



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101356202 B

(45) 授权公告日 2011.05.25

(21) 申请号 200680045363.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006.11.30

C08F 220/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

11/293,043 2005.12.02 US

11/561,145 2006.11.17 US

(56) 对比文件

CN 1665549 A, 2005.09.07, 权利要求

14-33, 说明书第5页第2段, 第11页第4段, 第18页第2段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.06.02

审查员 黄姗

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/061378 2006.11.30

(87) PCT申请的公布数据

W02007/111716 EN 2007.10.04

(73) 专利权人 艾沃尼克施拖克豪森公司

地址 美国北卡罗来纳州

(72) 发明人 A·J·朗 D·A·泽伦斯

I·阿梅德 S·J·史密斯

M·R·罗斯托可 W·C·博恩雅德

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 陈宙

权利要求书 5 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物

(57) 摘要

制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法包括制备具有至少约 40mol% 中和度的预先中和过的单体溶液, 制备包含单烯键式不饱和单体的单体溶液, 所述单体之一含有烷氧基硅烷官能度, 制备引发剂体系溶液并将该溶液加入到所述单体溶液中, 将前述溶液混合成聚合溶液, 冷却该聚合溶液, 以及后中和所述聚合物。

1. 一种柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其包含以下的反应产物:
包含至少 15 质量%的选自羧酸、羧酸盐、磺酸、磺酸盐、磷酸、或磷酸盐的单烯键式不饱和单体的单体溶液;
含有烷氧基硅烷官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;
含有酯单体的可共聚的亲水性二醇;
引发剂体系,其中所述引发剂选自过氧新戊酸叔戊基酯或 2,2'-偶氮二(2,4'-二甲基戊腈);和
中和剂,其中将所述不饱和单体中和到至少 25mol%;和
其中所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的残余单烯键式不饱和单体含量少于 1,000ppm。
2. 权利要求 1 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中当暴露于水时,所述烷氧基硅烷官能度形成如下硅烷醇官能团:该硅烷醇官能团缩合以生成交联聚合物。
3. 权利要求 1 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述单烯键式不饱和单体包含含有羧酸盐的单体。
4. 权利要求 1 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯包含含有三烷氧基硅烷官能团的单体。
5. 权利要求 4 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述单体包含以下的至少一种:甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三丙氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯、或 3-甲基丙烯酰氧基丙基三(甲氧基乙氧基)硅烷。
6. 权利要求 1 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述含有酯单体的可共聚的亲水性二醇选自二甘醇甲基醚甲基丙烯酸酯和聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯。
7. 一种制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其包括以下步骤:
 - a) 制备引发剂体系溶液,其中所述引发剂选自过氧新戊酸叔戊基酯和 2,2'-偶氮二(2,4'-二甲基戊腈);
 - b) 制备包含单烯键式不饱和单体的单体溶液,所述单体之一包含烷氧基硅烷官能度;
 - c) 将所述引发剂体系和所述单体溶液混合以形成聚合溶液;
 - d) 加热所述聚合溶液以促进该聚合溶液的反应;
 - e) 冷却该聚合溶液;和
 - f) 中和步骤 e) 的聚合物到至少 25mol%;从而形成超吸收性聚合物组合物,其干燥聚合物的残余单烯键式不饱和单体含量少于 1,000ppm。
8. 一种柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其包含以下的反应产物:
至少 15 质量%的选自羧酸、羧酸盐、磺酸、磺酸盐、磷酸、或磷酸盐的单烯键式不饱和单体;
增塑剂;
含有烷氧基硅烷官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;

引发剂体系,其中所述引发剂选自过硫酸钠或 2,2'-偶氮二-2-脒基丙烷二氢氯化物;
和

中和剂;

其中所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的残余单烯键式不饱和单体含量少于 1,000ppm。

9. 权利要求 8 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述单烯键式不饱和单体包含含有羧酸盐的单体。

10. 权利要求 8 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述增塑剂是多羟基有机化合物。

11. 权利要求 8 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述增塑剂占所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的 15-40wt%。

12. 权利要求 8 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述增塑剂是聚乙二醇,所述中和剂是氢氧化钠以及所述含有烷氧基硅烷官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯是甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯。

13. 一种柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其包含以下的反应产物:

至少 15 质量%的选自羧酸、羧酸盐、磺酸、磺酸盐、磷酸、或磷酸盐的单烯键式不饱和单体;

增塑剂;

含有烷氧基硅烷官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;

链转移剂;

引发剂体系,其中所述引发剂选自过硫酸钠或过氧化氢;和

中和剂;

其中所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的平均分子量为 100,000-650,000g/mol,以及所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的 16 小时后的粘度小于 10,000cps 和残余单烯键式不饱和单体含量少于 1,000ppm。

14. 权利要求 13 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯包含含有三烷氧基硅烷官能团的单体,其中所述单体是所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的至少 0.1wt%。

15. 权利要求 13 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述含有烷氧基硅烷官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯是甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯。

16. 权利要求 13 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述增塑剂是多羟基有机化合物。

17. 权利要求 13 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述增塑剂是聚乙二醇。

18. 权利要求 13 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述链转移剂是醇、有机酸、无机酸或有机胺中的至少一种。

19. 权利要求 13 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述链转移剂是次磷酸。

20. 权利要求 13 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述增塑剂是聚乙二醇,所述中和剂是氢氧化钠;以及所述含有烷氧基硅烷官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯是甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯。

21. 权利要求 13 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其具有至少 24wt%的固含量。

22. 权利要求 13 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述引发剂体系包含选自过硫酸钠,或 2,2'-偶氮二-2-脒基丙烷二氢氯化物的引发剂。

23. 权利要求 13 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的重均分子量为 100,000-300,000g/mol。

24. 权利要求 13 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其中所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物包含过渡金属盐并且所述过渡金属盐是硫酸铁。

25. 一种制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其包括以下步骤:

a) 制备单体溶液,其包含链转移剂、增塑剂、含有烷氧基硅烷官能度的交联剂单体、单烯键式不饱和单体,所述单体之一包含其中酸基被中和到至少 25mol%的官能度;

b) 引发步骤 a) 的单体溶液混合物以使 a) 的单体溶液混合物聚合到至少 50%的聚合度,其中引发剂选自过硫酸钠或 2,2'-偶氮二-2-脒基丙烷二氢氯化物;

c) 向步骤 b) 的聚合溶液中加入第二单体溶液;

d) 使步骤 c) 的溶液聚合;和

e) 任选地中和步骤 d) 的聚合物;

从而形成柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其平均分子量为 100,000-650,000g/mol,以及所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的 16 小时后的粘度小于 10,000cps 和残余单烯键式不饱和单体含量少于 1,000ppm。

26. 权利要求 25 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的重均分子量为 100,000-300,000g/mol,以及所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的残余单烯键式不饱和单体含量少于 500ppm 和固含量为至少 24wt%。

27. 权利要求 8 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其进一步包含硅烷醇官能交联剂。

28. 权利要求 13 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其进一步包含硅烷醇官能交联剂。

29. 一种制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其包括以下步骤:

a) 制备其中酸性单体被至少部分中和的预先中和过的单体溶液;

b) 向所述预先中和过的单体溶液中加入含有三烷氧基硅烷官能团的烯键式不饱和单体、和分子量 200-10,000 的低分子量聚烯属二醇的混合物;

c) 制备至少 2 种引发剂体系溶液,其中所述引发剂体系包含选自氧化剂和还原剂的引发剂;

d) 将步骤 b) 的单体溶液在聚合过程中和步骤 c) 的至少 2 种引发剂体系溶液连续加入到水中以形成混合物,其中所述混合物反应以形成聚合物;

e) 任选地在加快的流速下加入步骤 c) 的至少 2 种引发剂体系溶液;

f) 冷却该聚合物;和

g) 后中和步骤 f) 的经过冷却的聚合物以将该聚合物的中和度提高到至少 60mol%。

30. 权利要求 29 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述预先中和过的单体溶液包含丙烯酸。

31. 权利要求 29 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述氧化剂是过氧化氢和所述还原剂是异抗坏血酸钠。

32. 权利要求 29 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述氧化剂与还原剂的摩尔比是 6 : 1-2 : 1。

33. 权利要求 29 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中在步骤 g) 中将聚合溶液冷却至 20℃ -40℃。

34. 权利要求 29 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述含有三烷氧基硅烷官能团的烯键式不饱和单体是甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

35. 权利要求 29 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述低分子量聚烯属二醇是聚乙二醇。

36. 权利要求 29 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物。

37. 一种制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其包括以下步骤:

a) 制备其中酸性单体被至少部分中和的单体溶液;

b) 向所述单体溶液中加入链转移剂;

c) 向所述单体溶液中加入含有三烷氧基硅烷官能团的烯键式不饱和单体、和分子量 200-10,000 的低分子量聚烯属二醇的混合物;

d) 制备至少 2 种引发剂体系溶液以及向所述单体溶液中加入所述引发剂体系溶液,其中所述混合物反应以形成聚合物,其中所述至少 2 种引发剂体系包含过氧化氢和异抗坏血酸钠;

e) 冷却步骤 d) 的聚合物;和

f) 后中和步骤 e) 的经过冷却的聚合物以将该聚合物的中和度提高到至少 60mol%,其中所述氧化剂与还原剂的摩尔比是 6 : 1-2 : 1。

38. 权利要求 37 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中步骤 a) 的单体溶液包含丙烯酸。

39. 权利要求 37 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中在步骤 e) 中将聚合溶液冷却至 20℃ -40℃。

40. 权利要求 37 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述含有三烷氧基硅烷官能团的烯键式不饱和单体是甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

41. 权利要求 37 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述低分子量聚烯属二醇是聚乙二醇。

42. 权利要求 37 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物。

43. 一种制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其包括以下步骤:

a) 制备预先中和过的单体溶液,其具有至少 40mol% 中和度和包含链转移剂、以及含有三烷氧基硅烷官能团的烯键式不饱和单体、和分子量 200-10,000 的低分子量聚烯属二醇的混合物;

b) 制备至少 2 种引发剂体系溶液;

c) 将步骤 a) 的单体溶液在聚合过程中和步骤 b) 的至少 2 种引发剂体系溶液连续加入到水中以形成混合物,其中所述混合物反应以形成聚合物;

d) 在加快的流速下加入步骤 b) 的至少 2 种引发剂体系溶液;

e) 冷却步骤 d) 的聚合物 ;和

f) 后中和步骤 e) 的经过冷却的聚合物以将该聚合物的中和度提高到至少 60mol %。

44. 权利要求 43 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述预先中和过的单体溶液包含丙烯酸。

