

[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 01808973.9

[51] Int. Cl.

*C08F 20/06 (2006.01)*

*D04H 1/60 (2006.01)*

*D04H 1/64 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237078C

[22] 申请日 2001.5.3 [21] 申请号 01808973.9

[30] 优先权

[32] 2000. 5. 4 [33] US [31] 09/565,623

[86] 国际申请 PCT/US2001/014433 2001.5.3

[87] 国际公布 WO2001/083573 英 2001.11.8

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.4

[71] 专利权人 金伯利－克拉克环球有限公司

地址 美国威斯康星州

[72] 发明人 弗雷德里克·J·朗

戴维·A·索伦斯 张义华

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

权利要求书 4 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

离子敏感型可硬水分散性聚合物及其用途

[57] 摘要

本发明涉及离子敏感型可硬水分散性聚合物。本发明还涉及制备此离子敏感型可硬水分散性聚合物的方法及其作为粘合剂组合物的用途。本发明还涉及含有此离子敏感型可硬水分散性粘合剂组合物的含纤维的织物和薄片及其在水分散性个人护理产品中的用途。

1. 一种离子敏感型聚合物，其中聚合物不溶于含至少约 0.3 重量%盐的盐溶液，所说的盐含有一种或多种一价或多价离子；其中聚合物可溶于含最多约 500 ppm 一种或多种多价离子的自来水；并且其中聚合物不由丙烯酸或甲基丙烯酸单体形成，所述聚合物由一种或多种选自以下的单体形成：苯乙烯磺酸，苯乙烯磺酸的钠盐；2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸，2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸的钠盐；乙烯基磺酸，乙烯基磺酸的钠盐；含磺酸根的丙烯酸烷基酯，其中烷基含 2 至 4 个碳原子；含磺酸根的丙烯酸烷基酯的钠盐，其中烷基含 2 至 4 个碳原子；含磺酸根的甲基丙烯酸烷基酯，其中烷基含 2 至 4 个碳原子以及含磺酸根的甲基丙烯酸烷基酯的钠盐，其中烷基含 2 至 4 个碳原子。

2. 权利要求 1 的离子敏感型聚合物，其中聚合物不溶于含至少约 0.3 重量% 盐的盐溶液，所说的盐含有一种或多种一价或多价离子；并且其中聚合物可溶于含约 15 ppm 至约 200 ppm 一种或多种多价离子的自来水。

3. 权利要求 2 的离子敏感型聚合物，其中聚合物不溶于含至少约 0.3 重量%盐的盐溶液，所说的盐含有一种或多种一价或多价离子；并且其中聚合物可溶于含约 15 ppm 至约 150 ppm 一种或多种多价离子的自来水。

4. 权利要求 3 的离子敏感型聚合物，其中聚合物不溶于含至少约 0.3 重量%盐的盐溶液，所说的盐含有一种或多种一价或多价离子；并且其中聚合物可溶于含约 15 ppm 至约 100 ppm 一种或多种多价离子的自来水。

5. 权利要求 4 的离子敏感型聚合物，其中聚合物不溶于含至少约 0.3 重量% 盐的盐溶液，所说的盐含有一种或多种一价或多价离子；并且其中聚合物可溶于含约 15 ppm 至约 50 ppm 一种或多种多价离子的自来水。

6. 权利要求 1 的离子敏感型聚合物，其中聚合物不溶于含约 0.5 重量 %至约 5.0 重量%盐的盐溶液。

7. 权利要求 1 的离子敏感型聚合物, 其中聚合物不溶于含约 0.5 重量%至约 3.0 重量%盐的盐溶液。

8. 权利要求 1 的离子敏感型聚合物, 其中多价离子包括  $\text{Ca}^{2+}$  离子、 $\text{Mg}^{2+}$  离子、 $\text{Zn}^{2+}$  离子或其组合。

5 9. 权利要求 1 的离子敏感型聚合物, 其中一价离子包括  $\text{Na}^{+}$  离子、 $\text{Li}^{+}$  离子、 $\text{K}^{+}$  离子、 $\text{NH}_4^{+}$  离子或其组合。

10. 权利要求 1 的离子敏感型聚合物, 其中聚合物含有: 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸或 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸的钠盐以及一种或多种丙烯酸烷基酯。

10 11. 权利要求 10 的离子敏感型聚合物, 其中聚合物由至少两种选自以下的单体形成: 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸 或 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸的钠盐、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯。

12. 权利要求 11 的离子敏感型聚合物, 其中聚合物含有约 15 至约 30 摩尔% 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸或 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸的钠盐; 约 70 至约 85 摩尔% 丙烯酸丁酯和约 0 至约 15 摩尔% 丙烯酸 2-乙基己酯。

13. 权利要求 12 的离子敏感型聚合物, 其中聚合物含有约 18 至约 23 摩尔% 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸或 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸的钠盐; 约 77 至约 82 摩尔% 丙烯酸丁酯和约 0 至约 10 摩尔% 丙烯酸 2-乙基己酯。

14. 一种用于将纤维质材料粘合成整薄片的粘合剂组合物, 所说的粘合剂组合物含有权利要求 1 的离子敏感型聚合物。

15. 一种含有纤维质材料和粘合剂物料的非织造织物, 其中粘合剂物料含有权利要求 14 的粘合剂组合物。

25 16. 一种由选自 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸或 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸的钠盐、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯的至少两种的单体形成的离子敏感型聚合物, 其中聚合物不溶于含至少约 0.3 重量%盐的盐溶液, 所说的盐含有一种或多种一价或多价离子; 并且其中聚合物可溶于含最多约 500 ppm 一种或多种多价离子的自来水。

17. 权利要求 16 的离子敏感型聚合物, 其中聚合物含有约 15 至约 30 摩尔% 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸 或 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸的钠盐; 约 70 至约 85 摩尔% 丙烯酸丁酯和约 0 至约 15 摩尔% 丙烯酸 2-乙基己酯。

5 18. 权利要求 17 的离子敏感型聚合物, 其中聚合物含有约 18 至约 23 摩尔% 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸或 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸的钠盐; 约 77 至约 82 摩尔% 丙烯酸丁酯和约 0 至约 10 摩尔% 丙烯酸 2-乙基己酯。

