



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104974358 B

(45)授权公告日 2018.11.23

(21)申请号 201510264021.9

(22)申请日 2010.03.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104974358 A

(43)申请公布日 2015.10.14

(30)优先权数据
2009-084955 2009.03.31 JP

(62)分案原申请数据
201080014855.X 2010.03.31

(73)专利权人 株式会社日本触媒
地址 日本大阪府

(72)发明人 大六赖道 鹰合俊博 藤野真一
松本智嗣

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C08J 3/12(2006.01)

(56)对比文件
CN 1464826 A,2003.12.31,
US 2001025093 A1,2001.09.27,
US 6291636 B1,2001.09.18,
CN 1611529 A,2005.05.04,

审查员 梁俊实

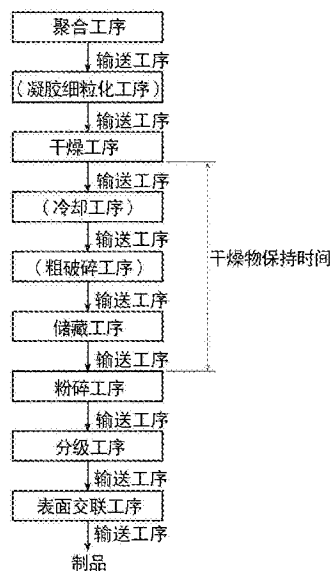
权利要求书2页 说明书37页 附图11页

(54)发明名称

颗粒状吸水性树脂的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种吸水性树脂的制造方法,该方法不需要原料的变更和高额的设备投资,可以利用简便的手法控制吸水性树脂的粒度,降低微粉。该方法的特征在于,其为聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的连续制造方法,该方法包括以下工序:丙烯酸(盐)水溶液的聚合工序;所得到的含水凝胶状聚合物的干燥工序;干燥物的粉碎工序;粉碎物的分级工序;和根据需要的分级物的表面交联工序,(a)上述干燥工序与上述粉碎工序在其间包含储藏工序和输送工序而相连,且(b)将从上述干燥工序的终止时刻起至上述粉碎工序的开始时刻为止的干燥物保持时间设为3分钟以上。



1. 一种颗粒状吸水性树脂的制造方法,其特征在于,其为聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的连续制造方法,该方法包括以下工序:含有丙烯酸(盐)的水溶液的聚合工序;所得到的含水凝胶状聚合物在干燥温度为100~250℃下干燥的干燥工序;在干燥工序后冷却干燥物的冷却工序;干燥物的粉碎工序;粉碎物的分级工序;和根据需要的分级物的表面交联工序,

(a) 上述干燥工序与上述粉碎工序在其间通过包含上述冷却工序、储藏工序和输送工序的中间工序而相连,

(b) 将干燥工序后的干燥物保温或加热,使其控制在40~100℃,且

(c) 将从上述干燥工序的终止时刻起至上述粉碎工序的开始时刻为止的干燥物保持时间设为10分钟~1个半小时,

(d) 在上述粉碎工序之前进一步进行干燥物的分级工序,

(e) 在上述粉碎工序之前的分级工序中,被分割成的粗大颗粒与小的颗粒相比具有长时间的干燥物保持时间,

(f) 对于上述被分割成的粒径大的颗粒,附加地重复或追加破碎。

2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,将上述储藏工序和上述输送工序的至少一部分设为减压下。

3. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,在上述干燥工序后进行冷却干燥物的工序。

4. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,在上述干燥工序后进行凝聚的干燥物的粗破碎工序。

5. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,上述干燥物的含水率为3~15重量%。

6. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,对于上述分级后的干燥物按粒径分别应用不同的干燥物保持时间或不同的干燥物保持方法。

7. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,供于上述粉碎工序的干燥物的温度为40~100℃。

8. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,对上述干燥工序后的干燥物进行一边保温或加热,一边输送或储藏。

9. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,上述干燥工序在120~200℃下进行。

10. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,经过上述干燥物的粉碎工序以及上述粉碎物的分级工序得到的颗粒状吸水性树脂中,具有150μm以上且小于850μm的粒径的颗粒的比例为80~99重量%。

11. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,包括在上述分级工序中除去微粉并对所除去的微粉进行再利用的工序。

12. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,上述聚合工序通过连续捏合机聚合或连续带式聚合进行。

13. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,上述干燥工序通过通气带式干燥进行。

14. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,上述粉碎物的80重量%以上为粒径小于850μm的颗粒。

15. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,上述粉碎前的干燥物的50重量%以上为粒径在850μm以上的颗粒。

16. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,上述粉碎通过辊磨机或辊压造粒机进行。

17. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,上述输送工序通过空气输送或输送机进行。
18. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,上述吸水性树脂的粉碎以每一生产线为1t/hr以上的规模进行。
19. 根据权利要求2所述的制造方法,其中,减压度为超过0kPa且10kPa以下。
20. 根据权利要求2所述的制造方法,其中,从上述干燥工序的终止时刻起至上述粉碎工序的开始时刻为止的所需时间的50%以上设置在减压下。

颗粒状吸水性树脂的制造方法

[0001] 本申请是中国专利申请201080014855.X的分案申请,原申请201080014855.X的申请日为2010年3月31日,其名称为“颗粒状吸水性树脂的制造方法”。

技术领域

[0002] 本发明涉及颗粒状吸水性树脂的制造方法。更详细而言,本发明涉及以下颗粒状吸水性树脂的制造方法,该方法难以产生微细颗粒(微粉),也能够抑制粗大颗粒的产生,可以以良好的收率获得目标粒径范围的颗粒。

背景技术

[0003] 吸水性树脂由于具有可吸收自身重量的数倍至数百倍的大量水性液体的性质,所以被广泛地应用于纸尿裤及卫生巾、成人用失禁制品等的卫生用品、土壤用保水剂等各种用途,并被大量生产和消耗。这种吸水性树脂(也称为高吸水性树脂、吸水性聚合物)例如记载在日本工业标准(JIS)K7223-1996中,并且在市售的很多参考图书中也有介绍。

[0004] 关于吸水性树脂,作为其形状,已知有片状、膜状、纤维状、凝胶状、乳液状等,通常为颗粒状,通过使亲水性不饱和单体聚合,得到含水凝胶状聚合物,并对其进行干燥,从而以粉末状态提供。上述含水凝胶状聚合物多以块状或含水凝胶颗粒的凝聚体的形态获得,通常,干燥至固体成分浓度为95重量%左右后,用粉碎机粉碎至所期望的大小的颗粒,但是通常粉碎物处于具有某种特定粒度分布的状态,因而也会产生目标粒径(粒径)范围以外的颗粒。因此,利用分级机将该干燥后的粉碎物进行筛分,来制备目标粒径范围的大小的颗粒。其结果,得到颗粒状吸水性树脂。所述颗粒状吸水性树脂根据用途而有所不同,作为用于卫生用品的颗粒状吸水性树脂,通常,作为主要成分优选使用粒径在106 μm 以上、进而在150 μm 以上且小于850 μm 的范围的颗粒。另一方面,小于106 μm 、进而小于150 μm 的微粉在加工成卫生用品时会以粉尘的形式飞扬,从而导致操作环境恶化,吸水性树脂的通液性恶化,因此吸水性树脂中所含的微粉量少的情况是理想的。另外,粒径为850 μm 以上的颗粒在用作卫生用品的材料时,与皮肤接触的部分会出现凹凸感,导致吸收速度降低,因此吸水性树脂中所含的粒径为850 μm 以上的颗粒少的情况是理想的,通常,对于粒径为850 μm 以上的颗粒,在筛分后进行再粉碎。此时的粉碎机的负荷和微粉的产生也会成为问题(参照专利文献1~4)。

[0005] 以上,吸水性树脂优选为粒径的上下限得到控制的颗粒,作为所述颗粒状吸水性树脂的粒径控制方法,已知以下方法:利用反相悬浮聚合等聚合工序进行粒径控制的方法(参照专利文献5、6);利用含水凝胶状聚合物的细粒化工序进行控制的方法(参照专利文献7、8);利用干燥物的粉碎工序进行控制的方法(参照专利文献9、10);利用分级工序进行控制的方法(参照专利文献11~16);在表面交联时造粒的方法(参照专利文献17);在表面交联后的冷却工序中通过气流除去微粉的方法(参照专利文献18);在表面交联后使颗粒之间粘结而形成大颗粒的方法(造粒)(参照专利文献18~22);等。

[0006] 但是,专利文献5、6中公开的聚合中的粒径控制存在限度,而且,与以颗粒状聚合

的反相悬浮聚合不同,水溶液聚合中的粒径控制更加困难。

[0007] 另外,专利文献7~10中公开的方法中粒径控制也存在限度,仅通过改良粉碎装置,效果是不充分的,需要寻找能够有效进行粉碎的干燥物的条件。粉碎含水率大的吸水性树脂的方法通常与含水率小的吸水性树脂的粉碎相比,粉碎机的负荷高,此外能够使用的粉碎方法、粉碎设备受到限制。如专利文献10中公开的那样,在进行强制冷却的方法中,若干燥物的温度在室温附近,则粉碎时能够抑制微粉,或者能够抑制即使通过粉碎机也无法粉碎至目标粒径的颗粒的产生,但是利用室温的风从50℃起进一步进行冷却时冷却效率差,若增加冷风的使用或风量,则存在设备大型化的问题。

[0008] 因此,利用专利文献11~16和专利文献18中公开的分级进行微粉的除去时,虽然能够除去微粉,但不仅需要大量的微粉的废弃或再利用(再利用),而且若要只彻底地除去微粉的话,有时还需要长时间的分级操作。另外,在专利文献17~22中公开的造粒方法中,有时还会因造粒强度弱而使微粉在使用时或运送时再生,或者由于造粒时的粘结剂使用等而使吸收物性降低。

[0009] 此外,在专利文献23~26中记载的将吸水性树脂微粉再利用到制造工序的方法中,由于存在需要用于回收、处理微粉的设备并且还要消耗其运行成本的问题,因此需要减少微粉的产生量本身。另外,在专利文献24~26等中记载的将微粉再利用为聚合工序的单体或含水凝胶状聚合物的方法中,还会发生微粉所致的抑制聚合的问题。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:美国专利第5419956号说明书

[0013] 专利文献2:美国专利申请公开第2006/204755号说明书

[0014] 专利文献3:美国专利申请公开第2007/066167号说明书

[0015] 专利文献4:美国专利第7473470号说明书

[0016] 专利文献5:美国专利第5244735号说明书

[0017] 专利文献6:美国专利第4973632号说明书

[0018] 专利文献7:美国专利第5250640号说明书

[0019] 专利文献8:美国专利第5275773号说明书

[0020] 专利文献9:美国专利第6576713号说明书

[0021] 专利文献10:美国专利第6817557号说明书

[0022] 专利文献11:美国专利第6164455号说明书

[0023] 专利文献12:国际公开第2006/074816号小册子

[0024] 专利文献13:国际公开第2008/037672号小册子

[0025] 专利文献14:国际公开第2008/037673号小册子

[0026] 专利文献15:国际公开第2008/037675号小册子

[0027] 专利文献16:国际公开第2008/123477号小册子

[0028] 专利文献17:欧州专利第0450922号说明书

[0029] 专利文献18:美国专利第7378453号说明书

[0030] 专利文献19:国际公开第2008/110524号小册子

[0031] 专利文献20:美国专利第4734478号说明书

- [0032] 专利文献21:美国专利申请公开2007/015860号说明书
[0033] 专利文献22:美国专利第6133193号说明书
[0034] 专利文献23:美国专利第6228930号说明书
[0035] 专利文献24:美国专利第5455284号说明书
[0036] 专利文献25:美国专利第5342899号说明书
[0037] 专利文献26:美国专利申请公开2008/0306209号说明书

发明内容

[0038] 以上,提出了许多在聚合工序之后的各工序中进行颗粒状吸水性树脂的粒径控制的方法,但是这些方法均伴随着成本上升或生产率降低的问题,而且还伴随着吸收物性降低和造粒时微粉再生等问题。

[0039] 因此,本发明鉴于上述现有问题,提供一种不存在物性的降低、且能够更简便地、本质上控制吸水性树脂的粒径的吸水性树脂的制造方法。

[0040] 本发明人等为了实现上述目的进行了深入的研究,结果首次着眼于以往在上述专利文献1~26等中完全没有关注的“从干燥终止后至粉碎开始的时间”。另外发现,通过将干燥工序的终止时刻起至粉碎工序的开始时刻为止的时间控制在一定时间以上,能够抑制微粉的产生,有效地进行粉碎,由此完成了本发明。

[0041] 即,本发明为了解决上述课题,提供以下制造方法,其为聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的连续制造方法,该方法包括以下工序:含有丙烯酸(盐)的水溶液的聚合工序;所得到的含水凝胶状聚合物的干燥工序;干燥物的粉碎工序;粉碎物的分级工序;和根据需要的分级物的表面交联工序,(a)上述干燥工序与上述粉碎工序在其间包含储藏工序和输送工序而相连,且(b)将从上述干燥工序的终止时刻起至上述粉碎工序的开始时刻为止的干燥物保持时间设为3分钟以上。

[0042] 根据本发明,在包括聚合工序、干燥工序、粉碎工序、分级工序、表面交联工序的吸水性树脂的制造方法中,能够相对地抑制成本上升和生产率降低,同时能够简便地控制粒径。

附图说明

[0043] 图1是示出本发明的推测机制的示意图。

[0044] 图2是示出实施例1~7和比较例1的结果(干燥物保持时间与具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例的关系)的图。

[0045] 图3是示出实施例8~12和比较例2~4的结果(干燥物保持时间与具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例的关系)的图。

[0046] 图4是示出实施例13~18和比较例5~6的结果(干燥物保持时间与具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例的关系)的图。

[0047] 图5是示出实施例19~22和比较例7的结果(干燥物保持时间与具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例的关系)的图。

[0048] 图6是示出实施例23~26和比较例8的结果(干燥物保持时间与具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例的关系)的图。

[0049] 图7是示出实施例27~30的结果(干燥物保持时间与具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例的关系)的图。

[0050] 图8是示出实施例31~34的结果(干燥物保持时间与具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例的关系)的图。