45. 权利要求 43 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述引发剂体系包含选自氧化剂和还原剂的引发剂。

46. 权利要求 43 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述氧化剂是过氧化氢和所述还原剂是异抗坏血酸钠。

47. 权利要求 43 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述氧化剂与还原剂的摩尔比是 6 : 1-2 : 1。

48. 权利要求 43 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中在步骤 e) 中将聚合溶液冷却至 20°C -40°C。

49. 权利要求 43 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述含有三烷氧基硅烷官能团的烯键式不饱和单体是甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

50. 权利要求 43 的制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法,其中所述低分子量聚烯属二醇是聚乙二醇。

51. 权利要求 43 的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物。

柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物

[0001] 本申请要求分别于 2005 年 12 月 2 日和 2006 年 11 月 17 日提交的美国申请 Nos. 11/293, 043 和 11/561, 145 的优先权, 其公开内容清楚地通过引用并入本文。

背景技术

[0002] 本发明涉及柔性 (flexible) 超吸收性粘结剂聚合物组合物以及制备该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的聚合方法。

[0003] 粘合剂或粘结剂是许多吸收性制品的必需成分。虽然粘合剂有利地将制品保持在一起, 但是粘合剂也会有干扰吸收性制品中的吸收流体能力的倾向。粘合剂通常是疏水性的, 因此它们不有益于吸收能力或液体传递功能。此外, 大多数粘合剂是非吸收性的并因而无法提供液体保留作用。

[0004] 亲水性粘合剂包括由水溶性聚合物例如聚(乙烯醇)、聚(乙烯基甲基醚)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(环氧乙烷)或者纤维素衍生物例如羟丙基纤维素配制的粘合剂。葡聚糖、淀粉和植物胶已经用于提供亲水性粘合剂。这些材料在干燥条件下提供粘附力。然而, 当暴露于含水流体时, 这些材料由于它们实质上可溶于含水流体中而失去粘结能力。

[0005] 使亲水性粘合剂在暴露于含水流体时变得更实用的一种已知方法是将水溶性聚合物交联。由于交联, 所述材料变得可溶胀并且不再可溶于含水流体中。然而, 由于经过交联的聚合物是热固性的, 因此它们难以施加至基材上或者与表面建立密切接触, 这是因为经过交联的聚合物是固体材料并且流动能力小或不能流动。通常, 经过交联的聚合物是坚硬的、刚性和脆性的。这些聚合物不具有许多吸收性制品由于聚合物的最终用途所需的柔性。

[0006] 大多数现有的粘结剂吸收能力小或无吸收能力。因此需要还可充当为所述应用增添附加吸收能力的吸收剂的粘结剂聚合物。这里, 将这些特性的粘结剂聚合物称为柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物, 其可以在本文中被称为柔性吸收性粘结剂或 FAB, 从而用于具有潜在交联能力的亲水性柔性粘结剂或涂料中。所述超吸收性聚合物组合物可以像水溶性聚合物一样容易地施加, 因为所述亲水性聚合物溶液在交联之前能够流动。潜在的交联能力也可提供在所述聚合物已与基材建立密切接触或者已形成期望的最终形状或形态之后交联该聚合物的简单方法。

[0007] Soerens 等在美国专利 6, 737, 491 中描述了特别适合用于制造吸收性制品的吸收性粘结剂组合物, 其包含单烯键式不饱和聚合物以及含有烷氧基硅烷官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。Soerens 等还描述了包括以下步骤的制备被报道为醇基水溶性粘结剂组合物的吸收性粘结剂组合物的方法: 制备单体溶液, 将所述单体溶液加入到引发剂体系中, 以及活化该引发剂体系内的聚合引发剂。

[0008] 制备水溶性聚合物方面的问题之一是留在所述聚合物中的残余单烯键式不饱和单体含量的大小。对于个人卫生制品中的应用, 要求所述超吸收性聚合物组合物的残余单烯键式不饱和单体含量的数值小于约 1000ppm。另外, 对于所述柔性超吸收性粘结剂组合物, 希望具有至少 24wt% 的固含量。

[0009] 除上述以外,所述现有柔性吸收性粘结剂组合物的另一方面在于必须使用相对较稀的聚合物溶液以便该溶液不会开始交联,其中交联被称为凝胶化。由于一般通过将所述溶液施涂于基材上然后干燥该溶液以形成交联的吸收性涂层来使用该溶液,干燥稀溶液的成本会比期望的更高。

[0010] 在使用烷氧基硅烷作为交联剂的情况下,在不限制本发明的情况下,可以通过以下理论来说明凝胶化。作为统计概率的函数,两条聚合物链上的烷氧基硅烷官能单元在溶液中相互“寻找”以提供缩合并形成交联。一种方法是通过使用约 20wt% 的聚合物浓度来保持该概率处于低水平。另一种方法是通过减少被引入聚合物中的烷氧基硅烷官能度的量来降低凝胶化的概率。例如,简单近似法显示将烷氧基硅烷的一半引入所述聚合物中应当使聚合物浓度加倍。因而,引入一半烷氧基硅烷的 40% 聚合物溶液应当具有与柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的 20% 溶液相同的稳定性。然而,该 40% 溶液需要少得多的能量和成本以将溶液干燥成吸收性涂层。

[0011] 因此需要的是具有潜在交联能力以及能够以有吸引力的成本制备的亲水性聚合物。所述聚合物可以像水溶性聚合物一样容易地施加,因为所述亲水性聚合物溶液在交联之前能够流动。潜在的交联能力也可提供在聚合物已与基材建立密切接触或者已形成期望的最终形状或形态之后交联该聚合物的简单方法。另外需要或期望具有合适柔性水平的上述聚合物。

[0012] 另外,在吸收性制品领域内需要来自聚合物溶液的柔性吸收性粘结剂、粘合剂或涂料,其中所述超吸收性聚合物组合物的残余单烯键式不饱和单体少于约 1,000ppm,例如少于约 700ppm。本发明的一个目的在于将所述聚合物溶液的固含量提高到至少约 24wt%,例如至少约 30wt%。本发明的另一目的在于所述超吸收性聚合物组合物在 16 小时后(从聚合完成起)的粘度小于约 10,000cps,例如约 500cps- 约 5,000cps。

[0013] 柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的颜色和粘度稳定性以及被涂覆基材的性能也会要求改善。为了实现上述改善,期望获得制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的可替代方法。

[0014] 此外,在吸收性制品领域内需要可通过超吸收性聚合物的后施涂、湿分诱导交联作用而制备的所述柔性吸收性粘结剂、粘合剂或涂料。

[0015] 概述

[0016] 响应超吸收性聚合物领域中的需要,可用作柔性粘结剂、粘合剂或涂料的新型柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物是本申请的主题。该新型柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物具有粘结剂和吸收特性。所述超吸收性聚合物组合物包含具有后施涂、湿分诱导交联作用的能力以及残余单烯键式不饱和单体含量少于约 1,000ppm 的粘结剂聚合物。该能力提供在卫生制品方面具有更大用途的吸收性制品。

[0017] 通过以下的反应形成所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物:包含至少 15 质量%单烯键式不饱和单体、含有烷氧基硅烷官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的单体溶液;含有酯单体的可共聚的亲水性二醇;和引发剂体系,其中该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的残余单烯键式不饱和单体含量少于约 1,000ppm。

[0018] 在另一方面中,所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物可以由至少 15 质量%单烯键式不饱和单体的单体、引发剂体系;含有烷氧基硅烷官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸

酯 ;和增塑剂制得,其中所述超吸收性聚合物具有约 100,000–约 650,000g/mol 的重均分子量,以及该超吸收性聚合物组合物在 16 小时后的粘度小于约 10,000cps 和残余单烯键式不饱和单体含量少于约 1,000ppm。此外,在另一方面中,所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物具有至少 24wt% 的固含量。

[0019] 在另一方面中,所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物由包括以下步骤的方法制成 :a) 制备引发剂体系 ;b) 制备包含单烯键式不饱和单体的单体溶液,所述单体之一包含烷氧基硅烷官能度 ;c) 将所述引发剂体系和所述单体溶液混合以形成聚合溶液 ;d) 使所述溶液聚合 ;e) 任选地中和步骤 d) 的聚合物 ;其干燥聚合物的残余单烯键式不饱和单体含量少于约 1,000ppm。

[0020] 在另一方面中,所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物由包括以下步骤的方法在水中制成 :a) 制备单体水溶液,其包含增塑剂、氧化还原引发剂体系的组分、热引发剂、含有烷氧基硅烷官能度的交联单体、链转移剂 ;含有中和到至少 25mol% 的酸基的单烯键式不饱和单体 ;b) 引发步骤 a) 的单体溶液混合物以使 a) 的所述单体溶液混合物聚合到至少 50% 的中和度 ;c) 向步骤 b) 的聚合溶液中加入包含中和到至少 25mol% 的酸基的单烯键式不饱和单体的第二单体溶液以及任选地步骤 a) 的剩余成分 ;d) 使步骤 c) 的溶液聚合 ;和 e) 任选地中和步骤 d) 的聚合物以形成柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其平均分子量为约 100,000–约 650,000g/mol,16 小时后的粘度小于约 10,000cps 以及残余单烯键式不饱和单体含量少于约 1,000ppm。

[0021] 在另一方面中,发现了产生具有改善的粘度稳定性和性能特性的合适的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的聚合方法。在这里所述的聚合方法中,可以通过包括以下步骤的方法在水中制成柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物 :a) 制备预先中和过的单体溶液 ;b) 向该预先中和过的单体溶液中加入含有三烷氧基硅烷官能团的烯键式不饱和单体、和分子量约 200–约 10,000 的低分子量聚烯属二醇的混合物 ;c) 制备至少 2 种引发剂体系溶液 ;d) 将步骤 b) 的单体溶液混合物和步骤 c) 的引发剂体系溶液加入到水中,其中所述混合物反应以形成聚合物 ;e) 任选地在加快的流速下除单体溶液添加以外加入步骤 c) 的至少 2 种引发剂溶液 ;f) 冷却该聚合物 ;和 g) 后中和步骤 f) 的经过冷却的聚合物以将该聚合物的中和度提高到至少约 60mol%。

[0022] 考虑到上述内容,提供制备所述柔性粘结剂聚合物溶液和涂料组合物的方法是本发明的特征和优点。

[0023] 定义

[0024] 应当注意到,当用于本公开时,术语“包含”、“包括”以及来自根源术语“包含”的其他派生词意图是开放式的术语,其指明任何所述特征、要素、整数、步骤或组分的存在,而且并不意图排除一种或多种其他特征、要素、整数、步骤、组分或其组合的存在或加入。

