



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101432309 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200580028985. 8

(22) 申请日 2005. 08. 26

(30) 优先权数据

60/604, 894 2004. 08. 27 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 02. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/030361 2005. 08. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02006/026406 EN 2006. 03. 09

(73) 专利权人 吸收剂技术公司

地址 美国俄勒冈

(72) 发明人 威廉·麦基·多恩

史蒂文·威廉·多恩

米兰·H·萨维奇

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

C08B 37/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4076663 , 1978. 02. 28,

CN 1075488 A, 1993. 08. 25,

US 4076663 , 1978. 02. 28,

US 2004/0068073 A1, 2004. 04. 08,

审查员 李胤

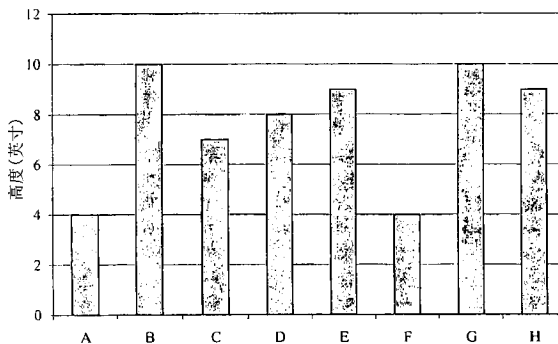
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 2 页

(54) 发明名称

在农业应用中的超吸收性聚合物

(57) 摘要

本发明公开了用于农业应用的超吸收性聚合物 (SAP) 产品, 及其制备和使用方法。所述 SAP 的一些包括除丙烯腈之外的单体或单体的混合物, 其在引发剂存在下接枝聚合到淀粉上以形成交联的淀粉接枝共聚物, 并且分离该 SAP 产品。



1. 一种制备超吸收性聚合物的方法,其包括:

在引发剂存在下将单体接枝聚合到淀粉上以形成淀粉接枝共聚物,其中所述单体是如下物质中的至少一种:丙烯酸,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,2-丙烯酰胺-2-甲基-丙烷磺酸,甲基丙烯酸,乙烯磺酸,丙烯酸乙酯,丙烯酸钾,和其衍生物及混合物;

添加交联剂以交联所述淀粉接枝共聚物;

分离所述淀粉接枝共聚物,其涉及在交联所述淀粉接枝共聚物后将所述淀粉接枝共聚物挤出,以形成超吸收性聚合物产品颗粒;和

对所述颗粒轻微喷甲醇以防止它们粘结在一起。

2. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括干燥从所述挤出步骤中得到的所述超吸收性聚合物产品颗粒。

3. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括调节所述淀粉接枝共聚物的pH值。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中将所述的pH值调节为6.0到8.0的范围内。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述的单体是丙烯酸和丙烯酰胺的混合物。

6. 一种制备用于农业应用的超吸收性聚合物产品的方法,其包括:

在引发剂存在下将丙烯酸和丙烯酰胺的混合物接枝聚合到淀粉上以形成淀粉接枝共聚物;

添加交联剂以形成交联淀粉接枝共聚物;

调节所述交联淀粉接枝共聚物的pH值在6.0至8.0范围内;

分离所述超吸收性聚合物产品,该步骤涉及挤出所述交联淀粉接枝共聚物以形成超吸收性聚合物产品颗粒;和

对所述颗粒轻微喷甲醇以防止它们粘结在一起。

在农业应用中的超吸收性聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及超吸收性聚合物产品,并涉及制备和应用该超吸收性聚合物产品的方法。

背景技术

[0002] 超吸收性聚合物 (SAP) 是吸收至少 10 倍其自身重量的含水流体,并在适度压力下保持已吸收的含水流体的材料。所吸收的含水流体进入所述 SAP 的分子结构中而不是被保持在孔隙中,其中从孔隙中所述流体能通过挤压而被排出。某些 SAP 能吸收高达 1,000 倍其自身重量的含水流体。

[0003] 一种制备用于农业应用的 SAP 的方法涉及在引发剂,如铈 (+4) 盐的存在下,将丙烯腈接枝聚合到淀粉上以形成淀粉接枝共聚物,并用碱金属将腈基皂化以形成带有羧酸碱金属盐和甲酰胺基的皂化物。

[0004] 但是,皂化可能要求昂贵的机器并产生氨,产生的氨可具有腐蚀性,清除和处理费用高。而且,在皂化过程中添加的氢氧化钾 (KOH) 使皂化的淀粉接枝共聚物混合物呈碱性。为了中和该淀粉接枝共聚物混合物的 pH 值,将酸,如盐酸、硝酸、硫酸或磷酸添加到所述混合物中。如果必须添加的酸的数量非常大,那么 SAP 的吸收性就会降低。因为形成的废液包含钾和铵盐以及其他附加盐,处理它们的费用也可能高。另外,丙烯腈可能是有害的并且处理费用高。

发明内容

[0005] 本发明公开了用于农业应用的超吸收性聚合物 (SAP) 产品及制备 SAP 产品的方法和使用方法。

[0006] 某些公开的制备 SAP 产品的方法并不要求使用丙烯腈作为单体,也不需要皂化步骤。根据一个实施方案,所述方法涉及 (1) 在引发剂存在下将不是丙烯腈的单体接枝聚合到淀粉上以形成淀粉接枝共聚物;(2) 交联该淀粉接枝共聚物,例如,通过添加交联剂,如亚甲基双-丙烯酰胺;和 (3) 分离该淀粉接枝共聚物。所公开的方法还可以包括调节所述交联淀粉接枝共聚物的 pH 值。而且,所述方法可以进一步包括干燥所述淀粉接枝共聚物以得到超吸收性的颗粒。超吸收性聚合物产品的颗粒的分离可通过各种方法实现,所述方法包括但不限于造粒、挤出和造丸。

