



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111836653 A

(43) 申请公布日 2020.10.27

(21) 申请号 201980018585.0

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

(22) 申请日 2019.03.12

代理人 柴丽敏

(30) 优先权数据

62/642,374 2018.03.13 US

(51) Int.Cl.

A61L 15/22 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.09.11

A61L 15/60 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/021855 2019.03.12

G08L 101/08 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/178102 EN 2019.09.19

(71) 申请人 MJJ技术公司

地址 美国俄勒冈

(72) 发明人 M·H·萨维奇

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

超吸收性聚合物及其制造和使用方法

(57) 摘要

本文公开了与当前的商用SAP相比表现出优异特性的超吸收性聚合物(SAP)的实施方案。所述公开的SAP可用于多种卫生产品中并且可以使用成本有效的方法来制造。

1. 一种超吸收性聚合物 (SAP), 所述SAP包含基于多糖的聚合物, 所述基于多糖的聚合物包含在交联剂与所述基于多糖的聚合物的一个或多个羧基和/或羧酰胺基之间形成的一个或多个交联, 其中所述SAP表现出大于2.7的浪涌指数值和/或大于2900的容量指数值。

2. 一种超吸收性聚合物 (SAP), 所述SAP包含基于多糖的聚合物, 所述基于多糖的聚合物包含在交联剂与所述基于多糖的聚合物的两个或更多个羧基之间形成的一个或多个交联, 其中所述SAP的浪涌指数值大于2.7。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的SAP, 其中所述两个或更多个羧基通过在所述交联剂与所述一个或多个羧基之间形成的至少一个碳-碳键结合到所述交联剂。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的SAP, 其中所述羧基是通过将所述基于多糖的聚合物与丙烯酸结合而提供的。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的SAP, 其中所述SAP表现出大于3.2的浪涌指数值。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的SAP, 其中所述SAP表现出为3.4的浪涌指数值。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的SAP, 其中所述SAP表现出为3.6的浪涌指数值。

8. 一种超吸收性聚合物 (SAP), 所述SAP包含基于多糖的聚合物, 所述基于多糖的聚合物包含在交联剂与所述基于多糖的聚合物的两个或更多个羧基之间形成的一个或多个交联、在交联剂与所述基于多糖的聚合物的两个或更多个羧酰胺基之间形成的一个或多个交联, 或在交联剂与所述基于多糖的聚合物的羧基和羧酰胺基之间形成的一个或多个交联, 其中所述SAP的官能团至少部分地被中和并且所述SAP表现出大于2900的容量指数值。

9. 根据权利要求8所述的SAP, 其中所述羧基是通过将所述基于多糖的聚合物与丙烯酸组合而提供的, 并且所述羧酰胺基是通过将所述基于多糖的聚合物与丙烯酰胺组合而提供的。

10. 根据权利要求9所述的SAP, 其中所述基于多糖的聚合物的所述羧基和/或所述羧酰胺基通过在所述交联剂与所述羧基和/或所述羧酰胺基之间形成的碳-碳键与所述交联剂交联。

11. 根据权利要求8-10中任一项所述的SAP, 其中所述SAP表现出大于3000的容量指数值。

12. 根据权利要求8-11中任一项所述的SAP, 其中所述SAP表现出大于4000的容量指数值。

13. 根据权利要求8至12中任一项所述的SAP, 其中所述SAP表现出为4712的容量指数值。

14. 根据权利要求8-13中任一项所述的SAP, 其中所述SAP的所述官能团用氢氧化钠中和。

15. 根据权利要求8-14中任一项所述的SAP, 其中所述SAP是粒子形式, 并且所述粒子的至少一部分的外表面是表面交联的, 使得与没有表面交联的所述SAP相比, 获得了在所述外表面处的较高交联密度。

16. 根据权利要求1-15中任一项所述的SAP, 其中所述基于多糖的聚合物包括淀粉。

17. 根据权利要求1-16中任一项所述的SAP, 其中所述基于多糖的聚合物是预糊化的淀粉。

18. 根据权利要求1-17中任一项所述的SAP, 其中所述交联剂是N,N-亚甲基双(丙烯酰

胺)。

19. 根据权利要求1-18中任一项所述的SAP,其中所述SAP中存在的提取物以小于200PPM的量存在。

20. 一种吸收制品,所述吸收制品包含根据权利要求1-19中任一项所述的SAP。

21. 根据权利要求20所述的吸收制品,其中所述吸收制品包含与包含除根据权利要求1-19所述的SAP之外的SAP的吸收制品相比少了10%至100%的绒毛浆。

22. 一种用于制造根据权利要求1-19中任一项所述的SAP的方法,所述方法包括:

将含羰基的单体或其聚合物或共聚物与中和剂组合以提供第一混合物;

将含多糖的聚合物前体添加到所述第一混合物中以提供所述基于多糖的聚合物;

将所述含多糖的聚合物与所述交联剂组合以形成第二混合物;

处理所述第二混合物以在所述交联剂与所述基于多糖的聚合物之间形成一个或多个交联,以提供SAP溶液;

干燥所述SAP溶液以提供干燥的SAP;以及

将所述干燥的SAP研磨成粒子,从而提供所述SAP。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中基于所述含羰基的单体的总量,所述交联剂以在0.1重量%至1重量%范围内的量使用。

24. 根据权利要求22所述的方法,其中基于所述含羰基的单体的总量,所述交联剂以在0.1重量%至0.7重量%范围内的量使用。

25. 根据权利要求22-24中任一项所述的方法,其中处理所述第二混合物包括添加引发剂并且在添加所述引发剂之后加热所述第二混合物。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中所述引发剂是过硫酸铵。

27. 根据权利要求22-26中任一项所述的方法,所述方法还包括通过用表面交联剂涂覆SAP粒子来对所述SAP粒子进行表面交联。

28. 一种浪涌指数大于2.7和/或容量指数为至少3000的超吸收性聚合物。

29. 一种浪涌指数大于3.2和/或容量指数为至少4000的超吸收性聚合物。

## 超吸收性聚合物及其制造和使用方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在2019年3月13日提交的美国临时专利申请号62/642,374的在先申请日的权益和优先权,该临时专利申请的全部内容以引用方式并入本文。

### 技术领域

[0003] 本公开涉及用于在吸收制品中使用的超吸收性聚合物和制备和使用所述超吸收性聚合物的方法的实施方案。

### 背景技术

[0004] 超吸收性聚合物(SAP)用于各种制品,诸如吸收制品如尿布、经期产品等中。尽管各种类型的SAP已被商业化,但是许多此类SAP是不可生物降解的和/或需要使用附加组分,诸如纤维素纤维(或“绒毛”或“绒毛浆”)。不可生物降解的SAP导致产品负面地影响环境,而使用纤维素纤维填充剂的需求导致对消费者没有吸引力的笨重、厚实制品。在本领域中存在对能够在不牺牲性能的情况下减小制品体积的可生物降解的SAP的需要。

### 发明内容

[0005] 本文公开了一种超吸收性聚合物(SAP)的实施方案,所述SAP包含基于多糖的聚合物,所述基于多糖的聚合物包含在交联剂与所述基于多糖的聚合物的一个或多个羧基和/或羧酰胺基之间形成的一个或多个交联,其中所述SAP表现出大于3.2的浪涌指数值(Surge Index value)和/或大于2900(诸如3000)的容量指数值(Capacity Index value)。

[0006] 本文还公开了一种超吸收性聚合物(SAP)的实施方案,所述SAP包含基于多糖的聚合物,所述基于多糖的聚合物包含在交联剂与所述基于多糖的聚合物的两个或更多个羧基之间形成的一个或多个交联,其中所述SAP的浪涌指数值大于3.2。

[0007] 本文还公开了一种超吸收性聚合物(SAP)的实施方案,所述SAP包含基于多糖的聚合物,所述基于多糖的聚合物包含在交联剂与所述基于多糖的聚合物的两个或更多个羧基之间形成的一个或多个交联、在交联剂与所述基于多糖的聚合物的两个或更多个羧酰胺基之间形成的一个或多个交联,或在交联剂与所述基于多糖的聚合物的羧基和羧酰胺基之间形成的一个或多个交联,其中所述SAP的官能团至少部分地被中和并且所述SAP表现出大于2900的“容量指数”值。

