



(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 I543991 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：100126321

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 26 日

(51) Int. Cl. : C08F2/20 (2006.01)

(30) 優先權：2010/07/28 日本 2010-169678

(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：菊野佐知 KIKUNO, SACHI (JP)；平郡篤 HEGURI, ATSUSHI (JP)；橫山秀樹  
YOKOYAMA, HIDEKI (JP)；前田暢浩 MAEDA, NOBUHIRO (JP)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

CN 1492884A

EP 2184300A1

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 48 頁

(54) 名稱

吸水性樹脂的製造方法

METHOD FOR PRODUCING A WATER-ABSORBENT RESIN

(57) 摘要

本申請案係提供藉由至少 2 段之逆相懸浮聚合法而製造吸水性樹脂的方法，其中原料成分，尤其是源自石油系烴分散媒之臭味，與由以往技術所得之吸水性樹脂相比較，進一步減少之吸水性樹脂的製造方法及藉由該方法所得之吸水性樹脂。更詳細而言，本申請案係提供吸水性樹脂的製造方法及藉由該方法所得之吸水性樹脂，該製造方法係藉由至少 2 段之逆相懸浮聚合而製造吸水性樹脂之方法，至少 2 段之逆相懸浮聚合之第 1 階段的聚合其特徵為含有下述步驟：(A) 在界面活性劑不存在下，將含有親水性高分子系分散劑之水溶性烯性不飽和單體水溶液攪拌混合於於經溶解或分散疏水性高分子系分散劑之石油系烴分散媒中進行一次分散、(B) 將界面活性劑添加至所得之分散液中再進行二次分散，接著，(C) 使用水溶性自由基聚合起始劑進行聚合，得到分散於前述石油系烴分散媒之含水凝膠狀態粒子作為吸水性樹脂。

This invention provides a method for producing a water-absorbent resin and a water-absorbent resin made by this method. The water-absorbent resin made by this method obtained by at least two-stage reverse phase suspension polymerization method has less odor originated from raw material components, particularly petro-hydrocarbon dispersion medium than water-absorbent resins available from conventional techniques. In particular, this invention provides a method for producing a water-absorbent resin by at least two-stage reverse phase suspension polymerization, wherein the first stage polymerization of the at least two-stage reverse phase suspension polymerization includes steps of (A) adding an aqueous solution of a water-soluble ethylenic non-saturated monomer, which contains a hydrophilic polymeric dispersion agent, in a petro-hydrocarbon dispersion medium in which a hydrophobic polymeric dispersion agent is solved or dispersed, and agitating and mixing the obtained solution in the absence of any surfactant to perform a primary dispersion, (B) adding a surfactant in the obtained dispersed liquid, to perform a secondary dispersion, and then (C) using a water-soluble radical polymerization initiator to perform polymerization,

to obtain a water-soluble resin which is a particle in water-containing gel state dispersed in the petrohydrocarbon dispersion medium. This invention also provides a water-absorbent resin made by this method.

## 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：1001263211

※申請日：100.7.26 ※IPC 分類：C08F2/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

吸水性樹脂的製造方法

METHOD FOR PRODUCING A WATER-ABSORBENT RESIN

二、中文發明摘要：

本申請案係提供藉由至少 2 段之逆相懸浮聚合法而製造吸水性樹脂的方法，其中原料成分，尤其是源自石油系烴分散媒之臭味，與由以往技術所得之吸水性樹脂相比較，進一步減少之吸水性樹脂的製造方法及藉由該方法所得之吸水性樹脂。更詳細而言，本申請案係提供吸水性樹脂的製造方法及藉由該方法所得之吸水性樹脂，該製造方法係藉由至少 2 段之逆相懸浮聚合而製造吸水性樹脂之方法，至少 2 段之逆相懸浮聚合之第 1 階段的聚合其特徵為含有下述步驟：(A)在界面活性劑不存在下，將含有親水性高分子系分散劑之水溶性烯性不飽和單體水溶液攪拌混合於於經溶解或分散疏水性高分子系分散劑之石油系烴分散媒中進行一次分散、(B)將界面活性劑添加至所得之分散液中再進行二次分散，接著，(C)使用水溶性自由基聚合起始劑進行聚合，得到分散於前述石油系烴分散媒之含水凝膠狀態粒子作為吸水性樹脂。

### 三、英文發明摘要：

This invention provides a method for producing a water-absorbent resin and a water-absorbent resin made by this method. The water-absorbent resin made by this method obtained by at least two-stage reverse phase suspension polymerization method has less odor originated from raw material components, particularly petro-hydrocarbon dispersion medium than water-absorbent resins available from conventional techniques. In particular, this invention provides a method for producing a water-absorbent resin by at least two-stage reverse phase suspension polymerization, wherein the first stage polymerization of the at least two-stage reverse phase suspension polymerization includes steps of (A) adding an aqueous solution of a water-soluble ethylenic non-saturated monomer, which contains a hydrophilic polymeric dispersion agent, in a petro-hydrocarbon dispersion medium in which a hydrophobic polymeric dispersion agent is solved or dispersed, and agitating and mixing the obtained solution in the absence of any surfactant to perform a primary dispersion, (B) adding a surfactant in the obtained dispersed liquid, to perform a secondary dispersion, and then (C) using a water-soluble radical polymerization initiator to perform polymerization, to obtain a water-soluble resin which is a particle in water-containing gel state dispersed in the petro-hydrocarbon dispersion medium. This invention also provides a water-absorbent resin made by this method.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：本案無圖式。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於吸水性樹脂的製造方法及藉由該方法所得之吸水性樹脂。更詳細而言係關於吸水性樹脂的製造方法及藉由該方法所得之吸水性樹脂，該方法係藉由至少 2 段之逆相懸浮聚合而製造吸水性樹脂的方法，其中，源自原料成分、尤其是石油系烴分散媒之臭味與藉由以往技術所得之吸水性樹脂相比較係進一步減少。

### 【先前技術】

吸水性樹脂可廣泛用於紙尿布、衛生棉等衛生材料，寵物墊 (pet sheet) 等日常用品，食品用吸水片、纜線用止水材等工業材料，綠化/農業/園藝專用之保濕劑等。

紙尿布、衛生棉等衛生材料一般由頂部薄片、背部薄片、熱熔接著劑、伸縮材、吸水性樹脂、紙漿纖維等所製成，使用大量的合成樹脂和改質劑，會有感受到源自原料成分的臭味之情形。該等衛生材料係穿用於人體上，因而縱使僅有些許臭味亦會賦予使用者不快感，而期望無臭化。

認為在該等衛生材料之構成材料中，吸水性樹脂帶有少許源自其製造過程中所使用之物質的臭味，因在吸水時變的容易發散，而期望能減少臭味。

使用於衛生材料之吸水性樹脂例如已知有聚丙烯酸部分中和物、澱粉-丙烯酸接枝聚合物之中和物、澱粉-丙烯腈接枝聚合物之水解物、乙酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物之皂化物等。

如此吸水性樹脂的製造方法雖已知有水溶液聚合法、逆相懸浮聚合法等，但認為在藉由將水溶性單體懸浮於分散媒中而聚合之逆相懸浮聚合法而製造之吸水性樹脂的情況下，該臭味的主要原因係源自分散媒。

藉由逆相懸浮聚合法而製造吸水性樹脂之以往技術雖已知有：於石油系烴溶劑中使用自由基聚合起始劑，將 $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和羧酸及其鹼金屬鹽水溶液在內部交聯劑存在下或不存在下聚合時，使用蔗糖脂肪酸酯作為保護膠體劑為特徵之吸水性樹脂的製造方法(參考專利文獻 1)，及於石油系烴溶劑中使用自由基聚合起始劑，將 $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和羧酸及其鹼金屬鹽之 25 質量%以上之水溶液在內部交聯劑存在下或不存在下聚合時，使用 HLB2 至 16 之聚脂肪酸甘油酯作為界面活性劑為特徵之製造法(參考專利文獻 2)等，但該等製造技術皆未著眼於減少臭味，所得之吸水性樹脂之臭味並非足夠少者。

又，以吸水性樹脂的臭味減少為目的，本發明者們發現，在逆相懸浮聚合法中，將水溶性烯性不飽和單體之水溶液分散於未添加界面活性劑之石油系烴分散媒中，於所得之分散液中添加界面活性劑再分散後，進行聚合(參考專利文獻 3)，或者進行 2 段以上之多段逆相懸浮聚合，第 1 階段之逆相懸浮聚合中，於將水溶性烯性不飽和單體水溶液分散至石油系烴分散媒中而得到之分散液中，添加界面活性劑(參考專利文獻 4)，藉此可減少在吸水時源自分散媒的臭味。

然而，該等以往技術之方法，在使用大量吸水性樹脂時，察覺到吸水時源自分散媒的臭味，而追求進一步減少臭味。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開昭 61-87702 號公報

[專利文獻 2] 日本特開昭 62-172006 號公報

[專利文獻 3] W02007/126002

[專利文獻 4] W02009/025235

### 【發明內容】

(發明欲解決之課題)

本發明之目的係關於吸水性樹脂的製造方法及藉由該方法所得到之吸水性樹脂。更詳細而言係提供吸水性樹脂的製造方法及藉由該方法所得到之吸水性樹脂，該方法係藉由至少 2 段之逆相懸浮聚合而製成之吸水性樹脂的製造方法，其中，源自原料成分、尤其是石油系烴分散媒之臭味與藉由以往技術所得之吸水性樹脂相比較係進一步減少。

(解決課題之手段)

本發明者們在深入檢討吸水性樹脂在吸水時源自石油系烴分散媒之臭味與吸水性樹脂製造時使用的石油系烴分散媒之間的關係之結果，發現藉由至少 2 段之逆相懸浮聚合製造吸水性樹脂之方法中，第 1 階段的逆相懸浮聚合，在界面活性劑不存在且疏水性高分子系分散劑存在下，將



含有水溶性自由基聚合起始劑之水溶性烯性不飽和單體水溶液進行一次分散於石油系烴分散媒中時，就由使該單體水溶液中存在親水性高分子系分散劑，而與藉由以往技術所得之吸水性樹脂相比較，臭味明顯減少。

