

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00806695.7

[51] Int. Cl.

D06M 15/263 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

A61L 15/60 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1292120C

[22] 申请日 2000.3.10 [21] 申请号 00806695.7

[30] 优先权

[32] 1999. 3. 30 [33] US [31] 09/280,458

[86] 国际申请 PCT/IB2000/000257 2000. 3. 10

[87] 国际公布 WO2000/058546 英 2000. 10. 5

[85] 进入国家阶段日期 2001. 10. 24

[73] 专利权人 施托克赫森两合公司

地址 德国克来费尔德

[72] 发明人 B·A·迈斯纳 W-N·苏

R·A·阿格尼

审查员 飞竹玲

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

可交联形成高吸水性聚合物的聚合物

[57] 摘要

一种涂敷有高吸水性聚合物的基材的复合材料。该复合材料是通过在基材上直接涂敷当接受辐射时能转变成高吸水性聚合物的聚合物而制成的。使涂敷聚合物的基材接受辐射如在足够温度下加热足够时间以得到基材上粘附高吸水性聚合物的复合材料。

1. 一种制备基材上涂敷有高吸水性聚合物的复合材料的方法，该方法包括：

(a)制备由至少一种单体构成的聚合物的预高吸水性聚合物水溶液，其中聚合物含有在接受辐射时发生交联形成高吸水性聚合物的官能基团，和其中用羟烷基甲基丙烯酰胺作为网状交联剂存在下所述预高吸水性聚合物在接受辐射源的辐射时转变成高吸水性聚合物；

(b)将该预高吸水性聚合物水溶液涂敷在基材上；

(c)使涂敷有预高吸水性聚合物水溶液的基材接受足够时间的来自辐射源的辐射以使聚合物转变成高吸水性聚合物；及

(d)得到基材上涂敷有与基材粘附的高吸水性聚合物的复合材料。

2. 权利要求 1 的方法，其中高吸水性聚合物是由羧酸单体和羟基单体形成的。

3. 权利要求 1 的方法，其中高吸水性聚合物是由羧酸单体、羟基单体和丙烯酰胺单体形成的。

4. 权利要求 3 的方法，其中羟基单体选自丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯以及它们的混合物。

5. 权利要求 1 的方法，其中基材选自纱、带、织物、薄膜、起毛纸浆、保护性外套、纤维、单丝以及它们的复合形态。

6. 权利要求 1 的方法，其中基材选自芳族聚酰胺、聚酯、玻璃、聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯、纤维素以及它们的混合物。

7. 权利要求 1 的方法，其中辐射选自红外线、可见光线、紫外线、X 射线、 γ 射线、 β 粒子、高能电子、热辐射及它们的组合。

8. 权利要求 7 的方法，其中辐射是热辐射，该方法包括：

(a)制备由至少一种单体构成的聚合物的预高吸水性聚合物水溶液，其中聚合物含有在接受辐射时发生交联形成高吸水性聚合物的官能基团，其中聚合物能加热转变成高吸水性聚合物和用羟烷基甲基丙烯酰胺作为网状交联剂形成该高吸水性聚合物；

(b) 将该预高吸水性聚合物水溶液涂敷在基材上;

(c) 使涂敷有水性溶液的基材在足够的温度下接受足够时间的加热以使聚合物转变成高吸水性聚合物, 及

(d) 得到基材上涂敷有与基材粘附的高吸水性聚合物的复合材料。

9. 权利要求 8 的方法, 其中聚合物含有在加热时交联而形成高吸水性聚合物的官能基团。

10. 权利要求 8 的方法, 其中步骤(C)中的加热是在 140℃或低于 140℃温度下进行的。

11. 权利要求 10 的方法, 其中高吸水性聚合物是由羧酸单体和羟基单体形成的。

12. 权利要求 8 的方法, 其中高吸水性聚合物是由羧酸单体、羟基单体和丙烯酰胺单体形成的。

13. 权利要求 12 的方法, 其中羟基单体选自丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯以及它们的混合物。

14. 权利要求 8 的方法, 其中基材选自纱、带、织物、薄膜、起毛纸浆、保护性外套、纤维、单丝以及它们的复合形态。

15. 权利要求 8 的方法, 其中基材选自芳族聚酰胺、聚酯、玻璃、聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯、纤维素以及它们的混合物。

16. 权利要求 8 的方法, 其中高吸水性聚合物是由溶剂聚合制备的聚合物形成的。

17. 包含粘合有高吸水性聚合物的基材的复合材料, 其中使涂敷有包含单体、中和剂和羟烷基甲基丙烯酰胺网络交联剂和由至少一种单体形成的聚合物的预高吸水性聚合物水溶液的基材接受足够时间的辐射源的辐射而使聚合物转变为高吸水性聚合物的处理, 形成高吸水性聚合物。

