

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.CI⁶

A61L 15/42

C08F 2/32



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96193447.6

[43]公开日 1998年6月3日

[11] 公开号 CN 1183728A

[22]申请日 96.1.11

[30]优先权

[32]95.8.30 [33]US[31]08/520,793

[86]国际申请 PCT/US96/00433 96.1.11

[87]国际公布 WO97/07832 英 97.3.6

[85]进入国家阶段日期 97.10.23

[71]申请人 普罗克特和甘保尔公司

地址 美国俄亥俄州辛辛那提

[72]发明人 托马斯·A·戴马雷

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 张平元

权利要求书 4 页 说明书 39 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 由高内相乳液制备的用于吸收含水流体的吸收泡沫

[57]摘要

本发明涉及能吸收和分配含水流体，尤其是排放体液如尿的吸收泡沫材料。这些吸收泡沫结合了相对高的毛细吸收压和允许其吸收流体的单位重量吸收容量性能（不管有没有重力的帮助）。这些吸收泡沫还有效地将该流体释放给具有较高吸收压的储存材料，包括基于泡沫的吸收流体储存部件，而没有坍塌。这些吸收泡沫是由高内相乳液（HIPEs）聚合而制备的。

权 利 要 求 书

1.一种能吸收和分配含水流体的聚合物泡沫材料, 该聚合物泡沫材料包含一具有相互连通的开孔气泡的亲水柔软非离子的聚合物泡沫结构, 该泡沫

5 结构具有:

- A) 在 30cm 解吸后的容量低于泡沫自由吸收容量的 10 %;
- B) 毛细吸收压为 3 至 20cm;
- C) 毛细解吸压为 8 至 25cm;
- D) 在限定压力为 0.74psi 时测量的耐压缩形变为 5 至 85 %; 和
- 10 E) 自由吸收容量为 12 至 125g/g.

2.如权利要求 1 所述的泡沫材料, 其中所述泡沫结构具有:

- A) 毛细吸收压为 3 至 15cm;
- B) 毛细解吸压为 8 至 20cm;
- C) 在限定压力为 0.74psi 时测量的耐压缩形变为 5 至 65 %;
- 15 D) 自由吸收容量为 20 至 90g/g; 和
- E) 从湿压缩回复为至少 75 %.

3.如权利要求 1 或 2 所述的泡沫材料, 该泡沫的数均泡孔大小为 20 至 200 微米和数均开孔的直径为 5 至 45 微米; 优选所述数均泡孔大小为 30 至 190 微米且其中所述开孔的直径为 8 至 40 微米.

20 4.如权利要求 1 或 2 所述的泡沫材料, 其特征在于所述泡沫结构每泡沫体积具有的比表面积为 0.0075 至 0.04 米²/毫升.

5.一种能吸收和分配含水流体的聚合物泡沫材料, 该聚合物泡沫材料包含一具有相互连通的开孔泡孔的亲水柔软非离子的聚合物泡沫结构, 该泡沫结构具有:

- 25 A) 在 28cm 解吸后的容量低于泡沫自由吸收容量的 10 %;
- B) 毛细吸收压为 2 至 15cm;
- C) 毛细解吸压为 8 至 20cm;
- D) 在限定压力为 0.74psi 时测量的耐压缩形变为 5 至 65 %; 和
- E) 自由吸收容量为 25 至 75g/g, 和
- 30 F) 从湿压缩回复为至少 75 %.

6.如权利要求 5 所述的泡沫材料, 该泡沫材料的数均泡孔大小为 30 至 190 微米和数均开孔的直径 5 至 45 微米; 优选所述泡孔大小为 80 至 180 微米且所述开孔的直径为 20 至 35 微米。

5 7.如权利要求 1 所述的由已聚合油包水乳液形成的泡沫材料, 该乳液具有:

1)一油相, 包括:

a)约 85 至约 98 % 重量, 优选 90 至约 97 % 重量的能形成 Tg 为 35 °C 或更低的共聚物的单体组份, 该单体组份包含:

10 i)30 至 80 % 重量的一种基本上不溶于水的能形成 Tg 为约 25 °C 或更低的聚合物的单官能单体;

ii)5 至 40 % 重量的一种基本上不溶于水的能提供与苯乙烯所提供的韧度大致相等的韧度的单官能共聚单体;

15 iii)5 至 25 % 重量的基本上不溶于水的第二多官能交联剂, 该交联剂选自由下列物质组成的组: 二乙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯、二乙烯基萘、二乙烯基烷基苯、二乙烯基菲、二乙烯基联苯、二乙烯基二苯基甲烷、二乙烯基苜、二乙烯基苯基醚、二乙烯基二苯基硫醚、二乙烯基咪喃、二乙烯基硫醚、二乙烯基砷, 及其混合物; 和

20 iv)0 至 15 % 重量的基本上不溶于水的第二多官能交联剂, 该交联剂选自由下列物质组成的组: 多官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺及其混合物;

b)2 至 15 % 重量的一种乳化剂组份, 该乳化剂能溶于油相且适用于形成稳定的油包水乳液; 和

2)包含 0.2 至 20 % 重量的一溶于水的电解质的一水相;

3)水相与油相的体积重量比在 25: 1 至 90: 1 的范围内。

25 8.如权利要求 7 所述的泡沫材料, 其中所述的单体(i) 选自由下列物质组成的组: 丙烯酸丁酯, 丙烯酸己酯, 丙烯酸辛酯, 丙烯酸 2 - 乙基己酯, 丙烯酸壬酯, 丙烯酸癸酯, 丙烯酸十二烷基酯, 丙烯酸异癸酯, 丙烯酸四癸酯, 丙烯酸苜酯, 丙烯酸壬基苯酯, 甲基丙烯酸己酯, 甲基丙烯酸辛酯, 甲基丙烯酸壬酯, 甲基丙烯酸癸酯, 甲基丙烯酸异癸酯, 甲基丙烯酸十二烷基酯, 30 甲基丙烯酸四癸酯, 对 - 正辛基苯乙烯, N - 十八烷基丙烯酰胺及其混合物。

9. 一种特别适合于吸收和保留含水流体的吸收制品, 优选尿布, 所述制品包括:

I) 一底片; 和

II) 一与所述底片相连接的吸收芯, 所述吸收芯置于所述底片和制品的使用者的流体排放区域之间, 所述吸收芯包含权利要求 1 的泡沫材料。

10. 一种制备能吸收和分配含水流体的吸收聚合物泡沫材料的方法, 包括如下步骤:

A) 在 50 °C 或更高温度下, 在低于 1000 秒⁻¹ 的低剪切搅拌下, 由下列物质形成油包水乳液:

1) 一油相, 包含:

a) 85 至 98wt. % 的能形成 Tg 为 35 °C 或更低的共聚物的单体组份, 该单体组份包含:

i) 30 至 80wt. % 至少一种基本上不溶于水的能形成 Tg 为 25 °C 或更低的无规非晶聚合物的单官能单体;

ii) 5 至 40wt. % 的至少一种基本上不溶于水的能提供与苯乙烯所提供的韧度相等的韧性的单官能共聚单体;

iii) 5 至 25 % 重量的基本上不溶于水的第二多官能交联剂, 该交联剂选自下列物质组成的组: 二乙烯基苯, 三乙烯基苯, 二乙烯基甲苯, 二乙烯基二甲苯, 二乙烯基萘, 二乙烯基烷基苯, 二乙烯基菲, 二乙烯基联苯, 二乙烯基二苯基甲烷, 二乙烯基苜, 二乙烯基苯基醚, 二乙烯基二苯基硫醚, 二乙烯基咪喃, 二乙烯基硫醚, 二乙烯基砷, 及其混合物; 和

iv) 0 至 15 % 重量的基本上不溶于水的第二多官能交联剂, 该交联剂选自由下列物质组成的组: 多官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酸酯及其混合物; 和

b) 2 至约 15 % 重量的一乳化剂组份, 该乳化剂能溶于油相且适于用于形成稳定的油包水乳液, 该油包水乳液包括: (i) 具有至少 40 % 重量乳化组份的第一乳化剂, 该乳化剂组份选自由下列物质组成的组: 线性不饱和 C₁₆ - C₂₂ 脂肪酸的双甘油单酯, 支化 C₁₆ - C₂₄ 脂肪酸的双甘油单酯, 支化 C₁₆ - C₂₄ 醇的双甘油单脂族醚, 线性不饱和 C₁₆ - C₂₂ 脂肪醇的双甘油单脂族醚, 线性饱和 C₁₂ - C₁₄ 醇的双甘油单脂族醚, 线性不饱和 C₁₆ - C₂₂ 脂肪酸的脱水山梨醇单酯, 支化 C₁₆ - C₂₄ 脂肪酸的脱水山梨醇单酯, 及其混合物; 或(ii) 具

有至少约 20 % 重量所述乳化组份的一第一乳化剂和一第二乳化剂的混合物，第一乳化剂和第二乳化剂的重量比为 50: 1 至 1: 4，所述的第二乳化剂选自由下列物质组成的组：长链 $C_{12} - C_{22}$ 二脂族、短链 $C_1 - C_4$ 二脂族季铵盐，长链 $C_{12} - C_{22}$ 二烷酰基(链烯酰基)-2-羟乙基、短链 $C_1 - C_4$ 二脂族季铵盐，长链 $C_{12} - C_{22}$ 二脂族咪唑啉季铵盐，短链 $C_1 - C_4$ 二脂族、长链 $C_{12} - C_{22}$ 单脂族苜基季铵盐，及其混合物；

2) 一水相，包含(a)0.2 至 20 wt.%一溶于水的电解质；和(b)一有效量的聚合引发剂；

3)水相与油相的重量比在 12:1 至 125:1 的范围内；和

10 B) 在油包水乳液的油相中聚合单体组份以形成聚合物泡沫材料。

11.如权利要求 10 所述的方法，其中所述乳液的形成是在低于 800 秒^{-1} 的低剪切速率下完成的。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其中：

1) 该油相包括：

15 a)90 至 97 重量%的能形成 T_g 为 15°C 至 30°C 的共聚物的一单体组份，该单体组份包含：

i) 50 至 65 重量%的选自由下列物质组成的组的单体：丙烯酸 C_4-C_{14} 烷基酯、丙烯酸芳酯和烷芳酯、甲基丙烯酸 C_6-C_{16} 烷基酯、 C_4-C_{12} 烷基苯乙烯、丙烯酰胺及其混合物；

20 ii) 15 至 25 重量%选自由下列物质组成的组的共聚单体：苯乙烯、乙基苯乙烯及其混合物；和

iii) 12 至 20 重量%的二乙烯基苯；和

25 iv) 0 至 13 重量%的选自由下列物质组成的组的所述第二交联剂：二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯，二丙烯酸 1,6-丁二醇酯及其混合物；

b)3 至 10 重量%的所述乳化剂组份；和

2) 该水相包含 1 至 10 重量%的氯化钙。

13.如权利要求 12 所述的方法，其特征在于在形成乳液的过程中使用了一针式搅拌机，且针尖速率为约 5 英寸/秒至约 70 英寸/秒；优选针尖速率为约 30 5 英寸/秒至约 60 英寸/秒。

说明书

由高内相乳液制备的用于
吸收含水流体的吸收泡沫

本申请涉及有柔性的、微多孔的、开孔的吸收性聚合泡沫材料。本申请尤其涉及由高内相乳液制备的能吸收和分配含水流体(如尿)的吸收性泡沫材料。

用作一次性尿布、成人失禁垫和三角裤以及月经用品如卫生巾的高吸收性吸收制品的开发是具有相当高的商业意义的主题。提供高性能吸收物品,如尿布的能力是受开发能够吸收、分配并储存大量的排泄体液,特别是尿的吸收芯或结构的能力所限制的。在这方面,利用某些微粒状吸收性聚合物(常常被称为“水凝胶”、“超吸收剂”或“水胶体”的材料)特别重要。参见例如 US3699103(Harper 等, 1972 年 6 月 13 日授权)和 US3770731(Harmon, 1972 年 6 月 20 日授权),上述文献公开了这些微粒状的吸收聚合物在吸收制品中的使用。的确,高性能尿布的开发是较薄吸收芯的直接结果,尤其是当与纤维基材组合使用时,这些较薄吸收芯利用了这些颗粒状吸收聚合物吸收大量排泄的含水体液的能力。例如,参见 US4673402(Weisman 等, 1987 年 6 月 16 日授权)和 US4935022(Lash 等, 1990 年 6 月 19 日授权),它们公开了双层芯结构,包括纤维基材和微粒状吸收聚合物,用于精加工的高性能尿布中。

这些微粒状吸收聚合物在保留大量的流体如尿的能力方面是卓越的。这些微粒状吸收聚合物的一个代表性实例是轻度交联的聚丙烯酸酯。象许多其它的吸收聚合物一样,这些轻度交联的聚丙烯酸酯包括连结到聚合物骨架上的多个阴离子(带电的)羧基。由于渗透力的原因,正是这些带电的羧基使得聚合物能够吸收含水体液。

除渗透力之外,在包括尿布的许多吸收制品中,基于毛细力的吸收作用也很重要。毛细吸收剂在流体吸收和芯吸速率,即将含水的体液移动到远离初始接触点的能力方面可提供优良的性能。的确,上述的双层芯吸收结构,使用纤维基材作为毛细传输的主要工具,将初始获得的含水体液移

动通过吸收芯，使其能被放置在吸收芯的各层或各区中的微粒状吸收聚合物吸收和保留。

能够提供毛细管流体转移的其它吸收材料是开孔的聚合物泡沫。的确，某些种类的聚合物泡沫已被用于实际地吸入、芯吸和/或保留含水体液的吸收制品中。参见例如，US3563243(Lindquist, 1971年2月6日授权)(用作尿布等的吸收垫，其主要吸收剂是亲水性聚氨酯泡沫片材)，US4554297(Dabi, 1985年11月19日授权)(可用于尿布或月经产品的吸收体液的多孔聚合物)；US4740520(Garvey等, 1988年4月26日授权)(含有由某些类型的超芯吸交联聚氨酯泡沫制成的海绵吸收剂的吸收性复合结构如尿布、女性护理用品等)。

如果制造得当的话，开孔结构的亲水聚合物泡沫能够提供在高性能吸收芯中使用所要求的毛细流体吸收、输送和储存特性。含这些泡沫的吸收制品可具有所希望的浸润完整性，在该物品穿着的整个期间可提供适体的感觉，并可减少在使用期间物品的形状变化(如未受控制的膨胀、聚束)。此外，含这些泡沫结构的吸收制品能够容易以商业规模生产。例如，尿布的吸收芯可简单地从连续的泡沫片冲压出来，而且可设计得比吸收纤维网具有更高完整性和均匀性。这些泡沫还能制成任何希望的形状，或甚至成型为单片的尿布。

已有由高内相乳液(此后称作“HIPE”)制备的特别适合制作吸收产品如尿布的吸收泡沫。参见例如，US5260345(DesMarais等)，1993年11月9日授权和US5268224(DesMarsis等)，1993年12月7日授权。这些吸收剂HIPE泡沫提供所希望的流体处理性能，包括:(a)更好的芯吸和流体分配特性，以便转移吸收的尿和其它体液，使其脱离初始的接收区，并进入泡沫结构中未使用的平衡区，这样使得有能力接受随后流出的流体，和(b)在受力，即在加压力的情况下，较高的储存容量和较高的流体容量。这些HIPE吸收泡沫也是足够柔顺柔软的以给这些吸收制品的使用者提供高度的舒适感；部分制品可以制造得相对较薄直到被吸收的体液润湿。同样参见US5147345(Young等)，1992年9月15日授权和US5318554(Young等)，1994年6月7日授权，该专利公开了含有流体吸收/分配部件(该部件可以是亲水性、柔软、开孔泡沫，如蜜胺-甲醛泡沫(如，BASF生产的

