



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101977940 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 16

(21) 申请号 200980110299. 3

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司 11012

(22) 申请日 2009. 03. 31

代理人 黄泽雄 王茅

(30) 优先权数据

2008-089389 2008. 03. 31 JP

2008-089425 2008. 03. 31 JP

(51) Int. Cl.

C08F 2/10 (2006. 01)

C08F 20/04 (2006. 01)

C08J 3/20 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/056659 2009. 03. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02009/123193 JA 2009. 10. 08

(71) 申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

(72) 发明人 松本幸治 神崎修二

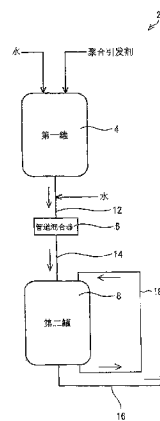
权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图 4 页

(54) 发明名称

以吸水性树脂为主成分的颗粒状吸水剂的制造方法

(57) 摘要

装置(2)具备第一罐(4)、管道混合器(6)、第二罐(8)、冷却套管(10)、第一配管(12)、第二配管(14)和第三配管(16)。向第一罐(4)中供给作为聚合引发剂的水溶液而获得水溶液。通过第一配管(12)将该水溶液连续取出,并将其送至管道混合器(6)中。在第一罐(4)和管道混合器(6)之间,向第一配管(12)中注入水。在管道混合器(6)中对该水和过硫酸钠水溶液进行搅拌。经过搅拌水溶液的浓度降低。水溶液通过第二配管(14)而被连续供给至第二罐(8)。通过第三配管(16)将该水溶液连续取出,并将其连续添加至丙烯酸(盐)的水溶液中。由此,可提供一种利用小型的装置获得品质优异的吸水剂的制造方法。



1. 一种以吸水性树脂为主成分的颗粒状吸水剂的制造方法,其特征在于:
包括以下步骤:
 - (1) 在吸水性树脂的单体水溶液中,混合含有聚合引发剂的液体的步骤,
 - (2) 通过所述单体的聚合而获得含水凝胶的步骤,
 - (3) 将所述含水凝胶加以干燥而获得干燥聚合物的步骤,以及(4) 向所述单体水溶液或者所述聚合物中,添加含有改性剂的液体的步骤;
并且,所述含有聚合引发剂的液体或含有改性剂的液体,是经过如下步骤而获得的:
 - (a) 准备2种以上的液体的步骤,
 - 以及(b) 将所述2种以上的液体分别地或者合并为一地连续供给到罐中,并且从该罐中连续地取出所述2种以上的液体的混合液的步骤。
2. 根据权利要求1所述的制造方法,其特征在于:在所述步骤(b)中,通过循环回路使罐内部的混合液进行循环。
3. 根据权利要求2所述的制造方法,其特征在于:在所述循环回路中,将所述混合液冷却或者加热。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的制造方法,其特征在于:在所述罐中,将所述混合液冷却或者加热。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的制造方法,其特征在于:在所述步骤(a)中,所准备的1种液体为水溶液。
6. 根据权利要求1至4中任一项所述的制造方法,其特征在于:在所述步骤(a)中,准备水溶液和水,所述水溶液是1种以上的聚合引发剂的水溶液。
7. 根据权利要求6所述的制造方法,其特征在于:在所述步骤(a)中,所准备的聚合引发剂的水溶液的浓度为20质量%以上、50质量%以下,所述步骤(b)后的稀释后的聚合引发剂的水溶液的浓度为1质量%以上、25质量%以下。
8. 根据权利要求6或7所述的制造方法,其特征在于:相对于单体1mol,所述聚合引发剂的量为0.001质量份以上、2质量份以下。
9. 根据权利要求1至4中任一项所述的制造方法,其特征在于:在所述步骤(a)中,准备作为改性剂的1种以上的表面交联剂的液体和水。
10. 根据权利要求9所述的制造方法,其特征在于:相对于聚合物的固体成分100质量份,所述表面交联剂的量为0.001质量份以上、10质量份以下。
11. 根据权利要求1至4中任一项所述的制造方法,其特征在于:在所述步骤(a)中,使用作为改性剂的表面交联剂,以及在进行表面交联后进一步使用改性剂。
12. 根据权利要求11所述的制造方法,其特征在于:相对于聚合物的固体成分100质量份,所述改性剂的量为0.0001质量份以上、10质量份以下。
13. 根据权利要求1至12中任一项所述的制造方法,其特征在于:所述改性剂是选自表面交联剂、表面活性剂、螯合剂、除臭剂、抗菌剂、还原剂以及防着色剂所组成的群组中的至少1种。
14. 一种以吸水性树脂为主成分的颗粒状吸水剂的制造方法,其特征在于:
包括以下步骤:
 - (1) 在吸水性树脂的单体水溶液中,混合含有聚合引发剂的液体的步骤,

- (2) 通过所述单体的聚合而获得含水凝胶的步骤,以及
(3) 将所述含水凝胶加以干燥而获得干燥聚合物的步骤;
所述含有聚合引发剂的液体是经过如下步骤而获得的:

(a) 准备 2 种以上的液体的步骤,以及

(b) 将所述 2 种以上的液体分别地或者合并为一地连续供给到罐中,并且从该罐中连续地取出所述 2 种以上的液体的混合液的步骤。

15. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的制造方法,其特征在于:

在所述步骤 (b) 中,将向所述罐中供给的所述 2 种以上的液体的液量 x 和从所述罐中取出的所述 2 种以上的液体的液量 y 的比率 x/y ,通过控制液量 x 及液量 y 的流量而控制在 0.95 以上、1.05 以下的范围内;并且,将所述罐内储存液量控制在罐容量的 10% 以上、90% 以下的范围内。

16. 根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的制造方法,其特征在于:所述吸水性树脂为聚丙烯酸和 / 或聚丙烯酸盐系的吸水性树脂,所述聚合为连续捏合式聚合或者连续带式聚合。

17. 根据权利要求 1 至 16 中任一项所述的制造方法,其特征在于:所述吸水剂的生产量是每 1 条生产线或每 1 台设备为 1000kg/hr 以上的连续生产。

18. 根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的制造方法,其特征在于:向干燥聚合物中添加选自自由恶唑烷酮化合物、碳酸亚烃酯化合物、多元醇化合物、氧杂环丁烷化合物所组成群组中的 1 种或 2 种以上的脱水酯化反应性表面交联剂,来作为所述改性剂。

19. 根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的制造方法,其特征在于:向干燥聚合物中同时或者分别添加具有共价键性或离子键性的多种表面交联剂,来作为所述改性剂。

20. 根据权利要求 1 至 19 中任一项所述的制造方法,其特征在于:所述聚合引发剂为使用还原剂的水溶性热分解型聚合引发剂。

21. 根据权利要求 1 至 20 中任一项所述的制造方法,其特征在于:所述颗粒状吸水剂是以聚丙烯酸和 / 或聚丙烯酸盐系的吸水性树脂为主成分的,并且在 4.8kPa 负重下对生理盐水的加压下吸收倍率为 15 ~ 35g/g 和 / 或液体渗透性为 $30 \times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。

以吸水性树脂为主成分的颗粒状吸水剂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以吸水性树脂为主成分的颗粒状吸水剂的制造方法。

背景技术

[0002] 在纸尿裤、卫生巾 (sanitary napkin)、失禁护垫等卫生用品中,利用了以吸水性树脂为主成分的颗粒状吸水剂。该吸水性树脂吸收尿、血液等的体液。作为所述吸水性树脂,已知有:聚丙烯酸部分中和物的交联体、淀粉-丙烯酸接枝聚合物的水解物、乙酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物的皂化物、丙烯腈共聚物的水解物及其交联体、丙烯酰胺共聚物的水解物及其交联体、阳离子性单体的交联体等。从性能和成本的观点考虑,特别优选使用聚丙烯酸部分中和物的交联体。

[0003] 在聚丙烯酸(盐)系的吸水性树脂中,特别是在含有聚丙烯酸部分中和物的颗粒状吸水剂的制造方法中,首先利用聚合引发剂使含有丙烯酸盐的单体聚合而获得含水凝胶。将该含水凝胶加以干燥、粉碎,而获得吸水性树脂颗粒。视需要利用表面交联剂使该吸水性树脂颗粒的表面进行交联。并且,视需要在该吸水性树脂颗粒的表面添加用于表面改性的添加剂,而获得颗粒状吸水剂。

[0004] 先前以来,为了获得品质优异的颗粒状吸水剂,例如:在聚合步骤中,必须使单体水溶液和聚合引发剂充分混合,为此必须将聚合引发剂制成水溶液状态,并且制成低浓度的水溶液。因此,需要大量的水溶液,储存该水溶液的罐也需要使用大容量的罐。

[0005] 另外,制造设备因故障或维修等原因而停止运转时,所述聚合引发剂的水溶液等的供给也会停止。此时所述水溶液在罐内长时间储存,有时会出现如下情况:在该期间中水溶液中会发生化学反应,而损害聚合引发剂的功能。功能受损的水溶液需废弃,但罐容量较大时,因被废弃的水溶液的量大而不经济。并且,废液处理会耗费大量的时间和费用。

[0006] 此外,作为以吸水性树脂为主成分的颗粒状吸水剂的其他制造方法,例如有:通过管道混合(line mixing)将添加剂等加以混合的方法。但是,该方法中,所得的溶液的浓度会产生不均匀而不稳定。因此,所得的颗粒状吸水剂的品质也会产生不均匀而不稳定。

[0007] 另外,还有如下的先前技术,在欧洲专利第 0873185 号公报中,揭示了通过储存在被控制于特定温度的罐中的聚合引发剂与单体发生反应而获得的颗粒状聚合物。

[0008] 在美国专利第 7265190 号公报中,揭示了以下的吸水性树脂的制造方法,即在单体液的输送配管中,向该单体液中添加聚合引发剂。在该制造方法中,通过将物性值在特定范围外的吸水性树脂去除,而使吸水性树脂的物性值稳定,但必须将所去除的吸水性树脂再混合,因此其工艺繁杂。

[0009] 在美国专利第 4985518 号公报中,揭示了将分别储存在不同罐中的聚合引发剂和单体液在管道混合器中加以混合,并供给至带式聚合机的吸水性树脂的制造方法。在该制造方法中,利用聚合热在聚合的同时进行干燥而获得固体吸水性树脂,但所得的吸水性树脂的吸水物性较低。

[0010] 在国际公开第 2007/028746 号小册子、国际公开第 2007/028747 号小册子以及国

际公开第 2007/028751 号小册子中,揭示了包括将丙烯酸和碱进行混合的连续中和步骤的吸水性树脂的制造方法。在这些制造方法中,将含有吸水性树脂的原料(单体和聚合引发剂)的液体储存在罐中。

[0011] 在国际公开第 2007/023097 号小册子中,揭示了吸水性树脂的聚合步骤为 2 个系列,其之后的制造步骤为 1 个系列的吸水性树脂的制造方法。通过该制造方法,可使所得的吸水性树脂的物性值稳定,但该制造方法需要多个聚合机,工艺繁杂。

[0012] 同样的制造方法也在美国专利第 6716894 号公报、美国专利第 6817557 号公报、美国专利第 7193006 号公报、美国专利第 6727345 号公报、国际公开第 2007/023097 号小册子中也有揭示。

[0013] [专利文献 1] 欧洲专利第 0873185 号公报

[0014] [专利文献 2] 美国专利第 7265190 号公报

[0015] [专利文献 3] 美国专利第 4985518 号公报

[0016] [专利文献 4] 国际公开第 2007/028746 号小册子

[0017] [专利文献 5] 国际公开第 2007/028747 号小册子

[0018] [专利文献 6] 国际公开第 2007/028751 号小册子

[0019] [专利文献 7] 美国专利第 6716894 号公报

[0020] [专利文献 8] 美国专利第 6817557 号公报

[0021] [专利文献 9] 美国专利第 7193006 号公报

[0022] [专利文献 10] 美国专利第 6727345 号公报

[0023] [专利文献 11] 国际公开第 2007/023097 号小册子

发明内容

[0024] 以吸水性树脂为主成分的颗粒状吸水剂,需要根据其用途而控制各种物性值(无加压下的吸收倍率、加压下的吸收倍率、吸水速度、液体渗透性、凝胶稳定性等)。但是,当大量并且连续生产颗粒状吸水剂时,在物性值的稳定性方面存在困难。也有因颗粒状吸水剂的物性值稍有不均匀,而损害纸尿裤或卫生巾的最终制品的品质的情况。另外,因为同时控制多种物性,存在生产力降低或超出技术规格所伴随的废弃损失的情况。在大量制造颗粒状吸水剂的设备中,即使应用所述各文献所揭示的制造方法,依然会有所得到的颗粒状吸水剂的物性不稳定的问题。

[0025] 所以,本发明所要解决的问题在于:提供一种以吸水性树脂为主成分的颗粒状吸水剂的制造方法,所述制造方法无需大容量的罐,并且可获得品质稳定性优异的颗粒状吸水剂。

[0026] 本发明者等人为了使颗粒状吸水剂在连续生产时的物性稳定,而进行努力研究的结果,完成了本发明。具体而言,首先本发明人等着眼于在所述专利文献 1~11 等中未受到注意的,含有聚合引发剂的液体及含有改性剂的液体。并且,本发明人等查明:即使严格管理聚合步骤、混合步骤等,含有聚合引发剂的液体和含有改性剂的液体的浓度稍有不均匀或变化(例如伴随着分解的浓度下降等)也会导致颗粒状吸水剂的品质的不均匀。并且发现,通过在调整改性剂时增加特定的步骤,可使所得的颗粒状吸水剂的物性实现稳定化或高物性化,从而完成了本发明。

[0027] 即,本发明所涉及的以吸水性树脂为主成分的颗粒状吸水剂的制造方法,包括以下步骤:

[0028] (1) 在吸水性树脂的单体的水溶液中,混合含有聚合引发剂的液体的步骤,(2) 通过所述单体的聚合而获得含水凝胶(也称为“含水凝胶状聚合物”)的步骤,(3) 将所述含水凝胶加以干燥而获得干燥聚合物的步骤,以及(4) 向所述单体的水溶液或所述聚合物中,添加含有改性剂的液体的步骤;所述含有聚合引发剂的液体或含有改性剂的液体,是经过如下步骤而获得的:(a) 准备 2 种以上的液体的步骤,以及(b) 将所述 2 种以上的液体分别地或者合并为一地连续供给至罐中,并从该罐中连续地取出所述 2 种以上的液体的混合液的步骤。在该制造方法中,向所述单体的水溶液或者所述聚合物中添加含有改性剂的液体的步骤(4) 不是必须的,优选多次实施所述步骤(a) 及(b)。

