

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08J 7/12 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410074222.4

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 100471900C

[22] 申请日 2004.9.3

[21] 申请号 200410074222.4

[30] 优先权

[32] 2003.9.5 [33] JP [31] 2003-314625

[32] 2004.9.2 [33] JP [31] 2004-256221

[73] 专利权人 日本触媒株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 三宅浩司 北野贵洋 石崎邦彦

[56] 参考文献

US6124391A 2000.9.26

US5002986A 1991.3.26

US4286082A 1981.8.25

审查员 屠忻

[74] 专利代理机构 中国商标专利事务所有限公司

代理人 徐小琴

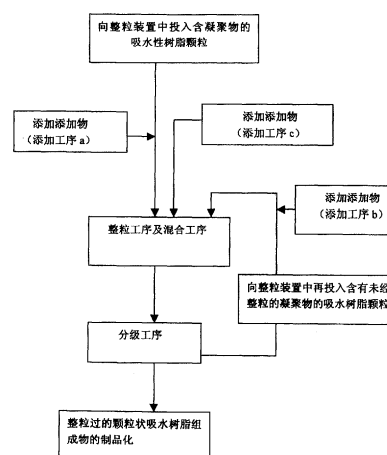
权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图 3 页

[54] 发明名称

颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法

[57] 摘要

本发明实现一种可控制表面损伤少、物性降低的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法。该方法指通过使用搭桥剂搭桥,进行吸水性树脂颗粒表面的表面处理,然后,为了使各种功能赋予吸水性树脂颗粒,而添加添加物,在含有凝聚物的吸水性树脂颗粒进行整粒的工序间,进行混合吸水性树脂颗粒和添加物的工序。



1. 含颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，该方法是含有：

表面处理工序(A)：通过使用搭桥剂搭桥，对吸水性树脂颗粒的表面，实施表面处理；

与整粒工序(B)：整粒被表面处理过的吸水性树脂颗粒；

与添加工序(C)：在被表面处理的吸水性树脂颗粒上添加添加物；

与混合工序(D)：混合添加物和被表面处理的吸水性树脂颗粒的吸水性树脂组成物的制造方法，其特征在于：

上述整粒工序(B)及混合工序(D)的合计时间应在10分钟以内，

其中，搭桥剂指具有数个反应基、与吸水性树脂颗粒具有羧基官能基进行反应的表面搭桥剂；

吸水性树脂颗粒指丙烯酸及/或丙烯酸的水溶性盐类为主成分的乙烯性不饱和单基体，由水溶液聚合或逆相悬浊聚合得到的吸水性树脂颗粒；

添加物指在常温下成粉末状或是液体的添加物。

2. 根据权利要求1的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，其特征在于，在进行上述整粒工序(B)间，进行混合工序(D)。

3. 根据权利要求1的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法其特征在于：上述被表面处理的吸水性树脂颗粒，含有凝聚物或重量平均颗粒直径为850 μm 以上的粗大颗粒。

4. 根据权利要求1的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，其特征在于：在上述整粒工序(B)后，还含有被整粒过的吸水性树脂颗粒与未被整粒的吸水性树脂颗粒分级的分级工序(E)。

5. 根据权利要求1的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，其特征在

于：上述整粒工序(B)后，应再度整粒未经整粒的吸水性树脂颗粒。

6. 根据权利要求1的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，其特征在于：在实施上述整粒工序(B)前或实施整粒工序(B)间，应实施添加工序(C)。

7. 根据权利要求1的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，其特征在于：上述添加物为无机粉末体。

8. 根据权利要求1的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，其特征在于：颗粒状吸水性树脂组成物在加压下的吸收倍率(AAP)为10g/g以上，或生理食盐水流动的感应性(SFC)为 $10(\times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g})$ 以上。

9. 根据权利要求1的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，其特征在于：继上述表面处理工序(A)后，实施整粒工序(B)。

10. 根据权利要求1的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，其特征在于：上述搭桥剂为脱水脂化反应性搭桥剂的水溶液。

11. 根据权利要求1的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，其特征在于：上述混合工序(D)中的吸水性树脂颗粒的温度为 $35^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

12. 根据权利要求1的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，其特征在于：平均1条生产线的生产量为100kg/hr以上。

颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法

技术领域：

本发明涉及一种颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，该制造方法是在将表面处理后的吸水性树脂的颗粒进行整粒工序中，通过混合吸水性树脂颗粒与添加物的工序，控制物性的降低，而制造赋予各种功能的颗粒状吸水性树脂组成物。

背景技术：

众所周知，通过由水溶液聚合水溶性乙烯性不饱和单基物，形成吸水性聚合物，得到含水凝胶体聚合物。该含水凝胶体状聚合物呈半固态，是富予弹性的凝胶体状物质，几乎不在其原状态下使用，由于很多情况下，为提高干燥效率，一旦被破碎，制成破碎体(细晶的凝胶体)后，进行干燥、粉碎。然后，将形成干燥粉末状态的上述含水凝胶体状聚合体的破碎体，用作水溶液的吸收剂(别称：凝胶剂、固化剂)。

上述吸水性树脂，在很多情况下，制造成颗粒状(特别是干燥粉末状)，而且通过表面搭桥剂，使其表面二次搭桥，可提高吸水性树脂颗粒的表面近旁的搭桥密度(表面搭桥：被称表面处理；例如：参照专利文献1、3、9)。因此，可进一步提高吸水性树脂的颗粒的内冷性，吸水速度以及加压下的吸水倍率。

上述表面处理后，按照需要，另外可进行造粒工序和添加物的混合工序(例如：参照专利文献1、2)，虽可得到最终的吸水性树脂颗粒或颗粒状吸水性树脂组成物，但要根据情况在进行表面处理工序与造粒工序和混合工序间，需要进行整粒工序。即：颗粒粉碎或分级。

即：在进行表面处理工序中，使用水和水溶液进行表面处理后，通过加热，使水和水溶液蒸发，将该水和水溶液蒸发时，有蒸发吸水性树脂颗粒间相互凝聚的情况。而且，在添加物混合时吸水性树脂颗粒、添加物或这类混合物凝聚而发生聚合物的情况。另外，所谓造粒是将吸水性树脂颗粒通过水等粘接剂，积极凝聚(与颗粒接合)的操作。

在吸水性树脂颗粒变成凝聚物时，不仅可降低混合添加物的颗粒状吸水性

树脂组成物的物性,而且还可以用作产品。因此,需要将含有凝聚物粗大颗粒(例如:平均重量颗粒直径为 $850\text{ }\mu\text{m}$ 以上)的颗粒状吸水性树脂的组成物进行整粒。另外,所谓整粒是将颗粒状吸水性树脂组成物控制在一定形状或一定颗粒直径[例如:平均重量颗粒的颗粒直径为 $850\text{ }\mu\text{m}$ (以下)通过物]的颗粒的作业。整粒通常是通过颗粒或其凝聚物,进行粉碎以及/或分级。

而且,在表面处理后的吸水性树脂颗粒加入无机粉末体等添加物加工成颗粒状吸水性树脂组成物,使物性进一步提高的技术是众所周知的。(例如:参阅专利文献 1、3~8、12)。均匀地混合所得到的颗粒状吸水性树脂组成物的颗粒、添加物和吸水性树脂颗粒是理想的。因此,一般认为,其可提高均匀地搅拌效果,例如:硅胶(氧化硅等为小颗粒粉末体)添加到吸水性树脂颗粒进行混合的方法。虽然提出许多添加物的混合方法及其混合装置,但也没有明确记载与整粒的相配套的方法。若根据与混合和整粒添加物配套的方法,在整粒含有凝聚物的吸水性树脂颗粒后,由于添加、混合硅胶等,所以可均匀地混合被整粒的吸水性树脂颗粒。

一般说来,吸水性树脂颗粒,在连接许多工序的连续制造工艺中产生(例如,专利文献 10、11)。

(专利文献 1): 日本公开专利公报「特开昭 61-97333 号公报」(1986 年 5 月 15 日公开);(对应于美国专利第 4734478 号说明书)

(专利文献 2): 美国专利第 5369148 号说明书

(专利文献 3): 美国专利第 5981070 号说明书

(专利文献 4): 美国专利第 5797893 号说明书

(专利文献 5): 美国专利第 5985944 号说明书

(专利文献 6): 美国专利第 5229488 号说明书

(专利文献 7): 美国专利第 6124391 号说明书

(专利文献 8): 美国专利申请公开第 2002/0128618A1 号说明书

(专利文献 9): 美国专利第 5610220 号说明书

(专利文献 10): 美国专利第 6727345 号说明书

(专利文献 11): 美国专利第 6716894 号说明书。

(专利文献 12): 美国专利第 6720073 号说明书。

但是，即使通过进行表面处理，使吸水性树脂颗粒的物性提高，在通过添加物构成颗粒状吸水树脂形成物时发现了即使物性下降还可充分得到提高。而且，在被表面处理的吸水性树脂颗粒中，通过探索混合添加物的方法中所得到的吸水性树脂颗粒组成物的物性下降的原因，结果开始按照传统需要进行整粒工序。

但是，整粒含有上述凝聚物的吸水性树脂颗粒的工序实质上将使吸水性树脂的凝聚物几乎加工成一次性颗粒的工序，进行混合的工序是将吸水性树脂进行机械搅拌的工序。（另外，凝聚物是一次性颗粒的聚合体，通常在颗粒间存在界面。而且所谓一次性颗粒是指非造粒或凝聚性单颗粒(Single particle)，聚合后的聚合体干燥，并按照需要进行破碎或分级而得到的物质）。因此，即使在整粒工序或混合工序中任何一个工序中，都可以发现从吸水性树脂颗粒的表面到添加物本身至少造成损伤。其结果即使在吸水性树脂颗粒上，实施表面处理时及再次进行整粒时都可以看到使其效果降低的情况。

即：在经整粒吸水性树脂的工序后，由于经过了混合硅胶等添加物的工序，发现了吸水性树脂颗粒不仅因整粒而导致表面损伤，而且也可用在混合时，机械能损伤吸水性树脂颗粒的表面，在吸水性树脂颗粒的表面造成损伤。因此，作为最终产品，也存在着降低吸水性树脂颗粒的物性问题。

另一方面，一般认为，在整粒含有上述凝聚物的吸水性树脂前，也有为提高搅拌效果而事先添加二氧化硅的方法，这时不可能进行充分混合。即：由于对于整粒前的吸水性树脂颗粒混合二氧化硅，因此，即使在整粒前进行充分混合，但在整粒吸水性树脂颗粒的聚合物后，对于被整粒的吸水性树脂颗粒不均匀地混合二氧化硅，不可能得到充分的搅拌效果，因此，一般在混合硅胶后，采用整粒吸水性树脂颗粒的方法不实用。

另外，在表面处理前的吸水性树脂颗粒混合硅胶后，虽然报道过破碎技术（例如：参考专利文献 1、2），但该技术是在吸水性树脂颗粒造粒时，添加、混合二氧化硅等物质。因此，其目的地是增加吸水性树脂颗粒的重量平均颗粒直径。即：不符合对吸水性树脂颗粒赋予各种功能的技术思想，也不适应于表面处理后的吸水性树脂颗粒。

发明内容：

鉴于上述问题，提出了本发明。其目地旨在实现颗粒状吸水性树脂形成物的制造方法。该方法是通过表面搭桥的吸水性树脂颗粒，特别是进行整粒含有凝聚物的吸水性树脂颗粒的工序间，通过添加添加物将吸水性树脂颗粒与添加物混合的工序，可以控制表面损伤少、物性降低。

本发明人等，为解决上述问题进行锐意地研究，其结果在被表面搭桥的吸水性树脂颗粒，添加、混合添加物的方法中，发现其混合方法及混合时间是很重要的，从而完成了本发明。

本发明人等发现添加在上述吸水性树脂颗粒中的混合添加物所需要的时间和方式，对所制造的颗粒状吸水性树脂颗粒组成物的吸收性能赋予很大影响。而且，对该方法较好的一例与混合添加物同时进行整粒。与长时间的混合可均匀地混合添加物，从而带来高物性的传统方式相反，通过，将混合时间从传统的众所周知的实施形态（特别是实际机械磅秤，一生产线（装置）的生产量为50kg/hr 以上、或100kg/hr 以上，另外500kg/hr 以上，特别是1 ton/hr 以上）来看，在不能预测的10分钟以内的短时间内设定，能解决上述课题。

一般说来，吸水性树脂颗粒的制造设备中，各种反应及处理装置，通过进行吸水性树脂颗粒的运输及储藏的中间工序用装置进行连接。因此，设备磅秤越大，则混合和整粒工序中不可避免的会增大所耗费的时间。而且，在具有一般生产的磅秤（一年产量为数万吨（Metric ton）～数10万吨）的传统机械设备时，通常将磅秤的各个工序的滞留时间设计为从数10分钟到1小时左右（根据情况达数小时）。为了获得具有更优异的吸水性树脂颗粒，本发明在许多工序内将特定的工序从所耗费的时间设定为在短时间内，基于此很重要的见解才首次完成本发明。

本发明的第1制造方法，其特征在于：与添加物混合的同时，进行整粒（粉碎/或分级）；本发明的第2制造方法，其特征在于：将混合添加物及整粒时间设定在10分钟以内。

本发明涉及的颗粒状吸水性树脂组成物的第1制造方法是了解决上述课题，其含有：. 表面处理工序{A.}：使用搭桥剂，将吸水性树脂颗粒的表面搭桥，进行表面处理；整粒工序{B}：整粒被表面处理过的吸水性树脂颗粒；添加工序{C.}：在对表面处理过的吸水性树脂颗粒中添加添加物；混合工序{D.}：混合添加物和表面处理过的吸水性树脂颗粒。该颗粒状吸水性树脂组成物的制造方

