

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02827221.8

[51] Int. Cl.

C08F 6/00 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 20/06 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08K 5/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1302019C

[22] 申请日 2002.12.27 [21] 申请号 02827221.8

[30] 优先权

[32] 2002.1.16 [33] JP [31] 7813/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/013769 2002.12.27

[87] 国际公布 WO2003/059962 日 2003.7.24

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.16

[73] 专利权人 住友精化株式会社

地址 日本兵库县

[72] 发明人 半田昌良 谷口贵保 绳田康博

藤挂正人

[56] 参考文献

CN1300803A 2001.6.27

US4959060 1990.9.25

CN1204665A 1999.1.13

审查员 迟韶华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

吸水性树脂的制造方法

[57] 摘要

本发明公开了一种有以下特征的吸水性树脂的制造方法：在把 α ， β -不饱和羧酸作为必需单体的吸水性树脂的制造方法的任意制造工序中，使对应于 100 重量份该 α ， β -不饱和羧酸，存在 0.001~6 重量份金属螯合剂，而且，在含有由聚合得到的吸水性树脂的凝胶状物开始干燥前及/或干燥中，对应于 100 重量份该 α ， β -不饱和羧酸，添加 0.001~6 重量份的还原剂或氧化剂。

1. 一种吸水性树脂的制造方法，其特征在于：在把 α ， β -不饱和羧酸作为必需单体的吸水性树脂的制造方法的任意制造工序中，使相对于100重量份该 α ， β -不饱和羧酸，存在0.001~6重量份金属螯合剂，而且在含有由聚合得到的吸水性树脂的凝胶状物开始干燥前及/或干燥中，相对于100重量份该 α ， β -不饱和羧酸，添加0.001~6重量份的还原剂或氧化剂。

2. 根据权利要求1所述的吸水性树脂的制造方法，其中所述的还原剂是亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、连二亚硫酸盐或焦亚硫酸盐。

3. 根据权利要求1所述的吸水性树脂的制造方法，其中所述的氧化剂是过氧化氢。

4. 根据权利要求1所述的吸水性树脂的制造方法，其中所述的金属螯合剂选自二乙三胺五乙酸、三乙四胺六乙酸、反式-1,2-二氨基环己烷四乙酸、乙二胺四乙酸、三聚磷酸及其盐中的至少一种。

5. 一种吸水性树脂，其含有在相对于100重量份 α ， β -不饱和羧酸的0.001~6重量份金属螯合剂的存在下制造的把 α ， β -不饱和羧酸作为必需单体的吸水性树脂、和相对于100重量份该 α ， β -不饱和羧酸的0.001~6重量份的还原剂或氧化剂，且在50℃、90%相对湿度下放置20天后的黄度指数为12或以下。

6. 一种含有权利要求5所述的吸水性树脂和亲水性纤维的吸收体。

7. 在液体透过性片材和液体非透过性片材之间保持着权利要求6所述的吸收体的吸收性物品。

8. 一种防止吸水性树脂变色的方法，其中在把 α ， β -不饱和羧酸作为必需单体的吸水性树脂的任意制造工序中，使相对于100重量份该 α ， β -不饱和羧酸，存在0.001~6重量份金属螯合剂，而且，在含有由聚合得到的吸水性树脂的凝胶状物开始干燥前及/或干燥中，相对于100重量份该 α ， β -不饱和羧酸，添加0.001~6重量份的还原剂或氧化剂而制造吸水性树脂。

吸水性树脂的制造方法

技术领域

本发明是关于吸水性树脂的制造方法。更详细地说是关于能够适宜用作纸尿裤、生理用纸巾等卫生材料的吸收性物品，不仅在刚制造以后不会变色，而且耐变色性优良的吸水性树脂的制造方法。

背景技术

吸水性树脂有效利用其迅速大量吸收水系液体，例如人尿、血液、汗等体液，即使在负荷下，已经吸收的液体也不会释出的特征，被广泛应用在纸尿裤、生理用纸巾等卫生材料的吸收性物品。

目前的吸水性树脂存在下面的问题：由于制造方法的问题，既使在刚制造之后，就会着成黄色或者虽然刚制造完时是白色的，但由于在放置过程中因热和湿度等外部因素很容易着上黄色或茶色等。在上述纸尿裤等卫生材料的领域中，吸收性物品中的吸水性树脂变色时，作为吸收性物品的商品价值就明显降低。因此，在夏季的仓库中那样的高温高湿下的恶劣环境下，希望吸水性树脂或吸收性物品即使在长期保存的情况下，吸水性树脂也不会变色。

作为有防止变色效果的吸水性树脂，已知的有，例如在高吸水性聚合物中添加了有机磷酸化合物或其盐的高吸水性聚合物组合物（特开平 5-86251 号公报）；含有酸性水膨胀性交联聚合物和碱性水膨胀性交联聚合物、防变色剂及/或防氧化剂及/或硼化合物的吸水剂组合物（特开 2000-230129 号公报）；由吸水性树脂和有机羧酸类及/或其盐构成的吸水剂组合物（特开 2000-327926 号公报）等。但是上述组合物在高温高湿下长期保存的情况下，不能够发挥十分令人满意的防变色效果。

