

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 6/00
C08F 2/50



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00813850.8

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 16 日 [11] 授权公告号 CN 1153785C

[22] 申请日 2000.9.18 [21] 申请号 00813850.8
[30] 优先权
[32] 1999.10.6 [33] US [31] 09/413,351
[86] 国际申请 PCT/US2000/025528 2000.9.18
[87] 国际公布 WO2001/025289 英 2001.4.12
[85] 进入国家阶段日期 2002.4.4
[71] 专利权人 CYTEC 技术有限公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 D·A·塞瓦尔 R·G·赖尔斯
M·霍尔兹沃思
审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 陈文青

权利要求书 3 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 残余单体含量低的丙烯酸类聚合物
和丙烯酰胺聚合物的制备方法

[57] 摘要

按本发明制备丙烯酸类聚合物的方法包括下述步骤：将包含丙烯酸类单体和光引发剂的混合物进行聚合，形成凝胶聚合物；将凝胶聚合物粉碎成凝胶颗粒；和在粉碎步骤的同时或之后，用光照射凝胶颗粒，使光引发剂分解。可以用 UV 光照射凝胶颗粒，同时在流化床干燥器中干燥之。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备丙烯酸类聚合物的方法，它依次包括下述步骤：
 - (a) 将包含丙烯酸类单体和光引发剂的混合物进行聚合，形成凝胶聚合
5 物；
 - (b) 将所述凝胶聚合物粉碎成凝胶颗粒，其中至少 90 重量%的凝胶颗粒的粒度小于 9.5 mm；和
 - (c) 用光照射所述凝胶颗粒，使步骤(a)加入的光引发剂分解，
其中步骤(c)是在步骤(b)的同时或之后进行的。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的方法，它还包括在步骤(c)之后回收聚合物颗粒的步骤，以聚合物颗粒的重量计，所述聚合物颗粒包含小于 1000 ppm 未反应的丙烯酸类单体。
3. 一种制备丙烯酰胺聚合物的方法，它依次包括下述步骤：
 - (a) 将包含丙烯酰胺单体和光引发剂的混合物进行聚合，形成凝胶聚合
15 物；
 - (b) 将所述凝胶聚合物粉碎成凝胶颗粒，其中至少 90 重量%的凝胶颗粒的粒度小于 9.5 mm；和
 - (c) 用光照射所述凝胶颗粒，使步骤(a)加入的光引发剂分解，
其中步骤(c)是在步骤(b)的同时或之后进行的。
- 20 4. 如权利要求 3 所述的方法，它还包括在步骤(c)之后回收聚合物颗粒的步骤，以聚合物颗粒的重量计，所述聚合物颗粒包含小于 1000 ppm 未反应的丙烯酰胺。
5. 如权利要求 4 所述的方法，以聚合物颗粒的重量计，所述聚合物颗粒包含小于 100 ppm 未反应的丙烯酰胺单体。
- 25 6. 如权利要求 1 或 3 所述的方法，它还包括干燥所述凝胶颗粒的步骤。
7. 如权利要求 6 所述的方法，其中所述干燥步骤是在所述照射步骤的过程中进行的。
8. 如权利要求 6 所述的方法，其中所述干燥步骤是在搅拌下进行的。
9. 如权利要求 8 所述的方法，其中所述干燥步骤是在流化床干燥器中进
30 行的。
10. 如权利要求 6 所述的方法，其中所述干燥步骤是在所述照射步骤之

前开始的, 这样在照射步骤开始时凝胶颗粒包含小于 25 重量%的水分。

11. 如权利要求 1 或 3 所述的方法, 其中形成凝胶聚合物的步骤包括用氧化还原引发体系、偶氮引发体系或氧化还原-偶氮引发体系引发聚合。

12. 如权利要求 1 或 3 所述的方法, 其中在所述形成凝胶聚合物的步骤
5 中, 至少 95 重量%的单体转化成聚合物。

13. 如权利要求 1 或 3 所述的方法, 其中在所述形成凝胶聚合物的步骤中, 至少 99 重量%的单体转化成聚合物。

14. 如权利要求 3 所述的方法, 其中所述混合物包含丙烯酰胺单体和阳离子型单体。

10 15. 如权利要求 14 所述的方法, 其中所述混合单体包含丙烯酸氨基烷基酯和甲基丙烯酸氨基烷基酯的季铵化物。

16. 如权利要求 1 或 3 所述的方法, 其中所述光引发剂在波长为 200—400 nm 的紫外光下发生分解。

17. 如权利要求 16 所述的方法, 其中所述光引发剂包含 2-羟基-1-[4-(羟
15 基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮。

18. 如权利要求 16 所述的方法, 其中所述光引发剂包含 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮。

19. 如权利要求 16 所述的方法, 其中所述光引发剂包含 2-羟基-1-[4-(羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮的混合物。

20 20. 如权利要求 16 所述的方法, 它包括使用玻璃滤光片的步骤, 获得足以使光引发剂分解的光波长。

21. 如权利要求 9 所述的方法, 它包括使用玻璃窗, 以将辐射源和流化床干燥器的内表面分开, 这样光能透过玻璃窗, 之后进入流化床干燥器, 从而保护辐射源免于与任何凝胶颗粒、干燥器中的热或湿气相接触。

25 22. 如权利要求 1 或 3 所述的方法, 其中所述光的强度为 1—140 mW/cm²。

23. 如权利要求 1 或 3 所述的方法, 其中所述照射的持续时间为 1—120 分钟。

24. 如权利要求 1 或 3 所述的方法, 其中所述混合物是一种水溶液, 它包含 20—60 重量%的单体。

30 25. 如权利要求 1 或 3 所述的方法, 其中至少 70 重量%的所述凝胶颗粒的粒度为 2—8 mm。

26. 一种制备丙烯酰胺聚合物的方法，它包括下述步骤：

(a) 将包含丙烯酰胺单体和光引发剂的水溶液进行聚合，形成凝胶聚合物；

(b) 将所述凝胶聚合物粉碎成凝胶颗粒，其中至少 90 重量%的凝胶颗粒
5 的粒度小于 9.5 mm；

(c) 在流化床干燥器中干燥所述凝胶颗粒；和

(d) 在至少部分所述干燥步骤的过程中，用光照射所述凝胶颗粒，使步骤
(a) 加入的光引发剂分解，

其中步骤(c)是在步骤(b)的同时或之后进行的。

10 27. 如权利要求 26 所述的方法，它还包括在照射之后破碎所述凝胶颗粒
的步骤，以聚合物颗粒的重量计，回收的聚合物颗粒包含小于 100 ppm 未反
应的丙烯酰胺单体。

28. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述丙烯酸类单体包含丙烯酸酯。

29. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述丙烯酸类单体包含丙烯酸。

残余单体含量低的丙烯酸类聚合物和丙烯酰胺聚合物的制备方法

5 发明的背景

发明的领域

本发明涉及采用凝胶型聚合法制备残余未反应单体含量低的高分子量聚合物的方法。这种聚合物常常用作处理不纯水的絮凝剂，它们可用于减阻、粘合剂、涂料、纺织品上浆和纸张施胶等其它用途。

10

已有技术的描述

凝胶型聚合法可用于制造聚合物。即，将总共包含 20—60 重量%单体的水溶液进行聚合，从初始液体溶液制成刚性、橡胶状凝胶。然后，将凝胶粉碎成粒度约为 4 mm 的颗粒，随后干燥，除去约 90%存在的水。最后，将干燥的颗粒破碎成更小的粒度，制成适于销售的颗粒状粉末。

15

长期以来希望降低采用凝胶型聚合法制得的聚合物的残余单体含量。例如，丙烯酰胺单体被认为是有毒的，而政府规章规定了丙烯酰胺单体允许含量的上限。此限值视所需的最终用途通常从 250 ppm 到 1000 ppm，所述最终用途可能包括最终供人消费的水净化。然而，在某些欧洲国家的新法规认为可接受的上限应低至 100 ppm，此限值在采用已知制造方法的某些类型的聚合物产物中是难以或需付出昂贵费用才能达到的。由于此法规，以及为降低在由人处置并用于诸如饮用水处理用途中的产物的毒性所要求的普通常识，需要能制造残余丙烯酰胺的含量非常低（小于 100 ppm）的丙烯酰胺聚合物的有效制造方法。

20

工业规模的凝胶聚合法一般使用氧化还原或偶氮引发的体系，通常将它们相互结合起来使用。在氧化还原引发体系中，用将氧化剂和还原剂，如过硫酸盐（氧化剂）和硫代硫酸盐（还原剂）结合起来使用产生的自由基来引发聚合。在偶氮引发体系中，使用一种或多种偶氮引发剂如二盐酸偶氮二(2-脒基丙烷)经加热产生自由基。在此所用的氧化还原-偶氮引发体系是指使用氧化还原和偶氮引发剂进行的聚合。

25

30

或者，可以采用光聚合法，因此加入一种或多种光引发剂，用紫外光（UV）

或可见光照射单体溶液。氧化还原/偶氮体系也可以与光聚合法结合起来。对于这些凝胶聚合体系中的每一种，有几种可以达到低残余单体的方法，但它们各自都有其自身的缺点。

至少可以采用三种常规方法来减少从上述任何聚合法制得的磨碎凝胶中存在的残余单体。一种方法是使用甲醇或其它溶剂的萃取洗涤，例如在日本专利公报 JP-P 53-051289 中所述。然而，这种方法需要使用大量的易燃溶剂，这从安全和经济的角度来看是不良的。

另一种减少残余单体的方法是加入碱性焦亚硫酸氢盐或亚硫酸盐，或用二氧化硫处理，例如在美国专利 No. 3, 755, 280、美国专利 No. 4, 929, 717 和美国专利 No. 4, 306, 955 以及日本专利公报 JP-P 61-115909 中所述。然而，这些方法在随后的干燥步骤中会放出二氧化硫，尤其是在 pH 值小于 4 时制得的凝胶的情况下，就是丙烯酰胺与阳离子酯单体进行共聚合的情况。在干燥器中的这种排放对大气来说在环境上是不可接受的排放，必须使用昂贵的洗涤设备。另一个与亚硫酸盐和二氧化硫处理有关的问题是聚合物会发生降解，从而降低絮凝剂的性能。

第三种减少残余单体的常规方法是用酰胺酶进行处理，如公开的 PCT 申请 No. WO 97/29136 和 WO 99/07838 中所述。然而，酰胺酶和包含酰胺酶的组合物较为昂贵，并且留在产物中的残余物对人体是有害的，它被归入规定需仔细审查的范畴。酰胺酶处理的另外缺陷是极大地降低了对低 pH 值时制得的阳离子凝胶的效果，并且还降低了通过在阳离子凝胶中包含有机酸如己二酸的普通做法而得到的效果。

与上述专利所述的方法（除了使用二氧化硫气体的方法，该方法对健康造成危害并且对金属设备有腐蚀性）有关的一般性问题是这些方法需要均质混入凝胶中的液体或固体物质。这就需要专门的设备并且难以实现工业化规模。

至于氧化还原或氧化还原/偶氮聚合体系，有若干方法用来制造残余单体含量降低的聚合物。如美国专利 No. 4, 132, 844 中所述，聚合时间可以延长，任选地与加热结合起来以使凝胶保持高温。然而，这种方案会降低工业规模的生产率或需要大量的厂房空间。另一种方法是增加氧化还原和/或偶氮引发剂的量，但这通常会导致分子量较低的凝胶聚合物并降低絮凝剂的性能。在某些工业上重要的丙烯酰胺共聚物如丙烯酰胺和阳离子酯单体的共聚物中，采

用这些方法中的任何一种都难以使残余丙烯酰胺达到小于 100 ppm，即使将较长的聚合时间与增加量的氧化还原和/或偶氮引发剂相结合。

例如在美国专利 No. 4, 178, 221 中所述的光聚合法可能用于制造残余丙烯酰胺含量非常低的凝胶聚合物。然而，这种方法与氧化还原/偶氮体系相比有一个非常大的缺点，即凝胶的厚度受到光可透过和引发聚合的程度的限制。此厚度不仅取决于光强而且取决于所用的吸光光引发剂或敏化剂的量。使用较少的光引发剂会使光透过至较深的深度，但由于产生很少的自由基，所以总聚合速率下降。对于给定的光强，该光强受商购设备的限制，因此必须在引发剂量和凝胶厚度之间取得平衡，以达到合理的生产率，同时仍能使聚合物中的残余单体含量低。此厚度通常比使用氧化还原/偶氮体系实施的厚度小得多，这样光聚合法的生产率对给定的厂家规模来说小得多。