BASOTECT)), 和基于 HIPE 吸收泡沫的流体储存/再分配部件的吸收芯。

这些基于泡沫的吸收/分配部件应能将流体有效地分离或分配到吸收/分配泡沫的其它具有比解吸压高的吸收压的吸收芯部件上外, 还应该允许快速的流体吸收。这一将流体解吸到其它吸收芯部件上去的性能在提供接受重复的释放或吸入流体和保持使用者皮肤干燥方面是重要的。也应允许吸收/分配泡沫用作空隙容积储液器或缓冲区, 以在该吸收制品的使用过程中遇到非常高的压力时临时储存从吸收芯的储存部件中挤出的流体。

在将该流体转移到其它吸收芯部件上时, 这些基于泡沫的吸收/分配部件应该能做到这一点而不会变密实或塌陷。基于泡沫的吸收/分配部件也应该易于接受流体, 不管有没有重力的帮助。泡沫基吸收/分配部件还应该美观、柔软和提供结构上的回弹性, 并在干湿状态下均具有好的外观完整性。

作为这些吸收/分配部件有用的材料在 1995 年 1 月 10 日 Stone 等人所提交的共同待批申请 U.S.S.N.08/370695 中有描述和要求。虽然该申请中所描述的材料在作为这种组份使用时效果良好, 但仍希望改善其将流体解吸到储存部件上的能力。因此, 人们希望能够制造一种开孔的吸收聚合物泡沫材料, 尤其是一种吸收性 HIPE 泡沫, 该材料: (1)能在吸收芯中起到吸收/分配部件的作用; (2)具有改善的解吸性能以允许吸收/分配泡沫中别的具有比解吸压更高的吸收压的吸收芯部件将流体部分转移而没有吸收/分配泡沫塌陷; (3)保持使用者皮肤干燥, 即使是在“喷出”状态下和即使是在承受压力时; (4)对使用者而言该吸收制品是柔软而舒适的, 和(5)具有相对高的流体容量以提供有效地利用吸收芯部件的尿布和别的吸收制品。

本发明涉及能吸收和分配含水流体, 尤其是排放的体液如尿的聚合物泡沫材料。这些吸收聚合物泡沫材料包括具有相互连通的开孔的亲水柔软非离子聚合物泡沫结构。

该泡沫结构具有:

- A) 在 30cm 解吸后吸收容量低于泡沫自由吸收容量的约 10 %;
- B) 毛细吸收压(即 50 % 容量时的高度)为约 3 至约 20cm;
- C) 毛细解吸压(即 50 % 容量时的高度)为约 8 至约 25cm;
- D) 在侧限压力为 0.74psi 时测量的耐压缩形变为约 5 至约 85

%;

E) 自由吸收容量为约 12 至约 125g/g。

除快速吸收和分配体液外，本发明的吸收泡沫还能有效地将该体液释放到其它流体储存部件，包括泡沫基流体储存部件上去。本发明的吸收泡沫将相对高的毛细吸收压和允许其吸收流体的单位重量容量性能(与常规泡沫相比)结合到一起，不管有没有重力的帮助。不受理论的束缚，我们认为本发明泡沫的该改善的解吸性能是由于，至少是部分由于与现有的泡沫(包括在共同待批的申请 U.S.S.N.08/370695，1995 年 1 月 10 日 Stone 等提交中所述的)相比更均匀的孔径分布。在任何情况下，由于下面将要详细描述的加工过程的改善，该增强的解吸性能都是可得到的。

由于其柔软、回弹结构和外观上的完整性，本发明的吸收泡沫也提供良好的美感。结果，本发明的吸收泡沫用作高性能吸收材料如尿布、成人失禁垫或三角裤、卫生巾等等是特别具有吸引力的。

本发明的泡沫的一个特别重要的贡献是当其被吸收芯中的其它部件解吸时不会塌陷。不受理论的束缚，我们认为这一对由流体静压力引起的压缩的抵抗(即，耐塌陷)是由于这些泡沫在膨胀状态的解吸压力小于其压缩变形所需要的压力。一个相应的重要贡献是，在被润湿时，即使是在该泡沫没有重新吸收流体的情况下，这些泡沫在施加和释放机械压力后自动地重新膨胀。这意味着不管是通过解吸、通过机械压缩或者两者合用而使这些泡沫脱水，或在膨胀或恢复到膨胀状态时，这些泡沫均吸入空气。结果，这些泡沫的快速吸收流体的能力被恢复了，因而该泡沫能提供干燥的感觉。

本发明进一步涉及通过聚合特定类型的具有相对少量的油相和相对大量的水相的油包水乳液或 HIPE 得到这些吸收泡沫的方法。该方法包括如下步骤：

A) 在温度约 50 °C 或更高，低于约 1000 秒⁻¹的低剪切混合下，由下列物质形成油包水乳液：

1) 一油相，包括：

a) 约 85 至约 98wt. % (重量%) 的能形成 Tg 为约 35 °C 或更低的共聚物的单体组份，该单体组份包括：

i) 约 30 至约 80wt.%的至少一种基本上不溶于水的能形成 Tg 为约 25 °C 或更低的无规立构非晶聚合物的单官能单体;

ii) 约 5 至约 40wt.%的至少一种基本上不溶于水的能提供与苯乙烯所提供的韧度大致相等的韧度的单官能共聚单体;

iii) 约 5 至约 25wt.%的基本上不溶于水的的多官能交联剂, 该交联剂选自:二乙烯基苯, 三乙烯基苯, 二乙烯基甲苯, 二乙烯基二甲苯, 二乙烯基萘, 二乙烯基烷基苯, 二乙烯基菲, 二乙烯基联苯, 二乙烯基二苯基甲烷, 二乙烯基苜, 二乙烯基苯基醚, 二乙烯基苯基硫醚, 二乙烯基咪喃, 二乙烯基硫醚, 二乙烯基砜, 及其混合物; 和

iv) 0 至约 15wt.%的基本上不溶于水的第二多官能交联剂, 该交联剂选自:多官能丙烯酸酯, 异丁烯酸甲酯, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 及其混合物; 和

b)约 2 至约 15wt.%的一种乳化剂组份, 该乳化剂能溶于油中且适于用于形成稳定的油包水乳液, 该油包水乳液组合物包括:(i)具有至少约 40wt.%乳化组份的第一乳化剂, 该乳化剂组份选自:线性不饱和 C₁₆-C₂₂ 脂肪酸的双甘油单酯, 支化 C₁₆-C₂₄ 脂肪酸的双甘油单酯, 支化 C₁₆-C₂₄ 醇的双甘油单脂族醚, 线性不饱和 C₁₆-C₂₂ 脂肪醇的双甘油单脂族醚, 线性饱和 C₁₂-C₁₄ 醇的双甘油单脂族醚, 线性不饱和 C₁₆-C₂₂ 脂肪酸的脱水山梨醇单酯, 支化 C₁₆-C₂₄ 脂肪酸的脱水山梨醇单酯及其混合物; 或(ii)具有至少 20wt.%这些乳化组份的第一乳化剂和某些第二乳化剂的混合物, 第一乳化剂和第二乳化剂的重量比为约 50:1 至约 1:4; 和

2)包含含有下列组份的水溶液的一水相:(i)约 0.2 至约 20wt.%的一溶于水的电解质; 和(ii)有效量的聚合引发剂;

3)水相与油相的体积重量比在 12:1 至 125:1 的范围内; 和

B)在油包水乳液的油相中聚合单体组份以形成聚合物泡沫材料; 和

C)可选地对聚合物泡沫材料进行脱水。

本发明的方法允许这些能吸收、分配和快速解吸流体的吸收泡沫的形成, 这是两个因素的联合作用的结果, 下面将详细讨论这两个因素。总的来说, 一个因素是在 HIPE 形成过程中低剪切混合的使用。另一个因素是更

浓的能让 HIPE 在相对较高的温度下，如约 50 °C 或更高温度下形成和浇铸的乳化剂系统的使用。

附图中图 1 所示为在不同针-壁间距和针尖速度下浇铸的三种 HIPE 泡沫的吸收曲线的图象。

附图中图 2 所示为同样三种 HIPE 泡沫的解吸曲线图象。

附图中图 3 所示为一根据本发明的代表性吸收聚合物泡沫的截面的显微照片(放大 50 倍)，该泡沫由 40:1 的水油重量比的 HIPE 在 147 °C 浇铸而成，其中单体组份由重量比为 42:58 的二乙烯基苯(DVB,42.9%二乙烯基苯):丙烯酸 2-乙基己酯组成，使用了 6 % (油相重量)的单油酸双甘油酯(DGMO)乳化剂。

附图中图 4 所示为图 3 中泡沫的显微照片(放大 250 倍)。

附图中图 5 和图 6 各自所示为一多层吸收芯构型的俯视图和侧视图，其中流体储存/再分配部件放在一与其相邻的流体吸收/分配部件之上。

附图中图 7 所示为也是多层芯构型的尿布结构的各个组成部分排开的视图，该多层芯构型具有一水漏型流体吸收/分配泡沫层，它以改进的水漏型叠置在一流体储存/再分配层之上。

I 聚合物吸收泡沫

A. 泡沫的一般特征

在吸收制品和结构中有用的根据本发明的聚合物泡沫是相对开孔的。这意味着泡沫的各个泡孔(cell)完全地、不受阻碍地与相邻泡孔相通。这些基本上是开孔结构的泡沫结构中的泡孔具有泡孔间开孔或“窗户”，这些开孔大到足以允许流体容易地从泡沫结构中的一个泡孔转移到另一个泡孔中去。

这些基本上开孔的泡沫结构一般都具有网状特征，各个独立的泡孔被许多相互连接的三维支化网相互连接起来。构成这些支化网的聚合材料纤维丝可以被称为“柱架”。有典型的柱架型结构的开孔结构泡沫以实例方式示于图 3 和图 4 的显微照片中。对本发明的任何目的来说，如果泡沫结构中至少 80 % 的泡孔(大小至少 1 μ m)与至少一个相邻的泡孔是液体相通的话，那么，该泡沫材料就是“开孔的”。

除了是开孔结构外，这些聚合物泡沫是充分亲水的以允许泡沫吸收含

水流体。泡沫结构的内表面通过在聚合后遗留在泡沫结构中的残余亲水性表面活性剂而产生亲水性，或通过选择的聚合后泡沫处理方法(如下所述)来产生。

这些聚合物泡沫结构的亲水程度可以定量表示，其方法是通过参考这些泡沫与可吸收的试验液体相接触时所显示出的“粘合张力”来度量。这些泡沫所呈现的粘合张力利用一种方法可以试验性地确定，该方法是测量已知尺寸和毛细(capillary)吸入比表面积，这种方法在 US5387207(Dyer 等，1995年2月7日授权)的试验方法部分作了更详细的描述，此处引入作为参考。在本发明中用作吸收剂的泡沫一般是粘合张力值为约 15 至约 65 达因/厘米，更优选约 20 至约 65 达因/厘米(通过毛细吸入合成尿的量使表面张力为 65 ± 5 达因/厘米来测定)的那些泡沫。

这些泡沫的一个重要特征是其玻璃化转变温度(Tg)。Tg代表聚合物玻璃态和橡胶态之间的转变中间点。具有比使用温度高的 Tg 的泡沫强度非常高但也非常刚硬且潜在地易于破裂。这些泡沫当在低于聚合物 Tg 的温度下使用时一般也需要较长的响应时间。理想的力学性能，特别是强度和回弹性，通常需要相当宽的单体类型和用量的选择范围来达到这些所希望的性能。

对本发明的泡沫而言，只要该泡沫具有可接受的强度，其 Tg 应尽可能的低。相应地，应尽可能多地选择能提供相应的具有低的 Tg 的均聚物的单体。已经发现丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯共聚单体中烷基的链长度可以比从均一的均聚物系列的 Tg 所预言的要长。具体地说，已经发现烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类均聚物系列在链长为 8 个碳原子时具有最小的 Tg。而本发明的共聚物的最小 Tg 出现在链长为 12 个碳原子处。(虽然烷基取代的苯乙烯单体可以用来代替烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，但目前其供应量相当有限。)

聚合物的玻璃化转变区的形状也很重要，也就是说，该形状(作为温度的函数)是窄还是宽。与聚合物的使用温度(通常是环境温度或身体温度)在 Tg 或 Tg 附近是密切相关的。例如，较宽的转变区可以意味着在使用温度不完全的转变。通常，如果在使用温度下转变不完全，聚合物明显地比较刚硬且回弹性较差。相反，如果在使用温度下转变完全，那么聚合物将显

示出较快的压缩回复。因此，希望控制聚合物的 Tg 和其玻璃化转变区的宽度以得到所希望的力学性能。总的来说，聚合物的 Tg 优选低于使用温度至少约 10 °C。(Tg 和转变区的宽度由动态力学分析(DMA)测量得到的损耗角正切值 - 温度曲线衍生而来，这一点在后面的测试方法部分描述。)

B 对吸收和分配含水流体而没有塌陷而言几个重要的泡沫特征

1. 毛细吸收和解吸压力

根据本发明有用的吸收泡沫的另一个重要性能是其毛细吸收压。毛细吸压是指泡沫垂直芯吸流体的能力。(参见 P.K.Chatterjee 和 H.V.Nguyen 的“Absorbency”(吸收性), Textile Science and Technology(纺织科技), 第 7 卷, P.K.Chatterjee 编辑; elsevier: Amsterdam, 1985; 第二章。)对本发明的目的而言, 所说的毛细吸收压是指在 31 °C 平衡条件下垂直芯吸流体量是自由吸收量的 50 % 时的静压头。静压头是由高度为 h 的流体(如合成尿)柱来表示的。如图 1 所示, 对本发明的泡沫而言, 这是典型的毛细吸收曲线上的转折点。

图 1 表示了三种泡沫的吸收曲线。吸收压是根据这些吸收曲线来确定的并总结在表 1 中。

表 1

泡沫	剪切速率(秒 ⁻¹)	吸收压
A	2767 *	> 8
B	540 **	9
C	180 ***	6

* 0.030 英寸(0.8mm)(圆柱直径的 1.5%)针-壁间距; 83 英寸/秒(212cm/秒)的针尖速度。

** 0.060 英寸(1.5mm)(圆柱直径的 3%)针-壁间距; 32.4 英寸/秒(83.3cm/秒)的针尖速度。

*** 0.120 英寸(3mm)(圆柱直径的 6%)针-壁间距; 21.6 英寸/秒(54.9cm/秒)的针尖速度。

对本发明的起流体吸收和分配部件作用的吸收泡沫的能力特别重要的是它们的毛细解吸压。毛细解吸压是指泡沫在 22 °C 平衡条件下在不同静压头下吸住流体的能力。就本发明的目的而言, 所说的毛细解吸压是指在 22