[0051] 图9是示出本发明实施的实施方式的第一制造工艺的示意图。

[0052] 图10是示出本发明实施的实施方式的第二制造工艺的示意图。

[0053] 图11是示出本发明实施的实施方式的第三制造工艺的示意图。

[0054] 图12是示出本发明实施的实施方式的第四制造工艺的示意图。

[0055] 图13是示出本发明实施的实施方式的第五制造工艺的示意图。

[0056] 图14是示出图9~图13的制造工艺中所含的料斗的示意图。

[0057] 需要说明的是,图10~图13是按粒度分别具有不同的干燥物保持时间或干燥物保持方法的工艺。

具体实施方式

[0058] 本发明提供一种颗粒状吸水性树脂的制造方法,其特征在于,其为聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的连续制造方法,该方法包括以下工序:含有丙烯酸(盐)的水溶液的聚合工序;所得到的含水凝胶状聚合物(以下,也称作“含水凝胶”)的干燥工序;干燥物的粉碎工序;粉碎物的分级工序;和根据需要的分级物的表面交联工序,(a)上述干燥工序与上述粉碎工序在其间包含储藏工序和输送工序而相连,且(b)将从上述干燥工序的终止时刻起至上述粉碎工序的开始时刻为止的干燥物保持时间设为3分钟以上。

[0059] 以下,对本发明的实施方式的颗粒状吸水性树脂的制造方法进行详细说明,但本发明的范围不局限于这些说明,对于除以下例示以外的情况,均可在不损害本发明的主旨的范围内进行适当变更而实施。具体而言,根据图9~13的流程图所示的制造工艺、下述各实施方式进行本发明,但本发明不限定于该制造工艺和下述各实施方式,可以在权利要求所示的范围内进行各种变更,将在不同的实施方式中分别公开的技术手段适当组合而得到的实施方式也包含在本发明的技术范围内。需要说明的是,图9~13是示出本发明实施的实施方式的各种制造工艺的示意图,该图为配置了上述各工序的制造工艺例。

[0060] 另外,在下述(2)颗粒状吸水性树脂的制造方法中记载了具代表性的颗粒状吸水性树脂的制造方法,进而,在下述(2-5)干燥物保持时间中记载了作为本发明的特征部分的“从干燥工序的终止时刻起至粉碎工序的开始时刻为止的干燥物保持时间”。但是,由于在实验室那样的小规模的实验中实验操作不连续,因此其结果,考虑到形成本发明的干燥物保持时间的情况,本发明的实施方式是指利用生产设备的大规模的生产(例如,每1条生产线为1[吨/小时]以上)。进而,优选工业上各工序相连接,整体上连续制造。

[0061] (1)用语的定义

[0062] (1-1)“吸水性树脂”

[0063] 本说明书中,“吸水性树脂”意味着水溶胀性水不溶性的高分子凝胶化剂,是指具有以下物性的物质。即,是指无加压下吸收倍率(CRC/ERT441.2-02(2002)中规定)必须为5[g/g]以上、优选为10~100[g/g]、进一步优选为20~80[g/g]且水可溶成分(Extractables/ERT470.2-02(2002)中规定)必须为0~50重量%、优选为0~30重量%、进

一步优选为0~20重量%、特别优选为0~10重量%的高分子凝胶化剂。

[0064] 需要说明的是,该吸水性树脂不限于全部量(100重量%)为聚合物的形态,在维持上述性能的范围也可以含有后述的其他添加剂等。即,即使是吸水性树脂组合物,在本发明中也统称为吸水性树脂。因此,含有其他添加剂等情况下的吸水性树脂、特别是聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的含量相对于总量优选为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%。从吸水速度和粉末(颗粒)的耐冲击性的观点来看,除吸水性树脂以外的其他成分优选为水,根据需要可包含后述的添加剂。

[0065] (1-2) 聚丙烯酸(盐)

[0066] 本说明书中,“聚丙烯酸(盐)”意味着以重复单元即丙烯酸(盐)作为主要成分的(共)聚合物。具体而言意味着,除交联剂以外,必须含有50~100摩尔%、优选为70~100摩尔%、进一步优选为90~100摩尔%、特别优选为实质100摩尔%的丙烯酸(盐)作为单体的(共)聚合物。作为(共)聚合物的盐必须含有水溶性盐,优选为一价盐,进一步优选为碱金属盐或铵盐。其中特别优选为碱金属盐,进一步优选为钠盐。需要说明的是,形状没有特别的限制,但优选为粉末(也称为“颗粒”)。

[0067] (1-3) EDANA和ERT

[0068] 本说明书中,“EDANA”是欧州无纺布工业会(欧洲无纺布协会,European Disposables and Nonwovens Associations)的简称,“ERT”是欧州标准(基本为世界标准)的吸水性树脂的测定法(ERT/EDANA Recommended Test Method)的简称。本说明书中,只要没有特别说明,参照ERT原本(公知文献:2002年修订)对吸水性树脂的物性进行测定。

[0069] (a) “CRC” (ERT441.2-02)

[0070] “CRC”是Centrifuge Retention Capacity(离心分离机保持容量)的简称,意味着无加压下吸水倍率(以下,有时也称为“吸水倍率”)。

[0071] 具体而言,是在0.9重量%氯化钠水溶液中浸渍0.20g吸水性树脂30分钟后再用离心分离机除去水分后的吸水倍率(单位:[g/g])。

[0072] (b) “AAP” (ERT442.2-02)

[0073] “AAP”是Absorption Against Pressure的简称,意味着加压下吸水倍率。

[0074] 具体而言,是在0.9重量%氯化钠水溶液中在21[g/cm²]的荷重下将0.90g吸水性树脂溶胀1小时后的吸水倍率(单位:g/g)。需要说明的是,本发明中,在50[g/cm²]的荷重下进行测定。

[0075] (c) “Ext” (ERT470.2-02)

[0076] “Ext”是Extractables的简称,意味着水可溶成分(水可溶分量)。

[0077] 具体而言,是指在200g 0.9重量%氯化钠水溶液中投入1g吸水性树脂搅拌16小时后,通过pH滴定测定溶解了的聚合物量而得到的值(单位:重量%)。

[0078] (d) “Residual Monomers” (ERT410.2-02)

[0079] “Residual Monomers”意味着吸水性树脂中残存的单体量。具体而言,是指在200cm³0.9重量%氯化钠水溶液中投入吸水性树脂1g并搅拌1小时后,用高效液相色谱法测定该水溶液中溶出的单体的量而得到的值(单位:重量ppm)。

[0080] (1-4) 通液性

[0081] 本说明书中,“通液性”是指在加压下或无加压下的溶胀凝胶颗粒间的液体的流

动。作为代表性的评价方法,有美国专利第5,562,646号说明书中公开的SFC(Saline Flow Conductivity;生理盐水导流性)的评价方法等。该评价方法中测定的SFC也称为“生理盐水导流性”。

[0082] (1-5) 含水凝胶、干燥物、粉体

[0083] 本发明中的“含水凝胶”、“干燥物”和“粉体”如下定义。

[0084] “含水凝胶”是指吸水性树脂的含水凝胶状聚合物,作为其代表例,是指通过吸水性树脂的吸水而溶胀的凝胶,意味着在权利要求1所规定的单体水溶液的聚合工序中得到的含水凝胶状聚合物。

[0085] 即,权利要求1所规定的含水凝胶状聚合物只要是由单体水溶液获得、且含有水,则其水分量不限均为本发明的“含水凝胶”。需要说明的是,含水凝胶的水分量(含水率)根据聚合条件(例如,单体水溶液的固体成分、聚合时的水分蒸发量等)适当决定,通常,优选为25重量%以上,更优选为30重量%以上。

[0086] “干燥物”是指经过上述聚合后的干燥工序的吸水性树脂的干燥聚合物。干燥后的水分量根据目的和聚合后的含水率而异,干燥物通常是指:干燥工序中含水率降低5重量%以上,其结果含水率小于30重量%、进而小于25重量%、进而为20重量%以下、特别是3~15重量%的干燥聚合物。形状不限,并且干燥的一部分可以与聚合同时(通过聚合热或聚合时的加热进行干燥等)进行,再进行干燥。

[0087] “粉体”为筛分分级所规定的粒径为5mm以下的固体,是指吸水性树脂的干燥聚合物的粉体、或吸水性树脂的原料和添加剂中以固体的状态使用的粉体(例如,水不溶性无机粉末、多价金属盐粉末或其水合盐等)。只要为固体则含水率不限,通常小于30重量%,进而小于25重量%,进而为20重量%以下。粒径的下限没有特别限定,例如,为1 μ m,进一步优选为10 μ m。作为粉体具有一定的流动性,例如,作为流动性,为能够测定Flow Rate(ERT450.2-02)的状态,或者为能够以(ERT420.2-02)筛分分级的固体。需要说明的是,通常将1mm以上的物质称为颗粒,将小于1mm的物质称为粉体,但本发明中,以下,将这些粉颗粒(吸水性树脂或其原料)总称为“粉体”。另外,本申请说明书中,“粉体”和“粉末”作为同义词使用。

[0088] (1-6) 其他

[0089] 本说明书中,表示范围的“X~Y”意味着“X以上且Y以下”。另外,“质量”和“重量”、“质量份”和“重量份”、以及“质量%”和“重量%”作为同义词使用,重量的单位“吨(t)”意味着“Metric ton(公吨)”。另外,只要没有特别注释,则“ppm”意味着“质量ppm”或“重量ppm”。

[0090] 此外,只要没有特别注释,则物性等的测定在室温:20~25℃/相对湿度:40~50%的条件下实施。

[0091] (2) 颗粒状吸水性树脂的制造方法

[0092] (2-1) 丙烯酸(盐)水溶液

[0093] (a) 单体

[0094] 作为本发明中可以使用的不饱和单体,没有特别限定,可以举出“单独的丙烯酸(盐)”、或“丙烯酸(盐)和除丙烯酸以外的单体的并用”。其中,从吸水性树脂的物性(例如,吸收倍率、可溶成分量、通液性和残存单体量等)的观点来看,优选为丙烯酸和/或其盐。

[0095] 另外,作为聚合物的重复单元,使用含有酸基的单体、进而使用丙烯酸的情况下,酸基使用一价盐,优选为碱金属盐或铵盐,更优选为碱金属盐,特别优选为钠盐。在聚合前

或聚合后酸基的中和率在0~100摩尔%、优选20~100摩尔%、进而更优选30~99摩尔%、进而更优选50~99摩尔%、进而更优选55~95摩尔%、特别优选60~90摩尔%的范围被中和。

[0096] 可以对聚合后的聚合物(含水凝胶)进行中和,或者也可以使用盐形态的丙烯酸作为单体进行聚合,但从提高生产率和AAP(加压下吸收倍率)SFC(加压下的通液性、生理盐水导流性)的方面等来看,优选使用被中和了的单体,即使用丙烯酸的部分中和盐作为单体。作为这样的丙烯酸盐,没有特别限定,从吸水性树脂的吸水性能的观点来看,优选为选自丙烯酸的碱金属盐、铵盐、胺盐中的丙烯酸的一价盐。更优选为丙烯酸的碱金属盐,进一步优选为选自钠盐、锂盐、钾盐的丙烯酸盐,特别优选为钠盐。

[0097] 另外,使用除丙烯酸(盐)以外的不饱和单体(其他单体)时,作为其他单体,可以使用亲水性或疏水性不饱和单体。作为可以使用的其他单体,为甲基丙烯酸、马来酸(酐)、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酰氧基链烷磺酸、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙基乙酰胺、(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸十八烷基酯或它们的盐等。使用这样的其他单体时的用量只要是不损害所期望的特性的程度则没有特别限定,相对于全部单体的重量,优选为50摩尔%以下,更优选为0~30摩尔%,特别优选为0~10摩尔%。上述单体和使用时的其他单体可以分别单独使用,或者可以以2种以上的混合物的形态使用。

[0098] (b) 内部交联剂

[0099] 作为本发明中可以使用的内部交联剂,没有特别限定,例如,可例示出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、(聚氧乙烯)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)烯丙氧基链烷等分子内至少具有2个聚合性双键的化合物;聚缩水甘油醚(乙二醇二缩水甘油醚)、多元醇(乙二醇、聚乙二醇、甘油、山梨糖醇)等能够与羧基反应而形成共价键的化合物中的1种或2种以上。

[0100] 使用内部交联剂时,考虑到所得到的吸水性树脂的吸收特性等,优选必须使用分子内至少具有2个聚合性双键的化合物。另外,从物性方面出发,相对于1摩尔所述单体,内部交联剂在0.0001~5摩尔%、优选为0.005~2摩尔%的范围内使用。

[0101] (c) 浓度

[0102] 上述不饱和单体通常以水溶液状态聚合。其单体浓度通常为10~90重量%,优选为20~80重量%,更优选为30~70重量%,特别优选为30~60重量%的范围。

[0103] 另外,根据需要,可以向所述不饱和单体中添加表面活性剂、聚丙烯酸(盐)或其交联体(吸水性树脂)、淀粉、聚乙烯醇等高分子化合物、各种螯合剂、各种添加剂等(其他成分)。其中,本发明的方法优选还包括添加螯合剂的工序。通过使用螯合剂,能够达到本发明的吸水性树脂的颜色稳定性(在高温高湿条件下长时间保存颗粒状吸水剂时的颜色稳定性)的提高和耐尿性(防止凝胶劣化)的提高。

[0104] 这里,作为螯合剂,没有特别限定,例如,可以使用欧州专利申请公开第1426157号和国际公开第2007/28751号、国际公开第2008/90961号中例示的螯合剂。从效果的方面出发,优选螯合剂的分子量为100~1000的水溶性有机螯合剂。具体而言,作为优选的螯合剂,

为亚氨基二乙酸、羟乙基亚氨基二乙酸、次氨基三乙酸、次氨基三丙酸、乙二胺四乙酸、羟乙基乙二胺三乙酸、己二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸和这些酸的盐等氨基羧酸系金属螯合剂、或乙二胺-N,N'-二(亚甲基次膦酸)、乙二胺四(亚甲基次膦酸)、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、和这些酸的盐等氨基多元磷酸化合物。

[0105] 另外,进一步使用上述那样的其他成分时的添加量没有特别限定,相对于100重量份所述不饱和单体,优选超过0重量份且为30重量份以下,更优选为0.0001~20重量份。需要说明的是,本申请中水溶液也包括超过饱和浓度的分散液,优选在饱和浓度以下聚合。

[0106] (d) 中和的盐

[0107] 使用丙烯酸盐作为单体时,作为用于聚合物或丙烯酸的中和的碱性物质,优选为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等碱金属的氢氧化物或碳酸(氢)钠、碳酸(氢)钾等碳酸(氢)盐等一价碱,特别优选为基于氢氧化钠的钠盐。需要说明的是,这些中和处理中的优选条件等例示于欧州专利第574260号中,该公报中记载的条件也可以应用于本发明中。中和温度是在10~120℃、30~110℃范围内适当决定的。