19. 一种用于将纤维质材料粘合成整薄片的粘合剂组合物, 所说的粘合  
10 剂组合物含有权利要求 16 的离子敏感型聚合物。

20. 一种含有纤维质材料和粘合剂物料的非织造织物, 其中粘合剂物料含有权利要求 19 的粘合剂组合物。

21. 一种纤维质基材, 含有: 纤维质材料和用于将所说的纤维质材料粘合成整薄片的粘合剂组合物, 所说的粘合剂组合物含有离子敏感型聚合物,  
15 其中聚合物不溶于含至少约 0.3 重量%盐的盐溶液, 所说的盐含有一种或多种一价或多价离子; 其中聚合物可溶于含最多约 500 ppm 一种或多种多价离子的自来水; 并且其中聚合物不由丙烯酸或甲基丙烯酸单体形成, 所述聚合物由一种或多种选自以下的单体形成: 苯乙烯磺酸, 苯乙烯磺酸的钠盐; 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸, 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸的钠盐; 乙烯基磺酸, 乙烯基磺酸的钠盐; 含磺酸根的丙烯酸烷基酯, 其  
20 中烷基含 2 至 4 个碳原子; 含磺酸根的丙烯酸烷基酯的钠盐, 其中烷基含 2 至 4 个碳原子; 含磺酸根的甲基丙烯酸烷基酯, 其中烷基含 2 至 4 个碳原子以及含磺酸根的甲基丙烯酸烷基酯的钠盐, 其中烷基含 2 至 4 个碳原子。

22. 权利要求 21 的纤维质基材, 其中聚合物不溶于至少约 0.3 重量%盐的盐溶液, 所说的盐含有一种或多种一价或多价离子; 并且其中聚合物可溶于含约 15 ppm 至约 200 ppm 一种或多种多价离子的自来水。

23. 权利要求 22 的纤维质基材, 其中聚合物不溶于含至少约 0.3 重量%盐的盐溶液, 所说的盐含有一种或多种一价或多价离子; 并且其中聚合  
30 物可溶于含约 15 ppm 至约 100 ppm 一种或多种多价离子的自来水。

24. 权利要求 22 的纤维质基材, 其中聚合物不溶于含至少约 0.3 重量

%盐的盐溶液，所说的盐含有一种或多种一价或多价离子；并且其中聚合物可溶于含约 15 ppm 至约 50 ppm 一种或多种多价离子的自来水。

25. 权利要求 21 的纤维质基材，其中聚合物不溶于含约 0.5 重量%至约 5.0 重量% 盐的盐溶液。

5        26. 权利要求 25 的纤维质基材，其中聚合物不溶于含约 0.5 重量%至约 3.0 重量% 盐的盐溶液。

27. 一种含有权利要求 21 的纤维质基材的水分散性制品。

28. 权利要求 27 的水分散性制品，其中水分散性制品包括体侧内衬、流体分配材料、流体吸入材料、吸收性包裹纸、覆盖层或湿纸巾。

10        29. 一种含有权利要求 21 的纤维质基材的湿纸巾。

30. 一种制备权利要求 1 的离子敏感型聚合物的方法，所说的方法包括：将至少一种丙烯酸烷基酯单体和至少一种含磺酸根的单体聚合。

31. 一种制备权利要求 1 的离子敏感型聚合物的方法，所说的方法包括：将至少一种丙烯酸烷基酯单体和至少一种附加的单体聚合，形成第一

15        聚合物；并且磺化此第一聚合物。

## 离子敏感型可硬水分散性聚合物及其用途

### 发明领域

本发明涉及离子敏感型可硬水分散性聚合物。本发明还涉及制备此离子敏感型可硬水分散性聚合物的方法及其作为粘合剂组合物的用途。本发明还涉及含有此离子敏感型可硬水分散性粘合剂组合物的含纤维的织物和薄片及其在水分散性个人护理产品中的用途。

### 发明背景

多年来，提供一次性尿布、湿纸巾、失禁服装和妇女用护理产品的工业一直受到用后处置问题的困扰，尽管对此问题的解决已得到较大发展，但一个薄弱的环节是仍然未能创造出一种能够在水中迅速溶解或崩解但仍具有使用时的强度的经济型粘结纤维质薄片。例如参见，UK 专利公开说明书 2,241,373 和 US 专利 4,186,233。由于没有这样的产品，使用者通过将产品冲入马桶来处置产品的能力，如果没有被排除的话，便大打折扣。此外，让产品在填埋场中崩解的能力非常有限，因为产品组分的大部分可能是非常容易可生物降解的或可光降解的，但却被包封在那些需要长时间才能降解的塑料中或者被它们所粘合在一起，如果真是这样的话。因此，如果塑料在水的存在下崩解，那么内部组分也能够随着塑料包封或粘合的破裂而降解。

一次性尿布、妇女用护理产品和成人失禁护理产品通常包含体侧内衬，其必须是允许流体如尿或月经的流体快速流过，以便流体可以被产品的吸收性内芯吸收。一般来说，体侧内衬是一种粘结的纤维质薄片，其合意地具有许多特征，诸如柔软性和柔顺性。体侧内衬材料的纤维质薄片一般通过湿法成网或干法(气流) 铺置通常是无规的多股纤维并且将它们结合起

来, 形成用粘合剂粘结的薄片。过去的粘合剂已完全能够胜任这个功能。从环境角度出发, 可能会说过去的粘合剂履行这种功能好得过了头, 以致粘合剂往往不降解并由此使内衬材料完整无损, 严重阻碍了一次性产品的任何环境性降解。

5        近来开发的粘合剂组合物比过去的粘合剂更注重环境并且水溶性更好。一类粘合剂包括在水中具有反溶解度(inverse solubility)的聚合物料。这种粘合剂不溶于温水, 但可溶于冷水, 如马桶中的冷水。众所周知, 许多聚合物在含水介质中表现出浊点或反溶解度特性。这些聚合物在若干公开出版物中都提及到用于各种用途, 包括(1)作为蒸发阻滞剂 (JP 10 6207162); (2)作为温度敏感组合物, 其由于可随温度变化相应地发生鲜明的颜色变化而可用作温度指示剂(JP 6192527); (3)作为热敏感材料, 其在特定温度下呈不透明并且当冷却至此特定温度以下变得透明 (JP 51003248 和 JP 81035703); (4)作为伤口绷带, 具有良好吸收性并容易除去 (JP 6233809)和(5)作为可冲弃型个人护理产品中的材料(US 专利 15 5,509,913, 1996.4.23 授予 Richard S.Yeo 并且转让给金佰利-克拉克公司)。