℃平衡条件下流体吸收量是自由吸收量的 50 % 时的静压头(即高度)。如图 2 所示, 对本发明的泡沫而言, 这是典型的毛细解吸曲线上的转折点。

图 2 表示了同样三种泡沫的解吸曲线。解吸压是根据这些解吸曲线来确定的并总结在下表 2 中。

表 2

泡沫	剪切速率(秒 ⁻¹)	解吸压	解吸后的吸收量 ¹
A	2767 *	27	38 %
B	540 **	19	5.8%
C	180 ***	16	3.3%

*0.030 英寸(0.8mm)(圆柱直径的 1.5%)针-壁间距; 83 英寸/秒(212cm/秒)的针尖速度。

**0.060 英寸(1.5mm)(圆柱直径的 3%)针-壁间距; 32.4 英寸/秒(83.3cm/秒)的针尖速度。

***0.120 英寸(3mm)(圆柱直径的 6%)针-壁间距; 21.6 英寸/秒(54.9cm/秒)的针尖速度。

¹ 从解吸曲线测得, 与自由吸收容量(g/g)相比在 30cm 的百分容量(g/g)。

相对于其它吸收部件, 尤其是想用来储存流体的部件的吸收压来说, 毛细解吸压是重要的。如果吸收制品的流体吸收部件对流体吸收得太牢, 将阻碍这些其它部件将流体分离开的能力。这将导致吸收部件始终装载着大量流体, 从而吸收制品更容易泄漏。本发明的泡沫具有足够低的解吸压, 从而流体储存部件可以有效地干燥(即解吸)这些泡沫。这恢复了泡沫的容量以接受更多的流体“喷出物”(来自使用者或从储存部件中挤出的)并保持靠近使用者皮肤的一层(顶片)相当干燥。上表 2 所示数据显示了该性能是如何通过选择合适的加工条件(如, 由搅拌机的针尖速度和针-壁间距所决定的剪切速率)来调节的。重要的是, 在此处所述的低剪切速率下形成的泡沫 B 和 C, 在 30cm 解吸后具有所需的解吸压和容量。相反, 在高剪切速率下形成的泡沫 A, 不具有所需的解吸性能。

本发明的吸收泡沫可以容易地被吸收芯中其它储存流体的部件解吸,

包括那些包含常规吸收凝胶材料的部件，如下述专利中所描述的：US5061259(Goldman 等)，1991年10月29日授权，US4654039(Brandt 等)，1987年3月31日授权(1988年4月19日再颁发，Re.32694)，US4666983(Tsubakimoto 等)，1987年5月19日授权，和US4625001(Tsubakimoto 等)，1986年11月25日授权，所有这些专利均引入作为参考；以及由这些吸收凝胶材料制备的吸收大结构，如下述美国专利中所描述的：US5102597(Roe 等)，1992年4月7日授权，和US5324561(Rezai 等)，1994年6月23日授权，此处均引入作为参考。事实上这些吸收泡沫能很容易地被其它储存吸收的流体的聚合物吸收泡沫解吸，如下述美国专利中所描述的：US5268224(DesMarais 等)，1993年12月7日授权；US5387207(Dyer 等)，1995年2月7日授权，和共同未决美国申请，顺序号 08/370922(Thomas A.Desmarais 等)，1995年1月10日提交，编号 5541，所有这些均引入作为参考。相应地，本发明的吸收泡沫在多次“喷出”情况下在将吸收的流体迅速地转移到吸收结构的其它流体储存部件上面作用非常好。

毛细吸收压可以使用US5387207(Dyer 等)，1995年2月7日授权，此处引入作为参考的测试方法部分详细描述垂直芯吸容量试验来测量，只是在31℃而不是37℃。垂直芯吸容量(verticle wicking absorbent capacity)试验得到的数据提供了从中得出毛细吸收压的曲线。

毛细解吸压可以使用在测试方法部分描述的方法来测量。为产生解吸曲线的数据，将一泡沫样品用水饱和，垂直悬挂然后让其解吸直到达到平衡(此处称为解吸平衡)。然后画出流体吸收量作为高度的函数曲线图。由此曲线确定毛细解吸压，即流体吸收量是自由吸收量的50%时的静压头。

根据本发明的合适的吸收泡沫的毛细吸收压为约3至约20cm，毛细解吸压为约8至约25cm。特别优选的吸收泡沫的毛细吸收压为约3至约15cm，毛细解吸压为约8至约20cm。

2. 解吸后的容量

泡沫解吸流体能力的另一个度量是测量泡沫不同部分解吸后的流体量。此处所用术语“解吸后的容量”是指给定泡沫样品或其部分，在达到解吸平衡后，保留在样品中每单位质量固体材料的孔结构中的测试流体(合

成尿)的相对量。本发明的泡沫在 30cm 解吸后的容量(此处指“在 30cm 解吸后的容量”)小于泡沫自由吸收容量的约 10 %。解吸后的容量可以通过参考解吸曲线(前面已描述),如图 2 中的那些曲线来确定;自由吸收量可通过下面讨论的方法确定。

根据本发明的泡沫在 28cm 解吸后的容量优选小于泡沫自由吸收容量的 10 %。

3. 耐压缩变形

本发明的泡沫的一个重要的力学性能是其由其抵抗压缩变形(RTCD)所决定的强度。此处泡沫所显示的 RTCD 是聚合物模量,及密度和泡沫网状结构的函数。而聚合物的模量由 a)聚合物组成; b)泡沫的聚合条件(例如,聚合,尤其是交联是否完全);和 c)聚合物被残余材料,如加工后残留在泡沫结构中的乳化剂增塑的程度决定。

为了用作吸收制品如尿布的吸收芯中的流体吸收/分配部件,本发明的泡沫必须适当地抵抗这些吸收材料在吸收和保留流体时遇到力所引起的形变或压缩。这在将流体从吸收/分配部件分离到吸收芯中的其它储存部件上去(不管是由于吸收压力梯度还是由于挤出)时尤其重要。的确,本发明的吸收/分配泡沫提供了毛细解吸压和泡沫强度的平衡以避免分离过程中不必要的塌陷。

如果泡沫的毛细解吸压大于它的 RTCD 和/或它的再膨胀强度(即特定压缩百分比时的膨胀压),泡沫将在解吸时倾向于塌陷,从而使泡沫处于饱和、密实状态。这种情况下,吸收/分配泡沫摸上去潮湿,从而导致使用者皮肤的潮湿。这还将阻碍进一步吸收流体喷出物的速率。

然而,如果泡沫强度太高,它们将看上去和摸上去较硬,导致差的美感。同样,本发明的泡沫能分配和分离流体的一个机理涉及机械泵出。因此,对吸收/分配泡沫而言,使用者在使用过程中经历一定程度的正常压力的挤压以促进该额外的分离机制是有利的。

本发明的聚合物泡沫所呈现出来的 RTCD 可以通过测量饱和泡沫样品在一定的限定压力下保持一定时间所产生的应变变量来量化。进行此特定类型的测试的方法在后面叙述的测试方法部分描述。用作吸收和分配流体的吸收剂有用的泡沫是那些抵抗压缩变形,如在限定压力 0.74psi(5.1kPa)下呈

现出典型的应变为泡沫结构的约 5 % 至约 85 % 压缩的泡沫。优选在此条件下产生的应变在 5 % 至 65 % 范围内，最优选在 5 至 50 % 之间。

4. 从湿压缩回复

从湿压缩回复(RFWC)是指一块湿泡沫材料在生产或使用过程中产生的力经受变形或压缩后快速回复到其初始的尺寸的倾向或趋势(在再膨胀过程中没有从其中吸取自由流体的储存器)。许多高毛细吸收压泡沫，如 US5268224(DesMarais 等)，1993 年 12 月 7 日授权，和 US5387207(Dyer 等，1995 年 2 月 7 日授权)中所描述的泡沫不易再膨胀。也已发现对吸收/分配泡沫而言当其与具有更高吸收压部件竞争时，如典型的在吸收芯中所遇到的，该再膨胀更加困难。

测试方法部分提出了测试从湿压缩回复的适当方法。通常这一方法涉及将一块已经用合成尿饱和到其自由吸收容量的泡沫样品放置在一块高毛细吸收压材料上部，施加压力。样品在恒温(31 °C)下保持在 75 % 压缩下的形变下 5 分钟，然后卸去压力。经过两分钟的与高吸收压材料竞争流体(样品已有再膨胀的机会)后，拿开样品并测量其厚度。将样品厚度回复的程度看作是样品从湿压缩回复的度量。

本发明优选的吸收泡沫通常在从压力下释放后 2 分钟内呈现的回复至少为其充分膨胀厚度的约 60 %。更优选的是，这类优选的泡沫在从压力下释放后 1 分钟内具有的湿压缩回复至少为充分膨胀厚度的约 75 %，最优选至少约 90 %。

5. 自由吸收容量

本发明的吸收泡沫的另一个重要性能是其自由吸收容量。“自由吸收容量”是给定泡沫样品的每单位质量固体样品材料吸收进其孔结构中的试验流体(合成尿)的总量。用于吸收制品如尿布中特别有用的泡沫至少要满足最小自由吸收容量。为了专门用于吸收尿的吸收制品中，本发明的吸收泡沫应具有的自由吸收容量为每克干泡沫材料吸收合成尿约 12 至约 125g/g，优选为约 20 至约 90g/g，更优选为约 25 至约 75g/g，最优选为约 30 至约 55g/g。测量泡沫自由吸收容量的方法在后面的测试方法部分描述。

C. 聚合物泡沫的其它性能

1. 泡孔(cell)和开孔的直径(hole sizes)



可用于限定优选聚合物泡沫的一个特征是其泡孔结构。泡沫的泡孔，尤其是包围相对无单体的水相液滴的含单体的油相聚合而成的泡孔，通常基本上是球形的。这些球形泡孔通过开口(后面称作泡间孔)相互连接在一起。这些球形泡孔的大小或“直径”和泡孔间开口(开孔)的直径常常用来概括性地表征泡沫。由于在给定的聚合物泡沫的样品中的泡孔和泡间开孔没必要是约同样的尺寸，因此，平均泡孔和开孔的大小，即平均泡孔和开孔的直径将是常常所描述的。

泡孔和开孔的直径是能影响根据本发明的泡沫的许多重要力学和使用性能(包括这些泡沫的流体芯吸性能，以及泡沫结构中形成的毛细压)的参数。许多技术均可用来测量泡沫的平均泡孔和开孔的直径。最有用的技术包括基于泡沫样品的扫描电子显微镜照相的简单测量。例如图3和4示出了根据本发明的典型的HIPE泡沫结构。叠加在图4的显微镜照片上的是表示20微米长的标度。这一标度通过图像分析法可以用来测量平均泡孔和开孔的直径。根据本发明的用于吸收含水体液的吸收材料的泡沫优选的数均泡孔大小为约20至约200微米，更优选为约30至约190微米，最优选为约80至约180微米；数均开孔的直径为约5至约45微米，优选约8至约40微米，最优选为约20至约35微米。

2. 毛细吸入比表面积

“毛细吸入比表面积”是试验流体能够接近的聚合物网状结构的试验流体能接近的表面积的度量。毛细吸入比表面积通过泡沫中的泡孔单元的尺寸和聚合物的密度来测量，因此，毛细吸入比表面积是度量由泡沫网状结构所提供的参与了吸收的固体表面的总量的一种方式。

就本发明的目的而言，通过测量发生于已知质量和大小的泡沫样品内的毛细吸收低表面张力液体(如乙醇)的量来测定毛细吸入比表面积。在US5387207(Dyer等,1995年2月7日授权)，此处引入作为参考的试验方法部分详细描述了用毛细吸入法测定泡沫比表面积的这一方法。用于测定毛细吸入比表面积的任何别的合理的可供选择的方法也可以使用。

用于本发明的吸收剂的泡沫的毛细吸入比表面积至少为约 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 。一般，毛细吸入比表面积在约 0.3 至约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 范围内，优选在约 0.3 至约 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ ，最优选在约 0.3 至约 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 每泡沫体积的表面积

每泡沫体积的比表面积可用来经验性地定义解吸时，如干燥或在潮湿状态压缩，没有塌陷或保持在密实状态的泡沫结构。参见 US5387207(Dyer 等,1995 年 2 月 7 日授权)，此处引入作为参考，其中详细描述了密实泡沫每泡沫体积的比表面积。此处所用的“每泡沫体积的比表面积”是指泡沫结构的毛细吸入比表面积乘以膨胀状态的泡沫密度。已经发现某些每泡沫体积最大毛细吸入比表面积的值与泡沫结构的在解吸时保持在膨胀状态，或在潮湿状态被压缩后快速回复到膨胀状态的能力有关。根据本发明的泡沫具有的每泡沫体积毛细吸入比表面积为约 $0.06\text{m}^2/\text{cc}$ (米²/毫升)或更小，优选为约 0.0075 至约 $0.06\text{m}^2/\text{cc}$ ，更优选为约 0.0075 至约 $0.04\text{m}^2/\text{cc}$ ，最优选为约 0.008 至约 $0.02\text{m}^2/\text{cc}$ 。

4. 泡沫密度

此处所指“泡沫密度”是指在空气中干燥泡沫每立方厘米泡沫体积的泡沫的克数。与毛细吸入比表面积一样，泡沫的密度可以影响吸收泡沫的许多使用性能和力学性能。包括对含水体液的吸收能力和泡沫的压缩形变特性。

提供测定每单位体积的泡沫结构的固体泡沫材料质量的任何适宜的重量分析方法都可以用来测量泡沫的密度。例如，例如，US5387207(Dyer 等)的试验方法部分更详细描述 ASTM 重量分析法是可以用来测定密度的一种方法。用作吸收剂的本发明的聚合物泡沫具有的干燥密度值在约 0.0079 至约 $0.077\text{g}/\text{cc}$ (克/毫升)，优选在 0.011 至约 $0.038\text{g}/\text{cc}$ ，最优选在约 0.015 至约 $0.032\text{g}/\text{cc}$ 之间。

II 由 HIPE 制备聚合物泡沫

A 概述

通过具有较高的水相与油相比率的某些油包水乳液在本技术领域通称为“HIPEs”的聚合可以制备本发明的聚合物泡沫。从这些乳液聚合所生成的聚合物泡沫材料此后称为“HIPE 泡沫”。

用来生成 HIPE 乳液的水和油相的相对量与许多其它参数一起，对于决定生成的聚合物泡沫的结构、力学性能和使用性能方面是重要的。具体地说，在生成泡沫的乳液中水与油的比率可以随最终的泡沫密度成反比地

变化，并可影响泡孔尺寸和泡沫的毛细吸入比表面积及形成泡沫的柱架的大小。用来制备本发明的 HIPE 泡沫的乳液通常的水与油相的体积重量比为约 12: 1 至 125: 1，最常用的为约 25: 1 至约 90: 1。特别优选的聚合物泡沫材料可由比率为约 30: 1 至约 65: 1 的 HIPEs 制备。

1 油相组份

HIPE 乳液的连续油相包含聚合生成固体泡沫结构的一些单体。这一单体组份配制成能形成 Tg 为约 35 °C 或更低，一般为约 15 °C 至约 30 °C 的共聚物(由动态力学分析(DMA)测试 Tg 的方法在此后的测试方法部分描述)。该单体组份包括: (a)至少一种 Tg 为约 25 °C 或更低无规立构非晶聚合物的单官能单体(见 Brandup, J.; Immergut, E.H.的“Polymer Handbook”(聚合物手册), 第二版, Wiley - Interscience, New York, NY, 1975, III - 139); (b)至少一种单官能共聚单体, 用来改善泡沫的韧性或耐撕裂性; (c)一种第一多官能交联剂; 和(d)可选的一种第二多官能交联剂。单官能的单体及共聚单体和多官能交联剂的具体类型和量的选择对实现具有结构、力学性能和流体处理性能的所希望的组合, 以使得这些材料适于用于本发明中是重要的。

