



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102149754 A

(43) 申请公布日 2011. 08. 10

(21) 申请号 200980136033. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 09. 08

C08J 3/24 (2006. 01)

(30) 优先权数据

A61L 15/60 (2006. 01)

08164216. 7 2008. 09. 12 EP

C08J 3/12 (2006. 01)

C08J 3/28 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 03. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/061633 2009. 09. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02010/029074 EN 2010. 03. 18

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 V·斯特格曼 K·马松奈

F·N·温德林 R·施瓦尔姆

D·黑尔梅林 T·丹尼尔

S·布伦斯

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 钟守期 王媛

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

吸水材料

(57) 摘要

本发明涉及一种吸水材料,所述吸水材料可通过包括以下步骤的方法获得:A) 用包含一种水性溶剂和至少一种过渡金属盐的混合物处理一种微粒状、非表面交联的吸水聚合物,和 B) 用 UV 辐射照射根据 A) 处理的聚合物;还涉及所述吸水材料的生产方法以及包含所述吸水材料的制品。

1. 一种吸水材料,可通过包括以下步骤的方法获得:
 - A) 用包含一种水性溶剂和至少一种过渡金属盐的混合物处理一种微粒状、非表面交联的吸水聚合物,
 - B) 用 UV 辐射照射根据 A) 处理的聚合物。
2. 权利要求 1 的吸水材料,其中所述过渡金属盐的阳离子具有 $\geq +0.5V$ 的相对于氢的氧化还原电位。
3. 权利要求 1 或 2 的吸水材料,其中所述过渡金属盐是无机盐。
4. 权利要求 1-3 之一的吸水材料,其中所述过渡金属盐在水性溶剂中的溶解度 $\geq 10g/l$ 。
5. 权利要求 1-4 之一的吸水材料,其中基于所述非表面交联的吸水聚合物计,应用 0.1-5 重量%的过渡金属盐。
6. 权利要求 1-5 之一的吸水材料,其中将含有所述水性溶剂和所述过渡金属盐的混合物在流化床中喷雾到所述微粒状、非表面交联的吸水聚合物上。
7. 权利要求 1-6 之一的吸水材料,其中在步骤 A) 中用至少一种烯键式不饱和羧酸和 / 或其碱金属盐和 / 或自由基交联剂处理所述非表面交联的吸水聚合物。
8. 权利要求 1-7 之一的吸水材料,其中在步骤 A) 中用至少一种自由基交联剂处理所述非表面交联的吸水聚合物。
9. 权利要求 1-8 之一的吸水材料,其中在步骤 A) 中加入至少一种解聚剂。
10. 一种吸水材料,可通过包括以下步骤的方法获得:
 - A) 用包含一种水性溶剂和至少一种过渡金属盐的混合物处理一种微粒状、非表面交联的吸水聚合物,
 - B) 用 UV 辐射照射根据 A) 处理的聚合物,和
 - C) 随后干燥根据 B) 获得的材料。
11. 一种生产权利要求 1-10 的吸水材料的方法,包括以下步骤:
 - A) 用包含一种水性溶剂和至少一种多价过渡金属盐的混合物处理一种微粒状、非表面交联的吸水聚合物,
 - B) 用 UV 辐射照射根据 A) 处理的聚合物,并且,如果合适,
 - C) 随后干燥根据 B) 获得的材料。
12. 权利要求 1-10 之一的吸水材料在卫生用品中的用途,但是不包括婴幼儿尿布、女性卫生用品和失禁用品。
13. 权利要求 1-10 之一的吸水材料在包装材料、动物卫生用品、医疗用品、化妆品、农业化学品、药品和纺织品、建造和建筑工业用品、化学和工业应用用品以及消防和防火用品中的用途。
14. 一种卫生用品,包含权利要求 1-10 之一的吸水材料,但是不包括婴幼儿尿布、女性卫生用品和失禁用品。

吸水材料

[0001] 本发明涉及一种吸水材料、其生产方法及其用途。

[0002] 吸水聚合物是已知的。这类材料也常称为例如“高溶胀聚合物”、“水凝胶”(也常用于干态形式)、“形成水凝胶的聚合物”、“超吸收性聚合物”、“超吸收剂”、“形成吸收性凝胶的材料”、“溶胀树脂”、“吸水树脂”等。这些聚合物是交联的亲水聚合物,特别是由聚合(共聚)的亲水单体构成的聚合物、一种或多种亲水单体接枝于合适接枝基体上的接枝聚合物(接枝共聚物)、交联的纤维素醚或淀粉醚、交联的羧甲基纤维素、部分交联的聚环氧烷,或者可在水性液体中溶胀的天然产物例如瓜耳胶衍生物,其中最普遍的是基于部分中和的丙烯酸吸水聚合物。吸水聚合物的本质特性是其能够吸收几倍于自身重量的水性液体并且即使在一定压力下也不再释放该液体。所述吸水聚合物——其以干粉形式使用——通常在吸收液体时转变为凝胶并且相应地在吸收水时转变为水凝胶。到目前为止,吸水聚合物最重要的应用领域是吸收体液。吸水聚合物用在例如婴儿尿布、成人失禁用品或女性卫生用品中。其他应用领域为,例如,用作商品蔬菜种植园中的保水剂,用作防火的蓄水剂、用于吸收食品包装中的液体或特别常见的是用于吸湿。

[0003] 已知吸水聚合物可在其表面与反应活性化合物交联。这可通过用有机化合物例如多元醇处理而实现。在高温下经过一段长的停留时间,这些化合物——例如通过例如所述多元醇的酯化——与所述聚合物表面的游离羧酸酯基团反应。这类表面交联在例如 US 4,734,478 中有描述。

[0004] 另一途径是用多价金属阳离子例如铝盐进行处理。在此情况下,所述聚合物表面的游离羧酸酯基团与所述多价阳离子形成盐。这类表面交联在例如 WO-A-2005/108472 中有描述。

[0005] 此外还已知交联所述表面的方法,其中使用自由基聚合引发剂,如果合适连同不饱和有机化合物和添加剂一起使用,并用高能辐射能或热能处理。这类表面交联在例如 WO-A-2006/062253、WO-A-2006/062258、EP 1504772、EP 1757648、JP 2007-321008 和 US 2007/0238806 或 EP 0248437 中有描述。

[0006] 此外,WO 2007/024926 描述了一种生产表面交联的超吸收剂的方法,其中在鼓桶(drum)中用 VUV 辐射处理非表面交联的吸水性干聚合物粉末——如果合适添加一种光引发剂的水溶液。

