

公告本

申請日期	90.6.1
案 號	90113316
類 別	08K560, 08L1014, 08J3/24

A4  
C4

520384

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	吸水性樹脂交聯劑及使用該交聯劑製得之吸水劑
	英 文	CROSSLINKING AGENTS FOR WATER-ABSORBING RESINS AND WATER-ABSORBING AGENTS PRODUCED BY USING THE SAME
二、發明 創作人	姓 名	1. 藤井悟 SATORU FUJII 2. 森田貴之 YOSHIYUKI MORITA 3. 細見哲也 TETSUYA HOSOMI 4. 青木暢章 NOBUAKI AOKI
	國 籍	1.2.3.4. 日本國
三、申請人	住、居所	1.2.3.4. 地址同 日本國兵庫縣龍野市龍野町中井 236 番地 長瀨化學技術股份有限公司內 c/o NAGASE CHEMTEX CORPORATION 236, Tatsunocho-nakai, Tatsuno-shi, HYOGO 679-3124 JAPAN
	姓 名 (名稱)	長瀨化學技術股份有限公司 NAGASE CHEMTEX CORPORATION
三、申請人	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市西區新町 1 丁目 1 番 17 號 1-17, Shinmachi 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi, OSAKA 550-8668 JAPAN
三、申請人	代 表 人 姓 名	長瀨玲二 REIJI NAGASE

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日本 國(地區)申請專利，申請日期： 2000年6月5日 特願 2000-171989 (主張優先權)  
案號： ， 有 無主張優先權

2000年6月5日 特願 2000-171989 (主張優先權)

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝訂線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

## [技術領域]

本發明為關於一種可交聯吸水性樹脂以製造吸水劑之交聯劑，及其製成之吸水劑，以及其製造方法。

## [技術背景]

吸水性樹脂具有極高之吸水能力，因此已往廣泛地使用在除紙尿布及生理用品等衛生材料之外之食品、農林業、土木等領域上。

已往，衛生材料用吸水性樹脂在大多之場合係使用聚丙烯酸及聚甲基丙烯酸的部分中和鹽，而如紙尿布用之吸水性樹脂不只要要求在常壓下(無負載下)即使在加壓下(負載下)亦能有高的吸水能力(吸水倍率)及吸水速度，同時常壓下與加壓下此些功能亦須能達良好之平衡。

因此，為得到此高吸水速度之吸水性樹脂，其手段之一需要有可提高交聯密度之樹脂。然而，如已往所知在例如於丙烯酸及/或其鹽(中和鹽)聚合時利用多量多官能性共聚合性單體作為內部交聯劑而得到具均勻之高密度交聯樹脂，因此在加壓下雖有高吸水能力，但在常壓下其吸水能力並不佳。

解決此種問題的方法之一，已往所知是在吸水性樹脂粒子表面形成交聯之方法。此種表面交聯的方法是以含羧基及/或羧酸鹼之吸水性樹脂粒子為起始物質，保持其內部交聯度小而避免降低其吸水能力，另外再以其分子內至少有2個可與上述羧酸基及/或羧酸鹼反應之反應性基(官能基)之交聯劑，使其主要在上述吸水性樹脂粒子之表面層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 2 )

上形成交聯，因此主要由提高吸水性樹脂粒子之表面層上的交聯度而得到具高吸水速度的吸水劑。

此種藉由表面交聯法之表面交聯劑，已往有例如在日本特開昭 57-44627 號公報中提案之乙二醇二縮水甘油醚為代表的環氧化合物，在特開昭 58-180223 號公報中提案之乙二醇、二乙二醇、甘油等為代表的多元醇。此外，另有在特開昭 63-195205 號公報中提案之多元胺化合物、多元氮雜環丙烷化合物及含胺基之環氧化合物，以及特開平 2-248404 號公報中之環氧鹵丙烷及氮或乙二胺等低分子一級胺的反應物。

然而，在上述表面交聯法中，其交聯劑使用甘油等醇及胺時，通常交聯劑在吸水性樹脂粒子表面上之交聯反應必須在 180°C 以上的高溫下進行，而在如此高溫下進行交聯反應時，吸水性樹脂本身會發生熱交聯及熱劣化，因此不只交聯度之控制困難，亦可能得到之吸水劑在吸水能力及吸水速度上反而變差。

同時，乙二醇二縮水甘油醚等環氧化合物、分子內有胺基之環氧化合物、胺化合物、氮雜環丙烷化合物、異氰酸酯化合物等交聯劑，因交聯劑本身即對皮膚刺激性較強，因此在用於會與嬰幼兒等之皮膚有直接接觸可能性的衛生材料做為吸水樹脂之交聯劑時，在所得吸水劑中殘餘未反應之交聯劑會有安全性上的問題。

此外，環氧鹵丙烷及氮、乙二胺等低分子量一級胺反應物方面，該反應物只是環氧鹵丙烷上加成環氧基與胺之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明(3)

物質，本來即非分子內帶有活性官能基之物質，因此即使在加熱下亦無法有效形成交聯，因此無法充份提高吸水速度。

因此，本發明之目的即在解決上述已往由吸水性樹脂粒子經表面交聯製造吸水劑時之問題，提供一種可在吸水性樹脂粒子之表面交聯，且可在吸水性樹脂內部交聯成吸水劑之交聯劑，同時本發明之另外目的為提供利用該交聯劑所得吸水劑的製造方法。

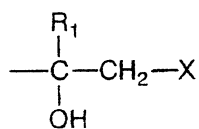
亦即，本發明之更佳目的即在提供一種吸水性樹脂粒子的表面交聯劑，因其分子中不含環氧基，因此安全性良好，同時相較於已往使用醇及胺之表面交聯劑的情況，在更低溫下即可有效地在吸水性樹脂粒子表面層交聯，尤其更好形成在加壓下或無論是在常壓下或在加壓下均能賦與優良吸水能力的吸水劑。同時，本發明之另外目的為提供以此種表面交聯劑製造之吸水劑及其製造方法。

另外，本發明之目的又在提供一種可在吸水性樹脂內部交聯形成吸水劑的吸水性樹脂內部交聯劑。

## [發明之開示]

依據本發明提供之吸水性樹脂交聯劑，係由至少一種鹵代醇化合物(A)所構成，該化合物(A)係選自：

(AI)分子內至少含有2個化學式(I)



(I)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

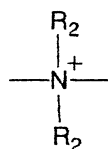
線

## 五、發明說明(4)

(式中， $R_1$  表氫原子或烷基， $X$  表氯原子或溴原子。)

所示之鹵代醇基 D 之第 1 種鹵代醇化合物(A1)，

(A2)其分子中至少有 2 個上述鹵代醇基 D，同時至少有 1 個化學式(II)

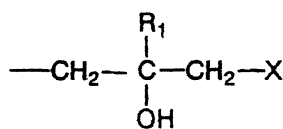


(II)

(式中， $R_2$  各自獨立表碳原子數 1 至 4 的烴基或苯甲基。)

所示之銨基 M 的第 2 種鹵代醇化合物(A2)。

本發明之鹵代醇化合物(A)特別以在上述鹵代醇基 D 中含有化學式(Ia)



(Ia)

(式中， $R_1$  表氫原子或烷基， $X$  表氯原子或溴原子。)

所示之鹵代醇基 Da 者為佳。

本發明提供之吸水劑係在 100 份重之含羧酸基及/或羧酸鹼之吸水性樹脂中加入 0.01 至 20 份重的上述吸水性樹脂交聯劑再經加熱、交聯而成。

同時，本發明提供之吸水劑製造方法，其特徵為在 100 份重之含羧酸基及/或羧酸鹼的吸水性樹脂中加入 0.01 至 20 份重之上述吸水性樹脂交聯劑，再經加熱、交聯者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 5 )

## [發明實施之最佳形態]

本發明之吸水性樹脂交聯劑(以下簡稱之為交聯劑。)為適於在吸水性樹脂粒子表面交聯成吸水劑之表面交聯劑，但亦適於做為內部交聯劑使用。

本發明中以吸水性樹脂粒子為起始物質，經由本發明之交聯劑表面交聯而成吸水劑之場合，上述吸水性樹脂粒子只要具有羧酸基及/或羧酸鹼，可吸水、膨潤形成水凝膠之吸水性樹脂粒子即可以往已知的任意物質均可使用。其具體之例可舉如：聚丙烯酸部份中和物交聯化合物、自交聯型聚丙烯酸部份中和物、澱粉-丙烯酸鹽接枝共聚物體交聯物、澱粉-丙烯腈接枝共聚體交聯物之水解物、乙烯醇-丙烯酸鹽共聚體交聯物、丙烯酸鹽-丙烯醯胺共聚體交聯物、丙烯酸鹽-丙烯腈共聚體交聯物之水解物、丙烯酸鹽與2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸鹽之共聚交聯物等。此些物質可單獨或使用2種以上之混合物。

