

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F291/00

C08F 2/32 C08F 2/44
C08F265/02 C08F220/06



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191666.4

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134471C

[22] 申请日 1996.11.25 [21] 申请号 96191666.4

[30] 优先权

[32] 1995.11.30 [33] JP [31] 337752/1995

[86] 国际申请 PCT/JP96/03454 1996.11.25

[87] 国际公布 WO97/19968 日 1997.6.5

[85] 进入国家阶段日期 1997.7.30

[71] 专利权人 住友精化株式会社

地址 日本兵库县

[72] 发明人 藤挂正人 绳田康博 白川孙大

山盛胜一 吉仲塩子 中村守男

审查员 徐 健

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 4 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 吸水性树脂的制造方法

[57] 摘要

既能减少被吸收液的回流量、同时又能提高被吸水液的扩散性的吸水性树脂的制造方法。在这种方法中，通过水溶性烯键不饱和单体的聚合反应来制造吸水性树脂。此时，在其吸水速度与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂的吸水速度不同的吸水性树脂的存在下，使水溶性烯键不饱和单体发生聚合反应。在较好的实施方案中，聚合反应是用逆相悬浮聚合法进行的。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 吸水性树脂的制造方法，是用于通过水溶性烯键不饱和单体的聚合反应制造吸水性树脂的方法，其中包括：

5 在其吸水速度与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂的吸水速度不同的吸水性树脂存在下，使所述水溶性烯键不饱和单体发生聚合反应的步骤，

 其中，在聚合期间存在的吸水性树脂和由水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂之一的吸水时间小于 10 秒，而另一个的吸水时间大于 20 秒。

2. 权利要求 1 所述的吸水性树脂制造方法，其中所述水溶性烯键不饱和单体是从下列组成的一组中选择的至少一种：丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸的碱盐、甲基丙烯酸的碱盐、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、和 N, N-二甲基丙烯酰胺。

15 3. 权利要求 1 所述的吸水性树脂制造方法，其中所述聚合反应是用逆相悬浮聚合法进行的。

 4. 权利要求 1 所述的吸水性树脂制造方法，其中所述聚合反应时存在的所述吸水性树脂的数量是所述水溶性烯键不饱和单体的 1-100% (重量)。

20 5. 权利要求 4 所述的吸水性树脂制造方法，其中所述聚合反应时存在的所述吸水性树脂是从下列组成的一组中选择的至少一种：淀粉-丙烯腈接枝共聚物的水解物，淀粉-丙烯酸接枝共聚物的中和物，乙酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物的皂化物，聚丙烯酸部分中和物，马来酸酐-异丁烯共聚物，和水溶性烯键不饱和单体的聚合物。

25 6. 权利要求 5 所述的吸水性树脂制造方法，其中所述水溶性烯键不饱和单体的聚合物是从下列组成的一组中选择的单体的均聚物和共聚物中选择的至少一种：丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸的碱盐、甲基丙烯酸的碱盐、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、和 N, N-二甲基丙烯

酰胺。

7.权利要求4所述的吸水性树脂制造方法，其中所述聚合反应时存在的所述吸水性树脂是与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合得到的吸水性树脂相同种类的。

5 8.权利要求1所述的吸水性树脂的制造方法，还包括：

水溶液配制步骤，所述水溶液含有溶解在其中的所述水溶性烯键不饱和单体，且含有其吸水速度与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂的吸水速度不同的吸水性树脂；

将所述水溶液添加分散于烃类溶剂中的步骤；和

10 将分散了所述水溶液的所述烃类溶剂加热，使所述水溶液中所含的所述水溶性烯键不饱和单体聚合的步骤。

9.权利要求8所述的吸水性树脂制造方法，其中，在所述烃类溶剂中预先添加表面活性剂和高分子保护胶体这两者中的至少一种。

15 10.权利要求8所述的吸水性树脂制造方法，其中，所述水溶液中含有的所述吸水性树脂的使用量设定为所述水溶性烯键不饱和单体的1-100%(重量)。

11.权利要求10所述的吸水性树脂制造方法，其中，所述水溶液中含有的所述吸水性树脂是从下列组成的一组中选择的至少一种：淀粉-丙烯腈接枝共聚物的水解物，淀粉-丙烯酸接枝共聚物的中和物，乙酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物的皂化物，聚丙烯酸部分中和物，马来酸酐-异丁烯共聚物，和水溶性烯键不饱和单体的聚合物。

12.权利要求11所述的吸水性树脂制造方法，其中，所述水溶性烯键不饱和单体的聚合物是从下列组成的一组中选择的单体的均聚物和共聚物中选择的至少一种：丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸的碱盐、甲基丙烯酸的碱盐、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、和N,N-二甲基丙烯酰胺。

13.权利要求10所述的吸水性树脂制造方法，其中，所述水溶液中含有的所述吸水性树脂是与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚

合得到的吸水性树脂相同种类的。

14.权利要求 8 所述的吸水性树脂制造方法，其中所述水溶液进一步含有交联剂。

5 15.权利要求 14 所述的吸水性树脂制造方法，其中所述交联剂的使用量设定为所述水溶性烯键不饱和单体的 0.001-5%(重量)。

16.权利要求 1 所述的吸水性树脂的制造方法，还包括：

将含有所述水溶性烯键不饱和单体的水溶液添加分散于烃类溶剂中的步骤；

10 向分散了所述水溶液的所述烃类溶剂中添加其吸水速度与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂的吸水速度不同的吸水性树脂的步骤；和

将含有所述水溶液和所添加的所述吸水性树脂的所述烃类溶剂加热，使所述水溶液中所含的所述水溶性烯键不饱和单体聚合的步骤。

15 17.权利要求 16 所述的吸水性树脂制造方法，其中，在所述烃类溶剂中预先添加表面活性剂和高分子保护胶体这两者中的至少一种。

18.权利要求 16 所述的吸水性树脂制造方法，其中，所述烃类溶剂中添加的所述吸水性树脂的添加量设定为所述水溶性烯键不饱和单体的 1-100%(重量)。

20 19.权利要求 18 所述的吸水性树脂制造方法，其中，所述烃类溶剂中添加的所述吸水性树脂是从下列组成的一组中选择的至少一种：淀粉-丙烯腈接枝共聚物的水解物，淀粉-丙烯酸接枝共聚物的中和物，乙酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物的皂化物，聚丙烯酸部分中和物，马来酸酐-异丁烯共聚物，和水溶性烯键不饱和单体的聚
25 合物。

20.权利要求 19 所述的吸水性树脂制造方法，其中，所述水溶性烯键不饱和单体的聚合物是从下列组成的一组中选择的单体的均聚物和共聚物中选择的至少一种：丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸的碱

盐、甲基丙烯酸的碱盐、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、和 N, N-二甲基丙烯酰胺。

21.权利要求 18 所述的吸水性树脂制造方法，其中，所述烃类溶剂中添加的所述吸水性树脂是与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合得到的吸水性树脂同一种类的。

22.权利要求 16 所述的吸水性树脂制造方法，其中含有所述水溶性烯键不饱和单体的所述水溶液进一步含有交联剂。

23.权利要求 22 所述的吸水性树脂制造方法，其中，所述交联剂的使用量设定为所述水溶性烯键不饱和单体的 0.001-5%(重量)。

24.权利要求 1 所述的吸水性树脂的制造方法，还包括：
使所述水溶性烯键不饱和单体发生聚合反应而得到浆状物的步骤；和

在所述浆状物中追加所述水溶性烯键不饱和单体，并进一步进行所追加的所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应的步骤；

其中，在上述两个步骤的至少一个步骤中，在其吸水速度与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂的吸水速度不同的吸水性树脂存在下进行所述聚合反应。

25.权利要求 1 所述的吸水性树脂的制造方法，还包括：
使所述水溶性烯键不饱和单体发生聚合反应而得到浆状物的步骤；和

在所述浆状物中追加预先添加了其吸水速度与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂的吸水速度不同的吸水性树脂的所述水溶性烯键不饱和单体，并进一步进行所追加的所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应的步骤。

26.吸水性树脂，其中包含：
吸水时间小于 10 秒的第一吸水性树脂成分；和
与所述第一吸水性树脂成分复合的、吸水时间大于 20 秒的第二吸水性树脂成分。

吸水性树脂的制造方法

技术领域

- 5 本发明涉及吸水性树脂的制造方法，尤其是通过使水溶性烯键不饱和和单体发生聚合反应来制造吸水性树脂的方法。

背景技术

- 10 吸水性树脂在生理用品或纸尿裤等卫生材料用途、保水剂或土壤改良剂等农园艺用途、或者止水剂或抗结露剂等工业材料用途等领域中得到广泛应用。其中，尤其与卫生材料有关的领域，吸水性树脂更是得到普遍应用。这些在各种用途上应用的吸水性树脂，通常是轻度交联的高分子树脂，例如已知有淀粉-丙烯腈接枝共聚物的水解物（特公昭 49 - 43395 号）或淀粉-丙烯酸接枝共聚物的中和物（特开昭 51 - 125468 号）等淀粉类吸水性树脂，乙酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物的碱解物（特开昭 52 - 14689 号）和聚丙烯酸部分中和物（特开昭 62 - 172006 号、特开昭 57 - 158209 号、特开昭 57 - 21405 号）等。