其它令人感兴趣的近来的粘合剂包括离子敏感型这一类粘合剂, 几篇转让给 Lion Corporation(东京, 日本)的 US 和 EP 专利中都公开了含有丙烯酸和丙烯酸烷基或芳基酯的离子敏感型聚合物。参见 US 专利 5,312,883; 5,317,063 和 5,384,189 以及 EP 专利 608460A1。在 US 专利 5,312,883 中, 20 公开了作为适用于可冲弃型非织造薄片的粘合剂的三元共聚物。所公开的这种以丙烯酸为基础的三元共聚物含有部分中和的丙烯酸、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯, 是适合在世界一些地区使用的可冲弃型非织造薄片的适宜的粘合剂。然而, 因为在此部分中和的三元共聚物中存在少量丙烯酸钠, 这种粘合剂无法分散在含超过约 15 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ 和/或  $\text{Mg}^{2+}$ 的水中。当放 25 入含超过约 15 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ 和/或  $\text{Mg}^{2+}$ 离子的水中时, 使用上述粘合剂的非织造薄片保持大于 30 g/in 的抗拉强度, 这就负面影响了薄片的"分散性"。所

- 提出的关于这种无法分散的原理是每个钙离子与两个羧酸根基团发生分子内或分子间缔合。分子内缔合导致聚合物链卷起，最终导致聚合物沉淀。分子间缔合产生交联。无论发生分子内、还是分子间缔合，三元共聚物都不能溶于含超过约 15 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  和/或  $\text{Mg}^{2+}$  的水。由于这种钙离子和三元共聚物的羧酸根基团之间强烈的互相作用，复合物的离解是极不可能的，因为这种离解是不可逆的。因此，与高  $\text{Ca}^{2+}$  和/或  $\text{Mg}^{2+}$  浓度溶液接触了约 8 小时或更长时间的上述聚合物不会分散在水中，即使钙浓度降低。这限制了聚合物作为可冲弃型粘合剂物料的用途，因为在美国的大部分区域所具有的是硬水，其含有超过 15ppm 的  $\text{Ca}^{2+}$  和/或  $\text{Mg}^{2+}$ 。
- 10 虽然有很多专利公开了用于可冲弃型材料的各种离子和温度敏感型组合物，但人们仍期望一种可冲弃型产品，它具有柔软性、三维度数和回弹性；在体温的体液的存在下的芯吸性和结构完整性以及在马桶冲弃后真正的纤维分散以便纤维不与树根缠结或缠结在下水管道的弯头处。此外，本领域中期望一种可冲弃型产品，其在世界所有地区包括软水和硬水地区都具有水分散性。这种产品需要具有合理的成本，同时不危害产品的安全性和环境，有些是过去的产品无法做到的。
- 15

### 发明概述

- 本发明涉及离子敏感型聚合物，其是针对与现有可获得的离子敏感型聚合物和文献中描述的其它聚合物有关的上述问题而开发的。本发明的离子敏感型聚合物具有"触发性能"，以致此聚合物不溶于高盐溶液，但可溶于低盐溶液，包括硬水。与某些离子敏感型聚合物不同，那些离子敏感型聚合物在硬水中会因为钙离子的离子交联而丧失分散性，本发明的聚合物对钙和/或镁离子相对不敏感。所以，含有本发明聚合物的可冲弃型产品在硬水中也能保持分散性。
- 20
- 25

本发明的聚合物料可作用于气流铺置和湿法成网非织造织物的粘合



剂和结构组分，所说的这些非织造织物可用于诸如各种个人护理产品的体侧内衬、流体分配材料、流体吸入材料(激增液体缓冲控制(surge))或覆盖层的用途。本发明的聚物料特别适用作可冲弃型个人护理产品的粘合剂物料，所说的可冲弃型个人护理产品诸如尿布、妇女用衬垫、内裤用内衬  
5 和湿纸巾。这种可冲弃型产品在储存和使用期间保持完整，并且在丢弃在马桶中之后当盐浓度低于所要求的含量时会分裂。

本发明还公开了怎样使用上述独特的聚合粘合剂组合物来制备这种水分散性非织造制品，包括覆盖层(内衬)、吸入(激增液体缓冲控制)材料和湿纸巾，它们在具有高离子浓度的流体中是稳定的。所得的非织造由于被特  
10 制成离子敏感型而是可冲弃型的和可水分散的，其是触发型的，不必考虑美国和世界所有马桶中的水的硬度。

#### 优选实施方案的描述

为成为适合在可冲弃型个人护理产品中使用的有效的离子触发性材料，材料应当合意地具有(1)功能性，即，在受控条件下保持湿强度并且在  
15 软水或诸如世界各地马桶和污水槽中的硬水中迅速溶解或分散；(2)安全性(无毒性)和(3)经济性。本发明的离子敏感型聚合物符合上述要求。

与技术文献中提及的 Lion 聚合物和其它聚合物不同，本发明的聚合物是可离子触发的，以及，可溶于具有大于约 15 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ 和/或  $\text{Mg}^{2+}$ 至约 200  
20 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ 和/或  $\text{Mg}^{2+}$ 的水中。本发明的聚合物被配制致使聚合物的阴离子与水中的阳离子之间的潜在的强烈的相互作用减至最小。这种强烈的相互作用可以通过 R.G.Pearson 在《美国化学协会杂志(Journal of the American Chemical Society)》，vol. 85, pg. 3533(1963)或 N. S. Isaacs 在教科书《物理有机化学(Physical Organic Chemistry)》，Longman Scientific and Technical  
25 与 John Wiley & Sons, Inc.出版，纽约(1987)中提出的硬-软酸-碱理论来解释。硬阴离子和硬阳离子彼此强烈相互作用。软阴离子和软阳离子彼此也

强烈相互作用。然而，软阴离子和硬阳离子以及硬阴离子和软阳离子彼此之间相互作用较弱。在 Lion 的聚合物中，丙烯酸钠的羧酸根阴离子是硬阴离子，其与中等硬度水和硬水中存在的硬阳离子  $\text{Ca}^{2+}$  和/或  $\text{Mg}^{2+}$  发生强烈的相互作用。通过用较软的阴离子如磺酸根阴离子代替羧酸根阴离子，可以减弱离子触发性聚合物的阴离子和中等硬度水和硬水中存在的硬阳离子  $\text{Ca}^{2+}$  和/或  $\text{Mg}^{2+}$  之间的相互作用。

本发明的聚合物由一种或多种单体形成，以致所得的聚合物在整个聚合物链中具有"疏水/亲水平衡"。本文中，术语"疏水/亲水平衡"指具有受控程度硬度或软度的疏水和亲水部分的如上所述沿聚合物链的平衡，导致聚合物在软、中等硬度或硬水中具有所需的触发性能。本文中，术语"软水"指具有二价离子含量小于约 10 ppm 的水。本文中，术语"中等硬度水"指具有二价离子含量约 10 至约 50 ppm 的水。本文中，术语"硬水"指具有二价离子含量超过约 50 ppm 的水。通过控制聚合物的疏水/亲水平衡和组成，可以生产具有所需使用粘合强度和硬水水分散性的离子敏感型聚合物。