[0025] 术语“吸收性制品”一般是指能够吸收和容纳流体的装置。例如,个人护理吸收性制品是指贴着或靠近皮肤放置以吸收和容纳身体排出的各种流体的装置。术语“一次性”在本文中用来描述一次使用之后不打算进行清洗或者复原或作为吸收性制品再次使用的吸收性制品。所述一次性吸收性制品的实例包括但是不限于个人护理吸收性制品、保健 / 医疗吸收性制品以及家用 / 工业吸收性制品。

[0026] 术语“粘结剂”包括能够使其自身附着在基材上或者能够使其他物质附着在基材

上的材料。

[0027] 术语“刮刀涂布法 (knife over roll coating)”是指其中刮刀以规定间隙设置在处于移动辊上于该刮刀下方移动的基材上方的方法。以这种方式,所述刮刀将规定厚度的涂料铺展在该基材上。

[0028] 本文使用的术语“单体 (单数或复数)”包括单体、低聚物、聚合物、单体混合物以及任何能够与单烯键式不饱和的羧酸、磺酸或磷酸或其盐共聚的其他反应性化学物种。

[0029] 术语“无纺布物”和“无纺网”是指材料和网状物,或者其具有交互铺置 (interlaid) 的单独纤维或长丝结构的、但是不象针织物中那样处于可辨别方式的材料。术语“纤维”和“长丝”可互换地使用。已由多种方法形成无纺布物或网,例如熔喷法、纺粘法、气流成网法和粘合梳理成网法。无纺布物的基重通常用每平方米材料的盎司数 (osy) 或每平方米的克数 (gsm) 表示,而纤维直径通常用微米表示。(注意,为了将 osy 换算成 gsm,用 osy 乘以 33.91)。

[0030] 术语“聚合物”包括但是不限于均聚物,共聚物,例如嵌段、接枝、无规和交替共聚物、三元共聚物等,及其共混物和改性物。此外,除非特别地另作限制,术语“聚合物”应当包括物质的所有可能的构型异构体。这些构型包括但是不限于等规、间规和无规对称。

[0031] 术语“辊式印刷”或“辊涂”是指以下方法,其中通过使用一根或多根辊 (可以是刻花辊) 及联合滚筒 (pool cylinder) 将所述沉积材料从辊上以大致均匀层转移至基材上,从而实现将沉积材料 (通常作为糊剂) 施涂至基材上。刮刀用于刮掉辊或基材上任何过量的沉积材料。刮刀可以是平的或者具有带图案的边缘,例如狭缝或脊状。

[0032] 术语“溶液”在用于短语“柔性超吸收性粘结剂聚合物溶液”及其派生语句时,是指尚未被实质交联 (即,前体) 的但是一旦发生交联将产生所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的聚合物溶液。

[0033] 术语“自发交联”是指在除了不大于约 150°C、例如不大于约 120°C 或不大于约 100°C 的规定温度以外没有辐射、催化或任何其他诱导的情况下发生的交联。

[0034] 术语“超吸收剂”是指水可溶胀的、不溶于水的有机或无机材料,其在最有利的条件下在含有 0.9wt% 氯化钠的水溶液中能够吸收至少约 10 倍其重量或至少约 15 倍其重量。所述超吸收性材料可以是天然的、合成的、以及改性的天然的聚合物和材料。另外,所述超吸收性材料可以是无机材料例如硅胶,或者有机化合物例如交联聚合物。

[0035] 详述

[0036] 本发明涉及具有后施涂、湿分诱导交联的能力的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物。本发明还包括制备和施用所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的方法。所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物可以用于除了粘合性能之外还能够提供流体保留性能的吸收性粘结剂组合物中。因而,该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物特别适合于形成吸收性制品。柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物可以在本文中称作组合物或超吸收性聚合物组合物。

[0037] 更具体地,所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物是以下的反应产物:至少 15 质量%的单烯键式不饱和的羧酸、磺酸或磷酸或其盐,含有在暴露于水时形成缩合生成交联聚合物的硅烷醇官能团的烷氧基硅烷官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,含有酯单体的可共聚的亲水性二醇,和 / 或增塑剂。可以通过包括以下步骤的聚合方法制成该柔性超吸收

性粘结剂聚合物组合物 :a) 制备预先中和过的单体溶液 ;b) 向该预先中和过的单体溶液中加入含有三烷氧基硅烷官能团的烯键式不饱和单体、和分子量约 200- 约 10,000 的低分子量聚烯属二醇的混合物 ;c) 制备至少 2 种引发剂体系溶液 ;d) 分别加入步骤 b) 的单体溶液混合物和步骤 c) 的引发剂体系溶液,其中所述混合物反应以形成聚合物 ;e) 任选地在比步骤 d) 中所用的加快的流速下除单体溶液添加以外加入步骤 c) 的至少 2 种引发剂溶液 ;f) 冷却该聚合物 ;和 g) 后中和步骤 f) 的经过冷却的聚合物以将该聚合物的中和度提高到至少约 60mol%。

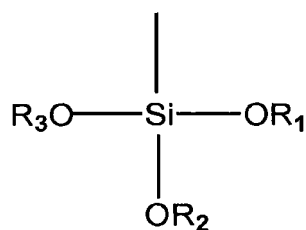
[0038] 可以被包含以制备合适的超吸收性聚合物溶液的合适单体包括含羧基的单体 :例如单烯键式不饱和的单羧酸或多元羧酸,例如 (甲基) 丙烯酸 (意味着丙烯酸或甲基丙烯酸 ;此后采用类似的表示法)、马来酸、富马酸、巴豆酸、山梨酸、衣康酸和肉桂酸 ;含羧酸酐基团的单体 :例如单烯键式不饱和的多元羧酸酐 (例如马来酸酐) ;含羧酸盐的单体 :例如单烯键式不饱和的单羧酸或多元羧酸的水溶性盐 (碱金属盐、铵盐、胺盐等) (例如 (甲基) 丙烯酸钠、(甲基) 丙烯酸三甲基胺、(甲基) 丙烯酸三乙醇胺)、马来酸钠、马来酸甲胺 ;含磺酸基团的单体 :例如脂族或芳族乙烯基磺酸 (例如乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、乙烯基甲苯磺酸、苯乙烯磺酸)、(甲基) 丙烯酸类磺酸 [例如 (甲基) 丙烯酸磺基丙基酯、2- 羟基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基丙基磺酸] ;含磺酸盐基团的单体 :例如上述含磺酸基团的单体的碱金属盐、铵盐、胺盐 ;和 / 或含酰胺基团的单体 :乙烯基甲酰胺、(甲基) 丙烯酰胺、N- 烷基 (甲基) 丙烯酰胺 (例如 N- 甲基丙烯酰胺、N- 己基丙烯酰胺)、N,N- 二烷基 (甲基) 丙烯酰胺 (例如 N,N- 二甲基丙烯酰胺、N,N- 二 - 正丙基丙烯酰胺)、N- 羟基烷基 (甲基) 丙烯酰胺 [例如 N- 羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N- 羟乙基 (甲基) 丙烯酰胺]、N,N- 二羟基烷基 (甲基) 丙烯酰胺 [例如 N,N- 二羟基乙基 (甲基) 丙烯酰胺]、乙烯基内酰胺 (例如 N- 乙烯基吡咯烷酮)。

[0039] 单烯键式不饱和的羧酸、磺酸或磷酸或其盐的量相对于所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的重量可以是约 15-99.9wt%。在一些方面,单烯键式不饱和的羧酸、磺酸或磷酸或其盐的含量可以是该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的约 25- 约 99.9wt%,例如该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的约 25- 约 90wt%,或者该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的约 30- 约 80wt%,或者对于某些预期应用是该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的约 50- 约 70wt%。

[0040] 最初将所述酸基中和到至少约 40mol% 的程度,也就是说,该酸基优选作为钠盐、钾盐或铵盐存在。优选获得在内部交联剂的存在下将其羧基被中和至约 60mol% 的程度的丙烯酸或甲基丙烯酸聚合所得的聚合物。通过混合之前将所述单体溶液中和直到至少 40mol% 和后中和所述聚合物以使得该聚合物具有至少 60mol% 的中和度,可以完成该中和。

[0041] 能够与单烯键式不饱和的羧酸、磺酸或磷酸或其盐共聚的有机单体,所述单体包含三烷氧基硅烷官能团或与水反应形成硅烷醇基团的结构部分,可用于本发明中。所述三烷氧基硅烷官能团具有以下结构 :

[0042]



[0043] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 是独立地具有 1-6 个碳原子的烷基。

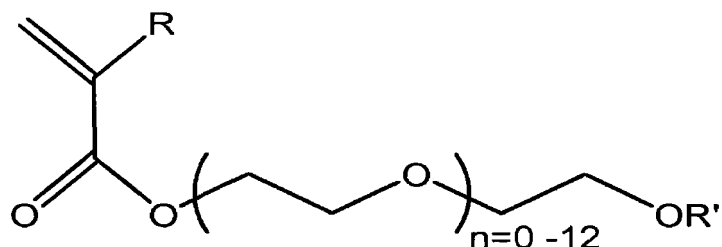
[0044] 含有三烷氧基硅烷官能团的烯键式不饱和单体适于本发明并且是期望的。期望的烯键式不饱和单体包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如含有烷氧基硅烷官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。一种特别期望的含有三烷氧基硅烷官能团的烯键式不饱和单体是甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,其可从 Dow Corning® (在 Midland, Michigan, U. S. A. 设有办公地点) 以商品名 Z-6030 硅烷以及从 Degussa (在 Parsippany, New Jersey, U. S. A. 设有办公室的企业) 以商品名 DYNASYLAN® MEMO 购得。其他合适的含有三烷氧基硅烷官能团的烯键式不饱和单体包括但不限于甲基丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三丙氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3- 丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷,和 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三(甲氧基乙氧基)硅烷。然而,预期具有三烷氧基硅烷官能团或易于与水反应以形成硅烷醇基团的结构部分例如氯硅烷或乙酰氧基硅烷的众多乙烯基和丙烯酸类单体提供所期望的效果并且是用于本发明共聚反应的有效单体。

[0045] 尽管大多数超吸收性聚合物要求加入内部交联剂以增强该聚合物,但是本发明的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物不需要加入交联剂,因为所述含有三烷氧基硅烷官能团的有机单体充当内部交联剂。该内部交联剂使所述超吸收性粘结剂聚合物组合物通过将所述水溶性前体聚合物涂覆至基材上然后除去水以活化所述潜在交联剂而形成。

