

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410098169.1

[51] Int. Cl.

B01J 20/22 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08J 7/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100333826C

[22] 申请日 2004.6.3

[21] 申请号 200410098169.1

[30] 优先权

[32] 2003.6.3 [33] JP [31] 2003-158044

[73] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 长泽诚 藤野真一 大六赖道

[56] 参考文献

JP10113557 A 1998.5.6

US4950692 A 1990.8.21

CN1056503 A 1991.11.27

CN1171129 A 1998.1.21

审查员 李雪霞

[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 郭建新

权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图 2 页

[54] 发明名称

吸水材料的制备方法

[57] 摘要

本发明的一个目的是，为了将吸水树脂的细粉末形成具有有利于实际应用的粒径的吸水材料，可以以较低的成本和良好的效率，及在不导致粘附至如处理装置上的问题的情况下，得到具有高附聚强度和指标优异的吸水材料。作为实现该目的的一种方法，本发明的一种生产吸水材料的方法是一种从吸水树脂的细粉末生产吸水材料的方法，其中所述吸水材料是粒径大于所述细粉末的颗粒吸水材料，该方法包括：步骤(a)：用例如高速搅拌型连续挤出混合器(50)向吸水树脂的细粉末中加入含水液体，使得总体平均水含量在 20-60 重量%范围内，由此所述细粉末的颗粒附聚，这样得到颗粒吸水树脂含水材料(70)；和步骤(b)：向该颗粒含水材料(70)施加机械压力，和同时用例如绞肉机装置(30)粉碎该颗粒含水材料(70)，从而得到吸水材料

的颗粒附聚物(40)。

1. 一种生产吸水材料的方法，其是一种从吸水树脂的细粉末生产吸水材料的方法，其中所述吸水材料是粒径大于所述细粉末的颗粒吸水材料，该方法包括：

步骤(a)：向吸水树脂的细粉末中加入含水液体，使得总体平均水含量在20-60重量%范围内，由此所述细粉末的颗粒附聚，这样得到吸水树脂颗粒含水材料；和

步骤(b)：向该颗粒含水材料施加机械压力，和同时粉碎该颗粒含水材料，从而得到吸水材料的颗粒附聚物，

其中所述细粉末具有小于300 μ m的粒径。

2. 权利要求1的生产吸水材料的方法，其中所述吸水树脂含水材料是一种包括至少两层，即水含量50-99重量%的较高水含量层和水含量1-50重量%但不包括50重量%的较低水含量层的吸水树脂含水材料，并且在所述含水材料中具有水含量梯度。

3. 权利要求2的生产吸水材料的方法，其中在具有水含量梯度的吸水树脂含水材料中，较高水含量的部分占全部的2-98重量%，且较低水含量的部分占全部的98-2重量%。

4. 权利要求1的生产吸水材料的方法，其中在步骤(a)中，使吸水树脂的细粉末与含水液体在搅拌下接触，由此得到作为含水材料的、由较低水含量的表面层和较高水含量的中心层构成的吸水树脂颗粒含水材料。

5. 权利要求1的生产吸水材料的方法，其中在所述吸水树脂的细粉末和所述含水液体彼此接触后的0.001-5分钟之内，通过对所述含水材料施加机械压力并同时粉碎它，得到吸水材料的颗粒附聚物。

6. 权利要求1的生产吸水材料的方法，其中在加入含水液体后，所述吸水树脂含水材料在被粉碎之前具有40-100 $^{\circ}$ C的温度。

7. 权利要求1的生产吸水材料的方法，该方法在步骤(b)后还包括进一步干燥吸水材料颗粒附聚物的干燥步骤(c)。

8. 权利要求7的生产吸水材料的方法，该方法在干燥步骤(c)后还包括进一步粉碎吸水材料颗粒附聚物的粉碎步骤(d)，由此得到吸水材料，该吸水材料包

括相对于吸水材料而言含量为0-20重量%的粒径不大于150 μm 的细粉末。

9. 权利要求8的生产吸水材料的方法, 该方法在粉碎步骤(d)后还包括进一步交联处理吸水材料颗粒的表面或表面附近部分的表面交联步骤(e)。

10. 权利要求9的生产吸水材料的方法, 其中在表面交联步骤(e)中表面交联的吸水材料显示出4.8 kPa负荷下不小于20g/g的吸水能力。

11. 一种生产吸水材料的方法, 其是一种从吸水树脂的细粉末生产吸水材料的方法, 其中所述吸水材料是粒径大于所述细粉末的颗粒吸水材料, 该方法包括:

步骤(a): 向所述吸水树脂的细粉末中加入含水液体, 使得总体平均水含量在20-60重量%范围内, 由此所述细粉末的颗粒附聚, 这样得到由具有不同水含量的至少两层构成的吸水树脂片状含水材料; 和

步骤(b): 对该含水材料施加机械压力, 和同时粉碎该含水材料, 从而得到吸水材料的颗粒附聚物,

其中所述细粉末具有小于300 μm 的粒径。

12. 权利要求11的生产吸水材料的方法, 其中在步骤(a)中, 吸水树脂的细粉末堆积成层, 由此得到作为含水材料的吸水树脂片状含水材料, 该片状吸水树脂含水材料由较低水含量的中心层和在较低水含量层两侧的较高水含量的表面层构成。

13. 权利要求11的生产吸水材料的方法, 其中所述吸水树脂含水材料是一种包括至少两层, 即水含量50-99重量%的较高水含量层和水含量1-50重量%但不包括50重量%的较低水含量层的吸水树脂含水材料, 并且在所述含水材料中具有水含量梯度。

14. 权利要求11的生产吸水材料的方法, 其中在所述吸水树脂的细粉末和所述含水液体彼此接触后的0.001-5分钟之内, 通过对所述含水材料施加机械压力并同时粉碎它, 得到吸水材料的颗粒附聚物。

15. 权利要求11的生产吸水材料的方法, 其中在加入含水液体后, 所述吸水树脂含水材料在被粉碎之前具有40-100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。

16. 权利要求11的生产吸水材料的方法, 该方法在步骤(b)后还包括进一步干燥吸水材料的颗粒附聚物的干燥步骤(c)。

17. 权利要求16的生产吸水材料的方法, 该方法在干燥步骤(c)后还包括进

一步粉碎吸水材料的颗粒附聚物的粉碎步骤(d)，由此得到吸水材料，该吸水材料包括相对于吸水材料而言含量为0-20重量%的粒径不大于150 μ m的细粉末。

18. 权利要求17的生产吸水材料的方法，该方法在粉碎步骤(d)后还包括进一步交联处理吸水材料颗粒的表面或表面附近部分的表面交联步骤(e)。

19. 权利要求18的生产吸水材料的方法，其中在表面交联步骤(e)中表面交联的吸水材料显示出4.8 kPa负荷下不小于20g/g的吸水能力。

吸水材料的制备方法

发明背景

A. 技术领域

本发明涉及一种吸水树脂，它例如可有利地用于卫生材料(例如纸尿裤、卫生棉、所谓的失禁垫)。更具体地说，本发明涉及一种方法，其中利用本身难于使用的细粉末吸水树脂有效制备适于使用的颗粒附聚物或颗粒吸水材料。

B. 背景技术

在制备吸水树脂过程中产生细粉末吸水树脂。例如，当粉碎块状或片状的吸水树脂生产吸水树脂产品时，产生比要求的粒径范围更细的颗粒。此外，在制备吸水树脂产品的方法中，存在的一种情况是由于例如颗粒互相碰撞或与装置碰撞产生不适合作为产品的细粉末。另外，在反相悬浮聚合的情况下，聚合过程中形成不大于规定粒径的细粉末作为副产物。

附聚技术已被提出用于回收这种细粉末吸水树脂以重复利用它们。至于附聚过程中吸水树脂的粘合剂，考虑到例如效率、安全性和生产成本，水或含水液体是有利的。因此，在几乎所有的上述方法中，含水液体作为粘合剂加入到细粉末中。

然而，吸水树脂，特别是细粉末吸水树脂，具有大的表面积，因此吸收速率如此之快以至难以均匀地向其中加入含水液体。另外，使用例如不溶解的无机粉末作为含水液体的混合助剂，通常不仅有费用的问题，而且有产生粉尘和劣化附聚强度和其它物理性能的问题。

下面的专利文献1公开了一种方法，该方法包括如下步骤：采用水或水溶性聚合物的水溶液喷雾吸水树脂细粉末，从而润湿吸水树脂细粉末的表面；然后将其模压成片状；和然后粉碎得到的模压物，从而得到附聚材料。

下面的专利文献2公开了一种方法，该方法包括如下步骤：混合吸水树脂细粉末和水(去离子水)，从而润湿吸水树脂的细粉末，得到水含量(水与吸水树脂和水的总重量的比)为62-80%的无定形或均匀的凝胶；和然后切割并干燥凝胶，从而得到附聚的材料。此外，下面的专利文件3和4公开了一种方法，该方法包

括如下步骤：搅拌混合吸水树脂的细粉末和水或生理盐水溶液，从而形成水含量为67%的粘性附聚物；和然后通过低温挤压涂布或铺展使之成为片状。另外，下面的专利文献5公开了一种方法，该方法包括如下步骤：使用小型的turbilizer向吸水树脂细粉末中加入无机细粒，并进一步向该细粉末中加入交联剂的水溶液，从而得到水含量为17%的吸水树脂的含水材料；然后进一步对该含水材料施加机械压力，以将其加工成片状；和然后干燥并粉碎得到的片状物，从而得到附聚的材料。

[专利文献1]

JP-A- 113557 / 1998(Kokai)

[专利文献2]

USP4,950,692

[专利文献 3]

USP4,826,880

[专利文献4]

EP 0309187

[专利文献5]

EP 0844270(Kokai)

然而，即使使用上述现有技术方法进行细粉末的附聚，仍存在细切割吸水树脂的含水材料或粉碎吸水树脂的操作是困难的问题，和在得到高水含量状态的吸水树脂的含水材料情况下，干燥消耗较高能量的问题，以及干燥过程中吸水树脂的热劣化的问题。换句话说，在细粉末的附聚强度得到加强时，需要使用大量的水，因此除了可加工性变差，还存在增加了费用和热劣化的问题。以下描述其他的问题。

吸水树脂的一个性质是，如果其吸水，其颗粒表面变得具有粘性。此粘性取决于吸水树脂粉末的表面的水含量，并且在某一水含量范围内出现强的粘性。当粘性强时的水含量(水与吸水树脂和水总重量的比)范围为20-50重量%。尤其是，接近30重量%时，出现非常强的粘性。该粘性使得细粉末的颗粒的附聚能够发生。

至于现有技术方法，在几乎所有的情况中，为了使吸水树脂细粉末的含水材料的水含量均匀，花费时间混合吸水树脂的细粉末和水，或静置得到的吸水

树脂的含水材料一段时间,从而使水含量均匀。上述吸水树脂的含水材料的形状实例包括片状和颗粒状。

然而,当吸水树脂含水材料(由于细粉末的附聚和整合形成,而且其水含量变得均匀)的表面的水含量处于粘性强的范围时,结果是这些表面显示出强的粘性。因此,在通过使吸水树脂的含水材料经过例如输送、细切割和粉碎的步骤制备吸水材料颗粒附聚物的方法中,一部分吸水树脂的含水材料粘附至例如处理装置的内表面,并由此可能引起处理装置操作变差(例如增加装置运行负荷,由于过载导致装置停止运转)。特别地,由于吸水树脂的含水材料越来越多地粘附到例如混合器的内表面和搅拌叶片、细切割器的切削刀片和挤出机的挤出孔,导致粘附的材料越来越多(累积),细切割的效率下降,并且挤出期间阻力增加,以致于处理效率不利地下降许多。

另一方面,在为了增加处理效率,将吸水树脂的含水材料的水含量预先增至不低于50重量%,优选不低于60重量%的情况下,此含水材料的表面粘性可以减小。然而,表面粘合强度的减小意味着细粉末颗粒间的粘合变弱。换句话说,导致形成的吸水树脂含水材料的形状保持能力和强度变差,以至于处理变得困难。

