



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112543789 B

(45) 授权公告日 2022.12.27

(21) 申请号 201880096198.4
(22) 申请日 2018.06.22
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 112543789 A
(43) 申请公布日 2021.03.23
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2021.02.04
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/CN2018/092326 2018.06.22
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/241986 ZH 2019.12.26
(73) 专利权人 山东昊月新材料股份有限公司
 地址 250215 山东省济南市章丘区埠村镇
 驻地

(72) 发明人 杨志亮 杨昊 杨阳 马廷玉
 张香 姚美芹 姚金水
(74) 专利代理机构 北京市环球律师事务所
 11663
 专利代理师 赵重甲
(51) Int.Cl.
 C08L 33/02 (2006.01)
 C08J 3/24 (2006.01)
 C08J 7/12 (2006.01)
 C08J 7/14 (2006.01)
 A61L 15/24 (2006.01)
 A61L 15/60 (2006.01)
 审查员 程晓奕

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

高吸收性树脂及其制备方法

(57) 摘要

一种具有渐变式层级结构的吸血用聚丙烯酸钠高吸收性树脂, 以及其制备方法。所述高吸收性树脂为经表面改性的聚丙烯酸钠树脂, 所述表面改性包括使用由多价金属盐溶液A, 以及由含有环氧基团的化合物和溶剂配制成的溶液B进行表面交联。

1. 一种高吸收性树脂的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 称取表面分散剂;

(2) 称取多价金属盐,选自铝盐、钙盐、镁盐或锌盐,配制成溶液A;

(3) 称取含有环氧基团的化合物,配制成溶液B;

(4) 混合表面分散剂、溶液A、溶液B以及聚丙烯酸钠树脂;

(5) 进行交联反应,得到具有渐变式层级结构的经表面改性的聚丙烯酸钠高吸收性树脂;

在步骤(4)中,表面分散剂与溶液B首先与聚丙烯酸钠树脂混合均匀,再使溶液A与在先获得的混合物混合均匀。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述多价金属盐选自铝盐。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述聚丙烯酸钠树脂的粒径为 $120\mu\text{m}$ - $830\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述聚丙烯酸钠树脂的粒径为 $150\mu\text{m}$ - $380\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述表面分散剂选自甲醇、乙醇、丙酮或气相二氧化硅;

表面分散剂与聚丙烯酸钠树脂的质量比为(1-15):100。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述表面分散剂选自甲醇或乙醇。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述表面分散剂与聚丙烯酸钠树脂的质量比为(1-10):100。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述表面分散剂与聚丙烯酸钠树脂的质量比为(1-5):100。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:溶液A的铝盐选自氯化铝、硫酸铝、硫酸铝铵、硝酸铝和明矾;

溶液A的溶剂选自水、丙酮和多元醇;

溶液A中铝盐的质量浓度为3%-25%;

铝盐与聚丙烯酸钠树脂的质量比为(0.010-0.050):1。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:溶液A的铝盐选自硫酸铝或硫酸铝铵。

11. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:溶液A的溶剂选自水和/或丙三醇,丙三醇与水的质量比为(0-0.7):1。

12. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:溶液A中铝盐的质量浓度为10%-25%。

13. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:溶液A中铝盐的质量浓度为10%-20%。

14. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:铝盐与聚丙烯酸钠树脂的质量比为(0.025-0.030):1。

15. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:溶液B的含有环氧基团的化合物选自环氧树脂、环氧氯丙烷、环氧丙烷、缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚和乙二醇二缩水甘油醚;

溶液B的溶剂选自醇和酮;

溶液B中含有环氧基团的化合物的质量浓度为10%-25%;

含有环氧基团的化合物与聚丙烯酸钠树脂的质量比为(0.001-0.006):1。

16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于:溶液B的含有环氧基团的化合物选自环氧氯丙烷、缩水甘油醚或聚乙二醇二缩水甘油醚。

17. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于:溶液B的溶剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮或丁酮。

18. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于:溶液B的溶剂选自乙醇或甲醇。

19. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于:含有环氧基团的化合物与聚丙烯酸钠树脂的质量比为(0.002-0.004):1。

20. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于:含有环氧基团的化合物与聚丙烯酸钠树脂的质量比为0.003:1。

21. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:首先混合表面分散剂与溶液B,在室温下,与聚丙烯酸钠树脂混合均匀;

随后,将溶液A加热至60-100℃,并在所述温度下与如上所述获得的混合物混合均匀。

22. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于:将溶液A加热至60-80℃。

23. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(5)中交联反应的温度为50-200℃;时间为20-210min。

24. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于:步骤(5)中交联反应的温度为80-185℃。

25. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于:步骤(5)中交联反应的温度为120-140℃。

26. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于:步骤(5)中交联反应的时间为25-120min。

27. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于:步骤(5)中交联反应的时间为30-90min。

28. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:检测介质使用人体血液时,根据ISO 19699-1:2017(E)测定,人体血液吸收量 $\geq 8.0\text{g/g}$;人体血液吸收速率 $\leq 45\text{s}$ 。

29. 根据权利要求28所述的方法,其特征在于:人体血液吸收量 $\geq 8.3\text{g/g}$ 。

30. 根据权利要求28所述的方法,其特征在于:人体血液吸收量 $\geq 8.6\text{g/g}$ 。

31. 根据权利要求28所述的方法,其特征在于:人体血液吸收速率 $\leq 40\text{s}$ 。

32. 根据权利要求28所述的方法,其特征在于:人体血液吸收速率 $\leq 35\text{s}$ 。

33. 根据权利要求28所述的方法,其特征在于:人体血液吸收速率 $\leq 25\text{s}$ 。

34. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:检测介质使用血液模拟液时,根据ISO 19699-1:2017(E)测定,血液模拟液吸收量 $\geq 18.0\text{g/g}$;血液模拟液吸收速率 $\leq 45\text{s}$ 。