法，其特征在于：在进行上述整粒工序(B)间，进行混合工序(D)。

若根据本发明涉及的第1制造方法，由于在进行整粒工序(B)间，进行混合工序(D)，所以，可将整粒工序(B)和混合工序(D)在一个工序中进行。即：可同时整粒被表面处理过的吸水性树脂颗粒和混合被添加物及表面处理过的吸水性树脂颗粒。

而且，通过在吸水性树脂颗粒中添加添加物，例如：可将按照添加物的各种功能赋予吸水性树脂颗粒。另外，由于还可更均匀地混合吸水性树脂颗粒和添加物，因此可进行有效倍率地赋予由添加物导致的各种功能。

在此基础上，由于可同时进行上述整粒工序(B)和混合工序(D)，所以用于整粒及混合的整粒装置的机械能，可降低受吸水性树脂颗粒的表面所造成的损伤。由该原因可不使物性降低，可获得赋予各种功能的颗粒状吸水性树脂组成物。

另外，本发明涉及的颗粒状吸水性树脂组成物的第2制造方法，由于是为了解决上述课题，而含有：其含有：.表面处理工序{A.}：使用搭桥剂，将吸水性树脂颗粒的表面搭桥，进行表面处理；整粒工序{B}：整粒被表面处理过的吸水性树脂颗粒；添加工序{C.}：在对表面处理过的吸水性树脂颗粒中添加添加物；混合工序{D.}：混合添加物和表面处理过的吸水性树脂颗粒。该颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，其特征在于：同时或分别(理想的是同时)进行上述整粒工序(B)及混合工序(D)的合计时间为10分钟以内。

若根据上述第2制造方法的构成，则由于整粒工序(B)及混合工序(D)的合计时间为10分钟以内，所以可缩短整粒及混合所耗费的时间。而且，通过在吸水性树脂颗粒中添加添加物；例如：可按照添加物的各种功能赋予吸水性树脂颗粒。另一方面，由于通过在短时间内混合，比传统长时间混合(目的：均匀混合)可意外地将吸水性树脂颗粒与添加物混合成具更高的物性(例如，高内冷性、高抗阻塞性)，所以可更有效地进行由添加物赋予的功能。

在此基础上，由于在短时间进行整粒和混合，因此，用于整粒和混合的装置机械能可降低由吸水性树脂颗粒的表面到添加物受到的损伤。由于该原因，在不使物性降低时，可获得赋予各种功能的颗粒状吸水性树脂组成物。

本发明涉及的其它目的、特征及其优点，则按以下示出的记载，可充分了解。而且，本发明的优点可参照各种附图，在以下的说明中可充分进行了解。

附图说明

图 1. 为本发明实施例中颗粒状吸水性树脂组成物的流程示意图

图 2. 表示测量本发明实施例中，加压下吸收倍率的测定装置结构的概略断面图

图 3. 表示本发明实施例中使用的整粒机和分级机概略模式图

实施方式

有关本发明实施的一方式，若加以说明则如下。另外，本发明不限于于此内容。本发明的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，是在整粒表面处理后的吸水性树脂颗粒的凝聚物时，通过混合吸水性树脂颗粒和无机粉末等添加物，在不使物性降低，而获得赋予各种功能的颗粒状吸水性树脂组成物的方法。

(I) 吸水性树脂颗粒及其聚合、干燥

本发明涉及的吸水性树脂颗粒是水膨润性、水不溶性搭桥聚合体，例如：通过破碎其前基体的含水凝胶搭桥聚合体的方法制造的。上述含水凝胶搭桥聚合体是在乙烯性不饱和单基体，在微量搭桥剂存在下，由水溶液聚合到逆相悬浊聚合、得到水溶液聚合是理想的。所谓水膨润性是指吸水倍率(在实施例中规定为 CRC)为 5g/g 以上。所谓水不溶性是指可溶性聚合体(美国再公布专利 RE32649 号中规定)在可溶性吸水性树脂颗粒中对水的溶解为 0~40 重量%以下，另外，在 25 重量%以下，尤其是在 15 重量%以下。

用作上述含水凝胶状，聚合体原料的乙烯性不饱和单基物是具有水不溶性(常压、且室温下的水 100g 可溶 1g 以上，另外可溶 10g 以上)的单基物。具体可举出，例如：(偏)丙烯酸、 β -丙烯酰氧基丙烯酸、顺丁烯二酸、无水顺丁烯二酸、延胡索酸、巴豆酸、甲叉丁二酸(衣康醇)、桂皮酸、2-(偏)丙烯酸根乙磺酸、2-(偏)丙烯酸根丙烷乙磺酸、2-(偏)丙烯酰胺-2-甲基乙烷乙磺酸、乙烯基磺酸、聚乙烯乙磺酸、丙烯基磺酸、2-(偏)丙烯酸根羟甲基磺酸、(偏)丙烯甲链烷磺酸等含酸根单基物，以及含有这类聚合体的碱金属盐和碱土金属盐、胺盐，丙烯胺盐；N，N-二甲氨基乙基(偏)丙烯酸酯，N，N-二甲胺乙基(偏)丙烯酸酯，N，N-二甲氨基丙基(偏)丙烯酰胺等二甲氨基丙烯胺丙烯(偏)

丙烯酸脂类及该类四级化物(例如:与丙烯氯化物的反应物,与二烷基硫酸的反应物等);二烷基基羟乙基丙烯(偏)丙烯酸酯类及该类四级化物;N-环烷基乙基吡哆胺氯化物;羟甲基(偏)丙烯酸酯,2-羟甲基偏丙烯酸酯,2-羟乙基乙基(偏)丙烯酸酯等羟乙基丙烯(偏)丙烯酸酯;丙烯酰胺,偏丙烯酰胺,N-甲基(偏)丙烯酰胺,N-n-乙基(偏)丙烯酰胺,N-异乙基(偏)丙烯酰胺,N,N-二甲基(偏)丙烯酰胺;2-羟乙基甲基(偏)丙烯酸酯,2-羟乙基乙基(偏)丙烯酸酯,甲氧基聚乙二醇(偏)丙烯酸酯等烷基聚乙二醇(偏)丙烯酸酯,聚乙二醇一(偏)丙烯酸酯;乙基吡啶, N-乙基吡啶, N-乙基吡咯烷酮, N-丙烯酰基吡咯烷; N-乙烯乙酰胺。该类乙烯性不饱和单基体可以仅使用一种,也可同时适当混合两种以上。

上述例举出的乙烯性不饱和单基体中,若使用含有以丙烯酸盐系单基体为主要成分(在50~100mol%是理想的,另外,在80~100mol%是更理想的)的单基体,则可进一步提高所得到的含水凝胶体状搭桥聚合体的吸水特性和稳定性,因此是理想的。在此,所谓丙烯酸盐系单基体是表示丙烯酸,及/或丙烯酸的水溶性盐类。

而且,所谓丙烯酸的水溶性盐类,中和率(对含有全体酸根的单基体被中和的含有酸根的单基体比率)在30mol%~100mol%的范围内是理想的,在50mol%~99mol%范围内的丙烯酸的碱金属盐、碱土类金属盐、铵盐、羟乙基铵盐、胺盐、丙烯酰胺盐是较理想的。上述例举出的水溶性盐类中,钠盐及钙盐是更理想的。从被最佳使用的丙烯酸极其盐,可举出,例如:美国专利第6388000号或美国专利第64447444号例中所表示。

该类丙烯酸盐系单基体,可单独使用,而且,也可同时使用二种类以上。另外,吸水性树脂颗粒的平均分子量(聚合度),没有特别的限定,通常,为M_w(重量平均分子量)在10万以上。在100万以上~测定界限(测定不能)是特别理想的。

使含有上述乙烯性不饱和单基物为主要成分的单基体组成物,在搭桥剂存在下聚合,因此,可得到上述含水凝胶体状搭桥聚合体,上述单基体组成物中,在不阻碍所获得的含水凝胶体状搭桥聚合体的亲水性程度上,也可含有上述乙烯性不饱和单基体与可能共聚合的其它单基体(共聚合性单基物)。

作为上述共聚合性单基物,具体可举出,例如:甲基(偏)丙烯酸酯,甲基

(偏)丙烯酸酯, 丁基(偏)丙烯酸酯等 (偏)丙烯酸酯化类; 醋酸乙烯, 丙酸乙烯等疏水性单基体(在常压、室温水 100g 的溶解度为 0~未达 1g)。该类共聚合性单基物可单独使用, 而且也可将二种类以上适当混合、使用。

而且, 在聚合上述单基体成分聚合时使用的搭桥剂(别称; 内部搭桥剂), 可举出, 例如: 分子内含有数个乙烯基化合物; 分子内含有数个可与羧基与磺酸基反应的官能基化合物; 该类搭桥剂可单独, 而且也可将二种类以上同时使用。另外添加搭桥剂可总括添加, 也可分开添加。

作为分子内含有数个乙烯基化合物, 具体可举出, 例如: N, N'-亚甲基双(偏)丙烯酸酯, (聚)乙二醇双(偏)丙烯酸酯, (聚)丙二醇双(偏)丙烯酸酯, 三甲基醇羟甲基丙烷三(偏)丙烯酸酯, 三甲基醇羟甲基丙烷双(偏)丙烯酸酯, 甘油三(偏)丙烯酸酯, 甘油丙烯酸酯甲基丙烯酸酯, 环氧乙烷变性三羟甲基丙烷三(偏)丙烯酸酯, 季戊四醇四(偏)丙烯酸酯, 二季四醇六(偏)丙烯酸酯, N, N-二烯丙基丙烯酰胺, 三烯丙基二聚氰酸酯, 三烯丙基异二聚氰酸酯, 三烯丙基磷酸酯, 三烯丙基胺, 二烯丙氧基醋酸, 二(N-乙烯葡糖酐酮酸酰胺), 四烯丙氧基乙烷等。

作为分子内含有数个能与羧基和磺酸基反应的官能基化合物, 可举出, 例如: (聚)二甘醇, 丁二醇, 丙二醇, 三丙二醇, 四丙二醇, 1, 3-丙二醇, 二丙二醇, 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊烷二酚(醇), 聚丙二醇, (聚)甘油, 2-丁烯-1, 4-二醇, 1, 4-乙烷二酚(醇), 1, 5-戊烷二酚(醇), 1, 6-乙烷二酚(醇), 1, 2-环乙烷二甲基醇, 1, 2-环乙烷醇, 三甲基醇羟甲基丙烷, 二乙醇胺, 三乙醇胺, 聚羟基丙烯, 羟乙烯羟丙烯块共聚体, 季戊四醇, 山梨糖醇等多元醇化合物; (聚)乙二醇二缩水茛苈环氧丙基乙醚, (聚)丙三醇聚乙二环氧丙基乙醚, 二丙三醇聚乙二环氧丙基乙醚, (聚)丙二醇二环氧丙基乙醚, 缩水甘油等环氧基化合物; 次乙基二胺二次乙基亚胺, 二次乙基四胺, 三次乙基四胺, 四乙烯戊胺, 戊二次乙基己胺, 聚酰胺聚胺, 聚乙烯亚胺等多元胺化合物; 而且, 这些多元胺与卤化环氧基化合物的缩合物; 2, 4-三聚乙烯异氰酸盐, 六亚甲基二异氰酸酯等多元异氰酸盐化合物; 1, 2-乙烯二氧杂环戊烷等多元氧杂环戊烷化合物; γ -环氧丙氧基丙基丙基三甲基硅烷, γ -氨基丙氧基丙基三甲基硅烷等硅烷搭桥剂; 1, 3-二氧戊烷-2-酮, 4-甲基-1, 3-二氧戊烷-2-酮, 4, 5-二甲基-1, 3-二氧戊烷-2-酮, 4, 4-二甲

基-1, 3-二氧戊烷-2-酮, 4-甲基-1, 3-二氧戊烷-2-酮, 4-羟乙基-1, 3-二氧戊烷-2-酮, 1, 3-二氧杂环乙烷-2-酮, 4-甲基-1, 3-二氧杂环乙烷-2-酮, 4, 6-二甲基-1, 3-二氧杂环乙烷-2-酮, 1, 3-二氧环-2-酮等烯基碳酸酯化合物; 3-氯-1, 2-二环氧丙烷等卤化环氧基化合物; 锌, 钙, 镁, 铝, 铁, 钴等水氧化物或氯化物等。

作为上述搭桥剂的使用量, 没有特别限定, 但对于上述单基体成分, 在 0.0001mol%~10mol%范围内是理想的, 在 0.001mol%~1mol%范围内是更理想的, 在 0.01mol%~0.5mol%范围内是特别理想的。

本发明中, 上述单基体成分聚合的方法, 没有特别限定, 可采用松密度聚合, 沉淀聚合, 水溶液聚合或逆相悬浊聚合等传统众所周知的各种聚合方法。其中, 也可提高所获得的吸水性树脂颗粒的吸水特性, 同时从聚合的控制难易度而言, 水溶液聚合或逆相悬浊聚合, 特别是以上述的单基体成分为水溶液的水溶液聚合是理想的。

另外, 所谓逆相悬浊聚合, 是使单基体水溶液在疏水性有机溶剂中悬浊的聚合法, 例如: 在美国专利第 4093776 号, 美国专利第 4367323 号, 美国专利第 4446261 号, 美国专利第 4683274 号, 美国专利第 5244735 号等中记载。而且, 所谓水溶液聚合, 不是使用分散溶剂, 而是聚合单基体水溶液的方法, 例如: 在美国专利第 4625001 号, 美国专利第 4873299 号, 美国专利第 4286082 号, 美国专利第 4973632 号, 美国专利第 4985518 号, 美国专利第 5124416 号, 美国专利第 5250640 号, 美国专利第 5264495 号, 美国专利第 5145906 号, 美国专利第 5380808 号等中记载。该类美国专利中例中示出的单基体和起始剂等也适用于本发明。

