[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A61L 15/22 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 97121131.0

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1269532C

[22] 申请日 1997.10.15 [21] 申请号 97121131.0

[30] 优先权

[32] 1996.10.15 [33] JP [31] 271950/96

[32] 1997. 1.24 [33] JP [31] 011762/97

[71] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 和田克之 长砂欣也

审查员 李 岚

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 1 页

[54] 发明名称

吸水剂及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种增压下的吸收能力和吸收效率都很好的吸水剂。当用于卫生制品时，即使在高浓度吸水剂树脂的情况下，这种吸水剂也具有极好的吸水性。增压下它的吸收能力为 30 克/克或更高，吸收效率为 0.7 或更高。它用如下方法制得：在表面交联剂的存在下加热吸收能力为 40 克/克或更高和流出组分量为 1% 重量(按吸水剂树脂计)或更低的吸水剂树脂，或在水溶性链转移剂的存在下聚合吸水剂树脂；用亲水溶液处理聚合的吸水剂树脂；和在表面交联剂的存在下加热处理后的吸水剂树脂。

1. 一种吸水剂，含有聚合含丙烯酸及其盐的亲水单体制得且所得聚合物表面进一步交联的聚丙烯酸盐交联聚合物，所述吸水剂树脂的平均粒径为200-600微米，粒径为150微米或更小的颗粒的含量为10%重量或更小，其特征在于所述的吸水剂满足如下(A)、(B)和(C)所示的关系中至少一种：

(A)在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内对人造尿的吸收能力为30克/克或更高，且在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内对人造尿的吸收效率为0.7或更高，

(B)在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内它的溶胀凝胶下层对人造尿的吸收能力为45克/克或更高，且在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内对人造尿的吸收效率为0.4或更高，

(C)在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内它的溶胀凝胶下层对人造尿的吸收能力为30克/克或更高，且在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内对人造尿的吸收效率为0.3或更高，在50克/厘米^{2}的增压下的吸收效率和在50克/厘米^{2}的增压下溶胀凝胶下层的吸收能力之间的关系用如下公式表示：

在50克/厘米^{2}增压下的吸收效率$>1.82-2.93\times10^{-2}\times$(在50克/厘米^{2}增压下溶胀凝胶下层的吸收能力)，

在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内对人造尿的吸收效率用如下公式表示：

$$\text{增压下的吸收效率}=\frac{\text{增压下吸水剂的溶胀凝胶上层的吸收能力}}{\text{增压下吸水剂的溶胀凝胶下层的吸收能力}}$$

其中人造尿是含0.2%重量硫酸钠、0.2%重量氯化钾、0.05%重量六水合氯化镁、0.025%重量二水合氯化钙、0.085%重量磷酸二氢铵和0.015%重量磷酸氢二铵的水溶液。

2.如权利要求1所述的吸水剂，其特征在于，所述的吸水剂满足(A)所示的关系。

3. 如权利要求1或2所述的吸水剂，其特征在于，所述的吸水剂满足(A)所示的关系，且增压下的吸收效率为0.75或更高。

4. 如权利要求1所述的吸水剂，其特征在于，90%重量或更高的吸水剂的粒径在106-500微米的范围内。

5. 如权利要求1所述的吸水剂的制备方法，其特征在于它包括在表面交联剂的存在下加热吸水剂树脂的步骤，

所述吸水剂树脂含有聚合含丙烯酸及其盐的亲水单体制得且所得聚合物表

面进一步交联的的聚丙烯酸盐交联聚合物，

所述吸水剂树脂的平均粒径为200-600微米，粒径为150微米或更小的颗粒的含量为10%重量或更小，

所述的吸水剂满足如下(A)、(B）和(C）所示的关系中至少一种：

(A)在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内对人造尿的吸收能力为30克/克或更高，且在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内对人造尿的吸收效率为0.7或更高，

(B)在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内它的溶胀凝胶下层对人造尿的吸收能力为45克/克或更高，且在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内对人造尿的吸收效率为0.4或更高，

(C)在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内它的溶胀凝胶下层对人造尿的吸收能力为30克/克或更高，且在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内对人造尿的吸收效率为0.3或更高，在50克/厘米^{2}的增压下的吸收效率和在50克/厘米^{2}的增压下溶胀凝胶下层的吸收能力之间的关系用如下公式表示：

在50克/厘米^{2}增压下的吸收效率$>1.82-2.93\times10^{-2}\times$(在50克/厘米^{2}增压下溶胀凝胶下层的吸收能力)，

在50克/厘米^{2}的增压下60分钟内对人造尿的吸收效率用如下公式表示：

$$\text{增压下的吸收效率}=\frac{\text{增压下吸水剂的溶胀凝胶上层的吸收能力}}{\text{增压下吸水剂的溶胀凝胶下层的吸收能力}}$$

其中人造尿是含0.2%重量硫酸钠、0.2%重量氯化钾、0.05%重量六水合氯化镁、0.025%重量二水合氯化钙、0.085%重量磷酸二氢铵和0.015%重量磷酸氢二铵的水溶液。

吸水剂及其制造方法

本发明涉及吸水剂及其制造方法．更具体地，本发明涉及一种在增压下仍具有非常高吸收能力的吸水剂及其制造方法．即使当吸水剂树脂的涂布密度(the density of the spread)高和树脂的溶胀凝胶以层状形式存在时，层中各位置的溶胀能力和均匀溶胀作用间仅有小的差别．这种吸水剂宜用作卫生材料，如一次性尿布、妇女卫生巾和失禁垫．

近年来，吸水剂树脂广泛用作卫生材料，如一次性尿布、妇女卫生巾和失禁垫，以便让吸水剂树脂吸收体液．

已知吸水剂树脂的例子如下：部分中和的聚丙烯酸的交联物质、淀粉-丙烯腈接枝聚合物的水解产物、淀粉-丙烯酸接枝聚合物的中和产物、乙酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物的皂化产物、羧甲基纤维素的交联物质、丙烯腈共聚物或丙烯酰胺共聚物的水解产物或这些水解产物的交联物质、阳离子单体的交联物质、交联的异丁烯-马来酸共聚物、和 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸与丙烯酸的交联物质．

一般要求上述吸水剂树脂应具有如下性能：当与体液之类的含水液体接触时，它们应有高的吸收能力、极好的吸收速度、液体透过率、溶胀凝胶的凝胶强度、从含有含水液体的基材中吸取水的吸收力等等．但是，这些性质之间的关系并不总是正相关的．例如，吸收能力越高，诸如液体透过率、凝胶强度和吸收速度之类的其它性质却越低．因此，对于总体上提高吸水剂树脂的吸水性能的方法，已知使吸水剂树脂表面邻近交联的技术，至今已提出了各种方法．例如，已知将如下物质用作交联剂的方法：多元醇、多缩水甘油基化合物、多氮丙啶化合物、多胺化合物或多异氰酸酯化合物、乙二醛、多价金属、硅烷偶联剂、环氧化物与多羟基化合物的混合物、碳酸亚烷基酯．

另外，加入交联剂时加入如下物质的方法也是已知的：惰性无机粉末、二元醇、醚化合物、水溶性聚合物、单元醇的环氧烷烃加成物、有机酸盐或内酰胺，以便使交联剂更均匀地分散在吸水剂树脂的表面上和在交联反应中进行均匀的表面交联．

用上述的方法可以改进吸水剂树脂性能间的平衡，但仍很难说达到了足够的平衡．对于在卫生制品中用作吸水剂材料的上述常规吸水剂树脂来说，例如

已知如下实例：含有规定吸水量(特别在增压下)和凝胶断裂强度的吸水剂树脂的吸水卫生制品(日本专利申请公开说明书 63-99861)、含有增压下规定吸水量和吸水速度的吸水剂树脂的一次性尿布(日本专利申请公开说明书 2-34167)、含有增压下规定吸水量和增压下规定粒径的吸水剂树脂的吸收剂(欧洲专利 339461)、含有短时内增压下规定吸水速度和吸水量的吸水剂树脂的吸水剂树脂(欧洲专利 443627)。然而，仍需要对质量进行进一步的提高。在目前情况下，特别是考虑用作目前流行卫生制品(使用大量的吸水剂树脂并使其变薄)中吸水材料的吸水剂树脂的必要性质时，用上述常规方法获得的性能还不能达到足够的水平。

