

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08J 9/36 (2006.01)

C08L 101/14 (2006.01)

C08F 6/10 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03803263.5

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1312203C

[22] 申请日 2003.1.30 [21] 申请号 03803263.5

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 4 [33] US [31] 60/353,205

[86] 国际申请 PCT/EP2003/000923 2003. 1. 30

[87] 国际公布 WO2003/066717 英 2003. 8. 14

[85] 进入国家阶段日期 2004. 8. 4

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H-J·亨勒 R·丰克 W·海德

G·舍尔尼科 V·弗伦茨

[56] 参考文献

US4766173A 1998. 8. 23

US4147845A 1979. 4. 3

审查员 苏玉峰

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

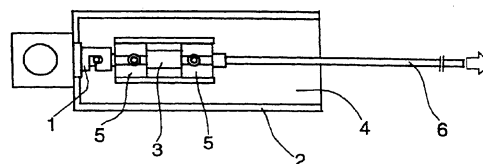
权利要求书 1 页 说明书 27 页 附图 1 页

[54] 发明名称

减少由吸水性交联聚合物泡沫塑料形成的制品的残留单体含量和提高其湿强度的方法及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种减少由含有来源于单烯属不饱和酸的单元的吸水性交联聚合物泡沫塑料形成的制品的残留单体含量和提高其湿强度的方法，该方法包括用至少 0.5 重量%的含有伯和/或仲氨基和具有至少 300 的摩尔质量的聚合物处理成型制品，本发明还涉及这样获得的成型泡沫制品以及湿强度增强的成型泡沫制品在卫生制品中的应用。



1、一种减少由含有来源于单烯属不饱和酸的单元的吸水性交联聚合物泡沫塑料形成的制品的残留单体含量和提高其湿强度的方法，该方法包括用基于泡沫塑料计0.5-80重量%的含有伯和/或仲氨基和具有300-5,000,000的摩尔质量  $M_w$  的聚合物处理成型制品。

2、如权利要求1所要求的方法，其中含有伯和/或仲氨基的聚合物以基于泡沫塑料1-20重量%的量使用。

3、如权利要求1或2所要求的方法，其中含有伯和/或仲氨基的聚合物是具有至少500的摩尔质量  $M_w$  的聚合物。

4、如权利要求1或2所要求的方法，其中携带氨基的聚合物的摩尔质量  $M_w$  是1000-100,000。

5、如权利要求1或2所要求的方法，其中携带氨基的聚合物是含有乙烯胺单元的聚合物，聚乙烯亚胺，聚乙烯基胍，赖氨酸缩合物和/或聚烯丙基胺。

6、如权利要求1或2所要求的方法，其中成型泡沫制品包含丙烯酸的吸水性交联聚合物。

7、如权利要求1或2所要求的方法，其中含有伯和/或仲氨基的聚合物选自具有500-3000000的摩尔质量  $M_w$  的聚乙烯亚胺、交联聚乙烯亚胺和酰胺化聚乙烯亚胺。

8、如权利要求1或2所要求的方法，其中含有伯和/或仲氨基的聚合物选自乙烯胺均聚物，1-99%水解的聚乙烯基甲酰胺，乙烯基甲酰胺和乙酸乙烯酯、乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮或丙烯酰胺的共聚物，它们各自具有3000-2,000,000的摩尔质量  $M_w$ 。

9、可通过根据权利要求1-6的方法获得的由含有来源于单烯属不饱和酸的单元的吸水性交联聚合物泡沫塑料形成的制品。

10、根据权利要求1-8的方法获得的泡沫塑料在卫生制品中的用途，其中该卫生制品是婴儿尿布，失禁产品，女性护理制品，伤口接触材料或次级伤口敷料。

## 减少由吸水性交联聚合物泡沫塑料形成的制品的残留单体含量 和提高其湿强度的方法及其应用

### 发明领域

本发明涉及减少由含有来源于单烯属不饱和酸的单元的吸水性交联聚合物泡沫塑料形成的制品的残留单体含量和提高其湿强度的方法，通过该方法获得的成型泡沫塑料制品和成型泡沫塑料制品在卫生制品中的应用。

含有由单烯属不饱和酸衍生的单元的吸水性聚合物泡沫塑料例如可通过将预制超吸收剂与多羟基化合物和发泡剂在高温下在挤出机中混合来获得。当该混合物从挤出机被挤出时，形成了泡沫塑料。这类方法例如描述在 US-A-4 394 930，US-A-4 415 388 和 GB-A-2 136 813 中。

US-A-4 529 739 和 US-A-4 649 154 披露了通过用在与聚合物的 COOH 基团进行的中和反应中释放出发泡气体的发泡剂使携带 COOH 的水溶胀性材料发泡来生产泡沫塑料的方法。

根据 WO-A-94/22502，以交联、部分中和的多羧酸盐为基础的超吸收性泡沫塑料通过用具有 50℃ 以下的沸点的水不溶性发泡剂使单体混合物发泡和基本在与发泡同时使泡沫塑料聚合来制备。

EP-A-0421 264 披露了通过让含有乳化油相的含水单体混合物聚合来生产泡沫状超吸收剂的方法。该油用来占据泡沫塑料中后来的孔的空间，并且在聚合结束之后在干燥发泡材料时通过蒸发来去除。

WO-A-88/09801 披露了可以在交联剂如聚环氧化物和发泡剂的存在下通过加热将亲水聚合物例如聚丙烯酸钠加工成泡沫塑料形式的超吸收剂。

发泡的超吸收剂的另一种已知生产方法是将作为发泡剂的碳酸盐、碳酸氢盐或二氧化碳加入到携带羧基的单体、交联剂和聚合引发剂的混合物

中，其中单体的聚合与发泡剂的添加同时或在之后不久开始。由于在中和反应中形成的二氧化碳，超吸收剂获得了泡沫结构，参看 EP-A-2 954 438 和 US-A-4 808 637。在 WO-A-95/02002 中公开的方法中，发泡超吸收剂在生产之后与用于后续表面交联的一种或多种反应性化合物混合，再加热到 100-300℃。

含有由酸官能化单烯属不饱和单体衍生的单元的其他吸水性交联聚合物泡沫塑料可从 WO-A-97/31971 和 WO-A-00/52087 中得知。它们例如通过两步法来生产，其中在第一工艺步骤中，含有至少 50mol%被中和的酸官能化单烯属不饱和单体的可聚合含水混合物通过分散细气泡或对自由基呈惰性的气体或通过 2-400 巴的压力下溶解这种气体和随后减压到大气压来发泡，在第二工艺步骤中，发泡的混合物聚合成泡沫状水凝胶。

WO-A-99/44648 同样地披露了可通过上述两步法获得的吸水性泡沫状交联聚合物，但至少 20 mol%酸官能化单体用叔链烷醇胺中和和/或该泡沫状水凝胶的游离酸基在聚合之后用至少一种链烷醇胺中和至少 20mol%。这样生产的泡沫在应用相关条件下是柔性的。

通过上述现有技术方法获得的泡沫塑料具有高的残留单体含量。

为了使超吸收性泡沫塑料可用于卫生制品，通过丙烯酸聚合制备的超吸收性聚合物必须具有低残留单体含量。在这些产物中的残留丙烯酸水平应该优选在 500ppm 以下。这可以在泡沫塑料生产过程中用适当措施，例如适当长的聚合时间、干燥技术等来确保。然而，这些措施不总是充分的，并且增加了所需投资，因此增加了泡沫塑料的生产成本。

本发明的目的是提供增强根据现有方法生产的吸水性交联泡沫塑料的湿强度的方法。

我们已经发现，该目的可以根据本发明通过减少由含有来源于单烯属不饱和酸的单元的吸水性交联聚合物泡沫形成的制品的残留单体含量和提高其湿强度的方法来达到，该方法包括用至少 0.5 重量%的含有伯和/或仲氨基和具有至少 300 的摩尔质量的聚合物处理成型制品。

由吸水性交联聚合物泡沫塑料形成的制品可从以上报道的现有技术中获悉。由现有技术得知的成型泡沫塑料制品全部可以通过根据本发明的方法处理，以便使它们的残留单体含量减少和同时改进它们的湿强度。优选，对可通过从 WO-A-97/31971、WO-A-99/44648 和 WO-A-00/52087 中得知