此外,因为最终的吸水树脂产品经常以干燥状态供应,所含的水必须除去。因此,以高水含量状态得到的吸水树脂的含水材料要花费大量工作和时间从中除去水。换句话说,因为加热干燥所需的能量成本不利地增加,考虑到本来以有效率的制备方法为目标,上述方法难以接受。此外,还存在一种情况,其中长时间干燥导致吸水树脂的热劣化。因此,人们还提出了一种方法,其中为了特别地简化干燥,减少使用的水量,在水含量为几重量%至十几重量%范围内的条件下附聚细粉末。然而,在水含量较低的情况下,该方法的问题是附聚强度非常弱。

此外,也可以考虑在充分干燥得到的吸水树脂的含水材料后进行诸如细切割和粉碎之类的操作,从而摆脱表面粘性的问题。然而,取决于细粉末的附聚强度(细粉末颗粒间的粘合力),如果在完成干燥后进行上述操作,则进行细切割或粉碎时易于不利地重新产生细粉末。

发明概述

A. 发明目的

本发明的一个目的是，为了将吸水树脂的细粉末形成具有有利于实际应用的粒径的吸水材料，可以以较低的成本和良好的效率，及在不导致粘附至如处理装置上的问题的情况下，得到具有高附聚强度和质量指标优异的吸水材料。

B. 发明内容

本发明人针对上述现有技术问题努力地进行研究。结果，本发明人通过发现解决了由吸水树脂的细粉末所引起的上述各种问题，并且具有高的附聚能力，和给出了迄今难以实现的范围内的固体组分含量的附聚方法，完成了本发明(下面的方法1和2)。

就是说，生产吸水材料的一种本发明方法(方法1)是一种从吸水树脂的细粉末生产吸水材料的方法，其中吸水材料是粒径大于细粉末的颗粒吸水材料，该方法包括：步骤(a)向吸水树脂的细粉末中加入含水液体，使得总体平均水含量在20-60重量%范围内，由此细粉末的颗粒附聚，得到吸水树脂的颗粒含水材料；和步骤(b)向该颗粒含水材料施加机械压力，和同时粉碎该颗粒含水材料，从而得到吸水材料的颗粒附聚物。

此外，生产吸水材料的另一本发明方法(方法2)是一种从吸水树脂的细粉末生产吸水材料的方法，其中该吸水材料是粒径大于细粉末的颗粒吸水材料，该方法包括：步骤(a)向吸水树脂的细粉末中加入含水液体，使得总体平均水含量在20-60重量%范围内，由此细粉末的颗粒附聚，得到由具有不同水含量的至少两层构成的片状吸水树脂含水材料；和步骤(b)对该含水材料施加机械压力，和同时粉碎该含水材料，从而得到吸水材料的颗粒附聚物。

[吸水树脂的细粉末]：

用作原材料的吸水树脂是指水可溶胀的并且不溶于水的交联聚合物。其具体实例包括：聚丙烯酸类树脂；淀粉-丙烯酸的接枝共聚物；异丁烯-马来酸酐的共聚物；和交联的聚(环氧烷)。另外，在本发明中，吸水材料是指用于吸收含水液体的凝胶化材料，其中所述凝胶化材料包含吸水树脂作为主要成分，优选含量为固体成分的80-100重量%。特别地，在本发明中，吸水材料是来自用作原材料的吸水树脂细粉末的模压或附聚产物。

另外，对含水液体没有特殊的限制，只要其包括水。含水液体可以进一步包括有机溶剂，或可以不含溶剂，或可以进一步包括溶质。然而，优选含水液体是尿，特别是人尿。

上述吸水树脂可以通过聚合单体新制备的吸水树脂，或者是重复利用已经使用过的吸水树脂产物产生的细粉末。可以通过在粉碎吸水树脂以将其制成粉末后用常规的筛分装置分级吸水树脂，得到具有预定粒径的细粉末。作为被筛分分级的吸水树脂，可以使用下述的已经被表面交联的树脂，或还没有被表面交联的吸水树脂。

细粉末的粒径可以还根据使用吸水材料的目的或根据吸水材料所需的性能改变。通常，使用粒径小于300 μm 的细粉末，并且其重均粒径优选为150-10 μm ，更优选为130-20 μm ，特别优选为120-40 μm 。细粉末的形状根据例如其生产方法或生产后的滞后现象而不同。其实例包括：普通的球形；和除此之外的，不均匀球形或部分偏离球形的形状；不规则的粉碎状；鳞状；和纤维状。

[吸水树脂的含水材料(方法1，方法2)]:

吸水树脂的含水材料是通过整合含水状态的吸水树脂细粉末以将其合并成预定形状得到的材料。在本发明中，吸水树脂的含水材料的含水量需要为20-60重量%，并且该含水材料的形状是颗粒状(方法1)或片状(方法2)。

当吸水树脂的含水材料是片状含水材料时(方法2)，中心水含量可以低于表面水含量，或者中心水含量可以高于表面水含量。水含量可以从表面向中央连续地降低或分段降低。水含量可以从表面向中央连续地升高或分段升高。此外，在颗粒含水材料的情况下，水含量可以是均匀的。然而，优选类似于上述的片状含水材料，颗粒含水材料具有水含量梯度。具体地，特别是在片状吸水树脂含水材料的情况下，该含水材料需要具有这样的水含量，使得表面水含量不同于内部水含量。此外，有利的是颗粒含水材料(方法1)也在同一颗粒中具有不同的水含量。

如果吸水树脂的细粉末仅在不加入水或仅加入少量水的条件下整合，则这些细粉末既不会合并成一体也没有充分显示形状保持能力。如果包含特定量的水，则细粉末颗粒粘合在一起成为结合体。因此，希望即使具有最低水含量的中央部分也应该被允许含有不少于结合所需的最低量的水。随着水含量变高，即逐渐地超过50重量%，优选60重量%，表面粘性或粘着力变小。然而，如果水含量过高，最终除去所含的水的操作将花费劳动，并且进一步地，细粉末颗粒之间的粘合力变弱，使得含水材料和其结合体的形状保持能力也变差。

在吸水树脂的含水材料中，较高水含量部分的水含量可以设定在50-99重量

%, 优选60-99重量%, 并且低水含量部分的水含量可以设定在1-50重量%(但不包括50重量%), 优选1-40重量%。

上述较高水含量部分和低水含量部分各自占吸水树脂含水材料总体的重量比的多少没有特别限制。然而, 应使得较高水含量部分和低水含量部分中, 无论那一个部分占较低的比例, 其应该占至少2重量%。换句话说, 在具有水含量梯度的吸水树脂含水材料中, 较高水含量的部分占全部的2-98重量%, 且较低水含量的部分占全部的98-2重量%。在较高水含量部分和低水含量部分之间, 可以插入具有中间水含量的中间水含量部分。或者水含量可以连续地从较高水含量部分变化至低水含量部分。含水材料的总体平均水含量可以设定在20-60重量%, 优选30-50重量%。如先前提到的那样, 当含水材料具有接近30重量%的总平均水含量时, 出现最大的粘合强度。因此, 含水材料的总平均水含量更优选设定在30-45重量%, 最优选30-40重量%。

提供给含水材料的水(含水液体)可以预先与用于增加细粉末颗粒间粘合力的粘合剂混合。粘合剂的实例包括交联剂和无机细粒。

使用的交联剂是具有至少二个能与吸水树脂的官能团(如羧基)反应的官能团的交联剂。其实例包括: 多元醇(例如甘油、丙二醇、乙二醇、1, 4-丁二醇); 多缩水甘油基化合物(例如聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚); 碳酸亚烷基酯(例如碳酸亚乙酯); 多胺化合物(例如乙二胺); 多异氰酸酯化合物; 和聚氮丙啶化合物。

使用的无机细粒的实例包括: 云母、叶蜡石、高岭石、黑硼锡铁矿(hulsite)及其他类似的粘土矿物; 和细的颗粒二氧化硅, 例如Aerosil 200(Nippon Aerosil Co. Ltd.生产)和CARPLEX(注册商标) # 80(Shionogi K. K.生产)(这些主要包括重均粒径不大于50 μ m的二氧化硅颗粒)。

作为除水(纯水)之外的其它含水液体, 可以使用亲水有机溶剂和其中溶解了水溶性聚合物化合物的水溶液。亲水有机溶剂的实例包括甲醇、乙醇、乙二醇、丙二醇和丙三醇。水溶性聚合物化合物的实例包括: 天然聚合物, 例如淀粉(例如可萃取的淀粉, α -变性淀粉)、纤维素衍生物(例如羧甲基纤维素钠、羟乙基纤维素)、海藻酸钠、瓜耳胶、黄原胶、阿拉伯树胶、角叉菜胶、甘露聚糖、谷蛋白和脱乙酰壳多糖; 和合成聚合物, 例如聚(乙烯醇)、聚(环氧乙烷)、聚乙二醇、聚(丙烯酸钠)和聚醚合物(polyetherates)。

此外, 关于本发明中的吸水树脂的含水材料, 其温度设定为10-100 $^{\circ}$ C, 优选40-100 $^{\circ}$ C, 更优选50-100 $^{\circ}$ C, 特别优选60-100 $^{\circ}$ C。如果吸水树脂的含水材料处

于加热的状态中,则可加工性(例如下面提到的粉碎步骤)更加提高,并且下面提及的干燥步骤的干燥时间也缩短。

使吸水树脂的含水材料处于加热状态(例如40-100℃)的方法的实例包括其中在混合之前预热细的吸水树脂粉末和/或含水液体的方法。例如,优选在混合细的吸水树脂粉末和含水液体之前,在40-100℃,更优选50-100℃,特别优选60-100℃预热所述细的吸水树脂粉末和/或含水液体。

[片状吸水树脂含水材料(方法2)]:

在这种情况下,需要沿厚度方向提供变化的水含量。具体地,可以采用一种由三层构成的形式,使得得到的片状吸水树脂含水材料的中心区是较低水含量层,表面和背面都是较高水含量层。此外,也可以采用这些片状含水材料彼此叠加的形式。在较高水含量层和较低水含量层之间可以存在一个或多个中间水含量层。或者水含量可以从较高水含量层到较低水含量层连续变化。简言之,在得到的吸水树脂的含水材料中至少存在两个水含量不同的层(区域),以构成该吸水树脂的含水材料。

片状吸水树脂含水材料的宽度可以根据处理量适当地设定。然而,例如该宽度可以设定为1-250厘米,优选1-100厘米,更优选5-20厘米。片状吸水树脂含水材料中单层的厚度可以设定在0.5-5毫米,优选1-2毫米。

片状吸水树脂含水材料的长度没有特别限制。所述片状吸水树脂含水材料可以是纵向的连续带状物的形式或具有确定长度的矩形形式。

[片状吸水树脂含水材料的制备(方法2)]:

可以采用如下方法作为制备连续带状物形式的吸水树脂片状含水材料的方法。

在带式输送机上侧供应含水液体,该带式输送机不断旋转并且具有已经用例如氟树脂减少表面粘附性的皮带。然后,供应吸水树脂的细粉末,并由此在已经供应了含水液体的带式输送机的上侧堆积成层。然后,进一步在已经堆积成层的吸水树脂的细粉末上再提供含水液体。

带式输送机具有与片状含水材料宽度相应的宽度,并以预定速度运转。运行速度可以根据处理量适当地设定。然而,例如该速度可以设定为0.1-10 m/min。

起始步骤供应的含水液体量可以根据处理量适当地设定。例如,该量可以设定在20-8,700g/min。细粉末的供应量也可以根据处理量适当地设定。例如,

该量可以设定为30-13,000g/min。最后步骤中含水液体的供应量也可以根据处理量适当地设定。例如,该量可以设定为20-8,700g/min。

如果在最后步骤中含水液体供应结束后保持一定时间,则得到的含水细粉末颗粒彼此粘合从而结合起来,并进而构成上述的较高水含量层和较低水含量层彼此相叠的结构。保持时间为0.001-5分钟,优选0.001-1分钟,更优选0.001-0.5分钟。当保持时间太长时,表面部分和中心部分间的水含量差异不利地变小,以致于表面部分出现强的粘性。

