

1. 一种颗粒状吸水剂的制造方法,其包括以下工序:
获得聚合凝胶的聚合工序;
将所述聚合凝胶干燥获得干燥物的干燥工序;
将所述干燥物或所述聚合凝胶粉碎,获得颗粒状吸水性树脂的粉碎工序;
将所述颗粒状吸水性树脂筛分的分级工序;
将上述各工序中生成的产物输送到其它工序的输送工序,
选自所述粉碎工序、所述分级工序、以及所述粉碎工序之后的所述输送工序中的一个以上的工序在减压状态下进行。
2. 一种颗粒状吸水剂的制造方法,其包括以下工序:
获得聚合凝胶的聚合工序;
将所述聚合凝胶干燥获得干燥物的干燥工序;
将所述干燥物或所述聚合凝胶粉碎,获得颗粒状吸水性树脂的粉碎工序;
将所述颗粒状吸水性树脂筛分的分级工序;
将由所述分级工序中获得的颗粒状吸水性树脂获得的颗粒状吸水剂整粒的整粒工序;
将上述各工序中生成的产物输送到其它工序的输送工序,
选自所述粉碎工序、所述分级工序、所述整粒工序、以及所述粉碎工序之后的所述输送工序中的一个以上的工序在减压状态下进行。
3. 一种颗粒状吸水剂的制造方法,其包括以下工序:
获得聚合凝胶的聚合工序;
将所述聚合凝胶干燥获得干燥物的干燥工序;
将所述干燥物或所述聚合凝胶粉碎,获得颗粒状吸水性树脂的粉碎工序;
将所述颗粒状吸水性树脂筛分的分级工序;
使所述分级工序中获得的颗粒状吸水性树脂的表面附近交联,获得颗粒状吸水剂的表面交联工序;
将所述颗粒状吸水剂投入到包装材料容器中进行包装的包装工序;
将上述各工序中生成的产物输送到其它上述工序中的输送工序,
选自所述粉碎工序、所述分级工序、所述表面交联工序、所述包装工序、以及所述粉碎工序之后的所述输送工序中的一个以上的工序在减压状态下进行。
4. 一种颗粒状吸水剂的制造方法,其包括以下工序:
获得聚合凝胶的聚合工序;
将所述聚合凝胶干燥获得干燥物的干燥工序;
将所述干燥物或所述聚合凝胶粉碎,获得颗粒状吸水性树脂的粉碎工序;
将所述颗粒状吸水性树脂筛分的分级工序;
使所述分级工序中获得的颗粒状吸水性树脂的表面附近交联,获得颗粒状吸水剂的表面交联工序;
将所述颗粒状吸水剂整粒的整粒工序;
将所述整粒工序中获得的颗粒状吸水剂投入到包装材料容器中进行包装的包装工序;

- 将上述各工序中生成的产物输送到其它上述工序的输送工序，选自所述粉碎工序、所述分级工序、所述表面交联工序、所述整粒工序、所述包装工序、以及所述粉碎工序之后的所述输送工序中的一个以上的工序在减压状态下进行。
5. 根据权利要求 1～4 的任一项所述的制造方法，其中，所述粉碎工序在减压状态下进行。
 6. 根据权利要求 3 或 4 所述的制造方法，其中，从所述粉碎工序到所述包装工序的所需时间的 50% 以上在减压状态下进行。
 7. 根据权利要求 1～5 的任一项所述的制造方法，其中，所述粉碎工序及其以后的合计所需时间的 50% 以上在减压状态下进行。
 8. 根据权利要求 1～7 的任一项所述的制造方法，其中，紧接着所述粉碎工序进行的输送工序在减压状态下进行。
 9. 根据权利要求 1～8 的任一项所述的制造方法，其中，所述粉碎工序及其以后的全部工序在减压状态下进行。
 10. 根据权利要求 1～8 的任一项所述的制造方法，其中，所述输送工序包括利用加压的输送工序。
 11. 根据权利要求 10 所述的制造方法，其中，所述粉碎工序及其以后的全部工序在减压状态或加压状态下进行。
 12. 根据权利要求 1～11 的任一项所述的制造方法，其进一步包括造粒工序。
 13. 根据权利要求 1～12 的任一项所述的制造方法，其中所述减压状态下的工序中的、相对于大气压的减压度为超过 0kPa 且 10kPa 以下。
 14. 根据权利要求 1～13 的任一项所述的颗粒状吸水剂的制造方法，其中，该颗粒状吸水剂是聚丙烯酸（盐）系吸水剂的不定形破碎状颗粒。
 15. 根据权利要求 1～14 的任一项所述的颗粒状吸水剂的制造方法，其中，通过连续捏合机聚合或连续带式聚合来进行所述聚合工序。
 16. 根据权利要求 1～15 的任一项所述的颗粒状吸水剂的制造方法，其中，所述表面交联工序使用选自噁唑烷酮化合物、碳酸亚烃酯化合物、多元醇化合物或氧杂环丁烷化合物组成的组中的一种或两种以上的脱水酯化反应性表面交联剂，在 150℃ 到 250℃ 的范围的温度下进行。
 17. 根据权利要求 1～16 的任一项所述的颗粒状吸水剂的制造方法，其中，该颗粒状吸水剂的无加压下吸水倍率 (CRC) 为 15g/g 以上、食盐水导流性 (SFC) 为 $30(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上。
 18. 根据权利要求 1～17 的任一项所述的颗粒状吸水剂的制造方法，其中，相对于颗粒状吸水剂的总重量，该颗粒状吸水剂中含有的重均粒径小于 150 μm 的微粉的含量为低于 1 重量%。

以吸水性树脂为主要成分的颗粒状吸水剂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及以吸水性树脂为主要成分的颗粒状吸水剂的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,从体液吸收的观点考虑,作为纸尿裤、生理用卫生巾、失禁垫片等卫生材料中的构成材料的吸水性树脂被广泛用作吸水剂。作为所述吸水性树脂,已知有例如,聚丙烯酸部分中和物交联体、淀粉-丙烯酸接枝聚合物的水解物、醋酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物的皂化物、丙烯腈共聚物或丙烯酰胺共聚物的水解物或它们的交联体、以及阳离子性单体的交联体等。该吸水性树脂可以以薄片状、纤维状、薄膜状使用,但通常以粉末状(颗粒状)用于吸水剂。作为所述粉末(颗粒),通常使用例如重均粒径为 200 ~ 800 μm 左右的颗粒状吸水剂。颗粒状吸水剂经由许多工序来制造。该工序包括聚合工序、干燥工序、粉碎工序、分级工序、表面交联工序等。

[0003] 在制造颗粒状吸水剂时,考虑要提高各种物性。为了提高各种物性,进行了制造工序的研究。例如,美国专利申请公开第 2003/087983 号说明书(专利文献 1)公开了一种通过磁力线照射工序来除去金属制异物的制造方法。该制造方法可以有效地抑制吸水性树脂的劣化。

[0004] 在颗粒状吸水剂的制造过程中,水分从聚合凝胶等蒸发。包含该水蒸汽的湿气经由各工序的制造装置、配管,可以波及到整个制造设备。该湿气可以在制造装置、配管的内部产生结露。若制造工序中的颗粒状吸水性树脂吸收湿气、水分,则颗粒状吸水性树脂相互凝聚,颗粒状吸水性树脂变得容易附着于装置或配管的内表面,会妨碍稳定的生产。除此以外,制造工序中的颗粒状吸水性树脂的吸湿会导致最终获得的颗粒状吸水剂的品质降低。

[0005] 另外,制造颗粒状吸水剂时伴有吸水性树脂的微粉(例如粒径小于 150 μm 的微粉)的形成。在尿布等中含有微粉时,微粉会堵塞由颗粒状吸水剂构成的吸收性物品,成为该吸收性物品的通液性降低的主要原因。另外,微粉对颗粒状吸水剂的表面交联效果有影响,即使对含有该微粉的颗粒状吸水剂进行表面交联,有时也无法充分提高通液性、加压下吸水倍率等各种物性。

[0006] 在颗粒状吸水剂的制造中产生的微粉的量是聚合工序中获得的聚合凝胶中的固体分量、即干燥物或干燥粉碎物的几个重量%~十几个重量%,根据情况,有时达到数十重量%。该微粉的废弃不仅降低了颗粒状吸水剂的产率,而且伴有微粉废弃费用的发生,因此,导致颗粒状吸水剂的生产成本升高。由于微粉的物性低劣,因此难以做到不废弃该微粉而在其它用途上利用。由于对微粉的需求一般较少,因此也难以销售该微粉。

[0007] 因此,作为获得微粉少且廉价的颗粒状吸水剂的方法,提出了许多再利用微粉的方法,即微粉再循环法。微粉再循环法有(I)将微粉直接混合到含有聚合前的单体的水溶液中进行聚合的方法(参照专利文献 2), (II)将微粉直接混合到聚合途中的凝胶中进行聚合的方法(参照专利文献 3 和 4), (III)将微粉直接混合到聚合获得的聚合凝胶混合的方法, (IV)将用水性液对微粉进行造粒而获得的大的颗粒混合到聚合获得的聚合凝胶中的方

法（参照专利文献 5）等。在这些当中，在 (I) ~ (III) 的方法中，微粉被直接利用。在这些方法中，难以将微粉均匀地混合，除此以外，微粉吸收单体、水等，其性能有可能降低。从该观点来看，利用由多个微粉形成的造粒颗粒的方法 (IV) 被认为是优选的。在 (IV) 的方法中，通常以水作为粘结剂，使微粉（初级颗粒）相互结合，形成大的颗粒的造粒颗粒（次级颗粒）。由于该造粒颗粒含有水性液的水，因此该造粒颗粒需要干燥。另外，作为 (IV) 的方法的应用，也可以考虑将由多个微粉形成的造粒颗粒进一步彼此凝聚而获得的造粒凝胶（三级颗粒）粉碎而颗粒化的方法，在该方法中，造粒凝胶含有大量的水，因此该造粒凝胶的干燥会消耗很多的能量，这种方法由于增加了制造成本，因此不能说是优选的方法。

[0008] 颗粒状吸水剂的制造方法通常包括通过将表面交联剂添加到吸水性树脂中并加热而使吸水性树脂的表面附近交联的工序（表面交联工序）。该工序大多伴有将加热的颗粒状吸水剂冷却的工序。在该冷却工序中，有时使用通过减压产生的气流将加热的颗粒状吸水剂冷却、并除去一部分吸水性树脂的微粉和 / 或残留的表面交联剂的方法（参照专利文献 6）。在该方法中，在含有在该工序之前的工序中产生的微粉的状态下进行表面交联。因此，存在不能除去残留的微粉、残留的微粉使作业环境恶化的问题。由于该微粉使吸水性树脂与表面活性剂的混合性恶化，因此还存在吸水性树脂的表面附近没有充分交联的问题。此外，一部分表面交联剂起作用，使残留的微粉造粒，在此后的工序、吸水材料的制造时（例如尿布等吸收性物品的生产时），造粒的微粉被解碎，该解碎的微粉作为粉尘飞舞，可能产生作业环境恶化的问题以及该解碎的微粉妨碍吸收性物品的性能（例如通液性）的问题。

[0009] 另外，随着颗粒状吸水剂的高性能化，寻求提高诸如下述无加压下吸水倍率 (CRC)、加压下吸水倍率 (AAP) 以及食盐水导流性 (SFC, Saline Flow Conductivity) 之类的吸水性树脂的物性。为了应对该要求，在吸水性树脂的表面导入牢固的表面交联结构，或者使用许多添加剂（例如水不溶性微粒等），但在所述工序中，大多构成了长时间的工艺。因此，吸水性树脂颗粒被破坏，导致了微粉的副产。即，若对吸水性树脂要求高物性，则所得吸水剂中的微粉增加。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献 1 : 美国专利申请公开第 2003/087983 号说明书

[0012] 专利文献 2 : 美国专利第 5342899 号说明书

[0013] 专利文献 3 : 美国专利第 4970267 号说明书

[0014] 专利文献 4 : 美国专利第 4950692 号说明书

[0015] 专利文献 5 : 美国专利第 6458921 号说明书

[0016] 专利文献 6 : 美国专利申请公开第 2004/0181031 号说明书

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 在上述文献中记载的方法中，虽然谋求微粉的再循环，但现状是仍然无法充分除去颗粒状吸水剂中含有的微粉。由于微粉的除去不充分，因此存在颗粒状吸水剂的通液性、加压下吸水倍率等各种物性不能充分提高的问题。

[0019] 另外，在颗粒状吸水剂中，要求确保稳定的生产。尤其，在工业规模的制造设备中，

设备稳定运转是很重要的。

[0020] 因此,本发明所要解决的问题是提供可有助于提高物性且还有助于改善生产率等的颗粒状吸水剂的制造方法。

[0021] 用于解决问题的方案

[0022] 本发明中,在以吸水性树脂为主要成分的颗粒状吸水剂的制造方法中,使用减压状态。以往,为了防止热劣化而进行减压聚合、减压干燥在吸水性树脂领域中是已知的。与此相对,在本发明中,从与以往的减压聚合、减压干燥完全不同的观点出发,发现了减压的有效性。即,本发明人等发现,在干燥工序之后的工序,即粉碎工序及其以后的工序中进行减压的新制造方法有助于通液性提高等物性提高。另外明确,在基于该减压的物性提高中,涉及各种主要因素。

[0023] 此外,本发明人等发现,利用了减压的本制造方法可有助于稳定生产。此外明确,该制造方法还可有助于改善作业环境。

[0024] 即,本发明的颗粒状吸水剂的制造方法包括:获得聚合凝胶的聚合工序;将上述聚合凝胶干燥获得干燥物的干燥工序;将上述干燥物或上述聚合凝胶粉碎,获得颗粒状吸水性树脂的粉碎工序;将上述颗粒状吸水性树脂筛分的分级工序;将上述各工序中生成的产物输送到其它工序的输送工序。在本制造方法中,选自上述粉碎工序、上述分级工序、以及上述粉碎工序之后的上述输送工序中的一个以上的工序在减压状态下进行。

[0025] 本发明的颗粒状吸水剂的另一制造方法包括:获得聚合凝胶的聚合工序;将上述聚合凝胶干燥获得干燥物的干燥工序;将上述干燥物或上述聚合凝胶粉碎,获得颗粒状吸水性树脂的粉碎工序;将上述颗粒状吸水性树脂筛分的分级工序;将由上述分级工序中获得的颗粒状吸水性树脂获得的颗粒状吸水剂整粒的整粒工序;将上述各工序中生成的产物输送到其它工序的输送工序。在本制造方法中,选自上述粉碎工序、上述分级工序、上述整粒工序、以及上述粉碎工序之后的上述输送工序中的一个以上的工序在减压状态下进行。

[0026] 本发明的颗粒状吸水剂的另一制造方法包括:获得聚合凝胶的聚合工序;将上述聚合凝胶干燥获得干燥物的干燥工序;将上述干燥物或上述聚合凝胶粉碎,获得颗粒状吸水性树脂的粉碎工序;将上述颗粒状吸水性树脂筛分的分级工序;使上述分级工序中获得的颗粒状吸水性树脂的表面附近交联,获得颗粒状吸水剂的表面交联工序;将上述颗粒状吸水剂投入到包装材料容器中进行包装的包装工序;将上述各工序中生成的产物输送到其它上述工序中的输送工序。在本制造方法中,选自上述粉碎工序、上述分级工序、上述表面交联工序、上述包装工序、以及上述粉碎工序之后的上述输送工序中的一个以上的工序在减压状态下进行。

[0027] 本发明的颗粒状吸水剂的另一制造方法包括:获得聚合凝胶的聚合工序;将上述聚合凝胶干燥获得干燥物的干燥工序;将上述干燥物或上述聚合凝胶粉碎,获得颗粒状吸水性树脂的粉碎工序;将上述颗粒状吸水性树脂筛分的分级工序;使上述分级工序中获得的颗粒状吸水性树脂的表面附近交联,获得颗粒状吸水剂的表面交联工序;将上述颗粒状吸水剂整粒的整粒工序;将上述颗粒状吸水剂投入到包装材料容器中进行包装的包装工序;将上述各工序中生成的产物输送到其它上述工序的输送工序。在本制造方法中,选自上述粉碎工序、上述分级工序、上述表面交联工序、上述整粒工序、上述包装工序、以及上述粉碎工序之后的上述输送工序中的一个以上的工序在减压状态下进行。

[0028] 优选的是,上述粉碎工序在减压状态下进行。优选的是,紧接着上述粉碎工序进行的输送工序在减压状态下进行。

[0029] 优选的是,上述粉碎工序及其以后的全部工序在减压状态下进行。本发明的制造方法中,必须含有聚合工序、干燥工序、粉碎工序、分级工序、输送工序,除此以外,根据需要,包括表面交联工序、冷却工序、整粒工序、包装工序、收集工序和造粒工序。在本发明中,粉碎工序及其以后的全部工序是指从粉碎工序到本制造方法中最后进行的工序(最终工序)的全部工序。具体地说,分级工序、表面交联工序、冷却工序、整粒工序、包装工序和输送工序中最后进行的工序为最终工序。例如,在包括包装工序的制造方法的情况下,粉碎工序及其以后的全部工序是指从粉碎工序到包装工序的工序。

[0030] 优选的是,本发明的制造方法包括造粒工序。

[0031] 优选的是,上述粉碎工序及其以后工序的合计所需时间的 50% 以上在减压状态下进行。例如,从上述粉碎工序到上述包装工序的所需时间的 50% 以上在减压状态下进行。即,优选的是,从上述粉碎工序到上述包装工序所需的处理时间当中,在减压状态下的时间为 50% 以上。本发明的制造工序中的最终工序例如是包装工序。作为在没有包装工序的制造方法的情况下的最终工序,例如可列举出输送工序、整粒工序等。

[0032] 优选的是,上述输送工序包括利用加压的输送工序。优选的是,上述粉碎工序及其以后的全部工序在减压状态或加压状态下进行。另外,加压状态下的工序优选是输送工序。除输送工序以外的工序不在加压状态下进行是优选的。

[0033] 优选的是,上述减压状态下的工序中的、相对于大气压的减压度超过 0kPa 且 10kPa 以下。

[0034] 优选的是,在本制造方法中,该颗粒状吸水性树脂是聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的不定形破碎状颗粒。

