(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1665549 B
(45)授权公告日 2012.04.18

(21)申请号 03816024.2

(22)申请日 2003.07.24

(30)优先权数据
10/206,883 2002.07.26 US
10/324,478 2002.12.20 US
10/427,809 2003.05.01 US
10/622,752 2003.07.18 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2005.01.06

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2003/023141 2003.07.24

(87)PCT申请的公布数据
WO2004/011048 EN 2004.02.05

(73)专利权人 金伯利-克拉克环球有限公司
地址 美国威斯康星州

(72)发明人 D·A·瑟伦斯

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
代理人 郭广迅 曹津燕

(51)Int.Cl.
A61L 15/60(2006.01)
C09D 201/10(2006.01)
C09D 157/06(2006.01)
C09D 171/02(2006.01)
B01D 53/26(2006.01)

(56)对比文件
CN 1185139 A,1998.06.17, 权利要求书、说明书第4页第5段.
US 6183872 B1,2001.02.06, 全文.
US 4502968 A,1985.03.05, 全文.
US 6200684 B1,2001.03.13, 全文.
WO 02053664 A2,2002.07.11, 权利要求书、实施例.
US 5354829 A,1994.10.11, 全文.

审查员 陈卫星

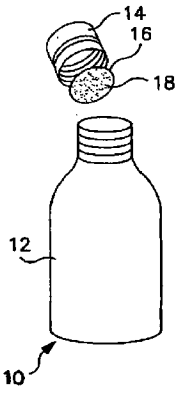
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 2 页

(54)发明名称

吸收粘结干燥剂组合物与加入了该组合物的物品

(57)摘要

提供一种吸收粘结干燥剂组合物，该组合物在涂敷到基材后能在温度约120℃或120℃以下自发交联。该吸收粘结干燥剂组合物含有单烯键不饱和聚合物，例如羧酸、磺酸或磷酸及其盐，或季铵盐，以及含有烷氧基硅烷官能团的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，或一种能与含有三烷氧基硅烷官能团的化合物共聚合的，并且接着与水反应生成硅烷醇基团的单体，和干燥剂组分。该吸收粘结干燥剂组合物特别适用于生产各种各样控制湿度的物品。



CN 1665549 B

1. 一种吸收粘结干燥剂组合物，该组合物含有一种水溶性的离子型聚合物和至少一种干燥剂组分，所述离子型聚合物含有由 1) 至少 15 质量％单烯键不饱和单体或含有单体的聚合物，与 2) 含有烷氧基硅烷基团的单体的反应产物，该聚合物具有烷氧基硅烷官能团并能在温度 120℃或 120℃以下在 10 分钟内充分非辐射交联，达到每克聚合物至少 1 克流体的吸收能力，该吸收能力是采用离心保留能力试验测量的。

2. 根据权利要求 1 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该离子型聚合物能在温度 120℃或 120℃以下在 10 分钟内充分非辐射交联，达到每克聚合物至少 3 克流体的吸收能力，该吸收能力是采用离心保留能力试验测量的。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该水溶性的离子型聚合物含有至少 15 摩尔％离子型聚合物单元。

4. 根据权利要求 1 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该离子型聚合物有负电荷。

5. 根据权利要求 4 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该离子型聚合物含有带羧基的单体。

6. 根据权利要求 1 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该离子型聚合物有正电荷。

7. 根据权利要求 6 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该离子型聚合物含有带季铵基团的单体。

8. 根据权利要求 6 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该离子型聚合物含有由 1) 选自丙烯酰氧基乙基－三烷基－取代铵盐，丙烯酰氧基丙基－三烷基－取代铵盐，丙烯酰胺基乙基－三烷基取代铵盐和丙烯酰胺基丙基－三烷基取代铵盐的单体，与 2) 选自含有烷氧基硅烷基团的甲基丙烯酸酯，和含有烷氧基硅烷基团的丙烯酸酯的单体的反应产物。

9. 根据权利要求 1 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该聚合物与干燥剂组分的干重比为 100 ： 1 至 1 ： 10，并且该聚合物含有：

a) 15-99.8 质量％单烯键不饱和聚合物单元；

b) 0.1-20 质量％含有烷氧基硅烷官能团的聚丙烯酸酯单元；和

c) 0.1-75 质量％选自聚烯烃二醇单元、聚烯烃氧化物单元及其组合的聚合物单元。

10. 根据权利要求 9 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中单烯键不饱和聚合物单元与含有烷氧基硅烷官能团的聚丙烯酸酯单元共聚合。

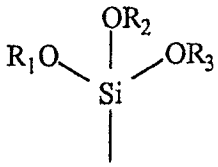
11. 根据权利要求 9 或 10 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中至少一些选自聚烯烃二醇单元、聚烯烃氧化物单元及其组合的聚合物单元与至少一些聚丙烯酸酯单元共聚合。

12. 根据权利要求 9 或 10 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该聚合物含有 25-89.5 质量％单烯键不饱和聚合物单元、0.5-15 质量％选自含有烷氧基硅烷官能团的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单元的酯单元，和 10-60 质量％选自聚烯烃二醇和聚烯烃氧化物单元的单元。

13. 根据权利要求 9 或 10 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该聚合物含有 30-79 质量％单烯键不饱和聚合物单元、1.0-10 质量％选自含有烷氧基硅烷官能团的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单元的酯单元，和 20-50 质量％选自聚烯烃二醇和聚烯烃氧化物单元的单元。

14. 根据权利要求 9 或 10 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该单烯键不饱和聚合物单元含有一种单体单元，它选自含有羧基基团的单体、含有羧酸酐基团的单体、含有羧酸盐的单体、含有磺酸基团的单体、含有酰胺基团的单体和季铵盐。

15. 根据权利要求 9 或 10 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该烷氧基硅烷官能团含有三烷氧基硅烷基团，其结构如下：



式中 R_1、R_2 和 R_3 是各有 1-6 个碳原子的烷基基团。

16. 根据权利要求 1 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该聚合物与干燥剂组分的干重此为 10 ： 1 至 1 ： 3。

17. 根据权利要求 1 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该干燥剂组分含有选自无水盐、毛细干燥剂及其组合的化合物。

18. 根据权利要求 1 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该干燥剂组分含有选自乙酸钠、氯化锌、溴化锌、氧化钙、硫酸钙、蒙脱粘土、合成沸石、合成凝胶、淀粉及其组合的化合物。

19. 一种包括根据权利要求 1-18 中任一权利要求所述的吸收粘结干燥剂组合物与基材的组合。

20. 一种含有权利要求 19 所述组合的产品，该产品选自湿度控制包、瓶、罐、面包机和杯。

21. 根据权利要求 8 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该离子型聚合物含有由 1) 选自丙烯酰氧基乙基 - 三烷基 - 取代铵盐，丙烯酰氧基丙基 - 三烷基 - 取代铵盐，丙烯酰胺基乙基 - 三烷基取代铵盐和丙烯酰胺基丙基 - 三烷基取代铵盐的单体，与 2) 甲基丙烯酸 3-（三甲氧基甲硅烷基）丙酯的反应产物。

22. 根据权利要求 21 所述的吸收粘结干燥剂组合物，其中该离子型聚合物还含有选自丙烯酸和丙烯酰胺的其它单体。

23. 一种包括根据权利要求 21 或 22 所述的吸收粘结干燥剂组合物与基材的组合。

24. 一种含有权利要求 23 所述组合的产品，该产品选自湿度控制包、瓶、罐、面包机和杯。

吸收粘结干燥剂组合物与加入了该组合物的物品

[0001] 本申请是于 2003 年 5 月 1 日提交的 US 申请 10/427809 的部分继续申请，该专利申请又是于 2002 年 12 月 20 日提交的 US 申请 10/324478 的部分继续申请，它又是于 2002 年 7 月 26 日提交的 US 申请 10/206883 的部分继续申请。这三个在先申请的公开内容并入本文中作为参考。

[0002] 本发明的背景技术

[0003] 本发明涉及一种吸收粘结干燥剂组合物和结构，制备该吸收粘结干燥剂组合物和结构的方法，以及使用该组合物和结构的物品。

[0004] 粘合剂或粘结剂是许多产品的必需成分。粘合剂有利地使产品保持在一起时，粘合剂也会易于干扰流体在吸收产品中的吸收能力。粘合剂典型地是疏水的，因此它们无助于吸收性或液体的转移功能。

[0005] 人们已知亲水的粘合剂，例如由水溶性聚合物或纤维素衍生物配制的粘合剂，水溶性聚合物例如是聚（乙烯醇）、聚（乙烯基甲基醚）、聚（乙烯基吡咯烷酮）、聚（环氧乙烷），纤维素衍生物例如是羟丙基纤维素。曾用葡聚糖、淀粉和植物树胶作为亲水性的粘合剂。这些材料在干燥的条件下有粘合性。但是，这些材料接触含水流体时，因为其基本上可溶于含水流体中而失去胶合能力。

[0006] 近来的研制工作提供了多种用途的涂料。例如，Braun 等人的 US6054523 描述了用含有能缩合的基团的有机聚硅氧烷、缩合催化剂、有机聚硅氧烷树脂、含有碱性氮的化合物和聚乙烯醇构成的材料。报告了这些材料适用于疏水涂料和油漆和密封组合物。

[0007] Anderson 等人在 US5196470 中提供了一种醇基水溶性粘结组合物。因为这种组合物是水溶性的，没有交联，所以它没有任何吸收能力。

[0008] 其他人曾报告制备过接枝共聚物，该接枝共聚物含有与水接触时能引发交联反应的硅烷官能团。Prejean(US5389728) 描述了一种可熔体 - 加工的湿 - 固化接枝共聚物，该共聚物是乙烯、丙烯酸 (C1-8) 烷基酯或甲基丙烯酸 (C1-8) 烷基酯、含缩水甘油基单体（例如丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯）的反应产物，其上已接枝 N- 叔丁基氨基丙基三甲氧基硅烷。已报告得到的共聚物可用作粘合剂，用于电线和电缆涂料。