因此，本发明的目的是提供不仅刚制造之后不会变色，而且在室温下，以至高温高湿下长期保存的情况下，也可以抑制变色的吸水性树脂的制造方法。

本发明的这些目的及其它的目的，由以下记载会更加明确。

发明内容

本发明涉及

(1) 有如下特征的吸水性树脂的制造方法：在把 α , β -不饱和羧酸作为必需单体的吸水性树脂的制造方法的任意制造工序中，使对应于100重量份该 α , β -不饱和羧酸存在0.001~6重量份金属螯合剂，而且在含有由聚合得到的吸水性树脂的凝胶状物开始干燥前及/或干燥中对应于100重量份该 α , β -不饱和羧酸，添加0.001~6重量份的还原剂或氧化剂；

(2) 由上述(1)记载的制造方法得到的在50℃、90%相对湿度下放置20天后，黄度指数为12或以下的吸水性树脂；

(3) 含有由上述(1)记载的制造方法得到的吸水性树脂和亲水性纤维的吸收体；

(4) 液体透过性片材和液体不透过性片材之间保持着上述(3)记载的吸收体而形成的吸收性物品，以及

(5) 防止吸水性树脂变色的方法：在把 α , β -不饱和羧酸作为必需单体的吸水性树脂的任意制造工序中，使对应于100重量份该 α , β -不饱和羧酸存在0.001~6重量份金属螯合剂，而且在含有由聚合得到的吸水性树脂的凝胶状物开始干燥前及/或干燥中对应于100重量份该 α , β -不饱和羧酸，添加0.001~6重量份的还原剂或氧化剂而制造吸水性树脂。

实施发明的最佳形态

在本发明制造吸水性树脂的方法中，其特征是：在任意的制造工序中，通过对应于100重量份 α , β -不饱和羧酸，存在0.001~6重量份金属螯合剂，而且在含有由聚合得到的吸水性树脂的凝胶状物开始干燥前及/或干燥中对应于100重量份 α , β -不饱和羧酸，添加0.001~6重量份的还原剂或氧化剂，可以得到在刚制造后几乎没有变色，而且在室温甚至高温高湿下长期保存的情况下，也抑制变色的吸水性树脂。

吸水性树脂的聚合方法没有特别限定，可以应用代表性的制造方法：反相悬浮聚合法、水溶液聚合法等。通过把上述的聚合方法得到的吸水性树脂干燥，除去水分及有机溶剂，就可以制造吸水性树脂。

在制造吸水性树脂的任意工序中,使金属螯合剂存在的方法,可以举出,把上述金属螯合剂(一)添加到聚合前的 α , β -不饱和羧酸构成的单体水溶液中的方法;(二)添加到聚合后的含水凝胶状物中的方法;(三)添加到干燥中的吸水性树脂中的方法;(四)在干燥后的吸水性树脂中粉体混合的方法;(五)添加到分散在有机溶剂中的吸水性树脂中,然后加热、脱溶剂的方法等。

添加金属螯合剂的方式,没有特别限定,但为了使金属螯合剂均匀分散在吸水性树脂中,优选把液状或粉体的金属螯合剂溶解在水等亲水性溶剂中添加该溶液的方式,或者把微粉末状的金屬螯合剂以粉末状态添加的方式。而且,微粉末状的金屬螯合剂的粒径没有特别限定,但从粗粒部分少,能获得充分防止变色的效果的观点出发,优选占全部的80重量%或以上的颗粒的粒径为100 μm 或以下。

本发明中使用的金属螯合剂可以举出,焦磷酸、三聚磷酸等磷酸系金属螯合剂及其盐;柠檬酸、酒石酸、邻苯二甲酸等羧酸系金属螯合剂及其盐;亚氨基二乙酸、羟基乙基亚氨基二乙酸、氨基三乙酸、氨基三丙酸、乙二胺四乙酸、二乙三胺五乙酸、三乙四胺六乙酸、反式-1,2-二氨基环己烷四乙酸、N,N-双(2-羟基乙基)甘氨酸、二氨基丙醇四乙酸、乙二胺二丙酸、羟基乙二胺三乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、二氨基丙烷四乙酸、N,N'-双(2-羟基苄基)乙二胺-N,N'-二乙酸、1,6-己二胺-N,N,N',N'-四乙酸等氨基羧酸系金属螯合剂及其盐等。其中,从防止变色的效果出发优选磷酸系金属螯合剂及氨基羧酸系金属螯合剂及其盐,特别优选使用二乙三胺五乙酸、三乙四胺六乙酸、反式-1,2-二氨基环己烷四乙酸、乙二胺四乙酸、三聚磷酸及其盐。

上述金属螯合剂的使用量,对应于100重量份 α , β -不饱和羧酸为0.001~6重量份,优选0.005~3重量份,更优选0.01~2重量份。金属螯合剂的使用量为0.001重量份或以上的情况下,可以获得充分防止变色的效果。而金属螯合剂的使用量为6重量份或以下的情况下,能获得与使用量相称的效果,是经济的。