亦即，本發明係關於以下所示之吸水性樹脂的製造方法及藉由該方法而得到之吸水性樹脂。

項目 1. 一種吸水性樹脂的製造方法，其係藉由至少 2 段之逆相懸浮聚合製造吸水性樹脂之方法，至少 2 段之逆相懸浮聚合的第 1 階段之聚合包含下述步驟：

(A) 在界面活性劑不存在下，將含有親水性高分子系分散劑之水溶性烯性不飽和單體水溶液攪拌混合於已經溶解或分散疏水性高分子系分散劑之石油系烴分散媒中進行一次分散，

(B) 添加界面活性劑於所得之分散液中，進一步進行二次分散，接著，

(C) 使用水溶性自由基聚合起始劑進行聚合，得到分散於前述石油系烴分散媒中之含水凝膠狀態的粒子之吸水性樹脂。

項目 2. 項目 1 所述之吸水性樹脂的製造方法，其中，在第 1 階段之逆相懸浮聚合後，析出至少一部份由前述步驟(C)所得到之含有含水凝膠狀態的粒子之前述分散媒之漿體中的界面活性劑，接著，添加水溶性烯性不飽和單體水溶液，進一步進行 2 段或 3 段之逆相懸浮聚合。

項目 3. 項目 1 或 2 所述之吸水性樹脂的製造方法，

其中，親水性高分子系分散劑係選自從聚乙烯吡咯啉酮及聚乙烯醇所組成之群組中至少 1 種。

項目 4. 項目 1 至 3 中任一項目所述之吸水性樹脂的製造方法，其中，疏水性高分子系分散劑係選自從順丁烯二酸酐改質聚乙烯、順丁烯二酸酐改質聚丙烯、順丁烯二酸酐改質乙烯-丙烯共聚物、順丁烯二酸酐-乙烯共聚物、順丁烯二酸酐-丙烯共聚物、順丁烯二酸酐-乙烯-丙烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、氧化型聚乙烯、氧化型聚丙烯及氧化型乙烯-丙烯共聚物所組成之群組中至少 1 種。

項目 5. 項目 1 至 4 中任一項目所述之吸水性樹脂的製造方法，其中，界面活性劑係選自從聚脂肪酸甘油酯、蔗糖脂肪酸酯及去水山梨醇脂肪酸酯所組成之群組中至少 1 種。

項目 6. 項目 1 至 5 中任一項目所述之吸水性樹脂的製造方法，其中，水溶性烯性不飽和單體係選自從丙烯酸及其鹽、甲基丙烯酸及其鹽以及丙烯醯胺所組成之群組中至少 1 種。

項目 7. 項目 1 至 6 中任一項目所述之吸水性樹脂的製造方法，其中，石油系烴分散媒係選自從碳數 6 至 8 之脂肪族烴及脂環族烴所組成之群組中至少 1 種。

項目 8. 一種吸水性樹脂其係由項目 1 至 7 中任一項目所述之製造方法而得到。

(發明之效果)

依據本發明，可提供原料成分，尤其是源自石油系烴分散媒之臭味進一步減少之吸水性樹脂的製造方法及藉由該方法所得到之吸水性樹脂。

### 【實施方式】

藉由逆相懸浮聚合所得到之吸水性樹脂在吸水時的臭味之原因，主要係殘留於吸水性樹脂粒子內之分散媒。本發明者們發現分散媒殘留於吸水性樹脂粒子中之機制係起因於，將單體水溶液藉由攪拌等對分散媒分散時，產生一種形狀為油相之分散媒被包進單體水溶液之液滴內之液滴，亦即產生 O/W/O(油/水/油)型之液滴，藉由在該 O/W/O 液滴保持安定化的情況下聚合，而產生內包分散媒，也就是囊狀的吸水性樹脂粒子。

本發明的吸水性樹脂的製造方法係在進行逆相懸浮聚合時，界面活性劑不存在且疏水性高分子系分散劑存在下，將含有水溶性自由基聚合起始劑之水溶性烯性不飽和單體水溶液進行一次分散於石油系烴分散媒時，使存在於該單體水溶液中的親水性高分子系分散劑，比以往還要更加抑制 O/W/O(油/水/油)型液滴之產生，接著，添加界面活性劑進一步進行二次分散後，使用水溶性自由基聚合起始劑進行聚合作為一個特徵。O/W/O 型液滴係(Oil in Water) in Oil 之簡稱，其係指油相的細微液滴分散於水相液滴中，而該水相液滴再分散於油相中的狀態。即藉由最內油相、中間水相、最外油相而形成，本申請案中表示存在於分散媒中(油相)之單體水溶液(水相)的液滴中，進一步包

含更小的分散媒(油相)液滴的狀態。

更詳細而言，本申請案之製造方法係藉由至少 2 段之逆相懸浮聚合而成，至少 2 段之逆相懸浮聚合之第 1 階段的聚合含有下述(A)至(C)之步驟作為特徵。

(A)在界面活性劑不存在下，將含有親水性高分子系分散劑之水溶性烯性不飽和單體水溶液攪拌混合於經溶解或分散疏水性高分子系分散劑之石油系烴分散媒中，進行一次分散，

(B)添加界面活性劑於所得之分散液中進一步進行二次分散，接著

(C)使用水溶性自由基聚合起始劑進行聚合，得到分散於前述石油系烴分散媒之含水凝膠狀態的粒子作為吸水性樹脂。

藉由含有該等步驟之製造方法，可得殘留的石油系烴分散媒量減少之吸水性樹脂。再者，本發明中，「殘留的石油系烴分散媒量」(分散媒殘留量)係藉由後述測定方法而測定之值。

本發明係在該步驟(A)中，在界面活性劑不存在下且親水性及疏水性之高分子系分散劑存在下，將水溶性烯性不飽和單體水溶液(其後，無特定時「單體水溶液」係指「水溶性烯性不飽和單體水溶液」)混合及分散於石油系烴分散媒(其後，無特定時「分散媒」係指「石油系烴分散媒」)中之「一次分散」，和下一個步驟(B)添加界面活性劑，由界面活性劑所致之以求分散安定化之「二次分散」的 2 階段

而分散單體水溶液，進行逆相懸浮聚合作為特徵，藉由比以往更加抑制 O/W/O 型液滴之產生，減少分散媒殘留量者。

步驟(A)所使用之水溶性烯性不飽和單體例如可例舉(甲基)丙烯酸[「(甲基)丙烯」意指「丙烯」及「甲基丙烯」。以下相同]、2-(甲基)丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸、順丁烯二酸等具有酸基之單體及其鹽；(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙基酯、N-羥基甲基(甲基)丙烯醯胺等非離子性不飽和單體；(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙基酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基丙基酯等含有胺基之不飽和單體及該等之四級化物等。該等可分別單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。

水溶性烯性不飽和單體中，從工業上容易取得之觀點來看，較佳者係可例舉(甲基)丙烯酸及其鹽、(甲基)丙烯醯胺。

水溶性烯性不飽和單體具有酸基時，可將酸基中和作為鹽使用。

將具有酸基之單體中和作為鹽時可用之鹼性化合物可例舉鋰、鈉、鉀、銨等化合物。更詳細而言可例舉氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、碳酸鈉、碳酸銨等。

將具有酸基之單體中和時，其中和度以水溶性烯性不飽和單體之酸基的 30 至 90 莫耳%較佳。中和度低於 30 莫耳%時，酸基不易離子化，有吸水能力變低之可能性而不佳。中和度超過 90 莫耳%，則作為衛生材料使用時，有產生安全性等問題之可能性而不佳。又，從均勻度之觀點來

看，中和的時間點一般係於單體狀態進行，於單體聚合後之聚合物中添加上述鹼性化合物進行中和，亦即併用後中和亦沒問題。

本發明中，水溶性烯性不飽和單體係作為水溶液使用。水溶性烯性不飽和單體水溶液之單體濃度較佳係 20 質量%至飽和濃度。水溶性烯性不飽和單體水溶液可因應需要而含有鏈轉移劑等。

鏈轉移劑例如可例舉硫醇類、硫羥酸(thiolic acid)類、2 級醇類、次磷酸、亞磷酸等化合物。該等可單獨使用，亦可 2 種以上併用。

石油系烴分散媒例如可例舉正己烷、正庚烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、2,3-二甲基戊烷、3-乙基戊烷、正辛烷等碳數 6 至 8 的脂肪族烴，環己烷、甲基環己烷、環戊烷、甲基環戊烷、反-1,2-二甲基環戊烷、順-1,3-二甲基環戊烷、反-1,3-二甲基環戊烷等脂環族烴，苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴等。該等之中，從工業上容易取得和安全性之觀點來看，可適用正己烷、正庚烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、正辛烷等碳數 6 至 8 的脂肪族烴；環己烷、甲基環戊烷及甲基環己烷等碳數 6 至 8 的脂環族烴。該等烴分散媒係可單獨使用，亦可 2 種以上併用。

再者，該等烴分散媒中，從本發明之 W/O 型逆相懸浮之狀態良好、易得適宜的粒子徑、工業上容易取得且品質安定之觀點來看，可適用正庚烷、環己烷。又，上述烴的混合物之例子，使用市售之 Exxsol Heptane (Exxon Mobil

Corporation 製：含有正庚烷及異構物之烴 75 至 85%) 等，可得適宜的結果。

從將水溶性烯性不飽和單體水溶液均勻地分散、容易調控聚合溫度之觀點來看，相對於水溶性烯性不飽和單體水溶液 100 質量份，石油系烴分散媒之使用量通常較佳係 50 至 600 質量份，更佳係 50 至 400 質量份，最佳係 50 至 200 質量份。

步驟(A)中，在界面活性劑不存在下，水溶性烯性不飽和單體水溶液添加於石油系烴分散媒中進行一次分散時，在疏水性高分子系分散劑存在下進行分散，而可使石油系烴分散媒之殘留量降低至更低的層次。

