



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I535737 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：101110747

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08F2/10 (2006.01)

A61L15/24 (2006.01)

(30)優先權：2011/03/28 日本

2011-070727

(71)申請人：住友精化股份有限公司 (日本) SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：本田典子 HONDA, NORIKO (JP)；大村彩佳 OMURA, AYAKA (JP)；近藤公彦
KONDO, KIMIHIKO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 101479297A

CN 101765637A

JP 2001-2726A

JP 2001-11106A

審查人員：楊艾琪

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 39 頁

(54)名稱

吸水性樹脂的製造方法

METHOD FOR PRODUCING WATER-ABSORBENT RESIN

(57)摘要

本發明之吸水性樹脂之製造方法，係包含：使用水溶性偶氮系自由基聚合起始劑而使含有已溶解於水之水性乙烯性不飽和單體的聚合性成分進行聚合，得到含有吸水性樹脂前驅體之反應系的聚合步驟；藉由加熱而從反應系除去水之脫水步驟。

在脫水步驟中，藉由式(1)所算出的殘水率為 50% 以上的任意之第 1 脫水階段時對反應系添加水溶性自由基聚合起始劑，且，較第 1 脫水階段時，殘水率降低 10% 以上之任意的第 2 脫水階段時，對反應系添加還原性物質。

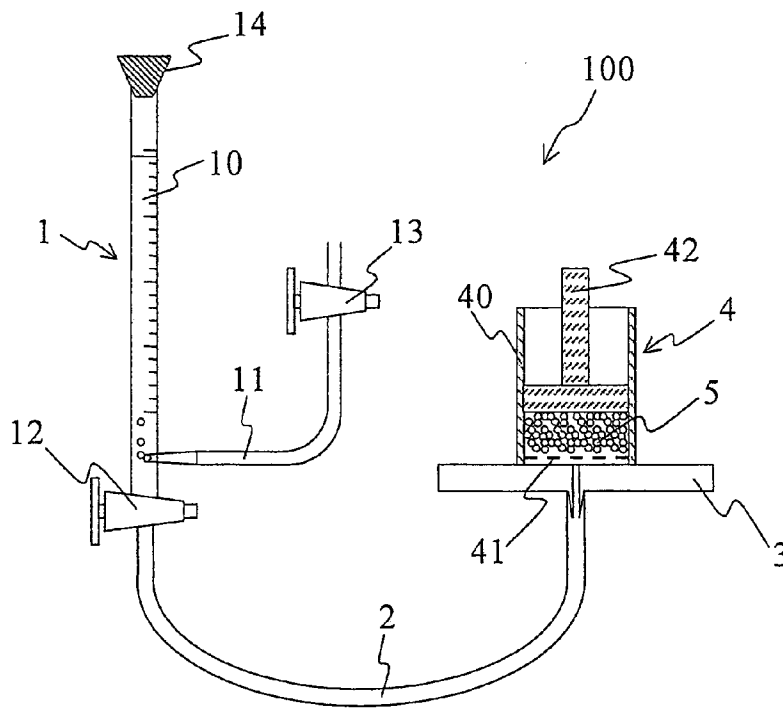
若依此製造方法，可製造一邊抑制殘存單體之含量，一邊顯示良好之吸水能的吸水性樹脂。

殘水率(%)=殘存於反應系之水的質量/(在聚合步驟所使用之水溶性乙烯性不飽和單體的質量)
×100 (1)

Provided is a method for producing water-absorbent resin including a polymerization step of polymerizing a polymerizable component containing a water-soluble ethylene unsaturated monomer solved in water by using a water-soluble azoic radical polymerization initiator, to obtain a reaction system containing a water-absorbent resin precursor, and a dehydration step of removing water from the reaction system by heating. In the dehydration step, the water-soluble radical polymerization initiator is added into the reaction system in an arbitrary first dehydration stage in which a water residual ratio calculated by formula (1) is 50% or more, and a reducing material is added into the reaction system in an arbitrary second dehydration stage in which the water residual ratio is lower than that of the arbitrary first dehydration stage by 10% or more. By this producing method, it is possible to produce a water-absorbent resin showing a good water-absorbent ability with the content of residual monomer being restricted.

water residual ratio = (mass of water remaining in reaction system) / (mass of water-soluble ethylene unsaturated monomer used in polymerization step) $\times$ 100 (1)

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 1 . . . 滴定管部
- 2 . . . 導管
- 3 . . . 測定台
- 4 . . . 測定部
- 5 . . . 吸水性樹脂
- 10 . . . 滴定管
- 11 . . . 空氣導入管
- 12、13 . . . 栓
- 14 . . . 橡膠栓
- 40 . . . 圓筒
- 41 . . . 聚醯胺網
- 42 . . . 重錘
- 100 . . . 測定裝置

第1圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101110747

※ 申請日：101.3.28

※IPC 分類：

C08F210 (2006.01)
A61L15/28 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

吸水性樹脂的製造方法

METHOD FOR PRODUCING WATER-ABSORBENT RESIN

二、中文發明摘要：

本發明之吸水性樹脂之製造方法，係包含：使用水溶性偶氮系自由基聚合起始劑而使含有已溶解於水之水溶性乙烯性不飽和單體的聚合性成分進行聚合，得到含有吸水性樹脂前驅體之反應系的聚合步驟；藉由加熱而從反應系除去水之脫水步驟。

在脫水步驟中，藉由式(1)所算出的殘水率為50%以上的任意之第1脫水階段時對反應系添加水溶性自由基聚合起始劑，且，較第1脫水階段時，殘水率降低10%以上之任意的第2脫水階段時，對反應系添加還原性物質。

若依此製造方法，可製造一邊抑制殘存單體之含量，一邊顯示良好之吸水能的吸水性樹脂。

殘水率(%)=殘存於反應系之水的質量/(在聚合步驟所使用之水溶性乙烯性不飽和單體的質量)×100 (1)

三、英文發明摘要：

Provided is a method for producing water-absorbent resin including a polymerization step of polymerizing a polymerizable component containing a water-soluble ethylene unsaturated monomer solved in water by using a water-soluble azoic radical polymerization initiator, to obtain a reaction system containing a water-absorbent resin precursor, and a dehydration step of removing water from the reaction system by heating. In the dehydration step, the water-soluble radical polymerization initiator is added into the reaction system in an arbitrary first dehydration stage in which a water residual ratio calculated by formula (1) is 50% or more, and a reducing material is added into the reaction system in an arbitrary second dehydration stage in which the water residual ratio is lower than that of the arbitrary first dehydration stage by 10% or more. By this producing method, it is possible to produce a water-absorbent resin showing a good water-absorbent ability with the content of residual monomer being restricted.

water residual ratio = (mass of water remaining in reaction system) / (mass of water-soluble ethylene unsaturated monomer used in polymerization step) $\times 100$ (1)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	滴定管部	2	導管
3	測定台	4	測定部
5	吸水性樹脂	10	滴定管
11	空氣導入管	12、13	栓
14	橡膠栓	40	圓筒
41	聚醯胺網	42	重錘
100	測定裝置		

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種吸水性樹脂之製造方法，尤其，使用水溶性偶氮系自由基聚合起始劑而使含有已溶解於水之水溶性乙烯性不飽和單體的聚合性成分進行聚合，用以製造吸水性樹脂之方法。

【先前技術】

在紙尿布或生理用衛生棉等之衛生材料、寵物薄片等之日用品及電纜用止水材等之工業材料中，廣泛使用吸水性樹脂。吸水性樹脂係已知有依其用途之許多種類者，但在紙尿布或生理用衛生棉等之衛生材料中主要係使用水溶性乙烯性不飽和單體之聚合物所構成的吸水性樹脂。由在衛生材料所使用之水溶性乙烯性不飽和單體的聚合物所構成之吸水性樹脂，一般因與人體直接接觸而尋求高的安全性，又，與尿或血液等之體液接觸時尋求可迅速且安定地吸收大量體液並加以保持之吸收能。尤其，最近之衛生材料係從裝戴時之舒適性或攜帶行動便利性的請求而有薄型化之傾向，為了其實現必須抑制吸水性樹脂之使用量而提高吸收能，故尋求吸水性樹脂本身之高吸水量化。