[0108] (2-2) 聚合工序

[0109] (a) 聚合方法

[0110] 本发明的颗粒状吸水性树脂是通过将所述不饱和单体交联聚合,得到含水凝胶状聚合物而制造的。从性能方面或容易控制聚合的方面考虑,聚合方法通常采用喷雾聚合、滴加聚合(dropping polymerization)、水溶液聚合或反相悬浮聚合来进行。

[0111] 反相悬浮聚合是指使单体水溶液悬浮在疏水性有机溶剂中的聚合法,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号等美国专利中有公开。

[0112] 另外,水溶液聚合是指不使用分散溶剂而对单体水溶液进行聚合的方法,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号等美国专利、欧州专利第0811636号、欧州专利第0955086号、欧州专利第0922717号、欧州专利第1178059号等欧州专利中有公开。需要说明的是,本发明的聚合时,也可以使用这些专利文献中所记载的单体、内部交联剂、聚合引发剂、其他添加剂等。

[0113] 本发明中,从所得到的颗粒状吸水性树脂的物性和干燥效率的观点来看,优选利用所述聚合时的聚合热使聚合溶剂的至少一部分挥发。例如,优选在聚合的前后使含水凝胶状聚合物的固体成分浓度上升0.1重量%以上,更优选上升1~40重量%,进一步优选上升2~30重量%,特别优选上升3~20重量%。含水凝胶状聚合物的固体成分浓度的上升根据聚合时的温度、气流、形状(聚合凝胶的粒径或片厚)等适当决定。

[0114] 上述聚合可以在空气气氛下实施,优选在氮气或氩气等惰性气体气氛下、例如氧气浓度为1容积%以下的气氛下进行聚合。另外,单体成分优选其溶解氧被惰性气体充分置换而使溶解氧浓度小于1[mg/L]后用于聚合。

[0115] 从性能方面或容易控制聚合的方面考虑,聚合方法通常是以水溶液聚合或反相悬浮聚合、特别是以往因其无定形颗粒而难以控制粒度的水溶液聚合、进而以连续水溶液聚

合来进行的。

[0116] 与实验室规模相比,本发明更能够在实际设备规模、尤其是巨大规模的制造和粉碎中的粒度控制中发挥效果。即,使不饱和单体水溶液聚合而得到颗粒状吸水性树脂时,作为其生产能力,相对于1条生产线或装置优选以1t/hr以上的规模进行颗粒状吸水性树脂的聚合或粉碎,更优选为2t/hr以上,进一步优选为5t/hr以上,特别优选为10t/hr以上(需要说明的是,“ton”、“t”为公吨,即1000kg为1ton)。在以这样的巨大规模进行连续聚合和连续粉碎时,本发明可以优选适用。需要说明的是,本发明中的生产能力的上限值没有特别限定,例如,相对于1条生产线或装置为100t/hr。

[0117] 作为上述连续聚合,优选的形态可以举出连续捏合机聚合(例如,美国专利第6987151号、美国专利第6710141号和美国专利申请公开第2008/0080300号等)和连续带式聚合(例如,美国专利第4893999号、美国专利第6241928号和美国专利申请公开第2005/215734号等)。

[0118] 需要说明的是,连续聚合中,可例示出高温开始(单体温度为30℃以上、35℃以上、进而40℃以上、特别是50℃以上。上限为沸点)、和高单体浓度(30重量%以上、特别是35重量%以上、进而40重量%以上、进而43重量%以上、特别是45重量%以上。上限为饱和浓度以下或70重量%以下)下的聚合作为优选的一个例子。

[0119] (b) 聚合引发剂

[0120] 本发明中使用的聚合引发剂根据聚合的形态而适当选择。作为这样的聚合引发剂,优选可例示出水溶性聚合引发剂,进而可例示出光分解型聚合引发剂、热分解型聚合引发剂、氧化还原系聚合引发剂等。另外,本发明中,还优选并用光分解型聚合引发剂和热分解型聚合引发剂。

[0121] 作为所述聚合引发剂,例如,可例示出过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐;过氧化氢、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二氢氯化物、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氢氯化物等偶氮化合物等。作为氧化还原系聚合引发剂,例如,可例示出在所述过硫酸盐或过氧化物中并用L-抗坏血酸或亚硫酸氢钠等还原性化合物而将两者组合而得到的体系。

[0122] 聚合引发剂的量相对于所述单体在0.0001~1摩尔%、优选为0.001~0.5摩尔%的范围内使用。

[0123] (2-3) 将含水凝胶状聚合物细粒化的工序(细粒化工序)

[0124] 从干燥效率的方面和干燥后的粉碎效率的方面出发,干燥前的含水凝胶状聚合物优选在聚合中或聚合后进行细粒化。这里,作为细粒化方法,没有特别限定,可以同样地使用公知的方法。例如,可以使用粉碎机(捏合机、绞肉机(meat chopper)、切碎机等)将凝胶细粒化(粉碎)。凝胶细粒化时的含水凝胶的温度没有特别限定,从物性方面出发,优选在40~100℃、进而50~70℃的条件下进行。含水凝胶的树脂固体成分在上述范围内。可以向上述含水凝胶中添加水、多元醇、水和多元醇的混合液、在水中溶解了多价金属而得到的溶液、或它们的蒸气等。

[0125] 本发明中通过水溶液聚合而得到的例如块状、片状等的含水凝胶状聚合物在利用粉碎装置粉碎而制成颗粒状的含水凝胶后,进行干燥。另外,喷雾聚合、滴加聚合、反相悬浮聚合中,通过聚合得到颗粒状的含水凝胶,它们相当于聚合中的细粒化。所述聚合后的颗粒状的含水凝胶可以直接干燥,另外也可以根据需要进行进一步粉碎或造粒,以调整粒度。

[0126] 作为上述颗粒状的含水凝胶的优选粒径,通过标准筛分级求得的重均粒径(D50)在0.5~10mm的范围内,进一步优选在1~5mm的范围内,进而优选为1~3mm,特别优选为1~2mm。

[0127] 需要说明的是,将含水凝胶状聚合物细粒化的工序中,作为控制在上述范围内的方法,采用美国专利第6906159号、美国专利第5275773号、美国专利第6100305号、美国专利第6140395号、美国专利第6875511号、美国专利申请公开第2004/234607号、美国专利申请公开第2005/46069号等。

[0128] 干燥前的含水凝胶含有粒径为3mm以上的凝胶颗粒时,也适合应用本发明。由此,能够简化或缩短凝胶粉碎工序。另外,此时的干燥前的含水凝胶中的粒径为3mm以上的凝胶颗粒的比例没有特别限定,相对于干燥前的含水凝胶,优选为0.5~60重量%。另外,此时的干燥前的含水凝胶中的粒径小于850 μ m的凝胶颗粒的比例没有特别限定,相对于干燥前的含水凝胶,优选为1~50重量%,更优选为2~35重量%。干燥前的含水凝胶的含水率在上述范围。

[0129] (2-4) 干燥工序

[0130] 干燥工序中利用干燥机将含水凝胶的水分干燥至目标范围。作为本发明中的干燥方法,在本领域技术人员的常识范围内,为了达到目标含水率可以采用各种干燥机和干燥方法,作为能够使用的干燥机,可以举出传导传热型干燥机、辐射传热型干燥机(例如红外线干燥)、热风传热型干燥机、介电加热型干燥机(例如微波干燥)、与疏水性有机溶剂的共沸脱水或它们的并用。这些干燥可以在减压下进行,从干燥效率的方面出发,优选使用热风传热型干燥机(特别是通气带式干燥机)。

[0131] 作为热风干燥方法,有以下方法:在静置状态下进行干燥的方法、在搅拌状态下进行干燥的方法、在振动状态下进行干燥的方法、在流动状态下进行干燥的方法、利用气流进行干燥的方法等。其中,从效率方面出发,优选为流化床干燥或静置干燥(进而优选为通气带式干燥),更优选为通气带式干燥,进而特别优选使用利用连续静置干燥(连续通气带式干燥)的热风干燥。

[0132] 干燥温度通常为100~250 $^{\circ}$ C,优选为100~220 $^{\circ}$ C,更优选为120~200 $^{\circ}$ C,进一步优选为135~195 $^{\circ}$ C,特别优选在150~190 $^{\circ}$ C的温度范围(热风温度)内进行。干燥时间依赖于聚合物的表面积、含水率、以及干燥机的种类、风量进行选择,以达到目标含水率。例如,干燥时间在1分钟~1小时的范围内适当选择即可。如果为这样的干燥温度和干燥时间,则所得到的颗粒状吸水性树脂的吸水倍率(CRC)优异,可溶成分(Extractables)少,且能够抑制和防止白色度的降低。

[0133] 通过该干燥的干燥物的固体分量没有特别限定,优选上升为85~95重量%、85~97重量%、88~95重量%、90~95重量%顺序的固体分量。即,干燥物的含水率没有特别限定,优选在上述范围。

[0134] (2-5) 干燥物保持时间

[0135] (a) 定义

[0136] 作为本发明的特征的干燥物保持时间通过从干燥工序的终止时刻起至粉碎工序的开始时刻为止的时间来进行规定。“干燥工序的终止时刻”是指从干燥机取出干燥物的时刻,即,干燥物从干燥机排出的时刻或干燥机中的加热终止的时刻,即,是指干燥机中的强

制加热的停止时刻。需要说明的是,这里所说的干燥机是指在干燥工序中说明的范围内的装置,利用干燥机可兼顾干燥工序和在干燥时间的后半段时间的冷却工序(例如,在连续通气带式干燥机中将前半部分用于干燥机,将后半段特别是最后阶段用于冷却机,干燥机后半段兼顾冷却工序的情况下在干燥机中开始冷却工序)。另外,“粉碎工序的开始时刻”是指从干燥机排出的干燥物经过储藏工序、输送工序等后被投入粉碎机的时刻。即,干燥物保持时间是指从“干燥工序的终止时刻”起至“粉碎工序的开始时刻”为止的时间。

[0137] 干燥物保持时间可以说相当于中间工序的总时间。本发明中,干燥工序和粉碎工序并不是直接连接,作为用于取得保持时间的中间工序,必须包含(干燥物的输送工序)和(干燥物的储藏工序),此外,根据需要可以包含(干燥物的冷却工序)(凝聚后的干燥物的粗破碎工序)。

[0138] 本发明着眼于(2-4)干燥工序和(2-6)粉碎工序之间的时间,其构成为加入具有一定时间的中间工序。本发明的方法用于解决一般的干燥方法和粉碎方法中的课题,通过设置干燥物保持时间,容易进行粉碎。以下说明该推测机理,但本发明不限于该推测机理。所得到的干燥物即使整体上看上去同样被干燥,但在一个颗粒内部水分分布是不均匀的,热风、传热管等加热介质所接触的颗粒表面的含水率低,颗粒内部的含水率高,认为粒径越大则颗粒表面与内部的含水率之差越大。另一方面,认为经过一定的干燥物保持时间后的干燥物的水分分布均匀地接近。本发明中,推测粉碎时的粒径控制的容易程度依赖于该水分分布的均匀性。

[0139] (b)时间和温度

[0140] 从干燥机排出时起至进入粉碎机为止的干燥物保持时间依次优选为3分钟以上(10小时以内)、5分钟~3小时、7分钟~2小时、10分钟~1小时半、10分钟~1小时、15分钟~1小时、20分钟~1小时、20分钟~50分钟。如果为这样的干燥物保持时间,则能够充分提高粉碎物中的所期望的粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒的比例(相对于全部颗粒,优选为75重量%以上,更优选为80重量%以上)。其中,干燥物的含水率较高时,特别是为9重量%以上时,如实施例1~7的图2、实施例23~26的图6、实施例27~30的图7和实施例31~34的图8所示,从粒度控制的方面出发,干燥物保持时间越长越优选(例如,优选为10分钟以上,更优选为15分钟以上,特别优选为20分钟以上),另外,含水率较低时,特别是小于9重量%时,如实施例8~12的图3、实施例13~18的图4和实施例19~22的图5所示,干燥物保持时间优选比干燥物的含水率高时相比较短,例如,这样的情况下,干燥物保持时间优选为3分钟以上,更优选为5分钟以上,是充分的。作为该理由,推测如下。干燥工序中,首先颗粒状含水凝胶的表面的含水率降低,接着干燥物内部的含水率降低。即,认为起初颗粒状含水凝胶的表面与内部的含水率之差扩大,但随着干燥的进行,颗粒状含水凝胶的内部也进行了干燥,表面与内部的含水率之差不会再扩大,进一步进行干燥,表面被充分干燥时,则表面与内部的含水率之差反而变小。因此,干燥物的含水率高时,特别是含水率为9重量%以上时,优选的是,使干燥物保持时间与优选的干燥物保持时间相比相对更长,以便进一步进行干燥(减小表面与内部的含水率之差)。与此相对,干燥物的含水率低、特别是含水率小于9重量%时,即使优选的干燥物保持时间较短,表面也被充分干燥,认为能够充分减小表面与内部的含水率。但是,为了减小表面与内部的含水率之差,使干燥物保持时间小于3分钟,需要长时间的干燥,干燥机变大,而且干燥物劣化。需要说明的是,本发明不限于上述推测。

[0141] 用于保持该干燥物的中间工序的具体实施方式有许多种,可以举出利用(使用干燥机的后半段)冷却机的强制冷却、输送机(conveyor)、利用气流的输送、料斗中的储藏等。若冷却则容易粉碎,因此优选设置冷却工序。此时干燥物的保持温度优选为40~100℃,进一步优选为45~90℃,特别优选为50~80℃。为了进行这些温度控制,将干燥工序后的干燥物保温或加热,控制成上述温度。对于后述装置适当进行保温或加热。需要说明的是,该中间工序中所说的加热是指实质上不使干燥物的含水率变化。另外,搬运机(输送机等)和储藏机(料斗等)通常分类为与干燥机不同的装置。具体而言,在该加热的前后,含水率的降低小于1重量%。该中间工序中所说的加热是指以操作气氛温度为目的的加热,即使通过该加热而使干燥物升温,也与以干燥工序中的含水率的降低、例如使含水率从40重量%降低为5重量%为目的的加热是不同的。

[0142] (c) 不同的保持时间

[0143] 本说明书中,“不同的(干燥物)保持时间”的意图在于以下情况:在干燥工序和粉碎工序之间设置分级工序,按从各分级工序排出的分级物(即,根据吸水性树脂的大小)分别变更保持时间。这样,保持时间不同时(不同的(干燥物)保持时间时)的本发明的必要技术特征、即“(b) 将从干燥工序的终止时刻起至上述粉碎工序的开始时刻为止的干燥物保持时间设为3分钟以上”是指,在从各分级工序排出各分级物的干燥物保持时间中,最短的干燥物保持时间为3分钟以上。不同的干燥物保持时间或保持方法的优选流程图以图12~图14为代表,但限于此。

