



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88107902.2

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C08F220 / 06

[45]授权公告日 1994年3月2日

[24]颁证日 93.12.25

[21]申请号 88107902.2

[22]申请日 88.11.17

[30]优先权

[32]87.11.17[33]US[31]121,567

[73]专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 张常詹 沃尔特·德威特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

// (C08F 220 / 06,220 : 26)

代理人 陈季壮

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 超吸收剂聚合组合物的制备方法

[57]摘要

由包括丙烯酸单体和有效量的第二亲水单体制备超吸收剂聚合组合物,所述第二亲水单体可以是一种 $\beta$ -丙烯酰氧丙酸的可溶性盐。最好,将单体水溶液的pH值调节到基本上排除游离酸,并将单体水溶液涂覆到一加热表面上,以聚合单体并干燥所得到的水凝胶。避免了游离酸的热分解产物。超吸收剂产物的吸收能力比丙烯酸酯均聚物要高。

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种超吸收剂聚合组合物的制备方法,其特征是至少一种选自丙烯酸和丙烯酸水溶性盐的第一亲水单体和一定量的至少一种选自 $\beta$ -丙烯酰氧丙酸和 $\beta$ -丙烯酰氧丙酸的水溶性盐的第二亲水单体的单体混合物进行聚合,第二亲水单体量至少应能有效地降低在没有至少一种第二亲水单体时聚合开始后短时间内发生的反应混合物的相分离程度。

2. 按照权利要求1的方法,其特征在于所述的聚合组合物包括由包括丙烯酸水溶性盐和 $\beta$ -丙烯<sup>酰</sup>氧丙酸水溶性盐单体水溶液聚合制得的水不溶性聚合物,所说的 $\beta$ -丙烯酰氧丙酸盐至少占单体重的2%,水溶液的pH调节到基本上排除游离形式的丙烯酸和 $\beta$ -丙烯酰氧丙酸。

3. 按照权利要求1的方法,其特征在于该不溶于水的共聚物是由包括至少一种丙烯酸的水溶性盐单体,至少5%(重量)的 $\beta$ -丙烯酰氧丙酸水溶性盐单体和至少包括两个可聚合的烯属不饱和基团的交联单体经聚合而制得。

4. 按照权利要求3的方法,其特征在于至少一种丙烯酸盐是丙烯酸钠, $\beta$ -丙烯酰氧丙酸盐是 $\beta$ -丙烯酰氧丙酸钠。

5. 按照权利要求3的方法,其特征在于交联单体是聚二甲基

丙烯酸乙二醇酯。

6. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于第二亲水单体选自丙烯酸-2-甲氧乙基酯和 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯。

7. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于第二亲水单体是平均分子量为 90 的聚乙二醇单甲基丙烯酸酯。

8. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于第二亲水单体的量为总单体重量的 5% 至 20%。

# 说 明 书

## 超吸收剂聚合组合物的制备方法

本发明涉及用作水溶液吸收剂物质的聚合组合物以及这些组合物的制备方法，更具体地讲，本发明涉及由包含水溶性丙烯酸酯的单体制备出的改进的超吸收剂聚合组合物。

“超吸收剂”是不溶于水的物质，与自重相比，它们能够吸收和保留住大量的水或其它溶液。术语“超吸收剂”通常用于工业，指的是能至少吸收其自重15倍的物质。超吸收剂用于多种一次性使用的尿布和月经带产品。用超吸收剂制作的供一次性使用的商品可以更加舒适、体积小、与用传统的吸收剂（如纤维素纤维制品）制备的类似产物相比用时长。含超吸收剂的一次性使用的尿布和月经带制品在例如以下美国专利中有描述：4,676,784, 4,673,402, 4,670,011 和4,610,678。超吸收剂可以包括自由流动粉末在内的多种物理形式供料。超吸收剂一般是形成水凝胶的聚合组合物，即交联成使其不溶的亲水聚合组合物。由包含一种羧酸酯官能基（如丙烯酸钠）的单体制备得到的合成聚合组合物是市售的重要吸收剂。合成聚合超吸收剂在本技术领域是众所周知的，在下述美国专利中有描述：美国专利4,286,082（在表面活性剂存在下，丙烯酸，碱金属丙烯酸盐和可交联的共聚用单体聚合）；4,654,039（低温、低浓度酸性单体聚合，形成高强度水凝胶）；4,167,464（丙烯酸、 $C_{10}$ - $C_{30}$ 烷基（甲基）丙烯酸酯和 $C_1$ - $C_9$ 烷基丙烯酸酯的光聚合共聚物）；4,354,487（接枝聚合物的聚丙烯酸酯—纤维素纤维复合材料）；4,558,100（皂化交联的（甲基）丙烯腈的均聚物）；4,587,319（丙烯酸和烯丙基低聚糖的共聚物）和4,613,353（聚丙烯酸酯/聚亚胺酯互穿聚合物网络）。按如下美国专利披露，超吸收剂也可从天然聚合物物质加以制备：美国专利4,483,950（糊精—

扩充的淀粉—聚丙烯腈接枝共聚物), 4,650,716 (非纤维羧甲基纤维素), 和3,935,099(淀粉—聚丙烯腈)。与超吸收剂聚合物有关的美国专利概况在美国专利4,551,191(第六列)中给出。日本未实审专利申请56-161412公开了一种由包含(甲基)丙烯酸和一种可共聚磺酸的单体聚合得到的吸水树脂。

理想的是,超吸收剂是完全不溶解的物质,它们可由尿和其它含水人体液完全膨胀。在制备合成聚合的超吸收剂中,必须兼顾不溶度和可膨胀性,因为随着聚合物交联度的增加,可溶的聚合组合物部分(可溶部分)减少,但聚合组合物的可膨胀性和伴随的吸收能力得到提高。因此,合成聚合超吸收剂典型的只是轻微交联,由此赋予其不溶性和具有粗高大的可溶部分。

已提出多种方法减少可溶部分,同时使聚合物轻度交联以保持高吸收能力。举例来说,美国专利4,473,689公开了通过向聚合介质逐加引发剂,使引发剂浓度降至最低的方法。美国专利4,654,039推荐在较低聚合温度和较低单体浓度下以其游离酸的非中和形式聚合酸性单体。

聚合物可用多种方法进行交联。例如,在聚合过程中通过引入可共聚的乙烯基多官能共聚用单体或随后通过从各聚合物分子得到羧基侧基与一种合适的多官能交联剂之间的反应进行聚合,使交联反应得以进行。按照美国专利4,286,082所述,通过聚合其至少50%已中和成可溶性丙烯酸盐的丙烯酸,可以制备超吸收剂。