[0007] WO 2008/018009 教导了用半导体材料例如 TiO_2 处理已经表面交联的吸水性干聚合物粉末,继而照射其颗粒以增加表面的亲水性。

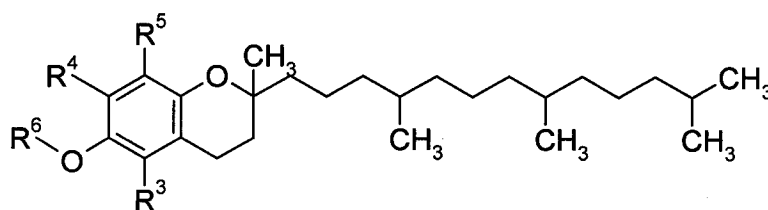
[0008] 然而,已发现这些处理会产生表面改性但不具有所需吸收性质的聚合物。而且,有待提供一种具有良好时空产率的方法。

[0009] 因此,本发明的一个目的是提供一种生产具有高载压吸收(AUP)的吸水聚合物颗粒的方法,所述方法在短加工时间内且无热应力的情况下进行。

[0010] 因此,已发现一种吸水材料,可通过包括以下步骤的方法获得:

[0011] A) 用包含一种水性溶剂和至少一种过渡金属盐的混合物处理一种微粒状、非表面交联的吸水聚合物,和

- [0012] B) 用 UV 辐射照射根据 A) 处理的聚合物,
- [0013] 还发现了其生产方法以及包含该吸水材料的用品。
- [0014] 生产非表面交联的吸水聚合物(下文中也称作基础聚合物)的方法是已知的。
- [0015] 吸水聚合物可例如通过聚合包含以下组分的单体溶液而获得:
- [0016] a) 至少一种带有酸基的烯键式不饱和单体,
- [0017] b) 至少一种交联剂,
- [0018] c) 如果合适,一种或多种可与单体 a) 共聚的烯键式和 / 或烯丙型不饱和单体,以及
- [0019] d) 如果合适,一种或多种水溶性聚合物,所述单体 a)、b) 和——如果合适——c) 可至少部分地接枝于其上。
- [0020] 合适的单体 a) 为,例如,烯键式不饱和羧酸例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸,或其衍生物例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。特别优选的单体是丙烯酸和甲基丙烯酸。极特别优选丙烯酸。
- [0021] 所述单体 a),尤其是丙烯酸,优选含有至多 0.025 重量%的氢醌单醚。优选的氢醌单醚是氢醌单甲醚 (MEHQ) 和 / 或生育酚。
- [0022] 生育醇应理解为意指下式的化合物
- [0023]



- [0024] 其中 R^3 是氢或甲基, R^4 是氢或甲基, R^5 是氢或甲基, 且 R^6 是氢或具有 1-20 个碳原子的酰基基团。
- [0025] R^6 的优选基团是乙酰基、抗坏血酸基、琥珀酰基、烟酰基及其他生理上相容的羧酸。所述羧酸可以是单羧酸、二羧酸或三羧酸。
- [0026] 优选其中 $R^3 = R^4 = R^5 =$ 甲基的 α -生育酚,特别是外消旋的 α -生育酚。 R^6 更优选为氢或乙酰基。特别优选 RRR- α -生育酚。
- [0027] 单体溶液优选含有至多 130 重量 ppm、更优选至多 70 重量 ppm、优选至少 10 重量 ppm、更优选至少 30 重量 ppm,特别是约 50 重量 ppm 的氢醌单醚,各值均基于丙烯酸计,丙烯酸盐也以丙烯酸计。例如,所述单体溶液可通过使用具有合适含量的氢醌单醚的丙烯酸制备。
- [0028] 交联剂 b) 为具有至少两个可聚合基团的化合物,所述可聚合基团可通过自由基方式聚合成聚合物网络。合适的交联剂 b) 为,例如乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙氧基乙烷,如 EP 530 438 A1 中所述;二丙烯酸酯和三丙烯酸酯,如 EP 547 847 A1、EP 559 476 A1、EP 632 068 A1、WO 93/21 237 A1、WO 03/104 299 A1、WO 03/104 300 A1、WO 03/104 301 A1 和 DE 103 31 450 A1 中所述;混合丙烯酸酯,其除了丙烯酸酯基团外还含有烯键式不饱和基团,如 DE 103 31 456 A1 和 WO 04/013 064 A2 中所述;或者交联剂混合物,例如 DE 195 43

368 A1、DE 196 46 484 A1、WO 90/15 830 A1 和 WO 02/032 962 A2 中所述。

[0029] 合适的交联剂 b) 特别是 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和 N,N'-亚甲基双甲基丙烯酸胺；多元醇的不饱和单羧酸酯或多羧酸酯如二丙烯酸酯或三丙烯酸酯，例如丁二醇二丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯或乙二醇二甲基丙烯酸酯、以及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯；和烯丙基化合物如（甲基）丙烯酸烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、马来酸二烯丙酯、聚烯丙酯、四烯丙氧基乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基乙二胺、磷酸的烯丙基酯及乙烯基膦酸衍生物，如 EP 343 427 A2 中所述。其他合适的交联剂 b) 为季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚和季戊四醇四烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、乙二醇二烯丙基醚、丙三醇二烯丙基醚和丙三醇三烯丙基醚、基于山梨糖醇的聚烯丙基醚，及其乙氧基化变体。在本发明方法中，可使用聚乙二醇的二（甲基）丙烯酸酯，其中所用聚乙二醇的分子量在 300 和 1000 之间。

[0030] 但是，特别有利的交联剂 b) 为以下物质的二丙烯酸酯及三丙烯酸酯：3- 至 15- 重乙氧基化丙三醇、3- 至 15- 重乙氧基三羟甲基丙烷、3- 至 15- 重乙氧基化三羟甲基乙烷；特别是以下物质的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯：2- 至 6- 重乙氧基化的丙三醇或三羟甲基丙烷、3- 重丙氧基化的丙三醇或三羟甲基丙烷、以及 3- 重混合的乙氧基化或丙氧基化的丙三醇或三羟甲基丙烷、15- 重乙氧基化的丙三醇或三羟甲基丙烷、以及 40- 重乙氧基化的丙三醇、三羟甲基乙烷或三羟甲基丙烷。

[0031] 极特别优选的交联剂 b) 是已被丙烯酸或甲基丙烯酸酯化成二丙烯酸酯或三丙烯酸酯的聚乙氧基化和 / 或聚丙氧基化的丙三醇，例如 WO 03/104 301 A1 中所述。特别有利的是 3- 至 10- 重乙氧基化丙三醇的二丙烯酸酯和 / 或三丙烯酸酯。极特别优选 1- 至 5- 重乙氧基化和 / 或丙氧基化的丙三醇的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯。最优选 3- 至 5- 重乙氧基化和 / 或丙氧基化丙三醇的三丙烯酸酯。这些化合物的特征是在吸水聚合物中具有特别低的残留量（通常在 10 重量 ppm 以下），并且用它们制备的吸水聚合物的水提取物与相同温度下的水相比具有几乎不变的表面张力（通常至少 0.068N/m）。