- 20 然而，吸水性树脂，尤其用于卫生材料用途的吸水性树脂所需要的特性，可以列举吸水量大、吸水速度快、吸水后的凝胶强度高、以及微粉少、粒度分布狭窄等。其中吸水速度，对于卫生材料等用途来说，当与纸浆材料复合而形成吸水体时，是对此类吸水体所需要的特性，即减少所吸收液体（被吸收液）向吸水体外部的回流量，和提高所吸收液体向吸水体内部的扩散性，产生影响的重要原因。

- 25 例如，在上述吸水体中，当使用吸水速度比较慢的吸水性树脂时，被吸收液向吸水体内的扩散性是良好的。但在这种情况下由于吸水需要很长时间，因而当对吸水体施加压力时（例如，佩有采用该吸水体的尿布的婴儿排尿后立即坐下时）被吸收液的回流量增多。此外，当被吸收液对吸水体的供给速度超过吸水性树脂的吸水速度时，剩余的被吸收液也会从吸水体中漏出。

- 30 反之，在上述吸水体中，当使用吸水速度比较快的吸水性树脂时，在被吸收液对吸水体的供给位置附近吸水性树脂局部地吸收了被吸收液，溶胀的吸水性树脂多半会凝胶化而引起结块。在这种情况下，被吸收液对吸水体的扩散性受到凝胶化吸水性树脂的阻碍，使被吸收液难以

渗透整个吸水体，因而，导致被吸收液的回流量增多。

因此，在这样的吸水体中，为了在降低被吸收液的回流量的同时提高其扩散性，有必要使用初期吸水速度快、然后能使吸水速度变缓的吸水性树脂。能发挥这样一种特性的吸水性树脂，可以考虑吸水速度快的吸水性树脂与吸水速度慢的吸水性树脂的混合物。但这样的吸水性树脂由于要通过混合粒径和堆积密度各异的多种吸水性树脂来配制，因而均一性欠佳，仍然不能彻底解决上述问题。

本发明的目的是提供一种吸水性树脂，使之既能减少被吸收液的回流量，同时又能提高被吸收液的扩散性。

10 本发明的另一个目的是提供一种尤其可用于卫生材料用途的吸水性树脂，使之既能减少被吸收液的回流量，同时又能提高被吸收液的扩散性。

发明公开

按照本发明的吸水性树脂的制造方法，是通过水溶性烯键不饱和单体的聚合反应制造吸水性树脂的方法。这种方法包括，在其吸水速度与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂的吸水速度不同的吸水性树脂的存在下，使所述水溶性烯键不饱和单体发生聚合反应的步骤。

20 在这样的本发明的较好形态下，所述聚合反应是通过逆相悬浮聚合法进行的。

按照本发明的另一种观点的吸水性树脂的制造方法，是通过水溶性烯键不饱和单体的聚合反应制造吸水性树脂的方法。这种方法包括下列步骤：配制一种水溶液，使之能溶解所述水溶性烯键不饱和单体，且含有其吸水速度与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂的吸水速度不同的吸水性树脂；将所述水溶液添加分散于烃类溶剂中；和将分散了所述水溶液的所述烃类溶剂加热，使所述水溶液中所含的所述水溶性烯键不饱和单体聚合。

30 按照本发明的又一种观点的吸水性树脂的制造方法，是通过水溶性烯键不饱和单体的聚合反应制造吸水性树脂的方法。这种方法包括下列步骤：将含有所述水溶性烯键不饱和单体的水溶液添加分散于烃类溶剂中；在分散了所述水溶液的所述烃类溶剂中，添加其吸水速度与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂的吸水速度不同

的吸水性树脂；和将含有所述水溶液和所述其它吸水性树脂的所述烃类溶剂加热，使所述水溶液中所含的所述水溶性烯键不饱和单体聚合。

按照本发明的再一种观点的吸水性树脂的制造方法，是通过水溶性烯键不饱和单体的聚合反应制造吸水性树脂的方法。这种包括下列步骤：使所述水溶性烯键不饱和单体发生聚合反应而得到一种浆状物；和向所述浆状物中追加所述水溶性烯键不饱和单体，进一步进行所追加所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应。在上述两个步骤中，其中至少一个步骤是在其吸水速度与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂的吸水速度不同的吸水性树脂存在下进行所述聚合反应的。

按照本发明的进一步观点的吸水性树脂的制造方法，是通过水溶性烯键不饱和单体的聚合反应制造吸水性树脂的方法。这种方法包括下列步骤：使所述水溶性烯键不饱和单体发生聚合反应而得到一种浆状物；和在所述浆状物中添加其吸水速度与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂的吸水速度不同的吸水性树脂，且追加所述水溶性烯键不饱和单体，进一步进行所追加所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应。

在这样一些按照本发明的吸水性树脂的制造方法中，由于是在其吸水速度与通过所述水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂的吸水速度不同的吸水性树脂存在下使水溶性烯键不饱和单体发生聚合反应的，因而可以制造吸水速度互异的吸水性树脂复合而成的吸水性树脂，即聚合反应体系中存在的吸水性树脂与通过水溶性烯键不饱和单体的聚合反应得到的吸水性树脂复合而成的吸水性树脂。这样的吸水性树脂可以在减少被吸收液的回流率的同时提高被吸收液的扩散性。

