

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F 20/06

C08F 2/44 C08F 2/10

C08J 3/24

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99103660.3

[43]公开日 1999年11月10日

[11]公开号 CN 1234407A

[22]申请日 99.3.11 [21]申请号 99103660.3

[30]优先权

[32]98.3.11 [33]JP [31]060060/98

[71]申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72]发明人 藤丸洋圭 石崎邦彦

原田信幸 中原整

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 52 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 亲水性树脂,吸水性制品及用于聚合的丙烯酸

[57]摘要

本发明提供一种亲水性树脂和一种吸水性制品,当长时间保存时,两者显示出更少的着色和变色。该亲水性树脂为下述的任一种:1)一种亲水性树脂,由包括聚合一种单体组分的步骤的方法获得,该单体组分中氢醌和苯醌之一或二者的含量低;2)一种亲水性树脂,包括主要量的一种丙烯酸聚合物;3)一种用一种多元醇进行表面交联或表面浸渍的吸水性树脂。此外,该吸水性制品包括上述亲水性树脂。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1、一种亲水性树脂，由包括聚合一种单体组分的步骤的方法获得，该单体组分包括主要量的丙烯酸及其盐中的一种或两种，其总共仅含有最多 0.20ppm 的氢醌和苯醌。

2、根据权利要求 1 的亲水性树脂，其中该聚合为水溶液聚合。

3、根据权利要求 1 或 2 的亲水性树脂，其由一种还包括在聚合之后，在 100-300 °C 下和 3 小时以内热干燥的步骤的方法获得。

4、根据权利要求 1-3 任一项的亲水性树脂，其包括不规则粉末状颗粒，其中 50wt% 或更多的不规则粉末状颗粒的粒径为 300 μ m 或更大。

5、根据权利要求 1-4 任一项的亲水性树脂，其仅具有最多 2wt% 的水含量。

6、根据权利要求 1-5 任一项的亲水性树脂，其为部分中和的树脂。

7、一种亲水性树脂，包括主要量的一种丙烯酸聚合物和少量的氢醌和苯醌中的一种或两种，其中该亲水性树脂还包括 10-1,000,000 倍于氢醌和苯醌总重量的醌氢醌化抑制剂。

8、根据权利要求 7 的亲水性树脂，其中醌氢醌化抑制剂为亚甲基双丙烯酰胺。

9、一种亲水性树脂，包括主要量的一种丙烯酸聚合物，且在敞开体系，70 °C，65 % RH 条件下保持一周之后，该树脂仅具有最多 20 的着色度(YI)。

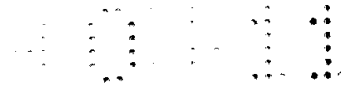
10、根据权利要求 9 的亲水性树脂，其仅显示最多为 4 的着色度(YI)变化。

11、根据权利要求 9 或 10 的亲水性树脂，其中该丙烯酸聚合物为一种由包括水溶液聚合步骤在内的方法获得的聚合物。

12、根据权利要求 9-11 任一项的亲水性树脂，包括不规则粉末状颗粒，其中 50wt% 或更多的不规则粉末状颗粒的粒径为 300 μ m 或更大。

13、根据权利要求 1-12 任一项的亲水性树脂，其为一种吸水性树脂。

14、根据权利要求 13 的亲水性树脂，其在生理食盐溶液中具有的 pH



值为 5.5 或更低。

15、根据权利要求 13 或 14 的亲水性树脂，其中 50wt% 或更多的树脂具有的粒径为 300 μm 或更大。

16、根据权利要求 13-15 任一项的亲水性树脂，其颗粒的表面近层是交联的。

17、根据权利要求 16 的亲水性树脂，其中在表面交联期间的交联温度为 100-250 $^{\circ}\text{C}$ ，交联时间在 3 小时以内。

18、根据权利要求 16 或 17 的亲水性树脂，其中表面交联通过脱水反应进行。

19、根据权利要求 18 的亲水性树脂，其中用于脱水反应的交联剂为一种多元醇。

20、根据权利要求 13-19 任一项的亲水性树脂，对于生理食盐溶液，其在 50g/cm² 负载下具有的吸收能力为 20g/g 或更高。

21、一种亲水性树脂，其为一种吸水性树脂且用一种多元醇进行表面交联或表面浸渍，在生理食盐溶液中，其具有的 pH 值为 5.5 或更低，对于生理食盐溶液，其在 50g/cm² 负载下具有的吸收能力为 20g/g 或更高。

22、一种吸水性制品，包括：

包括权利要求 13-21 中任一项所述的亲水性树脂和一种纤维原料的一种吸水层；

一种液体可渗透表面片材；

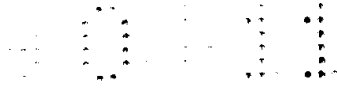
一种液体不可渗透背面片材；

其中亲水性树脂对亲水性树脂与纤维原料总和的重量比 α 为 0.3 或更大。

23、用于聚合的丙烯酸，其为在其制备方法中使用氢醌获得的丙烯酸，其具有的氢醌和苯醌总含量最多仅为 0.20ppm。

24、根据权利要求 23 的用于聚合的丙烯酸，其用于聚合以获得一种亲水性树脂。

25、根据权利要求 24 的用于聚合的丙烯酸，其中该亲水性树脂为一种吸水性树脂。



26、权利要求 1-21 任一项所述的亲水性树脂在相对湿度 50 % 或更高条件下的应用。

27、一种亲水性树脂的着色评价方法，包括判定该亲水性树脂保持在敞开体系，某种温度和某种湿度条件下所显示出的着色度的步骤。

说明书

亲水性树脂，吸水性制品及用于聚合的丙烯酸

本发明涉及一种亲水性树脂，一种吸水性制品及用于聚合的丙烯酸。

近年来，具有高度吸水性的吸水性树脂已经发展成为某些亲水性树脂，其与纤维原料如棉，纸浆，纸和海绵结合，特别用作吸水性制品如一次性尿布，卫生巾。作为吸水性树脂，由于其高吸水性，丙烯酸系聚合物如交联的部分中和聚丙烯酸在工业上是最常使用的，该丙烯酸系聚合物是通过使用丙烯酸及其盐中的一种或两种作为单体而获得(如 JP-A-62-054751)。

上述常规吸水性树脂所存在的问题为，当其长时间保存时(4个月或更长)，即使在室温下，它们着色或变色至棕色或黄色，因此，在保存期间，使用此类吸水性树脂的吸水性制品极大降低其作为商品的价值。

对于此类问题，JP-A-05-086251认为其中的一个因素是在吸水性树脂中很少量的过渡金属产生游离基，引起不良反应如吸水性树脂的分解和聚合物链的断裂，因而上述文献建议，随时间而着色的问题可通过使用有机磷酸化合物或其盐清除该过渡金属而解决。

然而，在上述 JP-A-05-086251 中公开的改进技术存在如下问题。

按照上述现有的改进技术，当吸水性树脂粉末单独存在时，其着色度(YI)在初级阶段为约 7.8，但当该树脂粉末在 65% RH，70℃下，在封闭体系存在 1 周时，其着色度增加到 35.0-37.2('251 中的比较例 1-3)，而当有机磷酸化合物以 0.1-0.63wt% 的比率加入到该树脂粉末中时，1 周后，着色度(YI)为 20.2-20.8，因此'251 文献中估计该着色度的变化(ΔYI)能被抑制到 12.4-13.0('251 中的实施例 1-3)。上述现有的改进技术确实可将随时间而着色抑制到某种程度，但有机磷酸化合物的加入不仅使该方法复杂化，而且从如安全的角度来说，也不一定有利。此外，在上述现有的改进技术的优选实施方案中，即使在实施例中给出最好结果的实施例 2 中，当该树脂在 65% RH，70℃下放置 1 周时，仅产生 $YI=12.2$ ， ΔYI

=约 4.4。因此，当该树脂更长时间保存时，高度着色或变色的问题就会自然地发生。

吸水性树脂或其产品(吸水性制品如尿布)为国际贸易化商品，在许多情况下，其保存很长时间或处于高湿度下。因此，着色的问题经常发生。

近年来，用于吸水性制品的吸水性树脂的量趋于增长。如果吸水性树脂的用量较少，上述现有的改进技术可以防止着色，但上述现有的改进技术不能适应于大量的吸水性树脂。这样就需要改进吸水性树脂本身，亦即开发一种具有极少着色的吸水性树脂。

在着色评价上，上述现有的改进技术还存在如下问题。也就是说，现有改进技术的着色评价是在封闭体系中进行的。然而，包括吸水性树脂在内的卫生材料不是经常在完全密闭状态下保存，而是保存在至少部分敞开的体系中(如为打开其包装，卫生材料具有缝纫机缝线)，因此，着色评价需要在敞开体系中进行。

在为达到下面目的而进行的深入研究过程中，本发明人试图对市场现有的吸水性树脂在敞开体系中进行着色的评价。其结果是，着色度(YI)为 40-50 或更高。也就是说，常规吸水性树脂在敞开体系中具有极大的着色度。因此，本发明人确信，上述现有改进技术的在封闭体系中的着色评价应比其在敞开体系中具有较低的值(如在上述现有改进技术的实施例 2 中的着色度(YI)= 12.2 在敞开体系评价中增加到约 23-30)，而且，在敞开体系着色评价中，如果 YI= 20 或更少，那么这种吸水性树脂可以解决上述问题且足够担负起实际使用。基于此类观察结果，本发明人设计出下述的新型着色评价方法。

附带说一下，由反相悬浮聚合而得的某些常规树脂所展示的着色度(YI)稍大于 20，但大量的疏水有机溶剂用于反相悬浮聚合中，因此由于有机溶剂的残余而使生成的树脂具有安全上的问题，因此其不适用于卫生材料，另外，还具有有机溶剂使用费用的问题。此外，还存在的问题是，所生成的吸水性树脂包括球形细颗粒，因此难以与纸浆混合或粘合到纸浆上。而且，对于表面近层的交联度，其通常不是充分的。其结果是，在负载下的吸收能力或液体渗透性低。

在上述现有改进技术中，着色评价对由聚合，干燥和粉碎获得的吸水性树脂进行，但同样存在的问题是，对于影响着色的因素没有进行充分的研究，如吸水性树脂颗粒的表面近层交联(在聚合和干燥后进行)，或颗粒尺寸，形状，或吸水性树脂的水含量。通常地，吸水性树脂应具有的性能实例如下：在与含水液体如体液接触时，具有极好的吸水量或速度，液体渗透性，溶胀凝胶的凝胶强度，少量的水溶性组分或单体残余物，从含有含水液体的基质材料吸水的吸力。在这些性能中，在负载下的吸收作用(如在负载下的吸收能力或在负载下的液体渗透性)构成了吸水性树脂所应有的基本性能的大部分。在公知的方法中，为获得在负载下高吸收能力的吸水性树脂，吸水性树脂的表面用表面交联剂进行交联(EP668080, US5,597,873, US5,422,405, US5,409,771)。在吸水性树脂的制备方法中，不仅上述表面交联步骤，而且该吸水性树脂的干燥步骤均包含吸水性树脂的加热。在上述表面交联步骤中，从安全或产生的性能方面看，多元醇是优选的，因而被经常使用，但多元醇通过脱水作用而进行交联，因而其具有较低的反应性。这样，包含使用多元醇的表面交联需要相对高的温度或长时间。如果要使上述性能的改进或生产率更大，表面交联或干燥步骤需要长时间加热，而且需要高温。其结果是，吸水性树脂的热降解或着色是不可避免的。这样，改进是需要的。特别地，用表面交联剂如多元醇表面交联的吸水性树脂在其制备过程中或其后随着时间的推移具有易于着色的较高趋势，因此迫切需要上述的改进。

当制备各种吸水性制品如一次性尿布时，具有非常高吸湿性和其主要为粉末的大量吸水性树脂与纤维原料结合是必需的。近来，越来越多的问题是，依赖于工作环境或气候条件，吸水性树脂的粉末在阀门 (popper) 或管线上引起粘连或粘连到设备上，因此，不能稳定地制备吸水性制品。然而，由于加入粘连改进剂，改进上述粘连性质的常规吸水性树脂在负载下的吸收能力和一些其它吸收性能变差，而且，对于具有高树脂浓度的吸水性制品，由于加入上述改进剂，吸收的体液的解吸(返湿)趋于增加。因此，要求不加入上述改进剂。

本发明的第一个目的是提供一种新型亲水性树脂，如吸水性树脂，和

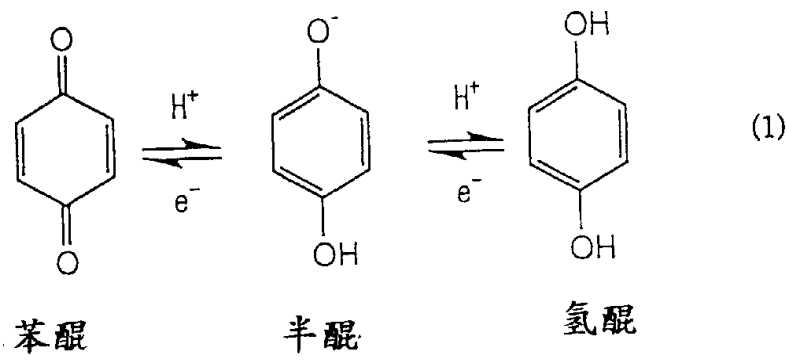
一种新型吸水性制品，当在敞开体系中长时间保存时，两者均展示出极少的着色和变色。

本发明的第二个目的是提供一种新型亲水性树脂，如吸水性树脂，和一种新型吸水性制品，两者均展示出极少的因在表面交联或干燥步骤中在高温下长时间加热而造成的劣化，着色或变色。

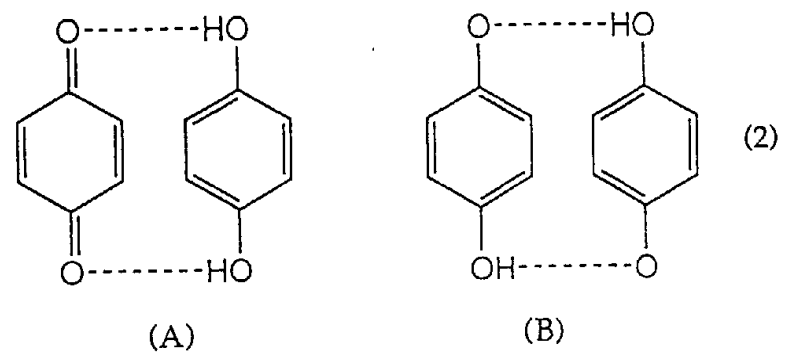
本发明的第三个目的是改进吸湿流动性(吸水性树脂在高湿度条件下的抗粘连性)。

在为达到下面目的而进行的深入研究过程中，本发明人还指出，在 JP-A-05-086251 中作为着色因素的过渡金属并不是着色的唯一因素。由此，本发明人努力地对其它因素进行了研究。用于制备吸水性树脂的原材料通常包括十几种材料如用于中和的碱(如氢氧化钠)，交联剂，聚合引发剂，有机溶剂和水，以及一种或多种单体如丙烯酸。在这些材料中，丙烯酸在工业上通常是由丙烯气相氧化方法生产。由如此方法得到的丙烯酸含有副产品或杂质如乙酸，甲醛，丙烯醛，丙酸，马来酸，丙酮，糠醛和苯甲醛。因此，为除去这些副产品或杂质，通过如溶剂萃取和共沸脱水的方法进行提纯。然而，由于丙烯酸容易聚合，因此提纯需要在聚合抑制剂存在下进行。有效的聚合抑制剂为如氢醌，氢醌单甲基醚，铜盐，亚甲蓝，特别地，通常主要使用氢醌，在上述聚合抑制剂中它是最廉价的，辅助使用其它昂贵的聚合抑制剂(如氢醌单甲基醚)。例如，在 JP-A-10-017524 中，建议在上述提纯步骤中使用乙酸水溶液与铜化合物的混合物作为聚合抑制剂，但在该现有技术文献的优选实施方案的所有实施例中，氢醌与上述混合物一起使用。