[0009] 在 US5112919 中，Furrer 等人报告了一种可水分交联的聚合物，将热塑性基础聚合物，例如聚乙烯，或乙烯与 1- 丁烯、1- 己烯、1- 辛烯等的共聚物；固体载体聚合物，例如乙烯乙酸乙烯共聚物 (EVA)，含有硅烷的化合物，例如乙烯基三甲氧基硅烷；和自由基发生剂，例如有机过氧化物进行掺混；然后加热该混合物，这样可制得可水分交联的聚合物。然后，在水和例如二月桂酸二丁基锡或辛酸亚锡之类的催化剂存在下通过反应可使这些共聚物交联。

[0010] Keough 的 US4593071 报告了含有硅烷丙烯氧基侧链的水分交联乙烯共聚物。报告了得到的交联聚合物特别耐湿，可用于电线和电缆外的挤出涂料。US5047476、4767820、4753993、4579913、4575535、4551504、4526930、4493924、4489029、4446279、4440907、4434272、4408011、4369289、4353997、4343917、4328323 和 4291136 报告了同样一组类似的涉及硅烷的湿固化聚合物。

[0011] Werner 的 US5204404 提出了含有 0.1-10％丙烯酸的可交联的疏水丙烯酸酯共聚物。报告了得到的交联聚合物可用于汽车外部涂装和表面整修。

[0012] 非吸收性聚合物与干燥剂混合已用于包装的湿度控制等。Hekal 的 US5911937 公开了母体聚合物、干燥剂和通道剂 (Channelingagent) 的混合物。母体聚合物可以是聚乙烯或聚丙烯。干燥剂可以是无水盐（或其他吸水材料）或在化学上可与水反应的化合物。通道剂可将水从母体聚合物外部输送到母体聚合物内的干燥剂处。合适的通道剂包括乙烯乙烯醇和聚乙烯醇。Hekal 的 US6174952 公开了一种包括母体聚合物、干燥剂和互连通道的结构，在该结构中干燥剂分布在通道内。

[0013] 需要或期望有一种具有粘结性的聚合物干燥组合物，这种组合物应用和使用都相对容易，也很便宜。

[0014] 本发明的简要说明

[0015] 本发明涉及一种吸收粘结干燥组合物，以及得到的吸收粘结干燥剂结构。该吸收粘结干燥组合物含有一种吸收粘结剂（聚合物母体）组分和一种干燥剂组分。吸收粘结剂组分是一种自交联的亲水聚合物，它能以液体或其他易流动的形式涂敷到基材上。该自交联的聚合物与干燥剂组分混合。将该混合物涂敷到基材上后，该聚合物可以交联形成与基材粘结的吸收粘结剂组分。或者，替代地，该吸收粘结剂组分可涂敷到基材上，然后干燥，不需要交联。

[0016] 得到的吸收粘结干燥剂结构为颗粒、纤维或其他的形式，其中干燥组分分散在吸收粘结剂组分中。该吸收粘结剂组分吸收周围环境中的液体（例如水）或蒸汽，并通过扩散作用将其带到干燥剂组分中，从而不再需要通道剂或通道。该吸收粘结剂组分的粘结特点不需要分施粘合剂，因此使得涂敷简便，且该吸收粘结干燥剂组合物可与各种各样的基材粘结。

[0017] 该吸收粘结剂组分提供水溶性离子型聚合物，在温度约 120℃或 120℃以下，在约 10 分钟内该离子型聚合物能充分自发交联，达到每克吸收粘结剂组分至少 1 克流体的吸收能力。此后，该离子型聚合物继续交联，直至达到最大的吸收能力。该离子型聚合物可带正电荷或负电荷，或其两种电荷。

[0018] 该吸收粘结剂组分含有至少 15 质量％单烯键不饱和单体或含有单体的聚合物，该单体例如是羧酸、磺酸、磷酸及其盐或季铵盐；和第二单体。第二单体可以是 a) 一种能共聚合的单体，该单体通过相继进行的反应可以加入一种能与水反应生成硅烷醇基团的硅烷官能团，和 / 或 b) 一种单体，它含有通过与水相继进行的反应，易于转换成硅烷醇官能团的基团。与水接触时，硅烷醇官能团缩合成交联的聚合物。因此，这种吸收粘结剂组分在潮湿条件下可提供增强的粘附性和吸收能力。

[0019] 在一个具体实施方案中，该吸收粘结剂组分是一种灵活的吸收粘结剂组分（在要求柔软性和适合性的多种应用中可使用），它含有约 15-99.8 质量％单烯键不饱和聚合物单元。合适的单烯键不饱和聚合物包括但不限于羧酸、磺酸、膦酸及其盐和季铵盐。灵活的吸收粘结剂组分还含有约 0.1-20 质量％带烷氧基硅烷官能团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单元。与水接触时，该烷氧基硅烷官能团形成一种硅烷醇基团，它可缩合生成交联聚合物。

[0020] 灵活的吸收粘结剂组分还含有包括约 0.1-75 质量％聚烯烃二醇和 / 或聚烯烃氧化物单元。该聚烯烃二醇和 / 或氧化物包括有约 2-4 个碳原子的 α - 烯烃，每个分子可能

包括约 30-15,000 烯烃二醇和 / 或氧化物单元。该聚烯烃二醇和 / 或氧化物可以与丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯进行接枝聚合生成接枝共聚物。该聚烯烃二醇和 / 或氧化物可以是均聚物或共聚物。该聚烯烃二醇和 / 或氧化物可以是一种含有具有不同碳原子数的烯烃二醇或氧化物单元的嵌段共聚物，该嵌段共聚物例如是环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物。该聚烯烃二醇和 / 或氧化物提供了具有增强柔软性的吸收粘结干燥剂结构。因此，灵活的吸收粘结剂组分在潮湿的条件下具有增强的粘附性、吸收能力和柔软性。

[0021] 该吸收粘结剂组分的玻璃态转变温度低于约 30℃，或低于约 10℃，或低于约 5℃都很适合，其弯曲模量低于涂敷该吸收粘结干燥剂组合物的基材的弯曲模量。基材包括无纺网、编织网、针织物、纤维素薄纱、塑料膜、标准复合材料、弹体网复合材料、金属基材、玻璃、玻璃纤维和其他合适的基材。合适的塑料膜基材实例包括用聚丙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯和超低密度聚乙烯制成的塑料膜基材。

[0022] 单烯键不饱和单体聚合可制成吸收粘结剂组分，其中一种单体含有烷氧基硅烷官能团。可采用多种引发技术引起该聚合反应，这些技术包括热引发、辐射引发或氧化还原化学反应。各种有效辐射引发类型包括紫外光、微波和电子束辐射。该引发剂产生自由基，使这些单体聚合。得到的共聚物因加入的烷氧基硅烷官能团而具有潜在的水分 - 引发交联能力。这种共聚物可以流动态应用于基材或可以是其他最终的应用。通过水解烷氧基硅烷，接着或者通过蒸发基材中的溶剂，或者采用任何其它有效的技术除去基材中的溶剂时进行缩合，这样可以实现水分 - 引发交联。替代地，可以通过涂料与环境空气中的水分接触除去溶剂后，进行水解烷氧基硅烷和后续的缩合作用。

[0023] 例如，含有还原性聚合引发剂的第一单体水溶液与含有氧化性聚合引发剂的第二单体水溶液合并可以制得吸收粘结剂组分，其中这些引发剂反应生成粘结剂组分。这些单体溶液进行聚合约 100 分钟或 100 分钟以下可以生成吸收粘结剂组分。第一单体水溶液含有单烯键不饱和单体，例如羧酸盐、磺酸盐、磷酸盐或这些盐的组合，还含有烯键不饱和单体，它们包括含有烷氧基硅烷官能团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。第二单体水溶液含有单烯键不饱和单体，如羧酸盐、磺酸盐、磷酸盐或这些盐的组合。除去水使已合并的单体溶液浓缩，以促进烷氧基硅烷水解生成的硅烷醇缩合，从而可以引发所得到粘结剂组分交联。

[0024] 在另一个具体实施方案中，第一水溶液与第二水溶液合并可以制备该吸收粘结剂组分，其中第一水溶液含有还原性聚合引发剂、单烯键不饱和单体，例如羧酸、磺酸、磷酸或其组合，以及烯键不饱和单体，它们包括含有烷氧基硅烷官能团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，第二水溶液含有氧化性聚合引发剂和单烯键不饱和单体，例如羧酸、磺酸、磷酸或其组合。可以往第一单体溶液和 / 或第二单体溶液添加一种碱性物质，其量能至少部分有效地中和单烯键不饱和单体。

[0025] 在聚烯烃二醇和 / 或聚烯烃氧化物预制模板聚合物的存在下，通过模板聚合方法可使单烯键不饱和聚合物和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合，于是采用该方法可以制备上述的柔软吸收粘结剂组分。让两种不同的单烯键不饱和单体反应可以实现该聚合反应，其中一种单烯键不饱和单体含有烷氧基硅烷官能团。该聚合反应可以采用加热、辐射、氧化还原化学反应和其他技术进行引发。合适的辐射引发剂包括但不限于紫外光、微波和电子束辐射。该引发剂产生自由基，促使这些单体共聚合。在一个具体实施方案中，该聚合反应可以在如乙醇之类的有机溶剂中进行。该聚合反应还可以在水溶液中或者在组合的含水溶剂与

有机溶剂中进行。

[0026] 在该聚合反应过程中，聚烯烃二醇和／或氧化物可以或者不可以接枝聚合到丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯上。柔软的吸收粘结剂组分可以含有聚烯烃二醇和／或氧化物作为分离组分，或者作为共聚物的一部分，或者作为这二者的结合。