18. 权利要求 17 的复合材料, 其中聚合物含有当接受辐射而交联成高吸水性聚合物的官能基团。

19. 权利要求 17 的复合材料, 其中高吸水性聚合物是由羧酸单体和羟基单体形成的, 或者是由羧酸单体、羟基单体和丙烯酰胺单体形成的。

20.权利要求 17 的复合材料,其中高吸水性聚合物是网状交联的聚丙烯酸钠或网状交联的聚丙烯酸盐-丙烯酰胺。

21.权利要求 17 的复合材料,其中基材选自纱、带、织物、薄膜、起毛纸浆、保护性外套、纤维、单丝以及它们的复合形态。

22.权利要求 17 的复合材料,其中基材选自芳族聚酰胺、聚酯、玻璃、聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯、纤维素以及它们的混合物。

23.含权利要求 17 复合材料的吸水性产品。

24.权利要求 23 的吸水性产品,其中该吸水性产品为农用产品、光纤电缆、电力电缆、堵水带、绝缘材料、妇女卫生用品、成人失禁用品、婴儿尿布、纸巾、混凝土砌块间密封复合材料、绷带、外科用纱布、餐盘以及浴室防滑垫。

25.权利要求 24 的吸水性产品,其中辐射选自红外线、可见光线、紫外线、X 射线、 γ 射线、 β 粒子、高能电子、热辐射以及它们的组合。

26.权利要求 25 的吸水性产品,其中辐射是热辐射,该复合材料包含涂敷有高吸水性聚合物的基材,其中高吸水性聚合物包括在足够温度下加热足够时间而转变为高吸水性聚合物的热处理聚合物。

27.权利要求 26 的吸水性产品,其中聚合物含有在接受辐射时交联而形成高吸水性聚合物的官能基团。

28.权利要求 26 的吸水性产品,其中高吸水性聚合物是由羧酸单体和羟基单体形成的,或者是由羧酸单体、羟基单体和丙烯酰胺单体形成的。

29.权利要求 26 的吸水性产品,其中高吸水性聚合物是网状交联的聚丙烯酸钠或网状交联的聚丙烯酸盐-丙烯酰胺。

30.权利要求 26 的吸水性产品,其中基材选自纱、带、织物、薄膜、起毛纸浆、保护性外套、纤维、单丝以及它们的复合形态。

31.权利要求 26 的吸水性产品,其中基材选自芳族聚酰胺、聚酯、玻璃、聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯、纤维素以及它们的混合物。

32.权利要求 26 的吸水性产品,其中温度为 140°C 或低于 140°C 。

33.权利要求 26 的吸水性产品,其中高吸水性聚合物是由溶剂聚合制备的聚合物形成的。

34.含权利要求 26 的吸水性产品复合材料的吸水性产品。

35.权利要求 34 的吸水性产品，其中该吸水性产品为农用产品、光纤电缆、电力电缆、堵水带、绝缘材料、妇女卫生用品、成人失禁用品、婴儿尿布、纸巾、混凝土砌块间密封复合材料、绷带、外科用纱布、餐盘以及浴室防滑垫。

可交联形成高吸水性聚合物的聚合物

技术领域

一般来说, 本发明涉及吸收水液(如水、血液和尿)的聚合物, 具体地说, 本发明涉及在水中能吸收超过本身重量 10 倍水的高吸水性聚合物。更具体地说, 本发明涉及在接受辐射(如加热)时会交联形成高吸水性聚合物的预高吸水性聚合物。

缩写的规定

缩写	规定
X-Linking	交联
SAP	高吸水性聚合物, 在水中能吸收超过本身重量 10 倍水的聚合物
Pre-SAP	不是 SAP 但经受加热能成为 SAP 的聚合物
CAA	复合材料的吸水率
CRC	离心保留率
H ₂ O ₂	过氧化氢
GAA	冰丙烯酸
PA	聚丙烯酸酯
HPA	丙烯酸羟丙基酯
N-MMA	N-羟甲基甲基丙烯酰胺
NaOH	氢氧化钠
2-ME	2-巯基乙醇
DI	去离子的
mg	毫克
ml	毫升
g	克
mm	毫米
cm	厘米
psi	磅/平方英寸
ppm	百万分率
Voc	挥发性有机化合物
UV	紫外线

发明背景

可从杂志的文章中了解到关于制造高吸水性聚合物的一般背景，如 Bachholz 的“用高吸水性聚合物保持干燥”“化学技术(Chemtech)”(1994年9月)一文。该文对制备高吸水性聚合物的常规方法作了详细的阐述，其中有些聚合物含有磺酸盐官能基团，有些聚合物含有羧酸官能基团。该文还提及了高吸水性聚合物的各种用途如用作一次性尿布，用作建造水下隧道壁的混凝土砌块间的密封复合材料以及在光纤电缆和电力传输电缆中用作堵水带。