[0008] 在另外的实施方案中,吸收产品的实施方案包含根据本公开的SAP实施方案。

[0009] 本文还公开了一种用于制造本文所述的SAP实施方案的方法的实施方案。在一些实施方案中,所述方法包括将含羰基的单体与中和剂组合以提供第一混合物;将含多糖的聚合物前体添加到所述第一混合物中以提供基于多糖的聚合物;将含多糖的聚合物与交联剂组合以形成第二混合物;处理所述第二混合物以在交联剂与基于多糖的聚合物的一个或多个羧酰胺基和/或羧基之间形成一个或多个交联,以提供SAP溶液;干燥所述SAP溶液以提供干燥的SAP;以及将所述干燥的SAP研磨成粒子,从而提供所述SAP。

[0010] 根据以下详细描述,本公开的前述和其他目的和特征将变得更加显而易见。

## 具体实施方式

### [0011] I. 术语概述

[0012] 提供以下术语解释以更好地描述本公开并指导本领域普通技术人员实践本公开。如本文所用,除非上下文另外明确指出,否则“包括”意谓“包含”,并且单数形式的“一个”、“一种”和“该”包括复数指代物。除非上下文另有明确说明,否则术语“或”是指所述另选要素中的单个要素或两个或更多个要素的组合。

[0013] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有与本公开所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义。尽管与本文描述的那些方法和材料类似或等同的方法和材料可用于实践或测试本公开,但是下面描述了合适的方法和材料。除非另有说明,否则材料、方法和示例仅是说明性的,而并非旨在为限制性的。本公开的其他特征根据以下详细描述和权利要求是显而易见的。

[0014] 除非另有指示,否则在说明书或权利要求书中使用的所有表示组分、分子量、百分比、温度、时间等的量的数字应理解为由术语“约”修饰。因此,除非另外隐式地或显式地指示,否则叙述的数值参数是可取决于所寻求的所需特性和/或在标准测试条件/方法下的检测极限的近似值。当将实施方案与所讨论的现有技术直接和明确地区分开时,实施方案的数字不是近似值,除非提及字词“约”。此外,并非本文叙述的所有替代方案都是等同方案。

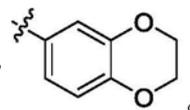
[0015] 为了便于审阅本公开的各个实施方案,提供了以下对特定术语的解释。某些官能团术语包括符号“-”,该符号用于显示所定义的官能团如何衔接至与其结合的给体化合物或衔接在与其结合的给体化合物内部。

[0016] 为了便于审阅本公开的各个实施方案,提供了以下对特定术语的解释。

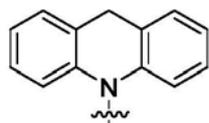
[0017] 脂肪族:具有至少一个碳原子至50个碳原子(C<sub>1-50</sub>),诸如一个至25个碳原子(C<sub>1-25</sub>),或一个至十个碳原子(C<sub>1-10</sub>)的烃基,所述烃基包括烷烃(或烷基)、烯烃(或烯基)、炔烃(或炔基),包括它们的环状形式,并且还包含直链和支链布置,以及所有立体异构体和位置异构体。

[0018] 芳香族:除非另有说明,否则是5至15个环原子的环状共轭基团或部分,所述环状共轭基团或部分具有单环(例如,苯基),或具有多个稠环,其中至少一个环是芳香族的(例如,萘基、咪唑基或吡啶并吡啶基)的;也就是说,至少一个环,以及任选地多个稠环具有连续非定域化的π电子系。通常,平面外π电子的数量对应于休克尔规则(Hückel rule) (4n+

2)。与母体结构的衔接点通常是经由稠环系的芳香族部分。例如,



然而,在某些示例中,上下文或明确的公开内容可以指示衔接点是经由稠环系的非芳香族部分。例如,



芳香族基团或部分可以在环中,诸如在芳基基团或部分中仅包含碳原子,或者其可以包含一个或多个环碳原子和一个或多个包含孤对电子的环杂原子(例如S、O、N、P或Si),诸如在杂芳基基团或部分中。

[0019] 容量指数: SAP吸收水或基于水的流体的总体容量的量度。高容量指数反映了SAP的液体保持容量的最大化。容量指数 (Capacity Index) 值越高, 则SAP或包含SAP的产品中可保留的液体量就越高。具有较高的容量指数时, 包含SAP的产品可表现出良好的吸收性, 而不必包含其他吸收性材料。

[0020] 羧酰胺:  $-R-C(O)NR'R''$ , 其中R是亚甲基 (“ $CH_2$ ”或其基团) 或亚乙基 (“ $CH_2CH_2$ ”或其基团), 并且R'和R''中的每一者独立地选自氢、脂肪族、芳香族、杂脂肪族或它们的任何组合; 或 $-R-C(O)NR'M$ 、或 $-R-C(O)NM_2$ , 其中每个M独立地为选自第1族元素 (诸如锂、钠、钾等) 的平衡离子。

[0021] 羧基:  $-R-C(O)OH$ , 其中R为亚甲基 (“ $CH_2$ ”或其基团) 或亚乙基 (“ $CH_2CH_2$ ”或其基团); 或 $-R-C(O)OM$ , 其中M是选自第1族元素 (诸如锂、钠、钾等) 的平衡离子。

[0022] 含羰基的单体: 包含至少一个羰基的化合物。在一些实施方案中, 含羰基的单体包含羧酰胺基或羧基。

[0023] 交联剂: 能够与基于多糖的聚合物、含羰基的单体或它们的组合的官能团结合的化合物。

[0024] 交联: 在两种不同的化学物质之间或一种或多种化学物质的官能团之间, 诸如交联剂与基于多糖的聚合物的官能团之间、在同一基于多糖的聚合物内的官能团之间和/或在此类官能团与交联剂之间、和/或在两种不同的基于多糖的聚合物的官能团之间和/或在此类官能团与交联剂之间形成的共价键。交联通常包含在此类部分之间形成的碳-碳键。

[0025] 内部交联: 在已经用含羰基的单体改性的多糖化合物的官能团之间发生的化学反应, 所述含羰基的单体可包括包含羧基的单体或包含羧酰胺基的单体。

[0026] 杂脂肪族: 所述脂肪族基团包含至少一个杂原子至20个杂原子, 诸如一个至15个杂原子, 或一个至5个杂原子, 所述杂原子可选自但不限于氧、氮、硫、硅、硼、硒、磷, 以及所述基团内的氧化形式。

[0027] 基于多糖的聚合物: 包含由至少两个糖单元构成的主链的聚合化合物。在特定实施方案中, 基于多糖的聚合物包括获自淀粉来源 (诸如玉米、稻、小麦等) 的淀粉。

[0028] 超吸收性聚合物 (SAP): 能够吸收高于其当量重量的量的基于水的流体的聚合物材料。在一些实施方案中, SAP能够吸收其当量重量的200倍或更多倍, 诸如其当量重量的200倍至1000倍或更多倍。在涉及盐水溶液的一些实施方案中, SAP能够吸收其当量重量的大于10倍, 诸如大于30倍。在一些实施方案中, SAP可以是薄片、弹性体、粒子、颗粒、纤维或膜的形式。

[0029] 浪涌指数: SAP控制水或基于水的流体的初始流量并减少SAP或包含SAP的产品的泄漏的能力的量度。高浪涌指数数字表明SAP具有非常高的吸收率, 并且SAP还能够在压力下保留大量的液体。这意味着, 当将液体引入SAP或包含SAP的产品中时, 液体被SAP迅速吸收并牢固地保留。浪涌指数越高, 则吸收性产品中SAP的整体性能越好。

[0030] II. 引言

[0031] 超吸收性聚合物 (Superabsorbent polymers, “SAP”) 可用于多种不同的应用中, 诸如用于吸收制品 (如一次性尿布、成人失禁垫和三角裤、床垫、垫肉垫、宠物垫) 和经期产品 (诸如卫生巾) 中。当涉及SAP的特性 (以及由此其性能) 时, 通常用于此类产品中的超吸收性聚合物具有有限的能力。

