



(10) 申请公布号 CN 119677785 A

(43) 申请公布日 2025.03.21

(21) 申请号 202380058155.8

(22) 申请日 2023.09.27

(30) 优先权数据

2022-156300 2022.09.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/035291 2023.09.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/071258 JA 2024.04.04

(71) 申请人 住友精化株式会社

地址 日本国兵库县

(72) 发明人 伍贺由伎 淡路直矢

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

专利代理师 王刚 龚敏

(51) Int.Cl.

C08F 2/10 (2006.01)

A61F 13/53 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 20/00 (2006.01)

C08K 3/30 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 101/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书24页 附图2页

(54) 发明名称

吸水性树脂颗粒的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种吸水性树脂颗粒的制造方法,所述吸水性树脂颗粒的吸水性树脂所要求的常规的吸水性能(例如生理盐水吸水量等)良好,进而,可抑制高温高湿下的黄色着色,具备高凝胶稳定性。本发明的吸水性树脂颗粒的制造方法依次具备:工序1,将水溶性烯键式不饱和单体聚合,得到含水凝胶颗粒;工序2,对所述含水凝胶颗粒添加螯合剂、亚硫酸盐系化合物和有机抗氧化剂;以及工序3,对所述含水凝胶颗粒实施表面交联处理,在所述工序2中,添加所述亚硫酸盐系化合物时的所述含水凝胶颗粒的含水率为20质量%以上且75质量%以下。

1. 一种吸水性树脂颗粒的制造方法,其特征在于,依次具备如下工序:
工序1,其中,将水溶性烯键式不饱和单体聚合,得到含水凝胶颗粒;
工序2,其中,对所述含水凝胶颗粒添加螯合剂、亚硫酸盐系化合物和有机抗氧化剂;以及
工序3,其中,对所述含水凝胶颗粒实施表面交联处理,
在所述工序2中,添加所述亚硫酸盐系化合物时的所述含水凝胶颗粒的含水率为20质量%以上且75质量%以下。
2. 根据权利要求1所述的吸水性树脂颗粒的制造方法,其中,所述工序2还包括调整所述含水凝胶颗粒的含水率的工序。
3. 根据权利要求1或2所述的吸水性树脂颗粒的制造方法,其中,在所述工序2中,添加所述螯合剂时的所述含水凝胶颗粒的含水率为20质量%以上。
4. 根据权利要求1或2所述的吸水性树脂颗粒的制造方法,其中,在所述工序2中,添加所述有机抗氧化剂时的所述含水凝胶颗粒的含水率为20质量%以上。
5. 根据权利要求1或2所述的吸水性树脂颗粒的制造方法,其中,在所述工序2中,相对于所述水溶性烯键式不饱和单体100质量份,所述亚硫酸盐系化合物的添加量为0.001质量份以上且3.0质量份以下。
6. 根据权利要求1或2所述的吸水性树脂颗粒的制造方法,其中,在所述工序2中,相对于所述水溶性烯键式不饱和单体100质量份,所述螯合剂的添加量为0.001质量份以上且2.0质量份以下。
7. 根据权利要求1或2所述的吸水性树脂颗粒的制造方法,其中,在所述工序2中,相对于所述亚硫酸盐系化合物100质量份,所述有机抗氧化剂的添加量为0.1质量份以上且20质量份以下。
8. 一种吸水性树脂颗粒,其特征在于,所述吸水性树脂颗粒的生理盐水吸水量为40g/g~70g/g,
在70°C、90%相对湿度的环境下放置14天后的黄色度小于40,
在37°C、60%相对湿度的环境下放置14小时后的凝胶强度为5500N/m²以上。
9. 一种吸收体,其特征在于,是包含权利要求8所述的吸水性树脂颗粒而成的。
10. 一种吸收性物品,其特征在于,是包含权利要求9所述的吸收体而成的。

吸水性树脂颗粒的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及吸水性树脂颗粒的制造方法,更详细而言,涉及构成适合于纸尿裤、生理用卫生巾、失禁用护垫等卫生材料的吸收体的吸水性树脂颗粒的制造方法。

背景技术

[0002] 吸水性树脂近年来广泛用于纸尿裤、生理用卫生巾、失禁用护垫等卫生材料领域。

[0003] 作为这样的吸水性树脂,丙烯酸部分中和盐聚合物的交联物在具有优异的吸水性能的同时,由于作为其原料的丙烯酸在工业上容易获得,因此具有品质稳定且可以廉价制造、且很难发生腐败、劣化等诸多优点,因此被视为优选的吸水性树脂。

现有技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1:日本特开2005-29751号公报

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0005] 吸水性树脂通过吸收人尿等体液而生成的凝胶受到体液中的各种成分(例如尿中的维生素C、铁分等)的影响,可观察到凝胶劣化的现象。因此,进行了各种添加剂(例如人尿稳定剂等)的添加、吸水性树脂的制法的改良。

[0006] 例如,作为还原剂的亚硫酸盐化合物发挥作为人尿稳定剂的效果,可期待提高吸水性树脂的凝胶稳定性。但是,亚硫酸盐化合物相对于吸水性树脂的添加有可能产生吸水性树脂的常规的吸水性能(例如生理盐水吸水量等)的恶化、高温高湿下的黄色着色等问题。

[0007] 在这种情况下,本发明的主要目的在于提供一种吸水性树脂颗粒的制造方法,上述吸水性树脂颗粒的吸水性树脂所要求的常规的吸水性能(例如生理盐水吸水量等)良好,进而可抑制高温高湿下的黄色着色,具备高凝胶稳定性。

用于解决技术问题的技术方案

[0008] 本发明人为了解决上述问题而进行了深入研究。其结果发现,在对将水溶性烯键式不饱和单体聚合而得到的含水凝胶颗粒实施表面交联处理而得到吸水性树脂颗粒的制造方法中,进行对实施表面交联处理前的含水凝胶颗粒添加螯合剂、亚硫酸盐系化合物和有机抗氧化剂的工序,进而,在该工序中,如果添加亚硫酸盐系化合物时的含水凝胶颗粒的含水率为规定的范围内,则吸水性树脂所要求的常规的吸水性能良好,可抑制高温高湿下的黄色着色,可适宜地制造具备高凝胶稳定性的吸水性树脂颗粒。本发明是基于这样的见解进一步反复深入研究从而完成的发明。

[0009] 即,本发明提供具备下述的结构发明。

项1.一种吸水性树脂颗粒的制造方法,其特征在于,依次具备:

工序1,其中,将水溶性烯键式不饱和单体聚合,得到含水凝胶颗粒;

工序2,其中,对上述含水凝胶颗粒添加螯合剂、亚硫酸盐系化合物和有机抗氧化剂;以及

工序3,其中,对上述含水凝胶颗粒实施表面交联处理,

在上述工序2中,添加上述亚硫酸盐系化合物时的上述含水凝胶颗粒的含水率为20质量%以上且75质量%以下。

项2.根据项1记载的吸水性树脂颗粒的制造方法,其中,上述工序2还包含调整上述含水凝胶颗粒的含水率的工序。

项3.根据项1或2记载的吸水性树脂颗粒的制造方法,其中,在上述工序2中,添加上述螯合剂时的上述含水凝胶颗粒的含水率为20质量%以上。

项4.根据项1~3中任一项记载的吸水性树脂颗粒的制造方法,其中,在上述工序2中,添加上述有机抗氧化剂时的上述含水凝胶颗粒的含水率为20质量%以上。

项5.根据项1~4中任一项记载的吸水性树脂颗粒的制造方法,其中,在上述工序2中,相对于上述水溶性烯键式不饱和单体100质量份,上述亚硫酸盐系化合物的添加量为0.001质量份以上且3.0质量份以下。

项6.根据项1~5中任一项记载的吸水性树脂颗粒的制造方法,其中,在上述工序2中,相对于上述水溶性烯键式不饱和单体100质量份,上述螯合剂的添加量为0.001质量份以上且2.0质量份以下。

项7.根据项1~6中任一项记载的吸水性树脂颗粒的制造方法,其中,在上述工序2中,相对于上述亚硫酸盐系化合物100质量份,上述有机抗氧化剂的添加量为0.1质量份以上且20质量份以下。

项8.一种吸水性树脂颗粒,其特征在于,上述吸水性树脂颗粒的生理盐水吸水量为40g/g~70g/g,

在70°C、90%相对湿度的环境下放置14天后的黄色度小于40,

在37°C、60%相对湿度的环境下放置14小时后的凝胶强度为5500N/m²以上。

项9.一种吸收体,其中,上述吸收体是包含权利要求8记载的吸水性树脂颗粒而成的。

项10.一种吸收性物品,其中,上述吸收性物品是包含项9记载的吸收体而成的。

发明效果

[0010] 根据本发明,能够提供一种吸水性树脂颗粒的制造方法,上述吸水性树脂颗粒的吸水性树脂所要求的常规的吸水性能(例如生理盐水吸水量等)良好,进而可抑制高温高湿下的黄色着色,具备高凝胶稳定性。另外,根据本发明,还能够提供生理盐水吸水量良好、可抑制高温高湿下的黄色着色、具备高凝胶稳定性的吸水性树脂颗粒、包含该吸水性树脂颗粒的吸收体、以及包含该吸收体的吸收性物品。

附图说明

[0011] 图1为4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量的测定装置的示意图。

图2为凝胶强度的测定中使用的测定装置的示意图。

具体实施方式

[0012] 在本说明书中，“包含”是指也包括“实质上由…构成”以及“由…构成”（The term “comprising” includes “consisting essentially of” and “consisting of”）。另外，在本说明书中，“（甲基）丙烯酸”是指“丙烯酸或甲基丙烯酸”，“（甲基）丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”。应予说明，“水溶性”是指25℃下在水中显示5质量%以上的溶解性。

[0013] 此外，本说明书中，“~”所连接的数值是指包含“~”的前后的数值作为下限值和上限值的数值范围。在单独记载多个下限值和多个上限值的情况下，能够选择任意的下限值和上限值并以“~”连结。

[0014] 1. 吸水性树脂颗粒的制造方法

本发明的吸水性树脂颗粒的制造方法的特征在于，依次具备：工序1，将水溶性烯键式不饱和单体聚合，得到含水凝胶颗粒；工序2，对上述含水凝胶颗粒添加螯合剂、亚硫酸盐系化合物和有机抗氧化剂；以及工序3，对上述含水凝胶颗粒实施表面交联处理，在上述工序2中，添加上述亚硫酸盐系化合物时的上述含水凝胶颗粒的含水率为20质量%以上且75质量%以下。通过具备这样的特征的本发明的制造方法制造的吸水性树脂颗粒的吸水性树脂所要求的常规的吸水性能（例如生理盐水吸水量等）良好，进而，可抑制高温高湿下的黄色着色，具备高凝胶稳定性。以下，对本发明的吸水性树脂颗粒的制造方法进行详述。