关于各种高吸水性聚合物的更一般的背景及它们的制造方法可参看 Brehm 和 Mertens 的美国专利 5229466(1993.7.20 授予)，Mertens、Dahmen 和 Brehm 的美国专利 5408019(1995.4.18 授予)，及 Klimmek 和 Brehm 的美国专利 5610220(1997.3.11 授予)，这些专利都已转让给 Chemische Fabrik Stockhausen GmbH。

另一关于制造高吸水性聚合物方法的背景讨论可参看 Dahmen 和 Mertens 的美国专利 5409771(1995.4.25 授予)(受让人为 Chemische Fabrik Stockhausen GmbH)。更具体地说，该专利提及了市售的高吸水性聚合物通常是交联的聚丙烯酸或交联的淀粉-丙烯酸接枝聚合物，其中羧基基团是经氢氧化钠或苛性钾部分中和的。该专利还提及该高吸水性聚合物是通过两种方法制备的。一种方法是溶剂聚合法，另一种方法是反相悬浮或乳液聚合法。

在溶剂聚合法中，例如，部分中和的丙烯酸水性溶液与多官能网状交联剂通过自由基聚合，通常随后经热处理而转变为凝胶。产物经干燥和研磨并过筛而得到所要求的颗粒尺寸。

在反相悬浮或乳液聚合法中，例如，通过利用胶体或乳化剂使部分中和的丙烯酸水溶液分散在憎水有机溶剂中。然后，通过自由基引发剂开始聚合反应。聚合反应完成后以恒沸蒸馏法除去反应混合物中水分，随后通常进行热处理。得到的产物经过滤和干燥。通常，通过将多官能交联剂溶解在单体溶液中而达到网状交联。

更具体的关于采用加热来实施交联的方面，Allen 的欧洲专利申请公

开 No. 0397410A2 (1990. 11. 14 公开) (受让人为 Allied Colloids Limited) 介绍了由包含羧酸单体 (如丙烯酸) 与式 $\text{CHR}^1=\text{CR}^2-\text{Y}-\text{Ma}-\text{OH}$ (式中 R^1 是氢或羧基, R^2 是氢、羧基或甲基, Y 是氧、 CH_2O 或 COO , M 是亚烷氧基及 a 至少为 5) 的羟基单体的单烯属不饱和单体的水溶性混合物经共聚合而制成的基本上线形的、水溶性聚合物。该聚合物经挤塑或以聚合物水溶液加工法成形后, 例如通过加热到高于 150°C , 通常为 220°C , 使聚合物在羧基与羟基间形成交联。该专利申请介绍了成形的产品可用作尿布、月经用品 (即卫生巾)、失禁病人用垫子以及绷带。欧洲专利申请公开 0397410A2 的优先权案是 GB8910788, 后者是几个英国专利申请之一, 美国专利 5147956 (1992. 9. 15 授予) 和 5280079 (1994. 1. 18 授予) (都已转让给 Allied Colloids Limited) 是该英国专利的优先权案。

此外, 欧洲专利申请公开 0397410A2 指出, 其所得结果较 Allen、Farrar 和 Flecher 的欧洲专利申请公开 0268498A2 (1988. 5. 5 公开) (受让人为 Allied Colloids Limited) 中产品有更高的吸水性和更好的反复吸水性。欧洲专利 0268498 A2 是美国专利 4962172 (1990. 10. 9. 授予) (已转让给 Allied Colloids Limited) 的同类专利。美国专利 5147956 和 5280079 都是已成为美国专利 4962172 的美国专利申请的部分继续。

此外, Gross 的美国专利 4057521 (1977. 11. 8 授予) (受让人为 Dow Chemical Company) 介绍了由含共聚合交联剂的共聚物制备的水溶胀性吸收制品及其制备方法, 以及含有适用于制备所述制品的共聚交联剂的组合物。该制品是通过加热和/或从前体组合物中基本上除去所有水分而实现交联的。该吸收性制品适用作外科用纱布、尿布、棉塞、餐盘、浴室防滑垫等。

此外, Geursen 和 Willemsen 的美国专利 5534304 (受让人为 AKZO Nobel NV) 提出用高吸水性材料处理基材即纤维或纤维制品的方法, 在该方法中, 在非芳族聚酰胺纤维的基材表面涂敷一层高吸水性材料在水相中的油包水乳液, 涂敷在基材上的高吸水性材料量以干的基材重量计为 0.3—40 (重量)%, 涂敷后, 从基材上全部或部分地除去乳液中的液相成分。

