

[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 200480039464.8

[51] Int. Cl.

C08J 3/075 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08L 101/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年4月22日

[11] 授权公告号 CN 100480304C

[22] 申请日 2004.10.28

[21] 申请号 200480039464.8

[30] 优先权

[32] 2003.10.31 [33] US [31] 10/699,205

[86] 国际申请 PCT/US2004/035879 2004.10.28

[87] 国际公布 WO2005/044900 英 2005.5.19

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.29

[73] 专利权人 施拖克豪森公司

地址 美国北卡罗来纳州

[72] 发明人 S·J·史密斯 S·麦金托什

H·布雷穆斯 F·勒克尔

[56] 参考文献

US20030065296A1 2003.4.3

US5567744A 1996.10.22

US5840321A 1998.11.24

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书4页 说明书23页 附图2页

[54] 发明名称

具有高渗透性的超吸收性聚合物

[57] 摘要

本发明涉及吸收性的交联聚合物，该聚合物基于带有酸基团的部分中和的单烯键式不饱和单体，其中该吸收性的交联聚合物可以涂有热塑性聚合物以及具有改进性能，特别是就它们在溶胀状态下传输液体的能力而言的改进性能，并且具有高的凝胶床渗透性和高的离心保留能力。

1. 一种超吸收性聚合物，其包含：
 - a) 55~99.9wt%的可聚合的含有不饱和酸基团的单体；
 - b) 0.001~5.0wt%的内交联剂；
 - c) 0.001~5.0wt%的施加至颗粒表面的表面交联剂；
 - d) 0~5wt%的在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即加入的渗透改性剂；
 - e) 0~5wt%的在所述表面上的多价金属盐；
 - f) 0~2wt%的在所述表面上的表面活性剂；
 - g) 0.01~5wt%的不可溶的无机粉末；和
 - h) 0.01~5wt%的具有热塑性熔融温度的热塑性聚合物，其中将该热塑性聚合物施加至颗粒表面，与此同时或者之后温度至少为热塑性熔融温度或更高，

其中该聚合物的中和度大于 25%；具有以下特征：离心保留能力为 25g/g 或更大；凝胶床渗透性 I 为 $500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大；或者凝胶床渗透性 II 为 $300 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大。

2. 根据权利要求 1 的超吸收性聚合物，其中凝胶床渗透性 I 为至少 $[54000e^{-0.18x} + 100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ，其中 x 为离心保留能力的数值。

3. 权利要求 1 的超吸收性聚合物，其中所述热塑性聚合物选自：聚烯烃、聚酯、聚氨酯、乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，及其混合物和共聚物。

4. 根据权利要求 1 的超吸收性聚合物，其中所述热塑性聚合物是聚乙烯及其共聚物。

5. 根据权利要求 1 的超吸收性聚合物，其中所述热塑性聚合物是线性低密度聚乙烯及其共聚物。

6. 根据权利要求 1 的超吸收性聚合物，其中所述热塑性聚合物是聚丙烯及其共聚物。

7. 权利要求 1 的超吸收性聚合物，其粉尘值为 4 或更小。

8. 权利要求 1 的超吸收性聚合物, 其凝胶床渗透性 I 为 $800 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大; 或者凝胶床渗透性 II 为 $500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大。

9. 权利要求 1 的超吸收性聚合物, 其剪切模量小于 9500 dynes/cm^2 。

10. 一种超吸收性聚合物, 其包含:

a) 55~99.9wt%的可聚合的含有不饱和酸基团的单体;

b) 0.001~5.0wt%的内交联剂;

c) 0.001~5.0wt%的施加至颗粒表面的表面交联剂;

d) 0~5wt%的在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即加入的渗透改性剂;

e) 0~5wt%的在所述表面上的多价金属盐;

f) 0~2wt%的在所述表面上的表面活性剂;

g) 0.01~0.3wt%的具有热塑性熔融温度的热塑性聚合物, 其中将该热塑性聚合物施加至颗粒表面, 与此同时或者之后温度至少为热塑性熔融温度或更高,

其中该聚合物的中和度大于 25%; 具有以下特征: 离心保留能力为 25g/g 或更大; 凝胶床渗透性 I 为 $200 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大; 或者凝胶床渗透性 II 为 $150 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大。

11. 根据权利要求 10 的超吸收性聚合物, 其中凝胶床渗透性 I 为至少 $[54000e^{-0.165x} + 100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$, 其中 x 为离心保留能力的数值。

12. 权利要求 10 的超吸收性聚合物, 其中所述热塑性聚合物选自: 聚烯烃、聚酯、聚氨酯、乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 及其混合物和共聚物。

13. 根据权利要求 10 的超吸收性聚合物, 其中所述热塑性聚合物是聚乙烯及其共聚物。

14. 根据权利要求 10 的超吸收性聚合物, 其中所述热塑性聚合物是线性低密度聚乙烯及其共聚物。

15. 根据权利要求 10 的超吸收性聚合物, 其中所述热塑性聚合物是聚丙烯及其共聚物。

16. 权利要求 10 的超吸收性聚合物, 其粉尘值为 4 或更小。

17. 一种包含超吸收性聚合物组合物的卫生制品，所述组合物包含基本上由下述组分组成的超吸收性聚合物：

- a) 55~99.9wt%的可聚合的含有不饱和酸基团的单体；
- b) 0.001~5.0wt%的内交联剂；

其中，使组分 a)和组分 b)聚合，并制成超吸收性聚合物颗粒；其中该超吸收性聚合物颗粒进一步包含下列表面添加剂：

- c) 0.001~5.0wt%的施加至颗粒表面的表面交联剂；
- d) 0.01~5wt%的在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即加入的渗透改性剂；
- e) 0~5wt%的在所述颗粒表面上的多价金属盐；
- f) 0~2wt%的在所述颗粒表面上的表面活性剂；
- g) 0.01~5wt%的不可溶的无机粉末；和

h) 0.01~0.5wt%的具有热塑性熔融温度的热塑性聚合物，其中将该热塑性聚合物施加并完全封装至颗粒表面，与此同时或者之后温度至少为热塑性熔融温度或更高，

其中该超吸收性聚合物组合物的中和度大于 25%；具有以下特征：离心保留能力为 25g/g 或更大；凝胶床渗透性 I 为 $500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大；或者凝胶床渗透性 II 为 $300 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大。

18. 根据权利要求 17 的卫生制品，其中所述超吸收性聚合物组合物的凝胶床渗透性 I 为至少 $[54000e^{-0.165x} + 100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ，其中 x 为离心保留能力的数值。

19. 根据权利要求 17 的卫生制品，其中所述热塑性聚合物选自：聚乙烯、聚酯、聚氨酯、 乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸烷基酯共聚物、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，或其混合物或其共聚物。

20. 根据权利要求 17 的卫生制品，其中所述热塑性聚合物是线性低密度聚乙烯及其共聚物。

21. 根据权利要求 17 的卫生制品，其中所述超吸收性聚合物组合物的凝胶床渗透性 I 为 $800 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大；或者凝胶床渗透性 II 为 $500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大。

22. 根据权利要求 17 的卫生制品, 其中所述卫生制品为尿布。

23. 根据权利要求 17 的卫生制品, 其中所述不可溶的无机粉末是二氧化硅。

24. 根据权利要求 17 的卫生制品, 其中所述超吸收性聚合物组合物具有基于干燥聚合物粉末的重量 0.01~0.1wt% 的热塑性聚合物。

25. 一种超吸收性聚合物组合物, 该组合物包含基本上由下述组分组成的超吸收性聚合物:

a) 55~99.9wt% 的可聚合的含有不饱和酸基团的单体;

b) 0.001~5.0wt% 的内交联剂;

其中, 使组分 a) 和组分 b) 聚合, 并制成超吸收性聚合物颗粒; 其中该超吸收性聚合物颗粒进一步包含下列表面添加剂:

c) 0.001~5.0wt% 的施加至颗粒表面的表面交联剂;

d) 0.01~5wt% 的在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即加入的渗透改性剂;

e) 0~5wt% 的在所述颗粒表面上的多价金属盐;

f) 0~2wt% 的在所述基于干燥聚合物粉末的重量, 表面上的表面活性剂;

g) 0.01~5wt% 的不可溶的无机粉末磷酸盐; 和

h) 0.01~0.5wt% 的具有热塑性熔融温度的热塑性聚合物, 其中将该热塑性聚合物施加并完全封装至颗粒表面, 与此同时或者之后温度至少为热塑性熔融温度或更高,