相對於使用前述石油系烴分散媒，疏水性高分子系分散劑較佳係選擇溶解或分散者使用，例如黏度平均分子量係 20,000 以下者，較佳係 10,000 以下者，更佳係 5,000 以下者。具體而言，可例舉順丁烯二酸酐改質聚乙烯、順丁烯二酸酐改質聚丙烯、順丁烯二酸酐改質乙烯-丙烯共聚物、順丁烯二酸酐-乙烯共聚物、順丁烯二酸酐-丙烯共聚物、順丁烯二酸酐-乙烯-丙烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、氧化型聚乙烯、氧化型聚丙烯、氧化型乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙基纖維素、乙基羥基乙基纖維素、順丁烯二酸酐化聚丁二烯、順丁烯二酸酐化 EPDM(乙烯/丙烯/二烯三元共聚物)等。

該等之中，較佳係選自從順丁烯二酸酐改質聚乙烯、順丁烯二酸酐改質聚丙烯、順丁烯二酸酐改質乙烯-丙烯共

聚物、順丁烯二酸酐-乙烯共聚物、順丁烯二酸酐-丙烯共聚物、順丁烯二酸酐-乙烯-丙烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、氧化型聚乙烯、氧化型聚丙烯及氧化型乙烯-丙烯共聚物所組成之群組中至少 1 種。

相對於水溶性烯性不飽和單體水溶液 100 質量份，使用疏水性高分子系分散劑時之添加量較佳係 5 質量份以下，更佳係 0.01 至 3 質量份，最佳係 0.05 至 2 質量份。疏水性高分子系分散劑之添加量多於 5 質量份時，因不經濟而不佳。

將疏水性高分子系分散劑添加於石油系烴分散媒中之後，一時將分散媒加溫，使疏水性高分子系分散劑的一部份或全部呈現溶解或分散的狀態後添加單體水溶液為重要的，加溫後將分散媒冷卻，縱使疏水性高分子系分散劑的一部份或全部析出而呈現白濁分散狀態，進行單體水溶液添加亦無問題。

將水溶性烯性不飽和單體水溶液添加於石油系烴分散媒並分散時，雖藉由攪拌而分散，關於攪拌條件，依預期的分散液滴徑而異，因此無法一概決定。

分散液滴徑可依攪拌葉片的種類、葉片直徑、回轉數等而調節。

攪拌葉片例如可使用螺旋葉片(propeller blade)、闊葉片(paddle blade)、固定葉片(anchor blade)、渦輪葉片(turbine blade)、法多拉型(Pfaudler)葉片、帶式葉片(ribbon blade)、FULLZONE 葉片(Shinko-Pantec Co., Ltd



製)、Max Blend 葉片(住友重機械工業(股)製)、Super-Mix (佐竹化學機械工業(股)製)等。

本申請案之特徵係在一次分散時，分散媒中不僅存在疏水性高分子系分散劑，單體水溶液中亦存在親水性高分子系分散劑。親水性高分子系分散劑較佳係使用預先添加/溶解於水溶性烯性不飽和單體水溶液中而混合的狀態，含有親水性高分子系分散劑之單體水溶液在前述疏水性高分子系分散劑存在下且界面活性劑不存在下，於石油系煙分散媒中進行一次分散，而可更為抑制使得 O/W/O 型粒子之產生。

親水性高分子系分散劑，可用聚乙烯吡咯啉酮(簡稱「PVP」)或聚乙烯醇(簡稱「PVA」)、聚甘油、聚丙烯酸鹽等。該等係可分別單獨使用，亦可 2 種以上併用。其中，聚乙烯吡咯啉酮及聚乙烯醇在對水的溶解性等方面上容易操控，又，容易出現效果而特佳。

親水性高分子系分散劑之量依使用的親水性高分子系分散劑之種類和分子量而其適宜的量會有差異而無法一概而論，相對於水溶性乙烯單體 100 質量份，較佳係 0.1 至 7 質量份，並且更佳係 0.3 至 5 質量份，最佳係 0.5 至 3 質量份。使用量未達 0.1 質量份，則無法得到充分的分散媒殘留量之減少效果，又，多於 7.0 質量份，則單體水溶液黏度變高，為了得到目標液滴徑而有大幅提高攪拌速度之必要，因而 O/W/O 型液滴變得容易產生而不佳。

親水性高分子系分散劑之分子量等無特別限定，在可

溶解添加於單體水溶液之範圍內即可。例如以聚乙烯吡咯啉酮作為級數(grade)可使用 K-15 至 K-120，尤其以殘留分散媒之減少效果的方面來看，K-30 至 K-90 容易使用。

又，若為聚乙烯醇，皂化度等雖無特別限定，但從減少分散媒殘留量之觀點來看，較佳係皂化度為 85% 以上。再者從殘留分散媒的減少效果之觀點及溶解後使用之觀點來看，適用之聚乙烯醇，聚合度為 100 至 3000 左右者容易使用。

一般而言，聚乙烯吡咯啉酮和聚乙烯醇亦作為水溶性增黏劑使用，但在本申請案中，與所謂的水溶性高分子增黏劑之效果不同。經由本申請案的發明者們的研究而知道，例如縱使將羥基乙基纖維素、乙基纖維素等纖維素衍生物和瓜爾膠(guar gum)、葡甘露聚糖(glucomannan)之天然多糖類等添加於單體水溶液，亦無法看到分散媒殘留量之減少效果，甚至還看到分散媒殘留量有增加之傾向，由此來看僅單純地增加單體水溶液的黏度，無法抑制 O/W/O 型液滴之產生。

藉由使用親水性高分子系分散劑而減少分散媒殘留量之機制雖然不明確，但在專利文獻 3 及 4 所記載的技術中，認為在界面活性劑不存在下而疏水性高分子系分散劑存在下將單體水溶液分散於分散媒中，則藉由分散媒相中之疏水性高分子系分散劑保護單體水溶液液滴的表面，而將液滴安定化，由液滴間之衝突而阻止分散媒被內包於液滴內部。相對的，如本申請案進一步使用親水性高分子系分散

劑，則藉由該親水性高分子系分散劑，亦可從單體液滴的內側(水相側)保護液滴表面，比起專利文獻 3 及 4 的技術使液滴更為安定化，推測不僅阻止分散媒之內包並阻止對於分散媒之液滴內之溶解。

於前述步驟(A)所得之一次分散液中添加界面活性劑，將水溶性烯性不飽和單體水溶液進一步於石油系烴分散媒中進行二次分散。(步驟(B))

步驟(B)中使用之界面活性劑例如可例舉去水山梨醇脂肪酸酯、聚氧伸乙基去水山梨醇脂肪酸酯、聚脂肪酸甘油酯、聚氧伸乙基脂肪酸甘油酯、蔗糖脂肪酸酯、山梨醇脂肪酸酯、聚氧伸乙基山梨醇脂肪酸酯、聚氧伸乙基烷基醚、聚氧伸乙基烷基苯基醚、聚氧伸乙基蓖麻油、聚氧伸乙基硬化蓖麻油、烷基烯丙基甲醛縮合聚氧伸乙基醚、聚氧伸乙基聚氧基丙基烷基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、烷基葡萄糖苷、N-烷基葡萄糖醯胺(N-alkylgluconamide)、聚氧伸乙基脂肪酸醯胺及聚氧伸乙基烷基胺等非離子系界面活性劑，脂肪酸鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基甲基牛磺酸鹽、聚氧伸乙基烷基苯基醚硫酸酯鹽、聚氧伸乙基烷基醚硫酸酯鹽、聚氧伸乙基烷基醚磺酸及其鹽、聚氧伸乙基烷基苯基醚磷酸及其鹽、聚氧伸乙基烷基醚磷酸及其鹽等陰離子系界面活性劑。該等係可分別單獨使用，亦可 2 種以上混合使用。

該等界面活性劑中，從水溶性烯性不飽和單體水溶液的分散安定性之觀點來看，較佳係選自聚脂肪酸甘油酯、

蔗糖脂肪酸酯及去水山梨醇脂肪酸酯所組成之群組中至少 1 種。

相對於水溶性烯性不飽和單體水溶液 100 質量份，步驟(B)所使用之界面活性劑的添加量較佳係 0.01 至 5 質量份，更佳係 0.05 至 3 質量份。界面活性劑之添加量少於 0.01 質量份時，因單體水溶液的分散安定性變低而不佳，多於 5 質量份時，因不經濟而不佳。

步驟(B)所添加之界面活性劑的形態雖無特別限定，但較佳係將界面活性劑預先稀釋或溶解於少量的分散媒而使用之方法，可在短時間內分散安定化。再者，在步驟(B)中，添加界面活性劑後，可使攪拌葉片的攪拌回轉數加速。由加速後的攪拌回轉數，決定最終分散液滴徑，決定第 1 階段聚合的粒子之大小。將步驟(A)的一次分散之攪拌回轉數設定成比步驟(B)的二次分散之攪拌回轉數低一些程度，可抑制分散媒被內包於單體水溶液液滴之中，結果可更為減少吸水性樹脂的分散媒殘留量。

對前述步驟(B)所得之分散液進行自由基聚合，得到分散於石油系烴分散媒之含水凝膠狀態的吸水性樹脂粒子。  
(步驟(C))

水溶性自由基聚合起始劑，例如可例舉過硫酸鉀、過硫酸銨、過硫酸鈉等過硫酸鹽；過氧化氫等過氧化物；2, 2'-偶氮雙(2-甲脒基丙烷)二鹽酸鹽、2, 2'-偶氮雙[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙二胺]四水合物、2, 2'-偶氮雙(1-亞胺基-1-吡咯啉基-2-甲基丙烷)二鹽酸鹽、2, 2'-偶氮雙[2-甲基

-N-(2-羥基乙基)-丙醯胺]等偶氮化合物等。

該等之中，從容易取得而操作簡單之觀點來看，較佳係過硫酸鉀、過硫酸銨、過硫酸鈉及 2, 2'-偶氮雙(2-甲脞基丙烷)二鹽酸鹽。

再者，水溶性自由基聚合起始劑可與亞硫酸鹽、抗壞血酸等還原劑併用，作為氧化還原聚合起始劑使用。

相對於水溶性烯性不飽和單體每 100 質量份，水溶性自由基聚合起始劑之使用量通常係 0.01 至 1 質量份。少於 0.01 質量份時，聚合率變低，多於 1 質量份時，會引發急遽的聚合反應而不佳。