也就是说“高负载下(如 50 克/厘米 ^{2})吸收能力(下文中称为增压下的吸收能力)如此之好，以致于即使在接触期间施加较重的负载也能获得足够的吸收性”。这是用于含有高浓度吸水剂树脂的薄型吸水材料的吸水剂树脂的必要性质之一，这种性质可用上述表面交联方法较大地提高，而且对整个吸收材料而言可获得足够的吸收性。

本发明的目的是提供一种吸水剂及其制造方法。当所述的吸水剂用于含有高浓度吸水剂树脂的薄型吸收材料时，吸收材料不仅在增压下可以获得高的吸收能力，而且还能获得足够的吸收性。

根据本发明人的发现，当高浓度和高涂布密度的吸水剂树脂的溶胀凝胶上层和下层间的溶胀能力存在较大差别和树脂不能均匀溶胀达到树脂的固有吸收性时，即使在增压下具有高吸收能力的吸水剂也不能获得足够的吸收材料吸收性。

因此，本发明人作了进一步的研究，以获得不仅在增压下具有高吸收能力，而且也有如下性质(下文中可称作增压下的吸收效率)的吸水剂树脂：即使当吸水剂树脂在高浓度和高涂布密度时，在树脂溶胀凝胶上层和下层间仅有小的溶胀能力差别，该树脂溶胀均匀，能达到树脂的固有吸收性。结果，本发明人完成了本发明。

这就是说，本发明中，增压下的吸收能力是高的，增压下的吸收效率也是极好的，当该树脂用于卫生材料时，即使提高吸水剂树脂的浓度，仍能获得极好的吸水性，甚至在高浓度下也能有效地获得树脂的吸水性。

本发明提供：

“一种吸水剂，增压下它的吸收能力为 30 克/克或更高，吸收效率为 0.7 或更高，增压下吸收效率用如下公式表示：

$$\text{增压下的吸收效率} = \frac{\text{增压下吸水剂的溶胀凝胶上层的吸收能力}}{\text{增压下吸水剂的溶胀凝胶下层的吸收能力}}$$”；

“一种吸水剂，增压下它的溶胀凝胶下层的吸收能力为 45 克/克或更高，吸收效率为 0.4 或更高，增压下的吸收效率用如下公式表示：

$$\text{增压下的吸收效率} = \frac{\text{增压下吸水剂的溶胀凝胶上层的吸收能力}}{\text{增压下吸水剂的溶胀凝胶下层的吸收能力}}$$”；

“一种吸水剂，增压下它的溶胀凝胶下层的吸收能力为 30 克/克或更高，吸收效率为 0.3 或更高，增压下吸收效率用如下公式表示：

$$\text{增压下的吸收效率} = \frac{\text{增压下吸水剂的溶胀凝胶上层的吸收能力}}{\text{增压下吸水剂的溶胀凝胶下层的吸收能力}}$$

增压下溶胀凝胶下层的吸收效率和吸收能力之间的关系用如下公式表示：

增压下的吸收效率>1.82-2.93 × 10^{-2} ×(增压下溶胀凝胶下层的吸收能力)”；

“一种制造吸水剂的方法，它包括在表面交联剂的存在下加热吸收能力为 40 克/克(或更大)和流出组分量为每 100 重量份吸水剂树脂 1 重量份(或更低)的吸水剂树脂的步骤”；

“一种制造吸水剂的方法，它包括如下步骤：在水溶性链转移剂的存在下聚合吸水剂树脂；用亲水溶液处理聚合的吸水剂树脂；和在表面交联剂的存在下加热处理后的吸水剂树脂”；

“一种制造吸水剂的方法，它包括如下步骤：用亲水溶液处理流出组分重均分子量为 200000 或更小的吸水剂树脂；和在表面交联剂的存在下加热处理后的吸水剂树脂”。

阅读了如下的详细公开后，就会更清楚理解本发明的这些和那些目的和优点。

图 1 是用于测量增压下吸收能力的测量装置的示意图，增压下吸收能力是本发明吸水剂的性质之一。

以下对本发明的吸水剂及其制造方法作详细的描述。

本发明用新方法制备吸水剂树脂，然后使该树脂的表面交联。所述吸水剂树脂具有给定值或更高的吸收能力，而且将从未饱和溶胀凝胶表面渗出的流出组分量减少到一个给定值或更低。

目前已经知道，吸水剂树脂一般含有流出组分，但还未尝试对已将从未饱

和溶胀凝胶表面渗出的流出组分量减少到一个给定值或更低的吸水剂树脂作进一步的表面交联处理．本发明中所用吸水剂树脂的最大特点是用特定的方式对已将从未饱和溶胀凝胶表面渗出的流出组分量减少到一个给定值或更低的吸水剂树脂进行表面交联处理．

当对吸水剂树脂进行表面交联处理时，即使该树脂含有给定量或更高的流出组分，也能将高负载和增压下的吸收能力提高到给定值(如 30 克/克)或更高，但难于在增压下获得高的吸收效率．然而，本发明第一次可以制得增压吸收能力和增压吸收效率都很好的吸水剂．

以下对本发明作更详细的说明．

可用于本发明中的吸水剂树脂吸收大量的水、生理盐溶液和尿，被其溶胀，结果形成基本上不溶于水的水凝胶．本发明吸水剂树脂对下述生理盐溶液的吸收能力为 40 克/克或更高，每 100 重量份吸水剂树脂中流出组分的减少量为 1 重量份或更小．另外，吸水剂树脂较好加工成含水量为 10 % 重量或更低，最好为 5 % 重量或更低(按吸水剂树脂计)的粉末．

吸水剂树脂的典型例子是聚合主要含丙烯酸及其盐的亲水单体而制得的具有交联结构的亲水聚合物．这种亲水聚合物的例子包括部分中和的交联的聚丙烯酸聚合物、交联和部分中和的淀粉-丙烯酸接枝聚合物、异丁烯-马来酸共聚物、乙酸乙烯酯-丙烯酸共聚物的皂化产物、丙烯酰胺(共)聚物的水解产物、丙烯腈聚合物的水解产物．聚丙烯酸盐交联聚合物是特别优选的．对于聚丙烯酸盐交联聚合物，聚合物中较好 50-95 % 摩尔，更好 60-90 % 摩尔的酸基被中和．所生成盐的例子包括碱金属盐、铵盐和胺盐．可以对聚合前的单体或聚合时或聚合后的水凝胶进行中和．

用于本发明的吸水剂树脂例如可通过 (共)聚合上述较好用作主要单体组分的丙烯酸及其盐以外的单体制得．上述其它单体的具体例子包括阴离子不饱和单体，如甲基丙烯酸、马来酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、 2-(甲基)丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、 2-(甲基)丙烯酰氧基乙磺酸和 2-(甲基)丙烯酰氧基丙磺酸，及其盐；含非离子亲水基的不饱和单体，如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、 N-乙基(甲基)丙烯酰胺、 N-正丙基(甲基)丙烯酰胺、 N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇一(甲基)丙烯酸酯、乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、 N-丙烯酰氧基哌啶和 N-丙烯酰氧基吡咯烷；阳离子不饱和单体，如(甲基)丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯、

(甲基)丙烯酸 N,N-二甲氨基丙酯和 N,N-二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、及其季铵盐。丙烯酸以外这些单体的用量一般为 0-50 % 摩尔，较好的为 0-30 % 摩尔，但它的用量并非局限于上述范围.