本发明的聚合物可以由各种能够自由基聚合的乙烯基单体形成。所得的聚合物的至少一部分含有一种或多种其上有疏水部分的单体单元和一种或多种其上有亲水部分的单体单元。给所得的聚合物提供一定程度疏水性的适宜的单体包括但不限于，乙烯基酯，诸如乙酸乙烯酯；丙烯酸烷基酯和氯乙烯。给所得的聚合物提供一定程度亲水性的适宜的单体包括但不限于，丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺基的单体，诸如丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺和羟基二甲基丙烯酰胺；N-乙烯基吡咯烷酮；N-乙烯基甲酰胺；丙烯酸羟基烷基酯和甲基丙烯酸羟基烷基酯，诸如丙烯酸羟乙基甲酯和丙烯酸羟乙酯；及含有一种或多种下官能团的单体：羟基、氨基、铵、磺酸根、醚、羧酸根、羧酸、酰胺和磺酰胺基团。其它适宜的亲水和疏水单体包括转让给 Lion Corporation(东京，日本) 的 US 专利 5,317,063 公开的乙烯基单体，其整体引入本文作为参考。

然而，与 Lion 的聚合物不同，本发明的聚合物可以不使用丙烯酸和/或甲基丙烯酸单体来形成。

用于生产本发明离子敏感型聚合物的疏水单体的使用量可以取决于所得聚合物的所需特性而不同。合意地，离子敏感型聚合物中疏水单体的摩尔百分比最多为约 90 摩尔%。更合意地，离子敏感型聚合物中疏水单体的摩尔百分比为约 50 至约 85 摩尔%。最合意地，离子敏感型聚合物中疏水单体的摩尔百分比为约 55 至约 85 摩尔%。

本发明的离子敏感型聚合物可以具有平均分子量，其取决于聚合物的最终用途而不同。合意地，本发明的离子敏感型聚合物的重均分子量范围为约 10,000 至约 5,000,000。更合意地，本发明的离子敏感型聚合物的重均分子量范围为约 25,000 至约 2,000,000。

本发明的离子敏感型聚合物可以按照各种聚合方法来制备，优选溶液聚合方法。用于此聚合方法的适宜的溶剂包括但不限于，低级醇，如甲醇、乙醇和丙醇；水和一种或多种上述低级醇的混合溶剂以及水和一种或多种低级酮如丙酮或甲基乙基酮的混合溶剂。

在此聚合方法中，可以使用任何聚合引发剂。具体引发剂的选择可以取决于许多因素，包括但不限于，所用的聚合温度、溶剂和单体。适宜用于本发明的聚合引发剂包括但不限于，2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二(2,4 二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2 脒基丙烷)二氯化氢、2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁脒)、过硫酸钾、过硫酸铵和含水过氧化氢。聚合引发剂的量以存在的单体的总重量计可以是约 0.01 至 5 重量%。

聚合温度可以取决于所用的聚合溶剂、单体和引发剂而不同，但通常为约 20℃至约 90℃。聚合时间通常为约 2 至约 8 小时。

在本发明的一个实施方案中，将亲水单体以含磺酸根的单体的形式掺入本发明的离子敏感型聚合物中。这些单体的磺酸根阴离子比羧酸根阴离子更软，因为磺酸根阴离子的负电荷在三个氧原子和一个较大的硫原子上

离域，不同于羧酸根阴离子中的仅两个氧原子和一个较小的碳原子。这些含有较软的磺酸根阴离子的单体很少与硬水中存在的多价离子相互作用，特别是  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子。适宜的含磺酸根的单体包括但不限于，苯乙烯磺酸的钠盐( $\text{NaSS}$ )；2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸( $\text{AMPS}$ )，2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸的钠盐( $\text{NaAMPS}$ )；乙烯基磺酸，乙烯基磺酸的钠盐；含磺酸根的丙烯酸烷基酯，其中烷基含 2 至 4 个碳原子；含磺酸根的丙烯酸烷基酯的钠盐，其中烷基含 2 至 4 个碳原子；含磺酸根的甲基丙烯酸烷基酯，其中烷基含 2 至 4 个碳原子；含磺酸根的甲基丙烯酸烷基酯的钠盐，其中烷基含 2 至 4 个碳原子。为保持离子敏感型聚合物的疏水/亲水平衡，向聚合物添加一种或多种疏水单体。

在本发明的另一个实施方案中，离子敏感型聚合物由二至三种选自以下的单体生产： $\text{AMPS}$ 、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯。虽然上述三种单体可以任何摩尔百分比来使用形成本发明的离子敏感型聚合物，但合意地是，单体按以下摩尔百分比存在于离子敏感型聚合物中： $\text{AMPS}$ ，大于 20 至约 50 摩尔%；丙烯酸丁酯，约 0 至约 85 摩尔%；并且丙烯酸 2-乙基己酯，约 0 至约 85 摩尔%。更合意地，单体按以下摩尔百分比存在于离子敏感型聚合物中： $\text{AMPS}$ ，约 15 至约 30 摩尔%；丙烯酸丁酯，约 70 至约 85 摩尔%；并且丙烯酸 2-乙基己酯，约 0 至约 15 摩尔%。更合意地，单体按以下摩尔百分比存在于离子敏感型聚合物中： $\text{AMPS}$ ，约 18 至约 23 摩尔%；丙烯酸丁酯，约 77 至约 82 摩尔%；并且丙烯酸 2-乙基己酯，约 0 至约 10 摩尔%。

为进一步精细调谐离子敏感型聚合物的疏水/亲水平衡，可以将沿聚合物链的酸部分的至少一部分，如果存在的话，中和。例如，可以将上述最多含有三种不同单体的离子敏感型聚合物部分地或全部地中和，使一些或所有的  $\text{AMPS}$  转化成  $\text{NaAMPS}$ 。可以使用任何无机碱或有机碱作为中和剂来中和离子敏感型聚合物的酸组分。中和剂的实例包括但不限于，无机碱，

如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂和碳酸钠以及胺类，如一乙醇胺、二乙醇胺、二乙基氨基乙醇、氨、三甲胺、三乙胺、三丙胺、吗啉。合意的中和剂包括乙醇胺、氢氧化钠、氢氧化钾或其组合。