[0029] 这里,所谓“添加改性剂的聚合物”,是指通过聚合而获得的含水凝胶状聚合物或其干燥聚合物,优选为干燥聚合物。即,向干燥的吸水性树脂颗粒中添加改性剂(优选表面交联剂)。

[0030] 优选在所述步骤(b) 中,通过循环回路(circulation loop) 使罐内的混合液进行循环。在该循环回路中,可将所述混合液冷却或加热。另外,在所述罐中,可将所述混合液冷却或加热。优选在所述步骤(a) 中所准备的液体中的 1 种,为水溶液。

[0031] 优选在所述步骤(a) 中,准备水溶液和水,所述水溶液为 1 种以上的聚合引发剂的水溶液。优选所述步骤(a) 中所准备的聚合引发剂的水溶液的浓度为 20 质量%以上并且 50 质量%以下,所述步骤(b) 后的稀释后的聚合引发剂的水溶液的浓度为 1 质量%以上并且 25 质量%以下。优选所述聚合引发剂的量,相对于单体 1mol 为 0.001 质量份以上并且 2 质量份以下。

[0032] 优选在所述步骤(a) 中,作为改性剂,准备 1 种以上的表面交联剂的溶液和水。优选所述表面交联剂的量,相对于聚合物的固体成分 100 质量份,为 0.001 质量份以上并且 10 质量份以下。

[0033] 优选在所述步骤(a) 中,对用于表面交联后的聚合物的改性剂水溶液,以及分散助剂的液体进行准备。优选所述改性剂的量相对于聚合物的固体成分 100 质量份,为 0.0001 质量份以上并且 10 质量份以下。

[0034] 优选在所述(a) 中,使用作为改性剂的表面交联剂,以及表面交联后的改性剂。

[0035] 优选改性剂(聚合物的表面改性剂) 为选自表面交联剂、表面活性剂、螯合剂、除臭剂、抗菌剂、还原剂以及防着色剂所组成的群组中的 1 种。

[0036] 此外,以本发明所涉及的以吸水性树脂为主成分的吸水剂的另一制造方法,包括如下步骤:(1) 在吸水性树脂的单体的水溶液中,混合含有聚合引发剂的液体的步骤,(2) 通过所述单体的聚合而获得含水凝胶(也称为含水凝胶状聚合物) 的步骤,以及(3) 将所述含水凝胶加以干燥而获得干燥聚合物的步骤;所述含有聚合引发剂的液体,是经过如下步骤而获得的:(a) 准备 2 种以上的液体的步骤,以及(b) 将所述 2 种以上的液体分别地或者合并为一地连续供给至罐中,并从该罐连续取出所述 2 种以上的液体的混合液的步骤。

[0037] 并且,优选在所述(b) 步骤中,将向所述罐中供给的所述 2 种以上的液体的液量 x 和从所述罐中取出的所述 2 种以上的液体的液量 y 的比率 x/y ,通过控制液量 x 及液量 y 的流量而控制在 0.95 以上、1.05 以下的范围内;并且,将所述罐内储存液量控制在罐容量的

10%以上、90%以下的范围内。

[0038] 优选所述吸水性树脂为聚丙烯酸和 / 或聚丙烯酸盐 (以下将聚丙烯酸和 / 或聚丙烯酸盐适宜简称为“聚丙烯酸 (盐)”) 系的吸水性树脂, 并且所述聚合为连续捏合式聚合或连续带式聚合。

[0039] 优选所述吸水剂的生产量为每 1 条生产线或每 1 台设备为 1000kg/hr 以上的连续生产。

[0040] 优选在干燥聚合物中添加选自恶唑烷酮 (oxazolidinone) 化合物、碳酸亚烃酯 (alkylene carbonate) 化合物、多元醇化合物、氧杂环丁烷化合物所组成群组中的 1 种或者 2 种以上的脱水酯化反应性表面交联剂, 来作为所述改性剂。

[0041] 优选在干燥聚合物中同时或者分别添加具有共价键性或离子键性的多种表面交联剂, 来作为所述改性剂。

[0042] 优选所述聚合引发剂为使用还原剂的水溶性热分解型聚合引发剂。

[0043] 优选所述颗粒状吸水剂, 是以聚丙烯酸 (盐) 系的吸水性树脂作为主成分, 并且在 4. 8kPa 负重下对生理盐水的加压下吸收倍率 (AAP: Absorbency against Pressure) 为 15 ~ 35g/g 和 / 或液体渗透性 (SFC: saline flow conductivity) 为 $30 \times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。

[0044] 本发明的其他目的、特征以及优越性可通过以下所记载的内容充分了解。另外, 本发明的优点可通过参照附图进行的下述说明而明确。

附图说明

[0045] 图 1 是表示本发明所涉及的制造方法中所使用的一系列装置的概念图。

[0046] 图 2 是表示本发明所涉及的制造方法中所使用的一系列装置的概念图。

[0047] 图 3 是表示本发明所涉及的制造方法中所使用的一系列装置的概念图。

[0048] 图 4 是表示可在本发明的实施方式中使用的, 具备了套管式冷却 / 加热设备的储存罐的周边的概要的概念图。

[0049] 图 5 是表示可在本发明的实施方式中使用的, 具备了盘管式冷却 / 加热设备的储存罐的周边的概要的概念图。

[0050] 图 6 是表示可在本发明的实施方式中使用的储存罐, 其外部所具备的多管式热交换器的周边的概要的概念图。

[0051] [附图标记说明]

[0052] 2、20、44- 装置

[0053] 4、22、46- 第一罐

[0054] 6、28、52- 管道混合器

[0055] 8、24、48- 第二罐

[0056] 26、50- 第三罐

[0057] 30、54- 第四罐

[0058] 12、32、58- 第一配管

[0059] 14、34、60- 第二配管

[0060] 16、36、62- 第三配管

- [0061] 18、38、64- 第四配管
- [0062] 40、66- 第五配管
- [0063] 42、68- 第六配管
- [0064] 100- 套管
- [0065] 101- 盘管
- [0066] 102- 热交换器

具体实施方式

[0067] 以下,对本发明所涉及的以吸水性树脂为主成分的颗粒状吸水剂的制造方法进行详细说明,但本发明的范围并不限于这些说明,除了以下的示例以外,也可在无损本发明的宗旨的范围内进行适当变更而实施。

[0068] (1) 术语的定义

[0069] (a) “吸水性树脂”

[0070] 在本说明书中,所谓“吸水性树脂”,是指遇水膨润性的、遇水不溶性的高分子胶凝剂,并具有以下物性的物质。即,吸收倍率(依照CRC/ 实施例中的规定)必须为5g/g以上、进一步优选为10~100g/g、更优选为20~80g/g,并且可溶于水的成分(依照Extractables/ERT470.2-02(2002)中的规定)必须为0~50质量%、进一步优选为0~30质量%、更优选为0~20质量%、特别优选为0~10质量%的高分子胶凝剂。另外,该吸水性树脂并不限于总量(100%)为聚合物的形态,在维持所述性能的范围,可含有后述的添加剂等。

[0071] (b) “聚丙烯酸(盐)”

[0072] 在本说明书中,所谓“聚丙烯酸(盐)”,即聚丙烯酸和/或聚丙烯酸盐,是指具有以丙烯酸(盐)为主成分的重复单元的聚合物。具体而言,是指作为除交联剂外的单体,必须含有50~100摩尔%、优选为70~100摩尔%、更优选为90~100摩尔%、特别优选实质上为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,优选为一价盐,更优选为碱金属盐或铵盐。其中特别优选碱金属盐,更加优选钠盐。

[0073] (c) “吸水剂”

[0074] 在本说明书中,所谓“吸水剂”,是指以吸水性树脂为主成分的水溶性液的胶凝剂。另外,所述水溶性液并不限于水,也可为尿、血液、粪、废液、湿气或蒸气、冰、水和有机溶剂及/或无机溶剂的混合物、雨水、地下水等,只要含有水则并无特别限制,优选为尿,更优选为人的尿。本发明所涉及的吸水性树脂(聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂)的含量相对于整体,优选为70~99.9重量%、进一步优选为80~99.7重量%、更加优选为90~99.5重量%。从吸水速度和粉末(颗粒)的耐撞击性的观点考虑,吸水性树脂以外的其他成分优选为水,视需要包括后述添加剂。

[0075] (d) “EDANA”及“ERT”

[0076] “EDANA”是European Disposables and Nonwovens Association(欧洲吸收性卫生用品与非织造布协会)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方法(ERT/EDANA Recommended Test Methods(ERT/EDANA 推荐测定法))的简称。在本说明书中,只要没有特别说明,则参照ERT原本(公知文献:2002年修订)来对吸水性树

脂的物性进行测定。

[0077] (e) “颗粒”

[0078] 在本说明书中,所谓“颗粒”,是指按筛分分级规定的粒径为 5mm 以下的具有流动性的固体。只要是固体,则含水率并无特别限制,通常小于 30 重量%、更优选为 20 重量%以下。另外,粒径的下限为例如 1nm。而且,粉体具有一定的流动性即可,例如是指可测定流率 (FlowRate) (依照 ERT450. 2-02(2002) 中的规定) 的固体,或可进行筛分分级 (依照 ERT420. 2-02(2002) 中的规定) 的固体。固体的形状并无特别限制,可列举不定形破碎状颗粒、球形、近似球形或这些的粒化物 (凝集物),优选包含不定形破碎状颗粒。

[0079] 另外,在本说明书中,表示范围的“X ~ Y”是表示为 X 以上并且 Y 以下。另外,重量单位的“吨 (t)”是指“公吨 (metric ton)”。

[0080] (2) 颗粒状吸水剂的制造方法

[0081] 本发明中的制造工艺,是经过聚合步骤、干燥步骤、粉碎步骤、分级步骤、表面交联步骤、冷却步骤、添加剂的添加步骤、整粒步骤及填充步骤而获得颗粒状吸水剂。以下对这些步骤进行详细说明。

[0082] [聚合步骤]

[0083] 在本发明中的聚合步骤中,是通过吸水性树脂的单体的聚合反应而获得含水凝胶。聚合方法并无特别限定,例如可列举水溶液聚合、反相悬浮聚合、块状聚合、沉淀聚合等。在这些中,从容易控制聚合反应的观点和能够获得品质优异的颗粒状吸水剂的观点考虑,进一步优选水溶液聚合和反相悬浮聚合、更优选水溶液聚合、特别优选连续水溶液聚合。连续水溶液聚合的方法,例如可列举:在单轴型或者多轴型 (优选双腕型) 等的捏合机中将所得的含水凝胶一边加以破碎,一边进行聚合的方法 (以下称为“连续捏合式聚合”); 或者将单体水溶液供给至特定的容器中或被驱动的带上而进行聚合的方法 (以下称为“连续带式聚合”) 等。

[0084] 用来获得本发明的实施方式中所涉及的颗粒状吸水剂的吸水性树脂的单体并无特别限定,例如可列举:(甲基)丙烯酸 (Methacrylic Acid)、顺丁烯二酸 (酐) (Maleic anhydride)、衣康酸 (itaconic acid)、肉桂酸 (cinnamic acid)、乙烯基磺酸 (vinyl sulfonic acid)、烯丙基甲苯磺酸 (allyl toluene sulfonic acid)、乙烯基甲苯磺酸 (vinyl toluene sulfonic acid)、苯乙烯磺酸 (styrene sulfonic acid)、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (2-methacrylamide-2-methyl propane sulfonic acid)、2-(甲基)丙烯酰基乙磺酸 (2-methacryloyl ethane sulfonic acid)、2-(甲基)丙烯酰基丙磺酸 (2-methacryloyl propane sulfonic acid) 等的含酸基的单体及其盐;含巯基 (mercapto group) 的不饱和单体;含酚羟基 (phenol hydroxy group) 的不饱和单体;(甲基)丙烯酰胺 (methacrylamide)、N-乙基 (甲基)丙烯酰胺 (N-ethyl methacrylamide)、N,N-二甲基 (甲基)丙烯酰胺 (N,N-dimethyl methacrylamide) 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 (N,N-dimethyl aminoethylmethacrylate)、(甲基)丙烯酸-N,N-二甲基氨基丙酯 (N,N-dimethyl aminopropyl methacrylate)、N,N-二甲基氨基丙基 (甲基)丙烯酰胺 (N,N-dimethyl aminopropyl methacrylamide) 等含氨基的不饱和单体等。这些单体可单独使用,也可适当将 2 种以上混合使用。

[0085] 从所得的颗粒状吸水剂的性能及成本方面考虑,优选为聚丙烯酸 (盐) 系吸水性

树脂,因此优选使用丙烯酸和/或丙烯酸盐(例如钠、锂、钾、铵、胺类等的盐,其中从成本方面考虑优选钠盐)作为主成分。丙烯酸和/或丙烯酸盐占单体(交联剂除外)总量的比率优选为50摩尔%以上、进一步优选为80摩尔%以上、特别优选为95摩尔%(上限为100摩尔%)。

[0086] 使用含酸基的单体时,优选含酸基的单体全部或者一部分被中和。在本发明中,将“未经中和的单体”和“经过中和而生成的盐”的两者称为单体。通过使用盐,可提高聚合反应的效率,并减少颗粒状吸水剂所含的未反应单体(残留单体)。

[0087] 在所述单体为含酸基的单体时,其中和率并无特别限制,可视需要在聚合后将聚合凝胶中和。在卫生用品等有可能触及人体的用途中,无须在聚合后进行中和。至于该中和率,作为聚合物优选为30~100摩尔%、进一步优选为40~95摩尔%、更加优选为50~90摩尔%。通过将中和率设定在该范围内,可抑制颗粒状吸水剂所含的残留单体量 and 残留的碱性物质的量,因此具有优异的安全性,而且具有优异的经济性。

[0088] 在所述聚合步骤中,将所述单体制成水溶液使用时,该水溶液(以下称为“单体水溶液”)中的单体浓度并无特别限制,优选为20~65质量%、进一步优选为30~65质量%、特别优选为40~60质量%。通过将单体浓度设定在所述范围内,可实现优异的生产力。另外,可获得高品质的颗粒状吸水剂。通过使所述浓度范围的单体水溶液聚合,可获得固体成分浓度小于80质量%,进而为20~70质量%的含水凝胶状聚合物。