本發明中由得到之吸水劑的吸水性能觀點而言，其起始物質之吸水性樹脂粒子以具有高密度羧酸基及/或羧酸鹼之吸水性樹脂粒子，亦即以丙烯酸部份中和物交聯體及自交聯型聚丙烯酸部份中和物所構成之粒子為佳。其中之羧酸鹽可舉如：鈉鹽、鉀鹽、銨鹽等，而尤以鈉鹽為佳。

本發明中之吸水性樹脂粒子，其製造方法及形狀方面並無特別之限制，可使用由逆相懸浮聚合法得到之粒狀吸水性樹脂粒子、粉碎水溶液聚合後之乾燥物形成的鱗片狀、塊狀、角狀、顆粒狀、無定形狀之吸水性樹脂等。此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

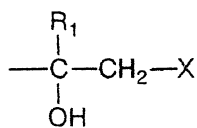
線

## 五、發明說明(6)

外，亦可為由此等吸水性樹脂粒子造粒而成之吸水性樹脂粒子。

吸水性樹脂之粒徑並無特別之限制，一般為 40 至 140 網目之範圍。然而利用在紙尿布等衛生用品時，因表面積大之微細粒子吸水速度過快，會妨害尿液橫向擴散，同時微細粒子易自形成衛生用品基材之漿粕層脫落，因此最好是總重之 70% 重以上為粒徑 20 至 60 網目之粒子，特別是總重之 70% 重以上為粒徑 20 至 42 網目之粒子時更佳。

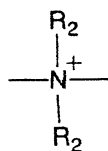
本發明之交聯劑係由至少一種選自(A1)分子內至少含有 2 個化學式(I)



(I)

(式中， $R_1$  表氫原子或烷基，X 表氯原子或溴原子。)

所示之鹵代醇基 D 的第 1 種鹵代醇化合物(A1)及(A2)分子中至少有 2 上述鹵代醇基 D 及至少有 1 個如化學式(II)



(II)

(式中， $R_2$  各自獨立表碳原子數 1 至 4 之烴基或苯甲基。)

所示之銨基的第 2 種鹵代醇化合物(A2)之鹵代醇化合物(A)所構成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

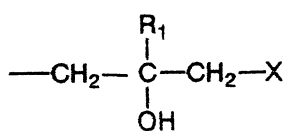
訂

線

## 五、發明說明( 7 )

上述化學式(I)所示之鹵代醇基 D 中， $R_1$  表烷基之場合，以碳原子數 1 至 4 的烷基為佳，最好是甲基。 $R_1$  特別以氫原子為佳。

本發明之鹵代醇化合物(A)特別以上述鹵代醇基 D 係含化學式(Ia)



(Ia)

(式中， $R_1$  表氫原子或烷基，X 表氯原子或溴原子。)

所示之鹵代醇基 Da 者為佳。

在此，本發明中鹵代醇基 D 為廣義之鹵代醇基，鹵代醇基 Da 為狹義之鹵代醇基。依據本發明之上述第 1 種鹵代醇化合物(A1)及上述第 2 種鹵代醇化合物(A2)及此第 1 種與第 2 種鹵代醇化合物之任意者，其上述鹵代醇基 D 以含上述化學式(Ia)所示之狹義鹵代醇基者為佳。

同時，上述化學式(II)所示之銨基 M 中， $R_2$  為碳原子數 1 至 4 之烴基時， $R_2$  所示最好是(a)碳原子數 1 至 4 之烷基、(b)含羥基或氰基之碳原子數 1 至 4 的烷基，或(c)碳原子數 1 至 4 之不飽和烷基，尤其以甲基為佳。

本發明中鹵代醇化合物(A)中之第 1 種鹵代醇化合物(A1)最好是選自(A1a)化學式(III)

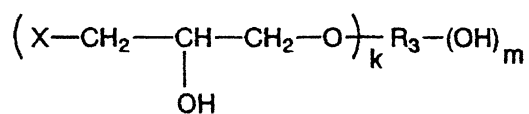
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明(8)

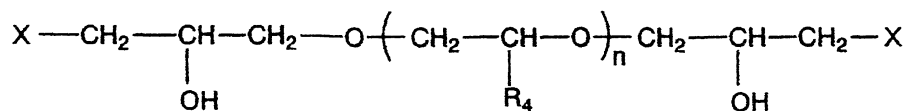


(III)

(式中， $\text{R}_3$  表碳原子數 2 至 10 之  $(k+m)$  價脂肪族烴基， $\text{X}$  表氯原子或溴原子， $k$  及  $m$  表符合  $2 \leq k \leq 6$ 、 $0 \leq m \leq 4$ 、 $2 \leq k+m \leq 6$  之整數。)

所示之化合物(A1a)、

(A1b)化學式(IV)

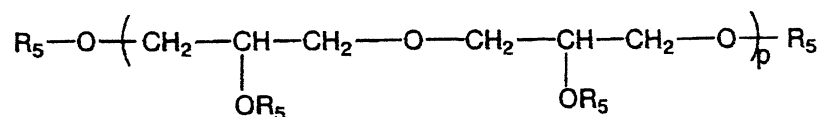


(IV)

(式中， $\text{R}_4$  表氫原子或烷基， $\text{X}$  表氯原子或溴原子， $n$  表 1 至 50 之整數。)

所示之化合物(A1b)、

(A1c)化學式(V)



(V)

(式中， $\text{R}_5$  各自獨立表氫原子或鹵代醇基  $\text{Da}$ ， $\text{R}_5$  中至少含 2 鹵代醇基  $\text{Da}$ ， $p$  為 1 至 10 之整數。)

所示之化合物(A1c)及

(A1d)由寡糖類由來之醣醇與鹵代醇反應所得，在分子中至少有 2 個鹵代醇基  $\text{Da}$  之化合物(A1d)，之至少 1 種。

上述化學式(V)所示之鹵代醇化合物(A1c)中，鹵素原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

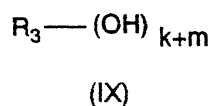
線

## 五、發明說明(9)

子為氯原子或溴原子。

此第 1 種鹵代醇化合物(A1)，一般可由對應於上述鹵代醇化合物(A1a)、(A1b)、(A1c)及(A1d)，各種分子內至少含 2 個羥基之化合物(以下稱之為多元醇)與環氧鹵丙烷反應而得到。

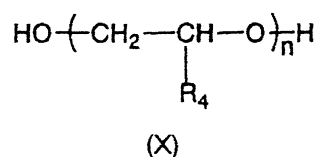
亦即，鹵代醇化合物(A1a)之上述多元醇是以化學式 (IX)



(式中，R<sub>3</sub>、k 及 m 表與上述相同含意。)

所示之物質與環氧鹵丙烷反應而得到。上述脂肪族烴基 R<sub>3</sub> 由後述之上述多元醇的具體例可知為脂肪族多元醇殘基。

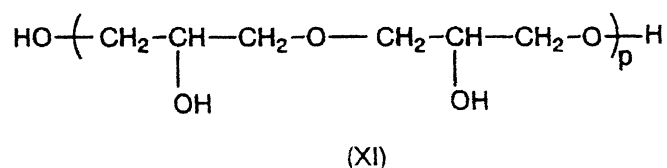
鹵代醇化合物(A1b)之上述多元醇是以化學式(X)



(式中，R<sub>4</sub> 及 n 表與上述相同含意。)

所示之物質與環氧鹵丙烷反應而可得到。上述化學式(X) 所示之多元醇中，R<sub>4</sub> 最好是氫原子或甲基，n 最好是 1 或 2，尤以 2 為佳。

鹵代醇化合物(A1c)之上述多元醇是以化學式(XI)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 10 )

(式中 p 表與上述相同含意。)