[0032] 本文公开了与本领域中使用的SAP相比表现出出乎意料的优异特性的新SAP的实施方案。在所公开的特定实施方案中，SAP表现出超过目前市场上可得的SAP的离心保留能力(或“CRC”)、负载下吸收性(或“AUL”)、浪涌指数值和/或容量指数值。在一些实施方案中，本文所述的SAP实施方案可用于替代和/或减少各种卫生产品(例如，尿布和女性卫生产品)中所用的纤维素纤维的量，从而可减少此类卫生产品的相关厚度。吸收制品的高度期望的特征是薄，因为薄的尿布穿着起来不那么笨重，在衣服下的贴合性更好，并且不那么引人注目。另外，制品包装更紧凑，使尿布更易于消费者携带和存储。包装紧凑性还导致制造商和分销商的经销成本减少，因为包装紧凑性可减少每个制品单元所需的货架空间量。

[0033] 在另外的实施方案中，即使在压力下，特别是对于水和基于水的溶液，诸如盐水溶液，本文所述的SAP实施方案也表现出比市场上目前可得的SAP更快速率的更高吸收性值。它们几乎没有或没有凝胶阻塞趋势，并且还是机械稳健的、老化稳定的、毒理学上安全的并且可生物降解的。在所公开的特定实施方案中，本公开的SAP实施方案是完全可生物降解的，因为它们包含可生物降解的组分，与由不可生物降解的组分和/或包含环境毒素的组分或副产物制成的合成SAP形成对照。因此，本文所述的SAP实施方案适用于多种一次性吸收制品，诸如尿布(成人尿布和婴儿尿布)、卫生制品、溢出物的围堵、包装和保健垫、医用绷带、烧伤和伤口护理物、吸收产品包装材料和系统、宠物和动物产品、防火和灭火产品、密封和防渗产品等。

### [0034] III. SAP实施方案

[0035] 本文所述的SAP实施方案是高分子量SAP，所述高分子量SAP包含一种基于多糖的聚合物(或多种基于多糖的聚合物)，其中所述基于多糖的聚合物包含有助于交联以形成SAP的羧基和/或羧酰胺基。在一些实施方案中，基于多糖的聚合物的至少一部分是非交联的。在一些实施方案中，基于多糖的聚合物可获自这样的多糖，所述多糖在天然状态下不包含含羰基的基团但可被改性成包含多个含羰基的基团(例如，羧基和/或羧酰胺基)，所述多个含羰基的基团变成共价附接至所述基于多糖的聚合物的主链。此类基于多糖的聚合物的示例性实施方案包括但不限于基于淀粉的聚合物；直链淀粉；支链淀粉；纤维素或纤维素衍生物；聚半乳甘露聚糖，诸如从瓜尔豆、角豆、黄豆、面粉等中获得的聚半乳甘露聚糖；或它们的任何组合，所述基于淀粉的聚合物可从任何合适的淀粉来源(诸如稻、玉米、小麦、木薯或它们的组合)获得或衍生。取决于基于淀粉的聚合物的来源，所存在的直链淀粉的量基于聚合物的重量可在20%至25%的范围内，并且支链淀粉的含量基于聚合物的重量可在75%至80%的范围内。在一些公开的特定实施方案中，基于多糖的聚合物是基于淀粉的化合物，其中所述基于淀粉的聚合物的主链被含羰基的官能团(例如，羧基和/或羧酰胺基)官能化，所述含羰基的官能团是通过将一个或多个含羰基的单体接枝至基于淀粉的聚合物而引入的。在其他实施方案中，用于形成所公开的高分子量SAP的基于多糖的聚合物是这样的多糖，所述多糖天然地(即，没有积极的化学改性)包含一个或多个羧基并且因此可不需要接枝含羰基的单体。此类聚合物的示例性实施方案包括但不限于黄原胶、藻酸盐、阿拉伯胶，或它们的任何组合。在一些实施方案中，本文所公开的SAP可通过以下方式来改性：添加基于包含羧基(或用羧基改性)的多糖的量在10重量%至30重量%(诸如10重量%至20重量%、或10重量%至15重量%)范围内的量的无羧基的多糖，诸如溶胀多糖。在一些实施方案中，SAP由已接枝有含羰基的单体(或其聚合物或共聚物)的基于淀粉的聚合物组成或基

本上由其组成。在一些实施方案中，SAP由在基于淀粉的聚合物、交联剂和一种或多种含羰基的单体(或其聚合物或共聚物)之间形成的产物组成或基本上由其组成。在公开的特定实施方案中，基于淀粉的聚合物是经加工或未加工的淀粉。在一些实施方案中，淀粉是经加工的，并且可以是经加工的玉米淀粉。在此类实施方案中，玉米淀粉可以是已经预糊化的玉米淀粉(例如，通过喷射式蒸煮浆料中的玉米淀粉)。在所公开的特定实施方案中，如下所述，基于淀粉的聚合物是预糊化的玉米淀粉，所述预糊化的玉米淀粉包含一个或多个长多糖链，所述一个或多个长多糖链已接枝有大量含羰基的单体(或其聚合物或共聚物)。

[0036] 在所公开的特定实施方案中，包含基于多糖的聚合物主链的SAP是基于淀粉的聚合物，所述基于淀粉的聚合物已经通过以下方式而被改性为包含一个或多个羰基(例如，羧基和/或羧酰胺基)：使聚合物与含羰基的单体(或其聚合物，或在两种或更多种含羰基的单体之间形成的共聚物)(诸如丙烯酸、丙烯酰胺或它们的组合)反应，从而将含羰基的单体(或其聚合物或共聚物)接枝到聚合物骨架上。在一些实施方案中，基于多糖的聚合物主链可以用大量的含羰基的单体官能化，使得基于多糖的聚合物的90%或更高的官能团与含羰基的单体反应以在基于多糖的聚合物上提供羧基和/或羧酰胺位点，诸如90%至100%的官能团、或95%至100%的官能团，或99%的官能团。在利用不同的含羰基的单体的一些实施方案中，含羧基和/或羧酰胺的基于多糖的聚合物可包含与不同的含羰基的单体对应的不同量的羧基和/或羧酰胺基。例如，在一些实施方案中，将丙烯酸和丙烯酰胺的混合物用于将基于多糖的聚合物官能化。在此类实施方案中，丙烯酸与丙烯酰胺的量的比率可以在100:0至50:50(丙烯酸:丙烯酰胺)的范围内，诸如90:10至50:50(丙烯酸:丙烯酰胺)、或80:20至50:50(丙烯酸:丙烯酰胺)、或75:25至50:50(丙烯酸:丙烯酰胺)、或70:30至50:50(丙烯酸:丙烯酰胺)、或60:40至50:50(丙烯酸:丙烯酰胺)。同样，在此类实施方案中，从丙烯酸引入到基于多糖的聚合物上的羧基与从丙烯酰胺引入到基于多糖的聚合物上的羧基的比率可为2:1(羧酸根基团:羧酰胺基团)。在所公开的其他实施方案中，可通过以下方式来引入羧基：用合适的氧化剂(诸如但不限于铈(IV)盐(例如，硝酸铈铵)、过硫酸盐(例如，过硫酸铵、过硫酸钠等)、过氧化物(例如，过氧化亚铁、硫酸亚铁铵-过氧化氢等)、或高锰酸盐(例如，高锰酸钾、高锰酸钷、高锰酸锰等)；或它们的组合)氧化存在于基于多糖的聚合物上的一个或多个羟基。

[0037] 在示例性实施方案中，基于多糖的聚合物是淀粉，诸如从稻、小麦、玉米或其他植物来源获得的淀粉。在一些实施方案中，淀粉是预糊化的淀粉。淀粉可以如上所述用丙烯酸、丙烯酰胺或它们的组合(或聚合物或共聚物)改性。本文所述的SAP实施方案的分子量值在400,000至1,000,000(原子量)，诸如500,000至1,000,000(原子量)、或600,000至1,000,000(原子量)、或700,000至1,000,000(原子量)、或800,000至1,000,000(原子量)、或900,000至1,000,000(原子量)的范围内。在一些实施方案中，SAP实施方案的分子量值在500,000至600,000(原子量)、或600,000至700,000(原子量)、或700,000至800,000(原子量)的范围内。在所公开的特定实施方案中，可使用气相色谱法和/或质谱法确定SAP的分子量。在特定的独立实施方案中，SAP不是或不包含羧甲基纤维素。在代表性实施方案中，SAP包含预糊化的玉米淀粉，基本上由其组成或由其组成，其中所述预糊化的玉米淀粉的至少一部分官能团(例如，羟基)已被转化为含羰基的基团，诸如含羧基的基团、含羧酰胺的基团，或它们的组合。