[0007] 某些通过使用由上述方法制备的 SAP 来增加作物产量的方法被公开。一种方法涉及直接对土壤应用所述 SAP。第二种方法涉及用所述 SAP 涂覆根或种子。第三种方法涉及形成 SAP 和水(或其它液体)的浆液,并将形成的浆液应用于植物、根、种子、幼苗或直接应用于将要种植植物、根、种子或幼苗之一的土壤。

[0008] 用于农业应用的某些 SAP 产品也被公开。该 SAP 产品可以包括多糖,如淀粉或纤维素,其具有接枝聚合于其上的单体。所述单体可以是如丙烯酸或甲基丙烯酸。所述单体也可以是丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。磺酸,如 2-丙烯酰胺-2-甲基-丙烷磺酸 (AMPS) 和

乙烯基磺酸也可满足需要。另外,丙烯酸盐或酯如丙烯酸乙酯和丙烯酸钾也可以使用。上述所列单体的衍生物和混合物也可以是需要的。

附图说明

[0009] 图 1 描述了根据表 1 所述的生长结果的样品高度比较;

[0010] 图 2 描述了根据表 1 所述的生长结果的样品宽度比较;和

[0011] 图 3 描述了根据表 1 所述的生长结果的样品质量比较。

[0012] 详细描述

[0013] 本领域技术人员将能够理解本文公开的方法和组合物可以不用所描述的一个或多个明确说明的细节,而用其他方法、组分、材料等来实现。在某些情况下,公知的材料、组分或方法步骤并没有给出或详细描述。而且,所描述的方法步骤,组合物等,在一个或多个实施方案中可能以任何合适的方式结合。还将容易理解本文中一般性描述的实施方案的方法和组合物可以以广泛多样的不同形式安排和设计。

[0014] 关于所公开的实施方案,所描述的方法的步骤或实施的顺序,如对本领域的技术人员显而易见的,是可以改变的。因此,任何详细描述的顺序仅用于举例说明的目的,并不意于暗示必须顺序。

[0015] 制备在大规模用于农业应用的超吸收性聚合物(SAP)的方法的一个实施方案包括(1)在引发剂存在下将单体接枝聚合到淀粉上以形成淀粉接枝共聚物;(2)交联该淀粉接枝共聚物,例如,通过添加交联剂,如亚甲基双-丙烯酰胺以交联所述淀粉接枝共聚物;(3)调节该交联淀粉接枝共聚物的pH值,如中和;(4)分离该交联淀粉接枝共聚物;和(5)干燥该交联淀粉接枝共聚物。

[0016] 用于上述方法的典型单体包括丙烯酸或甲基丙烯酸。典型的单体还可以包括丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。也可使用磺酸,如2-丙烯酰胺-2-甲基-丙烷磺酸(AMPS)和乙烯磺酸。另外,也可以使用丙烯酸盐或酯如丙烯酸乙酯和丙烯酸钾。上述所列单体的衍生物和混合物也可能是需要的。

[0017] 例如,在某些应用中使用丙烯酸作为单体可能是需要的。在另一些应用中使用待接枝聚合到淀粉上的丙烯酸和丙烯酰胺的混合物可能是需要的。在另一些可选的应用中,使用2-丙烯酰胺-2-甲基-丙烷磺酸可能是需要的。

[0018] 在使用丙烯酸的应用中,向其中添加丙烯酰胺帮助诱导接枝共聚和增加所述SAP的吸收性。例如,丙烯酸对丙烯酰胺的重量比可以是约2:1。或者,丙烯酸对丙烯酰胺的比也可以高达或超过9:1。因为丙烯酰胺被认为是神经毒素,所以希望减少丙烯酰胺对丙烯酸的相对量,而使用足够帮助诱导接枝共聚的丙烯酸。

[0019] 在可选的应用中,没有丙烯酰胺的帮助,丙烯酸可以接枝聚合到淀粉或其他多糖上。例如,当加热和/或加压时,丙烯酸可以聚合。没有添加丙烯酰胺的聚合也可以完成,例如在加热的螺杆挤出机中,如单螺杆或双螺杆。

[0020] 上述方法中使用的淀粉包括淀粉,面粉和粗粉。更明确的,典型的淀粉包括天然淀粉(如玉米淀粉(Pure Food Powder(纯食物粉),由A. E. Staley生产)),蜡质玉米淀粉(Waxy 7350,由A. E. Staley生产),小麦淀粉(Midsol 50,由Midwest Grain Products生产),马铃薯淀粉(Avebe,由A. E. Staley生产),糊精淀粉(如,Stadex 9,由A. E. Staley

生产),葡聚糖淀粉(如,Grade 2P,由Pharmachem Corp生产),玉米粉,去皮丝兰根,未去皮丝兰根,燕麦粉,香蕉粉和木薯粉。所述淀粉可以被胶质化以提供最佳的吸收性。典型的淀粉是胶质化的玉米淀粉。而且,根据一个实施方案,所述淀粉对所述单体的重量比是在约1:1至约1:6的范围内。