此外，按照本发明的吸水性树脂，包含通过使水溶性烯键不饱和单体发生聚合反应得到的第1吸水性树脂成分，和与所述第1吸水性树脂成分复合的、吸水速度与所述第1吸水性树脂成分不同的第2吸水性树脂成分。

这样的吸水性树脂，由于含有吸水速度互异的第1吸水性树脂成分和第2吸水性树脂成分。因而可以在减少被吸收液的回流量的同时提高被吸收液的扩散性。

本发明的其它目的和效果，从以下的详细说明将变得显而易见。

发明的详细说明

本发明制造方法所采用的聚合方法没有特别限定，是逆相悬浮聚合法或水溶液聚合法等一般已知的各种聚合法。但本发明中，从能达到更有希望的效果这一点来看，较好的是采用逆相悬浮聚合法。以下，作为
5 聚合反应，以采用逆相悬浮聚合法为前提来说明本发明的制造方法。

本发明中使用的水溶性烯键不饱和单体没有特别限定，是作为聚合用的常用单体。具体地说，可以列举丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸及这些酸的碱盐（铵盐或碱金属盐等）、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二
10 甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、N-（羟甲基）丙烯酰胺、N-（羟甲基）甲基丙烯酰胺等非离子型单体、丙烯酸二乙胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙胺基乙酯、丙烯酸二乙胺基丙酯、甲基丙烯酸二乙胺基丙酯、二乙胺基丙基丙烯酰胺、二乙胺基丙基甲基
15 丙烯酰胺等含有氨基的不饱和单体或这些单体的季铵盐等。这样的水溶性烯键不饱和单体也可以2种以上混合使用。

要注意的是，从工业上容易得到的观点来看，上述水溶性烯键不饱和单体中较好的是丙烯酸、甲基丙烯酸以及这些酸的碱盐、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺。

本发明中，上述水溶性烯键不饱和单体通常是以水溶液状态使用的。这样的水溶性烯键不饱和单体水溶液中，较好的是把水溶性烯键不饱和单体的浓度设定在25%（重量）~饱和浓度。
20

这样的水溶性烯键不饱和单体进行逆相悬浮聚合时，使该水溶性烯键不饱和单体的水溶液添加分散到烃类溶剂中。这里所用的烃类溶剂是脂肪族烃类溶剂、脂环族烃类溶剂或芳香族烃类溶剂。脂肪族烃类溶剂
25 可以列举诸如正己烷、正庚烷和石油醚等。脂环族烃类溶剂可以列举诸如环戊烷、甲基环戊烷、环己烷和甲基环己烷等。芳香族烃类溶剂可以列举苯、甲苯、二甲苯等。这些烃类溶剂中，较好的是工业上品质稳定且能容易廉价得到的正己烷、正庚烷、环己烷、甲苯和二甲苯。

要注意的是，上述烃类溶剂也可以2种以上混合使用。

30 烃类溶剂中，较好的是预先添加表面活性剂或高分子保护胶体。也可以并用表面活性剂和高分子保护胶体。

这里可以使用的表面活性剂，只要是能使水溶性烯键不饱和单体水

溶液发生逆相悬浮聚合的，就没有特别限定。可以利用的表面活性剂的具体实例，可以列举山梨糖醇酐脂肪酸酯、甘油多脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、山梨糖醇脂肪酸酯和聚氧乙烯烷基苯基醚等非离子型表面活性剂。这样的非离子型表面活性剂也可以2种以上混合使用。

- 5 另一方面，作为高分子保护胶体，可以使用诸如乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、氧化改性聚乙烯、马来酸酐改性聚乙烯、马来酸酐改性聚丁二烯、马来酸酐改性EPDM（乙烯·丙烯·二烯类三元共聚物）等。

上述非离子型表面活性剂和高分子保护胶体也可以并且阴离子型表面活性剂，例如脂肪酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基甲基牛磺酸盐、聚氧乙

10 烯烷基·苯基醚硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基醚磺酸盐等。

要注意的是，表面活性剂或高分子保护胶体，或者表面活性剂与高分子保护胶体的混合物的使用量，通常是水溶性烯键不饱和单体水溶液的0.1~5%（重量）、较好的是0.2~3%（重量）。若使用量不足0.1%（重量），则乳化变得不充分。反之，即使超过5%（重量），也不能得到与其成比例的效果，因而是

15 不经济的。

在本发明的聚合反应中，如果愿意，也可以使用交联剂。该交联剂，通常较好的是预先添加到上述水溶性烯键不饱和单体水溶液中。这里可以使用的交联剂是有2个以上可聚合不饱和基或反应性官能基的物质。有2个以上可聚合不饱和基的交联剂，可以列举乙二醇、丙二醇、三（羟