还原剂或氧化剂的添加方法,从制造工序上的操作简便的观点出发,优选在含有由聚合得到的吸水性树脂的凝胶状物的干燥开始前及/或干燥中添加的方法。

上述还原剂或氧化剂添加的方式没有特别限定,但是为了使还原

剂或氧化剂均匀地分散到吸水性树脂中，优选把液状或粉体的还原剂或氧化剂溶解在水等亲水性溶剂中添加该溶液的方式，或者把微粉末状的还原剂或氧化剂以粉末状态添加的方式。

另外，金属螯合剂和还原剂或氧化剂的添加顺序，没有特别限定，先添加哪个都可以，同时添加也可以，但是从防止变色的效果方面考虑，添加了还原剂或氧化剂后，添加金属螯合剂的方法是优选的。

本发明中使用的还原剂，可以举出亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸钙、亚硫酸锌、亚硫酸铵等亚硫酸盐；亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、亚硫酸氢钙、亚硫酸氢铵等亚硫酸氢盐；焦亚硫酸钠、焦亚硫酸钾、焦亚硫酸铵等焦亚硫酸盐；连二亚硫酸钠、连二亚硫酸钾、连二亚硫酸铵、连二亚硫酸钙、连二亚硫酸锌等连二亚硫酸盐；连三硫酸钾、连三硫酸钠等连三硫酸盐；连四硫酸钾、连四硫酸钠等连四硫酸盐；硫代硫酸钠、硫代硫酸钾、硫代硫酸铵等硫代硫酸盐；亚硝酸钠、亚硝酸钾、亚硝酸钙、亚硝酸锌等亚硝酸盐等。其中，优选亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、焦亚硫酸盐、连二亚硫酸盐，更优选亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钾、连二亚硫酸钠。

本发明中使用的氧化剂，可以举出亚氯酸钠等亚氯酸盐；次氯酸钠、次氯酸钾、次氯酸钙等次氯酸盐；过氧化氢、过氧化钠、过氧化钾、高锰酸钾、过硼酸钠、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等过氧化物等。其中，优选使用过氧化氢。

上述还原剂或氧化剂的使用量，对应于 100 重量份 α ， β -不饱和羧酸，为 0.001~6 重量份，优选 0.005~3 重量份，更优选 0.01~2 重量份。从获得刚制造之后几乎不变色的吸水性树脂的观点考虑，还原剂或氧化剂的使用量为 0.001 重量份或以上。而从获得与使用量相称的效果，并且经济的观点考虑，还原剂或氧化剂的使用量为 6 重量份或以下。

在本发明的制造方法中，添加的还原剂或氧化剂和金属螯合剂的组合，没有特别的限定，但从获得不仅刚制造后几乎不变色，而且在室温以至高温高湿下长期保存的情况下，也抑制变色的吸水性树脂的观点考虑，优选亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、焦亚硫酸盐、连二亚硫酸盐或过氧化物和磷酸系金属螯合剂及/或氨基酸系金属螯合剂的组合。其中，更优选亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钾、连二亚硫酸

钠或过氧化氢和选自二乙三胺五乙酸、三乙四胺六乙酸、反式-1,2-二氨基环己烷四乙酸、乙二胺四乙酸、三聚磷酸及其盐中的至少一种的组合, 再进一步优选亚硫酸钠或亚硫酸氢钠和选自二乙三胺五乙酸、三乙四胺六乙酸、反式-1,2-二氨基环己烷四乙酸及其盐中的至少一种的组合。

因此, 本发明提供了在把 α , β -不饱和羧酸作为必需单体的吸水性树脂的任意制造工序中, 使对应于100重量份该 α , β -不饱和羧酸, 存在0.001~6重量份金属螯合剂, 而且在含有由聚合得到的吸水性树脂的凝胶状物开始干燥前及/或干燥中对应于100重量份该 α , β -不饱和羧酸, 添加0.001~6重量份的还原剂或氧化剂而制造吸水性树脂的防止吸水性树脂变色的方法。

用不添加金属螯合剂而添加还原剂或氧化剂的制造方法得到的吸水性树脂, 刚制造后的黄度指数比不添加还原剂或氧化剂时低, 但是在室温以至高温高湿下的黄度指数和没添加还原剂或氧化剂时同样, 随着时间的推移而上升。另一方面, 用添加还原剂或氧化剂和金属螯合剂的本发明的制造方法得到的吸水性树脂, 在刚制造后的黄度指数非常低, 而且, 明显地抑制了随着时间推移的黄度指数上升。

本发明中制造的把 α , β -不饱和羧酸作为必需单体的吸水性树脂可以举出丙烯酸盐聚合物的交联物、淀粉-丙烯酸盐接枝共聚物的水解生成物的交联物、乙烯醇-丙烯酸盐共聚物的交联物、马来酸酐接枝聚乙烯醇交联物、交联异丁烯-马来酸酐共聚物、聚丙烯酸部分中和物交联体、醋酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物的皂化物等。其中, 优选能够大量吸收水分, 不论施加多少负荷都可以把吸收的水保持在分子内的丙烯酸盐聚合物的交联物。