[0021] 在可选的实施方案中,其他多糖,如纤维素,可用于代替淀粉。因此,为了农业应用的目的,之前描述的单体可以被接枝聚合到纤维素上。

[0022] 在引发剂存在下单体可以被接枝聚合到淀粉上。上述方法中使用的典型引发剂包括:铈(+4)盐,如硝酸铈铵;过硫酸铵;过硫酸钠;过硫酸钾;过氧化亚铁;硫酸亚铁铵-过氧化氢;L-抗坏血酸;和高锰酸钾-抗坏血酸。本领域技术人员已知的其他适合引发剂也可以使用,如可选的过硫酸盐和过氧化物,以及钒、锰等。基于所选择的引发剂、单体和淀粉,所用的引发剂量可以变化。某些引发剂,如过硫酸盐可能要求加热。所述引发剂可以在一个或多个步骤中添加,并且可以使用多种引发剂。

[0023] 交联剂可以添加到所述混合物中以形成交联淀粉接枝共聚物。对于待交联的淀粉接枝共聚物,如果将其在交联之前溶解在含水流体中,可能是需要的。交联是一种无需溶解而使得所述淀粉接枝共聚物吸收含水流体的方法。但是,交联剂的加入量通常与形成的SAP产品的吸收性间接地成比例。典型的交联剂包括:甘油酯;双环氧化物;二缩水甘油基;环己二酰胺(cyclohexdiamide);亚甲基双-丙烯酰胺;双-羟烷基酰胺,如双-羟丙基己二酰二胺;甲醛,如脲甲醛和三聚氰胺甲醛树脂;异氰酸酯包括二-或三-异氰酸酯;环氧树脂,通常在碱催化剂存在下;及其衍生物和混合物。

[0024] 可选的交联方法也可以使用。如,固体SAP产品可以通过辐射交联,如暴露于 γ 或x-射线电磁辐射,或暴露于电子束等。放射通过在共聚链内产生自由基促进所述淀粉接枝共聚物的交联。在某些应用中,在辐射之后,可以使用退火或熔化过程重新形成交联的共聚物链。另外,在相对无氧的气氛中进行辐射过程可能是需要的。

[0025] 尽管在SAP制备中添加交联剂可能是需要的,但也可以使用自交联共聚物。在自交联共聚物中,将或者单一自反应官能团或者多种自反应官能团,或者多种共反应官能团被并入到混合物中。一种典型的共反应官能团是丙烯酸和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物。

[0026] 一旦交联淀粉接枝共聚物形成,为了特殊农业应用,该交联淀粉接枝共聚物的pH值可以被调节到期望值。例如,可以中和所述交联淀粉接枝共聚物以将羧基转变成钾盐。可选的pH值取决于所形成的SAP将被应用的土壤和作物类型。用于大部分典型农业应用的所得pH值范围为约6.0至约8.0。根据特殊农业应用的要求,希望的pH值可以大于或小于此范围。

[0027] 或者,在某些实施方案中,可以在交联之前调节所述淀粉接枝共聚物的pH值。与某些要求皂化的可选方法相比,相对于皂化,pH值调节/中和步骤可以显著更快,更容易并且成本更低。另外,调节pH值不必然产生腐蚀性和有害的反应副产物如氨。可被用于进行pH调节的典型的溶剂包括氢氧化钾,甲醇钾,或其混合物,其中任何一种都可任选在甲醇或其他溶剂中稀释。

[0028] 在可选的实施例中,pH的调节可能是不必要的。例如,如果用丙烯酸钾代替丙烯酸用作单体,生成的产品可能已经在可接受的pH值范围内。

[0029] 在一个实施方案中,所得 pH 值已被调整交联淀粉接枝共聚物然后可被分离。分离的一种典型方法涉及简单干燥所述交联淀粉接枝共聚物,如在加热的转筒上或通过风干。然后,干燥的 SAP 产品可以根据本领域技术人员已知的造粒法造丸。

[0030] 和某些可选的需要皂化步骤的 SAP 的制备方法相比,本文中所述的方法提供了几乎没有附加盐且 pH 值已调节交联淀粉接枝共聚物反应物料。因此,通过无醇环境中干燥所述 SAP 产品的步骤可以实现分离。相反,需要皂化的方法导致淀粉接枝共聚物带有大量附加盐和氨,并因此必须用甲醇处理。因为甲醇处理昂贵,所以甲醇的使用可能显著增加制备 SAP 产品的成本。

[0031] 在另一实施方案中,分离所述淀粉接枝共聚物的步骤涉及挤出所述交联淀粉接枝共聚物,如通过加热的螺杆,以形成 SAP 产品颗粒。为了减少所述颗粒的再聚集,该颗粒可以涂覆隔离剂以减少它们粘结在一起的倾向。典型的隔离剂包括能防止颗粒粘结在一起的纤维素、粘土、淀粉、面粉和其他天然或合成聚合物。或者,所述颗粒可以轻微喷甲醇以防止它们粘结在一起,和 / 或在高压下挤出。

[0032] 然而,分离所述淀粉接枝共聚物的另一典型方法涉及使用水混溶性溶剂如醇类,例如甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇进行 pH 值调节交联淀粉接枝共聚物的沉淀。将所述交联淀粉接枝共聚物浸入醇中可引起碱性淀粉接枝共聚物沉淀成颗粒,该颗粒在干燥后筛分成期望的大小。所述醇从所述交联淀粉接枝共聚物中除掉水和附加盐。

