



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102712763 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201180006779. 2
 (22) 申请日 2011. 01. 20
 (30) 优先权数据
 2010-009812 2010. 01. 20 JP
 2010-055236 2010. 03. 12 JP
 2010-084024 2010. 03. 31 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2012. 07. 20
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2011/051003 2011. 01. 20
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02011/090129 JA 2011. 07. 28
 (73) 专利权人 株式会社日本触媒
 地址 日本大阪府
 (72) 发明人 鹰合俊博 藤野真一 和田英训
 (74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
 务所(普通合伙) 11277
 代理人 刘新宇 李茂家

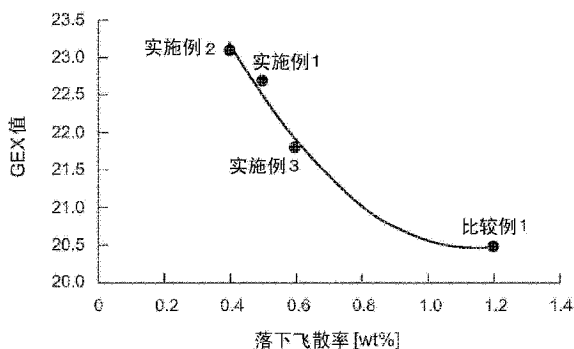
(51) Int. Cl.
C08J 3/12 (2006. 01)
B01J 20/26 (2006. 01)
C08F 6/10 (2006. 01)
 (56) 对比文件
 JP 特表 2009-545635 A, 2009. 12. 24,
 CN 1555386 A, 2004. 12. 15,
 JP 特开 2006-199862 A, 2006. 08. 03,
 审查员 王卓

权利要求书2页 说明书32页 附图1页

(54) 发明名称
 吸水性树脂的制造方法

(57) 摘要

提供一种在将具有高固体成分浓度(45重量%以上、进而50重量%以上、尤其55重量%以上)的颗粒状含水凝胶状交联聚合物干燥而制造吸水性树脂的方法中,维持或提高了物性的吸水性树脂的有效的干燥方法。其为在干燥工序中使用通气带式干燥机或通气静置分批式干燥机、且使颗粒状含水凝胶状交联聚合物的落下飞散率为1重量%以下的制造方法。



1. 一种吸水性树脂的制造方法,其特征在于,其包括:

使不饱和单体聚合的聚合工序,

使将聚合中或聚合后的含水凝胶状交联聚合物细粒化而获得的固体成分浓度为 45 重量%以上的颗粒状含水凝胶状交联聚合物干燥的干燥工序,和,

将吸水性树脂微粉或其加水物再循环到所述聚合工序或所述干燥工序中的工序,

所述干燥工序中的干燥使用通气带式干燥机,且使下述数学式 1 所示的颗粒状含水凝胶状交联聚合物的落下飞散率为 1 重量%以下,

所述通气带的开孔率为 15 ~ 50%,

所述干燥工序中,使所述颗粒状含水凝胶与露点 70 ~ 100℃的气体接触 5 分钟以上后用露点 70℃以下的气体进行干燥,

[数学式 1]

落下飞散率 [重量%] = [1 - 干燥工序所得的颗粒状含水凝胶的固体分量 / 向通气带供给的颗粒状含水凝胶的固体分量] × 100。

2. 一种吸水性树脂的制造方法,其特征在于,其包括:

使不饱和单体聚合的聚合工序,

使将聚合中或聚合后的含水凝胶状交联聚合物细粒化而获得的固体成分浓度为 45 重量%以上的颗粒状含水凝胶状交联聚合物干燥的干燥工序,和,

将吸水性树脂微粉或其加水物再循环到所述聚合工序或所述干燥工序中的工序,

所述干燥工序的干燥中使用具备通气板的通气静置分批式干燥机,且使下述数学式 2 所示的颗粒状含水凝胶状交联聚合物的落下飞散率为 1 重量%以下,

所述通气板的开孔率为 15 ~ 50%,

所述干燥工序中,使所述颗粒状含水凝胶与露点 70 ~ 100℃的气体接触 5 分钟以上后用露点 70℃以下的气体进行干燥,

[数学式 2]

落下飞散率 [重量%] = [1 - 干燥工序所得的颗粒状含水凝胶的固体分量 / 向通气板供给的颗粒状含水凝胶的固体分量] × 100。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制造方法,其特征在于,所述干燥工序中,所述通气带上或所述通气板上包含使所述颗粒状含水凝胶凝集的凝集区间。

4. 根据权利要求 3 所述的制造方法,其中,在所述凝集区间使所述颗粒状含水凝胶凝集的方法为选自下述 (1) ~ (4) 中的至少一种:

(1) 抑制干燥初期的干燥速度从而确保凝集时间的方法;

(2) 在干燥初期设置压粘装置而强制使其凝集的方法;

(3) 在干燥初期喷雾凝集剂而强制使其凝集的方法;

(4) 冷却颗粒状含水凝胶从而使其凝集的方法,

经过所述凝集区间后,在 150 ~ 250℃下干燥凝集的颗粒状含水凝胶。

5. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其中,所述通气带式干燥机具有多室结构,所述颗粒状含水凝胶的干燥开始后固体成分浓度的上升幅度保持在 10 重量%以内的时间为 5 分钟以上。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的制造方法,其中,通过聚合工序中的水分蒸发或吸水性树

脂微粉的添加,颗粒状含水凝胶的固体成分浓度得以提高。

7. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,以使所述颗粒状含水凝胶的厚度的平均值为1~30cm的方式向所述通气带上或所述通气板上供给该含水凝胶。

8. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,周期性地去除由于所述颗粒状含水凝胶落下和/或飞散到所述通气带外或所述通气板外而产生的滞留物。

9. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述通气带或所述通气板为冲孔金属。

10. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述通气带或通气板的开孔率为20~50%。

11. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述聚合工序中的聚合为使水分蒸发的连续捏合机聚合或连续带式聚合。

12. 一种吸水性树脂的制造方法,其特征在于,其包括:

使不饱和单体聚合的聚合工序,

使将聚合中或聚合后的含水凝胶状交联聚合物细粒化而获得的固体成分浓度为45重量%以上的颗粒状含水凝胶状交联聚合物干燥的干燥工序,和,

将吸水性树脂微粉或其加水物再循环到所述聚合工序或所述干燥工序中的工序,

所述干燥工序中的干燥使用通气带式干燥机,且从所述通气带式干燥机周期性地去除落下滞留物,

所述通气带的开孔率为15~50%,

所述干燥工序中,使所述颗粒状含水凝胶与露点70~100℃的气体接触5分钟~0.5小时后用露点70℃以下的气体进行干燥。

13. 根据权利要求12所述的制造方法,其中,使下述数学式1所示的颗粒状含水凝胶状交联聚合物的落下飞散率为1重量%以下,

[数学式1]

落下飞散率[重量%] = [1-干燥工序所得的颗粒状含水凝胶的固体分量/向通气带供给的颗粒状含水凝胶的固体分量] × 100。

14. 根据权利要求12或13所述的制造方法,其中,在连续运转180天以内去除落下滞留物。

15. 根据权利要求1、2或12所述的制造方法,其中,所述颗粒状含水凝胶状交联聚合物的干燥前的固体成分浓度为50~75重量%。

吸水性树脂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及吸水性树脂的制造方法。更详细而言,本发明涉及在高浓度聚合(使固体成分浓度为 45 重量%以上、优选为 50 重量%以上、更优选为 55 重量%以上的聚合方法)中,用于提供高物性的吸水性树脂的干燥方法的改良。

背景技术

[0002] 吸水性树脂(SAP/Super Absorbent Polymer)是水溶胀性水不溶性的高分子凝胶化剂,作为纸尿裤、经期用卫生巾等吸收性物品、以及农园艺用保水剂、工业用止水材料等,主要多用于一次性用途中。作为这样的吸水性树脂,提出很多作为原料的单体或亲水性高分子,尤其是使用丙烯酸和 / 或其盐作为单体的聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂由于其吸水性能高,所以在工业上最广泛使用。

[0003] 这种吸水性树脂为将用单体水溶液进行聚合而得的含水凝胶状聚合物在聚合时或聚合后细粒化并干燥所得的颗粒状含水凝胶状聚合物而得(非专利文献 1)。

[0004] 作为此处吸水性树脂的干燥方法,已知使用带式干燥机的方法(专利文献 1~5)、用滚筒式干燥器等进行薄膜干燥的方法(专利文献 6)、在有机溶剂中共沸脱水的方法(专利文献 7)、利用流化床进行干燥的方法(专利文献 8)、振动流动干燥的方法(专利文献 9)、用转子进行搅拌干燥的方法(专利文献 10)等。

[0005] 另外,作为吸水性树脂的干燥条件,为了提高物性(例如,残存单体的减少、吸水倍率的提高、水可溶成分的减少),提出了控制露点、温度的方法(专利文献 11、12)、在干燥途中进行粗粉碎再搅拌干燥的方法(专利文献 13)等。

[0006] 进而,在吸水性树脂的干燥中有时会产生未干燥物,对粉碎造成过度的负荷,因此已知有去除这种未干燥物的方法(专利文献 14~16)。另外,已知有为了不产生未干燥物而规定聚合凝胶的流动性的方法(专利文献 17)、在干燥机中使用凝胶的铺平装置的方法(专利文献 18、专利文献 19)、使用向干燥机供给的特定凝胶供给装置的干燥方法(专利文献 20)、在热风的基础上并用红外线等的方法(专利文献 21)。进而还已知为了提高干燥效率,在含水凝胶中添加表面活性剂、无机微粒的方法(专利文献 22~26)。另外,也提出了用于低中和率含水凝胶的干燥方法(专利文献 27)。进而还已知使干燥前的含水凝胶中的热分解性自由基聚合引发剂含有指数为 40~100、在 100~250℃下干燥的方法(专利文献 28)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1:美国专利申请公开第 2008/214749 号说明书

[0010] 专利文献 2:国际公开第 2008/087114 号小册子

[0011] 专利文献 3:国际公开第 2008/037676 号小册子

[0012] 专利文献 4:日本特开平 8-073518 号公报

[0013] 专利文献 5:日本特开平 7-270070 号公报

[0014] 专利文献 6:日本特开昭 54-053165 号公报

- [0015] 专利文献 7 :日本特开昭 57-198714 号公报
- [0016] 专利文献 8 :美国专利第 6906159 号说明书
- [0017] 专利文献 9 :日本特开 2001-018222 号公报
- [0018] 专利文献 10 :美国专利第 5005771 号说明书
- [0019] 专利文献 11 :美国专利第 4920202 号说明书
- [0020] 专利文献 12 :美国专利第 6207796 号说明书
- [0021] 专利文献 13 :美国专利第 6187902 号说明书
- [0022] 专利文献 14 :美国专利第 6291636 号说明书
- [0023] 专利文献 15 :美国专利第 6641064 号说明书
- [0024] 专利文献 16 :国际公开第 2007/057350 号小册子
- [0025] 专利文献 17 :美国专利申请公开第 2008/0021150 号说明书
- [0026] 专利文献 18 :日本特开平 10-059534 号公报
- [0027] 专利文献 19 :美国专利第 5229487 号说明书
- [0028] 专利文献 20 :日本特开 2003-012812 号公报
- [0029] 专利文献 21 :日本特开 2007-224224 号公报
- [0030] 专利文献 22 :日本特开 2000-143720 号公报
- [0031] 专利文献 23 :日本特开 2002-226599 号公报
- [0032] 专利文献 24 :美国专利申请公开第 2007/123624 号说明书
- [0033] 专利文献 25 :日本特开 2006-160774 号公报
- [0034] 专利文献 26 :美国专利第 5945495 号说明书
- [0035] 专利文献 27 :国际公开第 2008/034786 号小册子
- [0036] 专利文献 28 :国际公开第 2007/116778 号公报小册子
- [0037] 非专利文献
- [0038] 非专利文献 1 :The Modern Super absorbent Polymer Technology (1998)
p. 87~93、Fig3.6 等

发明内容

[0039] 发明要解决的问题

[0040] 近年,由于纸尿裤等的需求增加,因此有吸水性树脂的生产规模更加扩大、谋求一条生产线上的规模扩大、聚合浓度提高(单体水溶液的高浓度化等)的倾向。

[0041] 但是,随着生产规模的扩大,物性降低、规模扩大时的故障也经常发生。例如,以上述专利文献 1~13 为代表的干燥工序中,可见规模扩大时未干燥物的发生、随着过度的干燥而物性降低。另外,专利文献 14~16 等的未干燥物(未干燥凝胶)的去除需要附加工序,会带来成本上升、复杂的设备运转。专利文献 22~26 等的其他添加剂的使用不仅会带来成本上升,而且也会因其他添加剂造成吸水性树脂的物性降低(例如,表面张力降低、加压下吸水倍率的降低、着色等)。专利文献 17~21 的方法也需要在干燥机中附加高价的装置、工序,另外,专利文献 27 的干燥方法也限定为中和率 55 摩尔%以下的低中和的吸水性树脂,不能适用于通常的吸水性树脂(例如,中和率为 60~80 摩尔%)。专利文献 28 的干燥方法随着过硫酸盐的增量会引起着色等问题。进而,随着吸水性树脂的生产量的增大,以提高生产率为目

的、谋求聚合时的浓度提高、加入量增加、聚合时间、干燥时间的缩短,但这种生产率提高通常会造造成吸水性树脂的物性降低。

[0042] 上述问题在干燥固体成分浓度更高的含水凝胶(聚合后的含水凝胶状交联聚合物)时尤其显著。即,以往在吸水性树脂的制造中,为了提高生产率、减少成本、减少制造工序中的能量(减少 CO₂ 排出量)等,将聚合时的单体浓度提高到 20 重量%、30 重量%、40 重量%、50 重量%是周知的,但提高单体浓度时通常有得到的吸水性树脂的物性大幅度降低(吸水倍率的降低/水可溶成分的增加)等问题,聚合时的浓度提高牺牲了物性。

[0043] 因此,本发明提供一种在干燥具有高固体成分浓度(45 重量%以上、进而 50 重量%以上、尤其 55 重量%以上)的颗粒状含水凝胶而制造吸水性树脂的方法中,维持或提高了物性的吸水性树脂的有效的干燥方法。

[0044] 用于解决问题的方案

[0045] 本发明人等对上述问题进行了研究,发现即使以高单体浓度聚合,聚合后的含水凝胶的物性也不怎么降低,但在干燥这种高固体成分浓度的含水凝胶时,可见大幅度的物性降低。即,聚合时的浓度提高带来的吸水性树脂的物性降低的问题中,高浓度干燥时的物性降低(含水凝胶的干燥后的物性降低,尤其是干燥物的吸水倍率和可溶成分,其相关的关系即后述的 GEX 值)的问题比高浓度聚合时的物性降低(聚合后的含水凝胶的物性降低,尤其是凝胶的吸水倍率和可溶成分)更为主要。另外,可判明,以与低固体成分浓度的含水凝胶(20~40 重量%)相同的条件将高固体成分浓度的含水凝胶(45 重量%以上、优选 50 重量%以上)通气干燥、尤其是用带式干燥机干燥时,不仅物性降低,由于干燥凝胶从通气带落下、干燥风引起的干燥凝胶飞散明显,不仅伴随着收率的降低、装置故障,由此带来的伴随干燥不均匀化的物性降低也变得显著。