20 甲基）丙烷、甘油聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇、聚甘油等多元醇类的二或三丙烯酸酯或者二或三甲基丙烯酸酯类，上述多元醇类与马来酸、富马酸等不饱和酸类反应得到的不饱和聚酯类，N,N'-亚甲基二（丙烯酰胺）等二丙烯酰胺类，多环氧化物与丙烯酸或甲基丙烯酸反应得到的二或三丙烯酸酯类或者二或三甲基丙烯酸酯类，甲苯二异氰酸酯、1,6-

25 -己二异氰酸酯等多异氰酸酯与丙烯酸羟基乙酯或甲基丙烯酸羟基乙酯反应得到的二丙烯酸氨基甲酰酯类或二甲基丙烯酸氨基甲酰酯类，烯丙基化淀粉，烯丙基化纤维素、邻苯二甲酸二烯丙酯、N,N',N''-异氰脲酸三烯丙酯，二乙烯基苯等。

上述有2个以上可聚合不饱和基的交联剂中，较好的是乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、N,N'-亚甲基二

30

(丙烯酰胺)。

另一方面,作为有2个以上反应性官能基的交联剂,可以使用诸如二缩水甘油基醚化合物、卤环氧化合物、异氰酸酯化合物等,其中较好的是二缩水甘油基醚化合物。

- 5 作为二缩水甘油基醚化合物的具体例,可以列举诸如乙二醇二缩水甘油基醚、聚乙二醇二缩水甘油基醚、丙二醇二缩水甘油基醚、聚丙二醇二缩水甘油基醚、甘油二缩水甘油基醚、聚甘油二缩水甘油基醚等。其中尤其好的是乙二醇二缩水甘油基醚。

- 此外,作为卤环氧化合物,可以列举表氯醇、表溴醇、 α -甲基表氯醇等。进而,作为异氰酸酯化合物,可以列举2,4-甲苯二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯等。

要注意的是,上述交联剂也可以同时分别具有2个以上可聚合不饱和基和反应性官能基。

- 在使用上述交联剂的情况下,其使用量通常设定为水溶性烯键不饱和单体的0.001~5%(重量)。若使用量不足0.001%(重量),则所得到的树脂的水溶性太高,该树脂有时会难以起到吸水性树脂的作用。反之,若超过5%(重量),则不能得到令人满意的吸水性。

- 本发明在进行聚合反应时,采用自由基聚合引发剂。自由基聚合引发剂较好的是使用过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠等一般使用的水溶性自由基聚合引发剂。这样的自由基聚合引发剂也可以与亚硫酸盐等并用,而作为氧化还原体系引发剂使用。

- 此外,作为自由基聚合引发剂,也可以使用油性自由基聚合引发剂。但在使用油性自由基聚合引发剂的情况下,由于所生成的聚合物一般都是水溶性的,因而有必要使用上述交联剂以期得到本发明的吸水性树脂。此外,作为油性自由基聚合引发剂,较好的是使用过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈等。

- 自由基聚合引发剂的使用量通常是水溶性烯键不饱和单体的0.005~1.0%(摩尔)。使用量少于0.005%(摩尔)时聚合反应会需要很长时间,而当超过1.0%(摩尔)时会引起剧烈的聚合反应,因而是危险的。

进行聚合反应时的聚合温度,因所使用的聚合引发剂而异,通常是20~110℃,较好的是40~80℃。当聚合温度低于20℃时,聚合速度

降低，聚合时间延长，因而是经济的。反之，当高于 110 °C 时，聚合热难以除去，因而难以进行平稳的聚合反应。如此得到的水溶性烯键不饱和单体的聚合物通常呈浆状物状态。

5 实施上述聚合反应时在反应体系中存在的吸水性树脂，其吸水速度不同于通过上述水溶性烯键不饱和单体的聚合制造的吸水性树脂的吸水速度。即，是其吸水速度比所制造的吸水性树脂的吸水速度快的吸水性树脂，或其吸水速度比所制造的吸水性树脂的吸水速度慢的吸水性树脂。

10 这样的吸水性树脂没有特别限定，只要是市售的一般吸水性树脂，任何一种都可以使用。具体地说，可以列举淀粉-丙烯腈接枝共聚物的水解物或淀粉-丙烯酸接枝共聚物的中和物等淀粉类吸水性树脂，乙酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物的皂化物，聚丙烯酸部分中和物，马来酸酐-异丁烯共聚物，以及上述水溶性烯键不饱和单体的聚合物等。此外，这些吸水性树脂也可以 2 种以上并用。

