

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95112015

※ 申請日期：95.4.4

※IPC 分類：C08F 20/06, A61L 15/60

一、發明名稱：(中文/英文)

聚丙烯酸(鹽)系吸水性樹脂之製造方法/PRODUCTION PROCESS
OF POLYACRYLIC ACID (SALT) WATER-ABSORBENT RESIN

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本触媒股份有限公司/NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 近藤 忠夫/TADAO KONDO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪府中央區高麗橋4丁目1-1/1-1 Koraibashi 4-chome,
Chuo-ku, Osaka-shi Osaka 541-0043 Japan

國籍：(中文/英文) 日本/JP

三、發明人：(共4人)

姓名：(中文/英文)

1.河野 貴昭/TAKAAKI KAWANO

2.藤丸 洋圭/HIROTAMA FUJIMARU

3.石崎 邦彥/KUNIHICO ISHIZAKI

4.和田 克之/KATSUYUKI WADA

國籍：(中文/英文) 1.日本/JP 2.日本/JP 3.日本/JP..

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本/JP；2005/4/7；110960/2005

2. 日本/JP；2005/4/7；111204/2005

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於聚丙烯酸（鹽）系吸水性樹脂及其製造方法，以及吸水性樹脂聚合用丙烯酸。更詳細而言，係關於改善為吸水性樹脂之相反基本物性之「吸收倍率」與「水可溶性聚合物」之關係之吸水性樹脂。

【先前技術】

近年，開發出具有高度吸水性之吸水性樹脂，其多使用於紙尿褲、生理用衛生棉等吸收物品，以及做為農園藝用保水劑或工業用止水劑等，主要是使用後即丟棄之用途。關於該吸水性樹脂，做為原料而言，許多單體或親水性高分子均曾被提出，其中使用丙烯酸及/或其鹽做為單體之聚丙烯酸（鹽）系吸水性樹脂，由於其吸水性能高，在工業上被使用最多。

吸水性樹脂由於一般用於使用後即丟棄之用途（紙尿褲等），必須為廉價物，因此強烈地期求生產性之提高。又，做為吸收物品之使用中，當然要求安全性及著色方面沒有問題。亦即，由於吸水性樹脂中有約數百~1000 質量 ppm 未反應之丙烯酸殘存，故要求其量之降低。又，吸水性物品中，由於與白色紙漿複合化，為了不致因著色而產生異物感，故要求吸水性樹脂本身為白色。

又，吸水性樹脂雖為水膨潤性水不溶性，然而如專利文獻 1 所述，吸水性樹脂中亦含有未交聯之水可溶性聚合

物(水可溶份)數質量%至數十質量%，而期求其量之降低。再者，如專利文獻 2 所述，吸收物品中之吸水性樹脂，在加壓下吸收倍率及加壓下通液量等加壓下物性方面有所要求。

為了解決上述諸問題，曾經提出使用雜質少之單體而聚合吸水性樹脂之方法，例如將單體中重金屬含量精製至 0.1ppm 以下而聚合之方法(專利文獻 3)，使用丙烯酸二聚體或寡聚物少之丙烯酸之方法(專利文獻 4 及 5)，將丙烯酸中之乙酸或丙酸之含量精製至未達 400ppm 而聚合之方法(專利文獻 6)，使用原白頭翁素(protoanemonin)少之丙烯酸之方法(專利文獻 7)，使用糠醛少之丙烯酸之方法(專利文獻 8)，使用氫醌少之丙烯酸之方法(專利文獻 9)等。又，曾經提出將吸水性樹脂原料之雜質降低之方法，如將丙烯酸用醛處理劑處理之方法(專利文獻 10)，將丙烯酸鹽用活性碳處理之方法(專利文獻 11)。

如專利文獻 3~11 所述，雖提出藉由將原料丙烯酸等精製成高純度之製法，實現高物性吸水性樹脂之手法，然而有成本方面及生產性降低之問題。

又，為改善物性，亦曾提出添加一定量微量成分之吸水性樹脂之聚合方法，例如，使丙烯酸中之甲氧基酚類成為 10~200ppm 之方法(專利文獻 12)，與糠醛 11~2000ppm 共存之方法(專利文獻 13)，及使用金屬之方法(專利文獻 14 及 15)等。然而，專利文獻 12 及 13 中，由於單體中所含之甲氧基酚類或糠醛類在吸水性樹脂之製造步驟中

氧化，有「得到之吸水性樹脂著色（變黃）」之問題。

[專利文獻 1]美國專利 4654039 號

[專利文獻 2]美國專利 5562646 號

[專利文獻 3]日本特開平 3-31306 號

[專利文獻 4]日本特開平 6-211934 號

[專利文獻 5]國際公開專利 WO04/52949 號

[專利文獻 6]國際公開專利 WO03/95510 號

[專利文獻 7]歐洲專利 1302485 號

[專利文獻 8]美國公開專利 2004/0110913 號

[專利文獻 9]美國專利 6444744 號

[專利文獻 10]國際公開專利 WO03/14172 號

[專利文獻 11]國際公開專利 WO04/52819 號

[專利文獻 12]美國公開專利 2004/0110914 號

[專利文獻 13]美國公開專利 2004/0110897 號

[專利文獻 14]美國專利 5439993 號

[專利文獻 15]歐洲專利 1457541 號

【發明內容】

本發明之目的，係提供改善為吸水性樹脂之相反基本物性之「吸收倍率」與「水可溶性聚合物」之關係，溫和地控制聚合反應，維持或提升高吸收物性，不產生臭氣，不著色且生產性高之吸水性樹脂之製造方法。

為解決上述課題，本發明人進行專心檢討之結果，發現在製造吸水性樹脂時，藉由使用含有特定微量成分之丙

烯酸，且使用含有鐵 0.2~5 質量 ppm 之鹼性化合物，可解決上述課題，而完成本發明。

亦即，本發明之第一吸水性樹脂之製造方法，係製造由含有丙烯酸及/或其鹽之丙烯酸組合物聚合而成之吸水性樹脂，其特徵為包含將上述丙烯酸組合物用鹼性組合物中和後，聚合，使其形成含水凝膠狀交聯聚合物之步驟 (a)；其中上述丙烯酸組合物含有：以相對於丙烯酸之質量 ppm 計，10~200 質量 ppm 之甲氧基酚類及 0~10 質量 ppm 之選自原白頭翁素 (protoanemonin) 及糠醛所成群組中之至少一種化合物；上述鹼性組合物含有鹼性化合物及鐵，上述鹼性組合物中鐵之含量，換算成 Fe_2O_3 ，為 0.2~5.0 質量 ppm。

又，本發明之第二吸水性樹脂之製造方法，係製造由含有丙烯酸及/或其鹽之丙烯酸組合物聚合而成之吸水性樹脂，其特徵為包含將上述丙烯酸組合物聚合，使其形成含水凝膠狀交聯聚合物後，將該含水凝膠狀交聯聚合物用鹼性組合物中和之步驟 (a')；其中上述丙烯酸組合物含有：以相對於丙烯酸之質量 ppm 計，10~200 質量 ppm 之甲氧基酚類，及 0~10 質量 ppm 之選自原白頭翁素 (protoanemonin) 及糠醛所成群組中之至少一種化合物；上述鹼性組合物含有鹼性化合物及鐵，上述鹼性組合物之鐵含量，換算成 Fe_2O_3 為 0.2~5.0 質量 ppm。

藉由上述構成，可改善為吸水性樹脂之相反基本物性之「吸收倍率」與「水可溶性聚合物」之關係，聚合反應

之控制容易，生產性高地製造無臭氣，且著色少之具有高吸收性之吸水性樹脂。

本發明之第一及第二吸水性樹脂之製造方法，含有上述步驟（a）或步驟（a'）之一個步驟，在該步驟（a）或步驟（a'）後，以再含有將上述含水凝膠狀交聯聚合物加熱乾燥之步驟（b），繼而加熱進行表面交聯處理之步驟（c）為較佳。

上述鹼性化合物以鹼金屬之氫氧化物或鹼金屬之碳酸鹽為較佳，而以氫氧化鈉或碳酸鈉為更佳。

又，上述丙烯酸組合物以含有溶解度參數為 $(1.0\sim 2.5) \times 10^4 (\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ 之聚合惰性有機化合物 1~1000 質量 ppm 為較佳。

又，本發明之第一及第二吸水性樹脂之製造方法中，以在上述丙烯酸組合物或上述含水凝膠狀交聯聚合物中添加螯合劑為較佳。

又，上述鐵以 Fe_2O_3 為較佳。

又，上述丙烯酸組合物，以相對於丙烯酸之質量 ppm 計，包含 0~0.1 質量 ppm 之吩噻口井（phenothiazine），及 0~5 質量 ppm 之選自糠醛以外之醛成分及順丁烯二酸所成群組中選之至少一種化合物，以及 10~800 質量 ppm 之選自乙酸及丙酸所成群組中之至少一種飽和羧酸為較佳。

【實施方式】

為實施發明之最佳形態

(1) 吸水性樹脂

本發明中，經交聯之吸水性樹脂意指於聚合物中導入交聯構造之水膨潤性水不溶性聚合物。該水膨潤性意指對生理食鹽水在無加壓下之吸收倍率（GVs）為 2 倍以上，而以 5~200 倍為較佳，以 20~100 倍為更佳。又，該水不溶性意指樹脂中之水可溶性聚合物必須為 0~50 質量%，而以 0~25 質量%為較佳，以 0~15 質量%為更佳，以 0~10 質量%為特佳之實質上水不溶性。再者，其等之測定法如下文之實施例中所規定。

又，本發明中之聚丙烯酸（鹽）系吸水性樹脂，意指將含有丙烯酸及/或其鹽做為主成分之單體聚合形成者，具體而言，聚合所使用之總單體（交聯劑除外）中，丙烯酸及/或其鹽之合計莫耳%必須為 50~100 莫耳%，而以 70~100 莫耳%為較佳，以 90~100 莫耳%為特佳，以實質上 100 莫耳%者為特佳。再者，本說明書中，上述「單體」一詞意指含有丙烯酸及/或其鹽以做為主成分之單體，其可與「丙烯酸組合物」一詞交換使用。

使用於本發明之丙烯酸之鹽，從物性面而言以鹼金屬鹽、銨鹽及胺鹽之丙烯酸一價鹽為較佳，而以丙烯酸之鹼金屬鹽為更佳，又以選自鈉鹽、鋰鹽及鉀鹽中之丙烯酸鹼金屬鹽為特佳。再者，亦可在具有水膨潤性之範圍內併用鈣鹽及鋁鹽等多價金屬鹽。

本發明中所得之吸水性樹脂之中和率，為酸基之 20~99 莫耳%，以 50~95 莫耳%為較佳，以 60~90 莫耳%為

更佳。該中和可針對聚合前之單體成分（亦即丙烯酸組合物）進行，亦可針對聚合中或聚合後之聚合物，例如含水凝膠狀交聯聚合物而進行。再者，雖可併用單體成分之中和及聚合物之中和，然而以針對為單體成分之丙烯酸，亦即丙烯酸組合物中所含之丙烯酸，進行下述之鹼處理為較佳。