[0046] 为了解决上述问题,本发明人等进行了深入研究,结果发现,在固体成分浓度高的含水凝胶的干燥中,将从通气带落下的颗粒状含水凝胶状交联聚合物的落下飞散率控制在特定范围内,由此可以解决上述问题。

[0047] 即,本发明的吸水性树脂的制造方法(第 1 方法)特征在于,为一种吸水性树脂的制造方法,其包括使不饱和单体聚合的聚合工序、和使将聚合中或聚合后的含水凝胶状交联聚合物细粒化而获得的固体成分浓度为 45 重量%以上的颗粒状含水凝胶状交联聚合物干燥的干燥工序,上述干燥工序中的干燥使用通气带式干燥机,且使下述数学式 1 所示的颗粒状含水凝胶状交联聚合物的落下飞散率为 1 重量%以下。

[0048] [数学式 1]

[0049] 落下飞散率 [重量%]=[1-(干燥工序所得的颗粒状含水凝胶的固体分量/向通气带供给的颗粒状含水凝胶的固体分量)]×100

[0050] 另外,本发明的吸水性树脂的其他制造方法(第 2 方法)特征在于,为一种吸水性树脂的制造方法,其包括:使不饱和单体聚合的聚合工序、和使将聚合中或聚合后的含水凝胶状交联聚合物细粒化而获得的固体成分浓度为 45 重量%以上的颗粒状含水凝胶状交联聚合物干燥的干燥工序,上述干燥工序的干燥中使用具备通气板的通气静置分批式干燥机(batch dryer),且使下述数学式 2 所示的颗粒状含水凝胶状交联聚合物的落下飞散率为 1 重量%以下。

[0051] [数学式 2]

[0052] 落下飞散率 [重量 %] = [1 - (干燥工序所得的颗粒状含水凝胶的固体分量 / 向通气板供给的颗粒状含水凝胶的固体分量)] × 100

[0053] 另外,本发明的吸水性树脂的其他制造方法(第3方法)特征在于,为一种吸水性树脂的制造方法,其包括:使不饱和单体聚合的聚合工序、和使将聚合中或聚合后的含水凝胶状交联聚合物细粒化而获得的固体成分浓度为45重量%以上的颗粒状含水凝胶状交联聚合物干燥的干燥工序,上述干燥工序的干燥中使用通气带式干燥机,且从干燥机周期性地去除落下滞留物。

[0054] 发明的效果

[0055] 根据本发明,即使在干燥具有高固体成分浓度(45重量%以上、进而50重量%以上、尤其55重量%以上)的颗粒状含水凝胶状交联聚合物得到吸水性树脂时,也可有效地得到维持或提高了物性(特别是吸水倍率与水可溶成分的相对关系)的吸水性树脂。即使在规模扩大、聚合浓度提高(固体成分浓度提高)时,不像上述以往技术那样需要用于干燥的添加剂(表面活性剂)、大幅改变制造装置,可抑制物性降低、干燥不均的发生、收率降低,并有效地进行干燥。

附图说明

[0056] 图1为表示本申请发明的落下飞散率与GEX值的关联的图表。

具体实施方式

[0057] 以下,对本发明的吸水性树脂的制造方法进行详细说明,但本发明的范围并不局限于这些说明,在以下的例示以外,也可以在不损害本发明的主旨的范围适当变更、实施。具体而言,本发明并不限定于下述各实施方式,在权利要求所示的范围内可以进行各种变更,关于将不同的实施方式中分别公开的技术方案适当组合而得到的实施方式,也包括在本发明的技术范围内。

[0058] (1) 用语的定义

[0059] (1-1) “吸水性树脂”

[0060] 本发明的“吸水性树脂”是指水溶胀性水不溶性的高分子凝胶化剂。其中,“水溶胀性”是指ERT441.2-02中规定的CRC(无加压下吸水倍率)必须为5[g/g]以上、优选为10~100[g/g]、进而优选为20~80[g/g]。另外,“水不溶性”是指ERT470.2-02中规定的Ext(水可溶成分)必须为0~50重量%、优选为0~30重量%、进而优选为0~20重量%、特别优选为0~10重量%。

[0061] 上述吸水性树脂可根据其用途而适当地设计,没有特别的限制,但优选使具有羧基的不饱和单体交联聚合而成的亲水性交联聚合物。另外,不限定于总量(100重量%)为聚合物的方式,在维持上述性能的范围也可包含添加剂等。即,即使是吸水性树脂组合物,在本发明中也统称为吸水性树脂。聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的含量优选相对总量为70~99.9重量%、更优选为80~99.7重量%、进一步优选为90~99.5重量%。作为吸水性树脂以外的其他成分,从吸水速度、粉末(颗粒)的耐冲击性的观点来看优选水,根据需要含有后述的添加剂。

[0062] (1-2) “聚丙烯酸(盐)”

[0063] 本说明书中,“聚丙烯酸(盐)”是指任意地包含接枝成分,且作为重复单元以丙烯酸和/或其盐(以下称为丙烯酸(盐))为主要成分的聚合物。

[0064] 具体而言,是指用于聚合的总单体(不包括内部交联剂)中必须包含 50~100 摩尔%、优选包含 70~100 摩尔%、进一步优选包含 90~100 摩尔%、特别优选实质包含 100 摩尔%的丙烯酸(盐)的聚合物。另外,使用聚丙烯酸盐作为聚合物时,必须包含水溶性盐,作为中和盐主要成分优选包含一价盐,更优选碱金属盐或铵盐,进一步优选碱金属盐,特别优选钠盐。

[0065] (1-3) “EDANA”和“ERT”

[0066] “EDANA”为欧洲无纺布协会(European Disposable and Nonwovens Associations)的简称。“ERT”为欧洲标准(大致世界标准)的吸水性树脂的测定方法(EDANA Recommended Test Method)的简称。

[0067] 需要说明的是,本发明中只要没有特别说明,根据 ERT 原文(公知文献:2002 年修订),测定吸水性树脂的物性。

[0068] (a) “CRC”(ERT441.2-02)

[0069] “CRC”为 Centrifuge Retention Capacity (离心分离机保持容量)的简称,是指无加压下吸水倍率(以下有时也称为“吸水倍率”)。具体而言,是将无纺布中的 0.200g 吸水性树脂用大量过量的 0.9 重量%氯化钠水溶液自由溶胀 30 分钟后,进而用离心分离机去除水分后的吸水倍率(单位:[g/g])。

[0070] (b) “AAP”(ERT442.2-02)

[0071] “AAP”是 Absorption Against Pressure 的简称,是指加压下吸水倍率。具体而言,是使 0.900g 吸水性树脂在 0.9 重量%氯化钠水溶液中在 2.06kPa (0.3psi、21 [g/cm²]) 的负载下溶胀 1 小时后的吸水倍率(单位:[g/g])。另外,本发明中,将负载条件变为 1 小时、4.83kPa (0.7psi、50 [g/cm²]) 进行了测定。

[0072] (c) “Ext”(ERT470.2-02)

[0073] “Ext”是“Extractables”的简称,是指水可溶成分(水可溶成分量)。具体而言,是指将 1.000g 吸水性树脂在 200g 0.9 重量%氯化钠水溶液中搅拌 16 小时后,通过 pH 滴定测定溶解的聚合物量得到的值(单位:重量%)。

[0074] (d) “FSC”(ERT440.2-02)

[0075] “FSC”是 Free Swell Capacity 的简称,是指自由溶胀倍率。具体而言,是将 0.20g 吸水性树脂在 0.9 重量%氯化钠水溶液中浸渍 30 分钟后,不用离心分离机去除水分而测定的吸水倍率(单位:[g/g])。

[0076] (e) “残存单体”(ERT410.2-02)

[0077] “残存单体”(Residual Monomers)是指吸水性树脂中残存的单体量。具体而言,在 200ml 0.9 重量%氯化钠水溶液中投入 1.0g 吸水性树脂,搅拌 2 小时后,用高效液相色谱法测定该水溶液中溶出的单体量得到的值(单位:ppm)。

[0078] (f) “PSD”(ERT420.2-02)

[0079] “PSD”是 Particle Size Distribution 的简称,是指通过筛分级而测定的粒度分布。其中,重均粒径(D50)及粒径分布宽度通过与欧洲专利第 0349240 号说明书第 7 页第 25~43 行记载的“(1) Average Particle Diameter and Distribution of Particle

Diameter” (平均粒径和粒径分布) 同样的方法来测定。

[0080] (g) 其他, EDANA 中规定的吸水性树脂的物性

[0081] “pH” (ERT400. 2-02) 是指吸水性树脂的 pH。

[0082] “Moisture Content” (ERT430. 2-02) 是指吸水性树脂的含水率。

[0083] “Flow Rate” (ERT450. 2-02) 是指吸水性树脂的流下速度。

[0084] “Density” (ERT460. 2-02) 是指吸水性树脂的体积密度。

[0085] “Respirable Particles” (ERT480. 2-02) 是指吸水性树脂的可吸入粉尘。

[0086] “Dust” (ERT490. 2-02) 是指吸水性树脂中所含的粉尘。

[0087] (1-4) “通液性”

[0088] “通液性”是指在载荷下或无载荷下流过溶胀凝胶颗粒间的液体的流通性。该“通液性”的代表性测定法有 SFC (Saline Flow Conductivity/ 生理食盐水导流性) 和 GBP (Gel Bed Permeability/ 凝胶床渗透性)。

[0089] SFC (生理食盐水导流性) 是在 0.3psi 的载荷下相对于 0.9g 吸水性树脂的 0.69% 氯化钠水溶液的通液性。按照美国专利第 5669894 号说明书中记载的 SFC 试验方法测定。

[0090] “GBP”是相对于载荷下或自由膨胀的吸水性树脂的 0.69 重量% 氯化钠水溶液的通液性。按照国际公开第 2005/016393 号小册子中记载的 GBP 试验方法测定。

[0091] (1-5) “色调”

[0092] 本发明中, 将刚制造后的吸水性树脂的色调或刚向用户发货的吸水性树脂的色调称为初期色调, 通常以工厂出货前的色调进行管理。关于色调的测定方法, 可例示国际公开第 2009/005114 号中记载的方法 (Lab 值、YI 值、WB 值等)。

[0093] 另外, 将未使用状态下长期保管或者流通时产生的吸水性树脂的色调变化称为经时色调。由于吸水性树脂因经时而着色, 从而纸尿裤的商品价值会降低。由于经时着色以数月至数年为单位产生, 因此用国际公开第 2009/005114 号公开的促进试验 (高温·高湿下的促进试验) 进行验证。

[0094] (1-6) 其他

[0095] 本说明书中, 表示范围的“X~Y”是指“X 以上、Y 以下”。另外, 作为重量单位的“t (吨)”是指“Metric ton (公吨)”, 进而, 只要没有特别注释, “ppm”是指“重量 ppm”或“质量 ppm”。另外, 本申请说明书中, “质量”和“重量”、“质量%”和“重量%”、以及“质量份”和“重量份”为同义词, 涉及物性等的测定时只要没有特别注释, 均在室温 (20~25℃) / 相对湿度 40~50% 下测定。进而, “~酸(盐)”是指“~酸和 / 或其盐”、“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸”

[0096] (2) 吸水性树脂的制造方法

[0097] (2-1) 聚合工序

[0098] 本工序为将包含丙烯酸(盐)作为主要成分的水溶液聚合、得到含水凝胶状交联聚合物(以下称为“含水凝胶”)的工序。

[0099] (a) 丙烯酸的制造方法

[0100] 关于作为本发明所得的吸水性树脂的原材料而使用的丙烯酸, 其制造方法没有特别的限制, 例如可列举出由化石原料的丙烯、丙烷的气相氧化得到丙烯酸的方法、由非化石原料的天然物油脂所得的甘油等的氧化得到丙烯酸的方法。上述氧化可以经由或者分离丙

烯醛得到丙烯酸,也可以通过直接氧化得到丙烯酸。

[0101] 关于使用非化石原料来源的丙烯酸的吸水性树脂的制造方法,例如可例示国际公开第 2006/092272 号、国际公开第 2006/136336 号、国际公开第 2008/023040 号、国际公开第 2007/109128 号等。另外,关于由非化石原料制造丙烯酸的方法,例如可例示国际公开第 2006/087024 号、国际公开第 2006/087023 号、国际公开第 2007/119528 号、国际公开第 2007/132926 号、美国专利申请公开第 2007/0129570 号等。

[0102] (b) 丙烯酸中的杂质

[0103] 对于本发明中使用的丙烯酸中所含的杂质,从色调稳定性效果、残存单体的观点来看,优选将原白头翁素和 / 或糠醛控制在一定量以下,其含量优选为 0~10ppm、更优选为 0~5ppm、进一步优选为 0~3ppm、特别优选为 0~1ppm。

[0104] 另外,关于糠醛以外的醛成分和 / 或马来酸,从与上述相同的观点来看含量越少越好,相对于丙烯酸优选为 0~5ppm、更优选为 0~3ppm、进一步优选为 0~1ppm、特别优选为 0ppm (检出限以下)。其中,作为糠醛以外的醛成分,可以列举出苯甲醛、丙烯醛、乙醛等。

[0105] 进而,从残存单体减少的观点来看,丙烯酸二聚体含量优选为 0~500ppm、更优选为 0~200ppm、进一步优选为 0~100ppm。

[0106] (c) 单体(不包括交联剂)

[0107] 作为本发明所得的吸水性树脂的原料(单体),优选包含丙烯酸(盐)作为主要成分。即,本发明中优选的是,不饱和单体以丙烯酸为主要成分,吸水性树脂为聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂。通常,单体以水溶液状态聚合。该单体水溶液中的单体浓度通常为 10~90 重量%,优选为 20~80 重量%、更优选为 30~70 重量%、进一步优选 40~60 重量%。

[0108] 另外,对于通过该水溶液的聚合所得的含水凝胶,从吸水性能的观点来看,优选聚合物的酸基的至少一部分被中和。上述中和可在丙烯酸的聚合前、聚合中或聚合后进行,但从吸水性树脂的生产率、AAP (加压下吸水倍率)、SFC (生理食盐水导流性)的提高等观点来看,优选在丙烯酸的聚合前进行中和。即,优选使用经过了中和的丙烯酸(即,丙烯酸的部分中和盐)作为单体。

[0109] 上述中和的中和率没有特别的限制,相对于酸基优选为 10~100 摩尔%、更优选为 30~95 摩尔%、进一步优选为 50~90 摩尔%、特别优选为 60~80 摩尔%。中和率不足 10 摩尔%时,尤其有 CRC (无加压下吸水倍率)、吸水速度降低的可能。

[0110] 另外,本发明中使用丙烯酸(盐)作为主要成分时,也可以使用丙烯酸(盐)以外的亲水性或疏水性的不饱和单体(以下有时也称为“其他单体”)。作为这种其他单体没有特别的限制,可列举出甲基丙烯酸、马来酸(酐)、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酰氧基烷基磺酸、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙基乙酰胺、(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、2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯和丙烯酸硬脂酯、它们的盐等。使用这些其他单体时,其使用量若为不损害所得的吸水性树脂的吸水特性的程度,则没有特别的限制,相对于所有单体的总重量,优选为 0~50 重量%、更优选为 0~20 重量%。