本发明中所用吸水剂树脂的交联结构的例子包括不用任何交联剂的自交联型结构和具有两个或多个可聚合不饱和基团或两个或多个活性基团的内交联剂共聚或反应时形成的结构. 虽然内聚合剂共聚或反应时形成的结构是优选的，但需要对交联密度进行调节，使对生理盐溶液的吸收能力可以为 40 克/克或更高。

内交联剂的具体例子包括 N,N'-亚甲基二(甲基)丙烯酰胺、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、甘油丙烯酸甲基丙烯酸酯、环氧乙烷改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、磷酸三烯丙酯、三烯丙胺、聚(甲基)烯丙氧基烷烃、聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、甘油、季戊四醇、乙二胺、聚乙烯亚胺、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。另外，这些内交联剂也可两种或多种组合使用。特别是考虑生成吸水剂树脂的吸水性时，较好基本上使用可用作内交联剂的具有两个或多个可聚合不饱和基团的化合物. 内交联剂的用量占上述单体组分的 0.005-3 % 摩尔， 0.01-1.5 % 摩尔更佳。

另外，进行聚合时，可以加入亲水高分子(如淀粉纤维素、淀粉纤维素衍生物、聚乙烯醇、聚丙烯酸(盐)和聚丙烯酸(盐)交联物质)或链转移剂(如连二磷酸)。

当将上述主要含丙烯酸或其盐的单体聚合成用于本发明的吸水剂树脂时，可以采用本体聚合法或沉淀聚合法。然而考虑到性能或易于控制聚合，较好采用水溶液聚合法或使用单体水溶液的反相悬浮聚合法。

另外，进行聚合时，可以使用如下物质：自由基聚合引发剂，如过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、叔丁基过氧化氢、过氧化氢和 2,2'-偶氮二(2-咪基丙烷)二盐酸盐；活性能量射线，如紫外光和电子射线。另外，当使用可氧化自由基聚合引发剂时，可与还原剂(如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫酸亚铁和抗坏血酸)结合使用进行氧化还原聚合。这些聚合引发剂的用量一般占上述单体组分 0.001-2 % 摩尔， 0.01-0.5 % 摩尔更佳。

用上述聚合法制得的具有各种形状(如无定形粉末状、球形、纤维状、棒

状、似球形和薄片状)的吸水剂树脂可用于本发明中．但是，优选的吸水剂树脂的平均粒径为200-600微米，更优选的吸水剂树脂含有平均粒径为150微米或更小的颗粒，比例为10％重量或更小，更好为5％重量或更小。

为了达到本发明的目的，必须将从用上述方法制得的吸水剂树脂的不饱和溶胀凝胶表面的流出组分渗出量减少到1重量份或更小/100重量份吸水剂树脂．对生理盐溶液的吸收能力为40克/克或更高的吸水剂树脂一般含有流出组分，如水溶性组分．众所周知，当用大量的水或大量的生理盐溶液使这些树脂饱和溶胀时，从凝胶萃取出这些流出组分．然而当吸水剂树脂在下述条件下不饱和溶胀时，渗出流出组分，并迁移到凝胶表面．这个量一般为每100重量份吸水剂树脂约2-20重量份，虽然这个量并不一定与饱和溶胀时的萃取量有关联，因为流出化合物的分子量、支化度或粘度之类的因素会产生影响．然而，本发明人发现当流出组分量大时，增压下的吸收效率并不被提高到某一值或更高．这就是说，本发明中为了使增压下的吸收效率达到所需值，必须将从吸水剂树脂的未饱和溶胀凝胶表面的流出组分渗出量减小到一个极低的值，如每100重量份吸水剂树脂1重量份或更低，0.5重量份或更低则更佳，0.1重量份或更低则最佳。

用于将流出组分量减小到这样低值的方法的例子包括:

(1)使生成的吸水剂树脂与处理溶液(如水、有机溶剂及其混合物)反复接触，这样可溶解这些流出组分,然后将处理溶液和生成的吸水剂树脂相互分离;

(2)在水溶性链转移剂的存在下聚合吸水剂树脂，然后用亲水溶液进行处理。

虽然疏水有机溶剂可用作上述方法(1)中的有机溶剂,但优选有机溶剂的例子包括如下亲水有机溶剂: 低级醇，如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和叔丁醇; 酮，如丙酮; 醚，如二噁烷和四氢呋喃; 酰胺，如N,N-二甲基甲酰胺; 亚砜，如二甲亚砜．然而，考虑到减少流出组分量的效果，较好将水与有机溶剂的混合物用作处理溶液，另外，最好仅用水作为处理溶液。

在一个更优选的实施方案中，对处理溶液的组分进行选择，使得吸水剂树脂在与处理溶液重复接触时可以溶胀．处理过程中吸水剂树脂的溶胀能力较好为约2-500克/克，更好为约5-300克/克。

虽然本发明中所用处理溶液的量取决于吸水剂树脂的类型或粒度，但最佳的量一般每1重量份固体树脂为0.5-10,000,000重量份，较好为5-500000重量份。

当吸水剂树脂与处理溶液接触时，接触可以连续或不连续地分批进行．列举的方法是搅拌下(如有必要)使吸水剂树脂与处理溶液接触，然后用倾析法或吸滤法将该树脂与处理溶液分离．另外，当连续地进行洗涤时，吸水剂树脂和处理溶液的各自流动方向可以是平行或反向的，对此没有特别限定，但考虑到减小流出组分量的效果，优选的是平行流动．另外，当分批进行时，处理的次数没有特别限定．处理的温度为 10-100 ℃，较好的是 20-60 ℃．与处理溶液分离后，如有必要可对树脂进一步干燥，但应该小心，因为由于树脂劣化之类的因素可能使已经减少的流出组分量再次增加．

在上述方法(2)中，由于在水溶性链转移剂的存在下进行聚合，生成的每个吸水剂树脂分子长度较短．因此，聚合结束时流出组分的量较大，但流出组分的重均分子量很小(如约 200000 或更小)，这样在用亲水溶液处理时容易将流出组分除去。

对用于本发明的水溶性链转移剂没有特别限定，只要它能溶解在水或亲水单体中。它的例子包括硫醇、硫羟酸、仲醇、胺、次磷酸(盐)．具体地说，可以使用如下化合物：巯基乙醇、巯基丙醇、十二硫醇、巯基乙酸、硫羟苹果酸、3-巯基丙酸、异丙醇、次磷酸、甲酸、及其盐。可以使用上述化合物中的一种或多种，但考虑到效果，优选使用次磷酸(盐)(如次磷酸钠)和硫醇。

水溶性链转移剂的用量取决于所用水溶性链转移剂的种类或亲水单体水溶液的浓度，但水溶性链转移剂的用量较好为 0.001-1 %摩尔，更好的为 0.005-0.3 %摩尔，按亲水单体计。

对于上述方法(1)或(2)以外的减少流出组分量的方法，也可以列举的方法是在表面交联剂的存在下加热生成的吸水剂树脂。

可用于加热用上述方法制得的并仅含少量流出组分的吸水剂树脂的表面交联剂具有能与吸水剂树脂官能团(如酸基)反应的官能团．通常列举用于表面交联的常规交联剂．当吸水剂树脂的官能团是羧基时，表面交联剂的例子包括选自如下一组的一种或多种的化合物：多元醇化合物，如乙二醇、二甘醇、丙二醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、 1,3-丙二醇、二丙二醇、 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、聚丙二醇、甘油、聚甘油、 2-丁烯-1,4-二醇、 1,4-丁二醇、 1,5-戊二醇、 1,6-己二醇、 1,2-环己烷二甲醇、 1,2-环己醇、三羟甲基丙烷、二乙醇胺、三乙醇胺、聚氧丙烯、氧化乙烯氧化丙烯嵌段共聚物、季戊四醇、山梨醇；多环氧化合物，如乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、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、丙二醇二缩水甘油醚、聚

丙二醇二缩水甘油醚和缩水甘油；多胺化合物，如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、聚烯丙胺和聚乙烯亚胺；多异氰酸酯化合物，如2,4-甲苯二异氰酸酯和己二异氰酸酯；多噁唑啉化合物，如1,2-亚乙基双噁唑啉；碳酸亚烷基酯化合物，如1,3-二氧戊环-2-酮、4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,3-二噁烷-2-酮、4-甲基-1,3-二噁烷-2-酮和4,6-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮；卤代环氧化合物，如表氯醇、表溴醇和α-甲基表氯醇；多价金属化合物，如锌、钙、镁、铝、铁和锆的氢氧化物和氯化物．优选的表面交联剂至少是选自多元醇化合物、多胺化合物、多环氧化合物和碳酸亚烷基酯化合物的一种化合物．

这些表面交联剂可以单独使用或两种或多种组分使用．如果使用两种或多种表面交联剂，可以在两个或多个步骤中分别使用两种或多种表面交联剂进行表面交联，但在某些情况下，较好将两种或多种表面交联剂混合一次使用，因为表面交联处理可能会降低吸水能力．

本发明中表面交联剂的用量取决于它的类型和目的，但它的用量一般为每100重量份本发明吸水剂树脂固体0.001-10重量份,较好为0.01-5重量份．如果表面交联剂的用量在上述范围内，则可以得到在压力增加下吸收能力和吸收效率都很好的吸水剂．如果表面交联剂的用量超过10重量份，不仅是不经济的，而且会导致过度的表面交联，从而大大地减小了吸收能力．相反，如果表面交联剂的用量小于0.001重量份，则可能难于获得提高增压下吸收性的效果．