聚合物的膨胀能力是聚合物(假定作为一种未交联组分)的平均分子量和交联密度的函数。高的平均分子量与克服应用压力保留吸收的水溶液的能力有关。超吸收剂一般是以在规定的时间内吸收的液体量(“能力”)和一旦它们膨胀并处于应用压力下的保留能力(“保留能力”)为特征。高的平均分子量是通过最佳聚合条件取得的。理想的是,各聚合物链应由确保不溶性的最低量的交联键连接,在实际过程中,实现每个链的交联键

的数量分布，在已存在未交联链的显著比例时出现最大可膨胀性。当这种可溶部分比例太高，大部分聚合组合物将溶解成聚合物溶液。而且不参与所希望的吸收。聚合物溶液与水或人体液相比，将具有高粘度，它的存在可通过含有该超吸收剂的吸收剂结构阻滞虹吸作用。溶解的聚合物甚至扩散到皮肤上造成发炎。反之，当可溶部分太低，许多链将过度交联且可膨胀性和相应的吸收能力将受到限制。

当超吸收剂是聚电解质，例如羧酸盐官能基的超吸收剂时，它们的吸收能力取决于吸收水溶液的离子强度。含有1%（重量）数量级的各种溶解盐的尿和血水一类的体液，其吸收作用显著地低于无电解质水的吸收。

聚电解质型超吸收剂是最有效的市售物质。它们一般是提供用碱金属碱（如氢氧化钠）至少部分地中和一种丙烯酸水溶液，随后聚合丙烯酸单体而制备的。但是，在聚合之前丙烯酸的中和程度代表了不希望的综合作用。

首先，工艺条件提出，在某些过程中不希望完全中和掉酸性单体，因为在这些条件下，聚合过程中可能出现相分离。根据所用的具体工艺过程的不同，相分离可导致不协调的生产环节，不能符合技术要求以及许多伴随而来的问题。慎重的工艺似乎应包括只是部分中和该酸性单体。

另一方面，通常将聚合产物干燥成固体并研磨。当水凝胶被加热时，聚合物中的残余丙烯酸易于挥发。此外，在用于干燥产物的高温下，聚合的丙烯酸易于解聚。由于丙烯酸具有某些毒性，在工艺中需要使用额外的价格昂贵的设备以控制、收集和处理挥发出的单体。

此外，中和聚合组合物中的羧酸残余物并不总是符合实际，因为产物是水凝胶。后聚合物中和反应要求额外设备投资费用，并且延长了作业时间，提高了超吸收剂产品的成本。这几方面要求酸性单体在聚合之前基本上完全中和。

以上叙述了聚丙烯酸酯型超吸收剂的工业要点，对于生产聚丙烯酸酯

型超吸收剂，这里存在一个未被满足的工艺要求，该要求避免了先有技术诸方法的缺陷和弊病，而且使采用最低量的相分离经济地加工出高质量的超吸收剂成为可能，同时也不要求额外增加设备来收集和阻留干燥过程中的有毒气态副产物或进行后聚合中和反应。

本发明提供了一种新的超吸收剂聚合组合物及其制备方法。这种超吸收剂聚合组合物含有一种基本上不溶于水的形成水凝胶的共聚物，后者是由包括至少一种第一亲水单体（选自丙烯酸和丙烯酸的水溶性盐）在内的单体和至少一种第二亲水单体聚合而成，第二亲水单体的含量对于至少能降低的最好能防止聚合开始后短时间内可观察到的反应混合物的相分离有效。所述至少一种第二亲水单体最好选自  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸 (beta-acryloxypropionic acid) (“AOPA”),  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸的水溶性盐，甲基丙烯酸-2- 羟基乙酯，(甲基) 丙烯酸-( $C_1 - C_4$ ) 烷氧基 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基酯，(甲基) 丙烯酸-( $C_1 - C_4$ ) 烷氧基 ( $C_1 - C_4$ ) 烷氧基 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基酯， $HO(CH_2CH_2O)_nH$  的 (甲基) 丙烯酸酯 (其中  $n$  是 2 ~ 约 10 的正整数)， $CH_3O(CH_2CH_2O)_xH$  的 (甲基) 丙烯酸酯 (其中  $x$  是正整数 2 ~ 约 10)。最受推荐的是，第二亲水单体选自  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸、 $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸的水溶性盐、丙烯酸-2- 甲氧基乙酯，甲基丙烯酸-2- 羟基乙酯，丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基) 乙酯和平均分子量约为 90 的聚乙二醇的- 甲基丙烯酸酯。 $\beta$ - 丙烯酰氧基丙酸钠特别受推荐。当  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸的水溶性盐用作第二亲水单体时，推荐第二亲水单体占总单体重量的至少约 2%，最好至少约 5%。

一般来说，第一和第二亲水单体可溶解在水中形成一种单体水溶液。最好通过调节 PH 使非离子游离酸形式的单体、丙烯酸和  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸基本上从单体水溶液中排除。通过包含有一种可共聚的交联单体，例如一种包括至少两种可共聚的烯属不饱和基团的单体，可使聚合物质达到基本上不溶解。例如，可使用聚乙二醇二甲基丙烯酸酯。

制备本发明的超吸收剂聚合组合物的方法包括：(a) 制备一种包括至少一种选自丙烯酸和丙烯酸的水溶性盐的亲水单体以及至少一种第二亲水单体的单体混合物，所述第二亲水单体的用量应有效地至少减少且最好防止聚合反应开始后短时间内观察到的混合物的相分离；(b) 聚合这种单体混合物，最好所述至少一种第二亲水单体选自  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸 (“A O P A”),  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸的水溶性盐, 甲基丙烯酸-2- 羟基乙酯, (甲基) 丙烯酸 ( $C_1 - C_4$ ) 烷氧基 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基酯, (甲基) 丙烯酸 ( $C_1 - C_4$ ) 烷氧基基-( $C_1 - C_4$ ) 烷氧基 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基酯,  $H O (C H_2 C H_2 O)_n H$  的-(甲基) 丙烯酸酯 (其中  $n$  是 2 ~ 约 10 的正整数), 以及  $C H_3 O (C H_2 C H_2 O)_x H$  的 (甲基) 丙烯酸酯 (其中  $x$  是 2 ~ 约 10 的正整数)。