[0032] 可与单体 a) 共聚的烯键式不饱和单体 c) 为，例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丁烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、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、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基新戊酯和甲基丙烯酸二甲氨基新戊酯。

[0033] 所用的水溶性聚合物 d) 可为聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉、淀粉衍生物、聚乙二醇、在形式上完全或部分由乙烯胺单体构成的聚合物例如部分或完全水解的聚乙烯酰胺（所谓的“聚乙酰胺”），或聚丙烯酸，优选聚乙烯醇和淀粉。

[0034] 如果合适，所述聚合在常规聚合调节剂的存在下进行。合适的聚合调节剂是，例如含硫化合物例如巯基乙酸，巯基醇如 2- 巯基乙醇、巯基丙醇和巯基丁醇，十二烷硫醇，甲酸，氨，以及胺如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三乙胺、吗啉和哌啶。

[0035] 在聚合引发剂的存在下，单体 (a)、(b) 和——如果合适——(c)，如果合适在水溶性聚合物 (d) 的存在下，在 20-80 重量%、优选 20-50 重量%、特别是 30-45 重量%的水溶液中相互聚合（共聚）。所用聚合引发剂 c) 可为在所述聚合条件下分解出自由基的所有化合物，例如过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢、过硫酸盐、偶氮化合物和所谓的氧化还原引发剂。优选使用水溶性引发剂。在某些情况下，较为有利的是使用不同聚合引发剂的混合

物,例如过氧化氢与过氧二硫酸钠或过氧二硫酸钾的混合物。过氧化氢与过氧二硫酸钠的混合物可以以任意所需比例使用。合适的有机过氧化物为,例如过氧化乙酰丙酮、过氧化甲基乙基酮、叔丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯、过新戊酸叔戊酯、过新戊酸叔丁酯、过新己酸叔丁酯(tert-butyl perneohexanoate)、过异丁酸叔丁酯、过-2-乙基己酸叔丁酯、过异壬酸叔丁酯、过马来酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯和过新癸酸叔戊酯。其他合适的聚合引发剂为偶氮抑制剂,如2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基)异丁脒二盐酸盐、2-(氨基甲酰基偶氮基)异丁脒及4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)。所提及的聚合引发剂以常规量使用,例如基于待聚合的单体计以0.01-5摩尔%、优选0.1-2摩尔%的量使用。

[0036] 所述氧化还原引发剂包含至少一种上述过氧化物作为氧化组分,和包含一种还原组分,例如抗坏血酸、葡萄糖、山梨糖、亚硫酸氢铵、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、连二亚硫酸盐、焦亚硫酸盐或硫化物,或碱金属亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、连二亚硫酸盐、焦亚硫酸盐或硫化物,金属盐例如铁(II)离子或银离子、或羟甲基次硫酸钠。优选使用抗坏血酸或焦亚硫酸钠作为所述氧化还原引发剂的还原组分。基于用于聚合的单体的量计,使用 $1 \cdot 10^{-5}$ 至1摩尔%的还原组分以及 $1 \cdot 10^{-5}$ 至5摩尔%的氧化组分的氧化还原引发剂。作为所述氧化组分的替代或者补充,还可使用一种或多种水溶性偶氮引发剂。

[0037] 优选使用由过氧化氢、过氧二硫酸钠和抗坏血酸组成的氧化还原引发剂。例如,基于单体计,这些组分的使用浓度为过氧化氢 $1 \cdot 10^{-2}$ mol%、过氧二硫酸钠0.084mol%和抗坏血酸 $2.5 \cdot 10^{-3}$ mol%。

[0038] 所述单体水溶液可包含溶解或分散形式的引发剂。然而,所述引发剂还可与所述单体溶液分别单独地加入聚合反应器中。

[0039] 为实现最佳作用,优选的聚合抑制剂需要溶解的氧。因此,可在聚合之前通过惰性化(即通入惰性气体,优选氮气)除去聚合抑制剂中溶解的氧。这可借助惰性气体实现,所述惰性气体可以以顺流、逆流或成角度地引入。良好的混合可例如利用喷嘴、静态或动态混合器或者泡罩塔实现。单体溶液的氧含量优选在聚合之前降至小于1重量ppm、更优选降至小于0.5重量ppm。如果合适,在惰性气流下使单体溶液通过反应器。

[0040] 合适的基础聚合物以及其他合适的亲水性烯键式不饱和单体a)的制备在DE 199 41 423 A1、EP 686 650 A1、WO 01/45 758 A1和WO 03/104 300 A1中有描述。

[0041] 非表面交联的吸水聚合物(基础聚合物)通常通过聚合单体水溶液并且如果合适随后粉碎水凝胶而获得。合适的制备方法在文献中有描述。基础聚合物例如通过以下方法获得:

[0042] ●以分批法或在管式反应器中进行凝胶聚合,继而在绞肉机、挤出机或捏合机中粉碎,如EP 445 619 A2和DE 198 46 413 A1中所述;

[0043] ●在捏合机中聚合,通过例如反向旋转捏合机轴进行连续粉碎,如WO 01/38 402 A1中所述;

[0044] ●在带上聚合,继而在绞肉机、挤出机或捏合机中粉碎,如EP 955 086 A2、DE 38 25 366 A1或US 6 241 928中所述;

[0045] ●乳液聚合,获得相对较窄的凝胶尺寸分布的珠粒聚合物,如EP 457 660 A1中所述;

[0046] ●微滴聚合,如 W02006/079631 A1 中所述;

[0047] ●纤维层的原位聚合,所述纤维层通常已以连续操作的方式预先喷以单体水溶液,然后进行了光聚合,如 W0 02/94 328 A2、W0 02/94 329 A1 中所述。

[0048] 关于所述方法的操作细节,特此明确地参引所引述的文献。所述反应优选在捏合机中或带式反应器上进行。

[0049] 由于经济原因而优选并因此成为当前常规方法的吸水聚合物的制备方法是连续凝胶聚合。首先,通过在不同时间和/或不同的空间向所述丙烯酸溶液中加入中和剂、任选地共聚单体和/或其他助剂而制得一种单体溶液,然后将该混合物转移至所述反应器中,或者实际上在开始即将其装入所述反应器中。最后,在所述聚合开始时计量添加引发剂体系。在随后的连续聚合方法中,所述反应进行从而得到聚合物凝胶(即在聚合溶剂——通常为水——中溶胀为凝胶的聚合物),在捏合机聚合的情况下,所述聚合物凝胶已预先被粉碎。随后将所述聚合物凝胶进行干燥,并且如果需要,还进行破碎、研磨和筛分,然后转移以进行进一步表面处理。