[0089] 在所述聚合步骤中,视需要可向单体水溶液中添加内部交联剂。通过添加内部交联剂,颗粒状吸水剂吸收尿或血液等的体液等时,可抑制该颗粒状吸水剂发生溶解。所述内部交联剂并无特别限制,可列举在1分子内具有2个以上的聚合性不饱和基或反应基的化合物,其中优选具有2个以上聚合性不饱和基的化合物。具体而言,例如可列举:N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺(N,N'-Methylene bismethacrylamide)、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯((poly)ethylene glycol dimethacrylate)、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯((poly)propylene glycol dimethacrylate)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(trimethylolpropane trimethacrylate)、甘油三(甲基)丙烯酸酯(glycerol trimethacrylate)、甘油丙烯酸酯甲基丙烯酸酯(glycerol acrylate methacrylate)、环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(ethylene oxide denatured trimethylolpropane trimethacrylate)、季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(pentaerythritol hexamethacrylate)、三聚氰酸三烯丙酯(triallyl cyanurate)、三烯丙基异三聚氰酸酯(triallyl isocyanurate)、三烯丙基磷酸酯(triallyl phosphate)、三烯丙基胺(triallylamine)、聚烯丙氧基烷烃(polyallyloxyalkane)、(聚)乙二醇二缩水甘油醚((poly)ethylene glycol diglycidyl ether)、甘油二缩水甘油醚(glycerol diglycidyl ether)、乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、甘油、1,4-丁二醇、季戊四醇、乙二胺、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate)、聚乙烯亚胺、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(glycidyl methacrylate)等。可以从这些物质中考虑到其反应性,而选用1种、或并用2种以上的内部交联剂。

[0090] 所述内部交联剂的使用量根据所需颗粒状吸水剂的物性适当设定即可,通常相对于单体成分而优选为0.001~5摩尔%,进一步优选为0.01~5摩尔%。通过将内部交联剂的使用量设在0.001摩尔%以上,可抑制颗粒状吸水剂的可溶于水的成分。另外,通过将

内部交联剂的使用量设为 5 摩尔%以下,可获得吸收倍率优异的颗粒状吸水剂。

[0091] 在所述聚合步骤中,视需要还可向单体水溶液或聚合中的凝胶中添加发泡剂、亲水性高分子、表面活性剂、链转移剂等。所述发泡剂可列举:碳酸(氢)盐、二氧化碳、偶氮化合物、惰性有机溶剂等。所述亲水性高分子可列举:淀粉-纤维素、淀粉-纤维素衍生物、聚乙烯醇、聚丙烯酸(盐)、吸水性树脂等的聚丙烯酸(盐)交联体等。作为所述链转移剂,可列举次磷酸(盐)等。这些添加剂的使用量可在无损本发明的效果的范围内适当设定。具体而言,相对于单体 100 质量份,发泡剂优选为 30 质量份以下、亲水性高分子优选为 30 质量份以下、链转移剂优选为 1 重量份以下。

[0092] 在所述聚合步骤中,可向单体水溶液中添加聚合引发剂。利用聚合引发剂的自由基的作用来促进单体的聚合。所述的聚合引发剂并无特别限制,根据进行聚合的单体成分的种类、聚合条件等,在通常的吸水性树脂的聚合中所利用的聚合引发剂中选用 1 种或 2 种以上即可。具体来讲,可使用热分解型引发剂或光分解型引发剂。热分解型引发剂并无特别限制,例如可列举:过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐;过氧化氢、过氧化叔丁基(t-butyl peroxide)、过氧化甲基乙基酮(methyl ethyl ketone peroxide)等过氧化物;偶氮腈(azonitrile)化合物、偶氮脘(azoamidine)化合物、环状偶氮脘(cyclic azoamidine)化合物、偶氮酰胺(azoamide)化合物、烷基偶氮(alkyl azo)化合物、2,2'-偶氮双(2-脘基丙烷)二盐酸盐(2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride)、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐(2,2'-azobis[2-(2-imidazoline-2-yl)propane] dihydrochloride)等偶氮化合物等。另外,光分解型引发剂并无特别限制,可列举:安息香衍生物、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。在这些聚合引发剂中,从低成本、残留单体减少等的理由考虑,优选热分解型引发剂,更加优选遇水溶解性热分解型引发剂,在此之中特别优选过硫酸盐。另外,也可以并用 2 种以上的聚合引发剂。

[0093] 另外,在本发明中,因为可减少聚合引发剂溶液的滞留量或储存量,所以可减少该聚合引发剂溶液伴随时间经过而发生的分解或劣化。结果可使所得的颗粒状吸水剂的物性稳定,特别是在超大规模的连续生产时最能发挥出其效果。从这个观点考虑,所述聚合引发剂中,最优选使用的是视需要并用了还原剂的,水溶性的热分解型聚合引发剂。水溶性的热分解聚合引发剂并无特别限制,例如可列举:过硫酸盐、过氧化氢、水溶性偶氮引发剂等,在此之中优选过硫酸盐。作为还原剂,可使用下述还原剂中的水溶性还原剂。

[0094] 另外,因为并用还原剂可促进这些聚合引发剂的分解,所以也可将两者加以组合而作为氧化还原类引发剂。所述的还原剂并无特别限定,例如可列举亚硫酸钠和亚硫酸氢钠等的亚硫酸(氢)(盐);L-抗坏血酸(盐);亚铁盐等还原性金属(盐);胺类等。

[0095] 在所述聚合步骤中使用的聚合引发剂和视需要而使用的还原剂的使用量,相对于单体 1mol,分别优选为 0.001 ~ 2 质量份、更优选为 0.01 ~ 0.5 质量份。通过使聚合引发剂和视需要而使用的还原剂的使用量分别为 0.001 质量份以上,可减少残留单体。另外,通过使聚合引发剂和视需要而使用的还原剂的使用量分别为 2 质量份以下,可抑制吸水性树脂中的可溶于水的成分。

[0096] 另外,在本发明的聚合步骤中,也可照射放射线、电子束、紫外线等活性能量线来代替所述的聚合引发剂,来使单体聚合。

[0097] 所述聚合引发剂通常将其溶解于水中来使用。此时,聚合引发剂的水溶液浓度优选为 1 ~ 25 质量%、更优选为 1 ~ 15 质量%、特别优选为 1 ~ 5 质量%。通过使聚合引发剂的水溶液浓度在所述的范围内,可使所得的颗粒状吸水剂的物性稳定。此外,如果聚合引发剂的水溶液浓度低于 1 质量%,则聚合引发剂水溶液的使用量会增多,所得的含水凝胶的水分浓度也会变高。结果含水凝胶的干燥需要大量能量,而导致成本的提高。另外,如果聚合引发剂的水溶液浓度高于 25 质量%,则单体水溶液中的聚合引发剂的扩散会不充分,所得的颗粒状吸水剂的物性会变得不稳定。

[0098] 在本发明中,优选使用的聚合装置,是捏合式聚合装置或者带式聚合装置。使用捏合式聚合装置的聚合方法,在美国专利第 6867269 号公报、美国专利第 6987151 号公报、美国专利第 6710141 号公报中有揭示。此外,带式聚合装置具备侧边有护堰的环带(endless belt)。该环带是由钢形成的,且在表面涂布有含氟树脂。向该环带上连续地供给所述单体水溶液和和聚合引发剂的水溶液的混合液,进行水溶液聚合。该方法称为带式聚合法。使用带式聚合装置的聚合方法在美国专利第 4893999 号公报、美国专利第 6241928 号公报、美国专利申请公开第 2005/215734 号公报等中有揭示。

[0099] 先前,如果使用以上揭示的聚合装置进行连续聚合,则聚合开始时间(诱导时间)或聚合时间会产生偏差,而产生很大的问题。因此,本发明者等人追查了原材料中所含的杂质、原材料的温度偏差等的要因,结果查明,聚合引发剂的水溶液浓度的微小偏差或变化(例如自然分解所引起的浓度降低等)是导致所述问题的原因。通过实施本发明,可使连续带式聚合和连续捏合式聚合得以稳定地进行。

[0100] 在本发明中,聚合时的温度(聚合开始温度和最高到达温度)可根据单体成分的种类、聚合引发剂的种类等而适当设定,所以并无特别限制,优选为 10 ~ 140℃,进一步优选为 20 ~ 120℃。通过使聚合时的温度(聚合开始温度)为 10℃以上,可缩短聚合时间并且提高生产力。另外,通过使聚合时的温度(最高到达温度)为 140℃以下,可提高所得的吸水剂的物性。关于聚合时间,也可根据单体成分的种类、聚合引发剂的种类、温度等而适当设定,所以并无特别限制,优选为 0.1 分钟~ 10 小时,进一步优选为 1 分钟~ 1 小时。此外,聚合步骤可在常压下进行,也可在减压下进行,还可在加压下进行。

[0101] [干燥步骤]

[0102] 本发明中的干燥步骤,是将所述聚合步骤中所得的含水凝胶(也称为含水凝胶状聚合物)进行干燥的步骤。聚合步骤中所得的含水凝胶通常优选通过破碎处理形成 0.1 ~ 5mm 左右的颗粒状态,再供于干燥步骤。所述干燥步骤中可采用多种干燥方法。可采用如热风干燥或者共沸脱水等使用干燥机或加热炉的方法。从干燥效率和防止含水凝胶的劣化的观点考虑,所述干燥步骤的温度优选为 80 ~ 300℃、进一步优选为 100 ~ 250℃、更加优选为 120 ~ 220℃、特别优选为 150 ~ 200℃。另外,干燥时间并无特别限制,可以适当进行设定以使所得的干燥聚合物达到所需的固体成分率即可。从容易粉碎的方面考虑,优选在干燥步骤中使所得的聚合物的固体成分率(在 180℃下加热 3 小时后的残留量)为 80 重量%,进一步为 90 重量%以上。虽然通常干燥时间也取决于含水凝胶的粒径、干燥温度、风量等,但从生产效率方面考虑,干燥时间优选为 15 分钟~ 2 小时。

[0103] [粉碎步骤]

[0104] 本发明中的粉碎步骤是将含水凝胶或干燥步骤中所得的聚合物(也称为干燥聚

合物)加以粉碎的步骤。通过该粉碎可获得吸水性树脂颗粒。粉碎,以能够获得更多的所需粒径(优选重量平均粒径为 $200 \sim 800 \mu\text{m}$)的吸水性树脂颗粒而优选。粉碎方法并无特别限制,可采用先前公知的方法。

[0105] [分级步骤]

[0106] 本发明中的分级步骤是将所述的粉碎步骤中所得的吸水性树脂颗粒加以分级的步骤。在分级步骤中,是将吸水性树脂颗粒加以筛分。在该分级步骤中,选择具有所需粒径(优选重量平均粒径为 $200 \sim 800 \mu\text{m}$)的颗粒而获得目标颗粒状吸水剂。分级方法并无特别限制,可采用先前公知的方法。另外,重量平均粒径是根据美国专利申请公开第2006/0204755 公报所揭示的方法来确定的。

[0107] [细微粉末再循环步骤]

[0108] 本发明中的细微粉末再循环步骤,是将在粉碎步骤中或在分级步骤中调整粒度时所产生的细微粉末(例如通过了孔径为 $150 \mu\text{m}$ 的筛的物质)送回聚合步骤或干燥步骤的步骤。该细微粉末再循环步骤不是必须的,可根据目标颗粒状吸水剂的物性而确定是否需要。

[0109] [表面交联步骤]

[0110] 本发明中的表面交联步骤,是使用表面交联剂将从所述的分级步骤中获得的吸水性树脂颗粒的表面附近加以交联的步骤。所述的吸水性树脂颗粒在内部具有交联结构,但从抑制凝集的观点考虑,可将该吸水性树脂颗粒进一步交联,而使其表面或表面附近的交联密度高于内部。此外,“表面或表面附近”是指表层部分,通常是指 $10 \mu\text{m}$ 以下、或颗粒半径的 $1/10$ 以下的部分,其厚度根据目的而适当设定即可。

[0111] 本发明中的表面交联的方法并无特别限制,可列举如下方法:

[0112] (1) 利用有机表面交联剂及/或水溶性无机表面交联剂的方法;

[0113] (2) 在吸水性树脂颗粒的表面,使交联性单体交联聚合的方法(例如美国专利第7201941号说明书所揭示的方法);或者

[0114] (3) 利用过硫酸盐等使之进行自由基交联的方法(例如美国专利第4783510号说明书所揭示的方法)。

[0115] 另外,从生产力的观点考虑,优选通过加热或者放射线(优选欧洲专利第1824910号说明书所揭示的紫外线)的照射来促进该交联反应。通过将吸水性树脂颗粒的表面或表面附近加以表面交联,可获得优异的加压下吸收倍率,换言之,可提高对于压力的吸收能力。

[0116] 本发明中所谓“表面交联”,是指对吸水性树脂颗粒的表面或表面附近的区域进行化学或物理修饰而进行了表面交联。如果以部分中和交联聚丙烯酸的情况为例,则“化学修饰”是指利用具有2个以上的可与存在于颗粒表面附近的官能基(特别是羧基)反应的官能基的有机表面交联剂(例如多元醇、多元缩水甘油化合物、多元胺等)而进行了表面交联的状态。除了这个例子以外,例如还包括利用3价铝等多价金属与表面羧基的离子键的表面交联的情况。在本发明中,表面交联中的键的结形态并无特别限定,在表面或表面附近经交联的吸水性树脂颗粒,成为颗粒状吸水剂。

[0117] 作为在所述表面交联步骤使用的表面交联剂,并无特别限制,可列举: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；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、二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、五乙六胺、聚乙烯亚胺等多元胺化合物及其无机盐或者有机盐（例如吡丙啶鎓盐（aziridinium salt））；2,4-二异氰酸甲苯酯（2,4-tolylene diisocyanate）、二异氰酸己二酯（hexamethylene diisocyanate）等多价异氰酸酯（isocyanate）化合物；1,2-乙二恶唑啉（1,2-ethylene bisoxazoline）等多价恶唑啉化合物；1,3-二氧杂环戊烷-2-酮（1,3-dioxolane-2-one）、4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮（4-methyl-1,3-dioxolane-2-one）、4,5-二甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮（4,5-dimethyl-1,3-dioxolane-2-one）、4,4-二甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮（4,4-dimethyl-1,3-dioxolane-2-one）、4-乙基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮（4-ethyl-1,3-dioxolane-2-one）、4-羟基甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮（4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane-2-one）、1,3-二恶烷-2-酮（1,3-dioxane-2-one）、4-甲基-1,3-二恶烷-2-酮（4-methyl-1,3-dioxane-2-one）、4,6-二甲基-1,3-二恶烷-2-酮（4,6-dimethyl-1,3-dioxane-2-one）、1,3-二氧杂环庚烷-2-酮（1,3-dioxepane-2-one）等的碳酸亚烃酯（alkylene carbonate）化合物；表氯醇（epichlorohydrin）、表溴醇（epibromohydrin）、 α -甲基表氯醇（ α -methyl epichlorohydrin）等卤代环氧化合物；锌、钙、镁、铝、铁、铅等的多价金属的化合物（例如氢氧化物、氯化物等）；2-恶唑烷酮（2-oxazolidinone）等恶唑烷酮（oxazolidinone）化合物（美国专利第 6559239 号说明书所例示）；氧杂环丁烷（oxetane）化合物；环脲化合物等。该等中，优选多元醇化合物、环氧化合物、多元胺化合物（盐）、碳酸亚烃酯化合物及恶唑烷酮（oxazolidinone）化合物。也可将 2 种以上的表面交联剂并用。