Hahn 的美国专利 4812491 (1989.3.14 授予) (受让人为 Glidden Company) 和 Backhouse 和 Palluel 的欧洲公开的专利申请 0021618A1 (1981.1.7 公开) (受让人为 Imperial Chemical Industries Limited) 介绍了用作涂层的悬浮聚合物。更具体地说, 美国专利涉及制备自固化涂层组合物方法, 该方法包括需要使烯属不饱和单体 (如羧基或羟基官能单体以及羟烷基丙烯酸酯单体 (但排除胺单体) 进行共聚合, 接着用离子交换树脂处理所得产物以除去乳液聚合物中的阳离子并使 pH 值达到低于 2.5, 以形成热固性涂层膜。欧洲专利公开涉及在特定的稳定剂存在下, 由烯属不饱和单体在脂族烃液相中进行分散聚合制成交联的加成聚合物微粒的制备方法。该方法要求至少一种单体含有羟甲基氨基或烷氧基甲基氨基和至少一种其它单体含羟基或羧基。将制得的微粒配入涂层组合物中。

众所周知, 高吸水性聚合物的用途之一是制造堵水带, 该堵水带是配置在最终用于电信电缆中的光导纤维的边缘上的。因此, Gravely、Stokes 和 Tanaka 的美国专利 5642452 (1997.6.24 授予) (受让人为 Sumitomo Electric Lightwave Corporation) 也是值得注意的。该专利介绍不采用粘性堵水化合物制造光纤电信电缆, 而是在电缆的中心加强件周围螺旋状缠绕水溶胀性纱线以吸收可能存在于电缆加强件与缓冲管之间的水分。在电缆芯线与护套之间也配置了水溶胀性带以吸收电缆缓冲管与包覆电缆芯线的包裹层之间可能存在的水分。该专利说明了加强件是由芳族聚酰胺或玻璃制成的, 最适用的是由 KEVLAR® (由 DuPont Corporation of Wilmington, Delaware 销售的一种芳族聚酰胺的商标) 制成的。同时, 该专利还说明了堵水纱和水溶胀性带是由聚酯制成的。

上面提及的所有专利和公开的专利申请的公开内容都已列入本文供参考。

本发明概述和目的

尽管如此, 仍需要避免如上述美国专利 5642452 所述的由高吸水性聚合物微粒形成的堵水带。如果能将各种材料的多股绞线 (或者光导纤维) 在高吸水性预聚合物的水性溶液中浸涂, 随后通过加热使预聚合物

转变成涂布在多股绞线上（或者在光导纤维上）的高吸水性聚合物涂层，就会使工业界极大地受益。具体地说，涂布光导纤维可避免因堵水带与光导纤维放置在一起而出现的许多问题。

因此，本发明提供一种制造在基材上涂敷有与其粘合的高吸水性聚合物的复合材料的方法。该方法包括：首先制备当接受辐射源足够时间辐照能成为高吸水性聚合物的聚合物水性溶液。优选的辐射源是UV射线辐射源和/或热源。然后，将水性溶液涂敷到基材上。接着，将涂有该水性溶液的基材置于辐射源作用之下，例如在足够温度下加热足够的时间以使聚合物转变成高吸水性聚合物。制得的是在基材上粘附有高吸水性聚合物涂层的复合材料。通常，高吸水性聚合物是不溶于水的。

优选的是，聚合物含有一旦经受如UV射线和/或热的作用会发生交联而形成高吸水性聚合物的官能基团。更优选的是，在一个实施方案中，聚合物含有羟烷基甲基丙烯酰胺网状交联剂，据认为，该交联剂可在约140℃或140℃以下的较低温度下加热而使聚合物转变成高吸水性聚合物。

因此，本发明的目的是提供一种制造基材上涂敷有高吸水性聚合物的复合材料的方法，其中优选的低温实施方案较高温方案节省能源。

由此，较低温度实施方案的有利之处在于用于使聚合物经加热转变成高吸水性聚合物的固化炉会有较高的生产量。

此外，较低温度实施方案的另一个优点是可采用多种会在较高温度下遭破坏的基材。

较低温度实施方案的再一个优点是复合材料中的高吸水性聚合物组分常常具有所需的高CRC，通常，用DI水测定的CRC为约45g/g。

与较高温度实施方案相比较的还有一个优点是高吸水性聚合物的海水稳定性，将在下面的实施例C中对此作进一步的说明。

已对本发明的一些目的和优点作了说明，通过下面的说明和实验室实施例，本发明的其它目的和优点会是显而易见的。

附图的简要说明

图1是说明实施例C的SAP的CRC试验结果的条形图。

本发明的详细说明

只要以上所述的 pre-SAP 在足够温度下加热足够的时间能成为 SAP (优选的是, pre-SAP 含有在足够的加热热量下加热足够的时间会发生交联而使 pre-SAP 转变成 SAP 的官能基团), 则可通过任何一种制备 SAP 的先有技术聚合方法来制备 SAP。

