

發明專利說明書

TP18981

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94102143

※申請日期：94.1.5

※IPC 分類：C08F 20/06, 2/32

ABIL 15/60

一、發明名稱：(中文/英文)

芯殼型高吸液性樹脂粒子之製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING CORE-SHELL TYPE LIQUID SUPER ABSORBENT
RESIN PARTICLES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

大日本油墨化學工業股份有限公司(大日本インキ化学工業株式会社)
DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文)

小江紘司/OE, KOJI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

東京都板橋區坂下 3 丁目 35 番 58

35-58, Sakashita 3-chome, Itabashi-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 田中壽計(田中寿計)/TANAKA, HISAKAZU

2. 山村和夫/YAMAMURA, KAZUO

3. 長谷川義起/HASEGAWA, YOSHIKI

4. 龜井政之(龜井政之)/KAMEI, MASAYUKI

國籍：(中文/英文)

1. ~ 4. 日本/Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2004.01.28 特願 2004-019757

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種在各以醫療、衛生領域為始的領域極為有用、藉由油中水滴型逆相懸浮聚合法製造高吸液性樹脂粒子的方法。

【先前技術】

吸液性樹脂係為可吸收其質量數倍之水或血液等者，於醫療、衛生領域中利用於生理用品或尿布等，於建築領域中利用於止水劑等。

其中，生理用品或尿布所使用的吸液性樹脂，作為高附加價值商品，企求可充分吸收血液或尿液，不會外漏致使衣類等受到污染者。生理用品等為防止血液等外漏時，不僅提高吸液性樹脂之吸液性，且於生理用品等之吸收體內部使吸液性樹脂維持均勻分布狀態係極為重要，為改善此等時進行各種檢討。此處，吸收體係為構成部分生理用品或尿布之可吸收血液或尿液的部位，例如以不織布等包住棉狀纖維紙漿與粒狀吸液性樹脂混合者等。

近年來，由於吸液性樹脂容易製造，故檢討在有機溶劑中滴入含有自由基聚合性化合物及聚合起始劑之水溶液，予以攪拌，在有機溶劑中微分散所得的水滴中使自由基聚合性化合物聚合，即藉由油中水滴型逆相懸浮聚合法製造。然而，藉由上述製造方法所得的吸液性樹脂，通常由於表面為平滑粒子狀，在吸收體內部不易載負於棉狀纖維紙漿上，故容易造成分布不均的情形。結果，該吸收體無法充分吸收血

液等，容易引起外漏情形。而且，藉由上述製造方法所得的吸液性樹脂，由於粒徑極小，故必須有粉塵對策，結果會有處理性的問題。

解決該問題之方法，報告有在含有非離子系分散劑之疏水性有機溶劑中分批添加含有特定磷酸酯系分散劑及水溶性乙烯系單體所成的水溶液，藉由懸浮聚合法可製造樹脂固定性大、即在吸收體內部不易有分布不均的高吸水性樹脂(例如，參照專利文獻 1)。

然而，上述高吸水性樹脂不僅與血液或尿等之親和性不充分，且作為生理用品等時就吸液性、特別是吸血性而言為不充分。此外，上述高吸水性樹脂於重複吸收血液等時會有吸液性顯著降低的問題。

另外，報告有在含有特定磷酸酯系界面活性劑之惰性溶劑中添加含有上述磷酸酯系界面活性劑、特定的聚酸性胺基酸、乙烯性不飽和化合物及交聯劑之水溶液，懸浮聚合所得的聚合物粒子中藉由施予表面交聯處理所得的吸水性樹脂，具有較習知更為優異的對血液之吸收特性(例如參照專利文獻 2)。

然而，使用聚胺基丁二酸作為上述特定的聚酸性胺基酸所得的吸水性樹脂，雖具有優異的吸血性，惟有具茶色系色相的問題。

利用吸液性樹脂之生理用品或尿布等之醫療、衛生領域，企求具有更具清潔的衛生性，上述吸液性樹脂呈現茶色系色相會有使清潔感受損的不衛生印象之致命缺點，故在該

領域之產業上利用價值顯著降低。

[專利文獻 1]

日本特開 2001-31704 號公報

[專利文獻 2]

日本特開 2003-206324 號公報

【發明內容】

直至目前為止研究開發的結果，如上所述吸液性樹脂之吸液性經大幅提高。然而，目前仍未開發維持高水準的吸液性、特別是吸血性等，且具清潔感之色相，較佳者為白色，對適合使用於醫療、衛生領域之高吸液性樹脂的需求急速提高，惟仍未開發滿足上述要求的高吸液性樹脂。

解決本發明之課題，係提供一種吸液性、特別是吸血性優異，即使重複吸收血液時仍可維持優異吸血性，具有清潔感之色相的芯殼型高吸液性樹脂粒子之製造方法。

本發明人等為解決上述課題時，著重於藉由上述習知懸浮聚合法所得的樹脂粒子具有的優異吸血性，且進行研究可改善其色相，另可提高吸血性、特別是重複吸血性之水準。

首先，藉由在疏水性有機溶劑中含有非離子性界面活性劑、維持聚合反應溫度之上述疏水性有機溶劑中，使含有(甲基)丙烯酸、交聯劑、及陰離子性界面活性劑之水溶液懸浮聚合，製得具有作為吸液性樹脂之處理性等優異的形狀，且具有數百 μm 的適度粒徑之丙烯酸聚合物粒子。然而，該丙烯酸聚合物粒子雖具有一定程度的吸血性，惟重複吸血時吸血性降低，重複吸血性仍不充分。

再三深入研究檢討的結果，發現藉由在上述疏水性有機溶劑中使含有上述(甲基)丙烯酸等之水溶液懸浮聚合，該聚合反應進行一定程度時，另使含有具有羧基與聚合性不飽和雙鍵，且具特定範圍之數量平均分子量的水溶性乙烯系聚合物之水溶液懸浮聚合所得的芯殼型高吸液性樹脂粒子，其色相為具有清潔感之白色，且其吸血性及重複吸血性極佳，遂而完成本發明。

換言之，本發明係提供一種芯殼型高吸液性樹脂粒子之製造方法，其特徵為具有

(1)藉由在含有非離子性界面活性劑(b)之疏水性有機溶劑(a)中，使含有(甲基)丙烯酸、交聯劑(c)及陰離子性界面活性劑(d)之水溶液(e)懸浮聚合形成粒子芯部的第一步驟，與

(2)藉由在上述第一步驟所得懸浮液中，使具有羧基與聚合性不飽和雙鍵、且數量平均分子量為500~10000之水溶性乙烯系聚合物(f)的水溶液(g)懸浮聚合形成被覆上述粒子芯部之殼部的第二步驟。

發明效果

本發明可提供一種吸液性、特別是吸血性優異，即使重複吸收血液時吸血性不會降低、可維持優異的吸血性，具有清潔感之白色芯殼型高吸液性樹脂粒子的製造方法。

藉由本發明之製造方法所得的芯殼型高吸液性樹脂粒子，例如適合使用於生理用衛生棉、棉條、醫療用血液吸收片、滴液吸收劑、創傷保護材料、創傷治療材料、手術用廢液處理劑等之醫療、衛生用途。另外，由於上述高吸液性樹