[0015] （工序1）

工序1是将水溶性烯键式不饱和单体聚合而得到含水凝胶颗粒的工序。作为水溶性烯键式不饱和单体的聚合方法，可使用作为代表性聚合法的水溶液聚合法、乳液聚合法、反相悬浮聚合法等。在水溶液聚合法中，将水溶性烯键式不饱和单体水溶液根据需要一边搅拌，一边加热，由此进行聚合。另外，在反相悬浮聚合法中，将水溶性烯键式不饱和单体在烃分散介质中，在搅拌下加热，由此进行聚合。

[0016] 工序1可以进一步包含将水溶性烯键式不饱和单体聚合而得到的含水凝胶粉碎，得到含水凝胶颗粒的工序。应予说明，作为含水凝胶颗粒的聚合方法，在采用反相悬浮聚合法的情况下，由于通过聚合而生成含水凝胶颗粒，因此通常不需要含水凝胶的粉碎。作为得到含水凝胶颗粒的工序1的一例，以下对反相悬浮聚合法的例子进行说明。

[0017] 使水溶性烯键式不饱和单体在烃分散介质中反相悬浮聚合而得到含水凝胶颗粒的方法，是在自由基聚合引发剂的存在下进行聚合。如后所述，可以根据需要在水溶性烯键式不饱和单体中添加内部交联剂而制成具有内部交联结构的含水凝胶颗粒。

[0018] <聚合工序>

[水溶性烯键式不饱和单体]

作为水溶性烯键式不饱和单体，例如可举出（甲基）丙烯酸（本说明书中，将“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”一并表述为“（甲基）丙烯酸”。以下相同）及其盐；2-（甲基）丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸及其盐；（甲基）丙烯酰胺、N,N-二甲基（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酸2-羟乙酯、N-羟甲基（甲基）丙烯酰胺、聚乙二醇单（甲基）丙烯酸酯等非离子性单体；N,N-二乙基氨基乙基（甲基）丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基丙基（甲基）丙烯酸酯、二乙基氨基丙基（甲基）丙烯酰胺等含有氨基的不饱和单体及其季铵化物等。这些水溶性烯键式不饱和单体中，从工业上容易获得等观点出发，优选（甲基）丙烯酸或其盐、（甲基）丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰

胺,更优选(甲基)丙烯酸及其盐。应予说明,这些水溶性烯键式不饱和单体可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0019] 其中,丙烯酸及其盐已被广泛用作吸水性树脂的原材料,这些丙烯酸和/或其盐中,也有时共聚上述其他水溶性烯键式不饱和单体而使用。在这种情况下,丙烯酸和/或其盐作为主要的水溶性烯键式不饱和单体,优选相对于总水溶性烯键式不饱和单体使用70摩尔%~100摩尔%。

[0020] 水溶性烯键式不饱和单体可以以水溶液的状态分散在烃分散介质中,供于反相悬浮聚合。水溶性烯键式不饱和单体通过形成水溶液,能够提高在烃分散介质中的分散效率。作为该水溶液中的水溶性烯键式不饱和单体的浓度,优选为20质量%~饱和浓度以下的范围。另外,作为水溶性烯键式不饱和单体的浓度,更优选为55质量%以下,进一步优选为50质量%以下,更进一步优选为45质量%以下。另一方面,作为水溶性烯键式不饱和单体的浓度,更优选为25质量%以上,进一步优选为28质量%以上,更进一步优选为30质量%以上。

[0021] 水溶性烯键式不饱和单体在如(甲基)丙烯酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等那样具有酸基的情况下,也可以根据需要使用其酸基预先被碱性中和剂中和的物质。作为这样的碱性中和剂,例如可举出氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、碳酸钾等碱金属盐;氨等。另外,这些碱性中和剂为了简便中和操作,可以制成水溶液的状态而使用。应予说明,上述的碱性中和剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0022] 作为利用碱性中和剂的水溶性烯键式不饱和单体的中和度,作为相对于水溶性烯键式不饱和单体所具有的全部酸基的中和度,优选为10摩尔%~100摩尔%,更优选为30摩尔%~90摩尔%,进一步优选为40摩尔%~85摩尔%,更进一步优选为50摩尔%~80摩尔%。

[0023] [自由基聚合引发剂]

作为该聚合工序中添加的自由基聚合引发剂,例如可举出:过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠等过硫酸盐类,过氧化甲基乙基酮、过氧化甲基异丁基酮、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基异丙苯、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化氢等过氧化物类;以及2,2'-偶氮双(2-脞基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(N-苯基脞基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(N-烯丙基脞基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双{2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺}、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)-丙酰胺]、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)等偶氮化合物等。这些自由基聚合引发剂中,从获得容易且容易操作的观点出发,优选可举出过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠和2,2'-偶氮双(2-脞基丙烷)二盐酸盐。这些自由基聚合引发剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。另外,上述自由基聚合引发剂也可与亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫酸亚铁、以及L-抗坏血酸等还原剂并用,作为氧化还原聚合引发剂使用。

[0024] 作为自由基聚合引发剂的使用量,例如,相对于水溶性烯键式不饱和单体1摩尔,可举出0.00005摩尔~0.01摩尔。通过满足这种使用量,可避免发生剧烈的聚合反应,并可使聚合反应在适当的时间内完成。

[0025] [内部交联剂]

作为内部交联剂,可举出能够交联使用的水溶性烯键式不饱和单体的聚合物的交

联剂,例如,可举出使(聚)乙二醇[(“聚”)是指有“聚”的前缀的情况和没有“聚”的前缀的情况。以下相同)、(聚)丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷、(聚)甘油等二元醇、三元醇等多元醇类与(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸等的饱和酸反应而得到的饱和聚酯类;N,N-亚甲基双丙烯酰胺等双丙烯酰胺类;使聚环氧化物与(甲基)丙烯酸反应而得到的二(甲基)丙烯酸酯类或三(甲基)丙烯酸酯类;使甲苯二异氰酸酯、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而得到的二(甲基)丙烯酸氨基甲酰酯类;烯丙基淀粉、烯丙基纤维素、邻苯二甲酸二烯丙酯、N,N',N"-三烯丙基异氰脲酸酯、二乙烯基苯等具有两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基化合物、三缩水甘油基化合物等多缩水甘油基化合物;表氯醇、表溴醇、 α -甲基表氯醇等表卤醇化合物;2,4-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等异氰酸酯化合物等具有2个以上反应性官能团的化合物;3-甲基-3-羟甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷、3-丁基-3-羟甲基氧杂环丁烷、3-甲基-3-羟乙基氧杂环丁烷、3-乙基-3-羟乙基氧杂环丁烷、3-丁基-3-羟乙基氧杂环丁烷等氧杂环丁烷化合物等。这些内部交联剂中,优选使用多缩水甘油基化合物,更优选使用二缩水甘油醚化合物,优选使用(聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)丙二醇二缩水甘油醚、(聚)甘油二缩水甘油醚。这些内部交联剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0026] 作为内部交联剂的使用量,相对于水溶性烯键式不饱和单体1摩尔,优选为0.000001摩尔~0.02摩尔,更优选为0.00001摩尔~0.01摩尔,进一步优选为0.00001~0.005摩尔,更进一步优选为0.00005摩尔~0.002摩尔。

[0027] [烃分散介质]

作为烃分散介质,例如可举出正己烷、正庚烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、2,3-二甲基戊烷、3-乙基戊烷、正辛烷等碳原子数6~8的脂肪族烃;环己烷、甲基环己烷、环戊烷、甲基环戊烷、反式-1,2-二甲基环戊烷、顺式-1,3-二甲基环戊烷、反式-1,3-二甲基环戊烷等脂环族烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等。这些烃分散介质中,从工业上容易获得、品质稳定且廉价的观点出发,特别优选使用正己烷、正庚烷、环己烷。这些烃分散介质可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。应予说明,作为烃分散介质的混合物的例子,使用Exxso1庚烷(ExxonMobil公司制造:含有庚烷及其异构体的烃75质量%~85质量%)等市售品,也能够得到适宜的结果。

[0028] 作为烃分散介质的使用量,从均匀地分散水溶性烯键式不饱和单体、容易控制聚合温度的观点出发,相对于第一阶段的水溶性烯键式不饱和单体100质量份,优选为100质量份~1500质量份,更优选为200质量份~1400质量份。应予说明,如后所述,反相悬浮聚合是以一阶段(单阶段)或二阶段以上的多阶段进行的,上述的第一阶段的聚合是指单阶段聚合或多阶段聚合中的第一阶段的聚合反应(以下也相同)。

[0029] [分散稳定剂]

(表面活性剂)

在反相悬浮聚合中,为了提高水溶性烯键式不饱和单体在烃分散介质中的分散稳定性,也能够使用分散稳定剂。作为该分散稳定剂,能够使用表面活性剂。

[0030] 作为表面活性剂,能够使用例如:蔗糖脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙

烯山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯蓖麻油、聚氧乙烯氢化蓖麻油、烷基烯丙基甲醛缩合聚氧乙烯醚、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、烷基葡萄糖苷、N-烷基葡萄糖酰胺、聚氧乙烯脂肪酸酰胺、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基醚的磷酸酯、聚氧乙烯烷基烯丙基醚的磷酸酯等。这些表面活性剂中,从单体的分散稳定性方面考虑,特别优选使用脱水山梨醇脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯。这些表面活性剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0031] 作为表面活性剂的使用量,相对于第一阶段的水溶性烯键式不饱和单体100质量份,优选为0.1质量份~30质量份,更优选为0.3质量份~20质量份。

[0032] (高分子系分散剂)

另外,作为反相悬浮聚合中使用的分散稳定剂,可以与上述表面活性剂一起,并用高分子系分散剂。

[0033] 作为高分子系分散剂,例如,可举出马来酸酐改性聚乙烯、马来酸酐改性聚丙烯、马来酸酐改性乙烯-丙烯共聚物、马来酸酐改性EPDM(乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)、马来酸酐改性聚丁二烯、马来酸酐-乙烯共聚物、马来酸酐-丙烯共聚物、马来酸酐-乙烯-丙烯共聚物、马来酸酐-丁二烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、氧化型聚乙烯、氧化型聚丙烯、氧化型乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素等。这些高分子系分散剂中,从单体分散稳定性方面考虑,特别优选使用马来酸酐改性聚乙烯、马来酸酐改性聚丙烯、马来酸酐改性乙烯-丙烯共聚物、马来酸酐-乙烯共聚物、马来酸酐-丙烯共聚物、马来酸酐-乙烯-丙烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、氧化型聚乙烯、氧化型聚丙烯、氧化型乙烯-丙烯共聚物。这些高分子系分散剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0034] 作为高分子系分散剂的使用量,相对于第一阶段的水溶性烯键式不饱和单体100质量份,优选为0.1质量份~30质量份,更优选为0.3质量份~20质量份。