的两步法获得的泡沫塑料进行根据本发明的处理，例如进行以下步骤：

(I) 通过将对自由基呈惰性的气体在 2-400 巴的压力下溶解在可聚合的含水混合物中并随后将可聚合的含水混合物减压到大气压，或通过分散对自由基呈惰性的气体的细气泡，使以下组分的可聚合含水混合物发泡：

- (a) 任选被中和的酸官能化单烯属不饱和单体，
- (b) 任选的其他单烯属不饱和单体，
- (c) 交联剂，
- (d) 引发剂，
- (e) 0.1-20 重量% 的至少一种表面活性剂，
- (f) 任选的至少一种增溶剂，和
- (g) 任选的增稠剂，泡沫稳定剂，聚合调节剂，填料和/或泡核作用剂，和

(II) 将已发泡的混合物聚合成泡沫状水凝胶，以及在适宜时，将该泡沫状聚合物的水含量调节至 1-60 重量%。

优先选择可通过用叔链烷醇胺中和酸官能化单体 (a) 和/或通过聚合之后用至少一种链烷醇胺中和水凝胶泡沫塑料的游离酸基获得的那些吸水性交联聚合物泡沫塑料，中和度在每一种情况下是至少 20mol% 和优选至少 40mol%。

就发泡材料部分而言的任何胶粘性可以通过另外洒入细粒亲水粉末来解决。

将可聚合含水混合物加工成具有加工稳定性和可形成任意形状的泡沫塑料。该可聚合的含水混合物含有作为组分 (a) 的任选被中和的酸官能化单烯属不饱和单体。这类单体例如包括单烯属不饱和 C<sub>3</sub>-C<sub>25</sub>-羧酸或酸酐，

例如丙烯酸, 甲基丙烯酸, 乙基丙烯酸,  $\alpha$ -氯丙烯酸, 巴豆酸, 马来酸, 马来酸酐, 衣康酸, 柠康酸, 中康酸, 戊烯二酸, 乌头酸和富马酸。

有用的(a)组单体另外包括单烯属不饱和磺酸, 例如乙烯基磺酸, 烯丙基磺酸, 丙烯酸磺乙基酯, 甲基丙烯酸磺乙基酯, 丙烯酸磺丙基酯, 甲基丙烯酸磺丙基酯, 2-羟基-3-丙烯酰氧基磺酸, 2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基磺酸, 乙烯基膦酸, 烯丙基膦酸和 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸。这些单体可以单独使用或彼此混合以生产超吸收性泡沫塑料。优选的(a)组单体是丙烯酸, 甲基丙烯酸, 乙烯基磺酸, 丙烯酰氨基丙磺酸或它们的混合物, 例如丙烯酸和甲基丙烯酸的混合物, 丙烯酸和丙烯酰氨基丙磺酸的混合物, 丙烯酸和乙烯基磺酸的混合物。

视需要而定, 这些单体可以被中和。有用的中和剂例如包括碱金属碱或氨或胺类。优选的中和剂是氢氧化钠水溶液和氢氧化钾水溶液。然而, 中和还可以使用碳酸钠, 碳酸氢钠, 碳酸钾或碳酸氢钾或其他的碳酸盐, 碳酸氢盐或氨来进行。在单体中的酸基例如用至少一种上述碱来中和 15-90 mol%。

如果适当的话, 可聚合含水混合物可以含有(b)组的单体。(b)组的单体是可与单体(a)和(c)共聚的其他单烯属不饱和单体。它们例如包括单烯属不饱和羧酸的酰胺和腈, 例如丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺和 N-乙烯基甲酰胺, 丙烯腈和甲基丙烯腈; 卤化二烷基二烯丙基铵, 例如氯化二甲基二烯丙基铵, 氯化二乙基二烯丙基铵, 溴化烯丙基吡啶鎓; N-乙烯基咪唑类, 例如 N-乙烯基咪唑, 1-乙烯基-2-甲基咪唑; 和 N-乙烯基咪唑啉类, 例如 N-乙烯基咪唑啉, 1-乙烯基-2-甲基咪唑啉, 1-乙烯基-2-乙基咪唑啉或 1-乙烯基-2-丙基咪唑啉, 它们各自可以游离碱的形式、季化形式或作为盐在聚合中使用。还适合的是丙烯酸二烷基氨基烷基酯和甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯, 丙烯酸二甲基氨基乙基酯, 甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯, 丙烯酸二乙氨基乙基酯和甲基丙烯酸二乙氨基乙基酯。碱性酯类优选以季化形式或作为盐使用。有用的(b)组化合物此外包括例如饱和  $C_1$ - $C_4$ -羧酸的乙烯基酯, 如甲酸乙烯酯, 乙酸乙烯酯或丙酸乙烯酯; 在烷基中具

有至少 2 个碳原子的烷基乙烯基醚，例如乙基乙烯基醚或丁基乙烯基醚；单烯属不饱和  $C_3$ - $C_6$  羧酸的酯类，例如一元  $C_1$ - $C_{18}$  醇和丙烯酸、甲基丙烯酸或马来酸的酯；马来酸的单酯，例如马来酸单甲酯。其他有用的 (b) 组单体是苯乙烯，烷基取代的苯乙烯，例如乙基苯乙烯或叔丁基苯乙烯。

(b) 组单体还可以以彼此的混合物，例如乙酸乙烯酯和丙烯酸乙酯按任何合乎需要的比例的混合物与单体 (a) 和 (c) 在共聚中使用。

(c) 组单体具有至少 2 个烯属不饱和键。这类单体通常在聚合反应中用作交联剂，其实例是  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺，各自由具有 106-8500、优选 400-2000 的分子量  $M_w$  的聚乙二醇得到的聚乙二醇二丙烯酸酯和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，二丙烯酸乙二醇酯，二丙烯酸丙二醇酯，二丙烯酸丁二醇酯，二丙烯酸己二醇酯，二甲基丙烯酸己二醇酯，甲基丙烯酸烯丙酯，环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，用丙烯酸或甲基丙烯酸酯化两次或三次的多元醇例如甘油和季戊四醇，三烯丙基胺，四烯丙基乙二胺，二乙烯基苯，邻苯二甲酸二烯丙酯，具有 126-4000 分子量  $M_w$  的聚乙二醇的聚乙二醇二乙烯基醚，三羟甲基丙烷二烯丙基醚，丁二醇二乙烯基醚，季戊四醇三烯丙基醚和/或二乙烯基亚乙基脲。优选使用水溶性交联剂，例如  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺，由 2-400mol 环氧乙烷和 1mol 二醇或多元醇的加合物得到的聚乙二醇二丙烯酸酯和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯，2-400mol 的环氧乙烷和 1mol 二醇或多元醇的加合物的乙烯基醚，二丙烯酸乙二醇酯，二甲基丙烯酸乙二醇酯，或 6-20mol 环氧乙烷和 1mol 甘油的加合物的三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯，季戊四醇三烯丙基醚和/或二乙烯基脲。

还适合作为交联剂的是含有至少一个可聚合烯属不饱和基团和至少一个其他官能团的化合物。在这些交联剂中的官能团必须能与单体 (a) 中的官能团、主要是羧基或磺基反应。适合官能团的实例是羟基，氨基，环氧基和氮丙啶基。

还适合作为交联剂的是具有至少两个能与所用(a)组单体中的羧基和磺基反应的官能团的那些化合物。适合的官能团已经在上文提及,即羟基,氨基,环氧基,异氰酸酯,酯,酰胺和氮丙啶基。这些交联剂的例子是乙二醇,二甘醇,三甘醇,四甘醇,聚乙二醇,甘油,聚甘油,丙二醇,聚丙二醇,环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,山梨糖醇酐脂肪酸酯,乙氧基化山梨糖醇酐脂肪酸酯,三羟甲基丙烷,季戊四醇,1,3-丁二醇,1,4-丁二醇,聚乙烯醇,山梨糖醇,聚缩水甘油醚例如乙二醇二缩水甘油醚,聚乙二醇二缩水甘油醚,甘油二缩水甘油醚,甘油多缩水甘油醚,双甘油多缩水甘油醚,聚甘油多缩水甘油醚,山梨糖醇多缩水甘油醚,季戊四醇多缩水甘油醚,丙二醇二缩水甘油醚和聚丙二醇二缩水甘油醚,多氮丙啶化合物例如2,2-双羟甲基丁醇三[3-(1-氮丙啶基)丙酸酯],1,6-六亚甲基二亚乙基脲,4,4'-二甲烷双(苯基)-N,N'-二亚乙基脲,卤代环氧化合物例如表氯醇和 $\alpha$ -甲基氯乙醇,多异氰酸酯例如2,4-甲苯二异氰酸酯和己撑二异氰酸酯,碳酸亚烷基酯例如1,3-二氧戊环-2-酮和4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮,聚季胺例如二甲胺与表氯醇的缩合物,二烯丙基-二甲基氯化铵的均聚物和共聚物,以及(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯的均聚物和共聚物,适当的话,例如用甲基氯季化。

