

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01817085.4

[51] Int. Cl.

C08J 9/28 (2006.01)

C08F 220/12 (2006.01)

C08F 2/32 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1238407C

[22] 申请日 2001.10.9 [21] 申请号 01817085.4

[30] 优先权

[32] 2000.10.10 [33] US [31] 60/238,990

[86] 国际申请 PCT/US2001/031443 2001.10.9

[87] 国际公布 WO2002/031031 英 2002.4.18

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.9

[71] 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州辛辛那提

[72] 发明人 约翰·C·戴尔

罗伯特·J·麦克钱恩 赵 岩

审查员 张海成

[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

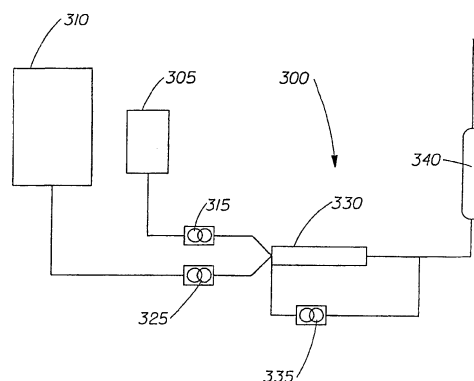
权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 1 页

[54] 发明名称

由高内相乳液快速制备泡沫材料

[57] 摘要

本申请涉及具有使得其适于多种应用的物理特征的柔性、微孔、开孔聚合泡沫材料。本申请特别涉及具有短的熟化时间的用于由高内相乳液制备这样的泡沫材料的单体组合物。



1. 制备聚合泡沫材料的方法，所述方法包括下述步骤：
 - A) 由下述 1) 油相和 2) 水相形成油包水乳液：
 - 5 1) 油相，其中包含：
 - a) 80 至 99% 重量百分比的能快速熟化的单体组分，所述单体组分包含：
 - i) 20 至 97% 重量百分比的选自下列物质的基本上不溶于水的单体：丙烯酸烷基酯、异丁烯酸烷基酯及其混合物；
 - 10 ii) 2 至 40% 重量百分比的选自下列物质的基本上不溶于水的多官能交联剂：丙烯酸酯聚酯、异丁烯酸酯聚酯及其混合物；
 - iii) 0 至 15% 重量百分比的第三种基本上不溶于水的单体；和
 - b) 1 至 20% 重量百分比的乳化剂组分，所述乳化剂组分溶于油相并适于形成稳定的油包水乳液；和
 - 15 2) 包含水溶液的水相，其中所述水溶液含有 0.2 至 40% 重量百分比的水溶性电解质；

其中该乳液的水相体积与油相重量比为 8:1 至 140:1；
 - B) 利用聚合反应将油包水乳液的油相中的单体组分熟化，其中所述聚合反应在 20℃ 至 130℃ 的熟化温度下进行足够长时间以形成饱和聚合泡沫材料。
 - 20 2. 权利要求 1 的方法，其中所述熟化时间少于 5 分钟，并且熟化温度为 70℃ 至 110℃。
 3. 权利要求 1 的方法，其中还包括下述步骤：将聚合泡沫材料脱水至一定程度，以形成在与含水流体接触时将再膨胀的塌陷的聚合泡沫材料。
 - 25 4. 权利要求 3 的方法，其中水相体积与油相重量比为 12:1 至 65:1。
 5. 权利要求 4 的方法，其中水相体积与油相重量比为 18:1 至 45:1。
 6. 权利要求 1 的方法，其中所述单体组分包含：
 - i) 20 至 97% 重量百分比的选自下列物质的丙烯酸酯单体：丙烯酸 C₄-C₁₈ 烷基酯、丙烯酸芳基酯、异丁烯酸 C₂-C₁₈ 烷基酯及其混合物；
 - 30 ii) 2 至 40% 重量百分比的选自多官能丙烯酸酯和异丁烯酸酯的交联共聚单体；和
 - 所述乳化剂组分占 3 至 10% 重量；和

所述水相还包含 1 至 40%重量的无机水溶性盐。

7. 权利要求 6 的方法, 其中(i)中所述的单体选自丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸壬基苯酯、异丁烯酸己酯、异丁烯酸辛酯、异丁烯酸壬酯、异丁烯酸癸酯、异丁烯酸异癸酯、异丁烯酸十二烷基酯、异丁烯酸十四烷基酯及其混合物。
- 5

8. 权利要求 6 的方法, 其中(ii)中所述的交联共聚单体选自: 1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二异丁烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯、1,12-十二烷二醇二异丁烯酸酯、乙二醇二异丁烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二异丁烯酸酯、葡萄糖五丙烯酸酯、脱水山梨醇五丙烯酸酯、乙二醇丙烯酸异丁烯酸酯、己二醇丙烯酸异丁烯酸酯和新戊二醇丙烯酸异丁烯酸酯。
- 10

9. 权利要求 1 的方法, 其中(iii)中所述的单体选自氯乙烯、1,1-二氯乙烯、苯乙烯、二乙烯基苯、乙基苯乙烯和氯苯乙烯。

10. 权利要求 1 的方法, 其中所述乳化剂选自异癸基缩水甘油基醚、聚甘油琥珀酸酯、二牛油二甲基甲基硫酸铵及其混合物。
- 15

11. 权利要求 1 的方法, 其中基本上在开始形成 HIPE 之后, 注射选自过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾水溶液, 作为聚合引发剂。

12. 权利要求 1 的方法, 其中所述水相包含亚硫酸氢盐。

13. 权利要求 1 的方法, 其中在形成高内相乳液之后立即注射含有亚硫酸氢盐的另一个水相。
- 20

14. 权利要求 1 的方法, 其中(ii)中所述的交联单体包括三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯。

15. 制备聚合泡沫材料的方法, 所述方法包括下述步骤:

- A) 由下述 1) 油相和 2) 水相形成油包水乳液:
- 25

1) 油相, 其中包含:

a) 80 至 99% 重量百分比的能快速熟化的单体组分, 所述单体组分包含:

- i) 45 至 85% 重量百分比的选自下列物质的基本上不溶于水的单体:
- 30 丙烯酸 2-乙基己酯、异丁烯酸 2-乙基己酯及其混合物;

ii) 10 至 30% 重量百分比的乙二醇二异丁烯酸酯; 和

b) 1 至 20% 重量百分比的选自下列物质的乳化剂组分：异癸基缩水甘油基醚、聚甘油琥珀酸酯、二牛油二甲基甲基硫酸铵及其混合物；和

2) 包含水溶液的水相，其中所述水溶液含有 2 至 20% 重量百分比的氯化钙和引发剂；

5 其中该乳液的水相体积与油相重量比为 13:1 至 65:1；

B) 利用聚合反应将油包水乳液的油相中的单体组分熟化，其中所述聚合反应在 80℃至 110℃的熟化温度下进行足够长时间以形成饱和聚合泡沫材料。

由高内相乳液快速制备泡沫材料

5 相关申请的交叉参考

本申请要求 2000 年 10 月 10 日提交的临时申请 60/238,990 的利益和优先权。

发明领域

- 10 本申请涉及将高内相乳液快速熟化来制备具有使得其适于多种应用的物理特征的多微孔、开孔聚合泡沫材料。

发明背景

- 15 开发多微孔泡沫有着巨大的商业利益。已发现这样的泡沫具有多种应用，例如用作绝热体、隔音体、电绝缘体、和机械隔离体(例如用于缓冲和包装); 吸收材料; 过滤器; 膜; 地板垫; 玩具; 墨水、染料、润滑剂和洗剂的载体等。描述泡沫的应用和特征的参考文献包括 Oertel, G., “Polyurethane Handbook”; Hanser Publishers: Munich, 1985,和 Gibson, L. J.; Ashby, M. F., “Cellular Solids. Structure and Properties”; Pergamon Press: Oxford, 1988。术语“绝缘体”是指能降低能量从一个位置向另一个位置传递的任何材料。术语“吸收剂”是指能吸取和保持或分配流体,通常是液体的材料,其一个实例是海绵。术语“过滤器”是指这样的材料,它能容许气态或液态流体通过,同时通过尺寸排阻、截取、静电吸引、吸附作用等将杂质保留在该材料内。对于本领域技术人员来说,泡沫的其它应用一般是显而易见的。
- 25 由高内相乳液(下文中称为“HIPE”)制得的开孔泡沫特别适用于多种应用, 包括一次性吸收物品(1994 年 7 月 19 日公布的美国专利 5,331,015 (DesMarais 等人)、1993 年 11 月 9 日公布的 5,260,345 (DesMarais 等人)、1993 年 12 月 7 日公布的 5,268,224 (DesMarais 等人)、1997 年 5 月 27 日公布的 5,632,737 (Stone 等人)、1995 年 2 月 7 日公布的 5,387,207 (Dyer 等人)、1998