单体组份包括一种或几种单体, 它使生成的聚合物泡沫结构具有类似橡胶的性质。这些单体能生成高分子量(10000 以上)且玻璃转化转变温度在约 25 °C 或更低的无规立构非晶聚合物。这种类型的单体包括, 例如, C₄ - C₁₄ 丙烯酸烷基酯, 如丙烯酸丁酯, 丙烯酸己酯, 丙烯酸辛酯, 丙烯酸 2 - 乙基己酯, 丙烯酸壬酯, 丙烯酸癸酯, 丙烯酸十二烷基酯(月桂酯), 丙烯酸异癸酯, 丙烯酸四癸酯, 丙烯酸芳酯和丙烯酸烷芳酯如丙烯酸苜酯, 丙烯酸壬基苯酯, 甲基丙烯酸 C₆ - C₁₆ 烷基酯, 如甲基丙烯酸己酯, 甲基丙烯酸辛酯, 甲基丙烯酸壬酯, 甲基丙烯酸十二烷基酯(月桂酯), 甲基丙烯酸癸酯, 甲基丙烯酸异癸酯, 甲基丙烯酸四癸酯, C₄ - C₁₂ 的烷基苯乙烯, 如对 - 正辛基苯乙烯, 丙烯酰胺如 N - 十八烷基丙烯酰胺, 异戊二烯, 丁二烯, 及这些单体的组合。这些单体中, 最优选丙烯酸异癸酯, 丙烯酸十二烷基酯(月桂酯), 丙烯酸 2 - 乙基己酯。单官能单体通常组成单体组份重量的 30 % 至约 80 %, 更优选 50 % 至 65 %。

HIPEs 的油相中使用的单体组份也包含一种或多种能向生成的聚合物

泡沫结构提供与苯乙烯所提供的韧性大致相当的韧性的单官能共聚单体。较韧的泡沫呈现出基本上没有损坏的形变的能力。这些单官能共聚单体类型可以包括基于苯乙烯的共聚单体(如苯乙烯和乙基苯乙烯)或别的单体类型如甲基丙烯酸甲酯(其均聚物是典型的韧性的例子)。优选的这种类型的单官能共聚单体是基于苯乙烯的单体，苯乙烯和乙基苯乙烯是最优选的这种类型的单体。单官能“增韧”共聚单体通常占单体组份重量的约 5 至约 40 %，优选约 15 至约 25 %，最优选约 18 至约 24 %。

在某些情况下，“增韧”共聚单体也能使目标聚合物具有所希望的类似橡胶的性能。C₄ - C₁₂ 烷基苯乙烯，尤其是对 - 正辛基苯乙烯是这种共聚单体的例子。对这些共聚单体而言，其用于单体组份中的量是典型单体和共聚单体的总量。

单体组份也包含第一(和可选地第二)多官能交联剂。与单官能单体和共聚单体一起，特定类型和量的交联剂的选择对优选的具有所希望的结构、力学和流体处理性能的组合的聚合物泡沫的最终实现是相当重要的。

第一多官能交联剂可以从广泛的含有两个或多个活性乙烯基基团的单体中选择，如二乙烯基苯，三乙烯基苯，二乙烯基甲苯，二乙烯基二甲苯，二乙烯基萘，二乙烯基烷基苯，二乙烯基菲，二乙烯基联苯，二乙烯基二苯基甲烷，二乙烯基苄，二乙烯基苯醚，二乙烯基二苯基硫醚，二乙烯基咪喃，二乙烯基硫醚，二乙烯基砷，及其混合物。二乙烯基苯通常以与乙基苯乙烯按约 55：45 的比例的混合物的形式得到。可以用一种或另一种组份来调整这些比例以丰富油相。通常，用乙基苯乙烯组份(同时减少苯乙烯在单体混合物中的量)来丰富混合物是有利的。二乙烯基苯与乙基苯乙烯的比率为优选约 30：70 至约 55：45，最优选为 35：65 至约 45：55。较高含量的乙基苯乙烯的使用使生成的共聚物具有所需的韧性(与苯乙烯所带来的韧性相当)而不增加其 T_g。HIPE 的油相中所含的该第一交联剂的量通常为单体组份重量的约 5 % 至约 25 %，更优选为约 12 至约 20 %，最优选为约 12 至约 18 %。

可选的第二交联剂可以从多官能丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺及其混合物中选取。这些交联剂包括二-，三-和四-丙烯酸酯，以及二-，三-和四-甲基丙烯酸酯，二-，三-和四-丙烯酰胺，

二-, 三-和四-甲基丙烯酰胺以及这些交联剂的混合物。合适的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯交联剂可以衍生自二醇, 三醇和四醇, 包括 1,10-癸二醇, 1,8-辛二醇, 1,6-己二醇, 1,4-丁二醇, 1,3-丁二醇, 1,4-丁-2-烯二醇, 乙二醇, 二乙二醇, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 氢醌, 邻苯二酚, 间苯二酚, 三聚乙二醇, 聚乙二醇, 山梨糖醇等等(丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺交联剂可以衍生自相应的二胺, 三胺和四胺)。优选的二醇具有至少两个, 更优选至少 4 个, 最优选 6 个碳原子。HIPE 的油相中该第二交联剂的量通常为单体组份重量的约 0% 至约 15%, 优选为约 0 至约 13%。

不受理论的束缚, 我们认为, 与单独使用可比量的第一或第二交联剂相比, 该第二交联剂产生能更有效地形成强度的更均一的交联结构。该第二交联剂也具有使玻璃-橡胶转变区变宽的作用。该较宽的转变区可以通过控制所用的两种类型的交联剂的量来加以调节以满足使用温度下特定强度和回复要求。因此, 只含有第一种类型交联剂的泡沫将显示出相对较窄的转变区。增加第二交联剂的量能使转变区变宽, 虽然实际转变温度本身并没有改变。

HIPE 乳液油相的主要部分包括上述的单体、共聚单体和交联剂。这些单体、共聚单体和交联剂必须基本上是不溶于水的, 因此它们主要溶于油相, 而在水相中不溶解, 这一点很重要。使用这些基本上不溶于水的单体保证使得到的 HIPE 乳液具有适宜的特征和稳定性。当然, 所用单体、共聚单体和交联剂的特别优选的类型是使生成的聚合物泡沫是适宜的无毒性的和有适当的化学稳定性的。如果在聚合后的泡沫加工和/或使用期间这些单体、共聚单体和交联剂以很低的残留浓度存在的话, 那么这些残留物质应优选低毒或没有毒性。

油相内另一个主要组份是乳化剂组份, 它允许生成稳定的 HIPE 乳液。该乳化剂组份包括第一乳化剂和可选地第二乳化剂。合适的第一乳化剂是: (1)能溶于 HIPE 的油相中; (2)提供最小的油相/水相界面张力(IFT), 为约 1 至约 10 达因/厘米, 优选约 2 至约 8 达因/厘米; (3)提供临界聚集浓度(CAC)为约 5% 重量或更小, 优选 3% 重量或更小; (4)形成在适当的液滴粒径和适当的加工条件下(如 HIPE 的形成和聚合温度)相当稳定没有聚结的

HIPES；和(5)最好具有高浓度的“界面活性”组份，该组份能降低 HIPE 中的油相和水相之间的界面张力。不受理论束缚，我们认为界面活性剂组份的浓度应足够高以在优选的粒径，水油比，和乳化剂浓度下提供内部的油相小液滴至少基本上单层覆盖。我们还认为，高的最小油相/水相 IFT 和低的 CAC 的结合，有利于用来形成本发明的具有优选的平均泡孔和开孔的直径的泡沫用的具有适当大粒径的稳定 HIPE 的形成。通常，这些乳化剂：(6) 具有熔融和/或固液晶相转变温度为约 30 °C 或更低；(7) 是水分配性的；和(8) 基本上不溶于水或至少在使用条件下不明显分配进水相。优选第一乳化剂组份在涂布在憎水表面(如，聚合物泡沫)上时提供足够的润湿性，从而其对合成尿的前接触角小于(优选远小于)90°。测量 IFT 和 CAC 的方法在随后的测试方法部分描述。

尤其是单独使用时，第一乳化剂通常包括至少约 40 %，优选至少约 50 %，最优选至少约 70 % 选自如下组份的乳化剂组份：线性不饱和 C₁₆ - C₂₂ 脂肪酸的双甘油单酯，支化 C₁₆ - C₂₄ 脂肪酸的双甘油单酯，支化 C₁₆ - C₂₄ 醇的双甘油单酯，线性不饱和 C₁₆ - C₂₂ 醇的双甘油单酯，线性饱和 C₁₂ - C₁₄ 醇的双甘油单酯，线性不饱和 C₁₆ - C₂₂ 脂肪酸的脱水山梨醇单酯，支化 C₁₆ - C₂₄ 脂肪酸的脱水山梨醇单酯，及其混合物。优选的第一乳化剂包括单油酸双甘油酯(如，优选大于约 40 %，更优选大于约 50 %，最优选大于约 70 % 的单油酸双甘油酯)和单油酸脱水山梨醇酯(如优选大于约 40 %，更优选大于约 50 %，最优选大于约 70 % 的单油酸脱水山梨醇酯)，和单异硬脂酸双甘油酯(如，优选大于约 40 %，更优选大于约 50 %，最优选大于约 70 % 的单异硬脂酸双甘油酯)。

用作本发明的乳化剂的线性饱和和支化脂肪酸的双甘油单酯可以采用本领域熟知的方法，通过用脂肪酸酯化双甘油来制备。参见例如 US5387207 中所公开的制备多甘油酯类的方法。双甘油可以买到或从富含双甘油的多甘油类中分离。线性不饱和和支化脂肪酸可以买到。酯化反应的混合酯产物可以经过一次或多次真空分馏出富含双甘油单酯的馏份。例如，可以使用 ACMS - 15A(C.V.C. Products Inc.; Rochester, N.Y.)连续 14 英寸离心分子蒸馏器来分馏。通常，在加热时，多甘油酯原料先计量通过一除气单元，然后送入蒸馏器的加热蒸发器的锥形筒管中进行真空蒸馏。馏出物收集在

针罩形表面上，该表面能加热以利于除去馏出物。馏出物和残余物通过输送系连续送走。所得到的混合酯产物中的脂肪酸组份可以使用高分辨率气相色谱来确定。参见 US5387207(Dyer 等，1995 年 2 月 7 日授权)。所得混合酯产物中多甘油和多甘油酯的分布可通过毛细管超临界色谱来决定。参见参见 US5387207(Dyer 等，1995 年 2 月 7 日授权)。

也可以制备线性饱和，线性不饱和或支化双甘油单脂族酯，其组成可采用本领域熟知的方法确定。也参见共同未决美国申请，顺序号 08/514346(1995 年 8 月 9 日，Stephen A.Goldman 等提交，编号 5540C)，此处引入作为参考。

线性不饱和和支化脂肪酸的脱水山梨醇单酯可以买到或采用本领域熟知的方法制备。参见例如 US4103047(Zaki 等，1978 年 7 月 25 日授权，此处引入作为参考)，尤其是从第 4 栏，第 32 行至第 5 栏，13 行。混合脱水山梨醇酯产品可以真空分馏以产生富含脱水山梨单酯的组份。脱水山梨醇酯组份可用本领域熟知的方法鉴定，如小分子凝胶渗透色谱。参见共同未决美国申请，顺序号 08/514346(1995 年 8 月 9 日，Stephen A.Goldman 等提交，编号 5540C)，该文描述了这种方法用于多甘油脂族酯。

这些第一乳化剂与某些第二乳化剂混合使用时，第一乳化剂可包含少量的这些乳化组份，即低至约 20 % 的这些乳化剂组份。这些第二乳化剂组份至少与第一乳化剂共溶于油相并可加入以便：(1)增加 HIPE 的稳定性以防止分配的水滴凝聚，尤其是在较高水油比和较高 HIPE 形成和聚合温度时，(2)提高最小油相/水相 IFT，(3)降低乳化剂组份的 CAC，或(4)增加界面活性组份的浓度。不受理论的束缚，我们认为第二乳化剂的维持高油相/水相 IFT 和乳化组份的低 CAC 的能力扩大了 HIPE 的形成和浇铸温度范围(如约 50 °C 或更高)，在此温度范围下，可以形成稳定的高水油比的 HIPE，该 HIPE 具有适于形成具有本发明的优选的平均泡孔和孔尺寸的聚合物泡沫的大液滴尺寸。合适的第二乳化剂可以是阳离子型的，包括长链 $C_{12} - C_{22}$ 二脂族，短链 $C_1 - C_4$ 二脂族季铵盐如二脂二甲基氯化铵，双(三癸基)二甲基氯化铵和二脂二甲基硫酸甲酯铵，长链 $C_{12} - C_{22}$ 二烷基(链烯酰基)-2-羟乙基，短链 $C_1 - C_4$ 二脂族季铵盐如二脂酰基-2-羟乙基二甲基氯化铵，长链 $C_{12} - C_{22}$ 二脂族咪唑啉季铵盐如甲基-1-脂酰氨基乙

基-2-脂咪唑啉硫酸甲酯和甲基-1-油酰基酰氨基乙基-2-油酰基咪唑啉硫酸甲酯, 短链 $C_1 - C_4$ 二脂族, 长链 $C_{12} - C_{22}$ 单脂族苜基季铵盐如二甲基硬脂酰苜基氯化铵; 阴离子型包括硫代丁二酸钠的 $C_6 - C_{18}$ 二脂族酯如硫代丁二酸钠的二辛酯和硫代丁二酸钠的双三癸酯, 和这些第二乳化剂的混合物。这些乳化剂可以买到或采用本领域熟知的方法制备。优选的第二乳化剂是: 二脂二甲基硫酸甲酯铵和二脂二甲基铵甲基氯。这些可选的第二乳化剂用于乳化剂组份时, 第一与第二乳化剂的重量比为约 50:1 至约 1:4, 优选约 30:1 至约 2:1。

生成 HIPE 乳液所使用的油相包括约 85 至约 98 % 重量的单体组份和约 2 至 15 % 重量的乳化剂组份。优选油相包括约 90 至 97 % 重量的单体组份和约 3 至约 10 % 重量的乳化剂组份。油相可包含其它的可选的成分。一种这样的任选组份是本领域熟练技术人员所熟知的普通类型的油溶性聚合引发剂, 如 US5290820(Bass 等, 1994 年 3 月 1 日授权, 此处引入作为参考)中所描述的。另一种优选的可选组份是抗氧化剂, 如受阻胺性光稳定剂(HALS)和受阻酚性稳定剂(HPS)或任何别的能与所用的引发剂系统相容的抗氧化剂。别的任选组份包括增塑剂, 填料, 着色剂, 链转移剂, 溶解的聚合物等等。

2.2. 水相组份

HIPE 乳液的不连续水内相通常是含一种或几种溶解组份的水溶液。水相中一种主要溶解组分是水溶性的电解质。溶解的电解质使主要油溶性的单体, 共聚单体和交联剂在水相中溶解的趋势降至最小。反过来, 在乳液聚合期间, 这又使聚合物材料充满由水相液滴生成的油/水界面处孔窗口的程度减至最小。因此, 电解质的存在和生成的水相的离子强度被认为决定了生成的优选聚合物泡沫是否开孔以及开孔到什么程度。

任何能使水相具有离子强度的电解质均可使用。优选的电解质是一价, 二价和三价的无机盐, 例如水溶性的卤化物如碱金属和碱土金属的氯化物, 硝酸盐和硫酸盐。其实例包括氯化钠, 氯化钙, 硫酸钠和硫酸镁。氯化钙是在本发明最优选使用的。通常, 用作 HIPE 乳液水相中的电解质浓度为水相重量的约 0.2 至 20 %。更优选电解质占水相重量的 1 至约 10 %。