其他适当的交联剂是能形成离子交联键的多价金属离子。这种交联剂的实例是镁、钙、钡和铝离子。这些交联剂例如作为氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐加入到含水可聚合溶液中。特别优选的这类交联剂是铝酸钠。

其他适合的交联剂是同样能形成离子交联键的多官能碱例如多胺和它们的季化盐。多胺的实例是乙二胺,二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,四亚乙基五胺,五亚乙基六胺。

在该方法的一个实施方案中,使用两种不同的交联剂,其中的一种可溶于水中和另一种不溶于水中。可溶于反应混合物的水相中的亲水交联剂以通常方式导致了所得聚合物的相对均匀的交联,这在超吸收剂的生产中是常见的。在可聚合含水混合物中不溶或具有仅仅有限溶解度的疏水交联剂集中在气相和可聚合的水相之间的表面活性剂夹层中。这意味着,在后

续聚合中，泡沫塑料的表面比超吸收水凝胶的内部更广泛地交联。这直接在超吸收泡沫塑料的生产中获得了泡沫塑料的芯/壳结构。在现有技术生产方法中，超吸收泡沫塑料的这种广泛表面交联只有通过已经成型的发泡超吸收剂的后续表面交联才有可能。在常规工序中，这种独立的工艺步骤是后续交联所必需的，但这在本发明的方法中可以省略或另外进行。

(a) 组单体以例如 10-90 重量%、优选 20-85 重量%的量存在于可聚合含水混合物中。(b) 组单体只有在适当场合下用于改性该超吸收泡沫塑料，可以以至多 50 重量%的量、优选以至多 20 重量%的量存在于可聚合含水混合物中。交联剂 (c) 以例如 0.001-12 重量%的量、优选 0.01-8 重量%的量存在于反应混合物中。

可以使用的聚合引发剂是在聚合条件下形成自由基和通常用于制备超吸收剂的所有引发剂。还可以通过电子束对可聚合含水混合物的作用来引发聚合。然而，聚合还可以在没有任何上述类型的引发剂的存在下通过在光引发剂的存在下的高能辐射来起动。

可聚合含水混合物含有作为组分 (e) 的 0.1-20 重量%的至少一种表面活性剂。表面活性剂对于泡沫的产生和稳定是至关重要的。可以使用阴离子、阳离子或非离子型表面活性剂或彼此相容的表面活性剂的混合物。可以使用低分子量或聚合表面活性剂，以及不同或相似类型的表面活性剂的混合物已经证明是有利的。非离子型表面活性剂的例子是环氧烷、尤其环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷和醇类、胺类、酚类、萘酚类或羧酸类的加合物。有利地使用的表面活性剂是环氧乙烷和/或环氧丙烷和含有至少 10 个碳原子的醇类的加合物，其中这些加合物按 1 mol 醇计含有 3-200mol 的环氧乙烷和/或环氧丙烷。这些加合物含有嵌段形式或无规分布的环氧烷单元。非离子型表面活性剂的例子是 7mol 环氧乙烷和 1mol 牛油脂肪醇的加合物，9mol 环氧乙烷与 1mol 牛油脂肪醇的加合物以及 80mol 环氧乙烷和 1mol 牛油脂肪醇的加合物。其他工业非离子型表面活性剂包括羰基合成醇或齐格勒醇类与 5-12mol 环氧乙烷/mol 醇，尤其与 7mol 环氧乙烷的反应产物。其他工业非离子型表面活性剂通过蓖麻油的乙氧基化获得。例如，

每 mol 蓖麻油上加成 12-80mol 的环氧乙烷。其他工业产品是例如 18mol 环氧乙烷与 1mol 牛油脂肪醇的反应产物, 10mol 环氧乙烷和 1mol  $C_{13}/C_{15}$  羰基合成醇的加合物, 7-8mol 环氧乙烷和 1mol 的  $C_{13}/C_{15}$  羰基合成醇的反应产物。其他适合的非离子型表面活性剂是苯酚烷氧基化物例如已与 9mol 环氧乙烷反应的对叔丁基苯酚, 或 1mol  $C_{12}-C_{18}$ -醇和 7.5mol 环氧乙烷的反应产物的甲基醚。

上述非离子型表面活性剂例如可以通过用硫酸酯化来转化为相应的硫酸半酯。该硫酸半酯以碱金属或铵盐形式用作阴离子表面活性剂。适当的阴离子表面活性剂的例子是环氧乙烷和/或环氧丙烷和脂肪醇的加合物的硫酸半酯的碱金属盐或铵盐, 烷基苯磺酸的碱金属盐或铵盐, 或烷基酚醚硫酸酯的碱金属盐或铵盐。所述类型的产物是市场上可买到的。商品阴离子表面活性剂的例子是已与 106mol 环氧乙烷反应的  $C_{13}/C_{15}$  羰基合成醇的硫酸半酯的钠盐, 十二烷基苯磺酸的三乙醇胺盐, 烷基酚醚硫酸酯的钠盐和 106mol 环氧乙烷与 1mol 牛油脂肪醇的反应产物的硫酸半酯的钠盐。其他适当的阴离子表面活性剂是  $C_{13}/C_{15}$  羰基合成醇的硫酸半酯, 链烷烃磺酸例如  $C_{15}$ -烷基磺酸盐, 烷基取代的苯磺酸和烷基取代的萘磺酸例如十二烷基苯磺酸和二正丁基萘磺酸, 以及脂肪醇磷酸酯例如  $C_{15}/C_{18}$  脂肪醇磷酸酯。可聚合含水混合物可以含有非离子型表面活性剂和阴离子表面活性剂的混合物或非离子型表面活性剂的混合物或阴离子表面活性剂的混合物。阳离子表面活性剂也是适当的。它们的实例是用硫酸二甲酯季化的 6.5mol 环氧乙烷与 1mol 油胺的反应产物, 氯化二硬脂基二甲基铵, 氯化月桂基三甲基铵, 溴化鲸蜡基吡啶鎓和用硫酸二甲酯季化的硬脂酸的三乙醇胺酯, 并且优选用作阳离子表面活性剂。

可聚合含水混合物的表面活性剂含量优选是 0.5-10 重量%。在大多数场合下, 可聚合含水混合物具有 1.5-8 重量%的表面活性剂含量。

视需要而定, 可聚合含水混合物可以含有作为组分 (f) 的至多 50 重量%、优选 1-25 重量%的至少一种增溶剂。它是指水混溶性有机溶剂, 例如醇类, 二醇类, 聚乙二醇和由此衍生的单醚, 在分子中不含双键的单醚

类。适当的醚是甲基乙二醇，丁基乙二醇，丁基二甘醇，甲基二甘醇，丁基三甘醇，3-乙氧基-1-丙醇和甘油一甲基醚。

如果需要，可聚合含水混合物还可以含有增稠剂，泡沫稳定剂，聚合调节剂，填料和泡核作用剂。

为了改变超吸收剂的性能，例如对水的吸收速度和吸收能力，可以有利地将聚合调节剂或几种聚合调节剂的混合物加入到含水反应混合物中。适当的聚合调节剂的例子是甲酸，硫代化合物例如 2-巯基乙醇，巯基丙醇，巯基丁醇，月桂基硫醇，巯基乙酸或胺类例如三乙胺，吗啉或吡啶。聚合调节剂的量可以高达所用单体重量的 10%。如果使用聚合调节剂，优选使用单体重量的 0.1-5%。