[0050] 所得水凝胶的酸基通常被部分中和,中和程度通常至少 25mol%、优选至少 27mol%、更优选至少 40mol%,并且通常最多 85mol%、优选最多 80mol%、更优选最多 70mol%,所述中和可使用常规中和剂,优选碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐,及其混合物。也可使用铵盐替代碱金属盐。特别优选的碱金属是钠和钾,但极特别优选氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠,及其混合物。中和通常通过混入水溶液形式或优选固体形式的中和剂来实现。例如,水含量显著低于 50 重量%的氢氧化钠可以熔点在 23°C 以上的蜡状物质存在。在此情况下,可以以块状物或在提高的温度下以熔体的形式计量加入。

[0051] 在水凝胶阶段,中和可在聚合后进行。然而,也可在聚合前完全或部分中和至所需的中和程度。在聚合前进行部分中和的情况下,在聚合物前中和所用单体中的通常至少 10mol 摩尔%、优选至少 15mol% 并且通常最多 40mol%、优选最多 30mol%、更优选最多 25mol% 的酸基,这通过向单体溶液中实际添加一部分中和剂来进行。在此情况下,直到聚合临近结束时或者在聚合之后、优选于水凝胶阶段水凝胶干燥之前,才能达到所需最终中和程度。通过混入中和剂来中和单体溶液。在中和过程中可将水凝胶机械粉碎,例如通过绞肉机或粉碎凝胶样物质的类似设备进行粉碎,在此情况下,可将中和剂喷雾、撒播或倾倒入至水凝胶上,然后小心混合。为此,可将获得的凝胶物质再粉碎研磨数次以均化。优选地,通过在聚合前加入中和剂将单体溶液调至所需的最终中和程度。

[0052] 如果合适,将由聚合获得的凝胶在通常至少 50°C、优选至少 70°C 并且通常最多 130°C、优选最多 100°C 的温度下保持一定时间,例如至少 30 分钟、优选至少 60 分钟、更优选至少 90 分钟并且通常最多 12 小时、优选最多 8 小时、更优选最多 6 小时,这通常可进一步改进它们的性能。

[0053] 然后将所述中和的水凝胶用带式干燥器或辊式干燥器干燥,直到残留的水分含量优选低于 15 重量%,特别是低于 10 重量%,所述水分含量通过 EDANA(欧洲非织布协会(European Disposables and Nonwovens Association))推荐的测试方法 No. 430.2-02" Moisture Content" 进行测定。因此干吸水聚合物包含最多 15 重量%、优选最多 10 重量%的水分。对归类为“干燥”关键的是对粉末进行处理时是否具有特别充分

的自由流动性（例如固态加工技术中的气动传送、转移、筛分或其他处理步骤）。如果合适，也可使用流化床干燥器或加热的犁铧式混合器进行干燥。为获得特别是无色的产品，有利的是在干燥此凝胶的过程中确保迅速移走蒸发水。为此，必须最优化干燥器温度，必须控制空气的供给和排出，并且必须在每种情况下都确保充分的通风。根据其性质，凝胶的固体含量越高，干燥越简单并且产品越为无色。因此调节聚合中溶剂的含量从而使凝胶的固体含量在干燥前为通常至少 20 重量%、优选至少 25 重量%、更优选至少 30 重量%并且通常最多 90 重量%、优选最多 85 重量%、更优选最多 80 重量%。特别有利地是，用氮气或另一种非氧化性惰性气体对干燥器进行通风。但是，如果合适，也可简单地仅在干燥过程中降低氧的分压，从而防止氧化变黄的过程。然而，通常，即使充分的通风并排出水蒸气，仍可得到可接受的产品。对于颜色 and 产品质量，极短的干燥时间通常较为有利。

[0054] 优选将所干燥的水凝胶（其不再是凝胶——虽然仍然这样称呼——而是具有超吸收性质的干聚合物）进行研磨和筛分。对于研磨，通常使用辊磨机、针磨机、锤磨机、切割磨机或振动磨机，对于筛分，通常使用重力筛分机、回转筛分机、转动筛分机或滚筒筛分机。所筛分的干水凝胶（基础聚合物）的粒度在 1000 μm 以下、更优选在 900 μm 以下、最优选在 850 μm 以下并且优选在 80 μm 以上、更优选在 90 μm 以上、最优选在 100 μm 以上。

[0055] 在一个实施方案中，优选具有以下粒度分布的水凝胶（筛分料 a）、b）和 c）），其中：

[0056] a) 优选小于 10 重量%、更优选小于 5 重量%、最优选小于 1 重量%的聚合物颗粒的粒度大于 710 μm ，

[0057] b) 优选至少 80 重量%、更优选至少 90 重量%、最优选至少 95 重量%的聚合物颗粒的粒度为 150–710 μm ，和

[0058] c) 优选至少 50 重量%、更优选至少 70 重量%、最优选至少 90 重量%的聚合物颗粒的粒度为 300–600 μm 。

[0059] 优选具有以下粒度分布的水凝胶（筛分料 a）、b）和 c）），其中：

[0060] a) 优选小于 10 重量%、更优选小于 5 重量%、最优选小于 1 重量%的聚合物颗粒的粒度大于 850 μm ，

[0061] b) 优选至少 80 重量%、更优选至少 90 重量%、最优选至少 95 重量%的聚合物颗粒的粒度为 150–850 μm ，和

[0062] c) 优选至少 1 重量%、更优选至少 10 重量%、最优选至少 20 重量%的聚合物颗粒的粒度小于 300 μm 。

[0063] 粒度分布通过 EDANA（欧洲非织布协会）推荐的测试方法 No. 420. 2-02 "Particle size distribution" 进行测定。

[0064] 根据本发明，在步骤 A) 中，用包含水性溶剂和至少一种过渡金属盐的混合物处理微粒状、非表面交联的吸水聚合物（基础聚合物）。所述混合物通常为液体。所述盐溶解或悬浮存在于所述溶剂中。在本发明中，过渡金属应理解为意指周期表中原子具有仅部分填充的 d 壳层的元素。优选的过渡金属是原子序数为 23–29 的第 4 周期元素、原子序数为 41–47 的第 5 周期元素以及原子序数为 57–79 的第 6 周期元素。

[0065] 优选具有相对于氢的氧化还原电位 $\geq +0.5\text{V}$ 的过渡金属阳离子的盐。此处报道的氧化还原电位值是基于 25°C 下的 1 标准水溶液。

[0066] 优选具有过渡金属阳离子、特别是相对于氢的氧化还原电位 $\geq +0.5\text{V}$ 的过渡金属阳离子的无机盐。特别优选具有多价过渡金属阳离子、特别是相对于氢的氧化还原电位 $\geq +0.5\text{V}$ 的多价过渡金属阳离子的无机盐。