α , β -不饱和羧酸, 可以举出, 如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸等。它们可以单独使用, 也可以两种或以上混合使用。 α , β -不饱和羧酸可以用碱金属等部分中和, 其中, 优选使用丙烯酸、甲基丙烯酸及其钠、钾等的碱金属盐。

上述 α , β -不饱和羧酸可以根据需要与其它的单体共聚合。其它的单体, 可以举出, 如(甲基)丙烯酰胺〔所谓“(甲基)丙烯某”是“丙烯某”及“甲基丙烯某”的意思。以下同〕、N-取代(甲基)丙烯酰胺、2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯

酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等含有非离子性亲水性基的单体; N,N-二甲胺基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺等含氨基的不饱和单体; 乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、2-(甲基)丙烯酰基乙磺酸及其盐等磺酸系单体等。

以下是关于利用反相悬浮聚合法的吸水性树脂的聚合方法的示例。

反相悬浮聚合法, 是在表面活性剂及高分子保护胶体中至少有一方存在的条件下, 使单体水溶液分散在有机溶剂中的状态下, 例如用聚合引发剂进行聚合。

上述单体水溶液中单体的浓度, 优选 25 重量%至饱和浓度。而且, 上述单体水溶液在聚合反应中可以一次性添加, 也可以分次添加。

上述有机溶剂可以举出 n-戊烷、n-己烷、n-庚烷、挥发油等脂肪族烃溶剂; 环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷等脂环族烃溶剂; 苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂等。其中, 优选使用 n-戊烷、环己烷。

从除去聚合反应热、容易控制聚合温度的观点考虑, 有机溶剂的使用量, 对应于单体的合计量 100 重量份, 优选 50~600 重量份, 更优选 100~550 重量份。

上述表面活性剂可以举出, 山梨糖醇酐脂肪酸酯、单脂肪酸甘油酯、聚甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、聚氧乙烯硬化蓖麻子油、月桂酸聚氧乙烯硬化蓖麻子油、(三)异硬脂酸聚氧乙烯硬化蓖麻子油、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯己基癸基醚等非离子表面活性剂。

上述高分子保护胶体可以举出, 乙基纤维素、羟乙基纤维素、氧化聚乙烯、马来酸酐化聚乙烯、马来酸酐化聚丁二烯、马来酸酐化三元乙丙共聚物等。

这些非离子表面活性剂及高分子保护胶体也可以两种或以上混合使用。

上述非离子表面活性剂及/或高分子保护胶体也可以和阴离子表面活性剂并用。阴离子表面活性剂可以举出, 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。

从单体水溶液充分分散、获得与使用量相称的效果且经济的观点出发，表面活性剂及/或高分子保护胶体的使用量，对应于单体的合计量100重量份，优选0.1~5重量份，更优选0.2~3重量份。

上述吸水性树脂可以由不用交联剂的自交联型反应而合成，但也可以用有两个或以上的聚合性不饱和基团或两个或以上的反应性基团的内交联剂使其交联。内交联剂，可以举出，N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲代)烯丙基醚、三烯丙基胺等在一个分子中有两个或以上烯属不饱和基团的化合物；(聚)乙二醇二缩水甘油基醚、甘油三缩水甘油基醚等的多缩水甘油醚；表氯醇、表溴醇等的卤化环氧化合物等。考虑到在聚合物系中的反应性及水溶性，可使用它们的一种或两种或以上，但优选在一个分子中有两个或以上缩水甘油基的化合物作为内交联剂使用。

内部交联剂的使用量，从通过适当交联获得的吸水性树脂来抑制水溶性的性质，表现出充分的吸水性方面考虑，对应于100重量份上述单体总量，优选内部交联剂使用量为0.001~3重量份，更优选0.003~1重量份，特别优选0.005~0.5重量份。

聚合引发剂可举出：过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵、过氧化苯甲酰、过氧化氢、1,1'-偶氮二(环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基-丁腈)、2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2-氰基-2-丙基偶氮甲酰胺、二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸)等的自由基聚合引发剂。这种自由基聚合引发剂可和亚硫酸盐等并用，作为氧化还原系聚合引发剂使用。

聚合引发剂的使用量，考虑到缩短聚合反应时间，防止激烈的聚合反应，易于控制聚合反应方面，对应于100摩尔上述单体总量，优选聚合引发剂的使用量为0.005~1摩尔的。

把上述表面活性剂及/或高分子保护胶体溶解在有机溶剂中，添加上述单体水溶液和聚合引发剂等，在搅拌下加热，在油包水体系中进行反相悬浮聚合。上述聚合反应的反应温度，因使用的聚合引发剂及

单体的种类或单体水溶液的浓度而异，但是从迅速进行聚合、缩短聚合时间、经济上理想、便于除去聚合反应热、平滑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。