由水溶性乙烯性不飽和單體之聚合物所構成的吸水性樹脂一般係降低交聯度而可達成高吸水化。但，此種之吸水性樹脂係常使用過硫酸鹽作為聚合起始劑而使水溶性乙烯性不飽和單體聚合來製造，其時係在生成之吸水性樹脂中易於進行自行交聯，故很難得到高吸水量之吸水性樹

脂。為了此改良，在專利文獻 1 中記載一種使用可抑制自行交聯之偶氮系化合物取代過硫酸鹽作為聚合起始劑。但，在使用偶氮系化合物作為聚合起始劑時，因水溶性乙烯性不飽和單體之聚合率不易提高，故於所生成之吸水性樹脂中殘留許多未反應之單體。而且，於吸水性樹脂之未反應單體之量係在含有所生成之吸水性樹脂的反應系藉加熱除去水之脫水步驟中，吸水性樹脂之一部分因分解而有增加之傾向。含有藉未反應之單體及吸水性樹脂之一部分的分解所生成之單體(以下，歸納此等而有時稱為「殘存單體」)之吸水性樹脂，若使用於衛生材料，有可能對於使用者而引起皮疹或發炎等之皮膚毛病。

因此，已提出一種用以抑制在吸水性樹脂中之殘存單體的含量之方法。例如在專利文獻 2 中記載一種含有藉逆相懸浮聚合法使水溶性乙烯性不飽和單體聚合所得到之吸水性樹脂的漿液之乾燥前或乾燥中添加自由基聚合起始劑的方法。又，在專利文獻 3 中記載一種於水溶性乙烯性不飽和單體之聚合後，添加亞硫酸鹽等之還原性物質的方法及添加還原性物質以及特定之偶氮化合物的方法。

但，藉此等方法所製造之吸水性樹脂係抑制殘存單體之含量者，另外，於對於吸水性樹脂所尋求之基本特性的吸水能有不佳情形。

專利文獻 1：日本特開 2006-176570 號公報

專利文獻 2：日本特開 2002-105125 號公報

專利文獻 3：日本特開昭 64-62317 號公報

【發明內容】

本發明之目的係在於製造一種一邊抑制殘存單體之含量，一邊顯示良好之吸水能的吸水性樹脂。

本發明之吸水性樹脂之製造方法，其係包含：使用水溶性偶氮系自由基聚合起始劑而使含有已溶解於水之水溶性乙烯性不飽和單體的聚合性成分進行聚合，得到含有吸水性樹脂前驅體之反應系的聚合步驟；藉由加熱而從前述反應系除去水之脫水步驟。在脫水步驟中，藉由下述之式(1)所算出的殘水率為50%以上的任意之第1脫水階段時對反應系添加水溶性自由基聚合起始劑，且，較第1脫水階段時，前述殘水率降低10%以上之任意的第2脫水階段時，對反應系添加還原性物質。

殘水率(%)=殘存於反應系之水的質量/(在聚合步驟所使用之水溶性乙烯性不飽和單體的質量) $\times 100$ (1)

此製造方法之聚合步驟中一般宜使聚合性成分藉逆相懸浮聚合法進行聚合。在此聚合法中係進行聚合性成分的聚合所得到之漿液中進一步添加聚合性成分而聚合。此時可反覆進行聚合性成分對漿液之添加與聚合。

此製造方法之聚合步驟所使用之水溶性自由基聚合起始劑一般為由 2,2'-偶氮雙(2-脒基丙烷)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-[1-(2-羥乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷]二鹽酸鹽及 2,2'-偶氮雙[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙脒]四水合物所構成之群中選出的至少一個。

此製造方法之脫水步驟所使用之水溶性自由基聚合

起始劑一般為由過硫酸鉀、過硫酸鈉及 2, 2' -偶氮雙[2-(N-苯基脒基)丙烷]二鹽酸鹽所構成之群中選出的至少一個，還原性物質一般為由亞硫酸、亞硫酸鹽、亞硫酸氫及亞硫酸氫鹽所構成之群中選出的至少一個。

在本發明之製造方法中，水溶性自由基聚合起始劑於反應系之添加量一般宜設定在聚合步驟使用之水溶性乙烯性不飽和單體的總量之 0.01 至 0.15 莫耳%。還原性物質於反應系之添加量一般宜設定在聚合步驟使用之水溶性乙烯性不飽和單體的總量之 0.0001 至 0.002 莫耳%。

在本發明之製造方法的一形態中係在脫水步驟中使吸水性樹脂前驅體進行後交聯處理。

本發明之吸水性樹脂的製造方法係在反應系之脫水步驟中，使水溶性自由基聚合起始劑與還原性物質依序分成特定之時期而添加，故可一邊抑制殘存單體的含量，一邊製造顯示良好的吸水能之吸水性樹脂。

關於其他之觀點的本發明係有關吸水性樹脂，此吸水性樹脂係藉本發明之製造方法所得到者。此吸水性樹脂一般係殘存單體的含量為 100ppm 以下。此吸水性樹脂之一形態係質量平均粒徑為 200 至 600 μm 之粉末狀，生理食鹽水保水能為 40 至 60g/g，4.14kPa 之荷重下的生理食鹽水吸水能為 20ml/g 以上。

本發明之吸水性樹脂係藉由本發明之製造方法所製造者，故殘存單體少，吸水能亦良好。

進一步係關於其他之觀點的本發明係有關衛生材料

者。此衛生材料係具備：液體透過性薄片、液體不透過性薄片、保持於此等之薄片間的吸收體；吸收體為含有本發明之吸水性樹脂。吸收體例如為本發明之吸水性樹脂與親水性纖維的複合體。

本發明之衛生材料係使用藉本發明之製造方法所製造之吸水性樹脂，故不易受殘存單體造成皮膚障礙，吸水能亦良好。

本發明之其他的目的及效果詳載於以下之詳細說明中。

【實施方式】

在本發明之吸水性樹脂的製造方法中，首先使含有水溶性乙烯性不飽和單體之聚合性成分聚合，調製吸水性樹脂(聚合步驟)。又，此處所調製之吸水性樹脂係在後述之脫水步驟中被化學處理，故權宜上，稱為「吸水性樹脂前驅體」。

此處所使用之水溶性乙烯性不飽和單體只要為吸水性樹脂之製造中可利用者即可，無特別限定，可舉例如丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸及其鹼金屬鹽、2-甲基丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸及其鹼金屬鹽、非離子性水溶性乙烯性不飽和單體以及含有胺基水溶性乙烯性不飽和單體及其四級化物等。其中，鹼金屬鹽一般係可使用鋰鹽、鈉鹽或鉀鹽。又，非離子性水溶性乙烯性不飽和單體之例係可舉例如丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、2-羥乙基丙烯酸酯、2-羥乙基甲基丙烯酸

酯、N-羥甲基丙烯醯胺及 N-羥甲基甲基丙烯醯胺等。進一步，含有胺基之水溶性乙烯性不飽和單體之例係可舉例如二乙基胺基乙基丙烯酸酯、二乙基胺基乙基甲基丙烯酸酯、二乙基胺基丙基丙烯酸酯及二乙基胺基丙基甲基丙烯酸酯等。

水溶性乙烯性不飽和單體係可併用 2 種類以上者。

水溶性乙烯性不飽和單體之較佳者，係例如從工業上取得容易之觀點，可舉例如丙烯酸及其鹼金屬鹽、甲基丙烯酸及其鹼金屬鹽、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺及 N, N-二甲基丙烯醯胺。尤佳之水溶性乙烯性不飽和單體的例係經濟上可製造吸水性樹脂，故為丙烯酸及其鹼金屬鹽、及甲基丙烯酸及其鹼金屬鹽。

在本發明中，水溶性乙烯性不飽和單體係可作成溶解於水之水溶液而使用。在此水溶液中之水溶性乙烯性不飽和單體的濃度一般宜設定於 15 質量%以上飽和濃度以下者。

水溶性乙烯性不飽和單體之水溶液係水溶性乙烯性不飽和單體含有酸基時，亦可為藉由鹼金屬化合物之添加中和其酸基者。此目的所使用之鹼金屬化合物並無特別限定，但一般為氫氧化物。鹼金屬一般可使用鋰、鈉或鉀，但宜使用鈉或鉀，尤宜使用鈉。經鹼金屬化合物之添加的中和度由提高所得到之吸水性樹脂的滲透壓且提高吸水速度，因剩餘之鹼金屬化合物的存在而不會於吸水性樹脂之安全性等產生問題之觀點上，宜設定於中和前之水溶性乙

