

[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 200580001318.0

[51] Int. Cl.

C08F 290/04 (2006.01)

A61F 13/49 (2006.01)

A61F 13/53 (2006.01)

A61L 15/60 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100422230C

[22] 申请日 2005.1.21

[21] 申请号 200580001318.0

[30] 优先权

[32] 2004.1.28 [33] JP [31] 019757/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/000750 2005.1.21

[87] 国际公布 WO2005/073263 日 2005.8.11

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.8

[73] 专利权人 大日本油墨化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 田中寿计 山村和夫 长谷川义起
龟井政之

[56] 参考文献

JP2003-245544A 2003.9.2

JP2003-33652A 2003.2.4

JP2003-206324A 2003.7.22

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

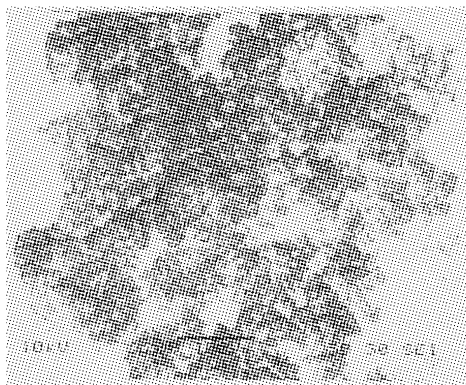
权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图 2 页

[54] 发明名称

芯-壳型高吸液性树脂粒子的制造方法

[57] 摘要

芯-壳型高吸液性树脂粒子的制造方法，其特征在于具有(1)在含有非离子性表面活性剂(b)的疏水性有机溶剂(a)中，使含有(甲基)丙烯酸、交联剂(c)和阴离子性表面活性剂(d)的水溶液(e)进行悬浮聚合而形成粒子芯部的第一工序，和(2)在由上述第一工序获得的悬浮液中，使含有具有羧基和聚合性不饱和双键，而且具有500~10000数均分子量的水溶性乙烯基聚合物(f)的水溶液(g)进行悬浮聚合而形成覆盖上述粒子芯部的壳部的第二工序。



1. 芯-壳型高吸液性树脂粒子的制造方法,其特征在于具有(1)在含有非离子性表面活性剂(b)的疏水性有机溶剂(a)中,使含有(甲基)丙烯酸、交联剂(c)和阴离子性表面活性剂(d)的水溶液(e)进行悬浮聚合而形成粒子芯部的第一工序,和

(2)在由所述第一工序获得的悬浮液中,使含有具有羧基和聚合性不饱和双键,而且具有500~10000数均分子量的水溶性乙烯基聚合物(f)的水溶液(g)进行悬浮聚合而形成覆盖上述粒子芯部的壳部的第二工序,

其中,所述非离子性表面活性剂(b)具有4~13的HLB,所述阴离子性表面活性剂(d)是下述用通式(I)表示的物质,



通式(I)中的R'表示具有碳原子数8~30的链烯基或者具有碳原子数8~24的羟基烷基;M表示碱金属、季铵盐或者季铵。

2. 权利要求1记载的芯-壳型高吸液性树脂粒子的制造方法,其中,所述水溶性乙烯基聚合物(f)是具有聚合性不饱和双键的聚丙烯酸。

3. 权利要求1记载的芯-壳型高吸液性树脂粒子的制造方法,其中,所述非离子性表面活性剂(b)是选自具有9~11HLB的聚氧化烯失水山梨糖醇脂肪酸酯、具有9~10HLB的聚氧化烯甘油脂肪酸酯和具有7~13HLB的磷酸三酯的至少一种。

芯-壳型高吸液性树脂粒子的制造方法

技术领域

本发明涉及适用于以医疗、卫生领域为首的各种领域的、按照油包水型的逆相悬浮聚合法的高吸液性树脂粒子的制造方法。

背景技术

吸液性树脂可以吸收其质量数倍的水和血液等，就医疗、卫生领域来说适用于卫生用品和尿布等，就建筑领域来说适用于止水剂等。

其中，对于用于卫生用品和尿布的吸液性树脂，作为高附加值商品，还要求能够充分地吸收血液和尿，不会因渗漏污染衣服类等。要想防止卫生用品等中血液等的渗漏，不仅要提高吸液性树脂的吸液性，而且重要的是在卫生用品等吸收体内部在均匀分布的状态下保持吸液性树脂，为了改善这些问题而进行了各种研究。其中所谓吸收体是构成卫生用品和尿布的一部分的能够吸收血液和尿的部位，例如有将絮状的纤维浆料和粒子状的吸液性树脂的混合物用无纺布等包起来形成的部分等。

可是近年来，从其制造容易程度出发，研究了用所谓的油包水型逆相悬浮聚合法来制造吸液性树脂，其中所述的油包水型逆相悬浮聚合法是向有机溶剂中滴加含有自由基聚合性化合物和聚合引发剂的水溶液并进行搅拌，使其微分散于有机溶剂中，从而在获得的水滴中使自由基聚合性化合物进行聚合。但是，用上述制造方法获得的吸液性树脂由于通常表面是平滑的粒状，所以难以在吸收体内部负载在絮状的纤维浆料上，从而在其分布方面易于产生偏置。该结果，这样的吸收体不能充分地吸收血液等，易于引起渗漏。另外，由上述制造方法获得的吸液性树脂由于其粒径非常小，所以需要粉尘处理措施等，进而在操作性方面也存在问题。

作为解决该方法的问题，已经报道了用悬浮聚合法可以制造树脂固定性大的、即难以在吸收体内部产生偏置的高吸水性树脂，其中所述的悬浮聚合法是向含有非离子类分散剂的疏水性有机溶剂中逐次供给通过含有特定的磷酸酯类分散剂和水溶性乙烯单体而形成的水溶液（例如，参考专利文献1）。

但是，上述高吸水性树脂对血液和尿等的亲和性不够，当用作卫生用品等时，就吸液性、尤其是吸血性的观点来说不能说充分。另外，上述高吸水性树脂在重复吸收血液等时具有所谓的吸液性显著下降的问题。

此外，报道了用如下方法获得的吸水性树脂具有比以往还格外优异的对血液的吸收特性：向含有特定的磷酸酯类表面活性剂的惰性溶剂中供给含有上述磷酸酯类表面活性剂、特定的聚酸性氨基酸、烯性不饱和化合物和交联剂的水溶液，使其悬浮聚合，对由此获得的聚合物粒子进行表面交联处理（例如，参考专利文献2）。

但是，使用聚天冬氨酸作为上述特定的聚酸性氨基酸而获得的吸水性树脂虽然吸血性优异，但是存在所谓的具有褐色类的色调的问题。

利用吸液性树脂的卫生用品和尿布等的医疗、卫生领域是要求特别清洁且卫生的领域，上述吸液性树脂呈现褐色类的色调由于给予了损害清洁感的不卫生的印象，等于说是致命的缺陷，从而在该领域的产业上的利用价值显著下降。

专利文献1：特开2001-31704号公报

专利文献2：特开2003-206324号公报

发明内容

迄今为止研究开发的结果，如上所述大幅度地提高了吸液性树脂的吸液性。但是，虽然对保持高水平的吸液性、特别是吸血性等，而且具有清洁感的色调，希望是白色，也可以适用于医疗、卫生领域的高吸液性树脂的需求正急剧增长，但是目前的情况是满足如上所述的要求的高吸液性树脂还没有被开发出来。