[0067] 相对于氢的氧化还原电位 $\geq +0.5\text{V}$ 的过渡金属阳离子公开于例如“Lange's Handbook of Chemistry”(第16版)2005 McGraw-Hill,第1.21章中。优选的过渡金属阳离子更优选为 Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Ce^{4+} 。所述金属阳离子可单独地或以混合物的形式使用。此外,称为混盐的具有多种不同阳离子的过渡金属盐也是合适的。就此而言,尤其合适的是过渡金属和铵的混合物的盐,例如硝酸铈(IV)铵。

[0068] 还可在基础聚合物颗粒的表面直接产生相对于氢的氧化还原电势 $\geq +0.5\text{V}$ 的过渡金属阳离子。在此实施方案中,过渡金属阳离子以其还原形式使用并在表面上被下文指出的过氧化物或被过氧化氢氧化。优选的还原形式的过渡金属阳离子为 Ag^0 、 Fe^{2+} 、 Cr^{2+} 和 Ce^{3+} 。

[0069] 在所述过渡金属阳离子中,优选在水性溶剂中具有足够溶解度的所有盐。足够溶解度应理解为意指它们于 20°C 和1bar下在水性溶剂中具有 $\geq 10\text{g/l}$ 的溶解度。特别合适的金属盐为具有较弱复合的阴离子的那些盐,例如碘化物、溴化物、氯化物、硝酸盐和硫酸盐、硫酸氢盐、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐和羧酸盐(如甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、草酸盐和乳酸盐)。尤其适宜作为过渡金属盐的是氯化物、硝酸盐和硫酸盐。极特别优选的过渡金属盐是硝酸铈(IV)铵、硫酸铁(III)、氯化铁(III)、硫酸铬(III)和硝酸银。

[0070] 水性溶剂应理解为意指水以及水与水混溶性溶剂的混合物。水混溶性溶剂应理解为意指在 25°C 和1bar下,基于水与溶剂的混合物计,可与至多30重量%的量的水混溶的溶剂。这类溶剂包括醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙二醇、丁二醇、丙三醇和甲氧基乙醇;二醇,例如乙二醇、二甘醇和平均分子量 $M_w \leq 1000$ 的聚乙二醇或聚丙二醇;醚和二醇醚,例如二噁烷、四氢呋喃和聚乙二醇醚;酮,例如丙酮、丁酮和环己酮;或者羧酸酯,例如乙酸乙酯。特别优选水和水/醇混合物,例如水/2-丙醇、水/1,2-丙二醇和水/1,3-丙二醇。

[0071] 基于非表面交联的吸水聚合物(基础聚合物)计,使用至少0.0001重量%、优选0.01-5重量%、更优选0.1-1重量%的过渡金属盐。

[0072] 通过例如将包含所述水性溶剂和过渡金属盐的混合物、优选过渡金属盐在所述水性溶剂中的溶液喷雾到基础聚合物上来用所述过渡金属盐处理所述基础聚合物。所述混合物的喷雾优选以下混合器中进行:带有移动混合工具的混合器,例如螺杆混合器、桨叶式混合器、盘式混合器、犁铧式混合器和桨叶式混合器;带有移动容器的混合器,例如鼓筒混合器、转鼓混合器和圆锥混合器;以及通过气致混合的混合器,例如混合筒仓、喷射混合器和流化床混合器。特别优选竖式混合器,极特别优选犁铧式混合器和桨叶式混合器。合适的已知混合器为,例如,**Lödige®**混合器、Bepex®混合器、Nauta®混合器、Processall®混合器和Schugi®混合器。极特别优选使用例如Schugi-Flexomix®型或Turbolizer®型高速混合器。极特别优选在流化床混合器中喷雾混合物,特别是过渡金属盐的溶液。

[0073] 此外,在步骤A)中,可另外用至少一种选自水溶性过氧化合物、烯键式不饱和羧酸和/或其盐、自由基交联剂和解聚剂的化合物处理所述微粒状、非表面交联的吸水聚合

物（基础聚合物）。

[0074] 所述过氧化物可以是有机或无机过氧化物。优选无机过氧化物例如过硼酸盐、过硫酸盐和过氧化物。优选具有单价阳离子例如钠、钾和 / 或铵的无机过氧化物。特别优选过硫酸盐。

[0075] 基于非表面交联的吸水聚合物（基础聚合物）计，使用优选 0.01-5 重量%、更优选 0.1-1 重量%的过氧化物。

[0076] 这种用水溶性过氧化物对基础聚合物的处理可用过氧化物、过渡金属盐和水性溶剂的混合物进行，或者用它们分别进行，以使仅在基础聚合物上存在一种混合。优选分别进行添加。

[0077] 合适的烯键式不饱和羧酸是上文单体 a) 中所列的羧酸。实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。特别优选的单体是丙烯酸和甲基丙烯酸。极特别优选丙烯酸。

[0078] 所述烯键式不饱和羧酸可以以其酸形式或盐形式或两者混合物的形式使用。优选碱金属盐，极特别优选钠盐。

[0079] 优选使用中和程度为 0-80 的羧酸，即使用酸或盐与酸的混合物，在所述混合物中至多 80% 的酸以盐的形式存在。

[0080] 基于非表面交联的吸水聚合物（基础聚合物）计，使用优选 0.01-5 重量%、更优选 0.1-1 重量%的烯键式不饱和羧酸和 / 或其盐，这是羧酸及其盐的总量。

[0081] 这种用烯键式不饱和羧酸和 / 或其盐对基础聚合物的处理可用羧酸和 / 或其盐、水性溶剂和过渡金属盐的混合物进行，或者用所述各物质分别进行，以使仅在基础聚合物上存在一种混合。所述烯键式不饱和羧酸和 / 或其盐优选是水性溶剂与过渡金属盐的混合物中的一种组分。

[0082] 合适的自由基交联剂是具有至少两个可自由基聚合的基团的上文 b) 中所列的交联剂。合适的交联剂 b) 是，例如乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙氧基乙烷，以及除含有丙烯酸酯基团外还含有烯键式不饱和基团的混合丙烯酸酯。

[0083] 合适的交联剂 b) 特别是 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺和 N, N' - 亚甲基双甲基丙烯酸酯；多元醇的不饱和单羧酸酯或多羧酸酯如二丙烯酸酯或三丙烯酸酯；以及烯丙基化合物。极特别优选的交联剂 b) 是被丙烯酸或甲基丙烯酸酯化成二丙烯酸酯或三丙烯酸酯的聚乙氧基化和 / 或聚丙氧基化的丙三醇，以及被丙烯酸或甲基丙烯酸酯化成二丙烯酸酯的聚乙二醇。

[0084] 基于非表面交联的吸水聚合物（基础聚合物）计，使用优选 0.001-0.5 重量%、更优选 0.01-0.1 重量%的交联剂。

[0085] 这种用自由基交联剂对基础聚合物的处理可用交联剂、水性溶剂和过渡金属盐的混合物进行，或者用所述各种物质分别进行，以使仅在基础聚合物上存在一种混合。所述交联剂优选是水性溶剂与过渡金属盐的混合物中的一种组分。