烯性不飽和單體的酸基之 10 至 100 莫耳%的範圍內。

在聚合步驟中所使用之聚合性成分可為只由水溶性乙烯性不飽和單體所構成者，亦可為含有內部交聯劑者。此處所使用之內部交聯劑係可舉例如乙烯二縮水甘油基醚、聚乙烯二縮水甘油基醚、甘油聚縮水甘油基醚、二甘油聚縮水甘油基醚、乙二醇二縮水甘油基醚、聚乙二醇二縮水甘油基醚、丙二醇二縮水甘油基醚、聚丙二醇二縮水甘油基醚、甘油二縮水甘油基醚及聚甘油二縮水甘油基醚等之聚縮水甘油基(polyglycidyl)化合物。其中，從易得到水可溶份少之吸水性樹脂，且顯示荷重下之高吸水能與優異之吸水速度者，宜使用乙二醇二縮水甘油基醚、聚乙二醇二縮水甘油基醚、丙二醇二縮水甘油基醚、聚丙二醇二縮水甘油基醚、甘油二縮水甘油基醚或聚甘油二縮水甘油基醚。內部交聯劑係亦可併用 2 種以上者。

內部交聯劑之使用量係因依其種類而異，故不能一概而論，但一般在所得之吸水性樹脂中，從一邊維持充分的吸水能一邊藉適度的交聯而抑制水可溶份之觀點，水溶性乙烯性不飽和單體之每一莫耳，宜設定於 0.000001 至 0.001 莫耳，更宜設定於 0.00001 至 0.01 莫耳。

內部交聯劑係亦可添加於水溶性乙烯性不飽和單體之水溶液中，亦可對與水溶性乙烯性不飽和單體不同的反應系而添加。

含有水溶性乙烯性不飽和單體之聚合性成分的聚合中係使用水溶性偶氮系自由基聚合起始劑。可利用之水溶

性偶氮系自由基聚合起始劑係可舉例如 1-[(1-氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲醯胺、2, 2' -偶氮雙[2-(N-苯基脒基)丙烷]二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-(N-(4-氯苯基)脒基)丙烷]二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-(N-(4-羥基苯基)脒基)丙烷]二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-(N-苯甲基脒基)丙烷]二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-(N-烯丙基脒基)丙烷]二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙(2-脒基丙烷)二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-(N-(2-羥基乙基)脒基)丙烷]二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-(4, 5, 6, 7-四氫-1H-1, 3-二氮雜環庚三烯(Azepine)-2-基)二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-(5-羥基-3, 4, 5, 6-四氫嘧啶-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-[1-(2-羥乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷]二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2, 2' -偶氮雙[2-甲基-N-[1, 1-雙(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯胺]、2, 2' -偶氮雙[2-甲基-N-[1, 1-雙(羥甲基)乙基]丙醯胺]、2, 2' -偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)-丙醯胺]、2, 2' -偶氮雙[2-甲基丙醯胺)二水鹽、4, 4' -偶氮雙-4-氰基戊酸、2, 2' -偶氮雙[2-(羥甲基)丙腈]、2, 2' -偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸鹽、2, 2' -偶氮雙[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]四水合物及 2, 2' -偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺]等。其中，從可得到水可溶份少、顯示高的保水能之吸水性樹脂，尤宜使用 2, 2' -偶氮雙(2-脒基丙烷)二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙

[2-[1-(2-羥乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷]二鹽酸鹽或 2, 2' -偶氮雙[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]四水合物。

水溶性偶氮系自由基聚合起始劑係亦可併用 2 種以上者。

含有水溶性乙烯性不飽和單體之聚合性成分的聚合方法係只要為使水溶性乙烯性不飽和單體形成水溶液而可聚合之方法即可，無特別限定，可從水溶液聚合法、乳化聚合法及逆相懸浮聚合法等代表性之聚合法中選擇。

依水溶液聚合法時，係可將水溶性乙烯性不飽和單體之水溶液、水溶性偶氮系自由基聚合起始劑及依需要時內部交聯劑投入於反應容器中，可依需要而一邊攪拌一邊加熱以進行聚合。又，以逆相懸浮聚合法時，可於烴系溶劑中投入界面活性劑及高分子保護膠體之中的至少一個、水溶性乙烯性不飽和單體之水溶液、水溶性偶氮系自由基聚合起始劑以及依需要時之內部交聯劑，可一邊攪拌一邊加熱以進行聚合。

在聚合步驟中較佳之聚合方法係可精密的聚合反應控制，又，可將所得到之吸水性樹脂的粒子徑廣範圍地控制，故為逆相懸浮聚合法。以下，藉逆相懸浮聚合法實施聚合步驟時，更詳細地說明。

在逆相懸浮聚合法中使用之烴系溶劑係無特別限定，可舉例如正己烷、正庚烷及粗汽油(ligroin)等之脂肪族烴溶劑、環戊烷、甲基環戊烷、環己烷及甲基環己烷等之脂環族烴溶劑、以及、苯、甲苯及二甲苯等之芳香族烴等。

其中，工業上取得容易性，而且廉價且品質安定，故宜使用正己烷、正庚烷或環戊烷。烴系溶劑係亦可併用 2 種以上者。

烴系溶劑之使用量係易藉由聚合熱之去除而控制聚合溫度，故一般對於水溶性乙烯性不飽和單體 100 質量份宜設定於 50 至 600 質量份，更宜設定於 80 至 550 質量份。

在逆相懸浮聚合法所使用之界面活性劑係可舉例如山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、山梨糖醇脂肪酸酯、及聚氧乙烯烷基苯基醚等之非離子系界面活性劑、以及、脂肪酸鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基甲基牛磺酸鹽、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸酯鹽及聚氧乙烯烷基醚磺酸鹽等之非離子系界面活性劑等。其中，非離子系界面活性劑尤其宜為使用山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯或蔗糖脂肪酸酯。

又，高分子保護膠體可舉例如乙基纖維素、乙基羥乙基纖維素、聚環氧乙烷、馬來酸酐化聚乙烯、馬來酸酐化聚丁二烯及馬來酸酐化 EPDM(乙烯/丙烯/二烯/三聚合物)等。

在逆相懸浮聚合法中，亦可使用界面活性劑及高分子保護膠體之中的一者，又，亦可併用兩者。界面活性劑及高分子保護膠體之使用量從逆相懸浮聚合系之安定性的觀點，相對於水溶性乙烯性不飽和單體之水溶液 100 質量份宜設定於 0.1 至 5 質量份，更宜設定於 0.2 至 3 質量份。

水溶性偶氮系自由基聚合起始劑之使用量係一邊防

止急遽之聚合反應，一邊可縮短聚合反應時間，故水溶性乙烯性不飽和單體每 1 莫耳，宜設定於 0.00005 至 0.001 莫耳，更宜設定於 0.0001 至 0.0008 莫耳。

聚合反應時之反應溫度係可一邊容易地除去聚合熱，一邊順利地反應，而且，藉迅速之聚合反應縮短聚合時間，可提高經濟性，故一般宜設定於 20 至 110℃，更宜設定於 40 至 90℃。此時，聚合反應時間一般為 0.5 至 4 小時。

在逆相懸浮聚合法之聚合係對於聚合性成分之聚合所得到的漿液而使聚合性成分分成 1 次至數次而進一步階段性添加，亦可多階段地實施。在聚合性成分之階段性添加時之漿液為高溫時，宜使漿液暫時冷卻至室溫後添加聚合性成分。又，在多階段之聚合的次數(階段數)係宜設定成可合理性提高吸水性樹脂之生產性之 2 階段(聚合性成分之追加添加次數為 1 次)或 3 階段(聚合性成分之追加添加次數為 2 次)。