年7月28日公布的5,786,395 (Stone 等人)、1998年8月18日公布的5,795,921 (Dyer 等人)、绝缘(热、声音、机械) (1998年6月23日公布的美国专利5,770,634 (Dyer 等人)、1998年5月19日公布的5,753,359 (Dyer 等人)、和1997年5月27日公布的5,633,291 (Dyer 等人)), 过滤(Bhumgara, Z. *Filtration & Separation* 1995, March, 245-251; Walsh 等人 *J. Aerosol Sci.* 1996, 27, 5629-5630; 于1997年10月16日出版的在Shell Oil Co.名下的PCT申请W/O 97/37745), 以及多种其它应用。上文所引用的专利和参考文献都引入本发明以作参考。通过该 HIPE 方法易于控制这些泡沫的密度、泡孔和孔的孔径以及分布、泡孔支撑体与窗口的比例、以及孔隙率。

10 经济性是使得 HIPE 泡沫在商业上有吸引力的重要因素。HIPE 泡沫生产的经济性取决于每单位体积泡沫所用的单体的量和成本, 以及将单体转化成可使用的聚合泡沫所用的成本(加工成本)。为了在经济上有吸引力, 制备 HIPE 泡沫可能需要将一个或多个下列因素减到最小: (1) 每单位体积泡沫中所含单体总量, (2) 单体的成本, (3) 将这些单体转化成可使用的 HIPE 泡沫的
15 加工成本, 或(4) 这些因素的组合。单体制剂和加工条件必须使得 HIPE 泡沫的性质满足特定应用的要求。

泡沫的物理性质受下列因素的支配: (1) 包含泡沫的聚合物的性质, (2) 泡沫的密度, (3) 泡沫的结构(即确定泡沫泡孔、泡孔径、孔径、孔径分布等的聚合物支撑体的厚度、形状和表观比率), 和(4) 泡沫的表面性质(例如泡沫的表面是亲水性的还是疏水性的)。一旦对于特定应用的要求是已知的并且实现了, 就需要在经济上有吸引力的制备该方法的方法。该方法的关键方面是 HIPE 的油相聚合和交联(统称为熟化)以形成交联聚合物网络的速度。如上所述, 该熟化步骤需要将乳液在高温下(40°C 至 82°C)保持较长时间(典型是2小时至18小时或更长时间)或者使用加压熟化(以使温度超过100°C)。这
20 样长的熟化时间和/或加压反应器可能需要较低的物料通过速率, 并导致更高的资金和生产成本。

以前为了设计在商业上成功的制备 HIPE 泡沫的方案所作出的努力包括例如将 HIPE 倒入大的保持容器中, 然后置于用于熟化的加热区域上。参见例如在1993年10月5日公布的美国专利5,250,576 (DesMarais 等人); 1993
30 年2月23日公布的美国专利5,189,070 (Brownscombe 等人); 1994年3月1日公布的5,290,820 (Brownscombe 等人); 和1993年10月12日公布的

5,252,619 (Brownscombe,等人)公开了以多个步骤熟化 HIPE。第一个步骤是在低于约 65°C 的温度下进行,直至泡沫达到部分熟化状态。然后将该温度提高到 70°C 至 175°C 以进行快速的最终熟化。整个方法进行约 3 小时。制备 HIPE 泡沫的另一方案包括将乳液置于一层不能渗透的膜上,然后将该膜盘绕并置于熟化室中(1997 年 9 月 23 日公布的美国专利 5,670,101 (Nathoo,等人))。然后可用上述 Brownscombe 等人的专利中公开的顺序温度程序将盘绕的膜/乳液三明治状物熟化。于 1998 年 12 月 15 日公布的在 Dyer 名下的美国专利 5,849,805 公开了在 82°C(实施例 2 中的倒注温度)形成 HIPE,并在 82°C 将 HIPE 熟化 2 小时。然而,这些方法都没有提供这样的效果:即非常快速地由 HIPE 转化成聚合泡沫(例如在数分钟或数秒内),以提供不但经济、而且带来所需性质的较简单的低成本制备 HIPE 泡沫的方法。于 2000 年 8 月 31 日出版的在 DesMarais 等人名下的 PCT 申请 W/O 00/50498 描述了用于将连续的 HIPE 长条熟化成所得泡沫的方法,和倾斜管装置,该装置用于在由乳液的流体静压所带来的促进在高温下快速熟化的压力下熟化 HIPE。在 2001 年 8 月 14 日公布的美国专利 6,274,638 (Yonemura 等人)公开了通过使用活性能量射线或者通过在连续的方法中熟化后提高 HIPE 的温度来在短时间内制备 HIPE 泡沫的方法。

本领域还公开了使用压力来控制单体挥发性,否则单体在合适的聚合/熟化温度下将被煮掉。例如,共同转让的于 1998 年 6 月 16 日公布的 Dyer 等人的美国专利 5,767,168 公开了采用加压来控制易挥发的共轭二烯单体的挥发性的适当性。然而,其中所公开的泡沫的熟化时间仍然大于 2 小时,这样仍然有相当大的机会来显著改善熟化速度,从而改善 HIPE 泡沫的经济吸引力。

因此,希望开发制备具有所需性质的开孔聚合 HIPE 泡沫材料的快速且有效的方法,这样的方法无需使用包含于超过水沸点的温度下熟化 HIPE 所需的高压的复杂装配,或者也无需在初始熟化加工之后加入操作,或者更无需加上其它复杂的熟化步骤例如包括电子束射线的熟化步骤。

发明概述

本发明涉及通过将高内相乳液或 HIPE 聚合来获得开孔泡沫的方法,所述 HIPE 具有较小量的连续油相和较大量的不连续水相。本发明特别涉及能

够快速熟化、同时还能获得所需的泡沫物理特征的较强反应性单体的应用。本发明还描述了可显著减少熟化 HIPE 所需时间的特定引发剂体系和含量以及熟化温度。这种对熟化的加速可显著降低在熟化的 HIPE 泡沫的分批和连续生产中的成本需要，同时还提供了具有有用性质的 HIPE 泡沫，所得 HIPE 泡沫的有用性质与用现有技术中描述的耗时更长或更复杂的熟化方法制得的泡沫的性质相差不大。

本发明制备聚合泡沫材料的方法一般包括下述步骤：A) 由下述系统形成油包水乳液：1) 包含特定可聚合单体的油相，和 2) 包含水溶液的水相，所述水溶液含有约 0.2 至约 40 % 重量的水溶性电解质；和 B) 利用聚合反应将油包水乳液的油相中的单体组分熟化。在约 20℃ 至约 130℃ 温度下进行该聚合反应以形成饱和聚合泡沫材料。该油包水乳液的水相体积与油相重量比为约 8:1 至约 140:1。油相包含：a) 约 80 至约 99% 重量的能够快速熟化的单体组分，和 b) 约 1 至约 20% 重量的乳化剂组分，所述乳化剂组分能溶于油相中，并适于形成稳定的油包水乳液。具体地，单体组分包含：i) 约 20% 至约 97% 重量百分比的基本上不溶于水的单体，所述单体选自：丙烯酸烷基酯、异丁烯酸烷基酯及其混合物；ii) 约 2% 至约 40% 重量的基本上不溶于水的多官能交联剂，所述交联剂选自：丙烯酸酯、异丁烯酸酯聚酯及其混合物；和 iii) 约 0 至约 15% 重量的第三种基本上不溶于水的单体。水相还可以包含有效量的聚合引发剂系统。如果需要的话，聚合后，可取出 HIPE 泡沫的含水部分，并通过多种技术将湿润的泡沫干燥，以获得开孔、多微孔的低密度产品。

在较短时间内完成 HIPE 熟化，使得相对于现有技术描述的方法，产量得以提高，并且在经济方面得到改善。可使用分批或连续的制备 HIPE 的方法。

附图简述

附图 1 是制备 HIPE 泡沫的连续方法的略图。

发明详述

I. 定义

给出与本发明有关的下列定义。

“熟化”是将 HIPE 转化成 HIPE 泡沫的过程。熟化包括将单体聚合成聚合物。熟化过程包括的另一步骤是交联。熟化的 HIPE 泡沫是这样的，其具

有物理性质例如机械完整性，以能够在随后的加工步骤(可包括熟化后处理以带来所需的最终性质)中处理。熟化一般是通过加热来进行的。熟化程度的量度标准是泡沫的机械强度，它可通过使用在下文测试方法部分中描述的方法的屈服应力来测定。

- 5 “聚合”是熟化过程的一部分，据此将油相中的单体转化成较高分子量的聚合物。

“交联”是熟化过程的一部分，据此将具有一个以上可进行自由基聚合的官能团的单体共聚成一条以上的生长聚合物链。

- 10 制备 HIPE 泡沫的“间歇式”方法一般是在用于 HIPE 熟化的特定容器中收集 HIPE。“间歇式”包括使用多个具有比较复杂形状的小容器来收集 HIPE 的方法。具有这样形状的容器可用于“模制”具有三维特征的形状。制备 HIPE 泡沫的“连续”方法一般是在移动网上或者在管道或管子或多支管内收集 HIPE，其可以通过加热区并产生连续的具有不同形状和横截面的熟化 HIPE 泡沫成分。