[0111] (d) 中和的盐

[0112] 对于用于中和上述作为单体的丙烯酸或聚合后的聚合物(含水凝胶)的碱性物质没有特别的限制,优选氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等碱金属的氢氧化物、碳酸(氢)钠、碳

酸(氢)钾等碳酸(氢)盐等一元的碱性物质、特别优选氢氧化钠。另外,关于中和时的温度(中和温度),没有特别的限制,优选为 10~100℃、更优选为 30~90℃。其中,关于上述以外的中和处理条件等,在本发明中优选应用国际公开第 2004/085496 号中公开的条件等。

[0113] (e) 交联剂(内部交联剂)

[0114] 本发明中,从所得吸水性树脂的吸水性能的观点来看,特别优选使用交联剂(以下也称为“内部交联剂”)。作为能够使用的内部交联剂,没有特别的限制,例如可例示与丙烯酸聚合的聚合性交联剂、与羧基反应的反应性交联剂、将这些组合使用的交联剂等。具体而言,作为聚合性交联剂,可例示 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚氧乙烯)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酰氧基烷烃等、分子内至少具有两个聚合性双键的化合物。另外,作为反应性交联剂,可例示乙二醇二缩水甘油醚等多缩水甘油醚;丙二醇、甘油、山梨醇等多元醇等共价键合性交联剂、铝盐等多价金属化合物的离子键合性交联剂。这些之中,从吸水性能的观点来看,优选与丙烯酸聚合的聚合性交联剂,特别是可适宜地使用丙烯酸酯系、烯丙基系、丙烯酰胺系的聚合性交联剂。这些内部交联剂可以仅单独使用一种,也可以组合使用两种以上。上述内部交联剂的使用量从物性方面来看,相对于除了交联剂以外的上述单体,优选为 0.001~5 摩尔%、更优选为 0.005~2 摩尔%、进一步优选为 0.01~1 摩尔%、特别优选为 0.03~0.5 摩尔%。

[0115] (f) 甲氧基酚类

[0116] 从聚合稳定性的观点来看,本发明优选在单体中包含甲氧基酚类、更优选包含对甲氧基苯酚。相对于单体(丙烯酸),甲氧基酚类的含量优选为 1~250ppm、更优选为 5~200ppm、进一步优选为 10~160ppm、特别优选为 20~100ppm。

[0117] (g) 铁分

[0118] 本发明中,从吸水性树脂的着色和聚合速度的观点来看,优选在单体或单体水溶液中包含铁离子作为铁分。铁离子的含量相对于单体,以 Fe_2O_3 换算值计,优选为 0~10ppm、更优选为 0~5ppm、进一步优选为超过 0 且不足 5ppm、更加进一步优选为 0.001ppm 以上且不足 5ppm、特别优选为 0.001~4ppm、最优选为 0.005~3ppm。关于铁离子含量的控制,可以采用国际公开第 2006/109842 号中记载的手法。其中, Fe_2O_3 换算是指,与 Fe 的抗衡离子的种类无关、将测定的 Fe (分子量 55.845) 的量修正为 Fe_2O_3 (分子量 159.69) 的量。

[0119] 上述铁离子含量脱离上述范围时,有时发生吸水性树脂的着色。另外,使铁离子含量为 N.D (检出限以下;0ppm) 时,耗费很大的成本,有时也无法得到成本合算的效果,甚至有时氧化还原聚合等的聚合速度变慢。

[0120] 其中,关于吸水性树脂中的铁分,可用 JIS K 1200-6 中记载的 ICP 发射光谱分析方法测定。ICP 发射光谱分析装置为市售的 HORIBA, Ltd. 制造的 ULTIMA 等。

[0121] (h) 单体水溶液中的其他成分

[0122] 为了改善本发明所得的吸水性树脂的各种物性,可在上述单体水溶液中添加以下的物质作为任意成分。即,可添加相对于单体例如为 0~50 重量%、优选为 0~20 重量%、更优选为 0~10 重量%、进一步优选为 0~3 重量% 的淀粉、聚丙烯酸(盐)、聚乙烯基醇、聚乙烯亚胺等水溶性树脂或者吸水性树脂。进而可添加相对于单体例如为 0~5 重量%、优选为 0~1 重量% 的各种发泡剂(碳酸盐、偶氮化合物、气泡等)、表面活性剂、各种螯合剂、羟基羧酸、还原性无机盐等添加剂。

[0123] 这些之中,以抑制吸水性树脂的经时着色、提高耐尿性(防止凝胶劣化)为目的时,优选使用螯合剂、羟基羧酸、还原性无机盐、特别优选使用螯合剂。这种情况下的使用量相对于吸水性树脂,优选为 10~5000ppm、更优选为 10~1000ppm、进一步优选为 50~1000ppm、特别优选为 100~1000ppm。其中,关于上述螯合剂、羟基羧酸、还原性无机盐,使用国际公开第 2009/005114 号、欧洲专利第 2057228 号、欧洲专利第 1848758 号中公开的化合物。

[0124] (i) 聚合引发剂

[0125] 本发明中使用的聚合引发剂根据聚合形态而适宜选择,没有特别的限制。例如可列举出热裂解型聚合引发剂、光裂解型聚合引发剂、氧化还原系聚合引发剂等。具体而言,作为热裂解型聚合引发剂可列举出过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐;过氧化氢、叔丁基过氧化物、甲乙酮过氧化物等过氧化物;2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐等偶氮化合物等。另外,作为光裂解型聚合引发剂,可列举出苯偶姻衍生物、苯偶酰衍生物、苯乙酮衍生物、二苯甲酮衍生物、偶氮化合物等。进而,作为氧化还原系聚合引发剂,可列举在上述过硫酸盐、过氧化物中组合使用 L-抗坏血酸、亚硫酸氢钠等还原性化合物的体系。作为优选的方式还可列举出将上述热裂解型引发剂与光裂解型聚合引发剂组合使用的方式。这些聚合引发剂的使用量相对于上述单体,优选为 0.0001~1 摩尔%、更优选为 0.001~0.5 摩尔%。聚合引发剂的使用量超过 1 摩尔%时,有时会引起吸水性树脂的着色。另外,聚合引发剂的使用量低于 0.0001 摩尔%时,有时会使残存单体增加。

[0126] 此外,也可以通过使用辐射线、电子射线、紫外线等活性能量射线照射而进行聚合,以代替使用上述聚合引发剂,也可以组合使用这些活性能量射线和聚合引发剂。

[0127] (j) 聚合方法

[0128] 本发明中,将上述单体水溶液聚合时,从所得吸水性树脂的吸水性能、聚合控制的容易性等观点来看,通常采用水溶液聚合或反相悬浮聚合,优选采用水溶液聚合,更优选采用连续水溶液聚合。其中,优选应用于吸水性树脂的一条生产线上的生产量多的巨大规模的制造。作为该生产量,优选为 0.5 [t/hr] 以上、更优选为 1 [t/hr] 以上、进一步优选为 5 [t/hr] 以上、特别优选为 10 [t/hr] 以上。另外,作为上述水溶液聚合的优选方式,可列举出连续带式聚合(美国专利第 4893999 号、美国专利第 6241928 号、美国专利申请公开第 2005/215734 号等中公开)、连续捏合机聚合、分批捏合机聚合(美国专利第 6987151 号、美国专利第 6710141 号等中公开),这些之中,优选使水分蒸发(特别是固体分量上升 1 重量%以上)的连续捏合机聚合或连续带式聚合、特别优选连续带式聚合。

[0129] 上述连续水溶液聚合中,使聚合起始温度为优选 30℃ 以上、更优选 35℃ 以上、进一步优选 40℃ 以上、特别优选 50℃ 以上(上限为沸点)的高温开始聚合、或者使单体浓度为优选 35 重量%以上、更优选 40 重量%以上、进一步优选 45 重量%以上(上限为饱和浓度)的高单体浓度聚合,可作为最优选的一个例子而例示。其中,上述聚合起始温度规定为单体水溶液的向聚合机供给前的液温,本发明中可优选应用美国专利第 6906159 号和美国专利第 7091253 号等公开的条件等。

[0130] 进而本发明中,从所得的吸水性树脂的物性和干燥效率的提高这样的观点来看,优选在聚合时使水分蒸发。即,本发明的聚合中,得到更高固体成分浓度的含水凝胶即可,固体成分浓度上升度(“聚合后的含水凝胶的固体成分浓度”-“聚合前的单体浓度”)优选

为 1 重量 % 以上、更优选为 2~40 重量 %、进一步优选为 3~30 重量 %。并且,所得的含水凝胶的固体成分浓度优选为 80 重量 % 以下。

[0131] 另外,这些聚合虽然也可在空气气氛中实施,但从防止着色的观点来看优选在氮气、氩气等非活性气体气氛(例如,氧气浓度 1 容积 % 以下)中实施。另外,优选用非活性气体置换单体中的溶解氧或包含单体的溶液中的溶解氧(例如,溶解氧浓度不足 1 [mg/L])之后,进行聚合。另外,可以在减压、常压、加压的任何压力下实施。聚合后的含水凝胶从聚合机排出后,为了减少残存单体、调整连续生产中再循环时间等,根据需要也可进行贮藏(熟化)。

[0132] (2-2) 凝胶细粒化工序(凝胶破碎工序)

[0133] 本工序为将上述聚合工序所得的含水凝胶根据需要贮藏(熟化)之后破碎、得到颗粒状的含水凝胶(以下称为“颗粒状含水凝胶”)的工序。

[0134] 上述聚合工序所得的含水凝胶可以直接进行干燥,但为了解决问题,优选聚合时或聚合后根据需要使用破碎机(捏合机、碎肉机、绞磨机(cutter mill)等)进行凝胶破碎而制成颗粒状。即,在利用连续带式聚合或连续捏合机聚合的聚合工序与干燥工序之间,还可以包括含水凝胶的细粒化(以下也称为“凝胶破碎”)工序。此外,反相悬浮聚合等通过聚合时在溶剂中分散而将凝胶细粒化的情况也包含在本发明的细粒化(聚合工序的细粒化)中,优选使用破碎机进行破碎。

[0135] 从物性的方面来看,凝胶破碎时的含水凝胶的温度优选在 40~95℃ 保温或者加热到 40~95℃,更优选为 50~80℃。另外,凝胶破碎时或破碎后的颗粒状含水凝胶的树脂固体成分(固体成分浓度)没有特别的限制,从物性的方面来看,优选为 45 重量 % 以上、更优选为 45~80 重量 %、进一步优选为 55~80 重量 %、下述(2-3)中记载的范围是优选的。此外,凝胶破碎工序中,以提高破碎效率为目的,根据需要可添加水、多元醇、水和多元醇的混合液、多价金属水溶液、或者它们的蒸气等。另外,破碎可优选应用本申请发明的高固体成分浓度(例如,上述的 45~80 重量 %)的含水凝胶时,可以向破碎装置内通风、优选通入干燥空气。

[0136] 从控制落下飞散率低点的观点来看,凝胶破碎后的颗粒状含水凝胶的重均粒径(D50)优选为 0.2~4mm、更优选为 0.3~3mm、进一步优选为 0.5~2mm。通过使上述颗粒状含水凝胶的重均粒径(D50)在上述范围内,可有效地进行干燥,因此是优选的。另外,具有 5mm 以上的粒径的颗粒状含水凝胶的比率优选为颗粒状含水凝胶总量的 0~10 重量 %、更优选为 0~5 重量 %。

[0137] 其中,上述颗粒状含水凝胶的粒径与粉碎工序后的吸水性树脂的粒径一样,通过以特定网孔的筛子进行分级而求出。另外,关于重均粒径(D50),也可同样地求得。另外,上述颗粒状含水凝胶的分级操作由于凝集等而难以用干式分级方法测定时,使用日本特开 2000-63527 号公报的段落(0091)中记载的湿式的分级方法测定。

[0138] (2-3) 干燥工序

[0139] 本发明如以下说明,特征在于干燥工序。即,本发明发现,在干燥高固体成分浓度(45 重量 % 以上、优选为 50 重量 % 以上、更优选为 55 重量 % 以上)的颗粒状含水凝胶制造吸水性树脂的方法中,作为维持或提高了物性的、没有着色、没有干燥不均、没有收率降低的吸水性树脂的有效的干燥方法,通过控制落下飞散率在 1 重量 % 以下,从而可解决上述问题。

[0140] 此处,颗粒状含水凝胶的固体成分浓度为 45 重量%以上、进而按照 50 重量%以上、55 重量%以上、60 重量%以上的顺序优选。上限只要是含水凝胶则没有特别的限制,但从残存单体减少等观点来看,为 80 重量%以下、进而为 75 重量%以下、特别是 70 重量%以下。其中,干燥的颗粒状含水凝胶的固体成分浓度可根据目的物性、生产率等从这些上下限的范围适当选择,例如可选择 45~80 重量%、45~75 重量%、50~75 重量%、50~70 重量%、55~80 重量%、55~70 重量%、60~70 重量%等范围,按照该顺序优选。上述固体成分浓度比 45 重量%低时,不仅生产率降低,而且难以显现本发明的特有的效果。另外,固体成分浓度过高时,有时吸水倍率、可溶成分、GEX 值等的物性会降低。固体成分浓度由聚合时的单体的浓度、聚合时的蒸发、进而根据需要在聚合中、聚合后添加的添加剂决定,可添加吸水性树脂微粉、其含水凝胶作为添加剂控制固体成分浓度。即,优选通过在聚合工序中进行水分蒸发或添加吸水性树脂微粉、其水合物,颗粒状含水凝胶的固体成分浓度得以提高。通过向聚合中、聚合后的含水凝胶中添加吸水性树脂微粉(特别是不添加水的微粉),干燥前的固体成分上升、干燥时凝胶的流动性、干燥后从带上剥离的剥离性也可提高,是优选的。

[0141] 本发明中高固体成分浓度的含水凝胶的干燥中,有上述控制落下飞散率低的特征,落下飞散率的控制优选应用下述(a)干燥机、(c)含水凝胶的厚度、(d)面积占有率。以下说明优选的干燥方法。

[0142] (a)干燥机

[0143] 本发明中使用的干燥机为通气干燥机(也称为“通气型干燥机”)。通气干燥机有在以被干燥物在通气带上堆叠的状态向干燥机内输送时通过热风进行干燥的连续式通气干燥机、和以被干燥物在通气板上堆叠、通气板静置的状态通过热风干燥被干燥物的静置式(分批式),分别称为通气带式干燥机、通气静置分批式干燥机。此外,通气带式干燥机有时也称为“带型连续式通气干燥机”等。本发明中,从与连续聚合的连动性、大规模中的有效的干燥、吸水性树脂的物性的观点来看,优选使用通气带式干燥机作为通气干燥机。

[0144] 需要说明的是,使用通气带式干燥机等通气连续式干燥装置的工业规模的实验(干燥条件的设定)中,通常需要大量的连续干燥(特别是 0.5 [t/hr] 以上、进而 1 [t/hr] 以上、5 [t/hr] 以上)以及数小时或数日的生产。然而,使干燥条件为一定时,通过连续干燥和分批式干燥,所得的吸水性树脂的物性显示了几乎相同的特性,因此作为连续干燥的模拟实验,可采用分批式干燥。即,以小规模(每 1 批为数 kg~ 数 10kg)进行干燥实验作为连续干燥的模型实验,可以确认大规模的连续干燥与小规模的分批式干燥的关联,并且可决定通气带式干燥机的运转条件。例如,可将后述的实施例 1~3 的通气静置分批式干燥机的干燥条件直接应用于通气带式干燥机的干燥工序。这样,基于通气静置分批式干燥机的干燥结果决定通气带式干燥机的干燥条件,由此每单位时间的干燥量为 10 倍以上、100 倍以上、200~1 万倍的规模扩大变得容易。