所示之物質與環氧鹵丙烷反應而得到。上述化學式(XI)所示之多元醇中，p 以 1 為佳。

此外，鹵代醇化合物(A1d)中之上述多元醇，可以寡醣類由來之醣醇與環氧鹵丙烷反應而得到。

上述化學式(IX)所示之多元醇亦含由還原單醣類而得到之醣醇，此類多元醇並無特別之限定，具體之例可舉如：1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、丁四醇、季戊四醇、山梨醣醇、甘露醣醇、木糖醇等。其中特別以三羥甲基乙烷、及山梨醣醇、山露醣醇等為佳。

上述化學式(X)所示之多元醇亦無特別限定，其例可舉如：乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇等。其中特別以二乙二醇或二丙二醇為佳。

上述化學式(XI)所示之多元醇並無特別限定，可例舉如：雙甘油及聚甘油等。其中特別以雙甘油為佳。

上述寡醣類由來之醣醇並無特別限制，可例舉如將麥芽糖、纖維雙糖、蔗糖、乳糖等雙糖類及棉子糖、松三糖等三糖類等還原而得到之醣醇，以及還原澱粉得到之還原粉糖等。此等寡醣類由來之醣醇可單獨或(依需要與單糖類由來之醣醇共同)以 2 種以上之混合物使用。

同時，與此種多元醇反應之環氧鹵丙烷特別以環氧氯丙烷及環氧溴丙烷為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 11 )

本發明中此種由寡醣類由來之醣醇中，例如亦可適當使用例如販售而可簡單得到之多糖醇(麥芽糖由來之醣醇)。

上述各種多元醇與環氧鹵丙烷之反應，依必要可在反應溶劑中於路易斯酸催化劑存在下，或更好在加熱下(例如 30 至 95°C 範圍之溫度)將環氧鹵丙烷滴入多元醇中混合可進行反應。上述之路易斯酸催化劑可例舉如：三氯化硼醚配位化合物、四氯化錫、氟硼酸鋅、四氯化鈦、氯化鋅、矽氧化鋁、五氯化銻等，但並不限定於此。

此外，上述反應溶劑可依反應之控制及黏度之調整等目的的需要使用，只要是在上述多元醇及環氧鹵丙烷之反應中無活性者任何物均可。因此，此類反應溶劑可例舉如：甲苯、二甲苯等芳香族烴類、己烷、庚烷等脂肪族烴類、二乙醚、二異丙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二噁烷等醚類等。

在此多元醇與環氧鹵丙烷之反應中，使用之環氧鹵丙烷在使用時通常為多元醇中羥基量之 30 至 200 莫耳%，50 至 150 莫耳%之範圍更佳。使用之環氧鹵丙烷之使用量對多元醇中羥基量在 30 莫耳%以下時，得到之聚鹵代醇化合物中的鹵代醇基量過低，因此，在做為交聯劑時，即使在吸水性樹脂粒子之表面交聯，其交聯效率亦低，無法充份提高吸水性樹脂粒子之吸水性能。但在環氧鹵丙烷使用量超過 200 莫耳%之場合，得到之鹵代醇化合物中未反應之環氧鹵丙烷會殘餘，因此不但不經濟，同時在作為吸水性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

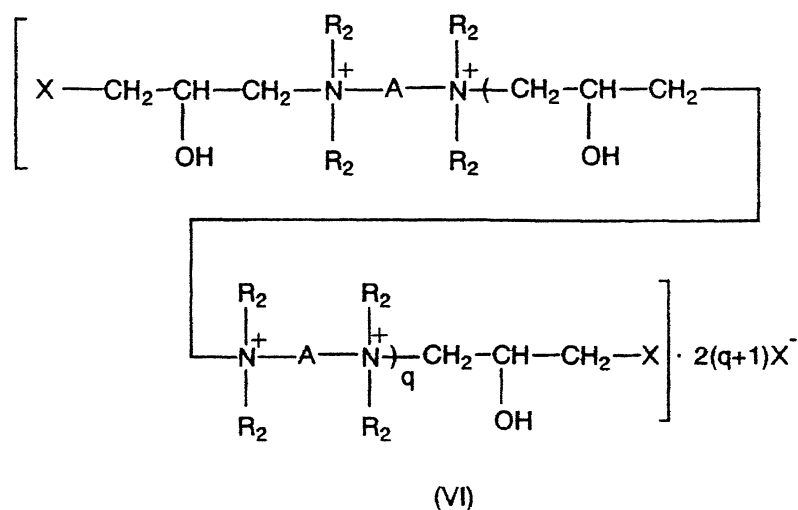
訂

線

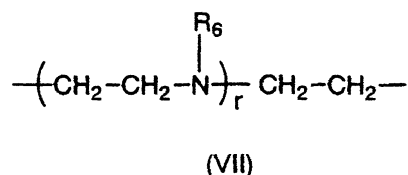
## 五、發明說明( 12 )

樹脂粒子之表面交聯劑所用之際在安全性觀點上亦不佳。

本發明中之第 2 種鹵代醇化合物(A2)以分子內含 2 個以上化學式(VI)

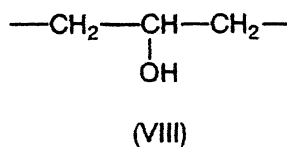


(式中，A 表碳原子數 2 至 8 之伸烷基，或化學式(VII)



(式中，R<sub>6</sub> 表碳原子數 1 至 4 之烴基或苯甲基，r 表 1 至 3 之整數。)

所示之 2 價基 N，或以下化學式(VIII)



所示之 2 價基 O，R<sub>2</sub> 各自獨立表碳原子數 1 至 4 之烴基或苯甲基，X 表氯原子或溴原子，q 表 0 至 5 之整數。)

所示之分子內 4 級銨基及鹵代醇基 Da 者為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

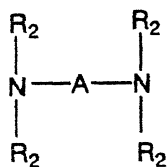
訂

線

## 五、發明說明(13)

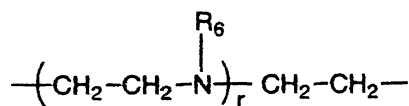
上述化學式(VI)所示化合物中， $R_2$ 表碳原子數1至4之烴基時， $R_2$ 最好是(a)碳原子數1至4之烷基、(b)含羥基或氰基之碳原子數1至4的烷基、或(c)碳原子數1至4之不飽和烷基，尤其以甲基為佳。上述化學式(VII)所示之2價基N中， $R_6$ 與 $R_2$ 相同，尤其以甲基為佳。

此第2種鹵代醇化合物(A2)中，上述化學式(VI)中，A為碳原子數2至8之伸烷基，或為上述化學式(VII)所示之2價基N，可以化學式(XII)



(XII)

(式中，A表碳原子數2至8之伸烷基，或化學式(VII)



(VII)

(式中， $R_6$ 表碳原子數1至4之烴基或苯甲基，r表1至3之整數。)

所示之上述2價基N， $R_2$ 各自獨立表碳原子數1至4的烴基或苯甲基。)

所示之聚3級胺化合物與環氧鹵丙烷或1,3-二鹵素-2-丙醇反應而得。

其例可舉如後面所述，在使用之聚3級胺化合物為N,N,N',N'-四甲基-1,2-二胺基乙醇時，可由1莫耳份之該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 14 )

聚 3 級胺化合物與環氧鹵丙烷或 2 莫耳份以上之 1,3-二鹵-2-丙醇反應而得到。同時，聚 3 級胺化合物係使用 N,N,N',N',N''-五甲基二乙三胺時，可由 1 莫耳份之該聚 3 級胺化合物與 3 莫耳份以上之環氧鹵丙烷或 1,3-二鹵-2-丙醇反應而得到。

上述化學式(XII)所示之聚 3 級胺化合物中，上述 R<sub>2</sub> 表與上述相同之含意。因此，此聚 3 級胺化合物的具體例可舉如：N,N,N',N'-四甲基-1,2-二胺基乙烷、N,N,N',N'-四甲基-1,2-二胺基丙烷、N,N,N',N'-四甲基-1,3-二胺基丙烷、N,N,N',N'-四甲基-1,4-二胺基丁烷、N,N,N',N'-四烯丙基-1,4-二胺基丁烷、N,N,N',N'-四甲基-1,6-二胺基己烷、N,N,N',N'-四(羥乙基)-1,3-二胺基丙烷、N,N,N',N''-五甲基二乙三胺等。其中以使用例如：N,N,N',N'-四甲基-1,2-二胺基乙烷或 N,N,N',N'-四甲基-1,6-二胺基己烷等為佳。