[0033] 此沉淀法的另一典型实施方案涉及将足够的甲醇混合到 pH 值调节交联淀粉接枝共聚物中以获得匀和的分散体系。然后,此匀和的分散体系可被泵入沉淀箱中,该沉淀箱可包括搅拌系统,该搅拌系统当泵入所述的匀和交联淀粉接枝共聚物分散体系时,可充分混合甲醇。一旦混合,形成的甲醇和交联淀粉接枝共聚物粒子可以通过倾析或用甲醇清洗或离心收集并收集,然后,干燥到湿度水平为约 1% 至约 20% 之间。

[0034] 通过用甲醇沉淀的分离步骤的第三实施方案涉及用少量甲醇润湿所述交联淀粉接枝共聚物的表面,然后将该交联淀粉接枝共聚物切成较大的将不再互相粘附的“大块”。一旦所述交联淀粉接枝共聚物的表面已经用甲醇润湿,形成的材料触摸光滑,并且将不再粘结。该效果可通过使用每份固体约一份和约两份甲醇的成分比而获得。

[0035] 一旦已添加甲醇,所述交联淀粉接枝共聚物可以被泵入通过在线切碎机以形成直径少于一英寸的大块,或者,可选择地,用剪刀手工切碎。然后将形成的混合物加入箱或 Waring 搅拌机中,其具有每磅交联淀粉接枝共聚物约 1.5 加仑至约 2.0 加仑之间的另外的甲醇。在某些实施方案中,所述交联淀粉接枝共聚物可以使用粉碎机,如在线混合器或粉碎机,其将大物料打碎成用于特殊应用所需的小片。在所述较大箱中的甲醇可以用 Cowles 溶解器或其他可达到高速的混合器搅拌。

[0036] 通过用甲醇沉淀的分离步骤的第四实施方案涉及在甲醇沉淀步骤之前预形成所述粒度。为形成具有不同形状和直径的线材或棒材的模头的使用,能大大改进粒度形成过程。该第四实施方案提供了所述最终粒度的增强控制。所述交联淀粉接枝共聚物(中和或未中和的)可强制通过带有不同直径(如约 1/16 英寸到大于 1/4 英寸)和不同形状(如,圆形、星形、带状等)孔的模板。

[0037] 强制交联淀粉接枝共聚物通过模板的方法包括,使用手动柱塞,螺杆加料, auguring, 泵和任何其他一般已知的方法。所形成的线材或棒材可以放入沉淀箱中,无需另

外添加甲醇作为预混合剂。所述线材或棒材可被处理以防止它们粘结在一起,如用甲醇润湿或喷所述线材或棒材,或用隔离剂,如纤维素、粘土、淀粉、面粉,或其他天然或合成聚合物给它们撒粉。所形成的线材或棒材可用搅拌的甲醇沉淀,从箱中移出,并干燥。

[0038] 在制备 SAP 的方法中的另一步骤包括将分离的交联淀粉接枝共聚物形成为期望粒度的颗粒,并干燥。所述 SAP 产品的粒度可以小于约 200 目。期望的粒度取决于意于应用的特殊农业需要。在将所述淀粉接枝共聚物直接沉积到土壤中的农业应用的一个实施方案中,所述粒度可以小于 50 目,更特别的是约 5 到 50 目,或约 5 到 25 目,或约 8 到约 25 目。此粒度典型地与工业中可商购的粒状肥料撒施机相一致。要通过大部分现有应用设备撒施或者计量吸收性颗粒,可以使用密度在每立方英寸约 30 到约 35 磅,约 8 到约 25 目的 SAP 产品。

[0039] 另一些农业应用,如种子涂覆和根浸泡,可以使用更细的粒度。对种子涂覆而言,期望的粒度可为约 75 到约 300 目,如约 200 目。对根浸泡而言,期望的粒度可为约 30 到约 100 目,如约 50 目。

[0040] 或者,所述交联淀粉接枝共聚物产品可与溶剂,如水混合,以形成浆液。形成的浆液可被应用于农业介质,如植物、根、种子、幼苗或直接应用于将要在其中播种植物、根、种子或幼苗的土壤。

[0041] 形成颗粒的期望粒度的一个典型方法涉及将所述交联淀粉接枝共聚物转化成棒状形式,并干燥该棒状形式以得到期望的粒度。模头选择典型地规定了所述棒状形式的大小和形状。所述棒材的直径可通过在板端部钻孔来控制,如直径 1/16 到 1/4 英寸。例如,所述模头是一种板,其已经被钻孔或成形以包含所选尺寸和形状的孔。

[0042] 在从模头挤出后,所述棒状形式可以用隔离剂轻微涂覆,所述隔离剂可降低所述棒状形式粘结在一起的倾向,并减少它们的粘合性。典型的隔离剂包括防止所述棒粘结在一起的纤维素、粘土、淀粉、面粉,或其它天然或合成聚合物。或者,所述棒材可以轻微喷甲醇,和 / 或其可在压力下从模头挤出。然后,将涂覆的颗粒干燥。典型的干燥方法包括风干或烘干。干燥之后,所述颗粒可以过筛以得到适合的大小。

[0043] 在形成期望大小的颗粒的另一个典型方法中,可将所述交联淀粉接枝共聚物研磨成细粉,然后形成期望大小的颗粒。造粒在聚合物工业中很普遍,是本领域技术人员所熟知的。如上所述,所形成的颗粒可以用隔离剂轻微涂覆,所述隔离剂可以降低所述颗粒粘结在一起的倾向,并减少它们的粘合性。

[0044] 根据本文中描述的方法制备的 SAP 产品也可以使用任何本领域技术人员已知的任何着色法着色,包括,但不限于,加入肥料和 / 或炭。同样,肥料或微量养料也可以被加到所述 SAP 产品中。一旦颗粒状 SAP 产品形成或在处理过程的任何阶段,都可以加入所述肥料或微量养料。