[0118] 另外，可在表面交联步骤中使用选自作为所述表面交联剂而例示的恶唑烷酮化合物、碳酸亚烃酯化合物、多元醇化合物、氧杂环丁烷化合物所组成群组的脱水反应性表面交联剂中的 1 种或者 2 种以上来作为改性剂。在这些中优选多元醇，视需要可并用其他表面交联剂（例如恶唑啉酮化合物）。所述的脱水反应性表面交联剂的安全性高，可获得高物性的颗粒状吸水剂。另外，作为所述多元醇优选碳原子数为 2 ~ 10 的多元醇，更优选碳原子数为 3 ~ 8 的多元醇。

[0119] 另一方面，在使用反应性低的表面交联剂时，需要进行高温下的脱水反应（例如吸水性树脂的羧基和表面交联剂发生酯化反应或酰胺化反应）。因此，所得的颗粒状吸水剂的物性不稳定，与小规模或实验室级别相比，特别是在实机水平（1000kg/hr 以上的连续生产）中容易见到颗粒状吸水剂的物性降低，但在本发明中解决了这个问题，而能够稳定地获得高物性且高安全性的颗粒状吸水剂。

[0120] 在本发明中的表面交联步骤中，优选同时或者分别添加多种表面交联剂来作为改性剂。多种表面交联剂的组合可列举：所述脱水反应性表面交联剂彼此的组合，或所述脱水反应性表面交联剂和离子键性表面交联剂的组合。这些多种表面交联剂可以同时或者分别添加，另外，添加的次数可是一次，也可以是多次。

[0121] 所述离子键性表面交联剂并无特别限制,例如优选后述多价金属盐或氢氧化物。通过并用这些多种表面交联剂,可提高液体渗透性(SFC)等的物性。

[0122] 先前,在使用多种表面交联剂时存在如下情况:即使其中1种的偏差很小,但并用时偏差变大而导致物性降低。但是,本发明中可以解决这个问题,而获得高物性的颗粒状吸水剂。也就是说,在本发明中,使用多种表面交联剂或脱水反应性表面交联剂来作为改性剂时,会进一步发挥其效果。

[0123] 至于所述表面交联剂的使用量,相对于聚合物(吸水性树脂颗粒)的固体成分100质量份,优选为0.001~10质量份,进一步优选为0.01~5质量份。通过将表面交联剂的使用量设定在该范围内,可使吸水性树脂颗粒的表面附近的交联密度高于内部。另外,在表面交联剂的使用量超过10质量份时,因为不经济而不为优选,在表面交联剂的使用量不足0.001质量份时,对于吸水剂在加压下的吸水倍率等的性能提高无法获得充分的改良效果,因而不为优选。

[0124] 在所述表面交联步骤中,在将吸水性树脂颗粒和表面交联剂混合时,优选使用水作为溶剂。该水的使用量也取决于吸水性树脂颗粒的种类、吸水性树脂颗粒的粒径、含水率等,但相对于吸水性树脂颗粒的固体成分100重量份优选为0.01~20质量份,更优选为0.5~10质量份。在该水溶液中,视需要可混合亲水性有机溶剂。所用的亲水性有机溶剂可列举:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇及叔丁醇等的低级醇类;丙酮等的酮类;二氧杂环己烷和四氢呋喃等的醚类;N,N-二甲基甲酰胺等的酰胺类;二甲基亚砷等的亚砷类等。亲水性有机溶剂的使用量,相对于吸水性树脂颗粒的固体成分100质量份,优选为20质量份以下,进一步优选为10质量份以下。

[0125] 在本发明中,表面交联剂的水溶液(表面交联剂水溶液)的浓度优选为5~50质量%、进一步优选为10~40质量%。通过使表面交联剂的水溶液浓度在所述范围内,可使所得的吸水剂的物性稳定,可获得高交联密度的吸水性树脂颗粒,并且可抑制水溶液的粘度而使表面交联剂均匀地分散,因此为优选。另外,使用2种以上的表面交联剂时,将各表面交联剂的浓度的合计值设定在所述范围内。

[0126] 使表面交联剂水溶液附着于所述吸水性树脂颗粒的表面的方法并无特别限制,例如可采用将表面交联剂水溶液进行喷雾的方法、或者进行滴加的方法。从使表面交联剂均匀附着方面考虑,优选喷雾的方法。所喷雾的液滴的平均粒径优选为0.1~300 μm ,更优选为0.1~200 μm 。

[0127] 所述表面交联剂和吸水性树脂颗粒的反应可在常温下进行,也可以在高温下进行。但优选在高温下进行。在本发明中,在高温下进行反应的处理称为加热处理。加热处理的环境温度并无特别限制,优选为80~250 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选为100~250 $^{\circ}\text{C}$ 、特别优选为150~250 $^{\circ}\text{C}$ (特别优选适用于所述脱水酯化反应性表面交联剂中)。通过使加热处理的环境温度在所述的范围内,可均匀地进行表面交联,可确保高生产力。而且还可防止吸水性树脂颗粒的劣化。加热处理时间优选为1分钟~2小时。加热处理可在颗粒静置的状态下进行,也可一边搅拌颗粒一边进行。

[0128] [冷却步骤]

[0129] 本发明中的冷却步骤是在表面交联步骤后任意实施的步骤,例如是将在所述的表面交联步骤中进行加热而将表面附近交联而获得的颗粒状吸水剂加以冷却的步骤。在该冷

却步骤所使用的冷却装置并无特别限制,例如可使用在美国专利第 6378453 号公报等中所例示的在内壁以外的传热面的内部通有冷却水的双轴搅拌干燥机等。

[0130] [添加剂的添加步骤]

[0131] 在本发明中,还可设有在吸水性树脂颗粒中添加所述表面交联剂以外的改性剂(添加剂)的添加步骤。该添加步骤优选在所述聚合步骤之后进行,更优选在所述干燥步骤之后进行。也可以在所述表面交联步骤、所述冷却步骤或者其他步骤中,添加添加剂。也就是说,所述改性剂(添加剂)是选自表面交联剂、表面活性剂、螯合剂、除臭剂、抗菌剂、还原剂、防着色剂中的至少 1 种。

[0132] 在本发明中,在与表面交联剂同时添加或者分别添加时,所述改性剂(添加剂)优选为制成溶液、特别是水溶液。也就是说,以特定浓度制作所述改性剂(添加剂)溶液后,用所述方法进行稀释即可。在所述步骤(a)中,使用作为改性剂的表面交联剂,以及表面交联后的改性剂。

[0133] 该添加剂例如可列举:(A)除臭成分、(B)多价金属盐、(C)无机颗粒(包含(D)复合水合氧化物颗粒)、(E)螯合剂及(F)其他添加剂。通过添加这些添加剂,可对吸水剂赋予各种功能。此外,和所述聚合引发剂或表面交联剂一样,本发明的方法特别适用于将所述改性剂(添加剂)制成溶液或分散液、特别是水溶液而进行添加时,能够使所得的颗粒状吸水剂的物性提高或变得稳定。该溶液的浓度可以适当设定,可以包括饱和浓度之上的浓度,通常优选为 0.1~90 质量%、进一步优选为 1~50 质量%。

[0134] (A)除臭成分

[0135] 为了使依照本发明的制造方法所得的颗粒状吸水剂发挥出除臭性,可配合除臭成分,优选为植物成分。该植物成分优选为选自多酚类、黄酮类、咖啡因的 1 种或者 2 种以上的化合物,特别优选为选自单宁、单宁酸、五倍子、没食子及没食子酸的 1 种或者 2 种以上的化合物。另外,也可添加其他植物成分。其他植物成分可列举:山茶、桉木及厚皮香等来自山茶科植物的成分;稻、细竹、竹、玉米及麦等来自禾本科植物的成分;咖啡等来自茜草科植物的成分等。植物成分的形态可为萃取物(精油),也可为植物本身。也可添加植物加工业或食品加工业中的制造步骤中所生成的副产物植物渣、萃取渣等。

[0136] (B)多价金属盐

[0137] 以本发明的制造方法所得的颗粒状吸水剂中,为了提高吸水性树脂颗粒的液体渗透性及流动性,可配合多价金属的盐或氢氧化物,进一步优选配合多价金属盐。此外,通过添加多价金属盐,可抑制吸水性树脂颗粒吸湿时的结块。多价金属也发挥作为离子键性表面交联剂的作用,而有助于提高液体渗透性。所以,多价金属可以和所述共价键性表面交联剂同时并用或者分别并用。另外,在多价金属能和吸水性树脂发生反应时,也可作为表面交联剂使用。

[0138] 该多价金属盐可例示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:氯化铝、聚氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、二硫酸钾铝、二硫酸钠铝、钾明矾、铵明矾、钠明矾、偏铝酸钠、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、硫酸锆及硝酸锆等。在这些物质中,优选铝化合物(氯化铝、聚氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、二硫酸钾铝、二硫酸钠铝、钾明矾、铵明矾、钠明矾、偏铝酸钠等),特别优选为硫酸铝。最适用的是十八水合硫酸铝盐、十四~十八水合硫酸铝盐等的含水结晶粉末。这

些多价金属盐可仅使用 1 种,也可并用 2 种以上。从操作性及和颗粒状吸水剂的混合性的观点考虑,所述多价金属盐优选在溶液状态下使用,特别优选在水溶液状态下使用。

[0139] 此外,有机酸的多价金属盐例如在美国专利第 7282262 号说明书和美国专利申请公开第 2006/0073969 号说明书中有例示。本发明所用的有机酸的多价金属盐适合使用分子内具有 7 个以上碳的多价金属盐。其中特别优选碳数为 12 个以上且不具有不饱和键的长链脂肪酸。该脂肪酸例如可例示:月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸及硬脂酸。

[0140] 所述多价金属盐优选为颗粒状。从混合性的观点考虑,优选粒径小于吸水性树脂颗粒的粒径的多价金属盐。多价金属盐的质量平均粒径优选为 500 μm 以下,更优选为 400 μm 以下。多价金属盐所含的 150 μm 以下的颗粒的比率优选为 20 质量%以上,进一步优选为 30 质量%以上。

[0141] 所述多价金属盐,优选以水溶液的形式和吸水性树脂颗粒进行混合。通过使用高浓度的水溶液,可抑制多价金属离子向吸水性树脂颗粒的内部渗透和扩散。从该观点考虑,水溶液的浓度相对于饱和浓度优选为 50%以上、进一步优选为 60%以上、更优选为 70%以上、进一步更加优选为 80%以上、特别优选为 90%以上。也可使用饱和浓度的水溶液或超过饱和浓度的分散液。

[0142] (C) 无机颗粒

[0143] 为了防止吸湿时的结块,可向依照本发明的制造方法所得的颗粒状吸水剂中添加无机颗粒、特别是不溶于水的无机颗粒。本发明中所使用的无机颗粒并无特别限制,例如可列举:二氧化硅或氧化钛等金属氧化物;天然沸石或合成沸石等硅酸及其盐;高岭土;滑石;粘土;膨润土(Bentonite)等。在这些物质中,进一步优选二氧化硅及硅酸(盐)的颗粒,特别优选利用库尔特计数器法测定的平均粒径为 0.001 ~ 200 μm 的二氧化硅和硅酸(盐)。

[0144] (D) 复合水合氧化物颗粒

[0145] 另外,所述的无机颗粒可包含复合水合氧化物。利用该颗粒,可提高颗粒状吸水剂的流动性及除臭功能。本发明中所使用的复合水合氧化物例如可使用:含锌及硅的复合水合氧化物、或含锌及铝的复合水合氧化物等。

[0146] (E) 螯合剂

[0147] 依照本发明的制造方法所得的吸水剂可含有螯合剂。通过添加螯合剂,可提高吸水剂对尿等的体液的吸收倍率。所述螯合剂并无特别限制,可例示高分子螯合剂和非高分子螯合剂。优选含酸基的非高分子螯合剂。含酸基的非高分子螯合剂中,酸基数量优选为 2 ~ 100、更优选为 2 ~ 50、特别优选为 2 ~ 10。所述优选的酸基可例示磷酸基及羧酸基。分子中含氮的氨基羧酸类螯合剂或者氨基磷酸类螯合剂也为优选。优选的螯合剂的具体例可列举:亚氨基二乙酸(iminodiacetic acid)、羟基乙基亚氨基二乙酸(hydroxyethyl iminodiacetic acid)、次氨基三乙酸(nitrilotriacetic acid)、次氨基三丙酸(nitrilotripropionic acid)、乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid)、羟基乙二胺三乙酸(hydroxyethylene diamine triacetic acid)、己二胺四乙酸(hexamethylene diamine tetraacetic acid)、二乙三胺五乙酸(diethylene triamine pentaacetic acid)、三乙四胺六乙酸(triethylene tetramine hexaacetic acid)、反-1,2-二氨基环己烷四乙酸(trans-1,2-diaminocyclohexane tetraacetic acid)、双(2-羟

基乙基)甘氨酸(bis(2-hydroxyethyl)glycine)、二氨基丙醇四乙酸(diaminopropanol tetraacetic acid)、乙二胺-2-丙酸(ethylene diamine-2-propionic acid)、乙二醇醚二胺四乙酸(glycol ether diamine tetraacetic acid)、双(2-羟基苄基)乙二胺二乙酸(bis(2-hydroxybenzyl)ethylene diamine diacetic acid)以及这些的盐等的氨基羧酸类金属螯合剂;乙二胺-N,N'-二(亚甲基次膦酸)(ethylene diamine-N,N'-di(methylene phosphinic acid))、乙二胺四(亚甲基次膦酸)(ethylene diamine tetra(methylene phosphinic acid))、次氨基乙酸-二(亚甲基次膦酸)(nitriloacetic acid-di(methylene phosphinic acid))、次氨基二乙酸-(亚甲基次膦酸)(nitrilodiacetic acid-(methylene phosphinic acid))、次氨基乙酸-β-丙酸-亚甲基膦酸(nitriloacetic acid-β-propionic acid-methylene phosphonic acid)、次氨基三(亚甲基膦酸)(nitrilotris(methylene phosphonic acid))、环己烷二胺四(亚甲基膦酸)(cyclohexane diamine tetra(methylene phosphonic acid))、乙二胺-N,N'-二乙酸-N,N'-二(亚甲基膦酸)(ethylene diamine-N,N'-diacetic acid-N,N'-di(methylene phosphonic acid))、乙二胺-N,N'-二(亚甲基膦酸)(ethylene diamine-N,N'-di(methylene phosphonic acid))、乙二胺四(亚甲基膦酸)(ethylene diamine tetra(methylene phosphonic acid))、聚亚甲基二胺四(亚甲基膦酸)(polymethylene diamine tetra(methylene phosphonic acid))、二乙三胺五(亚甲基膦酸)(diethylene triamine penta(methylene phosphonic acid))、1-羟基亚乙基二膦酸(1-hydroxyethylidene diphosphonic acid)以及这些的盐等的磷化合物。也可将螯合剂添加至单体或者单体溶液中。