[0145] 以下对通气干燥机进行详述。但本发明不受下述说明的限制。

[0146] 本发明中使用的通气干燥机的尺寸等没有特别的限制。通气干燥机为通气带式干燥机时,优选通气带的长度为 5~100m、进而为 10~70m、尤其为 20~60m 的范围的大型的通气带式干燥机,本发明特别适宜于使用这种通气带式干燥机的巨大规模的连续干燥。此时的通气带的宽度也没有特别的限制,可在通常 0.5~10m、进而 1~5m 的范围内适当确定。宽度方向与长度方向的比值也可根据目的决定,但前进方向比宽度长,可在通常 3~500 倍、进而

5~100 倍的范围内适当确定。另外,进行连续干燥时,连续运转时间没有特别的限制,例如可适当确定为 10 小时~10 年、1 天~5 年、10 天~1 年等

[0147] 使用通气带式干燥机时本发明的干燥在通气带上进行,使用通气静置分批式干燥机时在通气板上进行。作为构成通气带或通气板的材料,可例示金属丝网(例;网孔 1000~45 μm)、冲孔金属(冲孔板),优选使用冲孔金属。冲孔金属的孔的形状可广泛适用,例如可例示圆孔、椭圆孔、方孔、六边孔、长圆孔、长方孔、菱形孔、十字孔、它们的多种形状的组合,这些孔的排列可以是交错也可以是并列状。进而,孔也可立体地形成为百叶窗(窗台)等,但优选具有平面结构的孔。另外,间距方向(pitch direction)相对于带的运行方向可以为纵、横、斜,也可以是它们的组合。此外,冲孔金属的孔的尺寸、开孔率见后述。

[0148] 使用通气带式干燥机时,为了控制落下飞散率较低,通气带上的颗粒状含水凝胶的输送速度根据带宽、带长、生产量、干燥时间而适当调整即可,从带驱动装置的载荷、耐久性等观点来看,优选为 0.3~5[m/分钟]、更优选为 0.5~2.5[m/分钟]、进一步优选为 0.5~2[m/分钟]、特别优选为 0.7~1.5[m/分钟]。速度过快时,装置的耐久性降低,且装置的振动也变得剧烈而导致落下飞散率变高。

[0149] 优选在实现本发明的基础上使干燥机内的温度、露点、风量进行多阶段的变化。因此,使用通气带式干燥机时,优选该通气带式干燥机具有多室结构。干燥机优选为具有 5 室以上、进一步为 6 室以上、特别是 8 室以上的通气带式干燥机。上限可根据规模等适当设定,通常 20 室左右是充分的。

[0150] (b) 含水凝胶的厚度(厚度变化率)的定义

[0151] 本发明中使用通气带式干燥机时,对通气带上层叠的颗粒状含水凝胶的厚度与其状态没有特别的限制,但从均匀干燥和物性维持的观点来看,比起设为均匀的厚度,优选在厚度方向上具有变化地在通气带上干燥。具体而言,优选使下述数学式 3 定义的含水凝胶的宽度方向的厚度变化率(1)为 1.05~5.00,进而,优选使下述数学式 4 定义的含水凝胶的宽度方向的厚度变化率(2)为 1.05~3.00。

[0152] [数学式 3]

[0153] 厚度变化率(1)=通气带的宽度方向的含水凝胶的最大厚度/通气带的宽度方向的含水凝胶的平均厚度

[0154] [数学式 4]

[0155] 厚度变化率(2)=通气带的两端部的含水凝胶的最大厚度/通气带的中央部的含水凝胶的最大厚度

[0156] 上述数学式 3 中,“宽度方向的厚度”是指,在含水凝胶的堆叠完成的地点,从相对于连续运转的通气带的运行方向的垂直方向切下时的截面的凝胶的厚度,例如,可利用激光式距离计、激光式位移计等进行测定。其中,“含水凝胶的厚度”不是指一粒含水凝胶的厚度,而是指含水凝胶颗粒堆叠而成的集合体的厚度。“宽度方向上的最大厚度”是指,在宽度方向上连续地进行厚度测定时的最大值,或者从通气带中心开始每隔 10cm(例如,宽度 2m 的通气带的情况下,最大 21 处)进行厚度测定时的最大值。另外,“宽度方向上的平均厚度”是指,在宽度方向上连续地进行厚度测定时的平均值,或者,从通气带中心开始每隔 10cm(例如,宽度 2m 的通气带的情况下,最大 21 处)进行厚度测定时的平均值。

[0157] 另外,上述数学式 4 中,“通气带的两端部”是指分别从通气带的两端开始到相对

于通气带的宽度整体 1/3 宽度的部分。“两端部的最大厚度”是指在两端部(左右 1/3)的高度最大的位置测定时的最大值。两个两端部中,最大值可以在两端部的任一个上。另外,“通气带的中央部”是指上述两端部以外的部分。“中央部的最大厚度”是指在中央部(中央 1/3)的高度最大的位置测定时的最大值。

[0158] 含水凝胶的厚度变化更优选从通气带的宽度方向的中点开始向两端对称地进行变化。此外,“两端部的最大厚度”更优选存在于分别从通气带的两端开始到相对于通气带的宽度整体的 1/6 宽度的 2 个部分中的至少一个中。

[0159] (c) 含水凝胶的厚度(颗粒状含水凝胶层叠物的厚度)

[0160] 以往的吸水性树脂的聚合方法中,为了提高了吸水倍率、可溶成分等物性,已知有控制水平带的宽度方向上的聚合凝胶的厚度为一定的方法(美国专利第 6241928 号说明书)。此外,为了将通气带上的凝胶厚度控制为一定,已知有使用辊等凝胶铺平机的干燥方法(专利文献 17),还已知有在通气带式干燥机上使用辊搬运凝胶的方法(专利文献 4、5)。

[0161] 以往技术中,特别是为了干燥固体成分低的含水凝胶,提出了通过控制含水凝胶的厚度、即颗粒状含水凝胶层叠物的厚度均匀并且为一定的厚度,从而改良物性、减少未干燥物生成量。

[0162] 然而,干燥高固体成分浓度的含水凝胶、特别是上述范围的固体成分浓度的含水凝胶的情况下,控制颗粒状含水凝胶层叠物的厚度均匀时,发现由于干燥效率(未干燥物量、干燥物的收率等)与吸水性树脂物性(CRC、可溶成分、残存单体、干燥物的颜色、AAP、SFC 等)相反,因此以高生产率得到期望的物性是困难的。

[0163] 本发明中,优选使上述厚度变化率(1)为 1.05~5.00。该厚度变化率(1)的下限优选为 1.10 以上、更优选为 1.15 以上、进一步优选为 1.20 以上、特别优选为 1.25 以上、最优选为 1.30 以上。另外,上限优选为 2.00 以下、更优选为 1.80 以下、进一步优选为 1.60 以下、特别优选为 1.50 以下。作为厚度变化率(1)的数值范围,优选为 1.10~3.00、更优选为 1.15~2.00、进一步优选为 1.20~1.80、特别优选为 1.25~1.60、最优选为 1.30~1.50。

[0164] 本发明中,优选使上述厚度变化率(2)为 1.05~3.00。该厚度变化率(2)的下限优选为 1.10 以上、更优选为 1.15 以上、进一步优选为 1.20 以上、特别优选为 1.25 以上、最优选为 1.30 以上。另外,上限为 3.00 以下、优选为 2.00 以下、更优选为 1.80 以下、进一步优选为 1.60 以下、特别优选为 1.50 以下。作为厚度变化率(2)的数值范围,优选为 1.10~3.00、更优选为 1.15~2.00、进一步优选为 1.20~1.80、特别优选为 1.25~1.60、最优选为 1.30~1.50。

[0165] 另外,本发明中通气带的运行方向的厚度可以是一定的,也可以使其周期性或非周期性地变化。使相对于运行方向的厚度变化时,其图案(形状)、周期没有特别的限制。此外,使相对于运行方向的厚度变化时,上述宽度方向的厚度变化率(1)和(2)规定为其平均值。因此,在某一区间内,可以存在微观上厚度变化率(1)和(2)在上述范围以外的情况。然而,只要通过通气带整体的厚度变化率(1)和(2)包含在上述范围内即可。具体而言,相对于通气带整体,厚度变化率(1)和(2)处于上述范围内的区间优选为 60% 以上,更优选为 75% 以上,进一步优选为 90% 以上,特别优选为 100%。

[0166] 另外,通气带上或通气板上堆叠的含水凝胶的厚度的平均值通常为 1~30cm,优选为 2~20cm,更优选为 5~15cm,进一步优选为 7~13cm。另外,通气带上或通气板上堆叠的含水

凝胶的厚度通常为 0~30cm, 优选为 5~20cm, 更优选为 8~15cm, 进一步优选为 9~11cm。特别是使用通气带式干燥机时, 通过将含水凝胶的厚度的平均值和含水凝胶的厚度控制在上述范围内, 可以提高干燥效率、吸水性树脂的诸物性, 特别是可以控制吸水性树脂的体积密度在较高水平。

[0167] (d) 面积占有率

[0168] 本说明书中“面积占有率”是指在使用通气带式干燥机作为通气干燥机时, 相对于通气带的面积, 通气带上堆叠的干燥前的含水凝胶在通气带上所占的面积比率(百分率)。具体而言, 规定为从通气带上含水凝胶的堆叠完成的地点开始到在运行方向上前进 1 分钟、优选 0.5 分钟、最优选 0.1 分钟后的地点为止的通气带的面积。该面积可根据通气带的速度适当决定, 例如, 通气带速度为 1[m/分钟] 时, 该面积为通气带上从含水凝胶的堆叠完成的地点开始到 1m、优选 0.5m、最优选 0.1m 为止的面积。以该通气带的面积为(A), 在该面积上堆叠的含水凝胶所占的面积为(B) 时, 面积占有率表示为 $B/A \times 100[\%]$ 。

[0169] 其中, 通气带上含水凝胶的堆叠完成的地点是指从带的宽度方向看堆叠, 在运行方向上堆叠结束的时刻, 例如, 进行在宽度方向呈现弧形、波浪形的含水凝胶的堆叠时, 例如可以规定为该含水凝胶的运行方向的最前端部。

[0170] 本发明的干燥工序中, 该面积占有率优选为 85~100%、更优选为 87~100%、进一步优选为 87~99%、特别优选为 90~98%、最优选为 93~97%。面积占有率在上述范围以外时, 有时吸水性树脂的物性降低、干燥效率降低。面积占有率不足 100% 时, 表示通气带的至少一部分上不堆叠含水凝胶。不堆叠含水凝胶的部位可以是通气带上的任意部位, 但优选在通气带的两端部设置一定的不堆叠含水凝胶的区域。

[0171] 由于与上述相同的效果和理由, 使用通气带式干燥机时的干燥工序中, 通气带上堆叠的含水凝胶的宽度占有率优选为 85~100%, 更优选为 87~100%, 进一步优选为 87~99%, 特别优选为 90~98%, 最优选为 93~97%。本说明书中, “宽度占有率”是指相对于通气带的截面, 通气带上堆叠的干燥前的含水凝胶在通气带上所占的宽度的比率(百分率)。具体而言, 规定为在通气带上含水凝胶的堆叠完成后的地点的通气带的宽度方向上的含水凝胶的占有率。此处, 如果将面积占有率和宽度占有率长期平均则为实质上相同的范围, 因此可以相互代替。

[0172] 另外, 使用通气带式干燥机时, 通气带上的含水凝胶的占有面积或占有宽度周期性变化(例如, 在运行方向呈现波浪形) 时, 面积占有率或宽度占有率通过该周期的平均值进行评价。因此, 可以包括在周期或变化的一部分的区间内面积占有率或宽度占有率在上述范围以外的情况。然而, 毫无疑问优选在通气带上的通过该周期的整体的面积占有率包含在上述范围内。具体而言, 优选通过 1 周期或连续干燥期间, 相对于通气带整体, 面积占有率或宽度占有率包含在上述范围内的区间为 60% 以上, 更优选为 75% 以上, 进一步优选为 90% 以上, 特别优选为 100%。即, 优选 1 个周期或连续干燥期间内的平均面积和 / 或宽度占有率满足上述范围。

[0173] (e) 开孔率和孔

[0174] 本发明中, 开孔率规定为相对于通气带面或通气板面的总面积(包括孔的面积), 冲孔金属或金属网的孔面积的比率(百分率%)。为了控制落下飞散率较低, 开孔率为 15~50%、更优选为 20~45%、特别优选为 25~40%。此处, 开孔率由孔、间距(P) 等决定, 一定区

域内没有孔时,例如,冲孔金属具有边框时,规定为包含该部分的面积。开孔率脱离上述范围时,发现落下飞散率变低,且吸水性树脂的物性降低,进而干燥效率、使用通气带式干燥机时的连续干燥性有降低的倾向。

[0175] 进而,优选本发明的通气带的冲孔金属中设置的孔为下述的特定尺寸。

[0176] 优选一个孔的面积(多个种类的孔的情况下规定以平均面积作为平均开孔面积)比一粒颗粒状含水凝胶的截面积大,为 2~100 倍、进而 4~50 倍的范围内。另外,优选孔的最大开孔距离(例如,圆形时为直径、椭圆形时为长轴)比颗粒状含水凝胶的重均粒径大,为 2~100 倍、进而 4~50 倍的范围。进而,孔的平均开孔面积为 5~500mm²、优选为 10~100mm²、特别优选为 15~50mm²。比上述的规定范围小时,干燥效率降低,大时干燥物的落下飞散率上升,故不优选。

[0177] 另外,优选颗粒状含水凝胶的至少一部分、进而 1~50 重量%比孔小。需要说明的是,已知以往的在金属丝网(例如网孔 300 μm)上干燥含水凝胶(例如 1~2mm)的技术,但本发明有使用比以往技术更大的孔,并且控制落下飞散率在低的范围内的特征。由此,即使用较高浓度的单体水溶液进行聚合的情况下,也能获得维持或提高了物性的、没有着色、没有干燥不均、没有收率降低的吸水性树脂。

[0178] (f) 落下飞散率

[0179] 本发明的落下飞散率可通过实际测量干燥工序中未从通气带或通气板落下或是飞散的被干燥的干燥物的重量而求出。在使用通气带式干燥机时该落下飞散率用下述数学式 1 表示、使用通气静置分批式干燥机时用下述数学式 2 来表示。

[0180] [数学式 1]

[0181] 落下飞散率 [重量%]=[1-(干燥工序所得的颗粒状含水凝胶的固体分量 / 向通气带供给的颗粒状含水凝胶的固体分量)] × 100

[0182] [数学式 2]

[0183] 落下飞散率 [重量%]=[1-(干燥工序所得的颗粒状含水凝胶的固体分量 / 向通气板供给的颗粒状含水凝胶的固体分量)] × 100

[0184] 另外,作为其他的、落下飞散率的第 2 测定法,也可通过在向通气带或通气板供给的颗粒状含水凝胶干燥结束后到从干燥机取出的期间,实际测定散逸(通常为落下与飞散的含水凝胶、其干燥物的总量)到通气带外的含水凝胶而求出。该落下飞散率在使用通气带式干燥机时用下述数学式 5 表示、使用通气静置分批式干燥机时用下述数学式 6 来表示。