上述聚合反应, 可通过使单基体成分在叶片式混合机中搅拌, 在传送带和箱状反应器静置, 加以聚合。另外, 使上述乙烯性不饱和单基体在水溶液聚合时, 也可采用连续式聚合, 或间歇式聚合的任何一种方式, 而且也可在常压、负压、加压的任何一种压力下, 加以实施。另外, 聚合反应在氮气、氦气、氩气, 二氧化碳等惰性气体的气流下进行是理想的, 也可进行单基体性脱气(溶存的氧含量在 1 p p m 以下是理想的)。

上述聚合反应中聚合起始时, 可使用, 例如: 聚合起始剂, 或放射线和电子射线, 紫外线, 电磁射线等激活性的能量线等。上述聚合起始剂, 具体可举

出,例如:过硫酸钠,过硫酸铵,过硫酸钙盐,过氧化氢等无机化合物;t-丁基氢过氧化物环氧乙烷,过氧化苯甲酰基,异苯丙氢过氧化物环氧乙烷等有机过氧化物;2,2'-偶氮基二(N,N'-亚甲基异丁基脒)或其盐,2,2'-偶氮基二(2-甲基丙酸乙烯酮脒)或其盐,4,4'-偶氮基二-4-氰基吉草酸等偶氮基化合物;等原子团聚合起始剂。

该类聚合起始剂,也可单独使用,而且,也可同时使用二种类以上。而且,作为聚合起始剂,在使用过氧化物时,可同时使用例如:亚硫酸盐,重亚硫酸盐,L-抗坏血酸(维生素C)等还原剂,进行氧化还原(氧化还原)聚合。

本发明中,通过聚合上述单基体成分所获得的含水凝胶体状搭桥聚合体,若内部含有气泡,则可提高所获得的吸水性树脂颗粒的吸水特性,因此是特别理想的。内部含有气泡的含水凝胶体状搭桥聚合体,为了能含有气泡,在搭桥剂存在下聚合,因此可容易得到上述单基体成分。

作为该类聚合方法,偶氮基系起始剂存在下述聚合方法,作为发泡剂,使用碳酸盐(日本公开公报特开平5-237378号公报(对应于美国专利第5154713号),日本公开公报特开平7-185331号公报(对应于美国专利第5314420号),美国专利第5462972号,美国专利第5712316号)的聚合方法;戊烷和三氟乙烷等水中使不溶发泡剂分散在单基物的聚合方法(美国专利第5328935号公报,美国专利第5338766号公报);使用固体微小颗粒状发泡剂聚合法(国际公开WO96/17884号公报(对应于美国专利第5985944号及美国专利第6251960号));在表面活性剂存在下,使惰性气体分散聚合的方法(美国专利第6107358号,美国专利第6455600号);等,可采用传统众所周知的各种方法。

使上述单基体成分在搭桥剂存在下聚合时,作为溶剂,使用水是理想的。即:使上述单基体成分及搭桥剂作为水溶液是理想的。这是在提高所获得的吸水性树脂颗粒的吸水特性,同时由于进行有效地采用发泡剂进行发泡的缘故。

上述水溶液(以下称单基体水溶液)中的单基体成分的浓度通常在15重量%~80重量%的范围内,特别是在20重量%~60重量%的范围内是更理想的。单基体成分的浓度在未满20重量%时,特别是在未满15重量%时,可能增加所获得的吸水性树脂颗粒的水溶性成分含量,同时发泡剂引起的发泡不充分,可能不会使吸水速度提高。另一方面,在单基体成分的浓度超过60重量%时,特别是超过80重量%时,可能难以控制反应温度,且发泡剂产生的发泡。

而且，作为单基体水溶液溶剂，可同时使用水、可溶于水的有机溶剂。作为该有机溶剂，具体可举出，例如：甲醇，乙醇，丙酮，二氧基苯亚砷，乙二醇丙乙基乙醚，甘油，(聚)乙二醇，(聚)丙二醇，烷基碳酸酯等。该类有机溶剂可以单独使用也可以同时使用二种类以上。但是，作为通常溶剂可仅使用水，或以水为主要成分(例如：90~100 重量%)溶液。

加在上述单基体水溶液中的发泡剂可使用分散溶解在该单基体水溶液的溶液。作为该发泡剂，具体可举出，例如：n-戊烷，2-甲基丙烷，2,2-甲基丙烷，己烷，庚烷，苯，被置换的苯，氯甲烷，氯氟甲烷，1,1,2-三氯三氟氯甲烷，甲醇，乙醇，异丙醇，异酮，偶氮基二葡酯酮酰胺，偶氮基二己丙烯基异丙酮等分散或溶解在上述单基体水溶液中的挥发性有机化合物；含有重碳酸钠，碳酸铵，重碳酸铵，亚硝酸铵，氯基性碳酸镁，碳酸钙等碳酸盐；干冰(二氧化氯)；胺基偶氮基化合物丙烯酸盐等。上述发泡剂可以单独使用也可以同时使用二种类以上。

对于单基体发泡剂的使用量，按照单基体及发泡剂配套可以适当进行设定，但没有特别限定，但是由于单基体 100 重量部在 0.001 重量部~10 重量部的范围内是更理想的。发泡剂使用量脱离上述范围，则可认为所获得的吸水性树脂颗粒的吸水特性是不充分的。

通过破碎上述含水凝胶体状搭桥聚合体，可得到本发明涉及的吸水性树脂颗粒。作为上述破碎方法，没有特别限定，但(可与聚合同步进行(例如：上述叶片式混合机聚合)，而且，聚合后也可以用于其它的用途，或者同时使用。具体可举出，例如：使用绞肉机(meat chopper)的方法(美国专利第 5275773 号)；通过使用具有旋转刀具的破碎装置，破碎上述含水凝胶体状搭桥聚合体破碎的方法(美国专利第 6140395 号)；将上述含水凝胶体状搭桥聚合体冷冻后进行破碎的方法(美国专利第 6100305 号)。而且，作为使用具有旋转刀的破碎装置，破碎上述含水凝胶体状搭桥聚合体的方法；可通过固定刀具和旋转刀具进行剪切上述含水凝胶体状搭桥聚合体的破碎方法；是采用含有将上述含水凝胶体状搭桥聚合体互相设置在不同种轴上，至少其一部相互重合，进行旋转的一对旋转刀具的剪切机剪切的破碎方法；使用润滑剂，用含有旋转刀具的剪切机，剪切上述含水凝胶体状搭桥聚合体进行破碎的方法。

而且，被破碎的含水凝胶体状搭桥聚合体，按照需要，经过干燥、粉碎工

序,可加工成颗粒状的吸水性树脂颗粒。作为上述破碎含水凝胶体状搭桥聚合体的干燥方法,可使用,例如:热风干燥,红外线干燥,微波干燥,滚筒干燥机干燥,可以使用众所周知的在疏水性有机溶剂中的同时沸腾脱水等干燥方法,没有特别限定。而且,干燥条件在吸水性树脂颗粒的固相在需要要求的范围内,在含水倍率 10 重量%以下是理想的,在 1~8 重量%以下是更理想的,可以适当设定在 2~7 重量%以下是最理想的。(另外规定在含水率 180℃开放的状态下,通过加热 3 小时,可降低干燥量。)

而且,上述被破碎的含水凝胶体状搭桥聚合体干燥后,按照粉碎和造粒,可调节所获得的吸水性树脂颗粒的颗粒度。吸水性树脂颗粒的重量平均颗粒直径没有特别限定,在 100~800 μm 是理想的,在 250~600 μm 是较理想的,而且在 280~500 μm 是更理想的,在 350~450 μm 是特别理想的。而且,吸水性树脂颗粒的颗粒度分布,在狭义上是理想的,例如:在使用网眼为 850 μm 的筛网或 150 μm 的筛网进行分级时,未通过网眼在 850 μm 筛网的通过物的比率为 1 重量%以下(下限 0 重量%),在 0.5 重量%以下时是理想的,在 0.1 重量%以下是更理想的,网眼为 150 μm 的筛网的通过物比率为 10 重量%以下(下限为 0 重量%)。在 5 重量%以下是理想的,在 3 重量%以下是更理想的,在 1 重量%以下是特别理想的。通过吸水性树脂颗粒的颗粒度在上述范围内调整,可使吸收性能进一步提高。而且,吸水性树脂颗粒为颗粒状(粉末状),也可是球状,鳞片状,不定形破碎状,颗粒状等各种形状。另外,上述重量平均颗粒直径也可以是 850 μm 筛网的未通过物与 150 μm 筛网通过物的比率,也适应于如后所述的本发明的颗粒状吸水性树脂组成物(最终制品)。

(II)吸水性树脂颗粒的表面处理

经上述方法获得的吸水性树脂颗粒,通过表面搭桥剂,在其表面进行再次二次搭桥,可提高吸水性树脂颗粒表面近傍(例如,颗粒表层的厚度的 10%以下,特别是 1%以下)的搭桥密度。本发明的方法所获得的吸水性树脂颗粒,通过采用表面搭桥剂进行处理,可进一步提高该吸水性树脂颗粒的内冷性、吸水速度、加压下的吸水倍率,及内冷性。

作为上述表面搭桥剂,为可具有数个反应基,与吸水性树脂颗粒具有羧基等官能基进行反应的化合物,一般说来,可采用用于该用途的众所周知的表面

搭桥剂。作为上述表面搭桥剂，具体可举出，例如：(聚)乙二醇，丁二醇，(聚)丙二醇，三丁二醇，四丁二醇，1,3-丙烷二酚(醇)，二基丙二醇，2,2,4-三甲基-1,3-戊烷二酚(醇)，(聚)甘油，1,3-乙烷二酚(醇)，1,4-乙烷二酚(醇)，1,5-戊烷二酚(醇)，1,6-乙烷二酚(醇)，1,2-环乙烷二甲基醇，1,2-环乙烷醇，三甲基醇羟甲基丙烷，二乙醇胺，三乙醇胺，聚羟丙烯，羟乙烯-羟丙烯·块共聚体，季戊四醇，山梨糖醇，聚乙烯醇，葡萄糖，甘露醇，蔗糖，葡萄糖等多元醇；乙二醇二环氧丙基乙醚，聚乙二醇二环氧丙基乙醚，丙三醇聚乙二醇二环氧丙基乙醚，二丙三醇聚乙二醇二环氧丙基乙醚，聚丙三醇聚乙二醇二环氧丙基乙醚，(聚)丙烯三醚醇二环氧丙基乙醚等多元环氧基化合物；乙二胺，二乙三胺，三亚乙基四胺，四甘戊胺，环戊烷六甲撑四胺，聚乙烯亚胺酸盐等多元胺化合物；2,4-二苯乙烯双异氰酯，环六亚甲基双异氰等多元异氰酸酯化合物；1,2-乙烯二氧杂环戊烷等多元氧杂环戊烷化合物；(N-酰)(双)2-氧氮杂环キノン等(N-酰)(双)2-氧氮杂环キノン化合物(美国专利 6559239 号)，1,3-二氧戊烷-2-酮，4-甲基-1,3-二氧戊烷-2-酮，4,5-二甲基-1,3-二氧戊烷-2-酮，4,4-二甲基-1,3-二氧戊烷-2-酮，4-甲基-1,3-二氧戊烷-2-酮，4-羟乙基-1,3-二氧戊烷-2-酮，1,3-二氧杂环乙烷-2-酮，4-甲基-1,3-二氧杂环乙烷-2-酮，4,6-二甲基-1,3-二氧杂环乙烷-2-酮，1,3-二氧环-2-酮等烯基碳酸酯化合物(美国专利第 5409771 号)；环状尿素化合物；氧杂环丁烷化合物(美国专利申请公开第 2002/72471 号公报)；3-氯-1,2-二环氧丙烷，环氧溴丙烷， α -甲基 3-氯-1,2-二环氧丙烷等卤化环氧基化合物；锌，钙，镁，铝，铁，锆等多元金属氢氧化物和卤化物等多元金属化合物等，但没有特别限定。该类表面搭桥剂可以单独使用，而且也可使用适当地混合两种以上。

在该类表面搭桥剂中，本发明发现，并解决了在表面搭桥时，易形成凝聚物的问题，即：上述表面搭桥剂中，脱水酯化反应性搭桥剂(特别是：多元醇；烯基碳酸酯化合物；氧氮杂茂烷化合物；环状尿素化合物；氧杂环丁烷化合物)，从多元醇作为表面搭桥剂开始，是最佳使用含其溶剂的反应系，即：比离子反应性搭桥剂(例如：多元金属)和开环反应性搭桥剂(例如：环氧基化合物)，在该脱水酯化反应性搭桥剂中，大大降低了表面处理后的物性。

另外，据推测其原因是脱水酯化反应性搭桥剂一般在吸水性树脂在表面搭

桥时容易造粒，在酯化反应中所需要高温，而吸水性树脂由于高温所造成的低含水率，即：变成低含水率的硬吸水性树脂，表面处理后的工序损坏(造粒破坏，表面断裂)中弱的缘故。