将氧化还原引发剂和光引发剂结合起来使用的方法描述于日本专利公报 JP-P 57-121009 和 JP-P 59-133212 中。在此，首先聚合较大部分受氧化还原引发的影响，而最后的聚合部分受与光引发剂结合使用的光照射的影响。或者，如德国专利 No. 19748153 中所述，氧化还原和光聚合可以同时进行。然而，在这些专利中所述的方法不能克服光聚合体系的上述缺点。尤其是，凝胶的厚度受到光透过能力的限制。对于光聚合法或将氧化还原和光聚合结合起来的方法中的任何一种，已有技术说明了顺序聚合法来制造凝胶，在光聚合或氧化还原和光聚合结合起来的方法中的此段时间中会进行照射，随后将凝胶粉碎制成凝胶颗粒，而后干燥凝胶颗粒。

发明的概述

在一个实施方案中，本发明制备丙烯酸类聚合物的方法包括下述步骤：将包含丙烯酸类单体和光引发剂的混合物进行聚合，形成凝胶聚合物；将凝胶聚合物粉碎成凝胶颗粒；在粉碎步骤的同时或之后用光照射凝胶颗粒，使光引发剂分解。

在另一个实施方案中，本发明制备水溶性丙烯酰胺聚合物的方法包括下述步骤：将包含丙烯酰胺单体和光引发剂的水溶液进行聚合，形成凝胶聚合物，将凝胶聚合物粉碎成凝胶颗粒，在流化床干燥器中干燥凝胶颗粒；在至少部分所述干燥步骤中用光照射所述凝胶颗粒，使光引发剂分解，其中照射步骤是在粉碎步骤的同时或之后进行的。

在再一个实施方案中，使用丙烯酸酯单体来制备丙烯酸酯聚合物。

发明的详细描述

本发明可用于制备各种各样残余单体含量低的聚合物。本发明的方法尤其适用于丙烯酸类聚合物凝胶，包括聚丙烯酰胺、聚丙烯酸酯和所有类型的丙烯酸酯与丙烯酸酯的共聚物达到可以采用凝胶聚合方法的程度。

当将单体进行聚合制成聚合物时，不转化成聚合物的单体称为所得聚合物中的“残余单体含量”。在此所用的“残余单体”与术语“未反应单体”是可以互换使用的。相反，不能将不参与聚合反应的组分认为是残余或未反应的。

典型的凝胶聚合物包括聚丙烯酸类，包括聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺和丙烯酸酯-丙烯酸酯的共聚物。一般来说，这些凝胶聚合物是水溶性的，尽管水可溶胀聚合物和包含水不溶性部分的聚合物也在考虑的范围。按本发明可以达到低的残余单体含量，其办法是将包含光引发剂的凝胶聚合物粉碎成颗粒，用 UV 光照射颗粒，进一步聚合一种或多种未反应的单体。

对于形成凝胶聚合物的单体的选择并无特别的限制，条件是这种单体必须能形成可被粉碎的凝胶聚合物，并且这种凝胶聚合物必须易于进一步光引发聚合以减少残余未反应单体的含量。基于下面所述的具体例举的实施例，本领域的普通技术人员不费力地就能理解符合这些标准的单体的性质。

可以制备非离子型、阴离子型和阳离子型聚丙烯酸类，较好是聚丙烯酰胺。可以制备聚丙烯酸类均聚物，较好是丙烯酸酯均聚物以及共聚物。制得含有一种或多种非离子型、阴离子型和阳离子型单体与丙烯酸类单体（较好是丙烯酸酯）聚合而得的聚丙烯酸类共聚物。

典型的非离子型单体的例子是甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、N-取代和 N-, N-取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、和（甲基）丙烯酸酯。典型的阴离子型单体的例子是丙烯酸和其盐、甲基丙烯酸和其盐、甲代烯丙基磺酸、乙烯基苯磺酸和其可溶性盐或酯、和 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸和其盐。阳离子型单体的典型例子是氯化二烯丙基二甲基铵和（甲基）丙烯酸二烷基氨基烷基酯如丙烯酸 2-(N, N-二甲基氨基)乙酯的季铵盐、和二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酸酯的盐。这些例子是非穷举的，它们并不限制本发明的范围。

也可以制备聚丙烯酸类如聚丙烯酸酯和聚丙烯酸。可以制备这种丙烯酸

酯或丙烯酸的均聚物和共聚物。典型的丙烯酸酯或丙烯酸单体包括丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 2-(N,N-二甲基氨基)乙酯等。

在一个较好的实施方案中，本发明使用一种或多种光引发剂，所述光引发剂是在起始聚合之前加到单体水溶液中的。在氧化还原引发剂的作用下和/或通过一种或多种发生热分解的偶氮化合物来引发聚合。这种起始聚合可以在黑暗中进行，以不存在任何随后照射步骤的凝胶聚合物的重量计，所述起始聚合提供残余单体含量不大于约 10,000 ppm，较好不大于约 1000 ppm 的产物。认为当反应在黑暗中进行时，光引发剂参与了起始聚合，因为在光引发剂存在下测量没有随后照射步骤制得的聚合物的反应速率和聚合物性能是不变的。当然，由于遇到复杂的反应顺序和极端的反应条件，某些光引发剂在起始聚合反应的过程中可以是钝化的。可以使用具有 α -羟基苯乙酮结构的光引发剂，和其它的苯乙酮衍生物如二烷氧基苯乙酮、 α -氨基苯乙酮和氯化苯乙酮。还有其它合适的光引发剂包括二苯甲酮和其衍生物，尤其是水溶性衍生物如溴化对苯甲酰基苄基三甲基铵，和噻吨酮衍生物，尤其是水溶性噻吨酮如氯化[3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻吨-2-基氧基)-2-羟基丙基]三甲基铵。可以将胺，尤其是水溶性胺如甲基二乙醇胺与二苯甲酮和有关的化合物结合起来使用。类似地，可以将噻吨酮衍生物与 α -氨基苯乙酮结合起来使用。