上述之環氧鹵丙烷與前述相同，以使用環氧氯丙烷或環氧溴丙烷為佳。同時，1,3-二鹵-2-丙醇可例舉如，1,3-二氯-2-丙醇、1,3-二溴-2-丙醇等。

上述聚 3 級胺化合物與環氧鹵丙烷或 1,3-二鹵-2-丙醇之反應亦可依需要在水、親水性有機溶劑或其混合物之反應溶劑中反應，最好是在加熱之下(例如 30 至 95°C 範圍的溫度下)將環氧鹵丙烷或 1,3-二鹵-2-丙醇滴入上述聚 3 級胺化合物中並混合使進行反應。使用環氧鹵丙烷之場合，可在與環氧鹵丙烷等莫耳以上的濃氫氯酸(濃鹽酸)或濃氫溴酸水溶液存在下使聚 3 級胺化合物與環氧鹵丙烷反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 15 )

上述親水性有機溶劑之例可舉如：甲醇、乙醇、異丙醇等低級脂肪族醇類，四氫呋喃、二噁烷等醚類、乙二醇-乙醚等乙二醇酯類、二甲基甲醯胺等醯胺類等。

聚 3 級胺化合物與環氧鹵丙烷或 1,3-二鹵-2-丙醇之反應中，環氧鹵丙烷或 1,3-二鹵-2-丙醇之使用量，通常以對聚 3 級胺化合物所含之 3 級胺基量為 30 至 200 莫耳%為宜，50 至 150 莫耳%之範圍更佳。若環氧鹵丙烷或 1,3-二鹵-2-丙醇之使用量對聚 3 級胺化合物所含之 3 級胺基量在 30 莫耳%以下時，得到之環氧鹵 4 級胺化合物中的鹵代醇基量將過低，因此做為吸水性樹脂粒子之表面交聯劑時，雖然在吸水性樹脂粒子之表面交聯，但交聯效率低，因此無法充份增加吸水性樹脂粒子的吸水性能。另外，環氧鹵丙烷之使用量超過 200 莫耳%之場合，得到的 4 級胺化合物中會殘餘未反應的環氧鹵丙烷，因此不符經濟，同時在做為吸水性樹脂粒子的表面交聯劑時在其安全性觀點上亦不佳。

同時，第 2 種鹵代醇化合物(A2)中，在上述化學式(VI)中之 A 為上述化學式(VIII)所示之 2 價基 O 之化合物時，可簡單地由化學式(VI)所示之構造導出如化學式(XIII)

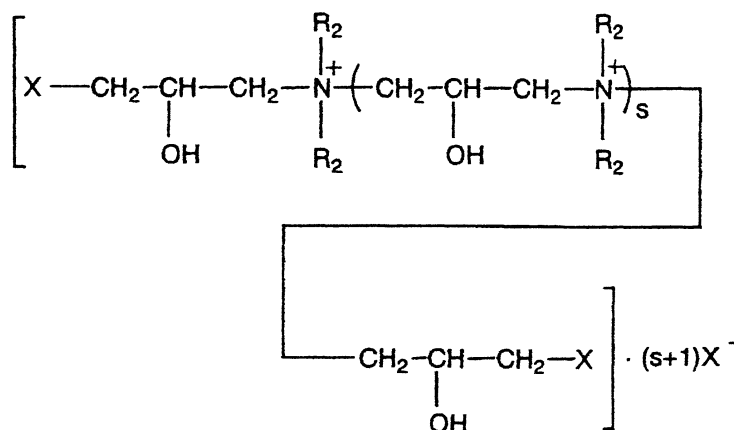
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 16 )

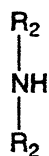


(XIII)

(式中， $R_2$  各自獨立表碳原子數 1 至 4 的烴基或苯甲基， $X$  表氯原子或溴原子， $s$  表 0 至 10 之整數。)

所示之化合物。其中  $s$  以 0 至 5 的整數為佳。

因此，化學式(XIII)所示之化合物可由化學式(XIV)



(XIV)

(化學式中， $R_2$  表各自獨立的碳原子數 1 至 4 的烴基或苯甲基。)

所示的 2 級胺化合物與環氧鹵丙烷或 1,3-二鹵-2-丙醇反應而得到。

例如如後述中 2 級胺化合物係使用二烷基胺時，該二烷基胺可與環氧鹵丙烷或 1,3-二鹵-2-丙醇反應。在上述化學式(XIII)所示之化合物中，上述  $R_2$  表與上述相同之含意，而以甲基為佳，因此上述 2 級胺化合物以使用二甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 17 )

胺為佳。上述環氧鹵丙烷如同上述，以環氧氯丙烷或環氧溴丙烷為佳。1,3-二鹵-2-丙醇可例舉如 1,3-二氯-2-丙醇、1,3-二溴-2-丙醇等。

上述 2 級胺化合物與環氧鹵丙烷或 1,3-二鹵-2-丙醇之反應可依需要而在水及上述之親水性有機溶劑及其混合物的反應溶劑中反應，而最好是在加熱下(例如在 30 至 95°C 之溫度範圍)將環氧鹵丙烷或 1,3-二鹵-2-丙醇滴入上述 2 級胺化合物中，混合即可反應。

在 2 級胺化合物與環氧鹵丙烷或 1,3-二鹵-2-丙醇之反應中，環氧鹵丙烷或 1,3-二鹵-2-丙醇之使用量，一般以對 2 級胺化合物中所含胺基量之 30 至 200 莫耳%為宜，50 至 150 莫耳%之範圍更佳。環氧鹵丙烷或 1,3-二鹵-2-丙醇之使用量在對 2 級胺化合物中所含胺基量少於 30 莫耳%時，得到之鹵代醇化合物中的鹵代醇基量將過低，因此以之做為吸水性樹脂粒子的表面交聯劑時，在吸水性樹脂粒子之表面進行交聯時，其交聯效率低，而無法充份增加吸水性樹脂粒子的吸水性能。另一方面，在環氧鹵丙烷之使用量超過 200 莫耳%之場合，得到之鹵代醇化合物中會殘餘環氧鹵丙烷，因此不符經濟，且在做為吸水性樹脂粒子的表面交聯劑時，其安全性觀點上亦不佳。

因此，本發明之交聯劑最好是選自至少 1 種第 1 種鹵代醇化合物(A1)及第 2 種鹵代醇化合物(A2)之鹵代醇化合物(A)所成者。本發明中，此鹵代醇化合物係依吸水性樹脂粒子的種類及其所帶之交聯度，以及其目的之表面交聯程

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 18 )

度，一般對 100 份重吸水性樹脂粒子以使用 0.01 至 20 份重，或更好以 0.05 至 10 份重，再更好以 0.1 至 5 份重使吸水性樹脂交聯即可得到吸水劑。鹵代醇之使用量在對 100 份重吸水性樹脂粒子少於 0.01 份重時，吸水性樹脂粒子無法有效交聯，同時，超過 20 份重時，交聯密度會過高，因此其得到的吸水劑在吸水能力及吸水速度上均會變差。

本發明之交聯劑，最好是組合上述第 1 種鹵代醇化合物(A1)及第 2 種鹵代醇化合物(A2)。此種組合之第 1 種鹵代醇化合物(A1)與第 2 種鹵代醇化合物(A2)在做為吸水性樹脂粒子之交聯劑使用時，其使用量除依吸水性樹脂粒子的種量及其所帶之交聯度外，亦依其目的表面交聯程度而定，一般對 100 份重吸水性樹脂粒子，第 1 種鹵代醇化合物(A1)與第 2 種鹵代醇化合物(A2)的總量為 0.01 至 20 份重，以 0.05 至 10 份重較佳，0.1 至 5 份重之範圍又更佳。

第 1 種鹵代醇化合物(A1)及第 2 種鹵代醇化合物(A2)之總量對 100 份重吸水性樹脂粒子少於 0.01 份重時，吸水性樹脂粒子將無法有效地交聯，另一方面，在超過 20 份重時，則交聯密度將過高，因此處理之吸水性樹脂粒子不論其吸水能力或吸水速度均將變差。