本发明想要解决的课题是提供吸液性、尤其吸血性优异，即使使其重复吸收血液也可以保持优异的吸血性的、具有清洁感的某种色调的芯-壳型高吸液性树脂粒子的制造方法。

本发明人等为了解决上述课题，着眼于用上述以往的悬浮聚合法获得的树脂粒子所具有的优异的吸血性，以改善其色调、进一步谋求吸血性、尤其重复吸血性的水平提高为方针进行研究。

首先使疏水性有机溶剂含有非离子性表面活性剂，在保持聚合反应温度的上述疏水性有机溶剂中，使含有（甲基）丙烯酸、交联剂和阴离子性表面活性剂的水溶液进行悬浮聚合，从而作为吸液性树脂是操作性等优异的形状，而且获得了具有数百 μm 适合的粒径的丙烯酸聚合物粒子。但是，该丙烯酸聚合物粒子虽然具有一定程度的吸血性，但是当使其重复吸血时吸血性下降，重复吸血性仍不足。

因此，进行了进一步地研究，结果确认在上述疏水性有机溶剂中使含有上述（甲基）丙烯酸等的水溶液进行悬浮聚合，当该聚合反应进行了一定程度，再通过使含有具有羧基和聚合性不饱和双键，而且具有特定范围的数均分子量的水溶性乙烯基聚合物的水溶液进行悬浮聚合获得的芯-壳型高吸液性树脂粒子的色调是具有清洁感的白色，另外其吸血性和重复吸血性也极好，至此完成了本发明。

即，本发明提供了芯-壳型高吸液性树脂粒子的制造方法，其特征在于具有（1）在含有非离子性表面活性剂（b）的疏水性有机溶剂（a）中，使含有（甲基）丙烯酸、交联剂（c）和阴离子性表面活性剂（d）的水溶液（e）进行悬浮聚合而形成粒子芯部的第一工序，和

（2）在由上述第一工序获得的悬浮液中，使含有具有羧基和聚合性不饱和双键，而且具有500~10000数均分子量的水溶性乙烯基聚合物（f）的水溶液（g）进行悬浮聚合而形成覆盖上述粒子芯部的壳部的第二工序。

发明效果

根据本发明，可以提供吸液性、尤其吸血性优异，即使使其重复吸收血液吸血性也不会下降并可以保持优异的吸血性的、具有清洁感

的白色的芯-壳型高吸液性树脂粒子的制造方法。

按照本发明的制造方法获得的芯-壳型高吸液性树脂粒子最适合于例如卫生巾、棉球、医疗用血液吸收片、滴下吸收剂、创伤保护材料、创伤治愈材料、手术用废液处理剂等医疗、卫生用途。另外，上述高吸液性树脂除了用于血液以外，由于例如尿、海水、水泥、土壤水、含有肥料的水、雨水、排水等的吸收性优异，所以也适用于水膨胀性橡胶、止水剂等土木建筑用途。

附图说明

【图 1】是对由实施例 1 获得的高吸液性树脂粒子 (A) 使用扫描型电子显微镜按照倍率 200 进行拍摄的照片。

【图 2】是对由实施例 1 获得的高吸液性树脂粒子 (A) 使用扫描型电子显微镜按照倍率 500 进行拍摄的照片。

具体实施方式

本发明涉及通过向疏水性有机溶剂中供给含有自由基聚合性化合物的水溶液而使其悬浮聚合来制造芯-壳型高吸液性树脂粒子的方法。

上述悬浮聚合按照两步工序进行。即，预先调制两种含有自由基聚合性化合物等的水溶液，分别将各个水溶液向疏水性有机溶剂中供给，从而采用按照两步进行悬浮聚合的工序。

在第一工序中，通过向保持聚合反应温度的含有非离子性表面活性剂 (b) 的疏水性有机溶剂 (a) 中，供给含有 (甲基) 丙烯酸、交联剂 (c) 和阴离子性表面活性剂 (d) 的水溶液 (e) 而使其进行悬浮聚合来形成粒子芯部。

在第二工序中，通过向由上述第一工序获得的悬浮液中，供给含有具有羧基和聚合性不饱和双键，而且具有 500~10000 数均分子量的水溶性乙烯基聚合物 (f) 的水溶液 (g) 而使其进行悬浮聚合来形成覆盖上述粒子芯部的壳部。

作为在上述第一工序中供给水溶液 (e) 的方法，优选不是一次性，

而是逐次供给水溶液(e)，即间断地或者连续地经过一定程度的时间适量供给。通过逐次供给水溶液(e)，可以在疏水性有机溶剂(a)中在使水溶液(e)分散为细小的水滴状的状态下进行自由基聚合反应，并可以获得具有如后述所希望的粒径的粉末状的丙烯酸聚合物粒子。逐次供给水溶液(e)的供给量和时间等条件最好根据疏水性有机溶剂(a)的搅拌状态和反应规模等条件适当设定，以便在疏水性有机溶剂(a)中将水溶液(e)保持为作为细小的水滴被分散的状态。

需要把疏水性有机溶剂(a)保持在为了使供给的水溶液(e)和水溶液(g)含有的自由基聚合性化合物进行聚合反应而需要的温度范围内。该温度范围根据上述自由基聚合反应时可以使用的自由基聚合引发剂的种类等的不同而不同，但是优选在40~150℃的范围内，更优选在60~90℃的范围内。

上述第一工序中供给的上述水溶液(e)在疏水性有机溶剂(a)中以细小的水滴状进行分散，在该水滴内含有的(甲基)丙烯酸和交联剂(c)等自由基聚合性化合物直接进行悬浮聚合反应。即，在逐次供给水溶液(e)的期间也进行聚合反应，形成丙烯酸聚合物粒子。

优选在上述第二工序中供给的水溶液(g)是在供给上述水溶液(e)结束后，在水溶液(e)中含有的(甲基)丙烯酸和交联剂(c)的整个聚合反应完全结束前的期间，即大致在供给水溶液(e)刚刚结束后~2小时以内供给。这样一来，上述第一工序中形成的丙烯酸聚合物粒子和上述水溶性乙烯基聚合物(f)可以形成化学结合的树脂粒子，最终获得的芯-壳型高吸液性树脂粒子吸血性优异，即使使其重复吸血吸血性也难以下降。

水溶液(g)的供给也可以是一次性供给和逐次供给的任何一个。

如上所述，在第一工序中向保持在为了进行聚合反应而需要的温度范围内的疏水性有机溶剂(a)供给的含在上述水溶液(e)中的自由基聚合性化合物立即进行聚合反应。因此，在第二工序中供给水溶液(g)时，要考虑该自由基聚合性化合物的大多数已经完成了聚合反应，即已经形成粒子芯部。因此，在第二工序中供给的水溶性乙烯基

聚合物(f)的大部分按照将形成的该粒子芯部进行包围的方式形成壳部,该结果获得的高吸液性树脂粒子具有所谓的芯-壳型结构。

本发明中,使疏水性有机溶剂(a)含有非离子性表面活性剂(b),此外在水溶液(e)中使用阴离子性表面活性剂(d)。该两种表面活性剂的使用方法就可以获得本发明效果而言也是重要的。