[0035] [其他成分]

根据需要向包含水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中添加其他成分,进行反相悬浮聚合。作为其他成分,能够添加增稠剂、链转移剂等各种添加剂。

[0036] 作为一例,能够对包含水溶性烯键式不饱和单体的水溶液添加增稠剂,进行反相悬浮聚合。通过这样添加增稠剂,调整水溶液的粘度,能够控制反相悬浮聚合中所得到的中值粒径。

[0037] 作为增稠剂,能够使用例如:羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、甲基纤维素、羧甲基纤维素、聚丙烯酸、聚丙烯酸(部分)中和物、聚乙二醇、聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、糊精、海藻酸钠、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚环氧乙烷等。应予说明,如果聚合时的搅拌速度相同,则有水溶性烯键式不饱和单体水溶液的粘度越高,得到的颗粒的一次颗粒和/或二次颗粒越大的倾向。

[0038] [反相悬浮聚合]

在进行反相悬浮聚合时,例如,使包含水溶性烯键式不饱和单体的单体水溶液在分散稳定剂存在下分散在烃分散介质中。此时,如果是开始聚合反应之前,则分散稳定剂(表面活性剂、高分子系分散剂)的添加时期在单体水溶液添加之前或之后都可以。

[0039] 其中,从容易降低得到的吸水性树脂颗粒中残留的烃分散介质的观点出发,优

选在分散有高分子系分散剂的烃分散介质中,使单体水溶液分散后,进而使表面活性剂分散后进行聚合。

[0040] 这样的反相悬浮聚合能够以一阶段或二阶段以上的多阶段进行。另外,从提高生产率的观点出发,优选以二~三阶段进行。

[0041] 在以二阶段以上的多阶段进行反相悬浮聚合的情况下,在进行第一阶段的反相悬浮聚合之后,在由第一阶段的聚合反应得到的反应混合物中添加水溶性烯键式不饱和单体并进行混合,以与第一阶段相同的方法进行第二阶段以后的反相悬浮聚合即可。在第二阶段以后的各阶段的反相悬浮聚合中,优选除了水溶性烯键式不饱和单体之外,将自由基聚合引发剂以在第二阶段以后的各阶段的反相悬浮聚合时添加的水溶性烯键式不饱和单体的量作为基准,在上述的各成分相对于水溶性烯键式不饱和单体的摩尔比的范围内添加,进行反相悬浮聚合。应予说明,在第二阶段以后的聚合中,根据需要,也可以将内部交联剂添加到水溶性烯键式不饱和单体中。

[0042] 作为聚合反应的反应温度,从使聚合迅速地进行、缩短聚合时间,从而提高经济性,并且容易地除去聚合热而使反应顺利进行的观点出发,优选为20°C~110°C,更优选为40°C~90°C。

[0043] (工序2)

工序2是对工序1中得到的含水凝胶颗粒添加螯合剂、亚硫酸盐系化合物和有机抗氧化剂的工序。本发明在工序2中,添加亚硫酸盐系化合物时的含水凝胶颗粒的含水率为20质量%以上且75质量%以下。

[0044] 从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,对含水凝胶颗粒添加亚硫酸盐系化合物时的含水凝胶颗粒的含水率优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上,优选的范围为20质量%~75质量%、30质量%~75质量%等。

[0045] 另外,从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,在工序2中,对含水凝胶颗粒添加螯合剂时的含水凝胶颗粒的含水率优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上,另外,优选为150质量%以下,更优选为100质量%以下,进一步优选为75质量%以下,优选的范围为20质量%~150质量%、20质量%~75质量%、30质量%~75质量%等。

[0046] 另外,从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,在工序2中,对含水凝胶颗粒添加有机抗氧化剂时的含水凝胶颗粒的含水率优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上,另外,优选为150质量%以下,更优选为100质量%以下,进一步优选为75质量%以下,优选的范围为20质量%~150质量%、20质量%~75质量%、30质量%~75质量%等。

[0047] 工序2优选还包含调整工序1中得到的含水凝胶颗粒的含水率的工序。例如在工序1中生成的含水凝胶颗粒的含水率小于20质量%的情况下,对含水凝胶颗粒添加水,在含水率超过75质量%的情况下,加热含水凝胶颗粒并使水分蒸发,能够将含水率调整至20质量%以上且75质量%以下的范围内。例如在通过反相悬浮聚合法等生成含水凝胶颗粒的情况下,得到的含水凝胶颗粒的含水率通常超过75质量%(例如,含水率大多在100质量%~250质量%的范围内),因此设置调整工序1中得到的含水凝胶颗粒的含水率的工序是有效的。

[0048] 关于对含水凝胶颗粒添加螯合剂、亚硫酸盐系化合物和有机抗氧化剂的顺序,没有特别限制。例如,能够按照螯合剂、亚硫酸盐系化合物和有机抗氧化剂的顺序添加,也可以同时添加至少两种。

[0049] 从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,在工序2中,相对于水溶性烯键式不饱和单体100质量份,亚硫酸盐系化合物的添加量优选为0.001质量份以上,更优选为0.01质量份以上,进一步优选为0.05质量份以上,另外,优选为3.0质量份以下,更优选为1.0质量份以下,进一步优选为0.50质量份以下,进一步优选为0.25质量份以下,优选的范围为0.001质量份~3.0质量份、0.01质量份~1.0质量份等。

[0050] 另外,从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,在工序2中,相对于水溶性烯键式不饱和单体100质量份,螯合剂的添加量优选为0.001质量份以上,更优选为0.002质量份以上,进一步优选为0.003质量份以上,另外,优选为2.0质量份以下,更优选为1.0质量份以下,更优选为0.50质量份以下,进一步优选为0.10质量份以下,进一步优选为0.05质量份以下,优选的范围为0.001质量份~2.0质量份、0.002质量份~1.0质量份等。

[0051] 另外,从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,在工序2中,相对于亚硫酸盐系化合物100质量份,有机抗氧化剂的添加量优选为0.10质量份以上,更优选为0.30质量份以上,另外,优选为20质量份以下,更优选为10质量份以下,优选的范围为0.10质量份~20质量份、0.30质量份~10质量份等。

[0052] 从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,螯合剂、亚硫酸盐系化合物和有机抗氧化剂优选分别以水溶液的形态添加到含水凝胶颗粒中。水溶液中的各成分浓度分别以成为上述的添加量的方式进行调整即可。例如,作为对含水凝胶颗粒添加的螯合剂水溶液的浓度,优选为0.1质量%~50质量%,更优选为0.5质量%~40质量%。另外,作为对含水凝胶颗粒添加的亚硫酸盐系化合物水溶液的浓度,优选为1质量%~20质量%,更优选为5质量%~20质量%。另外,作为对含水凝胶颗粒添加的有机抗氧化剂水溶液的浓度,优选为0.01质量%~10质量%,更优选为0.1质量%~5质量%。

[0053] 从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,作为亚硫酸盐系化合物,优选可举出亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸钙、亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、亚硫酸氢铵、焦亚硫酸钠和焦亚硫酸钾。亚硫酸盐系化合物可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0054] 从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,作为螯合剂,优选可举出乙二胺-N,N'-二琥珀酸、二亚乙基三胺五乙酸、乙二醇乙基醚二胺四乙酸、乙二胺四亚甲基膦酸、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸等。螯合剂可以以盐的形态存在。作为盐,可举出钠盐、钾盐等。螯合剂可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0055] 从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,作为有机抗氧化剂,优选可举出抗坏血酸类、异抗坏血酸类、没食子酸类、原儿茶酸类、苯并咪唑类和烷基羟基苯甲醚类。有机抗氧化剂可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0056] (工序3)

工序3是对工序2中添加了螯合剂、亚硫酸盐系化合物和有机抗氧化剂的含水凝胶颗粒实施表面交联的工序。通过表面交联,含水凝胶颗粒的表面被交联(表面交联反应)。通过对具有内部交联结构的含水凝胶颗粒实施表面交联反应,能够提高吸水性树脂颗粒的表面附近的交联密度,得到提高了载荷下的生理盐水吸水量等各种性能的吸水性树脂颗粒。

[0057] 作为表面交联剂,能够举出具有两个以上反应性官能团的化合物。例如可举出:乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、聚甘油等多元醇类;(聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)甘油二缩水甘油醚、(聚)甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、(聚)丙二醇多缩水甘油醚、(聚)甘油聚缩水甘油醚等多缩水甘油基化合物;表氯醇、表溴醇、 α -甲基表氯醇等卤代环氧化合物;2,4-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等异氰酸酯化合物;3-甲基-3-羟甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷、3-丁基-3-羟甲基氧杂环丁烷、3-甲基-3-羟乙基氧杂环丁烷、3-乙基-3-羟乙基氧杂环丁烷、3-丁基-3-羟乙基氧杂环丁烷等氧杂环丁烷化合物;1,2-亚乙基双噁唑啉等噁唑啉化合物;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,3-二噁烷-2-酮、4-甲基-1,3-二噁烷-2-酮、4,6-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮、1,3-二氧戊环-2-酮等碳酸酯化合物(例如碳酸亚烷基酯);双[N,N-二(β -羟乙基)]己二酰胺等羟基烷基酰胺化合物。这些表面交联剂中,优选乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、聚甘油等多元醇类;(聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)甘油二缩水甘油醚、(聚)甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、(聚)丙二醇多缩水甘油醚、(聚)甘油聚缩水甘油醚等多缩水甘油基化合物;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,3-二噁烷-2-酮、4-甲基-1,3-二噁烷-2-酮、4,6-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮、1,3-二氧戊环-2-酮等碳酸酯化合物(例如碳酸亚烷基酯)。这些表面交联剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0058] 作为表面交联剂的使用量,相对于聚合中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摩尔~0.01摩尔,更优选为0.00005摩尔~0.005摩尔,进一步优选为0.0001摩尔~0.002摩尔。

[0059] 作为表面交联剂的添加方法,可将表面交联剂以原样添加或作为水溶液添加,也可根据需要作为将亲水性有机溶剂用作溶剂的溶液而添加。作为亲水性有机溶剂,例如可举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等低级醇类;丙酮、甲基乙基酮等酮类;二乙醚、二噁烷、四氢呋喃等醚类;N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类;二甲亚砷等亚砷类等。这些亲水性有机溶剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用,或者与水形成混合溶剂使用。