也可以在本发明中使用众所周知的光引发剂如苯偶姻、苯偶姻醚、苄基酮缩醇、酰基氧化膦、樟脑醌和双咪唑。也可以使用偶氮化合物如典型地在 360 nm 区域内进行吸收的二盐酸偶氮二(2-脒基丙烷)或偶氮二异丁腈，尽管这些化合物在起始黑暗聚合，尤其是对于高固体绝热聚合中大部分可能发生热分解，这样与其它光引发剂相比这些化合物或许有点不太有效。

本发明较好的光引发剂是羟基环己基苯基酮、2-羟基-1-[4-(羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮 (propanone) 和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮，它们分别可以以商品名 Irgacure 184、Irgacure 2959 和 Darocur 1173 商购自 Ciba Specialty Chemicals。

Irgacure 2959 或 Darocur 1173 在凝胶聚合所用的单体水溶液中是可溶或可分散的，因此由于其易于在过程中加入而是优选的。希望使用其它类似的可溶性或可分散的光引发剂。然而，例如在美国专利 No. 4,178,221 中所述，仅具有微水溶性的光引发剂如偶苯酰烷基醚在首先溶解在合适的溶剂中然后

混入单体水溶液时，这种引发剂能有效地用于凝胶光聚合。因此，若以类似的方式加到单体溶液中，这种光引发剂也能在本发明中发挥作用。

在某些情况下，也可以将至少部分光引发剂加到粉碎的凝胶颗粒中。认为由于凝胶颗粒对外部添加剂有些渗透性，所以光引发剂可能被吸收到颗粒中达足以有助于促进进一步聚合和减少残余单体含量的程度。在本发明的实践中，对形成凝胶聚合物的方法并无特别的限制，只要起始聚合的产物能被粉碎，并且未反应的单体易于发生光引发聚合以减少残余单体含量。丙烯酸酰胺凝胶一般从包含丙烯酸酰胺单体和光引发剂的水溶液制得。然而，可以采用其它形成凝胶聚合物的方法，例如乳液聚合或悬浮聚合。在这些情况下，制得起始聚合物的混合物可以是悬浮液或乳液。

该方法采用常规的凝胶聚合法制造适用于粉碎成照射所用的颗粒的任何厚度的凝胶。凝胶可以在带上连续地制得，或者在桶或袋中以不连续的批料制得。可以使用包含氧化剂如过硫酸铵和还原剂如亚硫酸氢钠的标准氧化还原引发体系。或者，另外可以使用偶氮引发剂如二盐酸偶氮二(2-脒基丙烷)或偶氮二异丁腈。可以使用这些已知引发剂的等同物，例如氧化剂单独用作引发剂。使用氧化还原/偶氮体系是特别好的，因为它非常适合于大量生产包含未反应光引发剂的凝胶颗粒，这样光引发剂可用于随后的照射步骤，有效地减少残余单体。使用氧化还原和偶氮引发剂本身是已知的，对本发明所用的合适引发剂的选择在本领域普通技术人员的范围内，

对凝胶聚合物进行粉碎过程，制得较好至少有 90 重量%的颗粒的粒度(size)小于约 9.5 mm 的颗粒。大于约 9.5 mm 的颗粒较难干燥，预计在本发明中操作不会很好。凝胶颗粒的粒度更好约为 2—8 mm，其中所述的粒度是指进行任何显著的干燥之前最长的颗粒尺寸。应明白的是，在兼有照射步骤和干燥步骤的本发明较好的实施方案中，当干燥凝胶颗粒时，进而还照射它们时，所述凝胶颗粒的尺寸会收缩。

由于下述事实而使确定凝胶颗粒的粒度变得复杂，即某些凝胶颗粒会牢固地粘附到常用于测定粒度的金属筛网上。当测定粒度分布时，要扣除牢固地粘附在金属筛网上的凝胶颗粒。按本发明制备的凝胶颗粒的典型批料的粒度分布如下：

粒度(mm)	分布(重量%)
> 5.60	12.7
> 3.35	75.2
> 1.70	99.9
< 1.70	0.1

在一个较好的实施方案中，大于约 90 重量%的凝胶颗粒通过 9.5 mm 的筛网。在一个最好的实施方案中，在进行任何显著的干燥之前大于约 70 重量
5 %的凝胶颗粒通过 6.7 mm 的筛网。在上述所有的情况下，都在进行任何显著的干燥之前进行测量。

任何干燥凝胶颗粒的方法都可以采用，例如流化床干燥器。较好是在照射步骤中在光源下将凝胶颗粒进行翻滚，使所有的颗粒都频繁地带到凝胶颗粒床的外表面上，这样它们就位于未被其它颗粒阻挡或仅被其它颗粒部分阻挡的直接光路上。由标准流化床干燥设备提供的搅拌是充分的，但若需要的话可以采用其它能提供搅拌的机械装置。流化床干燥器使用流动介质如空气，使凝胶颗粒流态化，从而在整个干燥过程中保持所需的床体积。在颗粒床中间部分测得的干燥过程中的温度通常约为 50—100℃，较好约为 60—80℃。
10

将凝胶聚合物粉化或粉碎和随后或伴随照射凝胶颗粒同时在光源下搅拌颗粒的过程是新颖的，这在起始聚合阶段中会制得残余单体非常低的产物，而不会限制凝胶的厚度，这样就能达到工业规模的高生产率。较好是在随后的干燥步骤中对粉碎的凝胶颗粒进行照射；就是说，照射和干燥步骤相结合。将照射和干燥步骤相结合获得了一种有效的制造方法。由于照射不会影响干燥过程，所以本发明典型方法的全部时间不会比不采用照射进行的标准氧化
15 还原/偶氮法的时间长。业已发现与照射相同质量的厚凝胶部分随后粉化和干燥相比，粉化（粉碎）厚凝胶部分随后照射和干燥搅拌的凝胶颗粒在减少残余单体方面有效得多。
20

业已发现，照射显著干燥过，例如水分含量小于约 20 重量%的凝胶颗粒是相当有效的。这是意想不到的，因为当将颗粒干燥并达到水分含量约为 20
25 %时，它们会从部分透明和橡胶状变成不透明并坚硬。认为减少光透过和提高颗粒的内部粘度会使 UV 照射过程对这种部分干燥的颗粒变得无效。然而，