35. 根据权利要求34所述的方法,其特征在于:血液模拟液吸收量 $\geq 18.5\text{g/g}$ 。

36. 根据权利要求34所述的方法,其特征在于:血液模拟液吸收速率 $\leq 40\text{s}$ 。

37. 根据权利要求34所述的方法,其特征在于:血液模拟液吸收速率 $\leq 38\text{s}$ 。

38. 根据权利要求28或34所述的方法,其特征在于:所述高吸收性树脂:以丙烯酸计,其单体残留量 $\leq 1000\text{mg/kg}$;挥发物含量 $\leq 10.0\%$;pH值为5.0-8.0;粒径分布:粒径 $< 150\mu\text{m}$ 的试样含量 $\leq 5\text{wt}\%$,粒径 $< 106\mu\text{m}$ 的试样含量 $\leq 1\text{wt}\%$;堆积密度为 0.65g/cm^3 - 0.80g/cm^3 ;和/或白度 $\geq 70\%$ 。

39. 根据权利要求38所述的方法,其特征在于:所述高吸收性树脂:以丙烯酸计,其单体残留量 $\leq 800\text{mg/kg}$ 。

40. 一种根据权利要求1-27中任一项所述方法制备的高吸收性树脂,其特征在于:检测介质使用血液模拟液时,根据ISO 19699-1:2017 (E) 测定,血液模拟液吸收量 $\geq 18.0\text{g/g}$;血液模拟液吸收速率 $\leq 45\text{s}$ 。

41. 根据权利要求40所述的高吸收性树脂,其特征在于:血液模拟液吸收量 $\geq 18.5\text{g/g}$ 。

42. 根据权利要求40所述的高吸收性树脂,其特征在于:血液模拟液吸收速率 $\leq 40\text{s}$ 。

43. 根据权利要求40所述的高吸收性树脂,其特征在于:血液模拟液吸收速率 $\leq 38\text{s}$ 。

44. 一种根据权利要求1-27中任一项所述方法制备的高吸收性树脂,其特征在于:检测介质使用人体血液时,根据ISO 19699-1:2017 (E) 测定,人体血液吸收量 $\geq 8.0\text{g/g}$;人体血液吸收速率 $\leq 45\text{s}$ 。

45. 根据权利要求44所述的高吸收性树脂,其特征在于:人体血液吸收量 $\geq 8.3\text{g/g}$ 。

46. 根据权利要求44所述的高吸收性树脂,其特征在于:人体血液吸收量 $\geq 8.6\text{g/g}$ 。

47. 根据权利要求44所述的高吸收性树脂,其特征在于:人体血液吸收速率 $\leq 40\text{s}$ 。

48. 根据权利要求44所述的高吸收性树脂,其特征在于:人体血液吸收速率 $\leq 35\text{s}$ 。

49. 根据权利要求44所述的高吸收性树脂,其特征在于:人体血液吸收速率 $\leq 25\text{s}$ 。

50. 根据权利要求44所述的高吸收性树脂,其特征在于:检测介质使用血液模拟液时,根据ISO19699-1:2017 (E) 测定,血液模拟液吸收量 $\geq 18.0\text{g/g}$;血液模拟液吸收速率 $\leq 45\text{s}$ 。

51. 根据权利要求50所述的高吸收性树脂,其特征在于:血液模拟液吸收量 $\geq 18.5\text{g/g}$ 。

52. 根据权利要求50所述的高吸收性树脂,其特征在于:血液模拟液吸收速率 $\leq 40\text{s}$ 。

53. 根据权利要求50所述的高吸收性树脂,其特征在于:血液模拟液吸收速率 $\leq 38\text{s}$ 。

54. 根据权利要求40至53任一项所述的高吸收性树脂,其特征在于:所述高吸收性树脂:以丙烯酸计,其单体残留量 $\leq 1000\text{mg/kg}$;挥发物含量 $\leq 10.0\%$;pH值为5.0-8.0;粒径分布:粒径 $< 150\mu\text{m}$ 的试样含量 $\leq 5\text{wt}\%$,粒径 $< 106\mu\text{m}$ 的试样含量 $\leq 1\text{wt}\%$;堆积密度为 $0.65\text{g/cm}^3-0.80\text{g/cm}^3$;和/或白度 $\geq 70\%$ 。

55. 根据权利要求54所述的高吸收性树脂,其特征在于:所述高吸收性树脂:以丙烯酸计,其单体残留量 $\leq 800\text{mg/kg}$ 。

56. 根据权利要求40至53任一项所述的高吸收性树脂,其特征在于:所述高吸收性树脂为经表面改性的聚丙烯酸钠树脂。

57. 根据权利要求56所述的高吸收性树脂,其特征在于:所述表面改性包括使用由多价金属盐溶液,以及由含有环氧基团的化合物和溶剂配制成的溶液B进行表面交联。

58. 根据权利要求57所述的高吸收性树脂,其特征在于:所述表面改性使用铝盐、钙盐、镁盐、锌盐溶液。

59. 根据权利要求57所述的高吸收性树脂,其特征在于:所述表面改性使用铝盐溶液。

60. 一种高吸收性制品,其特征在于:所述制品包含根据权利要求40-59任一项所述的高吸收性树脂,或者根据权利要求1-39任一项所述的方法制备获得的聚丙烯酸钠高吸收性树脂。