(2) 聚合惰性有機化合物

聚合惰性有機化合物意指未具有乙烯基或烯丙基等之聚合性不飽和鍵之有機化合物，本發明中以使用含有溶解度參數為 $(1.0\sim 2.5) \times 10^4 (\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ 之聚合惰性有機化合物 1~1000 質量 ppm 之單體為較佳。易言之，本發明中之丙烯酸組合物中以含有溶解度參數為 $(1.0\sim 2.5) \times 10^4 (\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ 之聚合惰性有機化合物 1~1000 質量 ppm 為較佳。再者，本發明中之聚合惰性有機化合物意指未具有聚合性不飽和鍵之有機化合物，亦即具有不會發生熱分解或氧化劑/還原劑引發之自由基聚合或者紫外線或 γ 線引發之聚合之飽和鍵之化合物或芳香族化合物等有機化合物。

本說明書中，溶解度參數 (δ) 為凝集能量密度，可藉由下式算出。

$$\delta ((\text{Jm}^{-3})^{1/2}) = \rho \Sigma G / M$$

（式中， ρ 為密度 (g/cm^3)， G 為 Holly 之凝集能量常數， ΣG 為成分原子團之凝集能量常數之和， ρ 及 G 表示 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 之值； M 表示分子量）。

再者，本發明中以 $\delta ((\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2})$ 單位系統算出

時，可適宜地轉換為 $\delta ((\text{Jm}^{-3})^{1/2})$ 。

本發明中，藉由在單體中使用特定量之特定化合物，可改善為吸水性樹脂之相反基本物性之「吸收倍率」與「水可溶性聚合物」之關係，聚合反應之控制容易，且可以高生產性製造著色少，具有高吸收物性之吸水性樹脂。使用溶解度參數為 $(1.0\sim 2.5) \times 10^4 (\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ 之聚合惰性有機化合物之含量未達 1 質量 ppm 之單體時，由於伴隨著聚合時之發熱使得聚合物之溫度過度上升，因而聚合控制變得困難，引起吸收物性之降低，因此不佳；使用超過 1000 質量 ppm 之單體時，對達成目標而言為過剩量，又，恐怕在最後所得到之樹脂中發生臭氣等問題。

因此，該聚合惰性有機化合物之使用量，以相對於單體(丙烯酸組合物)之質量 ppm 計，可為 1~1000 質量 ppm，以 1~500 質量 ppm 為較佳，以 1~300 質量 ppm 為更佳，以 5~300 質量 ppm 又更佳，以 10~300 質量 ppm 為特佳，以 10~100 質量 ppm 為最佳。

又，特定化合物(聚合惰性有機化合物)最後藉由下述之特定加熱步驟(乾燥或表面處理等)而除去，成為不產生臭氣等之狀態。

上述聚合惰性有機化合物之溶解度參數通常為 $(1.0\sim 2.5) \times 10^4 (\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ ，而以 $(1.0\sim 2.2) \times 10^4 (\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ 為較佳，以 $(1.1\sim 2.0) \times 10^4 (\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ 為更佳，以 $(1.3\sim 2.0) \times 10^4 (\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ 為特佳，以 $(1.5\sim 1.9) \times 10^4 (\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ 為最佳。

具體而言，可從庚烷（沸點 95°C ）、二甲基環己烷（沸點 132°C ）、乙基環己烷、甲苯（沸點 110°C ）、乙基苯（沸點 136°C ）、二甲苯（沸點 $138\sim 144^{\circ}\text{C}$ ）、二乙基酮（沸點 101°C ）、二異丙基酮（沸點 $124\sim 125^{\circ}\text{C}$ ）、甲基丙基酮（沸點 102°C ）、甲基異丁基酮、甲基第三丁基酮、乙酸正丙酯（沸點 101°C ）、乙酸正丁酯（沸點 $124\sim 125^{\circ}\text{C}$ ）、二苯基醚（沸點 259°C ）及聯苯（沸點 255°C ）中選出一種或二種以上。該聚合惰性有機化合物中，以芳香族化合物為較佳，從聚合特性及生產性之觀點而言，以甲苯、二苯基醚或聯苯為特佳。

溶解度參數為 $(1.0\sim 2.5) \times 10^4 (\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ 之有機化合物，意指與丙烯酸相容性良好且不具有聚合性不飽和鍵之有機化合物，且為親油性有機化合物。該聚合惰性有機化合物中，從「環境負荷」之觀點而言，以不含鹵素之有機化合物為較佳，再者，以只由碳及氫構成之烴為更佳。又，以沸點為 $95\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之有機化合物為較佳，而以 $130\sim 260^{\circ}\text{C}$ 之有機化合物為更佳。溶解度參數超過 $2.5 \times 10^4 (\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ 時，從聚合控制及反應面而言不佳。

較佳者為上述聚合惰性有機化合物含於聚合前之單體（丙烯酸組合物）中，關於其之調製法，可於單體（亦即，丙烯酸組合物）之水溶液調製後添加，或於單體（亦即，丙烯酸組合物）之水溶液調製時添加。又，亦可預先包含於或添加於單體之原料（亦即，丙烯酸組合物之構成成分，例如丙烯酸、交聯劑、水或鹼性化合物等）中。其中，上

述聚合惰性有機化合物由於為疏水性，一般為水不溶性，因此以預先溶解或包含於丙烯酸為較佳。本發明中，以在調製單體所用之丙烯酸中預先包含或添加上述聚合惰性有機化合物為較佳。亦即，以上述聚合惰性有機化合物預先溶於未經中和之丙烯酸中，再使用該未經中和之丙烯酸調製單體之水溶液為較佳。

(3) 吸水性樹脂聚合用丙烯酸及丙烯酸組合物

關於製造丙烯酸之方法，已知有丙烯及/或丙烯醛之氣相接觸氧化法、乙烯氰醇 (ethylene cyanohydrin) 法、高壓芮卜 (Reppe) 法、改良芮卜 (Reppe) 法、烯酮 (ketene) 法或丙烯腈水解法等工業上之製法，其中以丙烯及/或丙烯醛之氣相接觸氧化法最多被採用。於是，本發明中可適當地使用藉由該氣相接觸氧化法得到之丙烯酸。在氣相接觸氧化法得到之丙烯酸中，通常含有 2000ppm 量以上之丙烯酸以外之雜質。本說明書中將含有此種雜質之丙烯酸亦稱為「丙烯酸組合物」。

在本發明之吸水性樹脂之製造方法之一中，使用一種丙烯酸組合物，其除丙烯酸外，以含有上述聚合惰性有機化合物 1~1000 質量 ppm 為較佳，再者，以含有 β -羥基丙酸及/或丙烯酸二聚體合計量 1~1000 質量 ppm (以未經中和之丙烯酸之質量為換算基準/以下全部相同) 為較佳，其中以 1~500 質量 ppm 為更佳，以 1~300 質量 ppm 為特佳，並含有甲氧基酚類 10~200 質量 ppm。

上述甲氧基酚類，具體而言，為例如鄰、間或對-甲氧

基酚類，或者具有甲基、第三丁基或羥基等 1 個或 2 個以上取代基之甲氧基酚類，然而本發明中以對甲氧基酚為特佳。甲氧基酚類之含量可為 10~200 質量 ppm，其中以 10~100 質量 ppm 為較佳，以 10~90 質量 ppm 為更佳，以 10~80 質量 ppm 為特佳，以 10~70 質量 ppm 為最佳。對甲氧基酚含量超過 200 質量 ppm 時，得到之吸水性樹脂有發生著色（微黃/變黃）之問題。又，對甲氧基酚含量未達 10 質量 ppm 時，尤其未達 5 質量 ppm 時，亦即，藉由蒸餾等之精製將為聚合抑制劑之對甲氧基酚除去時，由於不僅在意圖使其聚合前有發生聚合之虞，且令人驚奇地，反會使聚合速度變慢，因此不佳。

上述聚合惰性有機化合物與 β -羥基丙酸及/或丙烯酸二聚體之合計量未達 1ppm 時，伴隨聚合所生之產熱將造成聚合物之溫度過度上升而使得聚合控制變得困難，且可能引起吸收物性之降低；又，若該合計量過多，則吸水性樹脂之殘存單體（殘存丙烯酸）將增加。

對於本發明之製造方法中所使用之丙烯酸組合物，雖亦可於製造步驟中使用對甲氧基酚以外之聚合抑制劑，例如吩噻嗪（phenothiazine）、氫醌、銅鹽或亞甲基藍（methylene blue）等可發揮效用，然而由於此等聚合抑制劑會阻害與對甲氧基酚不同之聚合，畢竟越少越好，其含量為 0~0.1 質量 ppm，而以 0 質量 ppm（檢測限度以下）為較佳。

又，本發明之製造方法中所用之丙烯酸組合物亦可含

有原白頭翁素 (protoanemonin) 及/或糠醛。隨著原白頭翁素及/或糠醛之含量增加，不僅聚合時間 (到達聚合波峰溫度為止之時間) 延長，殘存單體增加，並且與吸收倍率之若干增加相比，水可溶份大幅增加，物性相對地降低。從「吸水性樹脂之物性及特性提高」之觀點而言，丙烯酸組合物中之原白頭翁素及/或糠醛之含量以 0~20 質量 ppm 為較佳。更具體而言，以 10 質量 ppm 以下為更佳，而以 0.01~5 質量 ppm 又更佳，以 0.05~2 質量 ppm 為特佳，以 0.1~1 質量 ppm 之範圍為最佳。

再者，本發明之製造方法中所使用之丙烯酸組合物中，糠醛以外之醛成分及/或順丁烯二酸越少越好，以相對於丙烯酸之質量 ppm 計，其量以 0~5 質量 ppm 為較佳，以 0~3 質量 ppm 為更佳，以 0~1 質量 ppm 為特佳，以 0 質量 ppm (檢測限度以下) 為最佳。再者，糠醛以外之醛成分可為苜醛、丙烯醛或乙醛等。

再者，本發明之製造方法所使用之丙烯酸組合物中，包含乙酸及/或丙酸之飽和羧酸之含量，以相對於丙烯酸之質量 ppm 計，以 1000 質量 ppm 以下為較佳，以 10~800 質量 ppm 為更佳，以 100~500 質量 ppm 為特佳。由於飽和羧酸不聚合且具有揮發性，若超過 1000ppm 將有臭氣之問題，不過少量添加可賦予吸水性樹脂安全之抗菌性，故為較佳。