其中该超吸收性聚合物组合物的中和度大于 25%; 具有以下特征: 离心保留能力为 25g/g 或更大; 凝胶床渗透性 I 为 $500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大; 或者凝胶床渗透性 II 为 $300 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大。

具有高渗透性的超吸收性聚合物

发明领域

本发明涉及吸收水、含水液体和血液的超吸收性聚合物，其中本发明的超吸收性聚合物具有改进的性能，特别是在凝胶床渗透性和流体保留性之间改进的关系，包括实现较高的凝胶床渗透性而不存在作为较高凝胶强度特征的低保留性的缺点。本发明的超吸收性聚合物可以以热塑性聚合物涂覆。本发明还涉及这些超吸收性聚合物的制备和它们用作卫生制品中的吸收剂和工业领域中的应用。

发明背景

超吸收体是指在水中含有 0.9wt%氯化钠溶液的含水溶液中能够吸收至少约 10 倍其重量以及高达约 30 倍其重量的可水溶胀的、不溶于水的有机或无机材料。根据超吸收体的一般定义，超吸收性聚合物是能够在溶胀和形成水凝胶的情况下吸收大量含水液体和体液例如尿或血液并且能够在一定压力下保持它们的交联聚合物。

目前可商购获得的超吸收性聚合物是其中一些羧基被氢氧化钠溶液或者氢氧化钾溶液中和的交联的聚丙烯酸或者交联的淀粉-丙烯酸接枝聚合物。由于这些特性，这些聚合物主要被用于加入卫生制品例如婴儿尿布、失禁制品或者卫生巾中。

出于合身、舒适和美观的原因并且从环境方面考虑，日益趋向于制得更小和更薄的卫生制品。这正在通过降低这些制品的高容量绒毛纤维的含量而实现。为了确保卫生制品中恒定的体液总保留能力，在这些卫生制品中采用更大的超吸收性聚合物含量。由于此原因，超吸收性聚合物必须具有提高的渗透性同时保持其他特性例如充足的吸收性和保留性。

渗透性是一个衡量多孔结构的有效连通性的标准，该多孔结构可能是纤维垫或者泡沫片，或者在该情况下是交联聚合物，并且可以根据超吸收性聚合物的空隙率和连通性程度来确定。凝胶渗透性是大量颗粒作为整体的一个性质，并且与颗粒尺寸分布、颗粒形状、开孔的连通性、溶胀凝胶的剪切模量和表面改性相关。实际上，超吸收性聚合物的渗透性是一个衡量液体如何快速地流经大量溶胀颗粒的标准。低渗透性表示液体不能容易地流过超吸收性聚合物，这通常被称为凝胶阻塞，并且表示任何强制的液体流动（例如在尿布使用期间尿液的二次施加）必须采用替代途径（例如尿布渗漏）。

特别地，凝胶阻塞是一个公知问题，其可能与超吸收性聚合物在吸收制品例如尿布中的使用有关。当超吸收性聚合物颗粒在体液进入吸收制品的入口周围的迅速膨胀导致 SAP-绒毛基质中的间隙和孔闭合时，发生凝胶阻塞。由于借助于扩散通过溶胀水凝胶传输液体比通过所述间隙的传输慢得多，因此在流体入口区域中出现密封效应。该效应被称作凝胶阻塞。

液体传输通过溶胀的超吸收性聚合物颗粒本身遵循扩散原理并且是一个非常缓慢的过程，其在卫生制品的使用状态下对液体的分布不起作用。在由于缺乏凝胶稳定性而不能保持开放床结构以实现毛细管传输作用的超吸收性聚合物中，已经通过将所述超吸收性聚合物嵌入纤维基质中来确保所述颗粒彼此分离。

在被称作下一代的尿布构造体中，在吸收剂层中存在着较少的纤维材料或者可能根本不存在，以有助于传输液体或者保持开放的流体可渗透的结构。这些下一代尿布构造体的超吸收性聚合物必须在溶胀状态下具有足够高的稳定性 - 通常被称作凝胶强度，因此所述溶胀凝胶具有足够量的可以通过其传输液体的毛细空隙。

为了得到具有高凝胶强度的超吸收性聚合物，可以提高聚合物的交联度，这必然导致溶胀性和保留能力的下降。为了获得在极薄的具有低纤维含量的下一代制品中所需的提高的渗透性，现有技术已经教导了提高交联量和具有较高的凝胶强度，通常具有大于 $9,500 \text{ dynes/cm}^2$ (达因/厘米²)

的剪切模量。然而，该超吸收性聚合物的吸收值和保留值会被降低到不希望的低水平。制备超吸收性聚合物领域的一个重要目标是开发出具有在后表面交联（after-surface crosslinking）的阶段中对液体的高吸收性和保留能力以及提高的渗透性的聚合物。已经发现，通过对 SAP 颗粒采用新型表面改性作用得到了较高的渗透性而不具有非常高的凝胶强度以及不希望的相关的低吸收值。

因此本发明的目的是提供一种即使当超吸收性聚合物基于吸收结构的重量百分比增加时也表现出优良的性能，例如保持高的液体渗透性和液体保留性的能力的吸收性聚合物组合物。

发明概述

本发明包括一种超吸收性聚合物，其包含：约 55~约 99.9wt%的可聚合的含有不饱和酸基团的单体；约 0.001~约 5.0wt%的内交联剂；约 0.001~约 5.0wt%的施加至颗粒表面的表面交联剂；0~约 5wt%的在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即加入的渗透改性剂；0~约 5wt%的在所述表面上的多价金属盐；约 0~2wt%的在所述表面上的表面活性剂；和非必要的约 0.01~约 5wt%的不可溶的无机粉末；以及约 0.01~5wt%的具有热塑性熔融温度的热塑性聚合物，其中将该热塑性聚合物施加至颗粒表面，与此同时或者之后温度至少为热塑性熔融温度（thermoplastic melt temperature）或更高，其中该超吸收性聚合物具有以下特征：离心保留能力为约 25g/g 或更大；以及凝胶床渗透性 II 为约 $300 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大，或者在选择实施方案中，凝胶床渗透性 I 为约 $500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大，剪切模量小于约 9500 dynes/cm^2 。

其他实施方案包括，但不限于，一种根据本发明的超吸收性聚合物，其中 GBP I 为至少约 $[54000e^{-0.18x}+100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ；或 GBP I 为至少约 $[54000e^{-0.175x}+100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ；或 GBP I 为至少约 $[54000e^{-0.17x}+100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ；或者其中 GBP I 为至少约 $[54000e^{-0.165x}+100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 。

除此之外，本发明涉及可以含有本发明的超吸收性聚合物的吸收性组

合物或者卫生制品。

附图简述

图 1 是用于进行渗透性测试的装置的横截面；

图 2 是取自图 1 的线 2-2 平面的截面；和

图 3 是用于进行剪切模量测试的装置的正视图。

发明详述

合适的超吸收性聚合物可以选自天然的、可生物降解的、合成的和改性的天然聚合物和材料。涉及超吸收性聚合物所用的术语“交联的”是指有效地使得通常为水溶性的材料基本不溶于水的但是可溶胀的任何方式。这种交联方式可以包括，例如物理缠结、晶畴、共价键、离子络合和离子缔合、亲水缔合例如氢键键合、疏水缔合或者范德华力。超吸收性聚合物包括内交联和表面交联。

在本发明的一个实施方案中，所述超吸收性聚合物是包含以下成分的内交联聚合物：a) 约 55~约 99.9wt%的可聚合的含有不饱和酸基团的单体；b) 约 0.001~约 5.0wt%的内交联剂；c) 约 0.001~约 5.0wt%的施加至颗粒表面的表面交联剂；d) 0~约 5wt%的在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即施加至颗粒表面的渗透改性剂；e) 0~约 5wt%的在所述表面上的多价金属盐；f) 非必要的约 0.01~约 5wt%的不可溶的无机粉末；g) 约 0~约 2wt%的在所述表面上的表面活性剂；和 h) 约 0.01~5wt%的具有热塑性熔融温度的热塑性聚合物，其中将该热塑性聚合物施加至颗粒表面，与此同时或者之后温度至少为热塑性熔融温度或更高，其中该超吸收性聚合物的中和度大于约 25%；离心保留能力为约 25g/g 或更大；以及凝胶床渗透性 II 为约 $200 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大，或者在选择实施方案中，凝胶床渗透性 I 为约 $500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 或更大。