[0185] [数学式 5]

[0186] 落下飞散率 [重量%]=(从通气带外回收的颗粒状含水凝胶的固体分量 / 向通气带供给的颗粒状含水凝胶的固体分量) × 100

[0187] [数学式 6]

[0188] 落下飞散率 [重量%]=(从通气板外回收的颗粒状含水凝胶的固体分量 / 向通气板供给的颗粒状含水凝胶的固体分量) × 100

[0189] 其中,上述两种测定法可适当选择,但对于落下飞散率,实际测定未从通气带或通气板落下或是飞散而是被排出的干燥物的重量的方法更加简便和正确。另外,通气带上的干燥通常需要大量(量·时间)的干燥,因此也可以如后述的实施例 1 那样将分批式静置通气干燥机作为模型进行实验。

[0190] 本发明中,使颗粒状含水凝胶的落下飞散率为 $0\sim 1$ 重量%、优选为 $0\sim 0.6$ 重量%、更优选为 $0\sim 0.5$ 重量%、进一步优选为 $0\sim 0.4$ 重量%、特别优选为 $0\sim 0.1$ 重量%、最优选为 $0\sim 0.02$ 重量%。从收率方面来看,下限为 0 重量%是优选的,但使其为 0 重量%时,虽然可通过减小通气带或通气板的网眼、孔来达成,但相反地,有时也会使物性(吸水倍率、可溶成分)降低,因此,下限为 0.001 重量%、进而为 0.005 重量%是足够的。在上述的范围外时,有时吸收物性降低(例如,后述的GEX值的降低)、着色、干燥效率、收率降低。此时,干燥机内的底部积存的落下滞留物因长时间的加热干燥,容易成为黑色异物的混入原因,因此优选周期性地、例如在连续干燥的 180 天以内、 90 天以内、 1 个月(30 天)以内、进而 1 周以内从干燥机去除这种干燥机中的落下滞留物(例如,落入到干燥机的下部的落下物等)。去除可通过人工进行,也可通过吸尘器、刷子机械地或自动地去除。

[0191] 另外,上述落下滞留物在干燥机(例如,非专利文献1的图3.6所示的带式干燥机)的下部等暂时或者长期滞留,该落下滞留物的去除可停止干燥后进行,也可在继续干燥的状态下进行。

[0192] 进而,按照颗粒状含水凝胶的固体成分浓度尤其为 45 重量%以上、进而 50 重量%以上、 55 重量%以上、 60 重量%以上的顺序,落下滞留物变得越来越显著。此外,只要是含水凝胶,颗粒状含水凝胶的固体成分浓度的上限没有限制,优选为 80 重量%以下、进而为 75 重量%以下、特别为 70 重量%以下。上述固体成分浓度低于 45 重量%时,去除落下滞留物的效果难以显现。

[0193] 即,本发明(第3发明)提供一种吸水性树脂的制造方法,其包括使不饱和单体聚合的聚合工序,和使将聚合中或聚合后的含水凝胶状交联聚合物细粒化而获得的固体成分浓度为 45 重量%以上的颗粒状含水凝胶状交联聚合物干燥的干燥工序,上述干燥工序中的干燥使用通气带式干燥机,且从所述通气带式干燥机周期性地去除落下滞留物。

[0194] 上述落下滞留物的去除量根据落下飞散物的量适当决定,在直至落下飞散物的全量(100 重量%)的范围内进行去除。由于落下飞散物的一部分随热风排出到干燥机外,落下飞散物并不一定全部都在干燥机中滞留或附着,将包括在干燥机的带上附着在内的干燥机中残存的滞留物的优选 $50\sim 100$ 重量%、特别优选 $90\sim 100$ 重量%周期性地去除即可。即,去除上述干燥机中滞留的落下飞散物(不包括随热风排出到干燥机外的干燥物),其去除量在不超出落下飞散物量的范围内,相对于全部干燥物,优选为 1 重量%以下、更优选为 $0\sim 0.6$ 重量%、进一步优选为 $0\sim 0.5$ 重量%、更进一步优选为 $0\sim 0.4$ 重量%、特别优选为 $0\sim 0.1$ 重量%、最优选为 $0\sim 0.02$ 重量%。通过使落下滞留物的去除量在上述范围内,干燥效率提高,没有因落下飞散物的混入导致的着色、物性降低。以该方法控制上述落下飞散率,将该范围内的落下滞留物从干燥机去除即可。

[0195] 需要说明的是,此处,可见超过含水凝胶的 1 重量%的落下飞散率、这样的落下飞散率给物性带来不良影响,这是高固体成分浓度含水凝胶(固体成分浓度 45 重量%以上、 50 重量%以上)的特征,以往的低固体成分浓度的含水凝胶(固体成分浓度 $20\sim 40$ 重量%)中由于粘合性高,因此实质上没有这种问题。然而,本发明中为了解决高浓度聚合下的物性降低进行了反复研究,结果意外发现,干燥时的含水凝胶的落下飞散率的(数值上的)微小差异与物性关联(参照图1),通过落下飞散率的控制,解决了高浓度聚合下的物性降低。

[0196] 此外,作为干燥机,无论使用通气带式干燥机或通气静置分批式干燥机的任一种,

只要在上述的落下飞散率的范围中,可同样地实现本发明的效果。即,使用通气带式干燥机或通气静置分批式干燥机的任一种,上述落下飞散率越小,越能抑制吸收物性的降低(例如,后述的 GEX 值的降低)、着色、或者干燥效率、收率的降低。

[0197] 在使用通气静置分批式干燥机时,落下飞散率(落下率和飞散率的合计)可以在每次干燥工序结束后测定,也可以在多次干燥工序后测定。另外,使用通气带式干燥机时,可以每小时连续测定,也可以测定规定时间或者规定天数的落下总量、由该期间的总产量(总固体分量)求出(例如,通过 1 个月的总落下量和 1 个月的总生产量计算。总落下量为通气带下的落下的吸水性树脂的重量)。

[0198] 向通气带外或通气板外的散逸通过从通气带或通气板的孔落下含水凝胶颗粒、热风导致含水凝胶颗粒飞散等而产生。使用通气带式干燥机连续干燥时,在一定时间的运转后,回收这些散逸的含水凝胶、测定固体分量求出其平均值,由此可算出落下率。该回收困难时,测定从干燥工序向下一工序转移的含水凝胶的固体分量并算出落下率即可。另外,向通气带或通气板供给的含水凝胶的固体分量只要在规定的聚合条件下即为固定值。

[0199] 若减小冲孔金属的上述孔径、金属丝网的网格、特别是若比含水凝胶的颗粒更小,则颗粒状含水凝胶的落下减少,但孔小的情况下,热风的通气差,相反地有引起含水凝胶、其干燥物飞散的倾向。因此,落下飞散率(落下率和飞散率的合计)不是由冲孔金属、金属丝网的网格唯一决定的,优选下述的控制方法(特别是含水凝胶的凝集处理)。

[0200] (g) 落下飞散率的控制方法

[0201] 作为控制含水凝胶的落下率的具体方法,只要是使用上述(2-3)中例示的方法(使用通气带式干燥机时带的输送速度、含水凝胶的厚度、面积占有率、开孔率)等、能够控制落下飞散率在上述范围内,则没有特别的限制,上述(2-3)中例示的方法或其他、特别是使通气带上或通气板上层叠的颗粒状含水凝胶在干燥初期凝集的方法、即具备凝集区间、所谓的凝集处理是重要的。即,本发明的优选方式具有在干燥工序中,在通气带上或通气板上包含使颗粒状含水凝胶凝集的凝集区间这一方面的特征。

[0202] 作为在凝集区间使上述颗粒状含水凝胶凝集的方法,可列举出下述的(1)~(5)。经过这些之中的至少一种凝集区间后,在 150~250℃ 下干燥凝集后的颗粒状含水凝胶:

[0203] (1) 抑制干燥初期的干燥速度从而确保凝集时间的方法;

[0204] (2) 在干燥初期提高干燥室内的湿度从而促进凝集的方法;

[0205] (3) 在干燥初期设置压粘装置而强制使其凝集的方法;

[0206] (4) 在干燥初期喷雾凝集剂而强制使其凝集的方法;

[0207] (5) 冷却颗粒状含水凝胶从而使其凝集的方法,

[0208] 作为上述(1)的具体的条件,由于颗粒状含水凝胶的固体成分浓度超过 80 重量%的状态下凝集性即凝胶颗粒间的粘接性急剧降低,因此通过使固体成分浓度上升幅度为 10 重量%以下(进而 5 重量%以下、实质 0 重量%)和 / 或固体成分浓度为 80 重量%以下、优选为 75 重量%以下的期间的干燥时间为 5 分钟以上、优选为 10 分钟以上,使高固体成分浓度的含水凝胶相互凝集即可。上限根据凝集性等适当决定,但从生产率、物性方面来看按 2 小时以内、1 小时以内、0.5 小时以内的顺序优选。过度的凝集处理有使生产率、物性降低的倾向。作为干燥速度的抑制方法,有在通气带上或通气板上、以无风至低风速(例如不足 2.0

[m/秒]）、在室温以上 $\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、进而 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行。

[0209] 其中，上述方法(1)中的干燥初期是指，从干燥开始后，固体成分浓度上升幅度为10重量%以下、和/或固体成分浓度为80重量%以下的期间(下述方法(2)~(4)中相同)。

[0210] 通气带式干燥机具有多室结构时，优选上述颗粒状含水凝胶的干燥开始后固体成分浓度的上升幅度保持在10重量%以内的时间为5分钟以上。另外，细小的含水凝胶容易成为落下飞散的原因，因此颗粒状含水凝胶的重均粒径(D50)优选为1mm以上、更优选为1.5mm以上。通过控制重均粒径(D50)的下限值在上述范围内，可防止干燥初期的急剧干燥、抑制固体成分浓度上升幅度的上升。

[0211] 作为上述(2)的具体的条件，使干燥机内(具有多室结构的通气带式干燥机的情况下为干燥室内)的露点为 $70^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $80^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，使此时的热风的温度为 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，另外，热风的风向相对通气带面或通气板面可为向上、向下、以及水平、以及将这些组合使用。特别是使用通气带式干燥机时，使风向在干燥工序的前半为向上且后半为向下，使得颗粒状含水凝胶的状态容易变得均匀，因此是优选的。该时间为1分钟~1小时、5分钟~0.5小时，之后进行上述温度以上、露点以下的干燥即可。

[0212] 作为上述(3)的具体的条件，在干燥前将通气带上或通气板上的颗粒状含水凝胶多层体用压缩辊(加压辊)等压缩、使含水凝胶的体积密度提高、优选压缩为1.01~5倍、进而为1.05~3倍、1.1~2倍(提高体积密度)即可。

[0213] 作为上述(4)的具体的条件，可列举出在干燥前的含水凝胶中添加各种粘结剂，尤其可列举出水或者无机酸、低分子或高分子的有机酸水溶液的喷雾。通常吸水性树脂的含水凝胶在低固体成分浓度(特别是40重量%以下、30重量%以下)、低中和(特别是用聚丙烯酸中和的中和率为0~50摩尔%、优选为0~30摩尔%、更优选为0~10摩尔%、进一步优选为0摩尔%)时粘合性增大，因此仅使含水凝胶的表面为上述低中和、高含水率即可。作为使用的有机酸、无机酸，有盐酸、硫酸、醋酸、丙酸、亚硫酸、聚丙烯酸、磷酸、乳酸、柠檬酸、酒石酸等，以相对于固体分量0.001~10重量份、进而0.01~1重量份的量添加这些粘结剂，使含水凝胶表面的粘合性提高即可。通常有机酸、无机酸对水的吸收没有帮助，因此有机酸、无机酸的使用量超过10重量份时，有时会对成本、吸水能(每单位重量的吸水倍率，CRC、AAP)不利。

[0214] 作为上述(5)的具体的条件，由于含水凝胶在低温下粘合性增大，冷却聚合后的含水凝胶至规定温度，优选为 60°C 以下、以下按顺序优选 50°C 以下、 40°C 以下，特别是 30°C 以下即可。过度的冷却从干燥能量方面来看是不利的，下限为室温即足够。

[0215] 以上的凝集方法中，可以只进行上述(1)~(5)的方法，也可只进行上述(2-3)中例示的方法(带的输送速度、含水凝胶的厚度、面积占有率、开孔率)，但优选进行(1)~(5)的方法中的至少一种，优选进行(1)或(2)的任意一种。另外，这些(1)~(5)的方法和上述(2-3)中例示的方法中，可以单独进行一种，也可以组合进行两种以上。

[0216] 作为上述(1)~(5)的凝集方法以外的其他凝集方法，可例示以下的方法：

[0217] 在通气带上或通气板上以使含水凝胶厚度为5cm以上的方式供给(散布)含水凝胶的方法；

[0218] 干燥工序中将含水凝胶与露点为 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的气体进行5分钟以上的接触后，用露点 50°C 以下的气体干燥的方法；

[0219] 通气带或通气板为冲孔金属的方法,特别是通气带或通气板的开孔率为 20~50% 的方法。

[0220] 优选的凝集方法为上述(1)~(5)、进而为(1)和/或(2),使落下飞散率为 1 重量% 以下、优选为 0.6 重量% 以下、按照以下顺序优选:0.5 重量% 以下、0.4 重量% 以下、0.1 重量% 以下、0.05 重量% 以下,特别优选为 0.02 重量% 以下。

[0221] (h) 凝集区间(别称:凝集处理)及其以后的干燥温度和风速

[0222] 在干燥温度 150~230℃ 的范围内,控制该热风干燥机中的风速为 3.0 [m/秒] 以下。另外,向通气带或通气板供给的热风可以为向上、向下、或水平、或它们的组合(例如,交替地向上和向下)中的任一种、其中,优选向下,使用通气带式干燥机时,特别是通过将干燥机的前半设为向上(Up-Flow)、后半设为向下(Down-Flow),可以实现更均匀的干燥。其中,向上、向下的热风不限于垂直方向(90°)、也可以是斜向(90° 前后、例如 ±30° 左右)。

[0223] 干燥温度(通过热介质温度来规定,特别是热风温度)优选为 150~230℃、更优选为 160~200℃、进一步优选为 170~190℃。

[0224] 通过在干燥温度 150~230℃ 下干燥颗粒状含水凝胶,能够兼顾干燥时间的缩短和所得干燥物的着色减少。此处,在用油、蒸气作为热介质传导传热而进行直接加热时(例如滚筒干燥机等),通过使用的热介质的温度来规定干燥温度。特别是用油、蒸气作为热介质,介由空气等间接加热材料时(例如通气带式干燥机等),通过气氛温度来规定。另一方面,电子射线的照射等不使用热介质进行干燥时,通过材料(干燥中的含水凝胶状聚合物)的温度来规定。

[0225] (i) 凝集区间(别称:凝集处理)及其之后的干燥时间

[0226] 凝集区间及其之后的干燥时间取决于颗粒状含水凝胶的表面积、含水率、以及干燥机的种类,以得到目的含水率的方式选择即可,例如为 10~120 分钟、更优选为 20~60 分钟。干燥工序中干燥含水凝胶状交联聚合物所得的干燥物在之后进行粉碎和分级。

