

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 2/20 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480039095.2

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100436486C

[22] 申请日 2004. 12. 20

[21] 申请号 200480039095.2

[30] 优先权

[32] 2003. 12. 25 [33] JP [31] 430675/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/019022 2004. 12. 20

[87] 国际公布 WO2005/063825 日 2005. 7. 14

[85] 进入国家阶段日期 2006. 6. 26

[73] 专利权人 住友精化株式会社

地址 日本兵库县

[72] 发明人 宇田新一 川北知纪 绳田康博

[56] 参考文献

CN1146997A 1997. 4. 9

JP9 - 143210A 1997. 6. 3

JP11 - 130968A 1999. 5. 18

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 熊玉兰 邹雪梅

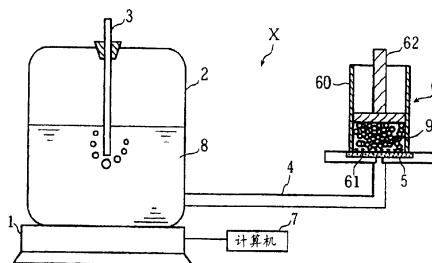
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

吸水性树脂的制备方法

[57] 摘要

本发明提供吸水性树脂的制备方法，其特征在于，在使水溶性烯键式不饱和单体反相悬浮聚合制备吸水性树脂时，采用 2 步或 2 步以上的多步进行反相悬浮聚合，其中在第 2 步或第 2 步以后的至少 1 个阶段添加磷化合物进行聚合反应。吸水性树脂可用于纸尿裤，失禁垫，生理用卫生巾等卫生材料，特别适用于纸尿裤。



7... 计算机

1. 吸水性树脂的制备方法，包括在使水溶性烯键式不饱和单体反相悬浮聚合而制备吸水性树脂时，以至少 2 步的多步进行反相悬浮聚合，其中在第 1 步中不存在磷化合物，在第 2 步和第 2 步以后的至少 1 个阶段中添加磷化合物进行聚合反应。

2. 权利要求 1 所述的吸水性树脂的制备方法，其中磷化合物是选自亚磷酸化合物、磷酸化合物与次磷酸化合物中的至少 1 种。

3. 权利要求 1 或 2 所述的吸水性树脂的制备方法，其中在添加磷化合物进行聚合反应的阶段，相对于该聚合反应所使用的水溶性烯键式不饱和单体 1 摩尔，磷化合物的量为 0.00001 ~ 0.05 摩尔。

吸水性树脂的制备方法

技术领域

本发明涉及吸水性树脂的制备方法。更详细地讲，涉及可用于失禁垫、生理用卫生巾等卫生材料，特别是适用于纸尿裤的吸水性树脂的制备方法。

背景技术

以往吸水性树脂广泛用于纸尿裤、生理卫生巾等卫生材料、电缆用止水材料等工业材料。作为吸水性树脂，例如众知淀粉-丙烯腈接枝共聚物的水解物、淀粉-丙烯酸接枝共聚物的中和物、酯酸乙烯-丙烯酸酯共聚物的皂化物、聚丙烯酸部分中和物等。

近年来，纸尿裤、生理用卫生巾等卫生材料从使用时的舒适性观点考虑有使吸收体变薄的倾向。使吸收体变薄时，因为吸收体中的吸水性树脂的比例增大，吸收体液时容易引起吸水性树脂相互的凝胶结块。因此，为了抑制吸水性树脂相互的凝胶结块，要求吸水性树脂在加压下的吸水量高。然而，为了增大加压下的吸水量，一般必须提高吸水性树脂的交联密度，结果有吸水性树脂的保水量降低的问题。另一方面，为了防止体液等的渗漏，需要吸水速度快的吸水性树脂。此外，为了维持长时间使用卫生材料时的舒适性，要求溶解成分少的吸水性树脂。

作为卫生材料使用的吸水性树脂的制备方法，已知有按特定量使用特定的高分子保护胶体与表面活性剂进行反相悬浮聚合的方法（参照专利文献1），采用2步或2步以上的多步进行反相悬浮聚合的方法（参照专利文献2）。在 β -1,3-葡聚糖类的存在下进行反相悬浮聚合，向制得的吸水性树脂中添加交联剂，进行交联反应的方法（参照专利文献3）。按特定量使用过硫酸盐作为聚合引发剂进行反相悬浮聚合的方法（参照专利文献4）。在亚磷酸和/或亚磷酸盐的存在下进行水溶液聚合，制备吸水性树脂的前体后，将该吸水性树脂的前体与表面交联剂混合，进行加热的方法（参照专利文献5）等。然而这些方法制得的吸水性树脂，不是充分满足保水量与加压下的吸水量多，同时吸水速