本發明中，得到上述丙烯酸組合物之方法，可列舉以下之方法 (A)~(D) 等，然而並不以此為限。再者，上

述方法之定量可藉由液體層析法或氣體層析法而進行。

方法 (A)：將含有做為聚合抑制劑之對甲氧基酚 200 質量 ppm 以上之市售丙烯酸或其水溶液蒸餾，調製成上述特定量之甲氧基酚類（對甲氧基酚等（沸點 $113\sim 115^{\circ}\text{C}/5\text{mmHg}$ ））之方法。

方法 (B)：於不含做為聚合抑制劑之對甲氧基酚之丙烯酸或其水溶液中，添加甲氧基酚類之方法。

方法 (C)：在丙烯酸之製造步驟中，將甲氧基酚類（對甲氧基酚）調製成本申請案設定量之方法。

方法 (D)：將上述甲氧基酚類（對甲氧基酚）含量不同之丙烯酸摻入，調製成本申請案設定量之方法。

再者，在方法 (A) ~ (D) 中，亦可同時調製在丙烯酸（沸點 139°C ）中具有上述特定量之溶解度參數為 $3\sim 5$ (Jm^{-3})^{1/2} 之聚合惰性有機化合物，及具有上述特定量之 β -羥基丙酸及/或丙烯酸二聚體。

再者，上述方法 (A) 中，關於得到丙烯酸組合物（亦稱為含有微量成分雜質之丙烯酸）之方法之具體例，可使用例如蒸餾、晶析或藉由離子交換而吸附之方法。以下，舉例說明蒸餾及晶析之方法。

使用塔頂部分具備冷凝器、餾出液抽出管及回流液供給管，塔下部分具備蒸餾釜及原料液供給管，且該冷凝器上部具備安定劑供給管之蒸餾塔，進行市售之丙烯酸之蒸餾，同時藉由安定劑供給管投入甲氧基酚類，得到將甲氧基酚類調製成設定量之丙烯酸組合物之方法。

將市售之丙烯酸導入晶析裝置精製後，得到含有特定量之甲氧基酚類之丙烯酸組合物之方法。

蒸餾前者時之甲氧基酚類之投入方法，無特別限定。可直接以粉體形態投入，亦可形成丙烯酸之溶液再投入。後者之晶析裝置可使用如日本特公昭 53-41637 號公報所記載之裝置。

已知亦有在製造吸水性樹脂時，於聚合中將丙烯酸(含有為微量成分雜質之丙烯酸)精製，除去為雜質之聚合抑制劑及丙烯酸二聚體等之技術(日本特開平 6-211934 號、日本特開平 3-31306 號、歐洲專利 942014 號及歐洲專利 574260 號)。然而，當於聚合之際將丙烯酸蒸餾時，由於丙烯酸與對甲氧基酚之沸點差異，蒸餾後之丙烯酸中之對甲氧基酚之含量實質為 ND(無法測出(non-detectable)/檢測限度 1 質量 ppm/用 UV 定量)。因此，對於含有超過 200 質量 ppm 之對甲氧基酚之市售丙烯酸，即使採用先前一般進行之丙烯酸精製技術，亦不可能或極困難將對甲氧基酚之含量調整至 10~200 質量 ppm 之特別範圍，為了進行此種調整，必須試圖進行例如上述(A)~(D)等之方法。

(4) 鹼性組合物

本說明書中，「鹼性組合物」意指含有鹼性化合物之組合物。本發明之上述鹼性組合物中除含有上述鹼性化合物外，以含有下述之鐵(亦即含有鐵之化合物)為較佳。

使用於本發明之上述鹼性化合物，可為例如鹼金屬之

碳酸（氫）鹽、鹼金屬之氫氧化物、氨或有機胺等，然而為得到較高物性之吸水性樹脂，以強鹼物質，例如氫氧化鈉、氫氧化鉀或氫氧化鋰等鹼金屬氫氧化物為較佳，而以氫氧化鈉為特佳。再者，氫氧化鈉中通常含有 0~5% 左右之碳酸鈉或氯化鈉，含有通常所含量之碳酸鈉或氯化鈉之氫氧化鈉亦可適用於本發明。

如專利文獻 3 中記載，已知單體水溶液中超過 0.1ppm 之重金屬使吸水性樹脂之殘存單體增加，然而使用含有特定微量成分之丙烯酸，及含有特定量（0.2~5ppm）之鐵（以 Fe_2O_3 換算）之鹼性組合物（其中以含有鐵及苛性鈉之鹼性組合物為較佳）調製單體之本發明之方法，可發現聚合時間縮短，可溶性成分減少，且著色亦降低。

又，專利文獻 3 中揭示以丙烯酸之蒸餾及苛性鈉之活性碳處理做為使重金屬減少至 0.1ppm（而以 0.02ppm 以下為較佳）之手法。然而，在專利文獻 3 中未揭示本發明之甲氧基酚類，縱使丙烯酸中含有甲氧基酚 200ppm 以上，藉由如專利文獻 3 所述之丙烯酸（沸點 139°C ）之蒸餾精製，高沸點之甲氧基酚（對位異構物之沸點 $113\sim 115^\circ\text{C}/5\text{mmHg}$ ）將被除去，蒸餾後之丙烯酸中甲氧基酚實質上將為 0ppm（檢測限度以下）。又，專利文獻中並未揭示重金屬對吸水性樹脂之聚合有用。

亦即，本發明中使用之鹼性組合物為含有鹼性化合物及鐵者，於該鹼性組合物中，以相對於鹼性組合物固形份之質量 ppm 計，必須含有 0.01~10.0 質量 ppm 範圍之鐵（以

Fe₂O₃ 換算)，其中以 0.2~5.0 質量 ppm 為較佳，而以 0.5~5.0 質量 ppm 為更佳，鐵之含量若小於 0.01 質量 ppm，則不僅聚合起始劑添加前有引起聚合之虞，且添加起始劑反而有聚合變得遲緩之可能性。本發明中使用之鐵，雖只要為鐵離子即可，然而從效果方面而言，以 3 價之鐵（尤其 Fe₂O₃）為較佳。

在本發明中，得到鐵含量為 0.01~10.0 質量 ppm 之鹼性組合物之方法，可列舉以下 (A)~(B) 等，然而並不以其等為限。

方法 (A)：從市售之鹼性化合物中，選擇含有含鐵化合物 0.01~10.0 質量 ppm（以 Fe₂O₃ 計）者使用。

方法 (B)：將含有含鐵化合物 10 質量 ppm 以上（以 Fe₂O₃ 計）之鹼性組合物，用活性碳、螯合離子交換樹脂或螯合劑除去或降低鐵後，添加鐵使其成為 0.01~10.0 質量 ppm 之範圍而調製。

再者，本發明中添加 Fe₂O₃ 等鐵時，可添加於單體（亦即丙烯酸組合物），亦可添加於鹼性組合物。

(5) 丙烯酸之鹼處理

本發明之吸水性樹脂之製造方法，包含使用含有微量成分之上述丙烯酸調製單體成分之步驟，然而此時將上述丙烯酸藉由上述鹼性組合物處理，其中以將上述丙烯酸用上述鹼性組合物中和為較佳。例如，可將上述丙烯酸組合物用上述鹼性組合物中和。

本發明中鹼處理意指於丙烯酸之中和時，以一定溫度

以上（高溫中和）或一定中和率以上將丙烯酸進行中和處理，藉由該鹼處理，可急速地促進丙烯酸之聚合。具體而言，例如於一定量之鹼性組合物中慢慢添加丙烯酸組合物，得到強鹼區域，或者將丙烯酸組合物與強鹼之鹼性組合物於線上混合，中和同時進行鹼處理之方法等。

高溫中和為鹼處理之溫度比通常中和之溫度高，亦即，以 30°C 以上、沸點以下為較佳，以 40°C 以上、沸點以下為更佳，以 50°C 以上、沸點以下為特佳，以 60°C 以上、沸點以下為最佳。鹼處理中，溫度低時或未使用強鹼時，再者，未中和時即使使用精製丙烯酸，聚合性亦非常低，且物性亦差。

高中和為此等丙烯酸之中和率超過 100 莫耳%之狀態，亦即以鹼過剩之狀態進行鹼處理為較佳。

中和所使用之上述鹼性組合物中所含之鹼性化合物，以氫氧化鈉、氫氧化鉀或氫氧化鋰等鹼金屬氫氧化物為較佳，而以氫氧化鈉為特佳。鹼處理時，尤其是強鹼處理時，以使中和後之丙烯酸鹽濃度較佳成為 10~80 質量%，更佳成為 20~60 質量%，特佳成為 30~50 質量%之水溶液或水分散液之方式，將丙烯酸予以鹼處理；其時間，尤其是鹼過剩狀態下進行鹼處理時之處理時間，可適宜地決定，以 1 秒~2 小時為較佳，以 5 秒~1 小時為更佳。

再者，為了安定性，鹼處理可在氧存在下進行，即較佳者係在丙烯酸（鹽）水溶液（亦即丙烯酸組合物之水溶液）含有氧 0.5~20ppm，更佳 1~15ppm，特佳 1.5~10ppm

之狀態下進行。若氧少，則鹼處理時有單體安定性之問題，其中以在有氧或空氣的環境下進行鹼處理為較佳，而以將氧或空氣吹入及/或捲入下進行鹼處理為更佳。再者，氧可藉由溶氧計（例如，隔膜式調節極譜儀）測定。此種方式得到之單體之濁度（依據 JIS K-0101 規定）以 0.5 以下為較佳。

(6) 單體

關於單體，雖可使用於上述範圍內之丙烯酸及/或其鹽，然而亦可併用其他單體。易言之，本發明中之丙烯酸組合物可含有在上述範圍內之丙烯酸及/或其鹽，同時含有其他單體。

所併用之單體，例如，可列舉下述美國專利或歐洲專利中例示之單體，具體而言，例如包括甲基丙烯酸、順丁烯二酸（酐）、富馬酸、巴豆酸、衣康酸、乙烯基磺酸、2-（甲基）丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、（甲基）丙烯醯氧基烷磺酸及其鹼金屬鹽或銨鹽、N-乙烯基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基乙醯胺、（甲基）丙烯醯胺、N-異丙基（甲基）丙烯醯胺、N,N-二甲基（甲基）丙烯醯胺、（甲基）丙烯酸 2-羥基乙酯、甲氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、異丁二烯或（甲基）丙烯酸月桂酯等水溶性或疏水性不飽和單體等做為共聚成分。

對於本發明所使用之交聯方法，並無特別限制，可為例如於聚合中或聚合後添加交聯劑進行後交聯之方法，藉由自由基聚合起始劑進行自由基交聯之方法，藉由電子線

等進行放射線交聯之方法等，然而以預先將設定量之內部交聯劑添加於單體中進行聚合，與聚合同時或於聚合後進行交聯反應為較佳。

本發明所使用之內部交聯劑，可使用例如 N,N'-伸甲基貳丙烯醯胺、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚氧伸乙基)三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(β -丙烯醯氧基丙酸酯)、三羥甲基丙烷三(β -丙烯醯氧基丙酸酯)、聚(甲基)丙烯醯氧基烷、聚乙二醇二縮水甘油醚、乙二醇、聚乙二醇或甘油等內部交聯劑 1 種或 2 種以上。再者，使用 1 種以上內部交聯劑時，考慮得到之吸水性樹脂之吸收特性等，以必須在聚合時使用具有 2 個以上聚合性不飽和基之化合物為較佳。