在本发明的另一个实施方案中，离子敏感型聚合物由二至三种选自以下的单体生产：AMPS、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯，并且基本上不含丙烯酸和甲基丙烯酸单体及得自丙烯酸和甲基丙烯酸单体的聚合单元。合意地，本发明的离子敏感型聚合物中含有小于 10 ppm 合并的丙烯酸和甲基丙烯酸单体和小于 0.01 摩尔%的得自丙烯酸和甲基丙烯酸单体的聚合单元。更合意地，本发明的离子敏感型聚合物中含有小于 10 ppb 合并的丙烯酸和甲基丙烯酸单体和小于 0.001 摩尔%的得自丙烯酸和甲基丙烯酸单体的聚合单元。

具有盐敏感性的磺酸盐改性的聚合物也可以通过将现成的聚合物如共聚物或三元共聚物磺化来生产。将聚合物磺化的方法是本领域公知的。用于生产磺酸盐或硫酸盐聚合物的方法公开于 US 专利 3,624,069(1971.11 授予 Schwelger); US 专利 4,419,403(1983.12.6 授予 Varona); US 专利 5,522,967(1996.6.4 授予 Shet); US 专利 4,220,739(1980.9.2 授予 Walles); US 专利 5,783,200(1998.7.21 授予 Motley 等，以及以下专利：US 专利 2,400,720; 2,937,066; 2,786,780; 2,832,696; 3,613,957 和 3,740,258，所有均引入本文作为参考。硫酸化和磺化的原理(例如，通过氨基磺酸处理，与亚硫酸酐和氯磺酸反应或者接触三氧化硫)位于 Samuel Shore 和 D.R.Berger 在"醇和醚醇磷酸盐(Alcohol and Ether Alcohol Sulfates)"(阴离子表面活性剂，第 1 部分，Warner M.Linfield 编，纽约：Marcel Dekker, Inc., 1976, pp.135-149)和 Ben E.Edwards 在"磺化和硫酸化的机理(The Mechanisms of Sulfonation and Sulfation)"(阴离子表面活性剂，第 1 部分，Warner M.Linfield 编，纽约：Marcel Dekker, Inc., 1976, pp.111-134)中公开的路径之中，这两篇文献引入本文作为参考。

在本发明的再一个实施方案中，使用上述的离子敏感型聚合物作为用于可冲弃型和/或不可冲弃型产品的粘合剂物料。为作为可冲弃型产品用的粘合剂物料在整个美国是有效的，本发明的离子敏感型聚合物当干燥时或者在高浓度一价和/或多价离子中时要保持稳定和保持其完整性，但变得可溶于最多含约 200 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  离子的水。合意地，本发明的离子敏感型聚合物不溶于含有至少约 0.3 重量%一种或多种含一价和/或多价离子的无机和/或有机盐的盐溶液。更合意地，本发明的离子敏感型聚合物不溶于含有约 0.3 重量%至约 5.0 重量%一种或多种含一价和/或多价离子的无机和/或有机盐的盐溶液。更合意地，本发明的离子敏感型聚合物不溶于含有约 0.5 重量%至约 3.0 重量%一种或多种含一价和/或多价离子的无机和/或有机盐的盐溶液。适宜的一价和/或多价离子包括但不限于， $\text{Na}^{+}$  离子、 $\text{K}^{+}$  离子、 $\text{Li}^{+}$  离子、 $\text{NH}_4^{+}$  离子、 $\text{Ca}^{2+}$  离子、 $\text{Mg}^{2+}$  离子、 $\text{Zn}^{2+}$  离子、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子及其组合。

根据目前美国化学协会杂志进行的研究，全美的水的硬度有非常大的不同， $\text{CaCO}_3$  的浓度范围为对软水而言的近于零至对非常硬的水而言的约 500 ppm  $\text{CaCO}_3$  (约 200 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  离子)。为确保聚合物在整个国家的可分散性，本发明的离子敏感型聚合物合意地是可溶于含最多约 50 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  和/或  $\text{Mg}^{2+}$  离子的水。更合意地，本发明的离子敏感型聚合物可溶于含最多约 100 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  和/或  $\text{Mg}^{2+}$  离子的水。更合意地，本发明的离子敏感型聚合物可溶于含最多约 150 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  和/或  $\text{Mg}^{2+}$  离子的水。更合意地，本发明的离子敏感型聚合物可溶于含最多约 200 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  和/或  $\text{Mg}^{2+}$  离子的水。

本发明的粘合剂制剂可以适用于任何纤维质基材。粘合剂特别适宜的在水分散性产品中使用。适宜的纤维质基材包括但不限于，非织造和织造的织物。在很多实施方案中，特别是个人护理产品，优选的基材是非织造织物。本文中，术语"非织造织物"指其结构为单个纤维或长丝按类似毡垫的方式无规排列的织物。非织造织物可以由各种工艺来制造，包括但不限于，气流铺置工艺，湿法成网工艺，水缠结(hydroentangling)工艺，短纤维

梳理和粘合以及溶液纺丝。

粘合剂组合物可以通过任何已知的涂敷方法涂敷到纤维质基材上。用于涂敷粘合剂物料的适宜的工艺包括但不限于，印涂，喷涂，浸渗或通过其它技术。粘合剂组合物的量可以计量并且均匀分布在纤维质基材内或者  
5 可以非均匀地分布在纤维质基材内。粘合剂组合物可以分布遍及整个纤维质基材或者它可以分布在多个小的距离间隔的区域内。在大部分实施方案中，粘合剂组合物的均匀分布是合意的。

为容易涂敷到纤维质基材上，可以将粘合剂溶解在水中或者非水溶剂如甲醇、乙醇、丙酮等中，水是合意的溶剂。溶解在溶剂中的粘合剂的量  
10 可以取决于所用的聚合物和织物的用途而不同。合意地，粘合剂溶液中含有最多约 25 重量%粘合剂组合物固体。更合意地，粘合剂溶液中含有约 10 至 20 重量%粘合剂组合物固体。如果需要的话，可以将增塑剂、香料、着色剂、消泡剂、杀菌剂、表面活性剂、增稠剂、填料、增粘剂、防粘剂和类似的添加剂掺加到溶液中。

15 当将粘合剂组合物涂敷到基材上后，可以将基材空气干燥或通过任何常规方式干燥。适宜的干燥方法包括但不限于，空气干燥、在对流式烘箱中干燥、将基材暴露于加热灯下等等。其它可以使用的干燥方法包括低温除水操作，如室温干燥或冷冻。高温通常有助于干燥，但不是必须的。由此，基材暴露于或带给基材的最高温度可以低于以下任何温度：180℃、160  
20 ℃、140℃、120℃、110℃、105℃、100℃、90℃、75℃和 60℃，最高薄片温度的示例性范围为约 50℃至约 110℃或者约 70℃至约 140℃。当然，可以使用较高的温度，但在大部分实施方案中是不必要的。