[0148] (F) 其他添加剂

[0149] 此外,在吸水性树脂颗粒中,视需要可添加:消毒剂、抗菌剂、香料、发泡剂、颜料、染料、亲水性短纤维、肥料、氧化剂、还原剂、表面活性剂、防着色剂、水性盐类等的添加剂。作为所述还原剂优选含硫或磷的无机还原剂,例如可使用美国专利申请公开第2006/74160号公报等所揭示的还原剂。另外,作为所述表面活性剂例如可使用美国专利第6599989号公报所揭示的所述表面活性剂。并且,作为所述防着色剂,可举例有机或无机的防着色剂。

[0150] 这些添加剂或改性剂的使用量可根据目的和添加剂的种类而适当决定。通常各添加剂的量相对于聚合物(吸水性树脂颗粒)的固体成分100质量份优选为10质量份以下、更优选为0.0001~5质量份、特别优选为0.002~3质量份。添加螯合剂时,其使用量相对于吸水性树脂颗粒100质量份优选为0.0005质量份以上、进一步优选为0.001质量份以上、更加优选为0.05质量份以上、特别优选为0.1质量份以上。螯合剂的使用量优选为1.0质量份以下、更优选为0.5质量份以下、特别优选为0.2质量份以下。

[0151] 从液体渗透性的观点考虑,优选的添加剂为高分子聚胺及多价金属盐(B)。特别优选多价金属盐(B)。优选在添加多价金属盐(B)后,将该多价金属盐(B)和吸水性树脂颗粒混合。用来混合的装置的具体例,可列举:圆筒型混合机、螺旋型混合机、螺旋型挤压机、桨叶混合器(Turbulizer)、诺塔混合机(Nauta mixer)、V型混合机、螺带型混合机(Ribbon mixer)、双腕型捏合机、流动式混合机、气流型混合机、转盘型混合机、辊混合机、转动式混合机及劳迪格混合机(Lodige Mixer)。

[0152] 多价金属盐优选以水溶液形式添加到吸水性树脂颗粒中。水溶液的液滴的大小可

进行适宜调整。水溶液的浓度相对于饱和浓度而优选为 50 质量%以上。通过将浓度设定在所述范围内,可抑制多价金属离子(例如铝离子)渗透和扩散到吸水性树脂颗粒的内部。从该观点考虑,浓度优选为 60 质量%以上、进一步优选为 70 质量%以上、更加优选为 80 质量%以上、特别优选为 90 质量%以上。水溶液的浓度也可以是饱和浓度。

[0153] [整粒步骤]

[0154] 在本发明中,可设置对颗粒状吸水剂的粒度进行再调整的整粒步骤。在颗粒状吸水剂的制造过程中,尽管在所述分级步骤中对颗粒状吸水性树脂的粒径进行了调整,但还是会有在冷却步骤后的颗粒状吸水剂中,含有大粒径的凝聚物的情况。所以,必须对所述凝聚物进行压碎处理和分级处理。该压碎处理和分级处理的方法、顺序以及次数并无特别限制,例如可列举如下方法:通过分级处理筛分大粒径的凝聚物后,对该凝聚物进行压碎处理,然后再进行分级处理。通过这一系列的操作,可获得具有所需要粒径(优选重量平均粒径为 200 ~ 800 μm)的颗粒状吸水剂。另外,从生产效率的观点考虑,该整粒步骤优选设置在冷却步骤后。这样的整粒方法在美国专利第 7347330 号公报、美国专利申请公开第 2005/0113252 号公报等中有例示。

[0155] [包装步骤]

[0156] 在本发明中,可在所述整粒步骤中设置包装步骤。包装步骤是对整粒步骤中所整粒的颗粒状吸水剂进行包装的步骤。对颗粒状吸水剂进行包装的方法并无特别限制,例如可列举:利用填充装置将储存在漏斗中的颗粒状吸水剂填充至包装材料容器中的方法。所述包装材料容器例如可列举:柔性集装袋(Flexible Container Bag)等储存袋。在本发明的制造方法中,填充在柔性集装袋中的颗粒状吸水剂,经过规定检验后出厂。

[0157] 图 1 ~ 图 3 均为表示本发明的实施方式的概要说明图,是适用于本发明的制造过程中的聚合引发剂溶液、表面交联剂溶液、添加剂溶液等的制作步骤中的装置的概要图。另外,图 4 ~ 图 6 是对通过管道混合器后的储存罐中的溶液的冷却方法或者加热方法进行说明的概要图。冷却方法或者加热方法并无特别限制,根据对象的物质的性质、制作液的浓度、制作频度等条件而适当决定即可。

[0158] 以下,对聚合引发剂溶液、表面交联剂溶液、添加剂溶液的制作步骤进行详细说明。

[0159] [聚合引发剂溶液制作步骤]

[0160] 关于本发明中的聚合引发剂溶液的制作,可以使用图 1 ~ 图 3 的任一装置,使用其中特别优选应用的图 1 的装置图,来进行说明。

[0161] 图 1 所示的装置 2 具有:第一罐 4、管道混合器 6、第二罐 8、第一配管 12、第二配管 14、第三配管 16 以及第四配管 18(循环回路)。第一配管 12 将第一罐 4 和管道混合器 6 连接起来。第二配管 14 将管道混合器 6 和第二罐 8 连接起来。第三配管 16 将第二罐 8 和后一步骤连接。第四配管 18 是从第三配管 16 的中途分支的,并再次连接到第二罐 8 上。由此,第三配管 16 的一部分和第四配管 18 形成循环回路(以下简称为“循环回路 1”)。

[0162] 另外,在本发明中,所谓循环回路(封闭流路),是指液体流的起点和终点一致的配管系统。可在循环回路中配置罐、热交换器、泵等的设备。可以是曲线形状的循环回路(狭义的循环回路),也可为多个直线状配管结合而成的多角形状封闭流路。封闭流路也可以是在三维方向上立体配置的。

[0163] 在第一罐 4 中,以分批的形式供给聚合引发剂(例如过硫酸钠等)和水,而制成聚合引发剂的水溶液(母液)。

[0164] 此时,第一罐 4 中的聚合引发剂的水溶液(母液)浓度优选为 20 ~ 50 质量%,更优选为 25 ~ 45 质量%。该聚合引发剂为固体的情况较多,在本发明的制造方法中,优选首先将聚合引发剂的水溶液作为母液来进行操作,可将聚合引发剂的水溶液(母液)浓度制成如所述范围般的高浓度。由此,可减小第一罐 4 的容量,能够节省空间。

[0165] 接着,将第一罐 4 中的所制作的聚合引发剂的水溶液(母液)通过第一配管 12 而连续取出后,重新注入水而进行稀释,以使其达到所需要的聚合引发剂的水溶液浓度,再将其送回管道混合器 6。将通过管道混合器 6 的聚合引发剂的水溶液通过第二配管 14 而连续投入至第二罐 8 中,并将特定量的水溶液储存在第二罐 8 中。然后,将储存在第二罐 8 中的水溶液通过第三配管 16 连续取出,并连续添加至单体水溶液中。

[0166] 在所述管道混合器 6 中,发现了由于聚合引发剂的水溶液和水未能充分混合,所以通过第二配管 14 的水溶液的浓度不稳定。因此,先前,如果将所述通过第二配管 14 的聚合引发剂的水溶液直接添加到单体水溶液中时,所得的颗粒状吸水剂的品质也不稳定。所以,在本发明中,将所述通过第二配管 14 的聚合引发剂的水溶液暂时储存在第二罐 8 中。并且,通过循环回路 1 使第二罐 8 内部的水溶液循环而使水和溶质充分混合。

[0167] 通过这个方法,储存在第二罐 8 中的聚合引发剂的水溶液浓度得以稳定。此时,储存在第二罐 8 中的聚合引发剂的水溶液浓度优选为 1 ~ 25 质量%,更优选为 5 ~ 20 质量%。通过将该水溶液浓度设定在所述范围内,该水溶液浓度更容易变得稳定。并且,由于通过第三配管 16 的聚合引发剂的水溶液浓度得以稳定,所以能够制造品质优异的吸水剂。

[0168] 另外,假设以分批形式制作聚合引发剂的水溶液,则由于该聚合引发剂的水溶液成低浓度,所以需要大量的水溶液。因此,需要大容量的罐而不为优选。而且,如果使用大量的聚合引发剂水溶液,则在其储存时容易随着时间经过而发生分解(浓度降低),从而成为导致聚合时间等发生偏差(变动)的原因。

[0169] 在图 1 所示的装置 2 中,由于将聚合引发剂的水溶液连续投入至第二罐 8 中,并从第二罐 8 连续取出水溶液,所以能够将第二罐 8 的液面控制在大致固定的水平而使装置运作。

[0170] 换言之,优选控制液量 x 及液量 y 的流量,使得投入至第二罐 8 中的聚合引发剂的水溶液的液量 x 和从第二罐 8 中取出的液量 y 的比率 x/y 优选在 0.95 ~ 1.05 的范围内,并且将储存在第二罐 8 内部的液量控制在第二罐 8 的容量的 10% ~ 90% 的范围内。因此,可减小第二罐 8 的容量,也可缩短在第二罐 8 中的滞留时间。另外,所述液量 x 及液量 y 不包括通过循环回路 1 的循环液量。也就是说,液量 x 是指通过管道混合器 6 的液量,液量 y 是指供给至下一步骤的量。

[0171] 另外,所述的流量控制是通过如下方式来进行的:使用流量计来测定通过各配管的液量,通过使控制阀运作来使所述比率 x/y 在所述范围内。

[0172] 本发明中的第二罐 8 的容量并无特别限定,从吸水剂的生产量和聚合引发剂的水溶液的投入量等,来确定最佳的容量。例如:颗粒状吸水剂的生产量为 23,000kg/hr、聚合引发剂的水溶液的供给量为 600kg/hr 时,第二罐 8 的容量为 0.8 ~ 1.2m³、储存液量为 500L。此外,第一罐 4 的容量也没有特别限定,为 2 ~ 4m³。该装置 2 有助于节省空间。

[0173] 在本发明中,为了防止聚合引发剂发生劣化,而期望将储存在第二罐 8 中的聚合引发剂的水溶液进行冷却。冷却该水溶液的方法并无特别限制,例如利用设置在第二罐 8 上的套管、盘管、板式热交换器、多管式热交换器等冷却装置,可将储存在第二罐 8 中的水溶液进行冷却。此时,由于第二罐 8 的容量小,所以即使是输出功率小的冷却装置,也可将该水溶液充分冷却。也就是说,该装置 2 也有助于节省能源。另外,也可在第二罐 8 内部设置搅拌机来代替循环回路,而使混合液流动。此时,优选利用套管或盘管来进行冷却。

[0174] 所述第二罐 8 中的聚合引发剂的水溶液的温度优选为 $2 \sim 20^{\circ}\text{C}$,更优选为 $5 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 。通过将该水溶液的温度设定在所述范围,不用使用特别的冷媒,在经济上具有优越性。

[0175] 在本发明中,第一罐 4 中的聚合引发剂的水溶液(母液)浓度 C_1 和第二罐 8 中的聚合引发剂的水溶液浓度 C_2 的比 (C_1/C_2),优选为 $2 \sim 50$,特别优选为 $5 \sim 45$ 。通过使所述比(稀释比)在所述范围内,可减小第一罐 4 和第二罐 8 的容量。

[0176] 图 1 所示的装置 2,在聚合引发剂的水溶液浓度低时,换言之,在大量使用聚合引发剂的水溶液时,会发挥出显著效果。也就是说,即使在聚合反应的诱导时间短的情况下,也可将聚合引发剂的水溶液和单体水溶液充分混合,使得所得的吸水剂的物性稳定。此外,诱导时间,是指向单体水溶液中添加聚合引发剂的水溶液后,到开始聚合为止的时间,本发明适合于诱导时间在 5 分钟以下,特别是在 1 分钟以下的情况。

[0177] [表面交联剂溶液制作步骤]

[0178] 关于本发明中的表面交联剂溶液的制作,图 1~图 3 中的任一装置都适合使用,使用其中特别适用的图 2 的装置图进行说明。

[0179] 图 2 中所示的装置 20 具有:第一罐 22、第二罐 24、第三罐 26、管道混合器 28、第四罐 30、第一配管 32、第二配管 34、第三配管 36、第四配管 38、第五配管 40 以及第六配管 42(循环回路)。第一配管 32 连接第一罐 22 和管道混合器 28。第二配管 34 连接第二罐 24 和第一配管 32。第三配管 36 连接第三罐 26 和第二配管 34。第四配管 38 连接管道混合器 28 和第四罐 30。第五配管 40 连接第四罐 30 和下一个步骤。第六配管 42 是从第五配管 40 的中途分支的,并再次连接至第四罐 30。由此,第五配管 40 的一部分和第六配管 42 形成循环回路(以下简称为“循环回路 2”)。

[0180] 在本发明中,第一罐 22、第二罐 24、第三罐 26 是用来储存原材料的罐,分别储存用来制作含有表面交联剂的混合液的原材料。即,第一罐 22 中储存第一的表面交联剂(以下称为第一表面交联剂),第二罐 24 中储存其他的表面交联剂(以下称为第二表面交联剂),第三罐 26 中储存水。因此,由于是在第一罐 22 和第二罐 24 中分别储存表面交联剂的原液,所以可减少存储量,从而可减小罐容量。此外,也可不设置第三罐 26 而将水直接注入第二配管 34 中。