尤其在本發明中之交聯劑為第 1 種鹵代醇化合物(A1)與第 2 種鹵代醇化合物(A2)之組合時，其比例雖無特別的限制，但為保持所得吸水性樹脂之吸水速度及吸水能力的平衡，通常以第 1 種鹵代醇化合物(A1)10 至 90 重量%配合第 2 種鹵代醇化合物(A2)90 至 10 重量%為佳，而特別以第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明( 19 )

1種鹵代醇化合物(A1)40至60重量%與第2種鹵代醇化合物(A2)60至40重量%更佳。

使用本發明之交聯劑在吸水性樹脂粒子之表面交聯以得到的吸水劑時，最好在水、親水性有機溶劑或其混合物之溶劑存在下進行。具體地，即上述交聯劑溶解於上述溶劑中，再將所得溶液與吸水性樹脂粒子混合後，得到之混合物再加熱為佳。上述親水性有機溶劑之例可舉如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇等低級脂肪族醇類，丙酮等酮類，二噁烷、四氫呋喃、甲氧基(聚)乙二醇等醚類， $\epsilon$ -己內醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等醯胺類等。

此處上述溶劑之量視吸水性樹脂粒子之種類及粒徑、含水率等而定，通常對100份重吸水性樹脂粒子之固形份以0.1至20份重範圍為宜，0.5至10份重範圍則更佳。

本發明中在不妨礙上述本發明中由交聯劑在吸水性樹脂之表面交聯的範圍內，亦可再併用以往已知之表面交聯劑如：多元醇化合物、環氧化合物、多元胺化合物、聚異氰酸酯化合物、多價噁唑啉化合物、伸烷基碳酸酯化合物、鹵代環氧化合物、矽烷偶合劑、多價金屬化合物等。

更具體地，多元醇化合物例如：乙二醇、二乙二醇、丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、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、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,2-環己二甲醇、1,2-環己醇、三羥甲基丙烷、二乙醇胺、三乙醇胺、聚氧化丙烯、氧化乙烯-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明(20)

氧化丙烯嵌段共聚物、季戊四醇、山梨糖醇等。

環氧化合物之例可舉：乙二醇二縮水甘油醚、聚乙二醇二縮水甘油醚、丙三醇聚縮水甘油醚、二丙三醇聚縮水甘油醚、聚丙三醇聚縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、聚丙二醇二縮水甘油醚、縮水甘油等。

多元胺化合物之具體例可舉如：乙二胺、二乙三胺、三乙撐四胺、四乙撐五胺、五乙撐六胺、聚乙撐亞胺等。亦可使用此等多元胺化合物之無機鹽及有機鹽(例如：azitinium 等)為交聯劑。

另外，聚異氰酸酯化合物之具體例可舉如：2,4-苯甲撐二異氰酸酯、六甲撐二異氰酸酯等，多價噁唑啉化合物之具體例可舉如：1,2-乙撐二噁唑啉等。

此外，伸烷基碳酸酯之具體例可舉如：1,3-二噁環戊烷-2-酮、4-甲基-1,3-二噁環戊烷-2-酮、4,5-二甲基-1,3-二噁環戊烷-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二噁環戊烷-2-酮、4-乙基-1,3-二噁環戊烷-2-酮、4-羥甲基-1,3-二噁環戊烷-2-酮、1,3-二噁環戊烷-2-酮、4-甲基-1,3-二噁環戊烷-2-酮、4,6-二甲基-1,3-二噁環戊烷-2-酮等。

鹵代環氧化合物之具體例可舉如：環氧氯丙烷、環氧溴丙烷、 $\alpha$ -甲基環氧氯丙烷等及其多元胺加成物(例如：赫克列斯公司製造之凱敏(註冊商標))等。

其他之交聯劑可用： $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷、 $\gamma$ -胺基丙基三乙氧矽烷等矽烷偶合劑及鋅、鈣、鎂、鋁、鐵、鋇等之氫氧化物或氯化物等之多價金屬化合物等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 21 )

吸水性樹脂粒子與交聯劑之混合，可以例如在將交聯劑之水溶液噴霧於水性樹脂粒子上後，再以圓筒型混合機、V字型混合機、螺帶型混合機、螺旋攪拌型混合機、雙桿型混合機、粉碎型揉拌機等混合即可。在必要時亦可在界面活性劑存在下使吸水性樹脂粒子與交聯劑混合。但吸水性樹脂粒子與交聯劑混合之方法及手段亦不限於上述者。

本發明在此吸水性樹脂粒子與交聯劑混合後，混合物通常再於40至250°C範圍之溫度下加熱，吸水性樹脂粒子之表面即可交聯。此加熱溫度低於40°C時，則吸水性樹脂粒子的表面無法均勻交聯，因此無法得到例如在常壓下之吸水倍率與在加壓下之吸水倍率平衡良好的吸水劑。但加熱溫度高於250°C時，吸水性樹脂粒子會發生劣化，因此可能降低得到之吸水劑的吸水性能。

但本發明中之交聯劑之反應性高，因此在較低之溫度下，吸水性樹脂粒子表面交聯的反應仍快速且可均勻進行。亦即，本發明中上述加熱溫度以60至200°C之範圍為佳，尤其以70至200°C範圍更佳。

因此，本發明中由吸水性樹脂粒子表面交聯得到之吸水劑在吸水能力及吸水速度兩方面均佳，而適用於紙尿布及生理用衛生棉等衛生用品做為吸收劑。

如上所述，本發明之交聯劑適於在起始物質之吸水性樹脂粒子上表面交聯成吸水劑，但另一方面本發明中上述交聯劑亦可用作為內部交聯劑使用而得到吸水劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 22 )

亦即，以本發明之交聯劑為內部交聯劑以得到吸水劑時，最好在交聯劑存在下使成份為丙烯酸及/或其鹽(中和鹽)之親水性單體聚合，則在由上述親水性單體形成吸水性樹脂之同時該交聯劑亦可在此吸水性樹脂中交聯。其他的方法亦可以在上述親水性單體聚合後或在聚合、中和後，再於得到之吸水性樹脂內加入交聯劑，使吸水性樹脂交聯而得到吸水劑。通常以後面方法為佳。

因此，以本發明之交聯劑為內部交聯劑之場合，上述丙烯酸鹽可例舉如：丙烯酸之鹼金屬鹽、銨鹽、胺鹽等。通常此種丙烯酸鹽對丙烯酸 10 至 40 莫耳%可使用 30 至 60 莫耳%的範圍。

丙烯酸及其鹽(中和鹽)以外之親水性單體並無特別之限定，其具體之例可舉如：甲基丙烯酸、順丁烯三酸、乙烯磺酸、苯乙烯磺酸、2-(甲基)丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸、2-(甲基)丙烯醯基乙烷磺酸酯、2-(甲基)丙烯醯基丙烷磺酸酯等陰離子性不飽和單體及其鹽、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-乙基(甲基)丙烯醯胺、N-正丙基(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸-2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、單(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、乙烯吡啶、N-乙烯吡咯烷酮、N-丙烯醯六氫吡啶、N-丙烯醯吡咯烷等含非離子性親水基之不飽和單體，(甲基)丙烯酸-N,N-二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸-N,N-二乙基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸-N,N-二甲基胺基丙酯、N,N-二甲基胺基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 23 )

丙基(甲基)丙烯醯胺及其 4 級鹽等之陽離子性不飽和單體等。

使用這些丙烯酸及其鹽以外的單體之場合，丙烯酸及其鹽以外的單體對使用之主成份丙烯酸及其鹽的總量一般以 30 莫耳%以下為宜，比例在 10 莫耳%以下更佳。

上述親水性單體之聚合，可以整體聚合或沈澱聚合，而在其功能及聚合控制之容易性方面則以水溶液聚合或逆相懸浮聚合為佳。

上述親水性單體之聚合中的聚合引發劑一般使用過硫酸鉀、過硫酸銨、過硫酸鈉、叔丁基過氧化氫、過氧化氫、2,2'-偶氮二(2-胺基二丙烷)鹽酸鹽等自由基聚合引發劑。同時，在促進此聚合引發劑分解成自由基時，亦可併用交聯劑為氧化還原引發劑。還原劑可用例如：亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉等亞硫酸(氫)(鹽)、L-抗壞血酸(鹽)、亞鐵鹽等還原性金屬(鹽)、胺類等，但並不限定於此。