其他实施方案包括，但不限于，一种根据本发明的超吸收性聚合物，其中 GBP I 为至少约 $[54000e^{-0.18x}+100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ；或 GBP I 为至少约 $[54000e^{-0.175x}+100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ；或 GBP I 为至少约 $[54000e^{-0.17x}+100] \times$

10^{-9}cm^2 ; 或者其中 GBP I 为至少约 $[54000e^{-0.165x}+100] \times 10^{-9}\text{cm}^2$ 。本发明的超吸收性聚合物通过最初将约 55~约 99.9wt% 的可聚合的含有不饱和酸基团的单体聚合而获得。合适的单体包括含有羧基的那些, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸或 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸, 或者在这里优选这些单体的混合物。优选至少约 50wt%, 更优选至少约 75wt% 的酸基团是羧基。酸基团被中和至至少约 25 摩尔% 的程度, 即, 所述酸基团优选作为钠盐、钾盐或铵盐存在。中和度优选至少约 50 摩尔%。优选获得通过在内交联剂的存在下将其羧基被中和至 50~80 摩尔% 程度的丙烯酸或甲基丙烯酸聚合而得到的聚合物。

其它可用于制备根据本发明的吸收性聚合物的单体是 0~40wt% 的可与 a) 共聚的烯键式不饱和单体, 例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基烷基酯、乙氧基化的(甲基)丙烯酸酯、二甲基氨基丙基丙烯酰胺或者丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵。大于 40wt% 的这些单体可能会损害所述聚合物的溶胀性。

所述内交联剂具有至少两个烯键式不饱和双键或者一个烯键式不饱和双键和一个对于所述可聚合的含有不饱和酸基团的单体的酸基团呈活性的官能团或者若干对于可被用作内交联组分并且其在所述可聚合的含有不饱和酸基团的单体聚合期间存在的酸基团呈活性的官能团。

内交联剂的实例包括脂族不饱和酰胺, 例如亚甲基双丙烯酰胺或亚甲基双甲基丙烯酰胺或者亚乙基双丙烯酰胺; 以及多元醇或烷氧基化多元醇与烯键式不饱和酸的脂族酯, 例如丁二醇或乙二醇、多聚乙二醇或三羟甲基丙烷的二(甲基)丙烯酸酯或三(甲基)丙烯酸酯, 优选地以 1~30mol 的环氧烷烷氧基化的、优选乙氧基化的三羟甲基丙烷的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯, 甘油和季戊四醇以及优选以 1~30mol 环氧乙烷乙氧基化的甘油和季戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯; 以及另外的烯丙基化合物, 例如(甲基)丙烯酸烯丙基酯、优选与 1~30mol 环氧乙烷反应的烷氧基化的(甲基)丙烯酸烯丙基酯、氰脲酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯、聚烯丙基酯、四烯丙基氧基乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基乙二胺、

二元醇、多元醇、磷酸或亚磷酸的烯丙基酯以及羟基烯丙基或丙烯酸类化合物；以及其它能够交联的单体，例如不饱和酰胺如甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺的N-羟甲基化合物，以及由它们衍生的醚类。还可以采用离子交联剂例如多价金属盐。也可以采用所提到的交联剂的混合物。基于所述可聚合的含有不饱和酸基团的单体的总量，所述内交联剂的含量为约0.01~约5wt%，优选约0.1~约3.0wt%。

常用的引发剂例如偶氮或过氧化物、氧化还原体系或UV引发剂、（感光剂）和/或辐射被用于引发所述自由基聚合。

将所述吸收性聚合物在聚合后表面交联。表面交联是相对于颗粒内部的交联密度提高超吸收性颗粒表面附近的聚合物基质的交联密度的任何工艺。通常通过加入表面交联剂将吸收性聚合物表面交联。优选的表面交联剂包括具有一个或多个对于所述聚合物链的侧基、通常是所述酸基团呈活性的官能团的化学物质。基于干燥聚合物的重量，表面交联剂的含量为约0.01~约5wt%，优选约0.1~约3.0wt%。在加入表面交联剂之后优选进行加热步骤。

一般地，本发明包括以碳酸亚烃酯涂覆超吸收性聚合物颗粒，接着加热以进行表面交联，从而提高表面交联密度和凝胶强度特性。更特别地，通过将所述聚合物与碳酸亚烃酯表面交联剂的含水醇溶液混合而将表面交联剂涂覆到所述颗粒上。醇的量由碳酸亚烃酯的溶解度决定，并且出于技术原因例如防止爆炸而使其保持尽可能低。合适的醇是甲醇、乙醇、丁醇或者丁二醇以及这些醇的混合物。优选的溶剂是水，其通常以相对于超吸收性聚合物颗粒为0.3~5.0wt%的量使用。在一些情况下，不存在任何醇的条件下将碳酸亚烃酯表面交联剂溶解于水中。还可以从粉末混合物（例如与无机载体材料如SiO₂的混合物）施用所述碳酸亚烃酯表面交联剂，或者通过碳酸亚烃酯的升华以蒸汽状态施用所述碳酸亚烃酯表面交联剂。

为了得到所需的表面交联性能，必须将碳酸亚烃酯均匀分布在超吸收性聚合物颗粒上。为此，在合适的混合机例如流化床混合机、桨式混合机、转鼓式混合机或者双螺旋混合机中进行混合。还可以在制备所述超吸收性

聚合物颗粒的其中一个工艺步骤期间对特定的超吸收性聚合物进行所述涂覆。用于该目的的一种特别合适的方法是反相悬浮聚合方法。

所述涂覆处理之后的热处理如下进行。通常，热处理在 100~300℃ 的温度下进行。然而，如果使用优选的碳酸亚烃酯，那么热处理在 150~250℃ 的温度下进行。该处理温度取决于碳酸亚烃酯的停留时间和种类。在 150℃ 的温度下，热处理进行 1 小时或者更长。另一方面，在 250℃ 的温度下，数分钟例如 0.5~5 分钟足以获得所需的表面交联性能。热处理可以在常规的干燥机或烘箱中进行。

尽管颗粒是超吸收性聚合物所用的作为示范的物理形式，但本发明并不限于该形式并且可适用于其他形式例如纤维、泡沫、膜、珠状物、棒状物等。

根据本发明的吸收性聚合物可以包含 0~约 5wt% 的在表面交联剂之前立即、期间或者之后立即加入的渗透改性剂。渗透改性剂的实例包括通过改变所述试剂或者其中施加这些试剂的介质的粘度、表面张力、离子特性或者粘结力而改变表面改性剂渗透到超吸收性聚合物颗粒、纤维、膜、泡沫或者珠状物中的深度的化合物。优选的渗透改性剂是聚乙二醇、四甘醇二甲醚、单价金属盐、表面活性剂和水溶性聚合物、热塑性树脂或其混合物。

基于所述混合物的重量，根据本发明的吸收性聚合物可以包含 0~约 5wt% 的在聚合物表面上的多价金属盐。所述多价金属盐优选是水溶性的。优选的金属阳离子的实例包括 Al、Fe、Zr、Mg 和 Zn 的阳离子。优选地，金属阳离子的价态至少为 +3，最优选 Al。在多价金属盐中优选的阴离子的实例包括卤离子、氯水合离子 (chlorohydrate)、硫酸根、硝酸根和乙酸根，优选氯离子、硫酸根、氯水合离子和乙酸根，更优选氯水合离子和硫酸根，最优选硫酸根。硫酸铝是最优选的多价金属盐并且可容易地商购获得。硫酸铝的优选形式是水合硫酸铝，优选具有 12~14 个水合水的硫酸铝。可以采用多价金属盐的混合物。

适宜地采用本领域技术人员公知的方法通过干混或者优选在溶液中将

所述聚合物和多价金属盐混合。优选水溶液。对于干混，可以使用其量足以确保保持所述盐和超吸收性聚合物的基本均匀混合物的粘合剂。粘合剂可以是水或者沸点至少为 150℃ 的非挥发性有机化合物。粘合剂的实例包括水、多元醇例如丙二醇、甘油和聚(乙二醇)。

根据本发明的吸收性聚合物可以包含约 0.01~约 5wt% 的不可溶于水的无机粉末。该不可溶的无机粉末的实例包括：二氧化硅、硅酸、硅酸盐、二氧化钛、氧化铝、氧化镁、氧化锌、滑石、磷酸钙、粘土、硅藻土 (diatomaceous earth)、沸石、斑脱土、高岭土、水滑石、活性粘土等。该不可溶的无机粉末添加剂可以是选自以上名单的单个化合物或者这些化合物的混合物。在所有这些实例中，优选微观的非晶体二氧化硅或氧化铝。另外，无机粉末的优选粒径为 1,000 μm 或更小，更优选为 100 μm 或更小。