HIPE 乳液通常还包括聚合引发剂。这种引发剂成分通常加入 HIPE 乳

液的水相中，它可以是任何常规的水溶性自由基引发剂。这种类型物质包括过氧化物如过硫酸钠、钾和铵盐，过氧化氢，过乙酸钠，过碳酸钠等。也可以使用常用的氧化还原引发剂体系。这样的体系通过前述的过氧化物与还原剂如亚硫酸氢钠、L-抗坏血酸或亚铁盐相结合来生成。

引发剂含量可高达约 20 摩尔% (以油相中可聚合单体的总摩尔数计)。更优选的引发剂含量为约 0.001 至约 10 摩尔% (以油相中可聚合单体的总摩尔数计)。

3. 亲水表面活性剂和可水化的盐

形成 HIPE 泡沫结构的聚合物优选基本上没有极性官能团。这意味着聚合物泡沫在性质上是相对憎水的。这些憎水泡沫可以在需要吸收憎水流体的地方找到用途。这种类型的使用包括在油性组份与水混合在一起且需将油性组份分离和隔离开来时，如海洋油泄漏。

如果要将这些泡沫用来吸收含水流体，如泼洒的果汁、牛奶等以达到清洁和/或体液如尿，通常需要进一步处理，以使泡沫相对更亲水一些。如果需要，泡沫的亲水作用一般是通过用亲水表面活性剂以下文详细描述的方式处理 HIPE 泡沫结构来实现的。

这些亲水表面活性剂可以是任何能提高聚合物表面的水润湿性的材料。它们在本技术领域是公知的，它可以包括很多表面活性剂，优选非离子型的。它们通常以液体形式使用，可以溶解或分配在施加到 HIPE 泡沫表面的亲水溶液中。以这种方式，亲水性表面活性剂可以被优选的 HIPE 泡沫所吸收，其量适宜给予这些表面足够的亲水性，但基本上不改变泡沫的所希望的挠曲性和压缩变形性。这些表面活性剂包括所有上述的用作 HIPE 乳液的油相的乳化剂的那些，如双甘油一油酸酯，脱水山梨醇一油酸酯和双甘油单异硬脂酸酯。优选的泡沫中，亲水性表面活性剂掺入泡沫结构，保留在泡沫结构中的亲水性表面活性剂的残留量为泡沫重量的约 0.5 % 至约 15 %，优选约 0.5 % 至约 6 %。

通常掺入 HIPE 泡沫结构的另外一种物质是可水合的、优选吸水的或吸湿的水溶性无机盐。这些无机盐包括例如毒理学上可接受的碱土金属盐。这种类型的盐和它们与油溶性表面活性剂结合作为泡沫亲水表面活性剂的用途在 US5352711(DesMarais, 1994 年 10 月 4 日授权)中有更详细描

述，其公开内容本文引入作为参考。优选的这种类型的盐包括钙的卤化物如氯化钙，如前所述，它也可以以 HIPE 水相电解质的形式使用。

可水合的无机盐通过用这些盐的水溶液处理泡沫可以很容易地掺入聚合物泡沫。可水合无机盐的溶液通常在从刚刚聚合的泡沫中除去残余水相的过程完成后处理泡沫或用所述盐溶液的处理作为从刚刚聚合的泡沫中除去残余水相过程的一部分。用这些水溶液来处理泡沫优选在泡沫中沉积可水合无机盐如氯化钙的残余量为泡沫重量的至少 0.1%，通常在 0.1 至 12% 的范围内。

这些相对憎水的泡沫用亲水性表面活性剂(含或不含可水合的盐)的处理一般都进行到必须使泡沫具有适宜亲水性的程度。但是，优选的 HIPE 类型的泡沫在制备成时即已有适宜的亲水性，而且可能已掺入足量的可水合盐，因此不要求用亲水性表面活性剂或可水合盐另外处理。尤其是，这些优选的 HIPE 泡沫包括那些其中使用前述某些油相乳化剂和氯化钙的泡沫。在这种情况下，聚合泡沫的内表面具有适宜的亲水性，且包含含有或沉积有足量的氯化钙的残留水相液，即使是在聚合物泡沫已脱水到实用的程度之后。

B. 得到 HIPE 泡沫的工艺条件

泡沫的制备一般包括如下步骤： 1)生成稳定的高内相的乳液(HIPE); 2)在适于生成固体泡沫结构的条件下，使这种稳定的乳液聚合/固化； 3)任选洗涤该固体聚合泡沫结构，以从聚合泡沫结构中除去原来残留的水相和如果需要，用亲水性表面活性剂和/或可水合盐处理聚合物泡沫结构，以沉积任何需要的亲水性表面活性剂/可水合盐，和 4)之后使这种聚合物泡沫结构脱水。

1) HIPE 的形成

通过将按前述的重量比率将油相和水相组份混合在一起生成 HIPE 乳液。油相通常含有必须的单体、共聚单体、交联剂和乳化剂，以及任选组份如增塑剂、抗氧化剂、阻燃剂和链转移剂。水相通常含有电解质和聚合引发剂，以及可选的组份如水溶性乳化剂。

HIPE 乳液可以通过将这些组合相进行剪切搅拌，从合并的油相和水相生成。剪切搅拌一般进行到生成稳定乳液所必须的程度和时间。这一过程

可以间歇进行，或者连续进行，并且一般是在适宜生成一种乳液(其中水相小液滴分配到以使生成的聚合物泡沫具有所要求的泡孔尺寸和它的结构特性的程度)的条件下进行。合适的混合或搅拌装置是能在低剪切混合下形成乳液的装置。油和水相组合物的乳化常常包括使用混合或搅拌装置如针式搅拌机。

生成这种 HIPE 乳液的一种优选方法包括使所要求的油和水相混合和乳化的一种连续过程。在这一过程中，形成包括油相的液体流。同时，也生成包括水相的液体流。在适宜的混合室或区中，将这两种液流按前述要求的水与油相重量比率混合。这一过程在共同未决美国申请，顺序号 08/370694(1995 年 1 月 10 日 T.DesMarais 提交)中有描述，此处引入作为参考。

在混合室或区(优选柱状)中，相结合的液流一般都经受，例如由适当的构型和尺寸的针式搅拌机所提供的低剪切搅拌。采用本发明类型的针式搅拌机，搅拌机针尖速度(此后称为“针尖速度”)和针尖与混合室壁间的距离(此后称为“针-壁间距”或“间距”)对剪切速率是重要的。此处针式搅拌机的剪切速率定义为针尖速度除以针-壁间距。就本发明的目的而言，此组合是可变的，剪切速率低于 1000sec^{-1} (秒^{-1})。剪切优选以 800sec^{-1} 或更低的速率剪切混合的油/水相液流。针尖速率应在约 5 英寸/秒(13 厘米/秒)至约 70 英寸/秒(178 厘米/秒)，优选约 5 英寸/秒(13 厘米/秒)至约 60 英寸/秒(152 厘米/秒)，更优选在 10 英寸/秒(25 厘米/秒)至约 50 英寸/秒(127 厘米/秒)。针-壁间距应在 1.5%和 20%柱径之间，优选在 3 % 至 20 % 柱径之间，更优选在 5 至 20 % 柱径之间。

上述的低剪切搅拌允许在中等温度(如 60-70 °C)进行加工以得到具有相对均匀泡孔大小的泡沫。泡孔大小的均一性被认为对泡沫的解吸能力是重要的。尤其是该均一的泡孔大小被认为是允许气泡在 30cm 的解吸小于泡沫自由吸收容量的 10 %。一旦形成，稳定的液态 HIPE 就可以从混合室或区中取出。这一优选的通过连续过程形成 HYPES 的方法在 US5149720(Thomas A. DesMarais,1992 年 9 月 22 日授权，此处引入作为参考)中有更详细描述。也可参见共同未决美国申请，顺序号 08/370694(1995 年 1 月 10 日 T.DesMarais 提交，编号 5543，此处引入作为参考。)，该文

描述了一个具有一个 HIPE 用的回路的改进的连续过程。

HIPEs 中使用较浓乳化剂系统的一个特别的优点是 HIPE 形成和浇铸过程中的混合条件可以在约 50 °C 或更高, 优选 55 °C 或更高的更高温度下完成。通常, HIPE 可以在约 60 至 99 °C 的温度下形成, 更常用的温度是 60 至 95 °C。

2. HIPE 的聚合/固化

通常是将生成的 HIPE 乳液收集或倒入一个适宜的反应装置、容器或地方进行聚合或固化。在一个实施方案中, 反应装置包括一个聚乙烯制的槽, 最后聚合/固化的固体泡沫材料可以容易地从该槽中移出(在聚合/固化达到所要求程度后), 以进行进一步加工。通常优选 HIPE 乳液倒入容器的温度与聚合/固化温度大致相同。

适宜的聚合/固化的条件可以改变, 这取决于单体和乳液的油相和水相中的其它组份(尤其是所使用的乳化剂体系), 和所用的聚合引发剂体系的类型和用量。但是, 通常适宜的聚合/固化条件包括将 HIPE 乳液维持在约 50 °C 以上, 更优选约在 65 °C 以上, 最优选在 80 °C 以上的较高温度, 时间维持约 2 至约 64 小时, 更优选约 2 至约 48 小时。使用更活泼的乳化剂体系的一个优点是当在较高温度下聚合/固化时凝聚降低到了最低程度。HIPE 也可以在如 US5189070(Brownscombe 等, 1993 年 2 月 23 日授权, 此处引入作为参考)中所述的几个阶段进行固化。

多孔充水开孔 HIPE 泡沫通常是在反应器如槽中进行聚合/固化后得到。这种聚合的 HIPE 泡沫通常被切成或切片成象薄片形状。聚合的 HIPE 泡沫片在随后的处理/洗涤和脱水步骤期间更易于操作, 并更易于制成在吸收制品中使用的 HIPE 泡沫。聚合的 HIPE 泡沫通常被切成/切片成约 0.08 至约 2.5cm 的切片厚度以提供使用。

3. 处理/洗涤 HIPE 泡沫

制成的固体聚合的 HIPE 泡沫通常被用来制备 HIPE 乳液的残留水相物质所充满。这些残留的水相物质(一般是电解质水溶液、残留乳化剂和聚合引发剂的水溶液), 在泡沫进一步加工和使用前, 至少应当部分除去。这种原来的水相物质的除去通常是对泡沫结构加压以挤出残留的液体和/或用水或其它含水洗涤溶液清洗泡沫结构来进行。通常用几个加压和洗涤步

骤，例如使用 2 - 4 个循环。

在原始水相物质从泡沫结构中除去达到所要求的程度后，如果需要，可以对 HIPE 泡沫进行处理，例如用适宜的亲水性表面活性剂和/或可水合的盐连续洗涤。可用的亲水性表面活性剂和可水合盐在前面已经描述过。如前所述，如果必须，用亲水性表面活性剂/可水合盐溶液处理 HIPE 泡沫结构连续进行直到掺入了希望量的亲水性表面活性剂/可水合盐和泡沫结构对所选择的任何试验液体显示出所要求的粘合张力为止。

对某些吸收剂用途而言，希望从泡沫中除去大部分的残余电解质(即可水合盐)。例如，如果泡沫是要用在还含有吸收凝胶材料的流体储存部件的吸收芯(如后面所述)中时，这些盐的去除是相当重要的。在这种情况下，泡沫中的这些可水合盐的含量在洗涤步骤中降到尽可能低，通常降到 2 % 或更低，优选降到 0.5 % 或更低。除去这些盐后，HIPE 泡沫通常需要用有效量的合适的亲水性表面活性剂进行以重新亲水化处理。

4. 泡沫脱水

在对 HIPE 泡沫进行处理/洗涤之后，通常要对其进行脱水。脱水处理可以按下述方式进行，即通过挤压泡沫(优选沿 Z 向)以挤出残余水，通过使泡沫和其中的水经受约 60 至约 200 °C 的温度，或微波处理，通过真空脱水或通过加压和加热干燥/微波/真空脱水技术的组合来进行。脱水步骤通常进行到 HIPE 泡沫可以使用和干燥到实用的程度。通常这些加压脱水的泡沫的含水(湿)量为约 50 至约 500 %，更优选为约 50 至约 200 % (以干燥重量计)。随后，加压的泡沫可加热干燥直到湿含量为约 5 至约 40 %，更优选为约 5 至约 15 % (以干燥重量计)。

III. 聚合物泡沫的用途

A. 概述

本发明的聚合物泡沫在一次性尿布，以及其它吸收制品的吸收芯中有着广泛的用途。这些泡沫也可以用作环境废油吸收剂；用作绷带或包扎材料的吸收部件；用来往不同表面上施加涂层；用在除尘拖把头中；用在湿拖把头中；用在流体分配器中；用在包装材料中；用在鞋中作为吸臭(湿)剂；用在座垫中；用在手套中和其它许多方面。

B. 吸收制品

本发明的吸收泡沫在各种各样吸收制品中至少可用作吸收结构(如吸收芯)的一部分。此处“吸收制品”是指一种消费品,它能吸收大量的尿或其它流体,象失禁使用者或制品使用者排泄的含水排泄物(流动的肠排泄物)。这些吸收制品的实例包括一次性尿布、大小便失禁的服装、月经用品如止血垫和卫生巾、一次性训练裤、床垫等。该吸收泡沫结构特别适宜用于如尿布、卫生巾、止血垫、大小便失禁垫或衣服、衣服的保护层等制品中。

由于其柔软、回弹结构和物理完整性,本发明的吸收泡沫提供了良好的美观。片状的这些吸收泡沫也相对易于成形以用于多种吸收制品中。与纤维性吸收部件相比,这些吸收泡沫在使用过程中基本上保持其整体外观和结构,如密度、形状、厚度等不变。由于这些吸收泡沫不会被含水流体增塑,它们的力学性能在潮湿状态基本不变。

由于本发明的泡沫吸收和分配含水流体,它们用作吸收芯中的流体吸收/分配部件是特别有用。这些吸收/分配泡沫结合了相对高的毛细吸收压和允许其吸收流体的单位重量吸收容量性能(不管有没有重力的帮助),因此保持了使用者皮肤干燥。这一高吸收容量(给定单位重量)能导致重量轻、有效的产品。

另外,由于本发明的吸收泡沫能有效地将吸收的流体释放给其它吸收部件,在还含有放在下层的流体储存/再分配部件的“多层”吸收芯中(吸收芯放置在顶片和底片之间以形成吸收制品),这些泡沫结构用作上层的吸收分配部件是特别有用的。就本发明的目的而言,多层吸收芯的“上”层是指相对靠近使用者的身体的一层,例如靠用品顶片最近的那一层。术语“下”层则相反,是指相对离使用者的身体较远的一层,例如靠用品底片最近的那一层。该下层流体储存/再分配层通常放置在吸收芯中以置于(上层的)流体吸收/分配层之下并与其流体相通。该下层储存/再分配层可以包括许多流体储存/再分配部件,包括那些含有吸收凝胶材料的部件,如下述专利中所公开的部件: US5061259(Goldman等, 1991年10月29日授权), US4654039(Brandt等, 1987年3月31日授权, 1988年4月19日重新授权, Re.32649), US4666983(Tsubakimoto等, 1987年5月19日授权)和 US4625001(Tsubakimoto等, 1986年11月25日授权),所有这些专利均引