任选使用的在 (g) 下所述的成分可以单独或作为混合物在根据本发明的聚合物的生产中使用。然而，不存在增稠剂、泡沫稳定剂、填料、泡核作用剂和聚合调节剂也是可行的。

吸水性交联聚合物泡沫塑料通过上述可聚合含水混合物在第一步中发泡和在第二步中聚合来生产。聚合优选通过用微波加热发泡混合物来进行。

成型泡沫制品例如可以作为高度多达 2m 的片材、块状体或卷材生产，或作为厚度为几 mm、例如 0.5-7mm 的薄膜生产。对于 2.45GHz 微波，优选的泡沫高度（在发泡上升方向）是在 10-100 厘米的范围内。可以从这种泡沫塑料块料中切割出所有需要的片材或毡料（fleece）厚度。

优先选择具有开孔结构、尤其优选具有 >90% 的开孔含量的泡沫制品。

为了改进上述泡沫塑料的湿强度和减少它们的残留单体含量，它们在另一步骤中用含有伯和/仲氨基且具有至少 300 的摩尔质量  $M_w$  的至少一种聚合物处理。泡沫塑料的处理可以通过让热空气流经泡沫塑料和将含有伯和/或仲氨基的聚合物加入到该空气中、例如以气溶胶的形式加入到该空气中来进行。

聚合处理剂通常以通过将它们溶解在溶剂中的溶解形式使用。它们还可以以水分散体的形式或在有机溶剂中的分散体形式应用于泡沫塑料。该处理可以例如通过将泡沫制品浸入含有溶解或分散形式的至少一种含伯和

/或仲氨基的聚合物的液体中来进行。或者，还可以通过喷雾将具有溶解或分散的聚合处理剂的液体施涂于泡沫塑料表面上。然后例如通过干燥泡沫塑料从这样处理的泡沫制品中去除溶剂。

泡沫塑料表面的任何处理还可以通过施涂交联聚合物或交联外鞘来进行，例如通过首先将含有伯和/或仲氨基的聚合物施涂于泡沫塑料的表面上，然后添加交联剂和使之与聚合物的官能团反应。有用的交联剂包括携带至少两个胺反应性基团的所有化合物，例如酸官能化物，环氧化物，醛类，酮类，酯类，丙烯酸酯类，甲基丙烯酸酯类，氮丙啶类，乙烯基砜类。

施涂技术包括首先喷雾和浸渍。但泡沫塑料还可以利用辊或铸膜器被该溶液饱和。优选的施涂技术是喷雾和浸渍。

有用的溶剂原则上包括聚合物在其中可溶的所有溶剂。优选使用的溶剂是水以及水与水溶性溶剂的混合物，水溶性溶剂是例如甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，丙酮和/或甲基乙基酮。理想地选择溶剂-水混合物，使得超吸收泡沫塑料在该溶剂混合物中仅最低程度地溶胀。

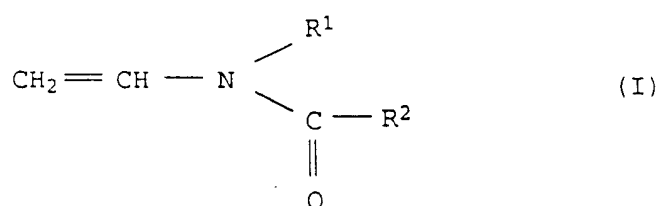
含伯和/或仲氨基的聚合物例如可以在聚合发生之后，在泡沫塑料生产过程的任何阶段，优选在干燥步骤之前应用。溶剂和水然后可以同时从反应混合物中去除。但还可以想得到的是，首先干燥泡沫塑料，再在后续步骤中进行涂布。此后必须从经过处理的泡沫制品中去除溶剂，例如通过重新干燥泡沫塑料进行。涂敷的泡沫塑料例如在 40-160℃，优选至多 110℃，在大气压或减压例如 5-300 毫巴下干燥，优选 10-70 毫巴和 60-110℃。

决定聚合处理剂的添加量，使得由含有来源于单烯属不饱和酸的单元的吸水性交联聚合物泡沫塑料形成的制品的残留单体含量得到减少和湿强度得到提高。聚合处理剂优选以使得所得聚合物的量是至少 0.5 重量%的这种量添加。含氨基的聚合物的量多达 80 重量%是可行的，基于泡沫塑料计。优选使用 0.5-40 重量%和尤其 1-20 重量%的聚合处理剂，基于泡沫塑料计。

有用的聚合处理剂包括含有伯和/或仲氨基和/或铵基的阳离子合成聚合物。这些阳离子聚合物的实例是未交联的乙烯基胺聚合物，交联的乙烯

基胺聚合物，聚乙烯亚胺，烷氧基化聚乙烯亚胺，交联聚乙烯亚胺，酰胺化聚乙烯亚胺，烷基化聚乙烯亚胺，非交联聚乙烯基胍，交联聚乙烯基胍，烷氧基化聚乙烯胺，聚烯丙基胺和/或赖氨酸、鸟氨酸或精氨酸的聚合物，或天然来源的聚合物，例如脱乙酰壳多糖。

乙烯胺聚合物（即，含有乙烯基胺单元的聚合物）例如可以由以下通式的开链 N-乙烯基羧酰胺制备：



其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  是相同或不同的，各自是氢或  $\text{C}_1-\text{C}_6$  烷基。有用的单体例如包括 N-乙烯基甲酰胺（在通式 I 中  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$ ），N-乙烯基-N-甲基甲酰胺，N-乙烯基乙酰胺，N-乙烯基-N-甲基乙酰胺，N-乙烯基-N-乙基乙酰胺，N-乙烯基-N-甲基丙酰胺和 N-乙烯基丙酰胺。为了制备这些聚合物，所述单体可以单独，或彼此混合，或与其他单烯属不饱和单体一起聚合。N-乙烯基甲酰胺的均聚物和共聚物优选作为起始原料。乙烯胺聚合物例如可以从 US-A-4 421 602、US-A-5 334 287、EP-A-0 216 387 和 EP-A-0 251 182 中得知。它们通过含有由通式 I 的单体衍生的单元的聚合物的酸、碱或酶水解来获得。

用于与 N-乙烯基羧酰胺共聚的有用的单烯属不饱和单体包括可与之共聚的所有化合物。它们的实例是 1-6 个碳原子的饱和羧酸类的乙烯酯，例如甲酸乙烯酯，乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯；和乙烯醚，例如  $\text{C}_1-\text{C}_6$  烷基乙烯醚，例如甲基或乙基乙烯基醚。有用的共聚单体进一步地包括烯属不饱和  $\text{C}_3-\text{C}_6$  羧酸类，例如丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸，巴豆酸，衣康酸和乙烯基乙酸以及它们的碱金属和碱土金属盐，所述羧酸的酯类、酰胺和腈类，例如丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯。

其他有用的羧酸酯由在各种情况下仅一个 OH 基团被酯化的二醇或聚亚烷基二醇获得，例如丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟乙酯，丙烯酸羟丙酯，丙烯酸羟丁酯，甲基丙烯酸羟丙酯，甲基丙烯酸羟丁酯以及具有 500-10000 摩尔质量的聚亚烷基二醇的单丙烯酸酯。有用的共聚用单体进一步包括烯属不饱和羧酸与氨基醇的酯类，例如丙烯酸二甲氨基乙酯，甲基丙烯酸二甲氨基乙酯，丙烯酸二乙氨基乙基酯，甲基丙烯酸二乙氨基乙基酯，丙烯酸二甲氨基丙酯，甲基丙烯酸二甲氨基丙酯，丙烯酸二乙氨基丙酯，丙烯酸二甲氨基丁酯和丙烯酸二乙氨基丁酯。碱性丙烯酸酯可以以游离碱，与无机酸如盐酸、硫酸或硝酸的盐，与有机酸如甲酸、乙酸、丙酸或磺酸的盐的形式，或以季化形式使用。有用的季化剂包括例如硫酸二甲酯，硫酸二乙酯，氯代甲烷，氯乙烷或苄基氯。

有用的共聚用单体进一步地包括单烯属不饱和羧酸的酰胺比如丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺；以及具有 1-6 个碳原子的烷基的单烯属不饱和羧酸的 N-烷基单酰胺和二酰胺，例如 N-甲基丙烯酰胺，N,N-二甲基丙烯酰胺，N-甲基甲基丙烯酰胺，N-乙基丙烯酰胺和 N-丙基丙烯酰胺和叔丁基丙烯酰胺，以及碱性（甲基）丙烯酰胺，例如二甲氨基乙基 丙烯酰胺，二甲氨基乙基 甲基丙烯酰胺，二乙氨基乙基 丙烯酰胺，二乙氨基乙基 甲基丙烯酰胺，二甲氨基丙基 丙烯酰胺，二乙氨基丙基 丙烯酰胺，二甲氨基丙基 甲基丙烯酰胺和二乙氨基丙基 甲基丙烯酰胺。