[0086] 更优选地，在步骤 A) 中另外用至少一种烯键式不饱和羧酸和 / 或其盐和 / 或自由基交联剂处理基础聚合物。

[0087] 最优选地，在步骤 A) 中另外用至少一种自由基交联剂处理基础聚合物。

[0088] 更优选地,在步骤 A) 中另外用至少一种解聚剂处理基础聚合物。

[0089] 在本发明中,解聚剂是对所述各组分和所述混合物的制备条件呈惰性的并可具有有机性质或无机性质的粉末或纤维形式的细微物质。这类添加剂的实例为:微粒二氧化硅、火成二氧化硅、亲水或疏水性的多晶型沉淀二氧化硅、沸石、二氧化钛、二氧化锆、氧化锌、滑石、任何类型的膨润土、纤维素、任何类型的硅酸盐、瓜尔豆粉、塔拉粉(tara flour)、角豆粉、各类淀粉、粘土、硫酸钡、硫酸钙。

[0090] 在本发明中,解聚剂还为对所述各组分和所述混合物的制备条件呈惰性并且可具有有机性质或无机性质的液体物质。这类添加剂的实例为:硅酮,例如为油或水包油型乳液形式的硅酮;蜡,例如具有及不具有官能团的天然及合成石蜡;金属皂,例如脂肪酸的金属盐如硬脂酸钙、硬脂酸铅、硬脂酸镁、硬脂酸铝和硬脂酸锌;聚合物,例如聚乙烯醇、聚酯和聚烯烃;以及非离子表面活性剂,优选 WO 2006/062258 中所述作为助剂的聚氧乙烯烷基醚。

[0091] 基于非表面交联的吸水聚合物(基础聚合物)计,使用优选 0.001-10 重量%、更优选 0.01-5 重量%的解聚剂。

[0092] 这种用解聚剂对基础聚合物的处理可用解聚剂、水性溶剂和过渡金属盐的混合物进行,或者用所述物质分别进行,以使仅在基础聚合物上存在一种混合。优选单独加入解聚剂。

[0093] 当在处理步骤 A) 之后经处理的基础聚合物中的水性溶剂的含量降至 3 重量%以下时,可取的是对经处理的基础聚合物进行润湿。这可特别是在选择流化床混合器的优选变型中或者在加热的混合器的变型中进行。所述润湿可用上述水性溶剂之一完成,优选用水。所述润湿,优选喷雾,进行直至基于被润湿的基础聚合物计,溶剂含量> 3 重量%到 20 重量%、优选 5-15 重量%。

[0094] 照射通过本领域技术人员已知的常规方法进行。本领域技术人员应理解 UV 辐射意指波长为 1-400nm、优选 150-350nm 的辐射。适合照射的有例如常规 UV 辐射器,如高压、中压和低压水银辐射器,以及荧光管、脉冲辐射器、激光、金属卤化物辐射器、氙辐射器和卤素辐射器或准分子辐射器(excimer radiator)。通常对于交联足够的辐射剂量是 10-5000mJ/cm²。照射时间是 0.1 秒到 60 分钟、优选 0.5 秒到 30 分钟,特别是 1 秒到 15 分钟。

[0095] 所述聚合物颗粒可在液体悬浮液中或者在气体或气体混合物中接受照射。当照射在液体悬浮液中进行时,所述悬浮液应可被 UV 辐射透过,即不消减大于 10% 的 400nm 波长。作为实例提及的合适液体是庚烷或环己烷。优选在优选包含水蒸汽的气态环境中照射聚合物颗粒。优选的气体或气体混合物是空气、水蒸汽和 / 或惰性气体,如氮气、二氧化碳、稀有气体或燃烧气体,及其混合物。所述气体混合物更优选包含水蒸汽。极特别优选在相对空气湿度为 20-100% 的由含水蒸汽空气构成的气氛中对聚合物颗粒实施照射。

[0096] 在聚合物颗粒在气体 / 气体混合物中接受照射的实施方案中,气体空间中的压力被调节至 0.001-10bar、优选 0.1-3bar、更优选 0.5-1.5bar 且最优选至标准压力。

[0097] 对照射混合物选择的温度在 0-250℃、优选 20-200℃、更优选 40-180℃ 的范围内并最优选 60-140℃。根据能量输入,可对照射混合物进行加热。如果合适,可施行的是将其冷却或加热至所需值。

[0098] 在本发明的另一实施方案中,除 UV 照射外,也可通过 IR 照射进行处理。IR 照射可

在 UV 照射之前、同时和 / 或之后进行。本领域技术人员应理解 IR 辐射意指波长为 780nm 到 1mm 的辐射。

[0099] 在处理步骤 B) 中进行照射后, 在一个优选变型 (处理步骤 C) 中, 将经处理的聚合物进行干燥。优选干燥至水分含量 ≤ 20 重量%、优选 ≤ 5 重量%、特别是 ≤ 3 重量%。所述干燥例如通过在至少 40℃ 和最多 250℃、优选 60–200℃、更优选 80–180℃ 的温度下进行热处理而实现。

[0100] 从步骤 C) 获得的聚合物在干燥器中的平均停留时间 (即各个吸水聚合物颗粒的平均停留时间) 是通常至少 1 分钟、优选至少 3 分钟、更优选至少 5 分钟并且通常最多 6 小时、优选最多 2 小时、更优选最多 1 小时。

[0101] 所述热处理在加热的混合器 (“干燥器”) 中进行, 例如分段干燥器、旋转管式干燥器或可加热螺杆, 优选接触式干燥器。优选使用能对产物进行搅动的干燥器, 即加热的混合器, 更优选桨叶式干燥器, 最优选盘式干燥器。合适的干燥器是, 例如, Bepex® 干燥器和 Nara® 干燥器。此外, 还可使用对流式干燥器例如带式干燥器和流化床干燥器。然而, 干燥也可例如通过将加热夹套与供给经预热的气体如空气相结合而在混合器自身中以对流方式实现。

[0102] 其后, 可有利的是冷却本发明的吸水材料。冷却可连续或断续地进行; 为此, 便利的是, 将产物连续输送到干燥器下游所连接的冷却器中。为此, 可使用已知用于从粉末中除去热量的任何设备, 特别是上面作为干燥设备提到的任何设备, 只要对所述设备供应的不是加热介质而是冷却介质即可, 例如供应冷却水, 以便不会有热量通过壁以及——根据结构——通过混合部件或其他热交换表面被引入吸水聚合物中, 而是从吸水聚合物中除去热量。优选使用能对产物进行搅动的冷却器, 即冷却混合器, 例如桨叶式冷却器、盘式冷却器或桨叶式冷却器, 如 Nara® 或 Bepex® 冷却器。也可通过在流化床中吹入经冷却的气体例如冷空气而冷却吸水材料。调整冷却条件从而获得具有进一步加工所需温度的吸水材料。通常, 在冷却器中的平均停留时间是通常至少 1 分钟、优选至少 3 分钟、更优选至少 5 分钟并且通常最多 6 小时、优选 2 小时、更优选最多 1 小时, 冷却效果是获得的产物的温度通常至少 0℃、优选至少 10℃、更优选至少 20℃ 并且通常最多 100℃、优选最多 80℃、更优选最多 60℃。