[0038] 在一些实施方案中,可以使用交联剂来形成SAP实施方案,因为此类交联剂可使得能够在任何非官能化的基于多糖的聚合物、含羰基的(例如,含羧基和/或含羧酰胺的)多糖聚合物或它们的组合之间进行分子间和/或分子内交联。因此,交联剂可通过在基于多糖的聚合物的含羰基的基团之间和/或在两种或更多种基于多糖的聚合物的含羰基的基团之间形成一个或多个交联而变成SAP结构的一部分。通常,交联剂通过在交联剂与基于多糖的聚合物的含羰基的官能团之间形成的碳-碳键变成结合的。合适的交联剂包括但不限于N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、双羟基烷基酰胺、甲醛、异氰酸酯、环氧树脂、丙烯酸酯(例如,三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯,或它们的组合)、三芳基胺、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇、甘油、碳酸乙烯酯,或它们的任何组合。本文公开了可使用的合适量的交联剂。

[0039] 本文所述的SAP实施方案被设计为高分子量SAP,所述高分子量SAP表现出足够的交联以表现出用本领域中已知的SAP无法获得的优异的自由膨胀值、CRC值、浪涌指数值和/或容量指数值。在一些实施方案中,SAP可表现出大于2.5,诸如2.7和更高、或3和更高、或3.1和更高、或3.2和更高、或3.3和更高、或3.4和更高、或3.5和更高、或3.6和更高的浪涌指数值。在所公开的特定实施方案中,SAP表现出为3.6的浪涌指数值。浪涌指数是通过确定CRC并将其除以涡流速度来计算的。可以使用本公开的实施例部分中描述的方法来确定CRC和涡流速度的值。

[0040] 在一些实施方案中,SAP可表现出大于2900,诸如3000和更高、或3200和更高、或3400和更高、或3600和更高、或3800和更高、或4000和更高、或4200和更高、或4400和更高、或4600和更高,或4800或更高的容量指数值。在所公开的特定实施方案中,SAP表现出介于4600与4800之间,诸如4650至4800、或4700至4800、或4750至4800之间的容量指数值,其中代表性的容量指数值是4712。通过确定CRC并将其乘以自由膨胀(Free Swell)来计算容量指数。CRC和自由膨胀的值可以使用本公开的实施例部分中的方法确定。

[0041] 在所公开的特定实施方案中,评估由预糊化的淀粉、丙烯酸和N,N-亚甲基双(丙烯酰胺)的组合形成的代表性SAP的特性。在一些实施方案中,该代表性SAP是未被中和的,并且在一些实施方案中具有从400,000至1,000,000,诸如400,000至700,000、或400,000至600,000范围内的分子量值。在另外的实施方案中,该代表性SAP被中和。在所公开的特定实施方案中,该SAP不是表面交联的。该代表性SAP提供高浪涌指数值,所述浪涌指数值是当前市场上可得的非基于淀粉的SAP和基于淀粉的SAP的浪涌指数值的高于两倍,如在本申请的实施例部分中的表1中所概括的。

[0042] 在另一个实施方案中,评估由淀粉、丙烯酸、丙烯酰胺和N,N-亚甲基双(丙烯酰胺)的组合形成的代表性SAP的特性。在一些实施方案中,所使用的丙烯酸的量高于丙烯酰胺,以便提供在100:0至51:49(诸如100:0至75:25)的范围内的丙烯酸:丙烯酰胺比率。在一些实施方案中,该代表性SAP是使用50:50的丙烯酸:丙烯酰胺比率制成的。将该代表性的SAP用中和剂,特别是氢氧化钠、氢氧化钾、或它们的组合中和。在所公开的特定实施方案中,该SAP不是表面交联的。该代表性SAP提供了高容量指数,该高容量指数是当前市场上可得的

非基于淀粉的和基于淀粉的SAP的高容量指数值的几乎两倍,如本申请的实施例部分中的表1中所概括的。

#### [0043] IV. 方法

##### [0044] A. 制造SAP实施方案的方法

[0045] 本文公开了用于制造SAP的方法的实施方案。此类方法实施方案可用于制造在具有优异的离心保留能力(CRC)和负载下吸收性(AUL)的同时具有相对于常规SAP提高的吸收率的SAP的实施方案。

[0046] 在一些实施方案中,该方法包括将包含一个或多个含羰基的单体(或其聚合物或共聚物)的第一混合物与基于多糖的聚合物和交联剂组合以提供第二混合物。然后可以处理第二混合物以在交联剂与基于多糖的聚合物之间形成一个或多个交联。在所公开的特定实施方案中,所使用的基于多糖的聚合物的量可在5重量%至85重量%(基于干燥的SAP的总重量),诸如5重量%至75重量%、或5重量%至65重量%、或5重量%至55重量%、或5重量%至45重量%的范围内。在所公开的特定实施方案中,基于多糖的聚合物的量不超过45重量%。在一些实施方案中,所使用的含羰基的单体的量可在20重量%至60重量%,诸如20重量%至50重量%、或30重量%至50重量%、或40重量%至50重量%(基于干燥的SAP的总重量)的范围内。交联剂可以在0.001重量%至1重量%,诸如0.03重量%至0.4重量%、或0.05重量%至0.3重量%、或0.1重量%至0.3重量%、或0.1重量%至0.7重量%、或0.1重量%至0.5重量%(基于含羰基的单体的总量)的范围内被包含。在使用淀粉聚合物的所公开的特定实施方案中,所使用的交联剂的量可高达1重量%,诸如0.7重量%,这可有助于实现增大的吸收率,所述增大的吸收率是本领域中的其他SAP无法实现的。在一些实施方案中,所使用的交联剂的量为0.5重量%,这可以有助于实现增大的吸收性值,所述增大的吸收性值是本领域中的其他SAP无法实现的。在一些实施方案中,相对于1000份总的含羰基的单体,使用1份交联剂。可以调节该比率以最大化交联(或所形成的交联)的量,诸如通过添加更多的交联剂而增加由含羰基的单体形成的分子侧链的长度,或以增加由SAP产生的凝胶的吸收性和/或柔软度。

[0047] 在特定实施方案中,使基于多糖的聚合物、含羰基的单体(或由其形成的聚合物或共聚物)和交联剂混合,通常在水溶液中在足以允许发生聚合的条件下混合,并且形成SAP并进一步促进对SAP的预膨胀。在一些实施方案中,所述方法还可包括通过以下方式来处理交联剂与基于多糖的聚合物的混合物:使用引发步骤来促进聚合,所述引发步骤可包括使用热处理(例如,向混合物施加热量)或UV诱导的光聚合。在引发剂用于通过自由基形成(例如,通过热处理或其他自由基形成处理)促进聚合的一些实施方案中,可以将引发剂添加到混合物中,所述引发剂可选自偶氮引发剂(例如,偶氮二异丁腈)、过氧化物引发剂(例如,二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮等)、氧化还原引发剂(例如,过硫酸铵、过硫酸钾等)、有机卤化物引发剂(例如,烯丙基溴、对甲基苄基溴、异丙基碘等)或它们的任何组合。在此类实施方案中,可以施加热量以促进引发剂的活性。因此,可加热添加有引发剂的混合物,直至所述混合物达到在70°C或更高(诸如75°C至90°C、或77°C至85°C、或78°C至80°C)范围内的温度。在使用UV诱导的光聚合步骤的实施方案中,可使用光引发剂,诸如苯乙酮(或其衍生物,诸如二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯丙-1-酮、苄基二甲基焦油、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基)-2-丙基酮、1-羟基环己基苯基酮等)、安息香(或其衍生物,