上述內部交聯劑，以相對於上述單體之莫耳%計，以 0.005~2 莫耳%為較佳，以 0.01~1 莫耳%為更佳，以 0.05~0.2 莫耳%為特佳。上述交聯劑之使用量少於 0.005 莫耳%時，或多於 2 莫耳%時，恐怕得不到期望之吸收特性。

聚合步驟中進行逆相懸浮聚合或水溶液聚合時，將單體成分製成水溶液之情況，對於該水溶液（以下，稱為單體水溶液）中單體成分之濃度，並無特別限定，然而從物性方面而言，以 10~70 質量%為較佳，以 15~65 質量%為更佳，以 30~55 質量%為特佳。又，上述進行水溶液聚合或逆相懸浮聚合時，可視需要併用水以外之溶媒，併用所使用之溶媒種類並無特別限定。

再者，亦可在聚合時對單體添加水溶性樹脂或吸水性樹脂例如 0~50 重量%（而以 0~20 重量%為較佳），或各種發泡劑（碳酸鹽、偶氮化合物或氣泡等）、界面活性劑、螯合劑或鏈轉移劑等例如 0~5 重量%（而以 0~1 重量%為較佳），以改善吸水性樹脂之各種性質。

(7) 聚合之步驟 (a)

將上述單體成分聚合時，從性能面或聚合控制之容易度而言，通常藉由將上述單體成分製成水溶液之水溶液聚合或逆相懸浮聚合而進行。此等聚合雖亦可在空氣下實施，然而以在氮氣或氬氣等惰性氣體的環境（例如氧 1%以下）下進行，又，將單體成分之溶解氧以惰性氣體充分取代（例如，氧未達 1ppm）後再使用於聚合為較佳。本發明雖為高生產性及高物性，然而特別適合於聚合控制困難之水溶液聚合，更佳之水溶液聚合為連續輸送帶聚合、連續或批次捏合機（Batch Kneader, バッチニーダー）聚合。

再者，逆相懸浮聚合意指使單體水溶液懸浮於疏水性有機溶媒中而聚合之方法，例如美國專利 4093776 號、4367323 號、4446261 號、4683274 號或 5244735 號等美國專利記載者。水溶液聚合為不使用分散溶液而將單體水溶液聚合之方法，例如美國專利 4625001 號、4873299 號、4286082 號、4973632 號、4985518 號、5124416 號、5250640 號、5264495 號、5145906 號或 5380808 號等美國專利，或者歐洲專利 0811636 號、0955086 號、0922717 號或 1178059 號等歐洲專利記載者。該些記載之單體、交聯劑、聚合起

始劑或其他添加劑亦可適用於本發明中。

再者，本發明中將上述單體聚合時，為了達成亦為本發明課題之吸收特性提高及低著色，將單體成分調製後及/或將丙烯酸中和後至聚合開始為止之合計時間越短越好，而以 24 小時以內開始聚合為較佳，以 12 小時以內為更佳，以 3 小時以內為特佳，以 1 小時以內為最佳。工業上由於大量地在貯槽中進行中和或單體成分之調製，通常滯留時間超過 24 小時，將單體成分調製後及/或將丙烯酸中和後之時間越長，則越易出現殘存單體或低著色惡化之現象。因此，為了試圖縮短滯留時間，以連續中和及連續調製單體成分，並進行分批式聚合或連續聚合為較佳，而以連續聚合為更佳。

將上述單體水溶液聚合時，可使用例如過硫酸鉀、過硫酸銨或過硫酸鈉等過硫酸鹽，或第三丁基氫過氧化物、過氧化氫、2,2'-偶氮貳(2-脞基丙烷)二鹽酸鹽、2-羥基-1-苯基-丙-1-酮或安息香甲基醚等聚合起始劑 1 種或 2 種以上。再者，亦可併用促進此等聚合起始劑分解之還原劑，藉由將兩者組合，形成氧化還原系起始劑。上述還原劑可為例如亞硫酸鈉或亞硫酸氫鈉等亞硫酸(氫)(鹽)、L-抗壞血酸(鹽)、亞鐵鹽等還原性金屬(鹽)或胺類等，其中以過硫酸鹽及/或過氧化物等氧化還原聚合起始劑為較佳，然而並不以其為限。此等聚合起始劑或還原劑之使用量，以相對於單體成分之莫耳%計，通常以 0.001~2 莫耳%為較佳，而以 0.01~0.5 莫耳%為更佳。

此等聚合起始劑中，在本發明中，為達成較低之著色，以使用過氧化氫及/或亞硫酸（氫）鹽為較佳，以使用過氧化氫為更佳，此外，亦可併用其他聚合起始劑，尤其過硫酸鹽或偶氮化合物。過氧化氫及/或亞硫酸（氫）鹽之使用量，以 0.00001~0.1g/單體莫耳為較佳，而以 0.0001~0.01g/單體莫耳之範圍為更佳，再者，併用之聚合起始劑可為較少之量。再者，偶氮化合物雖呈現低著色之效果，然而過剩過硫酸鹽之使用將導致物性降低或著色，以在上述範圍內併用為較佳。

又，亦可藉由對反應系統照射放射線、電子線或紫外線等活性能量線而代替聚合起始劑，進行聚合反應，亦可將其等與聚合起始劑併用。

再者，上述聚合反應之反應溫度或反應時間亦無特別限定，只要隨著親水性單體、聚合起始劑種類或反應溫度等適宜地決定即可，然而通常以沸點以下 3 小時以內為較佳，而以 1 小時以內為更佳，以 0.5 小時以內為特佳，而以波峰溫度在 150°C 以下為較佳，以 90~120°C 進行聚合為更佳。又，聚合時蒸發之水或丙烯酸應視需要加以收集，再者，亦可於吸水性樹脂之製造步驟中回收。

又，本發明適宜於每條生產線以一定量以上大規模地生產，尤其適宜於連續生產。實驗室規模之生產，或試驗工場或小規模工廠之生產中，本發明之效果有時無法充分發揮，然而從單體之安定性或聚合速度等而言，以大規模生產，尤其每一條生產線之生產量以 300Kg/小時以上為較

佳，以 500Kg/小時以上為更佳，以 700Kg/小時以上為特佳，若不適當地使用本發明，則可發現無法得到具充分物性之吸水性樹脂。

(8) 於聚合後中和

本申請案之第一製造方法中，通常以含有預先經中和之酸基之不飽和單體進行聚合（中和聚合法），然而本發明之第二製造方法中，聚合方法可使用以含有未經中和之含有酸基之不飽和單體（尤其未經中和之丙烯酸）做為主成分，再於聚合後將酸基中和之所謂「酸聚合&後中合法」（例如美國專利 6187872 號、6060557 號、5145906 號、5453323 號、6602950 號、4985514 號及上述文獻 1 等）。

製法 2 中，在由未經中和之丙烯酸，尤其是佔單體之 30~100 莫耳%，更佳為佔 90~100 莫耳%，特佳為佔 100 莫耳%者所形成之交聯聚合物中添加上述鹼性組合物，尤其是含有鹼金屬化合物以做為鹼性化合物之鹼性組合物，藉由部分地形成鹼金屬鹽基，可使用做為本發明之吸水性樹脂。藉由本聚合方法所得到之吸水性樹脂可再改善「吸收倍率」與「水可溶性聚合物」之關係，可得到吸收性能高，對尿之安定性優良之吸收體。又，使用上述之鹼性組合物時，可降低著色或劣化。

製法 2 中，聚合後之含水凝膠狀交聯聚合物必須進行中和。從得到之吸水性樹脂之性能、工業上取得容易度及安全性方面而言，以鈉鹽或鉀鹽為較佳。本發明中，聚合物中之酸基之 50~90 莫耳%（而以 60~80 莫耳%為較佳）藉

由與鹼金屬化合物之中和反應轉化為鹼金屬鹽。將含水凝膠狀聚合物用鹼金屬化合物中和之方法，使用溶媒聚合時，如將得到之含水凝膠狀交聯聚合物切斷為約 1cm^3 以下之小片，同時添加鹼金屬化合物之水溶液，再將凝膠藉由捏合機或碎肉機混煉之方法。又，為得到本發明之吸水劑，中和溫度以 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 為較佳，而以 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 為更佳，中和以美國專利 6187872 號之請求項 1 記載之第一中和指數(以粒子 200 個之中和程度來規定)呈現 10 以下之均勻度為較佳。

(9) 乾燥步驟 (b)

聚合步驟中得到之含水凝膠狀交聯聚合物，可視需要使用凝膠粉碎機等依照需要進行細分化。再者，於特定之溫度條件下乾燥，並視需要粉碎及分級，甚至造粒，並於特定溫度下進行表面交聯。本發明之吸水性樹脂為高物性，經由相關步驟再改良物性，亦可抑制臭氣。

又，為了達成為本發明課題之殘存單體降低及低著色，聚合終了後，視需要經過凝膠粉碎步驟至開始乾燥為止之時間越短越好。亦即，聚合後之含水凝膠狀交聯聚合物，以 1 小時以內為較佳，而以 0.5 小時以內為更佳，以 0.1 小時以內為特佳，開始乾燥(投入乾燥機)。又，為達成殘存單體之降低及低著色，從聚合後至開始乾燥為止之含水凝膠狀交聯聚合物之溫度以控制於 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 為較佳，而以 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 為更佳。在工業規模中，為進行大量聚合，聚合後之滯留時間超過 3 小時亦屬尋常，而乾燥開始時間

越長/或越偏離上述溫度以外，可發現殘存單體增加，且著色變得顯著。因此，以連續聚合及連續乾燥，進行滯留時間之縮短為較佳。

本發明中，乾燥主要意指除去水分之操作，再者，同時將具有上述溶解度參數之聚合惰性有機化合物除去。

從乾燥減量（將粉末或粒子 1g 於 180°C 加熱 3 小時）求得之樹脂固形份以調整至 80 質量%以上為較佳，而以 85~99 質量%為更佳，以 90~98 質量%為特佳，以 92~97 質量%之範圍為最佳。又，乾燥溫度並無特別限定，然而步驟（b）以加熱至聚合惰性有機化合物之沸點以上之溫度為較佳。具體而言，以 100~300°C 之範圍內為較佳，而以 150~250°C 之範圍內為特佳。

乾燥方法可採用加熱乾燥、熱風乾燥、減壓乾燥、紅外線乾燥、微波乾燥、滾筒乾燥機乾燥、藉由與疏水性有機溶媒共沸脫水、或使用高溫水蒸氣之高溼乾燥等各種方法，然而從吸水性樹脂之物性及惰性有機化合物之除去而言，以露點 40~100°C 為較佳，而以露點 50~100°C 為更佳，再者以藉由 60~90°C 之氣體進行之熱風乾燥為特佳。