[0103] 任选地, 还可通过加入解聚剂对吸水材料进行进一步改性。合适的解聚剂是上面提到的那些。

[0104] 如果合适, 对吸水材料提供影响保存或处理性能的其他常规添加剂和助剂。这些添加剂和助剂的实例有着色剂、在某些应用中所需的用以提高溶胀凝胶的可见度的不透明添加剂、用于提高粉末流动性的添加剂等。经常将除尘剂或粘尘剂加入吸水材料中。除尘剂或粘尘剂是已知的; 例如使用聚醚二醇如分子量 400–20 000 克 / 摩尔的聚乙二醇, 多元醇如丙三醇、山梨醇、新戊二醇或三羟甲基丙烷, 其任选地被 7–20 重乙氧基化。如果需要, 还可通过加入水使吸水材料具有有限的水分含量。

[0105] 所述固体、添加剂和助剂可在独立的操作步骤中添加; 然而, 最便利的方法通常是将其加入位于冷却器中的吸水材料中, 例如通过喷雾溶液或将其以微粒固体形式或液体形式添加。

[0106] 如果合适, 所述吸水材料通常进行研磨和 / 或筛分。此处通常不需要研磨, 但通常

应筛除形成的结块或细粒以获得所需的产物粒度分布。结块和细粒被丢弃或优选地以已知方式、在合适的点循环进入本操作中；结块在粉碎后循环进入本操作中。所述吸水材料的粒度优选最多 1000 μm 、更优选最多 900 μm 、最优选最多 850 μm 并且优选至少 80 μm 、更优选至少 90 μm 、最优选至少 100 μm 。通常的筛分料为例如 106–850 μm 或 150–710 μm 。

[0107] 本发明吸水材料表现出良好的载压吸收 (AUP)，并且可以在短加工时间内且在无热应力的情况下生产。在本发明的方法中，通过照射，在基础聚合物的表面同样会发生交联反应。据认为，这不是因酸基团的缩合反应而发生的交联，而是很可能发生了自由基反应。

[0108] 此外，还发现了包含本发明吸水材料的卫生用品。本发明的卫生用品是，例如那些意用于轻度或重度失禁情况的卫生用品，如轻度或重度失禁用尿垫、失禁用裤，以及婴幼儿尿布，或者女性卫生用品如护垫、卫生棉或卫生棉。这些卫生用品是已知的。

[0109] “婴幼儿尿布”、“女性卫生用品”和“失禁用品”是指吸收并容纳体液（例如血和尿）的装置，更具体地指相对于或靠近穿戴者的身体放置以吸收并容纳从体内流出的各种渗出物的装置。“婴幼儿尿布”是指通常穿戴在下体附近的吸收用品。术语“婴幼儿尿布”包括绑缚的尿布，其使用带子或其他合适的紧固件用于穿戴者。术语“婴幼儿尿布”还包括套穿短裤和套穿训练裤，其是具有固定的侧边和腿部开口的裤形尿布。这种裤形尿布通过将穿戴者的腿插入腿部开口中并将裤形尿布拉到穿戴者的下体附近位置而置于穿戴者某位置处。

[0110] “女性卫生用品”是指卫生棉、底裤衬垫、唇间装置和棉塞。

[0111] “失禁用品”是指通常穿戴在成人下体附近的吸收用品。术语“失禁用品”包括绑缚的尿布，其使用带子或其他合适的紧固件用于成人穿戴者。术语“失禁用品”还包括成人套穿短裤和成人套穿训练裤，其是具有固定的侧边和腿部开口的成人裤形尿布。这种裤形尿布通过将穿戴者的腿插入腿部开口中并将裤形尿布拉到穿戴者的下体附近位置而置于成人穿戴者某位置处。术语“失禁用品”还包括成人失禁短裤。

[0112] 本发明的婴幼儿尿布、女性卫生用品和失禁用品优选是一次性的。“一次性”在本文中用于描述通常不准备清洗或恢复或再次使用的用品（即，准备在一次使用后将其丢弃，并优选回收、做成堆肥、或以与环境相容的方式处理）。

[0113] 本发明的卫生用品与已知卫生用品的区别在于其包含本发明的吸水材料。还发现了一种生产所述卫生用品的方法，其包括在所述卫生用品的生产中使用至少一种本发明吸水材料。此外，使用吸水材料生产卫生用品的方法是已知的。

[0114] 本发明还涉及本发明吸水材料用于吸收含水流体的用途。本发明吸水材料还可用于吸收液体特别是水或水溶液的其他工业领域。这些领域有，例如储存、包装、运输（作为对水或湿气敏感的制品的包装材料的组分，例如用于花卉运输，以及作为对抵抗机械冲击的保护）；动物卫生（猫砂 (cat litter)）、食品包装（鱼、新鲜肉类的运输；新鲜的鱼或肉类包装中的水、血的吸收）；医药（创伤膏、烧伤敷料或其他渗出性创伤的吸水材料）、化妆品（药物和药品的载体材料、风湿膏、超声波凝胶、冷却凝胶、化妆品增稠剂、遮光剂）；油/水或水/油乳液的增稠剂；纺织品（纺织品、鞋垫中的水分调节，用于例如防护服、手套、头带中的蒸发冷却）；化学工程应用（作为有机反应的催化剂，用于大功能分子例如酶的固定化，作为结块的粘合剂、储热剂、助滤剂，聚合物层压材料中的亲水成分、分散剂、液化剂）；作为粉末注模、建造和建筑工业中的助剂（在壤土基底灰 (renders) 中布置作为振动抑制

介质、富水土壤中的隧道挖掘助剂、电缆护套)；水处理、废物处理、除水(除冰剂、可重复使用的沙袋)；清洁；农业化学工业(灌溉、融水和露水的保留、堆肥添加剂、保护森林免于真菌/昆虫侵袭、延迟活性成分释放入植物中)；用于消防或防火；热塑性聚合物中的共挤出剂(例如用于亲水多层膜)；制备可吸水的膜和热塑成型体(例如农业用存储雨水和露水的膜)；用于保持包装在保湿膜中的水果蔬菜新鲜的包含吸水聚合物的膜；吸水聚合物-聚苯乙烯共挤出物，例如用于肉类、鱼、家禽、水果和蔬菜的食品包装)；或者作为活性成分制剂的载体物质(药品、作物保护)。