15 然而，较好的是使用与通过上述水溶性烯键不饱和单体的聚合制造的同一种类吸水性树脂。更具体地说，较好的是使用丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸及这些酸的碱盐（铵盐或碱金属盐等）、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、N-(羟甲基)丙烯酰胺、N-(羟甲基)甲基丙烯酰胺等非离子型单体，丙烯酸二乙胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙胺基乙酯、丙烯酸二乙胺基丙酯、甲基丙烯酸二乙胺基丙酯、二乙胺基丙基丙烯酰胺、二乙胺基丙基甲基丙烯酰胺等含氨基不饱和单体或其季铵盐等水溶性烯键不饱和单体通过逆相悬浮聚合法均聚或共聚得到的吸水性树脂。尤其好的是使用丙烯酸、甲基丙烯酸及这些酸的碱盐、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺以及 N,N-二甲基丙烯酰胺的均聚物或共聚物组成的吸水性树脂。

25 上述吸水性树脂在聚合反应体系中的存在量，相对于发生聚合反应的水溶性烯键不饱和单体而言，通常较好的是设定在 1 ~ 100 %（重量）、更好的是设定在 5 ~ 50 %（重量）。在不足 1 %（重量）的情况下，难以得到以本发明为目的的吸水性树脂。反之，若超过 100 %（重量），30 则不仅不经济，而且在逆相悬浮聚合反应中聚合反应体系也会变得不稳定，容易引起结块。

作为使上述吸水性树脂存在于聚合反应体系中的方法，只要是当水

溶性烯键不饱和单体发生聚合反应时能使该吸水性树脂存在的方法，任何一种方法都可以采用。具体地说，可以采用从最初就存在于水溶性烯键不饱和单体水溶液中的方法，把水溶性烯键不饱和单体水溶液添加分散到烃类溶剂中之后向该烃类溶剂中添加吸水性树脂的方法等。

- 5 此外，在本发明中，目标吸水性树脂也可以采用多段聚合法制造。当采用这样的多段聚合法时，首先，在第1段聚合反应中使上述水溶性烯键不饱和单体聚合。然后，在第1段聚合反应得到的浆状物中进一步添加水溶性烯键不饱和单体，实施第2段聚合反应。在这种情况下，聚合反应体系中存在的吸水性树脂，既可以存在于第1段聚合反应体系中，
- 10 也可以存在于第2段聚合反应体系中。而且，也可以在第1段和第2段两个反应体系中都存在。

- 按照本发明制造方法制造的吸水性树脂，是吸水速度快的吸水性树脂成分和吸水速度慢的吸水性树脂成分复合而成的。吸水速度不同的两种吸水性树脂成分复合得到的吸水性树脂的形态没有特别限定，可以采
- 15 取诸如粉末状、颗粒状、球状、鳞片状等任何一种形态。

- 在按照这样的本发明制造方法得到的吸水性树脂中，构成吸水速度快的部分的吸水性树脂成分的吸水速度，较好的是在10秒以下，更好的是在5秒以下。当这种吸水速度在10秒以上时，吸水初期难以发挥令人满意的吸水性。另一方面，构成吸水速度慢的部分的吸水性树脂成分的
- 20 吸水速度，较好的是超过20秒，更好的是超过30秒。当这种吸水速度在20秒以下时，由于吸水速度太快，吸水性树脂容易发生凝胶化，进而引起结块。因此，当构成吸水性树脂的2种吸水性树脂成分的吸水速度不满足这样的条件时，该吸水性树脂难以在减少被吸收液的回流量的同时提高被吸收液的扩散性。

- 25 此外，在本发明中，所谓吸水速度，系指1g吸水性树脂在搅拌下完全吸收25ml 0.9%食盐水所需要的时间。这种吸水速度可按如下求出：在放入了长度20mm、直径 ϕ 7mm的搅拌子的50ml烧杯中加入0.9%食盐水25ml，使用磁力搅拌器，边以500rpm搅拌边添加1.0g吸水性树脂，测定直至可以用目测法确认完全没有游离水的状态所需要的时间。

- 30 按照本发明得到的吸水性树脂，由于是如上所述吸水速度不同的多种吸水性树脂成分复合而成的，因而，与吸水速度不同的多种吸水性树脂简单混合的情况不同，能赋予使用了该树脂的吸水体如生理用品或纸

尿布等卫生材料整体以均匀的吸水性能。因此，按照本发明的吸水性树脂，使先有吸水性树脂难以实现的吸水特性即在减少被吸收液的回流量的同时提高被吸收液的扩散性成为可能。具体地说，通过把按照本发明的吸水性树脂散布在纸浆材料等中形成的吸水体，由于能迅速地吸收被吸收液，同时使被吸收液广泛地在吸水体中扩散，因而即使在被吸收液供给速度快的情况下，也难以引起所供给的被吸收液的漏失。

按照本发明得到的吸水性树脂，可广泛应用于生理用品或纸尿裤等卫生材料用途、保水剂或土壤改良剂等农园艺用途、或者止水剂或防结露剂等工业材料用途等领域，但尤其适用于卫生材料用途。