[0035] 优选的是,本制造方法中,通过连续捏合机聚合或连续带式聚合来进行上述聚合工序。

[0036] 优选的是,本制造方法中,上述表面交联工序使用选自自由噁唑烷酮化合物、碳酸亚烃酯化合物、多元醇化合物、氧杂环丁烷化合物组成的组中的一种或两种以上的脱水酯化反应性表面交联剂,在 150℃ 到 250℃ 的范围的温度下进行。

[0037] 优选的是,在本制造方法中,该颗粒状吸水剂的无加压下吸水倍率(CRC)为 15g/g 以上,食盐水导流性(SFC)为 $30(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上。

[0038] 优选的是,在本制造方法中,该颗粒状吸水剂的小于 150 μm 的微粉量低于 1 重量%。

[0039] 发明效果

[0040] 本发明中,通过将粉碎工序及其以后的工序中设为减压状态,颗粒状吸水剂的物性提高。另外,通过减压所伴有的排气进行除湿。通过该除湿,可以抑制工序中的颗粒状吸水性树脂的吸湿。因此,可抑制颗粒状吸水性树脂相互凝聚、抑制颗粒状吸水性树脂在装置等上的附着,生产可以稳定化。此外,在本发明中,可以有效地除去微粉。结果,通过本发明的制造方法获得的颗粒状吸水剂的通液性、加压下吸水倍率等各种物性优异。另外,通过本发明,可以抑制在制造工序中产生的微粉泄漏到外部。

附图说明

[0041] 图 1 所示为用于根据本发明的制造方法制造颗粒状吸水剂的制造设备的结构示意图。

[0042] 图 2 所示为图 1 的制造设备中含有的粉碎装置和分级装置的结构示意图。

[0043] 图 3 所示为图 1 的制造设备中含有的整粒装置的结构示意图。

具体实施方式

[0044] 本发明中,获得了减压可以提高颗粒状吸水剂的物性的新认识。尤其明确,粉碎工序及其以后的工序所需的时间中的 50% 以上在减压状态下进行的情况下,具有显著的效果。以下详细说明本发明的以吸水性树脂为主要成分的颗粒状吸水剂的制造方法,但本发明的范围不受这些说明的限制。

[0045] (1) 用语的定义

[0046] (a) “吸水性树脂”

[0047] 在本说明书中,“吸水性树脂”是指水溶胀性水不溶性的高分子凝胶化剂,是具有以下物性的树脂。即,是指吸水倍率(CRC/ 实施例中规定)必须为 5g/g 以上,优选为 10 ~ 100g/g,更优选为 20 ~ 80g/g,另外,水可溶成分(Extractables/ERT450. 2-02(2002) 中规定)必须为 0 ~ 50 重量%,优选为 0 ~ 30 重量%,更优选为 0 ~ 20 重量%,特别优选为 0 ~ 10 重量%的高分子凝胶化剂。另外,该吸水性树脂不限于全部量(100%)为聚合物的形式,在维持上述性能的范围,可以含有后述的添加剂等。

[0048] (b) “聚丙烯酸(盐)”

[0049] 本说明书中,“聚丙烯酸(盐)”是指以丙烯酸(盐)作为重复单元的主要成分的聚合物。具体地是指,作为交联剂以外的单体,必须含有 50 ~ 100 摩尔%、优选 70 ~ 100 摩尔%、更优选 90 ~ 100 摩尔%、特别优选实质上 100 摩尔%的丙烯酸(盐)的聚合物。作为聚合物的盐,必须含有水溶性盐,优选一价盐,更优选碱金属盐或铵盐。其中,碱金属盐是特别优选的,钠盐是进一步优选的。

[0050] (c) “吸水剂”

[0051] 本说明书中,“吸水剂”是指以吸水性树脂为主要成分的水性液的凝胶化剂。另外,作为前述水性液,不限于是水,可以是尿、血液、粪、废液、湿气或蒸气、冰、水与有机溶剂和/或无机溶剂的混合物、雨水、地下水等,只要含有水就没有特别限制。其中,作为前述水性液,更优选列举出尿,特别是人尿。相对于总量,本发明的吸水性树脂(聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂)的含量优选为 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%。作为除吸水性树脂以外的其它成分,从吸水速度、粉末(颗粒)的耐冲击性的观点来看,水是优选的,根据需要含有后述的添加剂。

[0052] (d) “EDANA”和“ERT”

[0053] “EDANA”是欧洲一次性用品和无纺织物协会(European Disposables and Nonwovens Association)的简称,“ERT”是欧洲标准(基本上是世界标准)的吸水性树脂的测定法(ERT/EDANA Recommended Test Methods)的简称。在本说明书中,只要没有特别规定,参照 ERT 原本(公知文献:2002 年修订),测定吸水性树脂的物性。

[0054] (e) 颗粒

[0055] 本说明书中，“颗粒”是指按筛分分级规定的粒径 5mm 以下的具有流动性的固体。只要是固体即可，对含水率没有特别限制，通常为低于 30 重量%，更优选为 20 重量%以下。另外，作为粒径的下限，例如为 1nm。此外，作为粉体，只要具有一定的流动性即可，例如，是指可测定流速 (Flow Rate, ERT450.2-02) 的固体，或者可根据 (ERT420.2-02) 筛分分级的固体。对固体的形状没有特定限制，可列举出不定形破碎状颗粒、球状、大致球状、它们的造粒物 (凝聚物)，优选包括不定形破碎状颗粒。

[0056] 另外，在本说明书中，表示范围的“X ~ Y”表示 X 以上且 Y 以下。另外，表示重量的“1 吨 (1t)”是指“1 公吨 (1 Metric ton)”。

[0057] (2) 颗粒状吸水剂的制造方法

[0058] 图 1 所示为本发明的一个实施方案的以吸水性树脂为主要成分的颗粒状吸水剂的制造设备 2 的一个例子的结构示意图。本实施方案的制造工序包括聚合工序、干燥工序、粉碎工序、分级工序、表面交联工序、冷却工序、整粒工序和填充工序。此外，该制造方法包括将上述各工序中生成的产物输送到下一工序的输送工序。并不是所有这些工序都是必须的。本发明至少包括聚合工序、干燥工序、粉碎工序、分级工序和输送工序。

[0059] 该制造设备 2 设有进行上述聚合工序的聚合装置 4a、进行上述干燥工序的干燥装置 4b、进行上述粉碎工序的粉碎装置 4c、进行上述分级工序的分级装置 4d、进行上述表面交联工序的混合装置 4e 和加热装置 4f、进行上述冷却工序的冷却装置 4g、进行上述整粒工序的整粒装置 4h 以及进行上述填充工序的填充装置 4i。此外，设备 2 设有用于进行收集微粉的收集工序的微粉捕捉装置 6。在该制造设备 2 中，这些装置用配管 8 连接。该制造设备 2 可连续地制造颗粒状吸水剂。此外，该制造设备 2 中设有用于将上述收集工序中收集的微粉进行造粒的造粒工序的造粒装置 4j。

[0060] 以下详细地说明各工序。

[0061] [聚合工序]

[0062] 聚合工序是使可通过聚合形成吸水性树脂的单体 (以下，有时也称作单体) 聚合而生成聚合凝胶的工序。对本发明的制造方法中使用的聚合方法没有特别限制，例如可列举出本体聚合、沉淀聚合、水溶液聚合、反相悬浮聚合等。从性能方面以及聚合控制的容易性来看，可以使单体以水溶液的形式使用的水溶液聚合或反相悬浮聚合是优选的。对进行上述聚合工序的聚合装置 4a 没有特别限制，可以使用以往公知的聚合装置。

[0063] 对上述单体没有特别限制，例如可列举出以下所示的单体。例如，单体是 (甲基) 丙烯酸、马来酸 (酐)、衣康酸、肉桂酸、乙烯基磺酸、烯丙基甲苯磺酸、乙烯基甲苯磺酸、苯乙烯磺酸、2-(甲基) 丙烯酰胺-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、2-羟乙基 (甲基) 丙烯酰基磷酸酯等阴离子性不饱和单体及其盐；含巯基的不饱和单体；含酚性羟基的不饱和单体；(甲基) 丙烯酰胺、N-乙基 (甲基) 丙烯酰胺、N,N-二甲基 (甲基) 丙烯酰胺等含酰胺基的不饱和单体；(甲基) 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸 N,N-二甲基氨基丙酯、N,N-二甲基氨基丙基 (甲基) 丙烯酰胺等含氨基的不饱和单体等。这些单体可以单独使用，可以适当混合两种以上使用。从所得吸水性树脂的性能以及成本的观点来看，吸水性树脂优选是聚丙烯酸 (盐) 系吸水性树脂，因此，单体优选使用丙烯酸和 / 或其盐 (例如钠盐、锂盐、钾盐、铵盐、胺类等盐，其中，从成本方面来看，钠盐是优选的) 为主要成分。相对于全部单体成分 (后述的内部交联剂除外)，

丙烯酸和 / 或其盐的用量优选为 70 摩尔%以上,更优选为 80 摩尔%以上,进一步优选为 90 摩尔%以上,特别优选为 95 摩尔%以上(上限为 100 摩尔%)。另外,前述单体为含酸基的单体(丙烯酸和 / 或其盐)的情况下,对其中和率没有特别限制,根据需要,可以在聚合后将聚合凝胶中和。在卫生用品等有可能与人体接触的用途中,聚合后的中和是不必要的。该中和率优选为 40 摩尔%以上且 90 摩尔%以下,更优选为 50 摩尔%以上且 80 摩尔%以下。

[0064] 在聚合工序中,使前述单体为水溶液时,对该水溶液(以下有时称为“单体溶液”)中的单体浓度没有特别限制,优选在 10 ~ 70 重量%的范围内,更优选在 20 ~ 60 重量%的范围内。另外,进行上述水溶液聚合或反相悬浮聚合时,根据需要可以组合使用水以外的溶剂。另外,对组合使用的溶剂的种类没有特别限制。此外,这些单体中可以含有阻聚剂、铁成分。前述铁成分的含量优选为 5 重量 ppm 以下,更优选为 1 重量 ppm 以下。另外,对前述阻聚剂没有特别限制,例如可以优选使用甲氧基酚类。在该情况下,阻聚剂的用量为 160 重量 ppm 以下,美国专利第 7049366 号中有公开。

[0065] 在聚合工序中,例如可以使用自由基聚合引发剂。对该自由基聚合引发剂没有特别限制,根据聚合的单体(丙烯酸和 / 或其盐)的种类、聚合条件等,可以从通常的吸水性树脂聚合中利用的自由基聚合引发剂中选择使用一种或两种以上。例如,可列举出热分解型引发剂(例如过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐;过氧化氢、叔丁基过氧化物、叔丁基氢过氧化物、过氧化甲乙酮等过氧化物;偶氮脒化合物、偶氮脒化合物、环状偶氮脒化合物、偶氮酰胺化合物、烷基偶氮化合物、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),或者光分解型引发剂(例如苯偶姻衍生物、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)等。在这些当中,从成本方面以及减少残留单体的能力来看,热分解型引发剂是优选的,过硫酸盐是特别优选的。另外,还原剂的组合使用可以促进这些自由基聚合引发剂的分解,因此,也可以将二者组合来形成氧化还原系引发剂。对前述还原剂没有特别限制,例如可列举出亚硫酸(盐)(例如亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸铵等)、亚硫酸氢(盐)(例如亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、亚硫酸氢铵等)、焦亚硫酸(盐)、L-抗坏血酸(盐)、亚铁盐等还原性金属(盐)、连二亚硫酸(盐)、连三硫酸(盐)、连四硫酸(盐)、硫代硫酸(盐)、二甲亚砷、亚磷酸(盐)、亚硝酸(盐)、二氧化硫脒、氨基酸、胺类(乙醇胺等)等。更优选将光分解型引发剂和热分解型引发剂组合使用。对前述聚合工序中使用的自由基聚合引发剂的用量没有特别限制,相对于单体的用量,通常优选为 0.001 ~ 2 重量%,更优选为 0.01 ~ 0.5 重量%。自由基聚合引发剂的用量相对于该单体的用量低于 0.001 重量%时,未反应的单体增多,且所得吸水性树脂中的残留单体量增加,在这一点上是不优选的。另一方面,该用量超过 2 重量%时,所得吸水性树脂中的水可溶成分增加,从这方面来看是不优选的。另外,在该聚合工序中,可以照射辐射线、电子射线、紫外线等活性能量射线来代替前述自由基聚合引发剂,将单体聚合。

[0066] 在聚合工序中,根据需要,可以使用内部交联剂。作为内部交联剂,可列举出 1 分子内具有两个以上聚合性不饱和基团、2 个以上反应性基团的以往公知的内部交联剂。具体地说,例如可列举出 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(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯、丙烯酸甘油酯或甲基丙烯酸甘油酯、环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、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、聚烯丙氧基烷烃、(聚)乙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、甘油、1,4-丁二醇、季戊四醇、乙二胺、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、聚乙烯亚胺、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。考虑到反应性,可以使用这些中的一种或两种以上。尤其,作为内部交联剂,具有2个以上聚合性不饱和基团的化合物是优选的。内部交联剂的用量可以根据所需吸水性树脂的物性来适当决定,通常,相对于单体,内部交联剂的用量可以为0.001~5摩尔%的范围。内部交联剂的用量过少时,呈现聚合凝胶的强度降低、可溶性成分增加的倾向,相反,过多时,呈现吸水倍率等物性降低的倾向。另外,内部交联剂可以一起添加到反应体系中,也可以分批添加。

[0067] 在聚合工序中,根据需要,在不损害本发明的效果的范围内(例如相对于100重量份单体,各种发泡剂为30重量份以下,亲水性高分子为30重量份以下,链转移剂为1重量份以下),可以进一步在反应体系中适当添加碳酸(氢)盐、二氧化碳、偶氮化合物、惰性有机溶剂等各种发泡剂;淀粉·纤维素、淀粉·纤维素的衍生物、聚乙烯醇、聚丙烯酸(盐)、聚丙烯酸(盐)交联体等亲水性高分子;各种表面活性剂;次磷酸(盐)等链转移剂等。

[0068] 对聚合工序中的聚合温度没有特别限制,通常优选为10~140℃。聚合温度低于10℃时,不仅聚合时间延长,生产率降低,而且吸水性树脂的物性也有可能降低。另一方面,超过140℃时,吸水性树脂的物性有可能降低。对聚合时间没有特别限制,可以根据单体和聚合引发剂的种类、聚合温度等来适当决定。另外,从装置和操作容易性等观点来看,前述的聚合通常在常压下进行,但为了降低聚合体系的沸腾温度,该聚合在减压下进行是优选的实施方式。

[0069] 在该制造方法中,从性能方面以及聚合控制的容易性的观点来看,可以如下进行:例如,可以将作为热分解型引发剂的过硫酸钠和作为还原剂的L-抗坏血酸混合到由含有作为内部交联剂的聚乙二醇二丙烯酸酯的丙烯酸偏钠盐水溶液构成的单体溶液中,然后将该混合液供给在侧部具有堰的平面钢带上,并在该带上进行连续水溶液聚合。这种聚合方法称为带式聚合。作为除了该带式聚合以外的聚合方法,可以使用美国专利6867269号的实施例1中记载的连续捏合机聚合。在该情况下,可以获得具有所需性能的吸水性树脂。

[0070] 即,在本发明中,优选通过连续捏合机聚合或连续带式聚合进行上述聚合工序。在这种情况下,在后续的干燥工序等中,虽然可以以高生产率获得高物性的不定形破碎状颗粒,但在后续的粉碎工序等中容易产生微粉、粉尘。然而,为了解决所述问题,可以优选地应用本发明。上述连续捏合机聚合例如在美国专利第6987151号说明书以及美国专利第6710141号说明书等中被公开,另外,上述连续带式聚合例如在美国专利第4893999号说明书、美国专利第6241928号说明书以及美国专利申请公开第2005-215734号说明书等中被公开。

[0071] [干燥工序]

[0072] 干燥工序是将前述聚合工序中获得的聚合凝胶(含水凝胶状聚合物)干燥的工序。聚合工序中获得的聚合凝胶通常优选通过解碎处理成为0.1~5mm左右的颗粒状的状态,供给到干燥工序。通过形成颗粒状的凝胶,凝胶的表面积增大,因此上述干燥工序可顺利地进行。对解碎部件没有特别限制,例如可以单独使用或适当组合使用碎肉机、辊型切割机、闸刀式切断机(guillotine cutter)、切片机(slicer)、辊式切割机(roll cutter)、切碎机、剪刀等各种切断部件。对该干燥工序中的干燥方法没有特别限制,以使用作为上述干

干燥装置 4b 的通常的干燥机和加热炉的方法被广泛采用,例如可以适宜地使用带式干燥机、搅拌干燥机、流化床干燥机等的一种或两种以上。作为干燥温度,优选设定较高的温度,具体地说,优选为 100 ~ 250℃,更优选为 120 ~ 220℃,进一步优选为 150 ~ 200℃。对于干燥时间没有特别限制,只要设定为使所得干燥物达到所需固体成分率的时间即可。从容易粉碎的观点来看,在干燥工序中获得的干燥物的固体成分率(在 180℃下加热 3 小时后的残留量)优选为 90 重量%以上。通常,干燥时间也取决于聚合凝胶的粒径、干燥温度、风量等,但从生产效率的观点来看,干燥时间通常优选设为 2 小时以内。

[0073] 即,如果提高干燥工序中获得的干燥物的固体成分率,则在粉碎时容易产生微粉或粉尘。然而,为了解决所述问题,本发明可以优选应用高温和高固体成分下的干燥。

[0074] [粉碎工序]

[0075] 粉碎工序是将聚合凝胶或其干燥物粉碎的工序。粉碎通常对干燥工序中获得的聚合凝胶的干燥物进行,也可以对干燥前的聚合工序中获得的聚合凝胶进行。通过该粉碎,获得了作为粉碎物的颗粒状吸水性树脂。粉碎优选以能更大量获得所需粒径(优选重均粒径 200 ~ 800 μm)的颗粒状吸水性树脂的方式来进行。对粉碎方法没有特别限制,可以采用以往公知的方法。作为粉碎装置 4c,例如可列举出辊磨机、切碎机、锤击式粉碎机、销棒粉碎机(pin mill)、喷射式粉碎机等。由于该粉碎产生了微粉,因此粉碎工序中获得的颗粒状吸水性树脂中含有微粉。

[0076] 即,粉碎工序中获得的颗粒状吸水性树脂形成了不定形破碎状颗粒。所述形状由于比表面积大且容易固定到纸浆上,因而是优选的。另外,在粉碎工序中,微粉、粉尘(dust)容易产生,为了解决所述问题,可以优选应用本发明。