[0027] 柔软的吸收粘结剂组分因烷氧基硅烷官能团而具有潜在的水分引发交联能力。因此，该吸收粘结干燥剂组合物可以流动状态应用于基材或可以是其他最终的应用。通过水解烷氧基硅烷，接着或者通过蒸发基材中的溶剂，或者采用任何其它有效的技术除去基材中的溶剂时进行缩合，这样可以实现水分－引发交联。替代地，可以通过涂料与环境空气中的水分接触除去溶剂后，进行水解烷氧基硅烷和后续的缩合作用。

[0028] 该吸收粘结干燥剂组合物的干燥剂组分可以是任何合适的干燥剂。合适的干燥剂包括吸水化合物和与水可逆键合的化合物。要取得干燥剂的资格，该化合物应该对水有足够的亲合力，使其能吸收周围大气中的水分。合适的干燥剂包括可吸收水或湿气并形成稳定水合盐的无水盐。其他合适的干燥剂包括毛细干燥剂，这种干燥剂依靠相邻干燥剂颗粒之间的细毛细管吸收水分。

[0029] 该吸收粘结剂组分还可以具有干燥剂的性能。对于本文件来说，术语“干燥剂组分”系指加到吸收粘结剂组分中的单独组分，而非系指吸收粘结剂组分本身。

[0030] 典型地，该干燥剂组分与吸收粘结剂组分混合后，再把吸收粘结剂组分涂敷到基材上或被交联。得到的吸收粘结干燥剂组合物可涂敷到在干燥剂包装中使用的任何基材上，其中包括塑料或纸膜、纤维无纺织物、玻璃、金属等。涂敷到基材上后，可以使该吸收粘结剂组分交联，得到可与基材牢固粘结的本发明吸收粘结干燥剂结构。替代地，该吸收粘结剂组分不需要交联，而该吸收粘结干燥剂组合物可仍然保持与基材粘结。

[0031] 考虑到上述内容，提供易于涂布基材的吸收粘结干燥剂组合物、一种与基材结合和粘结的交联吸收粘结干燥剂结构和包含这种结构的物品是本发明的一个特点和优点。

[0032] 附图的简要说明

[0033] 图 1 说明包含本发明吸收粘结干燥剂结构的瓶子，例如医用滴瓶。

[0034] 图 2 说明包含本发明吸收粘结干燥剂结构的金属容器。

[0035] 图 3 说明包含本发明吸收粘结干燥剂结构的金属或塑料容器。

[0036] 图 4 说明包含本发明吸收粘结干燥剂组合物的杯状金属、塑料或泡沫塑料容器。

[0037] 图 5 和 6 是说明本发明吸收粘结干燥剂结构在 20℃、分别在 92％和 50％相对湿度下吸收水的性能。

[0038] 定义

[0039] 在本说明书的上下文中，下面的各个术语或短语应包含下述一种或多种含义。

[0040] “吸收粘结干燥剂组合物”系指一种组合物，其中在吸收粘结剂组分交联前含有吸收粘结剂组分和干燥剂组分。

[0041] “吸收粘结干燥剂结构”系指一种组合物，其中在吸收粘结剂组分交联后含有吸收粘结剂组分和干燥剂组分。

[0042] “粘结剂”包括能使其自身附着在基材上，或能使其他物质附着在基材上的材料。

[0043] “干燥剂组分”是一种能吸收周围环境中的水分的物质（干燥剂）。干燥剂不同于通常的吸收剂和高吸收材料，其不同之处在于干燥剂吸收毛细管道中的水或水蒸汽，或干

燥剂通过化学键合水吸收水或水蒸汽，这样使得吸收不会造成干燥剂的体积明显增加。

[0044] “流体”系指在室温与大气压下呈液态或气态的物质。

[0045] “高密度聚乙烯 (HDPE)”系指密度约 0.95g/cm^3 或 0.95g/cm^3 以上的聚乙烯。

[0046] “辊衬刮刀辊涂法”系指一种方法，其中刀以规定的间隙定位在基材上，而该基材在刀下在移动的辊上移动。以这种方式，刀把规定厚度的涂料涂布在该基材上。

[0047] “层”以单数使用时可以有单个元素或多个元素双重含义。

[0048] “线型低密度聚乙烯 (LLDPE)”系指乙烯与更高级 α－烯烃共聚单体（例如 C_3-C_{12} 共聚单体）及其组合的聚合物，其密度约 0.900-0.935g/cm^3。

[0049] “低密度聚乙烯 (LDPE)”系指密度约 0.91-0.925g/cm^3 的聚乙烯。

[0050] “改性剂”系指一种物质，它可以添加到组合物中，以改变该组合物的物理性能，例如该组合物的颜色或质地。

[0051] 本文使用的“一种或多种单体”包括单体、低聚物、聚合物、单体混合物、低聚物和/或聚合物，以及任何反应性的化学粒子，这些化学粒子能与单烯键不饱和羧酸、磺酸或膦酸或其盐共聚合。

[0052] “无纺织物”或“无纺网”系指多种材料和网，或具有单纤维或长丝结构的材料，这些单纤维或长丝插入中间，而不像针织物以相同方式插入。术语“纤维”和“长丝”可互换使用。可采用多种方法，例如像熔喷法、纺丝成网法、气流成网法和粘合梳理成网法制成无纺织物或网。无纺织物的织物单位重量通常以每平方码材料盎司 (osy) 或每平方米克 (gsm) 表示，纤维直径通常以微米表示。（注意从 osy 转换到 gsm，osy 乘以 33.91。）

[0053] “滚筒印刷”或“辊涂”系指一种方法，其中使用一个或多个刻花辊和一个合并滚筒，将沉积材料从辊上转移到基材上，形成大体均匀的层，这样可以实现把沉积材料（通常以浆料）涂敷到基材上。刮刀用于刮掉辊或基材上任何过量的沉积材料。刮刀可以是平的或者有花样的边缘，例如切口或隆脊。

[0054] “圆网印花”或“圆网涂布”系指一种方法，该方法是辊筒印刷或涂布与丝网印刷或涂布的结合。

[0055] “丝网印刷”或“丝网涂布”系指一种方法，该方法是迫使待沉积材料通过可以有均匀开孔或花样开孔的筛网而涂敷其沉积材料。

[0056] “多股复合材料”系指材料片，系指多股弹体材料粘合形成弹体复合材料的材料片。

[0057] “高吸水性材料”系指一种遇水膨胀的、不溶于水的有机或无机材料，这种材料在最有利的条件下能吸收至少 10 倍其自身重量，或至少约 15 倍其自身重量，或至少约 20 倍其自身重量，或至少约 25 倍其自身重量的 0.9 重量％氯化钠水溶液。该高吸水性材料可以是天然的、合成的和改性的天然聚合物和材料。该高吸水性材料与干燥组分（干燥剂）的不同之处在于其吸收性典型地是受渗透压驱动的，因此导致无化学键加入水，并伴随高吸水性材料的体积明显增加。

[0058] “超低密度聚乙烯 (ULDPE)”系指乙烯与如 C_3-C_{12} 共聚单体之类的更高级 α－烯烃共聚单体及其组合的聚合物，其密度约 0.860 至 0.900g/cm^3 以下。

[0059] “单元”或“聚合物单元”系指单体或共聚物分子或掺合组分的聚合物部分，这部分与该共聚物或掺合组分的其他部分相比还包括了不同的分子结构。

[0060] 优选实施方案的描述

[0061] 本发明涉及一种吸收粘结干燥剂组合物，该组合物含有吸收粘结剂（亲水聚合物）组分和干燥剂组分，其中吸收粘结剂组分具有后涂、水分引发交联的能力。本发明还包括一种通过交联反应形成的吸收粘结干燥剂结构。本发明还包括制备和涂布这样一种吸收粘结干燥剂组合物的方法，和使用该吸收粘结干燥剂组合物和结构的物品。除了粘合性，该吸收粘结干燥剂组合物和结构还能提供流体保持性。该吸收粘结干燥剂组合物和结构特别适用于吸收性包装应用，其中降低湿度很重要。

[0062] 该吸收粘结干燥剂组合物包括吸收粘结剂组分和干燥剂组分，其干重比是约100 ：0-1 ：10，适当地约100 ：1-1 ：10，适当地约50 ：1-1 ：5，特别地约10 ：1-1 ：3。该吸收粘结剂与干燥剂的重量比可随使用吸收粘结剂和干燥剂的种类、特定应用、需要降低湿度的量和时间以及环境温度而改变。因为吸收粘结剂组分本身具有干燥性质，所以在某些应用中不需额外的干燥剂组分。

[0063] 该吸收粘结剂组分提供了一种水溶性的离子型聚合物，该聚合物能在温度约120℃或120℃以下在10分钟内充分自发交联，达到每克吸收粘结剂组分至少1克流体的吸收能力，适当地每克吸收粘结剂组分至少3克流体，该吸收能力是采用本文描述的离心保留能力试验测量的。术语“自发”交联系指除了特定温度约120℃或120℃以下，适当地约100℃或100℃以下外，无任何辐射、催化或任何其他引发也能发生的交联。不再需要辐射交联提供了明显的加工优点。在温度约120℃或120℃以下，适当地约100℃或100℃以下交联，允许将吸收粘结干燥剂组合物涂到基材（例如吸收物品）上再交联，还不会降低或损害其基材。在约10分钟内，适当地在8分钟内，特别地在约6分钟内交联，提供了有效率的、商业上可行的、有成本效益的交联方法。离子型聚合物可以带正电荷、负电荷或其两种电荷，其离子单元含量还应该是约15摩尔％或15摩尔％以上。该离子型聚合物可以含有多种上述单体单元，适当地含有含羧基的单元或含季铵的单元。

[0064] 该吸收粘结剂组分含有至少15质量％单烯键不饱和羧酸、磺酸或磷酸及其盐，和含有烷氧基硅烷官能团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，该烷氧基硅烷官能团与水接触时生成硅烷醇官能团，这个官能团缩合生成交联聚合物。