诸如安息香烷基醚,如安息香甲基醚、苯甲酰基乙基醚、安息香异丙醚、安息香异丁基醚等)、二苯甲酮(或其衍生物,诸如邻苯甲酰基甲基苯甲酸酯、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基-二苯硫醚、(4-苯甲酰基苄基)三甲基氯化铵等)、噻吨酮化合物、酰基氧化膦衍生物(例如,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦等)、偶氮化合物(例如,2-羟甲基丙腈、2,2'-{偶氮双(2-甲基-N-[1,1-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺]}等),或它们的任何组合。在使用引发剂的一些实施方案中,引发剂可以在0.01重量%至1.0重量%,诸如0.01重量%至0.5重量%、或0.01重量%至0.3重量%、或0.014重量%至0.1重量%(基于含羰基的单体的总量)范围内的量使用。在一些实施方案中,引发剂的量可为1份引发剂相对于500份玉米淀粉。在一些实施方案中,较小量的引发剂可产生具有相对小数量的侧链的高摩尔质量的聚合物。如果使用较大的引发剂,则通常会形成许多小链。含有少量交联的具有较高摩尔质量的SAP可吸收较大量的液体,而具有较低摩尔质量的SAP可变成可部分溶于水/液体。

[0048] 在一些实施方案中,可以使由多糖聚合物、含羰基的单体、交联剂和引发剂反应形成的SAP暴露于中和步骤,由此可中和未聚合的残余量的含羰基的单体。在又一些另外的实施方案中,还可以中和接枝在多糖SAP上的自身未聚合的酸性羧基。然而,中和步骤是可选的,并且不是本公开的某些方法实施方案的必需步骤。在所公开的特定实施方案中,中和步骤可包括使包含SAP的溶液(其可包含或不包含残余的游离的含羰基的单体)暴露于中和剂,诸如金属氢氧化物、金属碳酸盐、胺或它们的任何组合。在其他实施方案中,中和步骤可用作方法中的第一步骤。在此类实施方案中,将含羰基的单体与中和剂的水溶液组合。这可导致完全或部分中和。在一些实施方案中,使用中和步骤作为第一步骤有利于形成含羰基的单体的聚合物(或如果使用两种或更多种不同的含羰基的单体,则为共聚物),然后可将所述聚合物与基于多糖的聚合物、交联剂和/或引发剂组合。合适的金属氢氧化物可选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵,并且合适的金属碳酸盐可选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠和碳酸氢钾。在所公开的特定实施方案中,中和SAP的酸性羧基,使得50%至95%,诸如70%至95%、或75%至95%的羧基被中和。

[0049] 在聚合(以及任何一个或多个可选的中和步骤和/或预膨胀步骤)之后,将SAP干燥至具有低残余水含量,并且还可对所述SAP进行研磨步骤以提供SAP粒子。在所公开的特定实施方案中,干燥和研磨通常在预膨胀之后进行。在其他实施方案中,可以在没有预膨胀的情况下进行干燥和研磨。在一些实施方案中,可以通过以下方式来执行干燥:简单地使任何残余的水蒸发,或使用积极的干燥工艺(诸如辐射干燥(例如,红外干燥)、高频干燥(诸如通过使用微波)、真空干燥、冷冻干燥或喷雾干燥)。在又一些其他实施方案中,通过薄膜干燥工艺(例如,通过使用双轴罐式干燥器)、板式干燥工艺(诸如通过将多层SAP加载到板上并将所述板放置在有热空气循环穿过的干燥室中)、使用罐式干燥器的旋转滚筒工艺、或通过传送带工艺(或“带式干燥”工艺),其中将圆形传送带的多个带孔托盘装载到具有要干燥的SAP的通道中,并通过在穿过通道期间将热空气吹过托盘孔来干燥SAP。通常将SAP干燥,使得SAP的残余水分含量在0重量%至不超过30重量%,诸如0重量%至15重量%、或0重量%至10重量%的范围内。

[0050] 在一些实施方案中,干燥步骤可包括在足以干燥SAP但不引发SAP内部交联的温度下干燥SAP。在一些实施方案中,可将SAP在50℃至180℃,诸如70℃至150℃、或80℃至120

℃、或90℃至100℃范围内的温度下干燥。在所公开的特定实施方案中,将SAP在100℃至150℃、或70℃至100℃范围内的温度下干燥。在一些实施方案中,可以将SAP干燥足以干燥SAP,但也避免SAP内部交联的时间段。在一些实施方案中,将SAP干燥在20分钟至5小时,诸如30分钟至4小时、或30分钟至3小时、或30分钟至2小时范围内的时间段。在所公开的特定实施方案中,在80℃至100℃范围内的温度下进行干燥步骤,以提供具有显著较高的吸收和保留能力以及对抗外部压力的相当大的吸收性的SAP实施方案。

[0051] 如上所述,可以使用研磨步骤来提供SAP粒子。在一些实施方案中,研磨步骤可包括将SAP按压穿过多孔板(breaker plate)以形成凝胶挤出物,所述凝胶挤出物可使用切割工具分成甚至更短的凝胶挤出物。在一些实施方案中,研磨步骤可用于扩大凝胶表面积与凝胶体积的比率。在此类实施方案中,干燥步骤可显著减少干燥步骤中所需的时间和能量输出,所述干燥步骤在一些实施方案中可在研磨之后发生。在其他实施方案中,干燥可在研磨之前进行。在一些实施方案中,可以使用可选的筛选步骤来设定粒度分布,所述粒度分布可在从10 $\mu\text{m}$ 至3000 $\mu\text{m}$ ,诸如70 $\mu\text{m}$ 至2000 $\mu\text{m}$ 、或150 $\mu\text{m}$ 至850 $\mu\text{m}$ 的范围内。可对大小大于3000 $\mu\text{m}$ 的SAP粒子进行附加的研磨,并且可回收大小小于10 $\mu\text{m}$ 的SAP粒子。

[0052] 在另外的实施方案中,所述方法还可包括在预膨胀的SAP粒子上进行表面交联步骤。表面交联步骤可涉及使预膨胀的SAP粒子暴露于表面交联剂,所述表面交联剂是通过喷涂SAP粒子而被施加到所述SAP粒子的表面上的。通过仅用表面交联剂涂覆SAP粒子的表面,可以使聚合物仅在表面处交联,并避免表面交联剂渗透到SAP粒子的核心中。在所公开的特定实施方案中,将包含表面交联剂的水溶液喷雾到SAP粒子的表面上。溶液可包含基于多糖在0.01重量%至30重量%,诸如0.1重量%至20重量%、或0.1重量%至15重量%、或0.1重量%至10重量%、或0.01重量%至5重量%的范围内的量的表面交联剂。在一些实施方案中,溶液包含20重量%或5重量%的表面交联剂。在一些实施方案中,溶液还可包含一种或多种添加剂,诸如丙酮、乙醇、丙醇、2-丙醇、甘油、THF、二噁烷、聚亚烷基二醇(例如,聚乙二醇)、聚乙烯醇和聚丙烯酸。

[0053] 在一些实施方案中,表面交联剂是水溶性的,并且通常包含至少两个能够在水溶液中与SAP的羧基、羟基和/或羧酰胺基反应的官能团。在一些实施方案中,表面交联剂可以是有机化合物或金属阳离子(例如,铝、钙、镁、铁、铬、铈、锆、钴等阳离子,所述阳离子可以由盐(诸如氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化铁、氯化钙、氯化镁、氯化铝和氯化铁)提供)。可用作能够与SAP的胺基和/或羟基反应的表面交联剂的有机化合物的示例包括但不限于二醛、二酐、聚胺、多元酸、二氯化物,以及它们的组合。可用于与SAP的羧基反应的表面交联剂的示例包括但不限于二醇化合物(例如,乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、甘油、聚甘油、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇)、聚(乙二醇)二缩水甘油醚、聚(丙二醇)二缩水甘油醚、表氯醇取代的化合物、甲基-表氯醇取代的化合物、聚胺表氯醇加合物、聚乙烯-聚胺-表氯醇加合物、羟基封端的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、糖、糖衍生物、聚氧乙烯山梨糖醇衍生物、聚氧乙烯羊毛脂衍生物、山梨糖醇酐脂肪酸酯,或它们的任何组合。在所公开的特定实施方案中,表面交联剂选自六亚甲基二异氰酸酯、三亚乙基三胺、聚乙烯胺、2,2-双羟甲基丁醇-三[3-(1-吡丙啶基(azindinyl))丙酸酯]、二乙醇胺、三乙醇胺、丙二醇、丁二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、甘露醇、二甘醇、三甘醇、甘油、丙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇和山梨糖醇。