- 脂除血液外，例如對尿液、海水、水泥水、土壤水、肥料含有水、雨水、排水等之吸收性優異，故使用於水膨脹性橡膠、止水劑等之土木建築用途亦極為有用。

【實施方式】

實施發明之最佳形態

本發明係有關一種藉由水性有機溶劑中添加含有自由基聚合性化合物之水溶液，予以懸浮聚合製造芯殼型高吸液性樹脂粒子的方法。

上述懸浮聚合係藉由 2 段式步驟進行。換言之，採用預先調製含有 2 種自由基聚合性化合物等之水溶液，各分別在疏水性有機溶劑中添加各水溶液，使懸浮聚合以 2 段式進行的步驟。

第一步驟係藉由在維持於聚合反應溫度的含有離子性界面活性劑 (b) 之疏水性有機溶劑 (a) 中，添加含有 (甲基) 丙烯酸、交聯劑 (c) 及陰離子性界面活性劑 (d) 之水溶液 (e)，懸浮聚合形成粒子芯部。

第二步驟係藉由在第一步驟所得的懸浮液中，添加含有具羧基與聚合性不飽和雙鍵、且具有數量平均分子量為 500 ~ 10000 之水溶性乙烯系聚合物 (f) 的水溶液 (g)，懸浮聚合形成被覆上述粒子芯部之殼部。

於上述第一步驟中添加水溶液 (e) 的方法，不是一次添加水溶液 (e)，是以分批添加、即以不連續或連續於一定時間內適量添加的方法較佳。藉由分批添加水溶液 (e)，在疏水性有機溶劑 (a) 中使水溶液 (e) 分散成微細水滴狀的狀態下自由基

聚合反應，可製得具有下述企求粒徑的粉末狀丙烯酸聚合粒子。分批添加水溶液(e)之添加量或時間等之條件，係視疏水性有機溶劑(a)之攪拌狀態或反應規模等之條件而定，在疏水性有機溶劑(a)中使水溶液(e)保持分散成微細水滴的狀態予以適當設定。

為使添加的水溶液(e)及水溶液(g)中含有的自由基聚合性化合物進行聚合反應時，疏水性有機溶劑(a)必須維持於必要的溫度範圍。該溫度範圍係視上述自由基聚合反應時可使用的自由基聚合起始劑之種類等而不同，以在40~150℃之範圍較佳，更佳者為60~90℃之範圍。

上述第一步驟中所添加的上述水溶液(e)，在疏水性有機溶劑(a)中分散成微細水滴狀，且在該水滴內所含的(甲基)丙烯酸及交聯劑(c)等之自由基聚合性化合物，直接進行懸浮聚合反應。換言之，於分批添加水溶液(e)之間進行聚合反應以形成丙烯酸聚合物。

於上述第二步驟中添加的水溶液(g)，以在添加上述水溶液(e)完成後，在水溶液(e)所含的(甲基)丙烯酸及交聯劑(c)全部聚合反應完成之間，即大約於添加水溶液(e)完成後~2小時以內添加較佳。此處，可使上述第一步驟中所形成的丙烯酸聚合物粒子、與上述水溶性乙烯系聚合物(f)化學鍵結形成樹脂粒子，最終所得的芯殼型高吸液性樹脂粒子係為吸血性優異且即使重複吸血時吸血性仍不易降低者。

水溶液(g)之添加可以一次添加或分批添加皆可。

如上所述，為進行第一步驟之聚合反應時，添加為持必

要溫度範圍之疏水性有機溶劑(a)的上述水溶液(e)中含有的自由基聚合性化合物直接進行聚合反應。因此，於第二步驟中添加水溶液(g)時，超過半數的該自由基聚合性化合物完成聚合反應，即已形成粒子芯部。然而，第二步驟中添加的水溶性乙烯系聚合物(f)，幾乎全部形成包住所形成的該粒子芯部之殼部，結果所得的高吸液性樹脂粒子，即具有芯殼型構造者。

於本發明中，在疏水性有機溶劑(a)中含有非離子性界面活性劑(b)，以及在水溶液(e)中使用陰離子性界面活性劑(d)。該2種界面活性劑之使用方法就可得本發明之效果而言極為重要。

換言之，本發明係在疏水性有機溶劑(a)中使水溶液(e)分散成微細水滴狀之狀態下進行懸浮聚合反應，惟於聚合反應進行過程中所形成的聚合物粒子會有某種程度的凝聚。該凝聚程度變小時，無法充分達成本發明之效果，當然亦無法避免過度凝聚情形。

藉由採用上述界面活性劑之使用方法，詳細理由雖不明確，惟該聚合物粒子之凝聚程度控制於適當的狀態，聚合物粒子表面具有顯著凹凸情形。結果，可製得特別是吸血性優異，即使重複吸血時吸血性仍不易降低的芯殼型高吸液性樹脂粒子。

於本發明中為良好地進行油中水滴型逆相懸浮聚合反應時，疏水性有機溶劑(a)添加水溶液(e)或水溶液(g)時予以充分攪拌係極為重要。該攪拌條件係視使用的攪拌翼種類、

反應鍋之大小等不同。例如假設具有氣泡，且以具備一般固定翼之 1m^3 反應鍋中攪拌時，攪拌翼之回轉數以 $40\sim 100\text{rpm}$ 較佳，更佳者為 $50\sim 90\text{rpm}$ 。

於上述第二步驟中在疏水性有機溶劑(a)中添加水溶液(g)後，例如藉由在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 下攪拌 10 分鐘 \sim 3 小時，可製得含有經膨脹的高吸液性樹脂粒子之漿料狀混合物。所得的高吸液性樹脂粒子，例如可藉由共沸脫水法或加熱乾燥法等，自上述漿料狀混合物分離。

上述共沸脫水法係為使上述漿料狀混合物，藉由在水與疏水性有機溶劑(a)之共沸溫度下加熱一定時間予以脫水的方法。藉由上述共沸脫水法，使 $75\sim 95$ 質量%上述漿料狀混合物中所含的水脫水後，例如以簾幕法或過濾法使高吸液性樹脂粒子與疏水性有機溶劑(a)分離且乾燥，製得粉末狀芯殼型高吸液性樹脂粒子。

上述加熱乾燥法，例如使用真空乾燥法、熱風乾燥機、氣流乾燥機、流動層乾燥機、桶乾燥器等，使水或疏水性有機溶劑(a)蒸發，製得粉末狀芯殼型高吸液性樹脂粒子。乾燥溫度以 50°C 以上較佳、以 $60\sim 200^\circ\text{C}$ 更佳、以 $70\sim 180^\circ\text{C}$ 最佳。藉由在該溫度範圍內乾燥，可防止因高吸液性樹脂粒子熱分解引起吸液性降低情形。

藉由本發明之製造方法所得的芯殼型高吸液性樹脂粒子，以具有 $100\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 之平均粒徑較佳，以具有 $100\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 之平均粒徑更佳。具有該範圍之平均粒徑的高吸液性樹脂粒子，在製造過程中不需考慮使粉末不會飛舞之粉末

對策。

上述平均粒徑係為使高吸液性樹脂粒子以數種篩網分級，且各篩網上所殘留的高吸液性樹脂粒子對分級所使用的高吸液性樹脂粒子全量而言質量比例(篩網殘份)之累計值，由對應於此之各網目大小作成粒徑分布，該粒徑分布中上述篩網殘份之累計值為 50 質量%時之值。