根据本发明的超吸收性聚合物还可以包括将 0~约 5wt% 的表面活性剂加入聚合物颗粒表面。优选的是，这些表面活性剂在表面交联步骤之前立即、期间或者之后立即加入。

所述表面活性剂的实例包括阴离子、非离子、阳离子和两性表面活性剂，例如脂肪酸盐、椰油胺和酰胺以及它们的盐、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、磺基琥珀酸二烷基酯盐、磷酸烷基酯盐和聚氧乙烯烷基硫酸酯盐；聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、脂肪酸酯和氧乙烯-氧丙烯嵌段聚合物；烷基胺盐、季铵盐；和月桂基二甲基胺氧化物。然而，不必将表面活性剂限制于上述那些。这些表面活性剂可以单独或者组合使用。

该超吸收性聚合物还可以包含 0~约 30wt% 的水溶性聚合物，例如部分或全部水解的聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉或淀粉衍生物、聚乙二醇或聚丙烯酸，优选以聚合到其中的形式。这些聚合物的分子量并不关键，只要它们是水溶性的。优选的水溶性聚合物是淀粉和聚乙烯醇。在根据本发明的吸收性聚合物中，基于组分 a)~d) 的总量，这些水溶性聚合物的优选含量为 0~30wt%，优选为 0~5wt%。水溶性聚合物，优选合成聚

合物，例如聚乙烯醇还可以充当待聚合的单体用的接枝基体。

本发明的超吸收性聚合物包含约 0.01~5wt% 的具有热塑性熔融温度的热塑性聚合物，其中将该热塑性聚合物施加至颗粒表面，与此同时或者之后温度为约热塑性熔融温度。该热塑性聚合物优选是可以为固态或乳液态的聚合物。适用于本发明的典型的热塑性聚合物可以包括，但不限于，聚烯烃、聚乙烯、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、苯乙烯-聚丁二烯、线型低密度聚乙烯 (LLDPE)、乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA)、乙烯-甲基丙烯酸烷基酯共聚物 (EMA)、聚丙烯 (PP)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)，并且还可以有利地使用所有聚烯烃类的混合物例如 PP、EVA、EMA、EAA、EBA、HDPE、MDPE、LDPE、LLDPE 和/或 VLDPE 的混合物。

本文中使用的术语“聚烯烃”通常包括，但不限于这些材料：例如聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等，其均聚物、共聚物、三元共聚物等，和其混合物和改性物。术语“聚烯烃”应当包括其所有可能的结构，这些包括，但不限于等规对称、间规对称和无规对称。共聚物包括无规和嵌段共聚物。乙烯-丙烯酸共聚物 EAA、聚酯和 EVA 是用于本发明的优选的热塑性聚合物。然而，还可以有利地使用所有聚烯烃类的混合物例如 PP、EVA、EMA、EAA、EBA、HDPE、MDPE、LDPE、LLDPE 和/或 VLDPE 的混合物。

有时希望采用在表面改性中起到若干作用的表面添加剂。例如，单个添加剂可以是表面活性剂、粘度改性剂并且可以反应而使聚合物链交联。

该超吸收性聚合物还可以包含 0~约 2.0wt% 的除尘剂，例如亲水性和疏水性除尘剂，如描述于美国专利 6,090,875 和 5,994,440 中的那些也可以用于本发明的方法。

可以任选地使用根据本发明的超吸收性聚合物的其它添加剂，例如气味结合物质如环糊精、沸石、无机或有机盐以及类似材料；抗结块添加剂、流动改性剂等等。

根据本发明的聚合物优选通过两种方法制备。可以借助于上述已知的方法以大规模的工业方式连续或者非连续地制备所述聚合物，并且相应地

进行根据本发明的后交联 (after crosslinking)。

根据第一种方法, 通过在交联剂和非必要的其它组分的存在下于水溶液中自由基聚合将部分中和的单体、优选丙烯酸转化成凝胶, 并且将凝胶粉碎、干燥、研磨和筛分至所需的颗粒尺寸。该溶液聚合可以连续或非连续地进行。

反相悬浮和乳液聚合也可用于制备根据本发明的制品。根据这些方法, 借助于保护胶体和/或乳化剂将单体、优选丙烯酸的部分中和的水溶液分散于疏水性有机溶剂中, 并通过自由基引发剂启动聚合。将内交联剂溶于所述单体溶液中并与其一起计量加入, 或者在聚合期间单独地以及任选地加入所述内交联剂。作为接枝基体的水溶性聚合物 d) 的加入任选地通过单体溶液或者通过直接引入油相而进行。然后通过共沸方式从所述混合物中除去水并将所述聚合物滤出以及任选地使其干燥。可以通过将溶于所述单体溶液的多官能交联剂聚合到其中和/或通过聚合步骤期间将合适的交联剂与所述聚合物的官能团反应而进行内交联。

在一个实施方案中, 超吸收性聚合物以离散的颗粒形式使用。超吸收性聚合物颗粒可以是任何合适的形状, 例如螺旋形或半螺旋形、立方体、棒状、多面体等。具有大的最大尺寸/最小尺寸比例的颗粒形状、例如针状、片状或者纤维也被考虑在这里使用。也可以使用超吸收性聚合物颗粒的聚集体。

通过重复包括所有所述步骤或者直到制备出超吸收物和包括将所述材料干燥、在粉碎机中将其粗磨并除去大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒而制备本文中使用的超吸收性预制品。

可以在环境条件下通过混合机例如水泥搅拌机、螺杆混合机、西格马浆、流化混合机或者转鼓式混合机将所述超吸收性预制品与所述热塑性聚合物、无机粉末和多价金属盐以及其他添加剂一起基本均匀地混合。一类混合机是可从 Home Depot 获得的 Red Lion 型号 'BigCat' 类型 B 的混凝土搅拌机。混合时间为约 20 分钟。在快速流化混合机中的混合时间可缩短至小于 1 分钟。然后将均匀混合的制品供入桨式干燥机, 在其中将混合制品

加热并进一步混合。特别地，将混合制品加热至约 150°C~约 225°C、优选约 170°C~约 200°C 的温度。在加热的桨式干燥机中混合制品的停留时间为约 10~约 60 分钟。所需的停留时间将取决于所需的超吸收性聚合物的性能。

本发明的超吸收性聚合物具有一些特性或者性能，如通过凝胶床渗透性 (GBP)、离心保留能力 (CRC) 和粉尘值 (dust value) 衡量的。凝胶床渗透性测试 (GBP) 是以 cm^2 计在通常被称作“自由溶胀”条件之后于限制压力下对超吸收性材料 (例如与吸收性结构分离的) 的溶胀床的渗透性的测量。术语“自由溶胀”是指：在如下文描述的吸收测试溶液时于不存在限制溶胀的负荷的条件下允许超吸收性材料溶胀。

离心保留能力测试 (CRC) 测量的是在被饱和并且经历在受控条件下的离心分离之后超吸收材料将液体保持在其中的能力。所得的保留能力以 g 被保留的液体/g 样品重量 (g/g) 表示。

如图表 1 中所示，该图显示了凝胶床渗透性与离心保留能力之间的关系。可以在不使用毒物学上不可接受的物质的条件下制备具有以下出色性能组合的根据本发明的制品：非常高的 GBP 值、高 CRC 但不具有通过过度交联得到的不希望的高剪切模量。

根据本发明的聚合物可用于许多制品，包括卫生巾、尿布或者用于创伤敷料，它们具有迅速吸收大量月经血、尿液或者其他体液的性能。由于根据本发明的试剂即使在压力下也可保持所吸收的液体并且另外能够将更多的液体分布在溶胀状态的结构中，因此就亲水性纤维材料例如绒毛而言，它们更优选以与至今可能的浓度相比更高的浓度使用。它们还适合于用作尿布结构中不具有绒毛内容物的均匀超吸收体层，其结果是可以获得特别薄的尿布。该聚合物进一步适合用于成人用的卫生制品 (失禁制品)。

最宽意义上的层压材料的制备、挤出和共挤出的、湿粘结 (wet-bonded) 和干粘结 (dry-bonded) 的、以及随后粘结的结构体的制备可以作为另外的制备工艺。这些可能的方法的彼此组合也是可以的。