61. 根据权利要求60所述的制品,其特征在于:所述制品包括卫生巾和/或医疗用吸收血液制品。

62. 根据权利要求60或61所述的制品在吸收血液中的应用。

高吸收性树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高吸收性树脂及其制备方法。具体涉及一种具有渐变式层级结构的吸血用高吸收性树脂,更特别地,本发明涉及聚丙烯酸钠高吸收性树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] 高吸收性树脂、尤其是聚丙烯酸钠高吸收性树脂,由于其优异的吸水性和吸液性,已经广泛应用于卫生用品,如卫生巾、纸尿裤,此外在农业、工业、建筑、医药、轻工、化工等领域也具有广泛的用途。

[0003] 对于高吸收性树脂,一般要求其在接触体液等时具有较高的吸收倍率、优异的吸收速度、通液性和较高的凝胶强度。早先的颗粒状吸水树脂在其接触水溶液后,表面容易粘结而使颗粒状聚合物粘结成块,容易产生“鱼眼”,即造成所谓的凝胶阻塞效应,从而阻碍了水分子的进一步渗入,不利于树脂充分发挥吸水性能,影响其吸水倍率和吸水速率等。所述颗粒状吸水树脂的另一个缺点在于其凝胶强度不高,无法满足使用需要。后来,为解决上述问题,人们采用了多种方法改善吸水树脂的性能,表面交联技术就是其中的一种。这种方法通过对吸水树脂进行表面化学处理来提高吸水速率,并克服凝胶强度低等缺点,使其更具应用价值。

[0004] 例如,美国专利US4051086公开了以醇类物质为分散剂,以乙二醛为交联剂进行表面处理,其可以明显提高树脂的吸水速率和凝胶强度,但是醛类物质的环保问题比较突出,尤其难以应用于人类卫生用品。欧洲专利EP91302895.7公开了将吸水树脂置于高速搅拌机中,将由多元醇类交联剂配制的处理液喷洒于吸水树脂表面,经过搅拌后放入烘箱加热进行交联反应;该方法极大地提高了吸水速率,但是需要用到昂贵的设备。日本专利JP7242709公开了将后处理液溶解在亲水溶剂里,加热变成热气流,使热气流通过加热状态下的树脂粉末,与其表面进行反应;该方法显著地提高了吸水倍率,但是处理工艺比较复杂,难以操作。而且在上述专利文献中公开的技术都是采用包括单一交联组分的处理液进行表面交联的方法,其所形成的交联层较为单一,难以有效解决在上文中所提及的问题。

[0005] 此外,中国专利CN 1696181A公开了采用多元醇或者环氧类化合物进行化学交联并采用多价金属盐进行配位交联来处理聚丙烯酸钠树脂,其虽然能够获得较好的效果,但这两类交联方式之间存在相容性问题,结果,其只是两种交联方式的物理叠加,并没有进行任何必要的结构设计,导致综合性能不甚理想,无法保证凝胶强度、吸水倍率、吸水速率等性能指标同时得到改善。

[0006] 最为重要的是,如上所述的这些高吸收性树脂一般只具有较强的吸水性能,当这些树脂用于例如卫生巾、手术吸血等需要吸收血液的场合时,在吸收速率和吸收量等方面均无法达到吸血性能方面的要求。究其原因,是因为上述树脂仅能有效地吸收血液中的水分,当血液中的水分被吸收后,其他物质便容易凝结成块,这就极大地妨碍了舒适感等方面的体验,吸收速率、吸收量等也无法达到吸血性能方面的要求。

发明内容

[0007] 为解决如上所述的技术问题,本发明人开发出一种新的高吸收性树脂,通过将有机交联和无机交联结合起来进行表面改性以使所述树脂具有渐变式层级结构,从而在实现优异的吸收血液性能的同时,具有很好的凝胶强度等性能。

[0008] 在第一方面中,本发明涉及一种高吸收性树脂,其中,检测介质使用血液模拟液时,根据ISO 19699-1:2017 (E) 测定,血液模拟液吸血量 $\geq 18.0\text{g/g}$,优选 $\geq 18.5\text{g/g}$;血液模拟液吸收速率 $\leq 45\text{s}$,优选 $\leq 40\text{s}$,更优选 $\leq 38\text{s}$ 。

[0009] 检测介质使用人体血液时,根据ISO 19699-1:2017 (E) 测定,人体血液吸收量 $\geq 8.0\text{g/g}$,优选 $\geq 8.3\text{g/g}$,更优选 $\geq 8.6\text{g/g}$;人体血液吸收速率 $\leq 45\text{s}$,优选 $\leq 40\text{s}$,更优选 $\leq 35\text{s}$,最优选 $\leq 25\text{s}$ 。

[0010] 其中,相对于上述第一方面而言,在优选的实施方式,所述高吸收性树脂:以丙烯酸计,其单体残留量 $\leq 1000\text{mg/kg}$;挥发物含量 $\leq 10.0\%$;pH值为5.0-8.0;粒径分布:粒径 $< 150\mu\text{m}$ 的试样含量 $\leq 5\text{wt}\%$,粒径 $< 106\mu\text{m}$ 的试样含量 $\leq 1\text{wt}\%$;堆积密度为 0.65g/cm^3 - 0.80g/cm^3 ;和/或白度 $\geq 70\%$ 。

[0011] 在优选的实施方式中,所述高吸收性树脂为经表面改性的聚丙烯酸钠树脂。

[0012] 在第二方面中,本发明涉及一种高吸收性树脂的制备方法,包括如下步骤:

[0013] (1) 称取表面分散剂;

[0014] (2) 称取多价金属盐,优选铝盐、钙盐、镁盐或锌盐,更优选铝盐,配制成溶液A;

[0015] (3) 称取含有环氧基团的化合物,配制成溶液B;

[0016] (4) 混合表面分散剂、溶液A和溶液B以及聚丙烯酸钠树脂;