（10）表面交聯步驟（c）

繼而，針對本發明之表面交聯再加以說明。吸水性樹脂之表面交聯，意指在聚合物內部具有均勻交聯構造之吸水性樹脂之表面層（表面附近：通常數 10 μ m 以下之附近）再設置交聯密度高之部分。本發明中得到之吸水性樹脂由於水可溶份少、吸收倍率高，可得到優良之表面交聯效果，

再者，發揮高物性或特性，提高加壓下吸收倍率（AAP）或加壓下通液效率（PPUP），再者，臭氣亦降低。

上述進行表面交聯用之交聯劑，雖有各種各樣，然而從物性之觀點而言，可使用與羧基反應之交聯劑，一般可使用多元醇化合物，環氧化合物，多元胺化合物或其與鹵代環氧化合物之縮合物，多價金屬鹽噁唑啉化合物，單、二或聚噁唑啉酮化合物或碳酸伸烷酯化合物等。

本發明所使用之表面交聯劑，具體而言，可為美國專利 6228930 號、6071976 號及 6254990 號等例示者。例如，單、二、三、四或聚乙二醇，單丙二醇，1,3-丙二醇，二丙二醇，2,3,4-三甲基-1,3-戊二醇，聚丙二醇，甘油，聚甘油，2-丁烯-1,4-二醇，1,4-丁二醇，1,3-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，1,2-環己二甲醇等多元醇化合物；乙二醇二縮水甘油醚或縮水甘油等環氧化物；伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、四伸乙五胺、五伸乙六胺、聚伸乙亞胺、聚醯胺多元胺等多元胺化合物；表氯醇、表溴醇、或 α -甲基表氯醇等鹵代環氧化合物；上述多元胺化合物與上述鹵代環氧化合物之縮合物；2-噁唑啉酮等噁唑啉酮化合物；或碳酸伸乙酯等碳酸伸烷酯化合物等，但並無特別限定。為使本發明效果達到最大限度，此等交聯劑中以至少使用多元醇為較佳，而以使用碳數 2~10 之多元醇為更佳，其中以碳數 3~8 之多元醇為特佳。

表面交聯劑之使用量雖取決於使用之化合物及其等之組合等，然而相對於吸水性樹脂 100 重量份（質量份），以

在 0.001 重量份至 10 重量份之範圍內為較佳，而以在 0.01 重量份至 5 重量份之範圍內為更佳。本發明中，表面交聯以用水為較佳。此時，所用之水量，雖亦視所用吸水性樹脂之含水率而定，然而以相對於吸水性樹脂 100 質量份之質量份計，通常以 0.5~20 質量份為較佳，而以 0.5~10 質量份之範圍為更佳。又，本發明中，亦可使用水以外之親水性有機溶媒。此時，使用之親水性有機溶媒之量，通常對吸水性樹脂 100 質量份而言，以 0~10 質量份為較佳，而以 0~5 質量份為更佳，而以 0~3 質量份之範圍為特佳。交聯劑溶液之溫度從混合性及安定性而言，以 0°C~沸點為較佳，而以 5~50°C 為更佳，以 10~30°C 為特佳。又，混合前之吸水性樹脂粉末之溫度，從混合性而言，以 0~80°C 為較佳，而以 40~70°C 之範圍為更佳。

再者，本發明之各種混合方法中，以視需要將水及/或親水性有機溶媒預先混合後，繼而將該水溶液噴霧或滴入吸水性樹脂以混合之方法為較佳，其中以噴霧方法為更佳。噴霧之液滴大小平均以 1~300 μm 為較佳，而以 10~200 μm 為更佳。又，混合時在不妨礙本發明之效果之範圍（例如 0~10 質量%以下，而以 0~5 質量%為較佳，以 0~1 質量%為更佳），使水不溶性微粒子粉體及界面活性劑共存。使用之界面活性劑及其使用量，如國際申請案編號 WO2005JP1689（國際申請日 2005/02/04）例示。

上述混合所使用之較佳混合裝置，為了確實地形成均勻的混合，必須產生強大混合力。本發明中可使用之混合

裝置，雖可使用各種混合機，然而以使用高速攪拌型混合機為較佳，尤其以高速攪拌型連續混合機為特佳，例如商品名湍流混合機 (turbulizer) (日本細川密克朗公司製) 或商品名勞支混合機 (Redige mixer) (德國 Redige 公司製) 等。

將表面交聯劑混合後之吸水性樹脂以經加熱處理為較佳。進行上述加熱處理時之條件中，加熱溫度以步驟 (c) 在聚合惰性有機化合物之沸點以上加熱為較佳，而以 120~250°C 為更佳，以 150~250°C 為特佳，加熱時間以 1 分鐘~2 小時之範圍為較佳。加熱處理可使用通常之乾燥機或加熱爐而進行。乾燥機可為例如溝型混合乾燥機、回轉式乾燥機、盤式乾燥機、流動層乾燥機、氣流型乾燥機或紅外線乾燥機等。又，加熱後之吸水性樹脂可視需要進行冷卻。

再者，此等表面交聯方法，如歐洲專利 0349240 號、0605150 號、0450923 號、0812873 號、0450924 號或 0668080 號等各種歐洲專利，日本特開平 7-242709 號或 7-224304 號等各種日本專利，美國專利 5409771 號、5597873 號、5385983 號、5610220 號、5633316 號、5674633 號或 5462972 號等各種美國專利，國際公開專利 WO99/42494 號、WO99/43720 號或 WO99/42496 號等各種國際公開專利所記載者，此等表面交聯方法亦可適用於本發明。

(11) 吸水性樹脂之物性及形狀

對於本發明方法所得到之吸水性樹脂之形狀，並無特

別限制，可為不定形破碎狀或球狀等粒子狀乃至粉末，或者亦可為凝膠狀、片狀、棒狀、纖維狀或膜狀，又，雖亦可與纖維基材複合化或載於纖維基材上，然而考慮其用途為吸收物品或園藝綠化時，通常以粒子狀或粉末狀為較佳。吸水性樹脂為粉末時，可為經造粒之造流粒子，亦可為一次粒子。又，表面交聯前或表面交聯後之質量平均粒徑通常為 10~2000 μm ，從物性方面而言，以 100~1000 μm 為較佳，以 200~600 μm 為更佳，以 300~500 μm 之範圍為特佳，粒徑 850~150 μm 之比例，為 90~100 質量%，而以 95~100 質量%為較佳，以 98~100 質量%為特佳。

本發明之吸水性樹脂，為了改善屬吸水性樹脂之相反基本物性之「吸收倍率」與「水可溶性聚合物」之關係，可再藉由表面交聯形成高物性。

亦即，本發明之吸水性樹脂對生理食鹽水之加壓下吸收倍率（4.8 kPa）以 15 g/g 以上為較佳，而以 20 g/g 以上為更佳，以 23 g/g 以上為特佳，以 25 g/g 以上為最佳。又，對生理食鹽水之加壓下吸收倍率（1.9 kPa）通常以 15 g/g 以上為較佳，而以 20 g/g 以上為更佳，以 25 g/g 以上又更佳，以 28 g/g 以上為特佳，以 32 g/g 以上為最佳。無負荷下之吸收倍率（GVs）亦以 25 g/g 以上為較佳，而以 28 g/g 以上為更佳，以 32 g/g 以上為特佳。此等荷重下或無荷重下吸收倍率之上限並無特別限定，然而從與其他物性之平衡及成本方面而言，通常為 60 g/g 左右。

再者，加壓下通液性效率（PPUP）以 20~100%為較佳，

而以 30~100% 為更佳，以 40~100% 為特佳，以 50~100% 為最佳。

再者，加壓下通液效率與加壓下吸收倍率 (AAP: 0.9g) 不同，其為使吸水性樹脂量 (每測定之單位面積之樹脂量) 從 0.90g 增加至 5.0g 時，加壓下吸收倍率 (AAP) 之安定性 (降低度) 之指標。其為依據本發明之技術思想所新規定之新穎參數。例如，紙尿褲中吸水性樹脂量 (每測定之單位面積之樹脂量) 局部地不同，隨著該樹脂量變化造成之加壓下吸收倍率 (AAP) 之變化，為實際使用時紙尿褲物性降低之原因，當下述之實施例記載之方法中規定之 (PPUP) 非常高時，任何紙尿褲中之吸水性樹脂量 (濃度) 均可安定地發揮高物性，再者通液性亦高。關於加壓下通液性效率 (PPUP)，詳細地記載於日本專利申請案 2005-109779 號 (2005 年 4 月 6 日申請)，該記載亦引用於本說明書中。

又，在本發明之製造方法中所得之吸水性樹脂之水可溶份量以 25 質量% 以下為較佳，而以 15 質量% 以下為更佳，以 10 質量% 以下為特佳。再者，藉由吸收倍率 (GVs) 與可溶份之關係所規定之 GEX 值 (於實施例中規定) 為 17 以上，而以 18 以上為較佳，以 19 以上為特佳。

又，如下述之實施例與上述之本發明之課題所示，本發明之吸水性樹脂為低著色 (微黃)，且殘存單體少。具體而言，著色狀態以 YI 值 (Yellow Index/參照歐洲專利 942014 號及 1108745 號) 0~15 為較佳，而以 0~13 為更佳，以 0~10

為特佳，以 0~5 為最佳，幾乎未黃化。再者，殘存之單體亦少，以呈現 0~400ppm 以下為較佳，而以 0~300ppm 以下為更佳。

為了賦予本發明吸水性樹脂各種機能，亦可添加螯合劑、氧化劑、亞硫酸（氫）鹽等還原劑、胺基羧酸等螯合劑、水不溶性無機或有機粉末、消臭劑、抗菌劑或高分子聚胺等 0~10 質量%，而以 0~1 質量%為較佳。

(12) 螯合劑之添加

在本發明中，為了促進聚合、防止著色或防止劣化等，較佳在聚合前之單體，或聚合後之含水凝膠狀交聯聚合物於中和前或中和後，添加超過 0ppm，較佳 10ppm~1%之螯合劑（以多元羧酸及其鹽為特佳）。該添加以在水溶液（吸水性樹脂中，水佔 0.1~10%）中進行為較佳。

可使用於本發明之粒子狀吸水劑之螯合劑，以對 Fe 或 Cu 之離子封鎖能力高或螯合能力高之螯合劑為較佳，具體而言，對 Fe 離子之安定度常數為 10 以上，而以 20 以上之螯合劑為較佳，再者以胺基酸多元羧酸及其鹽為更佳，以具有 3 個以上羧基之胺基酸多元羧酸及其鹽為特佳。