在获得的吸水性树脂中，也可以使含有两个或以上的与羧基有反应性的官能基的交联剂发生作用，进行表面交联。表面交联剂使用能与吸水性树脂中的羧基反应的。举出例如（聚）乙二醇二缩水甘油醚、（聚）丙二醇二缩水甘油醚、（聚）丙三醇多缩水甘油醚、缩水甘油等环氧化合物；表氯醇、表溴醇、 α -甲基表氯醇等卤化环氧化合物；（聚）乙二醇、（聚）丙二醇、（聚）甘油、二醇类、戊二醇类、己二醇类、三羟甲基丙烷、二乙醇胺、三乙醇胺等多元醇化合物等。其中，优选使用环氧化合物。这些表面交联剂可单独使用，也可两种或以上并用。

表面交联剂的使用量，可根据充分保持吸水性树脂在吸水时的凝胶强度及吸水量，对应于上述单体总量 100 重量份，优选表面交联剂的使用量为 0.01~5 重量份的，更优选 0.02~4 重量份的，最优选 0.03~3 重量份的。

上述表面交联剂的添加方法并没有特别的限定，可举出，例如，添加到分散在有机溶剂中的吸水性树脂中的方法；边搅拌吸水性树脂，边用喷雾器等喷雾的方法等。表面交联剂的添加时段，可举出在聚合后的含水凝胶状物阶段、干燥中的含水颗粒阶段、干燥后的阶段等。其中优选，在聚合后的含水凝胶状物阶段，添加到分散在有机溶剂中的吸水性树脂中的方法，在干燥中的含水颗粒阶段，用喷雾器等喷雾的方法。

表面交联剂的添加方式没有特别的限定，为把表面交联剂均匀地添加到吸水性树脂中，优选把表面交联剂溶解在水等亲水性溶剂中而添加。

把用上述聚合方法获得的吸水性树脂干燥，除去水分及有机溶剂，可以制造吸水性树脂。得到的吸水性树脂，也可以根据需要筛子等分级。

当把获得的吸水性树脂，作为吸收体及吸收性物品使用时，吸水性树脂在 50℃、90%相对湿度条件下，放置 20 天后的黄度指数，优选

为 12 或以下的, 更优选 10 或以下的。进一步地, 在 50℃、90%相对湿度条件下, 把吸水性树脂放置 20 天后获得的吸水性树脂的黄度指数, 和放置前的吸水性树脂的黄度指数之间的黄度指数差, 优选 2 或以下的, 更优选 1 或以下的。本发明中的黄度指数是指用后面所述的测定方法测定的值。

在本发明中, 可以用通过上述制造方法获得的吸水性树脂, 制成吸收体及吸收性物品。吸收体是含吸水性树脂和亲水性纤维的。使用的亲水性纤维, 可举出纤维素纤维、人造纤维素纤维等, 但并不限于这些, 亲水性纤维也可以含有合成纤维。吸水性树脂和亲水性纤维的比例没有特别限定。另外, 吸收体的构造可以举出, 如吸水性树脂和亲水性纤维均匀地掺合在一起的混合结构、把吸水性树脂夹入层状的亲水性纤维之间的夹层结构等, 但没有特别限制。

可以把上述吸收体例如保持在液体透过性片材和液体不透过性片材之间而作成吸收性物品。液体透过性片材可以举出由聚乙烯、聚丙烯、聚酯构成的多孔片材或无纺布等, 液体不透过性片材可以举出由聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯构成的合成树脂薄膜等, 但并不限于这些。

使用本发明的吸水性树脂的吸收性物品, 优选如纸尿布、生理用纸巾、失禁垫等卫生材料、宠物用尿吸收材料等, 但没有特别的限定。其它, 如还可以用于包装材料等的土木建筑用材料、液滴吸收剂、保冷剂等的食品保鲜用材料、土壤用保水材料等的农业园艺用物品等。

以下通过实施例及比较例详细说明本发明, 但本发明并不仅仅限定于这些实施例。

实施例 1

把 500 ml 的 n-庚烷加入到配置有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗、温度计及氮气导入管的, 容量为 1000 ml 的五口筒状圆底烧瓶中。向此中添加 0.92 g 的 HLB 为 3.0 的蔗糖脂肪酸酯 (表面活性剂: 三菱化学株式会社制的 S-370) 使其分散, 升温, 把表面活性剂溶解后, 冷却到 55℃。

另外, 把 80 重量%的丙烯酸水溶液 92 g, 加入到 500 ml 容量的三角烧瓶中。一边从外部进行冷却, 一边向此中滴下 102.2 g 的 30 重

量%氢氧化钠水溶液，中和 75 摩尔%的丙烯酸，调制成丙烯酸的部分中和物。进一步添加水 50.2 g、聚合引发剂过硫酸钾 0.11 g、交联剂乙二醇二缩水甘油醚 9.2 mg，调制成第 1 阶段聚合用的单体水溶液。

把这个第 1 阶段聚合用的单体水溶液，在搅拌下全量加入到上述的五口筒状圆底烧瓶中，使其分散，用氮气充分置换体系内部后加温，使浴温保持 70℃，进行 1 小时的聚合反应后，使聚合浆液冷却至室温。