[0045] 通过上述方法制备的 SAP 的农业应用可以导致种子更早发芽和 / 或开花,减少灌溉要求,增加繁殖,增加作物生长,增加作物产量,并降低土壤结壳。因此通过本文中公开的方法制备的 SAP 有望在大规模农业应用中形成和使用。

[0046] 下文中的实施例 1-3 说明了使用本文中描述的一种或多种方法形成 SAP 产品的典型过程。

[0047] 实施例 1

[0048] 在 3 升的树脂釜中,将去离子水 (2,000ml) 加到玉米淀粉 (200g ;Cargill Gel Instant 12030,由 Cargill Food and Pharma Specialties, Inc. of Cedar Rapids, Iowa 生产) 中。将该组合混合直到形成均匀混合物。将丙烯酸 (200g ;纯度 99%;City Chemical, LLC of West Haven, Connecticut) 加到冷却的混合物中,并将得到的混合物搅拌约 5 分钟。随后将丙烯酰胺 (100g ;纯度 99% ;City Chemical, LLC of West Haven, Connecticut) 加到该混合物中,并将形成的混合物搅拌约 5 分钟。然后,将亚甲基双 - 丙烯酰胺 (0.5g 溶解在 50ml 去离子水中 ;分子级 ;纯度 99%;由 Promega Corporation of Madison, Wisconsin 生产) 加到该混合物中,将形成的混合物搅拌约 5 分钟。最后,将过硫酸铵 (0.5g 溶解在 50ml 去离子水中 ;分子级 ;纯度 99%;由 Cascade Columbia Distribution Co. of Sherwood, Oregon 生产) 加到该混合物中,并将形成的混合物加热到约 170 °F 时搅拌。将该混合物保持在此温度下并搅拌约 15 分钟。形成的白色粘状物料的 pH 值为 3.7,该粘状物料的小样品氮含量检测表明氮含量为 3.58%。

[0049] 因为生成的粘状物料是酸性的,所以将所述混合物通过在室温下用 45% 的氢氧化钾 (KOH) 滴定中和。滴定持续到 pH 值达到 7.0,其需要添加约 160 ~ 170g 的 45% KOH。

[0050] 然后,通过将该 pH 值中性的反应物料添加到数加仑的甲醇中而分离交联的 SAP 产品。所形成的交联 SAP 产品在转筒式干燥机中干燥,以至形成白色颗粒状 SAP 产品,其密度为 6.6g 每立方英寸,含水量为 9.1%。该 SAP 产品的氮含量检测表明氮含量为约 3.19%。此 SAP 产品表现出吸收约 400 ~ 500 倍自身重量的含水流体,并能在适度压力下保持吸收的含水流体的能力。

[0051] 实施例 2

[0052] 在 3 升的树脂釜中,将去离子水 (2,000ml) 加到玉米淀粉 (200g ;Corn Products #3005,工业淀粉 (颗粒状淀粉),由 CPC International, Inc. of Westchester, Illinois 生产) 中。将该组合物混合直到形成均匀混合物。然后,将该混合物使用加热套加热到约 185 ~ 190 °F。将该混合物保持在此温度约 30 分钟,随后关掉加热套,并且将混合物冷却到 150 °F。

[0053] 将丙烯酸 (200g ;纯度 99% ;City Chemical, LLC of West Haven, Connecticut) 加到冷却的混合物中,将形成的混合物搅拌约 5 分钟。随后将丙烯酰胺 (100g ;纯度 99% ;City Chemical, LLC of West Haven, Connecticut) 加到该混合物中,并将形成的混合物搅拌约 5 分钟。然后,将亚甲基双 - 丙烯酰胺 (0.5g 溶解在 50ml 去离子水中 ;分子级 ;纯度 99% ;由 Promega Corporation of Madison, Wisconsin 生产) 加到该混合物中,并将形成的混合物搅拌约 5 分钟。最后,将过硫酸铵 (0.5g 溶解在 50ml 去离子水中 ;分子级 ;纯度 99% ;由 Cascade Columbia Distribution Co. of Sherwood, Oregon 生产) 加到该混合物中,并将形成的混合物加热到约 170 °F 时搅拌。该混合物保持在此温度下并搅拌约 15 分钟。所形成的白色粘状物料 pH 值为 3.7,该粘物料的小样品氮含量检测表明氮含量为 3.58%。

[0054] 因为生成的粘状物料是酸性的,所以该混合物通过在室温下用 45% 的氢氧化钾 (KOH) 滴定中和。滴定持续到 pH 值达到 7.0,其需要添加约 160 ~ 170g 的 45% KOH。

[0055] 然后,通过将该 pH 值中性的反应物料添加到数加仑的甲醇中而分离交联的 SAP 产品。将所形成的交联 SAP 产品在转筒式干燥机中干燥,以至形成白色颗粒状 SAP 产品。此 SAP 产品表现出吸收约 400 ~ 500 倍自身重量的含水流体,并且能在适度压力下保持吸收的