此等胺基酸多元羧酸，具體而言可為二伸乙基三胺五乙酸、三伸乙基四胺六乙酸、環己-1,2-二胺四羧酸、N-羥基乙基乙二胺三乙酸、乙二醇二乙醚二胺四乙酸、伸乙基二胺四丙基乙酸、N-烷基-N'-羧基甲基天冬胺酸、N-烯基-N'-羧基甲基天冬胺酸，及其等之鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨鹽或胺鹽。其中，以二伸乙基三胺五乙酸、三伸乙基四

胺六乙酸及 N-羥基乙基伸乙基二胺三乙酸及其鹽為最佳。

(13) 用途

若依照本發明之方法，可簡便地製造具備無加壓下吸收倍率 (GVs)、加壓下吸收倍率 (AAP) 及可溶份之平衡優異之良好吸收特性之吸水性樹脂，可廣泛地應用於農園藝保水劑、工業用保水劑、吸溼劑、除溼劑或建材等，然而本發明之吸水性樹脂特別可適用於紙尿褲、失禁墊片、母乳墊片或生理用衛生棉等衛生材料。

再者，本發明之吸水性樹脂，為了得到物性之良好平衡，吸水性樹脂之濃度（吸水性樹脂對吸水性樹脂及纖維基材合計之質量比）可適當地使用高濃度之衛生材料（例如，紙尿褲），具體而言，吸水性樹脂以使用 30~100 質量%為較佳，而以 40~100 質量%為更佳，以 50~95 質量%為特佳。

[實施例]

以下，依照實施例說明本發明，然而不能解釋為本發明只限定於此等實施例。又，本發明之申請專利範圍及實施例中記載之各種物性，係根據以下之測定法求得。

(1) 無加壓下之吸收倍率 (GVs/ gel volume saline)

將吸水性樹脂 0.2g 均勻地裝入不織布製袋(60×60mm)中，密封並浸漬於 25 (±3) °C 之 0.9 質量%氯化鈉水溶液 100g 中。60 分鐘後將袋拉起，使用離心機以 250G 進行脫水 3 分鐘後，測定上述不織布製袋之質量 W1。對於同樣操作，在不使用吸水性樹脂下進行，求得此時之質量 W2，藉

由式 1 算出吸收倍率。

$$\text{式 1: } GVs = (W1 - W2) / 0.2 - 1$$

(2) 水可溶性聚合物量 (可溶份量, 亦有時簡稱為可溶份)

在 250ml 之附蓋塑膠容器中, 秤取 0.90 重量%氯化鈉水溶液 184.3g, 並於該水溶液中添加吸水性樹脂 1.00g, 藉由攪拌 16 小時, 萃取樹脂中之可溶份。藉由將該萃取液使用濾紙 1 片 (ADVANTECH 東洋股份有限公司, 品名: (JIS P3801, No.2), 厚度 0.26mm, 保留粒徑 5 μ m) 過濾, 秤取得到之濾液 50.0g 做為測定溶液。

首先, 只將生理食鹽水先用 0.1N NaOH 水溶液進行滴定至 pH10 為止, 然後用 0.1N HCl 水溶液進行滴定至 pH2.7 為止, 得到空白滴定量 ([bNaOH]ml, [bHCl]ml)。對於測定溶液亦進行同樣的滴定操作, 求得滴定量 ([NaOH]ml, [HCl]ml)。例如包含已知量之丙烯酸及其鈉鹽之吸水性樹脂時, 根據其單體之平均分子量及依照上述操作得到之滴定量, 可藉由式 2 算出吸水性樹脂中之可溶份量 (萃取出之可溶性聚合物為主成分)。未知量時, 藉由滴定, 使用基於下式 3 求得之中和率, 算出單體之平均分子量。

$$\text{式 2: 可溶份(重量\%)} = 0.1 \times (\text{平均分子量}) \times 184.3 \times 100 \times ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}]) / 1000 / 1.0 / 50.0$$

式 3:

$$\text{中和率 (莫耳\%)} = (1 - ([\text{NaOH}] - [\text{bNaOH}]) / ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}])) \times 100$$

(3) GEX 值

通常，吸收倍率 (GVs) 越高則有水可溶份量增加之傾向，吸水性樹脂中，相反之 GVs 值與水可溶份量 (x) 之關係甚為重要。x 超過 1 重量%時，評價下式 GEX 值做為其關係之指標。下列之 GEX 值越大，性能越高。

將上述 GVs 值以 y (g/g) 表示，上述可溶份量以 x (重量%) 表示時，GEX 值如下式 4 定義。

$$\text{式 4: GEX 值} = (y) / \ln(x)$$

再者，為了算出 GEX 值所需要之上述 GVs 值 y (g/g) 及可溶份量 (質量%)，使用在上述 (1) 及 (2) 中測定之值。

(4) 殘存單體

對於乾燥後之吸水性樹脂粉末之殘存單體 (殘存之丙烯酸及其鹽)，藉由將在上述 (2) 中另外調製之經攪拌 2 小時之濾液以液體層析法進行 UV 分析，以分析吸水性樹脂之殘存單體量 ppm (相對於吸水性樹脂)。又，乾燥前之含水凝膠聚合物中之殘存單體，藉由將含有樹脂固形份約 500mg 份之經細分化之含水凝膠聚合物攪拌 16 小時，同樣地將其濾液以液體層析法進行 UV 分析，並進行固形份校正而求得。

(5) 加壓下吸收倍率 (AAP)

(a) 對於 0.90 質量%氯化鈉水溶液之 4.8 kPa 壓力下之加壓吸收倍率 (AAP: 0.90g/absorbency against pressure)

於圓筒斷面之一邊 (底部) 熔附 400mesh 之不銹鋼製

金屬網（網孔大小 $38\mu\text{m}$ ）且內徑為 60mm 之塑膠製支撐圓筒之底部金屬網上，均勻地散佈試料吸水性樹脂（或粒子狀吸水劑） 0.900g ，於其上裝載外徑只略小於 60mm ，與支持圓筒之壁面不產生間隙且上下之動作不被妨礙之活塞（cover plate），測定支撐圓筒、吸水性樹脂（或粒子狀吸水劑）及活塞之質量 $W3$ (g)。在該活塞上加載荷重，該荷重被調整為對吸水性樹脂（或粒子狀吸水劑）均勻地施加 4.9kPa 荷重（包含活塞），而完成一組測定裝置。在直徑 150mm 之培養皿（Petri dish）內側，裝置直徑 90mm ，厚度 5mm 之玻璃過濾器，添加調溫為 $25\pm 2^\circ\text{C}$ 之生理食鹽水至與玻璃過濾器上部平齊。在其上，放置一片直徑 9cm 之濾紙（東洋濾紙股份有限公司製，No.2），將表面完全濡溼，且除去過剩之液體。

將上述測定裝置整組放在上述濡溼之濾紙上，於荷重下將液體吸收。若液面從玻璃過濾器之上部降低時，追加液體，使液面保持一定之水平。1 小時後將測定裝置整組拉起，再測定除去荷重之質量 $W4$ (g)（支撐圓筒、膨潤之吸水性樹脂（或粒子狀吸水劑）及活塞之質量）。於是，從此等質量 $W3$ 及 $W4$ ，依照下式算出加壓下吸收倍率 (g/g)。

加壓下吸收倍率 (AAP: 0.90g) (g/g) = (質量 $W4$ (g) - 質量 $W3$ (g)) / 吸水性樹脂（或粒子狀吸水劑）之質量 (g)

(b) 加壓下通液效率 (PPUP/permeability potential under pressure)

在上述 (a) 4.9kPa 之加壓下吸收倍率 (AAP: 0.90g)

之測定中，除將吸水性樹脂之量從 0.900g 變換為 5.000g 以外，進行同樣之操作，求得加壓下吸收倍率 (AAP: 5.0g) 之值。此時，加壓下吸收倍率 (AAP: 5.0g) 高者，由於膨潤之吸水性樹脂 (或粒子狀吸水劑) 之層高度有變得非常高之可能性，使用之支持圓筒之高度必須足夠。使用以上操作求得之加壓下吸收倍率 (AAP: 0.90g) 及 (AAP: 5.0g)，藉由下式求取加壓下通液效率 (PPUP)。

$$\text{加壓下通液效率 (PPUP) (\%)} = (\text{AAP: 5.0g (g/g)}) / (\text{AAP: 0.90g (g/g)}) \times 100$$

再者，上述荷重為 4.9kPa (吸水性樹脂 0.90g) 時，稱為 AAP 4.9 kPa，荷重變更為 1.9kPa 時，稱為 AAP 1.9 kPa。

(7) 波峰時間及誘導時間

聚合中之單體或聚合凝膠之溫度藉由溫度計測定，從添加起始劑開始至溫度上升為止之時間 (分鐘) 為誘導時間，再者，到達聚合系統之最高溫度 (波峰溫度) 為止之時間為波峰時間。

(8) 質量平均粒徑 (D50)

將吸水性樹脂粉末或吸水劑以 850 μm 、710 μm 、600 μm 、500 μm 、425 μm 、300 μm 、212 μm 、150 μm 、106 μm 及 75 μm 等 JIS 標準篩網 (JIS Z8801-1 (2000) 或其同等級品) 進行篩分，將殘留百分率在對數座標紙上作圖。藉此，讀取重量平均粒徑 (D50)。

將吸水性樹脂粉末或吸水劑 10g 在室溫 (20~25 $^{\circ}\text{C}$)，相對溼度 50 \pm 5%RH 之條件下，加入上述 JIS 標準篩網 (The

IIDA TESTING SIEVE，內徑 80mm) 中，藉由轉擊 (rotap) 型篩分震盪機 (飯田製作所股份有限公司製，ES-65 型篩分震盪機) 進行 10 分鐘之分級。再者，質量平均粒徑 (D50)，如美國專利第 5051259 號公報等所述，意指藉由具一定篩孔之標準篩網所測得之可通過粒子全體 50 重量% 粒子之該標準篩網之篩孔大小者。

(9) 吸水性樹脂之著色評價 (YI 值)

依據歐洲專利 942014 號及 1108745 號。亦即，吸水性樹脂粉末之著色評價，使用日本電色工業股份有限公司製之分光式色差計 SZ-Σ80 量色系統 (color measuring system)。在設定條件[反射測定/附屬之粉末及糊狀試料台 (內徑 30mm) /標準之粉末及糊狀用標準圓白板 No.2/30Φ 投光管]下，將約 6g 之吸水性樹脂充填於裝載吸水性樹脂之試料台中 (充填至裝載試料台之約六成左右)，於室溫 (20~25°C)，溼度 50RH%之條件下，藉由上述分光式色差計測定表面色 (YI 值 (yellow index))。

又，藉由相同裝置之相同測定法，亦可同時測定其他尺寸之物體顏色 (L, a, b) 或 WB (Hunter color)，L/WB 越大，或 a/b 越小，表示著色越低，越接近於實質白色。