有用的共聚用单体进一步地包括 N-乙烯基吡咯烷酮，N-乙烯基己内酰胺，丙烯腈，甲基丙烯腈，N-乙烯基咪唑以及取代的 N-乙烯基咪唑，例如 N-乙烯基-2-甲基咪唑，N-乙烯基-4-甲基咪唑，N-乙烯基-5-甲基咪唑，N-乙烯基-2-乙基咪唑；和 N-乙烯基咪唑啉类，比如 N-乙烯基咪唑啉，N-乙烯基-2-甲基咪唑啉和 N-乙烯基-2-乙基咪唑啉。N-乙烯基咪唑类和 N-乙烯基咪唑啉类不仅可以以游离碱的形式使用，而且可以在用无机酸或有机酸中和之后或在季化之后使用，季化优选用硫酸二甲酯，硫酸二乙酯，氯代甲烷或苄基氯进行。还有用的是卤化二烯丙基二烷基铵，例如二烯丙基-二甲基氯化铵。

有用的共聚单体进一步地包括含磺基的单体，例如乙烯基磺酸，烯丙基磺酸，甲基烯丙基磺酸，苯乙烯磺酸，这些酸的碱金属或铵盐，或 3-磺丙基丙烯酸盐。因为这些两性共聚物含有的阳离子单元多于阴离子单元，所以它们总体上具有阳离子电荷。

这些共聚物例如含有共聚形式的以下组分：

- 99.99-1 mol%、优选 99.9-5 mol%的通式 I 的 N-乙烯基羧酰胺，和
- 0.01-99 mol%、优选 0.1-95 mol%的可与之共聚的其他单烯属不饱和单体。

交联乙烯胺聚合物可以通过将 N-乙烯基羧酰胺如 N-乙烯基甲酰胺在至少一组含有至少两个单烯属不饱和双键的单体的存在下聚合和随后水解该交联的聚合物来制备。含有至少两个单烯属不饱和双键的适合交联剂例如是 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺，二丙烯酸乙二醇酯，二甲基丙烯酸乙二醇酯，二丙烯酸丙二醇酯，二丙烯酸丁二醇酯，甲基丙烯酸烯丙酯，具有 106-8500 的摩尔质量  $M_w$  的聚乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，具有 126-4000 的摩尔质量  $M_w$  的聚亚烷基二醇的二乙烯基醚，二乙烯基亚乙基脲和丁二醇的二乙烯基醚。交联剂例如以 0-10 重量%、优选 0.01-5.0 重量%和尤其 0.05-2 重量%的量使用，相对于所要聚合的单体计。

N-乙烯基羧酰胺与含有至少两个单烯属不饱和双键的单体的聚合还可以在上述共聚单体如一价醇的丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、N-乙烯基吡咯烷酮和苯乙烯的存在下进行。

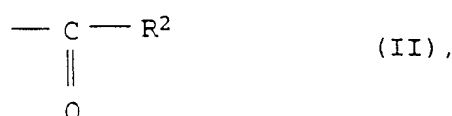
交联乙烯胺聚合物另外可以通过让未交联的含乙烯基胺单元的聚合物与具有至少两个与氨基反应的官能团的交联剂，例如醛类，如甲醛、戊二醛、表氯醇和多官能环氧化物反应来获得。

为了制备乙烯胺聚合物，优选由 N-乙烯基甲酰胺的均聚物或通过以下单体的共聚获得的共聚物起始：

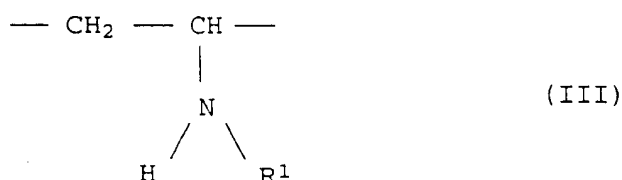
- N-乙烯基甲酰胺，与
- 甲酸乙烯酯，乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，丙烯腈，N-乙烯基己内酰胺，N-乙烯基脲，丙烯酸，N-乙烯基吡咯烷酮，或  $C_1$ - $C_6$ -烷基乙烯基醚，

随后水解该均聚物或共聚物，由共聚的 N-乙烯基甲酰胺单元形成乙烯胺单元，水解度例如是 0.1-100 mol%。

上述聚合物的水解根据已知方法通过酸、碱或酶的作用来进行。这通过解离以下基团：



其中  $\text{R}^2$  如对于通式 I 所定义，将上述通式 I 的共聚单体转化为含有下式的乙烯胺单元的聚合物：



其中  $\text{R}^1$  如对于通式 I 所定义。当使用酸作为水解剂时，单元 III 作为铵盐存在。

通式 I 的 N-乙烯基羧酰胺的均聚物和它们的非交联或交联共聚物可以水解至 0.1-100mol% 的程度，优选至 70-100mol% 的程度。在大多数情况下，该均聚物和共聚物的水解度是 5-95mol%。均聚物的水解度与聚合物的乙烯胺单元含量同义。在含有由乙烯基酯衍生的单元的共聚物的情况下，N-乙烯基甲酰胺单元的水解可以附带有酯基的水解与乙烯醇单元的形成。当共聚物的水解在氢氧化钠水溶液的存在下进行，情况尤其如此。共聚的丙烯腈同样在水解中被化学改性，例如被转化为酰胺基或羧基。含有乙烯基胺单元的均聚物和共聚物可以任选含有至多 20mol% 的脒单元，例如通过甲酸与两个相邻氨基的反应形成，或通过氨基与相邻酰胺基的分子内反应，例如共聚的 N-乙烯基甲酰胺的分子内反应来形成。乙烯胺聚合物的摩尔质量  $M_w$  例如是 500-10 000 000，优选 1000-5 000 000（通过光散射测定）。该摩尔质量范围例如对应于 5-300、优选 10-250 的 K 值（通过

H.Fikentscher 的方法在 5%氯化钠水溶液中在 25℃下以 0.5 重量%的聚合物浓度测定)。

乙烯胺聚合物优选以无盐形式使用。乙烯胺聚合物的无盐水溶液例如通过使用具有例如 1000-500 000 道尔顿、优选 10 000-300 000 道尔顿的分子量筛截的适合膜进行超滤由上述含盐聚合物溶液来制备。下文所述的含有氨基和/或铵基的其他聚合物的水溶液同样可以通过超滤以无盐形式获得。

聚乙烯基胍可以由上述含有乙烯基胺单元的聚合物，即由通式 I 的 N-乙烯基羧酰胺的水解均聚物和它们的共聚物来合成。

一般，非交联聚乙烯基胍是水溶性聚合物。在聚乙烯基胍的制备中，理想的是，聚乙烯基酰胺的水解是大量到基本上完全，即大约 10%到 100%完全，优选大约 30%到 100%完全。为了获得本发明的全部优点，至少大约 50%、更优选至少大约 90%的酰胺基被水解成胺官能团。该胺官能化聚合物可以含有其他可共聚单元，即其他单烯属不饱和单体，只要该聚合物具有充分的，即至少 10%、优选至少 25%乙烯基胺单元即可。为了获得本发明的全部优点，该聚合物含有至少 50%、更优选至少 75%乙烯胺单元。

聚乙烯基胍优选通过让聚乙烯胺与具有通式  $R^1R^2N-CN$  的氰基反应来制备。该氰基与聚乙烯胺的氨基反应，获得了聚乙烯基胍。基团  $R^1$  和  $R^2$  例如可以是氢， $C_1-C_4$  烷基， $C_3-C_6$  氰基烷基，苯基，苯甲基，烷基取代的苯基，萘基，以及类似脂族和芳族基团。烷基  $R^1$  和  $R^2$  可以是直链或支化的。它们可以是取代的或未被取代的。在聚乙烯基胍的合成中使用的该聚乙烯胺可以是交联或非交联的，并且可以含有除了乙烯胺单元以外的其他单体单元。该方法可以用于生产交联或非交联聚乙烯基胍。