度快、溶解成分少等所要求的性能的树脂，有进一步改进的余地。

专利文献 1：特开平 6-345819 号公报

专利文献 2：特开平 3-227301 号公报

专利文献 3：特开平 8-120013 号公报

专利文献 4：特开平 6-287233 号公报

专利文献 5：特开平 9-124710 号公报

发明内容

本发明的目的在于提供保水量、加压下的吸水量高，吸水速度快，并且溶解成分少，可用于卫生材料的吸水性树脂的制备方法。

即，本发明涉及吸水性树脂的制备方法，其特征在于，在使水溶性烯键式不饱和单体进行反相悬浮聚合制备吸水性树脂时，采用 2 步或 2 步以上的多步进行反相悬浮聚合，其中在第 2 步或第 2 步以后的至少一个阶段添加磷化合物进行聚合反应。

发明效果

采用本发明的制备方法可以制得保水量与加压下的吸水量高，吸水速度快，并且溶解成分少的吸水性树脂。

附图说明

图 1 是用于测定加压下的生理食盐水吸水量的测定装置 X 的示意图。

符号说明

X-测定装置

1-天平

2-瓶

3-空气吸入管

4-导管

5-玻璃过滤器

6-测定部

7-计算机

- 8-生理食盐水
- 9-吸水性树脂
- 60-圆筒
- 61-尼龙网
- 62-重锤

具体实施方案

本发明吸水性树脂的制备方法中，首先将水溶性烯键式不饱和单体的水溶液、表面活性剂和/或高分子保护胶体、水溶性自由基聚合引发剂与烃类溶剂混合，在搅拌下加热，在油包水体系中进行第一段的反相悬浮聚合反应。

作为水溶性烯键式不饱和单体，例如，可举出(甲基)丙烯酸[“(甲基)丙烯基”是指“丙烯基”与“甲基丙烯基”，以下相同]，2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸及其碱金属盐；(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺等阴离子性不饱和单体；(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基丙酯等含氨基不饱和单体或其季铵化合物。这些可以单独使用，也可以2种或2种以上混合使用。作为碱金属盐中的碱金属，可举出锂、钠、钾等。

作为水溶性烯键式不饱和单体中优选的例子，从工业上容易得到的观点考虑，可举出(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸的碱金属盐、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺与N,N-二甲基丙烯酰胺。作为更优选的例子，从经济性的观点考虑，可举出(甲基)丙烯酸与(甲基)丙烯酸的碱金属盐。

水溶性烯键式不饱和单体通常可以水溶液的形式使用。水溶性烯键式不饱和单体在水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中的浓度优选是15重量%~饱和浓度。

水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中，所使用的水溶性乙烯性单体含酸基时，可以使用碱金属中和该酸基。使用前述碱金属的中和度，从提高所得吸水性树脂的渗透压、加快吸水速度。不因多余的碱金属存在而产生安全性等问题的观点考虑，优选中和前的水溶性烯键式不饱和单体的酸基是10~100摩尔%。作为碱金属，可举出锂、钠、钾等。

其中，优选钠与钾、更优选钠。

作为表面活性剂，例如，可举出脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基苯基醚等非离子表面活性剂；脂肪酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基甲基牛磺酸盐、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基醚磺酸盐等阴离子表面活性剂等。其中，优选脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯与蔗糖脂肪酸酯。

作为高分子保护胶体，例如，可举出乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、聚环氧乙烷、马来酸酐化聚乙烯，马来酸酐化聚丁二烯、马来酸酐化 EPDM（乙烯-丙烯-二烯三元共聚物）等。

表面活性剂和/或高分子保护胶体的量，相对于水溶性烯键式不饱和单体的水溶液 100 重量份，优选 0.1~5 重量份，更优选 0.2~3 重量份。

作为水溶性自由基聚合引发剂，例如，可举出过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠等过硫酸盐，叔丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯、过氧化苯甲酰等有机过氧化物；过氧化氢；2,2'-偶氮二(2-氨基二丙烷)二盐酸盐等偶氮化合物等。其中，从容易得到且保存稳定性良好的观点考虑，优选过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、过氧化苯甲酰与 2,2'-偶氮二(2-氨基二丙烷)二盐酸盐。另外，水溶性自由基聚合引发剂可以与亚硫酸盐等并用作为氧化还原系统聚合引发剂使用。

从缩短聚合反应的时间、防止剧烈的聚合反应的观点考虑，相对于 1 摩尔水溶性烯键式不饱和单体，水溶性自由基聚合引发剂的量通常优选为 0.00005~0.01 摩尔。

作为烃类溶剂，例如，可举出正己烷、正庚烷等脂肪族烃；环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷等脂环族烃；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等。其中，从工业上容易得到，质量稳定，并且价廉的观点考虑，优选正己烷，正庚烷与环己烷。