此外，上述親水性單體之聚合亦可於反應系中以放射線、電子射線、紫外線等活性射線照射而啟動聚合反應。

上述聚合反應中之反應溫度並無特別限制，一般為 20 至 90°C 之範圍。反應時間亦無特別之限制，可適當依照親水性單體及聚合引發劑之種類、反應溫度等設定。

如上述由聚合親水性單體得到吸水性樹脂時，在本發明中可用交聯劑為內部交聯劑交聯得到吸水劑，此時亦可併用以往已知之內部交聯劑。此種以往已知之內部交聯劑可例舉如：N,N-甲撐二(甲基)丙烯醯胺、(聚)(甲基)丙烯酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 24 )

乙二醇酯、(聚)二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯、丙烯酸甲基丙烯酸甘油酯、環氧乙烷變性三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、六(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、氰酸三烯丙酯、異氰酸三烯丙酯、磷酸三烯丙酯、三烯丙基胺、聚(甲基)烯丙氧基烷、(聚)乙二醇二縮甘油醚、丙三醇二縮甘油醚、乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、甘油、季戊四醇、乙二胺、乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯、聚乙烯亞胺、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等。

本發明中以交聯劑為內部交聯劑之場合，其使用量對100份重上述親水性單體(亦即吸水性樹脂)一般以0.01至20份重為宜，0.05至10份重更佳，最好是0.1至5份重範圍。

交聯劑之使用量對100份重吸水性樹脂粒子少於0.01份重時，吸水性樹脂無法有效交聯，同時，超過20份重時則交聯密度過高，得到之吸水劑無論吸水能力及吸水速度均將變差。

得到之吸水劑若是呈膠體狀，則可在經乾燥後依照需要加以粉碎。

## [產業上利用之可能性]

如上所述，本發明之交聯劑為由第1種鹵代醇化合物(A1)及第2種鹵代醇化合物(A2)所選擇之至少1種所構成，因分子中不含環氧基，因此無皮膚刺激性、安全性優良，同時比較以往醇類由來之交聯劑，可在更低溫下有效

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 25 )

地使吸水性樹脂粒子表面交聯成吸水速度及吸水能力均佳的吸水劑。同時，本發明之交聯劑亦可做為內部交聯劑以得到吸水劑。

## [實施例]

以下即以實施例說明本發明，但本發明並不受實施例任何限制。下面所示之份係指份重、%為重量%。在本發明中由交聯劑使吸水性樹脂交聯所製造的吸水劑之常壓下及加壓下之吸水性能如下述加以評估。

## (常壓下吸水劑之吸水倍率)

取 1g 之吸水性樹脂粒子裝入以 250 網目的尼龍紗製成之茶袋內，再浸漬於生理食鹽水(濃度 0.9%)內 5 分鐘及 30 分鐘後，取出滴乾 15 分鐘，再秤取茶袋之重量，計算其間重量之增加，此即各在 5 分鐘後及 30 分鐘後於常壓下的吸水倍率。

## (加壓下吸水劑之吸水倍率)

取一底部黏附有 250 網目尼龍紗之塑膠管(內徑 30mm，高 60mm)容器垂直直立，再將 0.1g 之吸水性樹脂粒子均勻裝入其中，在該樹脂上再以外徑 30mm 之法碼負載使成為  $20\text{g}/\text{cm}^2$ 。將上述裝填吸水性樹脂粒子之塑膠管以底部在下側浸漬於裝有 60mL 生理食鹽水(濃度 0.9%)之培養皿(直徑 12cm)中經 5 分鐘及 30 分鐘，之後取出並測定重量之增加，其 10 倍量即為各 5 分鐘後及 30 分鐘後之加壓下吸水倍率。

## (交聯劑製造例)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 26 )

製造例 1(交聯劑(A1a)之製造)

於容量 1L 之蒸餾瓶內放入 182g(1.0 莫耳)之山梨糖醇、500g 之甲苯、1.8g 之催化劑三氟化硼醚配位化合物，再一面加熱攪拌保持內部溫度 70 至 90°C，並一面滴入 277.5g(3.0 莫耳)之環氧氯丙烷。在滴入完了時反應系為均勻之溶液。滴入終了後再於上述相同溫度下攪拌 2 小時，再由滴定定量環氧基以確定環氧氯丙烷已消失後即可終止反應。反應終了後，減壓蒸餾去除甲苯，即得反應生成物，即上述反應式(III)中  $R_3$  為山梨糖醇基，X 為氯原子， $k=3$ 、 $m=3$  之交聯劑(A1a)。

定量分析上述反應生成物中氯之量(即氯醇基之氯量)為 21.9%(理論量為 23.0%)，產率為 95%。

製造例 2(交聯劑(A1b)之製造)

在一容量 1L 之蒸餾瓶內加入 106g(1.0 莫耳)之乙二醇、及 0.1g 之催化劑三氟化硼醚配位化合物，加熱攪拌並保持內部溫度 50 至 70°C，一面再滴入 185g(2.0 莫耳)之環氧氯丙烷。滴入終了後於上述相同溫度下再攪拌 2 小時，在滴定定量環氧基以確定環氧氯丙烷消失後終止反應，即得反應生成物，即上述化學式(IV)中  $R_4$  為氫原子， $n=2$  之交聯劑(A1b)。

定量分析上述反應生成物中之氯量(即氯醇基之氯量)結果為 23.2%(理論量為 24.4%)，產率為 95%。

製造例 3(交聯劑(A1c)之製造)

在容量 1L 之蒸餾瓶內裝入 166g(1.0 莫耳)之二甘油、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 27 )

0.9g 之催化劑三氟化硼醚配位化合物，加熱攪拌並保持內部溫度 50 至 70°C，並一面滴入 277.5g(3.0 莫耳)之環氧氯丙烷。滴入終了後於上述相同溫度下再攪拌 2 小時，由滴定定量環氧基確定環氧氯丙烷消失後終止反應，即得反應生成物，即上述化學式(V)中 R<sub>5</sub> 中含 1 氫原子其餘為 3 個鹵代醇基 Da，p=1 之交聯劑(A1c)。

定量分析上述反應生成物中之氯量(即氯代醇基之氯量)結果為 23.3%(理論量為 24.0%)，產率為 97%。

製造例 4(交聯劑(A1d)之製造)

在容量 1L 之蒸餾瓶內放入 165g(0.3 莫耳)之麥芽糖醇(東亞化成工業(股)製造還原麥芽糖「亞麥耳第」(糖漿)，固形物 75 重量%)，降壓餾去水份後加入 0.1g 催化劑三氟化硼醚配位化合物，加熱攪拌並保持內部溫度在 50 至 70°C，一面再滴入 185g(2.0 莫耳)之環氧氯丙烷。滴入終了後於上述相同溫度下再攪拌 2 小時，由滴定定量環氧基之量確定環氧氯丙烷消失後終止反應。反應生成物即由麥芽糖醇而來，分子中含約 6 個氯醇基之交聯劑(A1d)。

定量分析上述反應生成物中之氯量(即氯醇基之氯量)結果為 11.9%(理論量為 13.6%)，產率為 88%。

製造例 5(交聯劑(A2-1)之製造)

在容量 1L 之蒸餾瓶內裝入 116g(1.0 莫耳)之 N,N,N',N'-四甲基-1,2-二胺乙烷及 200g 之水，冷卻至內部溫度 30°C 以下後緩緩滴入 203g(2.0 莫耳)之濃鹽酸，調整水溶液之 pH 為 5 至 7。再保持內部溫度為 35 至 45°C，一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

## 五、發明說明( 28 )

面在約 1 小時內在上述水溶液中滴入 185g(2.0 莫耳)之環氧氯丙烷，滴入完了後維持上述相同溫度再攪拌 2 小時，在滴定定量環氧基確定環氧氯丙烷消失後終止反應，所得之反應生成物即為上述化學式(VI)中 A 為伸乙基，X 為氯原子，R<sub>2</sub> 全部為甲基，q=1 之交聯劑(A2-1)。

定量分析上述反應生成物中之氯量(即氯醇基中之氯量)結果為 19.5%(理論量為 20.1%)，產率為 97%。

製造例 6(交聯劑(A2-2)之製造)