水溶性自由基聚合起始劑之添加時期雖無特別限制，但從均勻性之觀點來看，較佳係預先添加於水溶性烯性不飽和單體水溶液中。

又，進行聚合時，可將內部交聯劑添加於單體水溶液中。例如可例舉(聚)乙二醇[「(聚)」意指有或無「聚」之接頭語時。以下相同]、1, 4-丁二醇、甘油、三(羥甲基)丙烷等多元醇類，多元醇類與丙烯酸、甲基丙烯酸等不飽和酸反應所得到之具有二個以上乙烯基之聚不飽和酯類，N, N'-亞甲基雙丙烯醯胺等雙丙烯醯胺類，(聚)乙二醇二環氧丙基醚、(聚)乙二醇三環氧丙基醚、(聚)甘油二環氧丙基醚、(聚)甘油三環氧丙基醚、(聚)丙二醇聚環氧丙基醚、(聚)甘油聚環氧丙基醚等含有二個以上環氧丙基之聚環氧丙基化合物等。該等係可分別單獨使用，亦可 2 種以上併用。

相對於水溶性烯性不飽和單體 100 質量份，使用內部交聯劑時的添加量較佳係 3 質量份以下，更佳係 1 質量份以下，最佳係 0.001 至 0.1 質量份。添加量超過 3 質量份時，會過度交聯，而吸水性能力變得過低而不佳。

內部交聯劑較佳係預先添加於水溶性烯性不飽和單體水溶液中。

本發明之逆相懸浮聚合時的反應溫度係依使用的聚合起始劑之種類和量而異，所以無法一概決定，但較佳係 20 至 100°C，更佳係 40 至 90°C。反應溫度低於 20°C 時，有聚合率變低之可能性，又，反應溫度高於 100°C 時，會引發急遽的聚合反應而不佳。

由以上所記載之逆相懸浮聚合，可得到能變成分散媒殘留量少的吸水性樹脂之含水凝膠狀態之粒子。可將該得到之含水凝膠狀態之粒子經過脫水/乾燥及後交聯而得到吸水性樹脂之粒子，此聚合作為第 1 階段聚合，對於聚合所得到之含有含水凝膠之分散媒之漿體，進一步添加單體水溶液，進行第 2 階段之後的聚合，從殘留分散媒減少效果變高之觀點和可得到之吸水性樹脂粒子徑之大小適宜於衛材用途這點來看是有利的。

如此，由水溶性烯性不飽和單體之聚合而得到之第 1 階段聚合後之粒子的大小，在多段聚合中，從得到適宜的凝集粒徑之觀點來看，中位粒子徑較佳係 20 至 200  $\mu\text{m}$ ，更佳係 30 至 150  $\mu\text{m}$ ，最佳係 40 至 100  $\mu\text{m}$ 。再者，第 1 階段的聚合粒子之中位粒子徑係在前述第 1 階段的聚合結束

後，對經過脫水/乾燥而得到之粒子，依照後述之測定方法進行測定之值。

於結束前述步驟(C)之聚合漿體中添加第 2 階段聚合之水溶性烯性不飽和單體水溶液，接著實施第 2 階段之逆相懸浮聚合。其順序，首先在第 1 階段聚合結束後，由析出至少一部份前述界面活性劑開始。

界面活性劑係藉由析出，界面活性劑失去原本具備之安定油相中的水相液滴之能力(或相反地，安定水相中的油相液滴之能力)。其析出方法無特別限定，例如可例舉藉由將聚合後之漿體的溫度冷卻而降低之方法等。第 2 階段的聚合，藉由在添加水溶性烯性不飽和單體水溶液前，析出至少一部份界面活性劑，而添加的第 2 階段聚合之單體水溶液之液滴無法於分散媒中安定化，藉吸收至凝膠狀的 1 次粒子，而進行 1 次粒子間的凝集，可得到適於衛生材用途之粒子徑。加上，因界面活性劑之析出，抑制第 2 階段聚合之單體水溶液添加時之新的 O/W/O 型液滴之產生，而分散媒殘留量的增加受到抑制。因而，相對於在第 1 階段聚合時所包入之殘存分散媒，藉由進行幾乎不伴隨分散媒殘留量之增加的第 2 階段聚合，吸水性樹脂之取得量實質上增加，而可得到之吸水性樹脂的分散媒殘留量變更少。再者，與界面活性劑一同溶解之疏水性高分子系分散劑，藉由冷卻而變得無法溶解於分散媒，添加第 2 階段之單體水溶液時，亦有析出於分散媒中之情況。

析出至少一部份界面活性劑後，於其中將含有水溶性

自由基聚合起始劑之第 2 階段聚合之水溶性烯性不飽和單體水溶液進行攪拌混合，吸收/凝集至第 1 階段之聚合凝膠。

第 2 階段聚合之水溶性烯性不飽和單體，可使用與作為第 1 階段聚合之水溶性烯性不飽和單體所例示者相同者，單體的種類、中和度、中和鹽及單體水溶液濃度係可與第 1 階段聚合之水溶性烯性不飽和單體相同或相異。

添加於第 2 階段聚合之水溶性烯性不飽和單體水溶液中之聚合起始劑，可從作為第 1 階段聚合所用之聚合起始劑所例示者中適宜地選擇使用。

又，第 2 階段聚合之水溶性烯性不飽和單體水溶液，可因應需要添加內部交聯劑、鏈轉移劑等，可從第 1 階段聚合時所例示者中選擇使用。

從得到適宜的凝集粒子之觀點及減少分散媒殘留量之觀點來看，相對於第 1 階段聚合之水溶性烯性不飽和單體量，第 2 階段聚合之水溶性烯性不飽和單體之添加量較佳係 1.0 至 2.0 倍，更佳係 1.1 至 1.8 倍。未達 1.0 倍時，則因取得量減低而分散媒殘留量之減少效果變微弱而不佳。又，多於 2.0 倍時，第 1 階段之聚合粒子無法將第 2 階段聚合之單體水溶液完全吸收，而產生微粉，無法得到具有適宜的中位粒徑之凝集粒子而不佳。

第 2 階段聚合之逆相懸浮聚合之攪拌係整體均勻地混合即可。相對於界面活性劑之析出狀態和第 1 階段聚合之烯性不飽和單體，凝集粒子之中位粒子徑係可因應第 2 階



段聚合之烯性不飽和單體的量而調控。

再者，適於衛生材料用途之凝集粒子的中位粒子徑較佳係 200 至 600  $\mu\text{m}$ ，更佳係 250 至 500  $\mu\text{m}$ ，最佳係 300 至 450  $\mu\text{m}$ 。

添加第 2 階段聚合之單體水溶液後、加溫後以自由基聚合進行聚合。

第 2 階段聚合之逆相懸浮聚合之反應溫度，依聚合起始劑之種類和量而異因此無法一概決定，但較佳係 20 至 100 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳係 40 至 90 $^{\circ}\text{C}$ 。

此時，第 1 階段聚合中使用的石油系烴分散媒量少之情況，和較佳係有依使用的親水性高分子系分散劑之種類，1 段聚合結束後，將該分散媒追加於聚合系之情況。如同前述，相對於水溶性烯性不飽和單體水溶液量 100 重量份，逆相懸浮聚合所用之石油系烴分散媒量未達 50 質量份，則均勻分散和溫度調控變困難而不佳，因而若藉由添加第 2 階段聚合之單體水溶液，而其失去平衡，較佳係第 1 階段聚合結束後預先追加該分散媒。

又，作為本申請案所示之親水性高分子系分散劑而使用聚乙烯醇和聚甘油之 2 段逆相懸浮聚合中，較佳係使單體水溶液量之總量(第 1 階段聚合之單體水溶液量+第 2 階段聚合之單體水溶液量)以前述分散媒量相除之 W/O 比未達 1.7，更佳係未達 1.4 地追加分散媒。1.7 以上時，第 2 階段聚合之粒子間容易產生過度凝集，而中位粒子徑增加，有無法得到最適宜的粒子徑之吸水性樹脂之情況。其

機制雖不明確，但可推測分散媒量之存在不充分，則因存在於粒子表面之聚乙炔醇和聚甘油之黏著性所致之粒子間的凝集受到促進。

分散媒之追加時期雖無特別限定，但較佳係兼具冷卻效果而在第 1 階段聚合結束後追加低溫之分散媒。

再者，以提昇生產性為目的，可與如同前述之第 2 階段之逆相懸浮聚合相同地進行第 3 段之後的聚合反應，進行多段逆相懸浮聚合。

該等逆相懸浮聚合結束後，較佳係添加含有 2 個以上與源自水溶性烯性不飽和單體之官能基具有反應性之官能基之交聯劑。藉由聚合後添加交聯劑進行反應，而可提昇吸水性樹脂粒子的表面層之交聯密度增加、加壓下吸水能力、吸水速度、凝膠強度等各種性能，賦予適於作為衛生材料用途的性能。

用於前述交聯反應之後交聯劑，只要係可與聚合用之源自水溶性烯性不飽和單體之官能基反應者即無特別限定。

使用的後交聯劑例如可例舉乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、三(羥甲基)丙烷、甘油、聚氧基乙二醇、聚氧基丙二醇、聚甘油等多元醇類；(聚)乙二醇二環氧丙基醚、(聚)乙二醇三環氧丙基醚、(聚)甘油二環氧丙基醚、(聚)甘油三環氧丙基醚、(聚)丙二醇聚環氧丙基醚、(聚)甘油聚環氧丙基醚等聚環氧丙基化合物；環氧氯丙烷(epichlorohydrin)、環氧溴丙烷(epibromohydrin)、 $\alpha$ -

甲基環氧氯丙烷等鹵環氧化合物；2,4-甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯等異氰酸酯化合物等具有2個以上反應性官能基之化合物；3-甲基-3-環氧丙烷甲醇、3-乙基-3-環氧丙烷甲醇、3-丁基-3-環氧丙烷甲醇、3-甲基-3-環氧丙烷乙醇、3-乙基-3-環氧丙烷乙醇、3-丁基-3-環氧丙烷乙醇等環氧丙烷化合物，1,2-伸乙基雙嘮唑啉等嘮唑啉化合物，碳酸伸乙酯等碳酸酯化合物等。該等係可分別單獨使用，亦可混合2種以上使用。