烃类溶剂的量从容易除去聚合热，容易控制聚合温度的观点考虑，通常相对于水溶性烯键式不饱和单体 100 重量份，优选 50~600 重量份，更优选 80~550 重量份。

本发明中优选在交联剂的存在下进行前述聚合反应。作为交联剂，例如，可举出(聚)乙二醇[所谓“(聚)”是指有和无“聚”这一接

头语的两种情况, 以下相同]、(聚)丙二醇、1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、(聚)甘油等二元醇、三元醇等多元醇类; 使前述二元醇、三元醇或多元醇与(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸等不饱和酸反应制得的不饱和聚酯类; N,N-亚甲基双丙烯酰胺等双丙烯酰胺类; 聚环氧化物与(甲基)丙烯酸反应得到的二或三(甲基)丙烯酸酯类; 亚苄基二异氰酸酯, 六亚甲基二异氰酸酯等多异氰酸酯与(甲基)丙烯酸羟基乙酯反应得到的二(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯类; 烯丙基化淀粉、烯丙基化纤维素、邻苯二甲酸二烯丙脂、异氰酸 N,N',N''-三烯丙酯、二乙烯基苯等有 2 个或 2 个以上聚合性不饱和基团的化合物; (聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)丙二醇二缩水甘油醚、(聚)丙三醇二缩水甘油醚等二缩水甘油醚化合物; 环氧氯丙烷、环氧溴丙烷、 α -甲基环氧氯丙烷等环氧卤丙烷化合物; 2,4-亚苄基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等异氰酸酯化合物等有 2 个或 2 个以上反应性官能团的化合物; 3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-乙基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-丁基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-甲基-3-氧杂环丁烷乙醇、3-乙基-3-氧杂环丁烷乙醇、3-丁基-3-氧杂环丁烷乙醇等氧杂环丁烷化合物等。这些可以单独使用, 也可以 2 种或 2 种以上混合使用。

为了使所得的聚合物适度地进行交联, 抑制聚合物的水溶性, 从而呈现充分的吸水性, 相对于 1 摩尔水溶性烯键式不饱和单体, 交联剂的量优选是 0.000001 ~ 0.001 摩尔。

聚合反应时的反应温度依所用的自由基聚合引发剂而不同, 但从通过使聚合迅速地进行、缩短聚合时间从而提高生产效率, 同时容易除去聚合热顺利地进行反应的观点考虑, 优选 20 ~ 110℃、更优选 40 ~ 80℃。反应时间通常是 0.5 ~ 4 小时。

这样地进行第 1 步的反相悬浮聚合。

接着, 将第 1 步的反相悬浮聚合制得的反应混合物供给到第 2 步或第 2 步以后的反相悬浮聚合。本发明采用 2 步或 2 步以上的多步进行反相悬浮聚合, 但从提高生产效率的观点考虑, 优选是 2 ~ 3 步。

本发明最大的特征在于在第 2 步或第 2 步以后的至少 1 个阶段, 在磷化合物的存在下进行反相悬浮聚合。本发明优选不使第 1 步存在磷化合物, 而只是在第 2 步或第 2 步以后的至少 1 个阶段在磷化合物存在下进行反相悬浮聚合。在磷化合物的存在下进行第 2 步或第 2 步

以后的反相悬浮聚合的方法没有特殊限定。作为进行第2步或第2步以后的反相悬浮聚合方法的一例，可举出在第1步的聚合反应制得的反应混合物中添加水溶性烯键式不饱和单体的水溶液进行混合，采用与第1步同样的方法进行第2步或第2步以后的反相悬浮聚合。

此时，磷化合物可以添加在进行第2步或第2步以后的反相悬浮聚合时使用的水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中，也可以将第1步或第1步以后的反相悬浮聚合制得的反应混合物冷却后进行添加。

作为磷化合物没有特殊限定，例如，可举出亚磷酸或亚磷酸二钠、亚磷酸二钾、亚磷酸二铵等亚磷酸的正盐，亚磷酸氢钠、亚磷酸氢钾、亚磷酸氢铵等亚磷酸的酸性盐等亚磷酸化合物；磷酸或磷酸钠、磷酸钾、磷酸铵等磷酸的正盐、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢铵、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二铵等磷酸的酸性盐等磷酸化合物；次磷酸或次磷酸钠、次磷酸钾、次磷酸铵等次磷酸盐等次磷酸化合物；焦磷酸、三聚磷酸、聚磷酸及其盐；磷酸三甲酯、次氨基三亚甲基三磷酸等。这些可以单独使用，也可以2种或2种以上混合使用。

另外，作为磷化合物也可以使用磷的水合物。磷化合物中，从通过添加而发挥高效果的观点考虑，优选亚磷酸化合物、磷酸化合物和次磷酸化合物，更优选亚磷酸二钠、磷酸二氢钠与次磷酸钠。