其次，使聚合反應終了之反應系，亦即含有吸水性樹脂前驅體之反應系加熱，俾從反應系除去水(脫水步驟)。用以從反應系除去水之具體方法係可舉例如：(a)使吸水性樹脂前驅體分散於烴系溶劑之反應系從外部加熱，藉共沸蒸餾除去水的方法；(b)藉傾析法從反應系分離吸水性樹脂前驅體，一邊加熱含有被分離之吸水性樹脂前驅體的反應系，一邊減壓乾燥而除去水之方法；(c)使用過濾器而過濾吸水性樹脂前驅體，一邊加熱含有被分離之吸水性樹脂前驅體的反應系，一邊減壓乾燥而除去水之方法。此等之方

法中，於反應系中含有烴系溶劑等之有機溶劑時係操作簡便，故可適宜使用(a)之方法。

在脫水步驟中，對反應系重新添加水溶性自由基聚合起始劑，又，添加還原性物質。水溶性自由基聚合起始劑及還原性物質係任一者均宜形成水溶液而添加於反應系。水溶性自由基聚合起始劑及還原性物質各別之添加時期係依據反應系之殘水率而定。具體上水溶性自由基聚合起始劑係反應系之殘水率為 50%以上，較佳係 55%以上，更佳係 60%以上之任意的脫水階段(第 1 脫水階段)時添加於反應系。另外，還原性物質係反應系之殘水率較第 1 脫水階段時更多 10%以上，較佳係 15%以上，最佳係 20%以上降低的任意脫水階段(第 2 脫水階段)時添加於反應系。但第 2 脫水階段係宜在反應系中水殘留之階段中設定。

此處，反應系之殘水率係謂殘存於反應系之水的質量對在聚合步驟所使用之水溶性乙烯性不飽和單體的質量之百分率，依下述之式(1)來算出。在式(1)中，「殘存於反應系之水的質量」係意指殘水率之算出時存在於反應系的水之全量的質量，在聚合步驟中使用之材料的饋入量以及相當之時係從在脫水步驟中添加於反應系之水溶性自由基聚合起始劑的水溶液及還原性物質之水溶液等的水溶液之添加量減去至殘水率之算出時被除去至反應系外之水的質量所算出者。

殘水率(%)=殘存於反應系之水的質量/(在聚合步驟所使用之水溶性乙烯性不飽和單體的質量) $\times 100$ (1)

在脫水步驟中，若使水溶性自由基聚合起始劑與還原性物質依序於各別上述之時期添加，與在反應系中所生成之吸水性樹脂前驅體混在一起的殘存單體之一部分藉水溶性自由基聚合起始劑進行聚合，又，殘存單體之一部分與還原性物質反應而轉換成另外的化合物(殘存單體之衍生物)，結果可得到殘存單體量大幅地減少之吸水性樹脂。此處生成之殘存單體的聚合物及殘存單體的衍生物係安定性物質，相較於殘存單體，對人體等之活體影響尤其對皮膚的影響少。

因而，使水溶性自由基聚合起始劑與還原性物質之添加順序相反時，亦即，對於反應系，添加還原性物質後，添加水溶性自由基聚合起始劑時，先前添加之還原性物質中，未參與殘存單體之反應的殘存者變成促進後述添加之水溶性自由基聚合起始劑的開裂(自由基發生)。因此，在反應系中殘存單體的聚合很難進行，結果在吸水性樹脂之殘存單體的含量很難降低。

又，若於反應系之殘水率降低 50%後添加水溶性自由基聚合起始劑，很難使殘存單體的聚合進行，在吸水性樹脂之殘存單體的含量很難充分降低。進一步，殘水率較第 1 脫水階段時只降低至未達 10%時若添加還原性物質，先前添加之水溶性自由基聚合起始劑之開裂反應(發生自由基)被極端促進，結果殘存單體的聚合很難進行，故在吸水性樹脂之殘存單體的含量很難充分降低。

又，反應系在添加水溶性自由基聚合起始劑或還原性

物質時，必須迅速且順利地進行各別之添加劑與殘存單體之反應，故必須加熱。以此觀點，脫水步驟中之反應系的加熱溫度一般宜為設定於 40 至 110°C，更宜設定於 50 至 90°C。又，各添加劑之添加後所需的反應時間一般為 10 分鐘至 3 小時左右。又，反應系係使水溶性自由基聚合起始劑於添加後之反應時間內到達第 2 脫水階段時，即使為該反應時間內亦可添加還原性物質。

在脫水步驟中添加於反應系之水溶性自由基聚合起始劑係可舉例如過硫酸鉀、過硫酸銨及過硫酸鈉等之過硫酸鹽類、過氧化甲乙酮、過氧化甲基異丁基酮、過氧化二第三丁基、過氧化第三丁基枯基、第三丁基過氧化乙酸酯、第三丁基過氧化異丁酸酯、第三丁基過氧化三甲基乙酸酯及過氧化氫等之過氧化物類、以及、2, 2' -偶氮雙[2-(N-苯基脒基)丙烷]二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-(N-烯丙基脒基)丙烷]二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-[1-(2-羥基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷]二鹽酸鹽、2, 2' -偶氮雙[2-甲基-N-[1, 1-雙(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯胺]、2, 2' -偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)-丙醯胺]及 4, 4' -偶氮雙(4-氰基戊酸)等之偶氮化合物等。其中，從工業上取得容易、品質安定且安全性高，故宜為使用過硫酸鉀、過硫酸鈉或 2, 2' -偶氮雙[2-(N-苯基脒基)丙烷]二鹽酸鹽。

水溶性自由基聚合起始劑係亦可併用 2 種以上者。

對反應系之水溶性自由基聚合起始劑的添加量宜設定於在聚合步驟使用之水溶性乙烯性不飽和單體的總量之

0.01 至 0.15 莫耳%。此添加量少於 0.01 莫耳%時，有可能很難得到殘存單體之充分降低效果。反之，此添加量超過 0.15 莫耳%時，有可能損及所得到之吸水性樹脂的吸水特性。

又，添加於反應系之還原性物質係可舉例如亞硫酸及其鹽、亞硫酸氫及其鹽、亞磷酸及其鹽、次磷酸及其鹽以及硫代硫酸及其鹽等。其中，從工業上取得容易、安全性高且容易處理之觀點，宜為亞硫酸或其鹽、亦或亞硫酸氫或其鹽。

還原性物質亦可併用 2 種以上者。

對反應系之還原性物質的添加量宜設定於在聚合步驟使用之水溶性乙烯性不飽和單體的總量之 0.0001 至 0.002 莫耳%。此添加量少於 0.0001 莫耳%時，有可能很難得到殘存單體之充分降低效果。反之，此添加量超過 0.002 莫耳%時，有可能損及所得到之吸水性樹脂的吸水特性。

在本發明之製造方法中係可使在聚合步驟所得到之吸水性樹脂前驅體進行後交聯處理。進行此後交聯處理所得到之吸水性樹脂係因表面之交聯密度高，故水可溶份減少，同時在荷重下之吸水能提高。

後交聯處理一般係可在脫水步驟中之適當時期實行，但一般宜在脫水步驟中添加還原性物質且進行其反應後實行。

在後交聯處理中係於吸水性樹脂前驅體使後交聯劑反應。可利用之後交聯劑係可與吸水性樹脂前驅體之羧基

反應的多官能性者，可舉例如乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇、1,4-丁二醇、三羥甲基丙烷、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、甘油及聚甘油等之二醇、三元醇或多元醇類、乙二醇二縮水甘油基醚、聚乙二醇二縮水甘油基醚、丙二醇二縮水甘油基醚、聚丙二醇二縮水甘油基醚、甘油二縮水甘油基醚及聚甘油二縮水甘油基醚等之二縮水甘油基醚化合物、表氯醇、表溴醇及 α -甲基表氯醇等之表鹵醇化合物、2,4-甲苯基二異氰酸酯及六亞甲基二異氰酸酯等之異氰酸酯化合物等具有2個以上反應性官能基之化合物。

其中，顯示在荷重下之高吸水能與高吸水速度，易得到水可溶份少之吸水性樹脂，故宜為二縮水甘油基醚化合物。尤其，從水溶性高，作為交聯劑之操作性良好，故宜為乙二醇二縮水甘油基醚、丙二醇二縮水甘油基醚、甘油二縮水甘油基醚或聚乙二醇二縮水甘油基醚。其中，乙二醇二縮水甘油基醚及丙二醇二縮水甘油基醚由於可提高所得到之吸水性樹脂粒子的膨潤性能，因而更佳。