[0017] (5) 进行交联反应,得到具有渐变式层级结构的经表面改性的聚丙烯酸钠高吸收性树脂。

[0018] 其中,聚丙烯酸钠树脂为未经表面改性的、具有内部交联结构的吸收性树脂,聚丙烯酸钠高吸收性树脂为本发明经表面改性(表面交联)的高吸收性树脂。本发明所使用的聚丙烯酸钠树脂粒径优选为 $120\mu\text{m}$ - $830\mu\text{m}$,更优选为 $150\mu\text{m}$ - $380\mu\text{m}$ 。

[0019] 在优选的实施方式中,表面分散剂选自甲醇、乙醇、丙酮或气相二氧化硅,优选甲醇或乙醇。表面分散剂与聚丙烯酸钠树脂质量比为(1-15):100,优选为(1-10):100,更优选为(1-5):100。

[0020] 在优选的实施方式中,溶液A的铝盐选自氯化铝、硫酸铝、硫酸铝铵、硝酸铝和明矾,优选硫酸铝或硫酸铝铵。溶液A的溶剂选自水、丙酮和多元醇;优选水和/或丙三醇,丙三醇与水的质量比为(0-0.7):1。溶液A中铝盐的质量浓度为3%-25%,优选8%-25%,更优选10%-20%。铝盐与聚丙烯酸钠树脂的质量比为(0.010-0.050):1,优选(0.025-0.030):1

[0021] 铝盐的作用是在树脂的表面形成配位交联。如果用量过低,将导致交联层过于疏松,无法实现交联改性的效果;如果用量过高,则导致交联层过于紧密,孔径减小,从而减少吸收量、减慢吸收速率。

[0022] 在优选的实施方式中,溶液B的含有环氧基团的化合物选自环氧树脂、环氧氯丙烷、环氧丙烷、缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚和乙二醇二缩水甘油醚;优选环氧氯丙烷、缩水甘油醚或聚乙二醇二缩水甘油醚。溶液B的溶剂选自醇和酮;优选甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮或丁酮;更优选乙醇或甲醇。溶液B中含有环氧基团的化合物的质量浓度为10%-

25%。含有环氧基团的化合物与聚丙烯酸钠树脂的质量比为(0.001-0.006):1,优选为(0.002-0.004):1,更优选为0.003:1。

[0023] 溶液B中含有环氧基团的化合物的含量决定了树脂致密交联层的含量和孔道的大小,如果含量过低,会导致交联层疏松,无法保证凝胶强度,如果用量过高,会使得交联层过于致密,虽然凝胶强度增加,但是会严重影响吸收量及吸收速率。

[0024] 溶液A铝盐、溶液B含有环氧基团的化合物与聚丙烯酸钠树脂的质量比与溶液A中铝盐的质量浓度、溶液B中含有环氧基团的化合物的质量浓度是同等重要的,其都是为了在聚丙烯酸钠树脂表面形成交联密度合适的渐变式层级结构,保证树脂具有优良的综合性能。

[0025] 在优选的实施方式中,在步骤(4)中:表面分散剂、溶液A、溶液B混合均匀后,再与聚丙烯酸钠树脂混合;或者,表面分散剂、溶液A、溶液B依次与聚丙烯酸钠树脂混合;或者,表面分散剂、溶液B、溶液A依次与聚丙烯酸钠树脂混合;或者,表面分散剂与溶液B首先与聚丙烯酸钠树脂混合均匀,再使溶液A与在先获得的混合物混合均匀。优选地,首先混合表面分散剂与溶液B,在室温下,与聚丙烯酸钠树脂混合均匀;随后,将溶液A加热至60-100℃、优选60-80℃,并在所述温度下与如上所述获得的混合物混合均匀。

[0026] 在优选的实施方式中,步骤(5)中交联反应的温度为50-200℃、优选80-185℃、更优选120-140℃;时间为20-210min、优选25min-120min、更优选30-90min。当人工操作把物料放入与取出加温设备中时,操作时间不在此时间范围内;当在连续自动化生产设备中加温时,物料的自动输入与输出加温设备的衔接时间不在此时间范围内。

[0027] 在第三方面中,本发明涉及一种高吸收性制品,所述制品包含本发明的高吸收性树脂。

[0028] 在优选的实施方式中,所述制品例如可以是卫生巾、医疗用吸收血液制品等。

[0029] 在第四方面中,本发明涉及所述制品在吸收血液中的应用。

[0030] 本发明将高吸水树脂表面改性的有机交联和无机交联结合起来,而且这种结合不是简单的物理叠加,而是一种创新性的“有机”的结合。采用A和B两种改性溶液先后喷洒于高吸水树脂的表面上,A改性液以无机配位交联为主,这种交联相对比较疏松,可以形成比较“软”的交联层,而B改性液是易于发生化学交联的环氧化合物,这种交联可以形成交联度比较大的相对较“硬”的交联层。A、B处理液分别喷洒后,再一起进行一定时间的热处理,以使得两种交联反应进行完全。由于这种加料工艺和后处理工艺的精巧设计,一方面这两种交联层有里外顺序,即较为致密的交联层在核层,保证了树脂的凝胶强度,而较为疏松的交联层在壳层,保证了吸水通道,也就保证了吸水速率;另一方面由于采用多步处理工艺,这两层的分布由于扩散作用的结果,呈现一种渐变式层级结构,而不是完全孤立的两层结构,从而实现了吸水速率和凝胶强度的完美结合,同时,这种渐变式层级结构的形成,也使得血液中的蛋白质等大分子能够通过其微观孔道与水分、其他小分子一起渗入树脂内部,保证了其优异的吸血性能,且对其吸收速快,同时拥有很高的凝胶强度与粘稠液体吸收倍率。