如上所指, 单体混合物的 PH 最好调节到基本上排除存在的非离子游离酸形式的酸性单体。亲水单体可溶解或分散在水中以形成一种单体水溶液或分散体。这种水溶液或分散体可涂复到一加热表面, 例如带式干燥器的传递带或转鼓式干燥器的内表面, 该加热表面起着提高单体水溶液温度的作用, 从而使单体聚合并使聚合物干燥。最好, 将超吸收剂聚合组合物干燥到水含量小于约 20% (重量) 并研磨成颗粒粉末。若需要, 这种粉末最好进一步干燥, 以得到水含量在约 2 ~ 7% (重量) 之间的颗粒状超吸收剂组合物。

采用本发明方法时, 用基本上中和的酸性单体可生产出聚丙烯酸酯型超吸收剂, 在干燥过程中不释放出显著量的不希望的气态副产物 (为丙烯酸单体)。另外, 也不需要后聚合中和反应。水凝胶的后聚合中和反应是很难进行的, 水凝胶的聚电解质的性质使物质的均匀中和不稳定且成为耗时工艺。因此, 本方法满足了生产聚丙烯酸酯型超吸收剂组合物技术领域的迫切需要。

另外, 出乎意料地发现, 本发明的超吸收剂聚合组合物与先有技术组合物相比, 显示出对水溶液更好的吸收能力。这种出乎意料的优越性能使



得设计和生产一次性使用的尿布、月经带产品等成为可能，与先有技术的产品相比，它们更加舒适，延时更长，且更有效。

本发明的聚合超吸收剂组合物是通过聚合包括第一亲水单体和至少一种第二亲水单体在内的单体制备的。该第一亲水单体选自丙烯酸和丙烯酸的水溶性盐，例如丙烯酸碱金属盐（如丙烯酸钠和丙烯酸钾）。最好，至少约60%（重量）的第一酸性单体是水溶性盐形式。但是，特别推荐差不多所有第一亲水单体都是水溶性盐形式。

第二亲水单体最好选自  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸、 $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸的水溶液（例如  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸的碱金属、铵和低级烷基季胺盐），甲基丙烯酸-2- 羟基乙酯，丙烯酸和甲基丙烯酸的  $(C_1 - C_4)$  烷氧基  $(C_1 - C_4)$  烷基酯和  $(C_1 - C_4)$  烷氧基  $(C_1 - C_4)$  烷基酯， $CH_2O$

$(CH_2CH_2O)_x H$  的（甲基）丙烯酸酯（其中  $x$  是 2 ~ 约 10 的正整数）， $HO(CH_2CH_2O)_n H$  的丙烯酸和甲基丙烯酸一酯（其中  $n$  是 2 ~ 约 10 的正整数）。优选的第二亲水单体包括  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸酯的水溶盐，甲基丙烯酸-2- 羟基乙酯，丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基) 乙酯，丙烯酸-2- 甲氧基乙酯，以及平均分子量约为 90 的聚乙二醇的一甲基丙烯酸酯。例如，可使用  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸钠、 $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸钾和二乙二醇一甲基丙烯酸酯。当第二亲水单体是羧基官能的单体时，推荐至少约 60%（重量）的第二亲水单体是水溶性盐形式，在这种情况下，特别推荐大体上全部第二亲水单体是水溶性盐形式。第二亲水单体以有效量使用。

第一和第二亲水单体可溶解在含水介质中以形成单体水溶液，随后用常规溶液聚合方法共聚。需要的话，可将非离子形式的亲水单体（例如丙烯酸和  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸）溶解在含水介质中，然后通过加入一种碱（如氢氧化钠浓缩水溶液）使其中和至所需程度。另一种方法是，可直接将丙烯酸和  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸的水溶性盐溶解在含水介质中。在任何情况下，聚合物水溶液的 PH 最好通过加入一种碱金属碱的溶液调节到酸碱平衡，

以便大体上全部的羧酸官能的单体呈阴离子形式。

关于本说明书和权利要求书中所用的术语，“(甲基)丙烯酸酯”指的是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类。类似地，“(甲基)丙烯酸”指的是丙烯酸和甲基丙烯酸。

可采用分批聚合法。推荐一次投料法，即聚合引发前全部反应物都加入到聚合介质中。但是，也可采用其它传统的聚合工艺，例如连续聚合法，单一过程和多过程的分批聚合法、可逆悬浮聚合法，以及采用向聚合介质中逐加。

在本发明的方法中，可使用商品级的丙烯酸。商品级的丙烯酸的性质一般在例如以上文献中有描述 (L. S. Luskin, Vinyl and Diene Monomers, Part 1, (E. C. Leonard ed. Wiley- Interscience New York 1970) 105-203)。商品级的丙烯酸一般含有少量的自发形成的  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸，其含量范围在1 ~1.5 % (重量)(见169 页)。但是，在本发明的方法中，这种含量的  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸无效，在本发明所用的单体混合物中必须包括附加的第二亲水单体。

$\beta$ - 丙烯酰氧丙酸是一种头尾相连的丙烯酸二聚物，它是通过 Michael 加聚反应在丙烯酸中自发形成的。 $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸 (它往往以低含量杂质形式存在于商品级丙烯酸中) 可从丙烯酸馏出底液中收回 (例如，美国专利3,085,046 和4,317,926 中所公开的)。也可以使用  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸的粗馏分，所述酸往往含有较高级的丙烯酸的头尾相接的低聚物。第二亲水单体的含量以有效地阻止聚合开始不久即可用其它方法观察到的相分离为宜，其中所述单体包括  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸，一种或多种  $\beta$ - 丙腈酰氧丙酸的可溶性盐类，甲基丙烯酸-2- 羟基乙酯，一种或多种 (甲基) 丙烯酸 ( $C_1 - C_4$ ) 烷氧基 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基酯，一种或多种 (甲基) 丙烯酸 ( $C_1 - C_4$ ) 烷氧基 ( $C_1 - C_4$ ) 烷氧基 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基酯，一种或多种  $H O (CH_2CH_2O)_n H$  的一 (甲基) 丙烯酸酯 (式中  $n$  为1 ~ 约10的正

整数),或上述两种或多种的混合物。这种相分离是在可溶性盐类,例如丙烯酸钠的均聚反应中观察到的,而且它们与还原的超吸收剂的操作特性有关。当第二亲水单体为 $\beta$ -丙烯酰氧丙酸的一种水溶性盐或 $\beta$ -丙烯酰氧丙酸的水溶性盐类的混合物时,第二亲水单体的含量至少大约为总单体重量的2%是优选的。在这种情况下,第二亲水单体的含量至少大约为总单体重量的5%为更好。