即,虽然在本发明中按照使水溶液(e)以细小的水滴状分散于疏水性有机溶剂(a)中的状态进行悬浮聚合反应,但是在聚合反应进行过程中形成的聚合物粒子进行一定程度地凝聚。如果该凝聚程度小,则不能充分地实现本发明的效果,此外当然必须同时避免过度凝聚。

通过采用上述的使用表面活性剂的方法,虽然详细的理由并不清楚,但是该聚合物粒子的凝聚程度可控制为适合的状态,聚合物粒子的表面具有明显的凹凸。该结果是可以获得吸血性特别优异,即使使其重复吸血吸血性也难以下降的芯-壳型高吸液性树脂粒子。

本发明中要想良好地进行油包水型的逆相悬浮聚合反应,重要的是在供给水溶液(e)和水溶液(g)时充分搅拌疏水性有机溶剂(a)。该搅拌条件根据使用的搅拌器的种类、反应釜的大小等不同。例如当假想在具有隔板,具备普通的锚式搅拌器的1m³反应釜中搅拌时,优选搅拌器的旋转数为40~100rpm的范围内,更优选为50~90 rpm的范围内。

上述第二工序中向疏水性有机溶剂(a)供给水溶液(g)后,例如,在60~80℃下搅拌10分钟~3小时,可以获得含有膨润的高吸液性树脂粒子的浆料状混合物。获得的高吸液性树脂粒子例如可以用共沸脱水法和加热干燥法等,与上述浆料状的混合物分离。

上述共沸脱水法是将上述浆料状的混合物在与水和疏水性有机溶剂(a)的共沸温度下加热一定时间进行脱水的方法。用上述共沸脱水法,将上述浆料状混合物中含有的75~95质量%的水脱水后,可以用例如倾析法和过滤法将高吸液性树脂粒子和疏水性有机溶剂(a)分离,并使其干燥,从而获得粉末状的芯-壳型高吸液性树脂粒子。

上述加热干燥法是使用例如真空干燥机、暖风干燥机、气流干燥

机、流化床干燥机、转鼓式干燥机等使水和疏水性有机溶剂(a)蒸发,从而获得粉末状的芯-壳型高吸液性树脂粒子的方法。干燥温度优选为50℃以上,更优选为60℃~200℃的范围内,进一步优选70℃~180℃的范围内。通过在该温度范围内使其干燥,可以防止因高吸液性树脂粒子的热分解而引起的吸液性下降。

由本发明的制造方法获得的芯-壳型高吸液性树脂粒子优选具有100 μm~1000 μm范围内的平均粒径,更优选具有100 μm~500 μm范围内的平均粒径。具有该范围内的平均粒径的高吸液性树脂粒子在其制造过程中难以往上飘,不需要粉尘处理措施。

上述平均粒径是将高吸液性树脂粒子用多个筛子进行分级,由在各筛子上残留的高吸液性树脂粒子的、相对于用于分级的高吸液性树脂粒子总量的质量比例(筛子残留部分)的累计值、和与其对应的各个筛子的大小制作粒径分布,该粒径分布中上述筛子残留部分的累计值为50质量%时的值。

下面,对本发明芯-壳型高吸液性树脂粒子的制造方法中使用的各种原料进行详细地说明。

作为本发明中使用的疏水性有机溶剂(a),可以使用例如正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷等脂肪族烃溶剂;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,其中优选正己烷、正庚烷、环己烷。

上述疏水性有机溶剂(a)相对于上述水溶液(e)中含有的上述(甲基)丙烯酸的质量,优选使用0.5~10倍,更优选使用0.8~3倍。上述疏水性有机溶剂(a)的使用量如果在上述的范围内,则可以抑制芯-壳型高吸液性树脂粒子的过度凝聚,防止吸液性下降。

下面,对本发明中使用的非离子性表面活性剂(b)进行说明。

作为上述非离子性表面活性剂(b),可列举例如聚氧化烯失水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧化烯山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧化烯甘油脂肪酸酯等聚氧化烯脂肪酸酯、和失水山梨糖醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧化烯烷基醚、磷酸三酯、聚氧化乙烯聚氧化丙烯

嵌段共聚物等，这些可以单独使用，或者也可以二种以上并用。

作为上述聚氧化烯失水山梨糖醇脂肪酸酯，可以使用例如聚氧化乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧化乙烯失水山梨糖醇三硬脂酸酯、聚氧化乙烯失水山梨糖醇单油酸酯、聚氧化乙烯失水山梨糖醇三油酸酯等。

作为上述失水山梨糖醇脂肪酸酯，可以使用例如失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯等。

作为上述蔗糖脂肪酸酯，可以使用例如蔗糖硬脂酸酯、蔗糖棕榈酸酯、蔗糖油酸酯、蔗糖月桂酸酯等。

作为上述聚氧化烯山梨糖醇脂肪酸酯，可以使用例如聚氧化乙烯山梨糖醇四油酸酯等。

作为上述聚氧化烯甘油脂肪酸酯，可以使用例如聚氧化乙烯甘油单硬脂酸酯、聚氧化乙烯甘油单油酸酯等。

作为上述甘油脂肪酸酯，可以使用例如甘油单硬脂酸酯、甘油单油酸酯、甘油单辛酸酯等。

作为上述聚氧化烯烷基醚，可以使用例如聚氧化乙烯月桂基醚、聚氧化乙烯十六烷基醚、聚氧化乙烯硬脂酰基醚等。

作为上述磷酸三酯，可以使用例如聚氧化烯烷基醚磷酸等。

上述非离子性表面活性剂(b)具有的结构和亲水性-亲油性平衡(以下称为“HLB”)给予获得的芯-壳型高吸液性树脂粒子的粒子形状的影响，可以在其粒子形状和该高吸液性树脂粒子具有的吸液性之间观察出一些关系。另外上述HLB通常用作表示表面活性剂的亲水性和亲油性程度的尺度(JIS K3211)。

在上述非离子性表面活性剂(b)中，如果使用具有大致4~13范围的HLB的非离子性表面活性剂，则可获得粒子表面具有明显凹凸的高吸液性树脂粒子，从而可以判断该高吸液性树脂粒子的吸液性特别优异。另外，如果使用具有特定的结构，而且具有特定的HLB的示于下述(1)~(3)的非离子性表面活性剂，则由于更加显著地表现

出了提高吸液性的效果，所以优选。

(1) 具有 9~11HLB 的聚氧化烯失水山梨糖醇脂肪酸酯。

(2) 具有 9~10HLB 的聚氧化烯甘油脂肪酸酯。

(3) 具有 7~13HLB 的磷酸三酯。

上述非离子性表面活性剂(b)优选相对于上述疏水性有机溶剂(a)在 0.01~5 质量%范围内使用。上述非离子性表面活性剂(b)的使用量如果在上述范围内，则可以使由第一工序获得的由上述丙烯酸聚合物组成的粒子芯部充分分散于上述疏水性有机溶剂(a)中。

可是，形成根据本发明制造的芯-壳型高吸液性树脂粒子的丙烯酸聚合物是以(甲基)丙烯酸为主成分的自由基聚合性化合物的聚合物，但是除了上述(甲基)丙烯酸外，还可以使用可与其共聚的其它的乙烯基单体。