[0054] 在一些实施方案中,可以使用加热来促进表面交联。在一些实施方案中,将已经用表面交联剂表面涂覆的SAP粒子在90°C至250°C,诸如100°C至200°C、或125°C至175°C、或125°C至150°C范围内的温度下加热。在所公开的特定实施方案中,将已经用表面交联剂表面涂覆的SAP粒子在150°C至200°C或更高,诸如155°C至200°C、或160°C至200°C范围内的温度下加热。在一些实施方案中,使表面交联步骤进行足以使SAP主要仅在SAP粒子的表面处交联的时间段。在一些实施方案中,使表面交联步骤进行在1分钟至60分钟,诸如5分钟至40分钟、或10分钟至20分钟范围内的时间段。在所公开的特定实施方案中,使表面交联步骤在加热或不加热的情况下进行10分钟至20分钟。

[0055] 在已经发生足够的表面交联之后,将表面交联的SAP干燥以增加SAP的表面交联的稳定性/强度。干燥可在足以引起所需干燥程度而不会降解或以其他方式有害地影响SAP的吸收特性的任何条件(诸如上述的那些条件)下进行,并且用于在SAP已经预膨胀后干燥所述SAP。

[0056] 在另外的实施方案中,所述方法可包括用无机或有机二次交联剂涂覆SAP。在所公开的特定实施方案中,该涂覆步骤是在表面交联步骤之前执行的。在此类实施方案中,制备二次交联剂的水溶液。然后将SAP添加到该混合物中,并在溶液中保持达足以使水和二次交联剂渗透并软化SAP的外表面的至少一部分的时间段。然后将SAP干燥。在一些实施方案中,如上所述,用于该方法中的二次交联剂可选自用于表面交联的那些二次交联剂。

[0057] B. 使用方法

[0058] 本文所述的SAP实施方案具有优越的特性,所述优越的特性可用于多种应用中,诸如尿布(成人尿布和婴儿尿布)、卫生制品、溢出物的围堵、包装和保健垫、医用绷带、烧伤和伤口护理物、吸收性产品包装材料和系统、宠物和动物产品、防火和灭活产品、密封和防漏产品、导线外皮、垫圈、临时塞子、建筑产品等中。在所公开的特定实施方案中,SAP实施方案基本上不含提取物,使得存在小于200PPM、或小于150PPM、或小于100PPM、或小于1PPB、或小于50PPB、或小于200PPB的提取物。在所公开的特定实施方案中,本文所述的SAP实施方案可在可用于吸收各种流体(诸如基于水的流体)的任何制品中使用。在一些实施方案中,SAP实施方案可用于其他吸收制品,如吸收垫(例如,垫肉垫、食物垫、床垫等);伤口护理产品(例如,绷带、压缩垫、纱布垫、烧伤护理产品等);和包装产品中。所述附加实施方案、SAP实施方案可用于形成所有尺寸和厚度的纤维、带子和膜。在所公开的特定实施方案中,本文所述的SAP实施方案可形成为弹性体膜,所述弹性体膜可用于形成尿布腿箍和/或女性卫生垫箍。

[0059] 在所公开的特定实施方案中,当使用常规的商用聚合物时,本文所述的聚合物可用于代替卫生产品(诸如尿布)中通常包含的大部分量的纤维素纤维(或“绒毛”或“绒毛浆”)。在一些实施方案中,包含本文所述的SAP实施方案的卫生产品将利用比使用常规SAP时所需的少10%至100%的绒毛浆,诸如少10%至50%、或少10%至25%、或少50%至100%、或少25%至100%的绒毛浆来提供可接受的性能特征(例如,吸收性)。

[0060] V. 对几个实施方案的概述

[0061] 本文公开了一种超吸收性聚合物(SAP)的实施方案,所述SAP包含基于多糖的聚合物,所述基于多糖的聚合物包含在交联剂与所述基于多糖的聚合物的一个或多个羧基和/或羧酰胺基之间形成的一个或多个交联,其中所述SAP表现出大于2.7的浪涌指数值和/或大于2900的容量指数值。

[0062] 本文还公开了一种超吸收性聚合物 (SAP) 的实施方案,所述SAP包含基于多糖的聚合物,所述基于多糖的聚合物包含在交联剂与所述基于多糖的聚合物的两个或更多个羧基之间形成的一个或多个交联,其中所述SAP的浪涌指数值大于2.7。

[0063] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,所述两个或更多个羧基通过在所述交联剂与所述一个或多个羧基之间形成的至少一个碳-碳键结合到所述交联剂。

[0064] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,所述羧基是通过将所述基于多糖的聚合物与丙烯酸结合而提供的。

[0065] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,SAP表现出大于3.2的浪涌指数值。

[0066] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,SAP表现出为3.4的浪涌指数值。

[0067] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,SAP表现出为3.6的浪涌指数值。

[0068] 本文还公开了一种超吸收性聚合物 (SAP) 的实施方案,所述SAP包含基于多糖的聚合物,所述基于多糖的聚合物包含在交联剂与所述基于多糖的聚合物的两个或更多个羧基之间形成的一个或多个交联、在交联剂与所述基于多糖的聚合物的两个或更多个羧酰胺基之间形成的一个或多个交联、或在交联剂与所述基于多糖的聚合物的羧基和羧酰胺基之间形成的一个或多个交联,其中所述SAP的官能团至少部分地被中和并且所述SAP表现出大于2900的“容量指数”值。

[0069] 在一些实施方案中,所述羧基是通过将所述基于多糖的聚合物与丙烯酸组合而提供的,并且所述羧酰胺基是通过将所述基于多糖的聚合物与丙烯酰胺组合而提供的。

[0070] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,所述基于多糖的聚合物的所述羧基和/或所述羧酰胺基通过在所述交联剂与所述羧基和/或所述羧酰胺基之间形成的碳-碳键与所述交联剂交联。

[0071] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,SAP表现出大于3000的容量指数值。

[0072] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,SAP表现出大于4000的容量指数值。

[0073] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,SAP表现出为4712的容量指数值。

[0074] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,将SAP的官能团用氢氧化钠中和。

[0075] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,所述SAP是粒子形式,并且所述粒子的至少一部分的外表面是表面交联的,使得与没有表面交联的SAP相比,获得了在外表面处的较高交联密度。

[0076] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,基于多糖的聚合物包括淀粉。

[0077] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,基于多糖的聚合物是预糊化的淀粉。

[0078] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,交联剂是N,N-亚甲基双(丙烯酰胺)。

[0079] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,SAP中存在的任何提取物以小于200PPM的量存在。

[0080] 本文还公开了一种吸收制品的实施方案,所述吸收制品包含根据上述实施方案中的任何或所有实施方案的SAP。

[0081] 在一些实施方案中,所述吸收制品包含与包含除了根据上述实施方案中的任何或所有实施方案的SAP以外的SAP的吸收制品相比少了10%至100%的绒毛浆。

[0082] 本文还公开了一种制造根据上述实施方案中的任何或所有实施方案的SAP的方法的实施方案,所述方法包括:将含羰基的单体与中和剂组合以提供第一混合物;将含多糖的聚合物前体添加到所述第一混合物中以提供基于多糖的聚合物;将含多糖的聚合物与交联剂组合以形成第二混合物;处理所述第二混合物以在交联剂与基于多糖的聚合物的一个或多个羧酰胺基和/或羧基之间形成一个或多个交联,以提供SAP溶液;干燥所述SAP溶液以提供干燥的SAP;以及将所述干燥的SAP研磨成粒子,从而提供所述SAP。

[0083] 在一些方法实施方案中,基于所述含羰基的单体的总量,所述交联剂以在0.1重量%至1重量%范围内的量使用。

[0084] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,基于所述含羰基的单体的总量,所述交联剂以在0.1重量%至0.7重量%范围内的量使用。