其次，詳細說明有關本發明之芯殼型高吸液性樹脂粒子的製造方法所使用各種原料。

本發明所使用的疏水性有機溶劑(a)，例如正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷等之脂肪族烴溶劑、環己烷、甲基環己烷等之脂環族烴溶劑、苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴溶劑等，其中以正己烷、正庚烷、環己烷較佳。

上述疏水性有機溶劑(a)，對上述水溶液(e)中所含的上述(甲基)丙烯酸之質量而言以使用 0.5~10 倍較佳、更佳者為 0.8~3 倍。上述疏水性有機溶劑(a)之使用量在上述範圍內時，可抑制芯殼型高吸液性樹脂粒子過度凝聚，且可防止吸液性降低情形。

其次，說明有關本發明使用的非離子性界面活性劑(b)。

上述非離子性界面活性劑(b)，例如聚環氧烷基山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚環氧烷基山梨糖醇脂肪酸酯、聚環氧烷基丙三醇脂肪酸酯等之聚環氧烷基脂肪酸酯、或山梨糖醇酐脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、丙三醇脂肪酸酯、聚環氧烷基烷醚、磷酸三酯、聚環氧乙烷聚環氧丙烷嵌段共聚物等，此等可以單獨使用或 2 種以上併用。

上述聚環氧烷基山梨糖醇酐脂肪酸酯，例如聚環氧乙烷山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐三硬脂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐單油酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐三油酸酯等。

上述山梨糖醇酐脂肪酸例如山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯等。

上述蔗糖脂肪酸酯例如可使用蔗糖硬脂酸酯、蔗糖棕櫚酸酯、蔗糖油酸酯、蔗糖月桂酸酯等。

上述聚環氧烷基山梨糖醇酐脂肪酸酯例如可使用聚環氧乙烷山梨糖醇酐四油酸酯等。

上述聚環氧烷基丙三醇脂肪酸酯例如可使用聚環氧乙烷丙三醇單硬脂酸酯、聚環氧乙烷丙三醇單油酸酯等。

上述丙三醇脂肪酸酯例如丙三醇單硬脂酸酯、丙三醇單油酸酯、丙三醇單辛酸酯等。

上述聚環氧烷基烷醚例如可使用聚環氧乙烷月桂醚、聚環氧乙烷十六烷醚、聚環氧乙烷硬脂醚等。

上述磷酸三酯例如可使用三聚環氧乙烷醚磷酸等。

上述非離子性界面活性劑(b)具有的構造及親水性-親油性平衡性(以下稱為「HLB值」)，係受到所得芯殼型高吸液性樹脂粒子之粒子形狀所影響，其粒子形狀與該高吸液性樹脂粒子具有的吸液性之間沒有任何關係。而且，上述HLB值係為一般所採用作為表示界面活性劑之親水性與親油性之尺度(JIS K3211)者。

於上述非離子性界面活性劑(b)中，使用具有 HLB 值大約為 4~13 之非離子性界面活性劑時，可知製得粒子表面具有顯著凹凸之高吸液性樹脂粒子，該高吸液性樹脂粒子具有特別優異的吸液性。另外，使用具有特定構造且具有特定 HLB 值之下述(1)~(3)所示非離子性界面活性劑時，發現提高吸液性效果更為顯著，故較佳。

(1) 具有 9~11 之 HLB 值的聚環氧烷基山梨糖醇酐脂肪酸酯

(2) 具有 9~10 之 HLB 值的聚環氧烷基丙三醇脂肪酸酯

(3) 具有 7~13 之 HLB 值的磷酸三酯

上述非離子性界面活性劑(b)，對上述疏水性有機溶劑(a)而言以使用 0.01~5 質量%較佳。上述非離子性界面活性劑(b)之使用量在上述範圍內時，可使第一步驟所得的上述丙烯酸聚合物所成的粒子芯部充分分散於上述疏水性有機溶劑(a)中。

此處，形成藉由本發明製造的芯殼型高吸液性樹脂粒子之丙烯酸聚合物，係為以(甲基)丙烯酸為主成分之自由基聚合性化合物的聚合物，除上述(甲基)丙烯酸外可使用可與該物共聚合的其他乙烯系單體。

上述其他乙烯系單體，在不會損害藉由本發明所得效果範圍內，可使用例如丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸、烯丙基磺酸、乙烯基磺酸、4-磺基丁基甲基丙烯酸酯 或(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯等，其中以(甲基)丙烯醯胺較佳。

上述其他乙烯系單體，對 100 質量份上述(甲基)丙烯酸而言可併用 0~100 質量份。然而，為製得吸血性優異且即使重複吸血後吸血性仍不易降低之高吸液性樹脂粒子時，以併用 0~5 質量份上述其他乙烯系單體較佳，更佳者僅使用(甲基)丙烯酸。

上述(甲基)丙烯酸具有的羧基，以鹼性化合物中和較佳，且上述其他乙烯系單體為具有羧基或磺醯基時，此等以鹼性化合物中和較佳。上述羧基及磺醯基以此等之 20~100 莫耳%被中和較佳，更佳者以 30~60 莫耳%被中和。藉由使上述範圍內之羧基及磺醯基中和，可提高所得的高吸液性樹脂粒子之吸液性。

上述鹼性化合物例如可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧化銻等，其中以氫氧化鈉或氫氧化鉀較佳。

其次，說明有關本發明使用的交聯劑(c)。

本發明可使用的交聯劑(c)，例如具有 2 個以上自由基聚合性不飽和雙鍵之單體(cI)或具有 2 個以上與羧基反應的官能基之化合物(cII)。藉由使用上述單體(cI)或上述化合物(cII)時，可製得吸液性、特別是吸血性優異的高吸液性樹脂。

上述具有 2 個以上自由基聚合性不飽和雙鍵之單體(cI)，例如可使用二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、雙丙烯醯胺、多價烯丙基化合物等。

上述二(甲基)丙烯酸酯例如可使用乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、胺基甲醯基(甲基)丙烯酸

酯等。

上述三(甲基)丙烯酸酯例如可使用三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等。

上述雙丙烯酸醯胺例如可使用 N,N'-亞甲基雙丙烯酸醯胺、N,N'-伸乙基雙丙烯酸醯胺等。

上述多價烯丙基化合物例如可使用二烯丙基 酸酯、四烯丙氧基乙烷、季戊四醇烯丙醚、三羥甲基丙烷三烯丙醚、二乙二醇二烯丙醚、三烯丙基偏苯三酸酯等。

於上述單體(cI)中，以使用乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、N,N'-亞甲基雙(甲基)丙烯酸醯胺較佳，藉由使用此等，可製得吸液性、特別是吸血性優異的高吸液性樹脂粒子。

上述具有 2 個以上與羧基反應的官能基之化合物(cII)，例如可使用具有 2 個以上環氧基之化合物、具有 2 個以上異氰酸酯基之化合物等。

上述具有 2 個以上環氧基之化合物例如可使用乙二醇二環氧丙醚、聚乙二醇二環氧丙醚、丙二醇二環氧丙醚、聚丙二醇二環氧丙醚、丙三醇二環氧丙醚、聚丙三醇二環氧丙醚等，其中以乙二醇二環氧丙醚較佳。

上述具有 2 個以上異氰酸酯基之化合物，可使用具有水分散性之各種聚異氰酸酯。

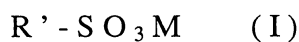
上述交聯劑(c)，對 100 質量份上述(甲基)丙烯酸而言以使用 0.01~1 質量份較佳。上述交聯劑(c)之使用量小於 0.01 質量份時，所得的芯殼型高吸液性樹脂粒子之內部交聯不充