作为上述其它的乙烯基单体，可以在不损害根据本发明获得的效果的范围内使用丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、磺酸烯丙酯、乙烯基磺酸、甲基丙烯酸4-硫代丁酯、和(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯等，其中优选(甲基)丙烯酰胺。

上述其它的乙烯基单体可以在相对于上述(甲基)丙烯酸 100 质量份为 0~100 质量份的范围内并用。但是，为了获得吸血性优异，而且即使使其重复吸血吸血性也难以下降的高吸液性树脂粒子，优选在 0~5 质量份的范围内并用上述其它的乙烯基单体，更优选只单独使用(甲基)丙烯酸。

上述(甲基)丙烯酸具有的羧基优选用碱性化合物进行中和，另外当上述其它的乙烯基单体具有羧基或者磺酰基时，优选这些也用碱性化合物进行中和。优选上述羧基或者磺酰基的 20~100 摩尔%被中和，更优选 30~60 摩尔%被中和。通过将上述范围内的羧基或者磺酰基中和，可以提高获得的高吸液性树脂粒子的吸液性。

作为上述碱性化合物，可以使用例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铷等，其中优选氢氧化钠和氢氧化钾。

下面，对本发明中使用的交联剂(c)进行说明。

作为本发明中可以使用的交联剂(c)，可列举例如具有两个以上自由基聚合性不饱和双键的单体(cI)或者具有两个以上与羧基进行反应的官能基的化合物(cII)。通过使用上述单体(cI)或者上述化合物(cII)，可以获得吸液性、尤其吸血性优异的高吸液性树脂。

作为上述具有两个以上自由基聚合性不饱和双键的单体(cI)，可以使用例如二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、双丙烯酰胺、多价烯丙基化合物等。

作为上述二(甲基)丙烯酸酯，可以使用例如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、氨基甲酰基二(甲基)丙烯酸酯等。

作为上述三(甲基)丙烯酸酯，可以使用例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等。

作为上述双丙烯酰胺，可以使用例如N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N,N'-亚乙基双丙烯酰胺等。

作为上述多价烯丙基化合物，可以使用例如酞酸二烯丙酯、四烯丙基氧基乙烷、季戊四醇三烯丙醚、三羟甲基丙烷三烯丙醚、二乙二醇二烯丙醚、三苯六甲酸三烯丙酯等。

在上述单体(cI)中，还优选使用二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺，通过使用这些，可以获得吸液性、尤其吸血性优异的高吸液性树脂粒子。

作为上述具有两个以上与羧基进行反应的官能基的化合物(cII)，可以使用例如具有两个以上环氧基的化合物、具有两个以上异氰酸酯基的化合物等。

作为上述具有两个以上环氧基的化合物，可以使用例如乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、聚甘油二缩水甘油醚等，其中

优选乙二醇二缩水甘油醚。

作为上述具有两个以上异氰酸酯基的化合物，可以使用具有水分散性的各种聚异氰酸酯。

上述交联剂(c)优选在相对于上述(甲基)丙烯酸100质量份为0.01~1质量份的范围内使用。上述交联剂(c)的使用量如果不足0.01质量份，则获得的芯-壳型高吸液性树脂粒子的内部交联变得不足，重复吸液时的吸液性和保持吸收了的液体的稳定性下降。另外，上述交联剂(c)如果超过1质量份，则由于有时引起获得的高吸液性树脂粒子过度凝聚，降低吸液性，所以不优选。上述交联剂(c)的使用量更优选相对于上述(甲基)丙烯酸100质量份为0.01~0.5质量份的范围内。

下面，对本发明中使用的阴离子性表面活性剂(d)进行说明。

作为上述阴离子性表面活性剂(d)，可以使用例如N-酰基氨基酸盐、聚氧化乙烯烷基醚羧酸盐、酰化肽、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、萘磺酸盐-福尔马林缩聚物、硫代琥珀酸盐、 α -烯炔磺酸盐、N-酰基磺酸盐、聚氧化乙烯烷基醚磺酸盐、烷基酰胺硫酸盐、烷基磷酸盐、聚氧化乙烯烷基醚磷酸酯盐、聚氧化乙烯烷基烯丙基醚磷酸酯盐、磺化油等。

在上述阴离子性表面活性剂(d)中，还优选使用下述用通式(I)表示的磺酸盐。通过使用下述用通式(I)表示的磺酸盐，可以抑制由上述第一工序获得的丙烯酸聚合物粒子粘附在反应釜的壁和搅拌器上。



上述通式(I)中的R'表示具有碳原子数8~30的链烯基或者具有碳原子数8~24的羟基烷基。M表示碱金属、季铵盐或者季铵。

作为上述具有碳原子数8~30的链烯基，可列举例如十六碳烯基、十四碳烯基、十二碳烯基、十八碳烯基、癸烯基、辛烯基等。

作为上述具有碳原子数8~30的链烯基的磺酸盐，可以使用例如十八碳烯磺酸钠、十六碳烯磺酸钠、十四碳烯磺酸钠、十二碳烯磺酸

钠、癸烯磺酸钠、辛烯磺酸钠等。

作为上述具有碳原子数 8~24 的羟基烷基，可列举例如羟基月桂基、羟基辛基、羟基十六烷基、羟基十四烷基、羟基十八烷基、羟基癸基等。

作为上述具有碳原子数 8~24 的羟基烷基的磺酸盐，可以使用例如羟基月桂基磺酸钠、羟基辛基磺酸钠、羟基十六烷基磺酸钠、羟基十四烷基磺酸钠、羟基十八烷基磺酸钠、羟基癸基磺酸钠等。

另外，作为上述阴离子性表面活性剂 (d)，可以使用上述具有碳原子数 8~30 的链烯基的磺酸盐和上述具有碳原子数 8~24 的羟基烷基的磺酸盐的混合物、即 α -烯烃磺酸盐。

上述阴离子性表面活性剂 (d) 优选在相对于上述 (甲基)丙烯酸 100 质量份为 1~10 质量份的范围内使用。上述阴离子性表面活性剂 (d) 的使用量如果是在该范围内，则可以将上述丙烯酸聚合物粒子凝聚的程度控制在适合的状态下，从而可以获得在粒子表面具有明显的凹凸吸液性优异的芯-壳型高吸液性树脂粒子。

下面对本发明中可以使用的自由基聚合引发剂进行说明。

本发明中，为了使在第一工序中使用的含在上述水溶液 (e) 中的 (甲基)丙烯酸和上述交联剂 (c) 进行自由基聚合反应，可以使用自由基聚合引发剂。作为上述自由基聚合引发剂，可列举例如过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等过氧化物，和 2, 2'-偶氮双-(2-氨基二丙烷)二盐酸盐、2, 2'-偶氮双-(N,N'-二亚甲基异丁基脒)二盐酸盐、2, 2'-偶氮双-{2-甲基-N-[1, 1-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺}等偶氮化合物，这些可以单独使用，或者也可以二种以上并用。上述过氧化物可以与亚磷酸盐、L-抗坏血酸等还原性物质和胺盐等同时使用，可以用作氧化还原系统的引发剂。