- 15 本文所用术语“烷基”包括有机基团例如甲基、乙基、正丙基等有机化学中众所周知的基团。该术语还包括通常不包括在“烷基”命名中的限定性更强的“芳基”类基团。因此，应当理解，本文所用的“烷基”包括“芳基”例如苯基、萘基、和混合基团例如苄基。这样普遍化是为了简化本发明的描述。类似地，本文所用术语“异丁烯酸酯”包括诸如“乙基丙烯酸酯”和更高级衍生物这样的基团。这样的基团在实际中很不常用，并且目前显然没有任何商业应用，在下文中也没有具体描述。

I. 得自高内相乳液的聚合泡沫

A. 一般的泡沫特征

1. 油相组分

- 25 HIPE 的油相包含能够聚合以形成固体泡沫结构的单体和稳定乳液所需的乳化剂。能够快速熟化的单体组分的含量为约 80% 至约 99%重量、优选重量百分率为约 85% 至约 95%。溶于油相并适于形成稳定的油包水乳液的乳化剂组分的重量百分率为约 1% 至约 20%。乳液是在约 20℃ 至约 130℃、优选约 70℃至约 100℃的乳化温度形成的。

- 30 单体一般包含约 20% 至约 97% 重量百分比的至少一种基本上不溶于水的多官能丙烯酸烷基酯或异丁烯酸烷基酯。这类单体的实例包括丙烯酸

- C₄-C₁₈ 烷基酯和异丁烯酸 C₂-C₁₈ 烷基酯。优选的这类单体包括丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正壬酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸正十四烷基酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸壬基苯酯、异丁烯酸正己酯、异丁烯酸 2-乙基己酯、异丁烯酸正辛酯、异丁烯酸正壬酯、异丁烯酸正癸酯、异丁烯酸异癸酯、异丁烯酸正十二烷基酯、异丁烯酸正十四烷基、和异丁烯酸正十八烷基酯。这些单体的适当混合物可给所得 HIPE 泡沫提供所需的 T_g, 并且一般包含 20% 至约 97%、更优选 45% 至约 85% 重量分率的单体组分。优选的这组单体是丙烯酸 2-乙基己酯(EHA) 和异丁烯酸 2-乙基己酯(EHMA)。
- 油相还包含约 2 至约 40%, 优选约 10 至约 30% 重量分率的基本上不溶于水的多官能交联丙烯酸烷基酯或异丁烯酸烷基酯。加入交联共聚单体或交联剂是为了给所得 HIPE 泡沫带来强度和弹性。这类交联单体的实例包括含有两个或更多个活化的丙烯酸酯和/或异丁烯酸酯基团的单体。它们一般是通过将丙烯酸或异丁烯酸与多官能醇进行缩合反应而得到的。这类单体的非限制性实例包括 1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二异丁烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯、1,12-十二烷基二异丁烯酸酯、1,14-十四烷基二异丁烯酸酯、乙二醇二异丁烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯(更确切地称为“2,2-二甲基丙二醇二丙烯酸酯”)、己二醇丙烯酸酯异丁烯酸酯、葡萄糖五丙烯酸酯、脱水山梨醇五丙烯酸酯等。由供应商提供的这样的二-、三-、四-或更高级的丙烯酸酯和异丁烯酸酯经常含有杂质, 例如未完全酯化的醇, 它们对于乳液形成和稳定性可能是有害的。如下文所详细描述的那样, 除去这些醇至少部分有助于改善乳液稳定性和所得 HIPE 泡沫的形成质量。其它优选的交联剂含有丙烯酸酯与异丁烯酸酯基团的混合物。当采用丙烯酸烷基酯和异丁烯酸烷基酯的混合物时, 据信这样的交联剂能有效地保证在所得聚合物中的均匀交联。非限制性实例包括乙二醇丙烯酸酯-异丁烯酸酯和新戊二醇丙烯酸酯-异丁烯酸酯。可通过下述方法制备这样的混合交联剂: 用与相应的二醇或三醇混合的异丁烯酸和丙烯酸的混合物进行酯化, 或者首先用游离醇制备单官能丙烯酸酯或异丁烯酸酯, 然后用另一种酸-异丁烯酸或丙烯酸酯化, 或使用任何其它方法。根据给定情况下的需要, 混合交联剂中异丁烯酸酯:丙烯酸酯的比例可以为 50:50 至任何其它比例。经发

现, 最优选的这类交联剂是乙二醇二异丁烯酸酯(EGDMA), 虽然根据所得 HIPE 泡沫中的所需最终性质的种类, 该优选是可以推断的。

可向油相中加入重量百分比为约 0% 至约 15%, 优选约 2% 至约 8% 的任何第三种基本上不溶于水的共聚单体以通过其它途径改变性质。在一些情况下, 可能需要给所得 HIPE 带来韧性的“韧性”单体。它们包括下列单体例如苯乙烯、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、异戊二烯、和氯丁二烯。虽然不希望受缚于理论, 但是据信这样的单体在熟化期间有助于稳定 HIPE, 并提供了更均匀的、更好形成的 HIPE 泡沫, 从而具有更好的韧性、拉伸强度、抗磨性等。如 2000 年 12 月 12 日公布的 US 6,160,028 (Dyer) 中所述, 还可以加入单体以带来阻燃性。还可以加入单体以带来颜色(例如乙烯基二茂铁)、荧光性、抗辐射性、辐射不透性(例如四丙烯酸铅), 分散电荷, 反射入射的红外光, 吸收无线电波, 在 HIPE 泡沫支撑体上形成可湿性表面, 或实现任何其它目的。在某些情况下, 这些附加的单体可能会减缓 HIPE 转化成 HIPE 泡沫的整个过程, 如果要求带来所需性质, 则这种牺牲是必需的。因此, 一般希望将这样的单体的量减至最少, 以把对转化速度的减缓影响保持在最低水平, 或者除非必需, 否则就不使用这些类型的单体。优选的这类单体包括苯乙烯和氯乙烯。苯乙烯对于提供具有改善的拉伸韧性的所得 HIPE 泡沫特别有效, 即使当以 1% 至 15% 的适度含量使用时亦是如此。考虑到反应动力学的影响逐渐变成限制因素, 按照需要甚至可使用更高含量的苯乙烯。

油相还包含有效量的稳定 HIPE 所需的乳化剂。这样的乳化剂一般是本领域技术人员众所周知的, 下面提供其实例。

油相还可以含有油溶性引发剂例如过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、月桂酰过氧化物、偶氮异丁腈、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁腈、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧新癸酸 1,1-二甲基-3-羟基丁酯、过氧新癸酸 α -枯基酯、过氧新癸酸 α -枯基酯、过氧新癸酸叔戊酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧新戊酸叔戊酯、过氧新戊酸叔丁酯、2,5-二甲基 2,5-二(2-乙基己酰基过氧)己烷、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过乙酸叔丁酯、过乙酸叔戊酯、过苯甲酸叔丁酯、过苯甲酸叔戊酯、过氧化二枯基、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己烷、二叔丁基过氧化物、二叔戊基过氧化物、氢过氧化枯烯、过氧化氢叔丁基、过氧化氢叔戊基、1,1-二-(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环

己烷、1,1-二-(叔丁基过氧)环己烷、1,1-二-(叔戊基过氧)环己烷、3,3-二-(叔丁基过氧)丁酸乙酯、3,3-二-(叔戊基过氧)丁酸乙酯、和本领域技术人员已知的其它这样的引发剂。因为这些 HIPE 的熟化速度通常相当快,所以优选在乳化作用之后立即(或乳化作用接近结束时)将它们加到单体相中,以降低可堵塞乳化系统的早期聚合的可能性。也可以使用引起聚合与熟化的自由基的其它来源,并且它们是本领域技术人员众所周知的。它们包括暴露于高能光子例如紫外线(经常与特定化合物例如二苯甲酮一起使用,以提供自由基)、 γ -射线、X-射线、电子束、和用于提供自由基的任何其它这样的高能手段。这些技术一般是较不优选的,因为它们通常导致产生较弱的熟化 HIPE 泡沫。

10 2. 水相组分

HIPE 的不连续内水相一般是含有一种或多种溶解组分的一种或多种水溶液。水相的一种必需的溶解的组分是水溶性电解质。水相含有约 0.2% 至约 40% 重量百分比、优选约 2% 至约 20% 重量百分比的水溶性电解质。溶解的电解质作用是将主要溶于油相的单体、共聚单体、和交联剂在水相中的溶解趋势降至最小。优选的电解质包括碱土金属例如钙或镁的氯化物或硫酸盐。这样的电解质可包括用于在聚合期间控制 pH 的缓冲剂,包括无机抗衡离子例如磷酸盐、硼酸盐、和碳酸盐及其混合物。也可以使用少量水溶性单体例如丙烯酸和乙酸乙烯酯。