再在另外的 500 ml 容量的三角烧瓶中，加入 119.1 g 的 80 重量%丙烯酸水溶液，边冷却边滴下 132.2 g 的 30 重量%氢氧化钠水溶液，中和 75 摩尔%的丙烯酸，进一步添加 27.4 g 的水、0.14 g 过硫酸钾、35.7 mg 乙二醇二缩水甘油醚，调制第 2 阶段聚合用的单体水溶液，在冰水浴内冷却。

把这个第 2 阶段聚合用的单体水溶液，全量添加到上述聚合浆液中后，再度用氮气充分置换体系内部后加温，使浴温保持 70℃，进行两小时第 2 阶段的聚合反应。聚合完了后，向在 n-庚烷中分散的含水凝胶状物添加 3.52 g 的 3 重量%的亚硫酸钠水溶液，搅拌 30 分钟后，在搅拌下添加 5.28 g 的 40 重量%的二乙三胺五乙酸五钠水溶液。然后，通过共沸脱水，从含水凝胶状物中排出水分至体系外。在获得的凝胶状物中，添加 8.44 g 的 2 重量%的乙二醇二缩水甘油醚水溶液，再通过蒸馏除去水分及 n-庚烷而干燥，得到 215.5 g 吸水性树脂。

实施例 2

除了实施例 1 中的 40 重量%的二乙三胺五乙酸五钠水溶液的量 0.528 g 以外，其它与实施例 1 同样进行操作，得到 213.1 g 吸水性树脂。

实施例 3

除了实施例 1 中的 40 重量%的二乙三胺五乙酸五钠水溶液的量 0.264 g 以外，其它与实施例 1 同样进行操作，得到 212.9 g 吸水性树脂。

实施例 4

把 500 ml 的 n-庚烷加入到配置有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗、温度计及氮气导入管的，容量为 1000 ml 的五口筒状圆底烧瓶中。向此中添加 1.38 g 的 HLB 为 5.0 的五硬脂酸十甘油酯（表面活性剂：太阳化学株式会社制的 SUNSOFT Q-185S）使其分散，进行升温，把表

面活性剂溶解后，冷却到 55℃。

另外，把 92 g 的 80 重量%的丙烯酸水溶液，加入到 500 ml 容量的三角烧瓶中。一边从外部进行冷却，一边向此中滴下 102.2 g 的 30 重量%氢氧化钠水溶液，中和 75 摩尔%的丙烯酸，调制成丙烯酸的部分中和物。进一步添加水 50.2 g、聚合引发剂过硫酸钾 0.11 g、交联剂乙二醇二缩水甘油醚 18.4 mg，调制成聚合用的单体水溶液。

把这种聚合用单体水溶液，在搅拌下全量加入到上述的五口筒状圆底烧瓶中，使其分散，用氮气充分置换体系内部后加温，使浴温保持 70℃，进行 1 小时的聚合反应。在聚合反应结束后，添加 3.07 g 的 3 重量%亚硫酸氢钠水溶液，搅拌 30 分钟后，向在 n-庚烷中分散的含水凝胶状物中，在搅拌下添加 0.66 g 的 14 重量%的反式-1,2-二氨基环己烷四乙酸四钠水溶液。然后，利用共沸脱水，从含水凝胶状物中，把水分排出到体系外。在所获得的凝胶状物中，添加 4.14 g 的 2 重量%乙二醇二缩水甘油醚水溶液，进而利用蒸馏法，除去水分及 n-庚烷进行干燥，就获得了 92.3 g 的吸水性树脂。

实施例 5

除了把实施例 4 中的 3.07 g 的 3 重量%亚硫酸氢钠水溶液，改成 1.53 g 的 3 重量%的连二亚硫酸钠水溶液，把 0.66 g 的 14 重量%反式-1,2-二氨基环己烷四乙酸四钠水溶液改成了 0.24 g 的 38 重量%的二胺四乙酸四钠水溶液以外，其它与实施例 4 同样进行操作，得到 92.1 g 吸水性树脂。

实施例 6

把 500 ml 的 n-庚烷加入到配置有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗、温度计及氮气导入管的，容量为 1000 ml 的五口筒型圆底烧瓶中。向此中添加 0.92 g 的 HLB 为 3.0 的蔗糖脂肪酸酯（表面活性剂：三菱化学株式会社制的 S-370）使其分散，升温，把表面活性剂溶解后，冷却到 55℃。

另外，把 80 重量%的丙烯酸水溶液 92 g，加入到 500 ml 容量的三角烧瓶中。一边从外部进行冷却，一边向此中滴下 102.2 g 的 30 重量%氢氧化钠水溶液，中和 75 摩尔%的丙烯酸，调制成丙烯酸的部分中和物。进一步添加水 50.2 g、聚合引发剂过硫酸钾 0.11 g、交联剂乙二醇二缩水甘油醚 9.2 mg，调制成聚合用的单体水溶液。