在第2步或第2步以后的反相悬浮聚合中，在添加磷化合物进行聚合反应的阶段，相对于该聚合反应所用的水溶性烯键式不饱和单体1摩尔，优选磷化合物的量是0.00001~0.05摩尔、优选0.00005~0.02摩尔、更优选0.0001~0.01摩尔。相对于1摩尔水溶性烯键式不饱和单体，磷化合物的量低于0.00001摩尔时，有不能充分地获得添加磷化合物的效果的倾向，而超过0.05摩尔时，有聚合速度变慢，溶解成分增多的倾向。

本发明中优选使所得的吸水性树脂与含有2个或2个以上和羧基有反应性的官能团的后交联反应进行后交联处理。

后交联剂只要是能与吸水性树脂的羧基反应的化合物即可。作为后交联剂的代表例，可举出(聚)乙二醇、(聚)丙二醇、1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、(聚)氧丙三醇等二元醇、三元醇与多元醇类；(聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)丙二醇二缩水甘油醚、(聚)丙三醇二缩水甘油醚等二缩水甘油醚化合物；环氧氯丙烷、

环氧溴丙烷、 α -甲基环氧氯丙烷等环氧卤丙烷化合物；2,4-亚苄基二异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯等异氰酸酯化合物等有2个或2个以上反应性官能团的化合物等。这些可以分别单独地使用，或将2种以上混合使用。

由于后交联剂的量因后交联剂的种类不同而异，故不能一概地确定，但通常相对于聚合所使用的水溶性烯键式不饱和单体的总量1摩尔，优选为0.00001~0.01摩尔、优选0.00005~0.005摩尔、更优选是0.0001~0.002摩尔。后交联剂的使用量如果低于0.00001摩尔，有不能充分地提高吸水性树脂的交联密度的倾向，而超过0.01摩尔时，由于交联剂过量，有未反应的交联剂残留的倾向。

后交联剂的添加时期只要是在单体聚合反应结束后即可，没有特殊限定。

吸水性树脂与后交联剂的混合优选在水的存在下进行。吸水性树脂与后交联剂进行混合时的水的量，因吸水性树脂的种类、树脂的粒度和含水率而不同，但通常相对于聚合所使用的水溶性烯键式不饱和单体的总量100重量份，为5~300重量份、优选10~100重量份、更优选是10~50重量份。相对于聚合所使用的水溶性烯键式不饱和单体总量100重量份，水的量低于5重量份是，有难进行交联反应的倾向，超过300重量份时，有干燥时间变长，不经济的倾向。此外，本发明中水的量是指聚合反应时所含的水与添加后交联剂时根据需要使用的水的合计量。

后交联处理结束后，可通过蒸馏去水和烃类溶剂，制得干燥的吸水性树脂。

实施例

以下，根据实施例详细地说明本发明，但本发明不限于所述的实施例。

实施例1

在装有搅拌机、回流冷凝器、滴液漏斗、温度计与氮气导入管的容积1000ml的五口圆筒型圆底烧瓶中加入340g正庚烷、0.92g蔗糖脂肪酸酯[三菱化学有限公司制，商品名：S-370]，分散、升温溶解后，

冷却到 55℃。

另外,在容积 500ml 的三角烧瓶中加入 80 重量%丙烯酸水溶液 92g (1.02 摩尔),然后边从外部冷却边滴加 30 重量%氢氧化钠水溶液 102.2g (0.77 摩尔),中和丙烯酸的 75 摩尔%,进一步添加 50.2g 水,过硫酸钾 0.11g (0.00041 摩尔)与乙二醇二缩水甘油醚 8.3mg (0.000047 摩尔),制备第 1 步聚合用的单体水溶液。

在搅拌下把该第 1 步聚合用的单体水溶液全部加到前述圆底烧瓶内使之分散,对体系内使用氮气充分置换后,把内容液的液温升到 70℃。边把浴温保持在 70℃边进行 1 小时聚合反应后,把制得的淤浆状的反应混合物冷却到室温。

在另外的容积 500ml 的三角烧瓶中加入 80 重量%丙烯酸水溶液 119.1g (1.32 摩尔),边冷却边滴加 30 重量%氢氧化钠水溶液 132.2g (0.99 摩尔),中和丙烯酸的 75 摩尔%,进一步添加 27.4g 水,过硫酸钾 0.14g (0.00052 摩尔)与亚磷酸二钠·五水合物 0.54g (0.0025 摩尔),制备第 2 步聚合用的单体水溶液,在冰水浴内进行冷却。

把第 2 步聚合用的单体水溶液全部添加到前述制得的反应混合物中后,再用氮气对体系内充分进行置换后,使液温升到 70℃。边把浴温保持在 70℃边进行第 2 步的聚合反应 2 小时。聚合结束后,使用 120℃的油浴加热体系内,通过共沸蒸馏向体系外馏去 261g 水。此时的反应体系内的水的残留量是 56g。