上述自由基聚合引发剂优选在相对于上述 (甲基)丙烯酸 100 质量份为 0.1~1 质量份的范围内使用。上述自由基聚合引发剂的使用量如果在上述范围内，则可以将获得的上述丙烯酸聚合物粒子的分子量按照制造吸液性优异的芯-壳型高吸液性树脂粒子的方式调整为适合

的范围。

上述(甲基)丙烯酸、上述交联剂(c)和上述阴离子性表面活性剂(d)作为水溶液(e)逐次供给到上述疏水性有机溶剂(a)中。上述水溶液(e)可以通过将上述(甲基)丙烯酸、上述交联剂(c)和上述阴离子性表面活性剂(d)、根据需要的上述其它乙烯基单体和自由基聚合引发剂与水进行混合搅拌来制造。

下面,对本发明中使用的具有羧基和聚合性不饱和双键,而且具有500~10000数均分子量的水溶性乙烯基聚合物(f)的水溶液(g)进行说明。

水溶性乙烯基聚合物(f)所具有的羧基也可以用碱性化合物中和。作为该碱性化合物,可以使用与作为可以用于将在上述水溶液(g)中含有的(甲基)丙烯酸所具有的羧基中和时的物质列举的相同的物质。

另外,水溶性乙烯基聚合物(f)优选具有130~800范围内的酸值,更优选具有300~500范围内的酸值。通过使用具有这种范围内的酸值的水溶性乙烯基聚合物(f),可以提高获得的芯-壳型高吸液性树脂粒子的吸血性和血液的保持稳定性,可以抑制使血液重复吸收时吸血性的下降。

水溶性乙烯基聚合物(f)所具有的聚合性不饱和双键优选在一分子水溶性乙烯基聚合物(f)中存在1~3个。通过使用具有该范围内的聚合性不饱和双键的水溶性乙烯基聚合物(f),可以抑制获得的芯-壳型高吸液性树脂粒子过度凝聚,可以防止吸血性下降。

水溶性乙烯基聚合物(f)所具有的数均分子量影响使获得的芯-壳型高吸液性树脂粒子重复吸血时吸血性的变化。从即使重复吸收血液也可以保持优异的吸血性的观点出发,水溶性乙烯基聚合物(f)所具有的数均分子量优选为500~10000的范围内,更优选1000~5000的范围内,进一步优选2000~4000的范围内。

水溶性乙烯基聚合物(f)例如可以通过使具有羧基的乙烯基聚合物与具有环氧基和聚合性不饱和双键的化合物在水中进行反应来制造。

上述具有羧基的乙烯基聚合物可以是使一种乙烯基单体聚合获得的乙烯基均聚物，也可以是使二种以上的乙烯基单体聚合获得的嵌段共聚物或者无规共聚物。

上述具有羧基的乙烯基聚合物例如可以通过使具有羧基的乙烯基单体和根据需要的其它乙烯基单体在自由基聚合引发剂和水的存在下进行自由基聚合来制造。

作为上述具有羧基的乙烯基单体，可以使用例如（甲基）丙烯酸、马来酸、富马酸等，其中优选使用（甲基）丙烯酸。

作为上述其它乙烯基单体，可以使用例如（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酸 2-羟乙酯、（甲基）丙烯酸 2-羟丙酯、（甲基）丙烯酸 2-羟丁酯等具有酰胺基或者羟基的乙烯基单体。即使将具有酰胺基或者羟基的乙烯基单体与上述（甲基）丙烯酸组合使用，也难以降低获得的芯-壳型高吸液性树脂粒子的吸血性。

作为上述具有羧基的乙烯基单体，可使用使丙烯酸进行聚合获得的聚丙烯酸，但是优选按照制造吸液性优异的高吸液性树脂粒子的方式。

作为上述自由基聚合引发剂，可以使用与作为在上述第一工序中根据需要可以使用的物质列举的自由基聚合引发剂相同的物质。

作为与上述具有羧基的乙烯基聚合物反应的具有环氧基和聚合性不饱和双键的化合物，可以使用例如烯丙基缩水甘油基醚、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯等。其中，还优选使用（甲基）丙烯酸缩水甘油酯，因为可以抑制与上述具有羧基的乙烯基聚合物在水中的副反应。

本发明的制造方法中水溶性乙烯基聚合物（f）的使用量优选相对于上述（甲基）丙烯酸 100 质量份为 3~10 质量份的范围。即，最好在上述第二工序中使用含有上述使用量的水溶性乙烯基聚合物（f）的水溶液（g）。水溶性乙烯基聚合物（f）的使用量如果是该范围内，则获得的芯-壳型高吸液性树脂粒子具有优异的吸液性、尤其是优异的重复吸血性特性。

在本发明的高吸液性树脂粒子的制造方法中的上述第二工序中，

可以与上述水溶性乙烯基聚合物(f)的水溶液(g)一起,在不损害本发明目的的范围内使用例如使藻酸和透明质酸等具有羟基和羧基的高分子量的化合物和上述具有环氧基和聚合性不饱和双键的化合物反应获得的具有聚合性不饱和双键和羧基的化合物的水溶液。

实施例

下面,示出了本发明的实施例。

另外,表1中所示的吸血性和重复吸血性的评价、以及平均粒径和数均分子量的测量用以下所示的方法进行。

【吸血性的评价方法】

向内径95mm的盆中的高吸液性树脂粒子1g中,加入去纤维蛋白的马血(株式会社日本生物材料中心制)20g,使其吸血1分钟。1分钟后,在把5张重叠起来的20cm直径的滤纸上放置吸血后的高吸液性树脂粒子,从而除去没有被吸血的剩余的血液。由吸血后的高吸液性树脂粒子的质量减去吸血前的高吸液性树脂粒子的质量,求出每1g高吸液性树脂粒子的吸血量(g)。

【重复吸血性的评价方法】

向内径95mm的盆中的高吸液性树脂粒子0.5g中加入去纤维蛋白的马血2.5g,测量直到完全吸收去纤维蛋白的马血的时间。加入去纤维蛋白的马血之后经过2分钟后,再加入去纤维蛋白的马血2.5g,测量直到完全吸收去纤维蛋白的马血的时间。

【平均粒径的测量方法】

使满足JIS Z8801-1中记载的规格的16目的筛子、30目的筛子、100目的筛子、140目的筛子和235目的筛子与接收盘从上部按顺序组合,向最上部的16目的筛子中加入高吸液性树脂粒子20g,充分振荡。振荡后,求出各个筛子上残留的高吸液性树脂粒子相对于高吸液性树脂粒子总量的质量比例(筛子残留部分)。由从筛子网眼大的一方开始将各个筛子残留部分累积形成的值和与其对应的筛子网眼的大小制作粒径分布,把该粒径分布中上述将各个筛子残留部分累积形成的值

为 50 质量%时筛子网眼的大小规定为平均粒径。

【数均分子量的测量方法】

使用具有柱（东ソ-株式会社制，TSKGEL G5000PWXL）和柱（东ソ-株式会社制，TSKGEL G3000PWXL）的连接柱、检测器（东ソ-株式会社制，RI-8000）和泵（东ソ-株式会社制，CCPM）的液相色谱仪，把 0.1M 的磷酸缓冲液（pH = 0.7）作为介质进行测量。