入作为参考；由这些吸收凝胶材料制成的吸收剂大结构，如下述专利中所公开的那些：US5102597(Roe等，1992年4月7日授权)，US5324561(Rezai等，1994年6月23日授权)，此处均引入作为参考；层压在两织物层之间的吸收凝胶材料，如下述专利中所公开的那些：US4260433(Lindsay等，1981年4月7日授权)，US4467012(Pedersen等，1984年8月21日授权)，US4715918(Lang，1987年12月29日授权)，US4851069(Packard等，1989年7月25日授权)，US4950264(Osborn, 1990年8月21日授权)，US4994037(Bernardin, 1991年2月19日授权)，US5009650(Bernardin, 1991年4月23日授权)，US5009653(Osborn, 1991年4月23日授权)，US5128082(Makoui, 1992年7月7日授权)，US5149335(Kellenberger等，1992年9月22日授权)，US5176668(Bernardin, 1993年1月5日授权)，所有这些均引入作为参考；和能储存所吸收的流体的吸收泡沫，如下述专利中所公开的：US5268224(DesMarais等，1993年12月7日授权)；共同未决美国申请，顺序号989270(Dyer等，1992年12月11日提交，此处引入作为参考)和共同未决美国申请，顺序号08/370922(Thomas A.Desmarais等，1995年1月10日提交，编号5541)，所有这些均引入作为参考。

至于这些多层吸收芯中流体吸收/分配泡沫部件和流体储存/再分配部件间的位置关系，并没有特别的限制，只要这些部件相互之间能有效地进行流体相通和只要每个部件有足够大以有效地保持和/或转移预计要释放进吸收制品中去的那么多量的含水体液。吸收芯中流体吸收/分配泡沫部件和流体储存/再分配部件的最优选的关系是将这些部件按层状构型放置。在这样的层状构型中，流体吸收/分配泡沫部件包括一上泡沫层，该上泡沫层放置在一相邻的下层的流体储存/再分配部件之上。应该理解的是这两种类型的层仅指吸收芯中的上部区域和下部区域，并不一定限于单层或单片。流体吸收/分配区，如上层，和流体储存/再分配区，如下层都可以包含几层所需要类型的材料。因此，如此处所用，术语“层”(layer)包括“多层”(layers)和“层状”(layered)。

吸收制品通常包括一流体不可渗透的底片，一流体可渗透的顶片(与底片连接在一起或以其它方式与底片相连)，和一放置在底片与顶片之间的根

据本发明的吸收芯。顶片放置在吸收芯的靠近身体表面的那一侧。顶片优选采用本领域熟知的连接方法与底片连接在一起。如此处所用，术语“连接(joined)”包括通过将一部件直接固定在另一部件上的方式将一部件直接与其它部件固定在一起的构型，和通过将一部件固定在一个或几个中间部件上，该中间部件又固定在另一个部件上的方式将一部件间接地与其它部件固定在一起的构型。在优选的吸收制品中，底片和顶片沿其周边相互直接连接起来。

底片通常是体液不可渗透的，因此优选由薄塑料膜制成，虽然也可以使用其它柔性的流体不可渗透材料。如此处所用，术语“柔性的”是指材料是柔顺的，因而易于与人体的一般形状和轮廓保持一致。底片防止吸收芯中吸收和保存的体液弄湿与吸收制品相接触的衣服如裤子、睡衣、内衣等。底片可包含纺织或无纺材料，聚合物薄膜如聚乙烯或聚丙烯的热塑性薄膜，或复合材料如涂膜无纺材料。底片优选是厚度为约 0.012mm(0.5mil) 至约 0.051mm(2.0mils)的聚乙烯薄膜。聚乙烯薄膜的例子包括 Cincinnati, Ohio 的 Clopay Corporation 生产的名称为 P18 - 0401 的聚乙烯薄膜和 Terre Haute Indiana 的 Ethyl Corporation, Visqueen Division 生产的名称为 XP - 39385 的聚乙烯薄膜。优选对底片进行压纹和/或消光处理以使其外观更象织物。另外，底片可以允许蒸汽从吸收芯中逸出(即可透气的)但还防止体液流到底片。

顶片是柔顺的，摸上去柔软的且对使用者皮肤无刺激的。另外，顶片是流体可渗透的，允许体液易于透过其厚度。合适的顶片可由广泛范围的材料制成，如纺织和无纺材料；聚合物材料如多孔的成形热塑性薄膜；多孔的塑性薄膜和液压成形热塑性薄膜；多孔泡沫；网状泡沫；网状热塑性薄膜；和热塑性纱布(scrim)。合适的纺织和无纺材料可由天然纤维(如，木纤维或棉纤维)，合成纤维(如聚合物纤维如聚酯、聚丙烯或聚乙烯纤维)或天然纤维和合成纤维的混纺纤维组成。

用于本发明优选的顶片选自高弹性无纺顶片和多孔成形膜顶片。多孔成形膜是特别优选用作顶片，因为它们对身体渗出物是可渗透的且是非吸收性的且具有减少的允许流体透过并再润湿使用者皮肤的倾向。因此，与身体相接触的成形膜的表面保持干燥，因此减少了身体污染和为使用者创

造了一种更舒适的感觉。合成的成形膜在下列专利中有描述：US3929135(Thompson, 1975年12月30日授权); US4324246(Mullane等, 1982年4月13日授权); US4342314(Radel等, 1982年8月3日授权); US4463045(Ahr等, 1984年7月31日授权); 和US5006394(Baird, 1991年4月9日授权), 所有这些均引入作为参考。合适的微孔成形薄膜顶片在US4609518(Curro等, 1986年9月2日授权), US4629643(Curro等, 1986年12月16日授权)中有描述, 此处引入作为参考。

成形薄膜顶片身体面可以是亲水性的以帮助体液更快地转移过顶片(与身体面不是亲水性的相比)以减少流体流出顶片而不是流进并被吸收进吸收结构中去的可能性。在一个优选的实施方案中, 将表面活性剂掺入成形薄膜顶片的聚合物材料中, 如共同未决美国申请, 顺序号07/794745(“具有一无纺和多孔膜覆盖层的吸收制品”, 1991年11月19日Aziz等提交, 此处引入作为参考)中所描述的那样。另外, 顶片的靠近身体侧表面可以通过用表面活性剂(如上面参考的US4950254中所描述的, 此处引入作为参考)处理使其具有亲水性。

在根据本发明的几个实施方式中, 吸收芯的吸收/分配层被放置在与顶片和吸收芯中储存/再分配层具有特定位置关系的位置。更具体地, 吸收芯的吸收/分配层被放置在使其能有效地吸收排放的体液并将这些体液转移到吸收芯中其它区域的位置。因此吸收/分配层能包围体液排放点的附近区域。这些区域包括裆区以及在尿布前面排尿的区域(优选男性使用的制品)。对尿布而言, 吸收制品的前面意味着吸收制品的将要放在使用者前面的部分。另外, 对男性使用者而言, 希望吸收/分配层延伸到接近使用者前腰部以有效地吸收相对多量的流体(发生于男用尿布前面)并弥补排放方向的变化。对应的吸收制品区域可依吸收制品的设计和配置而变化。

对尿布的制造、吸收芯的吸收/分配层可放置在与伸长的顶层和/或储存/再分配层相关的位置, 从而吸收/分配层具有足够的长度以延伸到与顶层长度的至少约50%, 优选75%的区域, 或延伸到与储存/再分配层的约50%至约120%相对应的区域。吸收/分配泡沫层应足够宽以吸收喷出的体液并防止流体直接排放到储存/再分配层上。通常, 对尿布而言, 吸收/分配层的宽度应至少约5cm, 优选至少约6cm。

为了确定这种吸收/分配泡沫层的位置，吸收制品的长度应看作是伸长的制品底片的常规最长的纵向尺寸。伸长的底片的这一常规最长尺寸在制品用于使用者后根据制品来定义。使用时，将底片的相对端固定在一起，这样连接的端部绕使用者腰部形成一圆圈。这样底片的常规长度就是流经底片上从 a)使用者后腰中间处底片边缘上的点，经过裆区到 b)使用者前腰中间处底片的相对边上的点的线长。顶片的形状和尺寸通常与底片基本上相对应。

在通常情况下，通常限定吸收制品的形状和伸长的制品顶片的常规长度的吸收芯的储存/再分配层接近吸收芯中储存/再分配层的最长纵向尺寸。然而，在有些制品中(如成人失禁制品)，减少体积或最低成本很重要，储存/再分配层的位置通常只覆盖使用者的生殖区和接近生殖区的合理区域。在这种情况下，流体吸收/分配层和储存/再分配层均放置在制品的前部，如顶片所限定的那样，从而吸收/分配层和储存/再分配层通常发现在制品长度的前 2/3 处。

吸收/分配泡沫层可以是与前述舒适的配置和尺寸限制相一致的任何所希望的形状。这些形状包括，例如圆形、方形、梯形或椭圆形，如水漏形、八字形、半八字形、椭圆形或不规则形状。吸收/分配泡沫层可以是与储存/再分配层相似或不同的形状。优选吸收芯构型的储存/再分配层也可以是与舒适的配置相一致的任何所希望的形状，包括例如圆形、方形、梯形或椭圆形，如水漏形、八字形、半八字形、椭圆形或不规则形状。储存/再分配层没必要与吸收/分配层分开或与储存/再分配层完全不接触。

图 5 和 6 所示为一多层吸收芯构型，其流体储存/再分配部件包含一个通常为长方形的顶层 64(放置在一放置在其下的水漏形流体吸收/分配下层泡沫层 65 之上)。流体储存/再分配层包含一流体吸收孔 66，体液通过这个孔排放以接触其下层的吸收/分配下层 65。

图 7 所示为具有另一种多层吸收芯构型的一次性尿布。这种尿布包括一顶片 70，一流体不可渗透的底片 71，和一放置在顶片和底片之间的双层吸收芯。双层吸收芯包含一改进的水漏形流体储存/再分配层 72 放置在改进水漏形流体吸收/分配泡沫层 73 的下面。顶片包含两基本上平行的有松紧带的阻隔腿套条 74。固定在尿布底片两端上的是两长方形弹性腰带构

件 75。在底片两端还固定有两护腰部件 76。固定在底片上的还有两平行的大腿弹性条 77。片 78 固定在底片外面作为用来使尿布绕使用者固定的两 Y - 型块 79 的专用固定表面。

多层吸收芯也可以根据共同未决美国申请，顺序号 08/521556(Gary D. LaVon 等, 1995 年 8 月 30 日提交, 编号 5547R, 此处引入作为参考)的方法制造, 其中一层或多层包含一根据本发明的吸收泡沫。

V. 测试方法

A. 毛细吸收压

毛细吸收等温曲线是使用 US5387207(Dyer 等, 1995 年 2 月 7 日授权, 此处引入作为参考)的测试方法部分所述的垂直芯吸收容量试验得出的, 只是在 31 °C 而不是 37 °C。曲线是以每段的吸收容量作为芯吸高度的函数作图, 使用水池顶端到每段的中点的距离作为高度 h。毛细吸收压被看作是吸收容量为泡沫的自由吸收容量的一半的泡沫的高度。

B. 毛细解吸压

毛细解吸压是泡沫的保持流体的能力(作为不同静压头的函数)的度量。合适大小, 例如 40cm 长 × 2.5cm 宽 × 0.2cm 厚的样品条和测试流体(蒸馏水, 可选地含有少量的食用色素作为指示剂)均在 22 ± 2 °C 达到平衡。测量是在该同样的温度下进行的。

泡沫条在水中饱和, 然后垂直放置, 使低端没入水池中 1 - 2mm。让水从样品中排出直到达到平衡, 通常是 16 - 24 小时。在此过程中, 样品和水池均应覆盖起来, 例如用玻璃筒或铝箔, 以防止由于蒸发导致水损失。然后将样品迅速移出并放置于非吸收性表面上切成 2.5cm 的段, 其中没入水池中的部分扔掉不用。将每段样品称重, 用水洗涤, 干燥后再称重。计算每段样品的吸收容量。

毛细解吸等温曲线是通过每段样品的吸收容量作为高度的函数作图产生的。曲线是每段样品的吸收容量作为所解吸的测试流体的高度的函数的关系图, 使用水池顶端到每段的中点的距离作为高度 h。毛细解吸压被看作是吸收容量为泡沫的自由吸收容量的一半的泡沫的高度。

C. 抗加压挠曲性(RTCD)

抗加压挠曲性可以通过测量泡沫样品用合成尿饱和后产生的变形量

(厚度减少的%)来计量, 这是在泡沫样品受到 0.74psi(5.1kPa)的限定压力后进行测定的。抗加压挠曲性的测量通常是与下述的测量自由吸收容量在同一块样品上同时进行的。

该方法中所用的 Jayco 合成尿是通过将 2.0KCl, 2.0gNa₂SO₄, 0.85gNH₄H₂PO₄, 0.15g(NH₄)₂HPO₄, 0.19gCaCl₂ 和 0.23gMgCl₂ 混合物溶解在 1.0 升蒸馏水中制成的。该盐混合物可以从 Endovations, Reading, Pa(类别号 JA - 00131 - 000 - 01)买到。

用来进行测量的泡沫样品、Jayco 合成尿和设备都是在 31 °C 恒温过的。所有的测量也都是在此温度下进行的。

将泡沫样品片浸在 Jayco 合成尿中饱和到其自由吸收容量。3 分钟后, 在已饱和的片上用锋利圆形冲模冲出圆形表面积为 1 英寸²(6.5cm²)的圆柱。将圆柱样品在 31 °C 合成尿中再浸泡 6 分钟。然后将样品从合成尿中移走并放置在一适合于测量样品厚度的刻度尺下的花岗岩平台上。设定刻度尺使其对样品施加 0.08psi(0.6kPa)的压力。任何配有圆形表面积至少为 1 英寸²(6.5cm²)的底脚且能测量厚度尺寸为 0.0001 英寸(0.025cm)的刻度尺均可使用。这些刻度尺的实例有 Ames 型 482(Ames Co., Waltham, MA)或 Ono - sokki 型 EG - 225(Ono - Sokki Co., Ltd.; 日本)。

2 - 3 分钟后, 记录膨胀后的厚度(X1)。然后将一力施加在尺脚上, 以使饱和泡沫样品经受一 0.74psi(5.1kPa)的限定压力 15 分钟。在这次加压结束后, 使用刻度尺测量样品最终厚度(X2)。从初始和最终的厚度测量值, 样品的诱导形变百分数可以用下式求出: $[(X1 - X2)/X1] \times 100 = \text{厚度减少}\%$ 。

D. 从湿压缩回复(RFWC)

泡沫样品、Jayco 合成尿和测量所用设备均在 31 °C 和 50 % 相对湿度下达到平衡。所有的测量均是在这一温度和湿度下进行的。厚度是在约 0.08psi(0.55kPa)的压力下用例如 Ames 型 482 或 Ono - Sokki 型 EG - 255 刻度尺测量的。

从一泡沫片上冲出厚 2mm、直径 29mm 的一泡沫圆柱。将该圆柱在 Jayco 合成尿中饱和到其自由吸收容量, 然后放置在三片直径 9cm 的 Whatman 级 3 号滤纸(粒子保留: 6 微米)上。滤纸的作用是模拟通常伴随着

吸收制品的储存部件的高吸收压。

将泡沫/纸复合材料立即用面积比泡沫样品大的刚性板压缩 75 % 的湿泡沫厚度(对 2mm 厚样品而言为 1.5mm)。保持这一应变 5 分钟, 在此期间大部分合成尿从泡沫中分离进入滤纸中。5 分钟后, 从泡沫/纸复合材料上除去刚性板, 给泡沫以吸入空气和重新膨胀的机会。除去限定板 2 分钟后, 将样品与滤纸分离并测量其厚度。样品厚度回复的程度(以起始厚度的百分数表示)被当作是样品从湿压缩回复的测量。使用至少 3 次测量的平均值来决定 RFWC。