從反應性優異之觀點來看，該等之中較佳係(聚)乙二醇二環氧丙基醚、(聚)乙二醇三環氧丙基醚、(聚)甘油二環氧丙基醚、(聚)甘油三環氧丙基醚、(聚)丙二醇聚環氧丙基醚、(聚)甘油聚環氧丙基醚等聚環氧丙基醚化合物。

相對於聚合所附帶之水溶性烯性不飽和單體之總量100質量份，前述後交聯劑之添加量較佳係0.01至5質量份，更佳係0.02至3質量份。後交聯劑之添加量未達0.01質量份時，無法提昇得到之吸水性樹脂之加壓下吸水能力、吸水速度、凝膠強度等各種性能，超過5質量份時，吸水能力變得過低而不佳。

後交聯劑之添加方法，可直接添加後交聯劑亦可作為水溶液添加，因應需要而添加使用親水性有機溶劑作為溶劑之溶液。親水性有機溶劑例如可例舉甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇及丙二醇等低級醇類，丙酮、甲基乙基酮等酮類，二乙基醚、二嘮烷及四氫呋喃等醚類，N,N-二甲基甲醯胺等醯胺類，以及二甲基亞碲等亞碲類等。該等親水性

有機溶劑係可分別單獨使用，亦可 2 種類以上併用。或可進一步作為與水之混合溶媒使用。

前述後交聯劑之添加時期只要為聚合結束後即可，無特別限定。於聚合後、脫水/乾燥步驟中，相對於吸水性樹脂 100 質量份，後交聯反應較佳係在 1 至 200 質量份範圍之水分存在下實施，更佳係在 5 至 100 質量份範圍之水分存在下實施，最佳係在 10 至 50 質量份之水分存在下實施。如此，藉由調整後交聯劑添加時之水分量，可施加更適宜吸水性樹脂的粒子表面層之後交聯，可表現優異吸水性能。

後交聯反應之溫度較佳係 50 至 250°C，更佳係 60 至 180°C，再更佳係 60 至 140°C，最佳係 70 至 120°C。

本發明之乾燥步驟可於常壓下或減壓下進行，為了提昇乾燥效率，亦可於氮氣等氣流下進行。乾燥步驟為常壓時，乾燥溫度較佳係 70 至 250°C，更佳係 80 至 180°C，再更佳係 80 至 140°C，最佳係 90 至 130°C。又，減壓下時，乾燥溫度較佳係 60 至 100°C，更佳係 70 至 90°C。

從維持流動性之觀點來看，乾燥後的吸水性樹脂之水分率係 20 質量%以下，通常較佳係 10 質量%以下。又，為了提昇流動性，可添加非晶形矽石粉末等無機系活劑。  
(實施例)

各實施例及比較例所得之吸水性樹脂的中位粒子徑、水分率及分散媒殘留量(殘留於吸水性樹脂粒子內部之石油系烴分散媒的量)係依照以下所示之方法評價。

再者，關於專利文獻 4 所記載之分散媒殘留量，分散

媒殘留量之絕對值低到 500ppm 以下，為了更充分地進行來自吸水性樹脂之萃取而進行其測定方法之改良。

### (1) 中位粒子徑

使吸水性樹脂 50g 通過使用 JIS 標準篩之孔徑 250  $\mu\text{m}$  的篩，篩上殘留量為其 50 質量% 以上時使用  $\langle \alpha \rangle$  之篩的組合，未達 50 質量% 時使用  $\langle \beta \rangle$  之篩的組合測定中位粒子徑。

$\langle \alpha \rangle$  將 JIS 標準篩從上方開始以孔徑 850  $\mu\text{m}$  的篩、孔徑 600  $\mu\text{m}$  的篩、孔徑 500  $\mu\text{m}$  的篩、孔徑 425  $\mu\text{m}$  的篩、孔徑 300  $\mu\text{m}$  的篩、孔徑 250  $\mu\text{m}$  的篩、孔徑 150  $\mu\text{m}$  的篩及托盤之順序組合。

$\langle \beta \rangle$  將 JIS 標準篩從上方開始以孔徑 425  $\mu\text{m}$  的篩、孔徑 250  $\mu\text{m}$  的篩、孔徑 180  $\mu\text{m}$  的篩、孔徑 150  $\mu\text{m}$  的篩、孔徑 106  $\mu\text{m}$  的篩、孔徑 75  $\mu\text{m}$  的篩、孔徑 45  $\mu\text{m}$  的篩及托盤之順序組合。

組合成的最上面的篩中放入前述吸水性樹脂約 50g，使用 RO-TAP 式振動器振動 20 分鐘以分級。

分級後，以殘留於各個篩上之吸水性樹脂的質量相對於總量而計算質量百分率，由粒子徑大者開始依序累計，將篩的孔徑與殘留於篩上之吸水性樹脂的質量百分率之累計值之關係描點於對數機率紙。以直線連接對數機率紙上之描點，相當於累計質量百分率 50 質量% 之粒子徑作為中位粒子徑。

### (2) 水分率

將吸水性樹脂約 2.5g 放於鋁杯精稱(Xg)，使用 105°C 的熱風乾燥機乾燥 2 小時後，測定經乾燥之吸水性樹脂的質量(Yg)，以下述式計算出水分率。又，鋁杯在乾燥前後之容器質量保持一定。

$$\text{水分率(\%)} = (X - Y) \div X \times 100$$

### (3) 分散媒殘留量

為了可測定更低層級之分散媒殘留量，對於專利文獻 4 之以往的測定方法，為了從置入於樣品瓶內之吸水性樹脂更充分地萃取分散媒殘留量，提昇膨潤倍率，並加入磷酸使膨潤凝膠容易溶解而進行如下之改良。

#### (a) 製作校準曲線

測定殘留分散媒之使用於樣品的聚合之石油系烴分散媒(其後，標記為「分散媒」)放入 10g 左右的螺旋瓶等中，以冰水浴冷卻。同樣地將使用於測定之 DMF(二甲基甲醯胺) 60g 和 25 質量%磷酸水溶液 60g 亦以冰水浴冷卻(為了抑制處理中的分散媒之蒸散，充分冷卻後再進行處理)。

將上述分散媒於 50ml 容量之螺旋瓶中精稱 0.2g，其中加入上述經冷卻之 DMF，精稱成合計為 20g，以攪拌片(stirrer chip)攪拌作為標準試料液 1。該標準試料液 1 亦以冰水浴冷卻。

接著，於 50ml 容量之螺旋瓶中，將上述標準試料液 1 精稱 0.2g，其中加入上述經冷卻之 DMF，精稱成合計為 20g，以攪拌片攪拌作為標準試料液 2。該標準試料液 2 亦以冰水浴冷卻。

於 20ml 容量之小瓶(vial)(Maruemu Corporation 製, No. 5)分別精稱上述標準試料液 2 之 0.02、0.05、0.1、0.5g 及上述標準試料液 1 之 0.02g, 其中加入經冷卻之 DMF, 各小瓶之內容量合計作為 3.8g(4mL)。再於各小瓶中加入上述經冷卻之 25 質量%磷酸水溶液 5mL, 以間隔橡膠(septum gum)、鋁蓋作為栓塞蓋緊後搖動瓶子以攪拌。

再者, 留意從準備試料於 20ml 容量之小瓶中直到蓋緊栓塞皆敏捷地進行, 以盡量防止分散媒從小瓶蒸散。又, 留意避免 DMF 和 25 質量%磷酸水溶液在混合時的發熱使分散媒蒸散, 充分進行兩試劑之冷卻, 以鋁蓋等作為密栓狀態後進行充分混合。

將該小瓶於 110°C 加溫 2 小時, 使其不冷卻地採取 1ml 氣相部, 注入氣相層析儀, 得到層析圖(使用頂隙自動取樣器)。

依據裝料量求得上述標準試料液之濃度, 計算出各小瓶中的分散媒之裝料量, 由該裝料量和層析圖之譜峰面積作成校準曲線。(再者, 使用石油系烴之混合物作為分散媒時, 因表示數個譜峰, 以其譜峰面積之總和與裝料量作成校準曲線)。

#### (b)測定樣品之分散媒殘留量

將測定之吸水性樹脂的樣品約 2g 放入鋁杯, 用 105°C 的熱風乾燥機乾燥 2 小時, 調整含水量。

將使用於測定之 DMF 和 25 質量%磷酸水溶液亦放入必要量於螺旋瓶中, 以冰水浴冷卻。

於 20ml 容量之小瓶(Maruemu Corporation 製, No.5) 中精稱上述樣品 0.10g, 蓋上暫時的橡膠蓋子後, 將該小瓶底部浸漬於冰浴, 使小玻璃瓶和吸水性樹脂冷卻。於該小瓶內加入前述經冷卻之 DMF 4mL, 再加入前述 25 質量% 磷酸水溶液 5mL, 以間隔橡膠、鋁蓋作為栓塞迅速蓋緊後, 輕輕搖動小瓶以混合。靜置 10 分鐘後, 確認其中的吸水性樹脂膨潤, 激烈搖動混合同一小瓶用力攪拌內部。將該小瓶於 110°C 預熱 2 小時, 加熱後再度進行用力攪拌。

再者, 留意從準備試料於 20ml 容量之小瓶中直到蓋緊栓塞皆敏捷地進行, 以盡量防止分散媒從小瓶蒸散。

將該小瓶於 110°C 加溫 2 小時, 使其不冷卻地採取 1ml 氣相部, 注入氣相層析儀, 得到層析圖(使用頂隙自動取樣器)。

依據得到之層析圖的譜峰面積, 由先前作成的校準曲線計算出準備的樣品量(0.10g 之實測值)所含之分散媒量, 換算成每 1g 樣品所含之分散媒量[ppm]。

本發明中測定分散媒殘留量所使用之氣相層析儀的條件係如下述。

機種: 島津製作所製 GC-14A+HSS2B(頂隙自動取樣器)

填充劑: Squalane 25% Shimalite(NAW)(101)

80-100mesh

管柱: 3.2mm  $\phi$  × 2.1m

管柱溫度: 80°C

注入口溫度: 180°C



檢測器溫度：180°C

檢測器：FID

載體氣體：氮氣

小瓶加熱溫度：110°C

注射器設定溫度：110°C

又，實施例及比較例各實施 3 次，各群組之分散媒殘留量以平均±標準偏差表示。各個群組間的差在統計上的評價係用 Student's t-test 進行(\*表示  $p < 0.05$ )。