根据本发明的聚合物还可用于适合于其他应用的吸收制品。特别地，本发明的聚合物可用于水或含水液体的吸收剂用的吸收组合物，优选用于

吸收体液的结构体、用于发泡和未发泡的片状结构体、用于包装材料、用于植物生长用的结构体、用作土壤改进剂或者用作活性化合物载体。为此，通过与纸或绒毛或者合成纤维混合，或者通过将超吸收性聚合物分布于纸、绒毛或无纺布物的基质之间或者通过加工成载体材料而将它们制成网状物。

它们另外适合用于吸收性组合物，例如创伤敷料、包装体、农用吸收剂、食品盘和食品垫等等。

令人惊奇地，根据本发明的超吸收性聚合物表现出渗透性的显著改进，即溶胀状态的液体传输作用的改进，并同时保持高吸收性和保留能力。

测试方法

凝胶床渗透性

如这里所使用的，存在用于测量凝胶床渗透性—凝胶床渗透性 I (GBP I) 和凝胶床渗透性 II (GBP II) 的两种测试。凝胶床渗透性 (GBP I) 测试测量了在通常被称作“自由溶胀”条件下超吸收性聚合物的溶胀床的渗透性。术语“自由溶胀”是指：如下文描述的在吸收测试溶液时无限制溶胀的负荷下允许超吸收性聚合物溶胀。用于进行渗透性测试的合适装置示于图 1 和 2 中，并且通常表示成 28。该测试装置 28 包括通常表示为 30 的样品容器和通常表示为 36 的活塞。活塞 36 包括圆柱形 LEXAN®轴 38，该轴具有沿着此轴的纵轴向下钻得的同心圆柱形孔 40。将轴 38 的两端机械加工以提供分别表示成 42、46 的上端和下端。表示为 48 的砝码放在一端 42 上，并且具有通过其中心的至少一部分钻得的圆柱形孔 48a。

圆形活塞头 50 位于另一端 46 上，并且装有具有七个孔 60 的同心内环，所述孔各自的直径为约 0.95cm，和具有十四个孔 54 的同心外环，同样所述孔各自的直径为约 0.25cm。孔 54、60 从活塞头 50 的顶部钻到底部。活塞头 50 还具有在其中心钻出的圆柱形孔 62，以接纳轴 38 的端 46。活塞头 50 的底部还可以覆盖有双轴拉伸的 400 目不锈钢筛网 64。

样品容器 30 包括圆筒 34 和双轴拉紧并且连接到圆筒下端的 100 目不

锈钢布筛 66。在图 1 中表示成 68 的超吸收性聚合物样品在测试期间被支承在圆筒 34 内的筛网 66 上。

圆筒 34 可以由透明的 LEXAN 棒或者等效材料钻出，或者其可以从 LEXAN 管或者等效材料上切割，并且内径约 6cm（例如横截面积约为 28.27cm^2 ）、壁厚约 0.5cm，高度约 5cm。排液孔（未示出）在高于筛网 66 约 4.0cm 的高度成型于圆筒 34 的侧壁上，以允许液体从圆筒中排出，由此将样品容器中的液面保持在高于筛网 66 约 4.0cm 处。活塞头 50 由 LEXAN 棒或者等效材料加工得到，并且具有约 16mm 的高度和其尺寸使得活塞头以最小的壁间隙装配在圆筒 34 中但是仍然可自由滑动的直径。轴 38 由 LEXAN 棒或者等效材料加工得到，并且外径为约 2.22cm，内径为约 0.64cm。

轴上端 42 为约 2.54cm 长并且直径为约 1.58cm，形成环形轴肩 47 以支承砝码 48。环形砝码 48 的内径约 1.59cm，以使得其滑动到轴 38 的上端 42 上并停止在于其上形成的环形轴肩 47 上。环形砝码 48 可由不锈钢制成，或者由在测试溶液（其是蒸馏水中的 0.9wt%氯化钠溶液）的存在下耐腐蚀的其他合适材料制成。活塞 36 和环形砝码 48 的组合重量约等于 596 克(g)，这对应于在约 28.27cm^2 的样品面积上施加给吸收性结构样品 68 的约 0.3 磅/平方英寸 (psi) 或者约 $20.7\text{g}/\text{cm}^2$ 的压力。

当测试溶液在如下所述的测试期间流过该测试装置时，样品容器 30 通常被放在 16 目的坚硬不锈钢支承筛网上（未示出）。作为选择，样品容器 30 可以放在直径大小基本与圆筒 34 相同的支承环上（未示出），以使得支承环不会限制从容器底部的流动。

为了在“自由溶胀”条件下进行凝胶床渗透性 I 测试，将带有位于其上的砝码 48 的活塞 36 置于空的样品容器 30 中，并且采用精确到 0.01mm 的合适规格的卡尺测量从砝码 48 的底部到圆筒 34 的顶部的高度。重要的是测量每一空的样品容器 30 的高度和明确当采用多个测试装置时所使用的活塞 36 和砝码 48。当超吸收性聚合物样品 68 在饱和之后被水溶胀时，应该使用相同的活塞 36 和砝码 48 进行测量。

待测试的样品由通过美国标准 30 目筛具预先筛分并且保留于美国标准 50 目筛具上的超吸收性材料颗粒制成。结果，测试样品包括尺寸为约 300~约 600 微米的颗粒。可以通过手动或者自动方式将所述颗粒预先筛分。将约 0.9g 样品置于样品容器 30 中，然后将其中没有活塞 36 和砝码 48 的该容器浸入测试溶液中达约 60 分钟，以使得样品饱和并且允许样品在不受任何限制负荷的情况下溶胀。

在该阶段结束时，将活塞 36 和砝码 48 组件置于样品容器 30 中的被饱和样品 68 上，然后将样品容器 30、活塞 36、砝码 48 和样品 68 从所述溶液中取出。通过采用先前使用的相同的卡尺或者量具再次测量从砝码 48 的底部到圆筒 34 的顶部的高度来确定被饱和样品 68 的厚度，条件是零点未从初始高度测量处改变。从在将样品 68 饱和之后得到的高度测量值减去由测量空样品容器 30、活塞 36 和砝码 48 得到的高度测量值。所得的值为溶胀样品的厚度或者高度“H”。

渗透性测量开始于将测试溶液流供入其中具有饱和样品 68、活塞 36 和砝码 48 的样品容器 30 中。调节测试溶液进入容器的流速以保持流体高度高于样品容器底部约 4.0cm。通过重量分析测量通过样品 68 的溶液量与时间的关系。一旦液面已经被稳定至并保持在约 4.0cm 的高度，则每秒钟采集数据点达至少 20 秒。借助于通过样品 68 的流体（以克计）与时间（以秒计）关系的线性最小平方拟合来确定以克/秒（g/s）计的通过被溶胀样品 68 的流速 Q。

以 cm^2 计的渗透性通过以下方程式获得：

$$K=[Q*H*\text{Mu}]/[A*\text{Rho}*P]$$

其中 K = 渗透性 (cm^2)、Q = 流速 (g/速率)、H = 样品的高度 (cm)、Mu = 液体粘度 (泊) (对于该测试所用的测试溶液为约 1 厘泊)、A = 液流的横截面积 (cm^2)、Rho = 液体密度 (g/cm^3) (对于该测试所用的测试溶液)、P = 静水压 (dynes/cm^2) (通常约 $3.923\text{dynes}/\text{cm}^2$)。静水压由

$$P=\text{Rho}*g*h$$

计算, 其中 $Rho =$ 液体密度 (g/cm^3), $g =$ 重力加速度, 标称 $981cm/sec^2$, $h =$ 流体高度, 例如对于这里描述的渗透性测试为 $4.0cm$ 。

测试三个样品的最小值并且将所述结果平均以确定样品的凝胶床渗透性。在 $23 \pm 1^\circ C$ 和 $50 \pm 2\%$ 相对湿度下测试样品。

除了以下差异之外, 凝胶床渗透性 II (GBP II) 测试与 GBP I 相同。一个差别是圆筒 34 的长度。在 GBP I 中流体高度为 $4cm$, 在 GBP II 中为 $7.8cm$ 。GBP II 中的圆筒为 $10cm$ 高。另外, 在 GBP II 中存在三个出料口并且集中在筛网上方 $7.8cm$ 处。这些口围绕圆筒直径分开约 120° , 盐水入口在出料口之间的中点上方 $1.2cm$ (中心) 处。另外, 可以由 GBP II 测量值如下计算 GBP I 值。