[0181] 将储存在第一罐 22 中的第一表面交联剂通过第一配管 32 而连续地取出,并送至管道混合器 28。将储存在第二罐 24 中的第二表面交联剂通过第二配管 34 而连续地取出,并送至第一配管 32。将储存在第三罐 26 中的水通过第三配管 36 而连续取出,并送至第二配管 34。第一表面交联剂、第二表面交联剂以及水在管道混合器 28 中混合。将通过了管道混合器 28 的表面交联剂的混合液通过第四配管 38 而连续投入至第四罐 30 中,并将特定量的混合液储存在第四罐 30 中。然后,将储存在第四罐 30 中的混合液通过第五配管 40 而连

续取出,并连续地添加到由丙烯酸(盐)的聚合物所构成的吸水性树脂颗粒中。

[0182] 在所述管道混合器 28 中,由于表面交联剂和水没有充分混合,所以通过第四配管 38 的混合液的混合比不稳定,因此不均匀。因此,假设将所述通过第四配管 38 的表面交联剂的混合液直接添加到吸水性树脂颗粒中时,所得的颗粒状吸水剂的品质也不稳定。所以,在本发明中,将所述通过第四配管 38 的表面交联剂的混合液暂时储存在第四罐 30 中。并且,利用循环回路 2 使第四罐 30 内部的混合液进行循环,而使 3 种液体充分混合。

[0183] 通过该方法,储存在第四罐 30 中的表面交联剂混合液的混合比稳定。此时,储存在第四罐 30 中的表面交联剂混合液的混合比并无特别限制,例如并用 2 种表面交联剂时,优选第一表面交联剂为 1 ~ 30 质量%、第二表面交联剂为 1 ~ 30 质量%、水为 40 ~ 98 质量%。即使在使用 1 种表面交联剂或 3 种以上的表面交联剂的情况下,也可适当决定表面交联剂的含量而使水的含量达到 40 ~ 98 质量%。通过将该混合液的混合比设定在所述范围内,该混合液的混合比容易变得更稳定。并且,由于通过第五配管 40 的表面交联剂混合液的混合比稳定,所以可制造品质优异的颗粒状吸水剂。另外,作为多种表面交联剂,优选将 2 种以上的所述共价键性表面交联剂并用,或者将所述共价键性表面交联剂和所述离子键性表面交联剂(例如铝盐)并用。在使用多种表面交联剂时,所得的颗粒状吸水剂的物性稳定,制造装置也得以小型化。

[0184] 假设将所述 2 种表面交联剂和水分批混合,而制作适合添加到吸水性树脂颗粒中的混合液时,需要大量的混合液。因此,需要大型的罐,而不为优选。

[0185] 在图 2 所示的装置 20 中,由于是将表面交联剂的混合液连续投入至第四罐 30 中,并从第四罐 30 中将混合液连续取出,所以可将第四罐 30 的液面控制在基本一定的水平而使其运作。

[0186] 换言之,使得投入至第四罐 30 中的表面交联剂的混合液的液量 x 和从第四罐 30 取出的液量 y 的比率 x/y , 优选为 0.95 ~ 1.05 的范围内,控制液量 x 及液量 y 的流量使得 x/y 在此范围内,并且优选将储存在第四罐 30 内部的液量控制在第四罐 30 的容量的 10% ~ 90% 的范围内。因此,可减小第四罐 30 的容量,并缩短在第四罐 30 中的滞留时间。另外,所述液量 x 及液量 y 不包含通过循环回路 2 的循环液量。也就是说,液量 x 是指通过管道混合器 28 的液量,液量 y 是指供给到下一个步骤的量。

[0187] 本发明中的第四罐 30 的容量并无特别限定,可根据吸水剂的生产量和表面交联剂的混合液的投入量等确定最佳的容量。例如吸水剂的生产量为 23,000kg/hr、表面交联剂的混合液的投入量为 600kg/hr 时,第四罐 30 的容量为 0.8 ~ 1.2m³、储存液量为 500L。另外,第一罐 22、第二罐 24、第三罐 26 的容量也没有特别限定,为 10 ~ 40m³。该装置 2 有助于节省空间。

[0188] [添加剂溶液制作步骤]

[0189] 关于本发明中的添加剂溶液的制作,可以使用图 1 ~ 图 3 中的任一装置,使用其中特别优选适用的图 3 的装置图进行说明。

[0190] 图 3 中所示的装置 44 具有:第一罐 46、第二罐 48、第三罐 50、管道混合器 52、第四罐 54、第一配管 58、第二配管 60、第三配管 62、第四配管 64、第五配管 66 以及第六配管 68(循环回路)。第一配管 58 连接第一罐 46 和管道混合器 52。第二配管 60 连接第二罐 48 和第一配管 58。第三配管 62 连接第三罐 50 和第一配管 58。第四配管 64 连接管道混合

器 52 和第四罐 54。第五配管 66 连接第四罐 54 和下一个步骤。第六配管 68 是从第五配管 66 的中途分支的,并再次连接到第四罐 54。由此,第五配管 66 的一部分和第六配管 68 形成循环回路(以下简称为“循环回路 3”)。

[0191] 在本发明中,第一罐 46、第二罐 48、第三罐 50 是用来储存原材料的罐,分别储存用来制作含有添加剂的混合液的原材料。即,第一罐 46 中储存添加剂的水溶液(母液),第二罐 48 中储存第一的分散助剂(以下称为第一分散助剂),第三罐 50 储存第二的分散助剂(以下称为第二分散助剂)。因此,由于是在第一罐 46、第二罐 48、第三罐 50 中分别储存添加剂水溶液(母液)、分散助剂的原液或水溶液(母液),所以可减少存储量,并从而可减小罐容量。另外,添加剂是用于对吸水性树脂颗粒的表面进行改性,分散助剂是提高所述添加剂的分散性的。

[0192] 将储存在第一罐 46 中的添加剂的水溶液(母液)通过第一配管 58 而连续地取出,并送至管道混合器 52。将储存在第二罐 48 中的第一分散助剂通过第二配管 60 连续地取出,并送至第一配管 58。将储存在第三罐 50 中的第二分散助剂通过第三配管 62 而连续地取出,并送至第一配管 58。添加剂的水溶液(母液)、第一分散助剂以及第二分散助剂在管道混合器 52 中混合。将通过管道混合器 52 的添加剂的混合液通过第四配管 64 而连续地投入至第四罐 54 中,将特定量的混合液储存在第四罐 54 中。然后,将储存在第四罐 54 中的混合液通过第五配管 66 而连续取出,并连续添加到由丙烯酸(盐)的聚合物所构成的吸水性树脂颗粒中。

[0193] 在所述管道混合器 52 中,由于添加剂和分散助剂未充分混合,所以通过第四配管 64 的混合液的混合比不稳定。因此,假设将所述通过第四配管 64 的添加剂的混合液直接添加至吸水性树脂颗粒中时,所得的颗粒状吸水剂的品质不稳定。所以,在本发明中,将所述通过第四配管 64 的添加剂的混合液暂时储存在第四罐 54 中。并且,利用循环回路 3 使第四罐 54 内部的混合液循环,而使 3 种溶液充分混合。

[0194] 通过该方法,可使储存在第四罐 54 中的添加剂混合液的混合比稳定。此时,在以水溶液的形式添加共 3 种的添加剂或助剂时,储存在第四罐 54 中的添加剂混合液的混合比根据剂种类或其状态(溶液或者纯净的(neat)液状物)适当设定既可,例如优选:

[0195] A 剂:20 ~ 95 质量%

[0196] B 剂:1 ~ 40 质量%、

[0197] C 剂:0.5 ~ 30 质量%。

[0198] 通过将该混合液的混合比设定在所述的范围,该混合液的混合比更容易稳定。而且,由于通过第五配管 66 的添加剂混合液的混合比稳定,所以能够制造品质优异的颗粒状吸水剂。此外,在使用 1 种的添加剂或 3 种以上的添加剂及助剂的情况下的混合比,可以适当设定,使水达到 40 ~ 98 质量%即可。

[0199] 假定将所述添加剂和 2 种分散助剂分批混合,而制作适合添加于吸水性树脂颗粒的混合液时,需要大量的混合液。所以,需要大型的罐,而不为优选。

[0200] 在图 3 中所示的装置 44 中,由于是将添加剂的混合液连续投入到第四罐 54 中,并从第四罐 54 将混合液连续地取出,所以可将第四罐 54 的液面控制在基本一定的水平而使其运作。

[0201] 换言之,投入至第四罐 54 中的添加剂的混合液的液量 x 和从第四罐 54 取出的液

量 y 的比率 x/y , 优选为 0.95 ~ 1.05 的范围内, 优选控制液量 x 及液量 y 的流量以使 x/y 达到该范围, 并且将储存在第四罐 54 内部的液量控制在第四罐 54 的容量的 10% ~ 90% 的范围内。因此, 可减小第四罐 54 的容量, 并可缩短在第四罐 54 中的滞留时间。另外, 所述液量 x 及液量 y 不包含通过循环回路 3 的循环液量。也就是说, 液量 x 是指通过管道混合器 52 的液量, 液量 y 是指供给到下一步骤的量。

[0202] 本发明中的第四罐 54 的容量并无特别限定, 可根据颗粒状吸水剂的生产量和添加剂的混合液的投入量等确定最佳的容量。例如颗粒状吸水剂的生产量为 23,000kg/hr、添加剂的混合液的投入量为 200kg/hr 时, 第四罐 54 的容量为 0.8 ~ 1.2m³, 储存液量为 300L。另外, 第一罐 46、第二罐 48、第三罐 50 的容量也无特别限定, 为 10 ~ 40m³。该装置 2 有助于节省空间。

[0203] 在本发明中, 为了防止添加剂析出, 而期望对储存在第四罐 54 中的添加剂的混合液进行加热。对该混合液进行加热的方法并无特别限制, 例如可利用设置在第四罐 54 上的套管、盘管或设置在循环回路 3 上的板式热交换器、多管式热交换器等加热装置, 对储存在第四罐 54 中的混合液进行加热。此时, 由于第四罐 54 的容量小, 所以即使是输出功率小的加热装置, 也可对该混合液充分加热。也就是说, 该装置 44 也有助于节省能量。另外, 也可在第四罐 54 内部设置搅拌机来代替循环回路 3, 而使混合液流动。此时, 优选利用套管或盘管进行加热。

[0204] 所述第四罐 54 中的添加剂的混合液的温度优选为 35 ~ 70°C, 进一步优选为 40 ~ 60°C。通过将该水溶液的温度设定在所述范围, 可抑制添加剂的析出, 而且不使用特殊的热媒, 在经济上具有优越性。

[0205] (颗粒状吸水剂)

[0206] 利用本发明的制造方法所获得的颗粒状吸水剂有时会残留未聚合的含酸基的单体。从异味和卫生的观点考虑, 颗粒状吸水剂所含的残留单体量优选为 0 ~ 500ppm、进一步优选为 0 ~ 300ppm、特别优选为 0 ~ 100ppm。通过适用本发明, 可稳定制造残留单体量在所述范围内的颗粒状吸水剂。至于所述的残留单体量的测定, 首先准备 1000g 去离子水置于带盖子的塑料容器中, 向其中添加 0.5g 的颗粒状吸水剂, 并搅拌 2 小时。搅拌后, 使用滤纸过滤分离膨润凝胶化的吸水剂, 使用液相色谱法对滤液进行分析。另一方面, 对已知浓度的单体(丙烯酸)的溶液进行同样的分析, 将所得的校准曲线作为外部标准。基于该外部标准, 考虑滤液的稀释倍率而算出残留单体量。

[0207] 本发明可适用于多种颗粒状吸水剂, 特别是优选适用于高物性(高 AAP/高 SFC)的颗粒状吸水剂的制造方法。例如颗粒状吸水剂以聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂为主成分, 在 4.8kPa 负重下对生理盐水的加压下吸收倍率(AAP)为 15 ~ 35g/g, 和/或液体渗透性(SFC)为 $30 \times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上时, 可发挥更显著的效果。这样的颗粒状吸水剂优选为经表面交联的聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂, 更优选是利用了所述表面交联剂进行了表面交联的。

[0208] 本发明中的颗粒状吸水剂对生理盐水的无加压下吸收倍率(在本说明书中有时也称为“CRC”), 优选为 15 ~ 60g/g, 更优选为 25 ~ 50g/g。通过使 CRC 在所述范围内, 可使其对体液等的吸收性能良好, 另外, 可以低成本制造颗粒状吸水剂。而且, 通过应用本发明, 可稳定制造无加压下的吸收倍率(CRC)在所述范围内的颗粒状吸水剂。

[0209] 本发明中的颗粒状吸水剂在 4.8kPa 负重下对生理盐水的加压下吸收倍率 (AAP: Absorbency against Pressure), 优选为 15 ~ 35g/g、进一步优选为 22 ~ 35g/g、更加优选为 24 ~ 35g/g、特别优选为 26 ~ 35g/g。通过使 AAP 为所述的范围内, 可使其对体液等的吸收性能良好, 另外, 可以低成本制造颗粒状吸水剂。而且, 通过应用本发明, 可稳定制造加压下的吸收倍率 (AAP) 在所述范围内的颗粒状吸水剂。在本发明中, 所得的颗粒状吸水剂的偏差小。也就是说, 可将 AAP 的标准偏差 σ 控制在 0 ~ 0.25、进一步控制在 0 ~ 0.20、特别是控制在 0 ~ 0.15。

[0210] 本发明中的颗粒状吸水剂的液体渗透性 (SFC) 优选为 $30 \times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上、进一步优选为 $60 \times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上、更加优选为 $100 \times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。通过使 SFC 在所述的范围内, 可制造对体液等的吸收性能良好的颗粒状吸水剂。另外, 液体渗透性 (SFC) 是表示吸水剂膨润时的液体透过性的值。而且, 通过应用本发明, 可稳定制造液体渗透性 (SFC) 在所述范围内的颗粒状吸水剂。在本发明中, 所得的颗粒状吸水剂的偏差小。即, 可将 SFC 的标准偏差 σ 控制在 0 ~ 7, 进一步控制在 0 ~ 5。

[0211] 将 2 种以上的液体连续供给至罐中, 同时从该罐中将这溶液的混合液连续取出的混合方法, 可用于吸水剂制造的各种步骤中。吸水剂的制造使用大型设备。在该大型设备中, 需要稳定地制造吸水剂。而且, 在该制造方法中, 需要严格管理聚合引发剂、表面交联剂、添加剂等的使用量。在这样的制造方法中, 所述的混合方法特别会发挥出效果。在每 1 条生产线 (每 1 台设备) 的颗粒状吸水剂的生产量为 1000kg/hr 以上、进而为 2000kg/hr 以上、特别是 4000kg/hr 以上的连续性的的制造方法中, 所述的混合方法特别会发挥出效果。通过连续进行聚合、干燥、分级、表面交联等步骤, 可进行大量生产。本发明可解决这样的大量生产中所固有的问题 (物性的降低和不均匀)。