[0065] 在吸收粘结剂组分中可以含有的合适单烯键不饱和单体包括含有羧基的单体：单烯键不饱和的单羧酸或多羧酸，例如（甲基）丙烯酸（表示丙烯酸或甲基丙烯酸；此后采用类似的表示法），马来酸、富马酸、巴豆酸、山梨酸、衣康酸和肉桂酸；

[0066] 含有羧酸酐基团的单体：单烯键不饱和的多羧酸酐（例如马来酸酐）；

[0067] 含有羧酸盐的单体：单烯键不饱和的单羧酸或多羧酸的水溶性盐（碱金属盐、铵盐、胺盐等）（例如（甲基）丙烯酸钠、（甲基）丙烯酸三甲胺、（甲基）丙烯酸三乙胺）、马来酸钠、马来酸甲胺；

[0068] 含有磺酸基团的单体：脂族或芳族乙烯基磺酸（例如乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、乙烯基甲苯磺酸、苯乙烯磺酸）、（甲基）丙烯酸磺酸［例如（甲基）丙烯酸磺丙酯、2-羟基-3-（甲基）丙烯酰氧基丙基磺酸］；

[0069] 含有磺酸盐基团的单体：如上所述的含有磺酸基团碱金属盐、铵盐、胺盐的单体；

[0070] 季铵盐；和／或

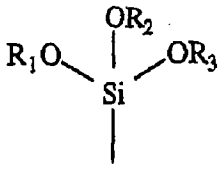
[0071] 含有酰胺基团的单体：乙烯基甲酰胺、（甲基）丙烯酰胺、N-烷基（甲基）丙烯酰

胺（例如 N- 甲基丙烯酰胺、N- 己基丙烯酰胺）、N，N- 二烷基（甲基）丙烯酰胺（例如 N，N- 二甲基丙烯酰胺、N，N- 二 -n- 丙基丙烯酰胺）、N- 羟基烷基（甲基）丙烯酰胺［例如 N- 羟甲基（甲基）丙烯酰胺、N- 羟乙基（甲基）丙烯酰胺］、N，N- 二羟基烷基（甲基）丙烯酰胺［例如 N，N- 二羟基甲基乙基（甲基）丙烯酰胺］、乙烯基内酰胺（例如 N- 乙烯基吡咯烷酮）。

[0072] 合适地，以吸收粘结剂组分的重量计，一种或多种单烯键不饱和单体的量可以是约 15-99.9 重量％。典型地，该单烯键不饱和单体的量可以是吸收粘结剂组分重量的约 25-90％；特别地吸收粘结剂组分重量的约 30-80％；或者对于某些预定用途，是吸收粘结剂组分的重量的约 50-70％。

[0073] 能与单烯键不饱和单体共聚合的有机单体含有三烷氧基硅烷官能团或含有与水反应生成硅烷醇基团的部分，这些有机单体可用于实施本发明。三烷氧基硅烷官能团具有下述结构：

[0074]



[0075] 式中 R_1、R_2 和 R_3 是各自含有 1-6 个碳原子的烷基。本文使用的术语“一种或多种单体”包括单体、低聚物、聚合物、单体、低聚物和 / 或聚合物的混合物，以及能与单烯键不饱和羧酸、磺酸或磷酸及其盐、季铵盐进行共聚合反应的任何其他反应性化学物粒子，或其它的单体。含有三烷氧基硅烷官能团的烯键不饱和单体适用于本发明，并且是所期望的。期望的烯键不饱和单体包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。特别期望的含有三烷氧基硅烷官能团的烯键不饱和单体是甲基丙烯氧基丙基三乙氧基硅烷，其商品名为 Z-6030 硅烷，可以从在密歇根州，Midland 设有办公室的 Dow Corning 购买获得。其他合适的含有三烷氧基硅烷官能团的烯键不饱和单体包括但不限于甲基丙烯氧基乙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯氧基丙基三丙氧基硅烷、丙烯氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3- 丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3- 丙烯氧基丙基甲基二甲氧基硅烷，和 3- 甲基丙烯氧基丙基三（甲氧基乙氧基）硅烷。但是可预料，具有三烷氧基硅烷官能团或易于与水反应生成硅烷醇基团（例如氯硅烷或乙酸基硅烷）部分的各种各样的乙烯基和丙烯酸单体，可以提供人们所期望的作用，并且它们是本发明共聚合反应的有效单体。

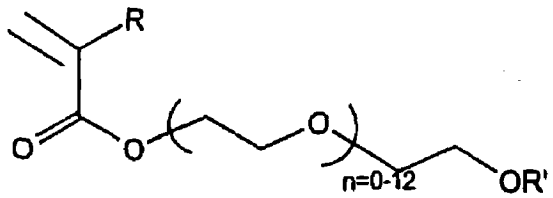
[0076] 除了含有三烷氧基硅烷官能团的能共聚合的单体外，还可使用能共聚合的单体，这种单体可以接着与含有三烷氧基硅烷官能团或含有与水反应生成硅烷醇基团的部分的化合物进行反应。这样一种单体可以但不限于胺或醇。加到该共聚物中的胺基团可以接着与（例如但不限于）(3- 氯代丙基）三甲氧基硅烷进行反应。加到该共聚物中的醇基团可以接着与（例如但不限于）四甲氧基硅烷进行反应。

[0077] 含有三烷氧基硅烷官能团或形成硅烷醇的官能团的有机单体量，以吸收粘结剂组分的重量计是约 0.1-15 重量％。合适地，为了与水分接触时达到充分交联的效果，该单体的量应该超过 0.1 重量％。典型地，该单体加入量是吸收粘结剂组分重量的约 0.1-20％；

特别地，吸收粘结剂组分重量的约 1.0-10％；或者对于某些预定的应用，是吸收粘结剂组分重量的约 1.5-5.5％。

[0078] 任选地，该吸收粘结剂组分可以含有亲水的长链单烯键不饱和酯，例如有 1-13 个乙二醇单元的聚甲基丙烯酸乙二醇酯。该亲水的单烯键不饱和酯具有下述的结构：

[0079]



[0080] 式中 R ＝ H 或 CH_3，R′ ＝ H，烷基或苯基。

[0081] 该亲水的单烯键不饱和酯的量以该吸收粘结剂组分重量计可以是约 0-75 单体重量％。典型地，该单体加入量是吸收粘结剂组分重量的约 10-60％；特别地，是吸收粘结剂组分重量的约 20-50％；或者对于某些预定的应用，是吸收粘结剂组分重量的约 30-40％。

[0082] 在能生成自由基的适当温度下，例如在约 50-90℃时，将上述单体溶液加到引发剂溶液中，这样可以制备该吸收粘结剂组分。将引发剂溶于溶剂中可以制备引发剂溶液。可能的溶剂包括但不限于醇，例如乙醇。多种引发剂可以用于实施本发明。采用多种方法可以激活聚合引发剂，这些方法包括但不限于热能、紫外光、氧化还原化学反应。一类合适的引发剂是有机过氧化物和偶氮化合物，例如过氧化苯甲酰和偶氮双异丁腈 (AIBN)。

[0083] 含有 O-O、S-S 或 N ＝ N 键的化合物可以用作热引发剂。含有 O-O 键的化合物（即过氧化物）通常用作聚合反应的引发剂。通常使用的这样过氧化物引发剂包括：烷基、二烷基、二芳基和芳烷基过氧化物，例如过氧化二枯基、过氧化叔丁基、过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化枯基丁基、1,1- 二 - 叔丁基过氧 -3,5,5- 三甲基环己烷、2,5- 二甲基 -2,5- 二（叔丁基过氧）己烷、2,5- 二甲基 -2,5- 双（叔丁基过氧）- 己炔 -3 和双 (a- 叔丁基过氧异丙基苯）；过氧化酰，例如过氧化乙酰和过氧化苯甲酰；氢过氧化物，例如氢过氧化枯基，氢过氧化叔丁基、氢过氧化对甲烷、氢过氧化蒎烷和氢过氧化枯烯；过酸酯或过氧化酯，例如过氧化新戊酸叔丁酯、过辛酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、2,5- 二甲基己基 -2,5- 二（过苯甲酸酯）和叔丁基二（过邻苯二甲酸酯）；烷基磺酰基过氧化物；过氧化单碳酸二烷基酯；过氧化二碳酸二烷基酯；二过氧化酮缩醇；过氧化酮，例如过氧化环己酮和甲基乙基过氧化酮。另外，偶氮化合物可以用作引发剂，偶氮化合物例如是缩写成 AIBN 的 2,2′ - 偶氮双异丁腈、2,2′ - 偶氮双 (2,4- 二甲基戊腈）和 1,1′ - 偶氮双（环己烷腈）。

[0084] 制备该吸收粘结剂组分的方法可以在单个步骤中完成，其中完成吸收粘结剂组分的聚合反应和中和作用。在含水介质中进行该聚合反应 / 中和反应，由此不再需要有机溶剂。

[0085] 更特别地，含有还原性聚合引发剂的第一单体水溶液与含有氧化性聚合引发剂的第二单体水溶液合并可以制备该吸收粘结剂组分，其中这些引发剂反应生成该吸收粘结剂组分。第一单体水溶液还可含有单烯键不饱和单体和烯键不饱和单体，该烯键不饱和单体含有烷氧基硅烷官能团。第二单体水溶液含有单烯键不饱和单体。适当地，在约 100 分钟或 100 分钟以下的时间内，或 60 分钟或 60 分钟以下的时间内，期望地在约 30 分钟或 30 分钟以下的时间内，或约 15 分钟或 15 分钟以下时间内生成该吸收粘结剂组分，或在一个具体