在不受任何具体理论或解释的限制下,最近有人认为,当使用本发明的方法,所观察到的本发明诸聚合组合物的吸收能力的显著改善与如下事实有关,即在聚合反应的早期阶段,或聚合反应中的其它时候,相分离是肉眼所观不到的。例如在丙烯酸钠的均聚反应中,这一行为与所观察到的现象相反,在该反应中,聚合反应开始之后便看到了早期的相分离。

为了获得所希望的早期相分离(可能发现的)的消失必须使用至少足够的第二亲水单体。当使用充分中和的酸性单体,例如被氢氧化钠基本上完全中和的丙烯酸时,可以看到早期的相分离。相反,在低度中和至中度中和例如大约50%的情况下,看不到早期相分离。

所使用的第二亲水单体的量大于消除早期相分离的有效量看来并不能进一步提高水凝胶的吸收能力。对于使用 $\beta$ -丙烯酰氧丙酸的水溶性盐类制备的超吸收剂组合物,当第二亲水单体的重量比例在总单体重量的大约5~20%间变化时,其吸收能力的差别不明显。通常,不推荐使用高含量的第二亲水单体,因为可降低单位重量的超吸收剂聚合组合物的吸收能力。例如,用 $\beta$ -丙烯酰氧丙酸酯(分子量=143)代替丙烯酸(分子量=71)时,单位重量的羧酸酯的阳离子数量减少了。当大量使用非离子的第二单体,例如丙烯酸-2-甲氧基乙酯时,会发生单位重量的羧酸酯阳离子的相类似但沉淀更多的还原反应。

精制和粗制的 $\beta$ -丙烯酰氧丙酸都可以使用。然而,粗制的酸,例如从来自丙烯或内烯醛的丙烯酸合成而产生的馏出底液含有大量的丙烯酸的

较高级低聚物，例如三聚物和四聚物。例如，粗制的  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸可含有大约50%（重量）的丙烯酸的二聚物（例如  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸）和大约50%（重量）的丙烯酸的较高级聚合物。精制的  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸（通过蒸馏粗制品得到的）可以含有大约90%（重量）的  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸，1 ~ 2 % 的丙烯酸和8 ~ 9 % 的丙烯酸的三聚物（例如  $\epsilon$ - 丙烯酰氧正戊烷）。精制的  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸是优选的，原因是用精剂原料制备的超吸收剂聚合物组合物的吸收能力将大于用粗制原料制备的超吸收剂聚合组合物的吸收能力，因为对于精制原料（平均分子量低）来说，每单位重量单体的羧酸酯的阴离子数量较多。

除了第一和第二亲水单体外，聚合成本发明的超吸收剂聚合组合物的单体可以含有少量例如不超过10%（重量）的其它可共聚的烯属不饱和单体，特别是在水溶液中至少具有一定溶解度的单体。但是，在聚合组合物被聚合使用的单体中含有其它烯属不饱和单体通常并没有什么好处，因为当用其它单体代替丙烯酸酯的水溶性盐类时，每单体重量聚合组合物的羧酸酯基团的数量以及伴随的吸收能力通常都降低了。然而，当使用这类附加的单体时，推荐使用进一步的单烯属不饱和单体类（它们是亲水的），尤其是那些不能有效地作为第二亲水单体的亲水的单烯属饱和单体。

亲水的单烯属不饱和单体的例子包括：其它羧基官能单体类（例如甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、 $\alpha$ - 氯代丙烯酸、 $\alpha$ - 苯基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸）和相应的水溶性盐类（例如甲基丙烯酸钠、马来酸二钾酯富马酸氢钠等）；羧酸酐官能单体类（例如马来酸酐），其它酸官能单体（例如磺酸官能单体，象2-丙烯酰基- 酰氨基-2- 甲基丙磺酸，2-羟基-3- 丙烯酰氧基丙烷磺酸，甲基丙烯酸磺基丙酯和丙烯酸磺基乙酯，以及相应的水溶性盐类）；其它的乙烯基磺酸类（例如乙烯基磺酸本身、苯乙烯磺酸和乙烯基甲苯磺酸）；和膦酸官能单体类（例如甲基丙烯酸磷酸乙酯）；丙烯酸酯和水溶性聚

醚类的甲基丙烯酸酯类；以及水溶性丙烯酸酯和甲基丙烯酸的共聚物（包括氧化丙烯和氧化乙烯的嵌段共聚物）；羟烷基丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类（包括丙烯酸-3-羟基丙酯和丙烯酸-2-羟基乙酯）；天然产物的可共聚衍生物（例如美国专利4,587,319所公开的烯丙基低聚糖类）等。具体的亲水单体是否可作为有效的第二亲水单体，这将取决于所使用的具体工艺条件，这可以通过常规实验来测定。

可与第一和第二亲水单体一起共聚的另外一些烯属不饱和单体包括烯属不饱和羧酸的低级烷基酯类，例如丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯和丙烯酸甲酯。所述酯类的量可以从占总单体重量的0%到含水聚合介质中的最大可溶量。含量较高（需要表面活性剂来溶解）没有益处。

除了单烯属不饱和单体之外，被聚合而生成本发明组合物的单体最好包括至少一种多烯属不饱和可共聚单体，以便使共聚反应产物交联并且不溶解，形成水凝胶。如聚合反应工艺众所周知的，形成所述水凝胶所要求的多烯属不饱和单体的数量取决于许多因素，例如引发剂与单体的比率，多官能单体的官能度，单体反应速度比以及其它一些因素。

为了同时将超吸收剂聚合组合物的吸水能力和保留能力提高到最大限度，最好对多烯属不饱和单体的数量和类型进行选择。多烯属不饱和单体最好可溶于单体水溶液中。然而，如果必要，可以在聚合反应介质中添加溶解剂例如非离子表面活性剂，（例如美国专利4,286,082所公开的）。可以使用的多烯属不饱和单体的例子包括：二丙烯酸酯类和二甲基丙烯酸酯类，例如链烯二醇类（象1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和1,6-己二醇）的二丙烯酸酯类和二甲基丙烯酸类、聚（乙二醇）二甲基丙烯酸酯类和二丙烯酸酯类、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、四乙基二醇二甲基丙烯酸酯、四乙基二醇二丙烯酸酯、三甲基丙烷三丙烯酸酯、三甲基丙烯酸三