由于氢醌具有高沸点(沸点: 285 °C/730 毛，熔点: 174 °C)，因此通常认为，即使氢醌在蒸馏中使用，氢醌也不会混入到丙烯酸(沸点: 141 °C/755 毛)的蒸气中，因而，其不会含在最终提纯的丙烯酸中。事实上，在商用丙烯酸的包装上，清楚地标明氢醌单甲基醚作为聚合抑制剂的含量为约 200ppm，但它们当中均没有清楚地写明含有氢醌。因此，通常认为丙烯酸中不含氢醌。然而，本发明人发现，在提纯的丙烯酸中含有氢醌，尽管其含量非常少。其中的因素之一如下。由下式(1)显示，



氢醌与苯醌具有平衡关系，而苯醌具有升华性质，因此，由于在为提纯的蒸馏过程中受热，氢醌变成苯醌而混入到丙烯酸中，然后转化成苯醌。此外，混入到提纯的丙烯酸中的部分氢醌以半醌(据认为半醌本身的分离是不可能的)的状态双分子缔合，该状态是氢醌与苯醌之间平衡的中间状态，这样就形成了一种下式(2)((A)或(B))的缔合物质(醌氢醌)：



本发明人通过发现该缔合物质(醌氢醌) 随时间引起着色而完成本发明。上述十几种原材料(如单体，交联剂，溶剂，聚合引发剂)含有各种杂质，单体丙烯酸也含有各种杂质，而对于聚合抑制剂，许多种均是公知的。然而，本发明人惊异地发现，在上述聚合抑制剂中，在丙烯酸中极少量的氢醌能引起吸水性树脂随时间的着色；例如，尽管氢醌单甲醚也类似于氢醌包括在氢醌类型的聚合抑制剂中，但氢醌单甲醚没有吸水性树脂随时间着色的问题，其它杂质(如丙烯醛，苯甲醛，乙酸，丙酸)也没有吸水性树脂随时间着色的问题。

因为未中和的聚丙烯酸为酸性(pH =约 3.0)，从氢醌向苯醌方向移动的平衡比低，而如果氢醌的含量极少，形成式(2)缔合物质的可能性低。然而，本发明人发现这样一个事实：使吸水性树脂着色的一个最大原因为，由于从使用上要求吸水性树脂呈中性(pH =约 6-8(对市售产品， pH =

约 6.1)), 因此从氢醌向苯醌方向移动的平衡比高, 形成式(2)缔合物质的可能性也高。也就是说, 本发明人发现, 由于该吸水性树脂为一种中性聚丙烯酸的交联产物, 因此其比水溶性聚丙烯酸如完全中和的聚丙烯酸(中和比=100mol %)或未中和的聚丙烯酸更大地着色。

基于上述原因, 本发明人认为, 为防止吸水性树脂随时间而着色, 使用下面方法①和②中的一种或两种是有效的。

①一种方法, 其包含减少从氢醌向苯醌方向移动以在该吸水性树脂中形成式(2)的缔合物质(醌氢醌)的平衡比。为达到该目的, 将醌氢醌化抑制剂加入到吸水性树脂中是有效的。

②一种方法, 其中吸水性树脂通过使用具有的氢醌含量比常规少的丙烯酸来制备, 由此使生成的吸水性树脂中的氢醌含量少(实际上, 如上所述, 氢醌与苯醌具有平衡关系, 因此氢醌含量为氢醌和苯醌的总和)。为达到此目的, 有效的是通过聚合一种单体组分来制备吸水性树脂, 该单体组分包括主要量的丙烯酸及其盐中的一种或两种, 其总共仅含有最多 0.20ppm 的氢醌和苯醌。

然后, 本发明人认为, 这些发现可用于防止着色中, 该着色的防止不仅针对吸水性树脂, 而且针对由丙烯酸制备的所有亲水性树脂。

亦即, 本发明提供如下组成:

(1)一种亲水性树脂, 由包括聚合一种单体组分的步骤的方法获得, 该单体组分包括主要量的丙烯酸及其盐中的一种或两种, 其总共仅含有最多 0.20ppm 的氢醌和苯醌。

(2)根据上述(1)的亲水性树脂, 其中聚合为水溶液聚合。

(3)根据上述(1)或(2)的亲水性树脂, 其由一种还包括在聚合之后, 在 100-300 °C 下和 3 小时以内热干燥的步骤的方法获得。

(4)根据上述(1)~(3)任一项的亲水性树脂, 包括不规则粉末状颗粒, 其中 50wt% 或更多的不规则粉末状颗粒的粒径为 300 μ m 或更大。

(5)根据上述(1)~(4)任一项的亲水性树脂, 其仅具有最多 2wt% 的水含量。

(6)根据上述(1)~(5)任一项的亲水性树脂, 其为部分中和的树脂。



(7)一种亲水性树脂，包括主要量的丙烯酸聚合物和少量的氢醌和苯醌中的一种或两种，其中该亲水性树脂还包括醌氢醌化抑制剂，其量为氢醌和苯醌总重量的 10-1,000,000 倍。

(8)根据上述(7)的亲水性树脂，其中该醌氢醌化抑制剂为亚甲基双丙烯酰胺。

(9)一种亲水性树脂，包括包括主要量的丙烯酸聚合物，在敞开体系，70 °C，65%RH 条件下保持一周后，该树脂仅具有最多 20 的着色度(YI)。

(10)根据上述(9)的亲水性树脂，其仅显示最多为 4 的着色度(YI)变化。

(11)根据上述(9)或(10)的亲水性树脂，其中该丙烯酸聚合物为一种由包括水溶液聚合步骤在内的方法获得的聚合物。

(12)根据上述(9)~(11)任一项的亲水性树脂，包括不规则粉末状颗粒，其中 50wt%或更多的不规则粉末状颗粒的粒径为 300 μ m 或更大。

(13)根据上述(1)~(12)任一项的亲水性树脂，其为一种吸水性树脂。

(14)根据上述(13)的亲水性树脂，在生理食盐溶液中，其具有的 pH 值为 5.5 或更小。

(15)根据上述(13)或(14)的亲水性树脂，其中 50wt%或更多的树脂所具有的粒径为 300 μ m 或更大。

(16)根据上述(13)~(15)任一项的亲水性树脂，其颗粒的表面近层是交联的。

(17)根据上述(16)的亲水性树脂，其中在表面交联期间的交联温度为 100-250 °C，交联时间在 3 小时以内。

(18)根据上述(16)或(17)的亲水性树脂，其中该表面交联是通过脱水反应进行的。

(19)根据上述(18)的亲水性树脂，其中用于脱水反应的交联剂为一种多元醇。

(20)根据上述(13)~(19)任一项的亲水性树脂，对于一种生理食盐溶液，在负载 50g/cm²下，该树脂所具有的吸收能力为 20g/g 或更高。

(21)一种亲水性树脂，其为一种吸水性树脂且用多元醇进行表面交联



或表面浸渍，在生理食盐溶液中，其具有的 pH 值为 5.5 或更小，对于一种生理食盐溶液，在负载 $50\text{g}/\text{cm}^2$ 下，其所具有的吸收能力为 $20\text{g}/\text{g}$ 或更高。

(22)一种吸水性制品，包括：

一种吸水层，其包括上述(13)~(21)任一项所述的亲水性树脂和一种纤维原料；

一种液体可渗透表面片材；和

一种液体不可渗透背面片材；

其中亲水性树脂对亲水性树脂与纤维原料总和的重量比 α 为 0.3 或更大。

(23)用于聚合的丙烯酸，其为在其制备方法中使用氢醌获得的丙烯酸，其具有的氢醌和苯醌的总含量最多仅为 0.20ppm 。

(24)根据上述(23)的用于聚合的丙烯酸，其用来聚合以获得亲水性树脂。

(25)根据上述(24)的用于聚合的丙烯酸，其中亲水性树脂为一种吸水性树脂。

(26)根据上述(1)~(21)任一项所述的亲水性树脂在相对湿度为 50 % 或更高情况下的应用。

(27)一种亲水性树脂的着色评价方法，包括将该亲水性树脂保持在某种温度，某种湿度的敞开体系条件下，判定其所显示的着色度的步骤。

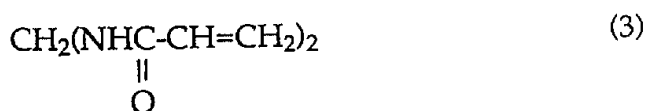
本发明的这些和其它目的及优点将由下面详细的公开而更充分地体现出来。

图 1 阐述本发明所使用的用于在负载下测量吸水能力的设备。

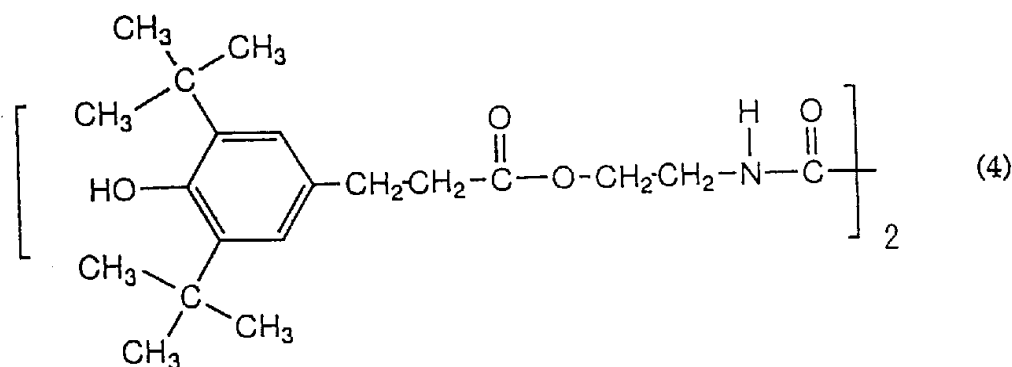
用于上述方法^①且用作本发明亲水性树脂的一种组分的醌氢醌化抑制剂解释如下。形成式(2)缔合物质的比率可通过将醌氢醌化抑制剂加入到亲水性树脂中而降低，该亲水性树脂包括主要量的丙烯酸聚合物和少量的氢醌和苯醌中的一种或两种。该醌氢醌化抑制剂为一种具有抑制半醌双分子缔合形成醌氢醌性质的物质，该半醌由氢醌和苯醌中的一种或两种的平衡而形成。对该醌氢醌化抑制剂没有特别的限制，只要其可抑制由氢醌和苯醌中的一种或两种形成醌氢醌即可。其具体的例子包括每分子中具有

2 或多个-(NH-CO)-键的化合物。每分子中具有 2 或多个-(NH-CO)-键的化合物能有效抑制脲氢脲化的原因尚不明确,但似乎是氢脲由某些作用稳定化。在每分子中具有 2 或多个-(NH-CO)-键的化合物中,那些分子量为 1,000 或更少的为优选,因为据推断当分子量高时,该化合物难以渗入或移动到该亲水性树脂中,因而该脲氢脲化抑制效果难以展示出。

每分子中具有 2 或多个-(NH-CO)-键的化合物例子包括在分子中具有 -(NH-CO)-R-(CO-NH)-键或-(CO-NH)-R-(NH-CO)-键(其中: R 为单键或有机基团)的化合物。其具体的例子包括下式(3)的亚甲基双丙烯酰胺:



以及下式(4)的 2,2'-氧酰氨基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸乙酯]:



特别地,从效果上看,亚甲基双丙烯酰胺为优选。

所加入的脲氢脲化抑制剂的量应为亲水性树脂中全部氢脲和苯脲重量的 10-1,000,000 倍,优选 50-500,000 倍,更优选 100-500,000 倍。在该重量比小于 10 倍的情况下,该脲氢脲化抑制效果很小。另一方面,在该重量比超过 1,000,000 倍的情况下,亲水性树脂所占比率显著降低,因而,当该亲水性树脂为如吸水性树脂时,其吸水性能可能变差。上述比率基于氢脲和苯脲的总量的原因如上所述,氢脲与苯脲之间有平衡关系。

附带说一下,已知当单体组分进行聚合时, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺用作吸水性树脂的内部交联剂,而且认为部分 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺不能键合到吸水性树脂的结构中,而是以游离形式存在于该吸水性树脂中。然而,当 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺用作内部交联剂时,留在由聚合亲水性不饱和单体获得的吸水性树脂中的 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺量通常不超过

检测极限，因此 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺不能抑制氢醌在吸水性树脂中变成醌氢醌。

对用于上述方法^②中且用作本发明亲水性树脂的原料，并总共仅含有最多 0.20ppm 氢醌和苯醌的丙烯酸及其盐进行解释。

用于丙烯酸制备的公知的工业方法例子包括：丙烯气相氧化方法，3-羟基丙腈方法，高压 Reppe 方法，改进的 Reppe 方法，乙烯酮方法和丙烯腈水解方法。其中，丙烯气相氧化方法为最常用。

丙烯气相氧化方法为一种其中丙烯酸由丙烯通过催化气相氧化方法经丙烯醛获得的方法。该反应通常使用作为稀释剂的水蒸气通过两步进行。其优点是，丙烯的转化率几乎为 100%，因而产率很高。在丙烯气相氧化方法中，包含杂质的丙烯酸水溶液通常通过使水吸收反应气体而获得。“粗丙烯酸”的制备是通过提纯和除去副产品或杂质如乙酸，甲醛，丙烯醛，丙酸，马来酸，丙酮，糠醛和苯甲醛进行。然后，在丙烯酸用作亲水性或吸水性树脂的原料情况下，该“粗丙烯酸”将进一步提纯以除去极少量的抑制聚合的醛，如此获得“纯净丙烯酸”。在由“粗丙烯酸”获得“纯净丙烯酸”的方法中，提纯方法的例子包括蒸馏方法和结晶方法。附带说一下，JP-A-10-017524 中所指的“纯净丙烯酸”为本发明中的“粗丙烯酸”。此外，本发明所指的“用于聚合的丙烯酸”为一种当生成的丙烯酸以丙烯酸形式或以其中和的盐形式聚合而使用的丙烯酸。在从丙烯酸水溶液中获得粗丙烯酸的步骤中以及在从粗丙烯酸获得纯净丙烯酸的步骤中，需要加入聚合抑制剂，而且如上所述通常主要使用最廉价的氢醌，一般认为，在上述中间步骤中使用的氢醌由于其高沸点而完全除去。然而，本发明人发现，在常规的方法中，氢醌以极少量（约 0.5-1ppm）混入到最终提纯的丙烯酸中，而这极少量的氢醌能引起该丙烯酸聚合物的着色。