[0046] 除了含有三烷氧基硅烷官能团的能够共聚的单体以外,还可以使用可以随后与含有三烷氧基硅烷官能团或与水反应以形成硅烷醇基团的部分的化合物反应的能够共聚的单体。所述单体可以包括但是不限于胺或醇。引入该共聚物中的胺基可以随后与例如但是不限于(3- 氯丙基)三甲氧基硅烷反应。引入该共聚物中的醇基可以随后与例如但是不限于四甲氧基硅烷反应。

[0047] 具有三烷氧基硅烷官能团或硅烷醇形成官能团的有机单体的量相对于该聚合物粘结剂组合物的重量可以是约 0.1- 约 15wt%。合适地,为了提供在暴露于湿分时充分的交联作用,该单体的量应当超过 0.1wt%。在一些方面,该单体添加水平是所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的约 0.1- 约 20wt%,例如该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的约 0.5- 约 10wt%;或者对于一些预期应用是该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的约 0.5- 约 5wt%。该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物可以包括含有酯单体的可共聚的亲水性二醇,例如长链亲水性单烯键式不饱和酯,例如具有 1-13 个乙二醇单元的聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯。该亲水性单烯键式不饱和酯具有以下结构:

[0048]



[0049] R = H 或 CH_3

[0050] R' = H、烷基、苯基

[0051] 单烯键式不饱和的亲水性酯的量相对于该聚合物粘结剂组合物的重量可以是所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的重量的 0-约 75wt% 单体。在一些方面,该单体添加水平是所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的约 10-约 60wt%,例如该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的约 20-约 50wt%;或者对于一些预期应用是该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的约 30-约 40wt%。

[0052] 在一些方面,所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物还可以包含亲水性增塑剂。可以使用的合适亲水性增塑剂包括但是不限于多羟基有机化合物例如甘油,以及低分子量聚烯属二醇,例如分子量约 200-约 10,000 的聚乙二醇 (PEG)。

[0053] 增塑剂的量相对于所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的重量可以是所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的重量的 0-约 75wt% 增塑剂。在一些方面,该增塑剂添加水平是所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的约 10-约 60wt%,例如对于一些预期应用是该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的约 10-约 40wt%。

[0054] 在一些方面,可以由以下制成本发明的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物:包括至少 15wt% 选自羧酸、羧酸盐、磺酸、磺酸盐、磷酸、或磷酸盐的单烯键式不饱和单体的单体;引发剂体系;和含有通过随后与水反应易于转化成硅烷醇官能度的基团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,其中所得到的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的平均分子量为约 100,000-约 650,000g/mol,例如约 100,000-约 300,000g/mol,以及所述超吸收性聚合物组合物的粘度小于约 10,000cps 和残余单烯键式不饱和单体含量少于约 1,000ppm。

[0055] 本发明的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的一个优点在于它提供能够在不大于约 150°C 的网温度 (web temperature) 下在约 10 分钟内、例如小于约 5 分钟、或小于约 1 分钟内充分自发交联的水溶性离子聚合物,从而提供使用离心保留能力测试 (如下所述) 具有以下吸收能力的柔性吸收性粘结剂层:以每克柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物计至少 1 克流体,例如以每克柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物计至少 3 克流体。

[0056] 在不大于约 150°C、例如不大于约 120°C 或不大于约 100°C 的网温度下的交联容许将所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物施加至一个或多个基材层上和然后交联,而不会降解或损害基材。显著的交联在约 10 分钟内、例如约 8 分钟内、或约 6 分钟内发生,从而提供有效的、商业上可行的、成本合算的交联方法。交联可以接着继续进行直至获得具有期望吸收能力的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物为止。该离子聚合物可以带有正电荷、负电荷或两者的结合,而且应当具有约 15mol% 或更大的离子单元含量。该离子聚合物可以包括下面所述的多种单体单元。

[0057] 在适合热引发剂而产生自由基的温度下、例如约 50°C - 约 90°C 的温度下,通过将

引发剂体系与单体溶液混合可以制备所述超吸收性聚合物组合物。可以将较低的温度用于氧化还原引发剂体系或氧化还原引发剂体系溶液。可以通过将引发剂溶解在溶剂中制成引发剂体系溶液。引发剂用于启动单体聚合。除了引发剂一般在反应中被消耗以外，引发剂的作用类似于催化剂。可能的溶剂包括但是不限于水和醇类例如乙醇。多种引发剂可以在本发明实践中有用。可以用多种方法活化聚合引发剂体系，该方法包括但是不限于热能、辐射、氧化还原化学反应、热引发剂和其他本领域已知的方法。

[0058] 一类合适的引发剂是有机过氧化物和偶氮化合物，例如过氧化苯甲酰和偶氮二异丁腈 (AIBN)。合适引发剂的实例包括过氧新戊酸叔戊基酯；2,2'-偶氮二(2,4'-二甲基戊腈) (V65B)、过硫酸钠 (NaPS)；和 2,2'-偶氮二-2-脒基丙烷二氢氯化物 (ABAH)。引发剂的合适量取决于具体的引发剂。实例包括但是不限于至少约 0.003mol/mol 的过氧新戊酸叔戊基酯；至少约 0.01mol/mol 的 2,2'-偶氮二(2,4'-二甲基戊腈)；至少约 200ppm 的过硫酸钠；和至少约 200ppm 的 2,2'-偶氮二-2-脒基丙烷二氢氯化物。

[0059] 含有 O-O、S-S 或 N=N 键的化合物可以用作热引发剂。含有 O-O 键的化合物，即过氧化物，通常用作聚合引发剂。过氧化物引发剂的实例包括：烷基、二烷基、二芳基和芳基烷基过氧化物，例如枯基过氧化物、叔丁基过氧化物、二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、枯基丁基过氧化物、1,1-二-叔丁基过氧-3,5,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-己炔-3 和二(a-叔丁基过氧异丙基苯)；酰基过氧化物，例如乙酰基过氧化物类和苯甲酰过氧化物类；氢过氧化物，例如枯基氢过氧化物，叔丁基氢过氧化物、对孟烷氢过氧化物、蒎烷氢过氧化物和枯烯氢过氧化物；过酸酯或过氧化酯，例如过氧化新戊酸叔丁酯、过辛酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、2,5-二甲基己基-2,5-二(过苯甲酸酯)和叔丁基二(过邻苯二甲酸酯)；烷基磺酰基过氧化物；过氧化单碳酸二烷基酯；过氧化二碳酸二烷基酯；过硫酸钠、2,2'-偶氮二(2,4'-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二-2-脒基丙烷二氢氯化物、二过氧化酮缩醇；酮过氧化物，例如环己酮过氧化物和甲乙酮过氧化物。在本发明的一个特定方面中，将很快分解以形成稳定的乙基自由基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$) 的有机引发剂过氧新戊酸叔戊基酯 (TAPP) 用于显著减少残余的单烯键式不饱和单体。

[0060] 在不施加热量的情况下通过氧化-还原反应生成自由基的氧化还原引发剂体系可以用于所述单体溶液的聚合以制备所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物。在该方法中，通过将该引发剂体系的氧化或还原组分中的任一个添加至单体与所述氧化还原引发剂体系的其他组分的溶液混合物的其余部分来启动聚合。该氧化还原引发剂体系的合适氧化组分包括但是不限于过氧化氢、碱金属过硫酸盐、过硫酸铵、碱性氢过氧化物 (alkali hydroperoxides)、过酸酯、二丙烯酰基过氧化物、银盐、及其组合。

[0061] 该引发剂体系的合适还原组分包括但是不限于抗坏血酸、碱金属亚硫酸盐、碱金属亚硫酸氢盐、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵、碱金属酸式亚硫酸盐、亚铁金属盐例如亚铁硫酸盐、糖类、醛类、伯醇和仲醇、及其组合。还可以使用氧化还原和热引发剂的组合。发现与热引发剂过硫酸钠 (NaPS) 联合的包含过氧化氢、硫酸亚铁和抗坏血酸的氧化还原引发剂体系，能够在产生约 100,000-约 650,000g/mol、例如约 1,000,000-约 300,000g/mol 的目标范围内的超吸收性聚合物重均分子量的同时，在本发明的水溶液聚合中显著减少残余的单烯键式不饱和单体。

[0062] 另外,已经发现包含约 6 : 1- 约 2 : 1 的氧化剂与还原剂的摩尔比、4 : 1 的摩尔比和 2 : 1 的摩尔比的氧化还原引发剂体系导致本发明的水溶液聚合中残余单键式不饱和和单体的显著减少。

[0063] 可以在聚合期间限制聚合物链生长并且由此可以控制柔性粘结剂聚合物溶液的分子量和粘度的链转移剂可以另外用于所述聚合溶液中。合适的链转移剂包括但不限于醇类例如异丙醇、有机酸例如甲酸、无机酸例如次磷酸、有机胺例如三乙胺、及其组合。在一方面中,发现次磷酸是用于所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的有效链转移剂。

[0064] 链转移剂的量相对于单键式不饱和的羧酸、磺酸或磷酸或其盐单体的重量可以是所述单体重量的 0.1- 约 20wt% 的链转移剂。在一些方面,所述链转移剂添加水平是所述单体的约 5- 约 15wt%, 例如所述单体的约 2- 约 10wt%, 或者所述单体的约 0.5- 约 1wt% 以获得所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物对于一些预期应用的期望分子量和粘度水平。

[0065] 本发明制备柔性超吸收性聚合物组合物的方法可以进一步包括过渡金属盐。一些适合于该过渡金属盐的过渡金属的实例包括但不限于钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、银等。例如,可以将过渡金属盐与所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物在其形成之前、期间和 / 或之后合并。例如,可以用于本发明中的一些过渡金属盐包括但不限于卤化物,例如氯化铁、氯化铜、硫酸盐、硝酸盐、乙酸盐、草酸盐、碳酸盐等等。硫酸铁可以用于本发明中。

[0066] 可以将本发明的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物施加至基材上,例如为了在吸收性制品的生产过程中将吸收性制品的各组分相互粘合。作为选择,可以将该超吸收性聚合物组合物单独地作为涂层施加至基材上,由此充当吸收性添加剂。可以用任何合适的施加方法、包括刮刀辊涂法或辊涂法,以连续覆盖或图案化覆盖的方式将所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物施加至基材上。印刷涂布是另外的合适施加技术,包括照相凹版印刷、丝网印刷和喷墨印刷。还可以采用喷涂将所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物施加至基材上。