实施方案中，在约 10 分钟或 10 分钟以下的时间内生成该吸收粘结剂组分。第一和第二单体水溶液可以含有任何一种前面列出的单烯键不饱和单体。

[0086] 在一个具体实施方案中，第一和 / 或第二单体水溶液可以含有单烯键不饱和单体，例如羧酸盐、磺酸盐、磷酸盐、季铵盐或其组合。

[0087] 在另一个具体实施方案中，第一和 / 或第二水溶液可以含有单烯键不饱和单体，例如羧酸盐、磺酸盐、磷酸盐或其组合，它们可以至少部分地被中和或就地转化成其盐形式。在这个具体实施方案中，第一和 / 或第二水溶液可以含有碱性物质，例如氢氧化钠，其量能至少部分有效地中和单烯键不饱和单体。替代地，单烯键不饱和单体可加到碱性溶液中，例如像加到氢氧化钠溶液中，生成单体水溶液。理想地，第一和 / 第二单体水溶液中的单烯键不饱和单体在与烯键不饱和单体聚合之前，中和得到 pH 约 5-8 的溶液。适用于这个具体实施方案的一种单烯键不饱和单体包括丙烯酸。

[0088] 适当地，将第一和 / 或第二单体水溶液的 pH 调节到约 6.5-7.0。在添加烯键不饱和单体之前可调节第一水溶液的 pH。理想地，在添加还原性聚合引发剂之前调节第一单体水溶液的 pH。在添加氧化性聚合引发剂之前可调节第二单体水溶液的 pH。替代地，可以将合并的第一和第二单体水溶液的 pH 调节到约 6.5-7.0。

[0089] 第一和第二单体水溶液可以含有任何合适比例的单烯键不饱和单体，生成含有约 15-99.9 组合物重量％单烯键不饱和羧酸、磺酸或磷酸及其盐、季铵盐等的吸收粘结剂组分。典型地，该吸收粘结剂组分中单烯键不饱和羧酸、磺酸或磷酸或其盐的含量可以是约 25-90 重量％ ；特别地约 30-80 重量％ ；或对于某些预定的应用，是约 50-70 重量％。

[0090] 第一单体水溶液还含有一种有机单体，它能与单烯键不饱和羧酸、磺酸或磷酸或其盐，或季铵盐进行共聚反应。含有三烷氧基硅烷官能团或含有与水反应生成硅烷醇基团的部分的上述有机单体，可用于实施本发明。还可使用上述能共聚合的单体，这些单体随后可以与含有三烷氧基硅烷基团或含有与水反应生成硅烷醇基团的部分的化合物进行反应。

[0091] 第一单体水溶液可以含有任何适当比例的有三烷氧基硅烷官能团的烯键不饱和单体，以提供含有约 0.1-20 组合物重量％该单体的吸收粘结组合物。适当地，含有三烷氧基硅烷官能团的烯键不饱和单体的量应该超过 0.1 组合物重量％，以便提供除去水时充分的交联。典型地，单体加入量是约 0.1-15 组合物重量％；特别地，约 1.0-10 组合物重量％；或对于某些预定的应用，是约 1.5-5.5 组合物重量％。

[0092] 在一个具体实施方案中，可以往第一和 / 或第二单体水溶液中添加表面活性剂，以使烯键不饱和单体分散。一种适合于本发明的表面活性剂是新泽西洲，Paterson，Cytec IndUS tries，Inc. 以商标 AEROSOLOT 销售的磺基琥珀酸二辛酯钠。

[0093] 第一单体水溶液还含有还原性的聚合引发剂。合适的还原性聚合引发剂包括但不限于抗坏血酸、亚硫酸碱金属盐、亚硫酸氢碱金属盐、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵、亚硫酸氢碱金属盐、亚铁金属盐，例如硫酸亚铁、糖、醛、伯醇和仲醇及其组合。在一个具体实施方案中，还原性聚合引发剂包括抗坏血酸。

[0094] 第二种单体水溶液还含有氧化性的聚合引发剂。合适的氧化引发剂包括但不限于过氧化氢、碱金属过硫酸盐、过硫酸铵、氢过氧化烷基、过酸酯、过氧化二丙烯基、银盐及其组合。在一个具体实施方案中，氧化性的聚合引发剂包括过氧化氢。

[0095] 通常，当第一单体水溶液与第二单体水溶液合并时，还原性聚合引发剂与氧化性

聚合引发剂进行反应，例如氧化还原反应，从而引发聚合反应，生成含有单烯键不饱和单体和烯键不饱和单体的吸收粘结剂组分，其中烯键不饱和单体具有后涂的、水分引发的交联能力。

[0096] 干燥剂组分在吸收粘结剂组分交联前的任何时间可与吸收粘结剂组分化合，生成吸收粘结干燥剂组合物。合适的干燥组分包括但不限于吸收水分或湿气生成稳定水合盐的无水盐，依赖相邻干燥剂颗粒之间细毛细管吸收水分的毛细干燥剂，以及与水发生化学反应，生成稳定化合物的化学干燥剂。无水盐实例包括但不限于乙酸钠、硫酸钙、氯化锌、溴化锌、氧化钙及其组合。毛细干燥剂的实例包括但不限于蒙脱石、分子筛（例如合成沸石）、硅胶、淀粉等。

[0097] 可采用任何适当的混合设备使干燥剂组分可以与吸收粘结剂组分合并。一种特别合适的混合器是安大略省，北约克，Hobert Canada 生产的 Hobart Mixer N-50 型混合器。

[0098] 吸收粘结干燥剂组合物可涂敷到基材上，随后干燥形成铸塑薄膜。应该选择能除去干燥剂组分以及吸收粘结剂组分中水的干燥条件。一旦吸收粘结干燥剂组合物涂到基材上，因烷氧基硅烷水解和缩合就可以水分引发交联反应。例如，除去水使基材上的吸收粘结干燥剂组合物浓缩，于是促使因烷氧基硅烷水解而产生的硅烷醇缩合，这样可以引发交联反应。典型地，溶液浓度高于约 30 重量％吸收粘结干燥剂组合物时开始交联反应。

[0099] 替代地，可以在生产吸水包装物的过程中把吸收粘结干燥剂组合物涂敷到基材上。在另一个具体实施方案中，该吸收粘结干燥剂组合物本身可以作为涂料涂敷到基材上，从而起到吸收添加剂的作用。在这两个具体实施方案中，吸收粘结干燥剂组合物的任何浓度都应适当，这样的浓度可为涂布方法提供适合的粘度。可采用任何适当的涂布方法将该组合物涂到基材上，这些方法包括辊衬刮刀涂布、辊涂，或者连续覆盖或者花样覆盖。印刷涂布是另外的合适涂布技术，其中包括凹版印花、丝网印刷和喷射印刷。还可以采用喷涂法将该吸收粘结干燥剂组合物涂布到基材上。

[0100] 在另一个具体实施方案中，可以采用连续方法制备该吸收粘结干燥剂组合物，其中在适当的反应器中进行聚合反应和／或中和反应，在聚合反应完成和加入干燥剂组分时，该反应器可直接把得到的粘结组合物输送到把吸收粘结干燥剂组合物涂布到基材上的设备中。这样一种连续方法可能是理想的，其中一些条件（例如高热）可能会造成吸收粘结剂组分过早交联，这样会妨碍把吸收粘结干燥剂组合物涂布到基材上。

[0101] 另外，在该吸收粘结干燥剂组合物中可以加入一些改性剂，例如相容性聚合物、增塑剂、染料和防腐剂。

[0102] 对于某种预定的应用，该吸收粘结干燥剂组合物提供了非常柔软的涂层，因此其玻璃态转变温度应该低于约 30℃，或低于约 10℃，或低于约 5℃，这个温度是采用差示扫描量热法 (DSC) 测定的，其弯曲模量低于涂布该组合物的基材。可以涂布该吸收粘结干燥剂组合物的合适基材包括但不限于非纺织物、纺织品和针织物；纤维素织物薄片；塑料薄膜，其中包括聚丙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、和超低密度聚乙烯；LYCRA 多股复合材料；弹体网复合材料，金属和玻璃。

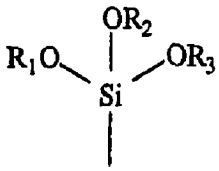
[0103] 在一个具体实施方案中，该吸收粘结干燥剂组合物的吸收粘结剂组分含有用于增强柔软性的聚烯烃二醇和／或聚烯烃氧化物单元。这种柔软的吸收粘结剂组分含有约 15-99.8 质量％单烯键不饱和聚合物单元，合适地约 25-89.5 质量％，特别地约 30-79 质

量%，或约 50-70 质量%。合适的单烯键不饱和聚合物单元包括但不限于单烯键不饱和羧酸单元及其盐、单烯键不饱和磺酸单元及其盐，和单烯键不饱和膦酸单元及其盐，和单烯键不饱和季铵盐。可用于制备单烯键不饱和聚合物单元的合适单烯键不饱和单体包括但不限于上述任何一种单烯键不饱和单体。

[0104] 这种柔软的吸收粘结剂组分还含有约 0.1-20 质量%聚丙烯酸酯单元，例如丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯单元，它们含有烷氧基硅烷官能团。丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯单元与单烯键不饱和单体单元进行共聚合反应。特别地，该柔软的吸收粘结剂组分可以含有约 0.5-15 质量%丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯单元，例如约 1.0-10 质量%，像约 1.5-5.5 质量%。

[0105] 如上所述，烷氧基硅烷官能团是一种官能团或能与水反应生成硅烷醇基团的部分。一个合适的烷氧基硅烷基团是具有下述结构的上述三烷氧基硅烷基团：

[0106]



[0107] 式中 R_1、R_2 和 R_3 是各自含有 1-6 个碳原子的烷基。上述任何含有三烷氧基硅烷官能团的单体都是合适的。

[0108] 除了含有三烷氧基硅烷官能团的能共聚合单体外，还可以使用能共聚合单体，该单体可以接着与含有三烷氧基硅烷官能团或含有能与水反应生成硅烷醇基团的部分的化合物进行反应。如上所述，这样一种单体可以包括但不限于胺或醇。加入到该共聚物中的胺基可以接着与（例如但不限于）(3- 氯代丙基）三甲氧基硅烷反应。加入到该共聚物中的醇基可以接着与（例如但不限于）四甲氧基硅烷反应。