如果每隔预定长度切开得到的带状含水材料,则可以得到矩形的含水材料。

通过在用矩形框分割的架台上依次供应含水液体,供应细粉末,和供应含水液体,也可以得到矩形的含水材料。

[颗粒含水材料(优选地,反鱼眼形的吸水树脂含水材料)(方法1)]:

用于本发明的、具有20-60重量%的水含量的颗粒含水材料可以具有均匀的水含量。然而,优选类似于上述的片状含水材料,该颗粒含水材料被制成在同一颗粒中具有变化的水含量,其中水含量的变化为反鱼眼形式。

这里所称的反鱼眼是类似"鱼眼现象"的状态。通常,当吸水树脂的粉末用例如水溶胀时,存在这样一种情况,其中溶胀的吸水树脂的溶胀凝胶造成的凝胶堵塞导致在溶胀凝胶中存在未溶胀(即粉末状)的吸水树脂的状态。该状态被称作"鱼眼"。"反鱼眼"是其相反的状态,其中附聚的吸水树脂细粉末颗粒的附聚物的中央部分处于溶胀的凝胶状态,并且其中吸水树脂的细粉末粘附至该附聚物的表面。

在这种情况下,得到的附聚物颗粒从外到内具有变化的水含量。具体地,可以采用一种附聚物颗粒形式,其由在附聚物颗粒的中心区域的较高水含量层,和在附聚物颗粒的表面的较低水含量层形成。较高水含量层和较低水含量层之间可以存在中间水含量层。或者水含量可以从较低水含量层到较高水含量层连续变化。

反鱼眼形吸水树脂含水材料的粒径可以设定为0.2-100毫米,优选0.5-20毫米。

[反鱼眼形吸水树脂含水材料的制备(方法1)]:

可以采用如下方法作为一种制备附聚物颗粒形式的反鱼眼形吸水树脂含水材料的方法。

为了制备反鱼眼形吸水树脂含水材料,需要高速短时间地搅拌混合细的吸水树脂粉末和提供的含水液体。进行混合的时间希望在1分钟内,优选在30秒内。

如果混合时间较长,得到的吸水树脂含水材料的水含量在细粉末吸收含水液体后不利地在整个附聚物颗粒内部变得均匀,并且然后该吸水树脂含水材料粘附至混合器内部而变为大块,以至于不能进行混合。

混合器没有特别的限制,只要其是能进行上述的瞬间混合的装置。然而,优选容器固定式混合器,尤其是机械搅拌型混合器。这样的混合器的实例包括Super Turbo(Nisshin K. K.生产),Turbilizer(Hosokawa Mikron Co., Ltd.生产)和Lödige Mixer(Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH生产)。混合器可以是间歇式混合器或连续型混合器。可能的一种情况是优选使用间歇式混合器,因为可以获得稳定的性能。

此外,关于含水液体的加入,更希望将含水液体一次性加入细的吸水树脂粉末中。当通过例如喷雾的方法逐渐加入含水液体时,不仅加料花费很长时间,而且细的吸水树脂粉末和含水液体不利地均匀混合在一起,以至于由于含水材料的粘性,得到的吸水树脂含水材料粘附至混合器内部。含水液体的加入时间希望在1分钟之内,优选30秒内。

混合完成后,必须立刻进行下一步骤。如果到进行下一步骤的时间太长,吸收的含水液体将均匀扩散到整个颗粒内部,结果是每个附聚物颗粒的表面部分和中心部分间的水含量差异不利地变小,以至于每个附聚物颗粒表面部分出现强的粘性。因此,优选在吸水树脂的细粉末与含水液体接触后0.001-5分钟内,更优选0.001-1分钟内,更加优选0.001-0.5分钟内进行下一步骤。

[吸水材料的颗粒附聚物的制备(方法1,方法2)]...步骤(b):

本发明中,吸水材料的颗粒附聚物是指包括细粉末和含水液体的吸水树脂含水材料的细粒化颗粒(吸水树脂的附聚含水颗粒)。

对含水材料施加机械压力,并同时粉碎该含水材料,从而得到吸水材料的颗粒附聚物。顺带提及,如果含水材料被压缩,机械压缩将完成。例如可以由压缩期间含水材料的变形或含水材料堆积密度的增加来确认机械压缩。关于上述片状或颗粒状含水材料,当其具有表面部分和中心部分间的水含量梯度(之间存在足够的水含量差异)时,进一步施加机械压力,并同时粉碎该含水材料,从而进行粒化(细粒化)。优选为了均匀粉碎,要粉碎的含水材料处于上述的加热状

态(优选 50-100℃)。

在这里，粒化是指这样的操作，即对带状(片状)、附聚物颗粒状(优选反鱼眼形)或其它形状的吸水树脂含水材料施加机械压力，并同时捏和所述材料，从而立即粉碎(捏和粉碎)该材料，由此同时使水含量梯度基本上相同和平均，并最终模制(细粒化)该含水材料成具有所需尺寸的颗粒附聚物。顺便提及，“同时使水含量梯度基本上相同和平均”是指通过均匀地混合或捏和，使含水材料处于这样一种状态，其中形成的具有不同水含量的层已经消失。然而在微细的颗粒之间，粒与粒之间水含量可能不同。

因此，粒化是一种技术概念，包括传统的粒化方法例如粉碎操作、细切割操作、切刮操作和挤出模压操作。

基本上，用于粒化的装置或手段(用于施加机械压力的装置或手段)可以以间歇方式或连续方式用于制备颗粒附聚吸水材料的常规技术。可用的具体实例包括选自下组的至少一种：例如绞肉机装置；单螺杆挤出机(例如Dome Gran)；双螺杆捏和挤出机；捏和机、纵切机、通过剪刀或切刀的切割设备；和粉碎机。这些挤出捏和粉碎机通常具有一个或多个旋转轴，和在一个或多个旋转轴周围的多个搅拌单元，以便挤出含水材料。此外，这些挤出捏和粉碎机可以装有进行加热或保热的装置(例如夹套)。而且从物理性能考虑，优选的是挤出捏和粉碎机，例如连续捏和机和绞肉机，特别优选的是通过从细孔(连续)挤出的捏和粉碎机，例如绞肉机。例如使用的绞肉机细孔直径优选在1-30毫米，更优选3-25毫米直径(如果为非圆形形状，根据面积换算为圆形)范围内。顺带地说明，小孔的形状可以是圆形、椭圆形、四角形或三角形。然而，优选圆形的孔。

在粒化操作和随后的加工过程中，水含量在整个含水材料或吸水材料的整个颗粒附聚物中是均匀的。表面和中心之间水含量的不同(水含量梯度)得到了解决。

至于通过粒化吸水树脂的含水材料得到的吸水材料颗粒附聚物，其形状没有特别限定。其实例包括：球形；椭圆球形；具有多面体圆角的形状；串珠形状；及其它形状。吸水材料颗粒附聚物的粒径设定为1-20毫米，优选1-10毫米。在串珠形状的情况下，上述粒径相当于其直径。

在此有一种情况，其中颗粒附聚物的粒径比吸水树脂含水材料的直径大。原因是：如果在使得到的吸水树脂含水材料成为颗粒附聚物的步骤中使用粒化

装置, 则吸水树脂的含水材料在粒化装置中被捏和, 因而重新被附聚, 所以粒径增大。因此, 在本发明中, 粉碎不总是指减小粒径的操作。可能有一种情况, 其中颗粒在粉碎吸水树脂含水材料时的压力作用下附聚在一起, 并然后从粉碎机以线或串珠形状排出。同样在这种情况下, 得到的颗粒附聚物粒径大于吸水树脂含水材料的粒径。

粒化操作可能改变含水材料的水含量。尽管取决于制备的吸水树脂含水材料的水含量, 优选最终得到的吸水材料颗粒附聚物的水含量为20-50重量%, 更优选25-45重量%, 更加优选30-40重量%。随着得到的吸水材料颗粒附聚物的水含量变低, 不仅附聚强度(即颗粒之间的粘着力)变高, 而且干燥期间的能量可以更加降低。顺带地, 所述水含量可由加入的水或吸水树脂的水含量计算确定, 或者通过实际测量含水材料的干燥失重(180℃3小时内的干燥失重)测定。

[后续步骤(方法1, 方法2)]:

吸水材料的颗粒附聚物可原样用于所需的用途。此外, 类似于常规的吸水树脂, 也可以令吸水材料的颗粒附聚物经历各种加工和处理步骤, 从而将其制成吸水材料产品。

例如, 可以进行干燥步骤(c), 由此进一步干燥吸水材料的颗粒附聚物, 从而得到干燥状态的吸水材料颗粒附聚物。具体地, 干燥可以在80-250℃温度范围内进行5分钟-10小时, 从而调整水含量在0-10重量%的范围内。

也就是说, 本发明的吸水材料可以含水材料的形式使用, 不产生灰尘, 并且与基体材料(如尿布, 纸浆)的固定性能优异。这种吸水材料不限于原样使用。在本发明中, 优选可以进行干燥步骤(c)作为后续步骤, 和进一步地, 如有必要, 进行粉碎和分级, 从而得到粉末吸水材料。在本发明中, 通过进行干燥, 可以更加提高附聚强度。

干燥方法没有特别的限制。广泛使用传统的干燥器或加热烤箱。然而优选地, 如果干燥在相对较高的温度下进行, 具体地在80-250℃, 优选120-200℃, 更优选150-190℃, 则优点在于, 吸水材料的颗粒附聚物在干燥期间收缩, 并且因此成为吸水材料颗粒附聚物的结实的干燥材料。

至于干燥持续时间, 考虑物理性能优选干燥进行不少于一确定的持续时间, 并且该干燥持续时间为5分钟-10小时。干燥后固体组分含量(通过180℃3小时内的干燥失重确定)不低于90重量%。顺带地说明, 关于干燥, 本发明中得到的吸

水材料颗粒附聚物可以被单独干燥或与未干燥的聚合物凝胶一起干燥。

由于干燥引起收缩，上述方法中得到的吸水材料颗粒附聚物的干燥材料呈结实的附聚物的形式。然而，如有必要，可以通过粉碎和必要时的分级调整所述干燥材料的粒径。本发明中，关于通过如果需要在粉碎步骤(d)后进一步进行下述的表面交联得到的吸水材料，所述吸水材料颗粒附聚物的干燥材料的重均粒径(吸水材料的重均粒径)优选为200-800 μm ，更优选300-600 μm ，特别优选350-450 μm 。此外，粒径不大于150 μm 的细粉末的量为0-20重量%，优选0-15重量%，更优选0-10重量%，相对于吸水材料。

在本发明中，优选粒径不大于300 μm (例如重均粒径不大于150 μm)的细的吸水树脂粉末被制成附聚物(重均粒径200-800 μm)，由此结合在一起。因此，使通过包括上述附聚步骤的上述方法得到的吸水材料颗粒附聚物的干燥材料经历表面处理，例如表面交联处理，由此可以得到在负荷下的高吸水能力、高附聚强度和高吸水速率方面更优异的吸水材料。

表面交联步骤(e)中的表面交联是指进一步交联处理颗粒的表面或表面附近部分(深度几微米至几十微米的表面层)。从物理性能方面考虑，表面交联剂的使用量优选为0.001-10重量份，更优选0.05-5重量份，基于每100重量份吸水树脂。当吸水树脂与表面交联剂混合时，可以使用水和/或亲水有机溶剂。水使用量优选为0.1-10重量份，更优选0.5-8重量份，更加优选1-5重量份，基于每100重量份吸水树脂。

作为这样的表面交联剂，使用可脱水反应的交联剂有利于附聚强度。如果吸水树脂含有羧基，可脱水反应的交联剂的具体实例包括：含羟基的交联剂(例如多元醇)；含氨基的交联剂(例如多胺)；和环状交联剂(例如碳酸亚烷基酯，单、双或聚噁唑烷酮化合物，氧杂环丁烷化合物如3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇)，其中环状交联剂随着环状交联剂开环反应的进行产生羟基或氨基，然后羟基或氨基引发交联反应。通过混合吸水树脂和这些交联剂(优选可脱水反应的交联剂，更优选多元醇)，并然后在80-300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理得到的混合物，进行交联反应。顺带地，除可脱水反应的交联剂以外的表面交联剂可以单独使用，或与可脱水反应的交联剂联合使用。可以使用的这类其它表面交联剂的实例包括：多环氧化合物如乙二醇二缩水甘油醚，和多价金属如Al。