[0060] 对含水凝胶颗粒添加表面交联剂时的含水凝胶颗粒的含水率优选为1质量%~75质量%的范围,更优选为5质量%~60质量%的范围,进一步优选为10质量%~50质量%的范围,更进一步优选为15质量%~40质量%的范围。

[0061] 作为表面交联反应中的反应温度,优选为50°C~250°C,更优选为60°C~180°C,进一步优选为60°C~140°C,更进一步优选为70°C~120°C。另外,作为表面交联反应的反应时间,优选为1分钟~300分钟,更优选为5分钟~200分钟。

[0062] 工序3优选还包含对含水凝胶颗粒进行表面处理而得到的吸水性树脂颗粒的干燥工序。更具体地,进行上述反相悬浮聚合后,可以包含通过从外部施加热等能量,利用蒸馏除去水、烃分散介质等的干燥工序。在进行反相悬浮聚合后的含水凝胶颗粒的干燥的情况下,将烃分散介质中分散有含水凝胶颗粒的体系加热,由此将水和烃分散介质利用共沸蒸馏暂时蒸馏除去到体系外。此时,如果仅将蒸馏除去到体系外,则可以进

行连续共沸蒸馏。这种情况下,干燥中的体系内的温度维持在与烃分散介质共沸的温度以下,因此从不易使树脂劣化等观点出发是优选的。接着,通过蒸馏除去水和烃分散介质,得到干燥的吸水性树脂颗粒。通过控制该聚合后的干燥工序的处理条件而调整脱水量,能够控制所得到的吸水性树脂颗粒的各性能。

[0063] 在干燥工序中,可以在常压下进行利用蒸馏的干燥处理,也可以在减压下进行。另外,从提高干燥效率的观点出发,也可以在氮气等气流下进行。在常压下进行干燥处理的情况下,作为干燥温度,优选为70°C~250°C,更优选为80°C~180°C,进一步优选为80°C~140°C,更进一步优选为90°C~130°C。另外,在减压下进行干燥处理的情况下,作为干燥温度,优选为40°C~160°C,更优选为50°C~110°C。

[0064] 通过本发明的制造方法得到的吸水性树脂颗粒的干燥减量优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下,优选的范围为1质量%~10质量%等。

[0065] 应予说明,在通过反相悬浮聚合进行单体的聚合后进行利用表面交联剂的表面交联工序的情况下,在该表面交联工序结束后,进行上述的利用蒸馏的干燥工序。或者,也可以同时进行表面交联工序和干燥工序。

[0066] 本发明的吸水性树脂颗粒可以包含与目的相应的添加剂。作为这样的添加剂,可举出无机粉末、表面活性剂、氧化剂、自由基链抑制剂、抗菌剂等。例如,通过相对于吸水性树脂颗粒100质量份添加0.05质量份~5质量份的非晶质二氧化硅作为无机粉末,能够进一步提高吸水性树脂颗粒的流动性。应予说明,上述添加剂优选为亲水性或水溶性。应予说明,上述添加剂优选添加到表面交联工序后得到的吸水性树脂颗粒中。

[0067] 在本发明的吸水性树脂颗粒中,包含水分(干燥减量)的吸水性树脂(除添加剂以外)的含有率优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上。

[0068] 通过本发明的制造方法得到的吸水性树脂颗粒,吸水性树脂所要求的常规的吸水性能(例如生理盐水吸水量等)良好,进而,可抑制高温高湿下的黄色着色,具备高凝胶稳定性。

[0069] 本发明的吸水性树脂颗粒例如生理盐水吸水量为40g/g~70g/g,在70°C、90%相对湿度的环境下放置14天后的黄色度小于40,在37°C、60%相对湿度的环境下放置14小时后的凝胶强度为5500N/m²以上。本发明的吸水性树脂颗粒通过本发明的制造方法适宜地制造,但并不限定于通过该制造方法制造的吸水性树脂颗粒,只要满足上述的生理盐水吸水量、在70°C、90%相对湿度的环境下放置14天后的黄色度、以及在37°C、60%相对湿度的环境下放置14小时后的凝胶强度即可。

[0070] 本发明的吸水性树脂颗粒的生理盐水吸水量优选为40g/g以上,更优选为45g/g以上,进一步优选为50g/g以上,另外,从抑制吸水后的凝胶的滑腻的观点出发,作为上限值,优选为70g/g以下,优选的范围为40g/g~70g/g、45g/g~70g/g等。

[0071] 本发明的吸水性树脂颗粒的生理盐水保水量优选为25g/g以上,进一步优选为30g/g以上,另外,优选为60g/g以下,更优选为55g/g以下,进一步优选为50g/g以下,优选的范围为25g/g~60g/g、30g/g~55g/g等。

[0072] 另外,通过本发明的制造方法得到的吸水性树脂颗粒在4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量优选为5mL/g以上,进一步优选为10mL/g以上,另外,优选为40mL/g以下,更优选为

35mL/g以下,进一步优选为30mL/g以下,优选的范围为5mL/g~40mL/g、10mL/g~30mL/g等。

[0073] 吸水性树脂颗粒的生理盐水吸水量、生理盐水保水量和4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量分别为通过实施例中记载的方法测定的值。

[0074] 此外,本发明的吸水性树脂颗粒的通过实施例中记载的方法评价的“黄色度的初始值”优选小于20,更优选小于15,进一步优选小于10。应予说明,该黄色度的下限例如为0。

[0075] 另外,本发明的吸水性树脂颗粒的通过实施例中记载的方法评价的“在70°C、90%相对湿度的环境下放置7天后的黄色度”优选小于40,更优选小于38,进一步优选小于30。应予说明,该黄色度的下限例如为5。

[0076] 另外,本发明的吸水性树脂颗粒的通过实施例中记载的方法评价的“在70°C、90%相对湿度的环境下放置14天后的黄色度”优选小于40,进一步优选小于38。应予说明,该黄色度的下限例如为10。

[0077] 本发明的吸水性树脂颗粒的通过实施例中记载的方法评价的“凝胶强度的初始值”优选为5500N/m²以上,更优选为6200N/m²以上。应予说明,关于该凝胶强度的初始值的上限,例如为20000N/m²。

[0078] 另外,本发明的吸水性树脂颗粒的通过实施例中记载的方法评价的“在37°C静置14小时后的凝胶强度”优选为5500N/m²以上,更优选为6200N/m²以上。应予说明,关于该凝胶强度的上限,例如为20000N/m²。

[0079] 2.吸收体、吸收性物品

本发明的吸水性树脂颗粒构成例如在生理用品、纸尿裤等卫生材料中使用的吸收体,适用于包含上述吸收体的吸收性物品。

[0080] 在此,使用了本发明的吸水性树脂颗粒的吸收体包含本发明的吸水性树脂颗粒。吸收体可以进一步包含亲水性纤维。作为吸收体的构成,可举出将吸水性树脂颗粒固定无纺布上或多个无纺布之间的形态的片状结构体、通过将吸水性树脂颗粒和亲水性纤维以成为均匀的组成的方式混合而得到的混合分散体、在层状的亲水性纤维之间夹着吸水性树脂颗粒的夹层结构体、用薄纸包住吸水性树脂颗粒和亲水性纤维而成的结构体等。应予说明,吸收体中可以配合其他成分,例如用于提高吸收体的形态保持性能的热熔接性合成纤维、热熔粘接剂、粘接性乳液等粘接性粘合剂。

[0081] 作为吸收体中的吸水性树脂颗粒的含有率,优选为5质量%~100质量%,更优选为10质量%~95质量%,进一步优选为20质量%~90质量%,更进一步优选为30质量%~80质量%。

[0082] 作为亲水性纤维,可举出从木材获得的棉状纸浆、机械纸浆、化学纸浆、半化学纸浆等纤维素纤维,人造丝、醋酸纤维素等人造纤维素纤维,包含经亲水化处理的聚酰胺、聚酯、聚烯烃等合成树脂的纤维等。亲水性纤维的平均纤维长度通常为0.1mm~10mm,或为0.5mm~5mm。

[0083] 能够通过将使用了本发明的吸水性树脂颗粒的吸收体保持在液体可通过的透液性片材(顶部片材)和液体不能通过的非透液性片材(背面片材)之间,从而制成本发明的吸收性物品。透液性片材配置在与身体接触的一侧,非透液性片材配置在与身体接触的相反侧。

[0084] 作为透液性片材,可举出包含聚乙烯、聚丙烯、聚酯等纤维的热风型、纺粘型、化学

键合型、针刺型等无纺布以及多孔质的合成树脂片材等。另外,作为非透液性片材,可举出包含聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等树脂的合成树脂膜等。

实施例

[0085] 以下,示出实施例和比较例详细地说明本发明。但是,本发明的吸水性树脂颗粒及其制造方法并不限于实施例。

[0086] 应予说明,下述制造例中得到的吸水性树脂颗粒、实施例和比较例中得到的吸水性树脂颗粒通过以下各种试验进行评价。应予说明,在没有特别说明的情况下,测定在温度 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $50\pm 10\%$ 的环境下实施。

[0087] <实施例1>

[含水凝胶颗粒的制造工序(工序1)]

作为回流冷凝器、滴液漏斗、氮气导入管、以及搅拌器,准备了具备以两阶段具有翼径为5cm的4枚倾斜桨翼的搅拌翼的内径11cm、2L容积的圆底圆筒型可分离式烧瓶。在该烧瓶中,取作为烃分散介质的正庚烷293g,添加作为高分子系分散剂的马来酸酐改性乙烯-丙烯共聚物(三井化学株式会社,HI-WAX1105A)0.736g,边搅拌边升温至 80°C ,溶解分散剂后,冷却至 50°C 。另一方面,在内容积300mL的烧杯中,取作为水溶性烯键式不饱和单体的80.5质量%的丙烯酸水溶液92.0g(1.03摩尔),一边用冰水冷却,一边滴加20.9质量%的氢氧化钠水溶液147.7g,进行75摩尔%的中和后,加入作为水溶性自由基聚合剂的过硫酸钾0.0736g(0.272毫摩尔)、作为内部交联剂的乙二醇二缩水甘油醚0.010g(0.057毫摩尔)并溶解,制备第一阶段的水性液。然后,将上述制备的水性液添加到可分离式烧瓶中,搅拌10分钟后,在20mL-管形瓶中,进一步添加在正庚烷6.62g中加热溶解有作为表面活性剂的HLB3的蔗糖硬脂酸酯(三菱化学食品株式会社,RYOTOSugarEsterS-370)0.736g的表面活性剂溶液,一边将搅拌器的转速设为500rpm进行搅拌,一边将体系内用氮气充分置换后,将烧瓶浸渍于 70°C 的水浴中进行升温,进行60分钟聚合,由此得到第一阶段的聚合浆料液。