[0144] 该工序中,用筛孔为2~10mm的筛分级干燥物,对于粗大的颗粒(凝聚物),可以进行再干燥,另外也可以进行拆散凝聚的操作(粗破碎)。需要说明的是,粗破碎的方法与后述的干燥后的(e)粗破碎工序(参照下述内容)相同。通过上述分级,干燥物按径而分割成两种以上,从设备和效果的平衡的方面出发,筛的筛孔的种类优选为三种以下,干燥物被分割成的数目优选为4种以下。另外,关于粗大的颗粒(例如,标准筛中筛孔优选为850 μm ~10mm、更优选为2~10mm的筛上物),由于水分的均匀化花费时间,因此理想的是与小的颗粒(例如,上述标准筛的通过品)相比具有更长时间(优选为1.01~10倍、进一步优选为1.03~5倍)的干燥物保持时间。另外,从颗粒的表面积和干燥效率出发,所述大颗粒有时比小颗粒的含水率高(例如,含水率为1.01~5倍,进而为1.03~2倍),能够将含水率不同的干燥物颗粒应用于不同的干燥物保持时间或干燥物保持方法。

[0145] 即,本发明中优选的是,对于分级后的干燥物按粒径分别应用不同的干燥物保持时间或不同的干燥物保持方法。不同的粒径(由标准筛规定)例如在850 μm ~10mm、进而在2~10mm的范围适当决定。

[0146] 不同的干燥物保持时间在适于粉碎的范围内适当决定,例如,在所分级的粒径中,对于粒径大的颗粒,通过包括更长时间或更多数量的后述工序(d)~(h)等,与不包括这些工序时(或粒径小的颗粒)相比,干燥物保持时间优选延长1.01~10倍,进一步优选延长1.03~5倍。另外,作为不同的保持方法,对于粒径、含水率大的颗粒,采用以下方法即可:附加地重复或追加后述的输送、破碎、储藏等。

[0147] 以下,说明干燥物保持工序中所含的优选的具体工序。

[0148] (d) 冷却工序

[0149] 本发明中的干燥物优选在冷却工序中被强制冷却。即,优选在干燥工序后进行冷

却干燥物的工序。这里,作为强制冷却温度,在实现本发明的基础上,优选使干燥物的温度强制冷却到95℃以下、更优选90~30℃、更优选85~35℃、进一步优选80~40℃、特别优选70~45℃的范围内。

[0150] 本发明中所说的强制冷却是指进行外部的且有意的干燥聚合物的冷却操作的工序,作为本发明中强制冷却的方法,只要通过在干燥工序与粉碎工序(优选后述的利用辊型粉碎机的粉碎工序)之间有意地设置冷却工序从而将干燥物冷却至规定温度即可,与温度在干燥物的温度(通常大体上为干燥温度)以下的冷却介质(例如风)接触而进行。例如,从冷却效率、干燥物的流动性出发,可使用通入90℃以下的温风或冷风的方法,优选使用通入常温或冷却至常温以下的冷风的方法,温风或冷风的温度还与本发明中的干燥温度有关。或者,将上述干燥物在下述(f)输送工序或(h)储藏工序进行上述强制冷却。需要说明的是,例如,在使用180℃干燥后冷却时使用了90℃的温风(热风)时,在强制冷却至干燥温度以下、特别是95℃以下的意义上,此种情况属于本发明中所说的冷却工序。

[0151] 若干燥物的温度超过95℃,则难以从干燥机的金属网或冲压金属(punching metal)剥离,干燥效率低,而且干燥物的粉碎和分级的效率大幅降低,其结果难以得到粒径分布窄的优异的颗粒状吸水性树脂。另外,若冷却温度过低,则不仅冷却需要大量的时间和设备,而且在粉碎时和分级时会意外地生成颗粒状吸水性树脂的凝聚物,因而不优选。此外,从物性和能量方面出发,过度的冷却对于后述的强制加热和表面交联也是不利的。

[0152] (e) 粗破碎工序

[0153] 本发明中,在干燥工序之后可以任意具有凝聚了的干燥物的粗破碎工序。即,可以在干燥工序后进行凝聚了的干燥物的粗破碎工序。这里,粗破碎是指在所得到的干燥物为凝聚物(块状物)时使其成为具有流动性的颗粒状的机械操作,此外,粗破碎是指并没有达到构成凝聚物的干燥颗粒的物理破坏或粒径的显著减小的程度而将凝聚轻度拆散成数mm~数10mm左右的机械操作。特别是在干燥物含有3mm以上的干燥颗粒或凝聚物时,特别是含有5重量%以上时优选应用粗破碎工序。

[0154] 需要说明的是,后述的粉碎与粗破碎差别在于,前者主要用于颗粒的粉碎,而后者主要用于破碎颗粒间(干燥颗粒)的凝聚。通常粗破碎中粒径为850μm以上的颗粒为主要成分(超过50重量%),优选为80重量%以上,另外,粉碎工序中粒径小于850μm的颗粒为主要成分,优选为70重量%,特别优选为80重量%以上。

[0155] 层叠着进行干燥的情况下,还一并记载颗粒状含水凝胶在干燥后因颗粒间的凝聚而容易成为失去流动性的块状干燥物。所述块状物为干燥颗粒的凝聚体,因此具有连续的空隙和向块内部的通气性,但因凝聚而不具有流动性,因此需要粗破碎工序。

[0156] 作为本发明中的粗破碎方法,只要是能够使干燥物或其凝聚物(块状物)成为具有流动性的颗粒状、优选平均粒径为2mm以下的颗粒状,则没有特别限定,例如可以使用利用锤式粉碎机(hammer-type pulverization machine)、喷射气流式粉碎机(etair-flow-type pulverization machine)等进行粉碎的方法、现有公知的各种粉碎或破碎方法中的1种或2种以上。另外,干燥时的凝聚弱时,可以不用特别使用粉碎机,可以使干燥聚合物振动以进行分级,从而拆散聚合物的凝聚,以此作为粗破碎工序。这些粗破碎装置优选使用与后述的辊型粉碎机不同的粉碎机。

[0157] (f) 输送工序

[0158] 本发明中,作为干燥物保持时间,必须包含用输送机输送上述干燥后的颗粒状吸水性树脂的输送工序。这里,作为输送方法,没有特别限定,输送工序优选利用空气输送或输送机进行。输送工序中,从输送的稳定性出发,在减压或加压下进行输送,为了维持所述温度,输送装置优选以规定温度保温或加温。在加压下进行空气输送时,其压力优选为0.05~7MPa、更优选为0.1~3MPa的范围。

[0159] 作为上述输送工序中使用的输送机,不限于下述输送机,例如,优选可以举出高浓度空气输送或低浓度空气输送等各种空气输送、带式输送机(belt conveyor)、螺旋输送机(screw conveyor)、链式输送机(chain conveyor)、振动式输送机(vibration conveyor)、链斗式输送机(bucket conveyor)、刮板输送机(flight conveyor)等各种输送机等。可以具备从外侧对这些输送机的内壁面进行加热的单元和/或进行保温的单元。

[0160] 干燥物保持时间能够适用于输送工序的空气输送方法例示于美国专利第6817557号、美国专利申请公开第2007/0225160号、国际公开第2007/104657号、国际公开第2007/104673号、国际公开第2007/104676号等中。空气输送可以是单级(one-stage)空气输送,也可以是经连接的多级(multi-stage)空气输送,另外根据需要可以使用2次空气作为推力流(thrust flow)。除此之外,空气输送方法还例示于W02009/119758(PCT/JP2009/56161号)、W02009/119756(PCT/JP2009/56159号)、W02009/119754(PCT/JP2009/56157号)中,所述方法也优选使用。

[0161] 输送时、特别是空气输送时,优选使用露点为 -100°C ~ -5°C 的气体。该输送方法中,从能够稳定地保持颗粒状吸水性树脂的优异物性且能够抑制堵塞现象的观点来看,作为一次空气和二次空气,优选使用干燥后的空气。该空气的露点优选为 -30°C 以下,更优选为 -35°C 以下,特别优选为 -40°C 以下。除了使用经干燥的空气以外,还可以使用经加热的空气。作为加热方法,没有特别限定,可以使用热源直接加热空气,也可以通过加热上述输送部、配管而间接地加热所通入的空气。该加热后的空气的温度优选为 30°C 以上,更优选为 50°C 以上,进一步优选为 70°C 以上。

[0162] 作为控制露点的方法,对气体优选空气进行适当干燥即可,可以举出使用膜干燥器的方法、使用冷却吸附式干燥器的方法、使用隔膜干燥器(diaphragm dryer)的方法、将这些方法并用的方法。使用吸附式干燥器的情况下,可以是加热再生式,也可以是非加热再生式,也可以是非再生式。考虑到性价比,露点的范围为 -70°C 、进而 -50°C 左右是充分的。

[0163] (g) 分级工序

[0164] 干燥后的凝聚物在形成颗粒状之后,在粉碎前可以进行分级(相当于图10中的“分级工序-1”)。即,优选在粉碎工序之前进一步进行干燥物的分级工序。通过粉碎前的分级而满足目标粒度的颗粒,即使不粉碎也可以通过送出到下一工序(例如表面交联工序等)而降低粉碎的负荷和与粉碎相伴的微粉的产生。

[0165] 这里,根据需要进行分级时,例如,可以通过分级取得目标粒径(例:850 μm 筛下物)的颗粒,而仅对目标外的粒径(例:850 μm 以上)的颗粒进行粉碎即可;或者,根据需要在上述目标外的粒径(粒度)中,可以进一步用筛孔为2~10mm的筛进行区分,按粒度分别改变本申请所需的干燥物保持时间。通常粒径大的干燥物的含水率容易变高,优选延长干燥物保持时间。

[0166] 根据需要所进行的分级中,使用后述的各种分级装置。此时,分级工序被减压以及

消除电荷。

[0167] (h) 储藏工序

[0168] 本发明中,干燥物被储藏一定时间。储藏工序中的停留时间(Residence time)只要与输送工序中的停留时间加在一起而满足本申请的干燥物保持时间为3分钟以上即可,因此,根据生产量等,输送工序中的停留时间为一定值以上时,储藏工序的停留时间可以为0,优选储藏1秒以上,进一步优选储藏5秒以上,特别优选储藏1分钟以上。需要说明的是,储藏工序的停留时间的上限没有特别限定,考虑到生产率、物性等,优选为300分钟以下,更优选为60分钟以下。另外,通过具备所述储藏工序,能够控制干燥物保持时间为一定值以上,而且能够使连续生产、连续输送稳定化。另外,优选在输送工序的前段和/或后段设置储藏工序(特别是料斗),特别优选以储藏工序(特别是料斗)连接空气输送工序。空气输送工序中使用料斗的方式例如公开于美国专利申请公开第2007/0225160号中。

[0169] 需要说明的是,作为现有技术,吸水性树脂的料斗和储藏方法记载于美国专利第6716894号和其图3、美国专利第6817557号和其图1等中。但是,所述专利完全没有对本申请课题、效果、以及干燥后的保持时间(或其3分钟以上的临界意义)给出任何启示。即,干燥后的保持时间由储藏工序、输送工序的时间等决定,所述专利和其图完全没有记载储藏时间、输送时间。此外,在本申请申请日(2009年3月31日)时刻未公开的申请人自身的在先专利PCT申请PCT/JP2009/054903也公开了料斗,但同样没有给本发明启示。

[0170] 本发明中,优选在储藏中使用料斗。料斗是指暂时或长期储藏保管粉粒体的装置,若为特定形状,则也包括筒仓状(纵长形)的料斗。本发明中使用的具有特定形状的料斗记载于(图14)和下文中。需要说明的是,图14中,1表示外框;2表示外罩;3表示蒸汽管道(steam trace);4表示投入口;5表示旋转阀。

[0171] 作为料斗的形状,从粉体、特别是吸水性树脂的搬运性、输送性的观点来看,本发明中优选使用倒棱台形状或倒圆台形状。另外,其材质没有特别限定,优选使用不锈钢制。另外,料斗的最大直径与高度之比为 $1/10 \sim 10/1$ 、进而为 $1/3 \sim 3/1$ 、特别是为 $1/2 \sim 2/1$ 的范围。需要说明的是,料斗不是圆筒时,换算为相当于其最大截面积的圆的直径来进行规定。作为倒棱锥台或倒圆锥台的形状,以倒棱锥(或倒圆锥)与锥台的比例计,锥台的高度小者,料斗截面的形状为本垒形状,其三角部分的截面积为主,即,粉体的主要成分优选50重量%以上、进而80重量%以上储藏于料斗的棱锥或圆锥的部分。

[0172] 另外,优选使用具有锥体部倾斜角为45度以上且拉深系数为 $0.3 \sim 0.8$ 的特定形状的料斗,锥体部倾斜的上限优选为90度以下,进一步优选小于90度。锥体部倾斜角是指侧壁面相对于所设置的料斗的水平面的倾斜角,料斗的锥体部倾斜角为45度以上,优选为50度以上,更优选为 $60 \sim 90$ 度,特别优选为 $65 \sim 85$ 度,最优选为 $70 \sim 85$ 度。

[0173] 需要说明的是,侧壁面不是直线时,以由其整个侧壁面求出的角度的平均值来规定。

[0174] 拉深系数是指由料斗上面的开口部的口径(料斗上部的最大口径部(R1))和料斗底面的开口部(料斗排出部的口径(R2))所规定的 $R2/R1 \times 100$ 的值,料斗的拉深系数为 $30 \sim 80\%$,优选为 $40 \sim 80\%$,特别优选为 $40 \sim 70\%$ 、 $45 \sim 65\%$ 。需要说明的是,口径不是圆时,例如为椭圆或多边形时,换算为相当于其截面积的圆来规定。

[0175] 锥体部倾斜角超过90度时、拉深系数超过80%时,或锥体部倾斜角小于45度时、拉

深系数小于30%时,吸水性树脂的物性及其稳定性显著降低。

[0176] 另外,料斗内的吸水性树脂的填充率(平均)可以为0体积%,但超过0体积%且为90体积%以下,优选为10~80体积%,进一步优选为30~80体积%,特别优选为40~80体积%。填充率由相对于料斗内容积的所填充的吸水性树脂的体积(%)来规定,通过控制在所述范围内,使得吸水性树脂的输送性良好。需要说明的是,为所述范围外的填充率时,例如超过90体积%时,会发生吸水性树脂的破坏,因此不优选。