干燥后，此粘结的纤维质基材与未处理过的湿法成网或干法铺置基材的抗拉强度相比时显出改进的抗拉强度，并且仍具有迅速"瓦解(fall apart)"  
25 的能力，或者当放入具有相对低的一价和/或多价离子浓度的软水或硬水中并且搅动时崩解。例如，与不含粘合剂的未处理基材的干抗拉强度相比，

此纤维质基材的干抗拉强度可以增加至少 25%。更特别是,纤维质基材的干抗拉强度与不含粘合剂的未处理基材的干抗拉强度相比增加了至少 100%。更特别是,纤维质基材的干抗拉强度与不含粘合剂的未处理基材的干抗拉强度相比增加了至少 500%。

- 5 本发明的一个合意的特点在于当粘合剂组合物存在于("附加(add-on)")所得纤维质基材中的量以整个基材的重量计仅表现出一小部分时便会导致抗拉强度的提高。"附加"的量可以出于特定的用途而不同;然而,最佳的"附加"量应当使纤维质基材当使用时具有完整性,并且当在水中搅动时还会迅速分散。例如,粘合剂组分一般占基材总重量的约 5 至约 65 重量%。
- 10 更特别是,粘合剂组分占基材总重量的大于 0 至约 35 重量%。更特别是,粘合剂组分可以占基材总重量的约 10 至约 25 重量%。然而,在本发明的一些实施方案中,粘合剂组分可以占基材总重量的小于约 15 重量%,并且在一些情况中,占基材总重量的小于约 10 重量%。

本发明的非织造织物具有良好的使用时的抗拉强度以及离子触发性。

- 15 合意地,本发明的非织造织物是耐磨损的并且在含有大于约 0.5 重量% NaCl 或一价和多价离子混合物的水溶液中(其中多价离子浓度大于约 500 ppm)保留显著的抗拉强度。而且非织造织物仍然可分散在软至中等硬度的水至硬水中。由于有后一种性能,本发明的非织造织物非常适合用于一次性产品,如卫生巾、尿布以及干的和预润湿的纸巾,它们在世界任何地方都可以在使用后扔弃在冲水马桶中。
- 20

- 形成上述织物用的纤维可以由各种材料来制成,包括天然纤维、合成纤维及其组合。纤维的选择取决于,例如,成品织物所欲的最终用途和纤维的成本。例如,适宜的纤维质基材可以包括但不限于,天然纤维,如棉花、亚麻、黄麻、大麻、羊毛、木浆等。类似地,可以同样地使用再生纤维
- 25 纤维素纤维,如粘胶人造纤维和铜铵人造纤维;改性纤维素纤维,如乙酸纤维素或者合成纤维,如得自聚酯、聚酰胺、聚丙烯酸类等,单独使用或者



彼此结合使用。如果合意的话,还可以使用上述纤维的一种或多种的共混物。

纤维的长度在生产本发明的织物时是重要的。在一些实施方案如可冲弃型产品中,纤维的长度更重要。纤维的最小长度取决于选择形成纤维质  
5 基材的方法。例如,当纤维质基材是通过梳理形成的,纤维的长度通常应当是至少约 42 mm,以便确保均匀性。当纤维质基材是通过气流铺置或湿法成网工艺形成的,纤维的长度可以合意地是约 0.2 至 6 mm。虽然长度大于 50mm 的纤维属于本发明的范围,当据测定当在可冲弃型织物中放入大量的长度大于 15mm 的纤维时,尽管纤维能够在水中分散和分离,但它们的  
10 的这种长度趋于形成纤维的"粗绳",当在家庭马桶中冲洗时其是不期望的。因此,对这些产品来说,合意的纤维长度是约 15 mm 或更短,以便当通过马桶冲弃它们时纤维不具有成"粗绳"的趋向。虽然各种长度的纤维都适用于本发明,但合意的是,纤维长度小于约 15 mm,以便当与水接触时纤维容易彼此分散。

15 本发明的织物可以由单层或多层来形成。当是多层的情形时,层的位置通常是并置或面对面的关系并且所有的层或一部分层可以与相邻的层相粘结。本发明的非织造薄片也可以由数个单独的非织造薄片形成,其中单独的非织造薄片可以由单层或多层形成。在这些情形中。当非织造薄片包括多层时,可以将整个厚度的非织造薄片进行粘合剂涂敷处理或者将各单  
20 独的层分开进行粘合剂涂敷处理,然后按并置的关系与其它层合并形成成品非织造薄片。

在一个实施方案中,可以将本发明的织物基材掺加到清洁用和体液吸收产品如卫生巾、尿布、手术衣、薄纸(tissue)、湿纸巾等中。这些产品可以包括一吸收性内芯,含有一层或多层吸收性纤维质材料的层。该内芯中  
25 还可以含有一层或多层流体可渗透性材料的层,如纤维质薄纸、纱布、塑料网(plastic netting)等。它们通常可用作包裹材料,以便使内芯的组分保持

在一起。此外，内芯中可以含有流体不渗透性材料或屏蔽材料来阻止流体流过内芯并且在制品的外层表面上。优选，屏蔽材料也是水分散性的。具有与前述水分散性粘合剂基本上相同组成的聚合物的膜非常适合用于此目的。根据本发明，聚合物组合物对形成上述各个产品的组件是有用的，包括吸收性内芯的层、流体可渗透性材料的层、包裹材料的层和流体不渗透性材料或屏蔽材料的层。

本粘合剂制剂对粘合气流铺置非织造织物的纤维是特别有用的。这些气流铺置材料适用于各种水分散性个人护理产品用的体侧内衬、流体分配材料、流体吸入材料如激增液体缓冲控制材料、吸收性外包装纸和覆盖层。气流铺置材料特别适合用作预润湿的纸巾。气流铺置非织造织物的基本重量可以是约 20 至约 200 克每平方米(gsm)，用具有 2-3 旦尼尔且长度为约 6-15 毫米的短纤维制成。激增液体缓冲控制材料或吸入材料需要更好的回弹性和较高的膨松弹性，所以使用具有约 6 旦尼尔或更大的短纤维来制造这些产品。对激增液体缓冲控制材料或吸入材料来说，合意的最终密度是约 0.025 克每立方厘米(g/cc)至约 0.050 g/cc。流体分配材料可以具有较高的密度，在约 0.10 至约 0.20 g/cc 的合意范围内，使用较低旦尼尔的纤维，最合意的纤维具有小于约 1.5 的旦尼尔。纸巾通常具有的密度为约 0.05 g/cc 至约 0.2 g/cc 并且基本重量为约 30 gsm 至约 90 gsm。