关于所述吸水材料，其无负荷吸水能力优选不少于20 g/g，更优选不少于25

g/g, 更加优选不少于30 g/g。此外, 关于所述吸水材料, 其在4.8 kPa(0.7psi)负荷下的吸水能力优选不少于 15g/g, 更优选不少于18g/g, 更加优选不少于20g/g。至于这些吸水能力的上限, 越高越优选。然而, 根据具体情况而定, 高容量涉及高成本。因此, 考虑成本性能, 上限可以是例如约 60g/g。

简而言之, 本发明的生产吸水材料的方法最优选包括如下步骤: 向100重量份吸水树脂中加入20-50重量份的含水液体, 或将它们混合在一起, 以得到片状或反鱼眼形吸水树脂含水材料; 然后立刻对该含水材料施加机械压力, 并同时挤出粉碎或捏和粉碎该材料, 由此同时使水含量梯度相同和平均, 以得到粒径1-20毫米的吸水材料颗粒附聚物; 然后在80-250℃热空气干燥所述颗粒附聚物; 和然后粉碎得到的吸水材料颗粒附聚物的干燥材料, 使得该干燥材料的重均粒径为200-800 μm 。

此外, 在本发明中, 上述附聚方法也可用于其中在表面交联的吸水材料中包含的相对少量细粉末被附聚的情况, 和与其它水溶性化合物的结合。

无论干燥之前或之后, 本发明的吸水材料可以原样使用, 或可以进一步与例如纤维结合, 或可以用公知的用于吸水树脂的添加剂改性, 或可以与吸水树脂的初级颗粒(还没附聚的颗粒)混合。

无论干燥之前或之后, 以上述方式得到的本发明吸水材料是源自吸水树脂的细粉末的模压或附聚产品。关于该吸水材料的用途, 其可以广泛用于吸水树脂公知的用途, 例如纸尿裤、卫生巾、农业和园艺用的保水材料和工程领域。含水材料形式的吸水材料与基底材料的固定性优异, 并可以通过与例如纸浆混合和然后压缩或加热(或干燥)形成优异的吸收制品(例如尿布)。

基于下列详细公开的内容, 本发明的这些及其它目的和优点将更加清晰可见。

附图简述

图1是一种制备装置的整体结构视图, 图解说明了实施本发明的一种方式。

图2是一种制备装置的整体结构视图, 图解说明了实施本发明的另一种方式。

图3是上面相同制备装置的平面视图。

[符号说明]

10: 带式输送机

- 12: 细粉末进料料斗
- 14: 供应含水液体的管口
- 20: 细粉末
- 22: 含水液体
- 24: 片状含水材料
- 26: 较高水含量层
- 28: 较低水含量层
- 30: 绞肉机装置
- 40: 颗粒附聚吸水材料
- 50: 连续挤出混合器
- 51: 驱动马达
- 52: 外壳
- 53: 旋转轴
- 54: 含水液体供应进口
- 55: 搅拌叶片
- 56: 空气供应入口
- 58: 出料口
- 60: 供应细粉末的送料器
- 62: 细粉末供应入口
- 70: 反鱼眼形含水材料
- 72: 较高水含量层
- 74: 较低水含量层

发明详述

下面详细说明本发明。然而，本发明范围不受这些描述的限制。在不脱离本发明精神的范围内，可以以下列举例说明的方式适当修改的形式实施不同于下列实例的方法。

图1示意性地图解说明了经由带状含水材料制备吸水材料颗粒附聚物的一种装置的整体构造。

图2和3示意性地图解说明了经由反鱼眼形含水材料制备吸水材料颗粒附聚物的一种装置的整体构造。

[制备吸水树脂的方法]:

可用于本发明的吸水树脂是指迄今已知的吸水树脂,例如迄今公知的交联聚合物,其以在离子交换水中基本上不小于自重的5倍,优选为50-1000倍的量大量吸收水,由此形成阴离子、非离子或阳离子的不溶于水的水凝胶。

这通常是通过包括聚合不饱和单体组分(优选含酸基(尤其是含羧基)的不饱和单体)的步骤的方法得到的、具有交联结构的吸水树脂,其中该吸水树脂通过包括如下步骤的方法得到:以单体溶液态(优选含水单体溶液)进行上述聚合,和然后如果必要干燥得到的聚合物,和然后在所述干燥步骤前和/或后通常粉碎该聚合物。这种吸水树脂的实例包括例如下列的一种或两种或多种:聚(丙烯酸)的部分中和聚合物;水解的淀粉-丙烯腈的接枝聚合物;淀粉-丙烯酸接枝聚合物;皂化的醋酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物;水解的丙烯腈或丙烯酰胺共聚物,或这些水解共聚物的交联聚合物;含羧基交联的聚乙烯醇的改性聚合物;和交联的异丁烯-马来酸酐共聚物。

关于吸水树脂,使用一种吸水树脂或吸水树脂的混合物。尤其是,优选含酸基的吸水树脂,更优选一种含羧基的吸水树脂(羧酸和/或其盐)或这类树脂的混合物。通常,优选使用通过包括交联聚合包括丙烯酸和/或其盐(中和的材料)作为主要成分的单体步骤的方法得到的聚合物,即,如果需要含有接枝组分的交联的聚(丙烯酸)(盐)聚合物。

此外,上述吸水树脂必须是水可溶胀的和不可溶于水的。使用的吸水树脂的水可萃取组分(水溶性聚合物)含量优选不高于30重量%,更优选不高于25重量%,更加优选不高于20重量%,特别优选不高于15重量%。

作为上述丙烯酸盐的实例,可以提到例如:丙烯酸的碱金属(例如钠、钾、锂)盐、铵盐和胺盐。上述吸水树脂优选含有作为其结构单元的0-50 mol%的丙烯酸和100-50 mol%的丙烯酸盐(其中两者总量不超过100 mol%),更优选含有10-40 mol%的丙烯酸和90-60 mol%的丙烯酸盐(其中两者总量不超过100 mol%)。顺带地,酸和盐之间的摩尔比称为中和度。中和吸水树脂形成上述盐可以在聚合前的单体状态进行,或者可以在聚合过程中或聚合后的聚合物状态进行,或可以在这两种状态下进行。

通常,如果未中和的或低中和的单体聚合并然后在得到的聚合物状态进行中和(酸型聚合方法),则往往得到显示出高吸收能力并具有低可萃取组分含量的

吸水树脂,但是均匀中和吸水树脂的各颗粒需要相当的工作、装置和时间(参考JP-A-101735/1998(Kokai))。

在需要时,用于得到本发明中使用的吸水树脂的单体还可以包括不同于上述丙烯酸(盐)的单体。对不同于丙烯酸(盐)的单体没有特别的限制。然而,其具体的实例包括:阴离子不饱和单体(例如甲基丙烯酸、马来酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、2-(甲基)丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸、2-(甲基)丙烯酰基乙烷磺酸、2-(甲基)丙烯酰基丙烷磺酸)和它们的盐;非离子含亲水基的不饱和单体(例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丙基(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-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯;聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、N-丙烯酰基哌啶、N-丙烯酰基吡咯烷、N-乙烯基乙酰胺);和阳离子不饱和单体(例如(甲基)丙烯酸(N,N-二甲基氨基乙基)酯、(甲基)丙烯酸(N,N-二乙基氨基乙基)酯、(甲基)丙烯酸(N,N-二甲基氨基丙基)酯、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺,和它们的季盐)。这些单体可以单独使用或适当地彼此结合使用。

本发明中,当使用不同于丙烯酸(盐)的单体时,这些不同于丙烯酸(盐)的单体的比例优选为0-30 mol%,更优选0-10 mol%,相对于用作主要成分的丙烯酸和/或其盐的总量。如果以上述比例使用不同于丙烯酸(盐)的单体,则最终得到的吸水树脂(吸水材料)的吸收性能进一步提高,并且还可以以更低的成本得到吸水树脂(吸水材料)。

当聚合上述单体以得到本发明使用的吸水树脂时,可以进行本体聚合或沉淀聚合。然而,从性能、聚合控制的方便和溶胀凝胶的吸收性能考虑,优选进行水溶液聚合或反相悬浮聚合,其中上述单体以水溶液形式使用。顺带说明,如果上述单体以水溶液形式使用,此水溶液(下文称为含水单体溶液)中单体的浓度取决于含水溶液的温度或单体种类,并因此没有特别的限制。然而,该浓度优选为10-70重量%,更优选20-60重量%。此外,进行上述水溶液聚合时,必要时可以结合使用不同于水的溶剂。结合使用的溶剂的种类没有特别的限制。

水溶液聚合方法的实例包括:聚合含水单体溶液,在双臂搅拌机中破碎得到的水凝胶的方法;和向预定容器中或传送带上供应含水单体溶液以进行聚合,和然后使用例如绞肉机粉碎得到的凝胶的方法。

在引发上述聚合时,可以使用例如下列物质: 自由基聚合引发剂,例如过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、叔丁基过氧化氢、过氧化氢和2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸化物; 和光引发剂,例如2-羟基2-甲基-1-苯基-丙-1-酮。

此外,通过使用上述聚合引发剂和促进上述聚合引发剂分解的还原剂并因此将二者互相结合,也可以得到氧化还原引发剂。上述还原剂的实例包括: 亚硫酸((氢)盐) ((bi)sulfurous acid (salts)), 例如亚硫酸钠和亚硫酸氢钠; L-抗坏血酸(盐); 还原性金属(盐)例如亚铁盐; 和胺。然而,对其没有特别的限制。

上述聚合引发剂的使用量通常为0.001-2 mol %, 优选0.01-0.1 mol %。如果上述聚合引发剂的使用量小于0.001 mol %, 存在的缺点是: 未反应单体的量增加, 并且因此在得到的吸水树脂(吸水材料)中残余单体的量增加。另一方面, 如果上述聚合引发剂的使用量大于2 mol %, 可能存在的缺点是得到的吸水树脂(吸水材料)中水可萃取组分的含量增加。

此外, 可以用活化能量射线例如辐射、电子束和紫外线辐照反应体系引发聚合反应。而且, 可以同时联合使用上述聚合引发剂。顺带地, 上述聚合反应中的反应温度没有特别的限制。然而, 反应温度优选为15-130℃, 更优选20-120℃。此外, 反应持续时间或聚合压力也没有特别的限制, 但是可以根据例如单体种类或聚合引发剂和反应温度适当设定。

上述的吸水树脂可以是不使用任何交联剂得到的自交联型吸水树脂, 但是其优选是与交联剂共聚合或反应得到的吸水树脂, 所述交联剂每分子具有至少二个可聚合的不饱和基团和/或至少二个活性基团(吸水树脂的内交联剂), 或者是环状化合物并且通过开环反应每分子具有至少二个活性基团。

这些内交联剂的具体实例包括: N, N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、丙三醇丙烯酸酯甲基丙烯酸酯、环氧乙烷改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、磷酸三烯丙酯、三烯丙基胺、多(甲基)烯丙氧基烷烃、(聚)乙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚; 多元醇例如乙二醇、聚乙二醇、丙二醇, 1, 3-丁二醇, 1, 4-丁二醇、丙三醇和季戊四醇; 和乙二胺、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、聚乙烯亚胺和(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯。

这些内交联剂可以单独使用或适当地彼此结合使用。此外, 这些内交联剂

可以一次全部或分次加入反应体系。如果使用至少一种或两种或更多种内交联剂,考虑到例如最终得到的吸水树脂(吸水材料)的吸收性能,优选具有至少二个可聚合的不饱和基团的化合物主要在聚合期间使用。

上述内交联剂的使用量优选为0.001-2 mol %,更优选0.005-0.5 mol %,更加优选0.01-0.2 mol %,相对于上述单体(不包括内交联剂)。如果上述内交联剂的使用量小于0.001 mol %或大于2 mol %,一种可能性是得不到足够的吸收性能。