水相的另一任选组分是水溶性自由基引发剂,它们可以是本领域已知的那些。按油相中存在的可聚合单体的总摩尔数计,自由基引发剂的含量可以为最高达约 20% (摩尔)。按油相中存在的可聚合单体的总摩尔数计,自由基引发剂的含量更优选为约 0.001 至约 10% (摩尔)。合适的引发剂包括过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾、2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁脒)二盐酸盐、和这类型的其它偶氮引发剂。同样,因为使用这些系统使得聚合速度很快,所以希望给形成或部分形成的乳液提供引发剂,而不是作为原料水相的一部分来提供,以降低在乳化系统中发生的早期聚合的量。

另一任选组分是引发剂的增强剂,包括含亚硫酸根的盐。优选的实例是亚硫酸氢钠(NaHSO_3)。其它实例包括还原性过渡金属的无机盐例如硫酸亚铁(II)等。其它辅剂包括四烷基铵盐例如四正丁基氯化铵。这样的盐可起相转移催化剂(PTCs)(描述在 Starks, C. M. and Liotta, C., "Phase Transfer Catalysis. Principles and Techniques.", Academic Press, New York, 1978 中)的作用,以促

进无机引发剂转移到油/单体相中,从而更快地聚合。这样的增强剂可在与加入引发剂不同的时间,即在加入引发剂之前或之后加入,以有助于限制过早聚合。

3. 乳化剂

- 5 乳化剂是形成和稳定 HIPE 所必需的。乳化剂一般包含在油相中,并且往往是较疏水性的。(参见例如 Williams, J. M., *Langmuir* 1991, 7, 1370-1377, 该文献引入本发明以作参考。)对于聚合以制备聚合泡沫的优选的 HIPE, 合适的乳化剂可包括支链 C_{16} - C_{24} 脂肪酸、直链不饱和 C_{16} - C_{22} 脂肪酸和直链饱和 C_{12} - C_{14} 脂肪酸的脱水山梨醇单酯, 例如脱水山梨醇一油酸酯、脱水山梨醇一肉豆蔻酸酯、和衍生自椰子油脂肪酸的脱水山梨醇单酯。乳化剂的实例
- 10 包括脱水山梨醇一月桂酸酯(例如 SPAN[®] 20, 优选大于约 40%、更优选大于约 50%、最优选大于约 70% 的脱水山梨醇一月桂酸酯)、脱水山梨醇一油酸酯(例如 SPAN[®] 80, 优选大于约 40%、更优选大于约 50%、最优选大于约 70% 的脱水山梨糖醇一油酸酯)、双甘油一油酸酯(例如优选大于约 40%、更优选大于约 50%、最优选大于约 70% 的双甘油一油酸酯, 或“DGMO”)、
- 15 双甘油一异硬脂酸酯(例如优选大于约 40%、更优选大于约 50%、最优选大于约 70% 的双甘油一异硬脂酸酯, 或“DGMIS”)、和双甘油一肉豆蔻酸酯(例如优选大于约 40%、更优选大于约 50%、最优选大于约 70% 的脱水山梨醇一肉豆蔻酸酯, 或“DGMM”)。这些支链 C_{16} - C_{24} 脂肪酸、直链不饱和 C_{16} - C_{22} 脂肪酸、或直链饱和 C_{12} - C_{14} 脂肪酸的双甘油单酯例如双甘油一油酸酯(即 $C_{18:1}$ 脂肪酸的双甘油单酯)、双甘油一肉豆蔻酸酯、双甘油一异硬脂酸酯、和椰子油脂肪酸的双甘油单酯; 支链 C_{16} - C_{24} 醇(例如 Guerbet 醇)、直链不饱和 C_{16} - C_{22} 醇、和直链饱和 C_{12} - C_{14} 醇(例如椰子油脂肪醇)的双甘油单酯, 和这些乳化剂的混合物是特别优选的。参见在 1995 年 2 月 7 日公布的美国
- 20 专利 5,287,207 (Dyer 等人)(该专利引入本发明以作参考), 其中描述了合适的聚甘油酯乳化剂的组成及制备, 和在 1996 年 3 月 19 日公布的美国专利 5,500,451 (Goldman 等人)(该专利引入本发明以作参考), 其中描述了合适的聚甘油酯乳化剂的组成及制备。这些乳化剂一般是通过将烷基缩水甘油基醚与多元醇例如甘油反应而制得的。在缩水甘油酯醚中, 特别优选的烷基包括
- 25 异硬脂基、十六烷基、油基、硬脂基、和其它支链和直链 C_{16} - C_{18} 烷基。(使用异癸基缩水甘油基醚形成的产品在下文中称为“IDE”, 使用十六烷基缩水
- 30

甘油基醚形成的产品在下文中称为“HDE”。)另一类通常优选的乳化剂描述在于2001年3月27日公布的美国专利U6,207,724 (Hird 等人)中。这样的乳化剂包含通过将烃基取代的琥珀酸或酸酐或其反应性同等物与多元醇(或多元醇混合物)、多胺(或多胺混合物)、链烷醇胺(或链烷醇胺混合物)、两种或更多种多元醇、多胺和链烷醇胺的混合物反应而制得的合成物。一种有效的这类乳化剂是聚甘油琥珀酸酯(PGS),它是由琥珀酸烷基酯与甘油和三甘油形成的。许多上述乳化剂是未在该命名中充分描述的不同多元醇官能度的混合物。本领域技术人员知道,例如“双甘油”不是单一的化合物,因为在制备过程中不是所有双甘油都是通过“头-尾”醚化形成的。

- 10 一般将这样的乳化剂或混合物加到油相中,以使得其占油相的重量的约1%至约20%、优选约2%至约15%、更优选约3%至约12%。对于本申请,特别能够在高温下稳定 HIPE 的乳化剂是优选的。还可以使用辅助乳化剂来对泡孔径、泡孔径分布和乳液稳定性提供另外的控制,特别是在较高温度下(例如大于约 65°C)提供控制。辅助乳化剂的实例包括磷脂酰胆碱和含有磷脂酰胆碱的合成物,脂族甜菜碱,长链 C₁₂-C₂₂ 二脂族基、短链 C₁-C₄ 二脂族基季铵盐,长链 C₁₂-C₂₂ 二链烷酰基(链烯酰基)-2-羟基乙基、短链 C₁-C₄ 二脂族基季铵盐,长链 C₁₂-C₂₂ 二脂族基咪唑啉鎓季铵盐,短链 C₁-C₄ 二脂族基、长链 C₁₂-C₂₂ 一脂族基苜基季铵盐,长链 C₁₂-C₂₂ 二链烷酰基(链烯酰基)-2-氨基乙基、短链 C₁-C₄ 一脂族基、短链 C₁-C₄ 一羟基脂族基季铵盐。二牛油二甲基甲基硫酸铵(DTDMAMS)是特别优选的。这样的辅助乳化剂和另外的实例非常详细地描述在1997年7月22日公布的在DesMarais等人名下的美国专利5,650,222中,该专利的公开内容引入本发明以作参考。典型的乳化剂系统包含6%重量的 PGS 和1%的 DTDMAMS 或5%重量的 IDE 和0.5%重量的 DTDMAMS。经发现,前者可用于形成具有较小泡孔的 HIPE,后者往往会稳定具有较大泡孔的 HIPE。可需要较高含量的任何这些组分来稳定具有较高 W:O 比例,例如 W:O 比例超过约 35:1 的 HIPE。
- 15
- 20
- 25

4 任选组分

- 出于不同原因,还可以在水或油相中包含多种不同的任选组分。实例包括防老化剂(例如受阻酚、受阻胺光稳定剂、紫外线吸收剂)、增塑剂(例如邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二壬酯)、阻燃剂(例如卤代烃、磷酸盐、硼酸盐、无机盐例如三氧化锑或磷酸铵或氢氧化镁)、染料和颜料、荧光剂、填充剂
- 30

- 颗粒(例如淀粉、二氧化钛、炭黑、或碳酸钙)、纤维、链转移剂, 气味吸收剂例如活性炭颗粒、溶解的聚合物和低聚物, 以及出于种种原因加到聚合物中的其它物质。可加入这样的添加剂以带来颜色、荧光性、抗辐射性、辐射不透性(如含铅化合物), 分散电荷, 反射入射的红外光, 吸收无线电波, 在
- 5 HIPE 泡沫支撑体上形成可湿性表面, 或实现任何其它目的。

B. 获得 HIPE 泡沫的加工条件

- 泡沫制备一般包括下列步骤: 1) 形成 HIPE; 2) 在适于形成开孔的多孔聚合结构的条件下将 HIPE 熟化; 3) 任选挤压和洗涤该多孔聚合结构以将残余的初始水相从聚合泡沫结构中除去, 并且如果需要的话, 用亲水表面活性
- 10 剂和/或可水合的盐处理聚合泡沫结构以沉积需要的任何亲水表面活性剂和/或可水合的盐, 和 4) 然后将该聚合泡沫结构脱水。