[0077] [分级工序]

[0078] 分级工序是将前述粉碎工序中获得的粉碎物分级的工序。在分级工序中,将粉碎物筛分。在该分级工序中,选择具有期望粒径(优选重均粒径为 200 ~ 800 μm)的颗粒,可以获得目标颗粒状吸水性树脂。对于该分级方法没有特别限制,可以采用以往公知的方法。对进行上述分级工序的分级装置 4d 没有特别限制,优选使用筛分分级(金属筛、不锈钢制)。另外,为了实现目标物性和粒度,分级工序优选同时使用多个筛。另外,在该分级工序中,粉碎物中作为微粉含有的颗粒状吸水性树脂可作为残留物获得。

[0079] [表面交联工序]

[0080] 本发明中,优选在上述分级工序之后进行表面交联工序。表面交联工序是使用表面交联剂使前述分级工序中获得的颗粒状吸水性树脂的表面附近交联,从而获得颗粒状吸水剂的工序。“表面交联”是指增大颗粒状吸水性树脂表面的交联密度。“表面附近”是颗粒状吸水性树脂的表层的部分,是指其厚度为几十微米以下或者总体的 1/10 以下的部分,该厚度可根据目的适当决定。可以通过无加压下吸水倍率(CRC)相对于表面交联工序前的吸水性树脂相比降低来确认这种表面交联。

[0081] 作为可在表面交联工序中使用的表面交联剂,可适宜使用美国专利第 6228930 号说明书、美国专利第 6071976 号说明书、美国专利第 6254990 号说明书等中示例的以往公知的表面交联剂。优选使用选自噁唑烷酮化合物、碳酸亚烃酯化合物、多元醇化合物或氧杂环丁烷化合物组成的组中的脱水酯化反应性表面交联剂的一种或两种以上。所述表面交联工序虽然可以获得高物性的颗粒状吸水剂,但需要在高温下进行脱水酯化反应,该颗粒状

吸水剂的含水率降低。因此,有时会产生微粉或粉尘,但为了解决该问题,可以优选应用本发明。

[0082] 具体地说,没有特别限制,可列举出 2- 噁唑烷酮等(单、二、或聚)噁唑烷酮化合物(美国专利第 6559239 号);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、1,3- 二氧杂环庚烷-2- 酮等碳酸亚烃酯化合物(美国专利第 5409771 号说明书);乙二醇、二乙二醇、丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、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、聚甘油、2- 丁烯-1,4- 二醇、1,4- 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、聚氧丙烯、氧乙烯-氧丙烯嵌段共聚物、季戊四醇、山梨醇等多元醇化合物;氧杂环丁烷化合物(美国专利申请公开第 2002/72471)。其中,选自碳数 2 ~ 10 的多元醇和碳数 2 ~ 10 的氧杂环丁烷化合物中的至少一种是更优选的。碳数 3 ~ 8 的多元醇是特别优选的。此外,可以使用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、二甘油聚缩水甘油醚、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、缩水甘油等环氧化合物;乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、聚乙烯亚胺等多元胺化合物、它们的无机盐、有机盐(吡啶鎓盐等);2,4- 甲苯二异氰酸酯、己二异氰酸酯等多异氰酸酯化合物;1,2- 亚乙基双噁唑啉等多噁唑啉化合物;表氯醇、表溴醇、 α - 甲基表氯醇等卤代环氧化合物;锌、钙、镁、铝、铁、锆等的氢氧化物或氯化物等多价金属化合物等。这些表面交联剂可以单独使用,考虑到反应性,也可以将两种以上混合使用。另外,考虑到其效果,表面交联工序可以进行两次以上,在该情况下,在第二次及其以后使用的表面交联剂可以使用与第一次相同的表面交联剂,也可以使用与第一次表面交联剂不同的表面交联剂。

[0083] 在表面交联工序中,前述表面交联剂的用量取决于所选定的表面交联剂、表面交联剂的组合等,但相对于颗粒状吸水性树脂的 100 重量份固体成分,优选为 0.001 ~ 10 重量份的范围内,更优选为 0.01 ~ 5 重量份的范围内。通过在该范围内使用表面交联剂,可以使得颗粒状吸水剂的表面附近的交联密度比内部的交联密度高。表面交联剂的用量超过 10 重量份时,不仅不经济,而且在形成最适于颗粒状吸水性树脂的交联结构方面交联剂的供给过剩,因而是非优选的。表面交联剂的用量低于 0.001 重量份时,从提高颗粒状吸水剂的加压下吸水倍率等性能方面,不能获得充分的改良效果,因而是非优选的。

[0084] 在表面交联工序中,在将颗粒状吸水性树脂与表面交联剂混合时,优选使用水作为溶剂。水的用量取决于吸水性树脂的种类、颗粒状吸水性树脂的粒径、含水率等,相对于颗粒状吸水性树脂的 100 重量份固体成分,优选为超过 0 重量份且 20 重量份以下,更优选为 0.5 ~ 10 重量份的范围内。在将颗粒状吸水性树脂与表面交联剂混合时,根据需要,可以组合使用亲水性有机溶剂。作为可在此处组合使用的亲水性有机溶剂,例如可列举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇等低级醇类;丙酮等酮类;二噁烷、四氢呋喃等醚类;N,N- 二甲基甲酰胺等酰胺类;二甲亚砷等亚砷类等。亲水性有机溶剂的用量取决于吸水性树脂的种类、颗粒状吸水性树脂的粒径、含水率等,但相对于颗粒状吸水性树脂的 100 重量份固体成分,优选为 20 重量份以下,更优选在 10 重量份以下的范围内。

[0085] 在进行表面交联时,将水和 / 或亲水性有机溶剂与表面交联剂预先混合获得水溶液,接着,将该水溶液喷雾或滴加到颗粒状吸水性树脂中进行混合的方法是优选的,利用喷雾的混合方法是更优选的。作为喷雾的液滴的尺寸,平均粒径优选为 0.1 ~ 300 μm 的范围,更优选为 0.1 ~ 200 μm 的范围。

[0086] 可以使用上述混合装置 4e 将颗粒状吸水性树脂与上述表面交联剂、水和亲水性有机溶剂混合。为了将二者均匀而可靠地混合,该混合装置 4e 优选具有大的混合力。作为该混合装置 4e,例如圆筒型混合机、双层壁圆锥混合机、高速搅拌型混合机、V 字型混合机、带型混合机、螺杆型混合机、双臂型捏合机、粉碎型捏合机、旋转式混合机、气流型混合机、桨叶混合器 (turbulizer)、间歇式罗地格混合机 (LOEDIGE MIXER)、连续式罗地格混合机等是适宜的。

[0087] 在表面交联工序中,表面交联反应在室温下也可以进行。然而,从促进反应以及除去所添加的水和溶剂的观点来看,优选的是,在颗粒状吸水性树脂与表面交联剂混合后,进一步进行加热处理,以使颗粒状吸水性树脂的表面附近交联。即,为了使交联剂在颗粒状吸水性树脂的表面附近反应,考虑到交联剂的反应性、制造装置的简易性、生产率等,优选进行加热处理。在该加热处理中,处理温度虽然取决于所选定的表面交联剂,但优选为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上。处理温度低于 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,加热处理是费时的,因此导致生产率降低,而且不能获得均匀的表面交联。在该情况下,颗粒状吸水剂的加压下吸收特性降低,且有可能残留未反应的表面交联剂。在处理温度超过 250 $^{\circ}\text{C}$ 时,引起颗粒状吸水性树脂的劣化,表面交联的颗粒状吸水剂的性能降低,因而不是不优选的。从该观点来看,处理温度 (载热体温度或材料温度 / 尤其载热体温度) 优选在 100 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内,更优选在 150 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内 (尤其对上述脱水酯化反应性表面交联剂是优选的)。加热时间优选在 1 分钟 ~ 2 小时的范围内。加热温度与加热时间的组合的优选例子有 180 $^{\circ}\text{C}$ 下 0.1 ~ 1.5 小时、200 $^{\circ}\text{C}$ 下 0.1 ~ 1 小时。

[0088] 作为进行上述加热处理的加热装置 4f,可以使用公知的干燥机或加热炉。例如热传导型、辐射传热型、热风传热型、感应加热型的干燥机或加热炉是适宜的。具体而言,可列举出带式、槽型搅拌式、螺杆式、旋转型、圆盘型、捏合型、流化床式、气流式、红外线型、电子射线型的干燥机或加热炉。

[0089] 在表面交联工序中,加热处理可以在静置状态或搅拌下进行。在搅拌下实施加热处理的情况下,可以在进行颗粒状吸水性树脂与表面交联剂的混合的混合装置内将混合物加热,完成表面交联,例如可以将混合物投入到双轴槽型搅拌干燥装置内,将该混合物加热,完成表面交联。

[0090] [冷却工序]

[0091] 冷却工序是表面交联工序之后任选实施的工序,例如美国专利第 6378453 号说明书等中公开的工序。该冷却工序是在将在前述的表面交联工序中加热使得表面附近交联而获得的颗粒状吸水剂投入到下述整粒工序之前,对其进行冷却的工序。对在该冷却工序中使用的上述冷却装置 4g 没有特别限制,例如可以使用在内壁及其它传热面的内部通有冷却水的双轴搅拌干燥机等。该冷却水的温度低于加热温度,优选为 25 $^{\circ}\text{C}$ 以上且低于 80 $^{\circ}\text{C}$ 。在上述表面交联工序中,颗粒状吸水性树脂的表面交联有时在室温下实施。在该情况下,由表面交联获得的颗粒状吸水剂不加热,因此可以不实施该冷却工序。该冷却工序是根据需要可以在该制造方法中进一步包含的其它工序。

[0092] [添加剂的添加工序]

[0093] 本发明中,可以进一步设置添加除了上述表面交联剂以外的添加剂的添加工序。该添加工序优选设置在上述聚合工序及其以后,更优选设置在上述干燥工序及其以后。在上述冷却工序或其它工序中,可以添加添加剂。作为该添加剂,例如,可以添加下述的(A)除臭成分(优选植物成分)、(B)多价金属盐、(C)无机颗粒(包括(D)复合含水氧化物)、(E)通液性提高剂、(F)其它添加物等。通过该添加,可以赋予颗粒状吸水剂以各种功能。此外,该颗粒状吸水剂中可以添加下述的(G)螯合剂。虽然使用所述添加剂的工序可以获得高物性(例如高SFC)的吸水剂,但有时添加剂自身也成为粉尘。因此,为了解决所述问题,可以优选应用本发明。

[0094] 在该制造方法中,上述(A)~(E)以及(F)的用量根据目的及附加功能而不同,通常,作为其一种的添加量,相对于100质量份吸水性树脂,为0.001~10质量份,优选为0.01~5质量份,更优选为0.002~3质量份的范围。通常,该添加量少于0.001质量份时,不能获得基于该添加剂的充分效果和附加功能,而在该添加量超过10质量份的情况下,不但不能获得与添加量相应的效果,吸水性能也会降低。

[0095] (A)除臭成分

[0096] 为了发挥除臭性,本发明的制造方法中获得的颗粒状吸水剂可以以上述量配合除臭成分,优选配合植物成分。作为植物成分,选自多酚、黄酮及黄酮类、咖啡因中的至少一种化合物是优选的,选自单宁、单宁酸、五倍子、没食子和没食子酸中的至少一种化合物是进一步优选的。除了这些植物成分以外,作为含有可添加到颗粒状吸水剂中的植物成分的植物,例如在山茶科的植物中,可列举出山茶、柃木、厚皮香等,在稻科植物中,可列举出水稻、矮竹、竹、玉米、麦等,在茜草科植物中,可列举出咖啡等。作为本发明中使用的植物成分的形式,可列举出从植物中提取的提取物(精油)、植物本身、植物加工业或食品加工业的制造工序中副产的植物渣滓和提取渣滓等,没有特别限制。

[0097] (B)多价金属盐

[0098] 为了提高通液性和吸湿时的粉体流动性,本发明的制造方法中获得的颗粒状吸水剂中可以配合多价金属盐。该多价金属盐的优选量如上所述。作为该多价金属盐,可以例举有机酸的多价金属盐和无机的多价金属盐。作为优选的无机的多价金属盐,例如可列举出氯化铝、聚氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、硫酸铝钾、硫酸铝钠、钾明矾、铵明矾、钠明矾、铝酸钠、氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硫酸镁、硝酸镁、氯化锌、硫酸锌、硝酸锌、氯化锆、硫酸锆、硝酸锆等。另外,从其与尿等吸收液的溶解性的观点考虑,优选使用它们的具有结晶水的盐。特别优选是铝化合物。在该铝化合物当中,氯化铝、聚氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、硫酸铝钾、硫酸铝钠、钾明矾、铵明矾、钠明矾、铝酸钠是优选的,硫酸铝是特别优选的。可最优选使用十八水合硫酸铝、14~18水合硫酸铝盐等含水晶体的粉末。这些可以使用仅仅一种,也可以将两种以上组合使用。从操作性以及与颗粒状吸水剂的混合性的观点来看,上述多价金属盐优选以溶液状态使用,特别优选以水溶液状态使用。

[0099] 此外,所使用的有机酸的多价金属盐及其混合方法例如被美国专利第7282262号所举例。作为本发明中使用的分子内具有7个以上碳原子数的有机酸的多价金属盐,有脂肪酸、石油酸、高分子酸等的除碱金属盐以外的金属盐。作为构成该有机酸的多价金属盐的有机酸,可例举己酸、辛酸、辛炔酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸等长链或

支化的脂肪酸；苯甲酸、肉豆蔻醚酸、环烷酸、萘甲酸、萘氧基乙酸等石油酸；聚（甲基）丙烯酸、聚磺酸等高分子酸，分子内具有羧基的有机酸是优选的，更优选的是己酸、辛酸、辛炔酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸、牛脂肪酸、蓖麻硬化脂肪酸等脂肪酸。更优选是分子内不含不饱和键的脂肪酸，例如，己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸。最优选是碳原子数 12 个以上且分子内不含不饱和键的长链脂肪酸，例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸。

[0100] (C) 无机颗粒

[0101] 为了防止吸湿时的粘连，本发明的制造方法中获得的颗粒状吸水剂中可以配合无机颗粒，尤其可以配合水不溶性无机颗粒。作为本发明中使用的无机粉末，具体地例如可列举出二氧化硅、氧化钛等金属氧化物、天然沸石、合成沸石等硅酸（盐）、高岭土、滑石、粘土、膨润土等。在这当中，二氧化硅和硅酸（盐）是更优选的，通过库尔特计数器法测定的平均粒径为 $0.001 \sim 200 \mu\text{m}$ 的二氧化硅和硅酸（盐）是更优选的。

[0102] (D) 复合含水氧化物

[0103] 为了使本发明的制造方法获得的颗粒状吸水剂显示优异的吸湿流动性（吸水性树脂或吸水剂吸湿后的粉体流动性），此外，为了发挥优异的除臭功能，可以配合含有锌与硅的复合含水氧化物或含有锌与铝的复合含水氧化物。

[0104] (E) 通液性提高剂

[0105] 通液性提高剂是指可以将后述的食盐水导流性（SFC）为 $6(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上的吸水性树脂或者吸水剂的食盐水导流性（SFC）提高到 $10(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上的非水溶性无机微粒、水溶性多价金属盐、水溶性高分子、多胺等添加剂。因此，前述（A）～（D）中例示的添加剂有时也相当于该通液性提高剂。在该制造方法中，该通液性提高剂优选是水溶性多价金属化合物或聚阳离子化合物。具体而言，选自铝化合物、锆化合物、钛化合物和具有氨基的化合物组成的组中的一种以上的化合物是更优选的。更具体地，例如，可列举出硫酸铝、钾明矾、铵明矾、钠明矾、（聚）氯化铝、它们的水合物等水溶性多价金属化合物；高分子多胺化合物，优选水溶性高分子多胺，更具体地说，重均分子量 $200 \sim 1000000$ 的聚乙烯亚胺、聚乙烯胺、聚烯丙基胺等聚阳离子化合物；硅石、氧化铝、膨润土等非水溶性无机微粒等，可以仅仅使用这些的一种，也可以将两种以上组合使用。在这些当中，从提高食盐水导流性（SFC）的观点来看，硫酸铝、钾明矾等水溶性多价金属盐导流性是优选的。另外，通液性提高剂从容易更均匀地添加到整个吸水性树脂表面、无通液性提高剂的偏析等观点来看，水溶液是优选的。相对于吸水性树脂，通液性提高剂优选以 $0.001 \sim 10$ 重量%的比例使用，更优选以 $0.01 \sim 5$ 重量%的比例使用。

[0106] (F) 其它添加物

[0107] 本发明的制造方法中获得的颗粒状吸水剂中，根据需要，在不损害本发明的效果的范围内（例如相对于 100 重量份颗粒状吸水剂，为 30 重量份以下，尤其 10 重量份以下），适宜添加消毒剂、抗菌剂、香料、各种无机粉末、发泡剂、颜料、染料、亲水性短纤维、肥料、氧化剂、还原剂、水性盐类等，由此，可以赋予各种功能。

[0108] (G) 螯合剂

[0109] 本发明中使用的颗粒状吸水剂可以含有螯合剂。对混合螯合剂的工序没有特别限制，优选将螯合剂混合到前述单体或单体溶液中。作为上述螯合剂，可列举出高分子螯合剂

和非高分子螯合剂。优选是含酸基的非高分子螯合剂,更优选使用含有磷酸或羧酸基团的非高分子螯合剂。该非高分子螯合剂中含有的酸基的数量为2~100个,尤其为2~50个,特别为2~10个。该螯合剂使用含有氮的非高分子螯合剂,另外,可以优选使用含氮的螯合剂。作为该螯合剂,例如可列举出亚氨基二乙酸、羟乙基亚氨基二乙酸、氨三乙酸、氨三丙酸、乙二胺四乙酸、羟基乙二胺三乙酸、己二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸、反式-1,2-二氨基环己烷四乙酸、双(2-羟乙基)甘氨酸、二氨基丙醇四乙酸、乙二胺-2-丙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、双(2-羟基苄基)乙二胺二乙酸和它们的盐等氨基羧酸系金属螯合剂;乙二胺-N,N'-二(亚甲基次膦酸)、乙二胺四(亚甲基次膦酸)、次氨基乙酸-二(亚甲基次膦酸)、次氨基二乙酸-(亚甲基次膦酸)、次氨基乙酸-β-丙酸-亚甲基膦酸、次氨基三(亚甲基膦酸)、环己烷二胺四(亚甲基膦酸)、乙二胺-N,N'-二乙酸-N,N'-二(亚甲基膦酸)、乙二胺-N,N'-二(亚甲基膦酸)、乙二胺四(亚甲基膦酸)、聚亚甲基二胺四(亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)、1-羟基亚乙基二膦酸以及它们的盐等磷化合物。相对于100质量份吸水性树脂,螯合剂的用量优选为10质量ppm以上且1000质量ppm以下。