在使用表面搭桥剂处理吸水性树脂颗粒时的处理方法也没有特别限定。具体可举出，例如：①用无机溶剂混合吸水性树脂颗粒和表面搭桥剂的方法；②将吸水性树脂颗粒分布在环己烷和戊烷等树脂性溶剂中后，混合表面搭桥剂的方法；③将表面搭桥剂溶解或分散在亲水性溶剂中，直接将该溶液或分散液直接接触非分散状态吸水性树脂颗粒经过喷雾或滴定进行混合的方法等。

上述处理方法中，可最大发挥本发明的效果基础上，采用③的方法更理想。作为该亲水性溶剂是水或水与水可溶性的有机溶剂混合物是最理想的。作为该有机溶剂，可举出，例如：甲醇，乙醇，异丙醇等低级醇，丙二醇，聚丙二醇等多元醇等。在使多元醇、烯基磷酸酯等脱水酯化反应性搭桥剂，进行反应时，由于需要 100℃，在 150℃以上的反应温度是理想的。因此，通过控制该类反应的温度时间，也可使用搭桥剂，也可使用溶剂，这些作用也可同时使用。

上述表面搭桥剂：水；有机溶剂的使用量对吸水性树脂颗粒 100 重量部，分别含有 0.001~10 重量部；0~30 重量部；0~30 重量部的范围内是理想的。在 0.01~5 重量部；0.1~10 重量部；0~10 重量部的范围内是更理想的。在 0.05~3 重量部；0.2~5 重量部；0~5 重量部的范围内是最理想的。该类溶剂中，本发明在表面搭桥时凝聚物形成易凝聚的系，特别是：作为溶剂的水溶液，另外水的比例在主要成分(特别是：90~100 重量%)是最佳的使用范围。

从表面搭桥剂，到其水溶液混合或分散的吸水性树脂颗粒，在通常状态下，还与被加热处理的表面搭桥剂反应。加热温度在 50~250℃是理想的，在 80~230℃是更为理想的，在 150~200℃是特别理想的。反应时间在(加热时间)为 1~180 分钟的范围内是特别理想的，在 10~120 分钟内可以适当地决定。另外，加热后为了使反应结束，按照需要可以进行冷却(强制冷却)。

于是，通过使用表面搭桥剂，在吸水性树脂颗粒中，投入二次搭桥时，可进一步提高吸水性树脂颗粒在加压下的吸水倍率。而且，在接触水性液体时，该水性液体溶出成分，即：可降低所有水可溶性成分的用量。另外，表面搭桥剂的使用量，可按照处理温度，及处理时间，吸水性树脂颗粒，及采用的表面

搭桥剂的种类与配套，应根据需要要求的表面搭桥的配合量等，适当的加以设定，而并没有特别限定。

根据表面搭桥在吸水性树脂颗粒为 0.7psi 或 0.3psi 加压下吸收倍率(A A P/Absorbency Against Pressure/ 实施例中规定),10 g/g 以上,较好在 15 g/g 以上,特别是在 20g/g 以上是理想的,在 22g/g 以上是较理想的,在 24 g/g 以上是更理想的,在 26g/g 以上是特别理想的。而且,根据表面搭桥,在吸水性树脂颗粒无加压下的吸收倍率(CRC/Centrifuge Retention Capacity/ 实施例中规定)在 20 g/g 以上,在 28g/g 以上是理想的,在 30g/g 以上是较理想的,在 32g/g 以上是更理想的,在 34g/g 以上是特别理想的。本发明可以最佳使用在传统损害弱的高吸收倍率的吸水性树脂颗粒,即使添加添加物,也可得到维持高吸收倍率的颗粒状吸水性树脂组成物。另外,A A P 和 CRC 的上限不特别高就越理想,但考虑到与制造成本的平衡,有时 80g/g 程度,另外,也可有 70g/g 程度。而且,与表面搭桥而具内冷性,例如:生理食盐水流动的感应性(在 SFC/Saline Flow Conductivity/美国专利申请公开 US2004-0106745-A 中规定)在 1(单位; $\times 10^{-7}\text{cm}^3\text{s/g}$)以上是理想的,在 10 以上是较理想的,在 20 以上是更理想的,在 40 以上是特别理想的,更好的是在 80 以上。

另外,在本发明中,为调整上述表面处理后吸水性树脂颗粒的含水率,也可添加水。这时,水的添加量在未满 5%是理想的。而且为调整吸水性树脂颗粒的含水倍率,也可添加硫酸铝,明矾,食盐,亚硫酸氢钠,磷酸钠等金属盐;防止氧化剂;茶叶干馏物和淬取物等除臭剂;抗菌剂;防腐剂;芳香剂;螯合剂;表面活性剂水溶性化合物的水溶液(通常 0~10 重量%)。

(III)凝聚物

如上所述,可制造本发明所涉及的吸水性树脂颗粒。另外,一般通过采用上述亲水性溶剂进行吸水性树脂颗粒的表面处理时和表面处理后加热,使亲水性溶剂蒸发。因此可使吸水性树脂颗粒干燥。但是在使亲水性溶剂蒸发时,特别是在水蒸发时,出现吸水性树脂颗粒间相互凝聚。这是,蒸发时,在表面上过度的水作为吸水性树脂颗粒的可塑剂而发生作用,其结果可以推测由于吸水性树脂颗粒间易出现凝聚的缘故。该类凝聚使用作脱水反应性搭桥剂,特别是在使用多元醇时,以及使用水为主要成分的作溶剂时会明显出现。本发明可最

佳适用于该种情况，特别是在表面搭桥中使用多元醇水溶液时。

一般说来，该类凝聚物的大小不适用于比 1mm（另外在 850 μm / JIS 标准筛网中规定）更大情况时的尿布等卫生材料。是因为考虑在安装时，提心吊胆地穿破尿布的顶层罩布（Top sheet）的缘故。因此，要将吸水性树脂颗粒制造成颗粒状吸水性树脂组成物，需要将含有该凝聚物吸水性树脂颗粒调整成分别变成吸水性树脂颗粒的稀疏状。另外，为获得高质量的吸水性树脂颗粒，在吸水性树脂颗粒中添加、混合各种功能的各种添加物是理想的。

以下，将吸水性树脂颗粒的进行表面处理（别称：表面搭桥）的工序称作表面处理工序（A），将整粒吸水性树脂颗粒的工序称作整粒工序（B），将添加添加物的工序称作添加工序（C），将混合吸水性树脂颗粒和添加物的工序称作混合工序（D）。

（IV）颗粒状吸水性树脂组成物

本发明涉及颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，是对表面处理后的吸水性树脂颗粒进行整粒，理想的，是在另进行整粒规定以上的凝聚物（表面搭桥的凝聚物）整粒工序（B）间，添加对于吸水性树脂颗粒赋予各种功能的添加物，使该添加物与吸水性树脂颗粒均匀地进行混合的混合工序（D）。因此在不降低物性的情况下，可得到能赋予功能的颗粒状吸水性树脂组成物。

以下，详细说明整粒工序（B）及混合工序（D）。

作为用于上述整粒工序（B）的整粒装置，若粉碎、分级凝聚物，则没有特别的限定。本实施方式中，采用旋转式整粒机或连续整粒机是理想的。作为旋转式整粒机，可举出，例如：具有粉碎或分级功能的刀具式整粒机。具体可举出，新速率粉碎机（商品名，岡田精工（股）制造），快速粉碎机（商品名，不二浩德尔（Paudal）（股）制造），速率粉碎机（商品名，昭和工程（股）制造）等。另外，在旋转式整粒机中，用整粒机中的刀具等旋转刀具进行粉碎，整粒机中的筛网和网，バンチングメタル（补强合金）等进行分级。而且，在一定颗粒直径以下连续进行粉碎、分级，排出。

具体说来，上述旋转式整粒机具有旋转刀具，由于该旋转刀具的高速旋转，吸水性树脂颗粒接收机械能，吸水性树脂颗粒凝聚物相互分离而整粒成各种吸水性树脂颗粒。而且上述旋转式整粒机具

有投入口及排出口。在本发明所涉及的整粒工序(B)中,从投入口,可微量、且连续的投入含有凝聚物的吸水性树脂颗粒,进行连续的整粒。而且从排出口排出经整粒所获得吸水性树脂颗粒。另外,整粒后,吸水性树脂颗粒的排出,由通过鼓风机吸收则可获得更高的效率。

而且,上述整粒工序(B)中的旋转式整粒机的旋转刀具转速通常为50~5000rpm。在100~1000rpm范围内是理想的。在300~700rpm的范围内是更理想的。转速在100rpm,另外在小于50rpm时,旋转式整粒机的旋转刀具转速很低,可整粒从被表面搭桥的吸水性树脂颗粒开始到其组成物的凝聚物,由于可简单地混合含有凝聚物的吸水性树脂颗粒,因此是不理想的。而且转速在1000rpm,另外在大于5000rpm时,旋转式整粒机的旋转刀具转速很高,由于过分的冲击而产生大量的吸水性树脂颗粒的微小粉末因此是不理想的。

而且,由于明显发现了本发明的效果,本发明适应于损害性大的大规模连续生产,所以是很理想的。平均1小时一生产线(装置)连续生产的产量为50Kg以上是理想的,在100Kg以上是较理想的,在500Kg以上,特别是1吨以上是更理想的。还可以没有上限,通常是100公吨(Metric ton)的程度。

整粒工序(B)及混合工序(D)中,吸水性树脂颗粒的温度超过室温是理想的,吸水性树脂颗粒在35~100℃是理想的,在40~95℃内是更理想的。控制在45~90℃的温度范围内是特别理想的,并混合添加物。作为将吸水性树脂颗粒控制在该温度方法,也可适当加热、保温。而且在表面搭桥中的加热处理后,可从适当地冷却开始保温,控制在上述温度范围内。在吸水性树脂颗粒材料温度低的情况时,可进行不均匀的混合或凝聚。而且,在吸水性树脂颗粒的材料温度高时不利于吸水性树脂颗粒精化和能量。

通过以上整粒工序(B),吸水性树脂颗粒凝聚物相互分离,而整粒原有一次性颗粒的吸水性树脂颗粒和通过所规定的晶粒度,例如:850~600 μ m筛网的吸水性树脂颗粒。

而且,如上所述,本发明的颗粒状吸水性树脂组成物的第1个制造方法是在进行整粒工序(B)间进行混合工序(D)。因此,所谓在「整粒工序(B)间进行混合工序(D)」,是指在整粒工序(B)中进行混合工序(D),同时进行整粒工

序(B)和混合工序(D)。即：在同一工序中进行整粒工序(B)和混合工序(D)。并在用上述旋转式整粒机整粒吸水性树脂颗粒时，添加、混合为将功能赋予给吸水性树脂颗粒的添加物。因此，可同时进行均匀地混合整粒吸水性树脂颗粒的凝聚物和吸水性树脂颗粒及添加物。这时，通过整粒吸水性树脂凝聚物，混合吸水性树脂颗粒和添加物。同时具有整粒工序(B)和混合工序(D)。因此，可降低对吸水性树脂颗粒表面的损害。在不使物性降低，可获得赋予各种功能的颗粒状吸水性树脂组成物。

添加上述添加物，可以在整粒吸水性树脂颗粒开始到结束间进行。可以同时在进行在添加到添加物的表面处理后的吸水性树脂颗粒后进行整粒或整粒吸水性树脂颗粒。如后所述，在分级后，可添加到含有在再度整粒工序(B)中被整粒的凝聚物的吸水性树脂颗粒中。混合工序(D)可在整粒工序(B)间进行，但从实质将上旋转式整粒机中凝聚物到几乎在一次颗粒整粒为止间进行混合是理想的。因此，由于可缩短整粒及混合所需要的时间，所以，可获得有效率的颗粒状吸水性树脂组成物。而且，由于上述时间的缩短，可缩短对吸水性树脂颗粒表面造成的损伤时间，因此，可进一步降低对吸水性树脂颗粒表面所造成的损伤。

而且，本发明的颗粒状吸水性树脂的第2制造方法，整粒工序(B)及混合工序(D)合计时间规定在10分以内。在上述第2制造方法中，同时进行与在第1制造方法(在进行上述整粒工序(B)间进行混合工序(D)的方法)的整粒工序(B)和混合工序(D)虽然是理想的，但分别进行整粒工序(B)与混合工序(D)，其合计时间应可控制在10分钟以内。

即：在本发明的第1制造方法及第2制造方法中，可同时或分别(在第2制造方法也可分别进行)进行整粒工序(B)及混合工序(D)，该类整粒及混合的合计时间在10分钟以下(通常0.01秒~10分钟)是理想的，在0.1秒~5分钟是较理想的，另外，在0.5秒~3分钟是更理想的；在1秒~1分钟是特别理想的，在1~30秒的范围内是最理想。过度缩短时间时，一般说来，混合和整粒不容易充分。而且，过分延长时间时，由于表面破坏。造成了降低物性的颗粒状吸水性树脂组成物。使用传统的方法，由于添加物的混合和凝聚物的破碎，表面搭桥被破碎，可降低颗粒状吸水性树脂组成物的物性。但本发

明中在传统上未有过的短时间内可均匀地实现混合，可得到高物性的颗粒状吸水性树脂组成物。为了达到上述时间，可同时进行，例如：混合和整粒，也可连续混合和连续整粒。

即：本发明中瞬时进行从传统数10分钟到数小时需要的整粒及添加物混合。一般说来，传统的进行长时间的混合，通过使添加物均匀地长时间混合，可达到高物性。虽延长混合时间，却发现物性，特别降低了内冷性，因而完成了本发明。发现该影响添加物是粉末体，特别是为水不溶性无机粉末体时是显著的。该现象在凝聚的颗粒（例如：二氧化硅微小颗粒）中更为显著，可作为本发明最佳的添加物使用。