分，重複吸液時之吸液性、及吸收的液體之保持安定性降低。此外，上述交聯劑(c)大於1質量份時，會引起所得高吸液性樹脂粒子過度凝聚且吸液性降低，故不為企求。上述交聯劑(c)之使用量，對100質量份上述(甲基)丙烯酸而言以0.01~0.5質量份更佳。

其次，說明有關本發明使用的陰離子性界面活性劑(d)。

上述陰離子性界面活性劑(d)，例如可使用N-醯基胺基酸鹽、聚環氧乙烷烷醚羧酸鹽、醯化縮胺酸、烷基磺酸鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、萘磺酸鹽-甲醛聚縮合物、磺基琥珀酸鹽、 α -烯烴磺酸鹽、N-醯基磺酸鹽、聚環氧乙烷烷醚磺酸鹽、烷基醯胺硫酸鹽、烷基磷酸鹽、聚環氧乙烷烷醚磷酸鹽、聚環氧乙烷烷基烯丙醚磷酸鹽、硫酸化油等。

於上述陰離子性界面活性劑(d)中，以使用下述通式(I)所示之磺酸鹽較佳。藉由使用下述通式(I)所示之磺酸鹽，可控制上述第一步驟所得的丙烯酸聚合物粒子附著於反應鍋壁或攪拌翼。



上述通式(I)中，R'係表示碳原子數8~30之烯基或碳原子數8~24之羥基烷基，M係表示鹼金屬、四級銨鹽或四級胺)

上述具有碳原子數8~30之烯基，例如十六烯基、十四烯基、十二烯基、十八烯基、癸烯基、辛烯基。

上述具有碳原子數8~30之烯基的磺酸鹽，例如十八烯磺酸鈉、十六烯磺酸鈉、十四烯磺酸鈉、十二烯磺酸鈉、癸

烯磺酸鈉、辛烯磺酸鈉等。

上述具有碳原子數 8~24 之羥基烷基，例如可使用羥基月桂基、羥基辛基、羥基十六烷基、羥基十四烷基、羥基十八烷基、羥基癸基等。

上述具有碳原子數 8~24 之羥基烷基的磺酸鹽，例如可使用羥基月桂基磺酸鈉、羥基辛基磺酸鈉、羥基十六烷基磺酸鈉、羥基十四烷基磺酸鈉、羥基十八烷基磺酸鈉、羥基癸基磺酸鈉等。

另外，上述陰離子性界面活性劑(d)，可使用上述具有具碳原子數 8~30 之烯基的磺酸鹽及上述具有具碳原子數 8~24 之羥基烷基的磺酸鹽之混合物的 α -烯烴磺酸鹽。

上述陰離子性界面活性劑(d)，對 100 質量份上述(甲基)丙烯酸而言以使用 1~10 質量份較佳。上述陰離子性界面活性劑(d)之使用量在該範圍時，可製得上述丙烯酸聚合物粒子之凝聚情形經控制為適當狀態，且在粒子表面上具有顯著凹凸之吸液性優異的芯殼型高吸液性樹脂粒子。

其次，說明有關本發明可使用的自由基聚合起始劑。

本發明中為使第一步驟使用的上述水溶液(e)中含有的(甲基)丙烯酸及上述交聯劑(c)進行自由基聚合反應時，可使用自由基聚合起始劑。上述自由基聚合起始劑例如有過氧化氫、過硫酸鉀、過硫酸鈉、過硫酸銨等之過氧化物、或 2,2'-偶氮雙(2-胺基二丙烷)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙(N,N'-二亞甲基異丁基脒)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥基甲基)-2-羥基乙基]丙醯胺}等之偶氮化合物，此等可單獨使

- 用或2種以上併用。上述過氧化物可併用亞硫酸鹽、L-抗壞血酸等之還原性物質或胺鹽等，且可使用作為氧化還原系起始劑。

上述自由基聚合起始劑，對100質量份上述(甲基)丙烯酸而言以使用0.1~1質量份較佳。上述自由基聚合起始劑之使用量在上述範圍時，就可製得吸液性優異的芯殼型高吸液性樹脂粒子而言可使所得上述丙烯酸聚合物粒子之分子量調整於適當的範圍內。

上述(甲基)丙烯酸、上述交聯劑(c)及上述陰離子性界面活性劑(d)，可作為水溶液(e)分批添加於上述疏水性有機溶劑(a)中。上述水溶液(e)係可藉由使上述(甲基)丙烯酸、上述交聯劑(c)及上述陰離子性界面活性劑(d)、視其所需上述其他乙烯系單體及自由基聚合起始劑與水混合、攪拌製造。

其次，說明有關本發明使用的具有羧基與聚合性不飽和雙鍵、且具有數量平均分子量為500~10000之水溶性乙烯系聚合物(f)之水溶液(g)。

水溶性乙烯系聚合物(f)具有的羧基，可以鹼性化合物中和。該鹼性化合物可使用與使上述水溶液(g)中含有的(甲基)丙烯酸具有的羧基中和時使用者所例示相同。

而且，水溶性乙烯系聚合物(f)以具有130~800之酸價較佳，更佳者為具有300~500之酸價。藉由使用具有該範圍酸價的水溶性乙烯系聚合物(f)，可提高所得芯殼型高吸液性樹脂粒子之吸血性或血液之保持安定性，且可抑制重複吸收血液時吸血性降低情形。

水溶性乙烯系聚合物(f)具有的聚合性不飽和雙鍵，以在一分子水溶性聚合物(f)中存在1~3個較佳。藉由使用具有該範圍之聚合性不飽和雙鍵的水溶性乙烯系聚合物(f)，可抑制所得芯殼型高吸液性樹脂粒子過度凝聚，且可防止吸液性降低情形。

水溶性乙烯系聚合物(f)具有的數量平均分子量，係受所得高吸液性樹脂粒子重複吸收血液時之吸血性變化所影響。由於即使重複吸收血液時仍可維持優異吸血性，故水溶性乙烯系聚合物(f)具有的數量平均分子量以500~10000較佳，更佳者為1000~5000，最佳者為2000~4000。

水溶性乙烯系聚合物(f)例如可藉由使具有羧基之乙烯系聚合物、與具有環氧基及聚合性不飽和雙鍵之化合物在水中反應製造。

上述具有羧基之乙烯系聚合物可以為1種乙烯單體聚合所得的乙烯系均聚物，亦可以為2種以上乙烯單體聚合所得的嵌段共聚物或無規共聚物。

上述具有羧基之乙烯系聚合物，例如可藉由具有羧基之乙烯系單體及視其所需其他乙烯系單體，在自由基聚合起始劑及水存在下自由基聚合製造。

上述具有羧基之乙烯系單體，例如可使用(甲基)丙烯酸、馬來酸、富馬酸等，其中以(甲基)丙烯酸較佳。

上述其他乙烯系單體，例如可使用(甲基)丙烯酸醯胺、2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯等之具有醯胺基或羥基的乙烯系