甲基丙烷酯、四赤藓醇三甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯和丙烯酸烯丙酯；聚烯丙基化合物，例如三烯丙基异氰尿酸酯、二烯丙基邻苯二甲酸酯、二烯丙基胺、二烯丙基丙烯酰胺、二烯丙基甲基丙烯酸酯、二烯丙基醚、二烯丙基甲基醚，和聚烯丙基糖类（象二烯丙基糖类）；聚丙烯酰胺类，例如N，N'-亚甲基对丙烯酰胺和N，N'-亚甲基对甲基丙烯酰胺以及其它聚乙烯交联剂（例如二乙烯基苯和二乙烯基甲苯）。近来推荐多烯属不饱和单体是聚（乙二醇）二甲基丙烯酸酯（其中聚（乙二醇）的数均分子量约为600）。

最好在聚合反应引发之前将多烯属不饱和单体加到聚合反应介质中。但是，也可以在聚合期间连续地加入多烯属不饱和单体，或在聚合反应引发之后将其加到聚合反应介质中。在一优选实施案中，加入大约0.02~0.75%（重量）的聚（乙二醇）二甲基丙烯酸酯（聚乙二醇的 $M_n=600$ ）较好，而加入量为0.05~0.20%（重量）最好。

除了通过至少一种多烯属不饱和单体的共聚反应来进行交联外，或者作为另一种可采用的方法是通过首先使单烯属不饱和单体聚合，接着使其在与一种适宜的化学交联剂（例如一种具有至少两个可与羧基反应的官能团化合物）的聚合反应中形成的各聚合物链的羧基官能侧基团反应来实现交联和不溶解。这样的交联剂是本技术领域中所公知的，它们的例子包括聚环氧化合物类，例如乙二醇二环氧甘油醚、丙基乙二醇二环氧甘油醚和二乙二醇二环氧甘油醚；卤环氧链烯烃类，例如表氯醇，表溴醇和2-甲基表氯醇；多卤链烷醇类，例如1,3-二溴异丙醇和1,3-二氯丙醇；多氮丙啶类，例如三甲醇丙烷三丙酸酯（商品名TAZ，由Aceto化学公司出售），三(1-吡丙啶基)氧化磷和2,4,6-三氮丙啶基-s-三吡啶的三氮丙啶加成物。

第三种可选择的方法包括一种单烯属不饱和可共聚单体，所述单体具有一个能与羧基或羧酸酯反应而生成一个在另一聚合链上带有一个侧羧基

或羧酸酯基的共价交联键的官能基团。这类单体的例子包括环氧官能丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类（象甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯）和N- 甲醇甲基丙烯酰胺）。其它的双官能和多官能交联剂包括通过双酯化反应使聚合链交联的二元醇类和多元醇类，二胺类和多胺类等。

也可以使用其它类型的交联方式，例如，用多价金属化合物（象锌的弱酸盐类）对不同链节上的羧酸酯基进行离子交联。

也可以采用其它手段使聚合链交联，例如使一种含聚合物溶液或干聚合物本身暴露在离子辐射或高能粒子中，以通过键断裂产生高反应速度的自由基。

烯属不饱和聚合物的聚合反应可采用传统技术来实现。例如在 R. A. M. Thomson的“水溶性聚合物化学和技术”（C. A. Finch, ed. Plenum Press, New York 1980, 53-70)中报导了丙烯酸在水溶液中的游离基聚合反应。可以使用的聚合反应引发剂的例子包括游离基型的聚合反应引发剂的例子包括游离基型的聚合反应引发剂，例如水溶性引发剂，它包括过氧化氢，过氧化枯烯，过氧化苯甲酰、过氧化辛酰、二叔丁基过氧化物，叔丁基二过邻苯二甲酸酯，叔丁基过苯甲酸酯类，可溶性过乙酸酯和过碳酸酯的盐类，以及铵或碱金属（例如钾、钠或锂）的过硫酸盐。引发剂可单独使用或作为氧化还原体系的氧化组分使用。所述引发剂还包括还原组分，例如L- 抗坏血酸或碱金属的亚硫酸盐，更具体地讲是亚硫酸氢盐、连二亚硫酸盐或偏亚硫酸氢盐，例如亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钾和偏亚硫酸钾；或甲醛合次硫酸氢钠。还原组分往往被称为一种促进剂。引发剂和促进剂（通常称之为催化剂、催化体系或还原体系）可各以0.0001% ~3%（以待共聚单体的重量计）的比例使用。活化剂（例如钴、铁、镍或酮的氯化物和硫酸盐类）可以少量使用。氧化还原催化剂体系的例子包括叔丁基氢过氧化物/ 甲醛合次硫酸轻钠/ Fe(II) 和过硫酸铵/ 亚硫酸氢钠/ 连二亚硫酸钠/ Fe(II)。聚合反应温度可从室温至90℃，而

且对于所使用的催化剂体系可按常规择优选择。如果希望的话，可使引发剂溶于一种水介质中并逐量添加到单体混合物中，以便使来自引发剂的自由基与单体的比率在聚合反应期间维持在一个低水平。

通常应选择聚合反应条件，以便提供高分子量、轻度交联并具有低级可溶性部分的聚合组合物。为了获得最佳性能，各聚合物链应通过最大量的交联键与水凝胶理想地连接起来。如上所述，由于实际上存在着交联键的统计分布，因此当这里的未交联链或可溶性聚合物链的百分率相当大时，就会出现最大膨胀度。大约100%的经中和的丙烯酸酯- $\beta$ -丙烯酰氧丙酸酯共聚物是由40%（重量）的水溶液制备的，所述共聚物的估算分子量大约为600,000和1,000,000，选定最佳膨胀度的可溶性部分大约为0.15~0.30（即15~30wt%）。

需要的话，聚合反应介质中可以使用少量的添加剂，例如表面活性剂、可混溶的有机助溶剂等。可以在单体水溶液中添加少量表面活性剂，以提高单体的相容性，尤其当使用相对疏水的多官能单体时，所述表面活性剂有助于改善对干燥表面（带式干燥器或鼓式干燥器）的润湿并改善部分干燥的材料脱模能力。也可以使用阳离子表面活性剂，例如烷基硫酸盐类、烷芳基磺酸盐类、脂肪酸肥皂类、单酸甘油酯磺酸盐类、硫醚酯类以及脂肪酸类的硫醚N-烷基酰胺类。类似的非离子表面活性剂也能使用，例如烷基酚类和烷基甲氧基甲酚类的聚（链烯氧基）链烷醇类，脂肪醇类和其它羟基化合物类的聚（链烯氧基）链烷醇类，脂肪醇类和其它羟基化合物类的聚（链烯氧基）链烷醇类、脂肪醇类和其它羟基化合物类的聚（链烯氧基）衍生物、羧基化合物类，以及羧酸酰胺类和氨磺酰类。所推荐的表面活性剂是Triton（商标Rohm and Haas Co.）X-100（亲基苯氧基（亚乙氧基）乙醇）。所采用的表面活性剂的比例取决于所用表面活性剂的类型以及欲用于超吸收剂聚合组合物的最终目的，以单体的重量计，所述比例可在0~10%间变化。最好表面活性剂的用量在大约0.1%~大