优选的是, pre-SAP 是水溶性的, 以溶剂聚合法制备 SAP, 以此法制成的 SAP 称为溶剂聚合 SAP。

此外, 可以预期, 在下列条件下, 任何先有技术的乳液聚合或悬浮聚合方法都可用来制备 SAP。由于根据定义, 乳液聚合物是在憎水介质中水和聚合物的悬浮液, 因而 pre-SAP 应是不溶于水的。因此, 为了使 pre-SAP 呈水溶性形态即在聚合前使水性单体溶液在油相中乳化, 必须有表面活性剂存在。适用于本发明的表面活性剂是乳液聚合领域的技术熟练人员所公知的。以这种方法制得的 SAP 称为乳液聚合 SAP。

因此, 根据术语聚合物的“水性溶液”(即 pre-SAP 的)是指包括真正的聚合物水性溶液, 也包括含有促使聚合物(即 pre-SAP)呈水溶性形态的表面活性剂的聚合物水性悬浮液。

因此, SAP 可通过使至少约 10 (重量)%, 更优选约 25 (重量)%, 还更优选约 55-约 99.9 (重量)%的含烯属不饱和羧酸和/或磺酸基团的单体进行聚合而制得。这类酸基团包括(但不受此限制)丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸以及它们的混合物。这类酸基团是部分地以盐的形态如钠盐、钾盐或铵盐参与的。

酸基团通常有至少约 25 (摩尔)%, 更优选至少约 50 (摩尔)%是经中和的。更具体地说, 优选的 SAP 是由交联的丙烯酸或甲基丙烯酸构成的, 其中有约 50-约 80 (摩尔)%, 更优选约 60-约 70 (摩尔)%已被中和。适用的中和剂是碱土金属和/或碱金属的氢氧化物和/或碳酸盐, 例如 NaOH。酸基团的中和可在聚合形成 pre-SAP 之前进行。也可在形成 pre-SAP 时进行, 或者以两者组合的方式进行。

其它适用于制备 SAP 的单体包括从 0 到至多约 60 (重量)%的丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸、马来酸酐、酯类(如丙烯酸羟乙基酯、丙

烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯及甲基丙烯酸-二甲基-氨基烷基酯)、二甲基-氨基丙基丙烯酰胺以及丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵。这些单体的用量百分比低于约 60% 是理想的, 因为高于约 60% 通常会有不利的影响并会降低制得的 SAP 的溶胀能力。优选的用量为约 1%-约 55%, 更优选为约 1%-约 25 (重量) %, 还更优选约 2%-约 10 (重量) %。适用于本发明的丙烯酸羟丙基酯是由 Creanova, Inc. 制造的以商标名为 Mhoromer AM 438 予以出售的。这类单体可在不管下面要说明的网状交联剂是否存在的情况下参与反应。

可用于制备 SAP 的适用网状交联剂是那些含有 1 个烯属不饱和双键和 1 个与酸基团有反应活性的官能基团的化合物以及那些含有几个与酸基团有反应活性的官能基团的化合物。也可用极少量的含有至少 2 个烯属不饱和双键的网状交联剂来提高聚合物性能。适用的网状交联剂包括 (但不受此限制) 多元醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯 (如二丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、2-甲基丙烯酸四氢糠基酯、二甲基丙烯酸甘油酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、烯丙氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯以及乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、丙烯酸烯丙基酯、二烯丙基丙烯酰胺、三烯丙基胺、二烯丙基醚、N-羟甲基丙烯酰胺、亚甲基二丙烯酰胺、二甲基丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯、N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺以及 N-羟甲基甲基丙烯酰胺。最后一个交联剂是非常适合用于本发明、由 Creanova, Inc. 制造以商品名为 BM818 销售的。在不采用这类网状交联剂的实施方案 (见实施例 B) 中, 上节提出的一种或多种单体可起网状交联剂的作用。

辐射源是与对 pre-SAP 实施辐射使其转变为 SAP 的方法相关联的。辐射可选择红外线、可见光线、紫外线、X 射线、 γ 射线、 β 粒子、高能电子、热辐射 (即由炉子加热) 或者它们的组合。适当的辐射源是可商购的。

在本发明的优选实施方案中, SAP 是由加热 pre-SAP 而形成的。

更优选的是, 加热可在作为网状交联剂的羟烷基甲基丙烯酰胺存在

下进行。这种加热可促使 pre-SAP 中的官能基团如羟基和/或羧基发生交联而形成 SAP。使 pre-SAP 网状交联转变为 SAP 的一般温度范围为约 100-约 140℃，更优选为约 110-约 135℃，而最优选为约 120-约 130℃。虽然不希望受任何理论束缚，但据认为，羟烷基甲基丙烯酰胺如 N-羟甲基甲基丙烯酰胺作为网状交联剂的存在是为了能在约 140℃ 温度下实施反应。