單體。即使併用具有醯胺基或羥基之乙烯系單體與上述(甲基)丙烯酸，所得芯殼型高吸液性樹脂粒子之吸血性仍不易降低。

上述具有羧基之乙烯系聚合物，可使用使丙烯酸聚合所得的聚丙烯酸，就製造吸液性優異的高吸液性樹脂粒子而言較佳。

上述自由基聚合起始劑，可使用與上述第一步驟中視其所需使用例示的自由基聚合起始劑相同者。

與上述具有羧基之乙烯系聚合物反應的具有環氧基及聚合性不飽和雙鍵之化合物，例如可使用烯丙基環氧丙醚、環氧丙基(甲基)丙烯酸酯等。其中，就可控制上述具有羧基之乙烯系聚合物在水中之副反應而言以使用環氧丙基甲基丙烯酸酯較佳。

本發明之製造方法中水溶性乙烯系聚合物(f)的使用量，對100質量份上述(甲基)丙烯酸而言以3~10質量份較佳。換言之，在上述第二步驟中可使用上述使用量之含有水溶性乙烯系聚合物(f)的水溶液(g)。水溶性乙烯系聚合物(f)之使用量在上述範圍時，可使所得芯殼型高吸液性樹脂粒子之吸液性、特別是重複吸血特性優異。

本發明高吸液性樹脂粒子之製造方法中上述第二步驟，係在不會損害本發明目的之範圍內使用上述水溶性乙烯系聚合物(f)之水溶液(g)、與例如褐藻酸或透明質酸等具有羥基及羧基之高分子量化合物、與上述具有環氧基及聚合性不飽和雙鍵之化合物反應所得具有聚合性不飽和雙鍵及

羧基之化合物的水溶液。

下述為本發明之實施例。

而且，表 1 所示之吸血性及重複吸血性的評估，以及平均粒徑及數量平均分子量之測定，藉由下述所示方法進行。

[吸血性之評估方法]

在內徑 95mm 之培養皿 (Petri dish) 中，於 1g 高吸液性樹脂粒子中加入 20g 馬脫纖血 (日本生物材料中心股份有限公司製)，吸血 1 分鐘。1 分鐘後，在 5 張重疊的直徑 20cm 之濾紙上載負吸血後的高吸液性樹脂粒子，除去沒有被吸收的多餘血液。由吸血後之高吸液性樹脂粒子的質量減去吸血前之高吸液性樹脂粒子的質量，求取 1g 高吸液性樹脂粒子之吸血量 (g)。

[重複吸血性之評估方法]

在內徑 95mm 之培養皿中，於 0.5g 高吸液性樹脂粒子中加入 2.5g 馬脫纖血，測定直至馬脫纖血完全吸收的時間。加入馬脫纖血經過 2 分鐘後，另加入 2.5g 馬脫纖血，測定馬脫纖血完全被吸收的時間。

[平均粒徑之測定方法]

由上而下順序組合滿足 JIS Z8801-1 記載的規格之 16 網目篩網、30 網目篩網、100 網目篩網、140 網目篩網及 235 網目篩網、與接受皿，在最上方的 16 網目篩網上加入 20g 高吸液性樹脂粒子，充分振動。振動後，求取在各篩網上殘留的高吸液性樹脂粒子對高吸液性樹脂粒子全量而言質量比例 (篩網殘份)。由篩網之網目大小累計各篩網殘份之值

時，由對應於此之篩網網目大小作成粒徑分布，且以該粒徑分布之上述篩網殘份之累計值為 50 質量%時篩網網目之大小作為平均粒徑。

[數量平均分子量之測定方法]

使用具備柱(東索(譯音)股份有限公司製、TSKGEL G5000PWXL)與柱(東索股份有限公司製、TSKGEL G3000PWXL)之連結柱、檢測器(東索股份有限公司製、RI-8000)及幫浦(東索股份有限公司製、CCPM)的液體色層分析器，以 0.1M 磷酸緩衝液(pH=7.0)作為介質予以測定。

【參考例 1】

在具備攪拌器、滴入裝置、回流裝置及氮氣導入管之反應容器中，加入 187.7 質量份離子交換水，且在氮氣氣氛下升溫至 93℃。然後，在同溫度下以 2 小時滴入含有 124.3 質量份丙烯酸、9.8 質量份過硫酸鈉、及 61.29 質量份離子交換水之溶液。

滴完後，在同溫度下反應 6 小時，然後降溫至 25℃。繼後，添加氫氧化鈉之 30 質量%水溶液，調製不發揮份為 35 質量%、加德納黏度為 C-D、pH 值為 2.61 之丙烯酸樹脂水溶液。

在具備攪拌器、滴入裝置、回流裝置及空氣導入管之另一反應容器中，加入 100 質量份上述丙烯酸樹脂水溶液，在空氣氣氛下升溫至 70℃。然後，加入 2.4 質量份甲基丙烯酸環氧丙酯，在同溫度下反應 1 小時後添加 24.4 質量氫氧化鈉之 30 質量%水溶液，調製 pH 值為 5.07、數量平均分子量

為 3000、不發揮份為 33.4 質量%、具有羧基與自由基聚合性不飽和雙鍵之水溶性乙烯系聚合物(f1)之水溶液(g1)。

【參考例 2】

在具備攪拌器、滴入裝置、回流裝置及氮氣導入管之反應容器中，加入 187.7 質量份離子交換水，且在氮氣氣氛下升溫至 93℃。然後，在同溫度下以 2 小時滴入含有 124.3 質量份丙烯酸、3.7 質量份過硫酸鈉、及 61.29 質量份離子交換水之溶液。

滴完後，在同溫度下反應 6 小時，然後降溫至 25℃。繼後，添加氫氧化鈉之 30 質量%水溶液，調製不發揮份為 35 質量%、加德納黏度為 H-I、pH 值為 2.57 之丙烯酸樹脂水溶液。

在具備攪拌器、滴入裝置、回流裝置及空氣導入管之另一反應容器中，加入 100 質量份上述丙烯酸樹脂水溶液，在空氣氣氛下升溫至 70℃。然後，加入 0.9 質量份甲基丙烯酸環氧丙酯，在同溫度下反應 1 小時後添加 24.4 質量氫氧化鈉之 30 質量%水溶液，調製 pH 值為 5.02、數量平均分子量為 8000、不發揮份為 34.5 質量%、具有羧基與自由基聚合性不飽和雙鍵之水溶性乙烯系聚合物(f2)之水溶液(g2)。

【參考例 3】

在具備攪拌器、滴入裝置、回流裝置及氮氣導入管之反應容器中，加入 187.7 質量份離子交換水，且在氮氣氣氛下升溫至 93℃。然後，在同溫度下以 2 小時滴入含有 121.2 質量份丙烯酸與 6.4 質量份丙烯醯胺之混合物、9.8 質量份過

硫酸鈉、及 61.29 質量份離子交換水之溶液。

滴完後，在同溫度下反應 6 小時，然後降溫至 25℃。繼後，添加氫氧化鈉之 30 質量%水溶液，調製不發揮份為 35 質量%、加德納黏度為 C-D、pH 值為 2.45 之丙烯酸樹脂水溶液。

在具備攪拌器、滴入裝置、回流裝置及空氣導入管之另一反應容器中，加入 100 質量份上述丙烯酸樹脂溶液，在空氣氣氛下升溫至 70℃。然後，加入 2.4 質量份甲基丙烯酸環氧丙酯，在同溫度下反應 1 小時後添加 24.4 質量份氫氧化鈉之 30 質量%水溶液，調製 pH 值為 5.33、數量平均分子量為 3000、不發揮份為 35.3 質量%、具有羧基與自由基聚合性不飽和雙鍵之水溶性乙烯系聚合物(f3)之水溶液(g3)。