为取得该目标含量，如“氢醌和苯醌的总含量最多为 0.20ppm”，需要进行下面的方法：(1)一种包括降低氢醌在从丙烯酸水溶液通过粗丙烯酸获得纯净丙烯酸的步骤中作为聚合抑制剂加入的量的方法；(2)一种其中从粗丙烯酸获得纯净丙烯酸的步骤进行得比常规方法更谨慎的方

法。

上述方法(1)中的极端例子包括不使用氢醌作为聚合抑制剂，而仅使用其它的聚合抑制剂。然而，因为氢醌具有其为最廉价聚合抑制剂的优点，因此，氢醌可以如此少量进行使用，以至于在提纯步骤中，其能够经除去而减少至 0.20ppm 或更低。即使通过常规的提纯步骤，氢醌也可被去除而使其含量减少到 0.20ppm 或更低，只要常规提纯步骤比通常更谨慎地操作和在粗丙烯酸(在从粗丙烯酸获得纯净丙烯酸的步骤中加入)中氢醌和苯醌(由氢醌衍生)的总量中，氢醌(在此步骤中加入)的量通常为 1,000ppm 或更低，优选 800ppm 或更低，更优选 500ppm 或更低，尽管这取决于粗丙烯酸中氢醌和苯醌的总量。上述中间步骤例如包括加入 10-500ppm 的氢醌。适合取代减少的氢醌的其它聚合抑制剂的优选例子包括对亲水性树脂的不良影响极少的那些，具体地，对此可列举的例子为氢醌单甲醚。

上述方法(2)中的短语“步骤...进行得比常规方法更谨慎”指的是，例如通过增加塔的数目或回流比(两者在将蒸馏方法用作提纯方法的情况下使用)或结晶的次数(在将结晶方法用作提纯方法中使用)来提高精馏程度。此外，在购买商品丙烯酸情况下，为上述同样原因，通过进一步提纯该丙烯酸，可使氢醌和苯醌的总含量减少到 0.20ppm 或更低。更优选的是，联合使用方法(1)和方法(2)。

也就是说，上述方法^②的特征在于要制备或从商品丙烯酸选择，或通过再次提纯商品丙烯酸获得其中氢醌和苯醌总含量最多为 0.20ppm 的丙烯酸，且所得丙烯酸用于获得亲水性树脂。

包括主要量的丙烯酸及其盐中的一种或两种(由上述方式获得，总共仅含有最多 0.20ppm，优选最多 0.15ppm，更优选最多 0.10ppm 的氢醌和苯醌)的单体组分的聚合可获得本发明的亲水性树脂(特别是吸水性树脂)，其总共含有极少的氢醌和苯醌，当长时间保存时，显示出极少的着色或变色。然而，本发明并不限于此：例如，“仅含有最多 0.20ppm 的丙烯酸”可用作于聚合的丙烯酸，其为每种丙烯酸聚合物的原料。丙烯酸或其盐可以直接用作单体，或其酯可作为一种单体组分而共聚。

丙烯酸聚合物的代表性例子包括亲水性树脂。该亲水性树脂通常为一种在聚合物链上具有亲水官能团如羧基，羟基，酰胺，氨基和磺酸基的聚合物。在本发明中，亲水树脂的例子包括：由聚合丙烯酸或其盐而获得的聚丙烯酸或中和的聚丙烯酸(其中部分(约 25-95mol%)或全部聚丙烯酸中的羧基为盐)；还有，通过丙烯酸或其盐与水溶性或疏水性不饱和单体共聚获得的共聚物，该水溶性或疏水性不饱和单体如甲基丙烯酸，马来酸，马来酐，富马酸，巴豆酸，衣康酸，乙烯基磺酸，2-(甲基)丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸，(甲基)丙烯酰氧基链烷烃磺酸，及它们的碱金属盐和铵盐，还有N-乙烯基-2-吡咯烷酮，N-乙烯基乙酰胺，(甲基)丙烯酰胺，N-异丙基(甲基)丙烯酰胺，N，N-二甲基(甲基)丙烯酰胺，(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯，(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯，(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯，异丁烯和(甲基)丙烯酸月桂酯。

在本发明中，当使用丙烯酸以外的单体时，其量优选为全部丙烯酸及其盐的 30mol%或更少，更优选 10mol%或更少。附带说一下，上述亲水性树脂的典型例子包括下述吸水性树脂或水溶性树脂。

该单体组分包括主要量的丙烯酸及其盐中的一种或两种。特别地，着色为一大问题的吸水性树脂，特别是部分中和的丙烯酸聚合物最适合应用于本发明中。对于部分中和的丙烯酸聚合物，从性能上考虑，优选 50-95mol%，更优选 60-90mol%的丙烯酸部分被中和。

该盐的例子包括碱金属盐，铵盐和胺盐，但金属盐，特别是碱金属盐如锂盐，钠盐和钾盐为优选。在碱金属盐中，钠盐和锂盐为优选。因此，在本发明中，也可有益地使用在负载下具有高吸收能力但稍易着色的锂盐。

中和可以在聚合之前对单体进行，或在聚合过程中或在聚合之后进行。为达到在最终生成的丙烯酸聚合物中减少氢醌和苯醌总含量的目的，优选丙烯酸及其盐以外的可用共聚单体中同样最多总共含有 0.20ppm 氢醌和苯醌。此外，氢醌和苯醌在全部要聚合的单体中的总含量也优选为最多 0.20ppm，更优选最多 0.15ppm，特别优选为最多 0.10ppm。

在本发明中，如果酸物质允许保留在亲水性树脂(通过聚合一种单体

组分而得，该单体组分包括主要量的丙烯酸及其盐中的一种或两种，总共具有极少量的氢醌和苯醌)中，那么可能极大地移动氢醌与苯醌之间的平衡至氢醌一侧，因而降低了半醌的存在比率以抑制半醌醌氢醌化。上述酸物质的例子包括：盐酸，硫酸，亚硫酸，硝酸，亚硝酸，磷酸，氨基磺酸，甲酸，碳酸，草酸，柠檬酸，琥珀酸，苯甲酸，水杨酸，酒石酸和乙酸。

附带说一下，如下述分别提到，如果亲水性树脂(在生理食盐溶液中)的 pH 值降低到 5.5 或更低，该着色可以进一步降低。例如，在本发明中，与常规普通情形相反，其中 0-58mol%，进一步为 0-50mol%，更进一步为 0-40mol%，特别是 0-10mol% 被中和的交联的聚丙烯酸也可有利地用作耐湿粘连 (hydro-blocking-resistant) 和低着色吸水性树脂。

此外，尽管其详细的机理不清楚，但据认为，如果允许碱性物质保留在亲水性树脂(通过聚合一种单体组分而得，该单体组分包括主要量的丙烯酸及其盐中的一种或两种，总共具有极少量的氢醌和苯醌)中，由氢醌衍生的半醌所存在的比率得以降低，因而半醌的醌氢醌化可被抑制。上述碱性物质的例子包括：氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化锂，碳酸氢钠，碳酸钠和氨。

在本发明中，如果上述醌氢醌化抑制剂加入到亲水性树脂(通过聚合一种单体组分而得，该单体组分包括主要量的丙烯酸及其盐中的一种或两种，总共具有极少量的氢醌和苯醌)中，那么长时间保存时的着色和变色可进一步减少。

本发明的亲水性树脂即使在长期保存时也具有极少着色或变色的可能性，具体地，在 65%RH，70℃ 的敞开体系条件下放 1 周后，其所具有的着色度(YI)最多仅为 20，优选最多 15，更优选最多 10，最优选最多 6。当本发明的亲水性树脂保持在如此条件下一周时发现，该着色度(YI)的变化优选为最多 10，更优选最多 7，最优选为最多 4。

当该亲水性树脂在本发明中制备时，可以使用本体聚合或沉淀聚合方法。然而，考虑到其性能或聚合控制的容易程度，优选使用上述单体组分以其水溶液形式进行水溶液聚合或反相悬浮聚合。附带说一下，该反相悬浮聚合为这样一种聚合方法，其中单体组分的水溶液液滴分散到惰性疏水

溶剂中，而水溶液聚合为这样一种聚合方法，其中单体组分的水溶液进行直接聚合，而不用分散到惰性溶剂中。而且，这些聚合方法优选在惰性气体如氮气或氩气的气氛中进行。此外，在溶解于其中的氧已被惰性气体充分置换之后，该单体组分才用来聚合。本发明特别有益于水溶液聚合，在该水溶液聚合中，能获得高产率和高性能，但容易产生着色问题。

当单体组分以其水溶液形式使用在反相悬浮聚合或水溶液聚合中时，对该单体组分在此水溶液(以下称“单体水溶液”)中的浓度没有特别的限制，但考虑到所产生的性能，该浓度优选 10-70wt%，更优选 15-45wt%，进一步优选 30-40wt%。此外，当上述水溶液聚合或反相悬浮聚合进行时，水以外的一种溶剂可视需要联合使用，对联合使用的溶剂种类没有特别的限制。

当上述单体水溶液聚合时，可以使用一种或多种下述自由基聚合引发剂：过硫酸钾，过硫酸铵，过硫酸钠，叔丁基过氧化氢，过氧化氢和 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐。

而且，也可通过进一步使用一种还原剂以促进上述聚合引发剂的分解并将两者混合而得到一种氧化还原引发剂。上述还原剂的例子包括：亚硫酸(氢)盐如亚硫酸钠和亚硫酸氢钠；L-抗坏血酸(或其盐)；还原性金属(或其盐)如亚铁盐；及胺。然而，对还原剂没有特别的限制。

上述聚合引发剂或还原剂的用量通常为单体组分的 0.001-2mol%，优选 0.01-0.5mol%。在聚合引发剂的量小于 0.001mol%情况下，其缺点为大量的单体组分不进行反应，因而保留在生成的亲水性树脂中的单体量得以增加。另一方面，在聚合引发剂的量超过 2mol%情况下，其可能存在的缺点为在生成的亲水性树脂，特别是吸水性树脂中的水溶性成分含量或着色得以增加。

此外，聚合反应可通过使用活性高能射线如辐射，电子束和紫外线辐照该反应体系而进行，以此取代聚合引发剂或与其混合使用。附带说一下，对在上述聚合反应中的反应温度没有特别的限制，但其优选为 15-100℃，更优选 20-90℃。此外，对该反应时间或压力也没有特别的限制，其可按照如各类单体组分和聚合引发剂及反应温度的因素而适当确定。

附带说一下，在聚合中，以下材料可加入到反应体系中：各种发泡剂如碳酸盐(或碳酸氢盐)，二氧化碳，氮气，偶氮化合物和惰性有机溶剂；亲水性聚合物如淀粉，纤维素，它们的衍生物，聚乙烯醇，聚丙烯酸(或其盐)，和聚丙烯酸(或其盐)的交联聚合物；各种表面活性剂；链转移剂如次磷酸(或其盐)。

当进行水溶液聚合时，生成的凝胶优选进行干燥(视需要在解磨成细片之后)，视需要粉碎，分级或进一步颗粒化，这样获得一种亲水性树脂。在本发明中，在聚合之后，时间尽可能短的干燥可获得较少着色的亲水性树脂。在该亲水性树脂中的水含量优选为最多 2 %。

也就是说，在本发明中获得亲水性树脂时，为达到少量着色的目的，由干燥时的重量损失所测定的树脂固含量(通过在 180 °C 下加热 1g 粉末 3 小时)通常至少为 80wt%，优选至少 85wt%，更优选至少 90wt%，特别优选至少 95wt%，进一步优选至少 98wt%。此外，对干燥温度没有特别的限制，其通常为如 100-300 °C，优选 150-250 °C。此外，对干燥时间没有特别的限制，但长时间的保持可能引起着色，因此，在聚合之后，该树脂干燥到上述树脂固含量的时间应尽可能短，优选 5 小时内，更优选 3 小时内，特别优选在 1 小时内。

对于干燥方法，可使用下述各种方法：加热干燥；热空气干燥；真空下干燥；红外干燥；微波干燥，鼓式干燥机干燥；用疏水性有机溶剂通过共沸脱水；通过高温蒸烘的高湿度干燥。因此，对干燥方法没有特别的限制。然而，在上述列举的干燥方法中，热空气或高湿度干燥为优选。

在本发明中，惰性气体或惰性溶剂均不是特别需要的，可在任何气氛或干燥条件下获得极少着色的亲水性树脂，因此，生产率或产生的性能是优异的。此外，在高温短时间下的热空气或高湿度干燥是优选的。此外，尽管用惰性溶剂通过共沸在低温下进行的脱水用于反相悬浮聚合的干燥，但由反相悬浮聚合获得的商品吸水性树脂显示出稍低着色度，这可能是由于上述特殊干燥的缘故。然而，通过共沸进行脱水是不利的，这是由于所使用溶剂的费用问题，或由于残余有机溶剂使产品的安全性变差。另一方面，不仅就低着色，而且就安全或低费用而言，本发明的方法是有益

的。

对本发明获得的亲水性树脂的形状没有特别的限制，其例子包括粉末状如通过粉碎的不规则形状或球形，或胶状，片状，棒状，纤维状，或薄膜状。此外，该亲水性树脂可与如纤维原料的材料结合或承载在该材料之上。优选用于获得本发明性能的亲水性树脂为一种粉末状树脂，特别是一种不规则的粉碎树脂，该树脂通常显示出高性能，但非常容易着色。

从性能上考虑，亲水性树脂粉末的重均粒径通常为 10-2,000 μm ，优选 100-1,000 μm ，更优选 200-600 μm ，而且，其中 150 μm 或更低的细颗粒含量优选尽可能的低，更优选 10wt% 或更低，进一步优选 5wt% 或更低。本发明特别适用于粗平均粒径的粉末(如 50wt% 粉末包括 300 μm 或更高的颗粒)，或具有低含量细颗粒(如 150 μm 或更低)的粉末，其中这些粉末通常具有极大的着色问题，尽管其在负载下具有高性能如液体渗透性或吸收能力。此外，该粒径的基本上限为 850 μm 或更低，在全部粉末中，具有 850-300 μm 粒径的颗粒含量优选为至少 50wt%，更优选至少 70wt%，特别优选至少 80wt%。

在本发明中，通过将氢醌和苯醌的总含量减少到 0.20ppm 或更低，及进一步通过将亲水性树脂的 pH 值调节到低值，可进一步减少着色。

在上述亲水性树脂中，具有交联结构的那些可以是吸水性树脂。吸水性树脂吸收大量的水，生理食盐溶液，尿，并因此溶胀，形成基本上水不溶性水凝胶。

本发明中的吸水性树脂典型地通过聚合和交联单体组分而获得，在离子交换水中吸收大量水如 10-3,000 倍于自重及在生理食盐溶液中吸收 5-200 倍于自重，因而形成一种水不溶性水凝胶。此外，上述吸水性树脂的例子包括那些具有水溶性组分含量 25wt% 或更低，优选 15wt% 或更低，更优选 10wt% 或更低且基本上为水不溶性的树脂。该吸水性树脂的形状优选为粉末状，更优选为不规则粉碎状的粉末，其平均粒径也与上述亲水性树脂的相同。

对所用的交联方法没有特别的限制，其例子包括：(A)一种方法，其中通过聚合丙烯酸及其盐中的一种或两种或通过其与以上水溶性不饱和

单体进行共聚获得亲水性聚合物，然后在聚合期间或之后，将交联剂加入到生成的亲水性聚合物中，从而后交联该亲水性聚合物；(B)一种包括用自由基聚合引发剂自由基交联的方法；(C)一种包括通过利用辐射如电子束进行交联的方法。然而，一种优选的方法为方法(D)，其中将预定量的内部交联剂事先加入到丙烯酸及其盐的一种或两种中，其可包括作为共聚单体的上述水溶性或疏水性不饱和单体，然后进行聚合，这样，与聚合同时或在聚合之后进行交联反应。