如果使用上述内交联剂以在聚合物内部引入交联结构,上述内交联剂可以在上述单体聚合前、聚合中或聚合后加入到反应体系,或在中和后加入。然而,优选聚合前加入。

顺带地说明,当进行上述聚合时,可以向反应体系中加入例如: 0-50重量% (相对于单体) 的亲水聚合物(例如淀粉、纤维素、淀粉衍生物、纤维素衍生物、聚乙烯醇、聚丙烯酸(盐)和交联的聚丙烯酸(盐)); 以及0-10重量%(相对于单体)的其它物质(例如各种发泡剂如碳酸(氢)盐、二氧化碳、偶氮化合物,和惰性有机溶剂; 各种表面活性剂; 螯合剂; 链转移剂如次磷酸(盐); 无机细粒如陶土、滑石和二氧化硅; 多价金属盐如聚(氯化铝)、硫酸铝和硫酸镁)。

当上述交联聚合物是通过水溶液聚合得到的凝胶,即交联的水凝胶聚合物时,则该交联的聚合物被干燥,和如果需要,通常在干燥之前和/或之后被粉碎,因而形成吸水树脂。此外,干燥在通常80-250℃,优选100-220℃,更优选120-200℃温度范围内进行。干燥持续时间取决于聚合物的表面积和水含量及干燥器的类型,并根据要达到的水含量选择。

可用于本发明的吸水树脂的水含量(定义为吸水树脂中包含的水量,并通过180℃下3小时内的干燥失重测量)没有特别的限制。然而,考虑得到的吸水材料的物理性能,优选该水含量使得吸水树脂可以呈粉末状态,具有0.1-50重量%,更优选0.2-30重量%,更加优选0.3-15重量%,特别优选0.5-10重量%的水含量。

此外,可用于本发明制备方法中的吸水树脂的实例包括颗粒吸水树脂。作为吸水树脂颗粒,也可以使用通过聚合反应得到的、重均粒径大于1,000μm的未干燥的、未粉碎的和凝胶的颗粒。然而通常根据用途,通过干燥、粉碎和分级调整(调节)吸水树脂颗粒至粉末粒径。

此外,关于可用于本发明制备方法中的细的吸水树脂粉末的粒径,优选使

用重均粒径为150-10 μ m的细的吸水树脂粉末。

上述方法得到的吸水树脂颗粒的形状的实例包括球形、粉碎状和不规则的形状，没有特别的限制。然而，优选使用经过粉碎步骤得到的不规则粉碎形状。

通过上述方法得到的吸水树脂通常显示出无负荷下对生理盐水溶液约10-约100 g/g的饱和吸收容量，并根据用途适当地调整物理性能例如此吸收能力。

[吸水树脂含水材料的制备]

<1.片状吸水树脂含水材料的制备(方法2)>:

如图1中所示，在不断转动的带式输送机10上方连续地制备带状含水材料24。带式输送机10的运行速度为例如0.56m/min。

供应含水液体22的管口14位于带式输送机10的上游侧的上方。从供应管口14喷雾供应的含水液体22在带式输送机10上面形成含水液体22的薄层。含水液体22的供应量为例如75.6 g/min。

细粉末供应料斗12位于带式输送机10的下游侧上方，靠近含水液体供应管口14。料斗12例如容纳细粉末20，该细粉末包括吸水树脂并具有不大于150 μ m的重均粒径。细粉末20以例如113.4g/min的量供应到带式输送机10的上面。

此外，使供应含水液体22的管口14位于带式输送机10的下游侧上方，靠近细粉末供应料斗12。将从供应管口14喷雾供应的含水液体22供应到已经在带式输送机10上面成层的细吸水树脂粉末上。含水液体22的供应量为例如75.6 g/min。

供应的含水液体22被接近细粉末20的层状物上端部分的细粉末20充分吸收。然而，仅少量含水液体22到达离开上方铺展的中间层部分。

以上述方式得到的带状含水材料24是这样的：上、下表面层26是较高水含量的层，包含相对大量的水22；中间层28为较低水含量的层，仅包含相对少量的水22。具体地，例如，较高水含量的层26为1毫米厚，水含量为80重量%。较低水含量的层28为0.5毫米厚，水含量为10重量%。这样片状含水材料24的整体水含量为40重量%。然而，片状含水材料24的水含量沿厚度方向连续地改变，没有清楚的界线。

从带式输送机10移出片状含水材料24，并提供给制备颗粒附聚物吸水材料40的步骤。

片状含水材料24的接触带式输送机10的一侧为较高水含量的层26，并具有

小的与带式输送机10的粘合性。因此，可以容易地进行从带式输送机10移出片状含水材料24的操作。较高水含量的层26存在于从带式输送机10移出的片状含水材料24的两个表面。因此，防止了片状含水材料24粘附至处理装置或运输单元。

<2.反鱼眼形吸水树脂含水材料的制备(方法1)>:

如图2和3所示，高速搅拌型连续挤出混合器50具有外壳52，其是例如水平固定的固定圆筒。驱动马达51装在外壳52的一端。

如所述图中所示，外壳52的一个侧面具有开口，上面连有来自送料器60的用于投入和供应细吸水树脂粉末的供应入口62。外壳52安装有含水液体供应入口54和空气供应入口56。在所述图的右边，形成出料口58。

另一方面，在上述外壳52内部，安装有由驱动马达51旋转驱动的旋转轴53。旋转轴53周围装设多个搅拌叶片55作为搅拌元件。

如果由具有上述构造的连续挤出混合器50将细吸水树脂粉末和含水液体混合在一起，旋转轴53通过驱动马达51驱动例如以约100-约10,000rpm，优选约500-约3,000 rpm的高速转动。

然后，在这种状态下，例如以834 g/min的量从细粉末供应入口62供应细吸水树脂粉末。然后，由于搅拌叶片55螺旋线形形成的挤出推力，传送细吸水树脂粉末进入连续挤出混合器50。

之后，从含水液体供应入口54注入含水液体，例如以555.6 g/min的量供应。由此，顷刻完成细吸水树脂粉末和含水液体之间的混合(接触)，然后得到的混合物立即自动从出料口58出料，并且含水液体被细粉末吸收，结果可以得到反鱼眼形吸水树脂含水材料70。

关于反鱼眼形吸水树脂含水材料70，其中央部分72处于较高水含量的溶胀凝胶状态。在该较高水含量的层72的外周，有较低水含量的层74。该较低水含量的层74处于细吸水树脂粉末粘附至较高水含量的层72表面的状态。

[吸水材料的颗粒附聚物的制备(方法1和2)]:

片状吸水树脂含水材料24和反鱼眼形吸水树脂含水材料70都提供给绞肉机装置30，以便进行得到吸水材料颗粒附聚物的步骤。

图1中，片状吸水树脂含水材料24被从带式输送机10连续传送到绞肉机装置30。然而，实际上，也可以通过每隔预定长度切割片状含水材料24(从带式输送

机10移出)形成片状块的状态,进行传递并提供给绞肉机装置30。从片状吸水树脂含水材料24在带式输送机10上的制备完成直到供应该含水材料至绞肉机装置30的时间,可以设定为0.001-5分钟。

图2中,从连续挤出混合器50连续地传送反鱼眼形吸水树脂含水材料70至绞肉机装置30,以便粉碎该含水材料。然而,也可以以片状吸水树脂含水材料的形式进行向绞肉机装置的供应,所述片状吸水树脂含水材料通过使反鱼眼形吸水树脂含水材料70(从连续挤出混合器50移出)经历压缩步骤成型。从反鱼眼形吸水树脂含水材料70在连续挤出混合器50中制备完成直到该含水材料供应至绞肉机装置30的时间,可以设定为0.001-5分钟。

绞肉机装置30安装有例如:由例如马达转动的切割刀片;固定和设置在切割刀片前面并具有小孔的多孔板;和向切割刀片和多孔板挤出处理材料的机械装置。用于进一步切割处理材料的切割刀片还可以被安装在多孔板前面。在被细切割时,片状吸水树脂含水材料24或反鱼眼形吸水树脂含水材料70被捏和,和然后被从多孔板挤出。在该步骤中,片状吸水树脂含水材料24或反鱼眼形吸水树脂含水材料70(下文简称为吸水树脂含水材料)被切割成为小块,进而,由于诸如吸水树脂含水材料小块之间的碰撞和捏和以及它们和装置内表面的碰撞之类的作用,水从较高水含量层26迁移到较低水含量层28。

关于从绞肉机装置30排出的吸水材料的颗粒附聚物40,它们是颗粒附聚物的形式,并且吸水材料颗粒附聚物40的整体具有小的水含量梯度,并具有几乎恒定的水含量。例如,吸水材料的颗粒附聚物40平均粒径为1-20毫米,水含量为40重量%。

上述方法得到的颗粒附聚物形式的吸水材料颗粒附聚物40,可以以仍然含水的状态使用,但是通常经历干燥步骤。

在干燥步骤中,使用热空气干燥装置干燥吸水材料40,例如在170℃温度下1小时。干燥后,吸水材料颗粒附聚物40的水含量例如为5重量%。

(本发明的效果和优点):

本发明的生产吸水材料的方法中,整合吸水树脂细粉末和使其含水,以将它们结合在一起成为含水材料,从而得到处于这样一种状态的含水材料,其中表面部分的水含量不在显示强粘性或粘着力的水含量范围。此后,粒化该含水材料,以得到吸水材料颗粒附聚物。因此,当制备和处理该含水材料时,所述

含水材料的表面不显示强的粘性或粘着力。因此,该含水材料易于处理。特别地,容易进行含水材料的粒化操作。

此外,将含水材料的整体水含量设定在可以获得形成吸水材料颗粒附聚物所需的结合力的范围。此外,含水材料的整体水含量不需要过高或过低。因此,细粉末颗粒之间的粘合力足够高,所以不妨碍处理该含水材料。干燥和除去吸水材料颗粒附聚物中包含的水也是容易的。

结果,可以以良好的生产率制备质量指标优异的吸水材料。

优选实施方案的详细描述

在下文中,通过下列某些优选实施方案的实施例更具体地举例说明本发明。然而,本发明不限于此。

下面给出了实施例和对比实施例中的测量和评估方法。

<重均粒径(D50)>:

关于重均粒径(D50),使用JIS标准筛(筛眼尺寸: 850 μm 、600 μm 、500 μm 、300 μm 、150 μm 、106 μm 、75 μm 和45 μm)分级吸水树脂粉末或干燥的吸水材料颗粒附聚物(或吸水材料)的粉碎材料。然后,在对数概率坐标纸上将这些筛网上残余物的百分比R作图。由该图,取相应于R=50重量%的粒径作为重均粒径(D50)。

<水含量>:

这指示水占吸水树脂粉末或其含水材料(以下称为样品)的多少比例。它与固体组分含量的关系如下。

$$\text{水含量(重量\%)} = 100 - \text{固体组分含量(重量\%)}$$

测定水含量的方法按照如下方式进行。

称出1-3 g(重量 W_1)的样品放入底部直径约5厘米的铝杯(重量 W_0)。放进铝杯的该样品静止置于180℃的无风干燥器中,然后干燥。如果样品是吸水树脂粉末,干燥持续时间为3小时;如果样品是吸水树脂的含水材料,干燥持续时间为16小时。干燥后,测量铝杯和样品的总重量(W_2)。根据如下公式计算水含量。

$$\text{水含量(重量\%)} = (1 - (W_2 - W_0) / W_1) \times 100$$

<设定的固体组分含量>:

这指示连续地进行本发明时,单位时间供应的吸水树脂粉末和单位时间加入的水之间的重量比。这相当于最终得到的吸水树脂含水材料的固体组分含量。

如果间歇地进行本发明,这是每一批次的重量比。根据如下公式计算设定的固体组分含量。

设定的固体组分含量(重量%)=吸水树脂粉末的重量/(吸水树脂粉末的重量+加入的水的重量)×100

<再生细粉末的比例>

这是粒径小于150 μm 的细粉末(当使用辊式破碎机粉碎干燥的吸水材料颗粒附聚物时产生的)与全部粉碎的颗粒的比,并根据如下公式计算。

再生细粉末的比例(重量%)=150 μm 通过重量/850 μm 通过重量×100

<无负荷吸水能力(GVs30)>

将约0.2 g吸水树脂粉末或吸水材料(已经用JIS标准筛分级至600-300 μm)均匀置于无纺布制成的袋子(60 mm×60 mm)中,然后浸入23±2℃的0.9重量%的氯化钠水溶液(生理盐水溶液)。30分钟后,拉起袋子,并然后使用离心分离器以250G排水3分钟,然后测量袋子的重量 $W_1(\text{g})$ 。没有吸水树脂下进行上述相同的过程,测量得到的重量 $W_0(\text{g})$ 。然后根据如下公式用 W_1 和 W_0 计算GVs30(g/g):

$\text{GVs30(g/g)} = (\text{重量}W_1(\text{g}) - \text{重量}W_0(\text{g})) / \text{吸水树脂粉末或吸水材料的重量(g)} - 1$

<4.8 kPa(0.7psi)(AAP0.7psi)负荷下的吸水能力>

在内径60毫米塑料支撑圆筒底部的筛眼尺寸38 μm 的不锈钢金属网(其中金属网已经焊接在支撑圆筒的圆柱段的一个边缘(底部))上,均匀分散0.90 g吸水树脂(或吸水材料),进而在其上面安装活塞(盖板),其中活塞外径仅稍小于60毫米,与支撑圆筒内壁表面无缝隙,但是不妨碍上下运动。然后,测量支撑圆筒、吸水树脂(或吸水材料)和活塞的总重量 $W_3(\text{g})$ 。在活塞上安装调整过的负荷,使得包括活塞在内的4.8 kPa(0.7psi)的负荷可以均匀施加在吸水树脂(或吸水材料)上。由此完成了一套测量装置。在直径150毫米的培替氏培养皿内放置90毫米直径和5毫米厚的玻璃滤板,然后加入0.90重量%的氯化钠水溶液(生理盐水溶液)(其温度已调节至25±2℃)到与玻璃滤板上边相同的水平,然后在玻璃滤板上放置直径9厘米的滤纸(Toyo Filter Paper Co Ltd生产的No.2),使其整个表面被湿润,进而移出过量液体。

将上述的一套测量装置安放在上述润湿的滤纸上,从而允许吸水树脂(或吸水材料)在负荷下吸收液体。如果液体表面从玻璃滤板上下降,则加入液体以保持液体表面水平为恒定水平。60分钟后,通过提升移去一套测量装置,以再

测量不包括负荷的重量 $W_4(g)$ (支撑圆筒、溶胀的吸水树脂(或吸水材料)和活塞的总重量)。然后,从重量 W_3 和 W_4 根据如下公式计算AAP 0.7 psi(g/g):

$$\text{AAP 0.7 psi(g/g)} = (\text{重量 } W_4(g) - \text{重量 } W_3(g)) / \text{吸水树脂(或吸水材料)的重量(g)} \\ <\text{可萃取的(水可萃取的)组分含量}>:$$

在容量250 ml具有盖子的塑料容器中,称量184.3 g 0.9 wt% 的氯化钠水溶液(生理盐水溶液)。然后,将1.00 g吸水树脂粉末或吸水材料(已使用JIS标准筛分级为600-300 μm)加入该水溶液,并搅拌它们16小时,由此从树脂中萃取出可萃取的组分。使用滤纸过滤得到的萃取液,然后称出50.0 g得到的滤液用作测量溶液。

首先,先用0.1N氢氧化钠水溶液仅滴定生理盐水溶液直到pH达到10,然后用0.1N盐酸滴定得到的溶液直到pH达到2.7,这样得到空白滴定量([bNaOH] ml和[bHCl] ml)。

测量溶液也进行相同的滴定过程,这样得到滴定量([NaOH] ml和[HCl] ml)。

例如,如果吸水树脂以已知量包含丙烯酸和其钠盐,可以从单体平均分子量和由上述程序得到的滴定量,根据如下公式计算吸水树脂的可萃取组分的含量。如果量未知,从通过滴定确定的中和度计算单体的平均分子量。

$$\text{可萃取组分的含量(重量 \%)} = 0.1 \times (\text{平均分子量}) \times 184.3 \times 100 \times ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}]) / 1,000 / 1.0 / 50.0$$

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

<比表面积>:

比表面积由“B.E.T.单点法(Brunauer- Emmett- Teller吸附方法)”测定。

“分析物全自动比表面积测量装置4- Sorb U1”(Yuasa Ionics Co, Ltd生产)用作测量装置。首先,将约5 g吸水树脂粉末或吸水材料(已用JIS标准筛预先分级为600-300 μm)(称为样品)放入容量约13 cm³的微型池(型号: QS-400),然后在氮气流下加热含样品的微型池至150℃以对样品充分脱气和脱水。之后,在包含氮气和0.1%氮气的混合气流下冷却含样品的微型池至-200℃,以使样品吸附混合气体直至建立平衡。其后,使含样品的微型池的温度返回到室温,因而从样品消除混合气体,以根据消除的混合氮的气体的量确定吸水树脂粉末或吸水材料的比表面积。顺带说明,含样品微型池的吸附-消除步骤进行3次,根据其平均量,

确定吸水树脂粉末或吸水材料的比表面积(m^2/g)。

使用上述的用于实施本发明的一种方式的装置制备吸水材料颗粒附聚物40, 然后评估其性能。

关于吸水材料颗粒附聚物的干燥材料的粉碎, 设定粉碎条件使得粉碎后重均粒径为450-500 μm 。

[参考实施例...制备吸水树脂粉末(α)]:

通过给容量10升、具有两个 Σ 型叶片、带夹套的不锈钢双臂捏和机盖上盖子形成反应器。在该反应器中, 通过将7.40 g聚乙二醇二丙烯酸酯(环氧乙烷的加成聚合摩尔数均聚合度“ n ”=9)溶解在中和度为75mol%的5,500 g丙烯酸钠水溶液(单体浓度: 38重量%, 单体平均分子量: 88.5)中, 制备反应液体。然后, 在氮气气氛下保持30分钟, 除去反应液体中的溶解氧。随后, 在搅拌条件下, 向其中加入28.3 g 10重量%的过硫酸钠水溶液和2.1 g 1重量%的L-抗坏血酸水溶液。结果, 约1分钟后开始聚合。然后, 在20-95 $^{\circ}\text{C}$ 进行聚合, 同时粉碎形成的凝胶。然后, 在从聚合开始30分钟后, 取出得到的交联的水凝胶聚合物(1)。

如上得到的交联的水凝胶聚合物(1)是分开的小块形式, 直径不大于约5 mm。将呈分开的小块形式的交联水凝胶聚合物(1)散布到50目的金属丝网(筛眼尺寸: 300 μm)上, 然后在150 $^{\circ}\text{C}$ 热空气干燥90分钟, 和然后使用WML型辊式破碎机(Inokuchi Giken生产)在0.4毫米间隙下粉碎, 然后进一步用网眼尺寸850 μm 的JIS标准筛分级, 这样得到不规则粉碎形状的吸水树脂粉末(α), 其重均粒径为430 μm , 并包括相对于吸水树脂粉末量为12.0重量%的粒径小于150 μm 的树脂, 和具有6.0重量%的水含量。

然后, 使用网眼尺寸150 μm 的JIS标准筛, 将该吸水树脂粉末(α)分级为吸水树脂粉末($\alpha 1$)(粒径为850-150 μm)和吸水树脂粉末($\alpha 2$)(粒径小于150 μm)。吸水树脂粉末(α)显示出35.1(g/g)的无负荷下吸水能力, 并具有10.1重量%的可萃取组分含量。

[实施例1]...经由颗粒吸水树脂含水材料(方法1):

将从参考实施例获得的500 g吸水树脂粉末($\alpha 2$)(粒径小于150 μm)放入5升Lödige Mixer(M5R型, Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH生产)。然后, 在Lödige Mixer的主轴(梨形叶片)以330rpm的高速旋转的同时, 快速向其中加入330 g水。

加入水后立即停止搅拌, 然后快速取出得到的吸水树脂含水材料。

得到的吸水树脂含水材料为平均粒径约10毫米的反鱼眼形吸水树脂含水材料70, 该含水材料表面具有较低的水含量, 并且中央部分具有较高的水含量。

测量得到的反鱼眼形吸水树脂含水材料70的外表和内部水含量。

外表水含量为39重量%, 内部水含量为70重量%。此外, 具有较高水含量和较低水含量的层的比例如下: 相对于整个颗粒, 较高水含量层(颗粒含水材料的内层)为81重量%, 较低水含量层(颗粒含水材料的表面层)为19重量%。

此外, 将通过与上述操作平行进行的、与上述操作相同的方式得到的反鱼眼形吸水树脂含水材料70快速放入具有孔直径6.2mm的带孔金属板的绞肉机(I2VR-400K, ROYAL生产)。已经放入绞肉机并且因此被捏和粉碎的吸水树脂含水材料70从绞肉机以约70℃出料。结果, 得到具有均匀水含量(65重量%)的吸水材料颗粒附聚物(40)。此时, 它们的粒径约5毫米, 并且其温度是如此之高以至防止了颗粒内聚。

将得到的吸水材料颗粒附聚物(40)散布在筛眼尺寸850 μ m(20目)的金属丝网上, 然后放入热空气循环型干燥器, 在170℃下干燥20分钟。然后, 使用WML型辊式破碎机(Inokuchi Giken生产)在0.4毫米间隙下粉碎得到的吸水材料颗粒附聚物的干燥材料, 并进一步用网眼尺寸850 μ m的JIS标准筛分级, 这样得到不规则粉碎形状的吸水材料(1), 其重均粒径为430 μ m, 并包括相对于所述吸水材料量为10.7重量%的粒径小于150 μ m的树脂, 和具有6.0重量%的水含量。测量上述吸水材料(1)的再生细粉末比例和比表面积。上述测量的结果列于表1。

[实施例2]...经由具有不同水含量的三层构成的片状吸水树脂含水材料(方法2):

使用图1的装置。通过从位于带式输送机上方的喷雾管口(KB80063, Ikeuchi生产)以17.79 g/min的量向带式输送机供应水, 在50厘米宽的带式输送机(其以0.58m/分钟(10Hz)的设定速度运转, 而且其表面已经涂布有氟树脂)上面形成水薄层。将从参考实施例获得的吸水树脂粉末(α 2)(粒径小于150 μ m)放入精确送料器(Kuma Seisakusho生产), 并将通过该送料器供应的细粉末的量设为90 g/min。顺带说明, 预先加热吸水树脂粉末(α 2)至70℃。通过上述送料器将吸水树脂粉末(α 2)供应至其上面已经形成了水薄层的带式输送机上。而且, 从所述吸水树脂粉末(α 2)层上方的喷雾管口(Ikeuchi生产的KB80063)以17.79 g/min的

量再供应水至其上面,这样得到约2毫米厚的片状吸水树脂含水材料(24),其外表面和背面都具有较高的水含量,中央部分具有较低的水含量。

将得到的片状吸水树脂含水材料(24)快速放入具有孔直径6.2毫米的带孔金属板的绞肉机(TB32型, Hiraga生产)。

已经放入绞肉机并且因此被捏和粉碎的吸水树脂含水材料(24)从绞肉机以约70℃的温度出料。结果,得到具有均匀水含量的吸水材料颗粒附聚物(40)。此时,它们具有约5毫米的粒径,并且其温度是如此之高以至防止了颗粒的内聚。

将得到的吸水材料颗粒附聚物(40)散布在筛眼尺寸850μm(20目)的金属丝网上,然后放入热空气循环型干燥器,在170℃下干燥20分钟。然后,使用WML型辊式破碎机(Inokuchi Giken生产)在0.4毫米间隙下粉碎得到的吸水材料颗粒附聚物的干燥材料,并进一步用网眼尺寸850μm的JIS标准筛分级,这样得到不规则粉碎形状的吸水材料(2),其重均粒径为400μm,并包括相对于所述吸水材料量为12.5重量%的粒径小于150μm的树脂,和具有6.8重量%的水含量。测量上述吸水材料(2)的再生细粉末比例和比表面积。上述测量的结果列于表1。