本发明中用于混合吸水剂树脂和表面交联剂的装置可以是常规的装置．这些装置的例子包括圆筒形混合机、蜗杆混合机、蜗杆挤出机、湍流混合机、诺塔混合器、V-型混合机、螺条混合器、双臂型捏和机、流动型混合机、气流型混合机、转盘型混合机、辗辊式混合机、转鼓型混合机．混合速度可高可低．

在将吸水剂树脂和表面交联剂混合时或之后，在进行交联反应之前，还可加入水、蒸汽或由水和亲水有机溶剂组成的水溶液，因为如果交联剂(如多元醇、多环氧化合物和碳酸亚烷基酯)经共价键合与吸水剂树脂反应，则加入水、蒸汽或水溶液可大大提高其在增压下的吸水性．这种情况下使用的亲水有机溶剂的例子包括低级醇：低级醇，如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和叔丁醇；酮，如丙酮；醚，如二噁烷和四氢呋喃；酰胺，如N,N-二甲基甲酰胺；亚砜，如二甲亚砜．这种情况下水的最佳用量取决于吸水剂树脂的类型或粒度，但最佳用量一般为每100重量份吸水剂树脂固体10重量份或更小，

较好为 1-5 重量份．类似地，亲水有机溶剂的用量一般为每 100 重量份吸水剂树脂固体 10 重量份或更小，较好为 0.1-5 重量份．

本发明中，将吸水剂树脂和表面交联剂混合在一起后，如有必要，进一步进行加热处理，使吸水剂树脂表面邻近交联．这取决于交联剂的类型．

当在本发明中进行加热处理时，处理温度较好为约 60-230 ℃．如果加热处理温度低于 60 ℃，加热处理可能耗费时间，从而降低生产率，而且不能进行均匀的交联，结果不能得到增压下高吸水性的本发明树脂．另外，如果加热处理温度高于 230 ℃，则可能增加已减少的流出组分量，从而难于提高增压的吸收效率．加热处理温度取决于所用交联剂的类型，但加热处理温度更好为 80-200 ℃，最好为 120-180 ℃．

加热处理可用常规的干燥器或加热炉进行，如管道式混合干燥装置、旋转式干燥机，台式干燥机、流化床式干燥机、气流式干燥机、红外干燥器．

将上述的制造方法(包括如下步骤：先制备吸水剂树脂，这种吸水剂树脂具有给定值或更高的吸收能力，并将从其未饱和溶胀凝胶表面渗出的流出组分量减少到给定值或更低，然后使树脂表面交联)解释为制造增压下吸收能力和吸收效率都很好的本发明吸水剂的方法．然而，本发明吸水剂的制造方法并不局限于上述制造方法．例如，用特别的方法使具有给定粘度范围的颗粒表面邻近交联，使颗粒形成一个特定的交联密度梯度，也能够获得吸水剂．以下对这种方法进行解释．

这就是说，也可用如下制备本发明的吸水剂：用分级法之类的操作调节吸水剂树脂(较好用水溶液聚合法制得)的颗粒直径，使其基本上落在 106-500 微米的范围之内，然后在两种或多种具有不同溶解度参数范围的表面交联剂存在下加热树脂．

本文所用的术语“基本上落在 106-500 微米的范围之内”是指粒度为 106-500 微米的颗粒占所有吸水剂树脂颗粒的主要重量百分数．主要重量百分数较好为 90 % 重量或更高，更好为 95 % 重量或更高．

上述的吸水剂树脂可制成预定形状的颗粒，这些颗粒可具有各种形状，如球形、鳞片状、无定形粉末状和小粒状．另外，吸水剂树脂可包括初级粒子或初级粒子的碎粒．如果颗粒直径不是基本上落在 106-500 微米的范围内，则难于得到具有优良性能(如增压下的吸收效率)的吸水剂．

如果将聚合丙烯酸单体然后中和生成的聚合物凝胶制得的吸水剂树脂用作上述的吸水剂树脂，则可以得到吸收能力、吸收效率和增压下溶胀凝胶下层

吸收能力更优的吸水剂.

另外，上述的溶解度参数是常用作表示化合物极性的参数值. 对于溶解度参数，本发明中使用“聚合物手册”第 3 版(WILEY INTERSCIENCE PUBLISHING CO., LTD 出版)第 527-539 页中揭示的溶剂溶解度参数值δ[(卡/厘米 $^3)^{1/2}$]. 另外，对于上述页中没有揭示的溶剂溶解度参数，使用将 Hoy'内聚能常数(上述《聚合物手册》第 525 页揭示)代入 Small'公式(上述《聚合物手册》第 524 页揭示)中导出的值.

关于具有不同溶解度参数范围的两种或多种表面交联剂，第一种表面交联剂的溶解度参数(SP 值)为 12.5-15.0[(卡/厘米 $^3)^{1/2}$]，它可与羧基反应；第二种表面交联剂的溶解度参数低于 12.5[(卡/厘米 $^3)^{1/2}$]，它也可与羧基反应。虽然还不清楚，但将具有不同溶解度参数的第一和第二种表面交联剂相互混合可以制得增压下吸收能力和吸收效率都很好的吸水剂的原因可能是交联剂渗透入吸水剂树脂的表面或控制交联的厚度.

第一种表面交联剂的具体例子包括乙二醇、丙二醇、碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯，而且可以使用一种或多种上述化合物。另外，第二种表面交联剂的具体例子包括二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、 1,3-丁二醇、 1,4-丁二醇、 1,5-戊二醇、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、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、丙二醇二缩水甘油醚、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺和表氯醇。可以使用其中的一种或多种化合物。

第一种和第二种表面交联剂可以分开使用，但为了简便起见较好同时使用.

表面交联剂的用量取决于用作表面交联剂的化合物或其组合，但第一种表面交联剂的用量较好为每 100 重量份吸水剂树脂固体 0.01-5 重量份，更好的为 0.1-2 重量份；第二种表面交联剂的用量较好为每 100 重量份吸水剂树脂固体 0.001-1 重量份，更好的为 0.005-0.5 重量份。表面交联剂的用量太大是不经济的。另外，如果表面交联剂的用量太小，则难于获得提高吸水剂树脂在增压下吸收效率的效果.

当将吸水剂树脂和表面交联剂混合在一起时，较好将水用作溶剂. 水的用量取决于吸水剂树脂的类型或粒度，但它的用量较好为每 100 重量份吸水剂树脂固体 0-20 重量份，较好的为 0.5-10 重量份.

另外，当将吸水剂树脂和表面交联剂混合在一起时，如有必要可将亲水有机溶剂用作溶剂。亲水有机溶剂的例子包括低级醇，如甲醇、乙醇、正丙醇、

异丙醇、正丁醇、异丁醇和叔丁醇；酮，如丙酮；醚，如二噁烷和四氢呋喃；酰胺，如N,N-二甲基甲酰胺；亚砜，如二甲亚砜．亲水有机溶剂的用量取决于吸水剂树脂的类型或粒度，但它的用量较好为每100重量份吸水剂树脂固体20重量份或更少，较好的为0.1-10重量份。

当将吸水剂树脂和表面交联剂混合在一起时，例如可将吸水剂树脂分散到上述亲水有机溶剂中，然后将表面交联剂混合到生成的分散体中．但是，混合方法没有特别限制。在一种优选的混合方法中，如有必要将溶解在水或/和亲水有机溶剂中的表面交联剂直接喷或滴在吸水剂树脂上，使其与表面交联剂混合在一起。另外，如果用水进行混合时，可以让不溶于水的细粒粉末或表面活性剂同时存在。

用于将吸水剂树脂和表面交联剂混合在一起的混合装置较好具有大的混合力，以保证将它们均匀地混合在一起。这些装置的优选例子包括圆筒型混合机、双壁圆锥形混合机、V字形混合机、螺条式混合器、蜗杆式混合机、流化炉转盘型混合机、气流型混合机、双臂型捏和机、内式混合机、粉末型混合机、旋转式混合机和蜗杆挤出机。