本发明的一个特别有兴趣性的实施方案是用上述的离子敏感型聚合物和纤维质材料生产预润湿的纸巾或湿纸巾。对纸巾而言，非织造织物由相对短的纤维如木浆纤维来形成是合意的。纤维的最小长度取决于选择用于形成非织造织物的方法。当非织造织物是通过湿法或干法来形成时，纤维长度为约 0.1 毫米至 15 毫米是合意的。合意地，本发明的非织造织物当不是通过胶粘剂或粘合剂物料粘合在一起时，具有相对低的湿粘接强度(cohesive strength)。当这种非织造织物是通过胶粘剂粘合在一起时，由于在自来水和下水道的水中胶粘剂会失去其粘合强度，因而通过由冲水和穿

过下水道时的移动而产生的搅动，使织物容易解裂。

可以将成品纸巾单张，优选以折叠的状态包装在防湿封套或者包装在能容纳任何所需数量纸的容器中，放入水密性包装中，用湿润剂涂敷纸巾。相对于干织物的重量，纸巾中可以含有约 10%至约 400%并且合意地约 100%至约 300%的湿润剂。纸巾必须在与存库、运输、零售展示和由消费者储存有关的整个期间内保持其所需的特征。因此，保质期可以是两个月至两年。

本领域公知有各种形式的用于容纳湿包装材料如纸巾和小毛巾等的不渗透性封套。可以使用这些中的任何来包装本发明的预润湿纸巾。

10 在本发明的一个实施方案中，将含有上述非织造织物的湿纸巾存储在不渗透性包装中并且用含大于约 0.5 重量%一种或多种一价盐如 NaCl 或 KCl 的盐溶液来饱和。合意地，此盐溶液中含有约 0.5 至 3.0 重量%的一种或多种一价盐。在另一个实施方案中，用含大于约 500 ppm 一种或多种多价离子如  $\text{Ca}^{2+}$ 或  $\text{Mg}^{2+}$ 离子的盐溶液来饱和湿纸巾。在又一个实施方案中，  
15 用联合含有大于约 0.5 重量%一种或多种一价盐与一种或多种多价离子的盐溶液来饱和湿纸巾，其中多价离子的浓度大于约 500 ppm。在另外一个实施方案中，用共同待审的 US 专利申请流水号\_\_\_\_\_(KC 参考号 15,056; J & A 号: 11302-0960; 特快专递标签号 EL498678364US)中描述的润湿用溶液来饱和湿纸巾，其中所说的专利申请的标题为"离子敏感型水分散性聚  
20 合物、其制备方法及使用其的制品"，2000.5.4 申请，其整体引入本文作为参考。

合意地，湿纸巾所具有的使用时的抗拉强度为至少 100 g/in，并且在  $\text{Ca}^{2+}$ 和/或  $\text{Mg}^{2+}$ 离子浓度为约 50 ppm 的水中浸泡约 1 小时后，抗拉强度为小于约 30 g/in。更合意地，湿纸巾所具有的使用时的抗拉强度为至少 300  
25 g/in，并且在  $\text{Ca}^{2+}$ 和/或  $\text{Mg}^{2+}$ 离子浓度为约 50 ppm 的水中浸泡约 1 小时后，抗拉强度为小于约 30 g/in。在另一个实施方案中，湿纸巾合意地具有使用

时的抗拉强度为至少 200 g/ g/in, 并且在  $\text{Ca}^{2+}$  和/或  $\text{Mg}^{2+}$  离子浓度为约 200 ppm 的水中浸泡约 1 小时后, 抗拉强度为小于约 20 g/in。更合意地, 湿纸巾所具有的使用时的抗拉强度为至少 300 g/in, 并且在  $\text{Ca}^{2+}$  和/或  $\text{Mg}^{2+}$  离子浓度为约 200 ppm 的水中浸泡约 1 小时后, 抗拉强度为小于约 20 g/in。

- 5 还可以将本发明的非织造织物掺加到诸如卫生巾、尿布、手术衣、薄纸等的体液吸收产品中。粘合剂是如此的: 当与体液接触时, 由于体液中的离子浓度高于其溶解所必须的浓度, 因而它不溶解。此非织造织物保持其结构、柔软性并且显出实际使用时令人满意的韧性。然而, 当与所含多价离子如  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子的浓度达最多约 200ppm 的水接触时, 此粘合剂
- 10 分散。然后, 此非织造织物的结构容易破坏并且分散在水中。

在本发明的一个实施方案中, 通过用含本发明离子敏感型聚合物的粘合剂物料形成非织造织物并且随后给非非织造织物涂敷一种或多种一价和/或多价盐来增强非织造织物的使用时的抗拉强度。给非织造织物涂敷盐可以通过任何本领域普通技术人员已知的方法, 包括但不限于, 将固体粉末

15 涂敷到织物上和将盐溶液喷涂到织物上。盐的量可以取决于特定的用途而不同。然而, 涂敷到织物上的盐的量, 以织物的总重量计, 一般为约 0.1 重量%至约 10 重量%盐固体。本发明的这种含盐织物可以在各种织物用途中使用, 包括但不限于, 妇女用衬垫和尿布。

本领域技术人员能够容易理解本发明的粘合剂制剂和纤维质基材可以

20 有利地用于制备种类非常多的产品, 包括但不限于, 为与体液接触而设计的吸收性个人护理产品。这种产品中可以只含有单层的纤维质基材或可以含有如上所述的材料的组合。尽管本发明的粘合剂制剂和纤维质基材特别适合于个人护理产品, 但这些粘合剂制剂和纤维质基材可以有利地用于各种类型的消费者产品。

- 25 本发明将通过以下的实施例作进一步举例说明, 这些实施例不应当解释为以任何方式作为对本发明范围的强加限制。相反, 应当清楚地理解可

以在阅读了本文的描述后,本领域技术人员在不背离本发明的实质和/或所附的权利要求书的范围的前提下,可以将本发明诉诸于其它实施方案、用途和其等价物。

## 5 实施例

### 制备离子敏感型聚合物

通过自由基聚合使用选自 AMPS、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯的两种或三种单体生产十三种离子敏感型聚合物。聚合在含以下混合物的一种的均相溶液中进行: 70 重量% 丙酮和 30 重量% 水; 75 重量% 甲醇和 10 25 重量% 水以及 75 重量% 乙醇和 25 重量% 水。下面给出一个典型的实施例。