[0109] 这种柔软的吸收粘结剂组分还含有约 0.1-75 质量%聚烯烃二醇和 / 或聚烯烃氧化物单元，合适地约 5-75 质量%，特别地约 10-60 质量%，特别地约 20-50 质量%，更特别地约 30-40 质量%。聚烯烃二醇或氧化物可以是有约 2-4 个碳原子的烯烃聚合物的二醇或氧化物。聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚丙二醇和聚环氧丙烷都是合适的聚合物单元实例。聚烯烃二醇和 / 或聚烯烃氧化物可以含有每个分子平均约 30-15,000 个二醇和 / 或氧化物单元。聚烯烃二醇单元的重均分子量可以约 200-8000。采用聚烯烃氧化物单元时，它们的重均分子量约 100,000-600,000。

[0110] 聚烯烃二醇和聚烯烃氧化物是可从市场上获得的，并且是很普通的。为了制备这种柔软的吸收粘结剂组分，预制的聚烯烃二醇和 / 或氧化物可溶解或分散在反应容器中，该容器装有含水的溶剂或载体，例如乙醇之类的有机溶剂或载体，或含水的和有机的溶剂或载体溶混组合。用于生成单烯键不饱和聚合物单元和聚丙烯酸酯单元的单体加到该溶液中，并用模板聚合方法进行聚合，其中聚烯烃二醇或氧化物起到模板聚合物的作用。引发前，这些单体的极性基团（例如丙烯酸的酸基团）通过氢键被吸引到聚烯烃二醇和 / 或聚烯烃氧化物。由于聚烯烃二醇和 / 或氧化物起到主链的作用，这些单体的空间排列有助于聚合反应并且典型地增加了聚合单元的链长度。在该聚合反应中，自由基聚合链可连接到模板聚合物上，导致使聚烯烃二醇和 / 或氧化物接枝到正在生成的共聚物上。但是，不需要

进行该接枝聚合反应。得到的柔软吸收粘结剂组分含有聚烯烃二醇和/或氧化物，它们连接在单烯键不饱和聚合物单元和含有烷氧基硅烷官能团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单元的共聚物上，和/或与该共聚物混合。

[0111] 可以采用多种方法引发该聚合反应，这些方法包括但不限于热能、紫外光和氧化还原反应。在适于产生自由基的温度下，例如在约 50-90℃下，把上述组分溶液加到引发剂溶液中。将引发剂溶于有机或含水溶剂中可以制备引发剂溶液。合适的一类引发剂是有机过氧化物和偶氮化合物，例如过氧化苯甲酰和偶氮双异丁腈 (ABN)。

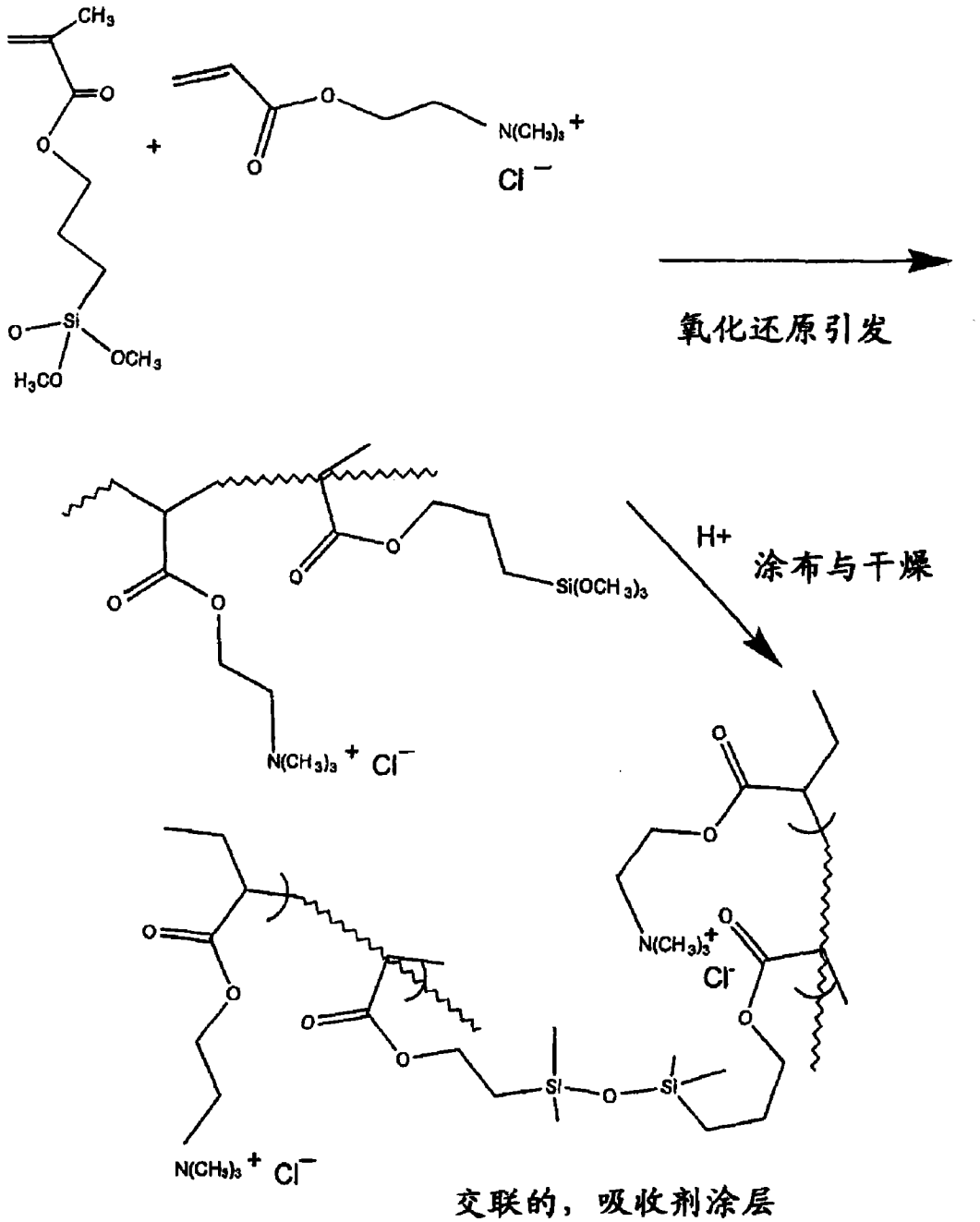
[0112] 含有 O-O、S-S 或 N ＝ N 键的化合物可用作热引发剂。在制备柔软的吸收粘结剂组分时，可以使用上述任何一种热引发剂。

[0113] 替代地，如上所述，可以采用氧化还原引发制备柔软的吸收粘结剂组分。聚烯烃二醇和/或聚烯烃氧化物可以加到第一单体溶液或第二单体溶液中，或加到两种单体溶液中。如上所述，还可添加表面活性剂和其他组分。

[0114] 在用于制备柔软的吸收粘结剂组分的一个具体实施方案中，单烯键不饱和聚合物单元是一种阳离子型聚合物。阳离子型聚合物是有利的，因为它提供了 a) 固有的抗菌性能，b) 在悬浮液中增强的吸引和保留在纤维素纤维中，和 c) 增强对带负电荷的高吸水性颗粒的吸引。合适的阳离子型聚合物包括使下述单体聚合制备的那些聚合物 :1) 选自 a) 丙烯酰氧基乙基 - 三烷基 - 取代铵盐，b) 丙烯酰氧基丙基 - 三烷基 - 取代铵盐，c) 丙烯酰胺基乙基 - 三烷基取代铵盐的单体，与 2) 选自 a) 甲基丙烯酸酯，它含有能水分引发交联的烷氧基硅烷基团和 b) 含有能水分引发交联的烷氧基硅烷基团的丙烯酸酯的单体。还可以有其他的单体，例如丙烯酸或丙烯酰胺。在如上述聚烯烃二醇和/或聚烯烃氧化物的存在下，合适地在聚乙二醇存在下进行该聚合反应。该阳离子单烯键不饱和单体单元和该聚烯烃二醇的量如上所述。

[0115] 根据下述的反应，可以采用氧化还原引发方法制备该阳离子单烯键不饱和聚合物。该阳离子共聚物然后与干燥剂组分合并，涂布在基材上，干燥生成交联的柔软吸收粘结干燥剂结构。

[0116]



[0117] 有用的阳离子柔软吸收粘结干燥剂组合物的应用包括但不限于用于装热食物的纸和塑料纸盒的涂料，药瓶盖的内涂料，和保持其内容物干燥的多种金属、玻璃和纸容器和包装物的内涂料。

[0118] 该柔软的吸收粘结干燥剂组合物可涂到基材上，然后干燥生成吸收粘结干燥剂结构（例如薄膜）。一旦该柔软的吸收粘结干燥剂组合物涂到基材上，就会因烷氧基硅烷水解和缩合作用而可能水分引发交联反应。例如，除去水使基材上的柔软吸收粘结干燥剂组合物浓缩，促使因烷氧基硅烷水解而产生的硅烷醇缩合，这样可以引发柔软的吸收粘结干燥剂组合物交联。典型地，溶液浓度在约 30 重量％或 30 重量％以上吸收粘结干燥剂组合物时开始交联。此外，如果该基材表面有羟基官能团，那么粘结剂组合物内的硅烷醇可能与羟基反应，在粘结剂与含羟基的表面之间形成一种共价键。带羟基表面官能团的基材非限制性实例包括玻璃、沙和纤维素。涂到基材后，不需要使该柔软的吸收粘结剂组合物交联。可

以采用任何一种上述技术，将该柔软的吸收粘结干燥剂组合物涂敷到基材上。

[0119] 在另一个具体实施方案中，可以把吸收粘结干燥剂组合物涂敷到脱模内衬上，再接着干燥形成吸收粘结干燥剂结构（例如薄膜）。该薄膜可以插入包装物中达到防潮，或可以与基材的一个或两个表面连接。