【參考例 4】

在具備攪拌器、滴入裝置、回流裝置及氮氣導入管之反應容器中，加入 319.9 質量份離子交換水，且在氮氣氣氛下升溫至 93℃。然後，在同溫度下以 2 小時滴入含有 65.1 質量份丙烯酸與 195.2 質量份 2-羥基乙基丙烯酸酯之混合物、20.2 質量份過硫酸鈉、及 105 質量份離子交換水之溶液。

滴完後，在同溫度下反應 6 小時，然後降溫至 25℃。繼後，添加氫氧化鈉之 30 質量%水溶液，調製不發揮份為 35 質量%、加德納黏度為 H、pH 值為 2.61 之丙烯酸樹脂水溶液。

在具備攪拌器、滴入裝置、回流裝置及空氣導入管之另一反應容器中，加入 80 質量份上述丙烯酸樹脂水溶液，在

空氣氣氛下升溫至 70℃。然後，加入 2.0 質量份甲基丙烯酸環氧丙酯，在同溫度下反應 1 小時後添加 5.2 質量氫氧化鈉之 30 質量%水溶液，調製 pH 值為 5.22、數量平均分子量為 4000、不發揮份為 36.2 質量%、具有羧基與自由基聚合性不飽和雙鍵之水溶性乙烯系聚合物(f4)之水溶液(g4)。

【參考例 5】

在具備攪拌器、滴入裝置、回流裝置及氮氣導入管之反應容器中，加入 187.7 質量份離子交換水，且在氮氣氣氛下升溫至 93℃。然後，在同溫度下以 2 小時滴入含有 124.3 質量份丙烯酸、1.5 質量份過硫酸鈉、及 61.29 質量份離子交換水之溶液。

滴完後，在同溫度下反應 6 小時，然後降溫至 25℃。繼後，添加氫氧化鈉之 30 質量%水溶液，調製不發揮份為 35 質量%、加德納黏度為 L-M、pH 值為 2.88 之丙烯酸樹脂水溶液。

在具備攪拌器、滴入裝置、回流裝置及空氣導入管之另一反應容器中，加入 100 質量份上述丙烯酸樹脂水溶液，在空氣氣氛下升溫至 70℃。然後，加入 0.4 質量份甲基丙烯酸環氧丙酯，在同溫度下反應 1 小時後添加 24.4 質量氫氧化鈉之 30 質量%水溶液，調製 pH 值為 5.15、數量平均分子量為 20000、不發揮份為 34.2 質量%、具有羧基與自由基聚合性不飽和雙鍵之水溶性乙烯系聚合物(f5)之水溶液(g5)。

【參考例 6】

在 1L 具備攪拌器、滴入裝置、回流裝置及氮氣導入管

之四口燒瓶中，加入 96 質量份馬來酸酐與 50 質量份離子交換水，且升溫至 55℃ 使馬來酸酐溶解。然後，冷卻至 40℃，在所得的漿料狀馬來酸酐中添加 60.8 質量份 28 質量% 鉍水，在 80℃ 下反應 3 小時。反應後使四口燒瓶內之離子交換水蒸發，在 100 質量份所得的殘留物中加入 10 質量份 85 質量% 磷酸水溶液，在 200℃ 之油浴中減壓下反應 4 小時，調製具有數量平均分子量 3000 之粉末狀聚琥珀酸醯亞胺。

在具備攪拌器、滴入裝置、回流裝置及氮氣導入管之另一反應容器中，混合 75 質量份溶解有 20.6 質量份氫氧化鈉之水溶液及 50 質量份上述粉末狀琥珀酸醯亞胺，製得聚琥珀酸醯亞胺之水溶液。然後，升溫至 90℃ 後加入 5.0 質量份環氧丙基甲基丙烯酸酯，反應 1 小時後調製數量平均分子量為 3000、不發揮份為 58.2 質量%、具有甲基丙烯醯基的聚胺基丁二酸水溶液。

在外部經冷卻的 500ml 三角燒瓶中加入 30 質量份丙烯酸，且滴入 81.5 質量份溶解有 8.74 質量份氫氧化鋰一水合物之氫氧化鋰水溶液，使 50 莫耳% 丙烯酸具有的羧基中和。然後，添加 1.89 質量份拉迪姆魯(譯音)PS(鏈烷磺酸鈉 花王股份有限公司製)、0.0234 質量份 N,N'-亞甲基雙丙烯醯胺及 0.05 質量份過硫酸鉍，調製丙烯酸之水溶液(e1)。

【參考例 7】

在外部經冷卻的 500ml 三角燒瓶中加入 30 質量份丙烯酸，且滴入 81.5 質量份溶解有 8.74 質量份氫氧化鋰一水合物之氫氧化鋰水溶液，使 50 莫耳% 丙烯酸具有的羧基中和。

然後，添加 1.89 質量份拉迪姆魯(譯音)PS(鏈烷磺酸鈉 花王股份有限公司製)、0.0234 質量份 N,N'-亞甲基雙丙烯酸醯胺及 0.05 質量份過硫酸銨，調製丙烯酸之水溶液(e1)。

【參考例 8】

在外部經冷卻的 500ml 三角燒瓶中加入 30 質量份丙烯酸，且滴入 81.5 質量份溶解有 8.74 質量份氫氧化鋰一水合物之氫氧化鋰水溶液，使 50 莫耳%丙烯酸中和。然後，添加 1.12 質量份布賴撒夫(譯音)A210G(磷酸酯系界面活性劑、聚環氧乙烷辛基苯醚磷酸、第一工業製藥股份有限公司製)、0.0234 質量份 N,N'-亞甲基雙丙烯酸醯胺及 0.05 質量份過硫酸銨，調製丙烯酸之水溶液(e2)。

【實施例 1】

在 500ml 設置有攪拌裝置、溫度計、回流裝置及氮氣吹入裝置之四口燒瓶中，添加 164 質量份環己烷、0.82 質量份雷歐頓魯(譯音)TW-O106V(聚環氧乙烷山梨糖醇單油酸酯(環氧乙烷之 6 莫耳加成物)(HLB=10.0)花王股份有限公司製)，以 500rpm 攪拌且分散。

然後，使四口燒瓶內氮氣取代後，升溫至 75℃ 且在 1 小時內滴入以參考例 7 調製的丙烯酸水溶液(e1)。滴完後，一次添加上述水溶性乙烯系聚合物(f1)之水溶液(g1)(含有 8 質量份水溶性乙烯系聚合物(f1))，且在 70~75℃ 下反應 1 小時。反應後，藉由共沸脫水法使 90 質量%四口燒瓶內存在的水脫水。然後，以傾析法分離環己烷，且在 70℃ 下預備乾燥 3 小時後，另在 180℃ 下減壓乾燥 1 小時，調製芯殼型高

吸液性樹脂粒子(A)。所得高吸液性樹脂粒子(A)，如第 1 圖及第 2 圖所示在粒子表面上具有顯著凹凸。

【實施例 2】

除一次添加上述水溶性乙烯系聚合物(f2)之水溶液(g2)(含有 8 質量份水溶性乙烯系聚合物(f2))取代上述水溶性乙烯系聚合物(f1)之水溶液(g1)外，以與實施例 1 相同的方法調製芯殼型高吸液性樹脂粒子(B)。所得的高吸液性樹脂粒子(B)係在粒子表面上具有顯著凹凸。