後交聯劑亦可併用2種以上者。

後交聯劑之使用量係依後交聯劑之種類而異，但一般相對於在聚合步驟使用之水溶性乙烯性不飽和單體的總量每1莫耳，宜設定於0.00001至0.01莫耳，更宜設定於0.00005至0.005莫耳，尤宜設定於0.0001至0.002莫耳。此使用量少於0.00001時，因吸水性樹脂之交聯密度很難提高，故難以抑制吸水性樹脂之水可溶份，或提高吸水性樹脂之荷重下的吸水能。反之，若後交聯劑的使用量超過

0.01 莫耳，交聯反應明顯進行，故有可能吸水性樹脂之保水能降低。

吸水性樹脂前驅體與後交聯劑之反應宜在水之存在下進行。因此，反應系宜在添加後交聯劑時殘留水，又，後交聯劑係宜形成水溶液而添加於反應系。於反應系添加後交聯劑時之反應系中的水量(添加後交聯劑作為水溶液時係含有源自於該水溶液之水的量)係依吸水性樹脂前驅體之種類、粒度及含水率等之因素而異，但一般，相對於在聚合步驟使用之水溶性乙烯性不飽和單體的總量每 100 質量份，宜設定於 5 至 300 質量份，更宜設定於 10 至 100 質量份，尤宜設定於 10 至 50 質量份。此水之量未達 5 質量份時，在吸水性樹脂前驅體中之交聯反應很難進行，要提高在吸水性樹脂之荷重下的吸水能變困難。反之，此水之量超過 300 質量份時，交聯反應被過度地促進，會有吸水性樹脂之保水能充分降低的情形。又，在反應系中之水的量係意指殘留於脫水中之反應系的水、與用以後交聯依需要而對反應系補給之水的合計量。

目的之吸水性樹脂係在脫水步驟之還原性物質的反應終了後或後交聯劑處理之終了後，除去殘留之烴系溶劑等的溶劑或水來得到。例如，在聚合步驟中採用逆相懸浮聚合法時，除去烴系溶劑或水，可得到粉末狀之吸水性樹脂。又，採用水溶液聚合法時，一般可得到塊狀之吸水性樹脂，但此吸水性樹脂宜以適當粉碎形成粉末狀。

藉由本發明之製造方法所得到的吸水性樹脂係在脫

水步驟中水溶性自由基聚合起始劑及還原性物質以特定順序於特定時期添加，藉其而進行殘存單體之聚合或衍生物化，故一般殘存單體之含量可成為 100ppm 以下，90ppm 以下或 80ppm 以下之微量。

藉由本發明之製造方法所得到的吸水性樹脂可在紙尿布或生理用品等之衛生材料、寵物片等之日用品、保水材、土壤改良材等之農園藝材料、電力、通訊用電纜用止水材及結露防水材等之工業資材等各種領域使用，但因殘存單體之含量為微量，故對於人體尤其皮膚為安全，故在衛生材料中特別適宜使用。

藉由本發明之製造方法所得到的粉末狀之吸水性樹脂係預定衛生材料之利用時，宜使質量平均粒徑設定為 200 至 600 μm ，更宜設定為 250 至 500 μm ，尤宜設定為 300 至 400 μm 。質量平均粒徑係以逆相懸浮聚合法時係可依其聚合條件之調整、粉碎條件的調整及分級等調整成較佳之範圍。

藉由本發明之製造方法所得到之吸水性樹脂係使質量平均粒徑調整於上述範圍，生理食鹽水之吸水速度成為 60 秒以內，或，55 秒以內或 50 秒以內之高速，故若在衛生材料中使用，可提高尿或血液之擴散性而抑制逆回流量。相對於此，吸水性樹脂之質量平均粒徑未達 200 μm 時，小粒子之存在比率變多，故因粉的堆積等而有可能使吸水性樹脂之處理性惡化。又，使用來作為衛生材料時，有可能在吸水時易引起凝膠結塊，或引起擴散性之降低或

逆回流量之增加。反之，質量平均粒徑超過 $600\ \mu\text{m}$ 時，吸水速度變慢，故在衛生材料使用時，無法迅速吸收尿或血液而有可能引起外漏。

又，上述之生理食鹽水之吸水速度係依後述之實施例記載的方法測定時之值。

又，質量平均粒徑被調整成上述範圍之吸水性樹脂係易達成在衛生材料中求得的吸水特性。具體上係此吸水性樹脂係顯示 40 至 60g/g 之生理食鹽水保水能、及 20ml/g 以上之 4.14kPa 的荷重下之生理食鹽水吸水能者。又， 4.14kPa 的荷重下之生理食鹽水吸水能之數值愈大，即使對衛生材料施加壓力時，亦顯示尿或血液之逆回流量少。生理食鹽水保水能及 4.14kPa 的荷重下之生理食鹽水吸水能可依後述之實施例記載的方法來測定。

生理食鹽水之吸水速度、生理食鹽水保水能及 4.14kPa 的荷重下之生理食鹽水吸水能的上述之數值係使用水溶性偶氮系自由基聚合起始劑而使含有被溶解於水之水溶性乙烯性不飽和單體的聚合性成分聚合，在從其反應系藉加熱除去水之周知的製造方法中所得到的吸水性樹脂的質量平均粒徑調整於已敘述之範圍時，尤其，進行上述之後交聯處理時為一般可達成之特性。因此，若依本發明之製造方法，有關依周知之製造方法所得到的吸水性樹脂，無損吸水能(吸水特性)而可降低殘存單體之含量。

在本發明之製造方法中，使吸水性樹脂前驅體進行後交聯處理時，所得到的吸水性樹脂係從表面之交聯密度提

高，水可溶份變少，故使用於衛生材料時係可抑制以水可溶份的滲出造成之「皮疹」或「黏糊」。又，將使用於後交聯處理時使用之後交聯劑的使用量設定於既述之範圍時，吸水性樹脂之水可溶份一般係依據後交聯劑之使用量而成為 20 質量%以下或 15 質量%以下。此水可溶份係依後述之實施例記載的方法測定時之值。

使用藉由本發明之製造方法所得到之吸水性樹脂的衛生材料宜為在液體透過性薄片與液體不透過性薄片之間挾住含有該吸水性樹脂之吸收體保持的形態者。

此處所使用之液體透過性薄片係例如由聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚酯樹脂及聚醯胺樹脂等所構成之不織布或多孔質薄片。另外，液體不透過性薄片例如由聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂及聚氯乙烯樹脂等之合成樹脂所構成的薄膜或由該合成樹脂與不織布之複合材料所構成之薄膜。

又，此處所使用之吸收體亦可實質上由吸水性樹脂所構成者，但一般宜為與親水性纖維之複合體。此複合體宜為例如均一地摻混吸水性樹脂與親水性纖維之混合構造、於層狀之親水性纖維之間保持吸水性樹脂之三明治構造、以衛生紙等之具通液性的包裝薄片包裝吸水性樹脂與親水性纖維之混合物的包裝構造者。在複合體所使用之親水性纖維係例如由木材所得到之棉狀紙漿、機械紙漿、化學紙漿及半化學紙漿等之纖維素纖維、螺縈或乙酸酯等之人工纖維素纖維等。親水性纖維亦可含有聚醯胺樹脂纖維、聚酯樹脂纖維及聚烯烴樹脂纖維等之合成纖維。

實施例

以下，藉實施例及比較例具體地說明本發明，但本發明不受此等實施例等限定。

實施例 1

〈聚合步驟〉

於具備攪拌機、回流冷卻器、滴下漏斗、溫度計及氮氣導入管之 1000ml 容積的五口圓筒型圓底燒瓶中饋入正庚烷 340g，再加入 HLB 為 3.0 的蔗糖脂肪酸酯(三菱化學股份公司之商品名「S-370」)0.83g，一邊分散一邊昇溫而溶解後，冷卻至 55℃。

與此不同地，於 500ml 容積的三角燒瓶中饋入 80.5 質量%丙烯酸水溶液 92g(1.03 莫耳)。對此，從外部一邊冷卻一邊滴入 20.9 質量%氫氧化鈉水溶液 147.6g(0.77 莫耳)，中和丙烯酸之 70 莫耳%。進一步添加水溶性偶氮系自由基聚合起始劑之 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)二鹽酸鹽 0.0552g(0.00020 莫耳)及內部交聯劑之乙二醇二縮水甘油基醚 0.0102g(0.000059 莫耳)，調製第 1 段聚合用之單體水溶液。