[0085] 在上述方法实施方案中的任何或所有方法实施方案中,处理第二混合物包括添加引发剂,以及在添加所述引发剂之后加热第二混合物。

[0086] 在上述实施方案中的任何或所有实施方案中,引发剂是过硫酸铵。

[0087] 在上述方法实施方案的任何或所有方法实施方案中,所述方法还包括通过用表面交联剂涂覆SAP粒子来对SAP粒子进行表面交联。

[0088] 本文还公开了一种具有大于2.7的浪涌指数和/或为至少3000的容量指数的超吸收性聚合物的实施方案。在一些实施方案中,超吸收性聚合物具有大于3.2的浪涌指数和/或为至少4000的容量指数。

[0089] VI. 实施例

[0090] 实施例1

[0091] 在该实施例中,描述了基于淀粉的SAP,以及用于制造所述SAP的示例性方法。在此实施例中,使用了以下组分:淀粉(预糊化的)、去离子水、冰丙烯酸、50%氢氧化钠、过硫酸铵(用作引发剂)和N,N-亚甲基双丙烯酰胺(用作交联剂)。

[0092] 在此实施例中,使用分批处理/半连续处理来制造SAP。该处理的分批部分包括制备预糊化的淀粉/去离子水浆料,该处理的半连续部分包括将其他组分与特定量的预糊化的淀粉/去离子水浆料一起添加到合适的容器中。使聚合发生,然后将所得产物干燥,并通过研磨经干燥的聚合物形成粒子来提供SAP。

[0093] 预糊化的淀粉/去离子水浆料的分批制备:使用10磅的去离子水比1磅的预糊化的玉米淀粉的比率制造预糊化的淀粉/去离子水浆料。将这两种组分组合合适的时间以使预糊化的玉米淀粉膨胀。不需要进行加热来引起膨胀,但是如果需要预糊化的玉米淀粉的附加膨胀,则可使用加热。在包含预糊化的玉米淀粉和去离子水的罐中使用恒定的光搅拌,以使预糊化的淀粉/去离子水浆料不会发生任何沉降并避免引入氧气。

[0094] 用于促进聚合的半连续处理:将合适的容器(例如,衬有玻璃的Pfaudler反应器)保持在惰性气氛下(例如,通过在N<sub>2</sub>中覆盖容器),并向该容器中添加所有组分,之后进行加热以促进聚合。

[0095] 使用以下两个选项之一进行中和步骤:

[0096] 选项1:使用这种选择时,将丙烯酸在与用于聚合过程的容器分开的容器中进行中和。1摩尔50%氢氧化钠为80MW(氢氧化钠的分子量为40MW);并且1摩尔冰丙烯酸为72.06MW。使用此选项,将70%的80MW氢氧化钠(其为56重量的50%氢氧化钠)添加到所述分

开的容器中。向该相同容器中添加70%的72.06MW丙烯酸,所述70%的72.06MW丙烯酸应为50.5重量的丙烯酸。然后,该容器容纳有100%中和的聚丙烯酸钠。然后将该100%中和的聚丙烯酸钠与预糊化的淀粉/去离子水浆料和剩余30%余量的冰丙烯酸基本上同时或以任何顺序依次添加到保持在惰性气氛下的容器中,从而使产品的70%被中和。然后,通过在该过程中稍后添加交联剂和引发剂来进行聚合反应(参见下文)。

[0097] 选项2:使用此选项时,使用保持在惰性气氛下的容器来在同一容器中混合所有组分。向该容器中添加70%的80MW 50%氢氧化钠,所述70%的80MW 50%氢氧化钠将为56重量的氢氧化钠。向该相同的反应器容器中加入1摩尔的丙烯酸,所述丙烯酸为72.06MW。在使用搅拌将这两者混合以形成基本上均匀的混合物之后,获得了70%中和的聚丙烯酸钠和30%的游离冰丙烯酸。然后可以如下所述添加其他组分。

[0098] 在此特定实施例中,使用上面讨论的选项2来在单个容器中制备SAP。如上所述,该容器容纳有70%预中和的聚丙烯酸钠和30%未中和的冰丙烯酸。将适量的预糊化的淀粉/去离子水浆料与N,N-亚甲基双丙烯酰胺交联剂和过硫酸铵引发剂基本上同时或以任何顺序依次添加到该容器中。相对于1000份总丙烯酸,使用1份交联剂。

[0099] 由于在中和反应期间会产生一定量的热量,因此容器中30%丙烯酸和/或其他组分的附加存在可有助于将温度升高保持至最小。可以在中和之后或在将所有组分添加到容器中之后并且在混合之前测定反应温度。可在混合完全时并且就在使温度升高到172°F(或78°C)之前再次测定温度。

[0100] 在将所有组分在容器中组合之后,通过搅拌将混合物彻底混合,并在不断使溶液彻底混合的同时将所述混合物加热至最低温度172°F。一旦达到172°F,过硫酸铵引发剂就会引发聚合过程。用热量激活过硫酸铵,特别是当反应混合物达到172°F的温度时。将容器内容物保持低于205°F。聚合过程是迅速的(通常在数分钟内完成),此时聚合产物则变成半固态粘性的粘稠团块。在该实施例中,相对于500份玉米淀粉,所使用的过硫酸铵的量为1份过硫酸盐。

[0101] 一旦聚合反应完成至所需的聚合程度,就通过将容器置于冷水中来冷却所述容器,以开始降低聚合物团块的温度。一旦冷却,就通过将内容物移至储存料斗内来抽空容器。聚合物团块能够流动,使得容器底部处的足够大的开口在打开时将使用重力使产品在数分钟内流过容器(在仍搅拌的同时)。

[0102] 在该实施例中,最终产物的玉米淀粉含量为相对于聚丙烯酸钠和未中和的丙烯酸的量,5重量%的玉米淀粉。1摩尔的聚丙烯酸钠为94.05MW,并且1摩尔的丙烯酸为72.06MW;因此,70%被中和的丙烯酸为70%的94.05MW,对于总重量为87.47重量%的聚合物的总合成部分,所述70%被中和的丙烯酸为65.85重量%,并且30%的游离丙烯酸等于21.62重量%。则添加5%淀粉应为 $0.05 \times 87.47$ 重量%得总共4.37重量%的淀粉,然后可以将其增加至5重量%以调节该反应中淀粉中的含水量。然后如下添加反应的所有组分:87.47重量%的聚合物、5.00重量%的淀粉,以及92.47%的总SAP重量。

[0103] 该实施例的过程还包括干燥步骤,其中通过将SAP暴露于介于160°F与185°F或更高之间的温度范围足以提供4.2%的水分含量的时间来干燥SAP。然后将经干燥的聚合物用研磨机械研磨至特定大小的筛目范围。

[0104] 实施例2

[0105] 在该实施例中,使用上文在实施例1中描述的过程,但是用丙烯酸和丙烯酰胺的混合物(比率为50:50)代替丙烯酸。所使用的其余组分和方法步骤与实施例1中所述的那些相同。

[0106] 实施例3

[0107] 在该实施例中,评估所公开的SAP的各种实施方案的特性,并将所述特性与几种常规聚合物的特性进行比较。以下提供了对每种常规聚合物的简要说明:

[0108] • 比较例1为AQUAKEEP®SA 60S,其是由Sumitomo Seika制造的聚合物,是聚丙烯酸钠聚合物。

[0109] • 比较例2为II型AQUAKEEP®SA 60N,其是由Sumitomo Seika制造的聚合物,是聚丙烯酸钠聚合物。

[0110] • 比较例3为FAVORPAC®230,其是由Evonik-Stockhausen制造的聚合物,是聚丙烯酸钠交联的聚合物。

[0111] • 比较例4为由LG Chemical制造的聚合物。

[0112] • 比较例5为DSORB®-128,其是由Danson Technology制造的,并且是聚丙烯酸钠交联的聚合物。

[0113] • 比较例6为DSORB®-228,其是由Danson Technology制造的,并且是聚丙烯酸钠交联的聚合物。

[0114] • 比较例7为DSORB®-328,其是由Danson Technology制造的,并且是聚丙烯酸钠交联的聚合物。

[0115] • 比较例8为DSORB®-428,其是由Danson Technology制造的,并且是聚丙烯酸钠交联的聚合物。

[0116] • 比较例9为HYSORB®B 7055,其是由BASF SE, (Ludwigshafen, Germany) 制造的,并且是丙烯酸的部分中和的共聚物。