接着,在烧瓶内添加 2 重量%乙二醇二缩水甘油醚水溶液 7.81g (0.00090 摩尔),混合进行后交联处理,进一步通过蒸馏馏去水分与正庚烷后干燥,制得质量平均粒径 380μm 的吸水性树脂 223.1g。

实施例 2

除了把亚磷酸二钠·五水合物的量改成 0.36g (0.0017 摩尔)以外,与实施例 1 同样地制得质量平均粒径 370μm 的水吸性树脂 222.5g。

实施例 3

在装有搅拌机、回流冷凝器、滴液漏斗、温度计与氮气导入管的容积 1000ml 的五口圆筒型圆底烧瓶中加入 340g 正庚烷,0.92g 蔗糖脂肪酸酯[三菱化学有限公司制,商品名:S-370]、分散、升温溶解后、

冷却到 55℃。

另外,在容积 500ml 的三角烧瓶中加入 80 重量%丙烯酸水溶液 92g (1.02 摩尔)。然后边从外部冷却,边滴加 30 重量%氢氧化钠水溶液 102.2g (0.77 摩尔),中和丙烯酸的 75 摩尔%。进一步添加 50.2g 水,过硫酸钾 0.11g (0.00041 摩尔)与乙二醇二缩水甘油醚 8.3mg (0.000047 摩尔),制备第 1 步聚合用的单体水溶液。

在搅拌下把该第 1 步聚合用的单体水溶液全部加到前述圆底烧瓶中使之分散,对体系内用氮气充分进行置换后,使液温升温到 70℃。边把浴温保持在 70℃边进行 1 小时聚合反应后,把制得的淤浆状的反应混合物冷却到室温。

在另外的容积 500ml 的三角烧瓶中加入 80 重量%丙烯酸水溶液 119.1g (1.32 摩尔),边冷却边滴加 30 重量%氢氧化钠水溶液 132.2g (0.99 摩尔),中和丙烯酸的 75 摩尔%,进一步添加 27.4 水,过硫酸钾 0.14g (0.00052 摩尔)与亚磷酸二钠·五水合物 0.77g (0.0036 摩尔),制备第 2 步聚合用的单体水溶液,在冰水浴内进行冷却。

把第 2 步聚合用的单体水溶液全部添加到前述淤浆状的反应混合物中后,再使用氮气对体系内充分进行置换后升温,把浴温保持在 70℃,进行第 2 步的聚合反应 2 小时。聚合结束后,使用 120℃的油浴加热,通过共沸蒸馏向体系外馏去 257g 水。此时的反应体系内的水残留量是 61g。

接着,添加 2 重量%乙二醇二缩水甘油醚水溶液 7.81g (0.00090 摩尔),混合进行后交联处理,进一步通过蒸馏馏去水分与正庚烷后干燥,制得质量平均粒径 370μm 的吸水性树脂 224.5g。

实施例 4

在装有搅拌机、回流冷凝器、滴液漏斗、温度计与氮气导入管的容积 1000ml 的圆筒型圆底烧瓶中加入 340g 正庚烷与 0.92g 蔗糖脂肪酸酯(三菱化学有限公司制、商品名: S-370)、分散、升温溶解后,冷却到 55℃。

另外,在容积 500ml 的三角烧瓶中加入 80 重量%丙烯酸水溶液 92g (1.02 摩尔)。然后边从外部冷却,边滴加 30 重量%氢氧化钠水溶液 102.2g (0.76 摩尔)、中和丙烯酸的 75 摩尔%。进一步添加 50.2g 水。

过硫酸钾 0.11g(0.00041 摩尔)与乙二醇二缩水甘油醚 8.3mg(0.000048 摩尔),制备第1步聚合用的单体水溶液。

在搅拌下把该第1步聚合用的单体水溶液全部加到前述的五口圆筒型圆底烧瓶中使之分散,对体系使用氮气充分进行置换后升温,把浴温保持在70℃,进行1小时聚合反应后,把淤浆状的反应混合物冷却到室温。

在另外的容积500ml的三角烧瓶中加入80重量%丙烯酸水溶液119.1g(1.32 摩尔),边冷却边滴加30重量%氢氧化钠水溶液132.2g(0.99 摩尔),中和丙烯酸的75摩尔%,进一步添加27.4g水,过硫酸钾0.14g(0.00052 摩尔)、乙二醇二缩水甘油醚10.7mg(0.000062 摩尔)与亚磷酸二钠·五水合物0.54g(0.0025 摩尔),制备第2步聚合用的单体水溶液,在冰水浴内进行冷却。