相反地，对这种干燥颗粒进行的照射对减少残余单体含量是有效的。从实施的角度来看，这种发现是重要的，因为它能有效地将 UV 照射和干燥结合起来，使得位于接近大量生产所用的线型工业流化床干燥器的末端的 UV 灯是有效的，即使颗粒已随其在灯下通过的时间基本上干燥了。

5 用于这种照射的光的最佳波长取决于所用特定的光引发剂，但一般来说，光源的输出通常在约 200—650 nm 的范围内，较好约为 200—400 nm (UV)，最好约为 320—400 nm。至少某些光输出应在光引发剂发生吸收的波长上。尽管玻璃吸收相当多的 UV 光，尤其是低于 320 nm 的光，但该光可以透过薄玻璃部分如玻璃窗。适用于本发明的典型的光源包括汞弧灯（低压、中压和高压）、金属卤化物灯和电极-低汞蒸气灯如由 Fusion Systems Corporation
10 制造的那些。波长在 326—401 nm 范围内的光源的功率输出应在约 1—140 mW/cm² 的范围内，此数值是在被照射的凝胶颗粒堆或床的附近测量的。更好的强度范围约为 2—20 mW/cm²。作为技术人员应明白的是，方法设计的详细情况在某种程度上取决于所用的设备，包括用于照射凝胶聚合物的市售的灯。

15 业已发现，对于较好的 α -羟基苯乙酮光引发剂，采用波长主要在 320—400 nm 范围内的光源进行的照射会明显减少残余单体，而分子量仅有略微损失，这损失是通过产物的溶液粘度损失得以证实的。从减少残余的丙烯酰胺来看，使用主要能产生 200—300 nm 辐射（远(deep)-UV）的光源是有效的，但会使溶液粘度有较大的损失。因此，在本发明一个更好的实施方案中，其中将 UV
20 照射和干燥步骤结合起来，UV 光透过用于阻挡远-UV 辐射的玻璃窗，同时保护 UV 源免受干燥器的热和湿气的影响，以及提供免受运动中的凝胶颗粒影响的保护。除非另有说明外，在此所用的强度是指在照射的凝胶聚合物表面上的光强。

 在照射步骤的过程中，光引发剂由于分解而被活化。应明白的是，在凝胶颗粒中残留的氧化还原和/或偶氮引发剂在这种照射下或许至少在某种程度上被活化，并且也会在某种程度上促进残余单体的减少。

 在较好的条件下，该方法不会导致任何显著的分子量降低或产生水不溶性的物质，这样就可以制得具有良好絮凝剂活性的高分子量聚合物。可以制得溶液粘度至少约为 4.0 厘泊 (cps) 的阴离子型和非离子型聚丙烯酰胺，所述粘度是在 25°C 时使用 UL-接合器在 Brookfield 粘度计上以 60 rpm 的转速
30 对在 1 M 氯化钠中的 0.1% 的聚合物溶液进行测量的。类似地，可以制得粘度

至少为 2.3 cps 的阳离子型聚丙烯酰胺。对于较好的聚丙烯酰胺，所制得的产物的特性粘度一般在约 5—40 dl/g 的范围内。

在干燥和照射完成之后，研磨和回收聚合物颗粒。回收的聚合物颗粒可以包含约 5—15 重量%的水分。一般来说，回收的颗粒包含约 10%的水分。

- 5 以回收颗粒的重量计，回收颗粒的残余单体含量较好小于 1000 ppm。感兴趣的残余单体较好是丙烯酰胺，以回收颗粒的重量计，回收的聚合物颗粒包含小于约 100 ppm 的丙烯酰胺。

本发明将参考下述例举性实施例作进一步详细说明。

10 实施例

如下所述，将包含单体、氧化还原和/或偶氮引发剂和光引发剂的反应混合物进行聚合，制备凝胶聚合物。

凝胶聚合物的合成 I

- 15 从 420 g 包含 1000 ppm Irgacure 2959、24%丙烯酰胺、14%氯化丙烯酰氧乙基三甲基铵和 2%己二酸的水溶液，在 pH 值为 3.1 时，使用 5 ppm 的过硫酸铵、5 ppm 的硫酸亚铁铵和 660 ppm 的二盐酸偶氮二(2-脒基丙烷)作为引发剂，制备阳离子型凝胶。在黑暗中，在直径为 7 cm、深度为 20 cm 的塞住的圆柱形 Dewar 烧瓶中进行聚合。单体溶液的起始温度为 0℃，聚合后的最终温度约为 90℃。
- 20

参考的凝胶聚合物的合成 I

- 除了省去 Irgacure 2959 外，其余均按合成例 I 的方法制备阳离子型凝胶。与凝胶聚合物合成 I 制得的凝胶相比，看到在放热曲线（温度对时间的图）上没有明显的差别。
- 25

凝胶聚合物的合成 II

除了用 300 ppm 的 Darocur 1173 代替 1000 ppm 的 Irgacure 2959 外，其余均严格地按凝胶聚合物的合成 I 所述的方法制备阳离子型凝胶。

30

凝胶聚合物的合成 III

除了用 300 ppm 的 Irgacure 184 (羟基环己基苯基酮) 代替 1000 ppm 的 Irgacure 2959 外, 其余均按凝胶聚合物的合成 I 所述的方法制备阳离子型凝胶。

5

凝胶聚合物的合成 IV

从 840 g 包含 1000 ppm Irgacure 2959、24% 丙烯酰胺、14% 氯化丙烯酰氧乙基三甲基铵和 2% 己二酸的水溶液, 在 pH 值为 3.1 时, 使用 5 ppm 的过硫酸铵、5 ppm 的硫酸亚铁铵和 660 ppm 的二盐酸偶氮二(2-脒基丙烷) 作为
10 引发剂, 制备阳离子型凝胶。在黑暗中, 在直径为 7 cm、深度为 30 cm 的塞住的圆柱形 Dewar 烧瓶中进行聚合。单体溶液的起始温度为 0°C, 聚合后的最终温度约为 90°C。