10 以下用实施例详细说明本发明。在此，各实施例是同与其对应的比较例对应显示的，为便于说明和理解实施例起见，先描述对应的比较例。

比较例 1

向配备了搅拌机、回流冷凝器、滴液漏斗和通氮管的 1 升四颈圆底烧瓶中添加正庚烷 550ml。向其中添加 HLB 为 8.6 的山梨糖醇酐-月桂酸酯（表面活性剂：日本油脂公司制非离子型 LP - 20R）0.97g 并使之分散，升温至 50 °C 使表面活性剂溶解后冷却到 30 °C。

20 另一方面，另取一个 500ml 的三角烧瓶，向其中添加 80 %（重量）丙烯酸水溶液 92g。在外部冰浴冷却下，向其中滴加 20.1 %（重量）氢氧化钠水溶液 152.6g 以进行 75 %（摩尔）中和，从而制备丙烯酸部分中和水溶液。然后，进一步添加溶解过硫酸钾 0.11g。

然后，把上述 500ml 三角烧瓶内容物全部添加分散于上述四颈圆底烧瓶中，系统内用氮气置换后升温，使浴温保持在 70 °C 进行 3 小时聚合反应。用蒸馏法除去水和正庚烷、干燥，得到吸水性树脂 97.2g。所得到的吸水性树脂的吸水速度是 3 秒。

25 实施例 1 - a

向配备了搅拌机、回流冷凝器、滴液漏斗和通氮管的 1 升四颈圆底烧瓶中添加正庚烷 550ml。向其中添加分散 HLB 为 8.6 的山梨糖醇酐-月桂酸酯（表面活性剂：日本油脂公司制非离子型 LP - 20R）0.97g，升温到 50 °C 使表面活性剂溶解后冷却到 30 °C。

30 另一方面，另取一个 500ml 三角烧瓶，向其中加入 80 %（重量）丙烯酸水溶液 92g。在外部冰浴冷却下，向其中滴加 20.1 %（重量）氢氧化钠水溶液 152.6g 以进行 75 %（摩尔）中和，然后进一步添加溶解过硫

酸钾 0.11g。向这样得到的丙烯酸部分中和水溶液中进一步添加吸水速度为 45 秒的吸水性树脂（住友精化公司制的聚丙烯酸部分中和物聚合体：商品名“ AQUAKEEP”） 18.4g。

5 然后，把上述 500ml 三角烧瓶内容物全部添加分散于上述四颈圆底烧瓶中，系统内用氮气置换后升温，使浴温保持在 70 °C 进行 3 小时聚合反应。用蒸馏法除去水和正庚烷、干燥，得到复合化吸水性树脂 115.7g。

实施例 1 - b

10 与比较例 1 的情况一样，向溶解了表面活性剂的四颈圆底烧瓶内的溶剂中添加分散三角烧瓶内的丙烯酸部分中和水溶液，然后向其中进一步添加吸水速度为 45 秒的吸水性树脂（住友精化公司制的聚丙烯酸部分中和物的聚合体：商品名“ AQUAKEEP”） 46.0g。然后，实施与实施例 1 - a 的情况一样的聚合操作，得到复合化吸水性树脂 144.5g。

比较例 2

15 向配备了搅拌机、回流冷凝器、滴液漏斗和通氮管的 1 升四颈圆底烧瓶中添加正庚烷 550ml。向其中添加分散 HLB 为 13.1 的六甘油基 - 山萮酸酯（表面活性剂：日本油脂公司制的非离子型 GV - 106） 1.38g，升温至 50 °C 使表面活性剂溶解后冷却到 30 °C。

20 另一方面，另取一个 500ml 的三角烧瓶，向其中添加 80 %（重量）丙烯酸水溶液 92g。在冰浴冷却下，向其中滴加 20.1 %（重量）氢氧化钠水溶液 152.6g 以进行 75 %（摩尔）中和，然后，进一步添加溶解过硫酸钾 0.11g 和作为交联剂的乙二醇二缩水甘油基醚 0.019g。这样，得到了丙烯酸部分中和水溶液。

25 然后，把上述 500ml 三角烧瓶内容物全部添加分散于上述四颈圆底烧瓶中，然后，系统内用氮气置换后升温，使浴温保持在 70 °C 进行 3 小时聚合反应。用蒸馏法除去水和正庚烷、干燥，得到吸水性树脂 98.3g。得到的吸水性树脂的吸水速度是 48 秒。

实施例 2

30 与比较例 2 的情况一样，向溶解了表面活性剂的四颈圆底烧瓶内的溶剂中添加分散三角烧瓶内的丙烯酸部分中和水溶液后，向其中进一步添加吸水速度为 2 秒的吸水性树脂（住友精化公司制的聚丙烯酸部分中和物的聚合体：商品名“ AQUAKEEP”） 9.2g。以后，与比较例 2 的情况一样实施聚合操作，得到复合化吸水性树脂 106.0g。