1. 形成 HIPE

- HIPE 是通过将水相与油相组分以约 8:1 至 140:1 的比例合并而形成的。这称为“水油”或 W:O 比例, 并且非常重要, 因为它是所得干燥的 HIPE 泡沫
- 15 密度的主要决定因素。该比例优选为约 10:1 至约 75:1、更优选为约 13:1 至约 65:1, W:O 比例的一个实例是约 35:1。(该比例一般以水相的体积与有机相的重量的比例来表示。)如上所述, 油相一般含有必需的单体、共聚单体、交联剂、和乳化剂以及任选的组分。水相一般含有电解质或电介质和聚合反应引发剂。

- 20 HIPE 可由合并的油相和水相并通过将这些合并的相进行剪切搅拌来形成。一般以形成具有所需尺寸小水滴的稳定乳液所必需的程度和时间施加剪切搅拌。这样的方法可以以批量或连续的方式进行, 并且一般在适于形成下述乳液的条件下进行: 在这样的乳液中, 水相小滴分散至使得所得聚合泡沫将具有所需结构特征的程度。油相和水相组合物的乳化作用可涉及使用混合
- 25 或搅拌装置例如叶轮。或者, 混合可通过将合并的油相和水相流过在以赋予必需剪切的所需速度下运转的静态混合器来进行。在这样的过程中, 形成了包含油相的液流。同时还形成了独立的包含水相的较大液流。将这两个独立的液流提供到具有适当乳化压力的合适的混合室或混合区域中进行混合, 这样实现了预先限定的所必需的水与油相重量比。

- 30 在混合室或混合区域中, 一般是将合并的液流进行剪切搅拌, 剪切搅拌是通过例如具有适当配置和大小的叶轮、或通过本领域技术人员通常已知的

赋予剪切或湍动混合的任何其它装置进行的。这样的提供剪切的替代手段实例包括如在下述文献中描述的连续分流(in-line)混合器: 2001年4月19日出版的在 Catalfamo 等人名下的 PCT 申请 W/O 01/27165。

5 剪切一般以合适的速度和程度施加给合并的油相/水相液流。一旦形成稳定的液体 HIPE, 即可将它从混合室或混合区域中抽出来或泵出来。1992年9月22日公布的美国专利 5,149,720 (DesMarais 等人)详细描述了一种使用连续过程形成 HIPE 的优选方法, 该专利全文引入本发明以作参考。还参见共同转让的 1998年10月27日公布的美国专利 5,827,909 (DesMarais)(引入本发明以作参考), 其中描述了将 HIPE 再循环的改进的连续方法。如 1998年10月6日公布的美国专利 5,817,704 (Shiveley 等人)中所述, 通过该方法还能在同一容器中形成两种或更多种不同的 HIPE, 该专利引入本发明以作参考。在该实例中, 可将两对或更多对油和水液流独立地混合, 然后按照需要掺合。

2. HIPE 油相的聚合/熟化

15 本发明涉及乳液油相的聚合/熟化, 其中使用经挑选的单体来提供快速熟化。可用分批或连续方法将经上述方法形成的 HIPE 聚合/熟化。

聚合物熟化程度的标准是泡沫强度, 它通过测定在下文测试方法部分中描述的屈服应力来衡量。聚合物熟化程度的另一标准是其在良好溶剂例如甲苯中膨胀的程度(由于交联了, 在没有经过化学方法改变的情况下 HIPE 泡沫不溶解), 下文测试方法部分中也对此进行了更详细的描述。

20 不受理论的束缚, 据信熟化包括两个重叠的过程。这两个过程是单体的聚合, 以及在相邻聚合物主链上的活性点之间形成交联。对于形成具有能进一步处理和使用所必需的强度和完整性的 HIPE 泡沫来说, 交联是必不可少的。本发明涉及通过选择反应性比现有技术采用的单体更强的单体来加速这两个步骤。

已经发现, 当丙烯酸酯和异丁烯酸酯用作油相的主要单体组分时, 与现有技术中描述的单体系统相比, 能提高这些单体的聚合速度。例如, 现有技术中公开的典型油相包括苯乙烯(例如苯乙烯和二乙烯基苯)和丙烯酸烷基酯部分。已经发现, 苯乙烯组分的存在可显著延迟聚合以及随后的 HIPE 熟化的速度。不受理论的束缚, 据信, 这反映了在聚合反应中, 支持苯乙烯单体优先进行反应的苯乙烯-丙烯酸烷基酯(或异丁烯酸烷基酯)共聚物反应活性率

的影响结果,即。然而,纯的丙烯酸烷基酯和异丁烯酸烷基酯聚合的速度比纯的苯乙烯快(参见 Odian, G. "Principles of Polymerization"; 3rd ed.; Wiley & Sons: New York, NY, p275, Table 3-11)。在该引文中,丙烯酸甲酯的聚合速度比苯乙烯快 12 倍,异丁烯酸甲酯的聚合速度比苯乙烯快 3 倍。因此,预计
5 主要由丙烯酸烷基酯(异丁烯酸烷基酯)构成的油相的聚合速度将比含有大量苯乙烯单体的油相快很多。然而,基本上不使用苯乙烯单体会面临两种主要挑战。首先,由于其疏水性,苯乙烯单体特别有助于形成 HIPE。其次,一种最有效的已知交联剂二乙烯基苯是苯乙烯单体(交联剂),并且如果希望达到显著的速度提高,就不能大量的使用这种交联剂。在开发能提供适当的
10 HIPE 稳定性、所得 HIPE 泡沫中的优选性质、以及显著提高聚合速度的丙烯酸酯与异丁烯酸酯单体和交联剂的过程中,本申请人已经详细研究了这些挑战。

在本发明的一个实施方案中,是在使用相容材料的单独容器或模制成型器中收集所形成的 HIPE,并将其置于合适的熟化烘箱中,熟化烘箱的温度
15 一般设定为约 20℃至约 130℃。熟化温度通常为约 80℃至约 110℃。在另一个实施方案中,如附图 1 所示,HIPE 是在连续过程中形成的。如果容器是封闭的并且有充分的耐压能力,可按照需要将熟化温度提高至 100℃以上。因为高温有助于全面提高熟化速度,因此优选在较高温度下,例如在约 75℃以上、优选约 85℃以上、最优选在约 95℃形成 HIPE。合适的熟化烘箱温度
20 与形成 HIPE 的温度几乎相同(或稍高一些)。

根据本发明,附图 1 描述了一种适于连续形成 HIPE 泡沫的方法和装置
300。HIPE 是用在上述美国专利 5,149,720 和 5,827,909 中进行了一般性描述的方法制得的。也就是说,油相(所需的单体与乳化剂的混合物)在油相供应容器 305 中制备并贮藏。类似地,所需水相(水、电解质和引发剂的混合物)
25 在水相供应容器 310 中制备并贮藏。通过油相供给泵 315 和水相供给泵 325 将油相和水相以所需比例提供到混合头 330 中。混合头 330 提供形成 HIPE 所需的机械能量(剪切)。如果需要的话,可使用 HIPE 再循环泵 335。

将所形成的 HIPE 泵送到伸长的熟化室 340 中,该熟化室具有产生泡沫所需的特定的横截面形状和尺寸。可使用油相供给泵 315 和水相供给泵来将
30 HIPE 从混合头 330 泵送到熟化室 340 中。在这种情况下,乳化基本上在熟化压力下进行。

在本发明的另一替代实施方案(未显示)中,可使用多个与上述系统类似的系统来制备多种具有不同性质组合(例如孔径、机械性质等)的 HIPE。可将这些 HIPE 引入到熟化室 340 中,以提供具有可满足特定的最终应用不同性质范围的熟化泡沫。

- 5 还可以用与 HIPE 相容的材料给熟化室 340 加衬,以使得其在接触 HIPE 的内表面上不会引起 HIPE 结构降解,并且在所用高温下不会被油相或水相组分降解。所述相容材料包含连续的运送带,在该带上托着正进行熟化的 HIPE。可任选在正进行熟化的 HIPE 与熟化室的壁之间提供滑层,以在 HIPE 经由熟化室 340 加工时将不均匀的流动方式减至最少。与如上所述的衬里一样,滑层必须与 HIPE 的油相和水相组分相容,并且在熟化温度下具有足够的机械稳定性以起到有效的作用。

- 至少将一部分熟化室 340 加热,以便在 HIPE 经过该区段或区域时使其升至预定的熟化温度(或者如果 HIPE 是在所需的熟化温度下形成的,便将它保持在该温度下)。可采用加热该区段或区域的任何方式以便能够以控制的方式达到和保持所需的温度。实例包括通过电阻电元件、蒸汽、热油或其它流体、热的空气或其它气体、明火或本领域技术人员已知的其它加热方法来加热。可以在加热的部分中任意选用静态混合器/热交换器或其它强制对流热交换器以增强向 HIPE 的热转移。一旦 HIPE 开始凝胶化,即不再将组合物混合,因为这样会有损害或甚至是破坏泡沫结构的风险性。

- 20 选择加热区段的长度、温度以及经管道泵送乳液的速度,以使得在熟化室 340 中停留足够长的时间,从而向熟化室的中央传送充足的热量以达到完全熟化。如果在熟化室 340 中进行任选的加热,为了促进快速的热传递,具有较薄的横截面大小的熟化室 340 是优选的。当 HIPE 离开熟化室 340 之前基本上熟化成 HIPE 泡沫。可任选在熟化室 340 的上游或下游设置提高的伸出部 350 以提供静压头。