含水流体的能力。

[0056] 实施例 3

[0057] 在 3 升的树脂釜中, 将去离子水 (2, 000ml) 加到预胶凝的黄色玉米粉 (200g ; #01965-00, 由 Cargill Dry Corn Ingredients, Inc. of Paris, Illinois 生产) 中。将该组合混合直到形成均匀混合物。将丙烯酸 (200g ; 纯度 99% ; City Chemical, LLC of West Haven, Connecticut) 加到冷却的混合物中, 将形成的混合物搅拌约 5 分钟。随后将丙烯酰胺 (100g ; 纯度 99% ; City Chemical, LLC of West Haven, Connecticut) 加到该混合物中, 将形成的混合物搅拌约 5 分钟。然后, 将亚甲基双 - 丙烯酰胺 (0. 5g 溶解在 50ml 去离子水中 ; 分子级 ; 纯度 99% ; 由 Promega Corporation of Madison, Wisconsin 生产) 加到该混合物中, 将形成的混合物搅拌约 5 分钟。最后, 将过硫酸铵 (0. 5g 溶解在 50ml 去离子水中 ; 分子级 ; 纯度 99% ; 由 Cascade Columbia Distribution Co. of Sherwood, Oregon 加工) 加到该混合物中, 将形成的混合物加热到约 170 °F 时搅拌。将该混合物保持在此温度下并搅拌约 15 分钟。形成的白色粘状物料 pH 值为 3. 7, 该粘状物料的小样品氮含量检测表明氮含量为 3. 58%。

[0058] 因为生成的粘状物料是酸性的, 所以该混合物通过在室温下用 45% 的氢氧化钾 (KOH) 滴定中和。滴定持续到 pH 值达到 7. 0, 其需要添加约 160 ~ 170g 的 45% KOH。

[0059] 然后, 通过将该 pH 值中性的反应物料添加到数加仑的甲醇中而分离交联的 SAP 产品。将形成的交联 SAP 产品在转筒式干燥机中干燥, 以至于形成白色颗粒 SAP 产品。此 SAP 产品表现出吸收约 400 ~ 500 倍自身重量的含水流体, 并且能在适度压力下保持吸收的含水流体的能力。

[0060] 下文中的实施例 4 和 5 说明了使用本文中描述的一种或多种方法形成 SAP 产品的典型过程的假设实例。尽管实施例 4 和 5 本质上是假设的, 但其建立在已经被实验的和 / 或预期的真实试验设计的基础上。

[0061] 实施例 4

[0062] 在 3 升的树脂釜中, 将去离子水 (2, 000ml) 加到玉米淀粉 (200g) 中。将该组合物混合直到形成均匀混合物。将丙烯酸 (200g ; 纯度 99%) 加到冷却的混合物中, 并将形成的混合物搅拌约 5 分钟。随后将丙烯酰胺 (100g ; 纯度 99%) 加到该混合物中, 并将形成的混合物搅拌约 5 分钟。然后, 将亚甲基双 - 丙烯酰胺 (0. 5g 溶解在 50ml 去离子水中 ; 分子级 ; 纯度 99%) 加到该混合物中, 并将形成的混合物搅拌约 5 分钟。最后, 将过硫酸铵 (0. 5g 溶解在 50ml 去离子水中 ; 分子级 ; 纯度 99%) 加到该混合物中, 将形成的混合物加热到约 170 °F 时搅拌。将该混合物保持在此温度下并搅拌约 15 分钟。

[0063] 形成的物料通过在室温下用 45% 的氢氧化钾 (KOH) 滴定中和。滴定持续到 pH 值达到 7. 0。然后, 将交联 SAP 产品在转筒式干燥机中干燥。

[0064] 实施例 5

[0065] 在 3 升的树脂釜中, 将去离子水 (2, 000ml) 加到玉米淀粉 (200g) 中。将该组合物混合直到形成均匀混合物。将丙烯酸 (200g ; 纯度 99%) 加到冷却的混合物中, 并将形成的混合物搅拌约 5 分钟。随后将丙烯酰胺 (100g ; 纯度 99%) 加到该混合物中, 并将形成的混合物搅拌约 5 分钟。然后, 将亚甲基双 - 丙烯酰胺 (0. 5g 溶解在 50ml 去离子水中 ; 分子级 ; 纯度 99%) 加到混合物中, 并将形成的混合物搅拌约 5 分钟。最后, 将过硫酸铵 (0. 5g

溶解在 50ml 去离子水中；分子级；纯度 99%）加到该混合物中，并将形成的混合物加热到约 170 °F 时搅拌。将该混合物保持在此温度下并搅拌约 15 分钟。

[0066] 将形成的物料通过在室温下用 45% 的氢氧化钾 (KOH) 滴定中和。滴定持续到 pH 值达到 7.0。然后，将该中和的交联淀粉接枝共聚物通过带有各种直径 (1/16 ~ 1/4 英寸) 孔的模板进行螺杆送料。将形成的线材用纤维素作为隔离剂撒粉，以防止线材粘结在一起。然后将形成的线材在转筒式干燥机中干燥。

[0067] 实验比较

[0068] 和各种可选的具有不同粒度的 SAP 产品与对照组相比，检验和分析使用实施例 1 中所述的方法形成的 SAP 产品的效果。

[0069] 检验的一般程序如下。取八个 1 加仑带有排放孔的塑料罐。其中的六个罐（样品 B-E, G 和 H）充满充分混合的 10g 所选 SAP 产品和约 0.5 加仑沙的混合物；其中的两个罐（样品 A 和 F）为对照罐，其充满未处理的普通沙。罐（A 到 H）的分配是随机的。沙，而不是泥土，被选择作为生长介质，因为沙不提供植物生长所需的营养。样品 B-E, G 和 H 的形成如下：