[0110] 上述(B)~(E)中例示的添加剂可以作为水溶液或水分散液添加。另外,该添加剂为固体时,可以作为粉体(粒径优选为300μm以下)与吸水性树脂进行干式混合。

[0111] 另外,上述(B)和(E)可以适当地用作表面处理剂。在本申请中,表面处理是指对吸水性树脂表面或表面附近的区域进行化学或物理修饰。在此处,化学修饰是指伴有某种化学键合的修饰状态,物理修饰是指不伴有化学键合的物理包覆、附着。对表面处理中的键合形式没有限制。另外,表面处理是包括上述表面交联的概念。此外,除了利用上述表面交联剂的表面交联以外,例如利用三价铝之类的多价金属与表面羧基的离子键合所产生的表面交联也包括在表面处理中。这些表面交联是伴有与吸水性树脂的共价键或离子键之类的化学键的化学修饰。另一方面,物理修饰是指在同一吸水性树脂表面或表面附近没有采取与吸水性树脂形成的共价键或离子键之类的化学键的形式,而是通过单纯的物理附着进行修饰的状态。这种状态也包括在本申请的表面处理中。例如,如上所述的用多元醇包覆的状态、用水溶性多价金属盐以不伴有化学键的状态包覆的状态是表面处理过的状态。

[0112] 尤其,本发明中,作为提高通液性的添加剂,多价金属盐是优选的。多价金属盐优选在添加后进行混合。作为混合装置,例如可列举出圆筒型混合机、螺杆型混合机、螺杆型挤出机、桨叶混合器、诺塔型混合机(Nautamixer)、V型混合机、带型混合机、双臂型捏合机、流动式混合机、气流型混合机、旋转圆盘型混合机、辊式混合机(roll mixer)、转动式混合机、罗地格混合机等。

[0113] 另外,多价金属盐优选作为水溶液与吸水性树脂混合。水溶液的液滴的大小可以适宜调整。从防止多价金属离子(例如铝离子)渗透和扩散到吸水性树脂颗粒的内部的观点来看,水溶液相对于在规定温度下的饱和浓度优选为50%以上的浓度,更优选为60%以上的浓度,进一步优选为70%以上的浓度,还更优选为80%以上的浓度,特别优选为90%以上的浓度。当然,可以是饱和浓度(=相对于饱和浓度100%),也可以是超过饱和浓度的分散液。水溶液的温度为了调整溶解度、粘度,可以在沸点以下的范围内适宜调整,通常在大约室温左右进行混合。

[0114] [整粒工序]

[0115] 本发明中,可以设置整粒工序。虽然在前述粉碎工序和分级工序中调整了颗粒状吸水剂的粒径,但冷却工序后的颗粒状吸水剂中有时包含具有大粒径的凝聚物。该凝聚物主要是在表面交联剂的混合时、表面交联反应时生成。该整粒工序是粒度再调整的工序。进行该凝聚物的解碎处理和分级处理。这种整粒方法在美国专利第 7347330 号说明书、美国专利申请公开第 2005-011325 号说明书等中被公开。对该解碎处理和分级处理的顺序和次数没有特别限制。该整粒工序中,例如,首先对颗粒状吸水剂进行分级处理。在该分级处理中,可以使用筛子、气流分级机等分级装置。在该分级处理中,例如,通过使用具有大的筛孔的筛子,可以获得粒径大的凝聚物。这样,将粒径大的凝聚物除去之后,通过使用具有小的筛孔的筛子,可以除去其粒径小的微粉。对通过该分级处理获得的凝聚物进行解碎处理。通过该解碎处理,将构成凝聚物的颗粒分开为单个的颗粒,可以获得作为初级颗粒的颗粒状吸水剂。该解碎处理可以使用例如绞刀 (knife cutter) 式解碎机。对于通过该解碎处理而获得的解碎物,可以再次实施上述分级处理。在该整粒工序中,除去其粒径小的微粉,并且,可以获得具有所需粒径 (优选重均粒径为 200 ~ 800 μm) 的颗粒状吸水剂。从生产率的观点来看,该整粒工序优选在上述冷却工序之后实施。在该制造方法中,上述整粒装置 4h 由用于该解碎处理的装置和用于分级处理的装置构成。此外,在该整粒过程中,作为微粉含有的颗粒状吸水剂可以作为残存物得到。

[0116] [包装工序]

[0117] 本发明中,上述整粒工序之后,可以设置包装工序。包装工序是将前述整粒工序中整粒过的颗粒状吸水剂进行包装的工序。例如,在该包装工序中,转移到料斗中的颗粒状吸水剂通过上述填充装置 4i 填充到包装材料容器中。作为包装材料容器,例如可以使用柔性集装袋 (flexible container bag) 等贮藏袋。在该制造方法中,填充到贮藏袋中的颗粒状吸水剂经过规定检查后装运。

[0118] [输送工序]

[0119] 在该制造方法中,输送工序是将上述各工序中生成的聚合凝胶、颗粒状吸水性树脂、颗粒状吸水剂等产物输送到其它工序中的工序。在该输送工序中,例如,可以通过对将上述各工序中所设置的装置相互连接的上述配管 8 内的压力进行控制,将一个工序中生成的产物输送到其它工序中。在该制造方法中,例如,通过空气输送来输送聚合凝胶、颗粒状吸水性树脂、颗粒状吸水剂等产物。另外,可以使用传送带等输送机代替空气输送。即,通过借助传送带等之类的输送机连接一个工序中使用的装置与其它工序中使用的其它装置,可以将在一个工序中生成的产物输送到其它工序中。此外,在输送工序中,可以通过基于重力的自然落下来进行输送。在该制造方法中,例如,通过输送工序将上述聚合工序中生成的聚合凝胶输送到上述干燥装置 4b 内。通过输送工序,将上述干燥工序中干燥的聚合凝胶的干燥物输送到上述粉碎装置 4c 中。通过输送工序,将上述粉碎工序中获得的颗粒状吸水性树脂输送到上述分级装置 4d 中。通过输送工序,将上述分级工序中筛分的颗粒状吸水性树脂输送到上述混合装置 4e 中。通过输送工序,将上述表面交联工序中表面部分交联的颗粒状吸水剂输送到上述冷却装置 4g 中。通过输送工序,将上述冷却工序中冷却的颗粒状吸水剂输送到上述整粒装置 4h 中。或者,通过输送工序,将由上述分级工序中筛分的颗粒状吸水性树脂获得的颗粒状吸水剂输送到上述整粒装置 4h 中。通过输送工序,将上述整粒工序中整粒的颗粒状吸水剂输送到上述填充装置 4i 中。或者,通过输送工序,将上述冷却工序

中冷却的颗粒状吸水剂输送到上述填充装置 4i 中。在该制造方法中,在包含除了上述各工序以外的其它工序的情况下,也优选将在该其它工序中生成的产物通过输送工序输送到上述各工序的任一工序中。根据该制造方法,可以连续地制造颗粒状吸水剂。输送工序以外的各工序,可以直接连接,但借助输送工序连接是优选的。因此,优选存在与输送工序以外的工序数的数量相当的输送工序。从该观点来看,输送工序的数量优选为 2 以上,更优选为 3 以上,更优选为 4 以上,进一步优选为 5 以上。输送工序的数目的上限可以适宜地决定,例如为 30 以下,尤其为 20 以下。在多个输送工序中使用的输送装置可以是同一装置,也可以是不同装置。

[0120] [收集工序]

[0121] 本发明的制造方法优选包含收集工序。如上所述,在该制造方法中,由于上述粉碎工序中干燥的聚合凝胶的粉碎,会产生微粉。在上述整粒工序中的解碎处理中,也会产生微粉。此外,在上述输送工序的输送中有时也会由于颗粒状吸水性树脂和颗粒状吸水剂的磨损等而产生微粉。此外,在上述表面交联工序中的加热处理以后的工艺中,会由于颗粒状吸水剂受到损伤而产生微粉。此外,使用扫描型电子显微镜、X 射线显微分析仪等观察通过后述装置捕捉的微粒时,有时存在混杂在该微粉中的、由长径 20 μm 以上且 100 μm 以下的二氧化硅等构成的无机微粒的凝聚物(粉尘)。这种凝聚物(粉尘)的存在是由于添加剂和气体中的尘埃引起的。通过收集工序,除了微粉(吸水性树脂)以外,还可以除去该凝聚物(粉尘)。通过除去该凝聚物(粉尘),可以改善作业环境。另外,该凝聚物(粉尘)的除去有助于提高颗粒状吸水剂的物性。

[0122] 在该制造方法中,在上述各工序的任一工序中都可能存在微粉。微粉可以在进行各工序的各装置的内部和配管 8 的内部所存在的气体中含有。在该制造方法中,在上述各工序的任一工序中,微粉在工序中的气体中含有。收集工序是使用捕集材料收集该气体中的微粉的工序。如上所述,在该收集工序中,可以使用上述微粉捕捉装置 6。微粉捕捉装置 6 具有可抽吸气体的装置。通过该气体的抽吸,可以实现减压状态。另外,通过使该被抽吸的气体通过捕集材料来捕捉微粉。在该制造方法中,微粉通过上述输送工序输送到上述微粉捕捉装置 6 中。微粉捕捉装置 6 可以使用一台,也可以使用二台以上。

[0123] 微粉是指粒径比本发明的制造方法中所要获得的颗粒状吸水剂的粒径小的物质,以往通常作为废弃物处理。如下所述,颗粒状吸水剂的重均粒径(D50)(根据 JIS 标准筛分分级来规定)优选为 200 ~ 800 μm ,例如,用本发明的制造方法获得的颗粒状吸水剂的重均粒径(D50)优选为 200 ~ 450 μm 。微粉是为了使所获得的颗粒状吸水剂的重均粒径(D50)在上述范围内而被除去的残留物,具体而言,微粉的重均粒径(D50)在 10 ~ 150 μm 的范围内。优选的是,微粉最好含有 70 ~ 100 重量%,尤其 90 ~ 100 重量%的实质上小于 150 μm 的粒径(通过 JIS 标准筛分分级来规定)的颗粒。另外,作为微粉的形状,例如可列举出通过反相悬浮聚合所获得的球形微粉和通过水溶液聚合所获得的不定形微粉。另外,微粉可以进行上述表面交联处理,也可以不进行上述表面交联处理,也可以是它们的混合物。

[0124] 优选的是,微粉捕捉装置 6 设有捕集材料。该捕集材料是滤器。该捕集材料以由于气体的通过而可除去该气体中含有的颗粒(微粉等)的方式构成。优选的是,使用袋滤器作为该捕集材料。该袋滤器是在一侧具有开口的圆筒状袋。

[0125] 在该制造方法中,该微粉捕捉装置 6 通过第一配管 8a 与上述各工序中使用的装置

或连接所述装置的配管的任何一个连接。在图 1 所示的微粉捕捉装置 6 中,第一配管 8a 与图中箭头线 S1 到 S20 所示的部位的至少一个连接。该第一配管 8a 可以连接于 S1 到 S20 的任何一个部位,也可以连接于 S1 到 S20 中的多个部位,也可以连接于 S1 到 S20 的所有部位。该连接部位考虑到微粉的发生状况而适宜决定。通过该连接,存在于上述工序的任一工序中的微粉通过第一配管 8a 输送到该微粉捕捉装置 6 中。第一配管 8a 可以分支,使得可以连接于多个部位。

[0126] 在该制造方法中,气体通过第一配管 8a 导入到微粉捕捉装置 6 中。该导入可以利用后述的减压状态。该气体通过上述捕集材料。由于该通过,微粉被捕集材料捕捉。通过该捕集材料的气体排出到该微粉捕捉装置 6 的外侧。被捕集材料捕捉的微粉例如通过振动而被筛落。也可以通过吹送脉冲空气来筛掉该微粉。另外,优选的是,筛落的微粉通过第二配管 8b 而输送到后述的造粒装置 4j 中。该微粉捕捉装置 6 具有优异的微粉收集效率。根据该制造方法,可以防止制造过程中产生的微粉飞散,并且可以有效地收集该微粉。

[0127] 在该制造方法中,在该微粉捕捉装置 6 中收集的微粉通过第二配管 8b 排出。优选的是,该微粉捕捉装置 6 通过第二配管 8b 与用于进行造粒工序的造粒装置 4j 连接。以下描述造粒工序的细节。将微粉造粒而获得的造粒物经过配管 8 与上述各工序中使用的任一装置连接。在图 1 所示的微粉捕捉装置 6 中,造粒装置 4j 连接于将聚合装置 4a 与干燥装置 4b 连接的配管 8。由此,造粒的微粉通过第二配管 8b 投入到干燥工序中。该制造方法中,微粉没有被废弃,可以再利用。该再利用可有助于削减生产成本。

[0128] 在该制造方法中,即使在工序中存在湿气的情况下,该湿气也能被有效地排出。因此,可以抑制颗粒状吸水性树脂彼此凝聚、抑制颗粒状吸水性树脂在装置等上的附着,从而可以使生产稳定化。此外,在该制造方法中,由于排除了微粉的气体排出到外部,因此可以抑制微粉作为粉尘飞舞。在该制造方法中,可以维持良好的作业环境。

[0129] 此外,在该制造方法中,由于可以有效地从颗粒状吸水剂中除去微粉,因此可以获得加压下吸水倍率、通液性等物性优异的颗粒状吸水剂。而且,由于该制造方法的微粉捕集效率优异,因此,通过有效地再利用该收集的微粉,可以获得微粉再利用的生产成本上的效果。

[0130] 在该制造方法中,优选将对 JIS 12 种炭黑(粒径: $0.03 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$) 的捕集效率优异的捕集材料用于微粉捕捉装置 6。设有具有高捕集效率的捕集材料的微粉捕捉装置 6 可以防止由于微粉排出而导致的作业环境恶化,并且可以有效地收集微粉。从该观点来看,该捕集效率优选为 90% 以上,更优选为 95% 以上,进一步优选为 99.9% 以上,特别优选为 99.99% 以上。

[0131] 上述捕集材料的捕集效率例如根据 JIS B9908:2001 形式 1 的方法测定。该捕集效率可以通过市售的粉尘计来测量,可以根据通过捕集材料之前的粉尘量以及通过捕集材料之后的粉尘量来实际获得。具体地说,通过测量图 1 的第一配管 8a 内的粉尘量,可以获得通过捕集材料之前的粉尘量 $W_0 (\text{mg}/\text{m}^3)$ 。通过测量第二配管 8b 内的粉尘量,可以获得通过捕集材料之后的粉尘量 $W_f (\text{mg}/\text{m}^3)$ 。使用这样获得的 W_0 和 W_f ,根据下述计算式算出捕集效率。另外,作为该粉尘计,可列举出例如柴田科学制造的商品名“P5L 数字式粉尘计”。另外,此处测定的粉尘包含吸水性树脂的微粉和凝聚物。

[0132] [数学式 1]

[0133] 捕集效率 (%) = $(1 - W_f/W_0) \times 100$

[0134] 微粉进入捕集材料的内部时,该微粉会堵塞捕集材料。由于该堵塞,气体难以通过该捕集材料。从该观点来看,可在其表面捕捉微粉的捕集材料是优选的。通过使用这种捕集材料,可稳定地捕集微粉,而且,可以减少该捕集材料的更换频率。包括利用这种捕集材料收集微粉的工序的制造方法可有助于提高颗粒状吸水剂的生产率。对该捕集材料没有特别限制,例如可列举出由织布或无纺布构成的滤布以及膜滤器,而膜滤器是特别优选的。该膜滤器包含膜与基材。膜含有许多微细的孔或微细的间隙。这些孔或间隙在厚度方向上是连续的。该膜可以使气体通过。膜层叠在基材上。基材可以支撑膜。虽然没有图示,但基材含有许多孔或间隙。该基材可使气体通过。膜中含有的孔或间隙的尺寸小于上述颗粒状吸水剂的制造中产生的微粉的粒径。具体而言,膜中含有的孔或间隙的尺寸(孔径)优选为 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$,膜的厚度为 $0.001 \sim 1\text{mm}$ 。另外,对基材中含有的孔或间隙的尺寸(孔径)没有特别限制,只要大于膜的孔径即可。基材的厚度为 $1 \sim 5\text{mm}$ 。如果在这种范围内,微粉不会进入到膜的内部,因此,气体中含有并运送到微粉捕捉装置 6 中的微粉可以在该膜的表面被捕捉。

[0135] 在该制造方法中,由于微粉在膜的表面被捕捉,因此难以通过膜而到达基材。由于抑制了微粉侵入到膜滤器的内部,因此,可以防止由该微粉造成的膜滤器的堵塞。即,在该膜滤器中,膜表面捕捉的微粉可通过物理冲击(例如脉冲波)而简单地除去,因此,膜使用之前的质量与膜使用之后的质量之差很小。在该制造方法中,可容易适当地维持每单位时间通过该膜滤器的气体的量(以下称为渗透通量)。因此,该膜滤器可有助于降低该微粉捕捉装置 6 的压力损失。该膜滤器可减少运行成本。由此,该制造方法的生产率优异。在该制造方法中,由于可有效地从颗粒状吸水剂中除去微粉,因此可以获得加压下吸水倍率、通液性等物性优异的颗粒状吸水剂。

[0136] 从可获得大的渗透通量的观点来看,作为上述基材,可列举出织布、无纺布、海绵等。从通用性的观点来看,作为该基材,无纺布是优选的。作为该基材的材质,可列举出聚酯、聚丙烯、聚丙烯腈、尼龙、聚四氟乙烯、聚苯硫醚、玻璃纤维、芳纶纤维和聚酰亚胺。该基材的材质可以考虑到微粉捕捉装置 6 的运转条件等来适当决定。

[0137] 在该制造方法中,对膜的材质没有特别限制,从容易抖落掉被捕捉到膜表面的微粉(粉尘释放性优异)的观点来看,聚四氟乙烯是特别优选的。设有该由聚四氟乙烯形成的膜的膜滤器可有助于提高该微粉捕捉装置 6 的微粉收集效率。这种膜滤器可进一步减少运行成本。该制造方法具有优异的生产率。在该制造方法中,由于可以从颗粒状吸水剂中有效除去微粉,因此可以获得加压下吸水倍率、通液性等物性优异的颗粒状吸水剂。