当吸水剂树脂和表面交联剂混合在一起后，经加热处理使吸水剂树脂表面邻近交联。虽然加热处理的温度取决于所用表面交联剂，但处理温度一般为90-250℃。当处理温度低于90℃时，就会形成不均匀的交联结构，因此，不利于得到具有极好性能(如扩散吸收能力)的吸水剂。如果处理温度超过250℃，就会引起吸水剂的劣化，因此，吸水剂的性能就会变坏．加热处理温度更好为160-250℃。

上述的加热处理可以用常规干燥器或加热炉进行。干燥器的例子包括管道式混合干燥装置、旋转式干燥机、台式干燥机、流化床式干燥机、气流型干燥机、红外干燥器。

用上述方法制得的本发明吸水剂为：吸水剂(1)，它在增压下的吸收能力为30克/克以上，增压下的吸收效率为0.7以上，所述的增压下的吸收效率定义为测量吸收能力时溶胀凝胶高度方向上吸收能力之比；和/或吸水剂(2)，上述测量后接近于溶胀凝胶吸收液体部分下层在增压下的吸收能力为45克/克或更高，它在增压下的吸收效率为0.4或更高。溶胀凝胶高度方向上吸收能力之比是液体接触部分附近凝胶层的吸收能力和不直接液体的凝胶层部分的吸收能力之比。后一种凝胶层部分离液体最远，处于凝胶在增压下层状溶胀状态。本发明中，这种比率定义为进行下述增压下吸收能力测量后，远离液体吸收部分

的溶胀凝胶上层的吸收能力与接近液体吸收部分的溶胀凝胶下层的吸收能力之比．另外，该比率可称为增压下的吸收效率．

常规已知的吸水剂树脂即使具有高的增压吸收能力，但也至多只有 0.5-0.6 的增压吸收效率(定义为溶胀凝胶方向上吸收能力之比)．上述本发明的吸水剂(1)具有 0.70 或更高，较好为 0.75 或更高的增压吸收效率(定义为溶胀凝胶方向上吸收能力之比)，这是一个至今从未达到过的高值，而且本发明的吸水剂还有 30 克/克或更高，较好为 35 克/克或更高的增压吸收能力．

另外，常规已知的吸水剂树脂通常至多只有 35-40 克/克的增压溶胀凝胶下层吸收能力，常规的吸水剂树脂不具有 45 克/克以上的溶胀凝胶下层吸收能力．然而，本发明的吸水剂(2)具有非常高的增压溶胀凝胶下层吸收能力值，即 45 克/克或更高．因此，如果本发明吸水剂具有 0.4 或更高的吸收效率，则整个吸水剂也具有高的增压吸收能力．

本发明还提供吸水剂(3)．这种总体上具有高增压吸收能力的吸水剂用增压下溶胀凝胶下层的吸收效率和吸收能力间的关系进行限定．这就是说，如果增压下溶胀凝胶下层的吸收效率和吸收能力间的关系用如下公式限定:

增压下的吸收效率>1.82-2.93 × 10^{-2} ×(增压下溶胀凝胶下层的吸收能力)，

则整个吸水剂在增压下的吸收能力是高的．但是，如果溶胀凝胶下层的吸收能力太低，即使吸收效率是高的，但整个吸水剂的吸收能力仍是低的．因此，溶胀凝胶下层的吸收能力下限确定为 30 克/克．类似地，如果吸收效率太低，即使溶胀凝胶下层的吸收能力是高的，但整个吸收剂的吸收能力仍是低的．因此，吸收效率的下限确定为 0.3 ．

本发明的吸水剂不仅具有极好的增压下的吸收性，而且在溶胀凝胶上层和下层的溶胀能力间仅有小的差别，该树脂能均匀地溶胀，能达到树脂的固有吸收性．对于这种吸水剂，可以非常有效地使用全部树脂．因此，即使用于含有高浓度吸水剂树脂的薄型吸收剂制品(如一次性尿布)，本发明吸水剂在高负载下仍具有极好的吸收能力和吸收效率．因此，提高了吸收的液体总量．

本发明的吸水剂及其制造方法可以提供增压下吸收能力和增压下的吸收效率都很好的吸水剂．

因此，当在 50 % 重量或更高(与吸水剂树脂和纸浆之类的纤维材料的总和之比)的高浓度条件下将该吸水剂树脂用于吸水剂树脂和纤维材料结合而成的吸水剂制品(为一次性尿布和妇女卫生布)时，即使施加较多负载，本发明的吸

水剂仍可具有足够的吸收性．而且，本发明的吸水剂具有如下性质：在溶胀凝胶上层和下层的溶胀能力间仅有小的差别，该树脂能均匀地溶胀，能达到树脂的固有吸收性，另外可以非常有效地使用全部树脂．因此，本发明可减少树脂的用量，可以提供更薄的吸水剂制品．还有，本发明的吸水剂可很好地用于各种用途，如体液吸收剂制品(如伤口保护材料、伤口治疗材料)、食品滴口吸收材料、食品保鲜材料、断水材料、污水吸收材料。

以下，通过与不属于本发明的对比例进行对比，借助于一些优选实施方案的如下实施例对本发明作更详细的说明。但是，本发明并不局限于如下实施例。另外，本发明中吸水剂的性能按如下方法进行测量：

(a)吸收能力：

将均匀地放置 0.2 克吸水剂的无纺织物袋(60 毫米 × 60 毫米)浸在 0.9 % 重量氯化钠水溶液中(生理盐溶液)．60 分钟后，把袋取出，用离心机在 250G 排水 3 分钟．然后称出袋的重量 W_1(克)．另外，除了不加吸水剂外，进行上述相同的步骤．称出袋的重量 W_0(克)．然后按如下公式由重量 W_1 和 W_0 计算吸收能力(克/克)：

吸收能力(克/克) = (重量 W_1(克)-重量 W_0(克))/吸水剂的重量(克)。

(b) 增压下的吸收能力：

首先，参照图 1，对用于测量增压下的吸收能力的测量装置作简单解释。

如图 1 所示，该测量装置包括：秤盘 1、安放在秤盘 1 上的具有预定容积的容器 2、空气吸入管 3、导管 4、玻璃过滤器 6 和安放在玻璃过滤器 6 上的测量部件 5．容器 2 在顶部有一个开口 2a，在侧面也有一个开口 2b．经开口 2a 插入空气吸入管 3，导管 4 连在开口 2b 上。另外，容器 2 中装入预定量的人造尿 11(组成：含 0.2 % 重量硫酸钠、0.2 % 重量氯化钾、0.05 % 重量六水合氯化镁、0.025 % 重量二水合氯化钙、0.085 % 重量磷酸二氢铵和 0.015 % 重量磷酸氢二铵的水溶液)。空气吸入管 3 的下端浸入人造尿 11 中．玻璃过滤器 6 的直径为 70 毫米。容器 2 和玻璃过滤器 6 用导管 4 相互连接。另外，固定玻璃过滤器 6 的上部，使其比空气吸入管 3 的下端高一点。

测量部件 5 包括：滤纸 7、支撑圆筒 8、与支撑圆筒 8 底部接触的金属网 9 和砝码 10．依次将滤纸 7 和支撑圆筒 8(即金属网 9)安放在玻璃过滤器 6 上，然后将砝码 10 放入支撑圆筒 8 内，即放在金属网 9 上，形成测量部件 5．支撑圆筒 8 的内径为 60 毫米。金属网 9 用不锈钢制成，为 400 目(筛目大小：38 微米)。进行准备，使预定量的吸水剂能均匀地分布在金属网 9 上。调节砝码

10 的重量，使 50 克/厘米^{2}的负载能均匀地施加在金属网 9 上，即吸水剂上。

用具有上述构造的测量装置测量增压下的吸收能力。以下对测量方法进行说明。

首先，进行预定的预备操作，例如将预定量的人造尿 11 放入容器 2 中，将空气导入管 3 插入容器 2 。然后将滤纸 7 放在玻璃过滤器 6 上。另一方面，在安装操作的同时，将 0.9 克吸水剂均匀地分布在支撑圆筒内，即金属网 9 上，再将砝码 10 放在吸水剂上。

然后，将金属网 9 、即支撑圆筒 8(放有吸水剂和砝码 10)放在滤纸 7 上。

然后用秤 1 测量自支撑圆筒 8 放在滤纸 7 上以后 60 分钟内吸入吸水剂中的人造尿 11 的重量 W_2(克)。

然后按如下公式由 W_2(克)计算开始吸收 60 分钟后的增压吸收能力(克/克):

增压吸收能力(克/克) = 重量 W_2(克)/吸水剂的重量(克)。

(c) 增压下的吸收效率:

进行上述增压下的吸收能力的测量后，马上从用于测量增压下吸收能力的装置上(即从滤纸 7 上)取下测量部件 5 。测量部分 5 的支撑圆筒 8 内装有由于吸收人造尿而溶胀的吸水剂(溶胀凝胶),吸水剂上放有砝码 10 。把取下的测量部件 5 在一叠(10 张)直径为 90 毫米的滤纸(Toyo Roshi Kaisha, Ltd.制造的 2 号定性滤纸)上放 2 分钟，以吸去支撑圆筒内和溶胀凝胶颗粒间的人造尿(清除未吸收到吸水剂中的人造尿)。然后测量支撑圆筒内的溶胀凝胶和放在凝胶上砝码 10 的重量 W_3(克)。从 W_3(克)中减去已事先称量的支撑圆筒 8 的重量 W_4(克)和砝码 10 的重量 W_5(克)，以计算出除去剩余人造尿后溶胀凝胶重量 W_6(克)。

然后，从支撑圆筒内取出砝码 10 ，分别按溶胀凝胶重量 W_3(克)的三分之一从上到下从支撑圆筒内取出溶胀凝胶，这样得到溶胀凝胶的上层、中间层和下层。将回收的溶胀凝胶上层放在铝杯中称量，在 180 ℃干燥 3 小时，由所得干燥产物的重量确定凝胶上层的吸收能力 G_1(克/克)。假定 50 % 人造尿成分已被吸入吸水剂，这时计算凝胶吸收能力。

对回收凝胶下层进行与上述相同的操作，确定凝胶下层的吸收能力 G_2(克/克)。

然后按如下公式计算增压下的吸收效率:

增压下的吸收效率 = G_1/G_2。

(d) 流出组分量:

根据部分中和的聚丙烯酸和其它吸水剂树脂的交联物质，用不同的方法测量流出组分量。胶体滴定法用于部分中和的聚丙烯酸交联物质，称重法用于其它吸水剂树脂。

*胶体滴定法:

在25克0.9％重量的氯化钠水溶液中加入1.000克吸水剂树脂，使其均匀地溶胀。1小时后，将溶胀的吸水剂树脂分散到975克去离子水中，搅拌1分钟，然后用滤纸过滤。接着，将50克滤液放入一个100毫升烧杯，加入1毫升0.1N氢氧化钠水溶液、10.00毫升N/200甲基乙二醇壳多糖(methyl glycol chitosan)水溶液和4滴0.1％重量的甲苯胺蓝水溶液。

然后，用N/400聚硫酸乙烯钾(potassium polyvinyl sulfate)溶液对烧杯中形成的溶液进行胶体滴定，以确定滴定量A(毫升)，假定溶液的颜色由兰色变成紫红色时为滴定终点。另外，除了用50克去离子水代替50克滤液外，按与上述相同的方法进行空白滴定，以确定滴定量B(毫升)。然后按如下公式由滴定量A和B以及用作吸水剂树脂的聚丙烯酸的中和率x(％摩尔)计算流出组分量(％重量):

流出组分量(％重量)=(B(毫升)-A(毫升))×0.005×[72·(100-x)+94x]/100。

*称重法:

在25克0.9％重量的氯化钠水溶液中加入1.000克吸水剂树脂，使其均匀地溶胀。1小时后，将溶胀的吸水剂树脂分散到975克去离子水中，搅拌1分钟，然后用滤纸过滤。接着，将50克滤液干燥，称取固体物质的重量，按如下公式计算流出组分的量(％重量):

流出组分量(％重量)=((50克滤液中的固体物质)(％重量)-(50克滤液中氯化钠含量)(％重量))×20。

(e)流出组分的分子量:

用凝胶渗透色谱法测定按上述方法(d)取样的流出组分的重均分子量，共用12种市售的聚丙烯酸钠作标准，它们各自的分子量是已知的(峰值分子量(Mp)为: 1.100.000、782200、467300、392600、272900、193800、115000、28000、16000、7500、2950、1250)。

(f) 对吸水剂制品进行评估(kewpie洋娃娃试验):

用混合器将75重量份吸水剂和25重量份木粉浆干式混合在一起。然后，用间歇式气动装置在400目(筛目大小: 38微米)网筛上气动模压混合物，将其

成形为 120 毫米 × 350 毫米尺寸的基材．另外，用 2 千克/厘米^{2}的压力对该基材施压 5 秒钟，从而制得重量约为 500 克/米^{2}的吸水材料．

然后用双面胶带将不能透过液体的聚丙烯背衬(不能透过液体的薄膜)、上述的吸水材料和能透过液体的聚丙烯上衬依次粘接在一起，然后为所得的粘接产品配两个带夹(so-called tape fastener)，制成吸水制品(即一次性尿布)．这种吸水制品的重量为 44 克．

将这种吸水制品穿在三个所谓的 kewpie 洋娃娃身上(身高： 55 厘米，体重： 5 千克)，并让这些洋娃娃仰躺．然后在吸水制品和洋娃娃之间插入一根管子，每隔 20 分钟在人体排尿的位置经这根管子注入 70 毫升生理盐溶液．当注入的生理盐溶液开始漏出而不吸收到吸水制品时，停止注入操作．累计最后的注入次数．

参比例 1

将 3.56 克聚乙二醇二丙烯酸酯溶解在 5500 克中和率为 75 % 摩尔的丙烯酸钠水溶液(单体浓度为 33 % 重量)中，制成反应溶液．让该溶液在氮气氛下脱气 30 分钟后，装入一个带盖不锈钢双臂捏合机反应容器中，该捏合机的容积为 10 升，并装有两个西格马桨和一个夹套．当将反应溶液保持在 30 ℃时，用氮气置换体系内的气氛．然后在搅拌反应溶液的同时，加入 2.4 克过硫酸铵和 0.12 克 L-抗坏血酸，使在约 1 分钟后引发聚合反应．聚合反应在 30-80 ℃进行．聚合反应进行 60 分钟后，分离出生成的水凝胶聚合物．

生成的水凝胶聚合物细粒的直径约为 5 毫米．将这种水凝胶聚合物细粒分散在 50 目金属网上，用热空气在 150 ℃干燥 90 分钟．然后用振动磨将所得的干燥产物粉碎，并进行筛分，得到粒径为 300-600 微米的吸水剂树脂(a)．

所得树脂的吸收能力为 58 克/克，流出组分量为 5.5 % 重量．流出组分的重均分子量为 350000 。

参比例 2

制备三个各含 3 克参比例 1 中制得的吸水剂树脂(a)的 100 目尼龙袋(20 厘米 × 30 厘米)，将其放入一个容积约为 16 升的管式洗涤器(pipette washer)中，让其在 1.6 升/分钟的去离子水流下放置 1 天．

然后从尼龙袋中取出溶胀的吸水剂树脂，用热空气在 80 ℃干燥 24 小时，进行筛分，得到粒径为 300-600 微米的吸水剂树脂(b)．

所述树脂的吸收能力为 57 克/克，流出组分量为 0.5 % 重量，含水量为 5.7 % 重量。

参比例 3

除了将在 1.6 升/分钟的去离子水流下放置 1 天改成在 1.6 升/分钟的去离子水流下放置 7 天外，按与参比例 2 相同的方法制得粒径为 300-600 微米的吸水剂树脂(c)。

所述树脂的吸收能力为 56 克/克，流出组分量为 0.1 % 重量，含水量为 5.8 % 重量。

实施例 1

将含有 0.03 重量份甘油、 0.05 重量份乙二醇二缩水甘油醚、 3 重量份水、 5 重量份异丙醇和 0.5 重量份乳酸的表面交联剂与 100 重量份参比例 2 中制得的吸水剂树脂(b)混合。将得到的混合物在 180 ℃加热 20 分钟，得到本发明的吸水剂(1)。吸水剂(1)的如下结果列于表 1 中：吸收能力、增压下的吸收能力、增压下的溶胀凝胶上层的吸收能力、增压下的溶胀凝胶下层的吸收能力、增压下的吸收效率和 kewpie 洋娃娃试验。

实施例 2

将含有 0.03 重量份甘油、 0.05 重量份乙二醇二缩水甘油醚、 3 重量份水、 5 重量份异丙醇和 0.5 重量份乳酸的表面交联剂与 100 重量份参比例 3 中制得的吸水剂树脂(c)混合。将得到的混合物在 120 ℃加热 15 分钟，得到本发明的吸水剂(2)。吸水剂(2)的如下结果列于表 1 中：吸收能力、增压下的吸收能力、增压下的溶胀凝胶上层的吸收能力、增压下的溶胀凝胶下层的吸收能力、增压下的吸收效率和 kewpie 洋娃娃试验。

对比例 1

将含有 0.03 重量份甘油、 0.05 重量份乙二醇二缩水甘油醚、 3 重量份水、 5 重量份异丙醇和 0.5 重量份乳酸的表面交联剂与 100 重量份参比例 1 中制得的吸水剂树脂(a)混合。将得到的混合物在 180 ℃加热 20 分钟，得到不属于本发明的对比吸水剂(1)。对比吸水剂(1)的如下结果列于表 1 中：吸收能力、增压下的吸收能力、增压下的溶胀凝胶上层的吸收能力、增压下的溶胀凝胶下

层的吸收能力、增压下的吸收效率和 kewpie 洋娃娃试验.