[0067] 在本发明的一些方面,可以刚好在所述浓缩过的溶液被施加至基材之前将具有硅烷醇官能度的新交联来源加入到所述超吸收性粘结剂聚合物组合物中。所加入的硅烷醇交联官能度来源可以在将所述溶液施加至基材时有效将它“活化”以便凝胶化。硅烷醇 (Si-OH) 官能度的潜在来源包括但不限于:二氧化硅纳米颗粒,例如 SNOWTEX® ST-40 (可购自 NissanChemical- 美国公司,在 Houston, Texas, U. S. A. 设有办公室的企业);二氧化硅气溶胶颗粒,例如 SYLOID® 二氧化硅 (可购自 Grace Davison, W. R. Grace & Co. 的部门,在 Columbia, Maryland, U. S. A. 设有办公室);具有 Si-OH 表面的粘土,例如高岭土、膨润土、或凹凸棒土;以及沸石。另外,可以加入可溶性硅烷醇来源,例如硅酸盐,或者呈易于水解成硅烷醇的单体硅烷形式,例如但是不限于烷氧基硅烷,例如四乙氧基硅烷 (TEOS)。

[0068] 可以用任何合适方式加入所述硅烷醇来源以在涂布至基材上之前提供与所述柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物溶液的充分混合。例如,可以在 Y 型接合点将所述柔性超吸收性粘结剂聚合物溶液和硅烷醇来源的两股分开的计量过的进料流合并,并在所述流动管线中具有下游静态混合器以提供混合作用。

[0069] 合适的范围可以是在大于 25% 的聚合物浓度下提供稳定溶液的任何范围。烷氧基

硅烷官能度在 170 : 1 的丙烯酸酯与硅烷摩尔比下被引入基础柔性粘结剂聚合物溶液中。已经制得引入 75%、50% 和 25% 基础柔性粘结剂聚合物溶液的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物。(这些聚合物中丙烯酸酯与硅烷的摩尔比为 227 : 1、340 : 1 和 680 : 1。)

[0070] 下表 1 显示基于离心保留能力测试(如下所述)的吸收能力数据:

[0071] 表 1

[0072]

聚合物组合物	CRC g/g
标准 FAB:丙烯酸酯: Si-OH 比 56 : 1	14.2
50%减少的烷氧基硅烷:丙烯酸酯与 Si-OH 比 112 : 1	21.4
50%减少的烷氧基硅烷:添加高岭土以降低丙烯酸酯与 Si-OH 比至 20 : 1	15.1
50%减少的烷氧基硅烷:添加 syloid 二氧化硅以降低丙烯酸酯与 Si-OH 比至 20 : 1	14.6
50%减少的烷氧基硅烷:添加四乙氧基硅烷以降低丙烯酸酯与 Si-OH 比至 20 : 1	17.1

[0073] 如表 1 所证明的,与基础柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物相比,减少烷氧基硅烷的引入由于较低的交联密度而使离心保留能力(CRC)提高。添加硅烷醇来源,甚至添加至大于基础的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物的水平,提供比基础柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物更高的CRC,即使具有较高的交联潜力。一旦将柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物施加至基材上,可以通过烷氧基硅烷的水解和缩合以湿分诱导交联。经由该方法的活化可以在除去溶剂过程中或者在除去溶剂后通过环境湿度下暴露于空气来进行。可以通过蒸发溶剂或通过任何其他合适的技术从基材中除去溶剂。可以施加热或辐射来提高该过程的速率。溶剂回收是该过程的一部分,其方法广为本领域技术人员所知。

[0074] 另外,可以将改性剂例如相容的聚合物、增塑剂、着色剂和防腐剂引入本发明的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物中。

[0075] 在本发明的一些方面中,可以通过包括以下步骤的方法在水溶液中制备本发明的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物:a) 制备单体水溶液,其包含增塑剂、氧化还原引发剂体系的组分、热引发剂、含有烷氧基硅烷官能度的交联单体、链转移剂;含有中和到至少 25mol% 的酸基的单烯键式不饱和单体;b) 引发步骤 a) 的单体溶液混合物以使 a) 的所述单体溶液混合物聚合到至少 50% 中和度;c) 向步骤 b) 的聚合溶液中加入包含含有中和到至少 25mol% 的酸基的单烯键式不饱和单体的第二单体溶液以及任选地步骤 a) 的剩余成分;d) 使步骤 c) 的溶液聚合;和 e) 任选地中和步骤 d) 的聚合物以形成柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其平均分子量为约 100,000-约 650,000g/mol,该组合物的 16 小时后的粘度小于约 10,000cps 以及残余单烯键式不饱和单体含量少于约 1,000ppm。此外,该柔性超

吸收性粘结剂聚合物组合物可以具有至少约 24wt% 的固含量。

[0076] 在本发明的其它方面中,可以通过包括以下步骤的方法在水溶液中制备本发明的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物:a) 制备引发剂体系溶液;b) 制备包含单烯键式不饱和单体的单体溶液,所述单体之一含有烷氧基硅烷官能度;c) 将所述引发剂体系和所述单体溶液混合以形成聚合溶液;d) 加热该聚合溶液以促进所述聚合溶液的反应;e) 冷却该聚合溶液;和 f) 中和步骤 e) 的聚合物到至少约 25mol% 以形成柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,该组合物的干燥聚合物的残余单烯键式不饱和单体含量少于约 1000ppm。另外,该聚合物组合物可以具有约 100,000–约 650,000g/mol、例如约 100,000–约 300,000g/mol 的重均分子量,和 / 或小于约 10,000cps 的 16 小时后的粘度。此外,该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物可以具有至少约 24wt% 的固含量。

[0077] 在本发明的其它方面中,可以通过包括以下步骤的方法在水溶液中制备本发明的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物:a) 制备单体溶液,其包含含有氧化还原引发剂的一种组分的引发剂体系、链转移剂、增塑剂;含有烷氧基硅烷官能度的交联剂单体;以及单烯键式不饱和单体,所述单体之一含有其中所述酸基被中和到至少 25mol% 的官能度;b) 将所述氧化还原引发剂的另一组分加入到步骤 a) 的单体溶液混合物中以使 a) 的单体溶液混合物聚合;c) 将所述聚合溶液冷却至小于 30°C 的温度;d) 向步骤 c) 的聚合溶液中加入步骤 a) 的相似溶液混合物;e) 向步骤 d) 的溶液中加入过渡金属盐;f) 聚合步骤 e) 的溶液;和 g) 任选地中和步骤 f) 的聚合物以形成柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物,其平均分子量为约 100,000–约 650,000g/mol,例如约 100,000–约 300,000g/mol,和 / 或该超吸收性聚合物组合物的 16 小时后的粘度小于约 10,000cps 和 / 或残余单烯键式不饱和单体含量少于约 1,000ppm。此外,该柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物可以具有至少约 24wt% 的固含量。

[0078] 在另一方面中,可以通过包括以下步骤的方法在水中制备柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物:a) 制备具有至少约 40mol% 中和度的预先中和过的单体溶液;b) 向该预先中和过的单体溶液中加入链转移剂;c) 向该预先中和过的单体溶液中加入含有三烷氧基硅烷官能团的烯键式不饱和单体、和分子量约 200–约 10,000 的低分子量聚烯属二醇的混合物;d) 制备至少 2 种引发剂体系溶液;e) 将步骤 c) 的单体溶液混合物和步骤 d) 的引发剂体系溶液分别地、但是同时和连续地加入到预先计算量的水中,在其中所述混合物反应以形成聚合物;f) 在比步骤 e) 中所用的加快的流速下除单体溶液添加以外继续加入引发剂溶液达一段固定的时间;g) 冷却步骤 f) 的聚合物;和 h) 后中和步骤 g) 的经过冷却的聚合物以将该聚合物的中和度提高到至少约 60mol%。

[0079] 本发明的柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物可以用于吸收性制品的生产中,由此为所述吸收性制品增添吸收能力。所述制品的实例包括训练短裤、尿布、尿裤、包括月经带和卫生巾以及卫生棉条的妇女卫生用品以及唇间妇女卫生用品、游泳衣、失禁用品、吸收性毛巾、包括医护服的其他个人护理或保健服装、等等。本文使用的术语“失禁用品”包括儿童用吸收性内衣、用于具有特殊需要的儿童或青年例如孤僻儿童或者由于残疾具有膀胱 / 肠控制问题者的吸收性服装、以及失禁成年人用的吸收性服装。

[0080] 测试过程

[0081] 残余单烯键式不饱和单体测试

[0082] 使用由所述聚合物溶液或超吸收性组合物得到的固体膜进行残余单烯键式不饱和和单体分析。例如对于本测试说明,所述单烯键式不饱和单体是丙烯酸。将具有 SPD-10Avp Shimadzu UV 检测器的高效液相色谱 (HPLC) (可购自 Shimadzu Scientific Instruments, 在 Columbia, Maryland, U. S. A. 设有营业场所) 用于测定残余的丙烯酸单体含量。为测定残余丙烯酸单体,用 3.5cm L×0.5cm W 磁力搅拌棒在 500rpm 速度下将约 0.5g 固化膜在 100ml 0.9% NaCl 溶液中搅拌 16 小时。过滤该混合物,接着使滤液通过 Nucleosil C8 100A 反相柱 (可购自 Column Engineering Incorporated, 在 Ontario, California, U. S. A. 设有办公室的企业) 中以分离丙烯酸单体。所述丙烯酸单体在一定时间洗脱,并且检测极限为约 10ppm。从色谱图中计算出的所得洗脱物的峰面积然后用于计算膜中残余丙烯酸单体的量。起初,通过相对其已知量 (ppm) 绘出纯丙烯酸洗脱物的响应面积来形成校准曲线。得到相关系数大于 0.996 的线性曲线。

[0083] 16Hr 可提取测试 (%)

[0084] 下列测试方法用于计算超吸收性组合物的 16 小时可提取水平。第一种测试方法意图用于羧酸基超吸收性材料。将大约 0.5g 由所述聚合物溶液得到的固化膜放入含 100ml 0.9% NaCl 溶液的 250ml 锥形瓶中。用 3.5cm L×0.5cm W 磁力搅拌棒在 500rpm 速度下搅拌混合物 16 小时。然后用 WHATMAN #3 滤纸 (可购自 Whatman, Inc., 在 Florham Park, New Jersey, U. S. A. 设有办公室的企业) 以及与水龙头相连的通过用流动水抽吸空气在过滤单元中产生真空的抽吸装置过滤该试样。过滤整个溶液并且特别注意确保没有流体损失和没有固体材料穿过滤纸或沿滤纸周围通过。然后取约 50g 过滤后的溶液至 100ml 烧杯中。通过用 1.0N NaOH 和 0.1N HCl 逐步调节溶液的 pH 至 8.5。用 Brinkman Titoprocessor (可购自 Brinkmann Instruments, Inc., 在 Westbury, New York, U. S. A. 设有办公室的企业) 将所得溶液滴定至 pH3.9。按重量计算结果,取丙烯酸钠 / 丙烯酸 (sodium/hydrogen acrylate) 式重量为 87.47。该式重量来自 70% 中和的丙烯酸。