又，於另一 500ml 容積的三角燒瓶中饋入 80.5 質量%丙烯酸水溶液 128.8g(1.44 莫耳)。對此，從外部一邊冷卻一邊滴入 26.9 質量%氫氧化鈉水溶液 160.56g(1.08 莫耳)，中和丙烯酸之 75 莫耳%。進一步添加水溶性偶氮系自由基聚合起始劑之 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)二鹽酸鹽 0.0772g(0.00028 莫耳)及內部交聯劑之乙二醇二縮水甘

油基醚 0.0116g(0.000067 莫耳)，調製第 2 段聚合用之單體水溶液。此第 2 段聚合用之單體水溶液係使用冰水浴而冷卻。

對於五口圓筒型圓底燒瓶而在攪拌下全量加入第 1 段聚合用之單體水溶液而使之分散，使系內以氮氣充分取代後昇溫，使浴溫保持於 70°C 而進行聚合反應 1 小時。繼而，使所得到之聚合漿液冷卻至室溫後，對於此聚合漿液而添加第 2 段聚合用之單體水溶液的全量。再使系內以氮氣充分取代後昇溫，使浴溫保持於 70°C 而進行第 2 段之聚合反應 2 小時。

〈脫水步驟〉

第 2 段之聚合終了後，以 120°C 之油浴加熱五口圓筒型圓底燒瓶，使反應系之水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 174.8g 之水排出至系外(為第 1 脫水階段，殘水率為 62%)。此處，添加使過硫酸鉀 0.3092g(0.0011 莫耳)溶解於水 15.0g 之水溶液，以 80°C 保持 20 分鐘。進一步，使水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 43.7g 之水排出至系外(為第 2 脫水階段，殘水率為 49%)。此處，添加使亞硫酸鈉 0.2208g(0.00175 莫耳)溶解於水 10.0g 之水溶液，以 80°C 保持 20 分鐘。繼而，使水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 62.3g 之水排出至系外(殘水率為 25%)後，添加後交聯劑之乙二醇二縮水甘油基醚的 2% 水溶液 4.415g(0.0007 莫耳)，以 80°C 保持 2 小時。進一步，使正庚烷與水蒸發而乾燥，俾得到球狀粒子凝集之形

態的吸水性樹脂 228.2g。

實施例 2

除了將在第 1 脫水階段添加之過硫酸鉀的量從 0.3092g 變更成 0.2319g(0.0009 莫耳)之點外，其餘係進行與實施例 1 同樣地操作，得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 228.5g。

實施例 3

除了將在第 2 脫水階段添加之亞硫酸鈉的量從 0.2208g 變更成 0.1105g(0.00088 莫耳)之點外，其餘係進行與實施例 1 同樣地操作，得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 228.8g。

實施例 4

除了將在第 1 脫水階段添加之過硫酸鉀 0.3092g 變更成過硫酸鈉 0.2724g(0.0011 莫耳)之點外，其餘係進行與實施例 1 同樣地操作，得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 228.8g。

實施例 5

除了將在第 2 脫水階段添加之亞硫酸鈉 0.2208g 變更成亞硫酸氫鈉 0.1823g(0.00175 莫耳)之點外，其餘係進行與實施例 1 同樣地操作，得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 227.8g。

實施例 6

在第 1 段聚合用之單體水溶液中，除了使用 2,2'-偶氮雙[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙脒]四水合物 0.0829g

(0.00020 莫耳)取代 2, 2' -偶氮雙(2-脞基丙烷)二鹽酸鹽 0.0552g(0.00020 莫耳)作為水溶性偶氮系自由基聚合起始劑之點，及使用 2, 2' -偶氮雙[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙脞]四水合物 0.1160g(0.00028 莫耳)取代 2, 2' -偶氮雙(2-脞基丙烷)二鹽酸鹽 0.0772g(0.00028 莫耳)作為水溶性偶氮系自由基聚合起始劑之點以外，其餘係進行與實施例 1 同樣地操作，得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 228.4g。

實施例 7

除了將脫水步驟之第 1 脫水階段的脫水量(添加過硫酸鉀之前排出的水之量)從 174.8g(殘水率為 62%)變更成 196.7g(殘水率為 52%)之點，及，添加亞硫酸鈉而以 80℃ 保持 20 分鐘後使排出至系外之水的量從 62.3g(殘水率為 25%)變更成 40.4g(殘水率為 25%)之點以外，其餘係進行與實施例 1 同樣地操作，得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 228.0g。此時，在第 2 脫水階段的殘水率為 39%。

比較例 1

與實施例 1 同樣地實施聚合步驟。該聚合步驟之第 2 段之聚合終了後，以 120℃ 之油浴加熱五口圓筒型圓底燒瓶，使反應系之水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 225.8g 之水排出至系外(殘水率為 25%)。其後，添加乙二醇二縮水甘油基醚的 2% 水溶液 4.415g(0.0007 莫耳)，以 80℃ 保持 2 小時。進一步，使正庚烷蒸發而乾燥，俾得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 228.2g。

比較例 2

與實施例 1 同樣地實施聚合步驟。該聚合步驟之第 2 段之聚合終了後，以 120°C 之油浴加熱五口圓筒型圓底燒瓶，使反應系之水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 218.5g 之水排出至系外(殘水率為 42%)。此處，添加使亞硫酸鈉 0.2208g(0.00175 莫耳)溶解於水 10.0g 之水溶液，以 80°C 保持 20 分鐘。繼而，使水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 47.3g 之水排出至系外(殘水率為 25%)後，添加乙二醇二縮水甘油基醚的 2% 水溶液 4.415g (0.0007 莫耳)，以 80°C 保持 2 小時。進一步，使正庚烷與水蒸發而乾燥，俾得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 227.8g。

比較例 3

除了將亞硫酸鈉之量從 0.2208g 變更成 0.6624g (0.00525 莫耳)之點外，其餘係進行與比較例 2 同樣地操作，得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 226.8g。

比較例 4

與實施例 1 同樣地實施聚合步驟。該聚合步驟之第 2 段之聚合終了後，以 120°C 之油浴加熱五口圓筒型圓底燒瓶，使反應系之水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 174.8g 之水排出至系外(殘水率為 62%)。此處，添加使過硫酸鉀 0.3092g(0.0011 莫耳)溶解於水 15.0g 之水溶液，以 80°C 保持 20 分鐘。繼而，使水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 96.0g 之水排出至系外(殘水率為

25%)後，添加乙二醇二縮水甘油基醚的 2%水溶液 4.415g (0.0007 莫耳)，以 80°C 保持 2 小時。進一步，使正庚烷與水蒸發而乾燥，俾得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 228.3g。

比較例 5

除了將過硫酸鉀之量從 0.3092g 變更成 1.1043g (0.0041 莫耳)之點外，其餘係進行與比較例 4 同樣地操作，得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 225.9g。

比較例 6

與實施例 1 同樣地實施聚合步驟。該聚合步驟之第 2 段之聚合終了後，對反應系添加使過硫酸鉀 1.1043g (0.0041 莫耳)溶解於水 15.0g 之水溶液。繼而，以 120°C 之油浴加熱，使水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 270.8g 之水排出至系外(殘水率為 25%)。此處，添加乙二醇二縮水甘油基醚的 2%水溶液 4.415g(0.0007 莫耳)，以 80°C 保持 2 小時。進一步，使正庚烷與水蒸發而乾燥，俾得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 228.6g。

比較例 7

與實施例 1 同樣地實施聚合步驟。該聚合步驟之第 2 段之聚合終了後，以 120°C 之油浴加熱五口圓筒型圓底燒瓶，使反應系之水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 174.8g 之水排出至系外(殘水率為 62%)。此處，同時地添加使過硫酸鉀 0.3092g(0.0011 莫耳)溶解於水 15.0g 之水溶液、與使亞硫酸鈉 0.2208g(0.00175 莫耳)溶解於水

10.0g 之水溶液，以 80℃ 保持 20 分鐘。繼而，使水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 106.0g 之水排出至系外（殘水率為 25%）後，添加乙二醇二縮水甘油基醚的 2% 水溶液 4.415g(0.0007 莫耳)，以 80℃ 保持 2 小時。進一步，使正庚烷與水蒸發而乾燥，俾得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 227.0g。