凝胶聚合物的合成 V

15 除了用 500 ppm 的 Irgacure 2959 代替 1000 ppm 外, 其余均按凝胶聚合物的合成 IV 所述相同的方式制备阳离子型凝胶。

凝胶聚合物的合成 VI

用上述在凝胶聚合物的合成 IV 中所述的 1000 ppm Irgacure 2959 再制
20 备两份阳离子型凝胶样品, 它们分别重 840 g。

凝胶聚合物的合成 VII

从 840 g 包含 19% 丙烯酰胺、14% 丙烯酸钠和 2000 ppm Darocur 1173 的水溶液, 在 pH 值为 7.8 时, 制备阴离子型凝胶。所用的氧化还原/偶氮引发剂是 8 ppm 的过硫酸铵、5 ppm 的硫酸亚铁铵和 230 ppm 的二盐酸偶氮二(2-脒基丙烷)。在黑暗中, 在塞住的 Dewar 烧瓶中进行聚合。起始温度为 0°C, 聚合后的最终温度约为 92°C。

25

参考的凝胶聚合物的合成 II

30 除了不使用 Darocur 1173 光引发剂外, 其余均直接按先前凝胶聚合物的合成例 VII 所述制备另一种阴离子型凝胶。

凝胶聚合物的合成 VIII

除了用 2000 ppm 的 Darocur 1173 代替 1000 ppm 的 Irgacure 2959 外，其余均按凝胶聚合物的合成 I 所述制备阳离子型凝胶。

- 5 对凝胶聚合物的合成例 I—VIII 和参考的凝胶聚合物的合成例 I 和 II 合成的凝胶聚合物进行加工，所得的产物干燥和以其它方式加工成最终产物。

实施例 1

- 对于得自凝胶聚合物的合成 I 的第一批凝胶聚合物，在黑暗中进行聚合 16
10 小时后，拿开烧瓶的塞子，立刻从烧瓶中取出凝胶。从烧瓶中取出直径为 7 cm、深度为 13 cm 的圆柱形凝胶，切成 1 英寸的立方体，使该立方体通过具有多个 4 mm 孔的带圆盘刀的商购肉粉碎机。在这样获得的切碎的凝胶中加入 4 ml 石蜡油作为切割助剂，然后在常规的掺混机中将凝胶物质进一步粉碎约 30 秒钟。将这样获得的粉碎的凝胶放在 70℃、使用 2 升玻璃盆干燥头、型号为
15 23852、由 Lab-Line Instruments 供给的流化床干燥器中干燥 1 小时。

- 将 400 瓦金属卤化物 UV 灯（购自 Electrolite Corp. 的带有 UVA 365 nm 源的 ELC-4001）直接放在流化床干燥器的上方，在整个 1 小时干燥的期间内照射放在 2 升盆中的凝胶颗粒。不存在通常放在 2 升盆上的袋，以便不阻挡辐射。使用辐射计测量干燥器盆（在不存在凝胶颗粒时）底部的 UV 强度为 15
20 mW/cm²。用 International Light 供给的 IL-1400 辐射计进行测量，所述辐射计连接到对 326—401 nm 范围的辐射敏感的中等-UV 感光性树脂探针上。

- 干燥器盆的底部与 UV 灯罩的玻璃窗之间的距离为 32 cm。在 1 小时的干燥期间，对干燥器上的鼓风机加以设置，使颗粒在气床上按常规进行翻滚。最后，将干燥和照射过的颗粒放在 Fritsch Pulverisette 14 型研磨机上以
25 16,000 rpm 的速度进行研磨。筛分除去大于 1.70 mm 的颗粒。最终产物的性质列于表 1 中。

实施例 2

- 对于按凝胶聚合物的合成 I 制备的第二批凝胶聚合物，在黑暗中进行聚
30 合 16 小时后，拿开烧瓶的塞子，立刻从烧瓶中取出凝胶。按实施例 1 所述对凝胶进行切割、切碎和粉碎。除了首先干燥 20 分钟后关闭 UV 灯，然后在没

有 UV 照射下继续再干燥另外 40 分钟外，其余均按实施例 1 所述干燥凝胶颗粒。最终产物的性质列于表 1 中。

对比例 1

- 5 对于由凝胶聚合物的合成 I 制得的第三批凝胶聚合物，在黑暗中进行起始聚合 16 小时后，拿开烧瓶的塞子，将 Dewar 烧瓶直接放在 400 瓦金属卤化物 UV 灯（购自 Electrolite Corp. 的带有 UVA 365 nm 源的 ELC-4001）下 1 小时。在凝胶顶部表面测得的辐射强度为 20 mW/cm^2 ，在靠近凝胶底部与灯等距离处测得的辐射强度为 15 mW/cm^2 。不透过凝胶进行测量。辐射透过 1/16" 厚的装有铰链的玻璃窗，所述玻璃窗是得自制造商的 UV 灯罩的一部分。

1 小时照射后，从烧瓶中取出圆柱形凝胶，切成立方体、切碎、粉碎和在流化床干燥器中干燥 60 分钟，没有照射。然后，按实施例 1 所述对干燥颗粒进行研磨和筛分，获得产物。这种产物的性质列于表 1 中，其中“AMD”是指残余丙烯酰胺。本实施例是一个对比例，因为在粉碎凝胶聚合物之前进行辐
15 射。

对比例 2

- 对于按凝胶聚合物的合成 I 合成的第四批凝胶聚合物，在黑暗中进行聚合 16 小时后，拿开烧瓶的塞子，立刻从烧瓶中取出凝胶。按对比例 1 所述对
20 凝胶进行切割、切碎和粉碎。除了关闭 UV 灯从而在干燥过程中不对凝胶进行 UV 照射外，其余均按实施例 1 所述干燥凝胶颗粒。最终产物的性质列于表 1 中。对粉碎的颗粒不进行照射。

对比例 3

- 25 按参考的凝胶聚合物的合成 I（省去 Irgacure 2959）制备凝胶聚合物，在黑暗中进行聚合 16 小时后，拿开烧瓶的塞子，立刻从烧瓶中取出凝胶。按对比例 1 所述对凝胶进行切割、切碎和粉碎。按实施例 1 所述干燥凝胶颗粒，在整个 1 小时干燥的期间内对凝胶颗粒进行 UV 照射。最终产物的性质列于表 1 中。不存在光引发剂。