在容量 1L 之蒸餾瓶內裝入 172g(1.0 莫耳)之 N,N,N',N'-四甲基-1,6-二胺基己烷及 300g 之水，在內溫冷卻至 30°C 以下後緩緩滴入 203g(2.0 莫耳)之濃鹽酸，調整水溶液之 pH 為 5 至 7。保持內溫在 35 至 45°C 下，在 1 小時內將 185g(2.0 莫耳)之環氧氯丙烷滴入上述水溶液中，滴入終了後再於上述相同溫度下攪拌 2 小時，在滴定定量環氧基確定環氧氯丙烷消失後即終止反應，反應生成物即上述化學式(VI)中 A 為六伸甲基，X 為氯原子，R<sub>2</sub> 均為甲基，q=1 之交聯劑(A2-2)。

定量分析上述反應生成物中之氯量(即氯醇基之氯量)結果為 16.1%(理論量為 16.5%)，產率為 98%。

製造例 7(交聯劑(A2-3)之製造)

在容量 1L 之蒸餾瓶內裝入 180g(二甲基胺 2.0 莫耳之水溶液)之二甲基胺水溶液，內溫保持於 50 至 70°C 下一面滴入 277.5g(3.0 莫耳)之環氧氯丙烷，滴入終了後再於上述相同溫度下攪拌 2 小時，滴定定量環氧基確定環氧氯丙烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 29 )

消失後即終止反應，反應生成物即上述化學式(XIII)中 X 為氯原子， $R_2$  均為甲基、 $s=1$  之交聯劑(A2-3)。

定量分析上述反應生成物中之氯量(即氯醇基中之氯量)結果為 14.2%(理論量為 15.5%)，產率為 92%。

實施例 1

## (吸水性樹脂粒子的製造)

將 40g 之丙烯酸置入安裝有攪拌機、回流冷卻器及氯氣導入管之 500mL 容量蒸餾瓶後，在攪拌、冷卻下將由 17.9g 的 95% 純度氫氧化鈉溶解於 53g 水之水溶液滴至其中以中和之。在得到之水溶液中再通入氯氣 30 分鐘，使瓶內取代為氯氣。

其次，加入預先通入氯氣之 0.4g 的 1% 過硫酸銨水溶液及 0.2g 的 0.5% N,N'-甲撐二丙烯醯胺水溶液，充份攪拌。停止攪拌後，將瓶浸於 60°C 之溫水浴中，開始聚合，於 10 分鐘後達最高溫 80°C，之後再降低內溫至 60°C。再保持此溫度 1 小時後，冷卻至室溫終止反應。

之後自蒸餾瓶取出內容物，粉碎成小片，再於 105°C 下乾燥 2 小時後，以粉碎機粉碎並分篩，分取通過 60 網目以下者做為吸水性樹脂粒子。

(藉由吸水性樹脂表面交聯而製造吸水劑)

其次取 0.03g 之上述交聯劑(A1a)及 0.03g 上述交聯劑(A2-1)以水 10g 稀釋調配成水溶液。

再將上述吸水性樹脂粒子裝入雙桿式尼德爾反應器內，攪拌下將上述交聯劑水溶液噴霧並充份混合之。經此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 30 )

處理之吸水性樹脂再於 150°C 下加熱 30 分鐘，即得本發明之表面交聯吸水劑。此吸水劑之性能如第 1 表所示。

實施例 2

在實施例 1 中，除使用 0.03g 之交聯劑(A1b)及 0.03g 之交聯劑(A2-1)外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 1 表所示。

實施例 3

在實施例 1 中，除使用 0.03g 之交聯劑(A1c)及 0.03g 之交聯劑(A2-1)以外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 1 表所示。

實施例 4

在實施例 1 中，除使用 0.03g 之交聯劑(A1a)及 0.03g 之交聯劑(A2-2)外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 1 表所示。

實施例 5

在實施例 1 中，除使用 0.03g 之交聯劑(A1b)及 0.03g 之交聯劑(A2-2)外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 1 表所示。

實施例 6

在實施例 1 中，除使用 0.03g 之交聯劑(A1c)及 0.03g 之交聯劑(A2-2)外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 1 表所示。

實施例 7

在實施例 1 中，除使用 0.06g 之交聯劑(A1a)外，其餘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 31 )

同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 1 表所示。

實施例 8

在實施例 1 中，除使用 0.06g 之交聯劑(A2-1)以外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 1 表所示。

實施例 9

在實施例 1 中，除使用 0.06g 之交聯劑(A1d)以外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 2 表所示。

實施例 10

在實施例 1 中，除使用 0.06g 之交聯劑(A2-3)以外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 2 表所示。

實施例 11

在實施例 1 中，除使用 0.06g 之交聯劑(A1c)以外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 2 表所示。

實施例 12

在實施例 1 中，除使用 0.03g 之交聯劑(A1d)及 0.03g 之交聯劑(A2-2)外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 2 表所示。

實施例 13

在實施例 1 中，除使用 0.06g 之交聯劑(A2-2)以外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 2 表所示。

實施例 14

在實施例 1 中，除使用 0.03g 之交聯劑(A1d)及 0.03g 之交聯劑(A2-3)外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 2 表所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 32 )

實施例 15

## (吸水性樹脂粒子的製造)

在裝置有攪拌機、回流冷卻器、滴下漏斗及氮氣導入管之 1L 體積四頸燒瓶內裝入 400mL 之環己烷及 0.625g 之懸浮劑乙基纖維素，再將氮氣吹入此混合物中去除其中之溶解氧氣後升溫至 75°C。

再另取一燒瓶裝入 102.0g 之丙烯酸，再以 25.5g 之離子交換水稀釋後，由外面冷卻，並一面將 140g 之 30% 氫氧化鈉水溶液加至上述丙烯酸水溶液中以中和之。其次取 0.204g 過硫酸鉀溶解於 7.5g 水所調製成之水溶液加至上述經中和之丙烯酸水溶液中，再充入氮氣以除去水溶液中殘餘之氧氣。

再將此製成之燒瓶內容物在一小時內滴加至上述裝有環己烷與乙基纖維素混合物的四頸燒瓶內，使丙烯酸聚合。

在聚合反應終了後，反應系中之水約有 60% 成為環己烷之共沸物而在蒸餾中去除。將反應系冷卻後，得到之反應混合物再經 325 網目之金屬篩網過濾，濾取聚合物，再於 80°C 下真空乾燥，即得以下所用之吸水性樹脂粒子。

## (吸水劑之製造)

將 0.03g 之上述交聯劑(A1a)及 0.03g 上述交聯劑(A2-1)以 10g 水稀釋調製成交聯劑水溶液。

將上述吸水性樹脂置入雙桿式尼德爾反應器內，在攪拌下將上述交聯劑水溶液噴霧並充份混合。經此處理之吸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 33 )

水樹脂再於 150°C 下加熱 30 分鐘即得本發明之吸水劑。此吸水劑之性能如第 2 表所示。

比較例 1

在實施例 1 中除使用 0.06g 之乙二醇二縮水甘油醚(長瀨化成工業(股)製 EX-810)為交聯劑以外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 2 表所示。

比較例 2

在實施例 1 中除使用 0.06g 之二乙二醇為交聯劑外，其餘同實施例 1 即可製得吸水劑。其性能如第 2 表所示。

[第 1 表]

	交聯劑		常壓下之吸收倍率		加壓下之吸收倍率	
	A1	A2	5 分鐘後	30 分鐘後	5 分鐘後	30 分鐘後
實施例 1	A1a	A2-1	36	43	15	22
實施例 2	A1b	A2-1	33	40	16	22
實施例 3	A1c	A2-1	31	40	13	21
實施例 4	A1a	A2-2	30	40	13	20
實施例 5	A1b	A2-2	32	40	13	22
實施例 6	A1c	A2-2	32	40	14	21
實施例 7	A1a	—	30	38	12	19
實施例 8	—	A2-1	31	36	14	21
實施例 9	A1d	—	33	38	13	22

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 34 )

[第 2 表]

	交聯劑		常壓下之吸收倍率		加壓下之吸收倍率	
	A1	A2	5 分鐘後	30 分鐘後	5 分鐘後	30 分鐘後
實施例 10	—	A2-3	32	40	13	23
實施例 11	A1c	—	30	40	12	20
實施例 12	A1d	A2-2	34	40	14	22
實施例 13	—	A2-2	32	37	15	22
實施例 14	A1d	A2-3	33	42	16	24
實施例 15	A1a	A2-1	34	42	15	24
比較例 1	EX-810 <sup>*</sup> )		30	48	16	24
比較例 2	二乙二醇		16	28	10	14