E. 自由吸收容量

自由吸收容量可以通过测量被合成尿饱和的泡沫样品所吸收的合成尿的量来定量。自由吸收容量的测量通常是与测量抗加压挠曲性在同一块样品上同时进行的。

泡沫样品和合成尿在 31 °C 达到平衡。测量是在环境温度下进行的。

将泡沫样品片浸入 Jayco 合成尿中饱和到其自由吸收容量。3 分钟, 从饱和膨胀片上用锋利圆形冲模冲出圆形表面积为 1 英寸²(6.5cm²)的圆柱。将圆柱样品在 31 °C 合成尿中再浸泡 3 分钟。然后将样品从合成尿中移走并放置数字天平上。任何配有其面积比样品的要大的称量盘且灵敏度为 1 毫克或更小的天平均可使用。这些天平的实例有 Mettler PM480 和 Mettler PC440(Mettler Instrument Corp; Hightstown NJ)。

测量湿泡沫样品的重量(Ww)后, 将泡沫样品放置在 4 张一次性纸巾上的 2 个精细塑料筛网之间。通过将一塑料辊用力滚过上层的筛网挤压样品 3 次。然后移走样品, 浸入蒸馏水中约 2 分钟, 然后如前所述放在筛网间挤压。然后将样品放置在 8 层一次性纸巾之间(每侧 4 张)并在 Carver 实验压力机上施加 20000 磅压力。然后从纸巾上移走样品, 在烘箱中在 82 °C 干燥 20 分钟, 记录其干燥重量(Wd)。

自由吸收容量(FAC)等于湿重(Ww)减去干重(Wd)除以干重(Wd), 即 $FAC = [(Ww - Wd)/Wd]$ 。

F. 动力学力学分析(DMA)

DMA 是用来测量聚合物, 包括聚合物泡沫的 Tg 的。泡沫样品被切成 3 - 5mm 厚的块并在蒸馏水中洗涤 3 - 4 次, 每次洗涤之间用罗拉钳榨出

流体。让所得泡沫块在空气中干燥。将干燥泡沫片去芯以产生直径 25mm 的圆柱。用 Rheometrics RSA - II 动态力学分析仪(设置在压缩状态, 使用直径为 25mm 的平行板)分析这些圆柱。所用仪器参数如下:

温阶从约 85 °C 至 - 40 °C, 每阶 2.5 °C;

温度变化之间的浸泡间隔 125 - 160 秒;

动态应变设定在 0.1 - 1.0 % (通常为 0.7 %);

频率设定在 1.0 弧度/秒;

自动应力设定在静力跟踪动力模式, 起始静力设定在 5g;

玻璃化转变温度被认为是损耗正切 - 温度曲线的最高点。

G. 界面张力(IFT)法(纺丝原液滴)

界面张力(IFT)是按 US5387207(Dyer 等, 1995 年 2 月 7 日授权)中所述的方法在 50 °C 用纺丝原液滴法测量的, 只是(1)用来制备油相所用的单体混合物包含重量比为 14: 14: 60: 12 的苯乙烯、二乙烯基苯(55 % 工业级)、丙烯酸 2 - 乙基己酯和二甲基丙烯酸 1, 4 - 丁二醇酯; (2)油相中乳化剂的浓度通过稀释从通常约 5 - 10 % 重量的上限浓度降低到 IFT 增加到其值比最小 IFT 高约 10 达因/厘米或约 18 达因/厘米的浓度, 不管哪一个更低; (3)用 IFT 对 log 乳化剂浓度划出的光滑线来决定最小 IFT; (4)临界凝聚浓度(CAC)是通过外推低浓度, 通常是 IFT 对 log 浓度曲线的线性部分(即, 通常用来计算界面处每分子的表面积的曲线部分, 参见例如 *Surfactants and Interfacial Phenomena*(表面活性剂和界面现象), 第二版, Milton J. Rosen, 1989, 第 64 - 69 页)到较高浓度部分来决定的; 此外推线上与最低 IFT 相对应的乳化剂浓度被当作是 CAC。通常, 使用约 5 - 10 % 重量的乳化剂浓度上限。希望所用的乳化剂浓度上限为乳化剂的 CAC 的至少约两倍(更希望至少约 3 倍)。对于室温下在油相中的溶解度小于 5 % 重量的乳化剂而言, 对浓度上限的限制可以降低, 只要此浓度在 50 °C 下仍然是乳化剂的 CAC 的至少约两倍。

V. 特定实施例

这些实施例说明了根据本发明的密实 HIPE 泡沫的具体制备。

实施例 1

由 HIPE 制备泡沫

A) HIPE 的制备

将无水的氯化钙(36.32g)和过硫酸钾(567g)溶于 378 升水中。这为生成 HIPE 乳液的连续过程提供了所使用的水相液流。

向包含 1912.5g 低纯度二乙烯基苯(39 % 二乙烯基苯和 61 % 乙基苯乙烯), 607.5g 工业二乙烯基苯(55 % 二乙烯基苯)和 3480g 丙烯酸 2 - 乙基己酯的单体混合物中加入 360g 单油酸双甘油酯乳化剂和 30g Tinuvin 765。单油酸双甘油酯乳化剂(Grindsted 的产品; Brabrand, Denmark)包含约 81 % 的单油酸双甘油酯, 1 % 其它单油酸双甘油酯, 3 % 多元醇和 15 % 其它多甘油酯, 该乳化剂使最小油/水界面张力值为约 2.7 达因/厘米, 其油/水临界凝聚浓度为约 2.8wt.%。混合后, 让这一混合物静置过夜, 没有形成可见的沉淀物, 取出所有的混合物用于形成 HIPE 乳液的连续过程的油相。

将油相(25 °C)和水相(68 ~ 70 °C)两独立液流送入动态搅拌器中。用针式高速搅拌机使组物流在动态混合装置中实现彻底混合。该针式高速搅拌机包括一长约 21.6cm 直径约 1.9cm 的圆柱形轴。轴上有 4 排针, 两排有 17 根针, 两排有 16 根针, 每根直径均为 0.5cm, 从轴的中心轴向外伸出 1.5cm 长。针式高速搅拌机安装在一圆柱形套筒上形成动态搅拌装置, 针与圆柱套筒壁之间有 1.5mm 的间隙。

取出一小部分排出动态混合装置的流出物进入循环区, 如共同未决美国申请, 顺序号 08/370694(1995 年 1 月 10 日 T.DesMarais 提交, 此处引入作为参考)的图 1 所示。循环区的 Waukesha 泵将这一小部分返回到油相和水相液流进入动态混合区的入口点。

一螺旋形静态混合器安装在动态混合装置的下游以为动态混合装置提供背压和提供改善的最终形成的乳液中各组份的混合。这一静态混合器(TAH 工业型 100-612)长 14.7 英寸(37.3cm), 外径 1.05 英寸(2.67cm)。

往组合的混合循环装置中按 4 份水 1 份油的比率装入油相和水相。动态混合装置通风以在装满装置时排出空气。装料期间的流动速率为 1.89 克/秒油相和 7.57 毫升/秒水相。装置装满后循环装置开始以 9.5 毫升/秒的速率循环。

一旦装满装置, 水相流动速率减到 5.67 毫升/秒以降低因停止通风引起

的压力升高。然后动态混合器开始搅拌，搅拌器转动速率为 500 RPM(转/分)。然后水相流动速率在 1 分钟内平稳增加到 37.8 毫升/秒，而油相流动速率在 3 分钟内减少到 0.95 克/秒。循环速率在后一时间段内平稳增加到约 39 毫升/秒。动态和静态混合器产生的背压此时为 2PSI(14kPa)。然后 Waukesha 系的速率平稳降低以产生约 20 毫升/秒的循环速率，搅拌器的速率平稳降低到 300RPM。此时的背压为 1.7PSI(12kPa)。

B) HIPE 的聚合/固化

此时由静态混合器流出的 HIPE 收集在直径 17 英寸(43cm)高 7.5 英寸(10cm)的圆形聚丙烯槽中，该聚丙烯槽的同心衬套是 Celcon 塑料制成的。衬套底部直径 5 英寸(12.7cm)，顶部直径 4.75 英寸(12cm)，高 6.75 英寸(17.14cm)。将装有 HIPE 的槽保存在 65 °C 的房间内 18 小时以固化和生成聚合 HIPE 泡沫。

C) 泡沫的洗涤和脱水

从槽中取出固化的 HIPE 泡沫。此时的泡沫含有聚合单体重量的约 40 - 50 倍(40 - 50X)的残留水相，其中该水相含有溶解的乳化剂、电解质、引发剂残余物和引发剂。泡沫用锋利的往复式锯片切片，片的厚度为 0.075 英寸(0.19cm)。然后将这些片在串联的 2 个装有真空的多孔压料辊之间压缩，将泡沫中残余水相含量逐渐减少到聚合单体重量的 1 倍(1X)。此时，然后将片用 1.5 % 的 CaCl_2 水溶液在 60 °C 再饱和；并在串联的 3 个装有真空的多孔压料辊之间压缩到水相含量为约 1X。泡沫的 CaCl_2 含量在 1 至 3 % 之间。

实施例 2

HIPE 的制备和由 HIPE 制备泡沫

A) HIPE 的制备

将无水的氯化钙(36.32g)和过硫酸钾(189g)溶于 378 升水中。这为生成 HIPE 乳液的连续过程提供了所使用的水相液流。

向包含 1912.5g 低纯度二乙烯基苯(39 % 二乙烯基苯和 61 % 乙基苯乙烯)，607.5g 工业二乙烯基苯(55 % 二乙烯基苯)和 3480g 丙烯酸 2 - 乙基己酯的单体混合物中加入 360g 单油酸双甘油酯乳化剂和 30g Tinuvin 765。单

油酸双甘油酯乳化剂(Grindsted 的产品; Brabrand, Denmark)包含约 81 % 的单油酸双甘油酯, 1 % 其它单油酸双甘油酯, 3 % 多元醇和 15 % 其它多甘油酯, 该乳化剂使最小油/水界面张力值为约 2.7 达因/厘米, 其油/水临界凝聚浓度为约 2.8wt.%. 混合后, 让这一混合物静置过夜。没有形成可见的沉淀物, 取出所有的混合物用于形成 HIPE 乳液的连续过程的油相。

将油相(25 °C)和水相(68 ~ 70 °C)两独立液流送入动态搅拌器中。用针式高速搅拌机使组物流在动态混合装置中实现彻底混合。该针式高速搅拌机包括一长约 21.6cm 直径约 1.9cm 的圆柱形轴。轴上有 4 排针, 两排有 17 根针, 两排有 16 根针, 每根直径均为 0.5cm, 从轴的中心轴向外伸出 1.36cm 长。针式高速搅拌机安装在一圆柱形套筒上形成动态搅拌装置, 针与圆柱套筒壁之间有 3mm 的间隙。

取出一小部分排出动态混合装置的流出物进入循环区, 如共同未决美国申请, 顺序号 08/370694(1995 年 1 月 10 日 T.DesMarais 提交, 此处引入作为参考)的图 1 所示。循环区的 Waukesha 泵将这一小部分返回到油相和水相液流进入动态混合区的入口点。

一螺旋形静态混合器安装在动态混合装置的下流以为动态混合装置提供背压和提供改善的最终形成的乳液中各组份的混合。这一静态混合器(TAH 工业型 100-612)长 14.7 英寸(37.3cm), 外径 1.05 英寸(2.67cm)。

往组合的混合循环装置中按 4 份水 1 份油的比率装入油相和水相。动态混合装置通风以在装满装置时排出空气。装料期间的流动速率为 1.89 克/秒油相和 7.57 毫升/秒水相。装置装满后循环装置开始以 9.5 毫升/秒的速率循环。

一旦装满装置, 水相流动速率减到 5.67 毫升/秒以降低因停止通风引起的压力升高。然后动态混合器开始搅拌, 搅拌器转动速率为 500 RPM。然后水相流动速率在 1 分钟内平稳增加到 37.8 毫升/秒, 而油相流动速率在 3 分钟内减少到 0.95 克/秒。循环速率在后一时间段内平稳增加到约 39 毫升/秒。然后 Waukesha 泵的速率平稳降低以产生约 20 毫升/秒的循环速率, 搅拌器的速率平稳降低到 400RPM。此时的背压为约 1.5PSI(10kPa)。过一段时间后, 水和油相流动速率在约 50 秒内降低一半。搅拌器的 RPM 在相同的时间内降低到 200RPM, 循环速率降低到 10 毫升/秒。此时的背压为约

1.2PSI(8kPa).

B) HIPE 的聚合/固化

此时由静态混合器流出的 HIPE 收集在直径 17 英寸(43cm)高 7.5 英寸(10cm)的圆形聚丙烯槽中, 该聚丙烯槽的同心衬套是 Celcon 塑料制成的。衬套底部直径 5 英寸(12.7cm), 顶部直径 4.75 英寸(12cm), 高 6.75 英寸(17.14cm)。将装有 HIPE 的槽保存在 65 °C 的房间内 18 小时以固化和生成聚合 HIPE 泡沫。

C) 泡沫的洗涤和脱水

从槽中取出固化的 HIPE 泡沫。此时的泡沫含有聚合单体重量的约 40 - 50 倍(40 - 50X)的残留水相, 其中该水相含有溶解的乳化剂、电解质、引发剂残余物和引发剂。泡沫用锋利的往复式锯片切片, 片的厚度为 0.075 英寸(0.19cm)。然后将这些片在串联的 2 个装有真空的多孔压料辊之间压缩, 将泡沫中残余水相含量逐渐减少到聚合单体重量的 1 倍(1X)。此时, 然后将片用 1.5 % 的 CaCl₂ 水溶液在 60 °C 再饱和; 并在串联的 3 个装有真空的多孔压料辊之间压缩到水相含量为约 1X。泡沫的 CaCl₂ 含量在 1 至 3 % 之间。

表 3 显示了根据上面详细叙述的方法制备的两种泡沫以及一种泡沫是采用不同加工条件(高剪切)制备的的数据。

表 3

样品	浇铸温度	搅拌速率 (rpm)	水相:油相 比	循环速率	自由吸收 容量	RTCD
A	165 ° F	750	59.8:1	0	57.2	41.4%
B ¹	155 ° F	301	40.0:1	2.5	39.5	21.8%
C ²	147 ° F	200	39.6:1	1.3	48.0	61.3%

样品	解吸后容量 (g/g)*	剪切速率	泡孔大小(微米)	开孔的直径(微米)	50 % 解吸高度(cm)
A	38%	2767 秒 ⁻¹	未获得	11.5	27
B ¹	5.8%	540 秒 ⁻¹	133	24.0	19
C ²	3.3%	180 秒 ⁻¹	169	29.3	16