- 熟化室 340 可具有任何所需的与泵送熟化 HIPE 的流动要求相一致的横截面。例如,根据熟化的 HIPE 的特定应用的需要,横截面可以是矩形、圆形、三角形、环形、椭圆形、沙漏标状、狗骨形、不对称形状等。熟化室 340 的横截面大小优选是这样的,使得生成具有所需横截面大小的片状聚合 HIPE 泡沫。或者,可设计横截面形状以便在随后的过程中促进生产所需产品。例如,适当尺寸的沙漏标形横截面(或联合沙漏标截面)可有助于通过切

割该形状 HIPE 泡沫的薄片或片来生产一次性吸收产品例如尿布。可采用其它大小和形状以生产女用卫生护垫、手术布、面罩等。不管熟化室 340 的横截面大小如何, 可将所得 HIPE 泡沫切成或片成具有适于目的应用厚度的片状形式。

- 5 熟化室 340 的横截面可沿着其长度改变, 以增加或降低经由该室泵送 HIPE 所需的压力。例如对于垂直熟化室, 可在 HIPE 泡沫熟化点上部增大横截面积, 以减轻由熟化室壁与熟化泡沫之间的摩擦所产生流动阻力。

- 可任选在位于混合头 330 与熟化室之间的点(未显示)上注射引发剂和/或增强剂的溶液。如果选择了任选注射引发剂, 则水相, 例如由水相供给容器提供的水相, 基本上不含引发剂。还可能需要在注射点的下游和熟化室 340 的上游提供另外的混合装置例如连续混合器(未显示), 以确保引发剂溶液良好地分布在 HIPE 内。这样布置的优点是, 如果出现意外装置停机时可大大减小在混合头 330 中发生不需要的熟化的危险性。

- 在该反应室中熟化后, 就获得了多孔、填充了水的开孔 HIPE 泡沫产品。
- 15 如上文所述, 熟化室 340 的横截面大小优选是这样的, 使得生成具有所需横截面大小的片状聚合 HIPE 泡沫。或者可采用另外的横截面尺寸, 但是不管熟化室 340 的形状如何, 都可将所得 HIPE 泡沫切成或片成具有适于目的应用厚度的片状形式。

- 在随后的处理/洗涤和脱水步骤期间, 片状熟化 HIPE 泡沫易于加工, 以及易于制备适于目的应用中使用的 HIPE 泡沫。或者, 可将产物 HIPE 泡沫切成、研磨成或粉碎成颗粒、立方体、杆、球、板、线、纤维或其它所需形状。如果准备以该方式将产品成形, 将它形成非常厚的切片, 例如最高达数尺厚的经常称为“木柴”的直线形经常是有用的。这提高了加工产量。

- 一般通过压缩所得泡沫来将保留在 HIPE 中的水相基本上除去。可按照需要, 通过常规蒸发干燥技术或通过冷冻干燥、溶剂交换或能将水分含量降至所需量的其它任何方法除去剩余的水分。

III. 测试方法

美国专利 5,753,359 中公开了测定 T_g、屈服应力、膨胀因子和在压缩状态中的稳定性的测试方法。

- 30 溶胀比: 溶胀比可用作与包括 HIPE 泡沫在内的聚合物交联度的有关量度标准。交联度是如上文所定义的熟化的关键部分。溶胀比是这样测定的:

- 切下厚 2 至 6 毫米、直径为 2.5 厘米的圆柱形泡沫样本。用水和 2-丙醇将泡沫组分充分洗涤，以除去任何残余的盐和/或乳化剂。这是通过将样本置于在与吸滤瓶连接的布氏漏斗中的滤纸上来实现的。使用实验室抽吸器给滤瓶施加真空，依次用蒸馏水和 2-丙醇充分洗涤样本，这样通过真空将水和 2-丙醇穿越多孔泡沫抽吸出来。然后将洗涤的泡沫样本在 65°C 的烘箱中干燥 3 小时，冷却至室温，然后测定溶胀比。称重样本，控制误差在 ± 1 mg 范围内，得到样本干重 W_d 。然后将样本置于含有足以将泡沫样本完全浸没的甲醇的真空瓶中。泡沫结构中的剩余气泡是通过用实验室抽吸器轻度降低瓶中的压力来除去的。施加轻度真空并释放数次，直至当施加真空时不再观察到有气泡离开泡沫样本，并且在释放真空时泡沫样本下陷为止。将完全饱和的泡沫样本轻轻地从瓶中取出来，称重，误差范围 ± 1 毫克，在称重期间小心操作以防止甲醇从样本中挤出来。记录甲醇饱和的样本的重量 (W_m)，通过轻轻地压出大部分甲醇，然后用烘箱在 65°C 干燥 1 小时将样本再次干燥。将干的样本置于含有足以将泡沫样本完全浸没的甲苯的真空瓶中。通过如上所述的轻度施加和释放真空来除去被保留在泡沫孔内的残余空气。也用上述方法获得甲苯饱和的样本的重量 W_t 。则可由甲醇和甲苯的密度以及在上述操作中记录的重量来计算溶胀比：

$$\text{溶胀比} = [(W_t - W_d) / (W_m - W_d)] \times 0.912$$

其中 0.912 是甲醇与甲苯的密度比。

- 屈服应力：**屈服应力是熟化程度的最实用的量度标准，并涉及 HIPE 泡沫的抗压强度。屈服应力是应力-应变曲线的斜率发生显著改变时所对应的应力。它是通过屈服点上下应力-应变曲线外推区域的交叉点确定的，下文对此作了更详细的描述。美国专利 5,753,359 中公开了用于测定屈服应力的一般测试方法。具体对于本申请的来说，使用下述方法：

- 仪器：** Rheometrics RSA-2 或 RSA-3 DMA，得自 Rheometrics Inc., of Piscataway, NJ。

设置： 用直径为 2.5 厘米的平行板以 0.1 %/秒的应变率压榨 600 秒(达到 60 % 应变)；

- 31°C 的烘箱温度在开始测试之前保持 10 分钟，并在整个测试期间保持此温度。

样本：切成 2 至 6 毫米厚、直径为 2.5 厘米的圆柱体 HIPE 泡沫。(按照需要通过在水中洗涤将样本膨胀。为了除去所有残余的盐而进行的水洗涤是通常用的方法，因为这些残余的盐可能影响结果。还可以对残余的乳化剂进行溶剂萃取，虽然通常结果将显示更强的泡沫。)

- 5 可通过使用线性回归法对最初的线性弹性部分和平台部分进行线性拟合来分析所得应力-应变曲线。由此获得的两条直线的交叉点就提供了屈服应力(和屈服应变)。

密度:泡沫密度可使用任何合理方法用膨胀的干泡沫测定。本申请所用方法公开在上述美国专利 5,387,207 中。

10 V.特例

用这些非限制性实例举例说明本发明 HIPE 泡沫的制备。本领域技术人员应当能够认识到，为了满足最终应用的需要，可以任选地进行多种变化，以产生具有特定性质(例如 Tg、密度、耐久性、吸收能力、抗压强度等)的 HIPE 泡沫。

15 实例 1: 小批量制备 HIPE 泡沫

A) 制备乳化剂

- 该实例中用于稳定 HIPE 的乳化剂是用下述方法制得的。将十六烷基缩水甘油基醚(Aldrich of Milwaukee, WI, 53201, 386 克)与异硬脂基缩水甘油基醚(RSA Corp. of Danbury, CT, 06810, 514 g)在装配有高架搅拌器的圆底烧瓶中熔化。在熔化期间用无水氮气覆盖该圆底烧瓶。向该搅拌着的熔化物中加入甘油(Aldrich, 303 g)与 N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺(Aldrich, 22.7 g)的混合物。然后用油浴将该混合物加热至 135℃,保持 3 小时。然后将温度降至 95℃并保持过夜。所得产物称为 IDE/HDE, 不用进一步纯化直接使用。[很明显, 如果仅使用异硬脂基作原料, 则所得乳化剂简称为“IDE”。]
- 20

- 25 B) 制备 HIPE 用于形成 HIPE 的水相是通过将无水氯化钙(30.0 克)和过硫酸钠(0.30 克)溶解在 300 毫升水中而制得的。油相是通过将丙烯酸 2-乙基己酯(EHA) (14 克)、纯化的 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA) (6.0 克)和 HDE/IDE 乳化剂(1.0 克)混合而制得的。(纯化是通过将单体与 10% w/w 碱性氧化铝涡旋(在加入乳化剂之前)并过滤出要使用的单体来进行的。这除去了
- 30 大部分醇杂质和抑制剂。)这些单体可得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee,