[0120] 替代地，该吸收粘结剂组分可以涂敷到基材或脱模内衬上，再进行交联，无需添加单个干燥剂组分。该吸收粘结剂组分本身起到干燥剂的作用，具有干燥剂的性质。涂敷到基材后，该吸收粘结剂组分不需要进行交联。

[0121] 图 1 说明了一个瓶子 10，它可以是药瓶或其他容器，其中需要将其内容物接触的水分降至最低。瓶子 10 包括瓶坯 12、瓶帽 14 和盖 16，该盖装在瓶帽内。盖 16 可全部用本发明的吸收粘结干燥剂结构 18 构成。替代地，盖 16 可由纸、塑料或金属箔制成，然后涂布吸收粘结干燥剂组合物，接着进行交联，形成吸收粘结干燥剂结构（例如薄膜）。该吸收粘结干燥剂结构可以是为达到所要求水蒸汽吸收水平而需要的任何适当的厚度和组成。考虑到这个目的，可以优化该吸收粘结干燥剂组合物的精确组分和重量比，其中包括聚合物类型、干燥剂类型及其量。

[0122] 图 2 说明了一个食品容器 20，它可以用金属、塑料或厚纸（例如纸板）制成，用于储存糖、盐、咖啡、可可或其他适于干燥保存的食品。该食品容器 20 包括盒体 22 和盖 24。在容器 20 盒体 22 的整个内表面 26 上形成吸收粘结干燥剂结构 28。用吸收粘结干燥剂结构 18 包裹容器 20 的内容物，使其内容物保持最大程度的干燥。

[0123] 图 3 说明了包括底 32 和盖 34 的面包机 30。盖 34 整个内表面 36 涂布了吸收粘结干燥剂结构 38。设计该面包机 30 能控制湿度，改善面包在潮湿环境中成型。因此，应该利用吸收粘结剂组分和干燥剂组分及其量，设计该吸收粘结干燥剂结构 38，它只不过除去空气中的湿度，而不会致使面包过度干燥。

[0124] 图 4 说明了一个杯状容器 40，它可用于储存植物性食物、化学品粉剂等。容器 40 有一个杯状的容器体 42 和一个搭锁帽 44。有杯形状的吸收粘结干燥剂结构 48 衬着容器体 42 的内表面 46。

[0125] 上述的吸收粘结干燥剂结构应用只不过作为例证。在各种各样的湿度控制应用中，可以使用该吸收粘结干燥剂组合物，采用这种结构。在本发明可供选择的具体实施方案中，在该吸收粘结剂组分交联之前或之后，可以把该吸收粘结干燥剂组合物或结构施用到基材上。

[0126] 实施例

[0127] 采用下述条件使用下述单体制备吸收粘结剂组合物。

[0128] 分别制备两种单体溶液。1 号溶液制备如下。往 48.4 克 80％ (2- 丙烯酰基乙基）三甲基氯化铵 (0.20 摩尔）溶液添加 21.3 克去离子水，再添加 6.0 克 PEG200（分子量 200）。然后，往该溶液添加 0.18 克 (1.02×10^{-3} 摩尔）抗坏血酸。在约 23℃水浴中，用磁性搅拌棒以约 60 转 / 分的速度搅拌该混合物，直到抗坏血酸溶解，然后将该混合物冷却到 23℃。

[0129] 以下述方式制备 2 号溶液。往 48.4 克 80％ (2- 丙烯酰基乙基）三甲基氯化铵 (0.20 摩尔）溶液添加 21.3 克去离子水，6.0 克 PEG200（分子量 200），0.37 毫升 30％含水过氧化氢和 1.0 毫升 (5.42×10^{-3} 摩尔）甲基丙烯酸 3-（三甲氧基甲硅烷基）丙酯。在约 23℃水浴中，用磁性搅拌棒以约 60 转 / 分的速度搅拌该混合物，得到冷却到 23℃的清澈溶

液。

[0130] 1 号溶液置于 40℃水浴中，加入 2 号溶液，同时用磁性搅拌棒搅拌。用热电偶监测温度，观察反应放热情况。水浴温度在 15 分钟时间里升到 60℃。这些溶液合并后 18 分钟，在水浴温度 60℃时因在 4 分钟内温度升到 72℃，其放热是显而易见的，该溶液也变得非常粘稠。从 2 号溶液加到 1 号溶液起 60 分钟后，从水浴中取出反应烧杯。再加入 150 克去离子水，使聚合物浓度降低到约 31％。

[0131] 往 50 克 31％聚合物溶液添加 2.5 毫升 0.2％盐酸溶液。该溶液倒入两个称量盘（100cm^2 面积）中，该溶液在实验室通风柜内干燥 2 天。得到的薄膜非常柔软，可弯曲，并微粘。切下一部分薄膜 (0.5 克)，泡在 20 毫升 0.9％生理食盐水中 60 分钟。这种薄膜溶胀并吸收了约 8000％其干重的盐溶液。

[0132] 实施例 1：用研钵和杵将从 Aldrich Chemical Co. 获得的硅胶粉碎成粉末。3.5 克粉碎的硅胶与 35 克含水吸收粘结剂组合物混合。添加并混合 1 克 0.25 重量％盐酸水溶液帮助溶解。因为该含水吸收粘结剂组合物最初含有 20 重量％吸收粘结剂组分，所以得到的吸收粘结干燥剂组合物含有重量比 2 ： 1 的吸收粘结剂组分和干燥剂组分。在织物单位重量 33 克 /m^2 的聚丙烯纺粘织物上，在 5 英寸 ×6 英寸的面积内涂布吸收粘结干燥剂组合物。第二片同样的纺粘织物放在该吸收粘结干燥剂组合物的上面，形成夹层结构。该夹层结构在 80℃干燥 1 小时，使吸收粘结干燥剂组合物交联，形成吸收粘结干燥剂结构。干燥的夹层结构厚度 1.7 毫米。

[0133] 实施例 2：将从 Aldrich Chemical Co. 获得的同样硅胶粉碎成粉末，把 12 克硅胶加到 30 克同样的含水吸收粘结剂组合物和 1 克 0.25％盐酸水溶液中。因为该含水吸收粘结剂组合物最初含有 20 重量％吸收粘结剂，所以得到的吸收粘结干燥剂组合物含有重量比 1 ： 2 的吸收粘结剂组分和干燥剂组分。在织物单位重量 33 克 /m^2 的聚丙烯纺粘织物上，在 7 英寸 ×7 英寸的面积内涂布该吸收粘结干燥剂组合物。第二片同样的纺粘织物放在吸收粘结干燥剂组合物的上面，形成夹层结构。该夹层结构在 80℃干燥 1 小时，使吸收粘结干燥剂组合物交联，形成吸收粘结干燥剂结构。干燥的夹层结构厚度 3.0 毫米。

[0134] 实施例 3（对照）：在织物单位重量 33 克 /m^2 的聚丙烯纺粘织物上，在 4 英寸 ×4 英寸的面积内仅涂布吸收粘结剂组分。第二片同样的纺粘织物放在该吸收粘结剂组分上面，形成夹层结构。该夹层结构在 80℃干燥 1 小时，使该吸收粘结剂组分交联。干燥的夹层结构厚度 2 毫米。

[0135] 实施例 4（对照）：在直径 2 英寸铝制称重盘的 3.14 平方英寸面积内涂布同样的粉碎硅胶，无含水吸收粘结剂组合物。硅胶在 80℃干燥 1 小时，使硅胶脱水。硅胶层厚度约 0.8 毫米。

[0136] 对于实施例 1-4，从干燥夹层结构的重量或加载称重盘的重量减去纺粘织物层或称重盘的重量，可以确定交联的吸收粘结干燥剂结构、交联的吸收粘结剂组分（没有干燥剂组分）或干燥剂组分（没有吸收粘结剂组分）的干重。各个夹层结构或加载称重盘样品置于 20℃和 90％相对湿度的可控环境中达 24 小时。以定期间隔称重样品，确定增加的重量。对于各个样品，所有增加的重量都是固吸收粘结剂组分和 / 或干燥剂组分或其二者吸收水分所致。每个间隔增加的重量以吸收粘结剂组分和 / 或干燥剂组分干重的百分数绘于图 5 中。

[0137] 每个夹层结构或加载称重盘的附加样品置于 20℃和 50％相对湿度的可控环境中达 24 小时。以定期间隔称重样品，确定增加的重量。每个间隔增加的重量以吸收粘结剂组分和 / 或干燥剂组分或二者干重的百分数绘于图 6 中。

[0138] 如表 5 和 6 所示，该吸收粘结干燥剂结构（由吸收粘结剂和干燥剂组合构成）具有足够的干燥性能。该吸收粘结干燥剂结构具有起到粘结剂和微粒干燥剂组分容纳介质的附加优点。

[0139] 确定吸收能力的试验方法

[0140] 这里使用的离心保留能力 (CRC) 是高吸水性材料在受控的条件下在离心后保留吸收能力的一种尺度。把待试验的材料样品放入透水袋中可以测定 CRC，该透水袋装着样品，同时允许样品自由地吸收该试验溶液 (0.9％ NaCl 溶液）。一种热封茶袋材料（从美国康涅狄格，WindsorLocks，Dexter Nonwovens 获得，作为物品 #1234T) 可以很好地用于大多数的应用。把 5 英寸 ×3 英寸该袋材料样品对半折叠，并且热封两个开口边，构成 2.5 英寸 ×3 英寸的矩形小袋，这样制成该茶袋。应该在材料边缘内热封约 0.25 英寸。样品放入小袋后，小袋余下开口边缘也要热封。还要制空袋进行试验，样品包作为对照。样品尺寸的选择要使茶袋不限制材料溶胀，通常尺寸小于已封袋的面积（约 2 英寸 ×2.5 英寸）。每种材料试验了三个样品袋。