30

对比例 4

按凝胶聚合物的合成 I 制备凝胶聚合物，在黑暗中进行聚合 16 小时后，
5 拿开烧瓶的塞子，立刻从烧瓶中取出凝胶。按对比例 1 所述对凝胶进行切割、
切碎和粉碎。除了关闭 UV 灯从而在干燥过程中不对凝胶进行 UV 照射外，其
余均按实施例 1 所述干燥凝胶颗粒。最终产物的性质列于表 1 中。不存在光
引发剂，也不进行照射。

表 1

实施例	Irgacure-2959 (ppm)	处理	残余 AMD (ppm)	残余共聚单体① (ppm)	粘度 ②
实施例 1	1000	在干燥时对粉碎的凝胶进行 UV 照射 (1 小时)	25	84	2.6
实施例 2	1000	在干燥时对粉碎的凝胶进行 UV 照射 (20 分钟)	70	112	2.8
对比例 1	1000	对全部凝胶进行 UV 照射 (1 小时)，然后干燥，没有 UV	375	246	3.0
对比例 2	1000	按常规进行粉碎和干燥，没有照射	630	765	2.9
对比例 3	0	在干燥时对粉碎的凝胶进行 UV 照射 (1 小时)	400	613	2.6
对比例 4	0	按常规进行粉碎和干燥，没有照射	658	839	2.9
①氯化丙烯酰氧乙基三甲基铵					
②在 25℃时使用 UL-接合器在 Brookfield 粘度计上以 60 rpm 的转速对在 1 M 氯化钠中的 0.1% 的聚合物溶液进行测量					

10 将表 1 中本发明实施例 1 和 2 的数据与对比例 2 和 4 的数据作比较表明，
采取在粉碎的同时或之后进行辐射的本发明可以明显减少残余的丙烯酰胺和
阳离子型共聚单体，从而减少了残余单体的含量。参照表 1 的数据，将实施

例 1 与对比例 1 作比较表明, 与在粉碎前进行 UV 照射相比, 在粉碎后进行 UV 照射具有更大的效率。对比例 2 和 4 表明, 存在光引发剂对不存在 UV 照射的产物性质来说没有显著的影响。对比例 3 和 4 表明, 当不存在光引发剂时, 残余丙烯酰胺仅有非常小的减少。

- 5 实施例 2 所得结果的令人惊奇之处在于, 少至 20 分钟的 UV 照射就能在回收的聚合物颗粒中达到小于 100 ppm 的残余丙烯酰胺含量。实施例 1 和 2 说明了本发明制造含有小于 100 ppm 丙烯酰胺的产物的显著效率。实施例 1 和 2 的全部操作时间不比对比例 4 例举的没有 UV 照射的标准工艺的时间长。这是将照射和干燥步骤结合起来的。当用本发明其它的丙烯酸类单体代替丙烯酰胺单体时, 可以获得类似的结果。
- 10

表 1 中所有六种产物所得的溶液粘度都表现出是高分子量产物。应注意的是, 对粉碎凝胶进行的 UV 照射确实会导致粘度有某些略微的损失, 但对正确选择的配方和条件来说这只是极小的 (小于或等于 0.2 cps), 这可将实施例 2 (粘度为 2.8 cps) 与对比例 2 和 4 (粘度为 2.9 cps) 进行比较得到证实。这种粘度损失几乎不会影响絮凝剂的性能。在测量粘度所制备的任何溶液中, 没有看到不可溶的物质。

15

实施例 3

按凝胶聚合物的合成 II 制备凝胶聚合物。

- 20 在黑暗中进行聚合 16 小时后, 拿开烧瓶的塞子, 立刻从烧瓶中取出凝胶。按实施例 1 所述对凝胶进行切割、切碎和粉碎, 在前 30 分钟的干燥过程中按实施例 1 所述的方式对 280 g 凝胶部分进行 UV 照射。干燥粉碎凝胶的其余部分, 象对比例那样不进行 UV 照射。与用 UV 照射制得的本发明产物所含的 90 ppm AMD 和粘度为 3.5 cps 相比, 不用 UV 照射制得的最终对比产物包含 470 ppm
- 25 残余的 AMD 并且粘度为 3.8 cps。本实施例说明 Darocur 1173 的效用, 即使在制备单体水溶液中其用量低至 300 ppm 时。

实施例 4—9 和对比例 5 和 6

- 按凝胶聚合物的合成 IV 制备实施例 4—6 和对比例 5 的凝胶聚合物, 按凝胶聚合物的合成 V 制备实施例 7—9 和对比例 6 的凝胶聚合物。
- 30

在黑暗中进行聚合 16 小时后, 拿开烧瓶的塞子, 立刻从烧瓶中取出凝胶。

按实施例 1 所述对凝胶分别进行切割、切碎和粉碎，在前 15 分钟或整个 60 分钟的干燥过程中使用下表 2 所列的不同的 UV 源对 280 g 凝胶部分进行 UV 照射。为了对比例 5 和 6 所示的对比，也分别对较少的 25 g 部分进行干燥，但不照射。将使用在 300—450 nm 范围内的强度占优势的 Electrolite Corporation 制造的 UVA 365 nm UV 源进行的照射与使用 UVB 260 nm 源进行的照射作比较，所述 UVB 260 nm 源在 200—300 nm 范围内的强度比 UVA 源的大得多。就是说，将用近-UV 能的照射与用远-UV 的照射进行比较。UVA 源含近-UV (300—400 nm) 很多，而 UVB 源含远-UV (200—300 nm) 很多。对于用 UVB 源进行的照射，要除去 UV 灯罩的玻璃窗，因为它会阻挡所需的远-UV 辐射。为了对比，在没有玻璃窗或所谓的“滤光片”下用 UVA 源对凝胶部分进行照射，这是因为玻璃会阻挡低于 320 nm，尤其是低于 300 nm 的照射。在干燥过程中照射颗粒，其办法是将 UV 灯罩放在装有先前打开的 2 升盆的流化床干燥器上方 32 cm 处。

15

表 2

实施例	光源	滤光片	Irgacure 2959 (ppm)	照射时间 (分钟)	残余 AMD (ppm)	粘度① (cps)
对比例 5	无	无	1000	0	650	3.1
实施例 4	UVA	玻璃	1000	15	70	2.9
实施例 5	UVA	无	1000	15	<20	2.7
实施例 6	UVB	无	1000	15	<20	2.6
对比例 6	无	无	500	0	720	3.1
实施例 7	UVA	玻璃	500	15	120	3.0
实施例 8	UVA	玻璃	500	60	30	2.9
实施例 9	UVB	无	500	15	40	2.5
①在 25℃时使用 UL-接合器在 Brookfield 粘度计上以 60 rpm 的转速对在 1 M 氯化钠中的 0.1% 的聚合物溶液进行测量						