计算的 GBP I 约等于 $1.5 \times GBP II$

离心保留能力测试

离心保留能力 (CRC) 测试测量了超吸收性聚合物在被饱和并且于受控条件下进行离心分离之后将液体保留在其中的能力。所得的保留能力表示为 g 被保留液体/ g 样品重量 (g/g)。待测试的样品由通过美国标准 30 目筛具预先筛分并保留于美国标准 50 目筛具上的颗粒制成。结果, 超吸收性聚合物样品包括尺寸约 $300 \sim$ 约 600 微米的颗粒。可以通过手动或者自动方式将所述颗粒预先筛分。

通过将约 $0.2g$ 预先筛分的超吸收性聚合物样品置于将含有该样品的可渗透水的袋中并同时允许测试溶液 (于蒸馏水中的 $0.9wt\%$ 氯化钠) 自由地被样品吸收来测量保留能力。可热封的茶袋材料 (例如可从美国 Dexter Corporation of Windsor Locks, Connecticut 商购的如型号 1234T 可热封的滤纸) 对于大多数应用而言效果良好。通过将 5 英寸 \times 3 英寸的袋材料样品对折并且将两个开口边热封以形成 2.5 英寸 \times 3 英寸的直角袋而形成所述袋。热封印应该在所述材料边缘内部为约 0.25 英寸。在将样品置于袋中后, 另外将该袋余下的开口边热封。另外制作空袋用作对照样。对于每一待测试的超吸收性聚合物而言, 制备三个样品。

在 23℃ 下将密封袋浸入盘状器皿或者测试溶液中，确保压住这些袋子直到它们完全润湿。在润湿后，样品留在溶液中约 30 分钟，此时将它们从溶液中取出并暂时放在非-吸收性平面上。

然后将潮湿的袋子置于能够使样品经历约 350 g-力的合适的离心机的篮中。一种合适的离心机是 Clay Adams Dynac II，型号#0103，其具有集水篮、数字 rpm 计和机械加工的适用于容纳平袋样品和使其排出液体的排液篮。在将多个样品离心分离的情况下，必须将样品置于离心机中的相对位置上以在旋转时平衡所述篮。将袋（包括潮湿的空袋）在约 1,600rpm（例如以实现约 350 的目标 g-力）下离心分离 3 分钟。将袋取出并且称重，首先称重空袋（对照样），接着是含有超吸收性聚合物样品的袋子。由超吸收性聚合物样品保留的溶液量（考虑到被袋子本身保留的溶液）为超吸收性聚合物的离心保留能力（CRC），表示为 g 液体/g 超吸收性聚合物。更具体地，该保留能力被确定为：

$$\frac{\text{离心分离后的样品/袋} - \text{离心分离后的空袋} - \text{干样品重量}}{\text{干样品重量}}$$

测试三个样品并将结果平均以确定超吸收性聚合物的保留能力（CRC）。

该超吸收性聚合物还适宜地具有如通过先前描述的凝胶床渗透性测试测量的凝胶床渗透性（GBP）为至少 $[54000e^{-0.18x} + 75] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ，其中 x 为离心保留能力的数值；优选地，GBP 为至少约 $[54000e^{-0.175x} + 100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ，更优选地，GBP 至少约 $[54000e^{-0.17x} + 100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ，最优选地，GBP 为至少约 $[54000e^{-0.165x} + 100] \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 。

凝胶强度/剪切模量测试

剪切模量测试测量了所述超吸收性材料的凝胶强度或者凝胶形变趋势。采用示于图 3 中并且通常被指定为 70 的 Rank Brothers 脉冲剪切力测定仪来测量剪切模量，其包括环形下板 72，其上放置被溶胀的超吸收性聚合物。对于这种情况，参考 Rank Pulse ShearometerTM 的操作手册“剪切

模量测量的简单方法”。该仪器的构造方式使得扭转剪切波可以在一对平行盘 72 与 74 之间传播。每个盘被装在压电式换能器上：一个用于引发剪切波，另一个用于探测短时间后该波的到达。可以借助于螺杆调节来改变所述盘的间隔，并然后用刻度计测量。对于每一给定的盘间隔，测量剪切波的传播时间。然后可以由相对于盘间隔绘制的传播时间图的斜率确定该波速率。然后可以由近似法计算剪切模量值：

$$G = \rho V^2$$

其中 G 是以 Nm^{-2} 计的剪切模量； ρ 是以 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 计的超吸收性聚合物样品的密度， V 是以 ms^{-1} 计的波传播速率。

将被测试的样品在人造尿液中溶胀至其凝胶体积。通过在两个纸巾上吸收恰好 1 分钟而从样品中除去过量的空闲人造尿液。

超吸收样品的剪切模量 (G') 由下式计算：

$$G' = \text{密度} \times (\text{剪切波速率}) \times (\text{剪切波速率})。$$

材料的弹性可以以如下方式与波速率相关：对于剪切波通过超吸收性聚合物而言，动态模量的储能分量（弹性） G' 可由下面的方程式表示：

$$G' = [V^2 \rho (1-n^2)] / (1+n^2)^2$$

其中 V 是光的传播速率； ρ 是超吸收性聚合物的密度； n 是波长与临界阻尼长度的比值。可以通过咨询机构例如 Bristol Colloid Center、University of Bristol、Bristol UK 获得剪切模量的测量。另外，英特网上可提供 Rank 剪切力测定仪。

进行剪切模量测试的准备包括制备人造尿液，其由 1% 含水的 Triton X-100, 7.50g; 氯化钠 30.00g; 无水 CaCl_2 , 0.68g; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.80g; 和 DI 水 3000.0g 组成。

将约 90g 人造尿液置于 3 个大烧杯中。然后将约 3.00g SAP 置于铝称量盘中。将 SAP 加入第一个烧杯中，搅拌人造尿液并且开始计时。使得每一样品溶胀至其平衡值，通常持续 30 分钟。搅拌每一样品以确保均匀的流体分布。使用大金属刮刀将水合的超吸收性聚合物从烧杯中取出，并且均匀地散布在可从 Kimberly-Clark 商购获得的、对折并且堆叠的 2 个 Wipe

Alls L20 Kimtowels[®]上。超吸收性聚合物样品在 Wipe Alls 上吸收正好 60 秒。用刮刀使聚合物铺展在该纸巾上，仅仅轻微地将聚合物压在纸巾上。不施加比分散所述聚合物所需的更多的力。60 秒后用刮刀刮下聚合物并将其返回至烧杯中。用箔或者膜覆盖烧杯直到测量样品。

在样品制备的 1 小时内测量样品的剪切模量。将样品转移到剪切力测定仪管中并且置于下盘 72 上，将剪切力测定仪管子填充至高于下盘至少 18mm 的高度。将顶盘 74 组件缓慢地降低，直到顶盘正好距底盘 12mm 的距离。通过在 12mm~6mm 的盘距离下以 1mm 递减增量测量扭转波通过 SAP 所需的时间来测量剪切模量 G' 并且记录。线性的时间对盘间隔距离图的斜率提供了用于计算剪切模量 G' 的剪切波速率。

粉尘值

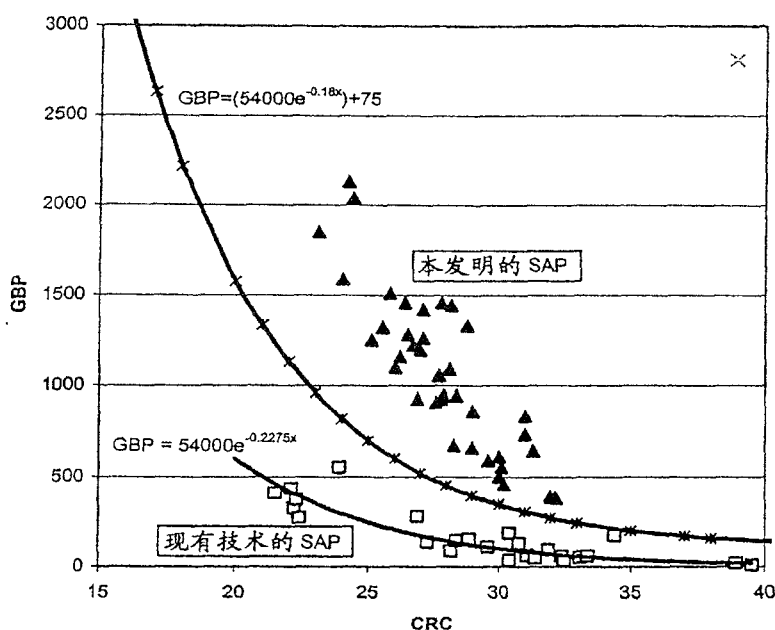
在可从德国的 Palas GmbH 获得的 Dustview 装置上测量本文中所使用的粉尘值。Palas 装置在 <http://www.Palas.de/engl/produkte/part.htm> 找到。所需要的全部是操作者将 30g 测试粉末或 SAP 制品装入漏斗并且推动旋钮。该 Dustview 装置分析了样品并且给出了记录。粉尘值将为约 10 或更小，优选约 4 或更小。