把这种聚合用单体水溶液，在搅拌下全量加入到上述的五口筒状圆底烧瓶中，使其分散，用氮气充分置换体系内部后加温，使浴温保持 70℃，进行 1 小时的聚合反应。在聚合反应结束后，利用共沸脱水，从含水凝胶状物中，把水分排出到体系外。在所获得的凝胶状物中，添加 3.07 g 的 3 重量%焦亚硫酸钾水溶液和 4.14 g 的 2 重量%乙二醇二缩水甘油醚水溶液，再利用蒸馏把水分及 n-庚烷一起除去而干燥后，在搅拌下添加 0.46 g 的粉体的三乙四胺六乙酸（全部颗粒的 87 重量%为 100 μm 或以下）。进一步干燥，就获得了 93.5 g 的吸水性树脂。

实施例 7

除了把实施例 6 中的 3.07 g 的 3 重量%焦亚硫酸钾水溶液，改成 1.53 g 3 重量%亚硫酸钠水溶液，不添加三乙四胺六乙酸以外，其它，进行与实施例 6 同样的操作，得到 92.2 g 的吸水性树脂。把全量上述吸水性树脂和 0.92 g 粉体的二乙三胺五乙酸二钠（全部颗粒的 85 重量%的粒径为 100 μm 或以下），添加到聚乙烯袋内，充分混合，得到 93.1 g 的吸水性树脂。

实施例 8

把 500 ml 的 n-庚烷加入到配置有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗、温度计及氮气导入管的，容量为 1000 ml 的五口筒状圆底烧瓶中。向此中添加 0.92 g 的 HLB 为 4.7 的山梨糖醇酐单硬脂酸酯（表面活性剂：日本油脂株式会社制的非离子 SP-60R）使其分散，进行升温，把表面活性剂溶解后，冷却到 50℃。

另外，把 80 重量%的丙烯酸水溶液 92 g，加入到 500 ml 容量的三角烧瓶中。一边从外部进行冷却，一边向此中滴下 102.2 g 的 30 重量%氢氧化钠水溶液，中和 75 摩尔%的丙烯酸，调制成丙烯酸的部分中和物。进一步添加水 20.8 g、聚合引发剂过硫酸钾 0.11 g、交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 23.0 mg。向此中添加三聚磷酸钠 0.092 g，调制成聚合用单体水溶液。

把这种聚合用单体水溶液，在搅拌下全量加入到上述的五口筒状圆底烧瓶中，使其分散，用氮气充分置换体系内部后加温，使浴温保持 70℃，进行 2 小时的聚合反应。聚合结束后，添加 0.153 g 的 3 重量%的过氧化氢水溶液，搅拌 30 分钟后，利用共沸脱水从含水凝胶状

物中，把水分排出到体系外。在所获得的凝胶状物中，添加 4.60 g 的 2 重量%乙二醇二缩水甘油醚水溶液，再利用蒸馏法把水分及 n-庚烷除去，进行干燥，就获得了 94.2 g 的吸水性树脂。

比较例 1

除了没有用实施例 1 中的亚硫酸钠水溶液和二乙三胺五乙酸五钠水溶液以外，进行和实施例 1 同样的操作，得到 214.5 g 的吸水性树脂。

比较例 2

除了没有用实施例 1 中的二乙三胺五乙酸五钠水溶液以外，进行和实施例 1 同样的操作，得到 215.1 g 的吸水性树脂。

比较例 3

除了没有用实施例 1 中的亚硫酸钠水溶液以外，进行和实施例 1 同样的操作，得到 214.7 g 的吸水性树脂。

比较例 4

除了没有用实施例 6 中的三乙四胺六乙酸以外，进行和实施例 6 同样的操作，得到 92.9 g 的吸水性树脂。

比较例 5

除了没有用实施例 8 中的三聚磷酸钠以外，进行和实施例 8 同样的操作，得到 93.8 g 的吸水性树脂。

比较例 6

除了没有用实施例 8 中的过氧化氢以外，进行和实施例 8 同样的操作，得到 94.0 g 的吸水性树脂。

用以下的方法进行了用上述实施例及比较例获得的吸水性树脂的变色试验和用该吸水性树脂制作的吸收性物品的变色试验。

(1) 吸水性树脂的变色试验

把吸水性树脂 2.0 g 均匀地放入内径 3 cm、深 1 cm 的聚丙烯制容器中。把此容器在设定温度为 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $90 \pm 2\%$ RH 的台式恒温恒湿槽内放置 20 天。放置后，从恒温恒湿槽内取出容器，放置一会儿，使其冷却到室温。把容器内的吸水性树脂全部放入内径为 3 cm 的玻璃制测试容器中，用经标准白板校正了作为光谱色度计 X、Y、Z 三刺激值的双光束光谱色度计 Z-1001DP（日本电色工业株式会社制），进行吸水性树脂的黄度指数测试。从获得的吸水性树脂 X、Y、Z