生产非交联聚乙烯基胍的以上方法还可以用于生产交联聚乙烯基胍。交联用于使该聚乙烯基胍聚合物在水中基本不溶。例如，微交联聚乙烯基胍具有低于大约 20%、优选低于大约 10%、最优选大约 0.01-7%的交联密度。

当使用时,交联剂的含量最优选是低于大约7重量%、典型地大约0.1-5重量%,基于单体的总重量计。聚乙烯基胍可以以两种不同的方式交联。一种方式利用与N-乙烯基酰胺共聚和因此形成聚合骨架的一部分的烯属不饱和交联单体。交联的聚N-乙烯基酰胺然后被水解,获得了交联聚N-乙烯基酰胺,进而被转化为交联聚乙烯基胍。

聚乙烯基胍还可以在溶液中通过将未交联的聚乙烯基胍悬浮或溶解在水性介质中,然后添加可以通过与聚合物的胍基反应而使聚乙烯基胍交联的二或多官能化合物来进行交联。该聚乙烯基胍可以以游离碱形式或可以以盐形式存在。这些交联剂例如包括单官能醛类(例如甲醛和乙醛),多官能醛类(例如戊二醛),多官能丙烯酸酯类(例如二丙烯酸丁二醇酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯),卤代醇类(例如表氯醇),二卤化物(例如二溴丙烷),二磺酸酯类(例如, $\text{RS}(\text{O}_2)\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{OS}(\text{O})_2\text{R}$ ,其中n是1-10,和R是甲基或甲苯磺酰基),多官能环氧化物(例如乙二醇二缩水甘油醚),蜜胺树脂(例如购自Cytec Industries, Wayne, NJ的CYMEL 301, CYMEL 303, CYMEL 370, 和 CYMEL 373),羟甲基脲类(例如, N,N'-二羟甲基-4,5-二羟基亚乙基脲)。

一般,交联剂应该可溶于水或醇中并具有与聚乙烯基胍的充分反应性,使得交联以可控方式、优选在大约25-150℃的温度下发生。优选的交联剂是乙二醇二缩水甘油醚(EGDGE),水溶性二缩水甘油醚和二卤代烷,尤其二溴代烷烃。

由N-乙烯基甲酰胺的水解均聚物制备的未交联聚乙烯基胍优选用于减少残留单体含量和同时增加聚合物泡沫塑料的湿强度。

聚乙烯亚胺例如通过在水溶液中在作为催化剂的酸解离化合物、酸或路易斯酸的存在下聚合乙烯亚胺来制备。聚乙烯亚胺例如具有至多2百万、优选200-1 000 000的摩尔质量 $M_w$ 。尤其优先选择具有500-800 000的摩尔质量 $M_w$ 的聚乙烯亚胺。有用的聚乙烯亚胺进一步包括水溶性交联聚乙烯亚胺,其通过聚乙烯亚胺与交联剂如表氯醇或含有2-100个氧化乙烯和/或氧化丙烯单元的聚亚烷基二醇的双氯醇醚的反应来获得,并且还具有游

离伯和/或仲氨基。还有用的是例如通过聚乙烯亚胺用  $C_1$ - $C_{22}$  单羧酸进行酰胺化获得的酰胺化聚乙烯亚胺。有用的阳离子聚合物进一步包括烷基化聚乙烯亚胺和烷氧基化聚乙烯亚胺。烷氧基化使用例如 1-5 个环氧乙烷或氧化丙烯单元/聚乙烯亚胺中的每个 NH 单元来进行。

具有伯和/或仲氨基和/或铵基的有用聚合物还包括聚烯丙基胺。这类聚合物通过烯丙基胺（优选酸中和形式）的均聚来获得，或通过烯丙基胺与以上作为 N-乙烯基羧酰胺的共聚单体描述的其他单烯属不饱和单体共聚来获得。

阳离子聚合物例如具有 8-300、优选 15-180 的 K 值（通过 H. Fikentscher 的方法在 5% 氯化钠水溶液中以 25℃ 和 0.5 重量% 的聚合物浓度下测定）。在 pH4.5 下，例如，它们具有至少 1、优选至少 4 meq/g 聚电解质的电荷密度。

优选的阳离子聚合物是聚乙烯亚胺，含有乙烯基胺单元的聚合物，聚乙烯基胍，含有赖氨酸单元的聚合物或它们的混合物。优选的阳离子聚合物的实例是：

$M_w$  为 250-250000、优选 500-100000 的聚赖氨酸，以及具有 250-250000 的摩尔质量  $M_w$  的赖氨酸缩合物，可共缩合的组分例如选自胺类，多胺类，乙烯酮二聚物，内酰胺，醇类，烷氧基化胺类，烷氧基化醇类和/或非蛋白氨基酸，

乙烯胺均聚物，1 - 99% 水解的聚乙烯基甲酰胺，乙烯基甲酰胺和乙酸乙烯酯、乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮或丙烯酰胺的共聚物，各自具有 3000 - 2,000,000 的摩尔质量  $M_w$ ，和

具有 500-3 000 000 的摩尔质量  $M_w$  的聚乙烯亚胺、交联聚乙烯亚胺或酰胺化聚乙烯亚胺。

本发明的方法提供了就例如单烯属不饱和酸如丙烯酸而言的泡沫塑料中残留单体含量的急剧下降和同时由这种吸水性交联聚合物泡沫塑料形成的泡沫制品的湿强度的显著提高。

本发明因此还提供了可通过上述方法获得的由含有来源于单烯属不饱和酸的单元的吸水性交联聚合物形成的制品。

卫生制品优选是婴儿尿布，失禁产品，女性护理产品（femcare），伤口接触材料或次级伤口敷料。

吸水性泡沫塑料的表征：

超吸收性泡沫塑料的密度通过重量分析法来测定。例如用锋利的刀子由具有 3-5 毫米的规定厚度的均匀泡沫塑料层切割出边长 5 厘米的正方形。称量这些正方形样品，所得重量除以由这些尺寸计算的体积。

吸收能力的测定：

按水/g 超吸收剂计的超吸收性泡沫塑料的吸收能力用 3 毫米厚和各重 1g 的泡沫试件测定。该吸收能力通过茶叶袋试验来测试。所用液体是 0.9% 氯化钠溶液。将 1 g 泡沫材料装入茶叶袋中，然后密封。在这里，重要的是确保茶叶袋提供了用于完全溶胀的充分空间。然后将茶叶袋浸渍在液体中达一定时间，例如 30 分钟，在例如 10 分钟的浸渍时间之后重新称重。空白试验通过将不含超吸收剂的茶叶袋浸渍在该溶液中和测定茶叶袋在上述条件下的重量来测定。然后由下列等式（1）计算吸收能力：

$$\text{吸收能力} = \frac{G_{TS} - G_T}{G_S}$$

其中

$G_{TS}$  是装有溶胀的超吸收性泡沫塑料的茶叶袋的重量

$G_T$  是空白试验中的茶叶袋的重量

$G_S$  是超吸收性泡沫塑料样品的重量。

吸收速率的测定：

自由吸收速率（以下简称 FAR）通过使用锋利的刀从具有 3 mm 均匀厚度的泡沫塑料层中切割出重 1 克的长方形样品获得。将这些样品放置在陪替氏培养皿中，再倒入 20 克的 0.9% 氯化钠溶液。使用计时表来测定该泡沫样品完全吸收 0.9% 氯化钠溶液所需的时间。由下列等式（2）计算按 g/g·秒计的吸收速率 FAR：

$$FAR = 20 \text{ g} / [1 \text{ g} \cdot \text{测量时间（秒）}] \quad (2)$$

### 湿强度的评价:

向在陪替氏培养皿中的1克重和层厚3毫米的泡沫样品倒入20ml 0.9%氯化钠溶液,并使之溶胀30分钟。然后用4个分级标度评价对于弯曲和压缩应力的稳定性(数值越高,稳定性越好)。各个评价是以新的溶胀泡沫样品为基础。

### 压缩应力:

用拇指尽可能地压缩在陪替氏培养皿中的泡沫塑料,并使之再次回复。记录直到泡沫塑料分解为止可以重复该操作的次数。

| 循环次数 | 评级 |
|------|----|
| <2   | 1  |
| 2-4  | 2  |
| 5-8  | 3  |
| >8   | 4  |