(10) 臭氣評價

樣本為將吸水性樹脂粒子 2g 散佈於內徑 55mm 高度 70mm 之聚丙烯製杯中，加入離子交換水 50g 使其凝膠化。凝膠化後密封，於 30°C 加熱 1 小時後，藉由成人受驗者 10 人進行臭氣評價。再者，對於聚合凝膠，不加入離子交換

水，以原有凝膠加入該聚丙烯製杯中，進行評價。

藉由成人受驗者 10 人進行之評價方法，從無不快臭氣（0 點）至不快臭氣（5 點）為止，依照被驗者之不快程度報告點數，並將其平均值做為臭氣評分。該臭氣評分呈現低值時，表示不快臭味少。

（11）紫外線光量測定

在紫外線累積光量計 UIT-150（Ushio 電機股份有限公司製）上安裝受光機 UVD-S365（Ushio 電機股份有限公司製），測定與吸水性樹脂聚合時同樣的照射位置及照射時間之紫外線光量。

（12）對甲氧基酚之定量

使用液體層析法進行 UV 分析。

（13）原白頭翁素（protoanemonin）量及糠醛量

使用氣體層析儀（島津製作所公司製，GC-7A 型）及數據處理裝置（島津製作所公司製，C-R6A 型），藉由以下之條件，使用標準試料進行定量分析。

檢測器：FID；氫量：30mL/min；空氣量：0.5L/min；管柱：內徑 3mm，長度 3.1m 之硬質玻璃管，充填劑：Chromosorb W 之管柱；恆溫槽溫度：100°C；試料導入部溫度：150°C；攜帶氣體流量：氮氣 40mL/min。

[製造例 1] 丙烯酸組合物之製備

將以氣相接觸氧化法得到之市售之丙烯酸（和光純藥，試藥特級）供給至具有無堰多孔板 50 段之高沸點雜質分餾塔之塔底，藉由以回流比 1 進行蒸餾，然後再次蒸餾，

得到包含丙烯酸 99%以上及微量雜質（主要為水）之丙烯酸組合物（A）（別稱：精製丙烯酸）。

丙烯酸組合物（A）中之對甲氧基酚量為 ND（未達 1 質量 ppm），以及原白頭翁素（protoanemonin）及糠醛亦為 ND（未達 1 質量 ppm）。丙烯酸組合物（A）中，吩噻井（phenothiazine）為 0ppm，醛成分及順丁烯二酸為 1ppm 以下，乙酸及丙酸各為 200ppm。

藉由在上述丙烯酸組合物（A）中添加對甲氧基酚 80 質量 ppm、原白頭翁素 5 質量 ppm 及糠醛 2 質量 ppm（分別為相對於丙烯酸固形份之質量 ppm），可得到丙烯酸組合物（A1）。同樣地，藉由在丙烯酸組合物（A）中添加對甲氧基酚 80 質量 ppm、原白頭翁素 14 質量 ppm 及糠醛 2 質量 ppm，可得到丙烯酸組合物（A2）。

[製造例 2] 氫氧化鈉水溶液之調製

對於市售之 48%氫氧化鈉水溶液（鐘淵化學工業股份有限公司），依照 JIS K1200-6 記載之 ICP 發光分析方法測定 Fe_2O_3 量時，為 0.5ppm。從其值計算求取鐵含量，為 0.35ppm ($0.5 \times 55.85 \times 2 \div 158.7 = 0.35$)，相對於氫氧化鈉固形份，為 $0.35 \times 100 \div 48 = 0.72\text{ppm}$ 。以該氫氧化鈉水溶液當做（S1）。在該氫氧化鈉水溶液（S1）中分別添加 Fe_2O_3 ，使鐵含量成為 5ppm、8ppm 及 11ppm（相對於氫氧化鈉固形份），得到氫氧化鈉水溶液（S2）、（S3）及（S4）。

[製造例 3] 丙烯酸鈉水溶液之調製

在具備 2 支滴液漏斗、pH 計、溫度計及攪拌葉片之 5

L之五口燒瓶中，加入離子交換水 1598g。又，另外將製造例 1 中得到之室溫之丙烯酸組合物 (A1) 1280g 及製造例 2 中記載之 48 質量%氫氧化鈉水溶液 (S1) 1488g，分別經由 2 支滴液漏斗滴入，又，將此 5L 燒瓶浸泡於水冷浴中。

繼而，將 5L 燒瓶內之中和反應系統保持於 35°C 以下，並且攪拌，同時將 48%氫氧化鈉水溶液 (S1) 及丙烯酸組合物 (A1) 滴入燒瓶內。丙烯酸組合物 (A1) 之滴入約 35 分鐘終了。48 質量%氫氧化鈉水溶液 (S1) 之滴入約 45 分鐘終了。丙烯酸組合物 (A1) 之滴入終了後，用 100g 離子交換水洗淨滴入漏斗，將洗淨水全部加入燒瓶中。再者，48%氫氧化鈉水溶液 (S1) 之滴入終了後，同樣地用 100g 離子交換水洗淨滴入漏斗，並將洗淨水全部加入燒瓶中。

全部滴入終了後，將液溫調整為 20~35°C，進行 20 分鐘之調和，調和後，將丙烯酸組合物 (A1) () 逐次少量滴入，藉由調整至 pH10 (± 0.1)，得到濃度 37 質量%，中和率 100 莫耳%之丙烯酸鈉水溶液 (SA1)。

[製造例 4~7]

製造例 3 中，以丙烯酸組合物 (A1) 與 48 質量%氫氧化鈉水溶液 (S2) 之組合、(A1) 與 (S3) 之組合、(A1) 與 (S4) 之組合及 (A2) 與 (S1) 之組合，代替丙烯酸組合物 (A1) 與 48 質量%氫氧化鈉水溶液 (S1) 之組合，藉由同樣地中和，分別得到濃度 37 質量%，中和率 100 莫耳

%之丙烯酸鈉水溶液 (SA2)、(SA3)、(SA4) 及 (SA5)。

[吸水性樹脂之製造]

(實施例 1)

在具備 2 支 σ 型葉片之捏合機中，調製包含製造例 1 得到之丙烯酸組合物 (A1)、製造例 3 得到之丙烯酸鈉水溶液 (SA1) 及離子交換水之單體濃度 38 質量%，中和率 75mol% 之丙烯酸鹽系單體水溶液，並將為內部交聯劑之聚乙二醇二丙烯酸酯 ($n=9$) 溶解，成為對該單體之 0.05mol%。

繼而，對該水溶液吹入氮氣，將該單體水溶液之氧濃度降低至未達 1ppm，並將反應容器內全部用氮氣交換。繼而，使 2 支 σ 型葉片回轉，同時添加做為聚合起始劑之過硫酸鈉及 L-抗壞血酸，並使其濃度分別成為 0.05mol% 及 0.0006mol%，於該捏合機內進行攪拌聚合，得到平均粒徑約 2mm 之含水凝膠狀交聯聚合物 (1)。得到之含水凝膠狀聚合物 (1)，聚合後立即在設定於 170°C 之熱風乾燥機中乾燥 45 分鐘。將乾燥物用輥磨式粉碎機粉碎，將 JIS 標準篩 850 μ m 之通過物分級，得到質量平均粒徑為 390 μ m，且 150 μ m 以下之粒子佔 3% 之吸水性樹脂粉末 (P1)。

(實施例 2)

實施例 1 中，除使用 SA2 代替丙烯酸鈉水溶液 SA1 之外，藉由同樣方法，得到吸水性樹脂粉末 (P2)。

(實施例 3)

分別調製將丙烯酸組合物 (A1) 229g、聚乙二醇二丙烯酸酯 ($n=9$) 0.75g、45 重量%二伸乙基三胺五乙酸三鈉

水溶液 0.014g 及 Irgacure 184 (Ciba Specialty Chemicals 公司製) 0.028g 混合之溶液 (I)，以及將 48 重量%氫氧化鈉水溶液 (S1) 187.6g 及離子交換水 200g 混合製成之氫氧化鈉水溶液 (II)。藉由攪拌將 (II) 混入 (I) 中，得到藉由中和熱及溶解熱使液溫上升至約 98°C 之單體溶液。再者，於該單體溶液中添加 10 重量%過硫酸鈉水溶液 3.86g，經數秒攪拌後，立即於開放系統下注入放置於 130°C 熱板上，內面用 Teflon (登錄商標) 貼附，底面為 250×250mm 之鋁製容器中。一面產生水蒸氣而上下左右膨脹發泡，一面進行聚合，放置 3 分鐘後，得到薄片狀之含水聚合物。再者，注入後 1.5 分鐘至 3 分鐘期間，使用 UV 燈 (Toscore 401; 東芝製)，以照射強度 1.15mW/cm²，照射紫外光。將聚合物用剪刀剪碎後，用調溫至 180°C 之熱風乾燥機乾燥 40 分鐘。將乾燥物用輥磨式粉碎機粉碎，將 JIS 標準篩 850μm 之通過物分級，得到質量平均粒徑為 390μm，且 150μm 以下粒子佔 3%之吸水性樹脂粉末 (P3)。

(實施例 4)

準備容積 1L 之附蓋聚丙稀製圓筒容器，以做為聚合容器。將製造例 1 得到之丙烯酸組合物 (A1) 72.07g、離子交換水 293.06g 及做為內部交聯劑之聚乙二醇二丙烯酸酯 (環氧乙烷之平均加成莫耳數 $n=8.2$) 0.05 莫耳% (相對於全部單體而言) 混合，得到含有對甲氧基酚 20 質量 ppm、濃度為 20 質量%且中和率為 0 莫耳%之單體水溶液 (4)。再者，將單體水溶液 (1) 保持於 20°C，添加於上述圓筒容

器中，藉由吹入氮氣，進行氮氣取代，使系統中之溶氧成為 1ppm 以下。繼而，將圓筒容器以斷熱狀態保溫，在單體水溶液（4）中，以水溶液狀態添加為聚合起始劑之過硫酸鈉（0.12g/全單體 mol（以下簡稱為 g/mol））及 L-抗壞血酸（0.0018g/mol），使其開始靜置聚合。以設定之時間開始聚合，並使聚合持續進行，到達波峰溫度後，再進行 30 分鐘聚合，得到圓筒狀之含水凝膠狀交聯聚合物（4）。將得到之含水凝膠狀交聯聚合物（4）細切為約 1mm 後，添加 48 重量%氫氧化鈉水溶液（S1）62.5g，將聚合物之酸基 75 莫耳%中和。

如上述得到之經中和之含水凝膠狀交聯聚合物（4）之聚合率為 98.4%（殘存單體 16000ppm）。繼而，將該單體在 850 μ m 金屬網上展開，於 160 $^{\circ}$ C 以露點為 60 $^{\circ}$ C 之氣體進行 60 分鐘熱風乾燥後，使用震動磨機粉碎，再藉由將 JIS 標準篩 850 μ m 之通過物分級，得到質量平均粒徑為 380 μ m，且 150 μ m 以下之粒子佔 2%之吸水性樹脂粉末（P4）。