[0088] 另一方面,在另一内容积500mL的烧杯中,取作为水溶性烯键式不饱和单体的80.5质量%的丙烯酸水溶液128.8g(1.44摩尔),一边用冰水冷却,一边滴加27质量%的氢氧化钠水溶液160.0g,进行75摩尔%的中和后,加入作为水溶性自由基聚合引发剂的过硫酸钾0.103g(0.381毫摩尔)、作为内部交联剂的乙二醇二缩水甘油醚0.0116g(0.067毫摩尔)并溶解,制备第二阶段的水性液。

[0089] 一边将搅拌机的转速设为1000rpm进行搅拌,一边将上述的可分离式烧瓶体系内冷却至 27°C 后,将上述第二阶段的水性液的全量添加至第一阶段的聚合浆料液中,将体系内用氮气置换30分钟后,再次将烧瓶浸渍于 70°C 的水浴中进行升温,进行60分钟聚合反应,得到含水凝胶颗粒。

[0090] [向含水凝胶颗粒添加添加剂的工序(工序2)]

得到上述含水凝胶颗粒后,将烧瓶浸渍于设定为 125°C 的油浴中,通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流一边将175.1g的水排出到体系外(第一含水率调整工序)。然后,在搅拌下添加0.5质量%的乙二胺- N,N' -二琥珀酸三钠水溶液4.42g。此时,添加上述乙二胺- N,N' -二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为62质量%。接着,在搅拌下添加20质量%的亚硫酸钠水溶液2.21g。此时,添加上述亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为64质量%。接着,在搅拌下添加0.2质量%的L(+)-抗坏血酸水溶液2.21g。此

时,添加上述L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为65质量%。

[0091] [表面交联工序(工序3)]

然后,再次通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流,一边将84.7g的水排出至体系外。然后,向烧瓶中添加作为表面交联剂的2质量%的乙二醇二缩水甘油醚水溶液4.42g(0.507毫摩尔),在83°C下保持两小时。然后,在125°C下使正庚烷蒸发并干燥,进而使其通过网眼850 μ m的筛,由此得到吸水性树脂颗粒225.7g。

[0092] [向吸水性树脂颗粒添加添加剂的工序]

相对于得到的吸水性树脂颗粒100质量份,混合0.5质量份的非晶质二氧化硅(Oriental Silicas Corporation、Tokusil NP-S),由此得到吸水性树脂颗粒(1)226.8g。吸水性树脂颗粒(1)的生理盐水吸水量为65g/g,生理盐水保水量为43g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为14mL/g。

[0093] <比较例1>

在实施例1中,不使用0.5质量%的乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液4.42g、以及将在[表面交联工序]中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由84.7g变更为80.3g,除此以外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(2)224.0g。应予说明,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为62质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为63质量%。吸水性树脂颗粒(2)的生理盐水吸水量为62g/g,生理盐水保水量为42g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为18mL/g。

[0094] <比较例2>

在实施例1中,不使用20质量%的亚硫酸钠水溶液、以及将[表面交联工序]中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由84.7g变更为83.0g,除此以外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(3)225.5g。应予说明,添加乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为62质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为64质量%。吸水性树脂颗粒(3)的生理盐水吸水量为61g/g,生理盐水保水量为37g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为18mL/g。

[0095] <比较例3>

在实施例1中,不使用0.1质量%的L(+)-抗坏血酸水溶液、以及将[表面交联工序]中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由84.7g变更为82.5g,除此以外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(4)224.8g。应予说明,添加乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为62质量%,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为64质量%。吸水性树脂颗粒(4)的生理盐水吸水量为73g/g,生理盐水保水量为42g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为16mL/g。

[0096] <实施例2>

在实施例1中,将第一含水率调整工序中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由175.1g变更为253.8g、以及将[表面交联工序]中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由84.7g变更为6.1g,除此以外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(5)221.4g。应予说明,添加乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为26质量%,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为28质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为29质量%。吸水性树脂颗粒

(5)的生理盐水吸水量为59g/g,生理盐水保水量为36g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为23mL/g。

[0097] <实施例3>

在实施例1中,将在第一含水率调整工序中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由175.1g变更为223.2g、以及将在[表面交联工序]中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由84.7g变更为36.7g,除此以外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(6)223.8g。应予说明,添加乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为40质量%,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为42质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为43质量%。吸水性树脂颗粒(6)的生理盐水吸水量为66g/g,生理盐水保水量为43g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为12mL/g。

[0098] <实施例4>

在实施例1中,将在第一含水率调整工序中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由175.1g变更为157.6g、以及将在[表面交联工序]中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由84.7g变更为102.2g,除此以外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(7)225.1g。应予说明,添加乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为70质量%,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为72质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为73质量%。吸水性树脂颗粒(7)的生理盐水吸水量为64g/g,生理盐水保水量为42g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为12mL/g。

[0099] <比较例4>

在实施例1中,将在第一含水率调整工序中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由175.1g变更为135.8g、以及将在[表面交联工序]中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由84.7g变更为124.1g,除此以外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(8)223.8g。应予说明,添加乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为80质量%,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为82质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为83质量%。吸水性树脂颗粒(8)的生理盐水吸水量为67g/g,生理盐水保水量为46g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为12mL/g。

[0100] <比较例5>

[含水凝胶颗粒的制造工序(工序1)]

进行与实施例1的[含水凝胶颗粒的制造工序]相同的操作,得到含水凝胶颗粒。

[0101] [向含水凝胶颗粒添加添加剂的工序(工序2)]

得到上述含水凝胶颗粒后,将烧瓶浸渍于设定为125°C的油浴中,通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流一边将135.8g的水排出到体系外(第一含水率调整工序)。然后,在搅拌下添加20质量%的亚硫酸钠水溶液2.21g。此时,添加上述亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为80质量%。然后,再次通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流,一边将89.2g的水排出到体系外(第二含水率调整工序)。然后,在搅拌下添加0.5质量%的乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液4.42g。此时,添加上述乙二胺-N,N'-二琥珀酸三

钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为40质量%。接着,在搅拌下添加0.2质量%的L(+)-抗坏血酸水溶液2.21g。此时,添加上述L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为42质量%。

[0102] [表面交联工序(工序3)]

然后,再次通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流,一边将34.9g的水排出至体系外。然后,向烧瓶中添加作为表面交联剂的2质量%的乙二醇二缩水甘油醚水溶液4.42g(0.507毫摩尔),在83°C下保持两小时。然后,在125°C下使正庚烷蒸发并干燥,进而使其通过网眼850 μ m的筛,由此得到吸水性树脂颗粒221.1g。

[0103] [向吸水性树脂颗粒添加添加剂的工序]

进行与实施例1的[向吸水性树脂颗粒添加添加剂的工序]相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(9)222.2g。吸水性树脂颗粒(9)的生理盐水吸水量为65g/g,生理盐水保水量为43g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为14mL/g。

[0104] <实施例5>

[含水凝胶颗粒的制造工序(工序1)]

进行与实施例1的[含水凝胶颗粒的制造工序]相同的操作,得到含水凝胶颗粒。

[0105] [向含水凝胶颗粒添加添加剂的工序(工序2)]

得到上述含水凝胶颗粒后,将烧瓶浸渍于设定为125°C的油浴中,通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流一边将135.8g的水排出到体系外(第一含水率调整工序)。然后,在搅拌下添加0.5质量%的乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液4.42g。此时,添加上述乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为80质量%。然后,再次通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流,一边将91.8g的水排出到体系外(第二含水率调整工序)。然后,在搅拌下添加20质量%的亚硫酸钠水溶液2.21g。此时,添加上述亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为40质量%。接着,在搅拌下添加0.2质量%的L(+)-抗坏血酸水溶液2.21g。此时,添加上述L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为41质量%。

[0106] [表面交联工序(工序3)]

然后,再次通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流,一边将32.3g的水排出至体系外。然后,向烧瓶中添加作为表面交联剂的2质量%的乙二醇二缩水甘油醚水溶液4.42g(0.507毫摩尔),在83°C下保持两小时。然后,在125°C下使正庚烷蒸发并干燥,进而使其通过网眼850 μ m的筛,由此得到吸水性树脂颗粒222.7g。

[0107] [向吸水性树脂颗粒添加添加剂的工序]

进行与实施例1的[向吸水性树脂颗粒添加添加剂的工序]相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(10)223.8g。吸水性树脂颗粒(10)的生理盐水吸水量为65g/g,生理盐水保水量为41g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为20mL/g。

[0108] <实施例6>

[含水凝胶颗粒的制造工序(工序1)]

进行与实施例1的[含水凝胶颗粒的制造工序]相同的操作,得到含水凝胶颗粒。

[0109] [向含水凝胶颗粒添加添加剂的工序(工序2)]

得到上述含水凝胶颗粒后,将烧瓶浸渍于设定为125°C的油浴中,通过正庚烷与水

的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流一边将135.8g的水排出到体系外(第一含水率调整工序)。然后,在搅拌下添加0.2质量%的L(+)-抗坏血酸水溶液2.21g。此时,添加上述L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为80质量%。然后,再次通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流,一边将89.6g的水排出到体系外(第二含水率调整工序)。然后,在搅拌下添加0.5质量%的乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液4.42g。此时,添加上述乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为40质量%。接着,在搅拌下添加20质量%的亚硫酸钠水溶液2.21g。此时,添加上述亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为42质量%。

[0110] [表面交联工序(工序3)]

然后,再次通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流,一边将34.5g的水排出至体系外。然后,向烧瓶中添加作为表面交联剂的2质量%的乙二醇二缩水甘油醚水溶液4.42g(0.507毫摩尔),在83°C下保持两小时。然后,在125°C下使正庚烷蒸发并干燥,进而使其通过网眼850 μ m的筛,由此得到吸水性树脂颗粒223.7g。

[0111] [向吸水性树脂颗粒添加添加剂的工序]

进行与实施例1的[向吸水性树脂颗粒添加添加剂的工序]相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(11)224.8g。吸水性树脂颗粒(11)的生理盐水吸水量为59g/g,生理盐水保水量为39g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为17mL/g。

[0112] <比较例6>

[含水凝胶颗粒的制造工序(工序1)]

进行与实施例1的[含水凝胶颗粒的制造工序]相同的操作,得到含水凝胶颗粒。

[0113] [表面交联工序(工序3)]