【實施例 3】

除一次添加上述水溶性乙烯系聚合物(f3)之水溶液(g3)(含有 8 質量份水溶性乙烯系聚合物(f3))取代上述水溶性乙烯系聚合物(f1)之水溶液(g1)外，以與實施例 1 相同的方法調製芯殼型高吸液性樹脂粒子(C)。所得的高吸液性樹脂粒子(C)係在粒子表面上具有顯著凹凸。

【實施例 4】

除一次添加上述水溶性乙烯系聚合物(f4)之水溶液(g4)(含有 8 質量份水溶性乙烯系聚合物(f4))取代上述水溶性乙烯系聚合物(f1)之水溶液(g1)外，以與實施例 1 相同的方法調製芯殼型高吸液性樹脂粒子(D)。所得的高吸液性樹脂粒子(D)係在粒子表面上具有顯著凹凸。

【實施例 5】

在 500ml 設置有攪拌裝置、溫度計、回流裝置及氮氣吹入裝置之四口燒瓶中，添加 164 質量份環己烷、0.41 質量份亞狄卡羅魯(譯音)NK-4(聚環氧乙烷丙三醇酯、HLB=9.5、旭

電化工業股份有限公司製)，以 500rpm 攪拌且分散。然後，使四口燒瓶內氮氣取代後，升溫至 75℃ 且在 1 小時內滴入以參考例 7 調製的丙烯酸水溶液(e1)。滴完後，一次添加上述水溶性乙烯系聚合物(f1)之水溶液(g1)(含有 8 質量份水溶性乙烯系聚合物(f1))，且在 70~75℃ 下反應 1 小時。反應後，藉由共沸脫水法使 90 質量%四口燒瓶內存在的水脫水。然後，以傾析法分離環己烷，且在 70℃ 下預備乾燥 3 小時後，另在 180℃ 下減壓乾燥 1 小時，調製芯殼型高吸液性樹脂粒子(E)。所得高吸液性樹脂粒子(E)在粒子表面上具有顯著凹凸。

【實施例 6】

除使用 0.41 質量份尼克魯(譯音)TDF-8(聚環氧乙烷烷醚磷酸(HLB=11.5)日光化學股份有限公司)取代 0.41 質量份亞狄卡羅魯 NK-4(聚環氧乙烷丙三醇酯、HLB=9.5、旭電化工業股份有限公司製)外，以與實施例 5 相同的方法調製芯殼型高吸液性樹脂粒子(F)。所得的高吸液性樹脂粒子(F)係在粒子表面上具有顯著凹凸。

【實施例 7】

在 500ml 設置有攪拌裝置、溫度計、回流裝置及氮氣吹入裝置之四口燒瓶中，添加 164 質量份環己烷、0.2 質量份雷歐頓魯 SP-S10V(花王股份有限公司製、山梨糖醇酐硬脂酸酯)，以 500rpm 攪拌且分散。然後，使四口燒瓶內氮氣取代後，升溫至 75℃ 且在 1 小時內滴入以參考例 8 調製的丙烯酸水溶液(e2)。滴完後，一次添加上述水溶性乙烯系聚合物

(f1)之水溶液(g1)(含有 8 質量份水溶性乙烯系聚合物(f1))，且在 70~75℃ 下反應 1 小時。反應後，藉由共沸脫水法使 90 質量%四口燒瓶內存在的水脫水。然後，以傾析法分離環己烷，且在 70℃ 下預備乾燥 3 小時後，另在 180℃ 下減壓乾燥 1 小時，調製芯殼型高吸液性樹脂粒子(G)。所得高吸液性樹脂粒子(G)在粒子表面上具有顯著凹凸。

【比較例 1】

在 500ml 設置有攪拌裝置、溫度計、回流裝置及氮氣吹入裝置之四口燒瓶中，添加 164 質量份環己烷、及 0.2 質量份雷歐頓魯 SP-S10V，以 500rpm 攪拌且分散。然後，使四口燒瓶內氮氣取代後，升溫至 75℃ 且在 1 小時內滴入以參考例 8 調製的丙烯酸水溶液(e2)。在 70~770℃ 下預備乾燥 3 小時後，另在 180℃ 下減壓乾燥 1 小時，調製芯殼型高吸液性樹脂粒子(H)。

【比較例 2】

除一次添加參考例 6 所得的具有甲基丙烯醯基之聚胺基丁二酸之水溶液(含有 8 質量份具有甲基丙烯醯基之胺基丁二酸)取代上述水溶性乙烯系聚合物(f1)之水溶液(g1)外，以與實施例 1 相同的方法調製高吸液性樹脂粒子(I)。

【比較例 3】

除一次添加 8 質量份丙烯酸取代上述水溶性乙烯系聚合物(f1)之水溶液(g1)外，以與實施例 1 相同的方法調製高吸液性樹脂粒子(J)。

【比較例 4】

在 500ml 設置有攪拌裝置、溫度計、回流裝置及氮氣吹入裝置之四口燒瓶中，添加 164 質量份環己烷、0.82 質量份雷歐頓魯(譯音)TW-O106V(聚環氧乙烷山梨糖醇單油酸酯(環氧乙烷；6 莫耳加成物)(HLB=10.0)花王股份有限公司)，以 500rpm 攪拌且分散。

然後，使四口燒瓶內氮氣取代後，升溫至 75℃ 且在 1 小時內滴入以參考例 7 調製的丙烯酸水溶液(e1)。滴完後，一次添加上述水溶性乙烯系聚合物(f5)之水溶液(g5)(含有 8 質量份水溶性乙烯系聚合物(f5))時，由於黏度上升，使攪拌速度約為 330rpm。其次，在 70~75℃ 下反應 1 小時後，藉由共沸脫水法使 90 質量%四口燒瓶內存在的水脫水。然後，以傾析法分離環己烷，且在 70℃ 下預備乾燥 3 小時後，另在 180℃ 下減壓乾燥 1 小時，調製高吸液性樹脂粒子(K)。

表 1

	第 2 步驟使用的自由基聚合性化合物			高吸液性樹脂粒子					
	記號	數量平均分子量	構成化合物之乙烯系單體	記號	顏色	平均粒徑(μm)	吸血性	重複吸血性	
								第 1 次(秒)	第 2 次(秒)
實施例 1	f1	3000	AA	A	白色	160	17.0	13	10
實施例 2	f2	8000	AA	B	白色	150	17.1	15	16
實施例 3	f3	3000	AA/AM	C	白色	180	16.0	16	12
實施例 4	f4	4000	AA/HEA	D	白色	170	16.5	14	10
實施例 5	f1	3000	AA	E	白色	250	15.5	12	15
實施例 6	f1	3000	AA	F	白色	350	14.8	18	20
實施例 7	f1	3000	AA	G	白色	220	14.8	18	51
比較例 1	-	-	-	H	白色	210	11.5	40	120<
比較例 2	Pasp	3000	-	I	褐色	200	15.9	12	20
比較例 3	AA	72	AA	J	白色	180	15.5	24	120<
比較例 4	f5	20000	AA	K	白色	2000	8.5	120<	120<

表 1 中之簡稱如下述說明。

AA：丙烯酸

AM：丙烯醯胺

HEA：2-羥基乙基丙烯酸酯

Pasp：參考例 6 所得的具有甲基丙烯醯基之聚胺基丁二酸

藉由上述結果可知，本發明具有優異效果。

產業上之利用價值

本發明係為可使用於各以醫療、衛生為始的範圍極為有用的高吸液性樹脂粒子之製法。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係為實施例 1 所得(A)高吸液性樹脂粒子使用掃描型電子顯微鏡以倍率 200 攝影的照片。