[0138] 如上所述,在该制造方法中,在上述冷却工序中,可以将多价金属盐或无机颗粒配合到颗粒状吸水剂中。通过该配合,可防止颗粒状吸水剂的粘连。在该情况下,由于膜滤器的膜可以在其表面捕捉微粉,因此,可以抑制微粉侵入到膜滤器的内部。该膜滤器具有优异的耐久性。通过使用该膜滤器,可以进一步减少微粉捕捉装置 6 中的捕集材料的更换频率。因此,该膜滤器可以减少运行成本。由此,该制造方法的生产率优异。

[0139] [造粒工序]

[0140] 本发明的优选制造方法包括造粒工序。造粒工序是在微粉中添加水性液,获得造粒颗粒的工序。该微粉可在上述分级工序、上述整粒工序和上述收集工序中获得。从提高

微粉的回收率的观点来看,优选将上述收集工序中获得的微粉全部供给到该造粒工序。造粒颗粒由多个微粉构成。造粒颗粒的重均粒径为 20mm 以下,优选为 0.3 ~ 10mm,进一步优选为 0.35 ~ 5mm。优选的是,该造粒颗粒投入到上述干燥工序中,在上述聚合凝胶的共存下使之干燥。如下所述,优选的是,在该造粒工序中,使用通过用于进行上述减压状态的抽吸捕集到的微粉。即,优选的是,在该造粒工序中,使用通过收集工序所捕集的微粉。

[0141] 在该造粒工序中,所产生的造粒物是造粒颗粒,这可以通过光学显微镜观察到的下述事实来确认:各个颗粒在保持形状的状态下多个集中并凝聚、在吸液时作为多个不连续颗粒溶胀。

[0142] 在该造粒工序中,从干燥负荷的观点来看,造粒颗粒的含水率优选为 75 重量%以下,更优选为 70 重量%以下,进一步优选为 65 重量%以下(下限为超过 0 重量%且优选为 5 重量%以上)。与上述聚合凝胶的含水率相比,造粒颗粒的含水率极高的情况下,该造粒颗粒与上述聚合凝胶共存进行干燥时,有可能部分干燥不完全。

[0143] 对该造粒工序中使用的水性液的溶剂没有特别限制,例如可列举出水、含有亲水性有机溶剂(例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇等低级醇类;丙酮等酮类;二噁烷、四氢呋喃等醚类;N, N-二甲基甲酰胺等酰胺类;二甲亚砜等亚砜类等)的水溶液等。从物性、造粒强度的观点来看,理想地是,水性液含有 90 ~ 100 重量%、更优选 99 ~ 100 重量%的水,特别优选仅仅由水构成。上述水性液可以在溶剂中溶解有添加剂。该添加剂是选自由热分解型自由基聚合引发剂、氧化剂和还原剂组成的组中的至少一种添加剂。另外,在所述水性液中,在不损害本发明的效果的范围内,还可以含有少量的交联剂、螯合剂、表面活性剂等其它添加剂。例如,作为交联剂,可以使用如上所述的表面交联剂。通过在水性液中含有交联剂,预期可以减少水可溶成分、提高造粒强度。

[0144] 在该造粒工序中,作为可用作上述添加剂的热分解型自由基聚合引发剂,可以同样优选地使用聚合工序中例示的热分解型引发剂。在这些当中,过氧化物是优选的,过硫酸钠等过硫酸盐是特别优选的。这些热分解型自由基聚合引发剂可以是仅仅一种,也可以是两种以上。作为氧化剂,只要在使造粒颗粒与上述聚合凝胶共存进行干燥时可与单体反应就没有特别限制。作为该氧化剂,例如可列举出氯酸盐、溴酸盐、亚氯酸盐、次氯酸盐等无机氧化剂,作为前述热分解型自由基聚合引发剂例示的过硫酸盐、过氧化氢、叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酰等无机过氧化物或有机过氧化物等。在这些当中,过硫酸盐、过氧化氢是优选的,过硫酸盐是特别优选的。这些氧化剂可以是仅仅一种,也可以是两种以上。对还原剂没有特别限制,可以是有机系还原剂,也可以是无机系还原剂。作为该还原剂,无机系还原剂是优选的,尤其优选是硫系、磷系、氮系还原剂。具体地说,可以同样地优选使用聚合工序中例示的还原剂。在这些当中,硫系还原剂,尤其亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、焦亚硫酸盐、连二亚硫酸盐是优选的,作为它们的盐,钠盐、钾盐、铵盐是优选的。在这些当中,亚硫酸钠、亚硫酸氢钠是特别优选的。这些还原剂可以是单独一种,也可以是两种以上。作为该添加剂,在上述当中,热分解型自由基聚合引发剂是优选的,从可发挥优异的减少残留单体的效果的观点来看,特别优选以过硫酸盐作为添加剂。

[0145] 在该造粒工序中,对上述水性液中的上述添加剂的含量没有特别限制,相对于微粉,优选为 0.0001 ~ 1 重量%。在低于 0.0001 重量%时,有可能不能充分减少残留单体,另一方面,超过 1 重量%时,干燥后获得的最终颗粒状吸水剂中有可能产生着色。另外,有

时在聚合工序中使用前述添加剂（尤其热分解型自由基聚合引发剂）。在该情况下，相对于造粒前的微粉量的前述水溶液中的前述添加剂的含量为，优选相对于聚合工序中添加的添加剂量（相对于每单位重量单体成分的量）为 1 ~ 500 重量%，更优选为 5 ~ 400 重量%，进一步优选为 10 ~ 300 重量%。另外，在聚合工序中，使用前述添加剂时，聚合工序中添加的添加剂和水性液中含有的添加剂可以是相同种类，也可以是不同种类。

[0146] 在造粒工序中，对前述水性液的用量没有特别限制，相对于 100 重量份微粉，优选为 25 重量份以上且 280 重量份以下，更优选为 200 重量份以下，进一步优选为 150 重量份以下。水性液的用量超过 280 重量份时，获得了一体化的巨大凝胶状物，需要将该凝胶状物进一步干燥、粉碎来形成造粒颗粒，而且干燥要耗费巨大的负荷。另一方面，水性液的用量少于 25 重量份时，造粒强度变得不充分，在最终制品中，有可能无法发挥优异的特性、并且混合变得不均匀、造粒有可能变得困难。

[0147] 在该造粒工序中，将前述微粉造粒时，只要将前述微粉与前述水性液混合即可，尤其，在所述造粒时，优选预先加热前述水性液，此外，通过将该加热的水性液与前述微粉高速混合来造粒是优选的实施方式。由此，可以获得不是一体化的巨大凝胶状物的、可直接控制粒径的造粒颗粒。结果，不需要进一步将凝胶状物干燥、粉碎来形成造粒颗粒，并且，可以避免在获得一体化的巨大凝胶状物的情况下产生的问题，即，由于混合需要巨大的力，或者形成了凝胶状块的混炼状态，导致主链产生切断、缠绕等，使得颗粒状吸水剂自身劣化的问题。

[0148] 在该造粒工序中，在所述造粒的优选实施方式中，水性液加热时的温度通常为 40℃ 以上，优选为 50℃ 以上，更优选为 60℃ 以上，进一步优选为 70℃ 以上。另外，该温度的上限是在水性液的沸点以下，沸点可以通过添加盐类或其它溶剂、改变压力（减压、加压）等而进行各种调整。由于即使温度超过 100℃ 也没有大的变化，因此水性液的加热通常在 100℃ 以下进行。另外，在预先加热水性液时，优选的是，前述添加剂另外在室温或冷却下形成较高浓度的水性液，在即将与微粉混合之前，将该水溶液与事先加热的较大量的水性液剩余部分混合。

[0149] 在该造粒工序中，在所述造粒的优选实施方式中，优选的是，在预先加热水性液的基础上，微粉自身也被加热。该微粉加热时的温度通常为 40℃ 以上，优选为 50℃ 以上。该温度即使超过 100℃ 也没有大的变化，因此微粉的加热通常在 100℃ 以下进行。另外，在将微粉自身加热的情况下，对其方法没有特别限制，例如可以通过在干燥加热之后保温来进行，另外也可以从外部加热。

[0150] 在该造粒工序中，在所述造粒的优选实施方式中，将加热的水性液与微粉高速混合。高速混合是指直到水性液与微粉混合结束、生成造粒颗粒的时间为短时间。即，从水性液与微粉接触的时间点到生成造粒颗粒的时间，换言之，混合时间为短时间。该混合时间优选为 3 分钟以下，更优选为 1 分钟以下，最优选为 1 秒钟到 60 秒钟。在混合时间较长时，水性液与微粉的均匀混合变得困难，容易形成一体化的巨大凝胶状物。另外，混合时间长时，直到将所生成的造粒颗粒与聚合凝胶一起供给干燥工序的期间内，水性液中含有的前述添加剂分解，在干燥工序中有可能不存在充足量的添加剂。此外，混合持续长时间时，有可能导致混合结束后获得的颗粒状吸水剂的水可溶成分的增加、加压下吸水倍率的降低等颗粒状吸水剂的性能降低。

[0151] 在该造粒工序中,作为用于实现高速混合的方法,可列举出将加热过的水性液一下投入到搅拌中的微粉中的方法。即,例如用喷雾等方法缓慢添加水性液的情况下,中途,微粉形成大的凝聚块,被混炼,有可能导致颗粒状吸水剂的劣化。加热的水性液的投入时间优选为 60 秒以下,进一步优选为 30 秒以下,最优选为 10 秒以下。另外,作为实现高速混合的方法,还可列举出与上述相反的、将微粉投入到处于搅拌中的加热水性液中的方法。在该情况下,微粉的投入时间优选为 60 秒以下,进一步优选为 30 秒以下,最优选为 10 秒以下。另外,作为实现高速混合的方法,还可列举出将微粉与加热的水性液同时一起混合的方法。在该情况下,二者的投入时间优选为 60 秒以下,进一步优选为 30 秒以下,最优选为 10 秒以下。另外,连续地同时投入二者,高速混合,还可以连续地获得造粒颗粒。另外,如上所述,考虑到前述添加剂的分解,到造粒颗粒与聚合凝胶共存进行干燥为止的时间优选尽可能短,在聚合工序中连续获得聚合凝胶的情况下,优选的实施方式是将造粒颗粒与该聚合凝胶连续混合,以短时间输送到干燥工序中。

[0152] (颗粒状吸水剂)

[0153] 由本发明的制造方法获得的颗粒状吸水剂的根据 JIS 标准筛分分级所规定的重均粒径 (D50) 优选为 200 ~ 800 μm ,更优选为 200 ~ 450 μm ,更优选为 220 ~ 430 μm ,进一步优选 250 ~ 400 μm 。另外,在本发明的颗粒状吸水剂具有特定粒度分布时,可以发挥最大效果。作为优选的粒度分布,上下限 850 ~ 150 μm (JIS 标准筛 :Z8801-1(2000) 中规定)所占的颗粒,即,重均粒径 (D50) 为 150 ~ 850 μm 的颗粒相对于全部吸水剂的比例,优选为 90 ~ 100 重量%,更优选为 95 ~ 100 重量%,特别优选为 98 ~ 100 重量%。此外,相对于颗粒状吸水剂的总重量,150 μm 筛下物,即,颗粒状吸水剂中含有的重均粒径小于 150 μm 的微粉的含量优选为低于 1 重量%,更优选为低于 0.5 重量%。粒度分布优选是特定范围。其对数标准偏差 (σ/ζ) 优选为 0.20 ~ 0.50,更优选为 0.30 ~ 0.40。重均粒径 (D50)、小于 150 μm 的颗粒的含有率以及粒度的对数标准偏差 (σ/ζ) 在前述范围以外时,通液性和吸水速度有可能降低。另外,对数标准偏差和重均粒径在美国专利申请公开第 2006/0204755 号说明书中有规定。

[0154] 另外,对本发明的颗粒状吸水剂或颗粒状吸水树脂的颗粒形状没有限制。作为该颗粒形状,可以列举出球状、大致球状、(作为粉碎物)不定形破碎状、棒状、多面体状、香肠状(例如美国专利第 4973632 号)、具有皱褶的颗粒(例如美国专利第 5744564 号)等。它们可以是初级颗粒(single particle),也可以是造粒颗粒,也可以是初级颗粒与造粒颗粒的混合物。另外,颗粒可以是发泡的多孔体。优选的是,可以列举出不定形破碎状的初级颗粒或者其造粒物。

[0155] 从异臭和卫生的观点来看,颗粒状吸水剂的残留单体量优选为 0 以上且 500ppm 以下,更优选为 0 以上且 400ppm 以下,更优选为 0 以上且 300ppm 以下,更优选为 0 以上且 250ppm 以下,更优选为 0 以上且 200ppm 以下,进一步优选为 0 以上且 150ppm 以下,特别优选为 0 以上且 100ppm 以下。在上述聚合中使用的单体的主要成分为丙烯酸和/或其盐的情况下,未反应的丙烯酸和/或其盐的含量优选为 500ppm 以下。在残留单体量的测定中,在带有盖的塑料容器中的 1000g 去离子水中添加 0.5g 的吸水剂,并搅拌 2 小时。搅拌后,使用滤纸将溶胀凝胶化的吸水剂滤除,滤液用液相色谱法进行分析。另一方面,用已知浓度的单体(丙烯酸)的溶液进行同样的分析,将所得标准曲线作为外标。基于该外标,考虑

到滤液的稀释倍率,求出残留单体量。

[0156] 以上,本发明提供了具有以下物性的新型颗粒状吸水剂,该颗粒状吸水剂以表面交联的聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂为主要成分。另外,只要具有以下物性,就可以显著地发挥本发明的效果。进一步,能够优选适用于具有以下物性的颗粒状吸水剂的制造方法。

[0157] 颗粒状吸水剂对生理食盐水的无加压下吸水倍率(CRC)优选为15g/g以上。一般,在尿布等吸收性物品中使用无加压下吸水倍率低于15g/g的颗粒状吸水剂时,有可能无法获得高物性。另一方面,无加压下吸水倍率越高,可以获得更高物性的吸收性物品,因此对其上限没有特别限制,但从制造困难且成本增高的观点来看,优选为60g/g以下。该无加压下吸水倍率更优选为15~50g/g,特别优选为25~35g/g。

[0158] 由本发明的制造方法获得的颗粒状吸水剂在4.8kPa负荷下对生理食盐水的加压下吸水倍率(AAP:Absorbency against Pressure)优选为15g/g以上,更优选为22g/g以上,进一步优选为24g/g以上,最优选为25g/g以上。一般,在尿布等吸收性物品中使用加压下吸水倍率低于15g/g的颗粒状吸水剂,有可能不能获得高物性。另一方面,加压下吸水倍率越高,可以获得更高物性的吸收性物品,因此尤其对其上限没有限制,从制造困难且成本高涨的观点来看,该加压下吸水倍率的上限优选为35g/g以下。

[0159] 上述加压下吸水倍率(AAP)可以根据美国专利第6071976号中记载的方法来获得。更详细地说,测定50g/cm²(4.8kPa)下对生理食盐水的加压下吸水倍率(60分钟值)。该测定在23±2℃的环境下进行。

[0160] 本发明的制造方法中获得的颗粒状吸水剂的通液性(SFC)是表示颗粒状吸水剂或吸水剂溶胀时的液体透过性的值。该通液性(SFC)的值越大,则表示颗粒状吸水剂具有的液体透过性越高。通过除去微粉,可以提高通液性(SFC)的值。该通液性(SFC)优选为30(×10⁻⁷·cm³·s·g⁻¹)以上,更优选为50(×10⁻⁷·cm³·s·g⁻¹)以上。通液性(SFC)低于30(×10⁻⁷·cm³·s·g⁻¹)时,尿布等吸收性物品中的颗粒状吸水剂的浓度为30质量%以上,更具体地为50质量%以上的情况下,尿的吸收速度变慢,有可能引起漏出。在本申请中,该通液性(SFC)也称为食盐水导流性。

[0161] 在该制造方法中,从稳定地保持前述颗粒状吸水剂的优异物性且防止粘连的观点来看,在上述各工序中,优选使干燥的气体通过。作为该气体,其露点优选为-30℃以下,更优选为-35℃以下,特别优选为-40℃以下。在难以使干燥的气体通过的情况下,优选使加热的气体通过。对加热方法没有特别限制,可以使用热源将气体直接加热,可以通过上述各工序之间设置的各装置、配管等的加热,使通过的气体被间接加热。该加热的气体的温度优选为30℃以上,更优选为50℃以上,进一步优选为70℃以上。

[0162] 本发明中,上述各工序中的至少一个工序在减压状态下进行。本发明的一个例子为颗粒状吸水剂的制造方法,其包括:获得聚合凝胶的聚合工序;将上述聚合凝胶干燥获得干燥物的干燥工序;将上述干燥物或上述聚合凝胶粉碎,获得颗粒状吸水性树脂的粉碎工序;将上述颗粒状吸水性树脂筛分的分级工序;将上述各工序中生成的产物输送到其它工序的输送工序以及可进一步含有的其它工序,选自上述粉碎工序、上述分级工序、上述可进一步含有的其它工序、以及上述粉碎工序之后的上述输送工序中的一个以上的工序在减压状态下进行。上述可进一步含有的其它工序例如是选自整粒工序、表面交联工序、冷却工序和包装工序中的一个或两个以上的工序。可进一步含有的其它工序在本发明中不是必须

的。

[0163] 对哪一个工序在减压状态下进行没有限制。优选的是,粉碎工序在减压状态下进行。优选的是,分级工序在减压状态下进行。优选的是,整粒工序在减压状态下进行。优选的是,与粉碎工序紧接的输送工序在减压状态下进行。优选的是,粉碎工序以后的输送工序在减压状态下进行。优选的是,在粉碎工序与分级工序之间的输送工序在减压状态下进行。优选的是,选自上述粉碎工序、上述分级工序、上述整粒工序、以及上述粉碎工序之后的上述输送工序中的一个以上的工序在减压状态下进行。表面交联工序、包装工序可以在减压状态下进行。优选的是,上述粉碎工序、上述分级工序、上述整粒工序以及这些工序之间的上述输送工序在减压状态下进行。尤其,粉碎工序及其以后的工序中,微粉容易浮游。上述制造工序中,包含微粉的气体(空气)可以从各装置、配管等中漏出。在包含微粉的气体漏出的情况下,工场内的空气中含有的微粉量增加,可使作业环境恶化。另外,由于含有微粉的空气漏出,微粉的回收率降低。通过上述减压状态,可以有效地抑制上述从装置、配管等中的漏出。另外,通过这些减压状态,含有微粉的气体(空气)可以有效地引导到微粉捕捉装置6中。在该情况下,微粉捕捉装置6优选设有减压装置。该减压装置是可产生减压状态的装置。该减压装置可以通过气体的抽吸而产生减压状态。通过该减压装置,由于各工序中的空气被吸入到微粉捕捉装置6中,因此,可以有效地利用微粉捕捉装置6来捕捉微粉。粉碎工序后的至少一个工序中,工序中可以为减压状态。