比較例 8

與實施例 1 同樣地實施聚合步驟。該聚合步驟之第 2 段之聚合終了後，以 120℃ 之油浴加熱五口圓筒型圓底燒瓶，使反應系之水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 174.8g 之水排出至系外（為第 1 脫水階段，殘水率為 62%）。此處，添加使亞硫酸鈉 0.2208g(0.00175 莫耳)溶解於水 10.0g 之水溶液，以 80℃ 保持 20 分鐘。進一步，使水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 43.7g 之水排出至系外（為第 2 脫水階段，殘水率為 42%）。此處，添加使過硫酸鉀 0.3092g(0.0011 莫耳)溶解於水 15.0g 之水溶液，以 80℃ 保持 20 分鐘。繼而，使水與正庚烷共沸一邊使正庚烷回流，一邊使 62.3g 之水排出至系外（殘水率為 25%）後，添加乙二醇二縮水甘油基醚的 2% 水溶液 4.415g(0.0007 莫耳)，以 80℃ 保持 2 小時。進一步，使正庚烷與水蒸發而乾燥，俾得到球狀粒子凝集之形態的吸水性樹脂 228.3g。

評估

對於各實施例及比較例所得到之吸水性樹脂，依如下

之方法測定生理食鹽水保水能、荷重下吸水能、殘存單體含量、生理食鹽水吸水速度及水可溶份。結果表示於表 1。
(生理食鹽水保水能)

在 500ml 容積的燒杯中量取 0.9 質量%食鹽水(生理食鹽水)500g，再一邊以 600r/min 攪拌，一邊使吸水性樹脂 2.0g 分散以免產生凝塊。以攪拌狀態放置 30 分鐘而使吸水性樹脂充分膨潤後，將燒杯之內容物的全部注入於棉袋(Menbroad 60 號、寬 100mm×高 200mm)之中。繼而，將上部以橡皮圈綁住之此棉袋使用已設定成離心力為 167G 之脫水機(國產離心機股份公司製之編號「H-122」)脫水 1 分鐘後，測定含有脫水後之膨潤凝膠的棉袋之質量 $W_a(g)$ 。又，於生理食鹽水不添加吸水性樹脂而進行相同之操作，測定棉袋之濕潤時的乾重(dry weight) $W_b(g)$ 。繼而，從如下之式算出生理食鹽水保水能。

生理食鹽水保水能(g/g)=[$W_a - W_b$](g)/吸水性樹脂之質量(%)

(荷重下吸水能)

使用第 1 圖概略顯示之測定裝置 100 而測定。在圖中，測定裝置 100 係具備滴定管部 1、導管 2、測定台 3、放置於測定台 3 上之測定部 4。滴定管部 1 係具有滴定管 10。此滴定管 10 係上部可以橡膠栓 14 鎖緊，於下部連結空氣導入管 11 與栓 12。空氣導入管 11 係於前端具有栓 13。導管 2 係內徑為 6mm，使滴定管部 1 之栓 12 與測定部 3 連結，測定台 3 係可上下調整高度者，而於中央部設有直徑 2mm

之孔(導管口)，於此處連結導管 2 之一端。測定部 4 係具有塑膠玻璃(Plexiglas)製之圓筒 40、連接於此圓筒 40 之底部的聚醯胺網 41 及在圓筒 40 內可上下移動之重錘 42。圓筒 40 係可配置於測定台 3 上，內徑為 20mm。聚醯胺網 41 之網目係 $75\mu\text{m}$ (200 網目)。重錘 42 係直徑 19mm、質量 119.6g，如後述般，對於均一散布於聚醯胺網 41 上之吸水性樹脂 5 而施加 4.14kPa 的荷重者。

以此測定裝置 100 的荷重下吸水能之測定係在 25°C 之室內測定。具體之測定順序係首先，關閉滴定管部 1 之栓 12 及栓 13，從滴定管 10 上部置入已調節成 25°C 之 0.9 質量%食鹽水(生理食鹽水)。其次，以橡膠栓 14 於滴定管 10 之上部栓住後，打開栓 12 及栓 13，通過導管 2 而從測定台 3 之導管口出來之生理食鹽水的水面與測定台 3 之上面使成為相同的高度之方式，調整測定台 3 的高度。另外，在測定部 4 中係於圓筒 40 內之聚醯胺網 41 上均一地散布 0.10g 之吸水性樹脂 5，於此吸水性樹脂 5 上配置重錘 42。繼而，使圓筒 40 配置於測定台 3 上以使其軸線與測定台 3 之導管口一致。

從吸水性樹脂 5 開始吸取源自導管 2 之生理食鹽水時讀取 60 分鐘後之滴定管 10 內的生理食鹽水之減少量(亦即，吸水性樹脂 5 吸取之生理食鹽水量) $W_c(\text{ml})$ ，藉由以下之式算出吸水性樹脂 5 之荷重下吸水能。

荷重下吸水能(ml/g) = $W_c(\text{ml})$ / 吸水性樹脂之質量(g)
(殘存單體含量)

於 500ml 容積的燒杯中置入 0.9 質量%食鹽水(生理食鹽水)500g，再添加吸水性樹脂 2.0g 而攪拌 60 分鐘。燒杯之內容物通過網目 $75\mu\text{m}$ 之 JIS 標準篩後，藉濾紙 (ADVANTEC 公司製之 No. 3) 過濾，分離吸水凝膠與萃取液 (生理食鹽水)。繼而，藉由高速液體色層分析測定溶解於所得到之萃取液中的單體之量。此處作為測定對象之單體，係丙烯酸及其鹼金屬鹽。將此測定值換算成吸水性樹脂每一質量之值，作為殘存單體含量(ppm)。

(生理食鹽水吸水速度)

此測定係在調節成 $25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 之室內進行。於已量取生理食鹽水 $50\pm 0.1\text{g}$ 之 100ml 容積的燒杯中投入磁攪拌子(無 $8\text{mm}\phi\times 30\text{mm}$ 之環)，將此燒杯浸漬於恆溫水槽而調節液溫成 $25^{\circ}\text{C}\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。然後於此磁攪拌子(Iuchi)公司製之編號「HS-30D」上放置燒杯而以 600r/min 的旋轉數於生理食鹽水產生渦流後，使吸水性樹脂 $2.0\pm 0.002\text{g}$ 迅速添加於燒杯中。使用馬錶測定從吸水性樹脂之添加完了時至液面之渦流收束之時點止的時間(秒)，作為吸水性樹脂粒子之生理食鹽水吸水速度。

(水可溶份)

於已量取生理食鹽水 $500\pm 0.1\text{g}$ 之 500ml 容積的燒杯中投入磁攪拌子(無 $8\text{mm}\phi\times 30\text{mm}$ 之環)，將此燒杯配置於磁攪拌子(Iuchi)公司製之編號「HS-30D」上，調整成磁攪拌子的旋轉數為 600r/min 同時調整成藉磁攪拌子的旋轉產生之渦流的底部為磁攪拌子之上部附近。

其次，使用 JIS-Z8801-1982 對應的 2 種類標準篩(網目為 $500\mu\text{m}$ 者與 $300\mu\text{m}$ 者)而分級吸水性樹脂，調整成吸水性樹脂之粒度為 $500\mu\text{m}$ 以下且 $300\mu\text{m}$ 以上。使此吸水性樹脂 $2.0\pm0.002\text{g}$ 迅速流入於燒杯中之渦流中央與燒杯側面之間而分散，攪拌 3 小時。繼而，以標準篩(網目 $75\mu\text{m}$)過濾 3 小時攪拌後之吸水性樹脂分散水，使所得到之濾液進一步使用桐山式漏斗(濾紙 No.6)，吸引過濾。在使所得到之濾液恆量化之 100ml 容積的燒杯中量取 $80\pm0.1\text{g}$ ，藉 140°C 之熱風乾燥機(ADVANTEC 公司製)乾燥至成為恆量而測定濾液固形分之質量 $W_d(\text{g})$ 。另外，不使用吸水性樹脂而同樣地進行上述操作，測定濾液固形分之質量 $W_e(\text{g})$ 。吸水性樹脂之水可溶份係依據下述式而算出。

$$\text{水可溶份(質量\%)} = \{ [(W_d - W_e) \times (500/80)] / 2 \} \times 100$$

[表 1]