按本文规定，不必采用网状交联剂。如果不采用网状交联剂，则为使 pre-SAP 转变为 SAP 的加热温度应为约 140℃-约 200℃，或更高，优选为约 160℃ 而更优选为约 180℃。

按本文规定，不管是否采用网状交联剂，加热时间通常为约 30 秒-约 60 分钟。1-50 分钟是很具代表性的。具体的加热时间和温度并不是关键，只要能足以使 pre-SAP 交联转变为 SAP。

如下所述，在 pre-SAP 接受辐射前，先以诸如涂装、辊涂、印刷（即网点印刷）、喷涂、刷涂、擦涂或浸涂方法将 pre-SAP 涂敷在基材上以在基材上形成 pre-SAP 涂层，然后经辐照步骤使 pre-SAP 转变为 SAP。经辐照转变步骤后，所得的产物是一种基材上涂敷有 SAP 的复合材料。

适用作本发明复合材料的基材包括各种纱、带子、织物、非织造织物、薄膜、起毛纸浆、保护性护套以及纤维或长丝。其中芳族聚酰胺纱、玻璃纤维、聚酯、聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯、或纤维素是特别适宜作基材的材料。

此外，根据所要求的最终用途（即涂敷有 pre-SAP 然后经干燥的特定种类的基材），SAP 可含水溶性聚合物组分。这种组分包括（但不受此限制）部分或全部皂化的聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉、淀粉衍生物、聚乙二醇、聚丙烯酸以及它们的混合物，其含量为约 0 到至多为约 30（重量）%。该组分的分子量不是关键，只要是水溶性的。优选的水溶性聚合物组分是淀粉、聚乙烯醇以及它们的混合物。优选的是，水溶性聚合物组分在 SAP 中的含量为约 1-约 5（重量）%，尤其是以淀粉和/或聚乙烯醇作为水溶性聚合物组分时。同时，水溶性聚合物组分也可以是含酸基团聚合物的接枝聚合物。

对于 SAP 的微粒形状没有特别的限制。这是因为 SAP 是以涂层的形

态涂敷在基材（如纱）上的，如下面实验室实施例中所说明的那样，SAP是通过溶剂或溶液聚合或通过乳液或悬浮聚合制得的，不是干燥产物。

在基材上涂敷有本发明 SAP 的复合材料的吸水性产品的各种最终用途包括（但不受此限制）农用产品（即包含除草剂和/或杀虫剂的聚合物）、光纤电缆、电力电缆、堵水带、绝缘材料、妇女卫生用品（即卫生巾和/或棉塞）、成人失禁用品、婴儿尿布、纸巾、混凝土砌块间的密封复合材料、绷带、外科用纱布、餐盘、浴室防滑垫等。

为了表征以下实验室实施例中所述的 SAP（本发明的高吸水性聚合物以及对照的高吸水性聚合物），按照下述方法测定复合材料的吸水率（CAA）和离心保留率（CRC）。

采用芳族聚酰胺纱的 CAA 试验：试验是在室温和大气压力条件下进行的。涂敷有 SAP 的芳族聚酰胺聚合物纤维的堵水纱的吸水率是按此法测定的，并以每克涂敷的 SAP 吸收的水的质量（以克表示）报告。

将 600 毫升水溶性 pre-SAP 的水溶液放置在烧杯中作为浸泡浴。然后，按下述方法测定 1420 旦已涂敷 pre-SAP 并已加热使涂层转变成 SAP 涂层的单股芳族聚酰胺长丝纱的 CAA。可采用如前面所述的辐射源使 pre-SAP 转变成 SAP。

具体地说，将单股纱卷绕在已称重的聚氯乙烯卷轴上。再次称量卷轴与纱的重量以确定纱的干重，纱的干重为约 2.5 克。

然后，将 2 根玻璃搅拌棒的各端绑扎在一起，用来将纱牵引通过 pre-SAP 浸泡浴，并除去纱上过量的 pre-SAP，随后将涂有湿 pre-SAP 的纱卷绕在第二个聚氯乙烯卷轴上。

将涂敷过的湿纱挂在挂钩上，然后将挂钩放在已预热到 120℃ 的炉内 10 分钟（按上面讨论，也可改变加热时间和温度以最有利于使 pre-SAP 转变为 SAP）。接着，将涂有已经炉子加热、发生热交联而转变为 SAP 干涂层的纱从挂钩上取下。