[0177] 另外,作为料斗的内容积,优选为1~20m³,更优选为2~10m³。

[0178] (i) 上述装置的温度

[0179] 本发明中,关于干燥工序后的干燥物,优选(对该装置)一边保温或加热,一边输送或储藏。特别是,输送以及储藏工序中,优选为从外侧对输送机的内壁面进行加热的状态和/或进行保温的状态。这里,加热和保温是指对装置内表面的外部加热和绝热,输送或储藏的吸水性树脂的温度(例:70℃)低于装置的温度(例:60℃)时,某种意义上为吸水性树脂的(向60℃的)冷却,在本发明中该装置被保温或加热的范围内,无论吸水性树脂的温度变化如何,均为保温或加热。需要说明的是,如上述(h)中说明的那样,美国专利第6716894号和其图2虽然公开了加热或保温的装置,但如上所述该专利完全没有对本发明给出启示。

[0180] 内壁面温度依次优选为30~150℃、30~100℃、35~100℃、40~90℃、45~85℃、50~80℃。内壁面温度小于30℃时,无法得到本发明的效果,另一方面,即使使温度超过150℃,其效果也与在150℃以下所得到的效果没有变化,从经济方面出发为这样的高温是不利的。内壁面温度优选调整为与颗粒状吸水性树脂的温度相比不低20℃,进一步优选不低10℃。以工业规模处理颗粒状吸水性树脂时,为了确保其流动性,颗粒状吸水性树脂的温度有时调整为室温以上的温度,例如,40~100℃左右,更优选为45~85℃,特别优选为50~80℃左右。内壁面温度比该颗粒状吸水性树脂的温度低20℃时,处于被加热状态的颗粒状吸水性树脂在输送机的内壁面被冷却,因此凝聚物附着于内壁面,可能会导致故障的发生。

[0181] (j) 减压

[0182] 本发明中,为了干燥物的流动性和抗结块(Anti-caking),优选使储藏工序和输送工序的至少一部分在减压下进行。更优选的是,从上述干燥工序的终止时刻起至下述粉碎工序的开始时刻为止的所需时间的50%以上为减压状态。即,优选的是,在从上述干燥工序的终止时刻起至下述粉碎工序的开始时刻为止所需要的处理时间(干燥物保持时间)中,为减压状态的时间在50%以上。需要说明的是,使用后述的空气输送时,在减压或加压下进行空气输送。空气输送的减压和加压在上述范围。

[0183] “减压状态”是指气压低于大气压的状态。另外“相对于大气压的减压度”是指与大气压的压力差,气压低于大气压时,以正(plus)值表现。例如,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。本申请中,“相对于大气压的减压度”也简称为“减压度”。

[0184] 减压度的下限值优选超过0kPa,更优选为0.2kPa以上,更优选为0.3kPa以上。从抑制体系内的粉上扬的观点和抑制对排气装置过度的成本的观点来看,减压度的上限值优选为10kPa以下,更优选为8kPa以下,进一步优选为5kPa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。

[0185] (k) 与所述专利文献1~26的不同点

[0186] 以往,如专利文献10(美国专利第6817557号)中那样干燥后尽可能在短时间内粉碎(10分钟以内、特别是2分钟以内),并没有公开储藏工序、粉碎前(辊磨机粉碎前)的分级工序,干燥后的减压、按粒度大小而不同的保持时间或保持方法等。此外,包括专利文献10在内,所述专利文献1~26等中完全没有着眼于干燥物保持时间对于粒度的重要性,在所述专利文献中没有公开以下特征:在储藏工序和输送工序中调整干燥物保持时间的特征;使干燥物保持工序在减压下进行的特征;在粉碎工序之前进一步进行干燥物的分级工序,并按干燥物的粒度大小或含水率分别使用不同的干燥物保持时间或不同的干燥物保持方法的特征。

[0187] (2-6) 粉碎工序

[0188] 为了控制粒径,对干燥物进行粉碎和分级。这里,粉碎前的50重量%以上的干燥物优选粒径为850 μm 以上的颗粒。另外,粉碎前的干燥物的质量平均粒径(D50)没有特别限定,优选为4000~600 μm ,更优选为3000~700 μm ,粉碎后为下述粒径。由此,能够高效地、容易地控制所得到的颗粒状吸水性树脂的粒径。关于这些方法,例如,记载于美国专利申请公开第2006/204755号中,本发明中通过加入(2-5)干燥物保持时间,能够使用各种粉碎方法,不受限定。

[0189] 其中,从粒径控制的方面出发,可以优选使用利用多个旋转的辊对颗粒提供压缩力或剪切力而进行粉碎的装置,例如选自辊磨机或辊压造粒机(roll granulator)(例如MATSUBO Corporation制造)的辊型粉碎机,利用单级、优选多级、进而2~5级的辊磨机或辊压造粒机进行粉碎,此时粉碎机优选进行上述保温或加热,以及为减压状态。另外,上述粗破碎中还优选使用除辊磨机或辊压造粒机以外的装置,例如,使用以低速或高速旋转的销棒粉碎机(pin mill)。优选的是,粉碎工序为上述减压状态。如上所述,粉碎机优选被保温或加热,此时的粉碎温度没有特别限定,供于粉碎工序的干燥物的温度优选调节为40~100 $^{\circ}\text{C}$,更优选为50~90 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0190] 这样粉碎后的粉碎物的大小没有特别限定,根据所期望的用途而适当选择。优选60重量%以上、更优选70~99重量%、进一步更优选75~97重量%、进一步优选80~95重量%的粉碎物为粒径小于850 μm 的颗粒。另外,优选75~99重量%、更优选79~97重量%、进一步更优选80~95重量%、特别优选83~90重量%的粉碎物为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒。粉碎物的重均粒径(D50)优选调整为200~700 μm ,更优选为300~600 μm ,但不仅限于此。

[0191] (2-7) 分级工序(粉碎后的分级)

[0192] (a) 目标粒度

[0193] 关于通过粉碎得到的颗粒状吸水性树脂,在分级工序中,作为质量平均粒径(D50),调整为200~600 μm ,优选为200~550 μm ,更优选为250~500 μm ,特别优选为350~450 μm ,若用于卫生材料,则之后通常优选实施表面交联。若用于卫生材料,则通过分级工序得到的吸水性树脂优选被粉碎成150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒占80~99重量%,进而优选占90~99重量%。若150 μm 筛下物的微粉多,则发生物性降低,为了使微粉降低至小于1%,粉碎效率也会降低。微粉被适当除去,如后述那样被再利用。另外,小于150 μm 的颗粒越少越好,通常调整为0~5重量%,优选为0~3重量%,特别优选为0~1重量%。此外,850 μm 以上的颗粒越少越好,通常调整为0~20重量%,优选为0~5重量%,特别优选为0~1重量%。在粉碎工序中产生并在分级工序中被分离的微粉根据需要进行再利用。另外,目标外的大颗

粒(例如粒径为850 μm 以上)也可以再次返回粉碎工序,但为了不提高粉碎机的负荷,其比例为粉碎量的20重量%以下,优选为10重量%以下。上述表面交联前的颗粒状吸水性树脂的粒度优选在表面交联后进一步适用于最终制品,可以在表面交联后再次分级。另外,上述粒度分布的对数标准偏差($\sigma\zeta$)优选为0.2~0.6,更优选为0.2~0.5,进一步优选为0.2~0.4,进一步更优选为0.27~0.4,最优选为0.3~0.4。关于这些测定方法,使用标准筛,例如,记载于国际公开第2004/069915号、EDANA-ERT420.2-02中。

[0194] (b) 分级方法

[0195] 吸水性树脂的分级方法例如例示于上述专利文献11~16中,本发明中也可以优选使用。

[0196] 本发明中使用的分级装置只要具有筛网面即可,没有特别限定,优选为平面分级方法,特别优选为转筒形筛分装置。为了支持分级,典型的是使该筛分装置振动。振动优选以将所要分级的制品在筛网面上引导成螺旋状(spiral状)的程度来进行。这些强制的振动,其振幅典型地为0.7~40mm,优选为1.5~25mm,且具有1~100Hz、优选为5~10Hz的振动频率。

[0197] (c) 电荷消除分级

[0198] 分级工序中,优选进行电荷消除。电荷消除对于分级装置、吸水性树脂的至少一者进行,但由于这两者在分级工序中相互连接,只要对任一者进行电荷消除即可,优选对筛分装置自身进行电荷消除。

[0199] 作为电荷消除方法,例如可应用下述(A)~(C)的方法,但本发明不限于这些方法。所述电荷消除时排出的泄漏电流优选通过以下述接地电阻值表示的接地(earth)流入大地。

[0200] (A) 除电刷:从产生静电的筛表面进行电荷消除

[0201] (B) 离子产生刷:施加高电压来产生离子从而进行电荷消除

[0202] (C) 接地(earth):对产生于旋转物、旋转轴、旋转体、装置中的静电进行电荷消除

[0203] 使用上述(C)的接地的情况下,该方法为,将设置有装置的建筑物或架台与下述所示的接地电阻值的接地进行连接,将装置与建筑物或架台电连接,使装置与带电物接触,将积存的静电作为泄漏电流排出而进行电荷消除。该方法很简易,装置整体作为电荷消除装置而运作,因此效果很好,对于吸水性树脂是优选的方法之一。

[0204] 接地电阻表示相对于以下电流的电阻值,该电流是从为接地而埋设在土壤中的接地电极流入大地的电流。作为测定方法,使用市售的接地电阻计进行测定即可。作为接地电阻值的优选范围,优选为100 Ω 以下,更优选为10 Ω 以下,进一步优选为5 Ω 以下。

[0205] (d) 减压分级

[0206] 为了提高表面交联后的物性,在与周围压力相比减少的压力下、优选上述减压状态下对吸水性树脂进行上述筛分操作。

[0207] (e) 气流

[0208] 分级中,优选在吸水性树脂上通过气流,特别优选为空气。特别优选的是,将气流装入筛分装置之前加热至典型地为至少40 $^{\circ}\text{C}$,优选为至少50 $^{\circ}\text{C}$,进一步优选为至少60 $^{\circ}\text{C}$,尤其优选为至少65 $^{\circ}\text{C}$,特别优选为至少70 $^{\circ}\text{C}$ 。气流的温度通常低于120 $^{\circ}\text{C}$,优选低于110 $^{\circ}\text{C}$,进一步优选低于100 $^{\circ}\text{C}$,尤其优选低于90 $^{\circ}\text{C}$,特别优选低于80 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0209] 另外,在所述干燥物的粗破碎工序、分级工序、储藏工序和粉碎工序中,也同样地优选在吸水性树脂上通过上述气流。

[0210] (2-8) 微粉再利用工序

[0211] 粉碎工序或分级工序中产生的、以粒径小于 $150\mu\text{m}$ 的颗粒为主要成分(特别是70重量%以上,进而90重量%以上)的微粉,由于会降低吸水性树脂的物性,而且安全卫生方面存在问题,因此优选通过分级而除去。

[0212] 该微粉被适当回收,再次成形为粒状,或回收(再利用)到单体水溶液或聚合凝胶中。关于微粉的再利用方法,在聚合工序、凝胶粉碎工序、干燥工序等吸水性树脂的制造工序中添加微粉即可,示于上述专利文献22~26等中。

[0213] 再利用的制造工序可以是与分级微粉相同的生产线,也可以是不同的生产线。微粉的再利用量例如可以以制造量的1~30重量%、进而5~25重量%、特别是8~20重量%左右适当决定。

[0214] (2-9) 表面交联工序

[0215] 本发明中,上述(2-7)分级工序中得到的吸水性树脂经过目前已知的表面交联工序能够制成更适于卫生材料的优选的吸水性树脂。表面交联是指,在吸水性树脂的表面层(表面附近,距离吸水性树脂表面通常为几 $10\mu\text{m}$ 左右)进一步设置交联密度高的部分,可以通过表面的自由基交联或表面聚合、与表面交联剂的交联反应等来形成。

[0216] 作为可以用于本发明的表面交联剂,可例示出各种有机交联剂或无机交联剂,从物性和操作性的观点来看,优选能够与羧基反应的交联剂。例如,可以举出多元醇化合物、环氧化合物、多胺化合物或其与卤代环氧化合物的缩合物、噁唑啉化合物、单,二,或聚噁唑啉酮化合物、多价金属盐、碳酸亚烃酯化合物等。

[0217] 更具体地说,可以举出美国专利第6228930号、美国专利第6071976号、美国专利第6254990号等中例示的化合物。例如,可以举出单,二,三,四或聚乙二醇、单丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、2,3,4-三甲基-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、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,2-环己烷二甲醇等多元醇化合物;乙二醇二缩水甘油醚、缩水甘油等环氧化合物;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、聚酰胺聚胺等多胺化合物;表氯醇、表溴醇、 α -甲基表氯醇等卤代环氧化合物;上述多胺化合物与上述卤代环氧化合物的缩合物;2-噁唑啉酮等噁唑啉酮化合物;碳酸亚乙酯等碳酸亚烃酯化合物;氧杂环丁烷化合物;2-咪唑啉酮之类的环脲化合物等,没有特别限定。

[0218] 表面交联剂的用量还依赖于所使用的化合物或它们的组合等,相对于100重量份(质量份)吸水性树脂颗粒,优选在0.001重量份~10重量份的范围内,更优选在0.01重量份~5重量份的范围内。本发明中,可以与表面交联剂一起使用水。此时,所使用的水的量相对于100重量份吸水性树脂颗粒优选为0.5~20重量份,更优选为0.5~10重量份的范围。另外,本发明中,除水以外,还可以使用亲水性有机溶剂。此时使用的亲水性有机溶剂的量相对于100重量份吸水性树脂颗粒为0~10重量份,优选为0~5重量份的范围。另外,向吸水性树脂颗粒中混合交联剂溶液时,可以在不妨碍本发明的效果的范围内,例如以0~10重量%以下、优选为0~5重量%、更优选为0~1重量%共存水不溶性微粒粉体或表面活性剂。优选的表面活性剂和其使用方法例如例示于美国专利第7381775号中。

[0219] 混合表面交联剂后的吸水性树脂优选进行加热处理,根据需要之后进行冷却处理。加热温度为70~300℃,优选为120~250℃,更优选为150~250℃的范围。另外,加热时间优选为1~120分钟的范围。加热处理可以使用通常的干燥机或加热炉等进行。

[0220] 上述表面交联剂的添加可以利用各种方法进行。其中,优选将表面交联剂与根据需要添加的水和/或亲水性有机溶剂预先混合后,喷雾或滴加混合到颗粒状吸水性树脂中的方法,更优选喷雾的方法。

