调整 $CaCl_2$ 的量直至薄膜表面与 $CaCl_2$ 顶端之间的顶部空间为 1.0cm。将薄膜置于杯子顶端开口 (30mm) 之上，然后使用硅氧烷垫圈、固定环和翼形螺钉固定。正确安装后，样品应当不起皱或被拉伸。

薄膜必须完全覆盖杯子的开口 A，其为 $0.0007065m^2$。

样品组合用分析天平称重并记录至 ± 0.001g。将该组合在恒温 (40 ± 3℃) 和恒湿度 (75 ± 3%RH) 的室中放置 5.0 小时 ± 5 分钟。取出该样品

组合，用 Saran Wrap® 覆盖，并用橡皮圈固定。样品平衡至室温 30 分钟，除去塑料包裹物，再称量该组合并记录至 ± 0.001g。吸收的水分 M_a 是初始和最终组合重量之差。MVTR 如下计算，单位为 g/m^2/24 小时（g/m^2/天）：

MVTR = Ma/（A x 0.208 天）

平行测定的结果平均并四舍五入准确至 100 g/m^2/24 小时，例如本文中 2865g/m^2/天取作 2900g/m^2/天，而 275g/m^2/天取作 300g/m^2/天。

确定本文所用的认为是非水可溶胀的润湿可延展材料的水可溶胀容量的方法

本文的润湿可延展材料为非水可溶胀和/或非吸水的，这是指它典型吸收小于 1g 水/g 材料，或甚至小于 0.5g/g，或甚至小于 0.2g/g，或甚至小于 0.1g/g。

吸水率可如下测定：

将一定量的重量为 M（样品）的预称重水可延展材料（样品）浸入过量的去离子水中，然后使其'吸'水约 2.5 小时。

轻轻从水中取出样品；如果可能，用薄纸巾几秒钟吸掉样品上过量的水。然后再次称量该样品，确定该湿样品重量 M(样品-湿)。

由下式确定样品的吸水容量，X（AC 样品）：

X（AC 样品）= {M（样品-湿） －M（样品）} /M（样品）

值 X 记作每克干薄膜样品吸收的液体克数。

这样测定的吸水率在本文也称为润湿可延展材料的水可溶胀（或溶胀）容量。

圆柱离心保留容量

圆柱离心保留容量 (CCRC) 方法测定以 250g 的加速度离心后，水可溶胀材料或聚合物（样品）的流体保留容量。离心之前，使样品在具有网状底部和敞开顶部的刚性样品圆柱内的过量盐水溶液中溶胀。

此方法尤其适用于流体保留容量基本大于 40g/g 的材料，因而不太适于用茶叶袋法（例如 EDANA 441.2-02、US 6,359,192 B1、US 5,415,643）测定的材料。每种测试材料测定两个平行样品，并记录平均值。

CCRC 可在环境温度下将样品材料 (1.0 +/- 0.001g) 置于预称重的 (+/- 0.01g) 树脂玻璃样品容器中测量，该容器顶部敞开，底部用不锈钢网 (400) 封闭，此网容易让盐水流入圆柱内，并且容纳测试中的吸收颗粒。样品圆柱近似为具有 67mm 高度的圆形边缘的矩形棱柱。底部尺寸（78 X 58mm 外径，67.2 X 47.2MM 内径）恰好匹配具有模制管转接器的那些，本文称为圆柱底座的尺寸，其适合于离心机 (Heraeus Megafuge 1.0; Heraeus # 75003491, VWR # 20300-016) 的矩形转子座 (Heraeus # 75002252，VWR # 20300-084)。

轻轻摇晃已加载的样品柱，以将样品均匀分布在网状表面上，并且将其竖立放入包含盐水溶液的盘中。圆柱的放置应确保盐水可通过网状底部自由流动。圆柱不应互相靠着或靠着盘壁放置，或者靠着盘底部被密封。使样品材料无围压地在过量盐水中溶胀一段时间，该时间相当于所研究的具体材料的 CCRC 饱和或平衡时间的 80%。

立即从溶液中取出圆柱。将每个圆柱放在（网状侧朝下）圆柱底座上，然后将所得的组合装载到转子座上，使两个样品组合位于离心机转子内的平衡位置。

当获得在圆柱底座底部产生 250 5g 离心加速度所需的转子速度后，将样品离心 3 分钟 (10s)。圆柱底座的开口使所有因施加的离心力而从吸收剂中排出的溶液从样品流向包含它的转子座底部。当转子停止转动后，迅速将样品柱取出，并称量至精确到 0.01g。

圆柱离心保留容量表示成每克样品材料所吸收的盐水溶液克数，用每个平行测量值计算如下：

$$CCRC = \frac{m_{CS} - (m_{Cb} + m_S)}{m_S} \left[\frac{g}{g}\right]$$

式中：

m_{CS}: 是离心后含样品的圆柱质量 [g]

m_{Cb}: 是无样品的干圆柱质量 [g]

m_S: 是无盐水溶液的样品质量 [g]