在上述方法(D)中使用的内部交联剂的例子包括：N，N-亚甲基双丙烯酰胺，二(甲基)丙烯酸(聚)乙二醇酯，二(甲基)丙烯酸(聚)丙二醇酯，三(甲基)丙烯酸(聚氧化乙烯)三羟甲基丙烷酯，二(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯，聚乙二醇二(β -丙烯酰氧基丙酸酯)，三羟甲基丙烷三(β -丙烯酰氧基丙酸酯)，聚(甲基)烯丙氧基链烷烃，聚乙二醇二缩水甘油醚，乙二醇，聚乙二醇和甘油。这些内部交联剂可单独使用或与相互混合使用。

附带说一下，当使用一种或多种内部交联剂时，考虑到生成的吸水性树脂的吸收性能，优选在聚合期间基本使用一种具有两个或多个可聚合不饱和基团的化合物。

上述内部交联剂的用量优选为上述单体组分的 0.005-2mol%，更优选 0.01-1mol%，进一步优选 0.05-0.2mol%。在内部交联剂的量小于 0.005mol%或其量超过 2mol%的情况下，就不可能得到所期望的吸收性能。

对于本发明的吸水性树脂，优选通过适当调节单体组分，将吸水性树脂本身在生理食盐溶液中的 pH 值调节到 5.5 或更低，从而将氢醌和苯醌的总含量调节到 0.20ppm 或更低，这是因为吸水性树脂的着色可因此进一步地降低。这种在生理食盐溶液中的 pH 值为 5.5 或更少的酸性吸水性树脂具有作为聚合物官能团的酸基且在生理食盐溶液中显示 pH 为 5.5 或更低的酸性。该酸基优选的例子包括羧基，磺酸基，亚磺酸基和磷酸基。下文中，在生理食盐溶液中的 pH 值为 5.5 或更少的酸性吸水性树脂可简称为酸性吸水性树脂。

对于酸性吸水性树脂的制备，所需要的是(尽管其取决于所用单体组



分的类型或摩尔比),当包括主要量的含上述酸基的单体(含酸基单体)的单体组分进行聚合以获得吸水性树脂时,调节生成的吸水性树脂的 pH 值,使其落入 5.5 或更低的酸性区域内,其调节方法是既不在聚合之前或聚合期间中和含酸基单体,也不中和生成的吸水性树脂,或使酸基的中和比低,即进行所谓的低中和。

当丙烯酸用作含酸基单体且当丙烯酸盐为钠盐时,优选(尽管其取决于丙烯酸盐的类型)通过使用 100-58mol%的丙烯酸和 0-42mol%的丙烯酸盐(其中两者的总量为 100mol %)作为生成的聚合物的组成单元进行聚合。此外,视需要,当丙烯酸或其聚合物进行中和时,可在聚合之前进行单体的中和,或通过聚合期间,或聚合之后进一步加入一种酸或碱而进行中和,即所谓的后中和。在这些中和过程中,可以使用常规的无机或有机酸或碱。

本发明的吸水性树脂可以为一种表面交联的树脂。

吸水性树脂的表面交联是为了除了在吸水性树脂内部的均匀交联结构外还在表层上形成高交联密度部分,包括使用下述表面交联剂来涂敷或浸渍该吸水性树脂的表面。亦即,吸水性树脂(通过使用丙烯酸及其盐中的一种或两种而获得,其中氢醌和苯醌的总含量最多仅为 0.20ppm)的表面交联可获得一种新的表面交联的吸水性树脂,其展示出极少的、以前从没获得过的随时间的着色(下文中,该表面交联的吸水性树脂可称作吸水剂)。

吸水性树脂的表面交联增强了在负载下的吸收能力。在市场上销售的常规树脂中,在负载下具有高吸收能力的吸水性树脂是已知的,但其中任何一种都随时间而着色,因而实际上不能用于具有高芯浓度的尿布或卫生巾,后者在近年来受到注意。本发明的吸水剂在保持一周后,仅具有最多 20 的着色度(YI),因而展示出极少的着色,还有,其对于在负载(50g/cm²)下的生理食盐溶液具有的吸收能力为至少 20g/g。在负载下吸水剂的吸收能力通常至少为 20g/g,优选至少 23g/g,更优选至少 25g/g。

用于本发明的表面交联剂的例子包括:多元醇化合物如乙二醇,二甘醇,丙二醇,三甘醇,四甘醇,聚乙二醇,1,3-丙二醇,二丙二醇,2,2,4-



三甲基-1,3-戊二醇, 聚丙二醇, 甘油, 聚丙三醇, 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-环己烷二甲醇, 1,2-环己二醇, 三羟甲基丙烷, 二乙醇胺, 三乙醇胺, 聚氧化丙烯, 环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物, 季戊四醇和山梨醇; 环氧化合物如乙二醇二缩水甘油醚, 聚乙二醇二缩水甘油醚, 甘油聚缩水甘油醚, 双甘油聚缩水甘油醚, 聚甘油聚缩水甘油醚, 丙二醇二缩水甘油醚, 聚丙二醇二缩水甘油醚和缩水甘油; 多胺化合物如乙二胺, 二亚乙基三胺, 三亚乙基四胺, 四亚乙基五胺, 五亚乙基四胺, 聚乙烯亚胺和聚酰胺多胺; 卤代环氧化合物如表氯醇, 表溴醇和 α -甲基表氯醇; 上述多胺化合物与上述卤代环氧化合物的缩合产物; 多异氰酸酯化合物如2,4-甲苯二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯; 多噁唑啉化合物如1,2-亚乙基双噁唑啉; 硅烷偶合剂如 γ -缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷和 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷; 以及碳酸亚烷基酯化合物如1,3-二氧戊环-2-酮, 4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮, 4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮, 4,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮, 4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮, 4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮, 1,3-二噁烷-2-酮, 4-甲基-1,3-二噁烷-2-酮, 4,6-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮, 和1,3-二氧庚环-2-酮(1,3-dioxopan-2-one)。然而, 表面交联剂没有特别的限制。上述列举的表面交联剂可以在不考虑pH下使用。

从产生的性能或着色考虑, 在上述列举的表面交联剂中优选的是多元醇, 环氧化合物, 多胺化合物, 多胺化合物和卤代环氧化合物的缩合产物, 以及碳酸亚烷基酯化合物。

特别地, 本发明人发现交联反应需要高温且较容易随时间着色。优选表面交联剂为可脱水的表面交联剂(如多胺, 多元醇, 碳酸亚烷基酯), 特别地, 从本发明所得性能或着色考虑, 有利的是使用多元醇。

附带说一下, 从所得性能考虑, 本发明可允许多元醇不反应, 而用作其它表面交联剂的溶剂, 这样使用多元醇浸渍吸水性树脂的表面。在多元醇没有用作溶剂或吸水性树脂(特别是酸性吸水性树脂)的表面交联剂情况下, 由于下述原因不可能获得特别适合成人用尿布或卫生巾的吸水剂: 在负载下的吸收能力未得到增强, 而且可见表面交联剂的残余物, 或吸水

速度极大地降低, 或对于纤维原料和吸水剂的混溶性或对于芯的形状保持能力获得较差的结果。

此外, 当对上述酸性吸水性树脂进行表面交联时, 多元醇(作为溶剂或表面交联剂)对于酸性吸水性树脂的表面交联是特别有效的。本发明人的新发现是: 由于酸性吸水性树脂在表面交联期间显示出低的吸水速度和低的 Tg, 其具有高粘性, 它的均匀表面交联是困难的, 所以需要多元醇(作为溶剂或表面交联剂, 特别是作为表面交联剂)来提高表面交联, 吸水速度或该酸性吸水性树脂的芯的形状保持能力。此外, 本发明人还发现, 用于浸渍或交联吸水剂表面的多元醇对于防止酸性吸水性树脂直接接触皮肤极为重要。

如在 JP - A - 06 - 184320(USP5,422,405)中所建议的, 同样当表面交联剂(其用于吸水性树脂的表面交联和可以对羧基呈反应性)包括其溶度参数互不相同的第一交联剂和第二交联剂的混合物时, 可以获得在负载下具有更优异吸收能力的吸水剂。

上述溶度参数为通常用作表明化合物极性的因子的数值。将由 WILEY INTERSCIENCE 出版的《聚合物手册》, 第三版, 527-539 页所公开的溶剂的溶度参数 $\sigma(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 应用到本发明的上述溶度参数中。此外, 应用于在上述页中没有公开的溶剂的溶度参数的值通过用公开在上述《聚合物手册》第 525 页中的 Hoy 内聚能常数代替公开在上述《聚合物手册》第 524 页中的 Small 方程导出。

上述第一表面交联剂优选为一种对羧基呈反应性且具有溶度参数至少 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 更优选至少 $13.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的化合物。上述第二表面交联剂优选为一种对羧基呈反应性且具有溶度参数少于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 更优选 $9.5-12.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的化合物。第一表面交联剂的例子包括丙二醇和甘油, 第二表面交联剂的例子包括乙二醇二缩水甘油醚和丁二醇。

表面交联剂的用量根据所使用化合物或根据其组合而不同, 但基于 100 重量份的吸水性树脂的固含量, 其用量优选为 0.001-10 重量份, 更优选 0.01-5 重量份。

此外, 当表面交联剂联合使用时, 其中一种为多元醇是优选的。此外,

多元醇(其防止酸性吸水性树脂直接接触皮肤, 用作表面交联剂或溶剂)的量优选为 0.01-10 重量份, 更优选 0.1-10 重量份, 进一步优选 0.2-5 重量份, 特别优选 0.5-4 重量份/100 重量份吸水性树脂的固含量。

为提高负载下的吸收能力, 本发明中的表面交联剂含有作为溶剂的水是优选的。水的用量根据如吸水性树脂的种类, 粒径或水含量因素而不同, 但优选 0-20 重量份(但不包括 0), 更优选 0.5-10 重量份。

此外, 本发明中的表面交联剂可视需要进一步包含亲水性有机溶剂(水性液体)。其例子包括: 低级醇如甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 正丁醇, 异丁醇和叔丁醇或这些醇的 EO 加合物; 酮如丙酮; 醚如二噁烷和四氢呋喃; 酰胺如 N,N-二甲基甲酰胺; 亚砷如二甲基亚砷。亲水性有机溶剂的用量根据如吸水性树脂的种类, 粒径或水含量因素而不同, 但为了提高负载下的吸收能力, 优选 20 重量份或更低, 更优选 0.1-10 重量份/100 重量份吸水性树脂的固含量。

吸水性树脂与表面交联剂或其溶液或分散体的混合可以通过将表面交联剂或其溶液或分散体直接喷射或滴加到吸水性树脂中, 或将该吸水性树脂分散到大量, 约 50-5000wt % (相对于吸水性树脂)的分散溶剂中而进行。

吸水性树脂与表面交联剂进行混合(视需要, 还可进行加热处理)以交联吸水性树脂的表面近层, 这样获得一种吸水剂, 对于生理食盐溶液, 其在负载 $50\text{g}/\text{cm}^2$ 下具有 $20\text{g}/\text{g}$ 或更大的吸收能力。在此情况下, 优选将起始吸水性树脂的 pH 值调节到 5.5 或更低, 这是因为由此可防止进一步着色。

也就是说, 考虑到表面交联剂的反应性, 生产设备的简化和生产率, 优选进行加热处理以使表面交联剂在吸水性树脂的表面近层进行反应。不仅考虑到所得性能或生产率, 也考虑到进一步防止着色, 优选在干燥状态中以短时间进行反应, 因此, 在粉末体系中和在 $100\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下于 3 小时内进行表面近层的热交联是优选的。附带说一下, 该粉末体系通过将交联剂直接加入到干燥吸水性树脂中而进行反应, 基本上不使用吸水性树脂的分散溶剂。

上述加热处理时的加热温度优选为 100-250 °C，更优选 150-250 °C。此外，加热时间优选确定为 1 分钟至 2 小时，更优选在 180 °C 下为 0.1-1.5 小时，在 200 °C 下为 0.1-1 小时。该加热处理可使用常规的干燥器或加热炉进行。干燥器的例子包括：烘道型混合干燥器，旋转干燥器，台式干燥器，流化床干燥器，气流式干燥器和红外干燥器。

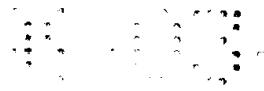
此外，在本发明中，由于使用氢醌和苯醌总含量极少的吸水性树脂，因此可防止随表面交联的着色，而且也可防止该生成的吸水性树脂随着时间的着色。此外发现：如果使用酸性吸水性树脂，更能防止该着色，而当多元醇用作表面交联剂时，其反应性大大增强，因而不仅生产率得以提高，而且吸水性树脂的热降解也可避免。

在上述表面交联中，调节表面交联剂或加热处理条件(温度或时间)可获得在负载下为 20g/g 或更高的吸收能力，而在没有负载的情况下，优选的吸水能力为 25g/g 或更高。

以上述方式获得的本发明吸水剂为一种新型吸水剂，其具有以前未曾取得过的性能，即该吸水剂使用表面交联剂如多元醇进行交联且在 50g/cm² 的负载下，对于生理食盐溶液的吸收能力为 20g/g 或更高。此外，本发明的吸水剂为一种在负载下的吸收能力为 20g/g 或更高，且保持在 70 °C，65 % RH，敞开体系的条件下一周后的着色度(YI)最多仅为 20 的吸水剂。此外，对于该吸水剂，其形状优选为不规则粉碎状，其粒径如上。

本发明的吸水剂展示出如下的吸收能力：对于生理食盐溶液，在 20g/cm² 负载下的吸收能力优选为至少 30g/g，对于人造尿，在重负载(50g/cm²)下，吸收能力呈极高的值，优选为至少 25g/g，更优选至少 30g/g。在没有负载情况下，该吸水剂的吸收能力优选为至少 25g/g，更优选至少 28g/g。此外，对于该吸水剂，其形状优选为粉末状，其平均粒径如上。在吸水剂中的水溶性组分含量或优选的 YI 值或其变化(Δ YI)也均优选在前述范围内。

特别为获得一种低着色的吸水性树脂，即使使用交联剂，过高的酸度(强酸度)也可损坏该性能，或刺激皮肤。因而，该吸水剂的 pH 值优选为 5.3-2.8，更优选 5.3-4.5，特别优选在 5.3-4.8 的弱酸性区域内。



而且，即使在高温和高湿度(如 70 °C/65% RH)下经历长时间，本发明的吸水剂展示出极少着色，因此适合于在相对湿度为 65 % 或更高情况下，在 25 °C 或更高温度下应用或保存。

此外，当将起始吸水树脂的 pH 值调节至 5.5 或更低时，本发明的吸水剂(特别地，其用多元醇进行表面交联或表面浸渍)在 25 °C，相对湿度 60 % 的条件下保持 2 小时情况下，通常展示出最多 50wt% 的粘连率，因而在吸湿流动性方面(吸水剂在高湿度下的抗粘连性)是优异的。本发明的吸水剂的粘连率优选最多 30wt%，更优选最多 20wt%，特别优选最多 10wt%。