另外，本发明的第1制造方法中，同时进行整粒工序(B)和混合工序(D)，在第2制造方法中，两个工序(B)、(D)的合计时间限制在10分钟以内，虽可同时进行整粒工序(B)和混合工序(D)，但也可采取其它途径进行。但在第2制造方法中，同时进行整粒工序(B)和混合工序(D)是理想的。在同时进行第2制造方法的两个工序(B)、(D)时，可采用与第1制造方法相同的方法。而且，第2制造方法中的两个工序(B)、(D)分别进行时，混合工序(D)可采用通常的混合机进行。传统中所未有过的短时间，进行混合(混合工序(D)和整粒工序(B)的合计时间为10分钟)。作为第2制造方法采用的混合机，可以采用连续或间歇式混合机，可以采用从气流型混合机到旋转搅拌型混合机，采用旋转搅拌型混合机是特别理想的。作该类混合机，可举出，例如：锥形混合机，诺塔混合机，叶片式混合机，V型混合机，流动式混合机，紊流机，列迪克混合机，螺旋桨式混合机，带式混合机，沙浆式混合机等机械混合机。该旋转搅拌型混合机通常在10~10000rpm，另外在100~5000rpm，进行旋转混合。

而且，在制造颗粒状吸水性树脂组成物中，本发明发现，在表面搭桥后大幅度降低了物性。发现其原因在于完成本发明的该类整粒及混合。因此，涉及装置的种类，整粒及混合的时间具有临界点是很重要的。在本发明中控制上述时间范围，另外，从（混合没有整粒）装置的滞留时间和在其间的运输时间等，用实测实际计算出上述时间。

传统看来，在实验室小规模の磅秤中，虽然可得到较高物性的颗粒状吸水性树脂组成物，但发现随着磅秤尺寸加大而大幅度降低了物性，若追究其原因

，其结果发现在整粒，及混合中大幅度降低了物性，本发明通过控制这类各个工艺以及各个工序，需要的时间来解决传统存在的问题。

在显著发挥本发明效果的基础上，上述工序(A)~(D)插入各个运输工序，可实质地连续运行是理想的。中间可设置其它工序(例如：造粒工序)，继在表面处理(A)，进行整粒工序(B)是理想的。另外，继「表面处理工序(A)的所谓整粒工序(B)」在中间也有运输工序和储存工序，但实质上是指从运输工序连接工序(A)及工序(B)。

(V) 添加物

作为上述添加物，既可将各个功能赋予吸水性树脂颗粒，但在常温下成粉末状是理想的，可以采用无机粉末，有机粉末，或采用其它吸水性树脂颗粒等。但是，也可采用液体化合物作为添加物。而且，即使也可添加从添加物的溶液到分散液，也可在气体状态下添加。另外，也可适当选择添加物的水溶性或水不溶性。

所谓可赋予上述的功能，例如：流动性(抗阻塞性)，时效稳定性，除臭、抗菌性，抗冲击性，亲水性、吸收速度，着色(防止未着色)等。通过添加混合添加物，可将这类功能赋予吸水性树脂颗粒，或可进一步提高现有的性能。而且，添加物赋予的功能由添加物存在与吸水性树脂颗粒的表面来完成。

上述无机物粉末，具体可举出，例如：亚硫酸钠，亚硫酸氢钠等含硫磺系无机化合物(美国专利第4863989号)；磷酸盐等磷系无机化合物；磷灰石，活性炭，氧化铝，二氧化硅，沸石，镓，中性硫酸铝，水泥，微小颗粒二氧化硅，高岭土，云母，粘土，珩藻土，碳酸钠，碳酸钙，碳酸镁，硫酸钠，硫酸，明矾，氧化钙，氧化镁，氧化锌，二氧化钛，硫化锌，和该类复合氧化物(例如：复合硅酸盐)。

而且，上述有机粉末，具体可举出，例如：聚羟乙烯丙烯乙醚，硬脂酸盐等金属碱；山梨酸醇脂肪酸酯化等表面活性剂；聚乙烯氧化物，聚丙烯酸，聚丙烯酸氢钠，聚乙烯吡咯烷酮等水溶性聚合单基物；聚乙烯；纤维素粉末；L-抗坏血酸(盐)，溴酸(盐)，琥珀酸(盐)等有机酸(盐)；氧对苯二酚，密妥耳一复醌复合物等原子团禁止剂(美国专利第4972019号)；乙烯胺四醋酸(盐)，乙二醇戊胺五醋酸(盐)，乙烯胺二琥珀酸(盐)等螯合剂(美国专利第659998

9号);环糊精;茶叶,竹粉,扁柏锯末等植物粉末。

作为液体化合物,可举出,例如:在常温下成液体的化合物,例如:单硬脂酸脂等表面活性剂;丙二醇,(聚)乙二醇等多元醇类;甲氧基(聚)乙二醇等单基醇类等。

这类从固体到液体的化合物,可按原状态添加到吸水性树脂颗粒中,添加溶液或分散液,也可适当气化,以气体状态添加。另外,作为溶液或分散液时,使用水或者水溶液作为溶剂是理想的,这时,溶剂的使用量对于吸水性树脂颗粒100重量部,在0~50重量部是理想的,在0.1~30重量部是更理想的,在0.5~10重量部的范围内是最理想的。

即使在该类添加物中,在更有效地发挥本发明效果的基础上,使用粉末体作为添加物,特别是:使用从无机粉末体到有机粉末体是理想的,使用水不溶性无机粉末体是更理想的,使用水不溶性无机粉末体是特别理想的。该类粉末体作为浆料状,采用湿式混合,但在更有效发挥本发明效果的基础上将吸水性树脂颗粒与添加物作为粉末体混合,即干式混合是理想的。作为使用添加的粉末体的颗粒直径,在0.001~500 μm 的范围内是理想的,在0.005~100 μm 的范围内是更理想的,在0.01~10 μm 的范围内是特别理想的。

而且,本发明中首先发现的由混合时间造成的物性降低,在粉末体当中是明显的,其凝聚的粉末体,特别是凝聚的无机粉末体是较明显的。而且,作为降低的物性发现,内冷性的降低是很明显的。该凝聚的粉末体,具有典型性。可举出,例如:Areroil(Dcgussa制造),トク密封和やレオロシーレ[トクソ(石浆)制造],(CARPREX:非晶态二氧化硅)(盐野义制造)等二氧化硅微小颗粒,其它氧化铝微小颗粒,二氧化钛微小颗粒等。该微小颗粒作为一次颗粒直径通常为1~1000nm,最好是10~100nm,是凝聚到其10~1000倍颗粒直径的无机粉末体。即:本发明的制造方法,特别是第2制造方法,作为对吸水性树脂颗粒的添加物,使用添加凝聚的粉末体是最理想的,可赋予传统中从未有过的高内冷性和抗阻塞性的颗粒状吸水性树脂组成物。作为该原因,为旨在与吸水性树脂颗粒同样均匀地混合,进行长时间混合的传统方法中,不仅是混合时吸水性树脂,而且具推测接受损伤(破坏,脱落等)的添加物,而使物性降低。

所谓其它吸水性树脂颗粒,是与本发明中使用的吸水性树脂颗粒不同的吸水性树脂颗粒。即使将这些其它的吸水性树脂颗粒混合,也可将其它功能赋予

在本发明中涉及的吸水性树脂颗粒中。而且，作为其它吸水性树脂颗粒，使用具有与本发明中使用的吸水性树脂颗粒所不同的物性和形状的吸水性树脂颗粒是理想的。例如：可混合高分子组成，从物性到不同分布颗粒度的吸水性树脂颗粒，或对经水溶液聚合所得到的不定形破碎状吸水性树脂颗粒，将通过逆相悬浊聚合所得到的球状吸水性树脂颗粒混合到由水溶液聚合所得到的不定型破碎状吸水树脂颗粒中。通过添加与这种物性和形状不同的吸水性树脂颗粒，可达到单独性吸水性树脂颗粒中很难以达到的体积密度，内冷性，凝胶体粘贴性。

而且，上述添加物的添加量，是根据添加物的种类和添加目的而产生的。对于吸水性树脂颗粒 100 重量部，添加 0.0001~100 重量部是理想的，在 0.001~100 重量部是较理想的，在 0.01~10 重量部是更理想的，在 0.1~3 重量部是特别理想的。添加量对于吸水性树脂颗粒 100 重量部，小于 0.0001 重量部，由于得不到添加添加物的效果，因此是不理想的。而且，大于 100 重量部较多，很难均匀的混合，因此也是不理想的。

另外，在上述混合工序(D)中，混合添加物和吸水性树脂颗粒时，用整粒装置，也可进行从破碎到粉碎添加物，但不能从破碎到粉碎。即使添加物不从破碎到粉碎，也可将各种功能赋予吸水性树脂颗粒，但从破碎到粉碎添加物时，由于添加物是更细小的颗粒，所以增加了与吸水性树脂颗粒的混合性，更有效的赋予功能。(另外，所谓破碎是指破碎凝聚物的操作。)

由于以上混合工序(D)，可均匀地混合吸水性树脂颗粒和添加物，特别是在第 1 制造方法中，由于上述混合工序(D)在整粒工序(B)间进行，因此可制造本发明的颗粒状吸水性树脂组成物。而且，第 2 制造方法中，将整粒工序(B)及混合工序(D)的合计时间定为 10 分钟以内，因此可制造本发明的颗粒状吸水性树脂组成物。

另外，即使在上述整粒工序(B)中，也难以整粒全部吸水性树脂颗粒的凝聚物。这时，还残留着未被整粒的凝聚态吸水性树脂颗粒。而且，被整粒的颗粒状吸水性树脂组成物的颗粒重量平均颗粒直径(在 JIS 标准筛网分级中规定)，为 $100\ \mu\text{m}$ ~ $800\ \mu\text{m}$ ，作为产品的颗粒状吸水性树脂组成物的最理想的重量平均颗粒直径为 $250\ \mu\text{m}$ ~ $600\ \mu\text{m}$ ，在 $280\ \mu\text{m}$ ~ $500\ \mu\text{m}$ 是更理想的，在 $350\ \mu\text{m}$ ~ $450\ \mu\text{m}$ 是特别理想的。因此，分级整粒工序(B)后的颗粒状吸水性树脂组成物

是理想的。分级是为可以进行在上述理想的重量平均颗粒直径，例如：在使用网孔为 $850\sim 600\ \mu\text{m}$ 规定的筛网是理想的。以下将分级工序称为分级工序(E)。

由于上述分级工序(E)，未被整粒的颗粒状吸水性树脂组成物的凝聚物，经过分离，重新投入旋转式整粒机。因此，可全部整粒残留的颗粒状吸水性树脂组成物的凝聚物。而且，通过分级工序(E)，可清除包含未通过，例如：网眼为 $850\sim 600\ \mu\text{m}$ 所规定筛网凝聚物的颗粒状吸水性树脂组成物。被清除颗粒状吸水性树脂组成物，通过斗式输送机、链板输送机、螺旋式输送机、输入空气等手段，重新输送旋转式整粒机。本发明中通过将添加物添加到经分级所清除的颗粒状吸水性树脂组成物，可再次投入旋转式整粒机。而且，加在上述网眼为 $850\sim 600\ \mu\text{m}$ 的筛网，例如：可使用 $45\sim 425\ \mu\text{m}$ 或 $100\sim 300\ \mu\text{m}$ 规定的筛网，可清除颗粒直径更细的颗粒状吸水性树脂组成物。其结果可得到颗粒度分布更狭小颗粒状吸水性树脂组成物。作为清除颗粒直径细小的颗粒状吸水性树脂组成物的手段，不仅采用上述筛网的分级，而且，也采用众所周知的气流分级等分级手段。

而且，通过上述整粒工序(B)和混合工序(D)外，设定分级工序(E)，可延长颗粒状吸水性树脂组成物的滞留时间。即：由于在分级工序(E)中，也搅拌、混合吸水性树脂颗粒及添加物，可保证更多的混合时间。其结果，可得到添加物被均匀混合的颗粒状吸水性树脂组成物。作为本发明的分级工序(E)，可采用，例如：从筛网分级到气流分级，使用筛网分级(特别：筛网振动分级)是理想的。

另外，上述吸水性树脂颗粒或颗粒状吸水性树脂组成物的重量平均颗粒直径，可按照下述方法进行测定。吸水性树脂颗粒或颗粒状吸水性树脂组成物可用 JIS 标准筛网(网眼为 $850\ \mu\text{m}$, $710\ \mu\text{m}$, $600\ \mu\text{m}$, $500\ \mu\text{m}$, $425\ \mu\text{m}$, $300\ \mu\text{m}$, $212\ \mu\text{m}$, $150\ \mu\text{m}$, $45\ \mu\text{m}$ 等)进行分级，将残留百分率 R 绘在对数概率图纸上。通过读出将相当于 $R=50$ 重量%的颗粒直径作为重量平均颗粒直径(D50)。可以求出其重量平均颗粒直径(D50)。而且，测定重量平均颗粒直径(D50)以实际筛网分级确定，例如：吸水性树脂颗粒或颗粒状吸水性树脂组成物 10.0g，在室温($20\sim 25^\circ\text{C}$)、直径(D50)时的筛网分级湿度 50RH% 的条件下，以网眼 $850\ \mu\text{m}$, $710\ \mu\text{m}$, $600\ \mu\text{m}$, $500\ \mu\text{m}$, $425\ \mu\text{m}$, $300\ \mu\text{m}$, $212\ \mu\text{m}$, $150\ \mu\text{m}$, $45\ \mu\text{m}$

的 JIS 标准筛网 Z8801(商品名: THE IIDA TESTING SIEVE, 直径 8cm)的规格, 通过振动分级器(商品名: IIDA SIEVE SHAKER, TYPE: ES-65 型, SER. No. 0501)可在 5 分钟间进行分级。