[0227] (j) 凝集区间及其之后的露点

[0228] 优选在凝集区间中使露点提高后使露点降低。含水凝胶状聚合物在凝集区间及其以后接触的气体优选具有低于 70℃、优选 0~不足 70℃、特别优选 20~60℃ 的露点。通过控制在该范围内可提高干燥速度。进而,干燥工序中,从残存单体、吸水特性、着色的观点来看,优选使露点在干燥机入口处比干燥机出口处高、优选高 10~50℃、进而高 15~40℃ 的热风接触含水凝胶。通过控制露点在上述范围内,可防止干燥粉末的体积密度的降低。

[0229] 此外,本发明的颗粒状的含水凝胶在干燥工序中,优选接触水蒸气-空气混合气体和/或水蒸气-不活性气体或水蒸气。

[0230] (k) 含水凝胶的厚度、面积占有率的控制手段

[0231] 作为使用通气带式干燥机时的控制含水凝胶(颗粒状含水凝胶)的厚度的具体的方法,只要可控制在上述范围内则没有限制,例如可例示下述(1)~(4)等,也可将它们组合使用。

[0232] (1) 在宽度方向控制向通气带式干燥机供给的含水凝胶进给量从而进行控制;

[0233] (2) 使用在宽度方向具有一定的形状(例:波纹状、梳状、锯齿状)的控制板、辊使供给到通气带上的凝胶的厚度变化从而进行控制;

[0234] (3) 通过从宽度方向的多处向通气带上供给含水凝胶,在通气带上形成为垄状等

从而控制厚度。此时也可以使各供给处的含水凝胶的供给量变化从而控制厚度；

[0235] (4) 通过分为多个阶段向通气带供给含水凝胶,使含水凝胶的厚度变化从而进行控制。

[0236] 在上述(1)~(4)中,向通气带供给含水凝胶的供给法可以从聚合工序、细粒化工序的装置(例如捏合机、碎肉机)的出口直接向通气带供给,也可以使用专利文献3、18~20等中公开的给料机。

[0237] 作为上述控制方法的具体例,可列举出使用横向给料机或振动给料机(Oscillating Feeder)作为含水凝胶的供给装置,顺序控制该装置的伺服电机(servo motor)和逆变器电机(inverter motor)的方法。进而,将颗粒状的含水凝胶从上述供给装置向通气带供给时,优选供给装置与通气带面的间隙为20~80cm,特别优选为30~50cm,优选从供给装置向通气带以自由落体的方式供给。控制横向给料机或振动给料机,优选通过数字化(On-Off的连续地变更或速度的周期性变更)控制,可将颗粒状含水凝胶的层叠物控制在上述(c)、(d)规定的范围内。此外,上述专利文献1~3中没有这种控制振动给料机的公开。

[0238] (1) 通气带或通气板的材质等

[0239] 设置在通气干燥机中的通气带或通气板可以是一个,也可以是多个,也可以是将它们并排或直列组合而形成多阶段的干燥装置。通气带式干燥机的情况下,优选在该干燥机中设置的通气带为一条。通气带或通气板也可以是经过了电研磨或Teflon(注册商标)处理这样的规定的表面处理的通气带或通气板。其中通气带或通气板优选为冲孔金属。另外,该冲孔金属优选材质为不锈钢。进而冲孔金属的厚度优选为0.3~10mm、更优选为1~5mm。

[0240] 通气带或通气板的表面粗糙度优选控制为根据JIS B0601-2001规定的表面粗糙度(Rz)为800nm以下。表面粗糙度(Rz)优选平滑化至500nm以下、更优选为300nm以下、进一步优选为200nm以下、特别优选为185nm以下、最优选为170nm以下。其中,该表面粗糙度(Rz)是指表面凹凸的最大高度(μm)的最大值。表面粗糙度(Rz)的下限为0nm,但为10nm左右也没有大的差别,10nm、进而20nm左右即为足够。另外,其他表面粗糙度(Ra)也根据JIS B 0601-2001来规定,其优选值也与表面粗糙度(Rz)相同。更优选的是,Ra为250nm以下、特别优选为200nm以下。表面粗糙度(Ra)可利用触针式表面粗糙度测定器按照JIS B 0651-2001进行测定。

[0241] (m) 颗粒状含水凝胶的体积密度

[0242] 本发明中,通气带或通气板上层叠的颗粒状的含水凝胶(颗粒状含水凝胶层叠物)的体积密度、即未干燥的颗粒状含水凝胶层叠物的密度优选控制为不足 $0.7 [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、特别是不足 $0.6 [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、优选为不足 $0.55 [\text{g}/\text{cm}^3]$,作为其下限值控制为 $0.35 [\text{g}/\text{cm}^3]$ 以上是优选的。作为体积密度的控制方法,可列举出使含水凝胶从规定高度落下、使用通气带式干燥机时以规定速度在通气带上散布的方法。此时,若像前述专利文献18那样利用辊等使散布后的凝胶平滑化则难以进行密度的控制。

[0243] 此外,在使用通气带式干燥机时,颗粒状含水凝胶的层叠物的体积密度例如可通过测定从干燥机投入口到运行方向1m的通气带上层叠的颗粒状含水凝胶的重量和利用激光式距离计、激光式位移传感器的扫描所得的颗粒状含水凝胶的层叠物的体积而算出。

[0244] (n) 干燥固体成分

[0245] 本发明中优选的是,使聚合工序和凝胶细粒化工序直接相连而不滞留贮藏含水凝胶,直接投入干燥工序。进而,凝集区间及其之后的干燥工序中,优选的是进行下述(A)或(B)、更优选为(A)和(B)的加热干燥。

[0246] (A) 凝集区间结束后,优选在 10 分钟以内将颗粒状含水凝胶加热干燥直至固体成分浓度为 80 重量%以上、更优选为 85 重量%以上、特别优选为干燥至 90 重量%以上。上限不限于 100 重量%(水分 0 重量%),99~94 重量%左右是充分的。

[0247] (B) 凝集区间结束后,在 10 分钟以内使颗粒状含水凝胶状交联聚合物的固体成分浓度上升 10%以上、进而 20%以上、尤其 30%以上。进而,在凝集区间结束后 5 分钟以内加热干燥直至固体成分浓度为 65 重量%以上、进而为 70 重量%以上。上述专利文献 17、专利文献 19 中虽然公开了在干燥前贮藏聚合后的含水凝胶或进行规定的处理的技术,但这种专利文献 17、19 等的干燥方法中由于在聚合结束后经过规定时间(例如,5 分钟以上),未公开上述(A)、(B),实质上不能控制上述范围的固体成分浓度。

[0248] 为了控制为上述(A)、(B),向干燥机连续投入从聚合机取出的聚合凝胶,其间的滞留时间为 1 分钟以内、优选为 0.5 分钟以内、进而为 0.2 分钟以内。进而,凝集区间结束后的干燥开始后 5 分钟至 10 分钟的干燥工序结束后的固体成分浓度的上限值为 90 重量%以下,进而为 85 重量%以下是优选的。另外,向干燥机投入的含水凝胶状交联聚合物的温度优选控制为 50~80°C、进一步优选为 60~70°C。

[0249] (o) 干燥工序的添加物

[0250] 本发明的干燥工序中为了促进含水凝胶的凝集或其他目的可以根据需要添加上述(10)、专利文献 21~26 中例示的添加物等。优选的是,吸水性树脂微粉与干燥前的含水凝胶混合,进而以 1~40 重量%、特别以 10~30 重量%(相对于固体成分量)混合。

[0251] 上述以外,可根据需要设置蒸发的单体的再循环工序、造粒工序、微粉去除工序、微粉再循环工序等。进而,为了经时色稳定性效果、凝胶劣化防止等,也可以使用后述的添加剂单体或其聚合物。

[0252] 本发明中优选的是,还包括再循环微粉、将上述分级工序后的吸水性树脂微粉再循环到干燥工序及其以前的工序。即,包含将吸水性树脂微粉或其加水物再循环到上述聚合工序或上述干燥工序中的工序。通过再循环微粉,可有利于粒度控制或吸水速度、通液性的提高。微粉再循环量在粉碎物中的 0.1~40 重量%、进而 1~30 重量%、特别是 5~25 重量%的范围内适当决定。

[0253] (2-4) 粉碎工序、分级工序

[0254] 本工序为将上述干燥工序所得的干燥物粉碎、分级、得到吸水性树脂的工序。

[0255] 本工序中,虽然可将上述干燥工序所得的干燥物直接作为干燥粉末使用,但为了后述表面交联工序中的物性提高,优选控制为特定的粒度。其中,粒度控制不限于本粉碎工序、分级工序,可通过聚合工序(特别是反相悬浮聚合)、微粉回收工序、造粒工序等适当实施。以下,粒度通过标准筛(JIS Z8801-1(2000))规定。

[0256] 可在本粉碎工序中使用的粉碎机没有特别的限制,可使用以往已知的粉碎机。具体而言可列举出辊磨机、锤磨机、辊压造粒机、颚式破碎机(jaw crusher)、旋回破碎机、圆锥破碎机、辊式破碎机、绞磨机等。其中,从粒度控制的观点来看,优选使用多段的辊磨机或

辊压造粒机。

[0257] 另外,分级工序中可使用筛分级、气流分级等各种分级机。其中,在进行后述表面交联时,分级工序(第1分级工序)优选在表面交联工序前进行,进一步优选在表面交联工序后也设置分级工序(第2分级工序)。

[0258] 从本工序所得的吸水性树脂的物性提高的观点来看,优选控制为以下的粒度。即,表面交联前的吸水性树脂的重均粒径(D50)优选为200~600 μm 、更优选为200~550 μm 、进一步优选为250~500 μm 、特别优选为350~450 μm 。另外,通过网格150 μm 的筛(JIS标准筛)的细微(粒径不足150 μm)颗粒的比率相对于吸水性树脂总量,优选为0~5重量%、更优选为0~3重量%、进一步优选为0~1重量%。另外,不能通过网格850 μm 的筛(JIS标准筛)的巨大(粒径超过850 μm)颗粒的比率相对吸水性树脂总量,优选为0~5重量%、更优选为0~3重量%、进一步优选为0~1重量%。进而,吸水性树脂的粒度分布的对数标准偏差(σ_z)优选为0.20~0.40、更优选为0.25~0.37、进一步优选为0.25~0.35。它们的粒度可由标准筛分级来规定、参照国际公开第2004/69915号的方法(重均粒径、 σ_z)用EDANA-ERT420.2.-02(Particle Size Distribution)中公开的方法测定。

[0259] 通常使粒度分布变窄,即,控制粒度的上限和下限接近时,在色调测定上吸水性树脂的着色明显,但本发明中不产生这种色调问题,是优选的。因此,本发明所得的吸水性树脂的粒度分布为,具有150~850 μm 的粒径的比率为95重量%以上,优选为98重量%以上(上限为100重量%)

[0260] (2-5)表面交联工序

[0261] 由上述干燥工序所得的交联聚合物(基础聚合物)可以进行表面交联。即,本发明也包括在本发明的干燥后还具有表面交联的吸水性树脂的制造方法。

[0262] 本工序为,根据需要,为了提高吸水性能,将上述粉碎工序、分级工序所得的吸水性树脂的表面附近使用表面交联剂进行交联(表面交联反应)的工序。通过本表面交联处理,可得着色少且白色度高的吸水性树脂、特别优选应用于通过高温表面交联的吸水性树脂。进而,本发明所得的吸水性树脂作为卫生用品(特别是纸尿裤)的原材料使用时,优选通过本表面交联处理将AAP(加压下吸水倍率)提高至20[g/g]以上即可。

[0263] 作为表面交联方法,没有特别的限制,例如,可在吸水性树脂的表面添加单体使其交联聚合、添加自由基聚合引发剂使其进行自由基交联、也可用热、辐射线(优选为紫外线)进行,优选的是添加与吸水性树脂的官能基反应的表面交联剂,由此使吸水性树脂的表面进一步交联(二次交联)即可。

[0264] 以下说明利用表面交联剂的表面交联方法。

[0265] 作为可在本发明中使用的表面交联剂,没有特别的限制,可列举出各种有机或无机的交联剂。其中优选有机表面交联剂,更优选有机表面交联剂和离子交联剂的组合使用。具体而言,可使用多元醇化合物、环氧化合物、多胺化合物或其与卤代环氧化合物的缩合物、噁唑啉化合物、(单、二、或聚)噁唑烷酮化合物、碳酸亚烷基酯化合物,特别是需要高温下反应的、包含多元醇化合物、碳酸亚烷基酯化合物、噁唑烷酮化合物的脱水酯反应性交联剂。更具体而言,可列举出美国专利第6228930号、美国专利第6071976号、美国专利第6254990号等中例示的化合物。例如可列举出单丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、或四丙二醇、1,3-丙二醇、甘油、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、山梨糖醇等多元醇

化合物；乙二醇二缩水甘油醚、缩水甘油等环氧化合物；碳酸亚乙酯等碳酸亚烷基酯化合物；氧杂环丁烷化合物；2-咪唑烷酮等环状尿素化合物等。上述表面交联剂的使用量在相对于 100 重量份吸水性树脂优选为 0.001~10 重量份、更优选为 0.01~5 重量份的范围内适当决定。

[0266] 另外，吸水性树脂与表面交联剂混合时，优选使用水作为溶剂。上述水的使用量相对于 100 重量份吸水性树脂，优选在 0.5~20 重量份、更优选为 0.5~10 重量份的范围内适当决定。进而，上述水以外，也可根据需要组合使用亲水性有机溶剂，其使用量相对于 100 重量份吸水性树脂，在优选为 0~10 重量份、更优选为 0~5 重量份的范围内适当决定。进而，表面交联剂溶液的混合时，也可使水不溶性的细颗粒粉体、表面活性剂在不妨碍本发明的效果的程度下共存。关于该细颗粒粉体、表面活性剂的种类、使用量等，美国专利第 7473739 号等中有例示，作为该使用量，相对于 100 重量份吸水性树脂，在优选为 0~10 重量份、更优选为 0~5 重量份、进一步优选为 0~1 重量份的范围内适当决定。

[0267] 本工序中，吸水性树脂与表面交联剂混合后，优选的是进行加热处理，之后根据需要需要进行冷却处理。上述加热处理时的加热温度优选为 70~300℃、更优选为 120~250℃、进一步优选为 150~250℃。上述处理温度不足 70℃时，有加热处理时间延长导致生产率的降低，并且无法形成均匀的表面交联层的可能。另外，上述处理温度超过 300℃时，有吸水性树脂劣化的担心。另外，上述加热处理时的加热时间优选为 1 分钟~2 小时的范围。上述加热处理可利用通常的干燥机或加热炉进行。

[0268] 需要说明的是，欧洲专利第 0349240 号、欧洲专利第 0605150 号、欧洲专利第 0450923 号、欧洲专利第 0812873 号、欧洲专利第 0450924 号、欧洲专利第 0668080 号、日本国特开平 7-242709 号、日本国特开平 7-224204 号、美国专利第 5409771 号、美国专利第 5597873 号、美国专利第 5385983 号、美国专利第 5610220 号、美国专利第 5633316 号、美国专利第 5672633 号、美国专利第 5462972 号、国际公开第 99/42494 号、国际公开第 99/43720 号、国际公开第 99/42496 号等公开的表面交联方法可优选应用于本发明。