[0031] 显然这种工艺综合了现有技术的优势,而且其工艺更加简单,易于操作,无需特殊的处理设备,从而大大降低了成本。

具体实施方式

[0032] 下文将对本发明的实施例进行进一步的描述,其中,各实施例仅为本发明示例性的和/或优选的实施方式,并不意图构成对本发明范围的限定。本领域技术人员可以根据上文的说明以及下文对实施例的描述作出多种不同的改进和变形,其均不会背离本发明的精神和实质。据此,本发明的范围仅意图通过各项权利要求所要求保护的范围来进行限定。

[0033] 实施例1

[0034] (1) 称取甲醇,甲醇与聚丙烯酸钠树脂的质量比为1:20;

[0035] (2) 称取硫酸铝,配制成质量浓度为25%的水溶液A;溶液A中硫酸铝与聚丙烯酸钠树脂的质量比为0.025:1;

[0036] (3) 称取聚乙二醇二缩水甘油醚,配制为质量浓度为20%的乙醇溶液B;溶液B中聚乙二醇二缩水甘油醚与聚丙烯酸钠树脂的质量比为0.0030:1;

[0037] (4) 首先将甲醇与溶液B混合均匀,然后在室温下与聚丙烯酸钠树脂混合均匀,;随后将溶液A加热至60℃,并在60℃下与上述混合物混合均匀;

[0038] (5) 将经步骤(4)处理后的树脂放入托盘中,进入烘箱进行交联反应,反应温度为120℃,反应时间为90分钟,即得到本发明经表面改性的高吸收性树脂。

[0039] 实施例2

[0040] 将实施例1中的溶液A浓度改为20%,溶液B浓度为25%,其他同实施例1。

[0041] 实施例3

[0042] 将实施例1中的溶液A改为质量浓度为25%的铵明矾(十二水合硫酸铝铵)水溶液,进入烘箱进行交联反应,反应温度为140℃,反应时间为60分钟其他同实施例1。

[0043] 实施例4

[0044] 将实施例2中的溶液A改为质量浓度为20%的铵明矾(十二水合硫酸铝铵)水溶液,进入烘箱进行交联反应,反应温度为140℃,反应时间为60分钟其他同实施例2。

[0045] 实施例5

[0046] 将实施例4中的溶液A改为铵明矾(十二水合硫酸铝铵)在水与丙三醇中溶液,其质量浓度为11%,其中丙三醇与水的质量比为1:6,进入烘箱进行交联反应,反应温度为140℃,反应时间为50分钟;其他同实施例4。

[0047] 实施例6

[0048] 将实施例1中甲醇与聚丙烯酸钠树脂的质量比改为1:50,溶液B改为环氧氯丙烷质量浓度为25%的乙醇溶液,溶液A的溶剂为丙三醇与水,其质量比为3:5,其他同实施例1。

[0049] 实施例7

[0050] 将实施例6中的溶液A改为铵明矾(十二水合硫酸铝铵)在水与丙三醇中溶液,其质量浓度为11%,其中丙三醇与水的质量比为1:6,进入烘箱进行交联反应,反应温度为140℃,反应时间为50分钟;其他同实施例6。

[0051] 实施例8

[0052] 将实施例7中表面活性剂改为乙醇,乙醇与聚丙烯酸钠树脂的质量比改为3:100,其他同实施例7。

[0053] 实施例9

[0054] 将实施例1中甲醇、溶液A、溶液B混合后,再与聚丙烯酸钠树脂搅拌混合均匀,溶液

A改为明矾水溶液,甲醇与聚丙烯酸钠树脂的质量比改为1:10,其他条件同实施例1。

[0055] 实施例10

[0056] 将实施例1中的甲醇、溶液B、溶液A依次与聚丙烯酸钠树脂搅拌混合均匀,溶液A改为硝酸铝的水溶液,其他条件同实施例1。

[0057] 实施例11

[0058] 将实施例3中甲醇、溶液A、溶液B混合后,再与聚丙烯酸钠树脂搅拌混合均匀,溶液B的含有环氧基团的化合物改为缩水甘油醚,缩水甘油醚与聚丙烯酸钠树脂的质量比为0.0060:1,其他条件同实施例3。

[0059] 实施例12

[0060] 将实施例3中的甲醇、溶液B、溶液A依次与聚丙烯酸钠树脂搅拌混合均匀,其他条件同实施例3。

[0061] 实施例13

[0062] 将实施例1中甲醇与聚丙烯酸钠树脂的质量比改为3:20,反应温度改为185℃,反应时间为20分钟,溶液B改为环氧氯丙烷的甲醇溶液,质量浓度为10%,环氧丙烷与聚丙烯酸钠树脂的比例为0.0010:1,其他条件同实施例1。

[0063] 实施例14

[0064] 将实施例1中溶液A的硫酸铝质量浓度改为10%,硫酸铝与聚丙烯酸钠树脂的质量比改为0.010:1,其他条件同实施例1。

[0065] 实施例15

[0066] 将实施例3中溶液A的铵明矾质量浓度改为3%,铵明矾与聚丙烯酸钠树脂的质量比改为0.045:1,其他条件同实施例3。

[0067] 实施例16

[0068] 将实施例1中溶液A的加热温度改为80℃,步骤(5)加热温度改为80℃,时间改为180分钟,其他条件同实施例1。

[0069] 对比例1

[0070] 具体过程按照CN 1696181A中公开的进行,步骤如下:

[0071] 1)、配制处理液A:

[0072] 选用丙酮作为分散剂,选用环氧氯丙烷作为交联剂,DMP-30作为交联促进剂;将分散剂、交联剂、交联促进剂置于玻璃容器中搅拌,配制成处理液A,环氧氯丙烷的质量浓度为12%;