所公知的是，低中和率的酸性吸水性树脂具有如下问题：树脂粘性增加；T_g 降低；吸水速度降低；以及单体挥发。因此，考虑到作为卫生材料的应用且特别是由于表面交联的容易性，常规的吸水性树脂基本上为中性树脂(pH = 6-8，或约 6.1，用于卫生材料的几乎所有商品树脂均为此种)，如中和率约 65-90% 的中性聚丙烯酸盐交联产品。

然而，本发明人意外地发现：通过使用表面交联剂如多元醇表面交联上述酸性吸水性树脂获得的吸水剂显示出极少的着色，具有提高的表面交联反应性(产率)和降低的单体残余，具有提高的吸湿流动性(抗粘连性)或液体扩散本领及优异的去味性，其适用于吸水性制品，特别是卫生巾或成人一次性尿布。在本发明中，特别是当吸水性树脂的 pH 值降低时，着色度随时间的变化(ΔYI)可被降低。因此，可有利地使用仅 0-10mol% 中和，还有基本未中和的聚丙烯酸交联产物。

所公知的是，将添加剂如无机粉末或表面活性剂加入到吸水性树脂中以提高其吸湿流动性，但这些添加剂不仅具有安全或费用问题，而且具有这样问题：它们损害吸水性树脂的性能(如在负载下的吸收能力)，或损害在包括吸水性树脂的吸水性制品中吸水性树脂的吸水作用(例如对纸浆的混溶性或结合性，或液体解吸性(返湿))。与之相比，通过一种酸化 pH 值的简单方法，本发明的吸水剂在吸湿流动性上显示出惊异的提高，其包含降低的单体残余和提高的表面交联反应性，而且，不影响其性能，费用或安全。

通过加入下面材料于其中，本发明的吸水性树脂或吸水剂也可获得各种功能：消毒剂；抗微生物剂；香料；各种无机或有机粉末；发泡剂；颜料；染料；亲水性短纤维；肥料；氧化剂；还原剂；水；盐；除本发明聚丙烯酸之外的各种亲水性树脂；或各种疏水性树脂。根据其目的适当确定这些添加剂的量，例如，其量为本发明吸水性树脂或吸水剂的 0.001-400wt %。

下面，对本发明的吸水性制品进行解释。

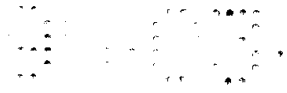
本发明吸水性制品包括：包括本发明吸水性树脂和纤维原料在内的吸收层；液体可渗透表面片材；液体不可渗透背面片材；其中吸水性树脂对吸水性树脂和纤维原料的总量的重量比 α 为 0.3 或更多。该重量比 α 优选 0.4-1.0，更优选 0.5-0.8。

在上述重量比 α 小于 0.3 的情况下，不考虑树脂的类型，为获得吸水性树脂具有相对均匀分布的吸水性制品，吸水性树脂的量少，但生成的吸水性制品通常是大体积的且具有更多的解吸性(返湿)。特别地，本发明吸水性树脂的使用是非常优选的，这是因为该树脂在初级阶段和制备后随时间显示出极少的着色，因此，即使吸水性树脂以 α 为 0.3 或更多的高浓度结合，也没有着色问题。

在该吸水性制品的制备方法中，吸水性树脂与纤维原料混合或插入其中以制备一种吸水性结构(吸水芯)，生成的吸水芯夹在液体可渗透表面材料和液体不可渗透基质材料之间，视需要，该生成的产品可带有如弹性构件，扩散层，或压敏带的材料，由此获得一种吸水性制品，特别是卫生巾或成人尿布。该上述吸水芯进行压塑成型以具有 0.06-0.5g/cc 的密度和 0.01-0.20g/cm² 的基重。附带说一下，可使用的纤维原料优选亲水性纤维，如粉状木浆，其他实例包括棉绒，交联的纤维素纤维，人造丝，棉，羊毛，乙酸酯，聚乙烯醇纤维。优选地，它们可以是气流成网法形成的。

即使当该树脂的浓度高至使吸水性树脂对吸水性树脂与纤维原料总和的重量比达到 0.3 或更高时，使用本发明吸水性树脂能够制备具有良好加工性的吸水性结构，该纤维和树脂均匀混合于该结构中。

这样，本发明的吸水性树脂可稳定地提供一种具有高树脂浓度及显示



极好吸收性能的吸水性制品。这种吸水性制品的具体例子包括卫生材料如近年来发展很快的成人一次性尿布，儿童尿布，卫生巾，及所谓的失禁垫，但对其没有特别的限制。含在吸水性制品中的吸水性树脂具有极好的工作和混合特性，其在负载下的吸收能力(如液体可渗透性，吸水量，扩散性，吸收速度)是极好的，因而该吸水性制品显示出极少的解吸性(返湿)且由此获得极好的干爽感觉，因此可极大地减轻吸水性制品穿戴者或照顾该穿戴者的人们的负担。

本发明的亲水性或吸水性树脂有利于在高湿度，特别是在 25 °C 或更高，相对湿度 50 % 或更高的条件下使用或保存，其优选使用在任何工厂环境而不需特殊的湿度调节。特别地，更优选的是使用粉末状的吸水性树脂，因为本发明的粉末状吸水性树脂即使在高湿度下也能展示出极少的粘连或着色。

此外，本发明还提供一种亲水性树脂的着色评价方法，其包括判定着色度步骤，该着色度是将亲水性树脂置于敞开体系，某种温度和某种湿度条件下，该树脂所展示出的。该温度和湿度优选为 25 °C 或更高以及湿度 50 % 或更高，更优选温度为 40-100 °C，湿度为 60-100%。此外，该评价所需要的时间优选为 12 小时或更长，更优选为 24-480 小时。当与在 JP-A-05-086251 中公开的在封闭体系中进行的常规着色评价方法相比时，本发明的评价方法简单且精确，更能反映出实际着色。

(本发明的效果和优点)

本发明可提供一种亲水性树脂，即使在长时间保存时，其也展示出极少的着色或变色，这是由于作为原料的聚合用丙烯酸总共具有极少量的氢醌和苯醌。

本发明还提供一种含有醌氢醌化抑制剂的亲水性树脂。即使在长时间保存时，该树脂也展示出极少的着色或变色。

本发明的亲水性树脂在置于敞开体系，70 °C，65% RH 条件下一周之后，仅具有最多 20 的着色度(YI)，因此，即使在长时间保存时，该树脂也展示出极少的着色或变色。

在本发明的亲水性树脂中，吸水性树脂吸收各种液体如水，体液，生

理食盐溶液，尿，血，混凝土水(cement water)和含肥料的水，视需要，其可与基质材料如无纺织物，薄膜和纸浆结合用于吸水性制品。此类吸水性制品用于需要吸水，保水，润湿，溶胀和凝胶化的各种工业目的，其例子如下：接触人体的制品如一次性尿布，卫生巾和失禁垫；从油中分离出水的材料；其它脱水或干燥剂；用于植物或土壤的保水材料；用于泥浆沉降的固化剂；露滴预防剂；用于电线或光学纤维的水截断材料；以及用于工程或建筑的水截断材料。

本发明的亲水性树脂可应用到吸水性树脂以外的所有亲水性树脂(如水溶性树脂)的所有常规用途中。例如对于在液体洗涤剂的组分中或在压敏胶中的应用，由于着色或变色降低了商品的价值，因此使用本发明的亲水性树脂是有效的。

此外，本发明的吸水性树脂广泛地应用于各种常规吸水性树脂的用途中，例如，吸水性制品如用于儿童的尿布和失禁垫。特别地，如果该吸水性树脂用多元醇进行表面交联，及如果具有 pH 值 5.5 或更低的吸水性树脂用作原料，则生成的表面交联的吸水性树脂具有极好的抗粘连性，且即使为如卫生巾和成人尿布之目的，其也是有用的，而对此迄今还假定没有适合的吸水性树脂。

在保存期间，含有本发明吸水性树脂的吸水性制品不着色或变色，因此不降低其作为商品的价值。

下文通过一些优选实施方案中的下面实施例与不是依据本发明的比较例进行比较，对本发明进行更具体的阐述。然而，本发明并不限于下述实施例。

此外，在该实施例中，除非另有所指，“份数”均为“重量份”。

在所附权利要求书和一些优选实施方案的下述实施例中所列举的性能^{①-⑧}由以下测量方法进行测定。

① 氢醌和苯醌总量的定量方法：

在纯净丙烯酸中氢醌和苯醌的总含量由以下着色方法进行量化。

(1)首先，用无刻度移液管将 10ml 去离子水置于容积为 25ml 的测量烧瓶中，然后于其中加入 2ml 样品溶液。



(2)作为空白实验，用无刻度移液管将 10ml 去离子水置于容积为 25ml 的测量烧瓶中。

(3)在两种液体用冰冷却 15 分钟后，使用无刻度移液管向其中加入 5ml 事先用冰冷却 30 分钟的正丁胺，通过在冰水中搅拌使它们混合进行反应，直到白烟消失为止。

(4)在通过用去离子水稀释使反应混合物的总量增加到 25ml 之后，为定量氢醌，用分光光度计(型号 100-40，Hitachi Seisakusho Co., Ltd.制造)测量其吸收度。

②吸水性树脂随时间着色的评价方法：

首先，将 2.000g 吸水性树脂(干燥粉末：除非另有所指，其为粒径 600-300 μm 的干燥粉末)涂铺到聚丙烯容器(120cc, Pack-Ace, Teraoka Co., Ltd.制造)的底部，该容器的内径为 55mm，高 70mm，然后，在没有容器盖的敞开体系中，于一种恒温恒湿器(PLATINOUS LUCIFER，由 Tabai Especk Co., Ltd.制造，型号 PL-2G)中将该吸水性树脂粉末保持在 70 $^{\circ}\text{C}$ ，65% RH 气氛中一周。附带说一下，上述吸水性树脂所涂铺的单位面积量 0.084g/cm² 为高浓度芯的典型量。

1 周以后，容器中的所有吸水性树脂装填到下述粉末浆料样品室(30mm ϕ)中，在设定的条件下(反射测量；附件为粉末浆料样品室(30mm ϕ)；作为标准的用于粉末浆料的标准圆形白板 No2；30 ϕ 泛光灯管)，用光谱色差仪以着色度(YI 值)测量吸水性树脂的表面色度，所述色差仪为 SZ- Σ 80 COLOR MEASURING SYSTEM (Nippon Denshoku Kogyo Co., Ltd.制造)。

③吸水性树脂的吸收能力的测量方法：

首先，将 0.2g 吸水性树脂均匀置于无纺织物制成的茶叶袋形袋中(40 \times 150mm)，然后浸没到 0.9wt% 的氯化钠水溶液(生理食盐溶液)中。30 分钟之后，取出该袋，沥干预定时间，然后测量该袋的重量 W_1 。另一方面，不使用吸水性树脂进行同样的步骤，测量所得重量 W_2 。这样，根据下面等式计算出吸收能力：

吸收能力(g/g) = (吸收之后的重量 W_1 (g) - 空白重量 W_2 (g)) / (吸水性树脂



重量(g))

④生理食盐溶液中的 pH 值

首先，将 100mg 吸水性树脂或吸水剂加入到含 300rpm 搅拌棒的玻璃烧杯中的 100.0g 生理食盐溶液中(室温 $23\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$)，然后搅拌 20 分钟。使用 pH 计(玻璃电极氢离子浓度型；Horiba Seisakusho Co., Ltd.制造)测量生成的溶胀凝胶分散于其中的生理食盐溶液的 pH 值。

⑤水溶性组分含量和残余单体

首先，将 0.50g 吸水性树脂或吸水剂分散到 1,000ml 的去离子水中，然后使用磁力搅拌器搅拌 16 小时。然后使用滤纸(TOYO, No.6)对生成的溶胀凝胶进行分离和过滤。接下来通过对从吸水性树脂洗脱到滤液中的水溶性聚合物进行胶态滴定，测定吸水性树脂中的水溶性组分的重量百分数(相对于该吸水性树脂)。此外，单独地，通过液相色谱法对搅拌 2 小时的吸水剂的滤液进行 UV 分析以测定保留在吸水剂中的单体量(ppm，相对于吸水剂)。

⑥负载下的吸收能力

在下文中，参考图 1 对用于测量负载下的吸收能力的测量设备进行解释。

如图 1 中所示，该测量设备包括：秤 1；置于秤 1 上的预定容量的容器 2；空气吸入管 3；引入管 4；玻璃过滤器 6；置于玻璃过滤器 6 上的测量部分 5。容器 2 具有在其顶部的开口 2a 和其侧面的开口 2b。空气吸入管 3 插入到开口 2a 中，引入管 4 安装到开口 2b。

此外，容器 2 含有预定量的生理食盐溶液 11 或人造尿。空气吸入管 3 的下端浸没在生理食盐溶液 11 中。空气吸入管 3 的设置是为保持容器 2 的内部压力接近于大气压。玻璃过滤器 6 的直径为 55mm。容器 2 与玻璃过滤器 6 通过硅氧烷树脂制备的引入管 4 相互连接。此外，玻璃过滤器 6 的位置和水平高度相对于容器 2 固定。

测量部分 5 包括：滤纸 7；支撑圆筒 8；固定在支撑圆筒 8 底部的金属网 9；砝码 10；测量部分 5 通过将滤纸 7 和支撑圆筒 8(底部带金属网 9)依该顺序安装在玻璃过滤器 6 上而且还将砝码 10 安装在支撑圆筒 8 内



部，即金属网 9 上而形成。该金属网 9 由不锈钢制成，且为 400 目(目尺寸： $38\mu\text{m}$ ，依据 JIS)。金属网 9 的上表面，亦即金属网 9 与吸水性树脂的接触面被设置成与空气吸入管 3 底端面同样高的水平面上。如此设置是为了使具有预定粒径的预定量吸水性树脂可以均匀地涂铺在金属网 9 上。调节砝码 10 的重量，使 $20\text{g}/\text{cm}^2$ 或 $50\text{g}/\text{cm}^2$ 的负载能够均匀地施加到金属网 9 上的吸水性树脂上。

使用具有上述构造的测量设备，测量负载下的吸收能力。下文说明该测量方法。

首先，进行预定的准备操作，将预定量 0.9wt% 的生理食盐溶液 11 置于容器 2 中，空气吸入管 3 插入到容器 2 中。接下来将滤纸 7 置于玻璃过滤器 6 上，与这种安装操作平行地将 0.9g 吸水性树脂均匀地涂铺到支撑圆筒 8 的内部，亦即在金属网 9 上，将砝码 10 置于该吸水性树脂上。接下来将支撑圆筒 8 的金属网 9(吸水性树脂和砝码 10 置于其上)安装于滤纸 7 上，这样使金属网 9 的中心线与玻璃过滤器 6 的一致。

然后，由使用秤 1 测量的值来测定由吸水性树脂在从支撑圆筒 8 置于滤纸 7 上时起的 60 分钟内吸收的生理食盐溶液 11 的重量。此外，不使用吸水性树脂进行上述同样的步骤，被吸水性树脂以外的材料如滤纸 7 吸收的生理食盐溶液的重量由使用秤 1 测量的值测定，以此作为空白值。下面，实际被吸水性树脂吸收的生理食盐溶液 11 的重量通过减去该空白值，然后除以吸水性树脂的重量(0.9g)的校正来测定，这样计算出在 $20\text{g}/\text{cm}^2$ 或 $50\text{g}/\text{cm}^2$ 的负载下的吸收能力。