实施例

以下实施例被提供用来阐述本发明，但并不限制权利要求的范围。除非另外说明，所有的份数和百分比以重量计。

将 2003 年 4 月 25 日提交的美国专利申请序列号 10/424,195 的实施例 1-31 的全部内容引入本申请。

图 1. 凝胶床渗透性 I 和离心保留能力的关系
凝胶床渗透性与 CRC 的关系



正如可在图 1 中看出的那样，通过离心保留能力衡量的保留性与通过 GBP I 衡量的渗透性之间的典型关系可近似地由 $GBP I = 54000e^{-0.2275x}$ (其中 $x = CRC$) 来描述。仅仅在非常低的保留值即 CRC 小于约 25g/g 时达到大于 $500 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 的渗透性。在本发明中，图 1 表明在离心保留能力与作为 GBP I 测量的渗透性之间存在完全不同的关系。图 1 示出了在较高的 CRC 值处高得多的渗透性。该渗透性通常为现有技术所表示出的两倍、三倍或者甚至四倍。

实施例 1 SAP 预制品

在绝缘的平底反应容器中，将 1866.7g 50% 的 NaOH 加入到 3090.26g 蒸馏水中并且冷却到 25°C。然后将 800g 丙烯酸加入到该苛性碱溶液中并且再次将溶液冷却到 25°C。然后将 1600g 含有 120g 于丙烯酸中的 50wt% 甲氧基聚乙二醇 (750) 单甲基丙烯酸酯的丙烯酸的第二溶液和 14.4g 以 3mol 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯加入到第一溶液中，接着冷却到 15°C，加入 14.4g 以 10mol 乙氧基化的羟基单烯丙基醚，并且另外冷却到 5°C，所有这些都同时搅拌。然后在绝热条件下采用 100ppm 过氧化

氢、200ppm 偶氮-双(2-脒基-丙烯)二盐酸盐、200ppm 过硫酸钠和 40ppm 抗坏血酸(全部是水溶液)的混合物将该单体溶液聚合,并且保持在 T_{\max} 附近 25 分钟。将得到的凝胶切细并且用 Hobarth 4M6 商购挤出机挤出,接着在 Procter & Schwartz 型号 062 强制通风烘箱中于 175℃ 下在 20 英寸 x 40 英寸穿孔的金属盘上伴随着向上流的空气干燥 10 分钟和伴随着向下流的空气干燥 6 分钟,直至最终制品的湿分含量小于 5wt%。将干燥的材料在 Prodeva 型号 315-S 碾磨机中粗磨,在 MPI 666-F 三级辊磨机中碾磨,并且用 Minox MTS 600DS3V 筛分,以除去大于 850 微米和小于 150 微米的颗粒。

对比实施例 1 和实施例 2-4

根据针对对比实施例 1 和实施例 2 的表 1, 在环境条件下将 225g 预制品与表 1 中所示量的 25% 的乙烯-丙烯酸共聚物盐乳液混合。特别地,将预制品流化。根据表 1 中给出的量制备含有碳酸亚乙酯、EAA 和水的喷射溶液。将喷射溶液喷射在流化的预制品上。然后将 0.9g 热解法二氧化硅 (Aerosil 200) 加入喷射的预制品中。将总的混合物流化约 1 分钟。在强制空气对流烘箱中将四个结晶皿预热至约 205℃。对于每一情况而言,将 25g 对比实施例 1 和实施例 2-4 的 SAP 放入每一结晶皿中。关闭烘箱门并且将温度设定值降低至 190℃。将样品保留在烘箱中 25 分钟。测量对比实施例 1 和实施例 2-4 的粉尘值并可在表 1 中找到。目的是具有更低的粉尘值。可以从表 1 中看出,本发明的涂有热塑性聚合物的超吸收性聚合物与对比实施例的未涂覆的超吸收性聚合物相比具有更低的粉尘值。

表 1.对比实施例 1 和实施例 2-4

	EAA 的量 (%)	预制品 g	EC (g)	水 (g)	EAA 溶液 (g)	二氧化硅 (g)	粉尘值
对比实施例 1	0%	225	3.38	8.62	0	0.9	4.7
实施例 2	0.07%	225	3.38	7.95	0.68	0.9	3.3
实施例 3	0.15%	225	3.38	7.28	1.35	0.9	2.28
实施例 4	0.3%	225	3.38	5.93	2.7	0.9	1.16

实施例 5-10 在桨式干燥机中转化的热塑性物质-处理的样品

取决于热塑性物质是粉末还是乳液/溶液以及具有和不具有二氧化硅而以两种方法的一种制备表面交联的混合物:

热塑性乳液 (实施例 5-6):

将基于实施例 1 的超吸收性预制品供入能够在空气中将预制品流化的连续式混合机中。还将并存的添加剂料流供入空气和预制品的流化混合物中,这取决于二氧化硅或聚合物的需要量以及用于将 SAP 预制品颗粒均匀涂覆。对于所有的条件,将 EC/SAP 预制品比例 (1.5/100) 保持恒定。对于实施例 5-6 的条件而言,将热塑性乳液加入 35% 的 EC 溶液中。进料速率和 EC/聚合物混合物浓度示于表 2 中。对于每一情况而言,在桨式干燥机中于 183-186°C 以 20rpm 将 31.8kg 热塑性物质涂覆的预制品加热 25 分钟。实施例 5a 不含二氧化硅,而实施例 5b 包含二氧化硅。

热塑性粉末 (实施例 7-10)

将 31.8kg 超吸收性预制品与用于实施例 7-10 的表 2 中所示量的热塑性聚合物均匀混合。然后在空气中将混合的粉末混合物流化并用 4.3% 的 35% 碳酸亚乙酯水溶液和 0.4% 二氧化硅喷射。对于每一情况而言,在桨式干燥机中以 20rpm 将 31.8kg 热塑性物质涂覆的预制品加热至 183-186°C 25 分钟。

表 2 实施例 5-10

实 施 例	热塑性 聚合物	热塑性 聚合物, %	二氧化 化硅, %	预制品 进料 速率 kg/min	二氧化 硅进料 速率 g/min	EC 组成和进料速率					剪切 模量 G'	CRC	GBP II	计算的 GBP I
						混合物中 的35%EC 溶液, %	混合物中的热塑 性聚合物乳液, %	EC 混合物, g/min	混合物中 的35%EC 溶液, %	混合物中的热塑 性聚合物乳液, %				
5a	Michem Prime 48525R	0.125	0	1.6	0	89.6	10.4	76.8	5165	27.1	952	1421		
5b	Michem Prime 48525R	0.125	0.4	1.6	6.4	89.6	10.4	76.8	5907	26.2	777	1160		
6	Airflex 315	0.3	0.4	2	8	92.6	7.4	93.2	5630	28.2	967	1443		
7	Vestamelt 4481	0.3	0.4	1.6	6.4	100	0	68.8	5517	27.1	844	1260		
8	SchaettiFix 1370	0.3	0.4	1.6	6.4	100	0	68.8	6118	26.7	817	1219		
9	SchaettiFix 386	0.3	0.4	1.6	6.4	100	0	68.8	NR	25.5	885	1321		
10	Vestamelt 4680	0.15	0.4	2	8	100	0	68.8	4815		891	1330		

实施例 5 - 乙烯-丙烯酸可作为 Michem Prime 48525R 从 Michelman Chemicals,Inc.商购获得

实施例 6 - 乙烯-乙酸乙烯酯从作为 Airflex 315 从 AIR PRODUCTS AND CHEMICALS,INC.CORPORATION 商购获得