[0221] 另外,作为本发明中的表面交联处理的其他形态,可以举出以下方法:将含有自由基聚合性化合物的处理液添加到颗粒状吸水性树脂中后,照射活性能量进行表面交联处理,例如,记载于美国专利第7201941号中。另外,也可以向上述处理液中添加表面活性剂,并照射活性能量而进行表面交联处理。此外,作为本发明中的表面交联处理的其他形态,可以举出以下方法:将含有过氧化物自由基引发剂的水性溶液添加到颗粒状吸水性树脂中后,加热而进行表面交联处理,例如记载于美国专利第4783510号中。

[0222] (2-10) 通液性提高剂

[0223] 通过本发明的吸水性树脂的制造方法得到的颗粒状吸水性树脂优选与表面交联同时或在表面交联之前或之后进一步添加通液性提高剂。通过添加通液性提高剂,上述颗粒状吸水性树脂具有通液性提高剂层。由此,上述颗粒状吸水性树脂还具有优异的液体透过性。

[0224] 作为通液性提高剂,可例示出多胺、多价金属盐、水不溶性微粒,特别优选硫酸铵等多价金属盐,特别是水溶性多价金属盐,可以应用美国专利第7179862号、欧州专利第1165631号、美国专利第7157141号、美国专利第6831142号、美国专利申请公开第2004/176557号、美国专利申请公开第2006/204755号、美国专利申请公开第2006/73969号、美国专利申请公开第2007/106013号中记载的技术。需要说明的是,多胺和水不溶性微粒例示于国际公开第2006/082188号、国际公开第2006/082189号、国际公开第2006/082197号等中。

[0225] 通液性提高剂的用量相对于100重量份颗粒状吸水性树脂优选在0.001重量份~5重量份的范围内,更优选在0.01重量份~1重量份的范围内。若通液性提高剂的用量在上述范围内,则能够提高颗粒状吸水性树脂的加压下吸收倍率(AAP)、生理盐水导流性(SFC)。

[0226] 上述通液性提高剂的添加优选根据需要与水和/或亲水性有机溶剂预先混合后喷雾或滴加混合到颗粒状吸水性树脂中的方法,更优选喷雾的方法。需要说明的是,上述通液性提高剂的添加优选利用颗粒状吸水性树脂在流动层内的冷却工序来进行。

[0227] (2-11) 添加到颗粒状吸水性树脂中的其他物质

[0228] 关于颗粒状吸水性树脂,在聚合中或聚合后可以向吸水性树脂中添加混合0~30%、进而0.01~10%左右的润滑剂、螯合剂、除臭剂、抗菌剂、水、表面活性剂、水不溶性微粒、抗氧化剂、还原剂等。可以优选使用的螯合剂例示于美国专利第6599989号、国际公开第2008/090961号等中,表面活性剂和润滑剂例示于美国专利第6107358号、美国专利第7473739号等中。

[0229] 在聚合后添加混合时,可以在干燥前、干燥后、粉碎前或粉碎后添加混合。另外,只要不抑制吸水性树脂的特性,则颗粒状吸水性树脂还可以添加其他物质。作为添加其他物质的方法,没有特别限定。需要说明的是,本发明中,吸水性树脂中含有少量的添加剂(例如,超过0且为30重量%以下)时,即为吸水性树脂组合物时,也统称为吸水性树脂。

[0230] (3)颗粒状吸水性树脂的物性

[0231] 在用于卫生材料、特别是纸尿裤这一目的时,优选具有上述聚合或表面交联,并对下述(3-1)~(3-6)中的至少1个、进而包含AAP在内的2个以上、特别是3个以上进行控制。不满足下述的情况下,在后述的高浓度尿布中可能无法发挥充分的性能。

[0232] (3-1)初期着色

[0233] 所述吸水性树脂的初期着色优异,例如,在亨特Lab表面色度系统中,L值(亮度)优选为85以上,更优选为87以上,进一步优选为89以上;b值优选为-5~10,更优选为-5~5,进一步优选为-4~4;另外,a值为-2~2,至少为-1~1,优选为-0.5~1,最优选为0~1。YI优选为10以下,进一步优选为8以下,特别优选为6以下,WB优选为70以上,进一步优选为75以上,特别优选为77以上。此外,所述吸水性树脂的经时着色也优异,在长期保存加速试验(模型)的高温高湿下也显示出充分的白色度。

[0234] (3-2) AAP(加压下吸水倍率)

[0235] 作为为了防止纸尿裤中的渗漏而实现上述聚合的方法的一个例子,在ERT规定的1.9kPa的加压下、进而4.8kPa的加压下,对0.9重量%的氯化钠水溶液的吸收倍率(AAP)优选控制在20[g/g]以上,更优选为22[g/g]以上,进一步优选为24[g/g]以上。

[0236] (3-3) SFC(生理盐水导流性)

[0237] 作为为了防止纸尿裤中的渗漏而实现上述聚合的方法的一个例子,加压下的液体的通液特性即0.69%氯化钠水溶液导流性SFC控制在 $1[\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上,优选为 $10[\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上,更优选为 $50[\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上,进一步优选为 $70[\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上,特别优选为 $100[\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上。

[0238] (3-4) CRC(无加压下吸水倍率)

[0239] 由ERT规定的无加压下吸收倍率(CRC)优选控制在10[g/g]以上,更优选为20[g/g]以上,进一步优选为25[g/g]以上,特别优选为30[g/g]以上。CRC越高越优选,其上限值没有特别限定,从其他物性的平衡的方面出发,优选为50[g/g]以下,更优选为45[g/g]以下,进一步优选为40[g/g]以下。

[0240] (3-5) Ext(水可溶成分)

[0241] 由ERT规定的水可溶成分优选为0~35重量%以下,更优选为25重量%以下,进一步优选为15重量%以下,特别优选为10重量%以下。

[0242] (3-6) Residual Monomers(残存单体)

[0243] 作为实现上述聚合的方法的一个例子,由ERT规定的残存单体(残存单体)量通常表示为500ppm以下,优选为0~400ppm,更优选为0~300ppm,特别优选为0~200ppm。

[0244] (3-6) 含水率

[0245] 从吸水速度和耐冲击性的方面出发,优选调整为残存规定量(例:含水率为0.1~10重量%、进而为1~8重量%)的水。含水率由实施例的方法规定。

[0246] (4)颗粒状吸水性树脂的用途

[0247] 本发明的吸水性树脂的用途没有特别限定,优选为能够用于纸尿裤、卫生巾、失禁垫等吸收性物品。尤其是在以往存在原料来源的臭气、着色等问题的高浓度尿布(1张尿布中使用大量的吸水性树脂)中使用的情况下,尤其是在所述吸收性物品中的吸收体上层部中使用的情况下,能够发挥特别优异的性能。

[0248] 该吸收性物品中的吸收体中的吸水性树脂的含量(核浓度)为30~100重量%、优选为40~100重量%、更优选为50~100重量%、进一步优选为60~100重量%、特别优选为70~100重量%、最优选为75~95重量%时,可发挥本发明的效果。

[0249] [实施例]

[0250] 以下,通过制造例、实施例、比较例对本发明进行更具体的说明,但本发明不限于此。将不同的实施例中分别公开的技术手段适当组合而得到的实施例也包含在本发明的范围内。

[0251] 需要说明的是,没有特别指定时,实施例中使用的电气设备均以200V或100V使用。此外,没有特别指定时,吸水性树脂在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度50%RH的条件下使用。下述测定法、制造例、实施例、比较例中例示的试剂或器具可以用适当的相当物品替代。

[0252] (物性的测定方法)

[0253] <粒径>

[0254] 关于粒径的分布和重均粒径(D50),如以下说明那样,将试样放到标准筛中,从而测定。

[0255] 关于粉碎物的粒径分布的测定方法,在室温($20 \sim 25^\circ\text{C}$)、湿度50RH%的条件下,将10.0g粉碎物投入筛孔为 $850\mu\text{m}$ 、 $710\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $425\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $212\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $45\mu\text{m}$ 的JIS标准筛(THE IIDA TESTING SIEVE:径8cm)中,利用振动分级器(IIDA SIEVE SHAKER、TYPE:ES-65型、SER.No.0501)进行5分钟分级。

[0256] 关于干燥物的粒径分布的测定方法,在室温($20 \sim 25^\circ\text{C}$)、湿度50RH%的条件下,将300g干燥物投入筛孔为9.5mm、8.0mm、5.6mm、4.75mm、3.35mm、2.8mm、2.0mm、1.0mm、0.6mm的JIS标准筛(THE IIDA TESTING SIEVE:径20cm)中,使用Ro-Tap式筛振动器,进行10分钟分级。

[0257] 关于颗粒状含水凝胶的粒径分布的测定方法,将约300g的颗粒状含水凝胶装入聚乙烯袋后,加入1g Aerosil R-972(Nippon Aerosil Co.,Ltd.制造,疏水性的微粒状二氧化硅),振荡混合,充分分散。在室温($20 \sim 25^\circ\text{C}$)、湿度50RH%的条件下将该颗粒状含水聚合物投入筛孔为9.5mm、8.0mm、5.6mm、4.75mm、3.35mm、2.8mm、2.0mm、1.0mm、0.85mm的JIS标准筛(THE IIDA TESTING SIEVE:径20cm)中,使用Ro-Tap式筛振动器,进行10分钟分级。

[0258] 关于颗粒状含水凝胶的粒径分布的测定方法,使用以下两种方法中的任一种。关于使用哪种方法,如后所述,下述干式法在测定含水率小于35重量%的颗粒状含水凝胶时是有效的,湿式法在测定含水率为35重量%以上的颗粒状含水凝胶时是有效的。

[0259] (1)干式法(制造例1、2和4中使用):将约300g的颗粒状含水凝胶装入聚乙烯袋中后,加入1g Aerosil R-972(Nippon Aerosil Co.,Ltd.制造,疏水性的微粒状二氧化硅),振荡混合,充分分散。在室温($20 \sim 25^\circ\text{C}$)、湿度50RH%的条件下将该颗粒状含水聚合物投入筛孔为9.5mm、8.0mm、5.6mm、4.75mm、3.35mm、2.8mm、2.0mm、1.0mm、0.85mm的JIS标准筛(THE IIDA TESTING SIEVE:径20cm)中,使用Ro-Tap式筛振动器,进行10分钟分级。

[0260] (2)湿式法(制造例3中使用):根据日本国专利第3175790号中记载的方法。即将取样后的颗粒状含水凝胶状聚合物(固体成分 α 重量%)25g投入到20重量%氯化钠水溶液1200g中,使搅拌片(stirrer chip)以300rpm旋转,搅拌60分钟。搅拌终止后,向筛(筛孔9.5mm、8.0mm、4.0mm、2.0mm、0.85mm、0.60mm、0.30mm、0.075mm)中投入上述分散液,从上方

缓慢注入6000g的20重量%氯化钠水溶液,将颗粒状含水凝胶状聚合物分级。将分级后的各个筛上的颗粒状含水凝胶状聚合物充分除水后,进行称量[w(g)]。关于筛的筛孔[γ (mm)],根据下述数学式1,换算成与颗粒状含水凝胶状聚合物的固体成分100重量%相当的筛的筛孔R(100)。在对数概率坐标纸上对与固体成分100重量%相当的、即干燥换算时的颗粒状含水凝胶状聚合物的粒度分布作图。

[0261] 数学式1

$$[0262] \quad R(100)(\text{mm}) = 3 \sqrt{\frac{\alpha}{100} \times \frac{25}{w}} \times \gamma(\text{mm})$$

[0263] 如美国专利第5051259号公报等中记载的那样,重均粒径(D50)是指在一定筛孔的标准筛中对应于全部颗粒的50重量%的标准筛的粒径。使用通过上述粒径分布的测定法得到的颗粒状吸水性树脂、干燥物、和颗粒状含水凝胶的粒径分布,将各粒径的残留百分率(R)在对数概率坐标纸上作图。由此,从相当于R=50%的粒径读取重均粒径(D50)。

[0264] <含水率>

[0265] 将1g颗粒状含水凝胶或颗粒状吸水性树脂薄薄地展开到6cm的铝盘上,在180℃的无风烘箱中干燥3小时,从而测定其干燥前的质量和干燥后的质量,代入下式以测定含水率(%)。需要说明的是,固体成分(%)由(100-含水率)(%)来规定。

[0266] 数学式2

$$[0267] \quad \text{含水率}(\%) = \frac{\text{干燥前的重量}(\text{g}) - \text{干燥后的重量}(\text{g})}{\text{干燥前得重量}(\text{g})} \times 100$$

[0268] (制造例1)

[0269] 将48.5重量%氢氧化钠水溶液的流量设定为9.7g/秒,将丙烯酸的流量设定为12.1g/秒,将30重量%聚乙二醇二丙烯酸酯(平均分子量523)水溶液(流量0.0203g/秒)和46重量%二亚乙基三胺五乙酸三钠水溶液(流量0.0016g/秒)的混合溶液的流量设定为0.0219g/秒,以及将水的流量设定为5.286g/秒,连续地供给到混合机中,从而制备单体水溶液。此时,单体水溶液的温度为103℃。

[0270] 向该制备的单体水溶液中以流量0.589g/秒进一步加入1.0重量%过硫酸钠水溶液后,将单体水溶液连续地供给到温度保持为约100℃且以230cm/分钟的速度移动的环形带上。连续供给至带上的单体水溶液迅速开始聚合,得到带状的含水凝胶片(含水凝胶状聚合物)。

[0271] 使用具有直径为6mm的筛的切碎机(商品名:“RC250”,有限会社吉工制造)将该含水凝胶片连续细粒化。然后,得到温度约为35℃、大小约为1~3mm的颗粒状含水凝胶(a)。此时,颗粒状含水凝胶(a)的含水率为29重量%。另外,利用干式法测定了颗粒状含水凝胶(a)的粒径分布,结果重均粒径(D50)为2.0mm,相对于全部重量的颗粒状含水凝胶(a),具有3mm以上的粒径的凝胶颗粒为12.2重量%,具有小于850 μm 的粒径的凝胶颗粒为7.3重量%。

[0272] (实施例1)

[0273] 将上述制造例1中得到的颗粒状含水凝胶(a)连续地投入到热风温度预先设定为140℃、风速预先设定为2.4m/秒的传导流干燥机(conduction flow drying machine)(流化床干燥机、商品名:“FCA-2”、株式会社大川原制作所制造、流化床长850mm/流化床宽