#### (c)與以往測定方法之比較

對相同樣品測定分散媒殘留量之結果，本申請案之前述測定方法與專利文獻 4 之以往方法比較下，可以較高感度測定分散媒殘留量。例如本申請案之比較例 1，相對於本申請案之測定方法的分散媒殘留量為 100ppm，以往方法僅表示 80ppm。

#### (d)在界面活性劑等不存在下，測定溶解於單體水溶液中之分散媒量

以界面活性劑等不存在下，調查溶解於單體水溶液中之分散媒量作為目的，進行下述實驗。

#### [參考實驗例]

依下述順序進行單體水溶液之分散媒的溶解量測定。

1)於 500mL 容量之錐形燒瓶中置入 80 質量%丙烯酸水溶液 46.0g，邊將燒瓶由外部冷卻邊攪拌，滴入 30 質量%氫氧化鈉 51.1g 進行中和。於其中加入離子交換水 21.9g，調製水溶性烯性不飽和單體水溶液。(75mol%中和，38 質

量%濃度之丙烯酸中和液)。

2)於具備有具備 2 段 50mm  $\phi$  傾斜闊葉片之攪拌機、溫度計及冷卻管之 2L 容量之五口圓筒形圓底可分離燒瓶(其後稱為「圓底燒瓶」)中，測量正庚烷 171g 作為石油系烴分散媒。

3)於熱水浴中浸泡前述圓底燒瓶，以 500rpm 攪拌正庚烷，保溫使內溫為  $40\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

4)將於順序 1)所調製之丙烯酸中和液投入，邊以 500rpm 攪拌 30 分鐘邊調整熱水浴之溫度使內溫成  $40\pm 1^{\circ}\text{C}$  而進行保溫。

5)攪拌 30 分鐘後，停止攪拌機維持相同熱水浴溫度靜置 30 分鐘。

6)使 2 層分離層不混合地而輕輕地僅回收下層之中和液層。

7)依據分散媒殘留量測定方法，將回收至 20mL 容量之小瓶中之中和液精稱約 0.26g(相當於單體量約 0.1g)，加入經冷卻之 DMF 和磷酸水溶液。

8)將小瓶蓋子封鎖後，攪拌後於  $110^{\circ}\text{C}$  預熱 2 小時，再依據分散媒殘留量之測定方法測定中和液中的正庚烷量。

實驗結果，與本申請案所記載之第 1 階段的聚合相同條件，亦即， $40^{\circ}\text{C}$  之溶解於丙烯酸中和液中(單體水溶液)之正庚烷(分散媒)的量以單體質量基準為 80ppm。因而，認為其分散媒量(80ppm)係藉由以往方法(專利文獻 4 等)

可減少之最低之分散媒殘留量。

以下經由實施例等更詳細說明本發明，但本發明並不受限於該等實施例。

[比較例 1]

實施 W02009/025235(專利文獻 4)之實施例 8 作為比較例 1。再者，同一例係在專利文獻 4 中，分散媒殘留量最低之實施例。

於 500mL 容量之錐形燒瓶中置入 80 質量%丙烯酸水溶液 92.0g，邊將燒瓶由外部冷卻邊攪拌，滴入 30 質量%氫氧化鈉 102.2g 進行中和。於其中加入過硫酸鉀 0.11g 和乙二醇二環氧丙基醚 8.3mg、離子交換水 43.6g，調製單體水溶液。

於具備有具備 2 段 50mm  $\phi$  傾斜闊葉片之攪拌機、溫度計、回流冷卻器及氮氣導入管之 2L 容量之五口圓筒形圓底可分離燒瓶(其後，稱為「圓底燒瓶」)中測量庚烷 334g 作為石油系烴分散媒。於圓底燒瓶內作為疏水性高分子系分散劑而加入氧化型乙烯-丙烯共聚物(三井化學股份有限公司，商品名：Hi-WAX 4052E)0.46g 和順丁烯二酸酐改質乙烯-丙烯共聚物(三井化學股份有限公司，商品名：Hi-WAX 1105A)0.46g，300rpm 之攪拌下以 90°C 之熱水浴加溫到 83 至 86°C 使其溶解/分散後，藉空氣冷卻使內溫為 61°C。使用前端開口部為內徑 8mm  $\phi$  之 SUS 製漏斗，將上述單體水溶液一次全投入於以 300rpm 攪拌之上述庚烷中。添加單體水溶液後，以內溫 40°C 攪拌 10 分鐘進行一次分散。

接著，將蔗糖脂肪酸酯(三菱化學食品股份有限公司，商品名：S-370)0.92g 作為界面活性劑以 60°C 以上另外加溫溶解於庚烷 8.28g 之液體，用漏斗添加至前述圓底燒瓶內，接著，將攪拌速度加速至 500rpm，將單體水溶液進行二次分散。

邊使含有前述分散液之圓底燒瓶的內溫保持 40°C，邊將系內充分置換為氮氣後，用 70°C 的熱水浴加溫 1 小時，進行自由基聚合反應。

第 1 階段聚合結束後，將攪拌速度加速至 1000rpm，將內溫冷卻到室溫左右，析出至少一部份界面活性劑。

另一方面，將 80 質量%丙烯酸水溶液 128.8g 置入 500mL 容量之錐形燒瓶中，邊將燒瓶由外部冷卻邊攪拌，滴入 30 質量%氫氧化鈉 142.9g 進行中和，於其中加入過硫酸鉀 0.15g 和乙二醇二環氧丙基醚 11.6mg 和蒸餾水 16.7g，調製第 2 階段聚合之單體水溶液。接著將前述第 2 階段聚合之單體水溶液以滴液漏斗添加於經冷卻之前述聚合漿體中，攪拌混合一陣子，進行分散並吸收至第 1 階段聚合凝膠，使含水凝膠粒子凝集。接著邊將圓底燒瓶之內溫保持在室溫左右，邊將系內充分置換為氮氣後，使用 70°C 之熱水浴加溫 1 小時，進行自由基聚合反應。

第 2 階段的聚合反應後，用 120°C 的油浴加熱，藉由共沸蒸餾，邊將庚烷於燒瓶中回流邊將 260g 的水去除至系外而得到分散於庚烷中之脫水聚合物。於得到之庚烷分散脫水聚合物中，添加 2% 乙二醇二環氧丙基醚水溶液 8.2g

作為後交聯劑，於 83°C 進行後交聯反應 2 小時。

其後，用 120°C 的油浴加熱，將庚烷和水藉由蒸餾去除至系外後，在氮氣氣流下乾燥，通過 850  $\mu\text{m}$  的篩，得到球狀粒子凝集之形狀的吸水性樹脂 235g。該吸水性樹脂之中位粒子徑為 356  $\mu\text{m}$ ，水分率為 4.5%。

#### [比較例 2]

實施 W02009/025235(專利文獻 4)之實施例 7 作為比較例 2。

比較例 1 中，除了將作為添加於分散媒中之疏水性高分子系分散劑之氧化型乙烯-丙烯共聚物(三井化學股份有限公司，商品名：Hi-WAX 4052E)0.46g 及順丁烯二酸酐改質乙烯-丙烯共聚物(三井化學股份有限公司，商品名：Hi-WAX 1105A)0.46g 換成順丁烯二酸酐改質乙烯-丙烯共聚物(三井化學股份有限公司，商品名：Hi-WAX 1105A)0.92g 而加入，對於該分散媒之溶解/分散以 85°C 的熱水浴加溫到 75 至 80°C 以外，皆進行與比較例 1 相同操作，得到球狀粒子凝集之形狀的吸水性樹脂 237g。該吸水性樹脂之中位粒子徑為 372  $\mu\text{m}$ ，水分率為 4.8%。

#### [實施例 1]

對於比較例 1(專利文獻 4，實施例 8)，相對於單體質量，將聚乙烯吡咯啉酮(以下標記為「PVP」)1.0 質量%作為親水性高分子系分散劑添加於第 1 階段聚合之單體水溶液中。

在調製單體水溶液前先製作 PVP(ISP Japan 股份有限

公司：K-90)之 5 質量%水溶液 50g。接著於 500mL 容量之錐形燒瓶中置入 80 質量%丙烯酸水溶液 92.0g，邊將燒瓶由外部冷卻邊攪拌，滴入 30 質量%氫氧化鈉 102.2g 進行中和。於其中加入過硫酸鉀 0.11g 和乙二醇二環氧丙基醚 8.3mg，並加入前述 5 質量%PVP 水溶液 18.1g 及離子交換水 25.5g，調製/攪拌混合單體水溶液。

於具備有具備 2 段 50mm  $\phi$  傾斜闊葉片之攪拌機、溫度計、回流冷卻器及氮氣導入管之 2L 容量之五口圓底燒瓶中，測量庚烷 334g 作為石油系烴分散媒。於圓底燒瓶內作為疏水性高分子系分散劑而加入氧化型乙烯-丙烯共聚物(三井化學股份有限公司，商品名：Hi-WAX 4052E)0.46g 和順丁烯二酸酐改質乙烯-丙烯共聚物(三井化學股份有限公司，商品名：Hi-WAX 1105A)0.46g，於 300rpm 攪拌下以 90°C 之熱水浴加溫到 83 至 86°C 而溶解/分散後，藉空氣冷卻使內溫為 61°C。使用前端開口部為內徑 8mm  $\phi$  之 SUS 製漏斗，將上述單體水溶液一次全投入於以 300rpm 攪拌之上述庚烷中。添加單體水溶液後，以內溫 40°C 攪拌 10 分鐘進行一次分散。

接著，將蔗糖脂肪酸酯(三菱化學食品股份有限公司，商品名：S-370)0.92g 作為界面活性劑以 60°C 以上另外加溫溶解於正庚烷 8.28g 之液體，用漏斗添加至前述圓底燒瓶內，接著，將攪拌速度加速至 500rpm，將單體水溶液進行二次分散。