对比例 2

将含有 0.7 重量份甘油、0.1 重量份乙二醇二缩水甘油醚、4 重量份水、5 重量份异丙醇和 1 重量份乳酸的表面交联剂与 100 重量份参比例 1 中制得的吸水剂树脂(a)混合. 将得到的混合物在 180 ℃加热 50 分钟，得到不属于本发明的对比吸水剂(2). 对比吸水剂(2)的如下结果列于表 1 中：吸收能力、增压下的吸收能力、增压下的溶胀凝胶上层的吸收能力、增压下的溶胀凝胶下层的吸收能力、增压下的吸收效率和 kewpie 洋娃娃试验.

参比例 4

将 23.43 克聚乙二醇二丙烯酸酯和 5.79 克一水合次磷酸钠溶解在 5500 克中和率为 75 % 摩尔的丙烯酸钠水溶液(单体浓度为 39 % 重量)中，制成反应溶液. 让该溶液在氮气氛下脱气 30 分钟后，装入一个与参比例 1 中相同的反应容器中. 当将反应溶液保持在 30 ℃时，用氮气置换体系内的气氛. 然后在搅拌反应溶液的同时，加入 2.4 克过硫酸铵和 0.12 克 L-抗坏血酸，使在约 1 分钟后引发聚合反应. 聚合反应在 30-80 ℃进行. 聚合反应进行 60 分钟后，分离出生成的水凝胶聚合物.

生成的水凝胶聚合物细粒的直径约为 5 毫米. 将这种水凝胶聚合物细粒分散在 50 目金属网上，用热空气在 150 ℃干燥 90 分钟. 然后用振动磨将所得的干燥产物粉碎，并进行筛分，得到粒径为 300-600 微米的吸水剂树脂(d). 所得树脂的吸收能力为 48 克/克，流出组分量为 11.7 % 重量. 流出组分的重均分子量为 120000 .

制备三个各含 3 克制得的吸水剂树脂(d)的 100 目尼龙袋(20 厘米 × 30 厘米)，将其放入一个容积约为 16 升的管道洗涤器中，让其在 1.6 升/分钟的去离子水流下放置 1 天. 然后从尼龙袋中取出溶胀的吸水剂树脂，用热空气在 80 ℃干燥 24 小时，进行筛分，得到粒径为 300-600 微米的吸水剂树脂(e).

所述树脂的吸收能力为 51 克/克，流出组分量为 0.1 % 重量.

实施例 3

将含有 0.1 重量份乙二醇二缩水甘油醚、1 重量份丙二醇、3 重量份水和 2 重量份异丙醇的表面交联剂与 100 重量份参比例 4 中制得的吸水剂树脂(e)混

合．将得到的混合物在 120 ℃加热 15 分钟，得到本发明的吸水剂(3)．吸水剂(3)的如下结果列于表 1 中：吸收能力、增压下的吸收能力、增压下的溶胀凝胶上层的吸收能力、增压下的溶胀凝胶下层的吸收能力、增压下的吸收效率和 kewpie 洋娃娃试验．

参比例 5

将 4.96 克聚乙二醇二丙烯酸酯溶解在 5500 克中和率为 75 % 摩尔的丙烯酸钠水溶液(单体浓度为 33 % 重量)中，制成反应溶液．让该溶液在氮气氛下脱气 30 分钟后，装入一个带盖不锈钢双臂捏合机反应容器中，该捏合机的容积为 10 升，并装有两个西格马桨和一个夹套．当将反应溶液保持在 30 ℃时，用氮气置换体系内的气氛．然后在搅拌反应溶液的同时，加入 2.46 克过硫酸钠和 0.10 克 L-抗坏血酸，使在约 1 分钟后引发聚合反应．聚合反应在 30-80 ℃进行．聚合反应进行 60 分钟后，分离出生成的水凝胶聚合物．

生成的水凝胶聚合物细粒的直径约为 5 毫米．将这种水凝胶聚合物细粒分散在 50 目金属网上，用热空气在 150 ℃干燥 90 分钟．然后用振动磨将所得的干燥产物粉碎，并进行筛分，得到吸水剂树脂(f)．在吸水剂树脂(f)中，98 % 重量的是粒径为 106-500 微米的颗粒．

参比例 6

将 160.0 重量份丙烯酸、622.5 重量份离子交换水和 0.342 重量份 N,N′-亚甲基双丙烯酰胺均匀混合在一起，制成丙烯酸水溶液．将这种丙烯酸水溶液加入一个圆筒形容器中，在氮气氛下脱气．然后在将该丙烯酸水溶液保持在 15 ℃时，加入 9.6 重量份 2,2′-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐(商品名：V-50，Wako Pure Chemical Industries, Ltd)的 5 % 重量水溶液、4.57 重量份过氧化氢的 3.5 % 重量水溶液和 4.0 重量份 1 % 重量 L-抗坏血酸水溶液，混合成丙烯酸溶液中的聚合引发剂．使聚合反应在约 1 分钟后引发．然后让稳定绝热(stationary adiabatic)聚合反应继续进行 1.5 小时，从反应容器中分离出生成的水凝胶聚合物，将其放入配有控制在 70 ℃夹套的捏合机中，然后用捏合机桨叶搅拌 20 分钟，这样可将水凝胶粉碎成粒径约为 1-5 毫米的颗粒．然后，用 1024.6 重量份 6.5 % 重量氢氧化钠水溶液使水凝胶均匀中和，直到用作指示剂的酚酞颜色完全消失为止．另外，用 160 ℃的热风干燥器对中和后的水凝胶干燥 1 小时后，用便携式粉碎机粉碎，并进行筛分，结果得到吸水剂树脂(g)．吸水剂树脂 (g)中的 97

% 重量是粒径为 106-500 微米的颗粒．该吸水剂树脂的中和率为 75 % 摩尔．

参比例 7

将 160.0 重量份丙烯酸、 622.5 重量份离子交换水和 0.342 重量份 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺均匀混合在一起，制成丙烯酸水溶液．将这种丙烯酸水溶液加入一个圆筒形容器中，在氮气氛下脱气．然后在将该丙烯酸水溶液保持在 15 ℃时，加入 9.6 重量份 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐(商品名： V-50， Wako Pure Chemical Industries, Ltd)的 5 % 重量水溶液、 4.57 重量份过氧化氢的 3.5 % 重量水溶液和 4.0 重量份 1 % 重量 L-抗坏血酸水溶液，混合成丙烯酸溶液中的聚合引发剂．使聚合反应在约 1 分钟后引发．然后让稳定绝热聚合反应继续进行 1.5 小时，从反应容器中分离出生成的水凝胶聚合物，将其放入配有控制在 70 ℃夹套的捏合机中，然后用捏合机桨叶搅拌 20 分钟，这样可将水凝胶粉碎成粒径约为 1-5 毫米的颗粒．然后，用 88.2 重量份碳酸钠使水凝胶均匀中和，直到用作指示剂的酚酞颜色完全消失为止．另外，用 160 ℃的热风干燥器对中和后的水凝胶干燥 1 小时后，用便携式粉碎机粉碎，并进行筛分，结果得到吸水剂树脂(h)．吸水剂树脂(h)中的 97 % 重量是粒径为 106-500 微米的颗粒．该吸水剂树脂的中和率为 75 % 摩尔。