[实施例3]...经由颗粒吸水树脂含水材料(方法1):

使用图2和3的装置。从连续挤出混合器(其主轴转数设为1,500 rpm)的细粉末供应入口,经过精确送料器(Kuma Seisakusho生产)以835 g/min供应吸水树脂粉末(α 2)(粒径小于150μm),从含水液体供应入口以450 g/min供应含水液体,和从空气供应入口以150升/min供应压缩空气,这样得到反鱼眼形吸水树脂含水材料70,其表面具有较低的水含量,中央部分具有较高的水含量。

将得到的反鱼眼形吸水树脂含水材料70快速放入具有孔直径9.5毫米的带孔金属板的绞肉机(TB32型, Hiraga生产)。

已经放入绞肉机并且因此被捏和粉碎的吸水树脂含水材料(70)从绞肉机以约70℃的温度出料。结果,得到具有均匀水含量的吸水材料颗粒附聚物(40)。此时,它们具有约5毫米的粒径,并且其温度是如此之高以至防止了颗粒的内聚。

将得到的吸水材料颗粒附聚物(40)散布在筛眼尺寸850μm(20目)的金属丝网上,然后放入热空气循环型干燥器,在170℃下干燥20分钟。然后,使用WML型辊式破碎机(Inokuchi Giken生产)在0.35毫米间隙下粉碎得到的吸水材料颗粒附聚物的干燥材料,并进一步用网眼尺寸850μm的JIS标准筛分级,这样得到不规则粉碎形状的吸水材料(3),其重均粒径为435μm,并包括相对于所述吸水

材料量为15.0重量%的粒径小于150 μm 的树脂,和具有7.0重量%的水含量。测量上述吸水材料(3)的再生细粉末比例和比表面积。上述测量的结果列于表1。

[实施例4]...经由颗粒吸水树脂含水材料(方法1):

通过进行与实施例3相同的操作,只是水加入量改为290 g/min,获得不同于实施例3的反鱼眼形吸水树脂含水材料70。此后,进行与实施例3相同的操作,包括使用筛眼尺寸850 μm 的JIS标准筛分级,这样得到不规则粉碎状的吸水材料(4),其重均粒径为456 μm ,并且包括相对于吸水材料为13.0重量%的粒径小于150 μm 的树脂,并且水含量为7.0重量%。测量上述吸水材料(4)的再生细粉末比例和比表面积。上述测量的结果列于表1。

[实施例5]...经由颗粒吸水树脂含水材料(方法1):

通过进行与实施例3相同的操作,只是水加入量改为210 g/min,获得不同于实施例3的反鱼眼形吸水树脂含水材料70。此后,进行与实施例3相同的操作,包括使用筛眼尺寸850 μm 的JIS标准筛分级,这样得到不规则粉碎状的吸水材料(5),其重均粒径为477 μm ,并且包括相对于吸水材料为14.2重量%的粒径小于150 μm 的树脂,并且水含量为7.0重量%。测量上述吸水材料(5)的再生细粉末比例。上述测量的结果列于表1。

[实施例6]...经由颗粒吸水树脂含水材料(方法1):

通过进行与实施例3相同的操作,只是水加入量改为1,250 g/min,获得不同于实施例3的反鱼眼形吸水树脂含水材料70。此后,进行与实施例3相同的操作,包括使用筛眼尺寸850 μm 的JIS标准筛分级,这样得到不规则粉碎状的吸水材料(6),其重均粒径为464 μm ,并且包括相对于吸水材料为11.3重量%的粒径小于150 μm 的树脂,并且水含量为7.0重量%。测量上述吸水材料(6)的再生细粉末比例。上述测量的结果列于表1。

[实施例7]...包括表面交联处理:

如下所述交联处理实施例2得到的吸水材料(2)的颗粒表面。将100g实施例2得到的吸水材料(2)放入5升 Lödige Mixer(M5R型, Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH生产)。然后,在Lödige Mixer的主轴(犁形叶片)以330rpm的高速旋转的同时,向该吸水材料中喷雾加入组成为1,4-丁二醇/丙二醇/水=0.32/0.5/2.73重量%(相对于吸水材料)的处理剂,将它们混合1分钟。

混合后立即将已加入处理剂的吸水材料放入灰浆搅拌机(其浸在加热至197

℃的油浴中)，然后加热处理40分钟。

此后立即取出吸水材料，然后使用网眼尺寸850μm的JIS标准筛分级，这样得到表面交联的吸水材料。

测量该表面交联的吸水材料的无负荷吸水能力(GVs30)和4.8 kPa(0.7psi)负荷下的吸水能力(AAP 0.7psi)。结果GVs30 = 20.5(g/g)，AAP 0.7psi = 19.8(g/g)。

[对比实施例1]...没有通过机械压力粉碎:

将2,000 g参考实施例得到的吸水树脂粉末(α2)(粒径小于150μm)放入20升Lödige Mixer(M20型，Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH生产，具有用蒸汽加热到约100℃的夹套)。然后，在Lödige Mixer的主轴(犁形叶片)和其切碎机分别以230rpm和6000rpm的高速旋转的同时，快速向其中加入已加热至90℃的1,200 g水。

吸水树脂粉末(α2)和水立即被混合在一起，使得全部内容物变为粒径约3-约10毫米的凝胶状的吸水树脂含水材料。然而，该吸水树脂含水材料具有如此高的粘合强度，以致于混合开始2分钟后主轴由于过载而停止运转。关于得到的吸水树脂含水材料，其颗粒附聚物凝聚形成大的附聚物。强制破碎它们，然后分散在筛眼尺寸850μm(20目)的金属网上，然后置于热空气循环型干燥机，并在170℃干燥20分钟。

然后，使用WML型辊式破碎机(Inokuchi Giken生产)在0.4毫米间隙下粉碎得到的吸水材料颗粒附聚物的干燥材料，并进一步用网眼尺寸850μm的JIS标准筛分级，这样得到不规则粉碎形状的吸水材料(7)。其重均粒径为368μm，并包括相对于所述吸水材料量为21.7重量%的粒径小于150μm的树脂，和具有4.7重量%的水含量。测量上述吸水材料(7)的再生细粉末比例和比表面积。上述测量的结果列于表1。

[对比实施例2]...没有通过机械压力粉碎:

将300g参考实施例得到的吸水树脂粉末(α2)(粒径小于150μm)放入5升灰浆搅拌机(Nishi Nihon Shikenki Seisakusho K. K.生产，具有由80℃浴保持加热的5升容器)。然后，在灰浆搅拌机的搅拌叶片以60Hz/100V的高速旋转的同时，快速向其中加入已加热至90℃的330g水。

吸水树脂粉末(α2)和水在10秒内混合在一起，使得全部内容物变为粒径约3-约10毫米的凝胶状的吸水树脂含水材料。在灰浆搅拌机中，由于通过搅拌叶

片混合, 该吸水树脂含水材料处于好象没有被捏和的状态。在灰浆搅拌机中的高速搅拌进行1分钟。此后, 取出得到的吸水树脂含水材料, 然后分散在筛眼尺寸850 μ m(20目)的金属网上, 然后置于热空气循环型干燥机, 并在170 $^{\circ}$ C干燥20分钟。

然后, 使用WML型辊式破碎机(Inokuchi Giken生产)在0.4毫米间隙下粉碎得到的吸水材料颗粒附聚物的干燥材料, 并进一步用网眼尺寸850 μ m的JIS标准筛分级, 这样得到不规则粉碎形状的吸水材料(8), 其重均粒径为420 μ m, 并包括相对于所述吸水材料量为20.0重量%的粒径小于150 μ m的树脂, 和具有5.0重量%的水含量。测量上述吸水材料(8)的再生细粉末比例和比表面积。上述测量的结果列于表1。

[对比实施例3]...经由水含量15重量%的吸水树脂含水材料

使用参考实施例得到的吸水树脂粉末(α 2)(粒径小于150 μ m)进行与实施例3相同的操作, 只是水加入量改为148 g/min。将从连续挤出混合器出料得到的反鱼眼形吸水树脂含水材料70快速置于绞肉机(TB32型, Hiraga生产)中, 该绞肉机具有孔直径9.5mm的带孔金属板。结果, 捏和粉碎开始2分钟后, 绞肉机由于过载而停止运转。绞肉机内, 吸水树脂含水材料变为坚固的固体并粘附至内表面, 并且内部叶片破裂。

[对比实施例4]...没有通过机械压力粉碎:

使用从参考实施例得到的吸水树脂粉末(α 2)(粒径小于150 μ m)进行与实施例3相同的操作。然而, 从连续挤出混合器出料后不经过绞肉机, 立即将得到的吸水树脂含水材料70分散到筛眼尺寸850 μ m(20目)的金属网上, 然后置于热空气循环型干燥机, 并在170 $^{\circ}$ C干燥20分钟。

然后, 使用WML型辊式破碎机(Inokuchi Giken生产)在0.4毫米间隙下粉碎得到的吸水材料颗粒附聚物的干燥材料, 并进一步用网眼尺寸850 μ m的JIS标准筛分级, 这样得到不规则粉碎形状的吸水材料(9), 其重均粒径为332 μ m, 并包括相对于所述吸水材料量为19.4重量%的粒径小于150 μ m的树脂, 和具有2.3重量%的水含量。测量上述吸水材料(9)的再生细粉末比例。上述测量的结果列于表1。

[对比实施例5]...没有通过机械压力粉碎:

使用从参考实施例得到的吸水树脂粉末(α 2)(粒径小于150 μ m)进行与实施

例3相同的操作,只是水加入量改为358g/min。然而,从连续挤出混合器出料后不经过绞肉机,立即将得到的反鱼眼形吸水树脂含水材料70分散到筛眼尺寸850 μ m(20目)的金属网上,然后置于热空气循环型干燥机,并在170℃干燥20分钟。

然后,使用WML型辊式破碎机(Inokuchi Giken生产)在0.4毫米间隙下粉碎得到的吸水材料颗粒附聚物的干燥材料,并进一步用网眼尺寸850 μ m的JIS标准筛分级,这样得到不规则粉碎形状的吸水材料(10),其重均粒径为306 μ m,并包括相对于所述吸水材料量为24.4重量%的粒径小于150 μ m的树脂,和具有2.8重量%的水含量。测量上述吸水材料(10)的再生细粉末比例。上述测量的结果列于表1。

[对比实施例6]...经由由具有均匀水含量的单层构成的片状吸水树脂含水材料:

使用从参考实施例得到的吸水树脂粉末(α 2)(粒径小于150 μ m)进行与实施例2相同的操作。然而,将得到的片状吸水树脂含水材料24放置保持片状20分钟,由此使该片状吸水树脂含水材料内部的水含量变均匀。得到的水含量变均匀的片状吸水树脂含水材料是强内聚的附聚物,用绞肉机无法粉碎。

[对比实施例7]...经由水含量为65重量%的吸水树脂含水材料

使用从参考实施例得到的吸水树脂粉末(α 2)(粒径小于150 μ m)进行与实施例3相同的操作,只是水加入量改为1,550 g/min。

将得到的吸水材料颗粒附聚物(40)分散到筛眼尺寸850 μ m(20目)的金属网上,然后置于热空气循环型干燥机,并在170℃干燥20分钟。然而,该吸水材料颗粒附聚物没有充分干燥。因此,它们需要在170℃再干燥20分钟。然后,使用WML型辊式破碎机(Inokuchi Giken生产)在0.4毫米间隙下粉碎得到的吸水材料颗粒附聚物的干燥材料,并进一步用网眼尺寸850 μ m的JIS标准筛分级,这样得到不规则粉碎形状的吸水材料(11),其重均粒径为483 μ m,并包括相对于所述吸水材料量为12.1重量%的粒径小于150 μ m的树脂,和具有5.0重量%的水含量。测量上述吸水材料(11)的再生细粉末比例。上述测量的结果列于表1。