得到上述含水凝胶颗粒后,将烧瓶浸渍于设定为125°C的油浴中,通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流一边将251.5g的水排出到体系外。然后,向烧瓶中添加作为表面交联剂的2质量%的乙二醇二缩水甘油醚水溶液4.42g(0.507毫摩尔),在83°C下保持两小时。然后,在125°C下使正庚烷蒸发并干燥,进而使其通过网眼850 μ m的筛,由此得到吸水性树脂颗粒217.6g。

[0114] [向吸水性树脂颗粒添加添加剂的工序]

相对于上述[表面交联工序]中得到的吸水性树脂颗粒100质量份,以粉体的状态添加二亚乙基三胺五乙酸(DTPA·5H)0.7质量份、亚硫酸钠2质量份和L(+)-抗坏血酸0.02质量份,使用明和工业株式会社制造的交叉旋转混合机,混合30分钟(条件、公转转速50rpm、自转转速50rpm),得到混合物。进而,相对于得到的上述混合物100质量份,混合0.5质量份的非晶质二氧化硅(Oriental Silicas Corporation,Tokusil NP-S),由此得到吸水性树脂颗粒(12)。吸水性树脂颗粒(12)的生理盐水吸水量为60g/g,生理盐水保水量为42g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为14mL/g。

[0115] <比较例7>

[含水凝胶颗粒的制造工序(工序1)]

进行与实施例1的[含水凝胶颗粒的制造工序]相同的操作,得到含水凝胶颗粒。

[0116] [表面交联工序(工序3)]

得到上述含水凝胶颗粒后,将烧瓶浸渍于设定为125°C的油浴中,通过正庚烷与水

的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流一边将251.5g的水排出到体系外。然后,向烧瓶中添加作为表面交联剂的2质量%的乙二醇二缩水甘油醚水溶液4.42g(0.507毫摩尔),在83°C下保持两小时。然后,在125°C下使正庚烷蒸发并干燥,进而使其通过网眼850 μ m的筛,由此得到吸水性树脂颗粒226.8g。

[0117] [向吸水性树脂颗粒添加添加剂的工序]

在具备氟树脂制的锚型搅拌叶片的内径11cm的圆底圆筒型可分离式烧瓶中,量取上述[表面交联工序]中得到的吸水性树脂颗粒20g。接着,一边以300rpm搅拌,一边将1.0质量%的二亚乙基三胺五乙酸五钠(DTPA·5Na)水溶液0.2g用巴斯德吸管(Pasteur pipette)滴加到可分离式烧瓶内,搅拌10分钟,由此得到混合物。将该混合物在100°C加热30分钟后,相对于加热后的混合物100质量份,以粉体的状态添加亚硫酸钠0.2质量份和L(+)-抗坏血酸0.002质量份,使用明和工业株式会社制造的交叉旋转混合机,混合30分钟(条件、公转转速50rpm、自转转速50rpm),得到混合物。进而,相对于得到的上述混合物100质量份,混合0.5质量份的非晶质二氧化硅(Oriental Silicas Corporation、Tokusil NP-S),由此得到吸水性树脂颗粒。吸水性树脂颗粒的生理盐水吸水量为58g/g,生理盐水保水量为40g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为21mL/g。

[0118] <比较例8>

在比较例7中,使用1.0质量%的乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠(EDDS·3Na)水溶液0.2g代替1.0质量%的二亚乙基三胺五乙酸五钠(DTPA·5Na)水溶液0.2g,除此以外,进行与比较例7相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(14)218.8g。吸水性树脂颗粒(14)的生理盐水吸水量为56g/g,生理盐水保水量为39g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为23mL/g。

[0119] <实施例7>

在实施例1中,使用0.5质量%的二亚乙基三胺五乙酸五钠(DTPA·5Na)水溶液4.42g代替0.5质量%的乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液4.42g,除此以外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(15)225.6g。应予说明,添加二亚乙基三胺五乙酸五钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为62质量%,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为64质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为65质量%。吸水性树脂颗粒(15)的生理盐水吸水量为58g/g,生理盐水保水量为39g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为14mL/g。

[0120] <实施例8>

在实施例1中,使用0.5质量%的乙二胺四亚甲基磷酸(EDTMP·8H)水溶液4.42g代替0.5质量%的乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液4.42g,除此以外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(16)224.6g。应予说明,添加乙二胺四亚甲基磷酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为62质量%,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为64质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为65质量%。吸水性树脂颗粒(16)的生理盐水吸水量为61g/g,生理盐水保水量为37g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为18mL/g。

[0121] <实施例9>

[含水凝胶颗粒的制造工序(工序1)]

进行与实施例1的[含水凝胶颗粒的制造工序]相同的操作,得到含水凝胶颗粒。

[0122] [向含水凝胶颗粒添加添加剂的工序(工序2)]

得到上述含水凝胶颗粒后,将烧瓶浸渍于设定为125°C的油浴中,通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流一边将175.1g的水排出到体系外(第一含水率调整工序)。然后,在搅拌下添加0.5质量%的乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液4.42g。此时,添加上述乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为62质量%。然后,再次通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流,一边将15.3g的水排出到体系外(第二含水率调整工序)。然后,在搅拌下添加20质量%的亚硫酸钠水溶液2.21g。此时,添加上述亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为57质量%。然后,再次通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流,一边将12.7g的水排出到体系外(第三含水率调整工序)。接着,在搅拌下添加0.2质量%的L(+)-抗坏血酸水溶液2.21g。此时,添加上述L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为52质量%。

[0123] [表面交联工序(工序3)]

然后,再次通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流,一边将56.7g的水排出至体系外。然后,向烧瓶中添加作为表面交联剂的2质量%的乙二醇二缩水甘油醚水溶液4.42g(0.507毫摩尔),在83°C下保持两小时。然后,在125°C下使正庚烷蒸发并干燥,进而使其通过网眼850 μ m的筛,由此得到吸水性树脂颗粒219.7g。

[0124] [向吸水性树脂颗粒添加添加剂的工序]

进行与实施例1的[向吸水性树脂颗粒添加添加剂的工序]相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(17)220.8g。吸水性树脂颗粒(17)的生理盐水吸水量为64g/g,生理盐水保水量为42g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为16mL/g。

[0125] <实施例10>

在实施例9中,使用0.5质量%的乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液8.83g代替0.5质量%的乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液4.42g、以及将在第二含水率调整工序中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由15.3g变更为19.7g,除此以外,进行与实施例9相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(18)225.7g。应予说明,添加乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为62质量%,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为57质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为52质量%。吸水性树脂颗粒(18)的生理盐水吸水量为64g/g,生理盐水保水量为40g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为11mL/g。

[0126] <实施例11>

在实施例9中,使用0.5质量%的乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液2.21g代替0.5质量%的乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液4.42g、以及将在第二含水率调整工序中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由15.3g变更为13.1g,除此以外,进行与实施例9相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(19)223.4g。应予说明,添加乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为62质量%,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为57质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为52质量%。吸水性树脂颗粒(19)的生理盐水吸水量为62g/g,生理盐水保水量为46g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为10mL/g。

[0127] <实施例12>

在实施例9中,使用20质量%的亚硫酸钠水溶液3.31g代替20质量%的亚硫酸钠水溶液2.21g、以及将第三含水率调整工序中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由12.7g变更为13.6g,除此以外,进行与实施例9相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(20) 223.8g。应予说明,添加乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为62质量%,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为57质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为52质量%。吸水性树脂颗粒(20)的生理盐水吸水量为67g/g,生理盐水保水量为50g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为8mL/g。

[0128] <实施例13>

在实施例9中,使用20质量%的亚硫酸钠水溶液1.10g代替20质量%的亚硫酸钠水溶液2.21g、以及将第三含水率调整工序中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由12.7g变更为11.8g,除此以外,进行与实施例9相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(21) 224.6g。应予说明,添加乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为62质量%,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为57质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为52质量%。吸水性树脂颗粒(21)的生理盐水吸水量为65g/g,生理盐水保水量为45g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为11mL/g。

[0129] <实施例14>

在实施例9中,使用0.2质量%的L(+)-抗坏血酸水溶液11.0g代替0.2质量%的L(+)-抗坏血酸水溶液2.21g、以及将在[表面交联工序]中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由56.7g变更为65.5g,除此以外,进行与实施例9相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(22) 226.8g。应予说明,添加乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为62质量%,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为57质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为52质量%。吸水性树脂颗粒(22)的生理盐水吸水量为62g/g,生理盐水保水量为45g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为22mL/g。

[0130] <实施例15>

在实施例9中,使用0.2质量%的L(+)-抗坏血酸水溶液1.10g代替0.2质量%的L(+)-抗坏血酸水溶液2.21g、以及将在[表面交联工序]中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量由56.7g变更为55.6g,除此以外,进行与实施例9相同的操作,得到吸水性树脂颗粒(23) 224.0g。应予说明,添加乙二胺-N,N'-二琥珀酸三钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为62质量%,添加亚硫酸钠水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为57质量%,添加L(+)-抗坏血酸水溶液时的含水凝胶颗粒的含水率为52质量%。吸水性树脂颗粒(23)的生理盐水吸水量为66g/g,生理盐水保水量为46g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为10mL/g。

[0131] <含水凝胶颗粒的含水率>

含水凝胶颗粒的含水率如下计算。使用在[含水凝胶颗粒的制造工序(工序1)]中用于含水凝胶颗粒的制造的水性液中包含的水量W1(g)、在[向含水凝胶颗粒添加添加剂的工序(工序2)]中加入到体系内的添加剂水溶液中包含的水量W2(g)、在[向含水凝胶颗粒添加添加剂的工序(工序2)]中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出到体系外的水量W3(g)、在[表面交联工序(工序3)]中通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出到体系外的水量W4(g)、以及