1:根据上述实施例 1 制备。

2:根据上述实施例 2 制备。

★:从解吸曲线测量, 与自由吸收容量(g/g)相比在 30cm 容量(g/g)的百分比。

说明书附图

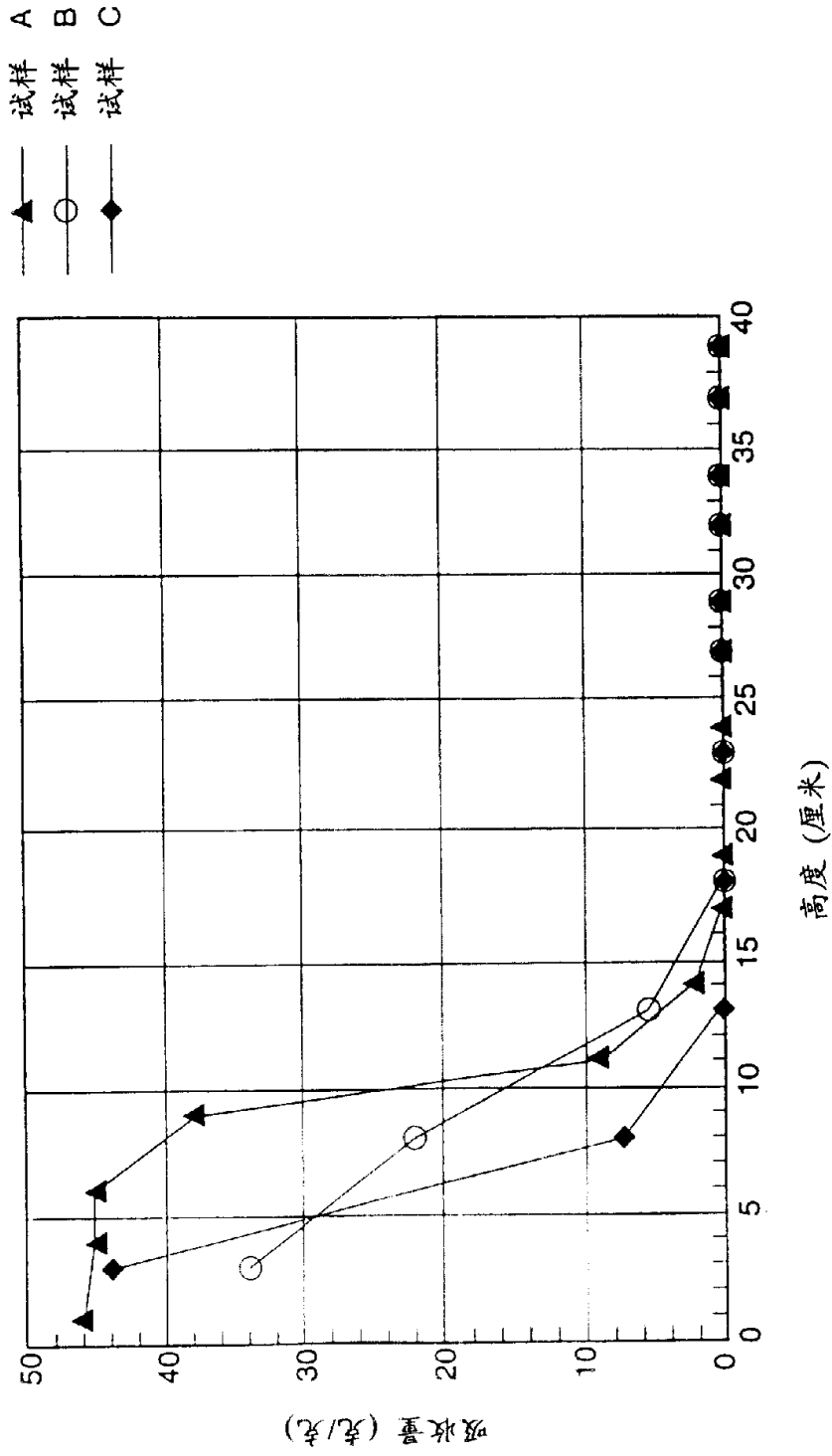


图 1

▲ 试样 A
 ○ 试样 B
 ◆ 试样 C

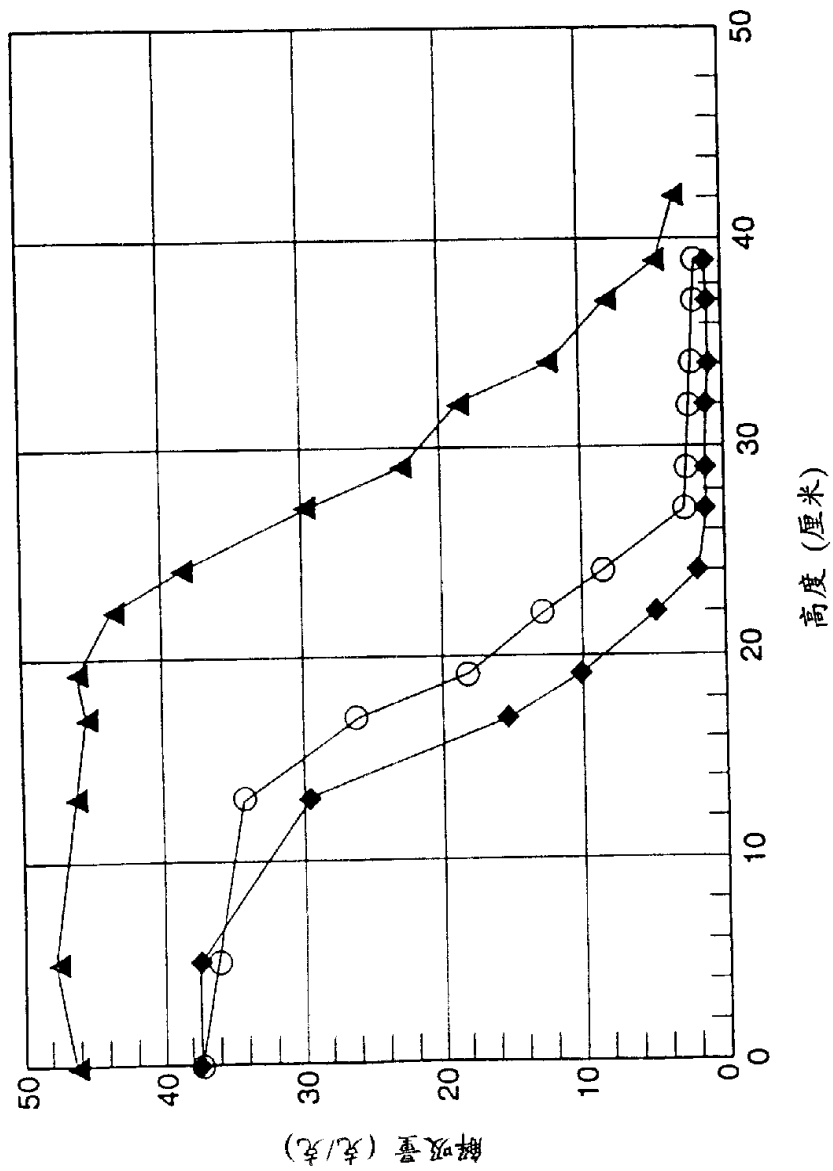


图 2

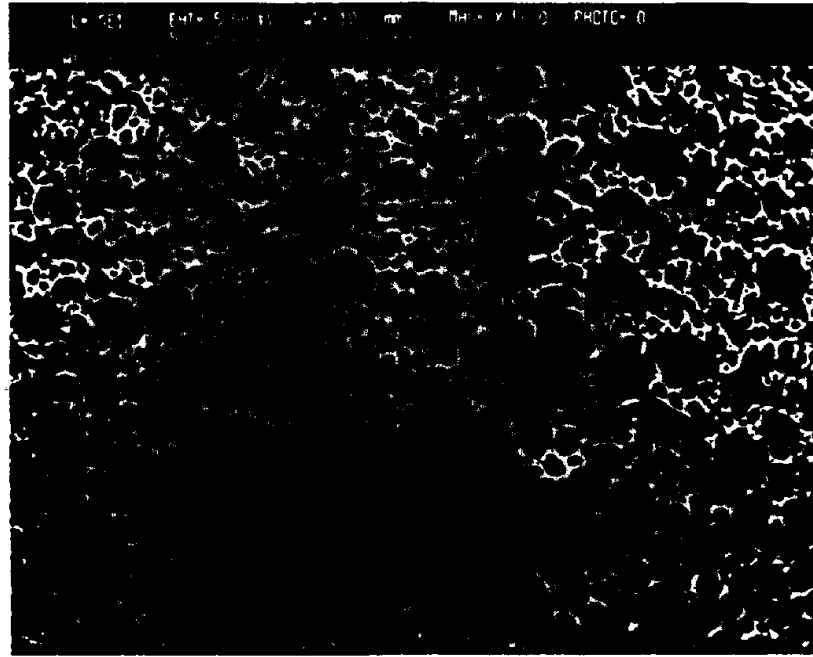


图 3

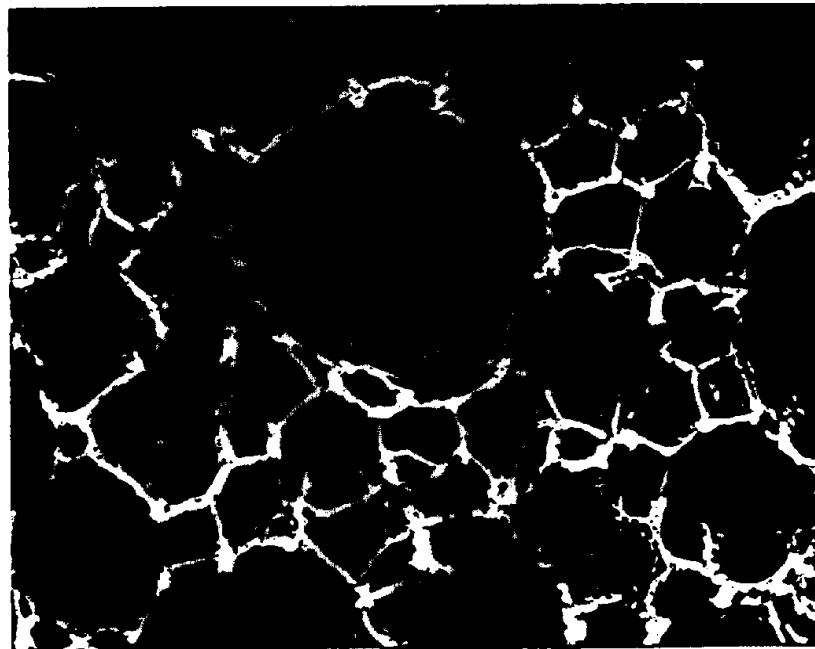


图 4

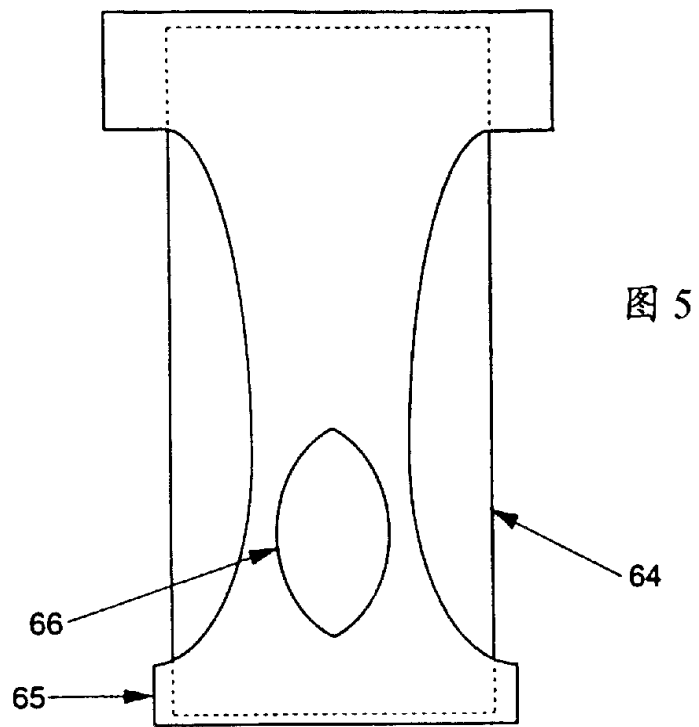


图 5

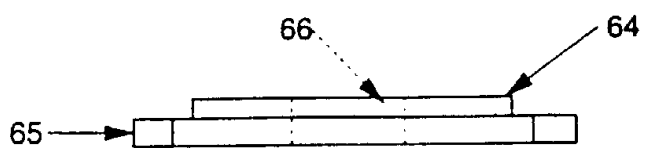


图 6

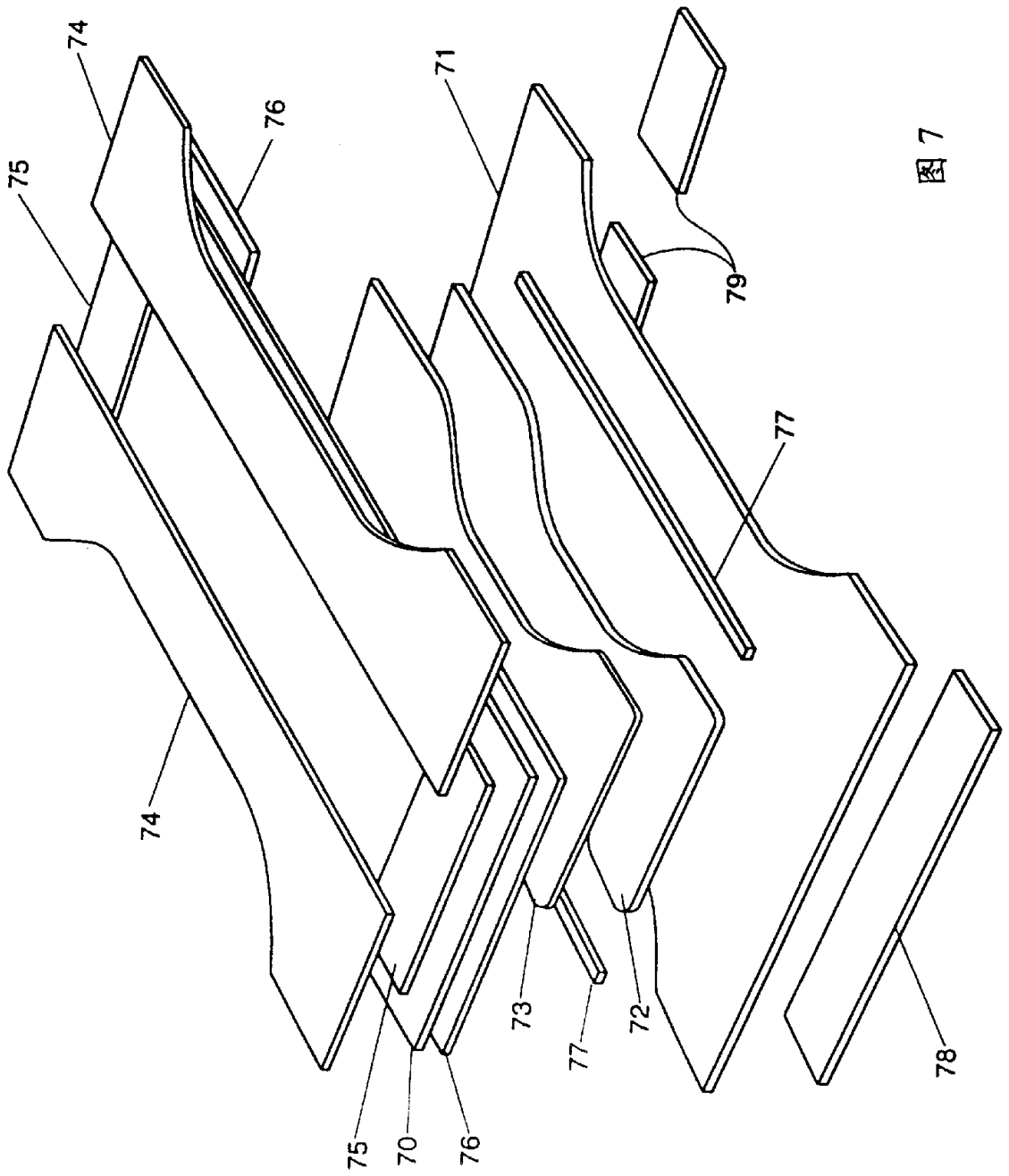


图7