把该第2步聚合用的单体水溶液全部添加到前述淤浆状的反应混合物中后,再使用氮气对体系内充分进行置换后升温,把浴温保持在70℃,进行第2步的聚合反应2小时。聚合结束后,使用120℃的油浴加热,通过共沸蒸馏向体系外馏去263g水。此时的反应体系内的水残留量是54g。

接着,添加2重量%乙二醇二缩水甘油醚水溶液7.81g(0.00090 摩尔),混合进行后交联处理,进一步通过蒸馏馏去水分与正庚烷进行干燥,制得质量平均粒径382μm的吸水性树脂222.5g。

实施例5

除了使用磷酸二氢钠,二水合物1.19g(0.0076 摩尔)代替亚磷酸二钠·五水合物0.54g(0.0025 摩尔)以外,与实施例1同样地制得质量平均粒径385μm的吸水性树脂221.7g。

实施例6

除了使用亚磷酸钠·一水合物0.018g(0.00017 摩尔)代替亚磷酸二钠·五水合物0.54g(0.0025 摩尔)以外,与实施例1同样地制得质量平均粒径375μm的吸水性树脂221.8g。

比较例1

除了不使用亚磷酸二钠·五水合物以外，与实施例 1 同样地制得质量平均粒径 $380\mu\text{m}$ 的吸水性树脂 220.9g。

比较例 2

在装有搅拌机、回流冷凝器、滴液漏斗、温度计与氮气导入管的容积 1000ml 的五口圆筒型圆底烧瓶中加入 340g 正庚烷，0.92g 蔗糖脂肪酸酯[三菱化学有限公司制，商品名：S-370]，分散、升温溶解后、冷却到 55°C 。

另外，在容积 500ml 的三角烧瓶中加入 80 重量%丙烯酸水溶液 92g (1.02 摩尔)。然后，边从外部冷却边滴加 30 重量%氢氧化钠水溶液 102.2g (0.76 摩尔)，中和丙烯酸的 75 摩尔%，进一步添加 50.2g 水、过硫酸钾 0.11g (0.00041 摩尔)、乙二醇二缩水甘油醚 8.3mg (0.000048 摩尔) 与亚磷酸二钠·五水合物 0.41g (0.0019 摩尔)，制备第 1 步聚合用的单体水溶液。

在搅拌下，把该第 1 步聚合用的单体水溶液全部加到前述的五口圆筒型圆底烧瓶中使之分散，对体系内采用氮气充分进行置换后升温，把浴温保持在 70°C 、进行 1 小时聚合反应后，把淤浆状的反应混合物冷却到室温。

在另外的容积 500ml 的三角烧瓶中加入 80 重量%丙烯酸水溶液 119.1g (1.32 摩尔)，边冷却边滴加 30 重量%氢氧化钠水溶液 132.2g (0.99 摩尔)，中和丙烯酸的 75 摩尔%，进一步添加 27.4g 水和过硫酸钾 0.14g (0.00052 摩尔)，制备第 2 步聚合用的单体水溶液，在冰水浴内进行冷却。

把该第 2 步聚合用的单体水溶液全部添加到前述淤浆状的反应混合物中后，再用氮气将体系内充分进行置换后升温，把浴温保持在 70°C ，进行第 2 步的聚合反应 2 小时。聚合结束后，使用 120°C 的油浴加热，通过共沸蒸馏向体系外馏去 257g 水。此时的反应体系内的水的残留量是 61g。

接着，添加 2 重量%乙二醇二缩水甘油醚水溶液 7.81g (0.00090 摩尔)，混合进行后交联处理，再采用蒸馏馏去水分与正庚烷后干燥，制得质量平均粒径 $380\mu\text{m}$ 的吸水性树脂 223.5g。

采用以下的方法进行各实施例与各比较例制得的吸水性树脂的评

价。把以下的项目 (1) - (5) 的评价结果示于表 1。

(1) 生理食盐水保水量

在棉袋 (Cottonbroad NO.60 (メソブロード60番)、宽 100mm×长 200mm) 中称取吸水性树脂 2.0g, 放入容积 500ml 的烧杯中。向棉袋内一次注入 500g 生理食盐水, 使吸水性树脂不形成疙瘩而将其分散在食盐水中。用橡皮圈捆住棉袋的上部放置 1 小时, 充分地使吸水性树脂膨润。使用离心力设定为 167G 的脱水机 [国产离心机有限公司制, 产品名: H-120] 将棉袋脱水 1 分钟, 测定脱水后含膨润凝胶的棉袋重量 W_a (g)。不添加吸水性树脂而进行同样的操作, 测定棉袋湿润时的空重量 W_b (g) 后, 按下式算出生理食盐水保水量。

$$\text{生理食盐水保水量 (g/g)} = [W_a - W_b] (\text{g}) / \text{吸水性树脂的重量 (g)}$$

(2) 加压下的生理食盐水吸水量 (1960Pa)