本文所指的 CCRC 是平行测定样品的平均值，记录精确至 0.01g/g。

通过将 CCRC 值对增加的溶胀时间（60 分钟递增）作图确定饱和时间。本文所用的饱和时间定义为达到饱和或平衡 CCRC 值所需要的溶胀时间。饱和值通过随后计算曲线上三个连续点的标准偏差 (SD)（第一个计算的 SD 对应于时间点 1 至 3，第二个 SD 对应于时间点 2 至 4，第三个 SD 对应于时间点 3 至 5，等等）来确定。饱和值定义为标准偏差小于 2 的三个连续 CCRC 值中的最大值。

盐水流动传导率 (SFC)

渗透性的测量和多孔性的指示可通过如 1996 年 10 月 8 日公布的美国专利 5,562,646 (Goldman 等人）中所述的凝胶床的盐水流动传导性来提供，（然而其中使用 0.9% NaCl 溶液代替 Jayco 溶液）。

可提取物或可提取聚合物值

可用于本文的尤其优选的水可溶胀材料和水可溶胀聚合物的另一个重要特性是存在于其中的可提取聚合材料或可提取物的含量。US 4,654,039 中详细公开和解释了哪种可提取聚合物含量是合格的评价和说明。通常，可提取量应该尽可能低，并且它越低，可提取物质可能引起的不良反应越小。优选可提取物的含量按重量计小于 10%，或甚至小于 5%，或甚至小于 3%（1 小时测试值)。

测定本文水可溶胀材料的自由溶胀速率的方法

此方法用来测定本文水可溶胀材料在 0.9% 盐水溶液中无搅拌或围压时的溶胀速率。记录吸收一定量液体所花费的时间，并记录每克水可溶胀材料每秒所吸收流体 (0.9% 盐水）的克数，例如 g/g/秒。

通常将 9.0 克 NaCl 加入到 1000ml 蒸馏去离子水中来制备盐水溶液，搅拌此溶液直至所有 NaCl 都溶解。

样品材料 (1.0g +/- 0.001g) 称量后均匀置于 25ml 烧杯的底部。将 20.0ml 盐水溶液的等分试样（同样于 23℃）迅速倒入该烧杯中。当盐水溶液倒入后立即启动定时器，当所有的流体相部分均与溶胀样品相凝聚时停止定时器。

这容易由来自体相盐水表面尤其是其与烧杯壁界面处的光反射减小来指示。记录耗费的时间，t_s，单位为秒。自由溶胀速率，单位为 g 液体/g 样

品材料/秒，如下计算：FSR＝20/t_s。测试平行进行三次，然后使用平均值来计算该样品材料的自由溶胀速率。

测定涂层厚度和涂层厚度的均匀性

可典型使用本领域技术人员已知的标准扫描电镜，优选环境扫描电镜(ESEM)，来研究本文所用水可溶胀聚合物或材料上的润湿可延展涂层。在以下的方法中，也使用 ESEM 测定，通过材料横截面来确定已涂敷的水可溶胀聚合物/材料的平均涂层厚度和涂层厚度的均匀性。

设备型号：ESEM XL 30 FEG (Field Emission Gun)

ESEM 设置：使用喷金样品在低放大倍数 (35X) 下同样获得图像的高真空模式，以及装有 LFD（检测约 80% 气体二次电子 +20% 二次电子的大视场检测器）和无 PLA（压力限制孔）的锥体以获得胶乳外壳实际上图像的 ESEM 干燥模式（不需要喷金）。

灯丝电压：高真空模式下 3KV，而 ESEM 干燥模式下 12KV。

ESEM 干燥模式时室内压力：凝胶状样品上 40Pa 至 133Pa（0.3 托至 1 托），而对于其它样品为 107Pa 至 133Pa（0.8 至 1 托）。

已涂敷的水可溶胀材料或聚合物的样品或未涂敷聚合物的样品可在环境条件（20C, 80% 相对湿度）下约 1 小时后使用标准 ESEM 条件/设备观察。

然后，相同的样品可在高真空模式下观察。随后样品可用特氟龙刀片（特氟龙刀片购自 AGAR scientific catalogue (ASSING)，参考码为 T5332）通过横向切割来进行切割，然后再在真空模式下观察。

所述涂层具有与未涂敷的水可溶胀聚合物不同的形态，并且该涂层在 ESEM 图像上清晰可见，特别是在观察剖面图时。

接着确定平均涂层厚度：分析至少 5 个水可溶胀材料或已涂敷的水可溶胀聚合物颗粒并确定 5 个平均厚度，每个颗粒的平均值（通过分析每个颗粒的横截面，并在至少 3 个不同区域内测量该涂层的厚度），然后取这 5 个平均厚度的平均值。

确定涂层的均匀性：借助至少 5 个不同颗粒横截面切口的 ESEM 确定该涂层的最小和最大厚度，然后确定平均（5 个以上）最小和平均最大厚度及其比率。

如果涂层在 ESEM 中不清晰可见，则例如可在使用 ESEM 方法之前，使用本领域技术人员已知的涂敷涂层所特有的着色技术，如增强与四氧化锇、高锰酸钾等的对比度。