称量涂有 SAP 纱的重量，并从涂有 SAP 纱的重量中减去纱的重量除以涂有 SAP 的纱的重量，可算得纱上增加的干 SAP 重量%。

CAA 规定为每克已涂敷在基材上的 SAP 吸收水的质量（克），其中基

材是芳族聚酰胺长丝纱。将 2.0 克复合材料（基材和涂敷的 SAP）试样放在 100 克 DI 水中。10 分钟后，将混合物倾在纸过滤器上，使未吸收的水分滤入真空抽滤瓶中。然后将滤液转入 100 毫升量筒中测定滤液量。采用下式计算 CAA：

$$CAA = [(100 - B) / W] / [A \cdot W]$$

式中：

100=水的克数

B=倾入量筒中滤液的克数

W=纱与 SAP 涂层的复合材料试样的重量

A=涂在基材上的干 SAP%。

CRC 试验、试验是在室温条件下进行的。去离子水的保留率是按照茶袋试验方法测定的并以 2 次测量值的平均值报告。将已经筛分后粒度分布范围为约 300-600 微米的 SAP 微粒约 200 毫克封装在茶袋中并浸入去离子水中 30 分钟。接着以每分钟 1600 转离心茶袋 3 分钟后称重。离心机的直径约 20 厘米。离心时以 2 个无 SAP 微粒的茶袋作为空白。

然后，根据下式计算 CRC 性能（以每克试样微粒吸收的液体克数量度）：

$$CRC = (W_3 - W_2 - W_1) / W_1$$

式中：

CRC=浸入 DI 水 30 分钟后的保留率

W_1 =SAP 微粒的初始重量，克

W_2 =离心后两个空白茶袋的平均重量，克

W_3 =离心后试验茶袋的重量，克

实验室实施例

在下列实施例中，每种 SAP 都是通过溶剂聚合制备的交联聚丙烯酸钠。所列的每一百分比除非特别指明为摩尔%外，都是重量%。

实施例 A（本发明的一个实施方案）

制备 1500 克含可热交联的聚合物（即含 pre-SAP）的水性溶液试样。由于 pre-SAP 是完全水溶的，因此形成水性真溶液，据认为 pre-SAP 基

本上是线形而不是支链的。然而，未对其线性度作定量测定。

干燥后，得到的 SAP 如下所示：

丙烯酸钠	62.6%
丙烯酸	17.2%
HPA	15.6%
N-MMA	4.6%

将水溶性 pre-SAP 的水性溶液试样 600 毫升放在烧杯中作为浸泡浴。然后，按下述方法测定已涂敷 pre-SAP 并已加热使涂层转变成 SAP 涂层的 1420 旦芳族聚酰胺单股纱的上述 CAA。

具体地说，将单股纱卷绕在已称重的聚氯乙烯卷轴上。再次称量卷轴与纱的重量以确定纱的干重，纱的干重为约 2.5 克。

然后，将 2 根玻璃搅拌棒的各端绑扎在一起，用来将纱牵引通过 pre-SAP 浸泡浴，并除去纱上过量的 pre-SAP，随后将涂有湿 pre-SAP 的纱卷绕在第二个聚氯乙烯卷轴上。

将涂敷过的湿纱挂在挂钩上，然后将挂钩放在已预热到 120℃ 的炉内 10 分钟。接着，将涂有已经炉子加热、由于丙烯酸羟丙基酯和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺的热交联而转变为 SAP 的干涂层的纱从挂钩上取下。

称量涂有 SAP 的纱的重量，并从涂有 SAP 的纱的重量中减去纱的重量并除以涂有 SAP 的纱的重量，可算得纱上增加的干 SAP 重量%。

采用式 $CAA = [(100 - B) / W] / [A \cdot W]$ ，按此法测定的 CAA 是 29.6 克/克。

接着，为了测定 SAP 的 CRC，将 5 克 pre-SAP 水性溶液试样称入铝盘中，然后将装有试样的铝盘放在 120℃ 的加热炉中 2 小时。将已经过炉子加热而转变为 SAP 的干燥材料从盘中取出，并采用 5 毫米环形筛在每分钟 10000 转的转速下进行研磨。对一部分研磨后材料进行筛分，收集颗粒尺寸范围为 300-600 微米的材料作为试样。然后按上述用 DI 水进行 CRC 试验，结果为 45 克/克。

实施例 B（本发明的另一个实施方案）

除在制备 SAP 方面有下述变更外，其余步骤重复实施例 A。

不使用 N-MMA 或其它网状交联剂。

制备的产物 SAP 为交联聚丙烯酸钠 - 丙烯酰胺，而不是交联聚丙烯酸钠。

使 pre-SAP 转变为 SAP 的加热条件是在 180℃ 下加热 20 分钟，而不是在 120℃ 下加热 10 分钟。

制得的 SAP (在 130℃ 加热干燥) 包含 65.8 (重量)% 聚丙烯酸钠, 14.2 (重量)% 丙烯酸, 5 (重量)% 甲基丙烯酸羟乙基酯, 5 (重量)% 甲基丙烯酸羟丙基酯, 5 (重量)% 丙烯酸羟乙基酯和 5 (重量)% 丙烯酸羟丙基酯, 并制成 36% 水溶液。