在[含水凝胶颗粒的制造工序(工序1)]中用于含水凝胶颗粒的制造的水性液中包含的水溶性烯键式不饱和单体量M1(g),通过下式进行计算。

$$\text{含水凝胶颗粒的含水率(质量\%)} = (W1+W2-W3-W4) \times 100/M1$$

[0132] <生理盐水保水量>

向500mL容积的烧杯中,量取0.9质量%氯化钠水溶液(生理盐水)500g,一边用3cm的搅拌棒(无环)以600rpm搅拌,一边使吸水性树脂颗粒2.0g以不产生团块的方式进行分散。在搅拌了的状态下放置60分钟,使吸水性树脂颗粒充分溶胀。其后,预先测量网眼75 μ m标准筛的质量Wa(g),使用其过滤上述烧杯的内容物,在将筛倾斜为相对于水平达到约30度的倾斜角的状态下,放置30分钟,由此过滤分离多余的水分。测量装入溶胀凝胶的筛的质量Wb(g),通过下式算出生理盐水吸水能力。

$$\text{生理盐水吸水量(g/g)} = [Wb-Wa]/2.0$$

[0133] <生理盐水保水量>

将量取了2.0g吸水性树脂颗粒的棉袋(阔幅棉布(cottonbroad)60号、宽100mm \times 长200mm)设置于500mL容量的烧杯内。在装有吸水性树脂颗粒的棉袋中,将0.9质量%氯化钠水溶液(生理盐水)500g以不形成团块的方式一次性注入,用橡皮圈将棉袋的上部捆绑,静置30分钟,由此使吸水性树脂颗粒溶胀。将经过30分钟后的棉袋使用以离心力成为167G的方式设定的脱水机(株式会社Kokusan制造,产品编号:H-122)进行1分钟脱水,测定脱水后的包含溶胀凝胶的棉袋的质量Wd(g)。不添加吸水性树脂颗粒而进行同样的操作,测定棉袋湿润时的空质量We(g),根据下式计算生理盐水保水量。

$$\text{生理盐水保水量(g/g)} = [Wd-We]/2.0$$

[0134] <4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量>

4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量(载荷下吸水量)使用图1中示出概略的测定装置进行测定。测定对一种吸水性树脂颗粒进行两次,求出平均值。测定装置具备滴定管部1、夹具3、导管5、架台11、测定台13和放置于测定台13上的测定部4。滴定管部1具有:记载有刻度的滴定管21、将滴定管21上部的开口盖紧的橡胶塞23、连结于滴定管21下部前端的旋塞22、连结于滴定管21下部的空气导入管25和旋塞24。滴定管部1由夹具3固定。平板状的测定台13具有形成于其中央部的直径2mm的贯通孔13a,由高度可变的架台11支撑。测定台13的贯通孔13a与滴定管部1的旋塞22通过导管5连结。导管5的内径为6mm。

[0135] 测定部4具有:有机玻璃制的圆筒31、粘接于圆筒31的一方开口部的聚酰胺网32、以及在圆筒31内沿上下方向可动的配重33。圆筒31经由聚酰胺网32载置在测定台13上。圆筒31的内径为20mm。聚酰胺网32的网眼为75 μ m(200目)。配重33的直径为19mm,质量为119.6g,如后所述,能够对均匀地配置在聚酰胺网32上的吸水性树脂颗粒10a施加4.14kPa(0.6psi)的载荷。

[0136] 首先,关闭滴定管部1的旋塞22和旋塞24,将调节为25 $^{\circ}$ C的0.9质量%生理盐水从滴定管21上部的开口注入滴定管21内。接着,用橡胶塞23盖紧滴定管21的上部开口后,打开旋塞22和旋塞24。以不进入气泡的方式,用0.9质量%食盐水50充满导管5内部。调整测定台13的高度,使得到达贯通孔13a内的0.9质量%食盐水的水面的高度与测定台13的上表面的高度相同。调整后,用滴定管21的刻度读取滴定管21内的0.9质量%食盐水50的水面的高度,将其位置作为零点(0秒时刻的读取值)。

[0137] 测定部4中,在圆筒31内的聚酰胺网32上均匀地配置0.10g的吸水性树脂颗粒10a,在吸水性树脂颗粒10a上配置配重33,将圆筒31以其中心部与测定台13中心部的导管口一致的方式设置。读取从吸水性树脂颗粒10a开始吸收来自导管5的生理盐水时起60分钟后的滴定管21内的生理盐水的减少量(即,吸水性树脂颗粒10a吸水后的生理盐水量)Wc(mL),通过下式计算吸水性树脂颗粒10a的4.14kPa载荷下的生理盐水吸水能力。

$$4.14\text{kPa}\text{载荷下的生理盐水吸水能力}(\text{mL/g}) = Wc(\text{mL}) / \text{吸水性树脂颗粒的质量}(\text{g})$$

[0138] <干燥减量>

将吸水性树脂颗粒2.0g放入预先制成恒量(W1(g))的铝箔盒(8号)中,轻轻关闭铝箔盒的口,精确称量该装有试样的铝箔盒的合计质量W2(g)。利用内温设定为105°C的热风干燥机(ADVANTEC公司制造,型号:FV-320)将上述的装有试样的铝箔盒干燥2小时。将干燥后的装有试样的铝箔盒在干燥器中放冷至室温。测定放冷后的装有试样的铝箔盒的合计质量W3(g)。根据下式计算试样的干燥减量。

$$\text{干燥减量}[\text{质量}\%] = [\{ (W2 - W1) - (W3 - W1) \} / (W2 - W1)] \times 100$$

[0139] <高温高湿下的黄色着色试验(黄色度的测定)>

将吸水性树脂颗粒2.0g放入内径3cm的玻璃制测定容器中,通过利用标准用白板对作为测色色差计的三刺激值的X、Y、Z进行了校正的色差计(Color Meter ZE6000,日本电色工业株式会社制造)测定该吸水性树脂颗粒的黄色度,根据得到的吸水性树脂颗粒的X、Y、Z(三刺激值),通过下述式计算黄色度作为初始值。

$$[\text{0140}] \quad \text{黄色度} = 100(1.28X - 1.06Z) / Y$$

[0141] 另外,对于吸水性树脂颗粒的经时着色的试验如下进行。即,将吸水性树脂颗粒2.0g均匀地放入内径3cm、深度1cm的玻璃皿中,将该容器在设定为温度 $70 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $90 \pm 2\%$ 的恒温恒湿机(ESPEC株式会社制造、LHU-113)内保管规定天数(7天或14天)。然后,从恒温恒湿槽内取出容器,放置一段时间,冷却至室温。在内径3cm的玻璃制测定容器中放入容器内的吸水性树脂颗粒总量,用色差计(ColorMeterZE6000,日本电色工业株式会社制造)测定该吸水性树脂颗粒的黄色度。根据得到的吸水性树脂颗粒的X、Y、Z(三刺激值),通过下式计算黄色度。

$$[\text{0142}] \quad \text{黄色度} = 100(1.28X - 1.06Z) / Y$$

[0143] <吸收了人工尿的凝胶的试验>

使用人工尿,进行吸水性树脂颗粒吸水后的凝胶(溶胀凝胶)的试验。

[0144] (人工尿的制备)

制备以下组成的人工尿。

尿素:20.0g

氯化钠:8.0g

氯化钙二水合物:0.3g

硫酸镁七水合物:0.8g

L(+)-抗坏血酸:0.2g

离子交换水:970.9g

[0145] (溶胀凝胶的制备)

在内容积100mL的烧杯中量取上述人工尿39.0g,投入磁力搅拌棒(8mm ϕ \times 30mm,

无环),置于磁力搅拌器(iuchi公司制造:HS-30D)上,使磁力搅拌棒以600rpm旋转。接着,将吸水性树脂颗粒1.00g投入搅拌中的烧杯内,直至漩涡消失且液面变为水平为止一直进行搅拌,制备了成为测定试样的溶胀凝胶。在制备溶胀凝胶之后,立即用保鲜膜(三菱化学株式会社制造、DIAWRAP)覆盖装有溶胀凝胶的烧杯。

[0146] (凝胶强度的测定)

各温度和静止时间后的凝胶强度分别使用具有图2所示的测定原理的装置进行测定。图2所示的装置由支承部50a、可动台板60、用于驱动可动台板60的驱动部70、以及测定部80构成。在支承部50a中,在竖立于支柱台51的支柱52的上部固定有架台53。在支柱52上以上下移动的方式安装有可动台板60。可动台板60能够搭载测定试样(凝胶)61。在架台53上搭载有脉冲电动机71,通过使滑轮72旋转,经由绳索73使可动台板60上下移动。在测定部80中,在用于测量因变形而产生的应变的测力传感器81上,经由精密弹簧82和连接轴83安装有带盘感压轴84。带盘感压轴84在前端具有盘。根据测定条件,盘的直径能够变更。能够在带盘感压轴84的上部搭载配重90。测定凝胶强度的装置的工作原理如下。将精密弹簧82固定在上方的测力传感器81(应力检测器)上,在下方连结带盘感压轴84,载置预定的配重90而垂直悬挂。载置有测定试样61的可动台板60通过脉冲电动机71的旋转以恒定速度上升。经由精密弹簧82对测定试样61施加定速载荷,利用测力传感器81测量因变形而产生的应变,对硬度进行测定运算。凝胶强度值(N/m^2)使用Curdmeter-MAX(飞鸟设备制造、型号:ME-500),分别以带盘感压轴84的盘16mm ϕ 、载荷400g、速度7秒/英寸、粘稠模式设定,在下述的(凝胶强度的初始值)和(在37°C静置14小时后的凝胶强度)的温度和静置时间的条件下进行测定。

[0147] (凝胶强度的初始值)

将装有被保鲜膜覆盖的溶胀凝胶的烧杯在温度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $50 \pm 10\%$ 的环境下静置60分钟后,从装有溶胀凝胶的烧杯取下保鲜膜,通过上述方法测定凝胶强度。将此时的凝胶强度的值作为凝胶强度(初始值)。

[0148] (在37°C静置14小时后的凝胶强度)

将装有被保鲜膜覆盖的溶胀凝胶的烧杯在设定为温度 $37 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $60 \pm 10\%$ 的恒温恒湿机(ESPEC株式会社制造、LHU-113)内静置14小时后,从装有溶胀凝胶的烧杯取下保鲜膜,通过上述方法测定凝胶强度。将此时的凝胶强度的值作为凝胶强度(14小时值)。

[0149] [表1]