[0070] 样品 B 包括具有约 10 ~ 20 目粒度的可选 SAP 产品，其使用丙烯腈作为单体，黄色玉米粉作为淀粉而制备；

[0071] 样品 C 包括通过实施例 1 描述的方法形成的 SAP 产品，其粒度约 8 ~ 16 目。

[0072] 样品 D 包括另一粒度约 8 目的可选 SAP 产品，其使用丙烯腈作为单体，玉米淀粉作为淀粉而制备。

[0073] 样品 E 包括另一粒度约 10 ~ 20 目的可选 SAP 产品，其使用丙烯腈作为单体，50/50 的黄玉米粉和玉米淀粉混合物作为淀粉；

[0074] 样品 G 包括另一粒度大于约 8 目的可选 SAP 产品，其使用丙烯腈作为单体，玉米淀粉作为淀粉；和

[0075] 样品 H 包括通过实施例 1 描述的方法形成的 SAP 产品，其粒度约 20 ~ 40 目。

[0076] 将一株 6 英寸高的天竺葵种植在每个填充的罐中，以至最终每个罐中沙的水平是低于罐边缘约 1 英寸。每个罐中加入约两升水；24 小时后，每个罐中再加入约两升水。

[0077] 然后，将罐放入塑料池中，该塑料池被放在荧光光源下，使光源约在天竺葵上方约 14 英寸。所述塑料池每天轻微旋转，以确保每株天竺葵接受同样量的光。每周一次，将这些植物在池中重新排列，以进一步确保每株天竺葵接受同样量的光。这些天竺葵不再接受额外的水，使其生长 65 天。在 65 天结束时，收割这些天竺葵，并收集如下信息：

[0078] 表 1 生长结果

[0079]

样品	高度 ¥ (英寸)	宽度 £ (英寸)	质量 (g) *	物理描述
A	4	3	24.3	枯萎, 轻微变黄, 小叶; 几乎观察不到生长; 最小 限度的根生长。
B	10	9	55.7	健康; 可观察的新生长; 大绿叶; 高的植物
C	7	11	65.3	健康; 可观察的新生长; 大绿叶; 浓密的植物
D	8	7	45.1	相对健康; 可观察的新生长; 大绿叶在顶部, 一些 黄叶在根部; 高的植物
E	9	12	67.6	健康; 可观察的新生长; 大绿叶; 浓密的植物
F	4	3	22.2	枯萎, 轻微变黄, 小叶; 几乎观察不到生长; 最小 限度的根生长。
G	10	12	53.4	健康; 可观察的新生长; 大绿叶和黄叶; 高且浓密 的植物
H	9	10	65.3	健康; 可观察的新生长; 大绿叶; 高且浓密的植物

[0080] ¥ 植物高度的测量是从沙子的顶部到植物最高点的高度。

[0081] £ 植物宽度的测量是植物两边最宽点的宽度。

[0082] * 质量包括整株植物 (根、茎和叶) 的质量。

[0083] 图 1 代表了样品高度的比较, 其中 x 轴是每株样品, y 轴是以英寸表示的高度。每株植物高度的测量是从沙子的顶部到植物最高点的高度。图 2 代表了样品宽度的比较, 其中 x 轴是样品定义, 并且 y 轴是以英寸表示的样品宽度。每株植物宽度的测量是植物两边最宽点的宽度。图 3 代表了样品质量的比较, 其中 x 轴是样品定义, 并且 y 轴是以克表示的每株样品的质量。该质量包括整株植物 (根、茎和叶) 的质量。

[0084] 图 1 到 3 表明样品 E 具有最大的总质量 (67.6g), 样品 E 包括粒度约 10 ~ 20 目的可选 SAP 产品, 其使用丙烯腈作为单体和 50/50 的黄玉米粉和玉米淀粉的混合物作为淀粉

制备。但是,样品 C 和 H,其都包括通过实施例 1 所述的方法形成的 SAP 产品,具有第二大的总质量。有趣的是,建立在用于样品 C 和 H 的不同粒度基础上的总质量没有明显区别。最重要的是,和对照样品 (A 和 F) 相比,样品 C 和 H 都显示出明显的生长。

[0085] 很明显,对本领域的技术人员而言,上述实施例的细节可以进行许多改变。另外,本文中公开的方法包含用于实施所述方法的一个或多个步骤或操作方式。所述方法步骤和 / 或操作方式可以相互交换。换句话说,除非为了实施例的正确操作要求特殊的步骤顺序或操作方式,所述顺序和 / 或特殊步骤的使用和 / 或操作方式可以被修正,而不偏离本发明下文权利要求书的范围。