[0085] 离心保留能力 (CRC) 测试

[0086] 本文使用的离心保留能力 (CRC) 是超吸收性聚合物组合物在受控条件下经过离心分离后保留的吸收能力的量度。可以通过将待测试的材料的试样放入可容纳该试样同时使测试溶液 (0.9% NaCl 溶液) 被该试样自由吸收的透水性袋中来测定 CRC。可热封的茶袋材料 (作为 #11697 产品可购自 Dexter Nonwovens of Windsor Locks, Conn., U. S. A.) 对于大多数应用使用良好。该袋通过将 5 英寸 × 3 英寸的袋材料样品折成两半并将开口中的两边热封来制成,从而形成 2.5 英寸 × 3 英寸矩形小袋。热封应当是在材料边缘内侧约 0.25 英寸。在将试样放入小袋中后,将该袋剩余的开口边也热封上。另外制成空袋以作为对照与试样袋一起进行测试。选择试样尺寸以使得茶袋不会限制材料的溶胀,一般尺寸小于密封后的袋面积 (约 2 英寸 × 2.5 英寸)。对每一种材料测试三个试样袋。

[0087] 将密封后的袋浸没在 0.9% NaCl 溶液的盘中。润湿后,将试样留在该溶液中 60 分钟,此时将它们从溶液中取出并暂时放在非吸收性的平坦表面上。

[0088] 然后将潮湿的袋放入能够使试样经受 350 最大离心力 (g-force) 的合适离心机的篮中。(合适的离心机是可购自 Heraeus Infosystems GmbH, Hanau, Germany 的 Heraeus LABOFUGE 400, Heraeus Instruments, 器件号 75008157。)在 1600rpm 的目标下但是在 1500-1900rpm 的范围内将袋离心 3 分钟 (目标 g-力 350)。取出袋并且称重。考虑到袋材

料独自保留的液体,由所述材料吸收和保留的液体的量是该材料的离心保留能力,表示成每克材料的液体克数。

[0089] 16 小时后的粘度

[0090] 用 Brookfield DVII+ 可编程的粘度计 (可购自 Brookfield Engineering, 在 Middleboro, Massachusetts, U. S. A. 设有办公室的企业) 测量所述柔性粘结剂聚合物溶液的粘度。将大约 200-250ml 粘结剂组合物放在 25 盎司塑料杯中。最初用期望的转子将粘度计通常调零。对于粘结剂组合物,使用 3# 转子。在 20RPM 和 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 的温度下测定粘度。

[0091] 固体百分数

[0092] 精确称取大约 $20 \pm 0.5\text{g}$ 柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物 (W1) 至配衡的 (W2) 六边形塑料称量盘中。近似内径的称量盘为 5 英寸 / 3.5 英寸 (顶部 / 底部)。将含有所述聚合物组合物的盘在室温下放在通风橱中约 16-20 小时。然后将含有部分干燥的固体膜的盘放入在 80°C 预热的实验室烘箱中 30 分钟。使盘及其内容物冷却至室温。然后将具有所得固体膜的盘一起称重 (W3)。用下列公式计算固体百分数:

[0093] $\% \text{固体} = [(W3 - W2) / (W1 - W2)] \times 100$

[0094] 测定涂布基材的保留能力 (GRC)

[0095] 通过测量经过涂布的无纺布物基材的 0.9% 盐水吸收液体保留能力来评价 FAB 性能特性。如下制备保留能力测量用的试样:将大约 50g FAB 溶液倒在 $10'' \times 14''$ 金属小圆盘 (cookie dish) 上。用涂料滚筒铺开 FAB 溶液直至该溶液均匀地在盘上展开而且涂料辊被 FAB 溶液饱和为止。然后将 $8'' \times 12''$ 纺粘基材片放在 FAB 小圆盘上。用 FAB 饱和的涂料辊涂布该基材直至将它彻底涂布并且呈透明外观为止。然后将经过涂布的基材放在塑料筛网上并在 105°C 下的实验室对流烘箱 Lindberg/Blue M Model M01460SA-1 中干燥 15 分钟。在干燥期间后从该烘箱中取出干燥过的涂布基材并通过圆形模立即切成 1.75" 圆片。立即将圆片放入塑料袋中以防止吸收环境湿分。

[0096] 如下测量保留能力。对于每一 FAB 试样,测试 4 个涂布圆片的保留能力并将结果平均。对于每次测量,记录圆片的初始重量 (W1)。将玻璃盘装填 0.9% 盐水溶液。盐水溶液的水平面应当约 4cm 高。设定 20 分钟的计时器。将涂布圆片放在测试液体表面上并缓和操作以浸没,开动计时器。20 分钟后将圆片从测试液体中取出并放在聚丙烯背衬片上。潮湿的圆片彼此相隔至少半英寸放置。然后将另一未经涂布的纺粘片放在所述涂布过的圆片上。接着将该背衬片 / 圆片 / 纺粘组件放在抽吸箱的工作台上并且用塑料面片覆盖该组件。抽吸箱计时器设定为 5 分钟 15 秒。然后开启抽吸箱控制器和真空泵。压力读数应当为 14 ± 1 英寸水柱。这产生 0.5psi 的净压力。当计时器响时,按下停止键,并提起塑料盖片。仔细取出背衬片 / 圆片 / 纺粘组件,另外取出该上部纺粘层。仔细取下每一圆片并分别称重 (W2)。

[0097] 计算:

[0098] 粗调整的保留能力 (GRC), $\text{g/g} = (W2 - W1) / W1$

[0099] 净调整的保留重量 (NRC), $\text{g/g} = (W2 - W1) / (W1 - 0.0263)$

[0100] W1 = 涂布圆片的初始重量

[0101] W2 = 抽吸箱后潮湿的涂布圆片的重量

[0102] 0.0263 = 未涂布的干燥圆片重量的因子

[0103] 实施例

[0104] 提供下列实施例以举例说明本发明而且不限制权利要求书的范围。除非另作说明,所有份数和百分数按重量计。

[0105] 比较例 1

[0106] 最初用氮气吹扫 2L 玻璃制、带夹套的反应器。将循环加热器浴平衡至 75°C。在 500mL 爱伦美氏瓶中,通过将过氧化苯甲酰 (BPO) (0.7105g, 2.93×10^{-3} mol) 溶解在 250mL 乙醇 (Mallinckrodt®, 完全变性的, 可购自 Mallinckrodt Laboratory Chemicals, Mallinckrodt Baker 的部门, 在 Phillipsburg, New Jersey, U. S. A. 设有办公室的企业) 中制备引发剂体系。在 1L 梨形瓶中,通过在 565mL 乙醇 (Mallinckrodt®, 完全变性的) 中混合丙烯酸 (56mL, 0.817mol)、二甘醇甲基醚甲基丙烯酸酯 (62mL, 0.336mol) 和甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基酯 (2.8mL, 1.18×10^{-2}) 制备所述单体溶液。将氮气鼓泡通过溶解的引发剂体系 5 分钟,将所述溶液转移至所述反应器中。在所述反应器中保持氮气正压。在使氮气鼓泡通过单体溶液 5 分钟后,将与 Masterflex® 泵 (可购自 Cole-Parmer Instrument Company, 在 Vernon Hills, Illinois, U. S. A. 设有办公室的企业) 的进气口相连的 12 英寸针放入单体溶液中。该 Masterflex® 泵的废气排出口与插入所述带夹套的反应器中的 12 英寸针相连。在所述单体瓶中保持氮气正压。通过使所述带夹套的反应器与所述循环浴相连在搅拌下加热引发剂体系至 75°C。当内部温度达到 60°C 时,向所述引发剂体系中以大约 3g/min 的速率加入所述单体溶液。在 75°C 搅拌并加热所述聚合溶液约 2 小时,此时加入偶氮二异丁腈 (AIBN) (0.1954g, 1.19×10^{-3} mol) 的 20mL 乙醇溶液。在 75°C 下继续搅拌和加热又 1 小时,此时向所述聚合溶液中加入 AIBN (0.1931g, 1.18×10^{-3} mol) 在 20mL 乙醇中的第二溶液。在 75°C 下继续搅拌和加热又 1 小时,此时向所述聚合溶液中加入 AIBN (0.1945g, 1.18×10^{-3} mol) 在 20mL 乙醇中的第三溶液。在 75°C 下继续搅拌和加热约 5 小时的总反应时间。用 30 分钟将反应器冷却至 35°C 并且将所述溶液排入 2L 塑料容器中。

[0107] 为了获得所得聚合物溶液的丙烯酸内容物的约 70mol% 中和度,在恒定搅拌下向 240g 粘结剂溶液中缓慢加入氢氧化钠水溶液 (溶解在 40.8g 去离子 (DI) 水中的 6.59 氢氧化钠粒)。通过使用本文公开的残余单烯键式不饱和单体测试方法对膜测定残余丙烯酸单体,结果为 51,143。用本文公开的 CRC 测试方法测量 CRC,结果是 9.3g/g。另外用本文公开的 16-Hr 可提取测试方法测量 16 小时可提取物,结果为 15.3%。

[0108] 比较例 2

[0109] 用以下过程制备本比较例。如下制备溶液 1。向 237g (3.289mol) 丙烯酸中加入 31.5g 聚乙二醇 (mol. wt. = 200) 和 350g 水中的 52.6g 氢氧化钠 (40% 中和) 以及 1.5g 抗坏血酸。在冰浴中冷却该溶液。

[0110] 如下制备溶液 2:用 200g 水稀释 31.5g 聚乙二醇 (mol. wt. = 200),然后在快速搅拌下加入 5ml 甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基酯 (2.7×10^{-2} mol) 以产生雾状溶液;然后向该溶液中加入 3.15g 30% 过氧化氢水溶液。

[0111] 通过在 300g 水中溶解 39.5g (0.987mol) 氢氧化钠来制备溶液 3。

[0112] 用磁力搅拌棒搅拌时向在冰浴内的溶液 1 中加入溶液 2。将热电偶用于监控温度并观察反应放热。混合约 5 分钟后开始聚合反应。一旦检测到放热反应,逐渐加水以保持溶液粘度适合搅拌。在 20 分钟内加入总计 450g 水。两种单体溶液混合后约 8 分钟观察到