[0269] (2-6) 微粉再循环工序

[0270] 本工序是指，将由干燥工序以及根据需要的粉碎工序、分级工序等产生的微粉(特别是包含 70 重量%以上粒径为 150 μm 以下的粉体的微粉)分离之后，直接或者水合后再循环到聚合工序、干燥工序的工序，可应用美国专利申请公开第 2006/247351 号、美国专利第 6228930 号中记载的方法。通过将微粉再循环，可以控制吸水性树脂的粒度，并且由于微粉的添加，可以容易实现高固体成分浓度。进而容易将干燥后的吸水性树脂从干燥机的通气带或通气板(特别是通气带)上剥离，因此是优选的。

[0271] (2-7) 其他的工序

[0272] 除上述工序以外，还可以根据需要设置多价金属盐的表面处理工序、蒸发单体的再循环工序、造粒工序、微粉去除工序等。进而，为了经时色调的稳定性效果、防止凝胶劣化等，可在上述任意工序或全部工序中，根据需要上述添加剂。

[0273] 上述多价金属盐的表面处理工序适用于追求高加压下的通液性(SFC、GBP)的情况，例如，可根据需要应用美国专利第 6605673 号、美国专利第 6620889 号中记载的制法。

[0274] (3) 吸水性树脂的物性

[0275] 本发明的吸水性树脂以聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂为主要成分，以在卫生用品、

特别是纸尿裤中使用为目的时,根据上述聚合方法、表面交联方法等而得到。进而所得的吸水性树脂优选在下述(3-1)~(3-7)所列举的各物性中,优选至少控制一种以上的物性、进一步优选控制包括AAP的两种以上、优选3种以上的物性。吸水性树脂不满足下述各物性时,有在吸水性树脂浓度为40重量%以上的高浓度纸尿裤中不能发挥充分的性能的担心。

[0276] (3-1) 初期色调

[0277] 本发明所得的吸水性树脂由于作为纸尿裤等卫生用品的原材料使用,因此优选为白色粉末。因此,利用分光式色差计的Hunter Lab色彩空间测定中,作为初期色调,L值(Lightness/亮度)优选为85以上、更优选为87以上、进一步优选为89以上。另外,a值优选为-2~2、更优选为-1~1、进一步优选为-0.5~1、特别优选为0~1。进而,b值优选为-5~10、更优选为-5~9、进一步优选为-4~8、特别优选为-1~7。其中,上述L值的上限为100,但只要显示为85以上,就不会在卫生用品等中因色调导致发生问题。另外,YI(Yellow Index,黄色度)值优选为10以下、更优选为8以下、进一步优选为6以下。进而,WB(White Balance,白平衡)值优选为70以上、更优选为75以上、进一步优选为77以上。

[0278] 上述初期色调是指制造后的吸水性树脂的色调,通常是指工厂出货前测定的色调,但若在30℃以下、相对湿度50%RH的气氛中保存,则也可为制造后1年以内测定的色调。

[0279] (3-2) CRC (无加压下吸水倍率)

[0280] 本发明所得的吸水性树脂的CRC(无加压下吸水倍率)优选为10[g/g]以上、更优选为20[g/g]以上、进一步优选为25[g/g]以上、特别优选为30[g/g]以上。CRC的上限值没有特别的限制,优选为50[g/g]以下、更优选为45[g/g]以下、进一步优选为40[g/g]以下。上述CRC不足10[g/g]时,吸水性树脂的吸水量低,有不适合作为纸尿裤等卫生用品中的吸收体使用的担心。另外,上述CRC超过50[g/g]时,这种吸水性树脂用于吸收体时,有得不到液体的吸收速度优异的卫生用品的担心。此外,CRC可通过上述内部交联剂、表面交联剂等适当进行控制。

[0281] (3-3) AAP (加压下吸水倍率)

[0282] 本发明所得的吸水性树脂的AAP(加压下吸水倍率)为了防止纸尿裤的泄漏,以上述干燥为实现手段,作为在1.9kPa的加压下、进一步优选4.8kPa的加压下的AAP,优选为20[g/g]以上、更优选为22[g/g]以上、进一步优选为24[g/g]以上。AAP的上限值没有特别的限制,从与其他物性的平衡来看优选40[g/g]以下。上述AAP不足20[g/g]时,这种吸水性树脂用于吸收体时,有得不到对吸收体施加压力时的液体的回流(通常也称为“回渗(Re-Wet)”)少的卫生用品的担心。此外,AAP可通过上述表面交联剂、粒度等适当进行控制。

[0283] (3-4) SFC (生理食盐水导流性)

[0284] 本发明所得的吸水性树脂的SFC(生理食盐水导流性)为了防止纸尿裤的泄漏,以上述干燥为达成手段,作为加压下的液体的通液特性的SFC优选为1[$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]以上、更优选为10[$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]以上、进一步优选为50[$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]以上、特别优选为70[$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]以上、最优选为100[$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]以上。SFC的上限值没有特别的限制,优选为3000[$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]以下、更优选为2000[$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]以下。上述SFC超过3000[$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]时,这种吸水性树脂用于吸水体时,有吸水体中发生液体泄漏的发生。此外,SFC可通过上述干燥方法等适当

进行控制。

[0285] (3-5) Ext (水可溶成分)

[0286] 本发明所得的吸水性树脂的 Ext (水可溶成分) 优选为 35 重量 % 以下、更优选为 25 重量 % 以下、进一步优选为 15 重量 % 以下、特别优选为 10 重量 % 以下。上述 Ext 超过 35 重量 % 时, 有所得的吸水性树脂的凝胶强度弱, 液体透过性变差的担心。另外, 这种吸水性树脂用于吸水体时, 有得不到对吸水体施加压力时的液体的回流(回渗) 少的吸水性树脂的担心。其中, Ext 可通过上述内部交联剂等适当进行控制。

[0287] (3-6) Residual Monomers (残存单体)

[0288] 本发明所得的吸水性树脂的 Residual Monomers (残存单体) 从安全性的观点来看, 优选控制为 0~400ppm、更优选为 0~300ppm、进一步优选为 0~200ppm。其中 Residual Monomers 可通过上述聚合方法等等适当进行控制。

[0289] (3-7) GEX 值

[0290] 本发明所得的吸水性树脂的 GEX 值优选为 21 以上、更优选为 22 以上、进一步优选为 23 以上。吸水性树脂的 CRC (无加压下吸水倍率) 与 Ext (水可溶成分) 相反, 但其相对关系的 GEX 值越高越优选, 上限为 100 左右。

[0291] (4) 吸水性树脂的用途

[0292] 通过本发明的制造方法所得的吸水性树脂的用途没有特别限定, 可在纸尿裤、卫生巾、失禁垫等吸收物品、农业园艺保水剂、废液固化剂、工业用防水材料等吸收性物品中使用。

[0293] 本发明所得的吸水性树脂在以高浓度使用吸水性树脂的吸收性物品中尤其发挥优异的性能。即, 该吸收性物品的吸收体中吸水性树脂的含量(核浓度) 优选为 30~100 重量 %、更优选为 40~100 重量 %、进一步优选为 50~100 重量 %、更进一步优选为 60~100 重量 %、特别优选为 70~100 重量 %、最优选为 75~95 重量 %。通过使该核浓度为上述范围内, 可进一步发挥本发明的效果, 故而优选。特别是本发明所得的吸水性树脂以上述核浓度的范围内用于吸收体上层部分时, 由于高通液性(加压下通液性)、尿等吸收液的扩散性优异, 通过有效的液体分配, 提高纸尿裤等吸收性物品整体的吸收量, 故而优选。进而, 可提供保持有清洁感的白色状态的吸收性物品, 故而优选。

[0294] 另外, 上述吸收体优选压缩成形为密度 0.06~0.50 [g/cm³]、克重 0.01~0.20 [g/cm²]。进而, 上述吸收体的厚度优选为 30mm 以下、更优选为 20mm 以下、进一步优选为 10mm 以下的薄型化纸尿裤可提供适宜的吸收性物品。

[0295] 实施例

[0296] 以下根据实施例和比较例说明本发明, 但本发明不限于它们的解释。另外, 方便起见将“升”记为“L”、“重量 %”记为“wt%”。此外, 本发明所得的吸水性树脂在权利要求书和实施例中记载的各物性, 没有特别说明时均在室温(20~25℃)、湿度 50RH% 的条件下按照以下的测定方法求出。

[0297] [1] 初期色调和经时色调

[0298] 本发明所得的吸水性树脂的色调根据国际公开第 2009/005114 号小册子中公开的测定方法进行测定。即, 吸水性树脂的色调评价以 Hunter-Lab 色彩空间来实施。其中, 使用 HunterLab 公司制造的 Lab Scan (注册商标) XE 作为测定装置(分光式色差计), 选择

反射测定作为其测定条件。另外,使用粉末·糊剂试料用容器(内径 30mm、高度 12mm)、粉末·糊剂用标准圆形白板 No. 2 和 30Φ 投光管。

[0299] 在上述粉末或糊剂试料用容器中填充约 5g 吸水性树脂,在室温(20~25℃)、相对湿度 50RH% 的气氛中,用上述分光式色差计测定该吸水性树脂表面的 L 值(Lightness:亮度指数)、a 值、b 值。

[0300] 本发明中,以刚制造后的吸水性树脂或者在气温 30℃ 以下、相对湿度 50RH% 以下的气氛中的保存期间为制造后 1 年以内的吸水性树脂的色调作为“初期色调”,此时测定的 L 值称为“暴露前的亮度指数”。

[0301] 另外,作为“着色促进试验”,进行以下的操作,测定“暴露后的亮度指数”。

[0302] 上述着色促进试验通过在调整为温度 70±1℃、相对湿度 65±1RH% 的气氛的恒温恒湿机(エスベック株式会社制小型环境试验器;形式 SH-641)中放入填充了约 5g 吸水性树脂的粉末或糊剂试料用容器,暴露 7 天来实施。

[0303] 以上述暴露后的吸水性树脂的色调为“经时色调”,此时测定的 L 值为“暴露后的亮度指数”。

[0304] 其中,上述 L 值越接近 100 则白色度越增加,a 值、b 值越接近 0,则越成为低着色的实质的白色。

[0305] 进而也可用上述的测定装置同时测定其他的色调(YI;Yellow Index(黄色度)、WB;White Balance(白平衡))。YI 值越小、WB 值越大,表示越接近低着色的实质白色。

[0306] [2] 固体成分浓度

[0307] 在底面直径约 50mm 的铝箔杯(aluminium cup)中量取 1.00g 吸水性树脂,准确称量试料(吸水性树脂和铝箔杯)的总重量 W1 [g]。

[0308] 接着,将上述试料静置在气氛温度 180℃ 的烘箱中,使吸水性树脂干燥。经过 3 小时后从烘箱取出该试料,在干燥器中冷却至室温。然后,称量干燥后的试料(吸水性树脂和铝箔杯)的总重量 W2 [g],按照下述数学式 7 算出固体成分浓度(单位:[重量%])。

[0309] [数学式 7]

[0310] 固体成分浓度 [重量%]=100-{(W1-W2)/(吸水性树脂的重量 [g])×100}

[0311] 此外,颗粒状含水凝胶状交联聚合物的固体成分浓度的测定中,使含水凝胶的使用量为约 2~4g,干燥时间为 24 时间以外,用与上述同样的操作进行测定。

[0312] [3] SFC (生理食盐水导流性)

[0313] 本发明所得的吸水性树脂的 SFC(生理食盐水导流性)按照美国专利第 5669894 号说明书的记载来测定。

[0314] [4] GEX 值

[0315] 本发明所得的吸水性树脂的 GEX 值按照美国专利申请公开第 2006/0167198 号说明书的记载算出。即,以 CRC(无加压下吸水倍率)为 y [g/g]、Ext(水可溶成分)为 x [重量%] 时,以下述数学式 8 和 9 定义的值 GEX 值。

[0316] [数学式 8]

[0317] GEX 值 (x>1) = (y+17)/ln(x)

[0318] [数学式 9]

[0319] GEX 值 (x ≤ 1) = y/x

[0320] 其中, GEX 值为对吸水性树脂的相反的物性(CRC 和 Ext)进行根本性评价的参数, 其值越大则性能越高。

[0321] [5]其他的物性

[0322] 关于吸水性树脂的 CRC(无加压下吸水倍率)、粒度分布(参照上述“PSD”项: ERT420. 2-02 中记载的方法)、水可溶成分(参照上述“Ext”项: ERT470. 2-02 中记载的方法)、残存丙烯酸量(参照上述“残存单体”项: ERT410. 2-02 中记载的方法)等物性, 按照上述 EDANA 的 ERT、或美国专利申请公开第 2006/204755 号说明书进行测定。

[0323] [比较例 1]

[0324] 按照美国专利第 6906159 号说明书的实施例 3, 用紫外线使单体浓度 55 重量%、中和率 60 摩尔%的丙烯酸盐聚合、用立式粉碎机进行凝胶破碎, 得到含水凝胶状交联聚合物。

[0325] 即, 分别制备混合了 139. 5g 丙烯酸(单体)、0. 09g 聚乙二醇二丙烯酸酯(数平均分子量 478)(相对于单体为 0. 0097 摩尔%, 内部交联剂)、以及 0. 02g 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮(光分解型聚合引发剂)的溶液(A); 将 95. 8g 48. 5 重量% NaOH 水溶液(中和用碱性物质)用 61. 2g 离子交换水稀释, 进而加入 0. 02g 二亚乙基三胺五醋酸·五钠(螯合剂)的 NaOH 水溶液(B), 在氮气气氛中进行 30 分钟脱气。一边用磁力搅拌器搅拌上述 NaOH 水溶液(B)、一边在开放体系中一次性加入上述溶液(A), 得到单体水溶液。混合初期可见析出物但马上溶解, 因中和热和溶解热, 液体温度上升至约 90℃。所得的单体水溶液的单体浓度为 55 重量%、中和率为 60 摩尔%。

[0326] 接着, 在上述单体水溶液中加入 0. 58g 10 重量% 过硫酸钠水溶液(热分解型聚合引发剂)搅拌数秒钟后, 立刻以开放体系注入到置于加热至 90℃的热板上的不锈钢制桶(vat)型容器(表面温度: 约 64℃)中(溶液的厚度约 5mm)。其中, 不锈钢制瓮型容器的尺寸为底面 200×260mm、上表面 560×460mm、高度 140mm, 中心截面为梯形、上表面开放。另外, 不锈钢制桶型容器的内表面贴有硅片。接着, 马上用黑光汞灯(峰波长 352nm、型号 H400BL, 安装在投光器 MT-4020 内, 灯和投光器均为 Toshiba Lighting & Technology Corporation 制造)进行紫外线照射并引发聚合。聚合一边产生水蒸气并在上下左右膨胀发泡一边进行, 然后收缩至与原来的尺寸相同的程度。上述膨胀时, 含水凝胶状交联聚合物沿容器侧面的倾斜部分上升, 收缩时, 含水凝胶状交联聚合物沿原来的方向返回, 以比容器的底面尺寸大的状态停止运动。此外, 上述膨胀量最大为单体水溶液的体积的约 30 倍。该膨胀收缩在约 1 分钟以内结束。在进行了 2 分钟 UV 照射的时间点, 取出含水凝胶状交联聚合物。由聚合体系的温度变化的记录可知, 聚合开始温度为 88℃、最高到达温度为 111℃。所得的含水凝胶状交联聚合物根据气泡的尺寸不同, 呈原样或者呈破碎、皱褶多的状态。