### 实施例 1

#### 制备离子敏感型聚合物

15 将 AMPS(29.36 g, 0.142 摩尔)溶解于 40 g 水中。将丙烯酸丁酯(40.6 g, 0.317 摩尔)和丙烯酸 2-乙基己酯(7.6 g, 0.042 摩尔)溶解于 120 g 甲醇中, 然后添加到 AMPS 的水溶液中形成单体的均相溶液。将引发剂, 2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)(0.25 g,  $1.5 \times 10^{-3}$  摩尔), 溶解在 20 ml 甲醇中。通过让  $N_2$  经过溶液鼓泡 2 分钟, 将单体溶液脱氧。向一个 500 ml 三颈圆底烧瓶中 20 添加 40 g 甲醇/水(75/25)混合物, 所说的烧瓶装配有一个冷凝器、两个添加漏斗和一个磁力搅拌器。将溶剂在氮气条件下加热成温和的回流。将单体和引发剂同时从添加漏斗中在两个小时的时间内添加。允许聚合进行另外两小时。冷却至室温后, 在室温下向混合物添加存在于 20ml 水中的 NaOH(5.68 g, 0.142 摩尔), 以便中和 AMPS。

25 使用上述过程和特定的溶剂体系合成总共 13 种聚合物(样品 1-13)。样品 1-13 的组成和所用的溶剂体系汇总在下表 1 中。所有百分比均以摩尔百

分比给出。

表 1. 离子敏感型聚合物的组成

| 样品 | %NaAMPS | %BA   | %EHA | 溶剂体系 |
|----|---------|-------|------|------|
| 1  | 50.0    | 0.0   | 50.0 | 乙醇/水 |
| 2  | 50.0    | 50.0  | 0.0  | 甲醇/水 |
| 3  | 40.0    | 60.0  | 0.0  | 甲醇/水 |
| 4  | 40.0    | 0.0   | 60.0 | 乙醇/水 |
| 5  | 20.0    | 80.0  | 0.0  | 甲醇/水 |
| 6  | 20.0    | 0.0   | 80.0 | 丙酮/水 |
| 7  | 40.0    | 30.0  | 30.0 | 丙酮/水 |
| 8  | 20.0    | 40.0  | 40.0 | 丙酮/水 |
| 9  | 20.0    | 55.0  | 25.0 | 丙酮/水 |
| 10 | 45.0    | 55.0  | 0.0  | 甲醇/水 |
| 11 | 28.33   | 63.34 | 8.33 | 甲醇/水 |
| 12 | 28.34   | 71.66 | 0.0  | 甲醇/水 |
| 13 | 36.66   | 63.34 | 0.0  | 甲醇/水 |

## 5 实施例 2

### 离子敏感型聚合物的溶解度测试

在以下溶液中测定实施例 1 的离子敏感型聚合物的溶解度: 去离子水, 200 ppm  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  溶液; 4 重量% NaCl 溶液和 4 重量%  $\text{ZnCl}_2$  溶液。如下测试溶解度。

- 10 通过将中和后的聚合物溶液或分散液铸塑至一矩形硅氧烷模具(180 mm x 180 mm x 1 mm)中, 制备离子敏感型聚合物的膜样品。将此膜样品放入实验室通风橱中约 8 小时, 然后放入 65℃ 的排气式强制空气烘箱中, 让存在的任何溶剂蒸发并且使样品干燥。

- 15 将干燥后的聚合物膜样品(约 100 mg 样品)称重, 然后放入装有 10 ml "冲洗"溶液的小瓶中。使用两份单独的"冲洗"溶液来代表具有一定水硬度范围的水。使用去离子水来代表非常软的水, 并且使用 200 ppm  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  溶液来代表非常硬的水。在"冲洗"溶液中放置 1 小时之后, 使用预称重过

的 Whatman#滤纸和实验室抽真空泵(lab vacuumed)将样品过滤，以收集未溶解的级分。将滤纸和收集的样品在 65℃ 下干燥 3 小时然后称重。通过减去滤纸的重量，测定未溶解膜的干重量。按 $[1-(\text{回收的重量}/\text{原始重量})]\times 100\%$ 来计算膜样品的百分溶解度。

- 5 类似地，将干膜样品放入 1.5 重量% NaCl 溶液、4 重量% NaCl 溶液或 4 重量%  $\text{ZnCl}_2$  溶液的"防腐"溶液中至少 12 小时，然后按上述过滤并且称重。下表 2 中给出的溶解度结果。

表 2. 溶解度结果

| 样品 | 去离子水 | 200 ppm $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ | 1.5 重量% NaCl | 4 重量% NaCl | 4 重量% $\text{ZnCl}_2$ |
|----|------|-----------------------------------------|--------------|------------|-----------------------|
| 1  | 100  | 100                                     | 100          | 100        |                       |
| 2  | 100  | 100                                     | 100          | 100        | 100                   |
| 3  | 100  | 100                                     | 100          | 100        | 100                   |
| 4  | 100  | 98                                      | 94           | 87         | 88                    |
| 5  | 99   | 93                                      | 61           | 25         | 2                     |
| 6  |      | 2                                       | 22           | 2          |                       |
| 7  | 2    | 2                                       | 22           | 2          | 2                     |
| 8  |      | 5                                       | 8            | 2          |                       |
| 9  |      | 3                                       |              | 2          |                       |
| 10 |      | 100                                     |              | 100        |                       |
| 11 |      | 76                                      |              | 59         | 54                    |
| 12 | 100  | 100                                     |              | 69         | 47                    |
| 13 | 100  | 100                                     |              | 94         | 90                    |

10

表 2 的结果说明，本发明的离子敏感型聚合物具有一定范围的溶解性，此溶解性取决于许多因素，包括各组分的摩尔百分比和生产聚合物所用的溶剂体系。表 2 的数据证实了具有超过约 35 摩尔%NaAMPS 的聚合物趋向于既可溶于"冲洗"溶液又可溶于"防腐"溶液。(参见样品 1-4、10 和 13。)

- 15 样品 7 不支持这个位置。据信与聚合物相互作用的丙酮/水溶剂体系导致产生交联聚合物，其当与"冲洗"溶液以及"防腐"溶液接触时溶胀。(参见样品 6-9。)

表 2 的数据还证实具有小于约 20 摩尔%NaAMPS 的聚合物倾向于既可溶于"冲洗"溶液又可溶于"防腐"溶液。(参见样品 6、8 和 9。)然而,这可能是如上所述的交联的结果。

样品 5 提供了上述样品中的最好的离子触发性。样品 5 可溶于"冲洗"溶液,但不溶于"防腐"溶液。

应当注意的是上述公开的实施例是优选的实施方案并且没有以任何方式限制本发明范围的意图。所公开的离子敏感型聚合物的各种改进和其它实施方案和用途,对本领域技术人员来说是显而易见的,并且也被认为属于本发明的范围。