表1
<性能测试结果>

	设定的固体组 分含量 重量%	再生粉末比例 重量%	干燥温 度 ℃	干燥持续 时间 分钟	D50 μm	D50变化(与考 实施例比)	比表面积 m ³ /g
参考实施例	—	12.0	150	90	430	—	0.016
实施例1	吸水材料(1) 65.0	10.7	170	20	430	0	0.042
实施例2	吸水材料(2) 65.0	12.5	170	20	400	-30	0.041
实施例3	吸水材料(3) 65.0	15.0	170	20	435	5	0.038
实施例4	吸水材料(4) 74.0	13.0	170	20	456	26	0.052
实施例5	吸水材料(5) 80.0	14.2	170	20	477	47	—
实施例6	吸水材料(6) 40.0	11.3	170	20	464	34	—
对比实施例1	吸水材料(7) 62.5	21.7	170	20	368	-62	0.036
对比实施例2	吸水材料(8) 47.6	20.0	170	20	420	-10	0.038
对比实施例3	— 85.0	—	—	M/C粉碎不可能	—	—	—
对比实施例4	吸水材料(9) 65.0	19.4	170	20	332	-98	—
对比实施例5	吸水材料(10) 70.0	24.4	170	20	306	-124	—
对比实施例6	— 65.0	—	—	M/C粉碎不可能	—	—	—
对比实施例7	吸水材料(11) 35.0	12.1	170	40	483	53	—

下面解释上面表1所示的结果。

对比实施例1与实施例1对比,并且与实施例1不同之处是吸水树脂含水材料在不用绞肉机捏和粉碎的情况下被干燥和粉碎。从再生细粉末的比例的对比可以明白:在实施例1中,重均粒径也几乎是目标值(430 μm),并且再生细粉末的比例是对比实施例1再生细粉末的比例的1/2,所以防止了细粉末的再生。

对比实施例2是这样的,其设定的固体组分含量接近实施例6的设定的固体组分含量,而且类似于对比实施例1,省略了用绞肉机进行的吸水树脂含水材料的捏和粉碎。关于再生细粉末的比例,实施例6较低,因此更加优异。

对比实施例3与实施例5对比,并且是在其中设定的固体组分含量为85重量%的高值的条件下进行的例子。吸水树脂含水材料在绞肉机内部不利地变为坚固的固体附聚物,以关于绞肉机由于过载而停止运转。

对比实施例4与实施例3对比,并且设定的固体组分含量相同,但是省略了用绞肉机进行的吸水树脂含水材料的捏和粉碎。与该对比实施例相比,实施例3不仅在再生细粉末比例方面更优异,并且在粉碎后重均粒径(D50)更接近参考实施例(D50变化较小),并且因此可以说附聚强度更强。

对比实施例5与实施例4对比,并且设定的固体组分含量相同,但是省略了用绞肉机进行的吸水树脂含水材料的捏和粉碎。在对比实施例5和实施例4的比较中,实施例4不仅在再生细粉末比例方面更优异,并且在粉碎后重均粒径(D50)更接近参考实施例(D50变化较小),并且因此可以说附聚强度更强。

对比实施例6与实施例2对比,并且在该吸水树脂含水材料在室温下放置以使其水含量梯度为零后,尝试使用绞肉机捏和粉碎所述片状吸水树脂含水材料。然而,水含量梯度为零的吸水树脂含水材料是强内聚的附聚物。因此,当尝试使用绞肉机捏和粉碎该吸水树脂含水材料时,绞肉机由于过载而停止运转。根据该结果,可以说吸水树脂含水材料在制备后立即被捏和粉碎是重要的。

对比实施例7中,设定的固体组分含量低于实施例6的设定的固体组分含量。已经用绞肉机捏和粉碎的吸水材料颗粒附聚物具有高的水含量(65重量%),以致于它们在常规干燥条件下(170 $^{\circ}\text{C}$ 20分钟)不能被充分干燥。因此,如果让上述吸水材料的颗粒附聚物保存原样,则无法进行粉碎。因此,需要进一步干燥20分钟,换句话说,干燥持续时间为2倍。就导致热劣化而言,长时间干燥是不利的。

[实施例8]

将10g未干燥的实施例1得到的吸水材料颗粒附聚物(40)与15g纸浆混合。混合后,将得到的混合物模制成片状,并然后加压($2\text{kg}/\text{cm}^2$ 下加压1分钟),由此吸水材料的颗粒附聚物容易地固定到纸浆上。

[对比实施例8]

以与实施例8相同的方法,将从参考实施例得到的细粉末与纸浆混合,然后模制成片状。然而,该细粉末易于从得到的片状纸浆上脱落。因此,细粉末不能固定到纸浆上。

在不脱离本发明的精神而不是其范围的前提下,本发明的各种细节可以被改变。而且,提供上述的本发明优选实施方案的描述仅仅是为了举例说明的目的,而不是为了限定由权利要求和等同物所定义的本发明。

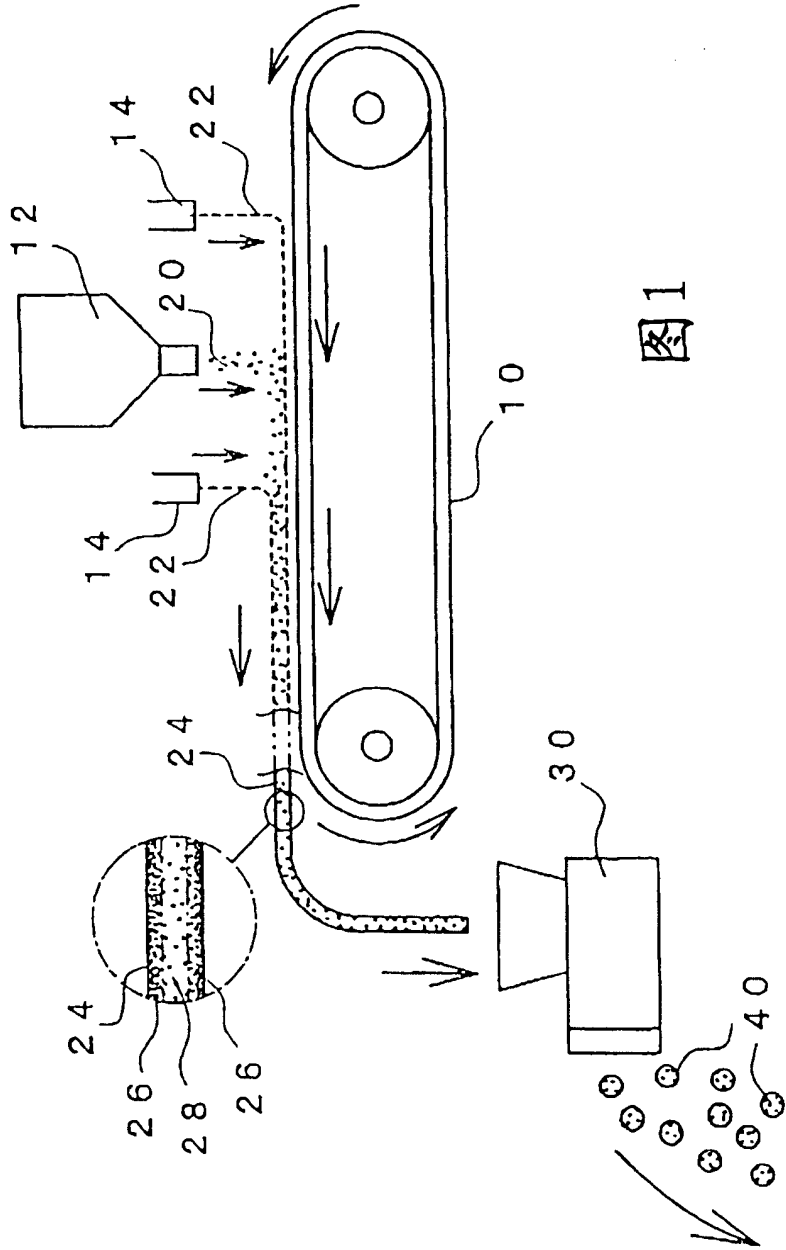


图1

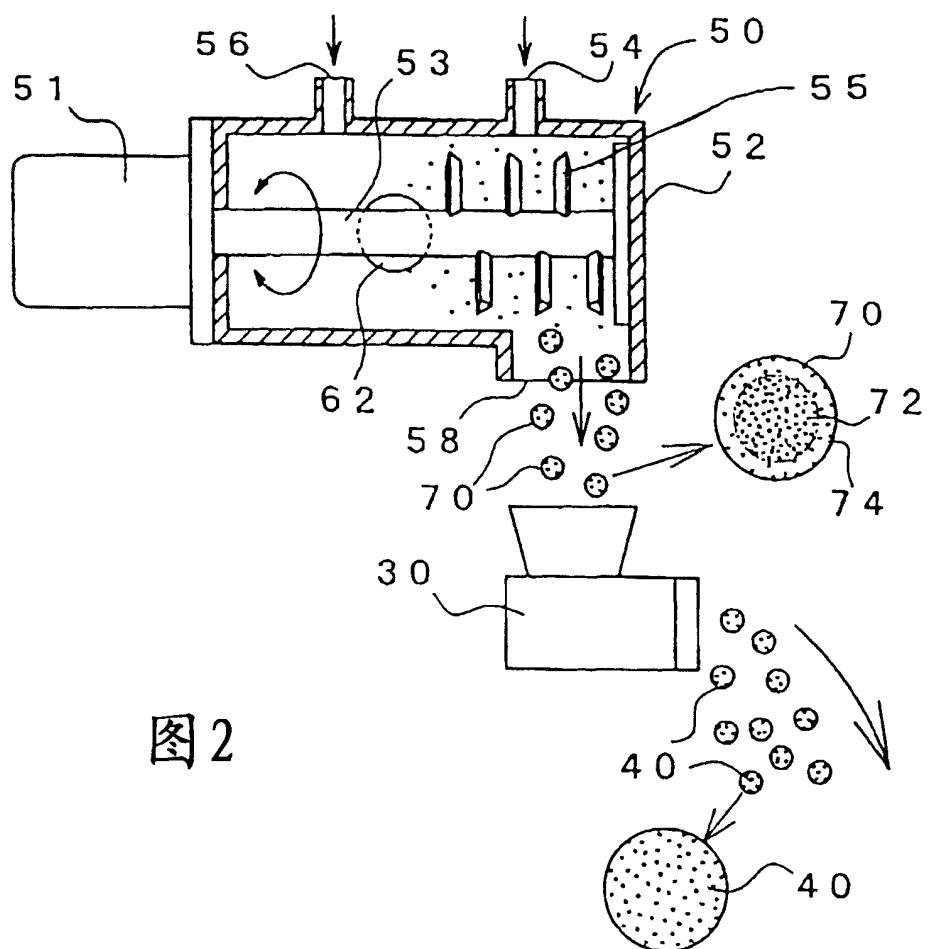


图 2

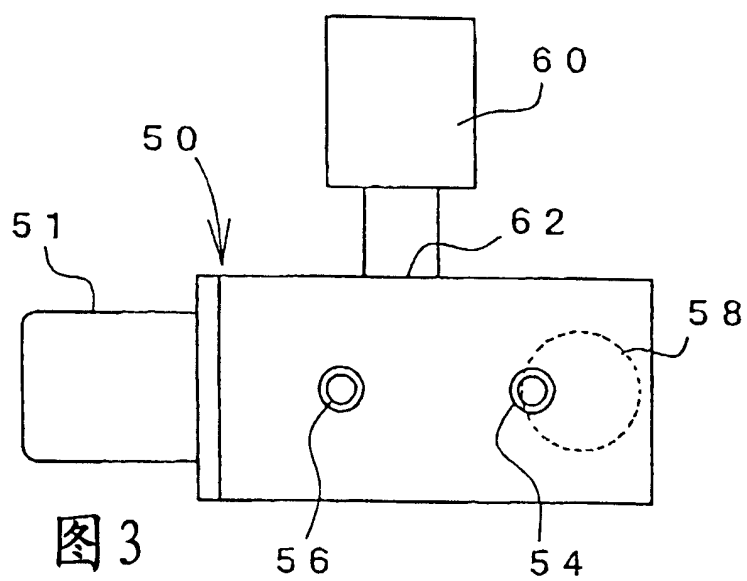


图 3