85℃的最大聚合温度。约 20 分钟后在搅拌下加入溶液 3 以使中和达到 70%，接着添加附加的水以使聚合物浓度降低至约 20%。

[0113] 通过将 22.6g 溶液倒入聚苯乙烯称量皿中和于室温下在通风橱中使水蒸发过夜，接着在 50℃的 DK-63 型实验室烘箱（可购自 Scientific Products, Allegiance Healthcare Corporation 的部门，在 McGraw Park, Illinois, U. S. A. 设有办公处所的企业）中干燥 50 分钟，将所得含水粘结剂组合物浇铸成膜。所得膜称重为 5.95g，表明溶液浓度约 26%。

[0114] 比较例 2 产生下列性能：11.9g/g 的 CRC，5852ppm 的残余丙烯酸单体和 7.1% 的 16 小时可提取物。

[0115] 实施例 1

[0116] 最初用氮气吹扫装有热电偶和机械搅拌器系统的 1L 玻璃制、带夹套的反应器。在 500mL 爱伦美氏瓶中，通过将 2,2'-偶氮二(2,4'-二甲基戊腈) (V65B)（在下表 2 中给出的摩尔数）溶解在 125mL 乙醇 (Mallinckrodt®，完全变性的) 中制备引发剂体系。在 1L 烧杯中，通过在 283mL 乙醇 (Mallinckrodt®，完全变性的) 中混合丙烯酸 (28mL, 0.4085mol)、二甘醇甲基醚甲基丙烯酸酯 (31mL, 0.168mol) 和甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基酯 (1.4mL, 0.59×10^{-2}) 制备所述单体溶液。在将氮气鼓泡通过所述溶解的引发剂体系以及通过所述单体混合物的溶液 5 分钟后，将两种溶液都转移至反应器中。在反应器中保持氮气正压。

[0117] 然后在适中速度的恒定搅拌下将反应器内容物加热至 55℃。继续反应 2 小时。然后将反应器温度升高至 70 并且加入过氧新戊酸叔戊基酯 (TAPP)（表 1 中给出的摩尔数）的 10mL 乙醇溶液。在 70℃继续搅拌和加热又 2 小时。总聚合时间为约 4 小时。用 30 分钟将反应器冷却至约 35℃并且将溶液排入 2L 塑料容器中。为了获得所得聚合物溶液的丙烯酸内容物的约 70mol% 中和度，在恒定搅拌下向 240g 粘结剂溶液中缓慢加入氢氧化钠水溶液（溶解在 40.8g 去离子 (DI) 水中的 6.59 氢氧化钠粒）。实施例 1 的结果示于下表 2 中。

[0118] 表 2 实施例 1 的结果

[0119]

实施例	引发剂包	反应时间 (hrs)	反应温度 ℃	中和度 (mol%)	CRC(g/g)	残余单体 (ppm)	16 小时 可提取物 (%)
1	V65B (0.1mol/mol)	2	55	70	12.9	428	28.2
	TAPP (0.0043mol/mol)	2	70				

[0120] 实施例 2-6：

[0121] 除了所述氧化还原引发剂体系之外以下表 3 中所述的量还包含可热分解的引发剂，包括过硫酸钠 (NaPS) 和 2,2'-偶氮二-2-脒基丙烷二氢氯化物 (ABAH)。分别制备三种溶液。

[0122] 如下制备溶液 1:向 237g (3.289mol) 丙烯酸中加入 31.5g 聚乙二醇 (mol. wt. = 200) 和 350g 水中的 52.6g 氢氧化钠 (40% 中和) 以及 1.5g 抗坏血酸。在冰浴中冷却该溶液。

[0123] 如下制备溶液 2:用 200g 水稀释 31.5g 聚乙二醇 (mol. wt. = 200), 然后在快速搅拌下加入 5ml 甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基酯 (2.7×10^{-2} mol) 以产生雾状溶液; 然后向该溶液中加入 3.15g 30% 过氧化氢水溶液。

[0124] 通过在 300g 水中溶解 39.5g (0.987mol) 氢氧化钠来制备溶液 3。

[0125] 用磁力搅拌棒搅拌时向冰浴内的溶液 1 中加入溶液 2。将热电偶用于监控温度并观察反应放热。混合约 5 分钟后开始聚合反应。一旦检测到放热反应, 逐渐加水以保持溶液粘度适合搅拌。在 20 分钟内加入总计 450g 水。两种单体溶液混合后约 8 分钟观察到 75°C 的最大聚合温度。约 20 分钟后在搅拌下加入溶液 3 以使中和达到 70%, 接着添加附加的水以使聚合物浓度降低至约 20%。

[0126] 通过将 22.6g 溶液倒入聚苯乙烯称量皿中并于室温下在通风橱中使水蒸发过夜, 接着在 50°C 的 DK-63 型实验室烘箱中干燥 50 分钟, 将所得含水粘结剂组合物浇铸成膜。所得膜称重为 5.95g, 表明溶液浓度约 26%。

[0127] 实施例 2-6 的结果示于下表 3 中。

[0128] 表 3: 实施例 2-6

[0129]

实施例	H ₂ O ₂ ppm	ASC ppm	NaPs ppm	ABAH ppm	CRC (g/g)	残余丙烯酸单 体 (ppm)	16 小时提取 物 (%)
2	755	1199	600	600	11.9	557	22.1
3	755	1199	800	800	11.7	689	9.2
4	755	1199	400	400	10.9	697	10.2
5	755	1199	600	无	12.7	466	27.7
6	755	1199	800	无	11.2	235	29.1

[0130] 表 3 中的数据显示所有的热引发剂使柔性超吸收性粘结剂聚合物组合物制剂的残余丙烯酸单体减少至 1,000ppm 以下。

[0131] 实施例 7-11:

[0132] 通过在 1000g 水中稀释 105.2g 50% 含水 NaOH 来制备对于所需量的丙烯酸单体而言获得大约 40% 中和度的 NaOH 水溶液。在冰浴中冷却该溶液。通过向 63.0g PEG200 中加入 237g 冰丙烯酸并且混合约 5 分钟来制备丙烯酸 / PEG200 (聚乙二醇, mol. wt. = 200)。

将该混合物加入到所述 NaOH 溶液中并在冰浴中冷却所得的溶液。

[0133] 通过在 50g 去离子 (DI) 水中溶解 1.5g 抗坏血酸,在 50g DI 水中溶解 1.0g NaPS 来制备引发剂体系,以及用 50g DI 水稀释 2.7g 35% H_2O_2 。刚好在引发之前制备所述潜在交联剂溶液。在快速搅拌下向 100g DI 水中加入 2.5ml 甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯 (MEMO) 以产生雾状溶液。当所述单体溶液达到 20°C 时引发序列开始。在引发之前从冰浴中取出所述单体溶液。在聚合过程的其余部分中不再使用冷却。将所述过氧化氢溶液、NaPS 溶液、交联剂溶液、最后抗坏血酸溶液加入到所述单体溶液中。将温度计用于监控温度并观察反应放热。用机械动力搅拌器中速搅拌下,一混合引发剂溶液就几乎立即开始聚合反应。使反应进行 25 分钟。然后加入 79.050% NaOH 溶液以将所述聚合物溶液后中和至 70% 的最后中和度。

[0134] 在上述过程中交联剂 MEMO 减少 50%。改变氢氧化钠和丙烯酸的量以获得不同的固体含量。结果列于下表 4 中。

[0135] 表 4 :实施例 7-11

[0136]

试样 ID	丙烯酸 (% wt TMS)	% 固体膜	CRC (g/g)	残余丙烯酸单体 (ppm)	16 小时提取物 (%)	16 小时后的粘度 (cPs)
7	13.9	24.7	17.4	619	40.7	573
8	14.8	25.7	17.2	672	40.3	571
9	16.9	29.2	18.0	617	32.4	1700
10	16.9	30.6	13.8	283	23.6	7250
11	18.2	32.9	14.2	267	34.0	4420

[0137] 实施例 12-15 :

[0138] 连同下表 5 的特定量的 H_2O_2 、抗坏血酸、次磷酸,以下是实施例 12-15 的过程 :

[0139] 向 1 加仑塑料桶中加入约 626.8g 水。向该水中,加入 118.5g 冰丙烯酸。然后加入 52.8g 50% 含水 NaOH 和 31.5PEG200。用 N_2 气体喷扫的同时将该溶液混合物冷却至 20-22°C。没有使用冷却水或冰浴。

[0140] 如下制备引发剂溶液:(1) 在 21.3g 水中溶解 1.04g 抗坏血酸;(2) 在 2.9g 水中溶解 0.5g NaPS(过硫酸钠);和(3) 称取 1.93g 35% H_2O_2 。

[0141] 刚好在引发之前制备交联剂溶液。在快速搅拌下向 21.3g 水中加入 1.4ml 甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯 (MEMO) 以产生雾状溶液。当单体溶液达到 20-22°C 时引发序列开始。向所述单体溶液中加入所述过氧化氢溶液、NaPS 溶液、1.16g 50% w/w 次磷酸(链转移剂)、交联剂溶液、最后抗坏血酸溶液。用机械搅拌器中速搅拌该溶液。将热电偶用于监控温度并观察反应放热。当温度达到 $T_{\text{最大}}$ (~ 50-55°C) 时,向所得聚合物溶液中加入 212.7g 水。在继续搅拌的同时使聚合物溶液冷却。不使用冷却水或冰浴。

[0142] 当所述聚合物溶液达到 25-27°C 时,向该溶液中加入其余 118.5g 冰丙烯酸、52.8g

50%含水 NaOH 和 31.5g PEG 200。在用 N_2 气体喷扫的同时使该溶液混合物冷却至 25–27°C。不使用冷却水或冰浴。通过在 21.3g 水中溶解 1.04g 抗坏血酸；在 2.9g 水中溶解 0.5g NaPS（过硫酸钠）；称取 1.93g 35% H_2O_2 ；以及在 100g 水中溶解 1g $Fe(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ 来制备其余的引发剂溶液。然后向 5g 水中加入 1.0g 1% $FeSO_4$ 溶液。

[0143] 刚好在引发之前制备其余的交联剂溶液。在快速搅拌下向 21.3g 水中加入 1.4mL 甲基丙烯酸 3-（三甲氧基甲硅烷基）丙基酯（MEMO）以产生雾状溶液。在第二引发步骤中，将所述过氧化氢溶液、NaPS 溶液、1.16g 50% w/w 次磷酸、交联剂溶液、硫酸铁稀溶液、以及最后的抗坏血酸溶液加入到聚合物/单体溶液混合物中。用机械搅拌器搅拌该聚合物/单体溶液混合物。将热电偶用于监控温度并观察反应放热。使所得聚合物溶液在其达到最大温度（ $T_{最大}$ ）后冷却。不使用冷却水或冰浴。当所述反应溶液达到 30°C 时，加入 78.550% NaOH 溶液以将聚合物溶液后中和至 70% 的最后中和度。在加入 NaOH 后搅拌该所得的聚合物溶液约 5 分钟。