然后, 根据图 1 说明制造上述颗粒状吸水性树脂组成物的方法。图 1 表示, 本发明涉及颗粒状吸水性树脂组成物制造方法概略流程图。如图 1 所示, 首先, 将添加物添加到经含有表面处理工序(A)的凝聚物的吸水性树脂颗粒中(添加工序 a), 将该类成形物投入到整粒装置(旋转式整粒机)中。而且, 在同时进行整粒工序(B)及混合工序(D)后, 进行分级工序(E)。在分级工序(E)中, 将被整粒的颗粒状吸水性树脂组成物与未被整粒的吸水性树脂颗粒进行分级。制造经整粒的颗粒状吸水性树脂组成物的制品, 将含有未被整粒聚合物的吸水性树脂颗粒再次投入整粒装置。另外, 在将添加物添加到工序 a 中时, 再次投入含有未被整粒的凝聚物的吸水性树脂颗粒时, 可以再次添加添加物(添加工序 b)。因此, 在进行整粒工序(B)间进行混合工序(D)的同时, 可全部整粒含有凝聚物吸水性树脂颗粒。

而且, 还可进行将添加物添加的时间选择, 与上述添加工序 a (或添加工序 b)不同的时间选择。这时, 首先, 将含有经表面处理工序(A)凝聚物的吸水性树脂颗粒投入整粒装置中, 可将添加物添加到与其不同的其它的添加物添加到整粒装置中(添加工序 c)。而且, 在同时进行整粒工序(B)及混合工序(D)后, 进行分级工序(E)。制造与上述相同的经整粒的颗粒状吸水性树脂组成物制品, 可再次将含有未整粒凝聚物的吸水性树脂颗粒再次投入整粒装置。另外, 这时, 由于添加的添加物, 投入含有凝聚物吸水性树脂颗粒的整粒装置(以及再投入), 所以再投入时无需添加添加物。因此, 在进行整粒工序(B)及混合工序(D)的同时, 全部整粒含有凝聚物吸水性树脂颗粒。

由上述方法获得颗粒状吸水性树脂组成物, 采用混合装置, 也可重新混合。在没有进行分级工序(E)的制造方法时, 所得到的颗粒状吸水性树脂组成物, 可通过该混合充分保证混合时间, 可均匀地将各种颗粒直径的颗粒状吸水性树脂组成物均匀地混合(分散)。而且, 在有分级工序(E)的制造方法时, 所得到的颗粒状吸水性树脂组成物, 重量平均颗粒直径可保持在一定范围内, 但要进一步混合, 可更均匀地加以混合(分散)。按照上述混合, 由于添加物从不存在到局部存在吸水性树脂颗粒表面上的添加物, 即使在添加物的添加量很少时

，也可发挥优异的改质效果。

混合上述颗粒状吸水性树脂组成物的混合装置，也没有特别的限定。可使用，例如：静止型混合机。所谓静止型混合机，其结构是由支架和混合部件构成，是完全没有驱动部分的混合机。混合部件是由，例如：将长方形板材料向右方向拧紧 180° 的右部部件，与向左方向拧紧 180° 的左部部件按照任意方式连接。具体可举出，将右部件和左部件成直线状配置。

仅简单将颗粒状吸水性树脂组成物通过该静止型混合机，采用上述右部件及左部件的分割作用，转换作用或逆转换作用等，可均匀地、质量平稳的制造颗粒状吸水性树脂组成物。而且，由于使用完全没有驱动部分的混合装置，所以无需进行机械混合。因此，几乎在无任何损伤的情况下混合颗粒状吸水性树脂组成物。

用上述静止型混合机均匀进行混合的颗粒状吸水性树脂组成物，经运输到制品料斗后，装入搅拌箱等制成产品。

如上所述，所获得的颗粒状吸水性树脂组成物，可维持由表面搭桥所得到物性。例如：A A P 通常在 10g/g 以上，特别是在 15g/g 以上，在 20g/g 以上是理想的，在 22g/g 以上是更理想的，在 24g/g 以上是特别理想的，特别理想的是 26g/g 以上的高倍率。而且，CRC，通常在 20g/g 以上，最好是在 28g/g 以上是理想的，在 30g/g 以上是更理想的，在 32g/g 以上是特别理想的，特别理想的是 34g/g 以上的高倍率。A A P 和 CRC 的上限与上述理由相同，可以在 80g/g 的程度。而且，SFC，通常在 1(单位： $\times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{s/g}$) 以上，在 3 以上是理想的，在 10 以上是较理想的，在 20 以上是更理想的，在 40 以上是特别理想的，在 80 以上是最理想的。

而且，所获得的颗粒状吸水性树脂组成物的重量平均颗粒直径如上述所示，在 250~600 μm 是理想的，在 280~500 μm 是更理想的)。未通过 850 μm 网眼的筛网的通过物比率为 1 重量%以下(下限为 0 重量%)是理想的；在 0.5 重量%以下是较理想的；在 0.1 重量%以下是特别理想的；而且网眼在 150 μm 的筛网通过物比率在 10 重量%以下(下限为 0 重量%)是理想的；在 5 重量%以下，是较理想的；在 3 重量%以下是更理想的；在 1 重量%以下是特别理想的。经过适当控制整粒(粉碎及/或分级)，可实现上述颗粒状吸水性树脂组成物的颗粒度。

所获得的颗粒状吸水性树脂组成物，甚至比传统添加物更小，物性也比传

统物性高，而用在各种吸水性树脂颗粒的用途中。例如：用在与纤维材料复合、形成的一次性使用的尿布等的体液吸收物品中是最理想的。

〔实施例〕

根据以下的实施例及比较例，更详细地说明本发明颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法。本发明对该类实施例未作限定。另外，按照下述方法测量颗粒状吸水性树脂组成物的(添加物在极少量时吸水性树脂颗粒)的无加压下吸收倍率、加压下吸收倍率、以及生理食盐水流动的感应性。

〔颗粒状吸水性树脂组成物在无加压下的吸收倍率(CRC)〕

将颗粒状吸水性树脂组成物(或吸水性树脂颗粒)0.200g(W_{p1})均匀装入无纺布的袋中[60mm×60mm; 材料质是按照 EDNA (EUROPEAN DISPOSABLES AND NONWOVENS ASSOCIATION)], 热密封后, 浸渍在 23℃ 的生理食盐水(组成: 氯化钠 0.9 重量%的水溶液)中。60 分钟后, 将袋提出, 使用离心分离机, 在 250 G、脱水 3 分钟后, 测定袋的重量 W_a (g)。而且, 在不使用颗粒状吸水性树脂组成物, 也可进行相同的操作, 测定那时该袋的重量 W_b (g)。而且, 从该袋的重量 $W_a \cdot W_b$, 按照下式,

无加压下吸收倍率(g/g)

$$= \{ (\text{重量 } W_a \text{ (g)} - \text{重量 } W_b \text{ (g)} - \text{颗粒状吸水性树脂组成物的重量 } W_{p1} \text{ (g)}) / \text{颗粒状吸水性树脂组成物的重量 } W_{p1} \text{ (g)} \} - 1$$

, 计算出颗粒状吸水性树脂组成物在无加压下吸收倍率(g/g)。

〔颗粒状吸水性树脂组成物在加压下吸收倍率(AAP)〕

首先, 参照图 2, 简洁说明使用测定颗粒状吸水性树脂组成物(或吸水性树脂颗粒)在加压下吸收倍率的测定装置。

如图 2 所示, 测定装置由天平 1、和该天平 1 上放置的规定容量的容器 2、与外气吸入管 3、与导管 4、和玻璃过滤器(平均细孔直径 100~120μm)6、和放置在该玻璃过滤器 6 上的测定部 5 构成。上述过滤器 2, 在其顶部分别设有开口部 2a, 且该侧面部设有开口部 2b, 在开口部 2a 嵌入外气吸入管 3, 另一方面, 在开口部 2 上安装导管 4。

而且, 在容器 2 中, 放入规定量生理食盐水 12(组成请参照〔颗粒状吸水性树脂组成物的无加压下吸收倍率〕项), 外气吸入管 3 下端部浸渍在该生理食

盐水 12 中。上述玻璃过滤器 6，形成直径为 70mm，容器 2 及玻璃过滤器 6 通过导管 4 相互连通。而且，玻璃过滤器 6 的上部，固定在外气吸入管 3 的下端稍高的位置。

上述测定部 5，具有滤纸(ADVANTEC. No2) 7 和支撑圆筒 8，该支撑圆筒 8 的底部粘贴着金属网 9 和法码 10。而且测定部 5，按照滤纸 7，支撑圆筒 8(即金属网 9)的顺序放置在玻璃过滤器 6 上，同时在该支撑圆筒 8 内部，即：金属网 9 上放置法码 10。形成内直径为 60mm 的支撑圆筒 8。金属网 9 是由不锈钢构成，形成 400 目(目的尺寸为 $38\mu\text{m}$)。该金属网 9 上均匀地分布着规定量的颗粒状吸水性树脂组成物 11。法码 10 可均匀地加在金属网 9，即：对颗粒状吸水性树脂组成物 11 加 4.83KPa (0.7psi) 的负载来调整其重量。

使用上述构成的测定装置，测定颗粒状吸水性树脂组成物 11 在加压下的吸收倍率。有关测定方法说明如下：

首先，在规定的生理食盐水 12 放入容器 2 中，进行将外气吸入管 3 嵌入容器 2 中的等规定的准备动作。然后，将滤纸 7 放入玻璃容器 6 上。另一方面，与这些放置动作同时进行，均匀地将支撑圆筒 8 的内部，即：金属网 9 上的颗粒状吸水性树脂组成物 11，分布在 $0.90\text{g}(\text{Wp}2)$ 上，将法码 10 放置在该颗粒状吸水性树脂组成物 11 上。

然后，从将支撑圆筒 8 放在滤纸 7 上时，使用磅秤 1 测定了在 30 分钟内将颗粒状吸水性树脂组成物 11 吸收的生理食盐水 12 的重量 $Wc(\text{g})$ 。而且，从该类重量 $Wp2 \cdot Wc$ 按照下式，

加压下吸收倍率(g/g)

$= \text{重量 } Wc(\text{g}) / \text{颗粒状吸水性树脂组成物的重量 } Wp2(\text{g})$

计算出从开始吸收到 60 分钟后的加压下吸收倍率(g/g)。

(颗粒状吸水性树脂组成物的生理食盐水流动的感应性(SFC))

0.69 质量%生理食盐水流动的感应性(SFC)，表示吸水剂在膨润时的液透性性能值。SFC 值越大表示具有高的液穿透性。在本实施例中，美国专利申请公开 US2004-010675-A 中记载的生理食盐水流动的感应性(SFC)的顺序进行试验。

使用上述美国专利文献示出的装置，均匀地将在容器 40 中放入吸水性树脂颗粒及其组成物(0.900g)放入到人工尿中，在加压下加 0.3psi (2.07KPa)

，使其膨润 60 分钟，记录了凝胶体 44 在凝胶体层的高度。然后，在加压 0.3p si (2.07K P a) 下，使 0.69 质量%生理食盐水 33，在一定的静水压下从储存器 31 中膨润的凝胶体层内冷。该 SFC 试验在室温 (20~25℃) 下进行。使用计算机和磅秤，以小时为函数，在 20 秒间隔内记录 10 分钟间通过凝胶体层的液体含量。通过膨润凝胶体 44 的(主要颗粒间)流速 $F_s(T)$ ，用增加小时(S)除以增加质量(g)，且以 g/s 为单位来确定。将获得在一定静水压下稳定的流速时间设为 T_s ，仅使用 T_s 与 10 分钟间得到的数据用作计算流速。使用 T_s 与 10 分钟间所获得的流速，计算 $F_s(T=0)$ 的值。即计算通过凝胶体层的最初流速。通过将 $F_s(T)$ 对时间的最小乘方的结果外插入 $T=0$ ，计算 $F_s(T=0)$ 。另外，使用加入氯化钙 2 水化合物 0.25g，氯化钙 2.0g，氯化镁的 6 水化合物加 0.50g，硫酸钠 2.0g，磷酸二氢铵 0.85g，磷酸氢二铵 0.15g，及纯水 994.25g 的人工尿。

(实施例 1)

在具有 2 个 ϵ 型叶片的叶片式混合机中，调制成由丙烯酸钠、丙烯酸及水构成的单基物的浓度为 38 重量%、中和率为 75mol% 的单基物水溶液。在该单基物水溶液中，作为内部搭桥剂，使聚乙二醇二丙烯酸酯(平均乙二醇单位数：9)溶解为 0.03mol%(对单基物)的溶液。

然后，将氮气吹入上述单基物水溶液中，降低单基物水溶液中的溶解氧，同时由氮气置换反应容器内的全体。然后，使 2 片 ϵ 型叶片旋转，将单基物水溶液的温度调整为 22℃后，作为聚合起始剂，添加过硫酸钠为 0.12g/mol (对单基物)，L-抗坏血酸为 0.005g/mol (对单基物)。

聚合开始后，由于单基物水溶液直接变成白色混浊态，叶片停止旋转。聚合温度达到 50℃后，使叶片再次旋转，在叶片式混合机内进行搅拌聚合，约 50 分钟后获得重量平均颗粒直径约 2mm 的含水凝胶体状聚合体。