约5%（以单体重量计）之间。若使用非离子表面活性剂，例如 Triton X-100，那么其用量在大约0.2~1%（以单体重量计）之间为最好。

单体浓度应与单体在溶剂中的溶解度一样高，以便能将干燥时必须除去的溶剂水的量降低到最低限度。最好在聚合开始之前将单体混合物基本上完全中和，方法是加入有效量的碱金属。当酸性单体基本上完全中和时，聚合组合物、产物的PH大约在7~8之间。使用丙烯酸制备超吸收剂聚合组合物的先有工艺方法，通常在聚合之前仅部分地使单体中和，由此得到的超吸收剂聚合产物的PH大约在6~7之间。

包括引发剂在内的含水单体组合物可被直接加到带式干燥器的皮带上或单式、双式即李式转鼓干燥器的干燥表面上，加热使其聚合并干燥聚合的水凝胶组合物，生成超吸收剂物质。例如，单体组合物可在大约90~175℃的温度下聚合和干燥。所用引发剂的比例和种类、单体浓度、加到干燥表面上的单体组合物层的厚度、加入少量的表面活性剂是否能促进部分干燥的物质脱模等等都可以通过常规实验根据具体加热和干燥装置进行优化选择。可采用干燥的环境，以便改善除湿效果并减少颗粒成团（如美国专利4,127,944和4,043,944所公开的）。

单体聚合之后，所生成的组合物干燥成为含水量低于大约20%（重量）的固体，可使用传统的粉碎装置（例如锤磨机）使该固体粉化。得到的粉末可进一步干燥以便使含湿量达到大约2~7%（重量）（假设首次干燥没有使含湿量减少到这一范围）。所生成的超吸收剂聚合组合物可用以加工超吸收剂制品，例如一次性使用的尿布、止血塞、小便失禁垫、卫生餐巾、妇幼紧身短衬裤衬里、纸巾、擦面软纸等等。另外，采用传统方法，例如过筛，可以筛选出具体粒径范围的超吸收剂粉末。

另外，聚合反应所生成的水凝胶超吸收剂聚合组合物可用来涂覆纤维材料，尤其是亲水纤维，例如木浆（纤维素）纤维、螺索纤维和聚酯纤维。

例如可以使用美国专利4,610,678 所公开的湿敷方法来制备水凝胶—浆纤维混合物的吸收剂结构材料，所述混合物同样也可用于吸收剂制品，例如一次使用性尿布等。

对于超吸收剂制品（例如一次使用性尿布和卫生品），所希望的膨胀时间大约为10分钟，而且在应用中所遇到的应用压力大约为0.5 ~1.5 磅/英寸。超吸收剂聚合组合物的吸收能力和保留能力可以测量出来，方法是将少量超吸收剂聚合组合物密封在一茶包中，再将茶包浸入试验液体中该超吸收剂组合物（往往是粉状）就在茶包中膨胀。膨胀仅受茶包纤维所施加的阻力以及该吸收剂组合物固有的膨胀率的限制。

由于本发明的超吸收剂组合物是聚电解质，其能力取决于欲吸收液体的离子强度。聚电解质超吸收剂材料的能力随离子强度而减少。这样，茶包在去离子水中的能力可在300 ~600 克范围，每克超吸收剂组合物的吸水量甚至高达1,000 克，对人体液的吸收事实上要差一些，因为人体液中含有溶解的盐，因此其离子强度就比水的离子强度大。茶包对于合成尿的吸收能力范围为每克本发明超吸收剂聚合物组合物大约30~70克（据信所述方法代表了用实际人体液、象血和尿可获得的结果）。在应用压力下显示出最低液体损失量的本发明的那些超吸收剂组合物（大约每克1 ~5 克）在应用压力为0.5 磅/英寸下的能力为每克大约40~50克。茶包的保留能力通过测定施加0.5 磅/英寸（表压）压力并历时5 分钟后水凝胶所维持的液体量来确定。

出人意料的是，在单体（聚合成超吸收剂亲水聚合组合物的单体）中含有第二亲水单体增强了这种吸收能力。用含有大约5 ~20%（重量）的第二亲水单体的单体制备的超吸收剂聚合组合物表明：与聚丙烯酸酯对照样品比较，所述吸收能力提高到高达20%（重量）。

本发明的超吸收聚合组合物除了用作一次性使用的尿布等用途之外，它们也可用于覆盖种子（如美国专利4,344,979 所公开的）、制做外科手

术用的档避帷帘、作为含水探井泥浆的损失循环添加剂（如美国专利 4,664,816 所公开的），以及对于本技术领域的技术人员来说显而易见的其它各种各样的应用。

下列实施例是对本发明方法和组合物的说明，它们对于实施本发明的本技术领域的普通技术人员来说是有用的。但是，本发明并不受这些实施例的限制。

### 实施例1

#### 超吸收剂粉末的制备

将700 克丙烯酸、77.8克蒸馏的  $\beta$ - 丙烯酰氧丙酸（A O P A）和 1060.5克去离子水加入到用去离子水彻底清洗的1 加仑的玻璃瓶中，用盐 / 冰浴冷却到5 °C。用1 升加料漏斗滴加（并搅拌）725克50% 的试剂级 Na O H中和上述溶液。维持该溶液温度在35°C 以下。滴加将近完成时，将 P H计与溶液接通，另外再滴加大约35克 Na O H溶液，直至溶液 P H 达到8.0 。最后滴加必须缓慢进行，因为达到了丙烯酸钠的溶解度极限，而且往往会生成一些暂时的沉淀。最终溶液的固体粒子含量为36% 。

按照如下配方，在聚合反应之前将交联剂、引发剂和表面活性剂与一部分单体溶液一起加入。

单体溶液	700.0 克
10% w/w 聚乙二醇(600Mw)二甲基丙烯酸酯	2.52克
10% w/w 过硫酸铵	1.26克
10% w/w Trmopon <sup>®</sup> (Rohm 和 Haas 的商标, 甲醛合次硫酸氢钠)	0.45克
10% w/w Triton <sup>®</sup> (Rohm and Haas 的商标)	
X-100	12.6 克