比较例 3

向配备了搅拌机、回流冷凝器、滴液漏斗和通氮管的 1 升四颈圆底烧瓶中添加正庚烷 550ml。向其中添加分散 HLB 为 13.1 的六甘油基 - 山萘酸酯（表面活性剂：日本油脂公司制的非离子型 GV - 106）1.38g，
5 升温至 50 °C 使表面活性剂溶解后冷却到 30 °C。

另一方面，另取一个 500ml 的三角烧瓶，向其中添加 80 %（重量）丙烯酸水溶液 92g。在冰浴冷却下，向其中滴加 20.1 %（重量）氢氧化钠水溶液 152.6g 以进行 75 %（摩尔）中和，然后进一步添加溶解过硫酸钾 0.11g 和作为交联剂的乙二醇二缩水甘油基醚 0.019g。这样，便得到
10 丙烯酸部分中和水溶液。

然后，把上述 500ml 三角烧瓶内容物全部添加分散到上述四颈圆底烧瓶中，系统内用氮气置换后升温，使浴温保持在 70 °C 进行 3 小时第一段聚合反应。

使第一段聚合反应得到的聚合浆状液冷却到 20 °C，向其中进一步滴
15 加同上述一样制备的同量丙烯酸部分中和水溶液。然后，系统内用氮气充分置换 30 分钟，使浴温保持在 70 °C 进行 3 小时第二段聚合反应。用蒸馏法除去水和正庚烷、干燥，得到吸水性树脂 196.5g。所得到的吸水性树脂的吸水速度是 57 秒。

实施例 3

除预先向第二段聚合反应体系中使用的丙烯酸部分中和水溶液中添加吸水速度为 2 秒的吸水性树脂（住友精化公司制的聚丙烯酸部分中和物的聚合体：商品名“ AQUAKEEP ”）18.4g 外，同比较例 3 的情况一样实施聚合操作，得到复合化吸水性树脂 212.2g。

评价

对实施例 1 ~ 3 和比较例 1 ~ 3 得到的吸水性树脂，分别考察吸水量、初期吸水速度、吸水速度、回流量和扩散长度。评价方法如下所述。结果列于表 1 中。

（1）吸水量（g/g）

向放入了搅拌子的 300ml 烧杯中加入 0.9 % 食盐水 200ml，边用磁力搅拌器搅拌边加入吸水性树脂 1.0g。搅拌 1 小时后，用 200 目金属丝网过滤，测定金属丝网上残留的溶胀树脂量，从而测定每 1g 吸水性树脂的吸水量（g）。

(2) 初期吸水速度

在放入了长度 20mm，直径 ϕ 7mm 的搅拌子的 50ml 烧杯中加入 0.9 % 食盐水 10ml，使用磁力搅拌器边以 500rpm 搅拌边添加吸水性树脂 1.0g，测定直至可以用目测法确认完全没有游离水的状态所需要的时间，以此求出该参数。

(3) 吸水速度

用已叙述的方法测定。

(4) 回流量和扩散长度

在定量为 $80\text{g}/\text{m}^2$ 、裁成 $40\text{cm} \times 14\text{cm}$ 大小的纸浆片材上均匀散布 5g 吸水性树脂，并在其上重叠同样的纸浆片材。然后，在整个纸浆片材表面上加 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 负荷使之压实，制作成吸水体。在制成的吸水体中心附近，用 1 分钟时间倾注 1.6 % 食盐水 150ml，放置 5 分钟。然后，把裁成 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的滤纸（2 号东洋滤纸）20 张重叠在一起置于吸收体的中心附近，在其上载以 3.5kg 砝码（底面积 = $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ ），负荷 3 分钟。测定滤纸上吸收的食盐水量，以此作为回流量。此外，对于吸水体中吸收的食盐水，测定吸水体纵向的扩展长度，以此作为扩散长度。

表 1

	吸水量 (g/g)	初期吸水速度 (秒)	吸水速度 (秒)	回流量 (g)	扩散长度 (cm)
实 1 - a	67	2	18	1.5	22
施 1 - b	65	5	25	1.3	24
例 2	63	7	35	0.5	28
3	62	8	42	0.2	29
比 1	72	1	3	15.2	15
较 2	61	18	48	5.5	30
例 3	63	29	57	6.2	32

本发明，只要不违背其精神或主要特征，也可以以其它各种各样的形式实施。因此，上述实施例在所有各点上都不过是说明性的，而非限制性的解释。本发明的范围是按照权利要求所示的范围，不受说明书正文的任何约束。此外，属于权利要求及其等效物范围内的变形或变更，均在本发明的范围之内。