[0115] 测试方法

[0116] 载压吸收(“AUP”、“Absorption Under Pressure”)：

[0117] AAP(0.3psi)通过EDANA(欧洲非织布协会, Avenue Eugène Plasky 157, 1030 Brussels, Belgium)推荐的测试方法 No. 442. 2-02 进行测定, 所述测试方法由其得到。

实施例

[0118] A) 基础聚合物的制备

[0119] 首先向 **Lödige** VT 5R-MK 犁铧式捏合机(容量5升)中装入由183g水、239g丙烯酸和2148g 37.3重量%的丙烯酸钠溶液(100mol%被中和)以及2.8g 3-重乙氧基化丙三醇三丙烯酸酯构成的反应混合物, 然后通20分钟氮气进行惰性化。将所述反应混合物在外部冷却以便随后在约20°C下加入引发剂。搅拌下将引发剂(2.39g过硫酸钠(溶于13.53g水中))、0.05g抗坏血酸(溶于10.18克水中)和0.14g 30重量%的过氧化氢(溶于1.28g水中)快速连续地加入捏合机中。反应迅速开始, 在内部温度达到30°C时, 用80°C的热载体介质加热捏合机的夹套以在尽可能绝热地使反应进行到结束。在达到最高温度时, 将形成的凝胶在捏合机中借助冷却液(-12°C)冷却到50°C以下, 然后排出。

[0120] 将凝胶分布在两块具有金属丝基底的金属板上并于160°C在强制通风的干燥箱中干燥。随后, 使用 Retsch 实验室超离心研磨机将其粉碎至粒度为150-600 μm。

[0121] 由此制备的基础聚合物 GP-A 具有10.9g/g的AAP(0.3psi)。

[0122] 实施例1

[0123] 向20ml烧杯中装入3g丙酮、7g软化水和2.5g硝酸铈(IV)铵, 搅拌10分钟。用注射器(容量10ml, 具有钢套管)抽出2g所得溶液。

[0124] 将20g根据实施例A)制备的基础聚合物 GP-A 引入 Waring 实验室混合器中。将该混合器调到 I 档并用注射器一次性将2g溶液全部喷雾到混合的基础聚合物上。由此得到经喷雾的基础聚合物 BP-1。喷雾后, 立即将经喷雾的基础聚合物 BP-1 非常均匀地分散在培替氏培养皿(直径12cm)的整个面积上。然后立即将 **Höhnle** UV 辐射器(UVA-Spot 400, 功率400瓦)置于经填充的培替氏培养皿上方5cm处, 对该聚合物样品照射1分钟。由此获得表面交联的聚合物 OP-1。

[0125] 所得产物(命名为OP-1)表现出良好的加工性能。此外, 将产物OP-1在强制通风的干燥箱中于105°C干燥1小时, 由此得到干材料 TG-1。

[0126] AAP(0.3psi)测量值对经喷雾的基础聚合物 BP-1 而言为16.1g/g, 对经照射的聚合物 OP-1 而言为21.4g/g的值, 对于干材料 TG-1 而言为23.2g/g。

[0127] 实施例2(非本发明)

[0128] 向 20ml 烧杯中装入 3g 丙酮、7 克软化水和 0.5g 噁唑烷酮, 搅拌 10 分钟。用注射器 (容量 10ml, 具有钢套管) 抽出 2g 所得溶液。

[0129] 将 20g 基础聚合物 GP-A 引入 Waring 实验室混合器中。将混合器调到 I 档并用注射器一次性将 2g 溶液全部喷雾到混合的基础聚合物上。由此得到经喷雾的基础聚合物 BP-2。喷雾后, 立即将经喷雾的基础聚合物 BP-2 非常均匀地分散在陪替氏培养皿 (直径 12cm) 的整个面积上。然后将该聚合物样品放入预热至 200°C 的强制通风的干燥箱中并在 1 分钟后再取出。由此获得表面交联的聚合物 OP-2。

[0130] AAP (0.3psi) 测量值对经喷雾的基础聚合物 BP-2 而言为 9.4g/g, 对表面交联的聚合物 OP-2 而言为 10.7g/g。

[0131] 实施例 3 (非本发明)

[0132] 向 20ml 烧杯中装入 3g 丙酮、7g 软化水和 2.5g 30 重量% 的过氧化氢水溶液, 搅拌 10 分钟。用注射器 (容量 10ml, 具有钢套管) 抽出 2g 所得溶液。

[0133] 将 20g 基础聚合物 GP-A 引入 Waring 实验室混合器中。将混合器调到 I 档并用注射器一次性将 2g 溶液全部喷雾到混合的基础聚合物上。由此得到经喷雾的基础聚合物 BP-3。喷雾后, 立即将经喷雾的基础聚合物 BP-3 非常均匀地分散在陪替氏培养皿 (直径 12cm) 的整个面积上。然后立即将 **Höhle** UV 辐射器 (UVA-Spot 400, 功率 400 瓦) 置于经填充的陪替氏培养皿上方 5cm 处, 对该聚合物样品照射 1 分钟。由此获得经照射的聚合物 OP-3。

[0134] AAP (0.3psi) 测量值对经喷雾的基础聚合物 BP-3 而言为 10.4g/g, 对经照射的聚合物 OP-3 而言为 8.0g/g。

[0135] 实施例 4

[0136] 向 20ml 烧杯中装入 3g 丙酮、7g 软化水和 2.5g 氯化铁 (III) 以及 2.5g 丙烯酸, 搅拌 10 分钟。用注射器 (容量 10ml, 具有钢套管) 抽出 2g 所得溶液。

[0137] 将 20g 根据实施例 A) 制备的基础聚合物 GP-A 引入 Waring 实验室混合器中。将混合器调到 I 档并用注射器一次性将 2g 溶液全部喷雾到混合的基础聚合物上。由此得到经喷雾的基础聚合物 BP-4。

[0138] 喷雾后, 立即将经喷雾的基础聚合物 BP-4 非常均匀地分散在陪替氏培养皿 (直径 12cm) 的整个面积上。然后立即将 **Höhle** UV 辐射器 (UVA-Spot 400, 功率 400 瓦) 置于填充的陪替氏培养皿上方 5cm 处, 对该聚合物样品照射 1 分钟。所得产物命名为 OP-4。此外, 将产物 OP-4 在强制通风的干燥箱中于 105°C 干燥 1 小时, 由此得到干材料 TG-4。

[0139] AAP (0.3psi) 测量值对经喷雾的基础聚合物 BP-4 而言为 14.7g/g, 对经照射的聚合物 OP-4 而言为 22.9g/g, 对干材料 TG-4 而言为 26.3g/g。