[0117] • 比较例10为HYSORB®B 8700,其是由BASF SE (Ludwigshafen, (Germany) 制造的,并且是丙烯酸的部分中和的共聚物。

[0118] • 比较例11为HYSORB®B 7075,其是由BASF SE (Ludwigshafen, Germany) 制造的,并且是丙烯酸的部分中和的共聚物。

[0119] • 比较例12为基于玉米淀粉的聚合物。

[0120] • 比较例13为基于玉米淀粉的聚合物。

[0121] 使用以下方法测试各种SAP实施方案以确定下表中列出的特性。

[0122] 为了确定自由膨胀,将以下测试用于SAP实施方案:

[0123] 1) 准备4个约60mm×80mm大小的茶包。将所述干茶包称重。

[0124] 2) 将2克样品放入所述茶包中的两个茶包中

[0125] 3) 将四个茶包放到塑料平板筛上,使样品摊开;不允许结块。将筛放到玻璃托盘中,将茶包和样品浸入0.9%的盐水溶液中60分钟。

[0126] 4) 取出茶包并将其放到标准厨房纸巾上15秒钟。称量所有茶包。

[0127] 5) 使用以下公式计算自由膨胀-

[0128] 自由膨胀所吸收的0.9%盐水溶液(g)/每克SAP=(茶包和SAP的重量-不含SAP的茶包的平均湿重)/SAP的干重。

[0129] 为了确定涡流吸收率,将以下测试用于SAP实施方案:

[0130] 将50ml的0.9%盐水溶液和磁力棒(20\*5mm八边形)放入100ml烧杯中。在以600rpm的速度搅拌烧杯的同时,将2.0g的吸收性聚合物进料到所产生的涡流中,并且与此同时激活秒表。测量涡流消失和液面完全水平所耗费的时间(单位:秒)。

[0131] 为了确定负载下的吸收性,将以下测试用于SAP实施方案:

[0132] 根据EDANA方法WSP 242.3测量SAP的AUL。将400目不锈钢制成的网安装在内径为60mm的塑料圆筒的底部处。在室温和50%的湿度下,将约0.90g的SAP在该金属网上均匀摊开。安装外径仅略小于圆筒的60mm内径的活塞,以均匀地施加4.83kPa(0.7psi)的负载。测量设备的以克为单位的重量( $W_a$ )。

[0133] 将直径为90mm并且厚度为5mm的玻璃过滤器安装在直径为150mm的培替氏培养皿内,然后将包含0.90重量%氯化钠的生理盐溶液添加至与玻璃过滤器的顶部相同的水平处,所述玻璃过滤器安装有直径为90mm的滤纸。将测量设备安装到滤纸上,从而在负载下吸收液体1小时。在1小时之后,在举起测量设备之后测量以克为单位的重量( $W_b$ )。

[0134] 根据等式1由 $W_a$ 和 $W_b$ 计算负载下的吸收性(g/g)。

[0135]  $AUL(g/g) = (W_b - W_a) / (\text{吸收性聚合物的重量,以克为单位})$  公式(1)

[0136] 下表1中提供了本公开的特定SAP的AUL结果。SAP实施方案1使用作为含羰基的单体的丙烯酸和丙烯酰胺、作为基于多糖的聚合物的预糊化的淀粉、以及作为交联剂的N,N-亚甲基双(丙烯酰胺)(以0.5%的量使用)。SAP实施方案2使用作为含羰基的单体的丙烯酸、作为基于多糖的聚合物的预糊化的淀粉、以及作为交联剂的N,N-亚甲基双(丙烯酰胺)(以0.7%的量使用)。SAP实施方案3使用作为含羰基的单体的丙烯酸、作为基于多糖的聚合物的预糊化的淀粉、以及作为交联剂的N,N-亚甲基双(丙烯酰胺)(以0.5%的量使用)。

表 1	
样品	AUL (g/g)
SAP 实施方案 1	6
SAP 实施方案 2	14
SAP 实施方案 3	8

[0138] 使用以下测试来确定两个SAP实施方案的离心保留能力:

[0139] 将一定量(W)的每种聚合物(约2克)放入无纺布袋中,然后密封。然后在室温下将所述袋浸入生理盐水溶液(0.9重量%)中。在约30分钟之后,用离心机以1,750RPM将所述袋沥干3分钟,然后测量所述袋的重量 $W_2$ (以克为单位)。在不使用聚合物的情况下进行相同的工序,并测量所得的重量 $W_1$ (以克为单位)。使用公式2根据这些重量计算CRC(g/g):

[0140]  $CRC(g/g) = \{(W_2 - W_1 - W) / W\}$  公式(2)

[0141] 为了确定每个样品的浪涌指数,将测得的CRC值除以测得的涡流速度。在此类实施

例中,以秒为单位测量涡流速度,并且涡流测试测量2克SAP材料封闭通过在磁力搅拌板上以每分钟600转搅拌50毫升盐水溶液而产生的涡流所需的时间量(以秒为单位)。使涡流封闭所花费的时间是对超吸收性材料的自由膨胀吸收速率的指示。

[0142] 为了确定每个样品的容量指数,将测得的CRC值乘以测得的自由膨胀。

[0143] 使用上述方法确定本公开的三个SAP实施方案的值(如上所述)。比较实施方案的值是从与比较实施方案相关的可用产品文献获得的。表2提供了容量指数值的汇总,并且表3提供了浪涌指数值的汇总。

<b>样品</b>	<b>自由膨胀 (g/g)</b>	<b>CRC (g/g)</b>	<b>容量指数 (CRC×自由膨胀)</b>
SAP 实施方案 1	76	62	4712
SAP 实施方案 2	55	32	1760
SAP 实施方案 3	56	44	2464
比较例 1	60	40	2400
比较例 2	60	40	2400
比较例 3	42	32	1344
比较例 4	58	35	2030
比较例 5	63	37	2331
比较例 6	58	34	1972
比较例 7	64	40	2560
比较例 8	66	39	2574
比较例 9	50	32	1600
比较例 10	55	25	1375
比较例 11	55	24.9	1370
比较例 12	24.3	18.4	447.2
比较例 13	44	36.4	1601.6

[0144]

[0145] 如从表2中的信息可以看出,本文公开的SAP实施方案可表现出远远优于其他SAP(包括其他基于淀粉的SAP)的浪涌指数值和/或容量指数值。在一些实施方案中,诸如对于SAP实施方案1,容量指数比较例的最高容量指数值高大于10%。对于当前的SAP,随着CRC上升,自由膨胀下降;然而,本文公开的SAP实施方案具有最大或较大的容量指数,因为其不表现出随着CRC增加而下降的自由膨胀。

<b>表 3</b>			
<b>样品</b>	<b>CRC (g/g)</b>	<b>涡流吸收测试 (秒)</b>	<b>浪涌指数的数值 (CRC/涡流速度)</b>
SAP 实施方案 1	62	65	1.0
SAP 实施方案 2	32	9	3.6
SAP 实施方案 3	44	51	0.9
比较例 1	40	42	1.0
比较例 2	40	30	1.3
比较例 4	35	50	0.7
比较例 8	39	18	2.2
比较例 9	32	44	0.7
比较例 10	25	16	1.6
比较例 11	24.9	24	1.0
比较例 12	18.4	180	0.1
比较例 13	36.4	78	0.47

[0146] 较大的浪涌指数是SAP控制基于水的流体(例如,尿液)的初始流量并减少产品泄漏的能力的量度。从表2中的信息可以看出,本文公开的SAP实施方案可表现出远远优于其他SAP(包括基于淀粉的SAP)的浪涌指数值。

[0147] 鉴于可以应用所公开的发明的原理的许多可能的实施方案,应当认识到,示出的实施例方案仅是优选示例,并且不应被视为限制本公开的范围。相反,范围由以下权利要求书限定。因此,我声称我的发明均在这些权利要求的范围和精神内。