[0212] 另外, 在本发明中, 即使在连续生产的过程中包含分批步骤 (例如分批聚合), 如果使包含储存步骤等在内的整体流程连续化, 则仍可进行连续生产。优选将聚合、干燥、分级、表面交联各步骤连接, 而连续进行生产。

[0213] [实施例]

[0214] 以下, 通过实施例来说明本发明的效果, 但不应基于该实施例的记载来限定性地解释本发明。

[0215] (CRC 的测定)

[0216] 对生理盐水的无加压下的吸收倍率 (CRC) 是通过如下方式进行测定的。首先, 准确称取 0.2g 的颗粒状吸水剂 (该质量为颗粒状吸水剂的质量 W_1 (g)), 均匀地放入无纺布制的袋 (60mm × 85mm) 中。接着, 将所述袋浸渍在温度被调节为 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 的生理盐水中, 保持 30 分钟。30 分钟后, 从食盐水中取出, 使用离心分离机 (科库森 (Kokusen) 股份有限公司制造的“H-122 小型离心分离机”), 在 250G ($250 \times 9.81\text{n/s}^2$) 的条件下进行 3 分钟脱水。然后, 测定袋的质量 W_2 (g)。另一方面, 对不含有颗粒状吸水剂的袋进行同样的测定, 并测定其质量 W_3 (g)。根据以下数学式, 算出无加压下吸收倍率 (CRC)。

[0217]
$$\text{CRC}(\text{g/g}) = ((W_2 - W_3) / W_1) - 1$$

[0218] (AAP 的测定)

[0219] 加压下吸收倍率 (AAP) 是通过如下方式进行测定的。首先, 准备内径为 60mm 的塑料制支撑圆筒。在该支撑圆筒的底部焊接了不锈钢制的金属网。该金属网的孔数为 400 孔

(孔径 38 μm)。另一方面,准备外径稍小于 60mm,和支撑圆筒的壁面之间不产生间隙,并且可上下滑动的活动盖板 (cover plate)。在所述金属网上均匀地散布 0.900g 的颗粒状吸水剂。(此时,预先测定颗粒状吸收剂的质量 W_4),接着在该颗粒状吸水剂上载置活动盖板,测定支撑圆筒、颗粒状吸水剂和活动盖板的合计质量 W_5 (g)。通过在该活动盖板上载置砝码,而对该颗粒状吸水剂均匀地施加 4.8kPa 的压力。接下来,在直径 150mm 的皮氏培养皿 (petri dish) 内侧配置直径 90mm、厚度 5mm 的玻璃过滤器后,注入温度被调节为 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 的生理盐水直至达到和玻璃过滤器的上表面相同水平为止。在该玻璃过滤器的上表面载置 1 片直径 9cm 的滤纸 (东洋滤纸股份有限公司制造, No. 2),将过量的食盐水除去。将支撑圆筒和活动盖板配置于皮氏培养皿上,使该滤纸和所述金属网接触。当食盐水的液面低于玻璃过滤器的上表面时,补充食盐水,使液面水平保持一定。经过 1 小时后,从皮氏培养皿中取出支撑圆筒和活动盖板,测定除去砝码的质量 W_6 (g)。该质量 W_6 (g) 包括由于吸收生理盐水而膨润的吸水剂的质量。根据以下数学式,算出加压下吸收倍率 (AAP)。

$$[0220] \quad \text{AAP}(\text{g/g}) = (W_6 - W_5) / W_4$$

[0221] 测定是在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的环境下进行。另外,该测定方法在美国专利第 6071976 号中有揭示。

[0222] (SFC 的测定)

[0223] 液体渗透性 (SFC) 是通过如下方式进行测定的。首先,将 0.900g 的颗粒状吸水剂均匀地投入至容器中。将该颗粒状吸水剂浸渍在人工尿液中,并置于 2.07kPa 的加压下。经过 60 分钟后,测定膨润的吸水剂 (凝胶层) 的高度。在将颗粒状吸水剂加压至 2.07kPa 的状态下,使 0.69 质量%食盐水通过凝胶层。此时,将室温从 20°C 调整为 25°C 。使用电脑和天秤,以 20 秒间隔记录通过凝胶层的液体量,算出通过的液体的流速 $F_s(T)$ 。流速 $F_s(T)$ 是用增加质量 (g) 除以增加时间 (s) 而算出的。将食盐水的静水压设为固定值,将获得稳定流速的时间设为 T_s ,将仅从该 T_s 开始的 10 分钟以内所测量的数据用于流速计算。根据从 T_s 开始的 10 分钟所测量的流速,获得 $F_s(T = 0)$ 的值。该值是通过凝胶层的最初的流速。将 $F_s(T)$ 相对于时间作图,基于通过最小平方方法获得的结果算出 $F_s(T = 0)$ 。液体渗透性 (SFC) 是根据如下数学式而算出的。

$$[0224] \quad \text{SFC} = (F_s(t = 0) \cdot L_0) / (\rho \cdot A \cdot \Delta P)$$

[0225] 在该数学式中, L_0 为凝胶层的高度 (cm), ρ 为食盐水的密度 (g/cm^3), A 为凝胶层的截面积 (cm^2), ΔP 为作用于凝胶层的静水压 (dyne/cm^2)。另外,所述人工尿液是具有氯化钙二水合物 0.025 质量%、氯化钾 0.2 质量%、氯化镁六水合物 0.05 质量%、硫酸钠 2 质量%、磷酸二氢铵 0.085 质量%、磷酸氢二铵 0.015 质量%的组成的水溶液。该评价是依据美国专利第 5849405 号说明书所记载的 SFC 试验方法而进行的。

[0226] [实施例 1]

[0227] 使用将聚合步骤 (包括压碎)、干燥步骤、粉碎步骤、分级步骤、表面交联步骤 (包括表面交联剂的喷雾步骤和加热步骤)、冷却步骤、添加步骤、整粒步骤、储存和填充步骤的装置连接起来而连续进行这些步骤的制造设备,以约 1800kg/hr 连续制造颗粒状吸水剂。具体的制造方法如下。

[0228] 作为反应器,准备了在具有 2 片西格玛型搅拌翼并安装有套管的双腕型捏合机 (不锈钢制) 上安装有盖子的反应器。向该反应器中投入浓度为 37 质量%的单体水溶液。

该单体水溶液含有作为单体的丙烯酸及丙烯酸钠盐。该单体水溶液的中和率为 73 摩尔%。该单体水溶液含有 0.06 摩尔%（相对于单体）的作为内部交联剂的聚乙二醇二丙烯酸酯（平均 n 为 9）。将该单体水溶液在氮气环境下除气。另一方面，分别制作了作为聚合引发剂的过硫酸钠水溶液和 L-抗坏血酸水溶液。过硫酸钠水溶液是通过如下方式制作的。即，在图 1 所示的装置 2 中，相对于单体 1mol 添加过硫酸钠 0.12g 时，在第一罐 4 中制作 30 质量%的过硫酸钠水溶液后，连续加水，在管道混合器 6 中混合后，在第二罐 8 中制成 2 质量%的过硫酸钠水溶液。此外，通过同样的方法，使相对于单体 1mol 而 L-抗坏血酸为 0.005g，制作了 0.5 质量%的水溶液。通过将这些水溶液分别添加到单体水溶液中，开始聚合反应，而获得了凝胶。一边将该凝胶压碎，一边进行聚合反应。自聚合开始 30 分钟后，从反应器中取出含水凝胶。

[0229] 在该聚合中，诱导时间约为 30 秒，高峰温度时间经过 10 分钟后达到了稳定。通过分 2 个阶段来制作所需浓度的聚合引发剂水溶液，装置得以小型化并且聚合也得以稳定。

[0230] 此外，将该含水凝胶载置于连续式的通风带式干燥机的多孔板上。将该干燥机在 185℃ 条件下运转 30 分钟，使含水凝胶干燥而获得干燥聚合物。将该干燥聚合物连续供给至 3 段辊式破碎机中，进行粉碎而获得吸水性树脂颗粒 (1)。将该颗粒投入具有孔径 850 μm 的金属制筛网及孔径 150 μm 的金属制筛网的分级机中进行分级。通过该分级而得到的颗粒中，粒度为 150 ~ 850 μm 的颗粒所占比率为 98 质量%。将该吸水性树脂颗粒 (1) 连续地供给到高速连续混合机（桨叶混合机 (Turbulizer)，旋转速度：1000rpm）中。供给量为 1800kg/hr。在该混合机中，将表面交联剂的水溶液喷雾至吸水性树脂颗粒 (1) 的表面。该水溶液中相对于吸水性树脂 100 质量份，而含有 0.3 质量份的 1,4-丁二醇、0.5 质量份的丙二醇、2.7 质量份的纯水。该溶液是在图 2 所示的装置 20 中连续调制的，并连续地供给到所述混合机中。在该装置中，向第四罐（容量：1000 升）中连续地供给了 1,4-丁二醇、丙二醇和纯水。从第一罐向第四罐供给的 1,4-丁二醇的供给量为 5.4kg/hr。从第二罐向第四罐供给的丙二醇的供给量为 9.0kg/hr。从第三罐向第四罐供给的纯水的供给量为 48.6kg/hr。

[0231] 将该吸水性树脂颗粒连续供给至桨式干燥机 (puddle dryer) 中，在 198℃ 的温度下加热了 40 分钟。再在同样的桨式干燥机中，将吸水性树脂颗粒强制冷却到 60℃。该冷却时，在大致 90℃ 的温度区中，将添加剂的溶液添加至颗粒中。该溶液中相对于吸水性树脂 100 质量份，含有 0.5 质量份的 14 ~ 18 水合硫酸铝、0.2 质量份的乳酸钠和 0.03 质量份的丙二醇。

[0232] 从桨式干燥机中取出颗粒，将其投入具有孔径 850 μm 的金属制筛网的分级机中进行分级。将未通过该筛网的颗粒粉碎，再和通过该筛网的颗粒进行混合。通过该处理，获得了所有颗粒都通过了孔径为 850 μm 的筛网的颗粒状吸水剂。将该颗粒状吸水剂填充至包装材料中。

[0233] [比较例 1]

[0234] 除了通过分批处理来调制表面交联剂的水溶液外，其它以与实施例 1 相同的方式获得了颗粒状吸水剂。在该方法中，在容量为 2000 升的大型罐中，投入 190 升的丙二醇、140 升的 1,4-丁二醇和 1110 升的纯水。通过在该大型罐中的搅拌，获得了表面交联剂的溶液。将该溶液从该大型罐中适当移至容量为 600 升的中转罐中，再将该溶液从该中转罐连续供

给至所述桨式干燥机中。

[0235] [实施例 2]

[0236] 除了利用图 1 所示的装置 2 制作实施例 1 的聚合步骤中的聚合引发剂水溶液以外,其它操作与实施例 1 相同。即,相对于单体 1mol 而添加过硫酸钠 0.12g 时,在第一罐 4 中制作了 30 质量%的过硫酸钠水溶液后,连续加水,在管道混合器 6 中混合后,在第二罐 8 中制成 2 质量%的过硫酸钠水溶液。使用该 2 质量%的过硫酸钠水溶液,连续进行聚合。在该聚合中,诱导时间约为 30 秒,高峰温度时间经过 10 分钟后达到稳定。该聚合后,进行与实施例 1 相同的干燥,而获得吸水物性稳定的吸水性树脂颗粒 (2)。通过分 2 个阶段制作所需浓度的聚合引发剂水溶液,装置得以小型化,聚合也得以稳定。

[0237] [物性值的测定]

[0238] 对吸水剂的加压下吸收倍率 (AAP) 和液体渗透性 (SFC) 进行了测定。进行 10 次取样和测定,而计算出标准偏差 σ 。其结果示于下述表 1。

[0239] [表 1]

[0240] 表 1 评价结果

		实施例 1	比较例 1
[0241]	混合所需的罐	第四罐 (容量: 1000L)	大型罐 (容量: 2000L) 中转罐 (容量: 600L)
	标准偏差		
	AAP	0.22	0.32
	SFC	4.15	8.20

[0242] 如所述表 1 所示,实施例 1 的制造方法所需要的设备 (罐 1 台;总容量 1000L) 和比较例 1 的制造方法所需要的设备 (罐 2 台;总容量 2600L) 相比,更为小型化,并且也更容易维护。而且,实施例 1 的制造方法中所得的颗粒状吸水剂和比较例 1 的制造方法中所得的颗粒状吸水剂相比,虽然使用相同量的表面交联剂 (丁二醇 / 丙二醇 / 硫酸铝 (后添加)),但物性的稳定性 (AAP/SFC 的标准偏差 σ) 更为优异。根据该评价结果,能够明确看出本发明的优越性。

[0243] 在本发明所涉及的颗粒状吸水剂的制造方法中,制作含有聚合引发剂的液体和 / 或含有改性剂的液体时,能够均匀地混合,并且可连续获得没有浓度偏差的混合液。所以,在与吸水性树脂的混合时,也能够均匀地混合,因此可稳定且连续地生产高品质的吸水剂。并且,由于可减小制作混合液的罐容量,所以可谋求设备的小型化,而实现节省空间。同时由于可减少含有聚合引发剂的液体和 / 或含有改性剂的液体的滞留量或储存量,所以可减少该含有聚合引发剂的液体和 / 或含有改性剂的液体随着时间经过而发生的分解或劣化。其结果可使所得的颗粒状吸水剂的物性稳定,特别是在超大规模的连续生产时最发挥效果。而且,制造设备停止所残留的含有聚合引发剂的液体和 / 或含有改性剂的液体的废弃量少,对地球环境的影响也小。

[0244] 发明的详细的说明项中所采用的具体实施方式或者实施例不过是为了阐明本发

明的技术内容,本发明不应该被狭义地解释为限于这样的具体例而作,在本发明的精神和上文所记载的权利要求的范围内,可进行种种变更而加以实施。

[0245] [产业上的可利用性]