[0164] 尤其,在粉碎工序中,微粉容易飞散。因此,粉碎工序优选在减压状态下进行。另外,整粒工序通常具有用于将微粉解碎的工序,该解碎工序中,通常使用粉碎机。在整粒工序中使用粉碎机的情况下,容易发生微粉的飞散。因此,整粒工序优选在减压状态下进行。这样,伴有吸水性树脂或吸水剂的粉碎的工序优选在减压状态下进行。

[0165] 另外,如上所述,将微粉造粒和再利用时,优选将包含微粉的造粒颗粒投入到例如干燥工序中。在该情况下,可以从造粒颗粒中再分离微粉。另外,在造粒工序中,微粉可以不造粒而残留。因此,在投入了造粒颗粒以后的工序中,微粉会在空气中浮游。从这种观点来看,粉碎工序之前的工序可以在减压状态下进行。另外,在图1中,从分级装置4d到造粒工序4j的输送工序(微粉输送工序)可以在减压状态下进行,从整粒装置4h到造粒工序4j的输送工序(微粉输送工序)可以在减压状态下进行。这样,例如,减压装置可以在图1的工序S1到工序S20之间的一个以上部位安装。从提高减压所产生的效果的观点来看,优选的是,减压装置在图1的工序S1到工序S20之间的两个部位以上,更优选四个部位以上安装。从经济性的观点来看,减压装置可以在图1的工序S1到工序S20之间的二十个部位以下,更优选十个部位以下安装。

[0166] 对减压装置没有特别限制,只要可实现减压状态即可。该减压装置可以是单纯进行排气的排气装置,也可以是使抽吸的气体通过过滤器之后排出该气体的抽吸排气装置。通过该排气,可以有效地除去工序中的湿气。设有减压装置的上述微粉捕捉装置6是设有可捕捉微粉的过滤器的抽吸排气装置。作为上述排气装置,可列举出排气扇、排气鼓风机。另外,根据工序、装置适宜调整减压度时,从容易提高减压度以减少微粉的观点来看,排气鼓风机是优选的。

[0167] 图2所示为设备2中的粉碎装置4c和分级装置4d的示意结构的一个例子。粉碎装置4c具有第一粉碎装置4c1、第二粉碎装置4c2以及工序中配管12。分级装置4d可以

设置二台。

[0168] 在本实施方案中,进行两阶段的粉碎工序。供给到干燥工序的干燥物被输送到第一粉碎装置 4c1 中。通过该第一粉碎装置 4c1,进行第一阶段的粉碎工序,获得了第一粉碎物。该第一粉碎物经由工序中配管 12 供给到第二粉碎装置 4c2。第二粉碎装置 4c2 可以设置二台。工序中的配管 12 有分支,第一粉碎物分别供给二台第二粉碎装置 4c2。通过第二粉碎装置 4c2,第一粉碎物可以被粉碎得更细,获得第二粉碎物。该第二粉碎物供给分级装置 4d。第二粉碎物供给二台分级装置 4d。在用分级装置 4d 分级的分级物中,具有所需粒径的分级物供给表面交联工序(混合装置 4e)。另外,在分级物中,粒径过小的分级物作为微粉供给造粒工序(造粒装置 4j)。分级物中粒径过大的分级物再次供给第一粉碎装置 4c1。

[0169] 图 2 中用箭头表示的部位是安装排气装置的部位。如箭头 S41 和 S42 所示,排气装置被安装在第一粉碎装置 4c1 上。第一粉碎装置 4c1 上,在两个部位安装有排气装置。如箭头 S43 和 S44 所示,排气装置被安装在第二粉碎装置 4c2 上。此外,如箭头 S51 和 S52 所示,排气装置安装在将第二粉碎装置 4c2 与分级装置 4d 连接的配管 8 上。安装有该排气装置的装置或配管处于减压下。这样,在图 2 的实施方案中,紧接着粉碎工序进行的输送工序在减压状态下进行。这样,排气装置等减压装置可以安装在制造设备的各装置、各配管上。在上述工序中配管 12 上也可以安装减压装置。可以在每一个排气部位设置一台排气装置,也可以将一台排气装置连接于多个排气部位。另外,在将减压装置安装在工序中配管上的情况下,意味着包含该工序中配管的工序在减压状态下进行。

[0170] 图 3 所示为设备 2 中的整粒装置 4h 的结构示意的一个例子的图。整粒装置 4h 包括料斗 4h1、粉碎机 4h2、分级装置 4h3、料斗 4h4 和工序中配管 12。

[0171] 经过冷却工序的颗粒状吸水剂可以暂时贮存在料斗 4h1 中。接着,颗粒状吸水剂从料斗 4h1 输送到粉碎机 4h2 中。在该粉碎机 4h2 中解碎的颗粒状吸水剂输送到分级装置 4h3 中。在通过分级装置 4h3 分级的分级物当中,具有所需粒径的分级物供给填充装置 4i。另外,分级物当中,粒径过小的分级物作为微粉经由料斗 4h4 供给造粒工序 4j。分级物当中,粒径过大的分级物再次输送到粉碎机 4h2。该输送通过传送带 14 进行。即,过大的分级物经由传送带 14 从分级装置 4h3 返回到粉碎机 4h2。

[0172] 图 3 中箭头所示的部位是安装排气装置的部位。如箭头 S141 所示,排气装置安装在料斗 4h1 上。如箭头 S142 所示,排气装置安装在粉碎机 4h2 上。如箭头 S143 所示,排气装置安装在以传送带 14 作为输送手段的工序中的配管 12 上。如箭头 S144 所示,排气装置安装在料斗 4h4 上。料斗 4h4 是用于贮存微粉的料斗。安装有该排气装置的装置或配管处于减压下。这样,排气装置等减压装置可以安装在制造设备的各装置或各配管上。每一个排气部位可以设置一台排气装置,也可以将一台排气装置连接于多个排气部位。

[0173] 对图 2 和图 3 中所说明的通过上述排气装置排出的气体的处理方法没有限制。该排气可以输送到微粉捕捉装置 6 中,也可以进行其它处理。排气可以仅仅简单地排出到工序的外部。通过该排气,可以有效地除去工序中的湿气。

[0174] 通过上述排气装置,工序中可以处于减压状态。本申请中的“工序中”是包括以下(a)~(c)的概念。

[0175] (a) 进行该工序的装置或配管等的内部。

[0176] (b) 覆盖进行该工序的装置或配管等的外罩的内部。

[0177] (c) 放置进行该工序的装置或配管等的房屋的内部。

[0178] 对于装置、配管等具有实质上封闭的空间,可将装置的内部减压的情况下,可以采用上述 (a)。在难以将装置自身的内部减压的情况下,可以采用上述 (b) 或上述 (c)。

[0179] “减压状态”是指气压比大气压低的状态。另外,“相对于大气压的减压度”是指与大气压的压力差,气压比大气压低时表现为正 (+) 值。例如,在大气压为标准大气压 (101.3kPa) 的情况下,“减压度为 10kPa”是指气压为 91.3kPa。在本申请中“相对于大气压的减压度”也简称为“减压度”。

[0180] 从提高由减压产生的上述效果的观点考虑,减压度的下限值优选为超过 0kPa,更优选为 0.01kPa 以上,更优选为 0.05kPa 以上。从抑制系统内的粉末的上扬的观点以及抑制排气装置的过高成本的观点来看,减压度的上限值优选为 10kPa 以下,更优选为 8kPa 以下,更优选为 5kPa 以下,进一步优选为 2kPa 以下。减压度的优选数值范围可以在上述下限值与上述上限值之间任意选择。

[0181] 由于本发明的制造方法包括上述减压状态的工序,因此可以连续而稳定地生产颗粒状吸水剂。该制造方法的微粉捕集效率优异。这种制造方法可有助于稳定化在优选为 500kg/小时以上,进一步优选为 1000kg/小时以上,特别优选为 1500kg/小时以上的生产规模(上限为 10000kg/小时)中连续获得的制品的吸水特性。在捕集材料中收集的微粉为总生产量的 10 质量%以上的情况下,该制造方法变得更有效。在捕集材料中收集的微粉为总生产量的 5 质量%以下的情况下,该制造方法更有效。捕集材料中所收集的微粉为总生产量的 3 质量%以下的情况下,该制造方法可以维持所得制品的高品质,因此是有效的。

[0182] 如上所述,本发明中,利用减压状态,可以除去含有湿气的空气,因此可容易地进行除湿。通过除湿,可以稳定地生产,并且可以抑制颗粒状吸水剂的凝聚物性降低。此外,通过上述减压状态,可以有效地抑制上述从装置、配管等中的漏出。另外,利用这些减压状态,可以容易地回收空气中的微粉。另外,利用减压状态,可有效地实施输送工序。通过减压状态,可以将输送对象物进行空气输送。即,通过利用减压状态的空气输送,可以输送聚合凝胶、颗粒状吸水性树脂、颗粒状吸水剂等产物。通过利用该减压状态的空气输送,可以进行有效的连续生产。

[0183] 上述各工序可以通过同一或不同的装置间歇进行,优选的是,将上述各工序连接,进行连续生产。可以适当决定各工序中的处理时间。各工序中的处理时间例如如下所述。聚合工序的处理时间例如为 0.1 分钟以上且 10 小时以下,特别是 1 分钟以上且 1 小时以下。干燥工序的处理时间例如为 0.1 分钟以上且 10 小时以下,特别是 1 分钟以上且 1 小时以下。粉碎工序的处理时间例如为 0.01 秒以上且 1 小时以下,特别是 0.1 秒以上且 0.5 小时以下。分级工序的处理时间例如为 0.01 秒以上且 1 小时以下,尤其是 0.1 秒以上且 0.5 小时以下。输送工序的处理时间例如为 0.01 秒以上且 1 小时以下,尤其是 0.1 秒以上且 0.5 小时以下。表面交联工序的处理时间为 0.1 分钟以上且 5 小时以下,尤其是 1 分钟以上且 1 小时以下。冷却工序的处理时间例如为 1 分钟以上且 2 小时以下,尤其是 0.1 小时以上且 1 小时以下。整粒工序的处理时间例如为 1 分钟以上且 2 小时以下,尤其是 0.1 小时以上且 1 小时以下。优选的是,全部工序中的 2 个部位以上,尤其是 3 个部位以上,尤其是 4 个部位以上,尤其是 5 个部位以上处于减压下。从提高颗粒状吸水剂的物性的观点来看,在上

述粉碎工序及其以后的处理时间当中,减压状态的时间所占的比例 Rd 优选为 40%以上,更优选为 50%以上,进一步优选为 60%以上,进一步优选为 70%以上,进一步优选为 80%以上,特别优选为 90%以上。对 Rd 的上限没有特别限制,优选为 100%以下。另外,从粉碎工序的开始时间点直到最终工序(包装工序等)的结束时间点所需的时间(合计所需时间)为 T1。例如,在存在包装工序的情况下,该时间 T1 是从上述粉碎工序直到上述包装工序所需的时间。在该时间 T1 当中,工序中的制造对象物(颗粒状吸水性树脂等)在减压状态下的时间为 T2 时,上述比例 Rd(%) 通过下式来算出。

[0184] [数学式 2]

$$[0185] \quad Rd = [T2/T1] \times 100$$

[0186] 另外,对上述 T1 没有限定。通常,上述 T1 为 0.5 小时以上且 24 小时以下,尤其为 1 小时以上且 20 小时以下。

[0187] 以往,为了防止热劣化,减压聚合、减压干燥在吸水性树脂的技术领域中是已知的。与此相对,在本发明中,如上所述,以与以往完全不同的目的(提高通液性等),将粉碎工序及其以后的工序在减压状态下进行。

[0188] 从提高通液性等物性的观点考虑,本发明的颗粒状吸水剂的更优选的制造方法是如下的制造方法:其必须包括获得聚合凝胶的聚合工序;将上述聚合凝胶干燥获得干燥物的干燥工序;将上述干燥物粉碎的粉碎工序;将上述颗粒状吸水性树脂筛分的分级工序;使上述颗粒状吸水性树脂的表面附近交联,获得颗粒状吸水剂的表面交联工序;将上述颗粒状吸水剂投入到包装材料容器中进行包装的包装工序以及将上述各工序中生成的产物输送到其它工序的输送工序,进一步包括选自将进行上述表面交联工序的颗粒状吸水剂冷却的冷却工序和将上述颗粒状吸水剂整粒的整粒工序组成的组中的 0 个工序以上且 2 个工序以下,从上述粉碎工序直到上述包装工序的处理时间中的 50%以上在减压状态下进行。优选的是,该制造方法包括选自由上述冷却工序和上述整粒工序组成的组中的 1 个工序以上且 2 个工序以下。

[0189] 另外,在本发明中,对聚合工序、干燥工序中的压力没有特别限制,从颗粒状吸水剂的物性的观点考虑,这些工序可以在常压(大气压)下进行。

[0190] 输送工序优选在减压状态下进行,利用加压的输送工序也是优选的。即,输送工序优选在减压状态或加压状态下进行。作为利用加压的输送工序,可列举出空气输送。即,优选组合使用利用加压的输送和利用减压的输送,进行加压输送还是减压输送没有特别限制,可以选择任意的输送方法。

[0191] 与机械输送相比,空气输送具有很多优点。作为空气输送的优点,可列举出机械部分少、机械故障少,耐久性优异,与传送带等不同,不需要返回线路、是单向(one way)的,异物难以混入等。通过用减压装置从输送目的地抽吸空气,可以实现减压空气输送。即,通过用减压装置从输送目的地抽吸空气,使输送工序在减压状态下进行,并且可以实现从输送起点到输送目的地的空气输送。这样,本发明的输送工序可以为空气输送。本发明的输送工序可以为减压空气输送。另外,也可以采用利用加压的输送工序。本发明的输送工序可以为加压空气输送。作为加压空气输送的优点,可列举出可以使配管尺寸变细以及通过使用干燥空气用于加压而可以抑制配管内的结露。

[0192] 在本发明中,除聚合工序、干燥工序和输送工序以外的所有工序中的压力也可以

为加压状态。通过设为加压状态,可以防止尘、埃等侵入到装置、配管等中,可以减少异物混入到颗粒状吸水性树脂、颗粒状吸水剂中,因此可以获得高品质的颗粒状吸水剂。另外,本发明的制造方法中,将聚合工序、干燥工序和输送工序以外的工序设为减压状态还是设为加压状态没有特别限制,可以选择任意的状态。

[0193] 另外,“加压状态”是指气压比大气压高的状态。另外,“相对于大气压的加压力”是指与大气压的压力差,在气压比大气压高的情况下表现为正(+)值。例如,在大气压为标准大气压(101.3kPa)的情况下,“加压力为10kPa”是指气压为111.3kPa。在本申请中,“相对于大气压的加压力”简称为“加压力”。另外,加压力可以是0~1MPa。

[0194] 从抑制工序中的吸湿、结露的观点来看,在至少一个工序中的空气的优选温度 T_a 为25℃以上,更优选为30℃以上,进一步优选为50℃以上。温度过高时,颗粒状吸水剂的物性有时反而降低,因此该温度 T_a 优选为150℃以下。从生产稳定化的观点来看,该优选的温度 T_a 尤其优选在粉碎工序、分级工序和整粒工序中采用。在这些工序中发生吸湿或结露的情况下,容易妨碍稳定的生产。另外,在制造设备中存在的料斗等的贮存部,由于大量的颗粒状吸水性树脂贮存较长时间,容易发生湿气的吸收。另外,在料斗等贮存部内发生凝集的情况下,颗粒状吸水性树脂难以从贮存部的排出口排出,因此容易妨碍稳定的生产。从这些观点来看,在制造设备中存在的贮存部中,N个(N为1以上的整数)贮存部的内部空气优选设为上述优选的温度 T_a 。从稳定生产的观点来看,上述N优选为1以上,更优选为2以上,进一步优选为3以上。从经济性的观点来看,上述N优选为15以下,更优选为10以下。另外,由于在配管中发生凝聚时容易发生配管的闭塞,因此,容易妨碍稳定的生产。为了加热贮存部(料斗)或配管的内部空气,优选在料斗、配管等的外侧配置加热部件。作为该加热部件,可以采用带式加热器等电热器、可透过高温蒸汽或加热的液体的管或夹套等。从容易处理的观点来看,上述液体优选是水。从导热性的观点来看,上述加热部件(管等)的材质优选为金属,铜或铜系合金是更优选的。该加热部件优选在料斗等贮存部的外面卷绕。

[0195] 实施例

[0196] 以下通过实施例来表明本发明的效果,然而,不应根据该实施例的记载对本发明作出限定性解释。另外,本说明书中“质量份”与“重量份”,“质量%”与“重量%”具有相同含义。

[0197] (CRC的测定)

[0198] 对生理食盐水的无加压下吸水倍率(CRC)可如下获得。首先,精确量取约0.2g颗粒状吸水剂(该重量为下式的“颗粒状吸水剂的质量”),均匀地投入到无纺布制的袋(60mm×85mm)中,并浸渍到调温至 $25\pm 2^\circ\text{C}$ 的生理食盐水(约200g)中。30分钟后,将该袋取出,使用离心分离机(KOKUSAN CO., LTD. 制造, H-122型小型离心分离机)在250G($250\times 9.81\text{m/s}^2$)下脱水3分钟。接着,测定该脱水过的袋的质量 $W_4(\text{g})$ 。另外,对不含颗粒状吸水剂的无纺布制的袋进行同样的操作,测定该袋的质量 $W_3(\text{g})$ 。然后,使用这些质量 W_4 和 W_3 ,按照下式算出无加压下吸水倍率。

[0199] [数学式3]

[0200] $\text{CRC}(\text{g/g}) = [(W_4 - W_3) / \text{颗粒状吸水剂的质量}] - 1$

[0201] (AAP的测定)