参考例 1

向具有搅拌器、滴加装置、回流装置和氮气导入管的反应容器中，装入离子交换水 187.7 质量份，在氮氛围气体下升温至 93℃。接着，在该温度下化费 2 小时滴加丙烯酸 124.3 质量份与含有过硫酸钠 9.8 质量份和离子交换水 61.29 质量份的溶液。

滴加结束后，在该温度下使其反应 6 小时，然后降温至 25℃。接着，加入 30 质量%的氢氧化钠水溶液，从而调制不挥发成分为 35 质量%、加德纳粘度为 C-D、pH 为 2.61 的丙烯酸树脂水溶液。

向具有搅拌器、滴加装置、回流装置和氮气导入管的另一个反应容器中，装入上述丙烯酸树脂水溶液 100 质量份，在空气氛围下升温至 70℃。接着加入甲基丙烯酸缩水甘油酯 2.4 质量份，在该温度下使其反应 1 小时，然后加入 30 质量%的氢氧化钠水溶液 24.4 质量份，从而调制 pH 为 5.07 且数均分子量为 3000 且不挥发成分为 33.4 质量%的、具有羧基和自由基聚合性不饱和双键的水溶性乙烯基聚合物（f1）的水溶液（g1）。

参考例 2

向具有搅拌器、滴加装置、回流装置和氮气导入管的反应容器中，装入离子交换水 187.7 质量份，在氮氛围气体下升温至 93℃。接着，化费 2 小时滴加丙烯酸 124.3 质量份与含有过硫酸钠 3.7 质量份和离子交换水 61.29 质量份的溶液。

滴加结束后，在该温度下使其反应 6 小时，然后降温至 25℃。接着，加入 30 质量%的氢氧化钠水溶液，从而调制不挥发成分为 35 质量%、加德纳粘度为 H-I、pH 为 2.57 的丙烯酸树脂水溶液。

向具有搅拌器、滴加装置、回流装置和氮气导入管的另一个反应容器中，装入上述丙烯酸树脂水溶液 100 质量份，在空气氛围下升温至 70℃。接着加入甲基丙烯酸缩水甘油酯 0.9 质量份，在该温度下使其反应 1 小时，然后加入 30 质量%的氢氧化钠水溶液 24.4 质量份，从而调制 pH 为 5.02 且数均分子量为 8000 且不挥发成分为 34.5 质量%的、具有羧基和自由基聚合性不饱和双键的水溶性乙烯基聚合物 (f2) 的水溶液 (g2)。

参考例 3

向具有搅拌器、滴加装置、回流装置和氮气导入管的反应容器中，装入离子交换水 187.7 质量份，在氮氛围气体下升温至 93℃。接着，化费 2 小时滴加丙烯酸 121.2 质量份和丙烯酰胺 6.4 质量份的混合物与含有过硫酸钠 9.8 质量份和离子交换水 61.29 质量份的溶液。

滴加结束后，在该温度下使其反应 6 小时，然后降温至 25℃。接着，加入 30 质量%的氢氧化钠水溶液，从而调制不挥发成分为 35 质量%、加德纳粘度为 C-D、pH 为 2.45 的丙烯酸树脂水溶液。

向具有搅拌器、滴加装置、回流装置和氮气导入管的另一个反应容器中，装入上述丙烯酸树脂水溶液 100 质量份，在空气氛围下升温至 70℃。接着加入甲基丙烯酸缩水甘油酯 2.4 质量份，在该温度下使其反应 1 小时，然后加入 30 质量%的氢氧化钠水溶液 24.4 质量份，从而调制 pH 为 5.33 且数均分子量为 3000 且不挥发成分为 35.3 质量%的、具有羧基和自由基聚合性不饱和双键的水溶性乙烯基聚合物 (f3) 的水溶液 (g3)。

参考例 4

向具有搅拌器、滴加装置、回流装置和氮气导入管的反应容器中，装入离子交换水 319.9 质量份，在氮氛围气体下升温至 93℃。接着，化费 2 小时滴加丙烯酸 65.1 质量份和丙烯酸 2-羟乙酯 195.2 质量份的混合物与含有过硫酸钠 20.2 质量份和离子交换水 105 质量份的溶液。

滴加结束后，在该温度下使其反应 6 小时，然后降温至 25℃。接

着，加入 30 质量 % 的氢氧化钠水溶液，从而调制不挥发成分为 35 质量 %、加德纳粘度为 H、pH 为 2.61 的丙烯酸树脂水溶液。

向具有搅拌器、滴加装置、回流装置和氮气导入管的另一个反应容器中，装入上述丙烯酸树脂水溶液 80 质量份，在空气氛围下升温至 70℃。接着加入甲基丙烯酸缩水甘油酯 2.0 质量份，在该温度下使其反应 1 小时，然后加入 30 质量 % 的氢氧化钠水溶液 5.2 质量份，从而调制 pH 为 5.22 且数均分子量为 4000 且不挥发成分为 36.2 质量 % 的、具有羧基和自由基聚合性不饱和双键的水溶性乙烯基聚合物 (f4) 的水溶液 (g4)。

参考例 5

向具有搅拌器、滴加装置、回流装置和氮气导入管的反应容器中，装入离子交换水 187.7 质量份，在氮氛围气体下升温至 93℃。接着，化费 2 小时滴加丙烯酸 124.3 质量份与含有过硫酸钠 1.5 质量份和离子交换水 61.29 质量份的溶液。

滴加结束后，在该温度下使其反应 6 小时，然后降温至 25℃。接着，加入 30 质量 % 的氢氧化钠水溶液，从而调制不挥发成分为 35 质量 %、加德纳粘度为 L-M、pH 为 2.88 的丙烯酸树脂水溶液。

向具有搅拌装置、温度计、回流装置和氮气导入管的另一个反应容器中，装入上述丙烯酸树脂水溶液 100 质量份，在空气氛围下升温至 70℃。接着加入甲基丙烯酸缩水甘油酯 0.4 质量份，在该温度下使其反应 1 小时，然后加入 30 质量 % 的氢氧化钠水溶液 24.4 质量份，从而调制 pH 为 5.15 且数均分子量为 20000 且不挥发成分为 34.2 质量 % 的、具有羧基和自由基聚合性不饱和双键的水溶性乙烯基聚合物 (f5) 的水溶液 (g5)。

参考例 6

向具有搅拌装置、温度计、回流装置和氮气导入管的 1L 四口烧瓶中，加入马来酸酐 96 质量份和离子交换水 50 质量份，升温至 55℃，使马来酸酐溶解。接着，向冷却至 40℃ 而获得的浆料状马来酸酐中，加入 28 质量 % 氨水 60.8 质量份，在 80℃ 下使其反应 3 小时。反应后，

向使四口烧瓶内的离子交换水蒸发获得的残留物 100 质量份中，加入 85 质量 % 的磷酸水溶液 10 质量份，在 200℃ 的油浴中在减压下使其反应 4 小时，从而调制具有数均分子量 3000 的粉末状的聚琥珀酰亚胺。

在具有搅拌装置、温度计、回流装置和氮气导入管的另一个反应容器中，将使氢氧化钠 20.6 质量份溶解的水溶液 75 质量份和上述粉末状的聚琥珀酰亚胺 50 质量份混合，获得聚琥珀酰亚胺的水溶液。接着，升温至 90℃ 后，加入甲基丙烯酸缩水甘油酯 5.0 质量份，使其反应 1 小时，从而调制数均分子量为 3000 且不挥发成分为 58.2 质量 % 的具有甲基丙烯酰基的聚天冬氨酸的水溶液。