第 2 圖係為實施例 1 所得(A)高吸液性樹脂粒子使用掃描型電子顯微鏡以倍率 500 攝影的照片。

五、中文發明摘要：

本發明係有關一種芯殼型高吸液性樹脂粒子之製造方法，其特徵為具有

(1)藉由在含有非離子性界面活性劑(b)之疏水性有機溶劑(a)中，使含有(甲基)丙烯酸、交聯劑(c)及陰離子性界面活性劑(d)之水溶液(e)懸浮聚合形成粒子芯部的第一步驟，與(2)藉由在上述第一步驟所得的懸浮液中，使具有羧基與聚合性不飽和雙鍵且數量平均分子量為500~10000之水溶性乙烯系聚合物(f)的水溶液(g)懸浮聚合形成被覆上述粒子芯部的殼部之第二步驟。

六、英文發明摘要：

A method for manufacturing core-shell type liquid super absorbent resin particles, the method comprising:

(1) a first step of preparing particle core portions by carrying out suspension polymerization of an aqueous solution (e) containing an acrylic acid, a crosslinking agent (c), and an anionic surface active agent (d), the suspension polymerization conducted in a hydrophobic organic solvent (a) containing a nonionic surfactant (b); and

(2) a second step of preparing shell portions to coat the particle core portions by carrying out suspension polymerization of an aqueous solution (g) containing a water-soluble vinyl polymer (f), which has a carboxyl group and a polymerizable unsaturated double bond, and has a number average molecular weight of 500-10000, in a suspension obtained in the first step.

十、申請專利範圍：

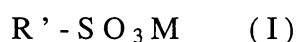
1. 一種芯殼型高吸液性樹脂粒子之製造方法，包括：

(1)藉由在含有非離子性界面活性劑(b)之疏水性有機溶劑(a)中，使含有(甲基)丙烯酸、交聯劑(c)及陰離子性界面活性劑(d)之水溶液(e)懸浮聚合形成粒子芯部的第一步驟，及

(2)藉由在上述第一步驟所得的懸浮液中使具有羧基與聚合性不飽和雙鍵且數量平均分子量為500~10000之水溶性乙烯系聚合物(f)的水溶液(g)懸浮聚合形成被覆有上述粒子芯部的殼部之第二步驟。

2. 如申請專利範圍第1項之芯殼型高吸液性樹脂粒子之製造方法，其中水溶性乙烯系聚合物(f)為具有聚合性不飽和雙鍵之聚丙烯酸。

3. 如申請專利範圍第1項之芯殼型高吸液性樹脂粒子之製造方法，其中陰離子性界面活性劑(d)為下述通式(I)所示者，



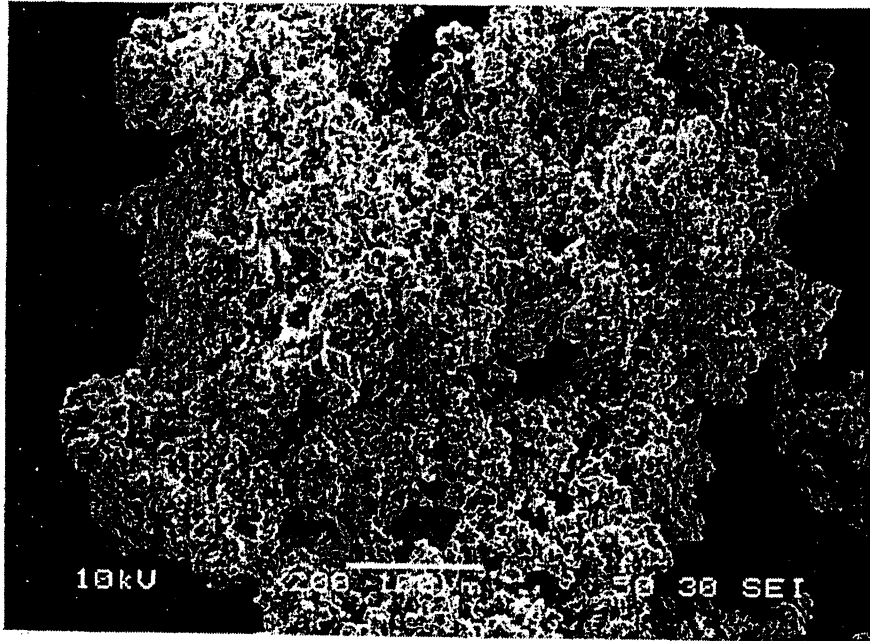
(式(I)中，R'係表示碳原子數8~30之烯基或碳原子數8~24之羥基烷基，M係表示鹼金屬、四級銨鹽或四級胺)。

4. 如申請專利範圍第1項之芯殼型高吸液性樹脂粒子之製造方法，其中非離子性界面活性劑(b)為具有HLB值為4~13者。

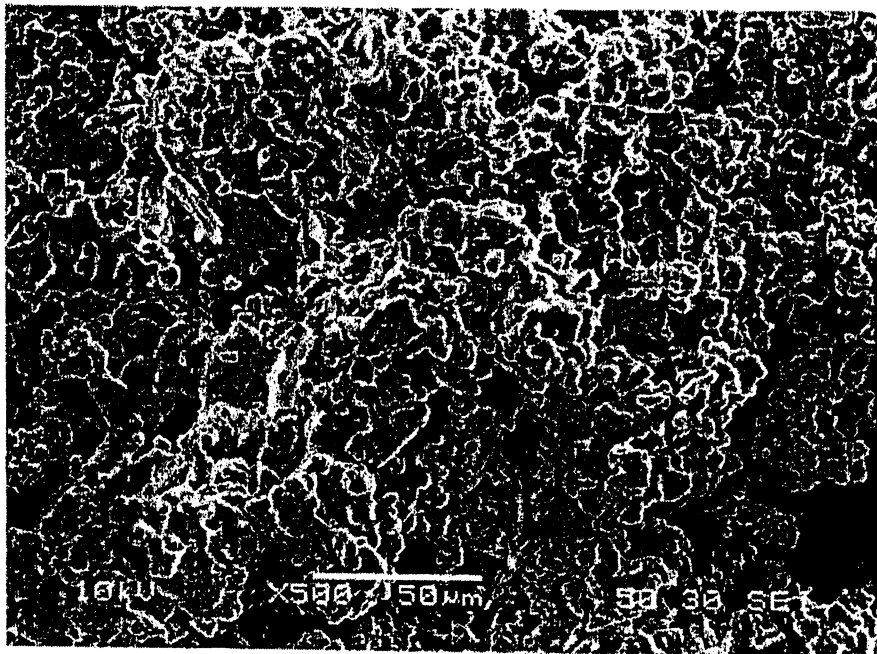
5. 如申請專利範圍第1項之芯殼型高吸液性樹脂粒子之製造方法，其中非離子性界面活性劑(b)為至少一種選自於

具有 HLB 值為 9~11 之聚環氧烷基山梨糖醇脂肪酸酯、
具有 HLB 值為 9~10 之聚環氧烷基丙三醇脂肪酸酯、及
具有 HLB 值為 7~13 之磷酸三酯。

十一、圖式：



第 1 圖



第 2 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：