### 弯曲应力:

从陪替氏培养皿中取出该泡沫样品,再折叠成180度角。

1是指:泡沫塑料在从该陪替氏培养皿中取出时碎裂

2是指:泡沫塑料在低于90度的弯曲角度下断裂

3是指:泡沫塑料在90-180度的弯曲角度下断裂

4是指:即使当弯曲到180度时泡沫塑料仍保持完整无损。

### 拉伸强度的测定:

拉伸强度按照对在0.9%氯化钠溶液(4)中完全溶胀的泡沫样品(3)进行的拉伸来测定。为此,按照附图,将普通拉伸试验仪的样品夹持器(1)更改为Plexiglas容器(2)。该泡沫样品(3)用夹具(5)固定。使用牵引杆(6)来对泡沫样品施加机械应力。

然后如下进行测量:

首先从3毫米厚的泡沫塑料层中切割出符合DIN 53448/A的哑铃形试样,再放入到拉伸试验机的持器上。然后在Plexiglas容器中装满0.9%氯化钠溶液,使该泡沫塑料溶胀10分钟。由于溶胀而增加的长度被抵消,使溶

胀样品再次处于完全拉伸状态。然后在6mm/min的伸长速度下记录应力-应变图，并用于按照通常方式测定断裂伸长和拉伸强度。各泡沫样品进行8次测量。

所用设备：

购自Zwick的Type Z 050或UPM 1465拉伸试验仪与购自A.S.T GmbH的KAP-S型1kN测力传感器或与购自Hottinger Baldwin Messtechnik的U1型50N测力传感器联用。

残留丙烯酸含量的测定：

所要分析的泡沫塑料在85℃和减压下干燥过夜，再研磨。将250mg的该样品称量到50ml量瓶内，与40ml的0.9%氯化钠溶液混合，再搅拌30分钟。在加入250 μl浓磷酸以后，该量瓶用0.9%氯化钠溶液补充至50 ml，再搅拌另外30分钟。这之后用0.45 μm膜滤器过滤。

丙烯酸浓度通过HPLC相对于外标准来测定。所用柱子是Shimazu IEG预柱和用于分离的Shimpack IE 300x8 P/N 480-07。所使用的流动相是7.5ml的85%正磷酸在5L双蒸水中的溶液。用UV检测器在210nm的波长下进行检测。

除非文中另有规定，否则百分比总是按重量计。聚合物的K值通过H.Fikentscher, Cellulose-Chemie, 13卷, 58-64和71-74 (1932)的方法在0.5%氯化钠水溶液中在25℃和1重量%的聚合物浓度下测定。

## 实施例

对比例1（重复WO-A-99/44648的实施例10）

使用磁力搅拌器在用螺帽密封的罐中混合下列组分：

127.93g的丙烯酸（1.77mol）

93.43g的37.3%丙烯酸钠水溶液（0.37mol）

12.60g的瓜尔豆粉

6.29g的摩尔质量400的聚乙二醇的二丙烯酸聚乙二醇酯

58.78g的80mol环氧乙烷和1mol线性饱和C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>脂肪醇的加成产物的15%水溶液

63.02g的水。

将所得均匀混合物引入到安装有冷却夹套和滴液漏斗的一个密封的2L烧瓶内，再从下面通入二氧化碳。经由齿轮连接于IKA RW28W搅拌器的两个BOKU搅蛋器（egg whisks）已经引入到该烧瓶内。调节二氧化碳气流，使得它以100 l/h的速度在反应混合物中鼓泡。最初将搅拌器传动器调节到200 rpm，以及将二氧化碳通入混合物中达20分钟，以便去除溶解的氧。在这期间，在冷却的同时以使得获得16℃最终温度的这种速度滴加152.42 g的三乙醇胺（1.02 mol）。

随后，添加4.63 g的戊烷和20.99 g的2,2'-偶氮双（2-脒基丙烷）二盐酸盐的3%水溶液，以及将搅拌器速率增加到735rpm。该混合物在该速度下搅动3.5分钟。在该搅动过程结束时，获得了细孔、自由流动的泡沫。

将所得单体泡沫置于具有3mm高度的边缘的DIN-A3-规格的玻璃板上，再用第二块玻璃板覆盖。该泡沫样品用两个VIS UV灯（购自Höhnle的UV 1000）从两侧同时照射4分钟。

所得泡沫塑料层用大约0.3 g滑石粉在两面涂敷，并在70℃的真空干燥箱内完全干燥。为了测定性能，随后通过用水喷雾将该泡沫的一部分调节至10%的水分含量。

残留丙烯酸含量：2900 ppm

聚合物泡沫密度：0.23 g/cm<sup>3</sup>

吸收能力：55.9 g/g

FAR：3.25 g/g 秒

对比例2（重复WO-A-00/52087的实施例2）

使用磁力搅拌器在烧杯内混合下列组分：

303.24 g的丙烯酸（4.21 mol）

117.90 g的37.3%丙烯酸钠水溶液（0.47 mol）

24.36 g的摩尔质量500的聚乙二醇的二丙烯酸聚乙二醇酯

5.57g的80mol环氧乙烷和1mol线性饱和C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>脂肪醇的加成产物

0.15g的水

在用冰冷却的同时，以使得内部温度不超过16℃的这种方式向该溶液添加348.79g (2.69 mol) 的三乙醇胺。将所得溶液转移到压力容器内，以及在12巴的压力下充入二氧化碳达25分钟。在压力下，添加13.92 g的2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐的3%水溶液，以及使用快速二氧化碳气流混合，直到均匀为止。然后在反应混合物中通入二氧化碳达另外5分钟。在12巴的压力下，迫使饱和反应混合物通过具有1mm直径的喷嘴，形成细孔、自由流动的泡沫。

将所得单体泡沫置于具有3mm高度的边缘的DIN-A3-规格的玻璃板上，再用第二块玻璃板覆盖。该泡沫样品用两个VIS UV灯（购自Höhnle的UV 1000）从两侧同时照射4分钟。

所得泡沫塑料层用大约0.3 g滑石粉在两面涂敷，并在70℃的真空干燥箱内完全干燥。为了测定性能，随后通过用水喷雾将该泡沫的一部分调节至10%的水分含量。

残留丙烯酸含量：4500 ppm

聚合物泡沫密度：0.17 g/cm<sup>3</sup>

吸收能力：57.9 g/g

FAR：6.67 g/g 秒。

### 实施例1

使用磁力搅拌器在烧杯内混合下列组分：

209.13 g的丙烯酸 (2.90 mol)

81.31 g的37.3%丙烯酸钠水溶液 (0.32 mol)

9.60 g的摩尔质量400的聚乙二醇的二丙烯酸聚乙二醇酯

25.60 g的80mol环氧乙烷和1mol线性饱和C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>脂肪醇的加成产物的15%水溶液

## 26.62 g的水

在用冰冷却的同时，以使得内部温度不超过16℃的这种方式向该溶液添加240.54g (1.61mol) 的三乙醇胺。将所得溶液转移到压力容器内，以及在12巴的压力下充入二氧化碳达25分钟。在压力下，添加16.00g的2,2'-偶氮双(2-咪基丙烷)二盐酸盐的3%水溶液，以及使用快速二氧化碳气流混合，直到均匀为止。然后在反应混合物中通入二氧化碳达另外5分钟。在12巴的压力下，迫使饱和反应混合物通过具有1mm直径的喷嘴，从而形成细孔、自由流动的泡沫。

将所得单体泡沫置于具有3mm高度的边缘的DIN-A3-规格的玻璃板上，再用第二块玻璃板覆盖。该泡沫样品用两个VIS UV灯（购自H hnle的UV 1000）从两侧同时照射4分钟。

所得泡沫塑料层用大约0.3g滑石粉在两面涂敷，并在75℃的真空干燥箱内完全干燥。

所得泡沫塑料用聚乙烯亚胺（分子量Mw 750, 000）在1: 2w/w水/异丙醇混合物中的3%溶液均匀浸渍，使得聚乙烯亚胺的施加量总计为5%。该泡沫塑料在75℃的真空干燥箱内重新干燥，然后通过用水喷雾调节至10%的水分含量。

残留丙烯酸含量: 200ppm

聚合物泡沫密度: 0.22g/cm<sup>3</sup>

吸收能力: 48.3 g/g

FAR: 5.0 g/g 秒

## 实施例2

使用磁力搅拌器在烧杯内混合下列组分:

209.13 g的丙烯酸 (2.90 mol)