从表 2 的前四个例子表明，按照减少残余单体方面，远-UV 比近-UV 更为有效。然而，使用 UVB 源的采用远-UV 的措施或除去玻璃滤光片会导致粘度有较大的损失。将最后两个例子作比较说明了对于 500 ppm 的 Irgacure 2959，

从减少残余的丙烯酰胺来看，使用带有玻璃滤光片的 UVA 源照射 60 分钟大约相当于用 UVB 源照射 15 分钟，但与前者处理（UVA 源为 2.9 cps）或参照（3.1 cps）相比，后者处理（UVB 源）会使粘度有明显下降（2.5 cps）。因此，较好是用近-UV 照射的时间比较长，而用包括远-UV 进行照射的时间较短，以便

5 达到所需的残余单体量。

实施例 10

按凝胶聚合物的合成 VI 制备凝胶聚合物。

在黑暗中进行聚合 16 小时后，拿开烧瓶的塞子，立刻从烧瓶中取出凝胶。

- 10 按实施例 1 所述对凝胶分别进行切割、切碎和粉碎，然后将它们合并，制成单批粉碎的凝胶。按实施例 1 所述使用设置在此批料上方 32 cm 处的带有 UV 灯（带有玻璃滤光片的 UVA 源，15 mW/cm²）的流化床干燥器，在 60 分钟干燥的第一个、第二个、第三个或第四个四分之一的时间内对分别重 260 g 的所述批料部分进行 UV 照射。根据在各四分之一干燥时间后测量的重量损失和已
- 15 知的起始水分含量，计算凝胶样品的水分含量。在没有照射下也干燥一份凝胶，以用于比较。下表 3 所列的结果表明，在第二个四分之一干燥时间内的 UV 照射与在第一个四分之一干燥时间内的同样有效，而不管在第二个四分之一时间开始时颗粒已基本上干燥（水分含量为 18%）。在第三个四分之一时间内的照射不是很有效，在第四个四分之一时间内的照射更不有效。然而，即
- 20 使对于在第四个四分之一时间内的照射，仍然可以看到与参照相比能明显减少残余的丙烯酰胺。

表 3

在进行 UV 照射的 60 分钟干燥 时间内的四分之一时间	残余的 AMD① (ppm)	在四分之一时间开始 时的水分重量%
无（参照）	660	n/a
第一个	80	60
第二个	80	18
第三个	120	10
第四个	200	8
①按用于 60 分钟干燥后的最终值的方法测定		

实施例 11 和 12 和对比例 7—9

按凝胶的合成 VII 和参考的凝胶聚合物的合成 II 所述制备凝胶样品。

按实施例 1 所述对凝胶进行切割、切碎和粉碎。如表 4 所列，用 400 瓦金属卤化物 UV 灯（带有 UVA 365 nm 源的 ELC-4001, Electrolite Corp.）对量为 280 g 的各样品进行 UV 照射 15 分钟、5 分钟或 0 分钟。同样如表 4 所列，某些样品从开始干燥时就暴露在强度为 15 mW/cm² 的照射下，而其它样品则在干燥 7 分钟后才被照射。表 4 中的例子表明，本发明对丙烯酸钠和丙烯酰胺残余单体的急剧减少是有用的。也可以看出，在不存在光引发剂时进行的 UV 照射会使残余单体有一些减少，但与照射含光引发剂的凝胶相比，这只是一个很小的作用。

表 4

实施例/ 对比例	Darocur 1173 (ppm)	照射 时间 (分钟)	当 UV 开始 时的干燥时 间(分钟)	残余 AMD (ppm)	残余丙烯 酸钠 (ppm)	粘度 (cps)
实施例 11	2000	5	7	<20	1270	5.5
实施例 12	2000	15	0	<20	490	4.9
对比例 7	2000	0	n/a	160	8000	5.4
对比例 8	0	0	n/a	180	7850	4.7
对比例 9	0	15	0	100	6000	4.3

15 实施例 13—20 和对比例 10—12

使用 2000 ppm 的 Darocur 1173，按凝胶聚合物的合成 VIII 所述制备重为 420 g 的阳离子型凝胶。按实施例 1 所述对凝胶进行切割、切碎和粉碎。在实施例 13—20 中，同样如实施例 1 所述，取 280 g 样品，在用 400 瓦金属卤化物 UV 灯干燥的过程中对其进行照射。在没有 UV 照射的情况下干燥凝胶的其余部分，作为对比例 10—12。在某些实施例中，通过改变灯和凝胶之间的距离来改变 UV 照射的强度。在其余的实施例中，则改变 UV 照射的持续时间。另外，在几个实施例中，在开始干燥后 7 分钟才开始 UV 照射。结果列于下表 5 中。

表 5

实施例/对 比例	强度 (mW/cm ²)	照射时间 (分钟)	当 UV 开始时的干 燥时间(分钟)	残余 AMD (ppm)
对比例 10	2	0	n/a	810
实施例 13	2	30	0	130
实施例 14	2	60	0	90
对比例 11	8	0	n/a	680
实施例 15	8	5	7	80
实施例 16	8	10	7	70
实施例 17	8	20	0	<20
实施例 18	8	30	7	<20
对比例 12	15	0	n/a	680
实施例 19	15	2.5	7	150
实施例 20	15	5	7	70

较大的 UV 照射强度会增大残余丙烯酰胺单体的减少。在实施例 15 中，
5 在用强度为 8 mW/cm² 的 UV 光仅照射 5 分钟就足以将残余丙烯酰胺减少到 80 ppm，而在实施例 20 中，在 15 mW/cm² 时仅照射 5 分钟就能将残余丙烯酰胺单体的含量降至 70 ppm。可以看出，对给定的强度来说，延长照射时间能减少残余单体的含量。

本发明的其它实施方案和变化对本领域的普通技术人员来说是显而易见的。
10 除了在下述权利要求书中所述的外，本发明不受限制。