[0327] 将上述聚合操作所得的含水凝胶状交联聚合物在 50℃下用立式破碎机(型号 VM27-S, Orient Co., Ltd 制造, 筛孔孔径 12mm)进行破碎, 得到有流动性的颗粒状的含水凝胶状交联聚合物(1)。所得颗粒状含水凝胶状交联聚合物(1)的 CRC 为 33 [g/g]、水可溶成分为 6 重量%、残存单体为 600ppm、固体成分浓度为 70 重量%、重均粒径(D50)为 2. 5mm。

[0328] 接着, 将多次的聚合所得的颗粒状含水凝胶状交联聚合物(1) 2kg 放在冲孔金属制成的通气板(材质: SUS304、孔: 长圆孔交错型, 宽 1. 2mm、长 15mm, 开孔率: 27%、尺寸: 15cm×15cm, 表面粗糙度(Rz): 150nm)上, 进行干燥, 得到比较干燥物(1)。上述干燥用 170℃、露点 5℃的热风以风速 1. 6 [m/秒]从通气板的下部向上方流动 20 分钟来进行。其

中,从通气板的落下飞散率为 1.2 重量 %。

[0329] 然后,用辊磨机粉碎上述比较干燥物(1),接着将所得的粉碎物用网格 600 μm 和 300 μm 的 JIS 标准筛分级,由此得到大部分粒径为 300~600 μm (重均粒径(D50)为 460 μm)的比较吸水性树脂(1)。所得的比较吸水性树脂(1)的 CRC 等的各物性示于表 1。

[0330] [实施例 1]

[0331] 将比较例 1 所得的颗粒状含水凝胶状交联聚合物(1)放在通气板上,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 、露点 85 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛中以无风条件放置 30 分钟,由此使上述颗粒状含水凝胶状交联聚合物(1)凝集(凝集处理),然后用 170 $^{\circ}\text{C}$ 、露点 5 $^{\circ}\text{C}$ 的热风以风速 1.6 [m/秒]从通气板的下部向上方流动 20 分钟,除此之外,进行与比较例 1 相同的操作,得到干燥物(1)。此时的从通气板的落下飞散率为 0.5 重量 %。

[0332] 然后,与比较例 1 同样地,用辊磨机粉碎上述干燥物(1)并分级,由此得到大部分粒径为 300~600 μm (重均粒径(D50)为 450 μm)的吸水性树脂(1)。所得的吸水性树脂(1)的各物性示于表 1。

[0333] [实施例 2]

[0334] 将比较例 1 所得的颗粒状含水凝胶状交联聚合物(1)放在通气板上,用温度 140 $^{\circ}\text{C}$ 、露点 75 $^{\circ}\text{C}$ 的热风以风速 1.6 [m/秒]从通气板的下部向上方流动 10 分钟,由此使上述颗粒状含水凝胶状交联聚合物(1)凝集(凝集处理),然后用 170 $^{\circ}\text{C}$ 、露点 5 $^{\circ}\text{C}$ 的热风以风速 1.6 [m/秒]从通气板的下部向上方流动 20 分钟,除此之外,与比较例 1 进行相同的操作,得到干燥物(2)。此时的从通气板的落下飞散率为 0.4 重量 %。

[0335] 然后,与比较例 1 同样地,用辊磨机粉碎上述干燥物(2)并分级,由此得到大部分粒径为 300~600 μm (重均粒径(D50)为 460 μm)的吸水性树脂(2)。所得的吸水性树脂(2)的各物性示于表 1。

[0336] [实施例 3]

[0337] 将比较例 1 所得的颗粒状含水凝胶状交联聚合物(1)放在通气板上,从上方用压缩辊压缩到 1.1 倍以上,由此使上述颗粒状含水凝胶状交联聚合物(1)凝集(凝集处理),然后用 170 $^{\circ}\text{C}$ 、露点 5 $^{\circ}\text{C}$ 的热风以风速 1.6 [m/秒]从通气板的下部向上方流动 20 分钟,除此之外,与比较例 1 进行相同的操作,得到干燥物(3)。此时从通气板的落下飞散率为 0.4 重量 %。

[0338] 然后,与比较例 1 同样地,用辊磨机粉碎上述干燥物(3)并分级,由此得到大部分粒径为 300~600 μm (重均粒径(D50)为 450 μm)的吸水性树脂(3)。所得的吸水性树脂(3)的各物性示于表 1。

[0339] [比较例 2]

[0340] 在包含 0.03 摩尔 % (相对于单体) 聚乙二醇二丙烯酸酯(平均分子量 478)作为内部交联剂、中和率 70 摩尔 % 的丙烯酸部分钠盐水溶液(单体浓度 53 重量 %)中,用管线混合连续混合 0.04g 过硫酸钠(相对于 1 摩尔单体,热分解性聚合引发剂)和 100ppm 二亚乙基三胺五醋酸·五钠(螯合剂,相对于固体成分浓度)后,供给到带式聚合机中,进行水溶液聚合。

[0341] 将上述水溶液聚合所得的含水凝胶状交联聚合物在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下用立式破碎机(型号 VM27-S, Orient Co., Ltd 制造,筛孔孔径 12mm)进行破碎,得到固体成分浓度为 70 重量 % 的有流动性的颗粒状的含水凝胶状交联聚合物(2)。所得的颗粒状含水凝胶状交联聚合物

(2) 的 CRC 为 25 [g/g]、水可溶成分为 2.3 重量%、残存单体为 600ppm、重均粒径(D50) 为 2.6mm。

[0342] 将所得的颗粒状含水凝胶状交联聚合物(2)用横向给料机(traverse feeder)导入通气带式干燥机进行干燥,得到比较干燥物(2)。该干燥通过横向给料机的顺序控制,使上述颗粒状含水凝胶状交联聚合物(2)在连续可动的通气带(冲孔金属)上连续层叠。另外,干燥时间为 35 分钟。其中,干燥机和其他干燥条件设定为下述(a)~(c)。

[0343] (a) 通气带式干燥机

[0344] 使用可互相独立地进行温度控制、一共有 6 个相同容积的干燥室的干燥机作为通气带式干燥机。各干燥室的通过时间为约 5.8 分钟(在通气带上 35 分钟/6 室)。

[0345] (b) 热风的温度和风速

[0346] 向各干燥室导入的热风设定为温度 180℃、露点 10℃、风速 1.6 [m/秒]。其中,使热风的风向在第 1 室为从干燥机下部到上方,第 2 室到第 6 室为从干燥机上部到下方。

[0347] (c) 通气带

[0348] 使用材质为 SUS304 的不锈钢制带、孔的宽度 1.2mm、长度 15mm 的长圆孔交错型、开孔率为 27% 的冲孔金属作为通气带。

[0349] 运转后,从干燥机室内回收的含水凝胶的固体分量相对于该期间内给料的含水凝胶的固体分量为 1.3 重量%。

[0350] 将上述比较干燥物(2)全部连续供给到三辊磨(辊隙:从上到下 1.0mm/0.55mm/0.42mm)中进行粉碎后,用具有网格 850 μm 的金属筛网的筛分装置分级,得到重均粒径(D50)为 460 μm 的比较吸水性树脂(2)。所得的比较吸水性树脂(2)的 CRC 等各物性示于表 1。

[0351] [实施例 4]

[0352] 作为凝集处理,通过在通气带式干燥机的第 1 室使通过混合水蒸气从而控制了露点的温度 140℃、露点 75℃的热风以风速 1.6 [m/秒]从干燥机下部流向上方,除此之外,与比较例 2 进行同样的操作,得到干燥物(4)。

[0353] 连续运转 1 个月后,从干燥机室内回收的含水凝胶的固体分量相对于该期间内给料的含水凝胶的固体分量为 0.5 重量%。

[0354] 将上述干燥物(4)全部与比较例 2 同样地粉碎、分级,得到重均粒径(D 50)为 450 μm 的吸水性树脂(4)。此外,粉碎后的辊磨表面未确认到有来源于未干燥物的附着物。所得的吸水性树脂(4)的各物性示于表 1。

[0355] [比较例 3]

[0356] 在与比较例 2 相同的条件下使通气带式干燥机连续运转。经过 6 个月后,选出 1kg 所得的比较吸水性树脂(3),目视确认发现混入了 4 粒变色为黄色和黑色的吸水性树脂。

[0357] [实施例 5]

[0358] 用与比较例 2 相同的条件使通气带式干燥机连续运转。以 1 次/月的频率进行去除干燥机中的落下滞留物的操作。经过 6 个月后,选出 1kg 所得的吸水性树脂(5),以目视进行确认,完全没有变色吸水性树脂。

[0359] [实施例 6]

[0360] 用与实施例 4 相同的条件使通气带式干燥机连续运转。除了使落下滞留物的去除

频率为 1 次 /90 日以外与实施例 5 进行同样的操作。经过 6 个月后,选出 1kg 所得的吸水性树脂(6),以目视进行确认,完全没有变色吸水性树脂。

[0361] [表 1]

[0362]

[表 1]

	比较例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 2	实施例 4
颗粒状含水凝胶状 交联聚合物	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)
单体浓度 [wt%]	55	55	55	55	53	53
落下飞散率 [wt%]	1.2	0.5	0.4	0.6	1.3	0.5
吸水性树脂	比较吸水性树脂 (1)	吸水性树脂 (1)	吸水性树脂 (2)	吸水性树脂 (3)	比较吸水性树脂 (2)	吸水性树脂 (4)
CRC [g/g]	48	43	44	46	39	35
水可溶成分 [wt%]	24	14	14	18	15	10
残存单体 [ppm]	200	150	150	190	400	200
GEX 值	20.5	22.7	23.1	21.8	20.7	22.6

[0363] [结论]

[0364] 实施例 1 和比较例 1 示出了使用通气静置分批式干燥机时的结果、实施例 4 和比

较例 2 示出了使用通气带式干燥机时的结果。由它们的落下飞散率和与 GEX 值的关系,可将分批式静置干燥视为连续式带式干燥的模型。

[0365] 如表 1 所示,基于美国专利第 6906159 号说明书的实施例 3 (单体浓度 55 重量%) 的比较例 1 中,含水凝胶的落下飞散率为 1.2 重量%、所得的比较吸水性树脂(1)的水可溶成分为 24 重量%,与其相对地,进行了凝集处理的实施例 1~3 可使含水凝胶的落下飞散率为 1 重量%以下,进而抑制了高浓度聚合后的干燥工序中的水可溶成分的增加,其结果,可得到水可溶成分少至 14~18 重量%的吸水性树脂。另外,与实机相当的比较例 2 中含水凝胶的落下飞散率(2)为 1.3 重量%、所得的比较吸水性树脂(2)的水可溶成分为 15 重量%,与其相对地,进行了凝集处理的实施例 4 中,可使含水凝胶的落下飞散率(2)为 1 重量%以下,进而可得到水可溶成分少的吸水性树脂。另外,经调查,实施例 1~4 的初期色调和经时色调得到了比比较例良好的结果。

[0366] 本发明所得的吸水性树脂残存单体也较少,另外,如图 1 所示,通过控制落下飞散率在 1 重量%以下,显示 CRC (无加压下吸水倍率)与 Ext (水可溶成分)的相对关系(GEX 值)为 21 以上、进而 22 以上、特别是 23 以上,是良好的。

[0367] 产业上的可利用性

[0368] 根据本发明,即使是使高固体成分浓度的含水凝胶干燥的情况下,也能有效地得到维持或提高了 CRC (无加压下吸水倍率)、Ext (水可溶成分)等物性的吸水性树脂。因此,根据本发明,可提高吸水性树脂的生产率、削减成本、削减制造工序中的能量(削减 CO₂ 排出量)等。

[0369] 进而,本申请基于 2010 年 1 月 20 日申请的日本专利申请编号 2010-009812 号、2010 年 3 月 31 日申请的日本专利申请编号 2010-084024 号、以及 2010 年 3 月 12 日申请的日本专利申请编号 2010-055236 号,其公开内容在此作为参照而整体并入。

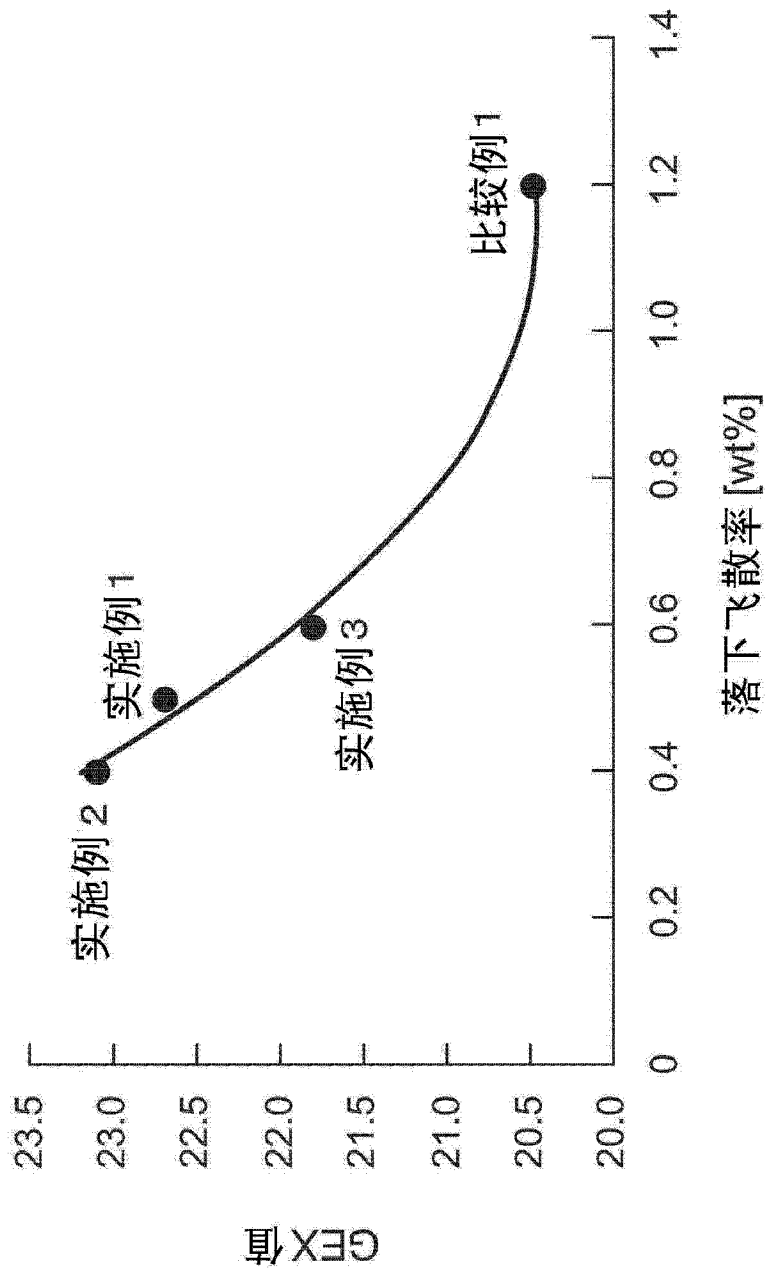


图 1