	生理食鹽水 保水能 (g/g)	荷重下 吸水能 (ml/g)	殘存單體 含有量 (ppm)	生理食鹽水 吸水速度 (秒)	水可溶份 (質量%)
實施例 1	4.2	2.0	3.2	3.9	1.2
實施例 2	4.5	2.1	7.0	4.1	1.4
實施例 3	4.1	2.3	7.5	4.0	1.2
實施例 4	4.4	2.0	4.0	4.1	1.3
實施例 5	4.1	2.3	4.6	3.9	1.1
實施例 6	4.2	2.4	5.0	4.0	1.2
實施例 7	4.0	2.0	6.0	4.0	1.1
比較例 1	4.2	2.4	144.8	4.1	1.2
比較例 2	4.2	2.2	33.7	4.1	1.1
比較例 3	4.3	1.3	9.4	4.0	1.3
比較例 4	4.4	1.6	40.0	3.9	1.2
比較例 5	4.3	1.6	18.5	4.0	1.1
比較例 6	4.2	1.8	11.8	4.0	1.2
比較例 7	4.3	1.7	22.0	4.2	1.3
比較例 8	4.2	2.2	30.8	4.0	1.2

若依表 1，在實施例 1 至 7 所得到之吸水性樹脂係任

一者均顯示良好的吸水能，同時降低殘存單體含量。另外，在比較例 1 至 8 所得到之吸水性樹脂的良好的吸水能與殘存單體含量之降低無法兼具。

本發明係不超出其精神或主要特徵，可以其他各種之形式實施。因此，上述之實施形態或實施例係在所有之點僅為例示，而非限定地解釋。本發明之範圍係依申請專利範圍而表示者，不受說明書本文任何拘束。進一步，屬於申請專利範圍之均等範圍的變形或變更係全部為本發明之範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係在實施例所使用之荷重下吸水能的測定裝置之概略圖。

【主要元件符號說明】

1	滴定管部	2	導管
3	測定台	4	測定部
5	吸水性樹脂	10	滴定管
11	空氣導入管	12、13	栓
14	橡膠栓	40	圓筒
41	聚醯胺網	42	重錘
100	測定裝置		

七、申請專利範圍：

1. 一種吸水性樹脂之製造方法，其係包含：使用水溶性偶氮系自由基聚合起始劑而使含有已溶解於水之水溶性乙烯性不飽和單體的聚合性成分進行聚合，得到含有吸水性樹脂前驅體之反應系的聚合步驟；

藉由加熱而從前述反應系除去水之脫水步驟；

在前述脫水步驟中，藉由下述之式(1)所算出的殘水率為50%以上的任意之第1脫水階段時對前述反應系添加水溶性自由基聚合起始劑，且，較第1脫水階段時，前述殘水率降低10%以上之任意的第2脫水階段時，對前述反應系添加還原性物質；

殘水率(%)=殘存於反應系之水的質量/(在聚合步驟所使用之水溶性乙烯性不飽和單體的質量) $\times 100$ (1)。

2. 如申請專利範圍第1項所述之吸水性樹脂的製造方法，其中在聚合步驟中使前述聚合性成分藉由逆相懸浮聚合法進行聚合。
3. 如申請專利範圍第2項所述之吸水性樹脂的製造方法，其中進行前述聚合性成分的聚合所得之漿液中進一步添加前述聚合性成分而聚合。
4. 如申請專利範圍第3項所述之吸水性樹脂的製造方法，其係反覆進行前述聚合性成分對前述漿液之添加與聚合。
5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項所述之吸水性樹脂的製造方法，其中前述水溶性偶氮系自由基聚合起始劑

為由 2,2'-偶氮雙(2-脒基丙烷)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-[1-(2-羥乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷]二鹽酸鹽及 2,2'-偶氮雙[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙脒]四水合物所構成之群中選出的至少一個。

6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之吸水性樹脂的製造方法，其中前述水溶性自由基聚合起始劑為由過硫酸鉀、過硫酸鈉及 2,2'-偶氮雙[2-(N-苯基脒基)丙烷]二鹽酸鹽所構成之群中選出的至少一個。
7. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之吸水性樹脂的製造方法，其中前述還原性物質為亞硫酸、亞硫酸鹽、亞硫酸氫及亞硫酸氫鹽所構成之群中選出的至少一個。
8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之吸水性樹脂的製造方法，其中前述水溶性自由基聚合起始劑於前述反應系之添加量為在聚合步驟使用之水溶性乙烯性不飽和單體的總量之 0.01 至 0.15 莫耳%。
9. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之吸水性樹脂的製造方法，其中前述還原性物質於前述反應系之添加量為在聚合步驟使用之水溶性乙烯性不飽和單體的總量之 0.0001 至 0.002 莫耳%。
10. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之吸水性樹脂的製造方法，其中在脫水步驟中使前述吸水性樹脂前驅體進行後交聯處理。
11. 一種吸水性樹脂，其係藉由如申請專利範圍第 1 至 4

項中任一項所述之吸水性樹脂的製造方法所得到者。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之吸水性樹脂，其中殘存單體之含量為 100ppm 以下。

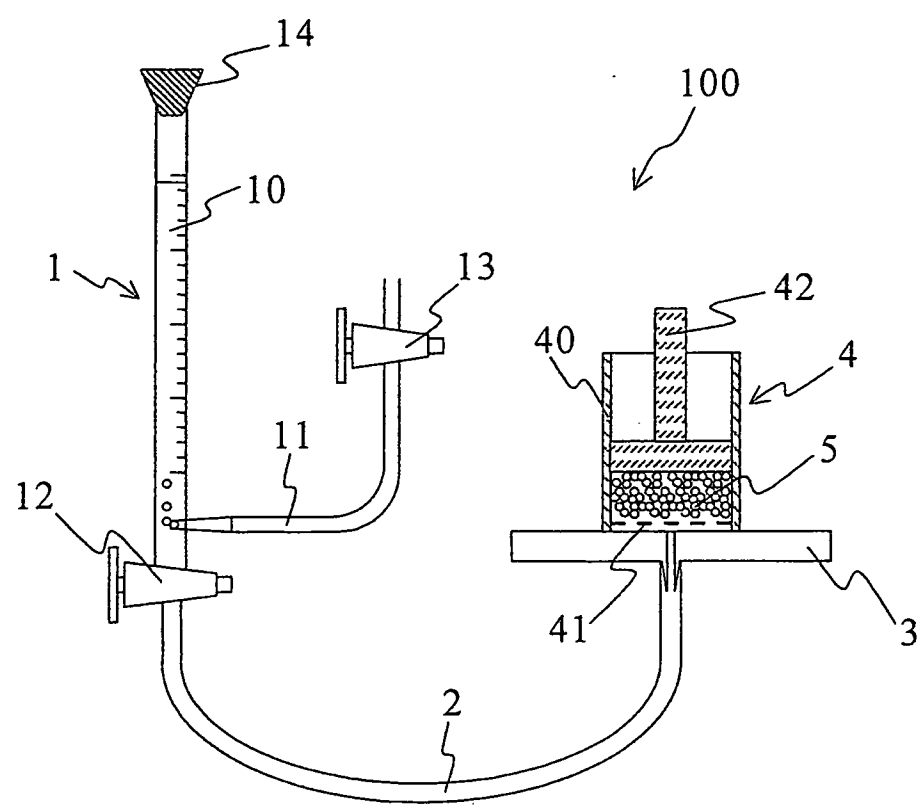
13. 如申請專利範圍第 12 項所述之吸水性樹脂，其中質量平均粒徑為 200 至 600 μm 之粉末狀，且生理食鹽水保水能為 40 至 60g/g、4.14kPa 之荷重下的生理食鹽水吸水能為 20ml/g 以上。

14. 一種衛生材料，其係具備：液體透過性薄片、液體不透過性薄片、保持於此等薄片間的吸收體；

前述吸收體為含有如申請專利範圍第 11 項所述之吸水性樹脂。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述之衛生材料，其中前述吸收體為前述吸水性樹脂與親水性纖維的複合體。

八、圖式：



第1圖