[0202] 4.8kPa加压下的对生理食盐水的加压下吸水倍率(AAP4.8kPa)可以如下获得。首

先,准备内径 60mm 的塑料制支撑圆筒,在该支撑圆筒的底部焊接有 400 目的不锈钢制金属丝网(筛孔 38 μ m)。接着,在该金属丝网上,均匀地散布 0.900g 颗粒状吸水剂,在其上承载外径稍小于 60mm、与支撑圆筒的壁面之间不产生间隙而且可上下滑动的柱塞(盖板)。接着,测定支撑圆筒、颗粒状吸水剂和柱塞的质量 W_6 (g)。接着,通过将砝码承载在该柱塞上,调整成对颗粒状吸水剂均匀地施加 4.8kPa 的压力。这样调整的状态为该加压下吸水倍率的测定装置。接着,在直径为 150mm 的培替氏培养皿的内侧,放置直径 90mm、厚度 5mm 的玻璃滤器,加入调温至 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 的生理食盐水,使其与玻璃滤器的上表面处于同一水平。在该玻璃滤器的上表面,放置 1 张直径 9cm 的滤纸(东洋滤纸株式会社制造, No. 2),使得滤纸的整个表面被润湿,再除去过剩的生理食盐水。接着,将上述测定装置放置在滤纸上,使生理食盐水在加压下被吸收。在生理食盐水的液面比玻璃滤器的上表面低时,追加生理食盐水,保持液面水平一定。1 小时后,取出测定装置,测定除去砝码后的质量 W_5 (g)。质量 W_5 是支撑圆筒、溶胀的吸水剂和柱塞的合计质量。然后,使用这些质量 W_5 和 W_6 ,根据下式算出 4.8kPa 加压下的加压下吸水倍率 (AAP) (4.8kPa) (g/g)。其中,式中的 W_s 表示颗粒状吸水剂的质量 (g)。

[0203] [数学式 4]

$$[0204] \quad \text{AAP}(4.8\text{kPa}) (\text{g/g}) = (W_6 - W_5) / W_s$$

[0205] 使用本发明的制造方法获得的颗粒状吸水剂而形成的吸收性物品例如可以通过将颗粒状吸水剂和根据需要的亲水性纤维等成形为薄片状等来获得。在不能使用亲水性纤维的情况下,通过使颗粒状的颗粒状吸水剂固定在纸、无纺布上来获得吸收性物品。这种吸收性物品中的颗粒状吸水剂的含量(芯浓度)例如为 10 ~ 100 重量%,优选为 30 ~ 100 重量%,更优选为 50 ~ 100 重量%。另外,理想地是,将该吸收性物品调整成密度为 0.06 ~ 0.5g/cc 的范围、定量(grammage)为 0.01 ~ 0.2g/cm² 的范围。另外,作为所使用的纤维基材 34,例如可以列举出粉碎的木材纸浆、棉籽绒、交联纤维素纤维、人造丝、棉、羊毛、醋酸酯、维尼纶等亲水性纤维等,它们优选通过气流成网法 (air-laid) 形成。

[0206] 由本发明的制造方法获得的颗粒状吸水剂中含有的微粉的量很少。在这种颗粒状吸水剂中,可抑制微粉对通液性的阻碍。该颗粒状吸水剂的通液性优异。因此,本发明的制造方法可理想地用作要求通液性 (SFC) 特别高的颗粒状吸水剂的制造方法。

[0207] (SFC 的测定)

[0208] 在食盐水导流性 (SFC) 的测定中,将 0.900g 的吸水剂均匀地投入到容器内。该吸水剂在人工尿中浸渍,并在 2.07kPa 下加压。60 分钟之后,记录溶胀的吸水剂(凝胶层)的高度。在吸水剂处于 2.07kPa 下加压的状态下,使 0.69 质量%食盐水通过凝胶层。将此时的室温调整至 20 $^\circ\text{C}$ 到 25 $^\circ\text{C}$ 。使用计算机和天平,每隔 20 秒记录一次通过凝胶层的液体量,算出所通过的液体的流速 $F_s(T)$ 。流速 $F_s(T)$ 通过增加质量 (g) 除以增加时间 (s) 来算出。将食盐水的静水压恒定且获得了稳定的流速的时间作为 T_s ,仅将自 T_s 之后的 10 分钟内测量的数据用于流速计算。由自 T_s 之后的 10 分钟内测量的流速获得 $F_s(T = 0)$ 的值。该值是通过凝胶层的最初的流速。绘制 $F_s(T)$ 与时间的关系曲线,根据由最小二乘法获得的结果计算 $F_s(T = 0)$ 。食盐水导流性 (SFC) 通过下述数学式算出。

[0209] [数学式 5]

$$[0210] \quad \text{SFC} = (F_s(t = 0) \cdot L_0) / (\rho \cdot A \cdot \Delta P)$$

[0211] 在该数学式中, L_0 是凝胶层的高度 (cm), ρ 是食盐水的密度 (g/cm^3), A 是凝胶层的截面积 (cm^2), ΔP 是凝胶层的静水压 (dyne/cm^2)。上述人工尿是将 0.25g 的二水合氯化钙、2.0g 氯化钾、0.50g 的六水合氯化镁、2.0g 硫酸钠、0.85g 磷酸二氢铵、0.15g 的磷酸氢二铵和 994.25g 的纯水混合而获得的。根据美国专利第 5849405 号说明书中记载的 SFC 试验来进行这种评价。

[0212] [实施例 1]

[0213] 使用图 1 中所示的制造设备, 连续生产颗粒状吸水剂。该制造设备具有每小时生产 1500kg 颗粒状吸水剂的能力。该制造设备中产生的微粉经由配管 S4 ~ S20 和配管 8a 收集到微粉捕捉装置 6 中。此外, 微粉捕捉装置 6 中收集的微粉经由配管 8b 供给造粒装置 4j 中。另外, 使用袋滤器作为捕集材料, 所述袋滤器是由膜 (材质: 聚四氟乙烯, 孔径: $2.5\mu\text{m}$, 厚度: 0.02mm , 捕集效率: 99.9%) 与基材 (材质: 聚酯, 平均孔径: $50\mu\text{m}$, 厚度: 2.3mm , 捕集效率: 50%) 构成的膜滤器。捕集材料中收集的微粉为总生产量的 2 质量% 以下。

[0214] 另外, 分级工序中分离的微粉和整粒工序中分离的微粉各自经由配管 8 供给造粒装置 4j。在造粒装置 4j 中, 将微粉捕捉装置 6 中收集的微粉、分级工序中分离的微粉以及整粒工序中分离的微粉混合, 进行造粒。另外, 在该造粒工序中, 作为水性液, 相对于 100 重量份微粉, 使用 110 重量份温水, 微粉的温度为 60°C , 水性液的温度为 70°C , 用混合装置桨叶混合器进行 0.3 秒钟高速连续混合。造粒后的造粒颗粒 (平均粒径: $0.5 \sim 3\text{mm}$, 含水率: 55 质量%) 经由配管 8 供给聚合工序与干燥工序之间的输送配管。

[0215] 由于微粉捕捉装置 6 中设有减压装置 (抽吸装置), 因此用配管与微粉捕捉装置 6 连接的各装置和配管处于减压状态。然而, 从整粒工序到包装工序的输送配管中, 由于进行空气输送, 因此处于加压状态。另外, 各工序的减压度和加压度如下所述。

[0216] [表 1]

[0217] 粉碎工序 (S4) : 减压 $0.28 \sim 0.31\text{kPa}$; 2 ~ 3 分钟

[0218] 第一粉碎装置 4c1 : 减压 $0.28 \sim 0.30\text{kPa}$

[0219] 第二粉碎装置 4c2 : 减压 $0.30 \sim 0.31\text{kPa}$

[0220] 分级工序 (S6) 4d : 减压 $0.08 \sim 0.10\text{kPa}$; 1 ~ 2 分钟

[0221] 表面交联工序 : 减压 $0.10 \sim 0.65\text{kPa}$; 1 小时

[0222] 混合装置 (S8) 4c : 减压 $0.46 \sim 0.48\text{kPa}$

[0223] 混合装置 - 加热装置之间的输送工序 (S9) : 减压 $0.50 \sim 0.65\text{kPa}$

[0224] 加热装置 (S10) 4f : 减压 $0.10 \sim 0.12\text{kPa}$

[0225] 冷却工序 (S12) 4g : 减压 $0.05 \sim 0.08\text{kPa}$; 1 小时

[0226] 整粒工序 (S14) : 减压 $0.11 \sim 0.69\text{kPa}$; 25 ~ 30 分钟

[0227] 料斗 4h1 : 减压 0.21kPa

[0228] 粉碎机 4h2 : 减压 0.18kPa

[0229] 分级机 4h3 : 减压 0.11kPa

[0230] 料斗 4h4 : 减压 0.69kPa

[0231] 传送带 14 : 减压 0.21kPa

[0232] 整粒工序 - 包装工序之间的输送工序 (S15) : 加压 $0.2 \sim 0.5\text{MPa}$; 1 ~ 15 分钟

[0233] 包装工序 (S16) 4i : 减压 0.20kPa ; 5 ~ 7 分钟

[0234] 上述以外的输送工序:减压 0.50 ~ 0.65kPa ;0.1 秒钟~ 1 分钟

[0235] 在中和率 75 摩尔%的丙烯酸偏钠盐(以下称为“单体”)水溶液中,添加 0.06 摩尔%(相对于单体总摩尔数)聚乙二醇二丙烯酸酯(平均 n 数=9),单体浓度为 38 重量%。另外,上述“平均 n 数”是指聚乙二醇链中的环氧乙烷聚合度的平均数。

[0236] 向所得单体水溶液中吹入氮气,将溶解氧浓度调整为 0.5 重量 ppm。接着,通过管线混合将 0.14g(相对于 1 摩尔单体)过硫酸钠与 0.005g(相对于 1 摩尔单体)L-抗坏血酸混合。

[0237] 将该管线混合中获得的混合物供给到两端具有堰的平面钢带上,使混合物的厚度为 25mm,在 95℃下连续静置 30 分钟进行水溶液聚合,获得含水状态的聚合凝胶(聚合工序)。

[0238] 将该聚合凝胶用孔径 7mm 的碎肉机细分为 1mm。将细分化的聚合凝胶置于带式干燥机的多孔板上,使其厚度为 50mm,在 180℃下热风干燥 30 分钟,获得了颗粒状吸水性树脂(干燥工序)。

[0239] 将所得颗粒状吸水性树脂供给三段辊磨机(辊隙从上到下为 1.0mm/0.55mm/0.42mm),进行粉碎(粉碎工序)。此后,用具有筛孔 850 μm 和 150 μm 的金属筛网的分级装置将该粉碎物分级,获得了粒径 150 ~ 850 μm 的颗粒为 98 重量%的颗粒状吸水性树脂(分级工序)。另外,该颗粒状吸水性树脂的无加压下吸水倍率(CRC)为 35(g/g)。

[0240] 接着,将表面处理剂溶液和颗粒状吸水性树脂供给高速连续混合机(桨叶混合器/1000rpm),进行混合,其中,相对于 100 重量份颗粒状吸水性树脂,该表面处理剂溶液调整成 1,4-丁二醇为 0.30 重量份,丙二醇为 0.50 重量份,纯水为 2.70 重量份。接着,用调整至 200℃的桨式干燥机(槽型搅拌式干燥机)加热 40 分钟(表面交联工序)。

[0241] 此后,使用桨式干燥机(槽型搅拌式干燥机),冷却至 60℃(冷却工序),使用筛孔 850 μm 和 150 μm 的金属筛网进行分级,获得了作为粒径为 150 ~ 850 μm 的制品的颗粒状吸水剂(整粒工序)。进一步,将该颗粒状吸水剂投入到包装材料容器中(包装工序),作为制品装运。

[0242] 本实施例 1 中,从粉碎工序的开始时间点到包装工序的结束时间点所需的时间 T1 为 3 小时。另外,工序中的制造对象物在减压状态下的时间 T2 为 2.8 小时(Rd 值=约 93%)。

[0243] [比较例 1]

[0244] 除了不将配管 S4 ~ S20 与配管 8a 连接以外,进行与实施例 1 同样的操作,制造颗粒状吸水剂。因此,只有整粒工序与包装工序之间的进行空气输送的输送工序为加压状态,其它工序为常压状态。

[0245] [实施例 2]

[0246] 使用图 1 所示的制造设备,连续生产颗粒状吸水剂。该制造设备具有每小时生产 1500kg 的颗粒状吸水剂的能力。配管 S4、S5、S14 经由配管 8a 连接于微粉捕捉装置 6,并收集粉碎工序、粉碎工序与分级工序之间的输送工序以及整粒工序中产生的微粉。此外,微粉捕捉装置 6 中收集的微粉经由配管 8b 供给造粒装置 4j 中。另外,作为捕集材料,使用袋滤器,它是由膜(材质:聚四氟乙烯,孔径:2.5 μm,厚度:0.02mm,捕集效率:99.9%)与基材

(材质:聚酯,平均孔径:50 μm ,厚度:2.3mm,捕集效率:50%)构成的膜滤器。

[0247] 另外,分级工序中分离的微粉和整粒工序中分离的微粉各自经由配管 8 供给造粒装置 4j。在造粒装置 4j 中,将微粉捕捉装置 6 中收集的微粉、分级工序中分离的微粉以及整粒工序中分离的微粉混合,进行造粒。另外,在该造粒工序中,作为水性液,相对于 100 重量份微粉,使用 110 重量份温水,微粉的温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,水性液的温度为 70 $^{\circ}\text{C}$,用混合装置桨叶混合器进行 0.3 秒钟高速连续混合。造粒后的造粒颗粒(平均粒径:0.5 ~ 3mm,含水率:55 质量%)经由配管 8 供给聚合工序与干燥工序之间的输送配管。

[0248] 由于微粉捕捉装置 6 中设有减压装置(抽吸装置),因此通过配管与微粉捕捉装置 6 连接的各装置和配管处于减压状态。另外,各工序的减压度如下所述。

[0249] [表 2]

[0250] 粉碎工序(S4):减压 0.28 ~ 0.31kPa

[0251] 第一粉碎装置 4c1:减压 0.28 ~ 0.30kPa

[0252] 第二粉碎装置 4c2:减压 0.30 ~ 0.31kPa

[0253] 粉碎工序-分级工序之间的输送工序(S5):减压 0.50 ~ 0.65kPa

[0254] 整粒工序(S14):减压 0.11 ~ 0.69kPa

[0255] 料斗 4h1:减压 0.21kPa

[0256] 粉碎机 4h2:减压 0.18kPa

[0257] 分级机 4h3:减压 0.11kPa

[0258] 料斗 4h4:减压 0.69kPa

[0259] 传送带 14:减压 0.21kPa

[0260] 整粒工序-包装工序之间的输送工序(S15):加压 0.2 ~ 0.5MPa

[0261] 上述以外的工序:常压

[0262] 在中和率 75 摩尔%的丙烯酸偏钠盐(以下称为“单体”)水溶液中,添加 0.06 摩尔%(相对于单体总摩尔数)聚乙二醇二丙烯酸酯(平均 n 数=9),使得单体浓度为 38 重量%。

[0263] 向所得单体水溶液中吹入氮气,将溶解氧浓度调整为 0.5 重量 ppm。接着,通过管线混合将 0.14g(相对于 1 摩尔单体)过硫酸钠与 0.005g(相对于 1 摩尔单体)L-抗坏血酸混合。

[0264] 将该管线混合中获得的混合物供给在两端具有堰的平面钢带上,使其厚度为 25mm,在 95 $^{\circ}\text{C}$ 下连续静置 30 分钟进行水溶液聚合,获得含水状态的聚合凝胶(聚合工序)。

[0265] 将该聚合凝胶用孔径 7mm 的碎肉机细分为 1mm。将细分化的聚合凝胶置于带式干燥机的多孔板上,使其厚度为 50mm,在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下热风干燥 30 分钟,获得了颗粒状吸水性树脂(干燥工序)。

[0266] 将所得颗粒状吸水性树脂供给三段辊磨机(辊隙从上到下为 1.0mm/0.55mm/0.42mm),进行粉碎(粉碎工序)。此后,用具有筛孔 850 μm 和 150 μm 的金属筛网的分级装置将该粉碎物分级,获得了粒径 150 ~ 850 μm 的颗粒为 98 重量%的颗粒状吸水性树脂(分级工序)。另外,该颗粒状吸水性树脂的无加压下吸水倍率(CRC)为 35(g/g)。

[0267] 接着,将表面处理剂溶液和颗粒状吸水性树脂供给高速连续混合机(桨叶混合器

/1000rpm),进行混合,其中,相对于 100 重量份颗粒状吸水性树脂,该表面处理剂溶液调整成 1,4-丁二醇为 0.30 重量份,丙二醇为 0.50 重量份,纯水为 2.70 重量份。接着,用调整至 200℃的桨式干燥机(槽型搅拌式干燥机)加热 40 分钟(表面交联工序)。

[0268] 此后,使用桨式干燥机(槽型搅拌式干燥机)冷却至 60℃(冷却工序),使用筛孔 850 μm 和 150 μm 的金属筛网进行分级,获得了作为粒径为 150 ~ 850 μm 的制品的颗粒状吸水剂(整粒工序)。进一步,将该颗粒状吸水剂投入到包装材料容器中(包装工序),作为制品装运。

[0269] 本实施例 2 中,从粉碎工序的开始时间点到包装工序的结束时间点所需的时间 T1 为 3 小时。另外,工序中的制造对象物在减压状态下的时间 T2 为 1.5 小时(Rd 值=约 50%)。

[0270] [比较例 2]

[0271] 除了配管 S4、S5、S14 不与配管 8a 连接以外,进行与实施例 2 同样的操作,制造颗粒状吸水剂。因此,所有工序为常压状态。

[0272] [实施例 3]