参考例 7

向外部冷却的 500ml 的三角烧瓶中加入丙烯酸 30 质量份，然后滴加使氢氧化锂·一水合物 8.74 质量份溶解的氢氧化锂水溶液 81.5 质量份，从而将丙烯酸所具有的羧基的 50 摩尔 % 中和。接着，加入 Latemul PS（链烷磺酸钠 花王株式会社制）1.89 质量份、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 0.0234 质量份和过硫酸铵 0.05 质量份，从而调制丙烯酸的水溶液（c1）。

参考例 8

向外部冷却的 500ml 的三角烧瓶中加入丙烯酸 30 质量份，然后滴加使氢氧化锂·一水合物 8.74 质量份溶解的氢氧化锂水溶液 81.5 质量份，从而将丙烯酸的 50 摩尔 % 中和。接着，加入 Praiserf A210G（磷酸酯类表面活性剂，聚氧化乙烯辛基苯基醚磷酸，第一工业制药株式会社制）1.12 质量份、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 0.0234 质量份和过硫酸铵 0.05 质量份，从而调制丙烯酸的水溶液（e2）。

实施例 1

向安装了搅拌装置、温度计、回流装置和氮气吹入装置的 500ml 的四口烧瓶中，加入环己烷 164 质量份、Rheodol TW-0106V（聚氧化乙烯山梨糖醇单油酸酯（环氧乙烷的 6 摩尔加成物）（HLB = 10.0）花王株式会社制）0.82 质量份，一边以 500rpm 进行搅拌一边使其分散。

接着，在四口烧瓶内进行氮置换后，升温至 75℃，在 1 小时内滴

加由参考例 7 调制的丙烯酸的水溶液 (e1)。滴加后, 一次性加入上述水溶性乙烯基聚合物 (f1) 的水溶液 (g1) (含有水溶性乙烯基聚合物 (f1) 8 质量份), 在 70~75℃ 下使其反应 1 小时。反应后, 按照共沸脱水法, 将四口烧瓶内存在的水的 90 质量% 脱水。接着, 用倾析法分离环己烷, 在 70℃ 下使其预干燥 3 小时后, 再在 180℃ 下进行减压干燥 1 小时, 从而调制芯-壳型高吸液性树脂粒子 (A)。获得的高吸液性树脂粒子 (A) 如图 1 和图 2 中所示在粒子表面具有明显的凹凸。

实施例 2

除了一次性加入上述水溶性乙烯基聚合物 (f2) 的水溶液 (g2) (含有水溶性乙烯基聚合物 (f2) 8 质量份) 来代替上述水溶性乙烯基聚合物 (f1) 的水溶液 (g1) 以外, 用与实施例 1 相同的方法调制芯-壳型高吸液性树脂粒子 (B)。获得的高吸液性树脂粒子 (B) 在粒子表面具有明显的凹凸。

实施例 3

除了一次性加入上述水溶性乙烯基聚合物 (f3) 的水溶液 (g3) (含有水溶性乙烯基聚合物 (f3) 8 质量份) 来代替上述水溶性乙烯基聚合物 (f1) 的水溶液 (g1) 以外, 用与实施例 1 相同的方法调制芯-壳型高吸液性树脂粒子 (C)。获得的高吸液性树脂粒子 (C) 在粒子表面具有明显的凹凸。

实施例 4

除了一次性加入上述水溶性乙烯基聚合物 (f4) 的水溶液 (g4) (含有水溶性乙烯基聚合物 (f4) 8 质量份) 来代替上述水溶性乙烯基聚合物 (f1) 的水溶液 (g1) 以外, 用与实施例 1 相同的方法调制芯-壳型高吸液性树脂粒子 (D)。获得的高吸液性树脂粒子 (D) 在粒子表面具有明显的凹凸。

实施例 5

向安装了搅拌装置、温度计、回流装置和氮气吹入装置的 500ml 的四口烧瓶中, 加入环己烷 164 质量份和 Adekanol NK-4 (聚氧化乙

烯甘油酯, HLB = 9.5, 旭电化工业株式会社制) 0.41 质量份, 一边以 500rpm 进行搅拌一边使其分散。接着, 在四口烧瓶内进行氮置换后, 升温至 75℃, 在 1 小时内滴加由参考例 7 调制的丙烯酸的水溶液(e1)。滴加后, 一次性加入上述水溶性乙烯基聚合物(f1)的水溶液(g1) (含有水溶性乙烯基聚合物(f1) 8 质量份), 在 70~75℃下使其反应 1 小时。反应后, 按照共沸脱水法, 将四口烧瓶内存在的水的 90 质量%脱水。接着, 用倾析法分离环己烷, 在 70℃下使其预干燥 3 小时后, 再在 180℃下进行减压干燥 1 小时, 从而调制芯-壳型高吸液性树脂粒子(E)。获得的高吸液性树脂粒子(E)在粒子表面具有明显的凹凸。

实施例 6

除了使用 Nikkor TDF-8 (三聚氧化乙烯烷基醚磷酸 (HLB = 11.5) 日光化学株式会社制) 0.41 质量份代替上述 AdekanolNK-4 (聚氧化乙烯甘油酯, HLB = 9.5, 旭电化工业株式会社制) 0.41 质量份以外, 用与上述实施例 5 相同的方法调制芯-壳型高吸液性树脂粒子(F)。获得的高吸液性树脂粒子(F)在粒子表面具有明显的凹凸。

实施例 7

向安装了搅拌装置、温度计、回流装置和氮气吹入装置的 500ml 的四口烧瓶中, 加入环己烷 164 质量份和 RheodolSP-S10V (花王株式会社制, 硬脂酸山梨糖醇酯) 0.2 质量份, 一边以 500rpm 进行搅拌一边使其分散。接着, 在四口烧瓶内进行氮置换后, 升温至 75℃, 在 1 小时内滴加由参考例 8 调制的丙烯酸的水溶液(e2)。滴加结束后, 一次性加入上述水溶性乙烯基聚合物(f1)的水溶液(g1) (含有水溶性乙烯基聚合物(f1) 8 质量份), 在 70~75℃下使其反应 1 小时。反应后, 按照共沸脱水法, 将四口烧瓶内存在的水的 90 质量%脱水。接着, 用倾析法分离环己烷, 在 70℃下使其预干燥 3 小时后, 再在 180℃下进行减压干燥 1 小时, 从而调制芯-壳型高吸液性树脂粒子(G)。获得的高吸液性树脂粒子(G)在粒子表面具有明显的凹凸。

比较例 1

向安装了搅拌装置、温度计、回流装置和氮气吹入装置的 500ml 的四口烧瓶中，加入环己烷 164 质量份和 Rheodol SP-S10V 0.2 质量份，一边以 500rpm 进行搅拌一边使其分散。接着，在四口烧瓶内进行氮置换后，升温至 75℃，在 1 小时内滴加由参考例 8 调制的丙烯酸的水溶液（e2），在 70~75℃ 下使其预干燥 3 小时后，再在 180℃ 下进行减压干燥 1 小时，从而调制高吸液性树脂粒子（H）。