全部溶液均用去离子水配制。将反应混合物放入用玻璃或 Teflon 制作的浅盘中 (商标 E. I. Dupont de Nemours Co.), 所述混合物作为内衬的量以形成厚75密耳的液层为度。然后把该盘放入温度调节在175 °C的烘箱中, 当聚合反应开始时, 先用铝箔覆盖几分钟。随后取走铝箔并使该物质聚合30~40分钟。所生成的聚合物的含水量低于20% w/w, 在 Mikropulverizer<sup>®</sup>(商标 Bantam) 锤磨机中磨成粉末。将粉末干燥至最终含水量为2~7% w/w, 接着使干燥的粉末在 Rototop (商标 Tyler) 细筛上过筛, 分离出50~40目 (300~420 μm) 的粒度级。

### 实施例2~21及比较实施例

如表 I所示, 基本上采用实施例1 的制备方法制备含有 A O P A的超吸收剂粉末的另外的实施例2~17、含有其它第二亲水单体的超吸收剂粉末的实施例18~21以及省去第二亲水单体的比较实施例1~5。将反应混合物以足以提供30~250 密耳厚液的数量放在浅盘中。聚合反应温度范围为90~175 °C。反应完成时, 较薄膜的聚合反应物通常是干燥的, 即含湿度小于10%。如果聚合反应条件达不到所述含湿度, 则将已生成聚合物干燥到含水量小于20%。根据水凝胶的厚度, 干燥条件为在105 °C的风冷烘烤箱中放置一段时间直至过夜。一旦含水量为20% 或更低, 该聚合物就会变硬, 足以在锤磨机中磨成粉末。如果必要, 可在105 °C下对磨碎的粉末进行再一次干燥处理, 以使最终含水量在2~7% 范围内。使该粉末过筛, 分离出50~40目的粒度级。

表 1

实施例或 比较实施例	第二亲水单体 wt %	PEGDMA wt%	聚合反应温度 °C	膜 厚 (密耳)
比较实施例 1 <sup>1</sup>	0	0.3	175	75
1 <sup>1</sup>	10 AOPA	0.3	175	75
比较实施例 2 <sup>1</sup>	0	0.3	175	75
2 <sup>1</sup>	9 AOPA	0.3	175	75
比较实施例 3 <sup>2</sup>	0	0.15	175	75
3 <sup>2</sup>	5 AOPA	0.15	175	75
4 <sup>2</sup>	10 AOPA	0.15	175	75
5 <sup>2</sup>	20 AOPA	0.15	175	75
6 <sup>2</sup>	20 AOPA	0.15	175	75
比较实施例 4 <sup>2</sup>	0	0.15	175	75
7 <sup>2</sup>	2 AOPA	0.15	175	75
8 <sup>2</sup>	5 AOPA	0.15	175	75

表 1 (续)

实施例或 比较实施例	第二亲水单体 wt %	PEGDMA wt %	聚合反应温度 °C	膜 厚 (密耳)
比较例 9 <sup>2</sup>	10 AOPA	0.15	175	75
10 <sup>2</sup>	20 AOPA	0.15	175	75
比较例 5 <sup>3</sup>	0	0.10	90	250
11 <sup>3</sup>	5 AOPA	0.10	90	250
12 <sup>3</sup>	5 AOPA	0.10	90	250
13 <sup>3</sup>	10 AOPA	0.10	90	250
14 <sup>3</sup>	10 AOPA	0.10	90	250
15 <sup>3</sup>	14 AOPA	0.10	90	250
16 <sup>3</sup>	20 AOPA	0.10	90	250
17 <sup>3</sup>	20 AOPA	0.10	90	250
18 <sup>2</sup>	5 MEA <sup>4</sup>	0.3	175	75
19 <sup>2</sup>	5 MEEA <sup>5</sup>	0.3	175	75
20 <sup>3</sup>	4 MEA <sup>4</sup>	0.3	175	75
21 <sup>3</sup>	5 PE-90 <sup>6</sup>	0.3	175	75

1. 0.5% 过硫酸铵, 0.18% Formopon<sup>®</sup> 0.5% Triton<sup>®</sup> X-100
2. 0.5% 过硫酸铵, 0.018 % Formopon<sup>®</sup> 0.5% Triton<sup>®</sup> X-100
3. 0.5% 过硫酸铵, 0.018 % Formopon<sup>®</sup>
4. M E A = 丙烯酸-2- 甲氧基乙酯
5. M E E A = 丙烯酸-2-(2- (甲氧基乙氧基) 乙酯
6. P E-90 = 聚乙二醇 (分子量大约为90)-甲基丙烯酸酯 (G C A

Chemical)

将重量为0.2 克的各粉末样品热封在由纸制做的2 英寸见方的茶包中 (由 Dexter Co.提供)。将茶包浸入含1.2 % (重量) 盐的合成尿中。该合成尿的重量组成为:

去离子水	900
磷酸钙, (单碱式)	0.309
磷酸钾	0.681
硫酸镁 · 7H <sub>2</sub> O	0.477
磷酸钠 · 12H <sub>2</sub> O	1.244
硫酸钾	1.333
氯化钠	4.441
氯化钾	3.161
叠氮化钠	0.4
尿素	8.56
Pluronic <sup>®</sup> (B A S F Wyohdotte 的商标嵌段共聚物表面活性剂) 10 R-8	0.1
去离子水	加至总量为1000

浸湿10分钟之后，将该茶包放在一纸巾上一分钟，以除去过量水。测该茶包的重量，在校正湿茶包织物的重量之后便可计算出吸收能力。保留能力的测定方法是使同一茶包再重新膨胀一分钟，接着用一真空箱施加0.5磅/英寸<sup>2</sup>压力5分钟。保留能力可按上述方法计算出来，而保留能力与10分钟能力之比可衡量出压力下抗液体流失的性能。

将0.5克粉末放在200克盐水溶液中，可确定出可溶性部分。搅拌该溶液30分钟，使其静置过夜，最后再搅拌30分钟。使该混合物通过放有粗滤纸的瓷漏斗过滤并将37.5克乙醇加到112.5克的滤液中。用0.5N HCl滴定所生成的混合物，然后用0.5N NaOH反滴定。

对于比较实施例，以毫克为单位的丙烯酸钠的重量等于HCl的毫升数乘以47，而丙烯酸的重量等于NaOH的毫升数减去HCl的毫升数再乘36。可溶性部分为所述两个重量之和除以112.5/200再乘以样品原重量。