实施例 4

将含有 0.1 重量份丙二醇、 0.03 重量份甘油多缩水甘油醚、 3 重量份水和 1 重量份异丙醇的表面交联剂与 100 重量份参比例 5 中制得的吸水剂树脂(f)混合。将得到的混合物在 195 ℃加热 50 分钟，得到本发明的吸水剂(4)．吸水剂(4)的如下结果列于表 1 中：吸收能力、增压下的吸收能力、增压下的溶胀凝胶上层的吸收能力、增压下的溶胀凝胶下层的吸收能力、增压下的吸收效率和 kewpie 洋娃娃试验。

实施例 5

将含有 1.0 重量份丙二醇、 0.03 重量份乙二醇二缩水甘油醚、 3 重量份水和 1 重量份异丙醇的表面交联剂与 100 重量份参比例 5 中制得的吸水剂树脂(f)混合。将得到的混合物在 185 ℃加热 35 分钟，得到本发明的吸水剂(5)．吸水剂(5)的如下结果列于表 1 中：吸收能力、增压下的吸收能力、增压下的溶胀凝胶上层的吸收能力、增压下的溶胀凝胶下层的吸收能力、增压下的吸收效率和

kewpie 洋娃娃试验。

实施例 6

将含有 1.0 重量份丙二醇、0.05 重量份乙二醇二缩水甘油醚、3 重量份水和 3 重量份异丙醇的表面交联剂与 100 重量份参比例 6 中制得的吸水剂树脂(g)混合。将得到的混合物在 190 ℃加热 50 分钟，得到本发明的吸水剂(6)。吸水剂(6)的如下结果列于表 1 中：吸收能力、增压下的吸收能力、增压下的溶胀凝胶上层的吸收能力、增压下的溶胀凝胶下层的吸收能力、增压下的吸收效率和 kewpie 洋娃娃试验。

实施例 7

将含有 1.0 重量份碳酸亚乙酯、0.03 重量份乙二醇二缩水甘油醚、3 重量份水和 1 重量份异丙醇的表面交联剂与 100 重量份参比例 7 中制得的吸水剂树脂(h)混合。将得到的混合物在 190 ℃加热 50 分钟，得到本发明的吸水剂(7)。吸水剂(7)的如下结果列于表 1 中：吸收能力、增压下的吸收能力、增压下的溶胀凝胶上层的吸收能力、增压下的溶胀凝胶下层的吸收能力、增压下的吸收效率和 kewpie 洋娃娃试验。

对比例 3

将含有 0.5 重量份甘油、2 重量份水和 2 重量份异丙醇的表面交联剂与 100 重量份参比例 5 中制得的吸水剂树脂(f)混合。将得到的混合物在 190 ℃加热 50 分钟，得到不属于本发明的吸水剂(3)。吸水剂(3)的如下结果列于表 1 中：吸收能力、增压下的吸收能力、增压下的溶胀凝胶上层的吸收能力、增压下的溶胀凝胶下层的吸收能力、增压下的吸收效率和 kewpie 洋娃娃试验。

对比例 4

将含有 0.5 重量份甘油、0.05 重量份甘油多缩水甘油醚、3 重量份水和 1 重量份异丙醇的表面交联剂与 100 重量份参比例 7 中制得的吸水剂树脂(h)混合。将得到的混合物在 180 ℃加热 20 分钟，得到不属于本发明的吸水剂(4)。吸水剂(4)的如下结果列于表 1 中：吸收能力、增压下的吸收能力、增压下的溶胀凝胶上层的吸收能力、增压下的溶胀凝胶下层的吸收能力、增压下的吸收效率和 kewpie 洋娃娃试验。

表 1

		所用吸水剂树脂中流出组分量（%重量）	吸收能力（克/克）	增压下的吸收能力（克/克）	增压下的溶胀凝胶上层的吸收能力（克/克）	增压下的溶胀凝胶下层的吸收能力（克/克）	增压下的吸收效率	注入每个kewpie洋娃娃的次数		
								洋娃娃 1	洋娃娃 2	洋娃娃 3
实施例 1	吸水剂(1)	0.5	28.4	34.6	27.9	36.1	0.77	4	4	3
实施例 2	吸水剂(2)	0.1	31.1	34.8	28.6	37.8	0.76	4	3	4
实施例 3	吸水剂(3)	0.1	37.1	39.6	31.7	43.7	0.73	4	4	4
实施例 4	吸水剂(4)	----	35.2	36.5	26.8	41.3	0.65	4	4	3
实施例 5	吸水剂(5)	----	37.6	38.0	28.6	43.7	0.65	4	4	4
实施例 6	吸水剂(6)	----	38.6	40.5	31.4	46.0	0.68	4	4	4
实施例 7	吸水剂(7)	----	39.2	35.3	22.0	46.0	0.48	4	3	4
对比例 1	对比吸水剂(1)	5.5	33.0	34.4	23.7	40.1	0.59	3	3	3
对比例 2	对比吸水剂(2)	5.5	28.9	32.1	23.3	36.4	0.64	3	3	3
对比例 3	对比吸水剂(3)	----	38.2	29.8	15.5	43.2	0.36	3	3	3
对比例 4	对比吸水剂(4)	----	39.6	31.6	15.8	45.0	0.35	3	3	3

表中的结果清楚地表明，本发明的吸水剂具有高的增压下的吸收效率。第一次用如下方法制成了这种吸水剂，即在表面交联剂的存在下加热流出组分量为 1 重量份或更小/100 重量份吸水剂树脂的吸水剂树脂(如实施例 1-3)，或用筛分之类的方法将吸水剂树脂的粒径调节到基本上落在 106-500 微米范围内，然后在溶解度参数范围不同的两种或多种表面交联剂的存在下对该树脂进行加热(如实施例 4-7)。

只要不偏离本发明的精神和范围，可以对本发明的细节进行变化。另外，上述对本发明优选实施方案的说明仅用于解释的目的，而不用于限制本发明的目的。本发明的范围由所附的权利要求及其等同物确定。

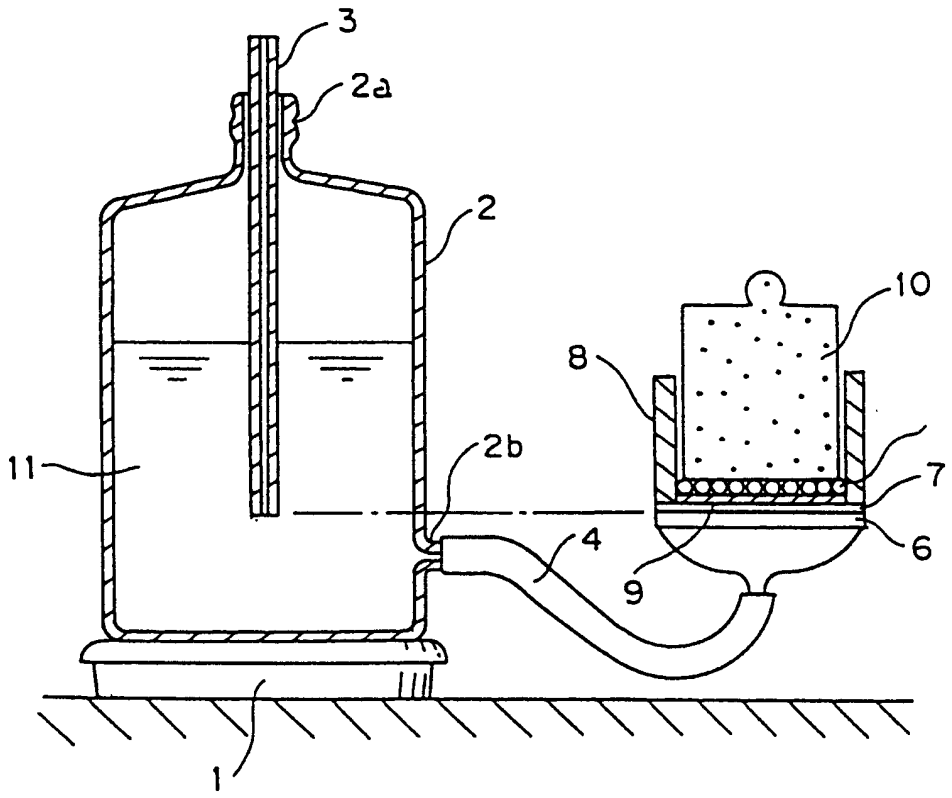


图 1