<sup>\*</sup>) 長瀨化成(股)製造之乙二醇二縮水甘油醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

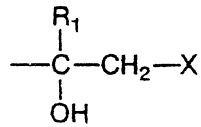
裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：吸水性樹脂交聯劑及使用該交聯劑製得之吸水劑)

本發明為一種吸水性樹脂交聯劑，係由至少一種選自 (A1) 分子內至少含有 2 個化學式 (I)



(I)

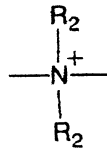
(式中， $R_1$  表氫原子或烷基， $X$  表氯原子或溴原子。)，所示鹵代醇基 D 的第 1 種鹵代醇化合物 (A1) 及 (A2) 分子中至少有 2 個上述鹵代醇基口，同時至少有 1 個化學式 (II)

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝  
訂  
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： )



(II)

(式中， $R_2$  各自獨立表碳原子數 1 至 4 之烴基或苯甲基。)  
所示之銨基 M 的第 2 種鹵代醇化合物 (A2) 之鹵代醇化合物 (A) 所構成。

英文發明摘要 (發明之名稱： )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

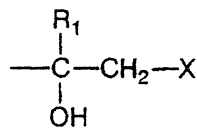
裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

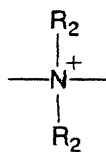
1. 一種吸水性樹脂交聯劑，係由至少一種選自(A1)分子中具有至少 2 個化學式(I)



(I)

(式中， $R_1$  表氫原子或烷基， $X$  表氯原子或溴原子)

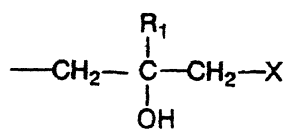
所示鹵代醇基 D 之第 1 種鹵代醇化合物(A1)，及(A2)分子中至少有 2 個上述鹵代醇基 D，同時分子中至少有 1 個化學式(II)



(II)

(式中， $R_2$  各自獨立表碳原子數 1 至 4 之烴基或苯甲基)所示之銨基 M 的第 2 種鹵代醇化合物(A2)之鹵代醇化合物(A)所構成。

2. 如申請專利範圍第 1 項之吸水性樹脂交聯劑，其第 1 種鹵代醇化合物(A1)或第 2 種鹵代醇化合物(A2)或第 1 種鹵代醇化合物(A1)與第 2 種鹵代醇化合物(A2)之鹵代醇基均含有化學式(Ia)



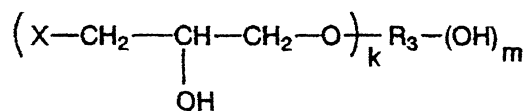
(Ia)

## 六、申請專利範圍

(式中， $R_1$  表氫原子或烷基， $X$  表氯原子或溴原子)

所示之鹵代醇基 Da 者。

3. 如申請專利範圍第 2 項之吸水性樹脂交聯劑，其第 1 種鹵代醇化合物(A1)為化學式(III)

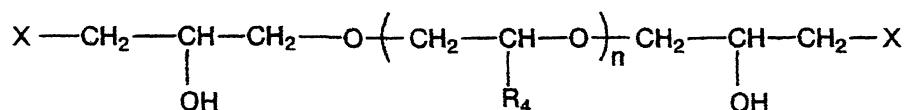


(III)

(式中， $R_3$  表碳原子數 2 至 10 之  $(k+m)$  價脂肪族羧基， $X$  表氯原子或溴原子， $k$  及  $m$  表符合  $2 \leq k \leq 6$ 、 $0 \leq m \leq 4$ 、 $2 \leq k+m \leq 6$  之整數)

所示之化合物(A1a)。

4. 如申請專利範圍第 2 項之吸水性樹脂交聯劑，其第 1 種鹵代醇化合物(A1)為化學式(IV)

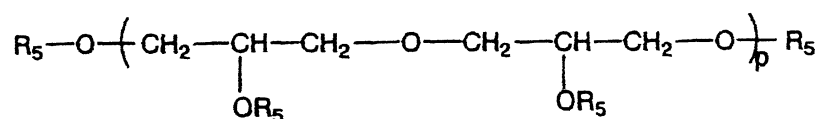


(IV)

(式中， $R_4$  表氫原子或烷基， $X$  表氯原子或溴原子， $n$  表 1 至 50 之整數)

所示之化合物(A1b)。

5. 如申請專利範圍第 2 項之吸水性樹脂交聯劑，其第 1 種鹵代醇化合物(A1)為化學式(V)



(V)

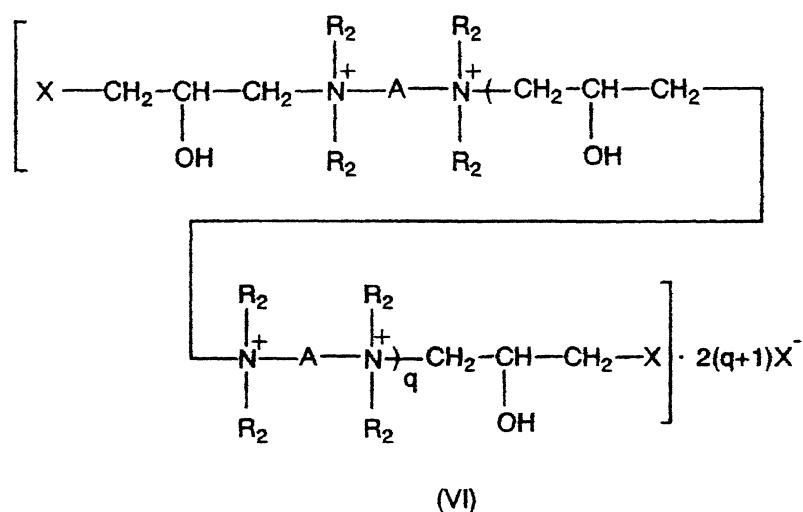
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

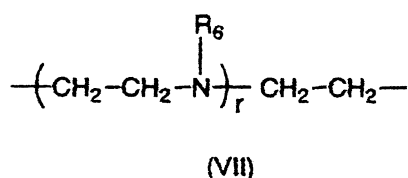
## 六、申請專利範圍

(式中， $R_5$  各自獨立表氫原子或鹵代醇基 Da， $R_5$  中至少有 2 為鹵代醇基 Da， $p$  為 1 至 10 之整數)  
所示之化合物(A1c)。

6. 如申請專利範圍第 2 項之吸水性樹脂交聯劑，其第 1 種鹵代醇化合物(A1)為由寡糖類而得之醣醇與環氧鹵丙烷反應而得且分子內至少有 2 個鹵代醇基 Da 之化合物(A1d)。
7. 如申請專利範圍第 1 項之吸水性樹脂交聯劑，其第 2 種鹵代醇化合物(A2)係含有 2 個以上之化學式(VI)



(式中，A 表碳原子數 2 至 8 之伸烷基，或化學式(VII)



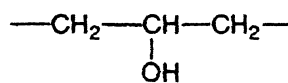
(式中， $R_6$  表碳原子數 1 至 4 之烴基或苯甲基， $r$  表 1 至 3 之整數)

所示之 2 價基 N，或以下化學式(VIII)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

## 六、申請專利範圍



(VIII)

所示之 2 價基 0, R<sub>2</sub> 各自獨立表碳原子數 1 至 4 之烴基或苯甲基, X 表氯原子或溴原子, q 表 0 至 5 之整數)

所示之分子內 4 級銨基與鹵代醇基 Da。

8. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之吸水性樹脂交聯劑, 其中第 1 種鹵代醇化合物(A1)為 10 至 90 重量%而第 2 種鹵代醇化合物(A2)為 90 至 10 重量%。
9. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之吸水性樹脂交聯劑, 其第 1 種鹵代醇化合物(A1)為 40 至 60 重量%而第 2 種鹵代醇化合物(A2)為 60 至 40 重量%。
10. 一種吸水劑, 係於 100 份重含羧酸基及/或羧酸鹼之吸水性樹脂中加入 0.01 至 20 份重申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之吸水性樹脂交聯劑, 再經加熱、交聯而構成者。
11. 一種吸水劑之製造方法, 其特徵為在 100 份重含羧酸基及/或羧酸鹼之吸水性樹脂中, 加入 0.01 至 20 份重之申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之吸水性樹脂交聯劑, 再經加熱而交聯者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線