表II表明了本发明的组合物吸收剂与通过丙烯酸聚合反应获得的比较物质的吸收剂的性能。重复了许多不同的聚合反应条件。比较了类似可溶性部分的物质。可以看出：当单体混合物中含有大约5%（重量）的第二亲水单体时，10分钟能力和保留能力的优点都表现出来了。当存在第二亲水单体时，加压力之后往往保持着较高百分率的能力。

#### 比较实施例6和7

将500克丙烯酸钠水溶液（固体粒子含量36%，PH=8）加入1升树脂罐中。接着将0.16%脱水山梨糖醇单月桂酸酯（0.29克）和0.15%聚（乙二醇）二甲基丙烯酸酯（聚乙二醇的分子量为600）（0.27克）加到单体溶液中。用氮气鼓泡的方法冲洗该混合物30分钟。冲洗后，将该混合物置于氮气正压下并加热至40℃。然后加入过硫酸铵（0.038%，0.07克，溶



表 2

实施例或 比较实施例	第二亲水单体 ( wt % )	茶包能力			可溶部分 ( % )
		10分钟 ( g / g )	保持能力 ( g / g )	保持能力 / 10分 钟 ( % )	
比较实施例 1	0	34.2	32.8	96	30
1	10	43.7	41.8	96	38
比较实施例 2	0	32.9	31.9	97	34
2	9	46.4	45.9	99	31
比较实施例 3	0	41.9	36.0	86	29
3	5	41.8	40.7	97	33
4	10	53.3	52.9	99	24
5	20	48.9	48.0	98	30
6	20	49.5	50.2	101	30
比较实施例 4	0	27.8	29.1	105	45
7	2	28.5	28.9	101	45
8	5	32.2	32.7	102	41
9	10	40.0	41.7	104	38

表 2 (续)

实施例或 比较实施例	第二亲水单体 ( wt % )	茶包能力			可溶部分 ( % )
		10 分钟 ( g / g )	保持能力 ( g / g )	保持能力 / 10 分 钟 ( % )	
10	20	38.1	37.7	99	40
比较实施例 5	0	50.0	44.1	88	20
11	5	54.5	52.4	96	24
12	5	55.7	50.7	91	24
13	10	57.5	51.5	90	18
14	10	56.4	55.6	99	24
15	14	56.8	55.4	98	18
16	20	59.36	53.1	90	22
17	20	58.2	56.3	97	25
18	5	53.0	48.4	91	15
19	5	43.4	42.1	97	30
20	4	51.0	49.0	96	25
21	5	50.0	42.0	84	12

于5ml 水中) 和甲醛合次硫酸氢钠(0.013% , 0.02克, 溶于5ml 水中)。  
目视监控温度和反应混合物的外观。在反应的早期观察相分离。该反应混合物从罐中移出之前, 当其达到最高温度后, 使缓慢冷却至室温。将该水凝胶切成小块并在105 °C下干燥过夜。然后将其磨碎并过筛, 得到超吸收剂粉末。测出吸收和保留能力以及可溶性部分, 这些结果报告于表Ⅲ中。

表 3

实施例或 比较实施例	单体组合物		茶包能力			可溶部分	相分离
	第二亲水单 体 wt %	PEGDMA wt%	10 分钟 g / g	保持能力 g / g	保持能力 / 10 分 钟 %		
比较实施例 6	无	0.15	40.3	34.5	86	0.14	yes
" 7	无	0.05	44.3	37.8	89	0.25	yes
" 8	NAMA <sup>4</sup>	0.15	46.2	39.1	85	0.17	"
" 9	HEA <sup>5</sup>	0.15	42.7	35.4	83	0.14	"
实施例 22	NAAOPA <sup>2</sup>	0.15	52.7	49.6	94	0.34	no
" 23	NAAOPA	0.25	84.3	48.9	101	0.30	no
" 24	MEA <sup>3</sup>	0.15	52.0	49.4	95	0.27	no
" 25	HEMA <sup>6</sup>	0.15	49.5	44.5	90	0.16	no
" 26	PE-90 <sup>7</sup>	0.05	53.4	47.0	88	0.14	no

- 1.在聚合反应早期目视观察到的
2. A O P A的钠盐
- 3.丙烯酸-2- 甲氧基乙酯
- 4.甲基丙烯酸钠
- 5.丙烯酸羟基乙酯
- 6.甲基丙烯酸羟基乙酯
- 7.聚乙二醇（分子量约为90）一甲基丙烯酸酯（G C A Chemical）

#### 实施例22~27和比较实施例8 和9

重复比较实施例6 和7 的制备方法和评定方法，以制备实施例22~26 以及比较实施例8 和9,所不同的是单体溶液含有第二亲水单体，其数量表Ⅲ中已表明。

这些实施例和比较实施例表明：避免了相分离的第二亲水单体改善了产物的性能，而没有避免相分离的第二亲水单体对产物性能没有什么影响。

表·2(续)

实施例或 比较实施例	第二亲水单体 (wt%)	茶包能力			可溶部分 (%)
		10分钟 (g/g)	保持能力 (g/g)	保持能力/10分 钟 (%)	
10	20	38.1	37.7	99	40
比较实施例5	0	50.0	44.1	88	20
11	5	54.5	52.4	96	24
12	5	55.7	50.7	91	24
13	10	57.5	51.5	90	18
14	10	56.4	55.6	99	24
15	14	56.8	55.4	98	18
16	20	59.36	53.1	90	22
17	20	58.2	56.3	97	25
18	5	53.0	48.4	91	15
19	5	43.4	42.1	97	30
20	4	51.0	49.0	96	25
21	5	50.0	42.0	84	12

表 3

实施例或 比较实施例	单体组合物		茶包能力			可溶部分	相分离
	第二亲水单 体 wt %	PEGDMA wt%	10 分钟 g / g	保持能力 g / g	保持能力 / 10 分 钟 %		
比较实施例 6	无	0.15	40.3	34.5	86	0.14	yes
" 7	无	0.05	44.3	37.8	89	0.25	yes
" 8	NaMA <sup>4</sup>	0.15	46.2	39.1	85	0.17	"
" 9	HEA <sup>5</sup>	0.15	42.7	35.4	83	0.14	"
实施例 2 2	NaAOPA <sup>2</sup>	0.15	52.7	49.6	94	0.34	no
" 2 3	NaAOPA	0.25	84.3	48.9	101	0.30	no
" 2 4	MEA <sup>3</sup>	0.15	52.0	49.4	95	0.27	no
" 2 5	HEMA <sup>6</sup>	0.15	49.5	44.5	90	0.16	no
" 2 6	PE-90 <sup>7</sup>	0.05	53.4	47.0	88	0.14	no