[0273] 使用图 1、图 2 和图 3 所示的制造设备,连续制造颗粒状吸水剂(150000kg)。该制造设备具有每小时制造 1500kg 颗粒状吸水剂的能力。连接于微粉捕捉装置的第一配管 8a 与图 1 中用箭头线 S1 到 S20 表示的部位中的 S4(粉碎装置 4c)、S5(粉碎装置 4c 与分级装置 4d 之间的输送配管)和 S14(整粒装置 4h)所示的部位连接,这些连接部位处于减压状态。S4(粉碎装置 4c)中的第一配管 8a 的连接部位为图 2 中所示的 S41 到 S44 的 4 个部位。S5(粉碎装置 4c 与分级装置 4d 之间的输送配管)的第一配管 8a 的连接部位为图 2 所示的 S51 和 S52 这 2 个部位。S14(整粒装置 4h)的第一配管 8a 的连接部位为图 3 所示的 S141 到 S144 的 4 个部位。第一配管 8a 所连接的部位通过微粉捕捉装置 6 中所包含的减压装置(抽吸装置)来减压。此外,在本实施例 3 中,图 1 中的各部位的减压度如下所述。即,第一粉碎装置 4c1 的装置内部的减压度为 0.28kPa ~ 0.30kPa,第二粉碎装置 4c2 的减压度为 0.30kPa ~ 0.31kPa,第二粉碎装置 4c2 与分级装置 4d 之间的配管(输送工序)中的减压度为 0.50kPa ~ 0.65kPa,料斗 4h1 的内部的减压度为 0.21kPa,粉碎机 4h2 的内部的减压度为 0.18kPa,分级机 4h3 的内部的减压度为 0.11kPa,料斗 4h4 的内部的减压度为 0.69kPa,覆盖传送带 14 的内部空间的减压度为 0.21kPa。

[0274] [表 3]

[0275] 粉碎工序(S4):减压 0.28 ~ 0.31kPa

[0276] 第一粉碎装置 4c1:减压 0.28 ~ 0.30kPa

[0277] 第二粉碎装置 4c2:减压 0.30 ~ 0.31kPa

[0278] 粉碎工序-分级工序之间的输送工序(S5):减压 0.50 ~ 0.65kPa

[0279] 整粒工序(S14):减压 0.11 ~ 0.69kPa

[0280] 料斗 4h1:减压 0.21kPa

[0281] 粉碎机 4h2:减压 0.18kPa

[0282] 分级机 4h3:减压 0.11kPa

[0283] 料斗 4h4:减压 0.69kPa

[0284] 传送带 14:减压 0.21kPa

[0285] 上述以外的工序：常压

[0286] 连接于微粉捕捉装置的第二配管 8b 与造粒装置 4j 连接。该造粒装置连接于将聚合装置 4a 和干燥装置 4b 连接的配管 8。随着减压，所抽吸的气体中含有的微粉通过第一配管 8a 被收集到该微粉捕捉装置 6 中（收集工序）。该收集使用袋滤器作为捕集材料。该收集微粉通过第二配管 8b 投入到造粒装置 4j 中。该制造装置中，分级装置 4d 与造粒装置 4j 用配管 8 连接，在该分级装置 4d 中分离出的微粉经由该配管和料斗投入到造粒装置 4j 中。另外，整粒装置 4h 与造粒装置 4j 用配管 8 连接，该整粒装置中分离出的微粉经由该配管和料斗投入到造粒装置 4j 中。在该造粒装置 4j 中，由微粉获得的造粒颗粒投入到干燥工序（干燥装置 4b）中。

[0287] 在该实施例 3 中，首先准备含有作为单体的 75 摩尔%被中和的丙烯酸偏钠盐和作为内部交联剂的聚乙二醇二丙烯酸酯（平均 n 数 = 9）的水溶液。在该单体溶液中，单体浓度被调整至 38 质量%。内部交联剂的浓度调整为，相对于单体为 0.06 摩尔%。

[0288] 接着，用定量泵连续进料该单体溶液，并且，通过连续地吹入氮气，将该单体溶液的氧浓度调整为 0.5ppm 以下。接着，通过管线混合在该单体溶液中混合过硫酸钠和 L-抗坏血酸，使得相对于 1 摩尔单体，过硫酸钠 /L-抗坏血酸的质量为 0.14g/0.005g。接着，在两侧具有堰的平面钢带上供给单体溶液，使其厚度为约 25mm，在 95℃ 下实施 30 分钟水溶液聚合，获得含水状态的聚合凝胶（聚合工序）。

[0289] 接着，将该聚合凝胶粉碎，此外，将该粉碎的聚合凝胶用孔径 7mm 的碎肉机细分化为约 1mm。将细分化的聚合凝胶置于带式干燥机的多孔板上且摊开为薄层，在 180℃ 下热风干燥 30 分钟，获得了作为聚合凝胶的干燥物的颗粒状吸水性树脂（干燥工序）。

[0290] 接着，将该干燥物粉碎，获得颗粒状的干燥物。将该颗粒状的干燥物的总量连续地供给三段辊磨机（辊隙的构成从上到下为 1.0mm/0.55mm/0.42mm），进一步进行粉碎（粉碎工序）。上述第一粉碎装置 4c1 和第二粉碎装置 4c2 为该三段辊磨机。

[0291] 接着，用具有筛孔 850 μm 的金属筛网和筛孔 150 μm 的金属筛网的分级装置分级（分级工序），获得了颗粒状吸水性树脂。该颗粒状吸水性树脂的约 98 质量%为粒径 150 μm 到 850 μm 的颗粒状吸水性树脂。另外，该颗粒状吸水性树脂的无加压下吸水倍率（CRC）为 35g/g。

[0292] 接着，准备表面处理剂溶液。该表面处理剂溶液由 1,4-丁二醇、丙二醇和纯水构成，相对于 100 质量份颗粒状吸水性树脂，该表面处理剂溶液调整成 1,4-丁二醇为 0.30 质量份，丙二醇为 0.50 质量份，纯水为 2.70 质量份。接着，将该颗粒状吸水性树脂以 1000kg/小时的速度连续供给高速连续混合机（桨叶混合器 /1000rpm），用喷雾机喷雾上述表面处理剂溶液，将该表面处理剂溶液与颗粒状吸水性树脂混合。接着，用调整至 200℃ 的桨式干燥机将混合了该表面处理剂溶液的颗粒状吸水性树脂加热 40 分钟（表面交联工序）。

[0293] 此后，冷却至 60℃（冷却工序）。

[0294] 冷却（冷却工序）后，使用筛孔 850 μm 的金属筛网和筛孔 150 μm 的金属筛网进行分级，获得了粒径为 150 μm 到 850 μm 的作为制品的颗粒状吸水剂（整粒工序）。进行该整粒工序的整粒装置 4h 的结构如图 3 所示。

[0295] 接着，将该颗粒状吸水剂投入到包装材料容器中（包装工序）。

[0296] 在本实施例 3 中，从粉碎工序的开始时间点到包装工序的结束时间点所需的时间

T1 为 3 小时,在该时间 T1 当中,工序中的制造对象物在减压状态下的时间 T2 为 2.8 小时 (Rd 值=约 93%)。

[0297] [比较例 3]

[0298] 除了不将第一配管 8a 与图 1 中的任何装置和配管连接以外,与实施例 3 同样地制造颗粒状吸水剂。在该比较例 1 中,不设置处于减压状态的部分。另外,在该比较例 1 中,不利用减压来收集微粉 (Rd 值=0%)。另外,在比较例 1 中,将分级工序和整粒工序中获得的通过 150 μm 金属筛网的微粉投入到造粒装置中。

[0299] [实施例 4]

[0300] 在冷却工序中,除了添加相对于吸水性树脂为 1 质量%的 50%硫酸铝水溶液以外,与实施例 3 同样地制造颗粒状吸水剂。

[0301] [比较例 4]

[0302] 冷却工序中,除了添加相对于吸水性树脂为 1 质量%的 50%硫酸铝水溶液以外,与比较例 3 同样地制造颗粒状吸水剂。

[0303] [颗粒状吸水剂的性能评价]

[0304] 对于颗粒状吸水剂,测量粉尘量 (AD)、微粉含有率、无加压下吸水倍率 (CRC)、加压下吸水倍率 (AAP) 和食盐水导流性 (SFC)。无加压下吸水倍率 (CRC)、加压下吸水倍率 (AAP) 和食盐水导流性 (SFC) 的测量方法如上所述。这些结果在下述表 1 中示出。

[0305] [粉尘量的测定]

[0306] 粉尘量使用 Heubach Engineering GmbH 公司 (德国) 制造的商品名“Heubach DUST METER”测量。可以测量通过规定时间的抽吸而被捕捉到玻璃纤维滤纸上的物质的质量来获得该粉尘量。测量时的测定模式设为 Type I (类型 I)。在温度 25°C ±2°C、相对湿度 20 ~ 40%的气氛中在大气压下实施该测量。详细地说,首先,将所制造的颗粒状吸水剂 (100.00g) 投入到旋转鼓内。接着,以 0.00001g 量级地测量保留粒径 (JIS P3801) 为 0.5 μm、其直径为 50mm 的玻璃纤维滤纸 (例如 ADVANTEC 公司制造的商品名“GLASS FIBER GC-90 或其相当品”) 的质量 Da。接着,将装载有玻璃纤维滤纸的滤饼装入到旋转鼓内。接着,在鼓转速为 30 转/分钟、抽吸风量为 20 升/分钟条件下,将粉尘计运转 30 分钟。接着,以 0.00001g 量级地测量经过规定时间后的玻璃纤维滤纸的质量 Db。使用质量 Da 和 Db,根据下述数学式算出粉尘量 AD。该结果如下述表 1 所示。

[0307] [数学式 6]

[0308] $AD(\text{ppm}) = (Db - Da) / 100.00 \times 1000000$

[0309] [微粉的含有率评价]

[0310] 使用筛孔 150 μm 的金属筛网将颗粒状吸水剂 (100.00g) 分级,测量该颗粒状吸水剂中含有的微粉 (小于 150 μm) 的质量的比率。该结果在下述表 1 中示出。

[0311] [颗粒状吸水剂的性能评价]

[0312] 测量颗粒状吸水剂的无加压下吸水倍率 (CRC)、加压下吸水倍率 (AAP) 和通液性 (SFC)。无加压下吸水倍率 (CRC)、加压下吸水倍率 (AAP) 和通液性 (SFC) 的测定方法如上所述。该结果在下述表中示出。

[0313] [表 4]

[0314]

	实施 例1	比较 例1	实施 例2	比较 例2	实施 例3	比较 例3	实施 例4	比较 例4
粉尘量AD[ppm]	30	500	50	700	30	500	50	700
微粉含有率[质量%]	0.3	2.8	0.3	2.3	0.3	2.8	0.3	2.3
CRC[g/g]	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5
AAP[g/g]	25.1	24.5	24.3	23.5	25.1	24.5	24.3	23.5
SFC[$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]	32	22	53	40	32	22	53	40

[0315] 如表所示, 实施例中, 粉尘量的产生量以及作为制品获得的颗粒状吸水剂中含有的微粉量少, 此外, 无加压下吸水倍率 (CRC)、加压下吸水倍率 (AAP) 和食盐水导流性 (SFC) 优异。从该评价结果可以看出本发明的优势。

[0316] 产业上的可利用性

[0317] 本发明的以吸水性树脂为主要成分的颗粒状吸水剂的制造方法例如可适宜地应用于纸尿裤、生理用卫生巾、失禁垫片等含有吸收体的卫生材料等吸收性物品的制造。

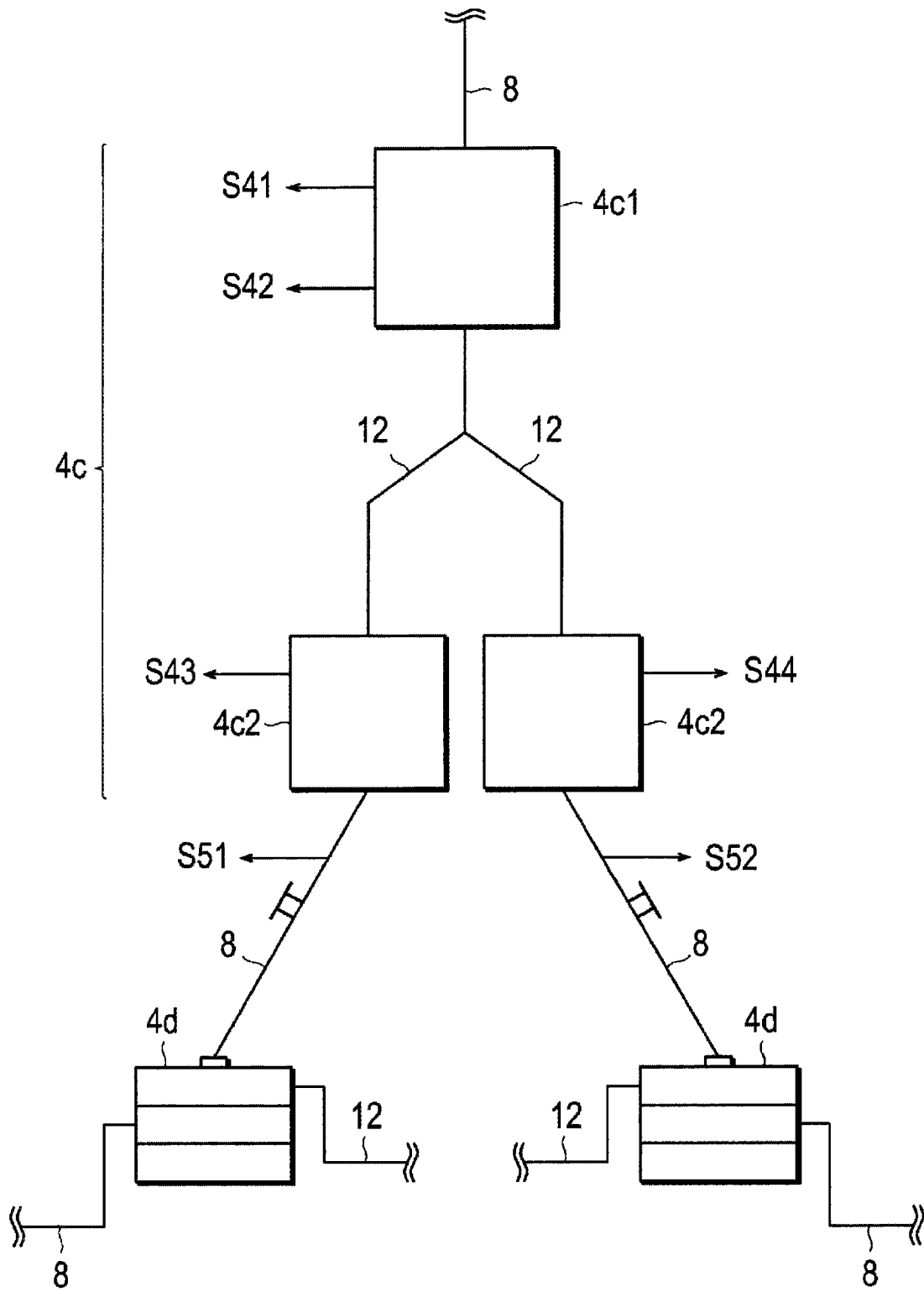


图 2

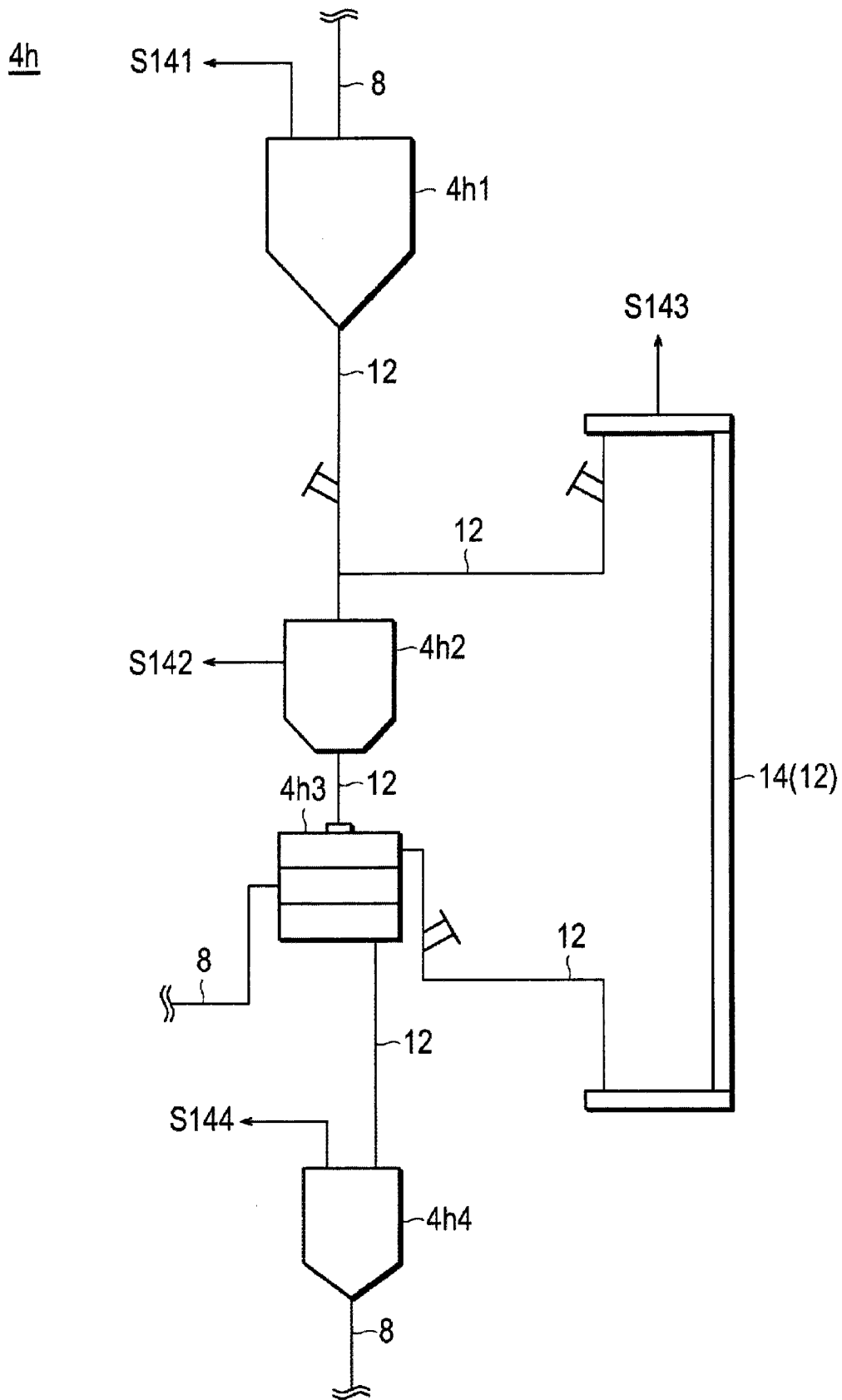


图 3