(三刺激值)中,按下式算出黄度指数。同样,求出将在台式恒温恒湿槽内放置 20 天的试验前的吸水性树脂的黄度指数。并且,上述测定进行 3 次,其平均值作为黄度指数。

$$\text{黄度指数} = 100 (1.28X - 1.06Z) / Y$$

(2) 吸收性物品变色试验

5 g 吸水性树脂和 5 g 粉碎浆粕的混合物,利用气流抄浆使其形成在 20×12 cm 的薄纸上,将同样大小的薄纸重迭在上面之后,加以 30 秒钟的 145 kPa 的负荷,制作成吸收体。该吸收体夹在位于其上面的重量为 20 g/m^2 的液体透过性聚乙烯制空气透过型无纺布和位于其下面的液体非透过性的聚乙烯片材之间,制成了吸收性物品。把这个吸收性物品,在设定温度为 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $90 \pm 2\% \text{ RH}$ 的台式恒温恒湿槽内放置 50 天。放置后,用目视观察吸收性物品中的吸水性树脂的变色,以下述标准作评价。

[评价标准]

A: 即使除去无纺布,拆开吸收体看,内部的吸水性树脂也没有变色。

B: 从无纺布的上部看时,没有看出吸水性树脂产生的变色,但除去无纺布,拆开吸收体时,看到有一部分吸水性树脂变色。

C: 从无纺布的上部看,看到吸水性树脂产生的变色。

上述实施例及比较例中使用的金属螯合剂和氧化剂或还原剂,如表 1 所示。表 1 中的括弧内的量是对应于 100 重量份丙烯酸的量。

表 1

	金属螯合剂 (重量份)	还原剂或氧化剂 (重量份)
实施例 1	二乙三胺五乙酸五钠 (1.25)	亚硫酸钠 (0.0625)
实施例 2	二乙三胺五乙酸五钠 (0.125)	亚硫酸钠 (0.0625)
实施例 3	二乙三胺五乙酸五钠 (0.0625)	亚硫酸钠 (0.0625)
实施例 4	反式-1,2-二氨基环己烷四乙酸四钠 (0.125)	亚硫酸氢钠 (0.125)
实施例 5	乙二胺四乙酸四钠 (0.124)	连二亚硫酸钠 (0.0624)
实施例 6	三乙四胺六乙酸 (0.625)	焦亚硫酸钾 (0.125)
实施例 7	二乙三胺五乙酸二钠 (1.25)	亚硫酸钠 (0.0624)
实施例 8	三聚磷酸钠 (0.125)	过氧化氢 (0.00624)
比较例 1	(无添加)	(无添加)
比较例 2	(无添加)	亚硫酸钠 (0.0625)
比较例 3	二乙三胺五乙酸五钠 (1.25)	(无添加)
比较例 4	(无添加)	焦亚硫酸钾 (0.125)
比较例 5	(无添加)	过氧化氢 (0.00624)
比较例 6	三聚磷酸钠 (0.125)	(无添加)

上述实施例及比较例中获得的吸水性树脂的变色试验和用该吸水性树脂制作的吸收性物品的变色试验的结果如表 2 所示。

表 2

	变色实验结果			
	吸水性树脂			吸收性物品
	试验前的 黄度指数 (YI _a)	试验后的 黄度指数 (YI _b)	黄度指数差 (YI _b -YI _a)	目视评价
实施例 1	6.8	7.0	0.2	A
实施例 2	7.1	7.6	0.5	A
实施例 3	7.4	8.2	0.8	A
实施例 4	7.2	7.8	0.6	A
实施例 5	7.3	8.7	1.4	A
实施例 6	6.9	7.3	0.4	A
实施例 7	7.2	8.1	0.9	A
实施例 8	7.5	9.5	2.0	A
比较例 1	10.4	21.1	10.7	C
比较例 2	7.7	24.0	16.3	C
比较例 3	9.7	13.3	3.6	B
比较例 4	6.8	25.1	18.3	C
比较例 5	7.5	26.3	18.8	C
比较例 6	10.2	17.3	7.1	C

从表 2 的吸水性树脂的变色试验结果得知, 实施例中获得的吸水性树脂黄度指数低, 即使在高温高湿下保存, 黄度指数的变化也很少, 变色得到了抑制。由比较例 1、3 及 6 获得的不添加还原剂或氧化剂的吸水性树脂相比实施例获得的吸水性树脂, 在试验前的黄度指数高。由比较例 2、4 及 5 获得的虽然添加了还原剂或氧化剂, 但没有添加金属螯合剂的吸水性树脂, 刚制造之后, 黄度指数低, 但在高温高湿下保存时, 黄度指数的变化大, 容易变色。进而, 从吸收性物品的目视观察得到的变色试验结果得知, 由比较例获得的吸收性物品, 在高温高湿下保存后吸水性树脂上可看到变色, 但用实施例获得的吸收性物品, 在高温高湿下保存后没有看到吸水性树脂上发生变色。

生产上的可利用性

利用本发明可以制造，不仅刚制成后没有变色，而且，在室温以至高温高湿下长期保存的情况下，也抑制变色的吸水性树脂。因此，应用本发明的制造方法获得的吸水性树脂的吸收体及吸收性物品，可以维持优良的商品价值。

以上所述的本发明，显然与其等同的范围的存在多种。这样的多样性并不会认为是脱离了本发明的意图及范围，本领域技术人员显然明白，所有的改变都包含在以下的权利要求的技术范围内。