WI。这提供了用于形成 HIPE 的油相。单体的重量百分比是 70% 的 EHA 和 30% 的 HDDA。

称重油相(7.0 克)并置于具有垂直侧壁和平底的高密度聚乙烯杯子中。该杯子的内直径为 70 毫米,高度为 120 毫米(采用这些尺寸主要是为了方便)。使用高架搅拌器将油相搅拌,该高架搅拌器装配有不锈钢叶轮,叶轮连接在直径为 3/8 英寸(9.5 毫米)的不锈钢轴的底部。该叶轮具有 6 个从中心毂辐射延伸的臂,每个臂的方形截面为 3.5 毫米 x 3.5 毫米,长度为 27 毫米,其中长度是从轴到臂的末端测定的。用以 250 至 300 转/分的转速旋转的叶轮搅拌油相,同时用约 3 至 4 分钟加入 210.0 毫升预热至 80℃的水相,以形成高内相乳液。(基本上可采用任何其它合适的较低剪切的混合装置或系统。)在加入水相期间,将叶轮在乳液内上下搅动以使组分被均匀地混合。在该实验中,水相(210 毫升)与油相(7.0 克)的比例为 30:1。(该比例是 W:O 比。)刚形成后,HIPE 的温度是 70℃。

C) HIPE 的聚合/熟化

将盛有 HIPE 的杯子放置在设定为 85℃的烘箱中,保持 5 分钟。从烘箱中取出后,立即将该容器浸没在含有冰与水的混合物的浴中,将容器与所盛物迅速冷却。几分钟后,将容器从冰/水浴中取出来,将其中熟化的泡沫小心地取出来洗涤、脱水,并按照上文测试方法部分中描述的方法进行特征测定。

D) 泡沫洗涤和脱水

将熟化的 HIPE 泡沫从容器中取出来。这时的泡沫含有残余的水相(水相含有溶解或悬浮的乳化剂、电解质、引发剂残余物和引发剂),残余水相的重量是聚合单体重量的约 30 倍。通过将样本放置在滤纸上来将泡沫脱水,其中该滤纸在与滤瓶连接的布氏漏斗中。使用实验室抽吸器给吸滤瓶施加真空,依次用蒸馏水和 2-丙醇充分洗涤样本,这样通过真空将水和 2-丙醇穿越多孔泡沫抽吸出来。然后将洗涤的泡沫样本在 65℃的烘箱中干燥 3 小时,冷却至室温,按照上文测试方法部分中描述的方法进行特征测定。

已经使用不同的单体制剂、熟化温度、引发剂/增强剂类型、W:O 比例、乳化剂类型和水平等重复了该一般方法。代表性数据如表 1 所示。

表 1. 快速熟化系统的示例性单体制剂

条件	% EH A	% D4MA	% TMPT A	% EHM A	% TD3M A	% IDM A	% MM A	% STY	W:O 比例	Tg (°C)
A	70		30						23	22°
B	70	30							30	-6°
C	60	30					10		31	8°
D		30		70					38	46°
E				70	30				33	37°
F					30	70			31	23°
G	25	5	7	10	5	22	27		34	
H	25	5	7	10	4	22	26	1	44	

*EHA= 丙烯酸 2-乙基己酯; D4MA = 1,12-十二烷二醇二异丁烯酸酯;
 TMPTA - 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯; TD3MA = 1, 14-十四烷二醇二异丁烯酸
 5 酯; IDMA = 异丁烯酸异癸酯; MMA = 异丁烯酸甲酯; STY = 苯乙烯。每一油相含有 5% 重量百分比的油相 DGMO 乳化剂。

根据这个 W:O 比例形成了这些样本,其中指出了有关保持这种乳化液的困难(如,附加的水难以合并)。这提供了某些关于各组合物的可乳化性的信息。用碱性氧化铝(占单体相重量的 30%)将每个实例中的丙烯酸酯单体涡旋,
 10 过滤,然后使用。与众不同,实例 H 中的 W:O 比增大到 60:1。这些是本发明快速熟化组合物的非限制性实例。实例 H 具有少量苯乙烯组分,其显著地提高了该组合物的乳液稳定性,同时没有显著降低熟化速度。

实施例 2: 比较代表性 HIPE 的熟化动力学

用如下文表 2 中所示的油相组分重复实例 1 中描述的技术。在该实验中,
 15 定期(每几分钟)检查含有 HIPE 的杯子以确定样本是否已明显熟化,例如从可流动的 HIPE 转变为不可流动的泡沫。这是通过使用药匙取出少量样本并

置于甲苯中来进行的。如果样本基本上仍未熟化，样本将破碎，并基本上溶解在甲苯中。如果样本已熟化，它就在甲苯中膨胀，但是基本上保持完整。这二者之间的转变是比较突然的。记录样本达到给定熟化状态所需的时间间隔，数据如表 2 所示。(在该时间点泡沫可能没有完全熟化，但是从性质上判断已达到大约相同的熟化状态。)正如所指出的那样，HIPE 是在所提及的温度下制备和熟化的，该测定也是在不同温度下进行的。

表 2. 不同的 HIPE 单体制剂的大约熟化时间

条件	% EHA	% DVB42	% HDD A	% STY	% EHM A	% HDM A	熟化时间 (分钟)	熟化温度 (°C)
A*	55%	33%	12%				>122	22°C
B*	55%	33%	12%				50	50°C
C*		30%		70%			>200	22°C
D*		30%		70%			>200	50°C
E	70%		30%				22	22°C
F	70%		30%				6	50°C
G					70%	30%	38	22°C
H					70%	30%	16	50°C

10 *比较含有大量苯乙烯共聚单体的实例 A - D, 在熟化方面比本发明组合
物明显要慢。它们在所提及的时间间隔之后、并且在 1200 分钟之前熟化。

 ** HDMA = 1,6-己二醇二异丁烯酸酯。“STY”= 苯乙烯。“DVB42”是纯
度为 42% 的二乙烯基苯，其余物质主要是乙基苯乙烯，二者都主要是间位和
对位异构体的混合物。

15 实施例 3: 连续地由 HIPE 制备泡沫
 A) HIPE 制备

水相“C”是在 600 升溶液体积中溶有 24 公斤氯化钙制备而成的。水相“D”是在 60 升溶液体积中溶有 600 克过硫酸钠制备而成的。油相是通过将丙烯酸 2-乙基己酯(EHA, 7550 克)、异丁烯酸 2-乙基己酯(EHMA, 7550 克)、和乙二醇二异丁烯酸酯(EGDMA, 3770 克)、IDE 乳化剂(940 克)和二牛油二甲基甲基硫酸铵(DTDMAMS, 24.0 克)混合而制得的。这给出了 40:40:20 的 EHA:EHMA:EGDMA 单体比例。

将分开的油相(25℃)和水相“C”(95℃)液流进料到如在下述文献中描述的静态混合器系统中: PCT 申请 WO 01/27165“在管线内制备 HIPE 的装置和方法”, 于 2001 年 4 月 19 日出版, 在 Catalfamo 等人名下。可在其设计、直径和长度方面改变静态混合器的构型, 以按照需要获得不同的剪切水平, 从而在所得 HIPE 泡沫中获得不同的泡孔径。典型的静态混合器设计是这样的, 直径为 1 英寸、长度为 24 英寸, 乳液流速 2 升/分, 其中包含 12 个静态混合器部件的静态混合器, 再连接直径为 1 英寸、长度为 12 英寸, 包含 6 个静态混合器部件的静态混合器。调节水相“C”与油相的相对流速以提供 27:1 的比例。形成了 HIPE 后, 立即将水相“D”注射到流经后面 12 英寸静态混合器的 HIPE 流中, 该混合器在出口前由 6 个注射部位。调节水相“D”的流速以带来最高达约 30:1 的 W:O 比例。排出的 HIPE 是白色的可流动乳液, 其所具有的粘度反映了在形成期间所施加的剪切程度。(对于该实例, 可以使用能将组分乳化的任何方法, 因为泡孔径和微结构不是实现该实例目的的关键因素。)

20 B) HIPE 的聚合/熟化

一旦经判断 HIPE 形成是稳定的, 即可以通过任一种途径将从静态混合器中流出的所有或一部分乳液转移, 采用何种途径取决于随后的 HIPE 熟化的需要。可采取的选择是, 在包括成形模子的容器中收集 HIPE, 在运送带上将其制成特定厚度的直线片以形成连续的片, 将所得的片插在两个特定厚度的移动片之间, 将其经由圆柱形容器或室例如管道泵送, 并将其垂直泵送到具有任何横截面大小的室内。一般情况下, 这些接取部件所起的作用是将 HIPE 形成所需的最终形状(或可轻易地转化成所需最终形状的形状), 同时还提供在合理的时间内进行熟化所需的热量。经常供给热量以将 HIPE 的温度保持在其最初形成时的温度。这些接取部件具有出口, 基本上熟化的 HIPE 泡沫以特定形状从该出口排出去。例如, 可将 HIPE 流分配在运送带上, 该