（實施例 5）

在吸水性樹脂粉末（P4）100 質量份中將包含 1,4-丁二醇 0.4 質量份、丙二醇 0.6 質量份、離子交換水 3.0 質量份、異丙醇 0.5 質量份及二伸乙基三胺五乙酸鹽 0.01 質量份之表面交聯劑噴霧混合，再藉由於 210 $^{\circ}$ C 加熱處理 40 分鐘，得到表面交聯之吸水性樹脂粉末（P5）。吸水性樹脂粉末（P5）之物性為 AAP 1.9kPa=28g/g，AAP 4.9kPa=25g/g，

以及 PPUP=50%。

(實施例 6)

實施例 5 中，除使用吸水性樹脂粉末 (P1) 代替吸水性樹脂粉末 (P4) 以外，進行同樣操作，得到吸水性樹脂粉末 (P10)。吸水性樹脂粉末 (P10) 之物性為 AAP 1.9kPa = 30g/g，AAP 4.9kPa=28g/g，以及 PPUP=60%。

(實施例 7)

實施例 5 中，除使用吸水性樹脂粉末 (P2) 代替吸水性樹脂粉末 (P4) 以外，進行同樣操作，得到吸水性樹脂粉末 (P11)。吸水性樹脂粉末 (P11) 之物性為 AAP 1.9kPa = 29g/g，AAP 4.9kPa=24g/g，以及 PPUP=58%。

(比較例 1)

實施例 1 中，除丙烯酸鈉水溶液以 SA3 代替 SA1 外，藉由同樣方法，得到吸水性樹脂粉末 (P6)。

(比較例 2)

實施例 1 中，除丙烯酸鈉水溶液以 SA4 代替 SA1 外，藉由同樣方法，得到吸水性樹脂粉末 (P7)。

(比較例 3)

實施例 1 中，除丙烯酸組合物以 (A2) 代替 (A1)，並使用丙烯酸鈉水溶液 (SA2) 代替丙烯酸鈉水溶液 (SA1) 外，藉由同樣方法，得到吸水性樹脂粉末 (P8)。

(比較例 4)

實施例 3 中，除 48% 氫氧化鈉水溶液以 (S4) 代替 (S1) 外，藉由同樣方法，得到吸水性樹脂粉末 (P9)。

(比較例 5)

實施例 5 中，除使用吸水性樹脂 (P9) 代替吸水性樹脂粉末 (P4) 以外，進行同樣操作，得到吸水性樹脂粉末 (P12)。吸水性樹脂粉末 (P12) 之物性為 AAP 1.9kPa=15g/g，AAP 4.9kPa=12g/g，以及 PPUP=11%。

(吸水性樹脂之分析結果) 表 1

實施例 1~4 及比較例 1~4 中得到之吸水性樹脂之聚合時間、水可溶份及色相，如表 1 所示。

雖然專利文獻 3 中已知單體水溶液中超過 0.1ppm 之重金屬會使吸水性樹脂之殘存單體增加，然而從採用相同聚合方法之實施例 1、2 與比較例 1~4 之對比可以明白，使用「含有特定微量成分之丙烯酸」及「含有特定量(0.2~5ppm)之鐵 (Fe_2O_3) 及鹼性化合物 (苛性鈉) 之鹼性組合物」調製單體之本發明方法，可使聚合時間縮短，水可溶份減少，GEX 值提高，無臭氣，著色亦降低。再者，表 1 中雖未記載，但實施例 1 及 2 中得到之吸水性樹脂，與比較例 1 及 2 所得到之吸水性樹脂不同，於 37°C 可膨潤 25 倍，即使放置 16 小時後，亦未出現凝膠劣化 (尿劣化)。

[表 1]

	實施 例 1	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4
丙烯酸組合 物	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A2	A1
原白 (ppm)	5	5	5	5	5	5	14	5
頭翁 素								
糠醛 (ppm)	2	2	2	2	2	2	2	2
甲氧 基酚 (ppm)	80	80	80	80	80	80	80	80
氫氧化鈉水 溶液	S1	S2	S1	S1	S3	S4	S1	S4
鐵 (ppm)	0.7	5	0.7	0.7	8	11	0.7	11
聚合 (min) 時間	10.8	12.8	3.0	10.8	13.8	14.2	16.3	3.0
吸水性樹脂 粉末	P1	P2	P3	P4	P6	P7	P8	P9
吸水 (g/g)	37.2	37.7	42.0	37.2	38.4	38.9	42.0	52.0
倍率								
水可 (質量 溶性 %)	7.6	7.7	14.0	7.6	9.4	10.0	10.0	33.5
成分 含量								
GEX 值	18.3	18.5	22.3	18.3	17.1	16.9	18.2	19.5
色相 WB	69.9	70.2	70.9	69.9	66.2	65.4	69.4	64.9
L	87.4	87.5	89.85	87.4	85.9	85.5	87.2	85.25
a	-0.7	-0.6	-0.8	-0.7	-0.1	0.1	-0.6	0.0
b	5.3	5.2	5.66	5.3	6.2	6.5	5.3	6.78

[產業上之可利用性]

改善為吸水性樹脂之相反基本物性之「吸收倍率」與「水可溶性聚合物」之關係，聚合反應之控制容易，生產性高地製造無臭氣，且著色少之具有高吸收性之吸水性樹脂。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明可在聚合反應容易控制下，以高生產性製造無臭氣、著色少且具有高吸收性之吸水性樹脂，其中為吸水性樹脂之相反基本物性之「吸收倍率」與「水可溶性聚合物」之關係獲得改善。在本發明中，將含有：以相對於丙烯酸之質量 ppm 計，10~200 質量 ppm 之甲氧基酚類及 0~10 質量 ppm 之選自原白頭翁素 (protoanemonin) 及糠醛所成群組中之至少一種化合物之丙烯酸組合物，用含有鐵 0.2~5 質量 ppm (以相對於溶媒以外之鹼性化合物之質量 ppm 計) 之鹼性組合物中和後，進行聚合。

六、英文發明摘要：

The present invention allows for production, with a high productivity, of a water-absorbent resin having an improved relationship between absorption capacity and water-soluble polymer which are conflicting properties of the water-absorbent resin, being easily controlled for polymerization reaction, being of no odor, being less colored, and being of high absorption properties. In the present invention, acrylic acid composition is neutralized with a basic composition having an iron content of 0.2 to 5 ppm by weight (relative to a basic compound exclusive of a solvent); and then polymerizing a resultant neutralized product, the acrylic acid composition including: (i) a methoxyphenol content of 10 to 200 ppm by weight relative to the weight of acrylic

acid; and (ii) at least one compound content of which is 0 to 10 ppm by weight relative to the weight of acrylic acid, the compound being selected from the group consisting of protoanemonin and furfural.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

十、申請專利範圍：

1. 一種吸水性樹脂之製造方法，係製造由含有丙烯酸及/或其鹽作為主成分之丙烯酸組合物聚合而成之聚丙烯酸(鹽)系吸水性樹脂，該方法之特徵為包含將該丙烯酸組合物中所含有之丙烯酸，用鹼性組合物中和後聚合，形成含水凝膠狀交聯聚合物之步驟(a)；其中該丙烯酸組合物中所含有之丙烯酸，含有：以相對於該丙烯酸之質量 ppm 計，10~200 質量 ppm 之甲氧基酚類，及 0~10 質量 ppm 之選自原白頭翁素(protoanemonin)及糠醛所成群組中之至少一種化合物；該鹼性組合物含有鹼性化合物及鐵，該鹼性組合物之鐵含量為 0.14~3.5 質量 ppm。
2. 一種吸水性樹脂之製造方法，係製造由含有丙烯酸及/或其鹽之作為主成分丙烯酸組合物聚合而成之聚丙烯酸(鹽)系吸水性樹脂，該方法之特徵為包含將該丙烯酸組合物中所含有之丙烯酸聚合，使其形成含水凝膠狀交聯聚合物後，將該含水凝膠狀交聯聚合物用鹼性組合物中和之步驟(a')；其中該丙烯酸組合物含有：以相對於該丙烯酸之質量 ppm 計，10~200 質量 ppm 之甲氧基酚類，及 0~10 質量 ppm 之選自原白頭翁素(protoanemonin)及糠醛所成群組中之至少一種化合物；該鹼性組合物含有鹼性化合物及鐵，該鹼性組合物之鐵含量為 0.14~0.35 質量 ppm。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之吸水性樹脂之製造方法，其中含有如申請專利範圍第 1 項之步驟(a)或如申

- 請專利範圍第 2 項之步驟 (a') 中之一個步驟，在該步驟 (a) 或步驟 (a') 之後，更含有將該含水凝膠狀交聯聚合物加熱乾燥之步驟 (b)，繼而加熱進行表面交聯處理之步驟 (c)。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之吸水性樹脂之製造方法，其中為該鹼性化合物為鹼金屬之氫氧化物或鹼金屬之碳酸鹽。
 5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之吸水性樹脂之製造方法，其中該鹼性化合物為氫氧化鈉或碳酸鈉。
 6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之吸水性樹脂之製造方法，其特徵為該丙烯酸組合物中所含有之丙烯酸，含有溶解度參數為 $1.0 \times 10^4 (\text{Jm}^{-3})^{1/2} \sim 2.5 \times 10^4 (\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ 之聚合惰性有機化合物 1~1000 質量 ppm。
 7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之吸水性樹脂之製造方法，其中在該丙烯酸組合物或該含水凝膠狀交聯聚合物中添加螯合劑。
 8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之吸水性樹脂之製造方法，其中該鐵係含鐵之化合物的氧化鐵(III)，在該鹼性組合物中氧化鐵(III)的含量為 0.2~5.0 質量 ppm。
 9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之吸水性樹脂之製造方法，其中該丙烯酸組合物中所含有之丙烯酸含有：以相對於丙烯酸之質量 ppm 計，0~0.1 質量 ppm 之吩噻口井，及 0~5 質量 ppm 之選自糠醛以外之醛成分及順丁烯二酸所成群組中之至少一種化合物，以及 10~800 質量 ppm

之乙酸及丙酸所成群組中之至少一種飽和羧酸。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之吸水性樹脂之製造方法，其中吸水性樹脂對生理食鹽水之加壓下吸收倍率(AAP1.9kPa)為 20g/g 以上，對生理食鹽水之加壓下吸收倍率(AAP4.9kPa)為 15g/g 以上，加壓下通液性效率(PPUP)為 20~100%。
11. 如申請專利範圍第 6 項所述之吸水性樹脂之製造方法，在構成上述丙烯酸組合物之丙烯酸，預先添加或含有選自甲苯、二苯基醚、聯苯之聚合惰性有機化合物。
12. 如申請專利範圍第 6 項所述之吸水性樹脂之製造方法，其中在構成該丙烯酸組合物之交聯劑，預先添加或含有選自甲苯、二苯基醚、聯苯之聚合惰性有機化合物。