[0144] 结果列于下表 5 中。

[0145] 表 5：实施例 12–15

[0146]

试样 ID	步骤 1			步骤 2				溶液性能		膜性能		
	H_2O_2 ppm	Asc. 酸 ppm	HPA %wt	H_2O_2 ppm	Asc. 酸 ppm	HPA %wt	Fe ppm	粘度 cps	分子 量 Mw g/mol 10^3	RM ppm	% 固 体	CRC g/g
12	1375	766	-	1836	1020	-	12.2	5980	372305	656	30.6	14
13	1375	766	-	1836	1020	2	12.2	1334	157296	21	33.4	16.6
14	1375	766	-	1836	1020	1	13.2	1943	230894	70	31.7	11.4
15	1375	766	0.5	1375	766	0.5	6.8	1277	174922	202	34.8	13.9

[0147] TMS = 总单体溶液

[0148] Asc. A. = 抗坏血酸

[0149] HPA = 次磷酸

[0150] 比较例 3

[0151] 通过两步聚合法制备本比较例中的柔性吸收性粘结剂溶液，其中在聚合的两步中使用相同量的潜在交联剂甲基丙烯酸 3-（三甲氧基甲硅烷基）丙基酯（MEMO）。

[0152] 步骤 1

[0153] 如下进行单体制备：向装有电动机驱动的搅拌器的 100 加仑带夹套的不锈钢中试反应器中通过泵加入约 317 磅（LB）水。向该水中加入 61.3LB 冰丙烯酸。然后用泵加入 40.8LB 50% 含水 NaOH，搅拌该混合物。将溶液混合物冷却至约 27°C。

[0154] 如下制备引发剂溶液：1) 称取 1.55LB 35% H_2O_2 ；2) 在 17LB 水中溶解 1.61LB SEB（异抗坏血酸钠）；和 3) 在 2LB 水中溶解 0.26LB NaPS（过硫酸钠）。

[0155] 如下制备链转移剂、交联剂和增塑剂：1) 称取 0.80LB 50% 次磷酸；和 2) 向 9.0LB PEG400 中加入 1.13LB 甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯 (MEMO)，搅拌该混合物以形成均匀溶液。

[0156] 当单体溶液达到 27°C 时，开始脱氧工艺程序。首先，对反应器抽真空，然后用氮气覆盖反应器，接着搅拌 3-5 分钟，然后再次抽真空。重复该过程 3 次。在脱氧过程后，开始引发程序。向单体溶液中加入过氧化氢溶液、NaPS 溶液、次磷酸溶液、MEMO/PEG 混合物、最后的 SEB 溶液。搅拌该溶液，并且通过数字读出装置监控反应放热。当反应达到 $T_{\text{最大}}$ (~ 50-55°C) 时，向所得聚合物溶液中加入 37LB 水。用冷却水同时继续搅拌使聚合物溶液缓慢冷却至 25°C。

[0157] 步骤 2

[0158] 当聚合物溶液达到 25-27°C 时，在加入第二批单体进料之前该反应器用空气鼓泡以防止自动聚合。当反应器用空气鼓泡时，向反应器中加入剩余 61.3LB 冰丙烯酸中的 20.4LB，接着加入剩余 40.8LB 50% NaOH 中的 13.6LB，以使得批料温度不超过 35°C。再重复该过程 2 次以完成所有剩余丙烯酸单体的中和。使该溶液混合物冷却至 27°C。通过称取 1.55LB 35% H_2O_2 ；在 2LB 水中溶解 0.26LB NaPS (过硫酸钠)；在 5LB 去离子水中溶解 0.0026LB $Fe(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ ；以及在 17LB 水中溶解 1.61LB SEB (异抗坏血酸钠) 来制备剩余的引发剂溶液。通过称取 0.80LB 50% 次磷酸以及向 9.0LB PEG400 中加入 1.13LB 甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯 (MEMO) 来制备剩余的链转移剂、交联剂和增塑剂。

[0159] 当反应混合物的温度达到 27°C 时，通过与步骤 1 中所述相似的过程开始脱氧过程。在脱氧过程后，引发第二次聚合。在第二次聚合步骤中，将过氧化氢溶液、NaPS 溶液、次磷酸溶液、MEMO/PEG 混合物、硫酸铁溶液以及最后的 SEB 溶液手动加入到聚合物 / 单体溶液混合物中。搅拌该聚合物 / 溶液混合物，并且通过数字读出装置监控反应放热。在反应达到 $T_{\text{最大}}$ 后，向所得聚合物溶液中加入 37LB 水。用冷却水同时继续搅拌使聚合物溶液缓慢冷却至 30°C 以下。然后，为使所得柔性吸收性粘结剂聚合物溶液的最后中和度达到 77%，仔细加入 23.1LB 50% NaOH 接着加入 10LB 水以使得温度的升高不超过 45°C。然后通过使水循环经过反应器的夹套再次冷却聚合物溶液至 ~ 30°C。物理和性能结果在表 6 中给出。

[0160] 比较例 4

[0161] 除了 MEMO 在步骤 1 (1.70LB MEMO) 与步骤 2 (0.56LB MEMO) 之间以 75% / 25% 的比例加入但是保持总量与上述相同以外，将与上面比较例 3 中所述相同的具体过程用于比较例 4 的制备中。

[0162] 实施例 16-19

[0163] 实施例 16 中的以下说明和表 6 中所述的更大体积的柔性吸收性粘结剂聚合物溶液制剂的所有成分的具体成比例的量提供实施例 16-19 的基础。

[0164] 实施例 16

[0165] 首先，通过以下方法制备预先中和的 (约 60% 中和度, DN) 单体溶液。向装有磁力搅拌器和温度探针头的 1L 烧杯中加入约 180g 水。在搅拌下向水中加入 59.23g 冰丙烯酸。然后，在中等搅拌速度下向水溶液中缓慢加入 39.5g 50% 含水 NaOH。在水浴中冷却该水溶液至约 30°C，并向水溶液中加入另一等分的 59.25g 冰丙烯酸。然后向水溶液中缓慢加入第二等分的 39.5g 50% 含水 NaOH。接着在水浴中冷却该中和过的丙烯酸溶液至约 25-30°C。

[0166] 向预先中和的单体溶液中,加入 0.3g 50% w/w 次磷酸溶液(链转移剂)。

[0167] 通过在快速搅拌下将 MEMO 加入到 PEG 中制成 17.5g 聚乙二醇(PEG)400 和 2.1mL 甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯(MEMO)的均匀混合物。然后向预先中和的单体溶液中加入该混合物,将所述混合物充分搅拌数分钟。

[0168] 通过在 18.96g 水中溶解 1.71g 异抗坏血酸钠(SEB)和通过在 17.73g 水中溶解 4.56g 35% H_2O_2 来制备两种引发剂体系溶液。

[0169] 如下进行聚合:向 1L 带夹套的玻璃反应器中加入 195.6g 预先用 N_2 气体吹扫过的水。该水的温度保持在 22-24°C。将缓慢流动的 N_2 气体、预先中和的单体溶液和两种引发剂体系溶液通过反应器盖上的三个入口引入反应器中。两种引发剂体系溶液各自通过反应器相对侧的入口引入反应器中。在反应溶液在缓慢的 N_2 气流下进行搅拌的同时以预定的定量加入速率通过三个蠕动泵同时滴加单体和引发剂溶液预定的时间期间。蠕动泵就每种溶液的预期流速预先经过校准。通过数据采集软件监控和记录聚合反应动力学数据以便记录作为时间函数的温度变化。经过一段时间加入预先中和的单体溶液,通常是 30-120 分钟,然而一般是 60 分钟。两种引发剂体系溶液都在聚合过程中加入而且除单体加入时间以外又添加 60 分钟。

[0170] 反应物加入后 6-8 分钟溶液温度开始上升并且继续逐渐攀升。使反应温度达到预定的最大温度,通常 40-70°C,最通常是 60°C。通过使冷却水循环经过反应器保持该温度。

[0171] 在预先中和的单体添加过程中,引发剂溶液的加入速率使得一半的上述溶液在单体添加过程中加入。在单体进料完成后,改变引发剂溶液的添加速率以使得每种溶液剩余的一半在 30 分钟期间内加入。然后,将 14.60g 水中 SEB 1.31g 和 5.05g 水中 1.31g 35% H_2O_2 浓度下的附加的 SEB 和 H_2O_2 溶液加入又 30 分钟耗尽残余单体。调节用于定量加入引发剂溶液的蠕动泵的速度以便获得合适的进料速率。

[0172] 在所有引发剂溶液添加完成后,搅拌聚合溶液又 90 分钟。此时,聚合溶液开始逐渐冷却。在另外搅拌 90 分钟后,通过使水循环经过反应器的夹套将聚合物溶液冷却至 ~30°C。加入 22.35g 50% NaOH 溶液以将超吸收性聚合物粘结剂溶液后中和至 77% 的最后中和度。在加入氢氧化钠后中和溶液的过程中继续冷却以使得反应混合物的温度不超过 45°C。在加入 NaOH 后所得聚合物溶液搅拌约 5-30 分钟。然后通过使水循环经过反应器的夹套再次将聚合物溶液冷却至 ~30°C。

[0173] 表 6 包括关于溶液以及所得柔性吸收性粘结剂的性质的信息。

[0174]

表 6: 溶液以及柔性吸收性粘结剂的性能特性

		溶液性质				柔性吸收性粘结剂的性能特性			
试样 ID	FAB 溶液的 Wt (LB)	%固体	粘 度 (cPs)	溶 液 残 余 丙 烯 酸 (ppm)	颜 色	产物残余丙烯酸(ppm)	GRC g/g	NRC g/g	颜色
比较例 3	700	33.7	467	1005	逐渐显示的褐黄色	-	9.8	13.9	略为白色
比较例 4	700	-	330	-	略为褐色	-	7.7	11.2	无
实施例 16	1.28	-	-	415	透明，无色	BDL	16.2	22.6	无
实施例 17	215			482	透明，无色	964	14.0	20.5	无
实施例 18	1050	33.5	585	307	透明，无色	254	12.3	18.9	无
实施例 19	1450	33.7	1280	2863	透明，无色	698	14.7	21.1	无

BDL=低于检测极限
GRC=粗调整的保留能力
NRC=净调整的保留能力