在该测量中，除了生理食盐溶液(0.9wt%NaCl 水溶液)外，还单独将人造尿用作要吸收的液体。用于测量的人造尿的制备如下：将硫酸钠，氯化钾，六水合氯化镁，二水合氯化钙，磷酸二氢铵和磷酸氢二铵分别以浓度 0.2wt%，0.2wt%，0.05wt%，0.025wt%，0.085wt%和 0.015wt% 溶解在去离子水中。

①吸湿粘连率

首先，将通过 JIS850 μm 筛网的 2.000g 吸水性树脂粉末均匀涂铺在一种铝杯(底部直径： 52mm /高： 22mm)的底部，且置于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 温度和相



对湿度 60 % 的恒温恒湿器(PLATINOUS LUCIFER PL-2G, 由 Tabai Especk Co.,Ltd.制造)中。接着, 在保持 2 小时后, 将吸水性树脂从恒温恒湿器中取出, 然后将铝杯中的全部吸水性树脂移到 JIS 标准筛中, 该标准筛的直径为 7.5cm, 目尺寸为 2,000 μ m, 并将其保持在筛中而不振动。

然后, 测量保留在 2,000 μ m 筛上的吸水性树脂的重量(g)和通过该筛的吸水性树脂的重量(g), 计算这些重量之间的比率((筛上的吸水性树脂(g))/((筛上的吸水性树脂(g))+(通过筛的吸水性树脂(g))))。以测定该吸水性树脂的粘连率(%). 当然, 展示出低粘连率的吸水性树脂为优选的吸水性树脂, 在吸湿之后, 该树脂在其流动性方面更优异。

③吸湿度:

在上述测试^①中, 通过测定该吸水性树脂重量(0.1mg 单位)的增加来测定其吸湿度(wt%, 相对于吸水性树脂), 该树脂所显示出的重量增加是在如下条件下测定的: 在 25 °C 温度和相对湿度 60 % 的恒温恒湿器(PLATINOUS LUCIFER PL-2G, 由 Tabai Especk Co.,Ltd.制造)中, 使 2.000g 吸水性树脂粉末吸湿 2 小时。当然, 考虑到吸水性树脂的保存稳定性, 该吸湿度(%)较小是优选的。

实施例 1

(HQ 和 BQ(氢醌和苯醌)总含量为 0.15ppm 的丙烯酸):

在通过催化气相氧化丙烯而制备丙烯酸的方法中, 当生成的反应气体被吸收塔中的水吸收时, 将氢醌加入到该吸收液体中并被该液体吸收。生成的丙烯酸水溶液中氢醌的含量为 300ppm, 这样获得一种丙烯酸的水溶液。然后, 低沸级分如乙酸和丙酸从该丙烯酸水溶液中蒸馏出去, 然后进一步除去高沸级分如丙烯酸的二聚物或马来酸, 这样获得粗丙烯酸。该粗丙烯酸的组成如下: 丙烯酸 99.75wt%, 乙酸 0.07wt%, 丙酸 0.05wt%, 水 0.05wt%, 其它 0.08wt%, 氢醌和苯醌的总含量为 10ppm。

生成的粗丙烯酸使用一种简单的蒸馏设备通过下面方法提纯, 由此获得纯净丙烯酸(a)。首先, 将作为聚合抑制剂的氢醌加入到粗丙烯酸中, 使其中的氢醌和苯醌总含量达到 500ppm。然后, 在生成的混合物以 1,000g/hr 连续地加入到蒸馏设备的塔底过程中, 蒸馏在 50mmHg 的减压

情况下进行，分别以 985g/hr 和 15g/hr 连续地取出纯净丙烯酸和废油。生成的废油的组成如下：丙烯酸 50.6wt%，乙酸 0.01wt%，丙酸 0.01wt%，其它 49.3wt%。生成的纯净丙烯酸(a)的组成如下：丙烯酸 99.83wt%，乙酸 0.07wt%，丙酸 0.05wt%，水 0.05wt%，氢醌和苯醌的总含量为 0.15ppm。

接着，将 1754.5g 离子交换水置于配有搅拌器的蒸馏烧瓶中，然后，在烧瓶中的温度保持在 20-40 °C 下，将 1,280g 纯净丙烯酸(a)和 1,482g 48wt% 氢氧化钠水溶液滴加到该烧瓶中，由此获得 37wt% 的纯净丙烯酸钠(b)水溶液。

实施例 2

(HQ 和 BQ 总含量为 0.15ppm 的丙烯酸):

使用结晶设备，以下面粗丙烯酸的提纯方式进行提纯。将作为聚合抑制剂的氢醌加入到粗丙烯酸中，该粗丙烯酸如实施例 1 同样方式获得，以使其中氢醌和苯醌的总含量为 500ppm。然后，将 10,000g 生成的混合物引入到结晶设备中，如此获得 9,850g 纯净丙烯酸(c)。

生成的废油的组成如下：丙烯酸 81.9wt%，乙酸 4.0wt%，丙酸 2.7wt%，水 2.7wt%，其它 8.7wt%。生成的纯净丙烯酸(c)的组成如下：丙烯酸 99.97wt%，乙酸 0.01wt%，丙酸 0.01wt%，水 0.01wt%，氢醌和苯醌的总含量为 0.10ppm。纯净丙烯酸(c)以实施例 1 的同样方式进行中和，由此获得 37wt% 的纯净丙烯酸钠(d)水溶液。

比较例 1

(HQ 和 BQ 总含量为 1.20ppm 的丙烯酸):

使用与实施例 1 同样的蒸馏设备，以下面粗丙烯酸的提纯方法获得纯净丙烯酸(e)。将作为聚合抑制剂的氢醌加入到粗丙烯酸中，该粗丙烯酸如实施例 1 同样方式获得，以使其中氢醌和苯醌的总含量为 1,500ppm。然后，在生成的混合物以 1,000g/hr 连续地加入到蒸馏设备的塔底过程中，蒸馏在 50mmHg 的减压情况下进行，分别以 985g/hr 和 15g/hr 连续地取出纯净丙烯酸和废油。

生成的废油的组成如下：丙烯酸 49.9wt%，乙酸 0.01wt%，丙酸

0.01wt%，其它 50.0wt%。生成的纯净丙烯酸(e)的组成如下：丙烯酸 99.82wt%，乙酸 0.01wt%，丙酸 0.05wt%，水 0.06wt%，氢醌和苯醌的总含量为 1.20ppm。纯净丙烯酸(e)以实施例 1 的同样方式进行中和，由此获得 37wt%的纯净丙烯酸钠(f)水溶液。

比较例 2

(HQ 和 BQ 总含量为 1.10ppm 的丙烯酸):

使用与实施例 2 同样的结晶设备，以下面粗丙烯酸的提纯方法获得纯净丙烯酸(g)。将作为聚合抑制剂的氢醌加入到粗丙烯酸中，该粗丙烯酸如实施例 1 同样方式获得，以使其中氢醌和苯醌的总含量为 1,500ppm。然后，将 10,000g 生成的混合物引入到结晶设备中，如此获得 9,850g 纯净丙烯酸(g)。

生成的废油的组成如下：丙烯酸 75.3wt%，乙酸 4.0wt%，丙酸 2.7wt%，水 2.7wt%，其它 15.3wt%。生成的纯净丙烯酸(g)的组成如下：丙烯酸 99.97wt%，乙酸 0.01wt%，丙酸 0.01wt%，水 0.01wt%，氢醌和苯醌的总含量为 1.10ppm。纯净丙烯酸(g)以实施例 1 的同样方式进行中和，由此获得 37wt%的纯净丙烯酸钠(h)水溶液。

在粗丙烯酸通过蒸馏进行提纯之前，氢醌加入其中，因而在实施例 1 中，氢醌和苯醌的总含量为 500ppm，而在比较例 1 中，其含量为 1,500ppm。其结果为，在实施例 1 的纯净丙烯酸(a)中，氢醌和苯醌的总含量为 0.15ppm，而在比较例 1 的纯净丙烯酸(e)中，其含量增加到 1.20ppm。

同样，在粗丙烯酸通过结晶进行提纯之前，氢醌加入其中，因而在实施例 2 中，氢醌和苯醌的总含量为 500ppm，而在比较例 2 中，其含量为 1,500ppm。其结果为，在实施例 2 的纯净丙烯酸(c)中，氢醌和苯醌的总含量为 0.10ppm，而在比较例 2 的纯净丙烯酸(g)中，其含量增加到 1.10ppm。

实施例 3

(HQ 和 BQ 总含量为 0.15ppm 的丙烯酸的聚合):

将一种 10 升容积的不锈钢双臂型捏合机用作反应器，该捏合机具有

夹套和两个旋转直径为 120mm 的西格马型叶片。该捏合机还具有用于密封该系统的盖。然后将 376.3g 纯净丙烯酸(a), 3,983g 丙烯酸钠(b)((a)和(b)均在实施例 1 中获得), 640.7g 离子交换水和 2.775g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(作为交联剂)加入到西格马型双臂捏合机中, 制备一种反应溶液, 然后使用氮气吹扫该系统而用氮气置换该系统的内部气氛。接下来在 30 °C 温水流经夹套和反应溶液进行搅拌的同时, 作为聚合引发剂的过硫酸钠和 L-抗坏血酸加入其中, 在约 1 分钟后, 聚合反应开始进行。该聚合反应在 30-80 °C 下进行, 在开始聚合之后 60 分钟, 取出生成的水凝胶聚合物。将生成的水凝胶聚合物涂铺到 50 目的金属网上, 使用热空气在 160 °C 干燥 65 分钟。然后, 生成的干燥产物用振动磨进行粉碎, 然后用 20 目的金属网进一步分级, 这样获得吸水性树脂(1)。

评价吸水性树脂(1)随着时间的着色, 其结果显示在表 1 中。

实施例 4

(HQ 和 BQ 总含量为 0.10ppm 的丙烯酸的聚合):

以实施例 3 同样方式获得吸水性树脂(2), 不同的是使用纯净丙烯酸(c)和丙烯酸钠(d)。

评价吸水性树脂(2)随着时间的着色, 其结果显示在表 1 中。

比较例 3

(HQ 和 BQ 总含量为 1.10ppm 的丙烯酸的聚合):

以实施例 3 同样方式获得吸水性树脂(3), 不同的是使用纯净丙烯酸(e)和丙烯酸钠(f)。

评价吸水性树脂(3)随着时间的着色, 其结果显示在表 1 中。

比较例 4

(HQ 和 BQ 总含量为 1.20ppm 的丙烯酸的聚合):

以实施例 3 同样方式获得吸水性树脂(4), 不同的是使用纯净丙烯酸(g)和丙烯酸钠(h)。

评价吸水性树脂(4)随着时间的着色, 其结果显示在表 1 中。

实施例 5

(加入醌氢醌化抑制剂):

首先，将 95 重量份的吸水性树脂(3)与 5 重量份的 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺在干燥条件下进行均匀混合。然后，评价随时间的着色。其结果显示在表 1 中。

实施例 6

(加入醌氢醌化抑制剂):

首先，将 99 重量份的吸水性树脂(3)与 1 重量份的 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺在干燥条件下进行均匀混合。然后，评价随时间的着色。其结果显示在表 1 中。

实施例 7

(加入醌氢醌化抑制剂):

首先，将 95 重量份的吸水性树脂(4)与 5 重量份的 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺在干燥条件下进行均匀混合。然后，评价随时间的着色。其结果显示在表 1 中。

实施例 8

(加入醌氢醌化抑制剂):

首先，将 99 重量份的吸水性树脂(4)与 1 重量份的 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺在干燥条件下进行均匀混合。然后，评价随时间的着色。其结果显示在表 1 中。

实施例 9

(加入 HQ 和醌氢醌化抑制剂):

首先，将 95 重量份的吸水性树脂(2)与 5 重量份的 0.02wt% 氢醌水溶液混合，获得吸水性树脂(5)。接下来将 99 重量份的吸水性树脂(5)与 1 重量份的 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺在干燥条件下进行均匀混合。然后，评价随时间的着色。其结果显示在表 1 中。

实施例 10

(加入 HQ 和醌氢醌化抑制剂):

首先，将 95 重量份的吸水性树脂(2)与 5 重量份的 0.2wt% 氢醌水溶液混合，获得吸水性树脂(6)。接下来将 99 重量份的吸水性树脂(6)与 1 重量份的 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺在干燥条件下进行均匀混合。然后，评价



随时间的着色。其结果显示在表 1 中。

比较例 5

(加入 HQ):

评价吸水性树脂(5)随时间的着色。其结果显示在表 1 中。

比较例 6

(加入 HQ):

评价吸水性树脂(6)随时间的着色。其结果显示在表 1 中。

实施例 11

(加入杂质):

首先, 99 重量份的吸水性树脂(2)与 1 重量份的氢醌单甲醚混合, 获得吸水性树脂(7), 然后, 评价吸水性树脂(7)随时间的着色。其结果显示在表 1 中。

实施例 12

(加入杂质):

首先, 99 重量份的吸水性树脂(2)与 1 重量份的丙烯醛混合, 获得吸水性树脂(8), 然后, 评价吸水性树脂(8)随时间的着色。其结果显示在表 1 中。

实施例 13

(加入杂质):

首先, 99 重量份的吸水性树脂(2)与 1 重量份的苯甲醛混合, 获得吸水性树脂(9), 然后, 评价吸水性树脂(9)随时间的着色。其结果显示在表 1 中。

实施例 14

(加入杂质):

首先, 99 重量份的吸水性树脂(2)与 1 重量份的乙酸混合, 获得吸水性树脂(10), 然后, 评价吸水性树脂(10)随时间的着色。其结果显示在表 1 中。

实施例 15

(加入杂质):



首先，99重量份的吸水性树脂(2)与1重量份的丙酸混合，获得吸水性树脂(11)，然后，评价吸水性树脂(11)随时间的着色。其结果显示在表1中。

实施例 16

(加入杂质):

首先，99重量份的吸水性树脂(2)与1重量份的糠醛混合，获得吸水性树脂(12)，然后，评价吸水性树脂(12)随时间的着色。其结果显示在表2中。

比较例 7

(HQ 和 BQ 总含量为 1.10ppm 的丙烯酸的聚合):

将一种 10 升容积的不锈钢双臂型捏合机用作反应器，该捏合机具有夹套和两个旋转直径为 120mm 的西格马型叶片。该捏合机还具有用于密封该系统的盖。然后将 376.3g 纯净丙烯酸(e)，3,983g 丙烯酸钠(f)((e)和(f)均在比较例 2 中获得)，640.7g 离子交换水和 1.617g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(作为交联剂)加入到西格马型双臂捏合机中，制备一种反应溶液，然后，使用氮气吹扫该系统而用氮气置换该系统的内部气氛。接下来在 30℃温水流经夹套和反应溶液进行搅拌的同时，作为聚合引发剂的过硫酸钠和 L-抗坏血酸加入其中，在约 1 分钟后，聚合反应开始进行。该聚合反应在 30-80℃下进行，在开始聚合之后 60 分钟，取出生成的水凝胶聚合物。将生成的水凝胶聚合物涂铺到 50 目的金属网上，使用热空气在 160℃干燥 65 分钟。然后，生成的干燥产物用振动磨进行粉碎，然后用 20 目的金属网分级，这样获得吸水性树脂(13)。