实施例 7 - 聚酯粘合剂可作为 SchaettiFix 1370 从 SCHATTI & CO.LIMITED 商购获得

实施例 8 - 聚酯粘合剂可作为 SchaettiFix 386 从 SCHATTI & CO.LIMITED 商购获得

实施例 9 - 聚酯粘合剂可作为 Vestamelt 4481 从 HULS AKTIENGESELLSCHAFT 商购获得; 和

实施例 10 - 聚酯粘合剂可作为 Vestamelt 4480 从 HULS AKTIENGESELLSCHAFT 商购获得。

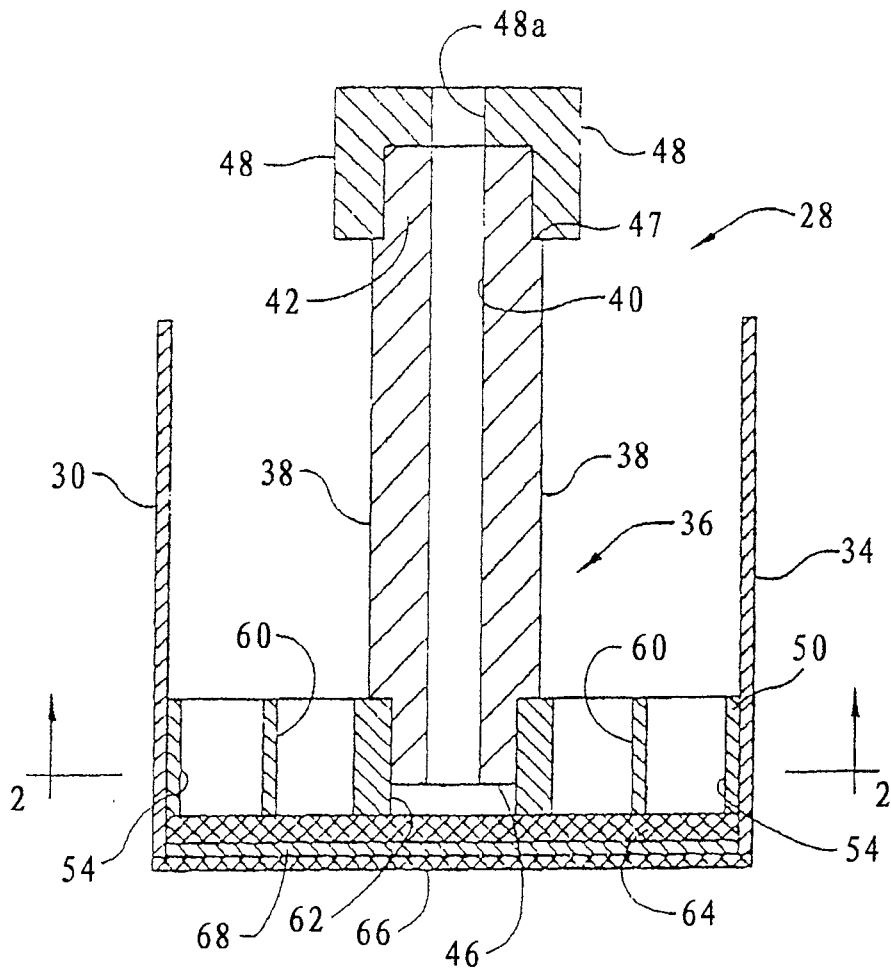


图 1

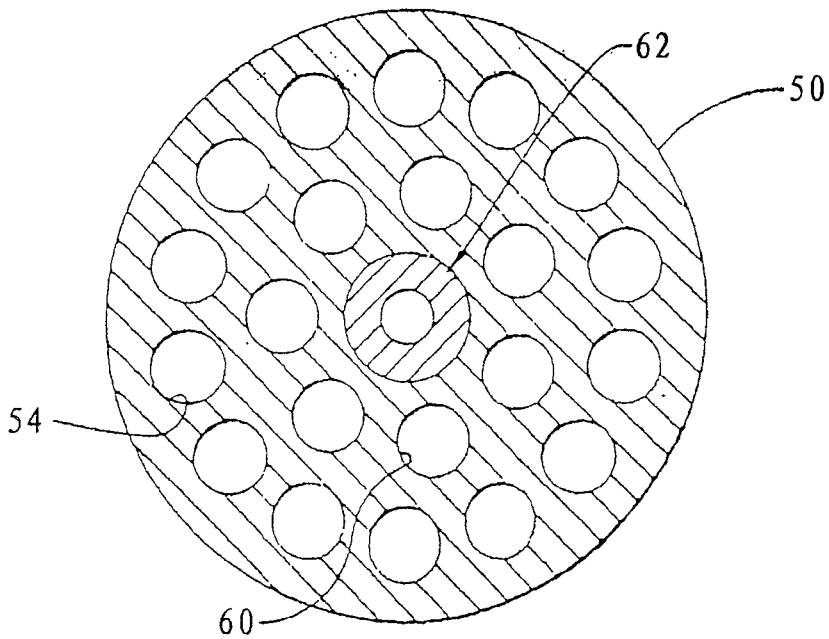


图 2

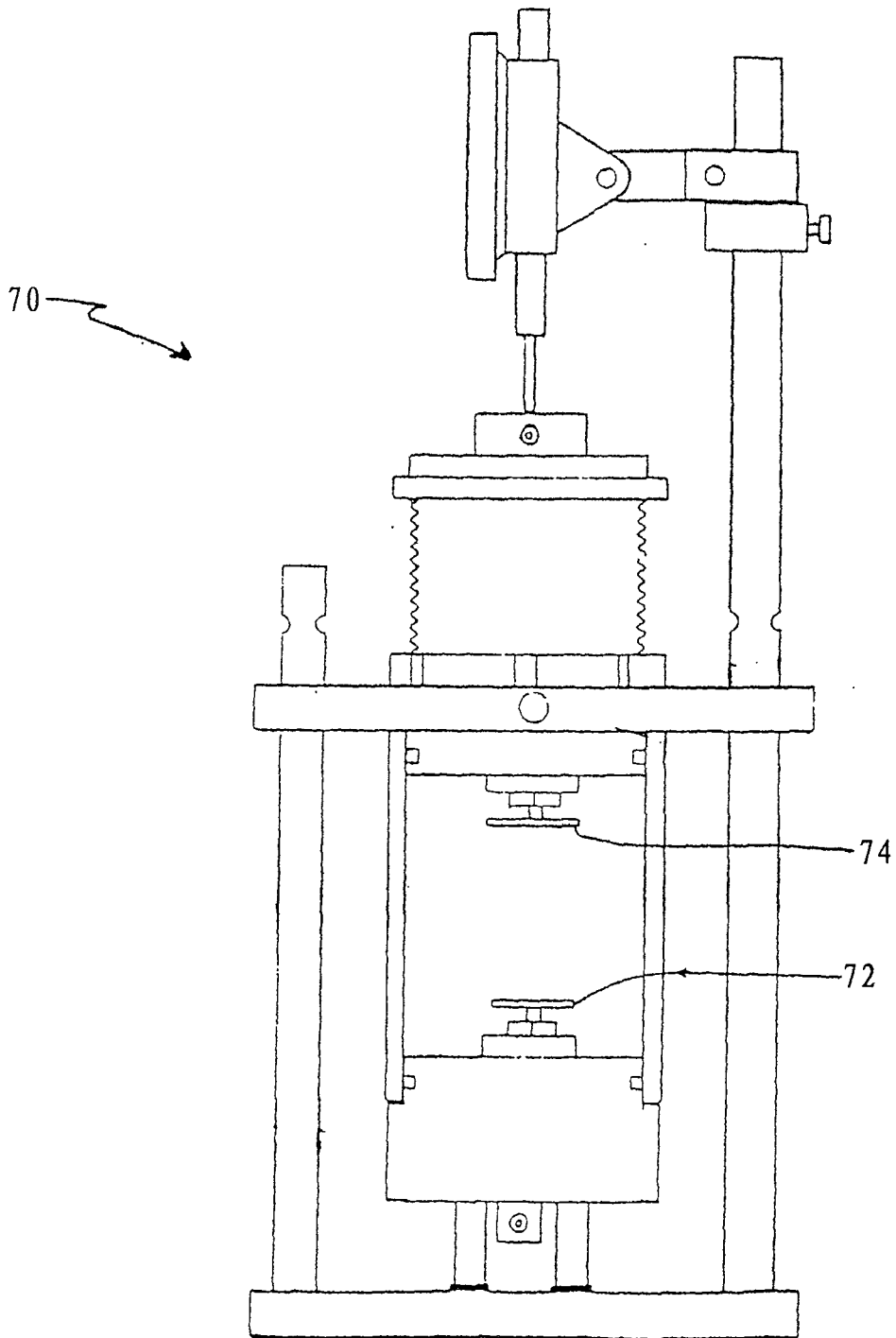


图 3