将所获得的含水凝胶体状聚合体，经 170℃、约 60 分钟间热风干燥机干燥。然后，用辊式精选粉碎机粉碎干燥物，用网眼 850 μm 与 180 μm 的筛网进行分级(清除筛网上下)，获得了含水率 3 重量%，重量平均颗粒直径 400 μm 的吸水性树脂颗粒(i)。在所获得的吸水性树脂颗粒(i)中实质上不包括重量平均颗粒直径为 850 μm 以上的颗粒，且含有未满 1 重量%的 150 μm 的微小粉末(按照分级效率)。

用连续式高速搅拌混合机(商品名:紊流混合机,细川精密股分公司制造),在搅拌下、喷雾混合由吸水性树脂颗粒(i)100重量部,和乙二醇二环氧丙基乙醚:丙二醇:水=0.03:0.5:2.7构成的表面搭桥剂3.23重量部。

在内壁、搅拌盘及旋转轴中加热的水蒸气注入吸水性树脂颗粒(i)与表面搭桥剂的混合物,使表面温度达到190℃的2轴搅拌干燥机(商品名:叶片是烘干机,奈良机械制作所股分公司制造)连续加热处理。平均滞留时间为60分钟。然后,用内壁,搅拌盘及旋转轴中流动的35℃水的2轴搅拌干燥机冷却(平均滞留时间30分钟),获得了被表面搭桥的吸水性树脂颗粒(ii)。表面搭桥前的吸水性树脂颗粒(I)实质上不含,如上述所示,重量平均颗粒直径为850 μm 以上的颗粒(实质上为0(0重量%)),冷却后的吸水性树脂颗粒(ii)约60℃,含有比重平均颗粒直径为850 μm 更大的凝聚物约40重量%。

然后,将含有凝聚物的吸水性树脂颗粒(ii)与二氧化硅凝聚微小颗粒(商品名:Aerosil200,日本(Aerosil)股分公司制造,凝聚前的一次颗粒直径为12nm),投入如图3所示的整粒机。以100Kg/Hr的处理量,整粒(需要时间5秒)吸水性树脂颗粒的凝聚物,同时混合(转速600rpm)二氧化硅微小颗粒。干式混合与二氧化硅微小颗粒对于吸水性树脂颗粒(ii)100重量部相对应的0.5重量部。然后,用850 μm 的筛网进行分级(需要时间15秒),未通过850 μm 的筛网的未通过物,投入到斗式输送机整粒机中。由整粒机再度整粒(需要1小时5秒)。通过850 μm 的筛网的通过物由空气输送到料斗后,形成可添满搅拌箱的制品(颗粒状吸水性树脂组成物(1))。

制品(颗粒状吸水性树脂组成物(1))在无加压下吸收倍率为36(g/g)、加压下吸收率为21(g/g),SFC为15($\times 10^{-7}\text{cm}^3\text{s/g}$)。而且,在铝盖筒中,将制品(颗粒状吸水性树脂组成物(1))2g在温度25℃,相对湿度90%的气氛下放置1小时后,输入到直径7.5cm、网眼2000 μm 的JIS标准筛网中,使筛网筛选10次。将残留在筛网的颗粒状吸水性树脂组成物的重量除以1小时放置后的颗粒状吸水性树脂组成物的重量,求出阻塞率(重量%)。阻塞率为1重量%。

(比较例1)

在实施例1中,将含有冷却后的凝聚物的吸水性树脂颗粒(ii)投入。如图3所示的整粒机,整粒吸水性树脂颗粒(ii)的凝聚物。然后,用850 μm 的筛网进行分级。未通过筛网的未通过物再度用整粒机整粒。对于通过850 μm 筛网的

吸水性树脂颗粒(ii)100重量部,将用实施例1中使用的二氧化硅微小颗粒0.5重量部用具有数个叶片的高速叶片型搅拌机重连续混合(转速1000rpm),而获得了比较颗粒状吸水性树脂组成物(a)。

所获得的比较颗粒状吸水性树脂组成物(a)在无加压下吸收倍率为36(g/g),加压下吸收倍率为19(g/g),SFC为 $12(\times 10^{-7}\text{cm}^3\text{s/g})$,具部分粉末化,即:产生了不均匀地混合造成的二氧化硅微小颗粒的尘埃。而且在与实施例1相同,求出比较颗粒状吸水性树脂组成物(a)的阻塞倍率时,则阻塞倍率为15重量%。

(比较例2)

在实施例1中,在表面搭桥的吸水性树脂颗粒(ii)中未加入添加物的二氧化硅微小颗粒进行整粒,获得了从添加物到比较颗粒状吸水性树脂组成物(b)。比较颗粒状吸水性树脂组成物(b)在无加压下吸收倍率为36(g/g),加压下吸收倍率为22(g/g),SFC为 $2(\times 10^{-7}\text{cm}^3\text{s/g})$,阻塞倍率为90重量%。

(比较例3)

比较例1中,未进行整粒表面搭桥的吸水性树脂颗粒(ii),添加添加物二氧化硅微小颗粒0.5重量部,获得了比较颗粒状吸水性树脂组成物(c)。所获得的比较颗粒状吸水性树脂组成物(c)中,感觉到含有重量平均颗粒直径为 $850\mu\text{m}$ 以上的颗粒异种物质。

(实施例2)

实施例1中,除混合为取代二氧化硅微小颗粒的螯合剂乙二醇戊胺五醋酸的粉末(平均粒径 $80\mu\text{m}$)0.01重量部外,与实施例1相同,获得了本发明颗粒状吸水性树脂组成物(2)。所获得的颗粒状吸水性树脂组成物(2)在无加压下吸收倍率为36(g/g),加压下吸收倍率为24(g/g)。

而且,在50ml的烧杯中,用含有0.05%的L-抗坏血酸的生理食盐水25g,膨润所获得的颗粒状吸水性树脂组成物(2)1g,在 37°C 放置24小时。经24小时后膨润的凝胶体可保持形成性而加以固化(非流动)。

另外,作为比较,将未混合乙二醇戊胺五醋酸的吸水性树脂颗粒(比较颗粒状吸水性树脂组成物(b))相同,放置时,部分溶解的凝胶体恶化,以拉丝的状态流动。

〔实施例 3〕

实施例 1 中, 为取代二氧化硅微小颗粒, 除添加活性炭粉末(平均粒径 $100\ \mu\text{m}$) 0.5 重量部外, 与实施例 1 相同, 获得了本发明的颗粒状吸水性树脂组成物(3)。所获得的颗粒状吸水性树脂组成物(3)在无加压下吸收倍率为 $36(\text{g/g})$, 加压下吸收倍率为 $24(\text{g/g})$ 。

而且, 在 50ml 的烧杯中, 用成人尿 25g 使所获得的颗粒状吸水性树脂组成物(3) 1g 膨润, 在 37°C 、放置 24 小时。24 小时后, 带有臭味的尿几乎全部消失。

〔实施例 4〕

在实施例 1 中, 为取代二氧化硅微小颗粒除混合硫酸氧化铝 14—18 水化合物粉末(平均粒径 $300\ \mu\text{m}$) 0.8 重量部外, 与实施例 1 相同, 获得了本发明的颗粒状吸水性树脂组成物(4)。所获得的颗粒状吸水性树脂组成物(4)在无加压下吸收倍率为 $36(\text{g/g})$, 加压下吸收倍率为 $24(\text{g/g})$ 。

而且, 颗粒状吸水性树脂组成物(4)的吸收速度依照 JIS K 7224(1996 年)所测定时间为 46 秒。通过比较, 在测定未添加硫酸氧化铝的 14—18 水化合物的吸水性树脂颗粒(比较颗粒状吸水性树脂组成物(b))的吸收速度时, 为 60 秒。

〔实施例 5〕

在实施例 1 中, 为取代二氧化硅微小颗粒, 除混合纤维素粉末(商品名: K C 絮聚物, 日本制纸股分公司制造) 1 重量部外, 与实施例 1 中相同, 获得了本发明的颗粒状吸水性树脂组成物(5)。所获得的颗粒状吸水性树脂组成物(5), 在无加压下吸收倍率为 $36(\text{g/g})$, 在加压下吸收倍率为 $24(\text{g/g})$ 。

而且, 颗粒状吸水性树脂组成物(5)的吸收速度按照 JIS K 7224(涡流法)测定时, 为 52 秒。

〔实施例 6〕

实施例 1 中, 为取代二氧化硅微小颗粒, 除混合硬脂酸钙(金属碱) 0.1 重量部外, 与实施例 1 相同, 获得了本发明的颗粒状吸水性树脂组成物(6)。所获得的颗粒状吸水性树脂组成物(6)在无加压下吸收倍率为 $36(\text{g/g})$, 加压下吸收倍率为 $22(\text{g/g})$, 阻塞倍率为 0 重量%。

〔实施例 7〕

在实施例 1 中,除内部搭桥剂使用量规定为 0.10mol%外,与实施例 1 相同,进行聚合粉碎及分级获得吸水性树脂颗粒(iii)。另外,将吸水性树脂颗粒(iii)100 重量部,在乙二醇二环氧丙基乙醚:丙二醇:水=0.03:0.5:2.7 构成的表面搭桥剂 3.23 聚合部,进行表面处理,获得吸水性树脂颗粒(iv)。表面搭桥前的吸水性树脂颗粒(iii),与上述相同,重量平均颗粒直径为 850 μm 以上的颗粒实质为零(0 重量%)。但冷却后的吸水性树脂颗粒(iv)含有比重量平均颗粒直径为 850 μm 大、约 20 重量%凝聚物。

然后,与实施例 1 相同,将二氧化硅微小颗粒 0.5 重量部添加到含有凝聚物吸水性树脂颗粒(iv)100 重量部中进行整粒(需要 1 小时 5 秒),同时混合二氧化硅微小颗粒,获得了颗粒状吸水性树脂组成物(7)。颗粒状吸水性树脂组成物(7)在无加压下吸收倍率为 26(g/g),在加压下吸收倍率为 21(g/g),SFC 为 $120(\times 10^{-7}\text{cm}^3\text{s/g})$ 。阻塞倍率为 1 重量%。

〔实施例 8〕

实施例 1 中,将所获得的颗粒状吸水性树脂组成物(1)用分批式搅拌混合机,另搅拌 20 分钟,得到更均匀地混合二氧化硅微小颗粒的颗粒状吸水性树脂组成物(8)。另外,补充 20 分钟搅拌工序,而均匀地混合颗粒状吸水性树脂组成物(8)的 CRC/AAP,与颗粒状吸水性树脂组成物(1)的 CRC/AAP 相同的程度。但是,颗粒状吸水性树脂组成物(8)的 SFC 和阻塞率比颗粒状吸水性树脂组成物(1)的 SFC 下降,SFC 为 $12(\times 10^{-7}\text{cm}^3\text{S/g})$,阻塞率为 10 重量%。

〔实施例 9〕

实施例 7 中,所获得的颗粒状吸水性树脂组成物(7)在分批式搅拌混合机,另搅拌 20 分钟,获得比二氧化硅凝聚微小颗粒更均匀的颗粒状吸水性树脂组成物(9)。另外,补充 20 分钟搅拌工序,而均匀进行混合的颗粒状吸水性树脂组成物(9)的 CRC/AAP,与颗粒状吸水性树脂组成物(7)的 CRC/AAP 相同程度。但是,颗粒状吸水性树脂组成物(9)的 SFC 和阻塞率,比颗粒状吸水性树脂组成物(7)的 SFC 和阻塞率降低,SFC 为 $110(\times 10^{-7}\text{cm}^3\text{s/g})$,阻塞率为 10 重量%。

〔实施例 10〕

对被表面搭桥,而另进行整粒(整粒时间 5 秒)的吸水性树脂颗粒,另外,添加 0.5 重量%无机微小颗粒(凝聚的二氧化硅微小颗粒/aerosil 200),在下位

点旋转搅拌混合时, CRC 及 A A P 不混合 1 小时, 实质上为一定(误差范围: $\pm 0.6\text{g/g}$) 值, 发现仅 SFC 及阻塞率与时间相同, 同时降低。SFC 在 0.2 分钟内为 220, 在 1 分钟内为 190, 在 3 分钟内为 160, 在 10 分钟内为 150, 在 30 分钟(相当比较例 4) 为 110。而且, 阻塞率为 1 重量%(混合 0.2 分钟), 降低为 30 重量%(混合 30 分钟)。在传统的常识中, 长时间混合(通常, 数 10 分钟~数小时) 内均匀地混合添加物。一般认为, 可获得高物性的颗粒状吸水性树脂组成物, 但由于短时间内控制混合工序(D) 及整粒工序(B), 发现了提高物性(特别: 无机粉末体导致的内冷性和抗阻塞性)。

如上所述, 由于本发明涉及的制造方法所获得的颗粒状吸水性树脂组成物, 具有优异的吸水性能。因此, 可用在, 例如: 尿布和生理用妇女用卫生巾, 失禁垫, 创伤保护材料, 创伤治愈材料等卫生材料(体液吸收物品); 宝宝用的尿等吸收物品; 建筑材料和土壤用水保护材料, 防水材料, 背面保护材料, 凝胶体水囊等的土木建筑用资材料; 滴水吸收剂和鲜度保持材料, 保鲜材料等食品用物品; 油水分离材料, 结露防止剂, 凝固材料等各种工业用物品; 植物和土壤等保水材料等农、园艺用物品等各种用途是最理想的。

另外, 本发明涉及的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法, 是经上述表面处理的吸水性树脂颗粒的凝聚物、或也可含有重量平均颗粒直径为 $850\mu\text{m}$ 以上的粗大颗粒。若根据上述构成, 则即使吸水性树脂颗粒在含有凝聚物或重量平均颗粒直径为 $850\mu\text{m}$ 以上的粗大颗粒时, 也会由于进行上述整粒, 也可将凝聚物或粗大颗粒分解为原一次颗粒的吸水性树脂颗粒。