81.31 g的37.3%丙烯酸钠水溶液 (0.32mol)

4.80g的摩尔质量400的聚乙二醇的二丙烯酸聚乙二醇酯

25.60g的80mol环氧乙烷和1mol线性饱和C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>脂肪醇的加成产物的15%水溶液

26.62g的水

在用冰冷却的同时，以使得内部温度不超过16℃的这种方式向该溶液添加240.54g（1.61mol）的三乙醇胺。将所得溶液转移到压力容器内，以及在12巴的压力下充入二氧化碳达25分钟。在压力下，添加16.00g的2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐的3%水溶液，以及使用快速二氧化碳气流混合，直到均匀为止。然后在反应混合物中通入二氧化碳达另外5分钟。在12巴的压力下，迫使饱和反应混合物通过具有1mm直径的喷嘴，从而形成细孔、自由流动的泡沫。

将所得单体泡沫置于具有3mm高度的边缘的DIN-A3-规格的玻璃板上，再用第二块玻璃板覆盖。该泡沫样品用两个VIS UV灯（购自Höhnle的UV 1000）从两侧同时照射4分钟。

所得泡沫塑料层用大约0.3 g滑石粉在两面涂敷，并在75℃的真空干燥箱内完全干燥。

所得泡沫塑料用聚乙烯亚胺（分子量M<sub>w</sub>=750,000）在1: 2w/w水/异丙醇混合物中的3%溶液均匀浸渍，使得聚乙烯亚胺的施加量总计为10%。该泡沫塑料在75℃的真空干燥箱内重新干燥，然后通过用水喷雾调节至10%的水分含量。

残留丙烯酸含量：80ppm

聚合物泡沫密度：0.26g/cm<sup>3</sup>

吸收能力：45.3g/g

FAR：5.0g/g 秒

实施例3

使用磁力搅拌器在烧杯内混合下列组分：

209.13 g 的丙烯酸（2.90 mol）

81.31 g 的37.3% 丙烯酸钠水溶液（0.32 mol）

9.60 g 的摩尔质量400的聚乙二醇的二丙烯酸聚乙二醇酯

25.60 g 的80mol环氧乙烷和1mol线性饱和C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> 脂肪醇的加成产物的15%水溶液

26.62 g 的水

在用冰冷却的同时，以使得内部温度不超过16℃的这种方式向该溶液添加240.54g (1.61mol) 的三乙醇胺。将所得溶液转移到压力容器内，以及在12巴的压力下充入二氧化碳达25分钟。在压力下，添加16.00g的2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐的3%水溶液，以及使用快速二氧化碳气流混合，直到均匀为止。然后在反应混合物中通入二氧化碳达另外5分钟。在12巴的压力下，迫使饱和反应混合物通过具有1mm直径的喷嘴，从而形成细孔、自由流动的泡沫。

将所得单体泡沫置于具有3mm高度的边缘的DIN-A3-规格的玻璃板上，再用第二块玻璃板覆盖。该泡沫样品用两个VIS UV灯（购自Höhnle的UV 1000）从两侧同时照射4分钟。

所得泡沫塑料层用大约0.3g滑石粉在两面涂敷，并在75℃的真空干燥箱内完全干燥。

所得泡沫塑料用聚乙烯胺（K值90）在7: 3 w/w水/乙醇混合物中的2%溶液均匀喷雾，使得聚乙烯胺的施加量总计为4%。该泡沫塑料在75℃的真空干燥箱内重新干燥，然后通过用水喷雾调节至10%的水分含量。

残留丙烯酸含量：300ppm

聚合物泡沫密度：0.21 g/cm<sup>3</sup>

吸收能力：47.3 g/g

FAR：4.8 g/g 秒

#### 实施例4

使用磁力搅拌器在烧杯内混合下列组分：

209.13 g的丙烯酸（2.90 mol）

81.31 g的37.3%丙烯酸钠水溶液（0.32 mol）

4.80 g的摩尔质量400的聚乙二醇的二丙烯酸聚乙二醇酯

25.60 g的80mol环氧乙烷和1mol线性饱和C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> 脂肪醇的加成产物的15%水溶液

26.62g的水

在用冰冷却的同时，以使得内部温度不超过16℃的这种方式向该溶液添加240.54g (1.61mol) 的三乙醇胺。将所得溶液转移到压力容器内，以及在12巴的压力下充入二氧化碳达25分钟。在压力下，添加16.00g的2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐的3%水溶液，以及使用快速二氧化碳气流混合，直到均匀为止。然后在反应混合物中通入二氧化碳达另外5分钟。在12巴的压力下，迫使饱和反应混合物通过具有1mm直径的喷嘴，从而形成细孔、自由流动的泡沫。

将所得单体泡沫置于具有3mm高度的边缘的DIN-A3-规格的玻璃板上，再用第二块玻璃板覆盖。该泡沫样品用两个VIS UV灯（购自Höhnle的UV 1000）从两侧同时照射4分钟。

所得泡沫塑料层用大约0.3 g滑石粉在两面涂敷，并在75℃的真空干燥箱内完全干燥。

所得泡沫塑料用聚乙烯胺（K值90）在7: 3 w/w水/乙醇混合物中的2%溶液均匀喷雾，使得聚乙烯胺的施加量总计为8%。该泡沫塑料在75℃的真空干燥箱内重新干燥，然后通过用水喷雾调节至10%的水分含量。

残留丙烯酸含量: 100 ppm

聚合物泡沫密度: 0.26 g/cm<sup>3</sup>

吸收能力: 45.8 g/g

FAR: 4.6 g/g 秒

在对比例和本发明实施例中获得的发泡制品的压缩强度和弯曲强度以及残留丙烯酸含量在表1中给出。

表1

| 实施例    | 多胺                 | 加入量<br>[%] | 压缩强度<br>[评级] | 弯曲强度<br>[评级] | 残留丙烯酸<br>[ppm] |
|--------|--------------------|------------|--------------|--------------|----------------|
| 对比例1   | -                  | -          | 2            | 1            | 2900           |
| 对比例2   | -                  | -          | 1            | 1            | 4500           |
| 发明实施例1 | PEI <sup>a)</sup>  | 5          | 3            | 3            | 200            |
| 发明实施例2 | PEI <sup>a)</sup>  | 10         | 4            | 3            | 80             |
| 发明实施例3 | PVAm <sup>b)</sup> | 4          | 3            | 3            | 300            |
| 发明实施例4 | PVAm <sup>b)</sup> | 8          | 4            | 3            | 100            |

<sup>a)</sup> PEI: 聚乙烯亚胺

<sup>b)</sup> PVAm: 聚乙烯胺

表2

| 实施例    | 拉伸强度[kPa] | 断裂应变[%] |
|--------|-----------|---------|
| 对比例1   | 强度不能测得    | 不能测得    |
| 对比例2   | 强度不能测得    | 不能测得    |
| 发明实施例2 | 20        | 20      |
| 发明实施例4 | 25        | 22      |

表1和2的数据显示, 用聚乙烯亚胺或聚乙烯胺涂敷引起了就所有三种相关应力模式而言的湿强度的显著改进以及导致了残留丙烯酸含量的明显减少。

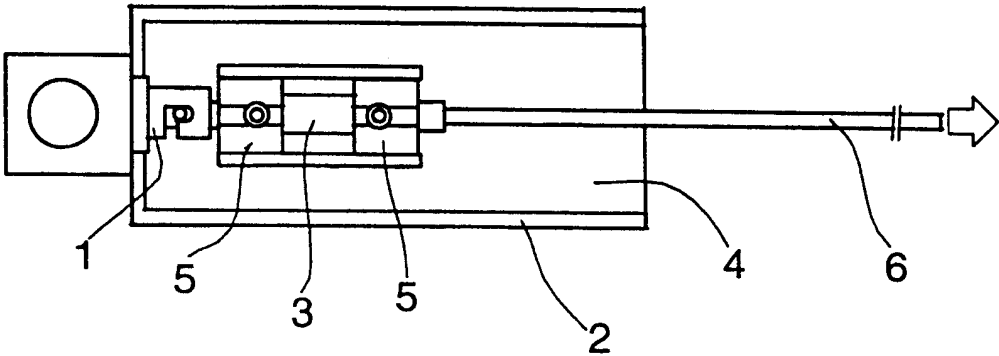


图 1