评价吸水性树脂(13)随时间的着色，其结果显示在表 1 中。

比较例 8

(HQ 和 BQ 总含量为 1.10ppm 的丙烯酸的聚合):

与比较例 7 同样方式获得吸水性树脂(14)，所不同的是使用 16.17g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂。

评价吸水性树脂(14)随时间的着色，其结果显示在表 1 中。

实施例 17 ~ 19

(加入杂质)

将过渡金属(JP-A-05-086251 认为其是着色的一个因素)2ppm(相对于吸水性树脂)与水 10 % , 亦即 Fe(1,000ppm 的硝酸铁标准溶液, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.购得)、 Ni(1,000ppm 的硝酸镍标准溶液, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.购得)和 Mn(二氯化锰标准溶液, Kishida Kagaku 购得)的水溶液加入到 100g 吸水性树脂(1) (由实施例 3 获得)中, 然后, 在 100 °C 下进行干燥, 如此获得吸水性树脂(15)~(17)。评价吸水性树脂(15)~(17)随时间的着色, 其结果显示在表 2 中。

实施例 20, 21

(颗粒尺寸的影响):

使用 JIS 标准筛对由实施例 3 获得的吸水性树脂(1)进行分级, 将该树脂分成三部分, 其粒径分别为 850-600 μ m(吸水性树脂(18)), 600-300 μ m 和 300-150 μ m(吸水性树脂(19))。然后, 按实施例 1(600-300 μ m 粉末)评价实施例 20(850-600 μ m 粉末)和实施例 21(300-150 μ m 粉末)随时间的着色。其结果显示在表 2 中。

比较例 9

(JP-A-05-086251 的跟踪测试)

由比较例 3 获得的吸水性树脂(3)与 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(JP-A-05-086251 中公开的着色抑制剂)的 0.5wt%水溶液(水 10 %)混合, 然后干燥, 获得吸水性树脂(20)。评价吸水性树脂(20)随时间的着色, 其结果显示在表 2 中。

比较例 10, 11

(添加剂):

由比较例 3 获得的吸水性树脂(3)与过氧化氢的 0.5wt%水溶液(水 10wt%)或亚硫酸氢钠的 0.5wt%水溶液(水 10wt%)(均为商品漂白剂)混合, 然后干燥, 获得吸水性树脂(21), (22)。评价吸水性树脂(21), (22)随时间的着色, 其结果显示在表 2 中。附带说一下, 将这些添加剂加入到吸水性树脂的技术公开在以下出版物中: EP780424, US4,959,060, US4,972,019, US4,929,717,和 US5,229,488。

比较例 12 ~ 14

(添加剂):

在比较例 9 中, 吸水性树脂(3)与聚赖氨酸(比较例 12), 聚 α -氨基异戊酸(比较例 13)和聚甘氨酸(比较例 14)(所有这些聚氨基酸的分子量为约 5,000)混合, 其中每种氨基酸为 1wt%的水溶液(水 10wt%), 以捕获过渡金属, 然后干燥, 获得吸水性树脂(23)~(25), 评价吸水性树脂(23)~(25)随时间的着色, 其结果显示在表 2 中。附带说一下, 将这些聚氨基酸加入到吸水性树脂中的技术公开在 EP668080 中。

比较例 15

(洗涤):

首先, 由比较例 3 获得的 100g 吸水性树脂(3)与 100cc 的 50wt%乙醇水溶液一起搅拌 30 分钟, 然后过滤, 在 50 °C 下干燥。附带说一下, 洗涤吸水性树脂的技术公开在以下出版物中: EP780424, EP837076 和 US4,794,166。

实施例 22

(酸性吸水性树脂粉末(1)的制备):

将 0.02mol%的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(内部交联剂)溶解到 5,500g 中和比为 55mol%的丙烯酸钠水溶液(水溶液中单体的浓度: 33wt%)(通过使用在实施例 1 中获得的氢醌和苯醌总含量为 0.15ppm 的丙烯酸而制备)中, 用氮气对生成的单体水溶液(1)脱气 30 分钟, 然后供入到一种反应容器中, 该反应容器是通过将具有两个西格马型叶片和夹套的 10 升容积不锈钢双臂型捏合机加盖而成。在反应体系的温度保持在 20 °C 时, 用氮气连续置换该反应容器的内部气氛, 接着, 在叶片旋转情况下, 0.12g/mol(相对于单体)过硫酸钠和 0.005g/mol L-抗坏血酸(聚合引发剂)各自以水溶液加入。其结果是, 约 1 分钟后, 聚合开始, 11 分钟后, 该反应混合物达到峰值温度 91 °C。然后, 在搅拌情况下连续聚合该水溶液, 生成的水凝胶聚合物结合为约 5mm-1mm 或更小的微小颗粒, 而且其间搅拌连续进行。然后, 在聚合开始 40 分钟之后, 取出生成的水凝胶聚合物(1)。

将生成的水凝胶聚合物(1)的微小颗粒涂铺在其目尺寸为 300 μm (50目)的金属网上(50目),然后用热空气在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 小时。用辊磨机将生成的干燥产物粉碎,然后用目尺寸 850 μm 的筛网进行分级,这样获得不规则粉末状的酸性吸水性树脂粉末(26)。生成的酸性吸水性树脂粉末(26)的性能如下: $\text{pH}=5.4$, 在没有负载下的吸水能力 = 36.0g/g, 水溶性组分含量 = 20wt%。

实施例 23

(酸性吸水性树脂粉末(2)的制备):

以实施例 22 同样的方式进行氮气置换,所不同的是用于水溶液聚合的单体为单体水溶液(2),其通过 0.05mol% 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(内部交联剂)溶解到 5,022g 中和比为 40mol% 的丙烯酸钠水溶液(单体浓度: 30wt%)(通过使用氢醌和苯醌总含量为 0.15ppm 的丙烯酸而制备)中制备,氮气置换的温度为 42 $^{\circ}\text{C}$ 。此后,以同实施例 22 的方式进行该水溶液的聚合,使峰值温度达到 91 $^{\circ}\text{C}$ 。将生成的水凝胶聚合物(2)的微小颗粒涂铺在目尺寸为 300 μm (50目)的金属网上,然后用热空气在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2.5 小时。以同于实施例 22 的方式,将生成的干燥产物粉碎和分级,这样获得不规则粉末状的酸性吸水性树脂粉末(27)。生成的酸性吸水性树脂粉末(27)的性能如下: $\text{pH}=4.9$, 在没有负载下的吸水能力 = 31.5g/g, 水溶性组分含量 = 10wt%。

实施例 24

(酸性吸水性树脂粉末(3)的制备):

以实施例 22 同样的方式进行氮气置换,所不同的是用于水溶液聚合的单体为单体水溶液(3),其通过 0.05mol% 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(内部交联剂)溶解到 5,295g 中和比为 50mol% 的丙烯酸钠水溶液(单体浓度: 37wt%)(通过使用氢醌和苯醌总含量为 0.15ppm 的丙烯酸而制备)中制备,氮气置换的温度为 27 $^{\circ}\text{C}$ 。此后,以同实施例 22 的方式进行该水溶液的聚合,使峰值温度达到 95 $^{\circ}\text{C}$ 。将生成的水凝胶聚合物(3)的微小颗粒以同于实施例 23 的方式进行干燥,粉碎和分级,这样获得不规则粉末状的酸性吸水性树脂粉末(28)。生成的酸性吸水性树脂粉末(28)的性能如

下: pH=5.2, 在没有负载下的吸水能力 = 30.6g/g, 水溶性组分含量 = 5wt%。

实施例 25

(酸性吸水性树脂粉末(4)的制备):

以实施例 22 同样的方式进行氮气置换, 所不同的是用于水溶液聚合的单体为单体水溶液(4), 其通过 0.05mol% 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(内部交联剂)溶解到 5,295g 中和比为 58mol% 的丙烯酸钠水溶液(单体浓度: 37wt%)(通过使用氢醌和苯醌总含量为 0.15ppm 的丙烯酸而制备)中制备, 氮气置换的温度为 27℃。此后, 以同实施例 22 的方式进行该水溶液的聚合, 使峰值温度达到 92℃。将生成的水凝胶聚合物(4)的微小颗粒以同于实施例 23 的方式进行干燥, 粉碎和分级, 这样获得不规则粉末状的酸性吸水性树脂粉末(29)。生成的酸性吸水性树脂粉末(29)的性能如下: pH=5.5, 在没有负载下的吸水能力 = 37.0g/g, 水溶性组分含量 = 7.5wt%。

实施例 26

(酸性吸水性树脂粉末(5)的制备):

对单体水溶液进行氮气置换, 该单体水溶液包括 151g(0.7mol%)的 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺, 39,609g 离子交换水和 0.05ppm 氢醌与 10,088g 其中氢醌和苯醌总含量为 0.15ppm 的丙烯酸的混合物, 单体水溶液的温度保持在 27℃。接着, 100.8g 10wt% 的过氧化氢水溶液, 305.2g 10wt% 的 2,2'-偶氮二(脒基丙烷)二盐酸盐(商品名: V-50, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.购得)和 252g 1wt% 的 L-抗坏血酸水溶液作为聚合引发剂加入其中, 进行绝热聚合 2 小时。使用绞肉机将生成的水凝胶聚合物(5)切割成几毫米的尺寸, 然后用热空气在 60℃ 下干燥, 接着在减压情况下于 60℃ 下进一步干燥, 然后以同于实施例 23 的方式进行干燥, 粉碎和分级, 这样获得不规则粉末状的酸性吸水性树脂粉末(30)。生成的酸性吸水性树脂粉末(30)的性能如下: pH=3.0, 在没有负载下的吸水能力 = 6g/g(24 小时的值), 水溶性组分含量 = 2wt%。此外, 对于该酸性吸水性树脂粉末(30)的着色度(YI)来说, 刚制备出之后的 YI=3.0, 试验之后

(一周后)的 $YI=5.2$ ，该着色度的变化 $\Delta YI=2.2$ 。

实施例 27

(吸水性树脂粉末(6)的制备):

通过以实施例 22 同样方式的聚合，干燥和粉碎来获得不规则粉末状的中性吸水性树脂粉末(31)，该树脂粉末的 pH 值为 6.1，所不同的是丙烯酸钠被替换成由使用氢醌和苯醌总含量为 0.15ppm 的丙烯酸制备的、中和比为 75mol% 的丙烯酸钠。

实施例 28

(酸性吸水性树脂的表面交联(1)):

一种包括 1 重量份的 1,4-丁二醇，3 重量份的水和 0.5 重量份的异丙醇的交联剂组合物加入到 100 重量份的酸性吸水性树脂粉末(26)(由实施例 22 获得)中，将生成的混合物在 180 °C 下加热 22 分钟，这样，获得吸水剂(1)。

吸水剂(1)的性能如下：pH=5.4，在 20g/cm² 负载下，对于生理食盐溶液的吸收能力 = 30.4g/g，在没有负载下的吸水能力 = 28.4g/g，在 50g/cm² 负载下，对于生理食盐溶液的吸收能力 = 23.1g/g，在 50g/cm² 负载下，对于人造尿的吸收能力 = 28.4g/g，平均粒径 = 300μm，残余单体的量 = 250ppm。其结果显示在表 3 中。

实施例 29

(中性吸水性树脂的表面交联：pH 值超过 5.5):

如在表 3 中所显示的，通过以实施例 28 同样方式表面交联中性吸水性树脂(31)(实施例 27 中获得的聚丙烯酸钠交联产物，中和比=75mol%，pH=6.1)而获得的吸水剂(2)的性能为 pH=6.1，其性能如在 20g/cm² 负载下对生理食盐溶液的吸收能力几乎与吸水剂(1)相同。此外，平均粒径为 300μm，残余单体的量为 400ppm。表面交联的反应时间约为 40 分钟，这样，需要约两倍于实施例 28 中的时间。其结果显示表 3 中。

实施例 30

(酸性吸水性树脂的表面交联(2)):

将一种包括 0.1 重量份的乙二醇二缩水甘油醚，1 重量份丙二醇，3

重量份水和3重量份异丙醇的交联剂加入到100重量份的酸性吸水性树脂粉末(27)(由实施例23获得)中,生成的混合物在150℃下加热20分钟,如此获得吸水剂(3),其平均粒径为300 μm 。其结果显示在表3中。

实施例31

(酸性吸水性树脂的表面交联(3)):

将一种包括0.1重量份的乙二醇二缩水甘油醚,1重量份丙二醇,3重量份水和3重量份异丙醇的交联剂以实施例30同样方式加入到100重量份的酸性吸水性树脂粉末(28)(由实施例24获得)中,生成的混合物在150℃下加热20分钟,如此获得吸水剂(4),其平均粒径为300 μm 。其结果显示在表3中。

实施例32

(酸性吸水性树脂的表面交联(4)):

将一种包括0.1重量份的乙二醇二缩水甘油醚,1重量份丙二醇,3重量份水和3重量份异丙醇的交联剂以实施例30同样方式加入到100重量份的酸性吸水性树脂粉末(29)(由实施例25获得)中,生成的混合物在150℃下加热20分钟,如此获得吸水剂(5),其平均粒径为300 μm 。其结果显示在表3中。

比较例16

(比较性表面交联):

通过以实施例22同样方式的聚合,干燥和粉碎来获得不规则粉末状中性吸水性树脂粉末(32),该树脂粉末的pH值为6.1,所不同的是丙烯酸钠被替换成由使用经再加入0.35ppm氢醌而使氢醌和苯醌总含量为0.50ppm的丙烯酸制备的、中和比为75mol%的丙烯酸钠。接着,该生成的吸水性树脂粉末(32)的表面近层进行交联以获得对比吸水剂(1)。其结果显示在表3中。

比较例17

(商品吸水性树脂):

比较从商品尿布分离出的吸水性树脂(该松散的树脂用于测量在负载下的吸收能力)的性能如着色和在负载下的吸收能力。其结果显示在表4

中。

比较例 18

(类似于 JP-A-05-086251 的着色评价)

对由比较例 3 获得的氢醌和苯醌总含量为 1.10ppm 的吸水性树脂(4)以下述方式进行与 JP-A-05-086251 中优选实施方案的实施例类似的着色评价方法。将吸水性树脂(4)置于厚度 60 μm 的聚乙烯袋中并热封, 然后保持在 70 $^{\circ}\text{C}$, 65% RH 下一周。一周后打开封闭的吸水性树脂, 以上述相同的方法评价其着色度(YI)。其结果显示在表 5 中。附带说一下, 测量着色的设备和条件不同于 JP-A-05-086251, 本比较例 18 为封闭体系(JP-A-05-086251)与敞开体系(本发明)之间的比较。

实施例 33 ~ 35

(水含量的影响):

由实施例 3 获得的吸水性树脂(1)进一步干燥以获得水含量为 0.2 % 或更低的吸水性树脂 (33)。然后将 5g, 11g 和 25g 水分别喷射到吸水性树脂(33)上, 并被该树脂吸收, 然后静置, 这样分别获得约 5 % 的水含量(吸水性树脂(34)), 约 10 % 的水含量(吸水性树脂(35))和约 20 % 的水含量(吸水性树脂(36))。对于生成的吸水性树脂(34)-(36), 与 JP-A-05-086251 相似的着色测试以同于比较例 18 的方式进行。其结果显示在表 5 中。