而且, 本发明涉及的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法在上述整粒工序(B) 后, 还含有被整粒的吸水性树脂颗粒和未被整粒的吸水性树脂颗粒分级的分级工序(E) 是更是理想的。而且, 本发明涉及的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法, 在上述整粒工序(B) 后, 再度整粒未被整粒的吸水性树脂颗粒是理想的。

若按照上述构成, 整粒工序(B) 中, 在不分解为一次颗粒的吸水性树脂颗粒, 而可分离为残余的凝聚物或粗大颗粒的同时, 可再度投入整粒工序(B)。而且, 由于分级工序(E), 还可分离具有最佳范围内的重量平均颗粒直径的颗粒状吸水性树脂组成物以外的颗粒状吸水性树脂组成物。因此, 可全部整粒凝聚物或粗大颗粒, 同时, 可获得重量平均颗粒直径在所规定范围内的颗粒状吸水性

树脂组成物。

另外,作为与整粒工序(B)及混合工序(D)不同的工序,而含有分级工序(E)时,可延长在颗粒状吸水性树脂组成物的整粒工序(粉碎或分级)中的滞留时间。整粒后,在重新分级吸水性树脂组成物时,由于还可同时混合采用颗粒状吸水性树脂组成物的分级而产生振动,因此同时可延长,损害较少的分级装置上(例如:筛网)的因滞留导致的混合时间,可更均匀地混合颗粒状吸水性树脂组成物(吸水性树脂颗粒与添加物)。

而且,本发明涉及的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法,是在上述整粒工序(B)前,或进行整粒工序(B)间,进行添加工序(C)是理想的。若根据上述构成,可以降低整粒工序(B)及混合工序(D)所需要的时间。其结果,可更进一步降低整粒装置对颗粒状吸水性树脂组成物表面的损伤。

本发明涉及的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法,上述添加物为无机粉末体是理想的。若根据上述构成,与传统方法相比,在添加物为无机粉末体(特别是凝聚的无机粉末体)时,显示出所采用的添加物中也有更明显的效果(例如内冷性和抗阻塞性(别称:抗老化性))。

本发明涉及的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法,是颗粒状吸水性树脂组成物在加压下吸收倍率(AAP)为10g/g以上,或,生理食盐水流动的感应性(SFC)为 $10(\times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s/g})$ 以上是理想的。若根据上述构成,则与传统方法相比,可更显示出本发明的效果,可实现更高物性的颗粒状吸水性树脂组成物。

本发明涉及的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法,继进行上述重量平均颗粒表面处理工序(A)后,进行整粒工序(B)是理想的。若根据上述构成,由于可减少损害,因此能进一步提高物性。

本发明涉及的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法,上述搭桥剂为脱水脂化反应性搭桥剂的水溶液是理想的。若根据上述构成,作为搭桥剂,通过采用脱水脂化反应性搭桥剂水溶液,不仅可形成更稳定、更高物性的吸水性树脂颗粒,而且可解决本发明方法中的脱水反应性搭桥剂特有的问题。

本发明涉及的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法,在上述混合工序(D)中的吸水性树脂颗粒的温度为 $35^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 范围内是理想的。若根据上述构成,通过将混合工序(D)中,将吸水性树脂颗粒设定为上述温度范围内,因此,可提高颗粒的流动性,而且,由于可防止装置的付着性,因此可更均匀的进行

混合，也可提高连续操作性，因此可得到高物性的颗粒状吸水性树脂组成物。

本发明涉及的颗粒状吸水性树脂组成物的制造方法，平均1条生产线的产量为100kg/hr以上是理想的。若根据上述结构，即使适应于损伤大的连续生产时，由于不能使吸水性树脂颗粒的物性降低，所以可有效的、大量的生产高物性的颗粒状吸水性树脂混合物。

发明详细说明中为涉及的具体实施方式或实施例，最终查明，属于本发明的技术内容，仅是限定在其具体实施例，不应作狭隘的解释，在本发明的精神与下述记载的专利要求事项的范围内，可作各种各样的变更，加以实施。

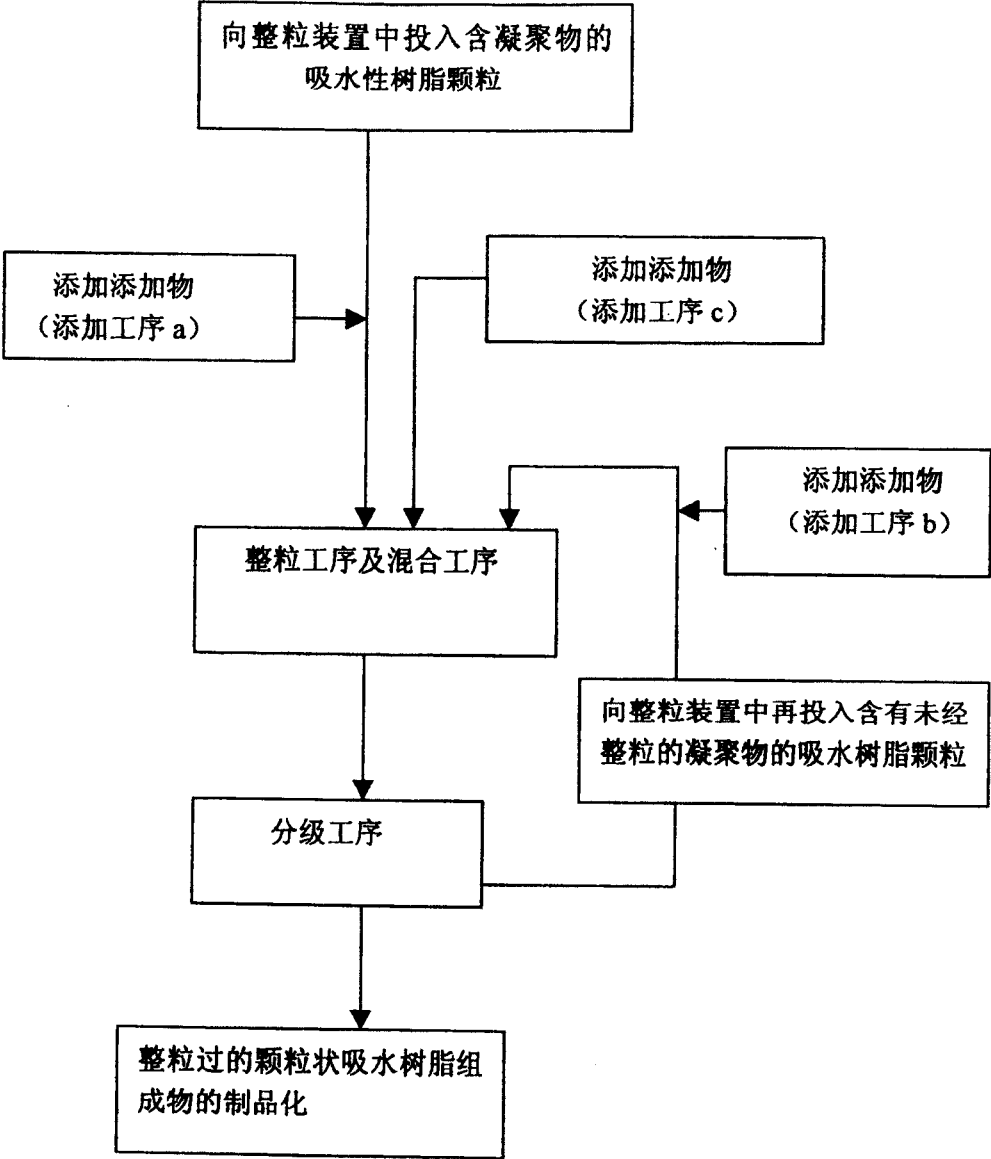


图 1

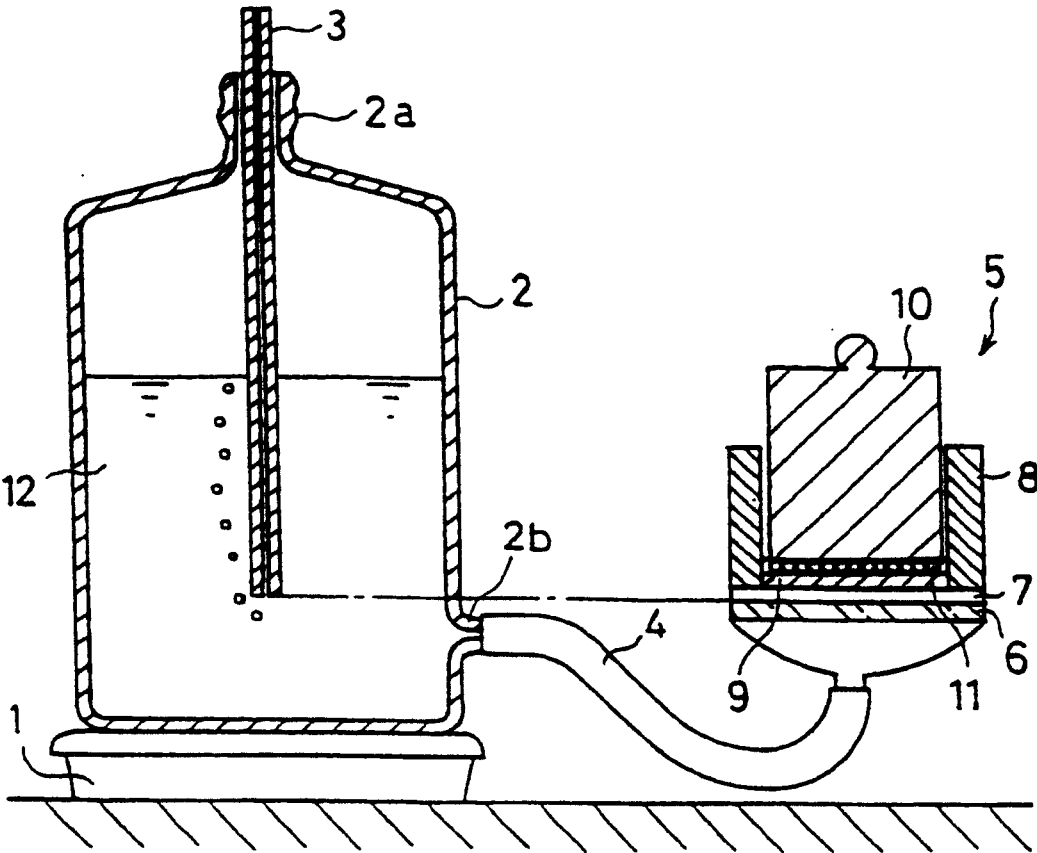


图 2

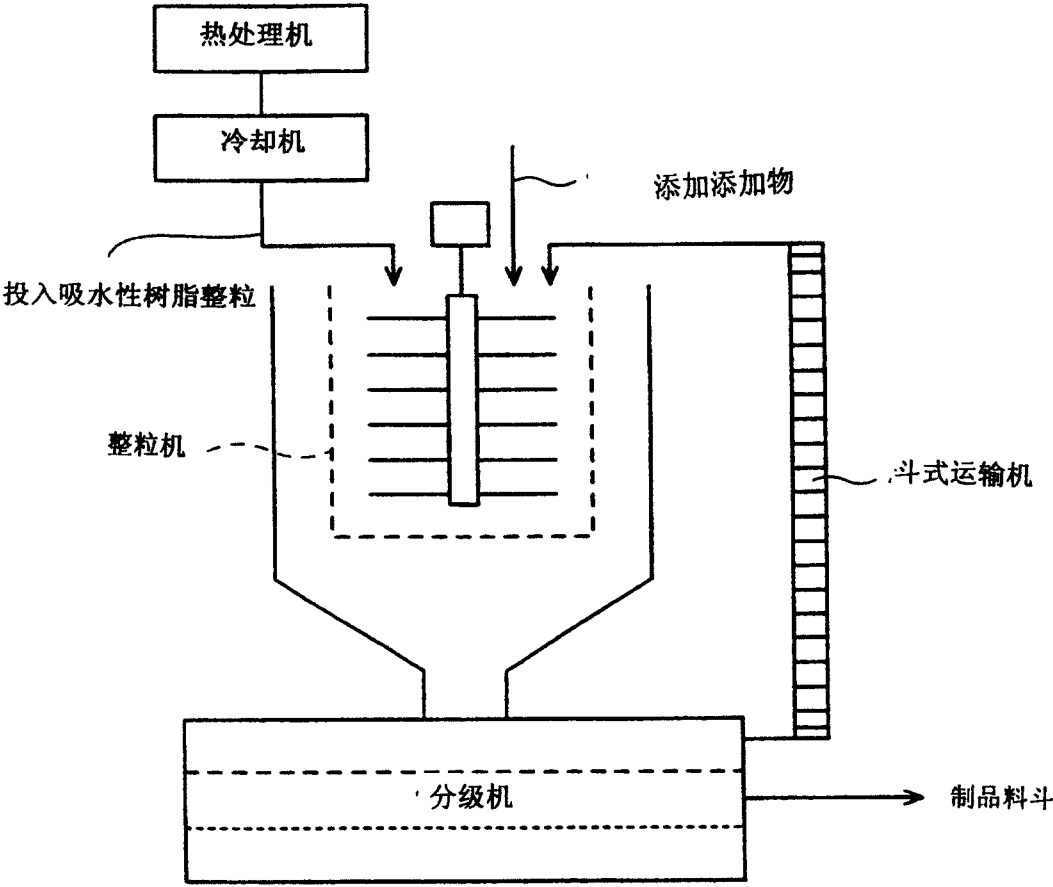


图 3