[0141] 已封袋浸在装有 0.9％ NaCl 溶液的蒸发皿中。润湿后，这些样品留在溶液中达 60 分钟，这时从溶液中取出这些样品，临时放在非吸收性的平面上。

[0142] 然后，把湿袋放在能使样品经受重力 350 的适当离心分离机的篮中。（一种合适的离心机是 HeraeUS LABOFUGE400，HeraeusInstruments，零件号 75008157，从德国，哈瑙，Heraeus InfosystemsGmbH 购买得到）。该袋在目标 1600 转 / 分，但范围是 1500-1900 转 / 分的条件下离心 3 分钟（目标重力 350)。取出袋并称重。考虑到仅袋材料本身保留的流体，材料吸收和保留的流体量就是该材料的离心保留能力，以每克材料的流体克数表示。

[0143] 虽然在前面说明书中结合本发明的某些优选具体实施方案说明了本发明，并且为了说明的目的提出了许多细节，但对于本技术领域的技术人员来说显而易见的是，本发明容许有另外的具体实施方案，并且本文描述的某些细节可以作很大的改动，但不会超出本发明的基本原理。

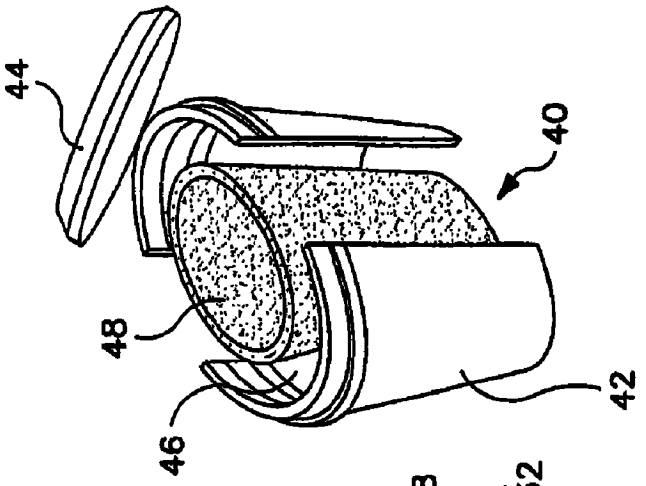


图 4

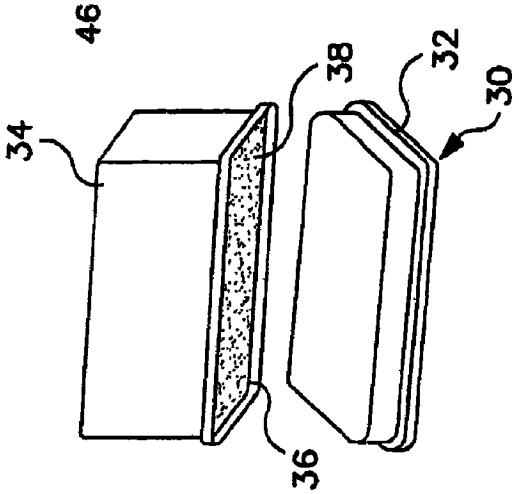


图 3

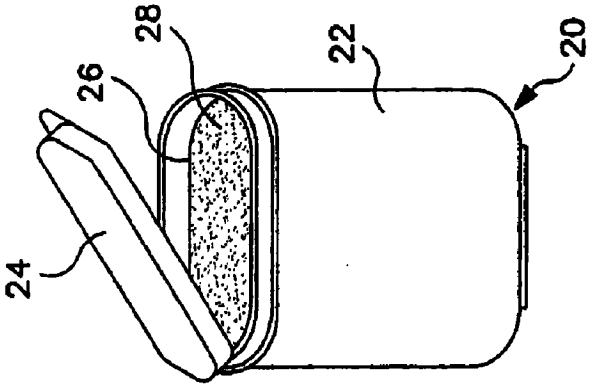


图 2

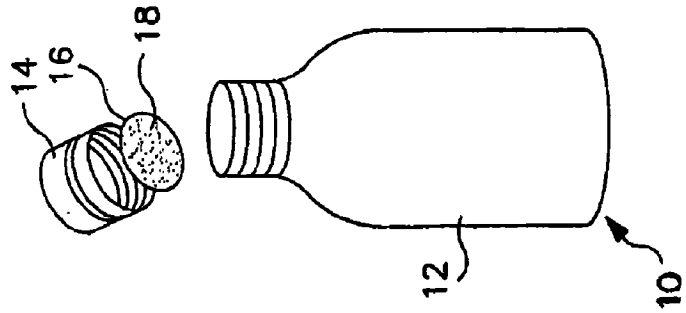


图 1

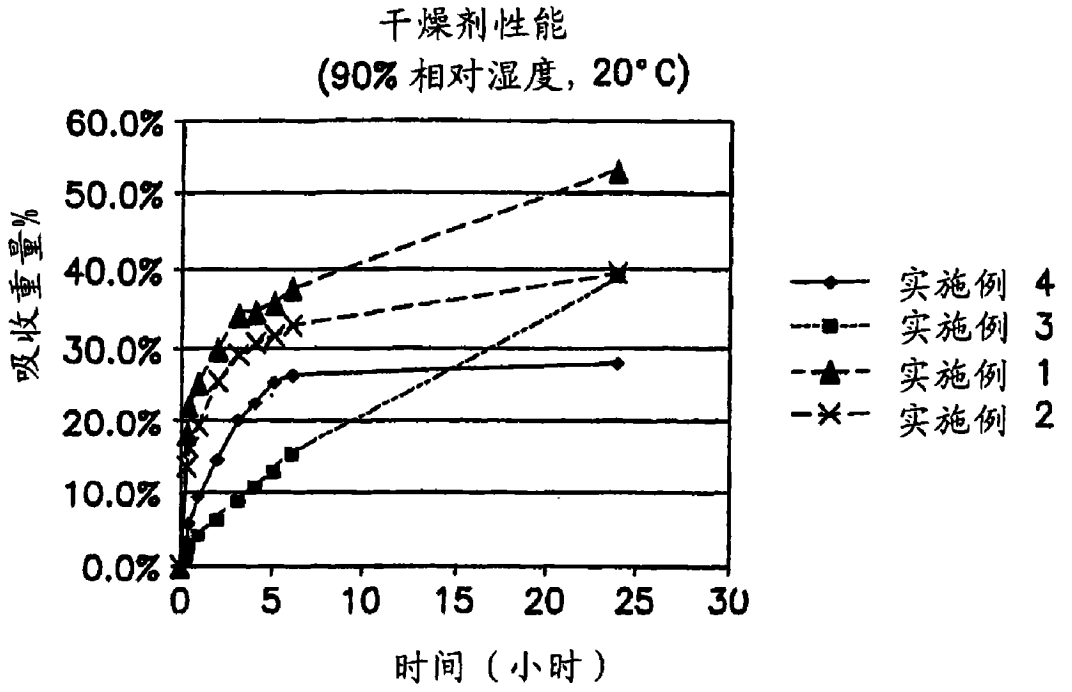

干燥剂性能
(90% 相对湿度, 20°C)
吸收重量%
60.0%
50.0%
40.0%
30.0%
20.0%
10.0%
0.0%
0
5
10
15
20
25
30
时间（小时）
实施例 4
实施例 3
实施例 1
实施例 2

图 5

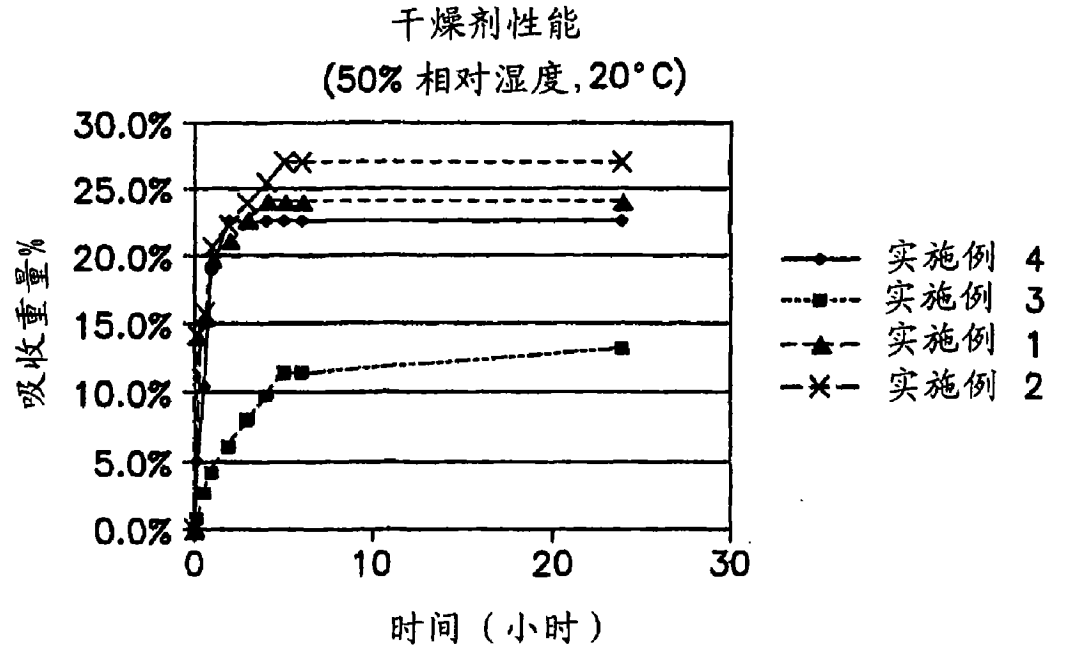

干燥剂性能
(50% 相对湿度, 20°C)
吸收重量%
30.0%
25.0%
20.0%
15.0%
10.0%
5.0%
0.0%
0
10
20
30
时间（小时）
实施例 4
实施例 3
实施例 1
实施例 2

图 6