吸水性树脂在 1960Pa 加压下的生理食盐水的吸水量使用图 1 表示的测定装置 X 进行测定。

图 1 表示的测定装置 X 包括天平 1、放置在该天平 1 上的瓶 2、空气吸入管 3、导管 4、玻璃过滤器 5、放置在该玻璃过滤器 5 上的测定部 6。

天平 1 与计算机 7 相连, 使之能按秒单位或分单位记录天平的重量变化。瓶 2 在其内部保持生理食盐水, 在瓶顶的开口部插入空气吸入管 3, 而在壳体部安装导管 4。空气吸入管 3 的下端部浸没在生理食盐水 8 中。玻璃过滤器 5 的直径是 25mm。玻璃过滤器 5 使用日本理化学机械有限公司制的玻璃过滤器 No.1 (孔径 100~160 μm)。

瓶 2 与玻璃过滤器 5 通过导管 4 相互连通。另外, 玻璃过滤器 5 固定在比空气吸入管 3 的下端略高的位置上。测定部 6 有圆筒 60、贴在该圆筒 60 底部的尼龙网 61、和重量 62.8g 的重锤 62。圆筒 60 的内径是 20mm。尼龙网 61 形成 200 目 (筛的网孔: 75 μm), 并且在尼龙网 61 上均匀地撒布规定量的吸水性树脂 9。重锤 62 放置在吸水性树脂 9 上, 使之能对吸水性树脂 9 施加 1960Pa 的压力。

这样构成的测定装置 X, 首先把规定量的生理食盐水与空气吸入管放入瓶 2 中进行测定准备。然后把 0.1g 的吸水性树脂 9 均匀地撒布在

圆筒 60 的尼龙网 61 上。把重锤 62 放在该吸水性树脂 9 上。测定部 6 置于玻璃过滤器 5 上使其中心部与玻璃过滤器 5 段中心部一致。

另外，启动与电子天平 1 连接的计算机 7，从开始吸水的时刻起，根据由天平 1 得出的值，按分单位优选按秒单位连续地把瓶 2 内的生理食盐水的减少重量（吸水性树脂 9 吸水后的生理食盐水的重量） W_j (g) 记录在计算机上。从吸水开始经过 60 分钟后的吸水性树脂 9 在加压下的生理食盐水的吸水量，通过用吸水性树脂 9 的重量 (0.1g) 除 60 分钟后的重量 W_c (g) 算出。

(3) 加压下的生理食盐水的吸水量 (3920Pa)

除了在前述 (2) 的测定方法中将重锤由 62.8g 改成 125.6g 以外，与前述 (2) 同法测定吸水性树脂在 3920Pa 加压下的生理食盐水的吸水量，求出在 3920Pa 加压下的生理食盐水的吸水量。

(4) 吸水速度

在容积 100ml 的烧杯中称取温度 23 ~ 26℃ 的生理食盐水 50 ± 0.01 g，放入磁力搅拌棒 ($\phi 8\text{mm} \times 30\text{mm}$ 无环)，配置在磁力搅拌器 (luchi 公司制：产品名 HS-30D) 的上面。连续调节磁力搅拌棒使之以 600rpm 旋转，进一步进行调节使磁力搅拌棒旋转产生的漩涡的底部接近磁力搅拌棒的上部。

然后，使用与 JIS-28801 (1982) 相对应的 2 种标准筛 (筛的网孔：500 μm 或 300 μm) 将吸水性树脂分级，在烧杯中的漩涡中央与烧杯侧面之间迅速地流入粒度调整 (500 μm ~ 300 μm) 过的 1.0 ± 0.002 g 吸水性树脂，使用秒表测定从流入时刻到漩涡结束时刻的时间 (秒)，作为吸水速度。

(5) 溶解成分

在容积 500ml 的烧杯中称取生理食盐水 500 ± 0.1 g，放入磁力搅拌棒 ($\phi 8\text{mm} \times 30\text{mm}$ 无环)，配置在磁力搅拌器 (luch: 公司制，产品名：HS-30D) 的上面。连续调节磁力搅拌棒使之以 600rpm 旋转，进一步进行调节使磁力搅拌棒产生的漩涡的底部接近磁力搅拌棒的上部。

然后，使用与 JIS-Z 8801-1982 相对应的 2 种标准筛 (网孔：

500 μm 、300 μm) 将吸水性树脂进行分级, 在烧杯中的漩涡中央与烧杯侧面之间迅速地流入粒度调整 (500 μm - 300 μm) 过的 $2.0 \pm 0.002\text{g}$ 吸水性树脂, 搅拌 3 小时。使用标准筛 (网孔 75 μm) 过滤搅拌 3 小时后的吸水性树脂分散水, 再使用桐山式漏斗 (No. 6 滤纸) 吸滤得到的滤液。