240mm=3.54)中。然后,以停留时间为23分钟的方式进行干燥,连续地得到干燥物(b)。该干燥物(b)的含水率为11.0重量%,重均粒径(D50)为1.7mm,粒径小于850 μ m的颗粒为10.3重量%。另外,该干燥物(b)相对于全部重量的干燥物(b)含有2.3重量%的粒径为3mm以上的凝胶颗粒。

[0274] 进而在干燥机出口采集3kg干燥物(b),迅速地利用空气输送投入周围卷绕有电加热器的料斗中。需要说明的是,该料斗预先将内壁温度调整为80 $^{\circ}$ C。进而在一定时间后,从料斗下部的旋转阀排出干燥物(b),向辊磨机(商品名:“RM-16”、浅野铁工所制造单级)中投入干燥物(b),以200kg/小时的处理速度进行粉碎,利用辊磨机得到粉碎物(A1)。需要说明的是,辊的间隙预先调整为0.3mm。另外,辊磨机中的干燥物(b)在投入后迅速被粉碎(5秒以内),从辊磨机中取出。这里,将从干燥机取出干燥物时设为0分钟,空气输送所用的时间为几秒,料斗内的停留时间调节为5分钟,将空气输送和料斗内的停留时间的总时间作为干燥保持时间,示于图2。需要说明的是,在干燥机出口和粉碎机入口,干燥物的含水率没有变化,在料斗出口干燥物的温度测定为85 $^{\circ}$ C。需要说明的是,将热电偶温度计(K射线)粘帖到内壁上,测定料斗的内壁温度。另外,在料斗出口采集干燥物,迅速地插入接触型温度计,测定干燥物的温度。

[0275] 将这样得到的粉碎物(A1)用筛孔为850 μ m和150 μ m的筛分级,测定粒径为150 μ m以上且小于850 μ m的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间(5分钟)与辊磨机粉碎物(A1)的具有150 μ m以上且小于850 μ m的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表1和图2中。

[0276] (实施例2~7)

[0277] 将实施例1中的料斗的停留时间从5分钟(实施例1)变更为10分钟(实施例2)、15分钟(实施例3)、20分钟(实施例4)、25分钟(实施例5)、30分钟(实施例6)、80分钟(实施例7),除此之外进行与实施例1同样的操作,利用辊磨机得到粉碎物(A2~A7)。需要说明的是,供于粉碎的干燥物的温度为76~85 $^{\circ}$ C。另外,干燥物的含水率不因料斗的停留时间而变化。

[0278] 将这样得到的粉碎物(A2~A7)分别用筛孔为850 μ m和150 μ m的筛分级,测定粒径为150 μ m以上且小于850 μ m的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间与辊磨机粉碎物(A2~A7)的具有150 μ m以上且小于850 μ m的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表1和图2。

[0279] (比较例1)

[0280] 将实施例1中从干燥机出口取出的干燥物(b)迅速投入辊磨机中(干燥物保持时间<1分钟),进行粉碎,除此之外进行与实施例1同样的操作,利用辊磨机得到粉碎物(A8)。在利用辊磨机粉碎干燥物(b)时,辊磨机在粉碎时发出异常噪音,粉碎物中观察到许多被辊压坏的扁平形的颗粒。

[0281] 将这样得到的粉碎物(A8)用筛孔为850 μ m和150 μ m的筛分级,测定粒径为150 μ m以上且小于850 μ m的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间(0分)下的、辊磨机粉碎物(A8)的具有150 μ m以上且小于850 μ m的粒径的颗粒的比例(重量%)示于下述表1和图2中。

[0282] [表1]

[0283]

	比较例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
辊磨机粉碎物	A8	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
干燥物保持时间 [分钟]	0	5	10	15	20	25	30	80
粒径分布								
850 μm 筛上 [重量 %]	29.8	20.5	16.1	15.1	14.6	14.6	11.9	7.8
850 μm 筛下 [重量 %]	70.2	79.6	83.9	84.9	85.4	85.4	88.1	92.2
150 μm 筛下 [重量 %]	3.6	4.1	4.8	4.2	3.6	2.9	4.0	2.8
150 μm 以上且小于 850 μm [重量 %]	66.6	75.4	79.1	80.7	81.8	82.5	84.1	89.4

[0284] 由上述表1和图2的结果可知,若使干燥物保持时间为3分钟以上,则能够显著增加具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例。另外,与刚从干燥机取出干燥物(b)后相比,5分钟后、进而10分钟后、进而15分钟后粉碎物的粒径变小,可理解为进一步优选的粒度范围(150 μm 以上且小于850 μm)的颗粒的收率提高。

[0285] (制造例2)

[0286] 将48.5重量%氢氧化钠水溶液的流量设定为9.7g/秒,将丙烯酸的流量设定为12.1g/秒,将30重量%聚乙二醇二丙烯酸酯(平均分子量523)水溶液(流量0.0879g/秒)和46重量%二亚乙基三胺五乙酸三钠水溶液(流量0.0016g/秒)的混合溶液的流量设定为0.0895g/秒,以及将水的流量设定为5.286g/秒,连续地供给到混合机中,从而制备单体水溶液。此时,单体水溶液的温度为95℃。

[0287] 向该制备的单体水溶液中以流量0.589g/秒进一步加入1.0重量%过硫酸钠水溶液后,将单体水溶液连续地供给到温度保持为约100℃且以200cm/分钟的速度移动的环形带上。连续供给至带上的单体水溶液迅速开始聚合,得到带状的含水凝胶片(含水凝胶状聚合物)。

[0288] 使用具有直径为12mm的筛的切碎机(商品名:“RC250”,有限会社吉工制造)将该含水凝胶片连续细粒化。然后,得到温度约为40℃、大小约为1~4mm的颗粒状含水凝胶(c)。此时,颗粒状含水凝胶(c)的含水率为30重量%。另外,利用干式法测定了颗粒状含水凝胶(c)的粒径分布,结果重均粒径(D50)为2.9mm,相对于全部重量的颗粒状含水凝胶(c),具有3mm以上的粒径的凝胶颗粒为42.2重量%,具有小于850μm的粒径的凝胶颗粒为4.2重量%。

[0289] (实施例8)

[0290] 将上述制造例2中得到的颗粒状含水凝胶(c)500g以厚度约30mm堆积到长27cm、宽18cm、20目的金属丝网上,用热风干燥机(商品名“通气流间歇式干燥机71-S6型”、株式会社佐竹化学机械工业)以180℃干燥20分钟。所得到的干燥物(d)的含水率为6重量%,缓慢地凝聚,形成块状。

[0291] 将该干燥物(d)从干燥机取出,储藏到发泡苯乙烯制容器中,在从干燥机取出3分钟(即,干燥物保持时间=3分钟)后以1kg/分钟的速度一次通过辊间隙设定为0.3mm的辊磨机(WML型辊磨机粉碎机、Inokuchi Giken Ltd.,Co.制造),进行粉碎。供于粉碎的干燥物的温度为95℃。

[0292] 将这样得到的粉碎物(B1)用筛孔为850μm和150μm的筛分级,测定粒径为150μm以上且小于850μm的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间(3分钟)与辊磨机粉碎物(B1)的具有150μm以上且小于850μm的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表2和图3中。

[0293] (实施例9~12)

[0294] 将实施例8中的干燥物(d)的从干燥机取出至用辊磨机粉碎为止的干燥物保持时间由3分钟(实施例8)变更为4分钟(实施例9)、5分钟(实施例10)、7分钟(实施例11)、9分钟(实施例12),除此之外进行与实施例8同样的操作,利用辊磨机得到粉碎物(B2~B5)。

[0295] 将这样得到的粉碎物(B2~B5)分别用筛孔为850μm和150μm的筛分级,测定粒径为150μm以上且小于850μm的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间与所得到的粉碎物(B2~B5)的具有150μm以上且小于850μm的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表2和图3中。需要说明的是,供于粉碎的干燥物的温度在91~95℃的范围内。

[0296] (比较例2~4)

[0297] 将实施例8中的干燥物(d)的从干燥机取出至用辊磨机粉碎为止的时间由3分钟(实施例8)变更为0.7分钟(比较例2)、1分钟(比较例3)、2分钟(比较例4),除此之外进行与实施例8同样的操作,利用辊磨机得到粉碎物(B6~B8)。在利用辊磨机粉碎干燥物(d)时,从

辊磨机发出异常噪音。需要说明的是,供于粉碎的干燥物的温度在94~97℃的范围内。

[0298] 将这样得到的粉碎物(B6~B8)分别用筛孔为850μm和150μm的筛分级,测定粒径为150μm以上且小于850μm的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间与所得到的粉碎物(B6~B8)的具有150μm以上且小于850μm的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表2和图3中。

[0299] [表2]

[0300]

	比较例2	比较例3	比较例4	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
辊磨机粉碎物	B6	B7	B8	B1	B2	B3	B4	B5
干燥物保持时间[分钟]	0.7	1	2	3	4	5	7	9
粒径分布								
850 μm 筛上[重量%]	21.4	16.8	14.9	11.4	10.5	11.4	11.8	9.3
850 μm 筛下[重量%]	78.7	83.2	85.1	88.6	89.5	88.6	88.2	90.7
150 μm 筛下[重量%]	3.5	4.0	3.9	4.0	4.7	4.8	4.9	4.7
150 μm 以上且小于850 μm [重量%]	75.1	79.2	81.2	84.6	84.9	83.8	83.4	86.0

[0301] 由上述表2和图3可知,若使干燥物保持时间为3分钟以上,则能够显著增加具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例。另外,即使使干燥物保持时间超过3分钟、为4分钟、5分钟,基本上具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的收率也不变,其原因被认为是,干燥物(d)在干燥物保持时间3分钟以后为图1的c的状态,不需要这以上的干燥物保持时间。

[0302] 另外,与实施例1~7的干燥物(b)相比,干燥物(d)变为图1的c的状态的时间看起来较短,其原因推测如下。首先,干燥物的表面的含水率降低,接着干燥物内部的含水率降低。即,认为首先干燥物的表面与内部的含水率之差扩大,但在干燥途中表面与内部的含水率之差不会再扩大,表面被充分干燥时,则表面与内部的含水率之差反而缩小。但是,为了减小表面与内部的含水率之差,需要不必要的长时间的干燥。干燥物(d)的含水率低至6重量%,刚干燥后的干燥物的表面充分干燥,进而干燥物内部的含水率处于降低的过程中,因此与干燥物(b)相比,认为干燥物(d)变为图1的c的状态的时间缩短。

[0303] (制造例3)

[0304] 将48.5重量%氢氧化钠水溶液的流量设定为6.50g/秒,将丙烯酸的流量设定为7.68g/秒,将1重量%N,N'-亚甲基双丙烯酰胺水溶液(流量0.668g/秒)和1重量%二亚乙基三胺五乙酸三钠水溶液(流量0.048g/秒)的混合溶液的流量设定为0.199g/秒,以及将水的流量设定为6.27g/秒,连续地供给到混合机中,从而制备单体水溶液。此时,单体水溶液的温度为85 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0305] 向该制备的单体水溶液中以流量1.30g/秒进一步加入1.0重量%过硫酸钠水溶液后,将单体水溶液连续地供给到温度保持为约100 $^{\circ}\text{C}$ 且以200cm/分钟的速度移动的环形带上。连续供给至带上的单体水溶液迅速开始聚合,得到带状的含水凝胶片(含水凝胶状聚合物)。

[0306] 使用具有直径为7.5mm的筛的绞肉机(平贺工作所制造)将该含水凝胶片连续地细粒化,得到颗粒状含水凝胶(e)。此时颗粒状含水凝胶(e)的含水率为50重量%。另外,利用湿式法测定了颗粒状含水凝胶(e)的粒径分布,结果重均粒径(D50)为1.3mm,相对于全部重量的颗粒状含水凝胶(e),具有3mm以上的粒径的凝胶颗粒为24.2重量%,具有小于850 μm 的粒径的凝胶颗粒为29.0重量%。

[0307] (实施例13)

[0308] 将上述制造例3中得到的颗粒状含水凝胶(e)250g以厚度约30mm堆积到长20cm、宽14cm、20目的金属丝网上,用热风干燥机(商品名“通气流间歇式干燥机71-S6型”、株式会社佐竹化学机械工业)以180 $^{\circ}\text{C}$ 干燥20分钟。所得到的干燥物(f)的含水率为6重量%,缓慢地凝聚,形成块状。

[0309] 将该干燥物(f)从干燥机取出,储藏到发泡苯乙烯制容器中,在从干燥机取出3分钟(即,干燥物保持时间=3分钟)后以1kg/分钟的速度一次通过辊间隙设定为0.3mm的辊磨机(WML型辊磨机粉碎机、有限会社井ノ口技研制造),进行粉碎。需要说明的是,供于粉碎的干燥物的温度为91 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0310] 将这样得到的粉碎物(C1)用筛孔为850 μm 和150 μm 的筛分级,测定粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间(3分钟)与所得到的辊磨机粉碎物(C1)的具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示

于下述表3和图4中。

[0311] (实施例14~18)

[0312] 将实施例13中的干燥物(f)的从干燥机取出至用辊磨机粉碎为止的干燥物保持时间由3分钟(实施例13)变更为4分钟(实施例14)、5分钟(实施例15)、6分钟(实施例16)、7分钟(实施例17)、8分钟(实施例18),除此之外进行与实施例13同样的操作,利用辊磨机得到粉碎物(C2~C6)。

[0313] 将这样得到的粉碎物(C2~C6)分别用筛孔为850 μm 和150 μm 的筛分级,测定粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间与所得到的粉碎物(C2~C6)的具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表3和图4。需要说明的是,供于粉碎的干燥物的温度在85~90 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0314] (比较例5、6)

[0315] 将实施例13中的干燥物(f)的从干燥机取出至用辊磨机粉碎为止的时间由3分钟(实施例13)变更为1.5分钟(比较例5)、2.5分钟(比较例6),除此之外进行与实施例13同样的操作,利用辊磨机得到粉碎物(C7、C8)。在利用辊磨机粉碎干燥物(f)时,从辊磨机发出异常噪音。需要说明的是,供于粉碎的干燥物的温度在92~94 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0316] 将这样得到的粉碎物(C7、C8)分别用筛孔为850 μm 和150 μm 的筛分级,测定粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间与所得到的粉碎物(C7、C8)的具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表3和图4。

[0317] [表3]

[0318]