[0073] 2)、配制处理液B:

[0074] 将去离子水置于玻璃容器中加热到90℃,称取硫酸铝盐及第二交联剂甘油加入上述去离子水中搅拌,配制成处理液B,硫酸铝的质量浓度为15%;

[0075] 3)、处理液对树脂的处理:

[0076] 称取60kg聚丙烯酸钠树脂,置于300转/分搅拌器中,在搅拌的同时将处理液A、处理液B按先后顺序喷洒于吸水树脂表面,随后将树脂放入托盘中,进入烘箱加热进行交联反应,反应温度为120℃,反应时间为100分钟,即完成聚丙烯酸钠树脂的表面改性。

[0077] 下文将详细说明根据实施例1-16制得的本发明高吸收性树脂以及根据对比例1制得的聚丙烯酸钠树脂的各项性能/指标及其测试方法。

[0078] 1、吸血量、吸血速率及凝胶强度

[0079] 检测介质分别使用人体血液和血液模拟液测试本发明高吸收性树脂的吸血量和吸血速率。

[0080] 人体血液购买自医院,根据ISO 19699-1:2017 (E) 记载的测试方法测试其吸血量和吸血速率(将ISO 19699-1:2017 (E) 中所记载测试方法中的血液模拟液替换为人体血液进行测试),具体方法如下。

[0081] 血液模拟液根据ISO 19699-1:2017 (E) 记载的配制方法来配制,并且其测试方法根据ISO 19699-1:2017 (E) 记载的吸血量、吸血速率测试方法来测试,具体方法如下。

[0082] 人体血液物理性能:

[0083] 经测试,本发明所使用人体血液的相应参数如下:

性能	数值	标准号
密度	(1.04-1.05) g/ml	GB/T 22230-2008 ISO 758
[0084] 粘度	(3.2-4.4) mPa·s	GB/T 5561-2012 ISO 6388
pH 值	6.35-7.35	GB/T9742-2007 ISO 6353-1

[0085] 血液模拟液的配制方法:

[0086] A.1原理

[0087] 该血液模拟液系根据人体血液的主要物理性能配制,具有与其相似的流动及粘度特性,可以很好地模拟人体血液性能。

[0088] A.2配方

[0089] 除特殊注明,以下试剂只能使用标明为化学纯的试剂。血液模拟液的化学成分包括以下物质:

	去离子水(ISO3696 中规定的三级水):	860.000 g ± 1.000 g
	氯化钠:	10.000 g ± 0.010 g
	碳酸钠:	40.000 g ± 0.040 g
	丙三醇 (甘油):	140.0 ml
[0090]	苯甲酸钠:	1.000 g ± 0.001g
	蓝色色素:	0.050 ml
	羧甲基纤维素钠 (分子量是 25000):	5.000 g ± 0.005 g
	标准改性剂: (非离子型聚合含氟的表面活性剂):	10.0 ml

[0091] A.3血液模拟液的物理性能

[0092] 在(23±1)℃时,血液模拟液将满足下表中的要求:

性能	数值	标准号
密度	(1.05±0.05) g/ml	GB/T 22230-2008 ISO 758
粘度	(7.3 ± 1.1) mPa·s	GB/T 5561-2012 ISO 6388
表面张力	(40 ± 4) mN/m	GB/T 22237-2008 EN 14370
pH 值	11.0 ± 0.1	GB/T9742-2007 ISO 6353-1

[0094] A.4配制方法

[0095] A.4.1 用分析天平称量10.00g氯化钠、40.00g碳酸钠、1.00g苯甲酸钠、5.00g羧甲基纤维素钠,依次倒入2000mL的烧杯中;

[0096] A.4.2 用250ml量筒量取140.00ml丙三醇倒入A.4.1中的烧杯中,并用分析天平称量860g去离子水倒入A.4.1烧杯中,搅拌均匀。

[0097] A.4.3 用500ml量筒每次量取300ml A.4.2中的混合液,倒入搅拌器中,打开开关同时用秒表开始计时,搅拌7min关闭开关,将此混合液倒出,按此方法搅拌剩下的混合液。

[0098] A.4.4 将A.4.3中搅拌后的混合液按A.4.3的方法再用搅拌器搅拌一次,然后向搅

拌后的液体中加入

[0099] 10.0ml标准媒剂和0.05ml蓝色色素,搅拌均匀放置24h后即可使用。

[0100] 血液模拟液吸收量的测定方法:

[0101] B.1一般原则

[0102] 在血液模拟液中用称重法测定吸收血液用高吸收性树脂在一定时间内的吸液量。

[0103] B.2试剂

[0104] B.2.1 血液模拟液

[0105] 血液模拟液应按照如上所述的方法配制。

[0106] B.3设备

[0107] B.3.1 分析天平:量程为100g,感量为0.0001g。

[0108] B.3.2 尼龙茶袋:尺寸为100mm×150mm,用300目孔径的尼龙滤布制作的袋,基重为58g/m²。

[0109] B.3.3 玻璃烧杯:容量2000ml。

[0110] B.3.4 计时器:计时范围60min,精确到0.1s。

[0111] B.3.5 干燥架带夹线、夹子。

[0112] B.3.6 温度计:量程为100℃。

[0113] B.4取样

[0114] 为确保从大包装袋或大容器中取得的样品具有代表性,应将最上层移去(约20cm)。用勺子取测试样500克,取后3min内放在适当的密闭容器中。

[0115] 在将样品进行测试前,应将样品放在密闭容器中与实验室环境温度达到平衡。推荐的试验条件参照ISO291。如不符合上述条件,应记录温度及相对湿度。

[0116] B.5测定步骤

[0117] B.5.1 称取(1.000±0.005)g试样,准确至0.0001g,并将该样品质量记作m₀,将试样全部倒入茶(4.8.3.2)中并平铺在茶袋底部(附着在茶袋内侧的试样也应全部倒入茶袋底部),沿茶袋开口边缘热缝合约3-5cm。