邊使含有前述分散液之圓底燒瓶的內溫保持 40°C，邊

將系內充分置換為氮氣後，用 70°C 的熱水浴加溫 1 小時，進行自由基聚合反應。

第 1 階段聚合結束後，將攪拌速度加速至 1000rpm，將內溫冷卻到 30°C 以下，析出至少一部份界面活性劑。

另一方面，將 80 質量% 丙烯酸水溶液 128.8g 置入 500mL 容量之錐形燒瓶中，邊將燒瓶由外部冷卻邊攪拌，滴入 30 質量% 氫氧化鈉 142.9g 進行中和，於其中加入過硫酸鉀 0.15g 和乙二醇二環氧丙基醚 11.6mg 和蒸餾水 16.7g，調製第 2 階段聚合之單體水溶液。接著將前述第 2 階段聚合之單體水溶液以滴液漏斗添加於經冷卻之前述聚合漿體中，攪拌混合一陣子，進行分散並吸收至第 1 階段聚合凝膠，使含水凝膠粒子凝集。接著邊保持圓底燒瓶之內溫邊將系內充分置換為氮氣後，使用 70°C 之熱水浴加溫 1 小時，進行自由基聚合反應。

在第 2 階段的聚合反應後，用 120°C 的油浴加熱，藉由共沸蒸餾，邊將庚烷於燒瓶中回流邊將 260g 的水去除至系外，而得到分散於庚烷之脫水聚合物。得到之庚烷分散脫水聚合物中添加 2% 乙二醇二環氧丙基醚水溶液 8.2g 作為後交聯劑，於 83°C 進行後交聯反應 2 小時。

其後，用 120°C 的油浴加熱，將庚烷和水藉由蒸餾去除至系外後，在氮氣氣流下乾燥，通過 850  $\mu\text{m}$  的篩，得到球狀粒子凝集之形狀的吸水性樹脂 228g。該吸水性樹脂之中位粒子徑為 387  $\mu\text{m}$ ，水分率為 5.1%。

[實施例 2]

對於實施例 1，相對於單體質量，作為親水性高分子系分散劑將 PVP2.0 質量% 添加於第 1 階段聚合之單體水溶液中。

在調製單體水溶液前先製作 PVP(ISP Japan 股份有限公司：K-90)之 5 質量% 水溶液 50g。接著於 500mL 容量之錐形燒瓶中置入 80 質量% 丙烯酸水溶液 92.0g，邊將燒瓶由外部冷卻邊攪拌，滴入 30 質量% 氫氧化鈉 102.2g 進行中和。於其中加入過硫酸鉀 0.11g 和乙二醇二環氧丙基醚 8.3mg，並加入前述 5 質量% PVP 水溶液 36.2g 及離子交換水 7.4g，調製/攪拌混合單體水溶液。

於具備有具備 2 段 50mm  $\phi$  傾斜闊葉片之攪拌機、溫度計、回流冷卻器及氮氣導入管之 2L 容量之五口圓底燒瓶中，測量庚烷 334g 作為石油系烴分散媒。於圓底燒瓶內作為疏水性高分子系分散劑而加入氧化型乙烯-丙烯共聚物(三井化學股份有限公司，商品名：Hi-WAX 4052E)0.46g 和順丁烯二酸酐改質乙烯-丙烯共聚物(三井化學股份有限公司，商品名：Hi-WAX 1105A)0.46g，於 300rpm 攪拌下以 85°C 之熱水浴加溫到 75 至 80°C 而溶解/分散後，藉空氣冷卻使內溫為 61°C。使用前端開口部為內徑 8mm  $\phi$  之 SUS 製漏斗，將上述單體水溶液一次全投入於以 300rpm 攪拌之上述庚烷中。添加單體水溶液後，以內溫 40°C 攪拌 10 分鐘進行一次分散。

接著，將蔗糖脂肪酸酯(三菱化學食品股份有限公司，商品名：S-370)0.92g 作為界面活性劑以 60°C 以上另外加



溫溶解於正庚烷 8.28g 之液體，用漏斗添加至前述圓底燒瓶內，接著，將攪拌速度加速至 700rpm，將單體水溶液進行二次分散。

之後進行與實施例 1 相同操作，得到球狀粒子凝集之形狀的吸水性樹脂 225g。該吸水性樹脂之中位粒子徑為 420  $\mu\text{m}$ ，水分率為 4.5%。

### [實施例 3]

相對於單體質量，將聚乙烯醇(以後簡稱為「PVA」) 0.7 質量%作為親水性高分子系分散劑使用於第 1 階段聚合之單體水溶液中。

在調製單體水溶液前先製作將 PVA(日本合成化學工業股份有限公司：GOHSENOL GH-20)20g 加溫攪拌溶解於 380g 的蒸餾水中之後，放冷卻至室溫之 5 質量%水溶液 400g。接著於 500mL 容量之錐形燒瓶中置入 80 質量%丙烯酸水溶液 92.0g，邊將燒瓶由外部冷卻邊攪拌，滴入 30 質量%氫氧化鈉 102.2g 進行中和。於其中加入過硫酸鉀 0.07g 和乙二醇二環氧丙基醚 10.1mg，加入作為親水性高分子系分散劑之前述 5 質量%PVA 水溶液 12.7g 及離子交換水 30.9g，調製/攪拌混合單體水溶液。

於具備有具備 2 段 50mm  $\phi$  傾斜闊葉片之攪拌機、溫度計、回流冷卻器及氮氣導入管之 2L 容量之五口圓底燒瓶中，測量庚烷 275g 作為石油系烴分散媒。於圓底燒瓶內作為疏水性高分子系分散劑而加入順丁烯二酸酐改質乙烯-丙烯共聚物(三井化學股份有限公司，商品名：Hi-WAX

1105A)0.74g，於 300rpm 攪拌下以 85°C 之熱水浴加溫到 75 至 80°C 而溶解/分散後，藉空氣冷卻使內溫為 65°C。使用前端開口部為內徑 8mm  $\phi$  之 SUS 製漏斗，將上述單體水溶液一次全投入於以 300rpm 攪拌之上述庚烷中。添加單體水溶液後，以內溫 40°C 攪拌 10 分鐘進行一次分散。

接著，將蔗糖脂肪酸酯(三菱化學食品股份有限公司，商品名：S-370)0.74g 作為界面活性劑以 60°C 以上另外加溫溶解於正庚烷 6.6g 之液體，用漏斗添加至前述圓底燒瓶內，接著，將攪拌速度加速至 500rpm，將單體水溶液進行二次分散。

邊將含有前述分散液之圓底燒瓶的內溫保持於 40°C，邊將系內充分置換為氮氣後，用 70°C 之熱水浴加溫 1 小時，進行自由基聚合反應。

第 1 階段聚合結束後，將攪拌速度加速至 1000rpm，將內溫冷卻至 30°C 左右，析出至少一部份界面活性劑。

另一方面，將 80 質量%丙烯酸水溶液 101.2g 置入 500mL 容量之錐形燒瓶中，邊將燒瓶由外部冷卻邊攪拌，滴入 30 質量%氫氧化鈉 112.4g 進行中和，於其中加入過硫酸鉀 0.08g 和乙二醇二環氧丙基醚 9.1mg 和蒸餾水 12.6g，調製第 2 階段聚合之單體水溶液。接著將前述第 2 階段聚合之單體水溶液以滴液漏斗添加於經冷卻之前述聚合漿體中，攪拌混合一陣子，進行分散並吸收至第 1 階段聚合凝膠，使含水凝膠粒子凝集。接著邊將圓底燒瓶之內溫保持於室溫左右邊將系內充分置換為氮氣後，使用 70°C

之熱水浴加溫 1 小時間，進行自由基聚合反應。

在第 2 階段的聚合反應後，追加庚烷 100g 後，用 120℃ 的油浴加熱，藉由共沸蒸餾，邊將庚烷於燒瓶中回流邊將 220g 的水去除至系外，而得到分散於庚烷之脫水聚合物。得到之庚烷分散脫水聚合物中添加 2% 乙二醇二環氧丙基醚水溶液 3.9g 作為後交聯劑，於 83℃ 進行後交聯反應 2 小時。

其後，用 120℃ 的油浴加熱，將庚烷和水藉由蒸餾去除至系外後，在氮氣氣流下乾燥，通過 850  $\mu\text{m}$  的篩，得到球狀粒子凝集之形狀的吸水性樹脂 185g。該吸水性樹脂之中位粒子徑為 355  $\mu\text{m}$ ，水分率為 6.2%。

#### [實施例 4]

相對於單體質量，將聚乙烯醇(以後簡稱為「PVA」) 0.8 質量% 作為親水性高分子系分散劑使用於第 1 階段聚合之單體水溶液中。

於 500mL 容量之錐形燒瓶中置入 80 質量% 丙烯酸水溶液 92.0g，邊將燒瓶由外部冷卻邊攪拌，滴入 30 質量% 氫氧化鈉 102.2g 進行中和。於其中加入過硫酸鉀 0.07g 和乙二醇二環氧丙基醚 10.1mg，並加入與實施例 3 相同的 5 質量% PVA 水溶液 14.7g 及離子交換水 28.9g，調製/攪拌混合單體水溶液。

於具備有具備 2 段 50mm  $\phi$  傾斜闊葉片之攪拌機、溫度計、回流冷卻器及氮氣導入管之 2L 容量之五口圓底燒瓶中，測量庚烷 275g 作為石油系烴分散媒。於圓底燒瓶內作

為疏水性高分子系分散劑而加入順丁烯二酸酐改質乙烯-丙烯共聚物(三井化學股份有限公司, 商品名: Hi-WAX 1105A)0.74g, 於 300rpm 攪拌下以 85°C 之熱水浴加溫到 75 至 80°C 而溶解/分散後, 藉空氣冷卻使內溫為 65°C。使用前端開口部為內徑 8mm  $\phi$  之 SUS 製漏斗, 將上述單體水溶液一次全投入於以 300rpm 攪拌之上述庚烷中。添加單體水溶液後, 以內溫 40°C 攪拌 10 分鐘進行一次分散。

接著, 將蔗糖脂肪酸酯(三菱化學食品股份有限公司, 商品名: S-370)0.74g 作為界面活性劑以 60°C 以上另外加溫溶解於正庚烷 6.6g 之液體, 用漏斗添加至前述圓底燒瓶內, 接著, 將攪拌速度加速至 700rpm, 將單體水溶液進行二次分散。