在恒重化的容积 100ml 的烧杯中称取 $80 \pm 0.1\text{g}$ 得到的滤液, 使用 140 $^{\circ}\text{C}$ 的热风干燥机 (ADVANTEC 公司制) 干燥到恒重, 测定滤液固体成分的重量 W_d (g)。

另外, 不使用吸水性树脂进行与上述同样的操作, 测定滤液固体成分的重量 W_e (g), 按照下式算出溶解成分。

$$\text{溶解成分 (重量\%)} = [[(W_d - W_e) \times (500/80)] / 2] \times 100$$

(6) 质量平均粒径

称取 100g 吸水性树脂, 将该树脂放在与 JIS-28801 (1982) 相对应的 8 种标准筛 (筛的网孔: 850 μm 、500 μm 、355 μm 、300 μm 、250 μm 、180 μm 、106 μm , 按底容器的顺序堆叠) 的第一个筛上, 使用旋转流出式筛振动器振动 10 分钟筛分后对每个筛称重。根据称重的结果按下式算出累计质量达到 50% 的粒径。

$$[\text{质量平均粒径}] = [(50 - a) / (d - a)] \times (c - b) + b$$

(式中, a 是从粒度分布粗的粒子开始依次累计质量, 求得累计质量低于 50 重量%、并且最接近 50 质量%点的累计值时的该累计值 (g), b 是求该累计值时的筛网孔 (μm), d 是从粒度粗的粒子开始依次累计质量, 求得累计质量为 50 质量%或以上、并且最接近 50 质量%点的累计值时的该累计值 (g), c 是求该累计值时的筛网孔 (μm))。

[表 1]

实施例· 比较例 序号	生理食盐 水的保水 量(g/g)	加压下的生理食盐水 的吸水量(g/g)		吸水 速度 (秒)	溶解成分 (重量%)
		1960Pa	3920Pa		
实施例1	47	37	23	41	16
实施例2	44	38	25	38	15
实施例3	48	37	22	36	20
实施例4	43	37	24	39	17
实施例5	46	36	23	41	18
实施例6	47	38	22	39	19
比较例1	39	31	17	47	21
比较例2	46	36	23	70	35

由表 1 表示的结果说明各实施例制得的吸水性树脂，生理食盐水的保水量、加压下的生理食盐水的吸水量高，吸水速度快并且溶解成分少。

产业实用性

采用本发明吸水性树脂的制备方法制得的吸水性树脂可用于例如纸尿裤、失禁垫、生理用卫生巾等卫生材料，特别适合用于纸尿裤。

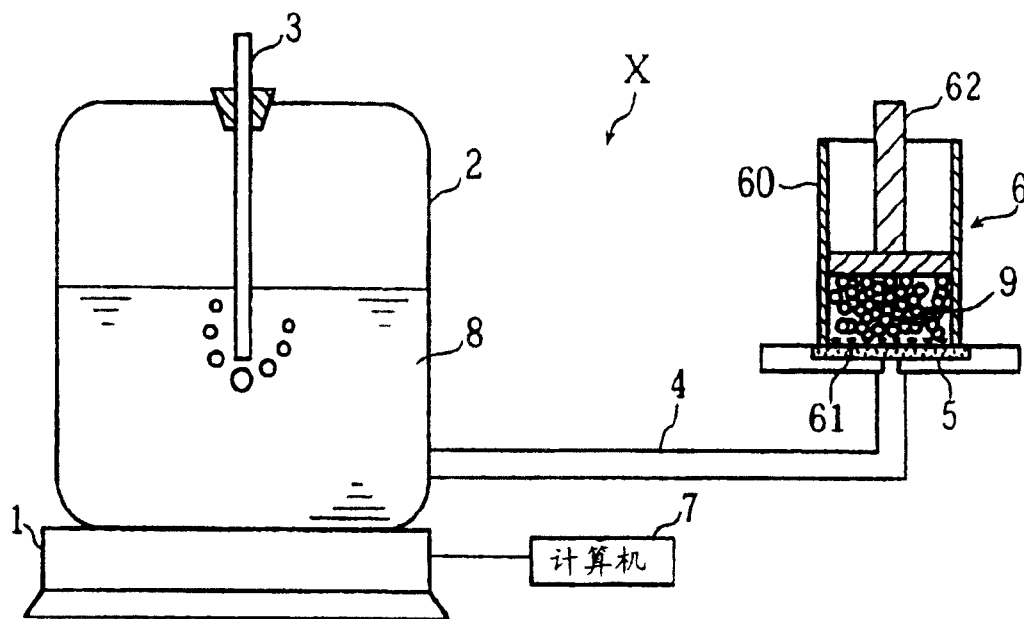


图 1