实施例 36

(一次性尿布):

使用由实施例 3 获得的吸水性树脂(1), 以下述方式制备一种吸水性结构, 然后制备出作为卫生材料的一次性尿布。

首先, 50 重量份吸水性树脂(1)和 50 重量份碎木浆(亲水性纤维)在混合器中以干燥方式进行混合。

然后将生成的混合物成型为一种尺寸为 120mm x 400mm 的织物, 其通过用间歇式气动装置在 400 目(目尺寸: 38 μm)(按照 JIS)金属丝网上气动模压该混合物而获得。此外, 将该织物在 2kg/cm² 的压力下压制 5 秒, 这样获得一种吸水性结构, 其具有的树脂浓度为 50wt%, 基重约为 0.047g/cm²。附带说一下, 该吸水性树脂和碎木浆可容易且均匀地混合。

然后，将背面片材，上述吸水结构和面片以该顺序用双侧涂敷带相互连接，其中该背面片材由液体不可渗透的聚丙烯制备并切割成预定的形状，该面片由液体可渗透的聚丙烯制备并将其切割成几乎与背面片材同样的形状。然后，在生成的连接产品的相应预定位置上安装所谓的侧翼(leg gather)和前后翼(waist gather)附件。而且，然后在连接产品的预定位置上安装所谓的固定带，这样获得一种一次性尿布。

在恒温恒湿器(由 Tabai Especk Co.,Ltd.制造，型号 PL-2G)中，将该一次性尿布置于 70 °C， 65% RH 下一周，以此评价其随时间的着色。其结果是，与测试前比较，其外观没有变色。

实施例 37

(一次性尿布):

使用吸水性树脂(由实施例 6 获得)，以实施例 36 同样方式制备一次性尿布。然后，以实施例 36 同样方式评价该一次性尿布随时间的着色。其结果是，与测试前比较，其外观没有变色。

比较例 19

(对比用一次性尿布):

使用吸水性树脂(3)(由比较例 3 获得)，以实施例 36 同样方式制备一次性尿布。然后，以实施例 36 同样方式评价该一次性尿布随时间的着色。其结果是，对于测试后的一次性尿布，与测试前比较，透过其面片可目测到深棕色斑点。

实施例 38

(卫生巾):

通过将吸水剂(2)(由实施例 22 获得)掺和到没有吸水性树脂的商品卫生巾的纸浆中而获得卫生巾(1)。以实施例 23 同样方式评价 $\alpha=0.5$ 的所得卫生巾(1)的着色。在评价随时间的着色时，与测试前比较，其外观没有变色。

比较例 20

(对比用卫生巾):

以实施例 38 同样方式获得对比用卫生巾(1)，所不同的是用对比用吸

水剂(1)替代吸水剂(2)。然后, 以上述同样方式评价该着色。其结果是, 在该卫生巾的表面上可目测到深棕色斑点。

实施例 39

首先, 通过将 0.05ppm 氢醌加到氢醌和苯醌总含量为 0.15ppm 的丙烯酸中制备 195.23g 氢醌和苯醌总含量为 0.20ppm 的丙烯酸, 然后中和获得丙烯酸锂, 1,749.99g 该丙烯酸锂的 30wt% 水溶液与 3.91g(0.085mol%, 相对于单体)聚乙二醇二丙烯酸酯(交联剂)和 1,012.17g 离子交换水均匀混合, 制备一种部分中和的丙烯酸锂水溶液, 将其置于圆柱式容器中且用氮气进行脱气。接着, 在该部分中和的丙烯酸锂水溶液保持在 14 °C 时, 9.44g 2,2'-偶氮二(脒基丙烷)二盐酸盐(商品名: V-50, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.购得)的 10wt% 水溶液, 9.44g 10wt% 的过硫酸钠水溶液, 14.16g 10wt% 的过氧化氢水溶液和 6.61g 1wt% 的 L-抗坏血酸水溶液作为聚合引发剂加入并混合。约 1 分钟之后开始聚合。静态绝热聚合连续进行 1.5 小时。将生成的水凝胶聚合物从该反应容器中取出, 置于 70 °C 的带有夹套的捏合机中。叶轮转动 15 分钟, 将该水凝胶切割成约 1-5mm 尺寸, 然后将该水凝胶用热空气干燥机在 160 °C 下干燥 1 小时。然后用实验室粉碎机将生成的干燥产物粉碎, 接着使其通过 JIS 标准筛以分离出粒径为 850-150 μ m 的部分。生成的吸水性树脂粉末(37)的性能如下: 刚分离出之后的着色度 YI=6.9, 在没有负载下的吸水能力=49.6g/g, 水溶性组分含量=13.0wt%。

表 1

	吸收能力 (g/g)	着色度(YI 值)			HQ 含量 *1(ppm)	MBAA 含量	MBAA/ HQ
		测试之前	测试之后	着色度变化			
实施例 3	46	3.6	6.8	3.2	0.15	-	-
实施例 4	46	3.5	6.6	3.1	0.10	-	-
比较例 3	45	3.4	45.1	41.7	1.20	-	-
比较例 4	46	3.3	47.6	44.3	1.10	-	-
实施例 5	45	3.4	6.9	3.5	1.20	5.0% *2	43860
实施例 6	46	3.4	6.8	3.4	1.20	1.0% *2	8418
实施例 7	45	3.3	7.1	3.8	1.10	5.0% *2	47847
实施例 8	46	3.4	6.9	3.5	1.10	1.0% *2	9183
实施例 9	44	3.4	7.0	3.6	10.1	1.0% *2	1000
实施例 10	45	3.6	7.1	3.5	100.1	1.0% *2	101
比较例 5	44	3.5	44.8	41.3	10.1	-	-
比较例 6	44	3.9	46.8	42.9	100.1	-	-
实施例 11	44	3.5	6.6	3.1	0.10	-	-
实施例 12	44	3.4	6.9	3.5	0.10	-	-
实施例 13	44	3.5	6.6	3.1	0.10	-	-
实施例 14	43	3.4	6.9	3.5	0.10	-	-
实施例 15	43	3.5	6.6	3.1	0.10	-	-
比较例 7	42	13.8	45.3	31.5	1.20	N.D *3	-
比较例 8	25	14.5	45.3	30.8	1.20	N.D *3	1.7

*1: 氢醌和苯醌在吸水性树脂或在丙烯酸(AA)中的总含量

*2: N,N' -亚甲基双丙烯酰胺含量(=MBAA/(吸水性树脂+MBAA))

*3: 测量保留在吸水性树脂中的 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺含量(N.D.=不能检测到)。

表 2

	吸收能力 (g/g)	着色度(YI 值)			HQ 含量 *1(ppm)
		测试之前	测试之后	着色度变化	
实施例 16	43	3.5	6.8	3.4	0.10
实施例 17	46	8.7	13.3	5.6	0.10
实施例 18	46	7.1	15.1	7.9	0.10
实施例 19	46	6.8	13.4	7.6	0.10
实施例 20	46	4.0	7.8	3.8	0.10
实施例 21	46	3.2	6.0	2.8	0.10
比较例 9	45	4.6	28.3	23.7	1.10
比较例 10	45	3.0	51.5	48.5	1.10
比较例 11	45	3.2	34.4	31.2	1.10
比较例 12	45	3.2	45.2	42.0	1.20
比较例 13	45	3.1	43.9	40.8	1.20
比较例 14	45	3.7	43.7	40.0	1.20
比较例 15	45	3.4	44.4	41.0	1.20

*1: 氢醌和苯醌在吸水性树脂或在丙烯酸(AA)中的总含量

表 3

	pH	无负载下的吸水能力(g/g)	负载下的吸收能力(g/g)			粘速率(wt%)	残余单体 ppm	吸湿度 (wt%)	着色度(YI 值)		
			生理食盐溶液 (20g/cm ²)	生理食盐溶液 (50g/cm ²)	人造尿 (50g/cm ²)				测试之前	测试之后	着色度变化
吸水剂(1)	5.3	28.4	30.4	23.1	28.4	10-15	250	1.7	4.9	8.9	4.0
吸水剂(2)	6.1	28.3	30.1	22.1	28.1	100-90	400	4.8	4.0	9.0	5.0
吸水剂(3)	4.9	26.2	26.1	22.3	27.9	10 或更低	180	0.7	6.1	8.8	2.7
吸水剂(4)	5.2	27.4	27.2	23.2	30.4	10 或更低	180	1.5	4.8	8.9	4.1
吸水剂(5)	5.5	29.0	29.9	25.0	32.5	20-15	180	2.2	4.7	8.7	4.0
对比吸水剂(1)	6.1	28.2	30.0	22.1	27.7	100-90	410	4.8	3.4	45.2	41.8
吸水性树脂粉末(31)	6.1	-	10 或更低	10 或更低	10 或更低	-	400	-	3.6	6.8	3.2

表 4

购买国家	购买日期	制造商	尿布名称 (尺寸)	吸水性 树脂的形状	无负载下的 吸水能力(g/g)	负载下(50g/cm ²)对生 理食盐溶液的吸收能力 (g/g)	着色度(YI值)		
							测试之前	测试之后	着色度变化
英国	1998.4	Procter&Gamble	Pampers Premium(Max)	不规则	31	20	27.4	49.1	21.7
	1998.6	Kimbery-Clark Corporation	Huggies Boys(Maxi)	不规则	28	11	22.9	38.8	15.9
美国	1998.5	Procter&Gamble	Pampers Premium(21lbs)	不规则	30	15	12.6	42.4	29.8
	1998.5	Kimbery-Clark Corporation	Huggies Supreme(22-37lbs)	不规则	30	18	9.1	41.4	32.3
日本	1998.10	Kao Co.,Ltd.	Super Merries(L)	反相	48	7	19.1	21.1	2.0
	1998.8	UNI-CHARM K.K.	Moony Power Slim(L)	不规则	37	8	11.6	36.8	25.2
	1998.3	UNI-CHARM K.K.	Mummy POCO(L)	不规则	35	13	13.4	38.2	24.8
	1998.5	Nepia Co.,Ltd.	Doremi Sara-Sara Fit(L)	不规则	31	19	13.3	36.1	22.8
	1998.6	Daio Seishi Co.,Ltd.	Elleair Friend Super Fit(L)	不规则	37	21	9.0	31.7	22.7

表 5

	吸收能力 (g/g)	着色度(YI 值)			HQ 含量 *1(ppm)
		测试之前	测试之后	着色度变化	
比较例 18	46	3.4	17.0	16.6	1.10
实施例 33	46	3.6	4.2	0.6	0.15
实施例 34	44	3.7	4.5	0.8	0.15
实施例 35	39	3.7	6.8	3.1	0.15

*1: 氢醌和苯醌在吸水性树脂中的总含量

在实施例 3 和 4 中, 氢醌和苯醌总含量分别为 0.15ppm 和 0.10ppm 的丙烯酸和其盐的混合物用作原料, 因此, 着色度的变化程度极小。与之相比, 在比较例 3 和 4 中, 氢醌和苯醌总含量分别为 1.20ppm 和 1.10ppm 的丙烯酸和其盐的混合物用作原料, 因此, 着色度的变化程度极大。

在实施例 5 ~ 8 中, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺作为醌氢醌化抑制剂加入到比较例 3 和 4 的吸水性树脂中, 该树脂中氢醌和苯醌的总含量大, 因而着色度的变化程度极小。

在比较例 5 和 6 中, 氢醌加入到实施例 4 的吸水性树脂中, 因此, 着色度的变化程度极大。在实施例 9 和 10 中, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺作为醌氢醌化抑制剂加入到比较例 5 和 6 的吸水性树脂中, 因而, 着色度的变化程度极小。

在实施例 11 ~ 16 中, 氢醌以外的杂质加入到实施例 4 的吸水性树脂中, 但这些杂质不影响着色, 因而, 着色度的变化程度如实施例 4 一样极小。

在比较例 7 和 8 中, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺用作内部交联剂, 仅仅作为交联剂结合到该树脂中, 因此, 其作为醌氢醌化抑制剂没有效果, 因而在防止着色变化上也没有效果。

在比较例 9 中, 使用了有机磷酸化合物(如 JP-A-05-086251 公开作为吸水性树脂的着色抑制剂的 1-羟基亚乙基-1,1-二磷酸)。该化合物确实可展示出防着色效果, 但比其中氢醌和苯醌总含量被减少到 0.20ppm 或更低的本发明方法的效果差。此外, 按照 JP-A-05-086251, 在其评价条件

下一周后，使用上述有机磷酸化合物获得的 YI 值约为 12，而在按照本发明的测试条件下一周后，所获得的 YI 值高于 20。从该结果中可以看出，本发明的评价方法比该现有技术更严格。

在比较例 10 和 11 中，过氧化氢和亚硫酸氢钠分别用作商品漂白剂，从其结果可知，亚硫酸氢钠显示出一点点效果，但比本发明差许多。

在实施例 17 ~ 19 中，加入 2ppm 的大量过渡金属，JP-A-05-086251 认为过渡金属为吸水性树脂着色的一个因素。然而，从结果上可以看出，比起氢醌和苯醌 0.20ppm 的总含量，这些过渡金属对着色几乎不产生作用。附带说一下，JP-A-05-086251 公开了 0.1-0.01ppm 的重金属作为吸水性树脂的杂质。

在实施例 20，21 和 3 中，对吸水性树脂的颗粒尺寸的影响进行检验。从其结果可以看出，颗粒尺寸越大，着色越强。

在比较例 9 ~ 14 中，加入包括 JP-A-05-086251 所公开的那些在内的各种添加剂。然而，从其结果可以看出，与本发明相比，这些添加剂展示出极小的效果或无效果。

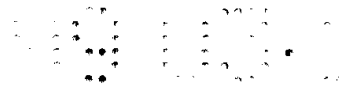
在实施例 22 ~ 27 中，对吸水性树脂的 pH 值的影响进行检验。从其结果可以看出，pH 值越低，着色就越少。

在实施例 29 ~ 32 和比较例 16 中，对吸水性树脂的表面近层交联的影响进行检验。本发明的吸水剂(1)-(5)与比较例 15 的商品相比，其显示出较低的着色和在负载下较高的吸收能力。而且还可以看出，表面交联促进了着色。此外，降低 pH 值可减少吸水剂中的残余单体或吸湿量(wt%)。特别对于吸水剂(1)-(4)，在高湿度条件下的抗粘连性大幅度改善至 15wt% 或更低。

比较例 17 为一种商品吸水性树脂，与本发明相比，其具有极高的着色程度，在负载下显示出较低的吸收能力。

比较例 18 为一种类似于 JP-A-05-086251 在封闭体系中评价着色的方法。从其结果上可以看出，与本发明的着色评价方法(比较例 3)相比，该方法的条件是宽松的。

在实施例 33 ~ 35 中，由类似于 JP-A-05-086251 在封闭体系中评价



着色的方法检验水含量的影响。从其结果上可以看出，水含量越高(特别是大于 10 % 的约 20 %)，着色越容易。

从实施例 36 ~ 38 和比较例 19 - 20 的结果可以看出，即使在吸水性制品中，本发明的吸水性树脂也展示出极少的着色。

在不脱离本发明精髓及其范围情况下，可以改变本发明的各种细节。而且，上述本发明优选实施方案的描述只是为说明之目的，而不是为限制本发明，本发明由所附的权利要求书及其等价物确定。

说明书附图