表1	添加剂										吸水性和耐酸性的性能								
	螯合剂 ¹⁾			亚硫酸系化合物			有机抗氧化剂				常规性能			耐酸变性(黄色度的测定)			凝胶稳定性		
	种类	添加量 (vs. 单体100质量份) [质量份]	添加时的含水率 [质量%]	种类	添加量 (vs. 单体100质量份) [质量份]	添加时的含水率 [质量%]	种类	添加量 (vs. 单体100质量份) [质量份]	添加量 (vs. 亚硫酸盐系化合物100质量份) [质量份]	添加时的含水率 [质量%]	生理盐水吸水量 [g/g]	生理盐水使水量 [g/g]	4.14kPa负荷下的生理盐水吸水量 [mL/g]	干燥减量 [质量%]	黄色度 初始值	黄色度 七天后	黄色度 14天后	凝胶强度 (初始值) [N/m ²]	凝胶强度 (14小时值) [N/m ²]
实施例1	EDDS	0.01	62	亚硫酸钠	0.20	64	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	65	65	43	14	6	7	22	33	6511	7044
比较例1	-	-	-	亚硫酸钠	0.20	62	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	63	62	42	18	7	3	16	34	7616	0
比较例2	EDDS	0.01	62	-	-	-	L(+)-抗坏血酸	0.002	-	64	61	37	18	7	4	15	34	8125	5439
比较例3	EDDS	0.01	62	亚硫酸钠	0.20	64	-	-	-	-	73	42	16	7	7	22	29	6643	6510
实施例2	EDDS	0.01	26	亚硫酸钠	0.20	28	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	29	59	36	23	7	6	22	38	9829	6060
实施例3	EDDS	0.01	40	亚硫酸钠	0.20	42	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	43	66	43	12	6	4	19	34	8624	8470
实施例4	EDDS	0.01	70	亚硫酸钠	0.20	72	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	73	64	42	12	7	3	20	34	7893	7397
比较例4	EDDS	0.01	80	亚硫酸钠	0.20	82	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	83	67	46	12	7	6	20	36	6346	5215
比较例5	EDDS	0.01	40	亚硫酸钠	0.20	80	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	42	65	43	14	7	4	20	34	8191	4274
实施例5	EDDS	0.01	80	亚硫酸钠	0.20	40	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	41	65	41	20	7	6	23	38	8747	7019
实施例6	EDDS	0.01	40	亚硫酸钠	0.20	42	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	80	59	39	17	6	6	21	38	8258	8204
比较例6	DTPA	0.7 (vs. 吸水性树脂颗粒)	粉体混合 (表面交联后)	亚硫酸钠	2.0 (vs. 吸水性树脂颗粒)	粉体混合 (表面交联后)	L(+)-抗坏血酸	0.02 (vs. 吸水性树脂颗粒)	1.00	粉体混合 (表面交联后)	60	42	14	7	6	54	55	8900	7919
比较例7	DTPA	0.01 (vs. 吸水性树脂颗粒)	滴加水溶液 (表面交联后)	亚硫酸钠	0.2 (vs. 吸水性树脂颗粒)	粉体混合 (表面交联后)	L(+)-抗坏血酸	0.002 (vs. 吸水性树脂颗粒)	1.00	粉体混合 (表面交联后)	58	40	21	5	7	25	43	9931	10311
比较例8	EDDS	0.01 (vs. 吸水性树脂颗粒)	滴加水溶液 (表面交联后)	亚硫酸钠	0.2 (vs. 吸水性树脂颗粒)	粉体混合 (表面交联后)	L(+)-抗坏血酸	0.002 (vs. 吸水性树脂颗粒)	1.00	粉体混合 (表面交联后)	56	39	23	5	7	33	48	8359	9997
实施例7	DTPA	0.01	62	亚硫酸钠	0.20	64	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	65	58	39	14	6	5	17	26	7125	6927
实施例8	EDTMP	0.01	62	亚硫酸钠	0.20	64	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	65	61	37	18	6	4	15	28	6870	6345
实施例9	EDDS	0.01	62	亚硫酸钠	0.20	57	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	52	64	42	16	6	7	24	32	7023	6539
实施例10	FDNS	0.02	62	亚硫酸钠	0.70	57	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	52	64	40	11	6	5	21	37	6711	7546
实施例11	EDDS	0.005	62	亚硫酸钠	0.20	57	L(+)-抗坏血酸	0.002	1.00	52	62	46	10	7	7	26	35	6968	6799
实施例12	EDDS	0.01	62	亚硫酸钠	0.30	57	L(+)-抗坏血酸	0.002	0.67	52	67	50	8	6	4	17	28	7579	6179
实施例13	EDDS	0.01	62	亚硫酸钠	0.10	57	L(+)-抗坏血酸	0.002	2.0	52	65	45	11	6	8	21	32	7750	7276
实施例14	EDDS	0.01	62	亚硫酸钠	0.20	57	L(+)-抗坏血酸	0.010	5.0	52	62	45	22	6	3	25	37	10570	8800
实施例15	EDDS	0.01	62	亚硫酸钠	0.20	57	L(+)-抗坏血酸	0.001	0.50	52	66	46	10	7	8	23	34	7193	6629

[0150] ※螯合剂名EDDS···乙二胺-N,N'-二琥珀酸、DTPA···二亚乙基三胺五乙酸、EDTMP···乙二胺四亚甲基膦酸

符号说明

[0151] 1 滴定管部

3 夹具

- 4 测定部
- 5 导管
- 10a 吸水性树脂颗粒
- 11 架台
- 13 测定台
- 13a 贯通孔
- 21 滴定管
- 22 旋塞
- 23 橡胶塞
- 24 旋塞
- 25 空气导入管
- 31 圆筒
- 32 聚酰胺网
- 33 配重
- 50 食盐水
- 50a 支承部
- 51 支柱台
- 52 支柱
- 53 架台
- 60 可动台板
- 61 测定试样
- 70 驱动部
- 71 脉冲电动机
- 72 滑轮
- 73 绳索
- 80 测定部
- 81 测力传感器
- 82 精密弹簧
- 83 连接轴
- 84 带盘感压轴
- 90 配重。

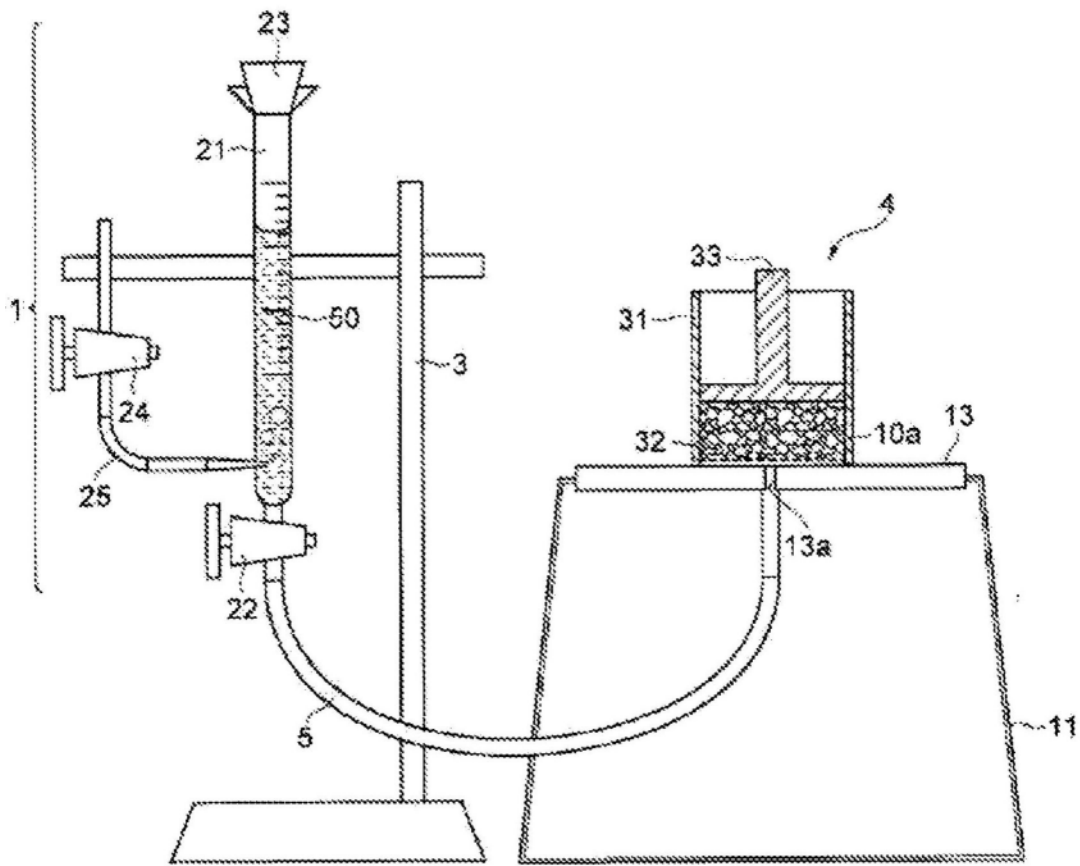


图1

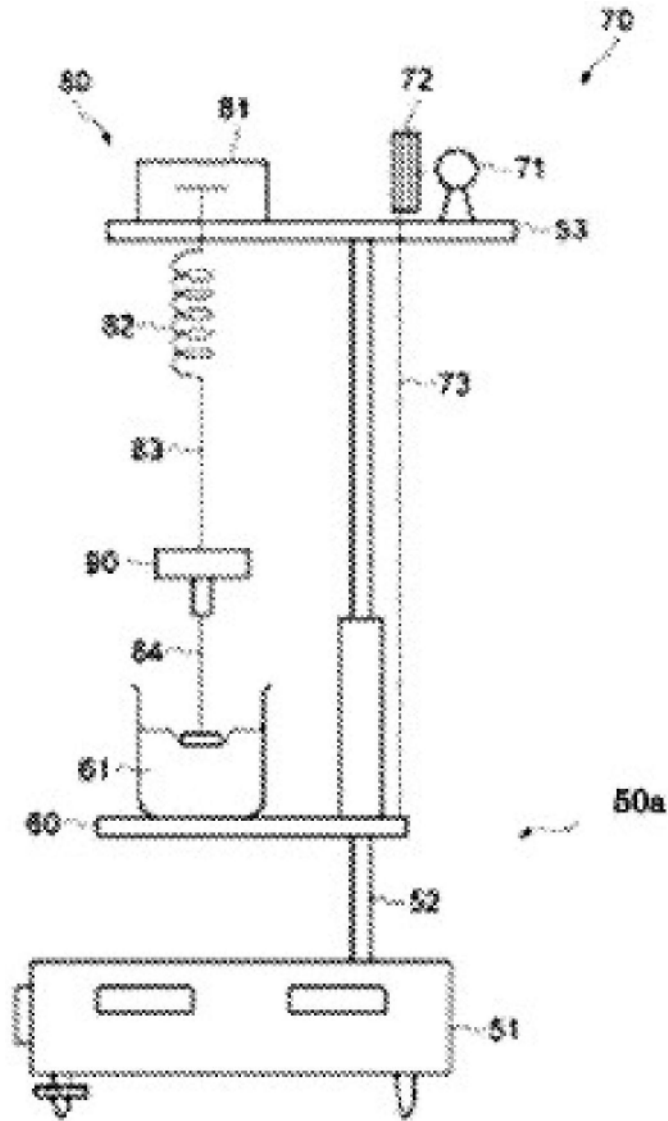


图2