邊將含有前述分散液之圓底燒瓶的內溫保持於 40°C, 邊將系內充分置換為氮氣後, 用 70°C 之熱水浴加溫 1 小時, 進行自由基聚合反應。

第 1 階段聚合結束後, 追加庚烷 141g 後, 將攪拌速度加速至 1000rpm, 將內溫冷卻至 30°C 左右, 析出至少一部份界面活性劑。

另一方面, 將 80 質量%丙烯酸水溶液 128.8g 置入 500mL 容量之錐形燒瓶中, 邊將燒瓶由外部冷卻邊攪拌, 滴入 30 質量%氫氧化鈉 142.9g 進行中和, 於其中加入過硫酸鉀 0.10g 和乙二醇二環氧丙基醚 11.6mg 和蒸餾水 16.7g, 調製第 2 階段聚合之單體水溶液。接著將前述第 2 階段聚合之單體水溶液以滴液漏斗添加於經冷卻之前述聚

合漿體中，攪拌混合一陣子，進行分散並吸收至第 1 階段聚合凝膠，使含水凝膠粒子凝集。接著邊將圓底燒瓶之內溫保持於室溫左右邊將系內充分置換為氮氣後，使用 70°C 之熱水浴加溫 1 小時，進行自由基聚合反應。

在第 2 階段的聚合反應後，用 120°C 的油浴加熱，藉由共沸蒸餾，邊將庚烷於燒瓶中回流邊將 250g 的水去除至系外，而得到分散於庚烷之脫水聚合物。得到之庚烷分散脫水聚合物中添加 2% 乙二醇二環氧丙基醚水溶液 4.4g 作為後交聯劑，於 83°C 進行後交聯反應 2 小時。

其後，用 120°C 的油浴加熱，將庚烷和水藉由蒸餾去除至系外後，在氮氣氣流下乾燥，通過 850  $\mu\text{m}$  的篩，得到球狀粒子凝集之形狀的吸水性樹脂 223g。該吸水性樹脂之中位粒子徑為 378  $\mu\text{m}$ ，水分率為 5.9%。

### [比較例 3]

實施例 1 中，以不進行本申請案的特徵之第 1 階段聚合的單體水溶液的 2 段階分散(一次分散及二次分散)之情況作為比較例 3。

具體而言，調製與實施例 1 相同之第 1 階段聚合之單體水溶液後，於具備有具備 2 段 50mm  $\phi$  傾斜闊葉片之攪拌機、溫度計、回流冷卻器及氮氣導入管之 2L 容量之六口圓底燒瓶中，測量正庚烷 342g 作為石油系烴分散媒。於圓底燒瓶內作為疏水性高分子系分散劑而加入蔗糖脂肪酸酯(三菱化學食品股份有限公司，商品名：S-370)0.92g 與作為高分子系分散劑而加入氧化型乙烯-丙烯共聚物(三井化

學股份有限公司，商品名：Hi-WAX 4052E)0.46g 和順丁烯二酸酐改質乙烯-丙烯共聚物(三井化學股份有限公司，商品名：Hi-WAX 1105A)0.46g，於 300rpm 攪拌下以 90°C 之熱水浴加溫到 83 至 86°C 而溶解/分散後，將攪拌速度加速至 300rpm，藉空氣冷卻使內溫為 65°C。使用前端開口部為內徑 8mm  $\phi$  之 SUS 製漏斗，添加單體水溶液後，維持 300rpm 分散單體水溶液。除了不添加界面活性劑以外皆與實施例 1 相同操作，以 300rpm 攪拌 10 分鐘後，加速至 500rpm。接著依舊邊將圓底燒瓶的內溫保持 40°C，邊將系內充分置換為氮氣後，使用 70°C 之熱水浴加溫 1 小時，進行自由基聚合反應。

之後實施與實施例 1 相同操作，得到球狀粒子凝集之形狀的吸水性樹脂 225g。該吸水性樹脂之中位粒子徑為 389  $\mu\text{m}$ ，水分率為 4.8%。

#### [比較例 4]

比較例 2 中，相對於單體質量，將羥基乙基纖維素(之後簡稱為「HEC」)0.3 質量%作為增黏劑添加於第 1 階段聚合之單體水溶液中。

於 500mL 容量之錐形燒瓶中置入 80 質量%丙烯酸水溶液 92.0g，邊將燒瓶由外部冷卻邊攪拌，滴入 30 質量%氫氧化鈉 102.2g 進行中和。於該中和液中添加 HEC(住友精化股份有限公司：AW-15F)0.27g，充分攪拌並溶解。於其中加入過硫酸鉀 0.11g 和乙二醇二環氧丙基醚 8.3mg、及離子交換水 43.3g，調製單體水溶液。

之後與實施例 1 相同操作進行實驗，得到球狀粒子凝集之形狀的吸水性樹脂 226g。該吸水性樹脂之中位粒子徑為 378  $\mu\text{m}$ ，水分率為 5.2%。

[比較例 5]

比較例 4 中，除了將 HEC 之添加量變更成相當於 1.0 質量%之 0.91g，並將添加之離子交換水量變更成 42.7g 以外皆與比較例 4 相同操作進行實驗。得到的粒子為 850  $\mu\text{m}$  以上之粒子佔全體 7 成左右，850  $\mu\text{m}$  以下之狀粒子為 68g，水分率為 6.2%。以該 850  $\mu\text{m}$  以下之粒子測定分散媒殘留量。

上述實施例 1 至 4 及比較例 1 至 5 各實施 3 次，關於得到之吸水性樹脂，分別使用分散媒殘留量之測定方法測定以求該分散媒殘留量，其平均值 $\pm$ 標準偏差表示於表 1。

[表 1]

例	親水性 高分子系分散劑	疏水性高分子系 分散劑	攪拌速度 [rpm]		分散媒殘留量 [ppm]
			一次分散	二次分散	
實施例 1	PVP 1.0%	氧化型 PE-PP+順丁 烯二酸改質 PE-PP	300	500	61±3.6*
實施例 2	PVP 2.0%	氧化型 PE-PP+順丁 烯二酸改質 PE-PP	300	700	71±4.2*
實施例 3	PVA 0.7%	順丁烯二酸改質 PE-PP	300	500	54±3.1*
實施例 4	PVA 0.8%	順丁烯二酸改質 PE-PP	300	500	83±4.7*
比較例 1	—	氧化型 PE-PP+順丁 烯二酸改質 PE-PP	300	500	104±6.0
比較例 2	—	順丁烯二酸改質 PE-PP	300	500	353±9.8
比較例 3	PVP 1%	氧化型 PE-PP+順丁 烯二酸改質 PE-PP	300/500 (無 2 階段分散)		317±13.6
比較例 4	HEC 0.3%	順丁烯二酸改質 PE-PP	300	500	372±13.5
比較例 5	HEC 1.0%	順丁烯二酸改質 PE-PP	300	500	1257±80.7

分散媒殘留量以平均值±標準偏差表示。 \*P<0.05(相對於比較例 1 至 5)

### (產業上之可利用性)

藉由本發明提供，吸水性樹脂中所含之使用於逆相懸浮聚合之石油系烴分散媒的殘留量少，源自石油系烴分散媒之臭味進一步減少之吸水性樹脂的製造方法及藉由該方法所得之吸水性樹脂。

### 【圖式簡單說明】

無。

### 【主要元件符號說明】

無。



## 七、申請專利範圍：

1. 一種吸水性樹脂的製造方法，係藉由至少 2 段之逆相懸浮聚合製造吸水性樹脂之方法，其特徵為至少 2 段之逆相懸浮聚合的第 1 階段之聚合包含下述步驟：

(A)在界面活性劑不存在下，將含有選自由聚乙烯吡咯啉酮、聚乙烯醇、聚甘油、聚丙烯酸鹽所組成之群組中至少 1 種親水性高分子系分散劑之水溶性烯性不飽和單體水溶液攪拌混合於經溶解或分散疏水性高分子系分散劑之石油系烴分散媒中進行一次分散，前述親水性高分子系分散劑相對於水溶性烯性單體 100 質量份，係 0.1 至 7 質量份；

(B)添加界面活性劑至所得之分散液中，進一步進行二次分散，接著，

(C)使用水溶性自由基聚合起始劑進行聚合，得到分散於前述石油系烴分散媒中之含水凝膠狀態的粒子之吸水性樹脂。

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，在第 1 階段之逆相懸浮聚合後，析出至少一部份由前述步驟(C)所得到之含有含水凝膠狀態的粒子之前述分散媒之漿體中的界面活性劑，接著，添加水溶性烯性不飽和單體水溶液，進一步進行 2 段或 3 段之逆相懸浮聚合。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之吸水性樹脂的製造方法，其中，親水性高分子系分散劑係選自從聚乙烯

- 吡咯啉酮及聚乙烯醇所組成之群組中至少 1 種。
4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之吸水性樹脂的製造方法，其中，疏水性高分子系分散劑係選自從順丁烯二酸酐改質聚乙烯、順丁烯二酸酐改質聚丙烯、順丁烯二酸酐改質乙烯-丙烯共聚物、順丁烯二酸酐-乙烯共聚物、順丁烯二酸酐-丙烯共聚物、順丁烯二酸酐-乙烯-丙烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、氧化型聚乙烯、氧化型聚丙烯及氧化型乙烯-丙烯共聚物所組成之群組中至少 1 種。
  5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之吸水性樹脂的製造方法，其中，界面活性劑係選自從聚脂肪酸甘油酯、蔗糖脂肪酸酯及去水山梨醇脂肪酸酯所組成之群組中至少 1 種。
  6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之吸水性樹脂的製造方法，其中，水溶性烯性不飽和單體係選自從丙烯酸及其鹽、甲基丙烯酸及其鹽以及丙烯醯胺所組成之群組中至少 1 種。
  7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之吸水性樹脂的製造方法，其中，石油系烴分散媒係選自從碳數 6 至 8 之脂肪族烴及脂環族烴所組成之群組中至少 1 種。
  8. 一種吸水性樹脂，其係由申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述之製造方法而得到。