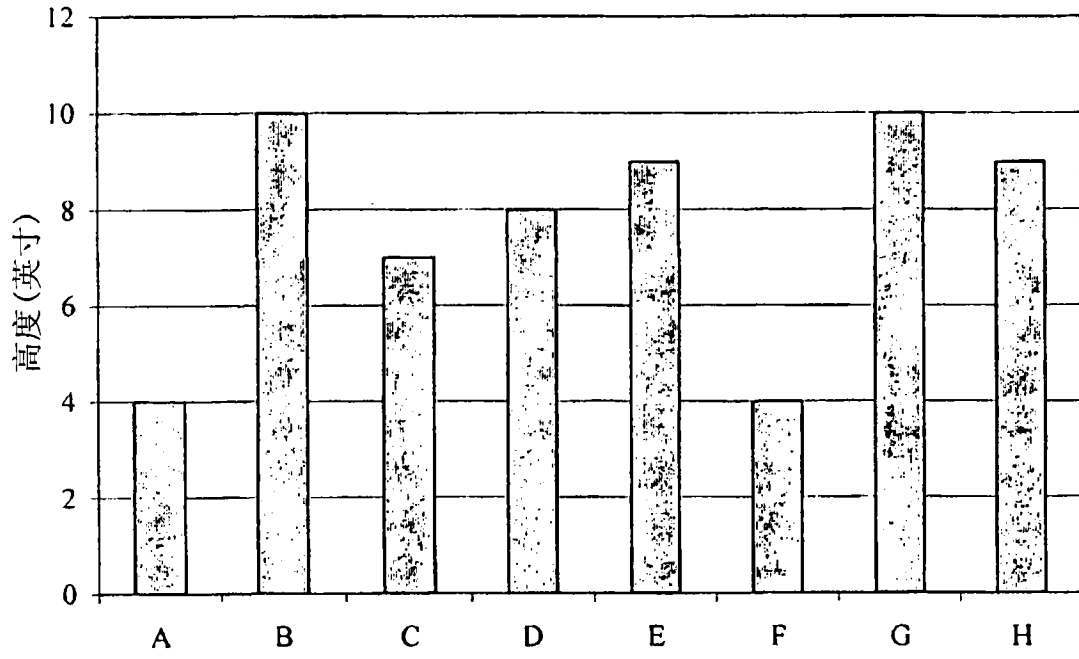


图 1

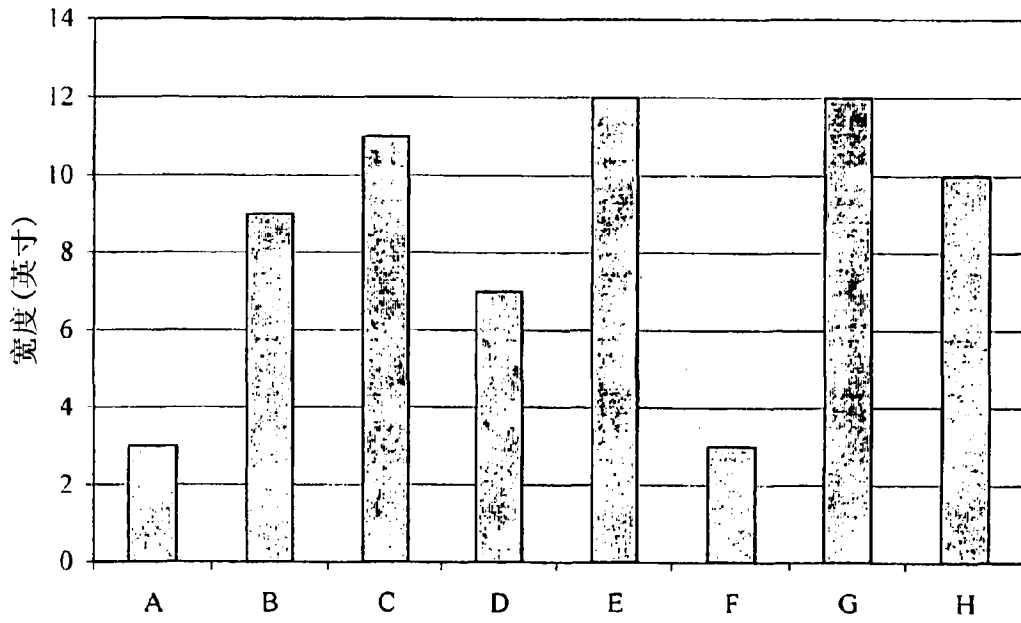


图 2

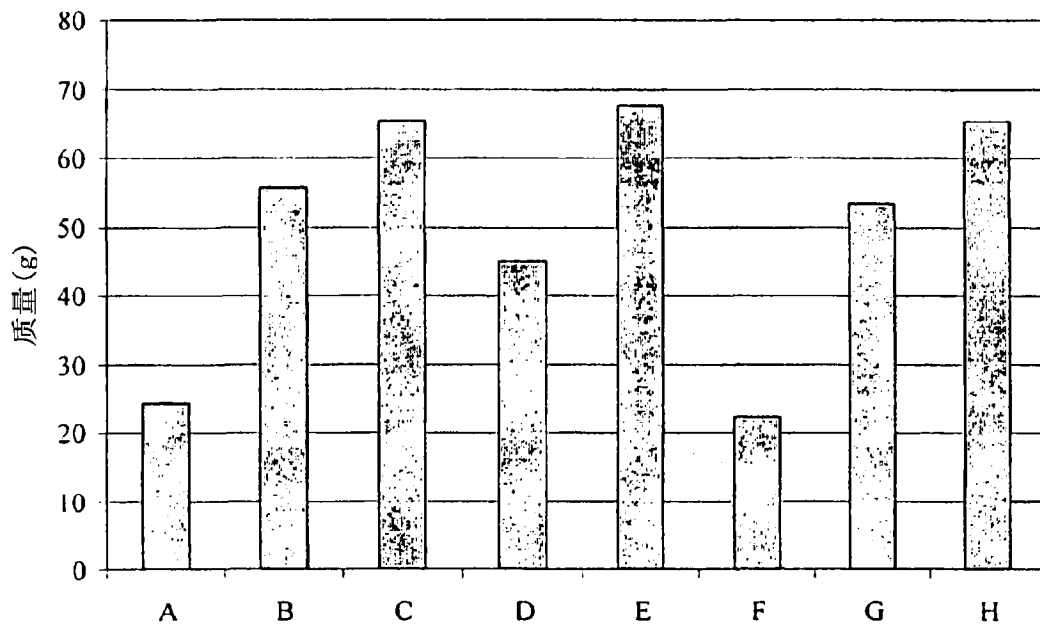


图 3