运送带经过设定为 95℃ 的熟化烘箱约 3 分钟。所排出的熟化的 HIPE 泡沫应当是一般厚度为约 1 毫米至约 10 毫米、且宽度最高达数米的连续的形成片。

C) 泡沫洗涤和脱水

排出熟化系统的熟化 HIPE 泡沫含有残余的水相(水相含有溶解或悬浮的乳化剂、电解质、引发剂残余物和引发剂), 残余水相的重量是聚合的单体重量的约 30 倍(30×)。水相一般是通过施以压缩以将大部分水相挤出来而除去的, 例如, 让 HIPE 泡沫片经过一系列装配有真空的双孔压料辊, 以将泡沫中残余的水相含量逐渐降至约是聚合材料重量的 6 倍(6×)。在任何时候, 可将泡沫片在含有任何所需的水溶性助剂的水溶液中再饱和, 并在一系列装配有真空的三孔压料辊中挤压至约 4×的水相含量。

如果在乳化期间施加的剪切是足够的, 则在最后的捏夹后, 泡沫以约 0.021 英寸(0.053 厘米)的厚度保持被压缩的状态。然后将泡沫在空气中干燥约 16 小时。还使用任何加热方法例如暴露于强制热气流将泡沫片干燥。这样的干燥将水分含量降至占聚合材料重量的约 9 至 17%。这时, 泡沫片非常容易包模成型。泡沫还含有约 5% 重量百分比的残余乳化剂。当在水中膨胀时, 其自由吸收容量为约 30 毫升/克, 并且玻璃转化温度为约 23℃。

虽然已经举例说明和描述了本发明的多个不同实施方案和/或独立特征, 但是对于本领域技术人员来说显而易见的是, 在不背离本发明实质和范围的情况下, 可作不同的其它改变和改进。对于本领域技术人员来说还显而易见的是, 在上文公开内容中给出的实施方案和特征的所有组合是可能的, 并且可带来本发明优选的实施方案。因此, 本申请权利要求书覆盖了在本发明范围内的所有这样的改变和改进。

实施例 4. 形成多层 HIPE 泡沫

对上文实施例 3 的方法所作的改动提供了连续的 HIPE 泡沫, 该连续泡沫具有在复合结构中连接的不连续类型的 HIPE 泡沫。1998 年 10 月 6 日公布的美国专利 5,817,704(Shiveley 等人)对这样的“不均匀”泡沫作了一般性描述。具体来说, 提供两种 HIPE 液流例如在实施例 3 中描述的那种 HIPE 液流, 其中这两种 HIPE 液流在某些关键参数例如 W:O 比例、单体制剂、引发剂类型、流速、结构的几何形状(见下文)、所施加的剪切的量等方面不同。在一个实施方案中, 将这两种 HIPE 液流提供到运送带上, 一种 HIPE 液流并排在另一种的上面, 其中上层 HIPE 是用最小剪切形成的, 下层 HIPE 是

用强很多的剪切形成的。此外，上层 HIPE 以约是下层液流的五分之一的流速生成，但都形成基本上成直线的片。优选最后不向上层液流注射引发剂水溶液，由此依赖下层 HIPE 中的引发剂来进行聚合和熟化。所得复合结构是两个片的结构，下层片较厚，二者具有相同的宽度，通过在两个乳液的界面上一定程度的混合而连接在一起。这样的复合片在吸收制品中可能是特别优选的，因为作为上层的主要吸收部件将具有较大的泡孔，并且能更迅速地吸收流体，由此解决了在吸收制品应用中经常发生的流体涌出问题。通过更强的剪切形成的较厚的下层 HIPE 泡沫可进一步设计以具有“干燥后变薄”性质和较小的泡孔，二者都有助于显著增加毛细脱水能力，这样最初由该复合片的上层吸收的流体将基本上通过毛细压力落差、甚至迎着重力而迁移到下层内，因此干燥上层，可以想象，当吸收制品是由人或动物使用的类型时，由于靠近穿戴者的皮肤表面而使得上层得以干燥。这赋予了表面干燥，这是高度理想的，同时使得所吸收的流体远离穿戴者，并进一步按照需要虹吸流体、甚至迎着重力虹吸流体。对于这样的应用，使用快速熟化化学过程的特别的优点是，两种不同乳液的混和需要较少的时间，这样界面保持得更清楚，就象两层的特征一样。

对于吸收产品例如棉塞，可能需要在同心圆筒中将 HIPE“挤出”，其中较强剪切的 HIPE 被挤出来，而内部的同心圆筒被在外部同心圆筒中的较弱剪切的 HIPE 环绕。一旦熟化并离开圆柱形熟化室，即可将它们切成一定长度并转化成最终的棉塞形状。

对于本领域技术人员来说显而易见的是，在临熟化之前形成并连接的二种-或三种或更多种不同的 HIPE 可在许多属性方面不同，不仅仅是剪切速度不同，并且在熟化前，每个液流可在其它液流内或者在其它液流上面形成无数种形状和几何体。

25 实施例 5. 对于不同性质，在制剂上的改变

按照实施例 1 的方法，改变油相以及相关组分的流速以评价在本发明的这些示例性泡沫中所关注的性质的影响，如表 3 所示。

表 3. 单体制剂以及所得关注的性质

条件	% EHA	% EHMA	% EGDMA	% HDDA	% STY	W:O 比例	屈服压 力 (psi)	T _g (°C)	95°C 时 HIPE 的大约 熟化时间 (分钟)
A	58.5	6.5	33	2	0	40:1	1.55	25°	3
B	40	41	19	0	0	25:1	2.00	20°	3
C	39	40	21	0	0	25:1	1.70	25°	3
D	35	49	16	0	0	25:1	1.36	17°	3
E	33	53	14	0	0	25:1	0.76	14°	3
F	26	60	14	0	0	25:1	1.15	20°	3
G	68	0	22	0	10	25:1	1.68	25°	5
H	66	0	24	0	10	25:1	1.32	22°	5
I	72	4	4	20	0	25:1	0.98	-6°	3
J	38	38	20	4	0	25:1	2.71	22°	3
K	68	0	22	0	10	30:1	--	25°	5
L	70	0	25	0	5	35:1	--	27°	5
M*	58.3	0	18.7 DVB55	0	23	25:1	1.00	20°	20
N*	55	0	33.0 DVB55	12	0	45:1	1.6	22°	10

*实例 M 和 N 是为了比较而提供的, 它们不在本发明范围内, 因为苯乙烯组分(DVB55, 其是 55% 纯度的 DVB, 得自 Dow Chemical of Midland, MI 加苯乙烯)超过了本发明制剂的约 15% 的容许限度, 这会明显延长熟化时间。

5 实例 4 A-L 是本发明组合物的实例。通过已经使用不同的丙烯酸烷基酯和异丁烯酸烷基酯作为共聚单体以及使用不同的二和三丙烯酸酯和异丁烯酸酯作为交联单体而尝试了多种其它改变。这样的单体和替代交联剂的实例

在本发明上文中提及过。在例如 W:O 比例、乳化剂类型和施加给乳液的剪切等项目上的进一步改变是特定结果的变量。

实施例 6. 含有混合交联剂的制剂

混合交联剂是含有不同的反应性官能团的交联剂。其非限制性实例包括

5 乙二醇丙烯酸异丁烯酸酯(EGAM)、1,6-己二醇丙烯酸异丁烯酸酯(HDAM)、新戊二醇丙烯酸异丁烯酸酯(NGAM)和相关的多官能化合物。在这样的交联剂中，丙烯酸酯:异丁烯酸酯官能团的比例可以为 100:0 至 0:100，但是通常为约 30:70 至约 70:30。为了举例说明，在某些实例中，通过对丙烯酸单酯化后的(或异丁烯酸化的)醇(例如丙烯酸 2-羟基乙酯)用异丁烯酸(或丙烯酸)

10 酯化来将该比例控制为 50:50。按照实施例 1 的方法，通过仅改变油相组分来评价它们对于本发明中示例性泡沫被关注性质的影响，如表 4 所示。

表 4. 使用混合交联剂的单体制剂以及所关注的性质

条件	% EHA	% EHMA	% EGDMA	% EGMA	% NPDMA	% NGAM	W:O Ratio	密度 (mg/cc)	屈服压力 (psi)	Tg (°C)
A	76.5		12.1			11.4	30	33	0.57	9°
B	76.5		12.1		11.4		30	33	0.72	22°
C	76.4		12.1	11.5			30	32	0.71	-1°
D	76.4		23.6				30	34	0.87	15°
E	46.0	34.0		20.0			31	33	0.32	1°
F	65.0	15.0	20.0				31	32	0.46	0°
G	46.0	34.0		20.0			25	38	0.46	9°
H	65.0	15.0	20.0				25	41	1.02	6°

*EGDMA 和 NPDMA 是“标准的”对称交联剂。EGAM 和 NGAM 是不对称交联剂。EGAM 含 93% EGAM 和 7% EGDMA。NGAM 含 23% NPDA、53% NPAM 和 24% NPDMA。实施例 6 A-H 都在本发明范围内。

5 在本申请中提及的所有专利、专利申请(和针对其公布的任何专利, 以及任何相应的出版的国外专利申请)和出版物的公开内容引入本发明以作参考。然而, 很明显, 没有承认引入本发明以作参考的任何文件提出或公开了本发明。

图 1