[0246] 依照本发明所涉及的制造方法中所得的吸水剂适用于纸尿裤、卫生巾、失禁护垫等卫生用品。此外,该吸水剂也可用于农业资材、土木资材等。

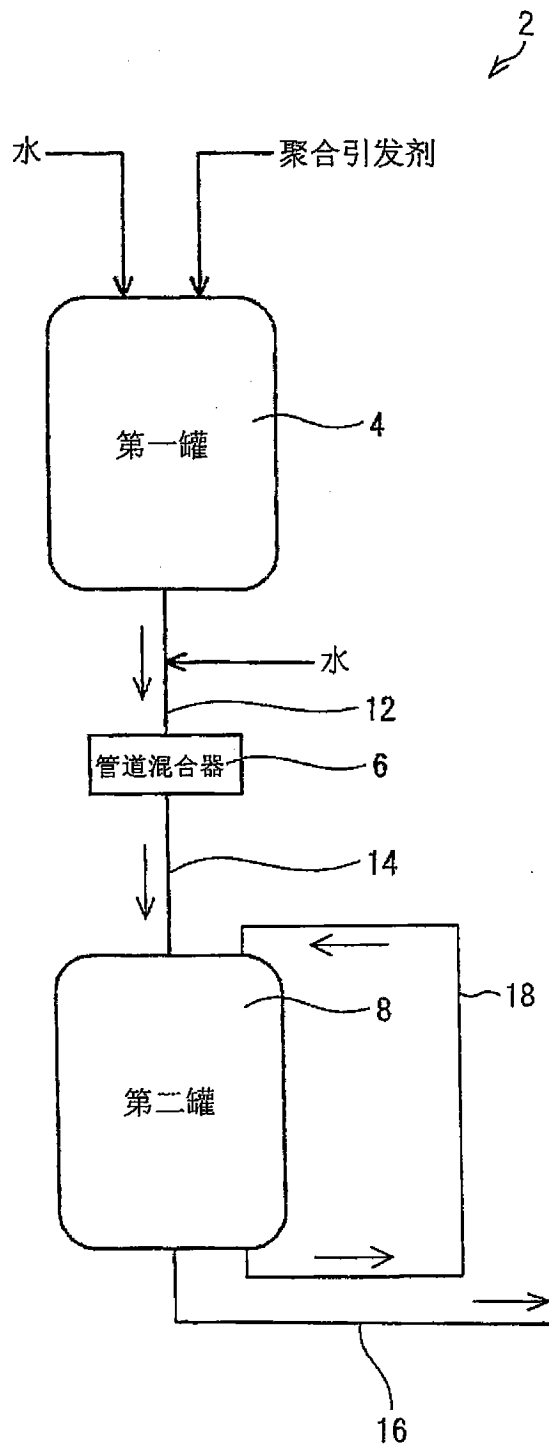


图 1

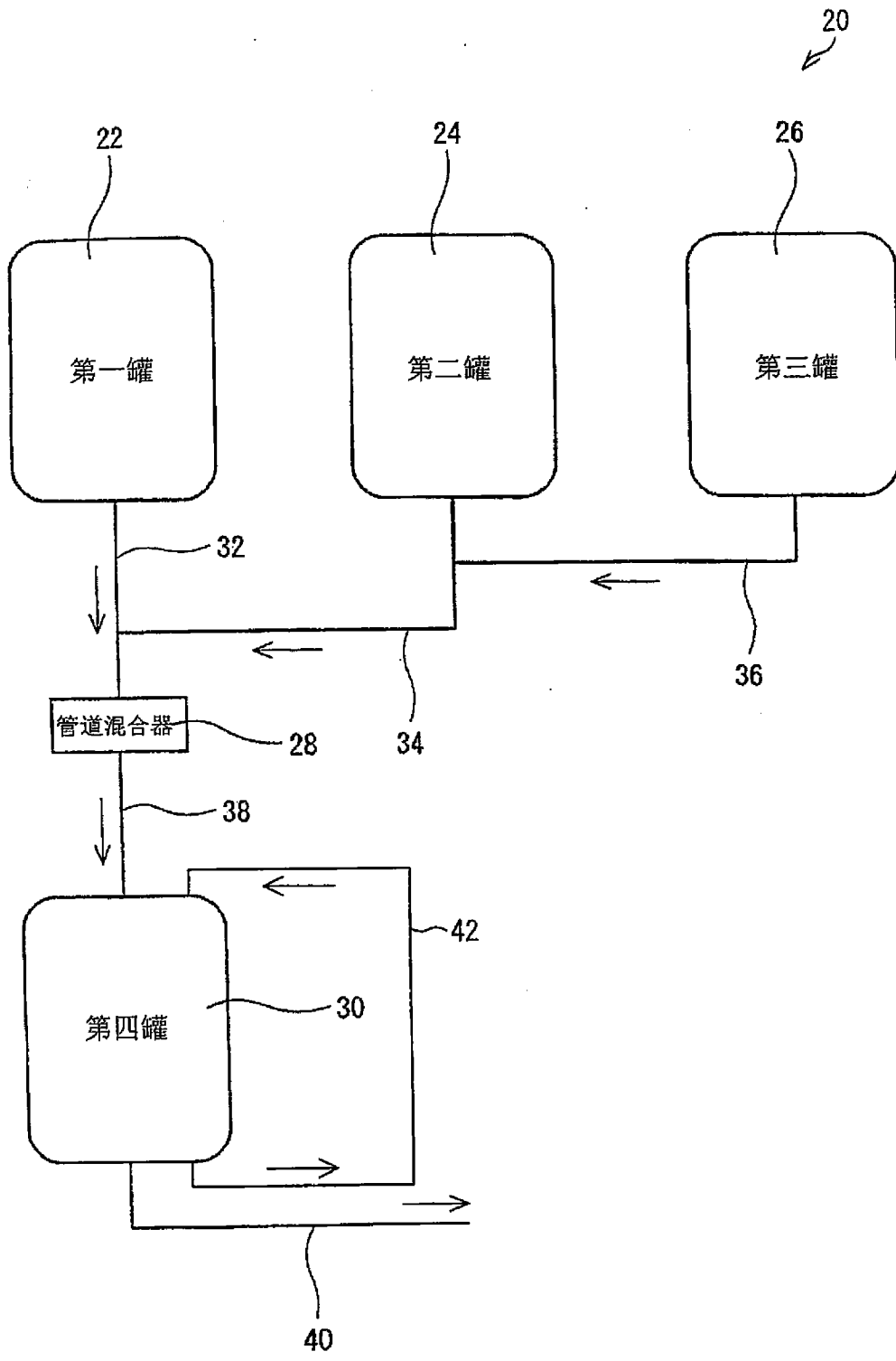


图 2

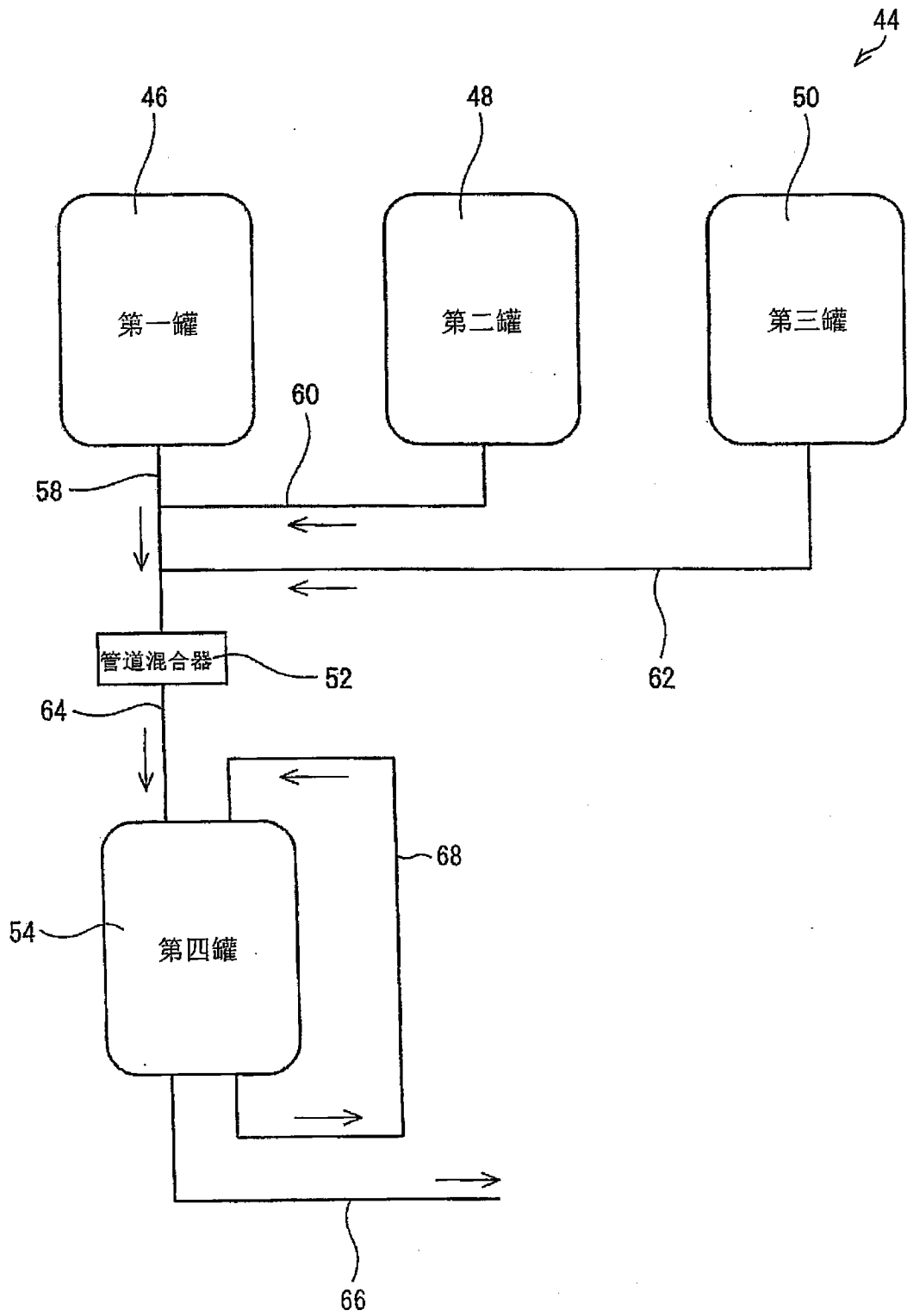


图 3

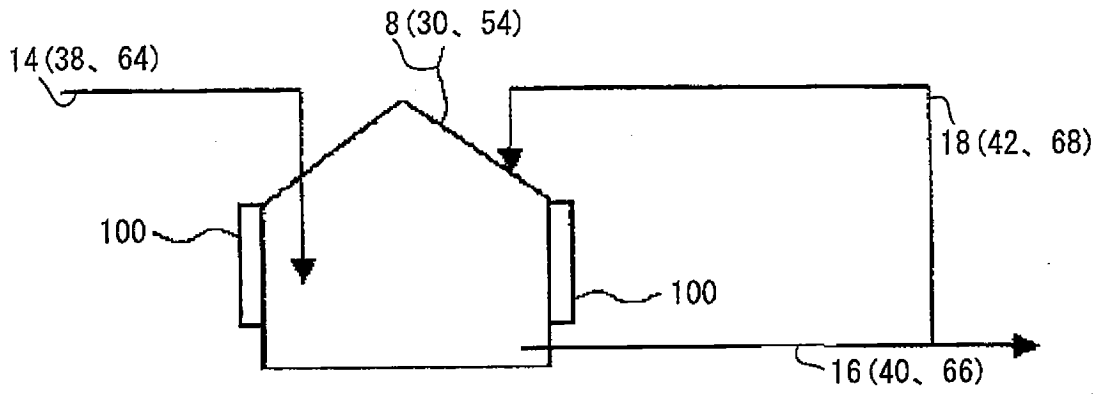


图 4

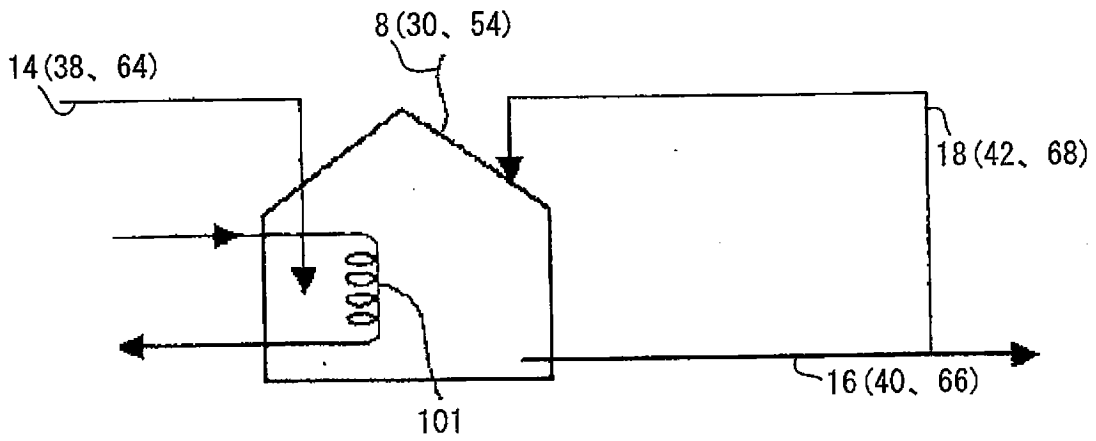


图 5

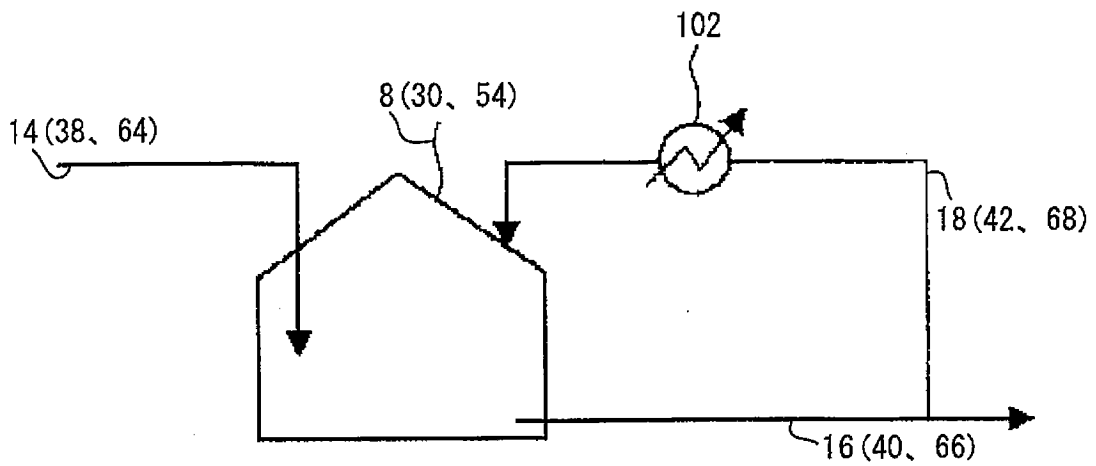


图 6