[0118] B.5.2 在玻璃烧杯(4.8.3.3)中注入1800mL的血液模拟液(4.8.2.1),将茶袋依次按编号放入盛有血液模拟液的烧杯中,使液体浸没茶袋并高出2.0cm,并同时按下秒表计时。(每个烧杯中最多放2组,即4个茶袋)。

[0119] B.5.3 30min后,按茶袋编号依次取出,将茶袋左上角向下折约1/2,并用夹子悬挂在干燥架上,倾斜约45°角悬挂。

[0120] B.5.4 挂悬10min后,按悬挂顺序依次取下称量质量记为m₁,多个样品同时测试时,不能互相接触。

[0121] B.5.5 按照上述方法,在不放入试样的条件下,对上述使用的茶袋进行空白值测定,空白茶袋吸收液体后的质量记作m₂

[0122] B.6测定结果的表示

[0123] 血液模拟液吸收量可按式(4)计算:

$$[0124] \quad m = \frac{m_1 - m_2 - m_0}{m_0} \dots\dots\dots(4)$$

[0125] 式中:

- [0126] m-样品的血液模拟液吸收量,单位为克每克(g/g);
- [0127] m_1 -装有试样的茶袋吸收液体后的质量,单位为克(g);
- [0128] m_2 -空白试验茶袋的质量,单位为克(g);
- [0129] m_0 -称取的试样质量,单位为克(g);
- [0130] 同时进行两次测定,并取其算术平均值作为测定结果,结果修约至小数点后一位。
- [0131] 血液模拟液吸收速率的测定方法:
- [0132] C.1一般原则
- [0133] 在血液模拟液中用液体不流动法测定吸收血液模拟液的速率,1g聚丙烯酸钠树脂吸收5.0ml血液模拟液所需要的时间。
- [0134] C.2试剂
- [0135] C.2.1血液模拟液:应按照如上所述的方法配制。
- [0136] C.3设备
- [0137] C.3.1 分析天平:量程为100g,精度为0.0001g。
- [0138] C.3.2 玻璃烧杯:容量100mL。
- [0139] C.3.3 玻璃量筒,容量5.0mL的A型或B型(实验室玻璃制品)(精确至0.1ml)。
- [0140] C.3.4 计时器:计时范围60min,精确到0.1s。
- [0141] C.4取样
- [0142] 处理超过10g样品时应使用适宜的防护用品,如防尘面罩或通风厨。
- [0143] 为确保从大包装袋或大容器中取得的样品具有代表性,应将最上层移去(约20cm)。用勺子取测试样1000克,取后3min内放在适当的密闭容器中。
- [0144] 在将样品进行测试前,应将样品放在密闭容器中与实验室环境温度达到平衡。推荐的试验条件温度为(23±1)℃,相对湿度为(50±10)% (ISO 291, class II)。
- [0145] C.5测试步骤
- [0146] 按照下面的程序至少进行两次测试:
- [0147] C.5.1 用分析天平(C.3.1)称取(1.000±0.005)g待测试样,准确至0.001g,倒入烧杯(C.3.2)中。
- [0148] C.5.2 用手晃动或轻拍烧杯使试样均匀平铺在烧杯底部。
- [0149] C.5.3 用量筒(C.3.3)量取(23±1)℃的血液模拟液(C.2.1)5.0mL。倒入(C.5.2)底部中心(倒入时控制速度不要让液体溅到烧杯内壁上),同时开始计时。
- [0150] C.5.4 待杯内液体流动性消失时,按停秒表,记录所用时间t。
- [0151] 判断完全吸收的一个方法是稍微倾斜烧杯,观察是否有液体流动。
- [0152] C.6结果的表示
- [0153] 根据模拟血液吸收速率测量值计算算术平均值,并修约至整数,以秒表示。
- [0154] 血液模拟液吸收速率是用1gSAP吸收完5.0ml血液模拟液时所用时间来计算。
- [0155] 凝胶强度根据朱友良等人报道的文献(朱友良,吾国强,具有核壳型结构吸水树脂的合成,塑料,2005,34(1):23-26)所记载的方法进行测试。测试结果见表1。
- [0156] 表1.树脂性能测试结果

	血液模拟液吸收量 (g/g)	血液模拟液吸收速率 (s)	凝胶强度	人体血液吸收量(g/g)	人体血液吸收速率 (s)	凝胶强度	
[0157]	实施例 1	18.6	37	优	8.0	27	优
	实施例 2	19.0	36	优	8.5	23	优
	实施例 3	18.8	37	优	8.3	25	优
	实施例 4	18.5	38	优	8.6	30	优
	实施例 5	18.7	37	优	8.5	32	优
	实施例 6	18.7	37	优	8.7	33	优
	实施例 7	18.3	39	优	8.3	32	优
	实施例 8	18.6	39	优	8.6	36	优
	实施例 9	18.3	44	优	8.3	40	优
	实施例 10	18.1	45	优	8.7	45	优
[0158]	实施例 11	18.1	45	优	8.6	45	优
	实施例 12	18.2	44	优	8.2	43	优
	实施例 13	18.4	42	优	8.4	42	优
	实施例 14	18.0	41	优	8.0	41	优
	实施例 15	18.4	43	优	8.4	43	优
	实施例 16	18.2	42	优	8.2	42	优
	对比例 1	4.3	110	优	2.3	220	优