比较例 2

除了一次性加入由参考例 6 获得的具有甲基丙烯酰基的聚天冬氨酸的水溶液（含有 8 质量份具有甲基丙烯酰基的聚天冬氨酸）来代替上述水溶性乙烯基聚合物（f1）的水溶液（g1）以外，用与实施例 1 相同的制造方法调制高吸液性树脂粒子（I）。

比较例 3

除了一次性加入 8 质量份的丙烯酸来代替上述水溶性乙烯基聚合物（f1）的水溶液（g1）以外，用与实施例 1 相同的制造方法调制高吸液性树脂粒子（J）。

比较例 4

向安装了搅拌装置、温度计、回流装置和氮气吹入装置的 500ml 的四口烧瓶中，加入环己烷 164 质量份和 Rheodol TW-0106V（聚氧化乙烯山梨糖醇单油酸酯（环氧乙烷；6 摩尔加成物）（HLB=10.0）花王株式会社制）0.82 质量份，一边以 500rpm 进行搅拌一边使其分散。

接着，在四口烧瓶内进行氮置换后，升温至 75℃，在 1 小时内滴加由参考例 7 调制的丙烯酸的水溶液（e1）。滴加后，一次性加入上述水溶性乙烯基聚合物（f5）的水溶液（g5）（含有水溶性乙烯基聚合物（f5）8 质量份），结果由于粘度上升，搅拌速度变为约 330rpm。接着在 70~75℃ 下使其反应 1 小时，然后按照共沸脱水法，将四口烧瓶内存在的水的 90 质量%脱水。接着，用倾析法分离环己烷，在 70℃ 下使其预干燥 3 小时后，再在 180℃ 下进行减压干燥 1 小时，从而调制高吸液性树脂粒子（K）。

【表 1】

表 1	第二工序中使用的自由基聚合性化合物			高吸液性树脂粒子					
	记号	数均分子 量	构成化合物的乙烯 基单体	记号	颜色	平均粒 径 (μm)	吸血 性 (g)	重复吸血性	
								第一 次 (秒)	第二 次 (秒)
实施例 1	f1	3000	AA	A	白色	160	17.0	13	10
实施例 2	f2	8000	AA	B	白色	150	17.1	15	16
实施例 3	f3	3000	AA/AM	C	白色	180	16.0	16	12
实施例 4	f4	4000	AA/HEA	D	白色	170	16.5	14	10
实施例 5	f1	3000	AA	E	白色	250	15.5	12	15
实施例 6	f1	3000	AA	F	白色	350	14.8	18	20
实施例 7	f1	3000	AA	G	白色	220	14.8	18	51
比较例 1	-	-	-	H	白色	210	11.5	40	120<
比较例 2	Pasp	3000	-	I	褐色	200	15.9	12	20
比较例 3	AA	72	AA	J	白色	180	15.5	24	120<
比较例 4	f5	20000	AA	K	白色	2000	8.5	120<	120<

下面对表 1 中的缩写进行说明。

AA: 丙烯酸

AM: 丙烯酰胺

HEA: 丙烯酸 2-羟乙酯

Pasp: 由参考例 6 获得的具有甲基丙烯酰基的聚天冬氨酸

由上述结果证明本发明的优异效果明显。

产业上的可利用性

本发明可以适用于有利于以医疗、卫生领域为首的各种领域的、高吸液性树脂粒子的制造方法

图1

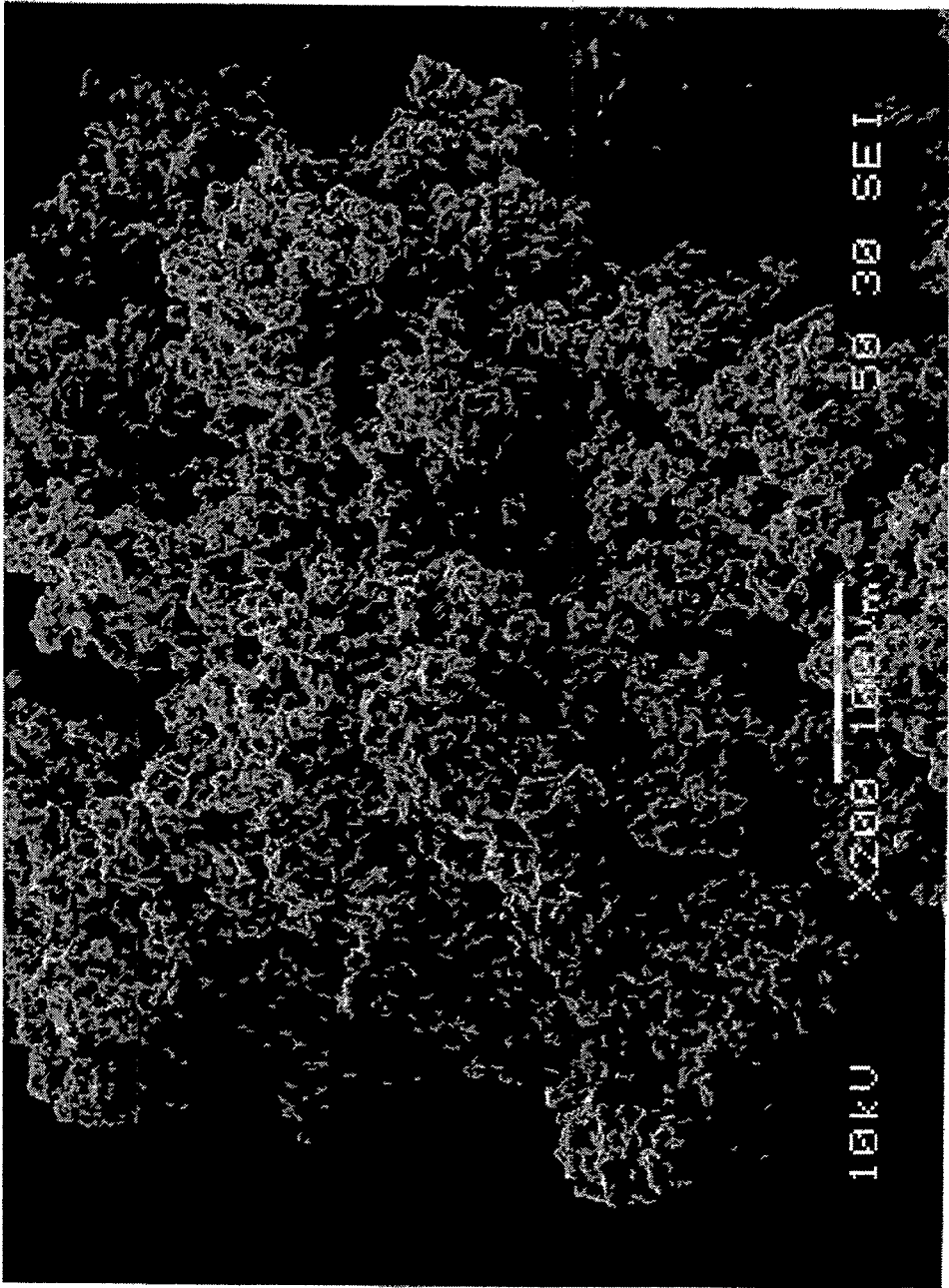


图2