CAA 为 23.1 克/克, CRC 为 23.3 克/克。

实施例 C (本发明另一个实施方案)

除在制备 SAP 方面有下述变更外, 其余步骤重复实施例 A。

不使用 N-MMA 或其它网状交联剂。

制备的产物 SPA 为交联聚丙烯酸钠 - 丙烯酰胺 (下面试验 1 中丙烯酰胺共聚单体为 0%, 供比较除外), 而不是交联聚丙烯酸钠。

使 pre-SAP 转变为 SAP 的加热条件是在 180℃ 下加热 20 分钟, 而不是在 120℃ 下加热 10 分钟。

制备下列 SAP, 其中%含量表示干燥 SAP 产物中的各种成分。

试验 1

0% 丙烯酰胺

聚丙烯酸钠	66.5%
丙烯酸	22.3%
丙烯酰胺	0%
丙烯酸羟乙基酯	11.2% (全部羟基单体)
丙烯酸羟丙基酯	
甲基丙烯酸羟乙基酯	
甲基丙烯酸羟丙基酯	

试验 2

1×丙烯酰胺

丙烯酸钠	60.0%
丙烯酸	20.0%
丙烯酰胺	6.0%
丙烯酸羟乙基酯	14.0%(全部羟基单体)
丙烯酸羟丙基酯	
甲基丙烯酸羟乙基酯	
甲基丙烯酸羟丙基酯	

试验 3

2×丙烯酰胺

丙烯酸钠	56.0%
丙烯酸	19.0%
丙烯酰胺	12.0%
丙烯酸羟乙基酯	13.0%(全部羟基单体)
丙烯酸羟丙基酯	
甲基丙烯酸羟乙基酯	
甲基丙烯酸羟丙基酯	

试验 4

3×丙烯酰胺

丙烯酸钠	50.2%
丙烯酸	17.0%
丙烯酰胺	18.0%
丙烯酸羟乙基酯	13.8%(全部羟基单体)
丙烯酸羟丙基酯	
甲基丙烯酸羟乙基酯	
甲基丙烯酸羟丙基酯	

试验 5

5×丙烯酰胺

丙烯酸钠	35.7%
丙烯酸	12.0%

丙烯酰胺	36.0%
丙烯酸羟乙基酯	16.3%(全部羟基单体)
丙烯酸羟丙基酯	
甲基丙烯酸羟乙基酯	
甲基丙烯酸羟丙基酯	

为了评价上述每一配方吸收溶液的相对能力，进行如上所述的 CRC 试验，但有两方面变更。第一，为了模拟海水，水溶液中除含 NaCl 外，还含各种溶解的其它电解质。第二，制成的每种 SAP 经研磨和筛分成小于 850 微米而大于 150 微米的颗粒尺寸，而不是 300-600 微米。然后用下述成分的模拟海水溶液对每一产物进行评价：

模拟海水配方

成分	重量%
蒸馏水	95.93%
硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0.68%
氯化钠 (NaCl)	2.73%
氯化镁 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0.49%
氯化钙 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0.16%
碳酸氢钠 (NaHCO_3)	0.019%

用模拟海水进行的 CRC 试验结果以条形图汇于图 1 中。显然，含 36% 丙烯酰胺共聚单体成分（试验 5）的 SAP 显示优异的模拟海水保留率。令人意外的是，通常 SAP 在 DI 水中显示有良好的保留率，而在含多种电解质，包括多价离子及一价离子如真实海水中的保留率是很差的。因此，这种 SAP 很适于涂敷有多种电解质（包括多价和/或一价）的液体存在下使用的基材，例如，用作埋设于海洋中的越洋电信电缆中光纤电缆的水堵。

实施例 D（本发明的另一个实施方案）

除采用 UV 辐射代替加热使 pre-SAP 转变为 SAP 外，其余重复实施例 A 至 C 的每一实施例步骤。会得到相类似的结果。

实施例 E（对照）

按照上述欧洲专利 0397410A2 重复其中实施例 2、聚合物 5 的步骤，包括在 220℃ 下加热聚合物 8 分钟使聚合物交联并转变为 SAP。以含盐 0.9（重量）% 的盐水溶液按上述方法对 SAP 微粒进行 CRC 试验，CRC 应为 20 克/克。

在不背离本发明范围的前提下，可对本发明的各细节作变更，这是显而易见的。此外，前面所述内容仅是说明性的，不是对本发明权利要求规定范围的限制。