[0159] 从表1中所列数据可以明显看出,本发明的高吸收性树脂,无论检测介质是使用血液模拟液还是使用真实的人体血液进行测试,均具有优异的吸收性能和凝胶强度。其中,吸血量明显高于对比例,吸血速率远远快于对比例。

[0160] 2、单体残留量

[0161] 根据GB/T20405.2-2006测定,本发明实施例1-8高吸收性树脂的单体残留量(以丙烯酸计) $\leq 800\text{mg/kg}$; 本发明实施例9-16高吸收性树脂的单体残留量(以丙烯酸计) $\leq 1000\text{mg/kg}$ 。

[0162] 3、挥发物含量

[0163] 根据GB/T20405.4-2006测定,本发明实施例1-16高吸收性树脂的挥发物含量 $\leq 10.0\%$ 。

[0164] 4、pH值

[0165] 根据GB/T20405.1-2006测定,本发明实施例1-16高吸收性树脂的pH值 ≥ 5.0 且 ≤ 8.0 。

- [0166] 5、粒径分布
- [0167] 测试方法如下：
- [0168] 5.1总则
- [0169] 通过一系列标准筛，将定量的高吸收性树脂分成若干特定的粒径组分。称量每一组份，以占总量的百分数形式报告。
- [0170] 5.2设备
- [0171] 5.2.1分析天平：量程1000g，精度0.01g。
- [0172] 5.2.2烧杯：玻璃或塑料制，容量250mL。
- [0173] 5.2.3振动筛机：Retsch VE1000型及相当类型。能装载3个直径200mm的标准筛，带底部收集盘和上盖，接地以防止静电。
- [0174] 5.2.4标准筛：直径 ϕ 200mm的不锈钢筛，孔径为45 μ m, 106 μ m, 150 μ m带底部收集盘和上盖。
- [0175] 5.2.5刷子：可有骆驼毛制成。用于清理标准筛。
- [0176] 5.2.6秒表：量程60min，精确至0.1s。
- [0177] 5.3取样
- [0178] 警示：处理超过10g样品时应使用适宜的防护用品，如防尘面罩或通风橱。
- [0179] 为确保从大包装袋或大容器中取得的样品具有代表性，应将最上层移取（约20cm）。用匙取样，取样后3min内放在适当的密闭容器中。
- [0180] 在将样品进行测试前，应将样品放在密闭容器中与实验室环境温度达到平衡。推荐的试验条件是：(23 \pm 2) $^{\circ}$ C，相对湿度(50 \pm 10) %。如不符合上述条件，应记录温度及相对湿度。
- [0181] 在将试样从容器中取出进行测试前，摇动容器3~5次以保证试样均匀，然后放置5min，开盖取出试样。
- [0182] 5.4步骤
- [0183] 5.4.1确保筛子干燥。将每个筛子对光检查是否损坏和干净。筛子如有损坏应更换。用刷子清除筛子上的残留颗粒。
- [0184] 5.4.2将底盘和筛子，按照底盘、45 μ m、106 μ m、150 μ m从下到上的顺序放在标准振动机上。
- [0185] 5.4.3称量(100 \pm 0.01) g高吸收性树脂试样，记为 m_s ，放入烧杯中。
- [0186] 5.4.4将5.4.3烧杯中的试样全部倒入顶层筛子中。
- [0187] 5.4.5将上盖盖好并依据标准振动筛机说明书进行密封。
- [0188] 5.4.6确保设备接地防止静电。
- [0189] 5.4.7按下列条件设置振动筛机：
- [0190] ——强度：(70 \pm 2) % (为Retsch VE1000型设置)。
- [0191] ——幅度：1.0mm。
- [0192] ——振荡时间：10min。
- [0193] 5.4.8启动振动筛机。振荡10min后，称量残留在106 μ m筛子上试样的质量记为 m_1 ，称量残留在45 μ m筛子上试样的质量记为 m_2 ，称量残留在底盘上试样的质量记为 m_3 。
- [0194] 5.5计算

[0195] 各部分百分数按照下式计算：

[0196] 150 μm 筛网以下试样含量： $X_1 = [(m_1 + m_2 + m_3) / m_s] * 100\%$

[0197] 106 μm 筛网以下试样含量： $X_2 = [(m_2 + m_3) / m_s] * 100\%$

[0198] 45 μm 筛网以下试样含量： $X_3 = [m_3 / m_s] * 100\%$

[0199] 其中：

[0200] X_1 - 150 μm 筛网以下试样的含量，以%表示；

[0201] m_1 - 残留在106 μm 筛子上试样的质量，以g表示；

[0202] m_2 - 残留在45 μm 筛子上试样的质量，以g表示；

[0203] m_3 - 残留在底盘上试样的质量，以g表示；

[0204] m_s - 试样总质量，以g表示；

[0205] X_2 - 106 μm 筛网以下试样的含量，以%表示；

[0206] X_3 - 45 μm 筛网以下试样的含量，以%表示；

[0207] 同时进行两次测定，并取其算数平均值作为测定结果，结果修约至小数点后一位。

[0208] 经测定，本发明实施例1-16高吸收性树脂的粒径分布 $\leq 5\%$ （粒径 $< 150\mu\text{m}$ 的试样含量），并且 $\leq 1\%$ （粒径 $< 106\mu\text{m}$ 的试样含量）。

[0209] 6、堆积密度

[0210] 根据ISO17190-9测定，本发明实施例1-16高吸收性树脂的堆积密度 $\geq 0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 且 $\leq 0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0211] 7、白度

[0212] 根据GB/T22427.6-2008测定，本发明实施例1-16高吸收性树脂的白度 $\geq 70\%$ 。

[0213] 显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。