	比较例5	比较例6	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18
辊磨机粉碎物	C7	C8	C1	C2	C3	C4	C5	C6
干燥物保持时间 [分钟]	1.5	2.5	3	4	5	6	7	8
粒径分布								
850 μm 筛上 [重量 %]	20.4	16.0	11.0	11.8	11.2	11.5	10.9	8.7
850 μm 筛下 [重量 %]	79.6	84.0	89.0	88.2	88.8	88.5	89.1	91.4
150 μm 筛下 [重量 %]	5.9	5.8	5.8	7.3	6.9	8.4	7.2	8.5
150 μm 以上且小于 850 μm [重量 %]	73.7	78.2	83.2	80.9	81.9	80.1	81.9	82.9

[0319] 由上述表3和图4可知,若使干燥物保持时间为3分钟以上,则能够显著增加具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例。另外,即使使干燥物保持时间超过3分钟、为4

分钟、5分钟,基本上具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的收率也不变。这是因为,干燥物(f)与干燥物(d)同样地含水率低至6重量%,因此与图3的总结具有同样的推测。

[0320] (实施例19)

[0321] 将上述制造例3中得到的颗粒状含水凝胶(e) 250g以厚度约30mm堆积到长20cm、宽14cm、20目的金属丝网上,用热风干燥机(商品名“通气流间歇式干燥机71-S6型”、株式会社佐竹化学机械工业)以180 $^{\circ}\text{C}$ 干燥20分钟。所得到的干燥物(g)的含水率为6重量%,缓慢地凝聚,形成块状。

[0322] 将该干燥物(g)从干燥机取出后,立即拆散凝聚,用筛孔为850 μm 和150 μm 的筛进行2分钟分级。此时,粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒为全部干燥物(g)的2.5重量%,粒径小于150 μm 的颗粒为全部干燥物(g)的0.4重量%。另外,粒径为850 μm 以上的粗大颗粒(筛上物)转移到发泡苯乙烯制容器中,储藏1.5分钟。在从干燥机取出3.5分钟(即,干燥物保持时间=3.5分钟)后,将粒径为850 μm 以上的粗大颗粒(筛上物)以1kg/分钟的速度一次通过辊间隙设定为0.3mm的辊磨机(WML型辊磨机粉碎机、有限会社井ノ口技研制造),进行粉碎。需要说明的是,供于粉碎的粗大颗粒(筛上物)的温度为85 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0323] 将这样得到的粉碎物(C9)用筛孔为850 μm 和150 μm 的筛分级,测定粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间(3.5分钟)与所得到的辊磨机粉碎物(C9)的具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表4和图5。

[0324] (实施例20~22)

[0325] 将实施例19中的干燥物(g)的从干燥机取出至用辊磨机粉碎为止的干燥物保持时间由3.5分钟(实施例19)变更为4.5分钟(实施例20)、5.5分钟(实施例21)、6.5分钟(实施例22),除此之外进行与实施例19同样的操作,利用辊磨机得到粉碎物(C10~C12)。

[0326] 将这样得到的粉碎物(C10~C12)分别用筛孔为850 μm 和150 μm 的筛分级,测定粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间与所得到的粉碎物(C10~C12)的具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表4和图5中。需要说明的是,供于粉碎的粗大颗粒(筛上物)的温度在83~85 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0327] (比较例7)

[0328] 将实施例19中的干燥物(g)的从干燥机取出至用辊磨机粉碎为止的时间由3.5分钟(实施例19)变更为2.0分钟(比较例7),除此之外进行与实施例19同样的操作,利用辊磨机得到粉碎物(C13)。在用辊磨机粉碎干燥物(g)时,从辊磨机发出异常噪音。需要说明的是,供于粉碎的粗大颗粒(筛上物)的温度为85 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0329] 将这样得到的粉碎物(C13)用筛孔为850 μm 和150 μm 的筛分级,测定粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间(2.0分钟)与所得到的粉碎物(C13)的具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表4和图5中。

[0330] [表4]

[0331]

	比较例7	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22
辊磨机粉碎物	C13	C9	C10	C11	C12
干燥物保持时间[分钟]	2.0	3.5	4.5	5.5	6.5
粒径分布					
850 μm 筛下[重量%]	78.8	87.7	87.9	87.2	88.1
150 μm 筛下[重量%]	5.7	6.6	7.1	7.0	8.0
150 μm 以上且小于850 μm [重量%]	73.1	81.1	80.8	80.2	80.1

[0332] 由上述表4和图5可知,若使干燥物保持时间为3分钟以上,则能够显著增加具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例。另外可知,实施例19~22中,若粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒还包含在粉碎前预先分离的粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒(全部干燥物的2.5重量%),则粉碎后为全部干燥物的80~82重量%,可以与实施例13~18以相同程度的收率得到目标粒径的颗粒。此外,与实施例13~18相比,分离了储藏工序之前不需要粉碎的粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒和粒径小于150 μm 的颗粒,因此相对于全部干燥物减少了2.9重量%的储藏工序中所储藏的颗粒,能够使储藏能力富余。

[0333] (制造例4)

[0334] 以48.5重量%氢氧化钠水溶液13.3g、丙烯酸45.5g、工业纯水19.8g这样的比例混合,连续地制作中和液。

[0335] 将上述中和液的流量设定为78.6g/秒,将48.5重量%氢氧化钠水溶液的流量设定为23.3g/秒,将20重量%聚乙二醇二丙烯酸酯(平均分子量为523)的流量设定为0.232g/秒,连续地供给到混合机中,从而制备单体水溶液。此时,单体水溶液的温度为90~95 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0336] 向该制备的单体水溶液中以流量0.0278g/秒进一步加入46重量%二亚乙基三胺五乙酸三钠水溶液、以流量0.635g/秒进一步加入4.0重量%过硫酸钠水溶液后,将单体水溶液连续地供给到以7m/分钟的速度移动的环形带上。连续供给至带上的单体水溶液迅速开始聚合,得到带状的含水凝胶片(含水凝胶状聚合物)。

[0337] 使用具有直径为12mm的筛的切碎机(商品名:“RC450”,吉工制造)将该含水凝胶片连续细粒化,得到大小约为1~4mm的颗粒状含水凝胶(h)。此时颗粒状含水凝胶(h)的含水率为29重量%。另外,利用干式法测定了颗粒状含水凝胶(h)的粒径分布,结果重均粒径(D50)为3.0mm,相对于全部重量的颗粒状含水凝胶(h),具有3mm以上的粒径的凝胶颗粒为49.1重量%,具有小于850 μm 的粒径的凝胶颗粒为3.2重量%。

[0338] (实施例23)

[0339] 以下,如图12所示,使用带冷却室的连续通气带式干燥机,得到粉碎物。即,对于上述制造例4中得到的颗粒状含水凝胶(h),连续地用连续通气带式干燥机通气带式干燥24分钟。该干燥机由同样大小的2室构成,第1室从带上方以线速1.0m/s吹送110~120 $^{\circ}\text{C}$ 的热风,第2室从带上方以线速1.0m/s吹送160 $^{\circ}\text{C}$ 的热风,进行干燥。对于通过该干燥得到的干燥物(i),利用相邻的冷却机以1.0m/s流入常温的风8分钟,将干燥物的温度冷却至87 $^{\circ}\text{C}$ 。在冷却机出口采集的干燥物(i)的含水率为10.0重量%,重均粒径(D50)为2.9mm。另外,该干燥物(i)相对于全部重量的干燥物(i)含有43.2重量%的粒径为3mm以上的凝胶颗粒。

[0340] 用刮板输送机输送该干燥物(i),投入筛孔为6mm的筛中,连续地分离不通过筛孔

为6mm的筛的粗大的干燥物。此时的粒径为6mm以上的粗大的干燥物是干燥物的颗粒凝聚而成的物质,占全部干燥物的18重量%。立即用冲洗磨(flush mill)(Fuji Paudal Co.,Ltd.制造)对该粗大的干燥物进行粗破碎,得到粗破碎物(j)。此时的粗破碎物(j)的重均粒径(D50)为2.3mm,具有小于850 μm 的粒径的颗粒为6.4重量%。另一方面,用冲洗磨对粗大的干燥物进行粗破碎的期间,将通过筛孔为6mm的筛的干燥物(k)(重均粒径(D50)为2.7mm,具有小于850 μm 的粒径的颗粒为3.2重量%)储藏于用保温材料进行保温的料斗X中。进而将上述粗破碎物(j)和干燥物(k)再合并,在内壁调节为80 $^{\circ}\text{C}$ 的料斗Y中放置0分钟。将该干燥物投入辊磨机(商品名:RM-16株式会社浅野铁工所制造)中,以250kg/小时的处理速度进行粉碎。辊的间隙为0.35mm。另外,辊磨机中的干燥物在80 $^{\circ}\text{C}$ 下投入后迅速(5秒以内)被粉碎,从辊磨机取出,得到辊磨机粉碎物(D1)。这里,利用接触温度计测定的供于粉碎的粗破碎物(j)和通过筛孔为6mm筛的干燥物(k)的合并物的温度为80 $^{\circ}\text{C}$ 。该实施例中的干燥物保持时间以干燥物在冷却机中的时间(T1=8分钟)、分级、粗破碎、装置间的搬运(输送)所需的时间(T2=3分钟)、和在料斗Y中保持的时间(T3=0分钟)之和表示。

[0341] 将这样得到的粉碎物(D1)用筛孔为850 μm 和150 μm 的筛分级,测定粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间(11分钟;T1+T2+T3=8分钟+3分钟+0分钟)与辊磨机粉碎物(D1)的具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表5和图6中。

[0342] (实施例24~26)

[0343] 实施例23中,将在料斗Y中保持的时间(T3)从0分钟(实施例23)变更为5分钟(实施例24)、10分钟(实施例25)、15分钟(实施例26),除此之外与实施例23同样进行,得到辊磨机粉碎物(D2~D4)。需要说明的是,供于粉碎的粗破碎物(j)和通过筛孔为6mm的筛的干燥物(k)的合并物的温度为78~81 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0344] 将这样得到的粉碎物(D2~D4)分别用筛孔为850 μm 和150 μm 的筛分级,测定粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间与辊磨机粉碎物(D2~D4)的具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表5和图6中。

[0345] (比较例8)

[0346] 实施例23中,采集刚从干燥机取出后的干燥物,迅速用辊磨机进行粉碎(干燥物保持时间=0分钟),除此之外进行与实施例23同样的操作,得到辊磨机粉碎物(D5)。辊磨机在粉碎时发出异常噪音,粉碎物中观察到许多被辊压坏的扁平形的颗粒。需要说明的是,供于粉碎的干燥物的温度为93 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0347] 将这样得到的粉碎物(D5)用筛孔为850 μm 和150 μm 的筛分级,测定粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。干燥物保持时间(0分钟)下的、辊磨机粉碎物(D5)的具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例(重量%)示于下述表5和图6中。

[0348] [表5]

[0349]

	比较例8	实施例23	实施例24	实施例25	实施例26
辊磨机粉碎物	D5	D1	D2	D3	D4
干燥物保持时间[分钟]	0	11	16	21	26
粒径分布					
850 μm 筛下[重量%]	65.5	87.7	92.5	91.5	91.7
150 μm 筛下[重量%]	2.2	3.9	5.2	3.1	3.3
150 μm 以上且小于850 μm [重量%]	63.3	83.8	87.3	88.4	88.5

[0350] 由上述表5和图6可知,若使干燥物保持时间为3分钟以上,则能够显著增加具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例。另外,与刚从干燥机取出干燥物后相比,10分钟后、进而15分钟后粉碎物的粒径变小,可理解为进一步优选的粒度范围(150 μm 以上且小于850 μm)的颗粒的收率提高。

[0351] (实施例27)

[0352] 以下,如图13所示,仅增加粒径大的颗粒的干燥物保持时间,得到粉碎物。即,对于上述制造例4中得到的颗粒状含水凝胶(h),连续地用连续通气带式干燥机通气带式干燥24分钟。该干燥机由同样大小的2室构成,第1室从带上方以线速1.0m/s吹送110~120 $^{\circ}\text{C}$ 的热风,第2室从带上方以线速1.0m/s吹送160 $^{\circ}\text{C}$ 的热风,进行干燥。对于通过该干燥得到的干燥物(1),利用相邻的冷却机以1.0m/s流入常温的风8分钟,将干燥物的温度冷却至87 $^{\circ}\text{C}$ 。在冷却机出口采集的干燥物(1)的含水率为10.0重量%,重均粒径(D50)为2.9mm。另外,该干燥物(1)相对于全部重量的干燥物(1)含有43.2重量%的粒径为3mm以上的凝胶颗粒。

[0353] 用刮板输送机输送该干燥物(1),投入筛孔为6mm的筛中,连续地分离不通过筛孔为6mm的筛的粗大的干燥物。此时的粒径为6mm以上的粗大的干燥物是干燥物的颗粒凝聚而成的物质,占全部干燥物的18重量%。立即用冲洗磨(Fuji Paudal Co.,Ltd.制造)对该粗大的干燥物进行粗破碎,得到粗破碎物(m)。

[0354] 将该粗破碎物(m)以规定时间储藏在内壁调节为80 $^{\circ}\text{C}$ 的料斗Z中(T3m=0分钟)。进而将该粗破碎物(m)与刚分级后(通过料斗X(停留时间0分钟))的粒径小于6mm的干燥物(n)再合并(通过料斗Y(停留时间0分钟)),用实施例23的辊磨机粉碎,得到辊磨机粉碎物(D6)。需要说明的是,供于粉碎的粗破碎物(m)和通过筛孔为6mm的筛的干燥物(n)的合并物的温度为77 $^{\circ}\text{C}$ 。该实施例中的干燥物保持时间以干燥物在冷却机中的时间(T1=8分钟)、分级、粗破碎、装置间的搬运(输送)所需的时间(T2=3分钟)、和在料斗中保持的时间(T3m=0分钟)之和表示。

[0355] 将这样得到的粉碎物(D6)用筛孔为850 μm 和150 μm 的筛分级,测定粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。粒径为6mm以上的颗粒的干燥物保持时间(T1+T2+T3m=8分钟+3分钟+0分钟)与辊磨机粉碎物(D6)的具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表6和图7中。

[0356] (实施例28~30)

[0357] 实施例27中,将料斗Z中保持的时间(T3m)从0分钟(实施例27)变更为5分钟(实施例28)、10分钟(实施例29)、15分钟(实施例30),除此之外与实施例27同样进行,得到辊磨机粉碎物(D7~D9)。

[0358] 将这样得到的粉碎物 (D7~D9) 用筛孔为850 μm 和150 μm 的筛分级,测定粒径为150 μm 以上且小于850 μm 的颗粒状吸水性树脂的比例(重量%)。粒径为6mm以上的颗粒的干燥物保持时间 (T1+T2+T3m) 与辊磨机粉碎物 (D7~D9) 的具有150 μm 以上且小于850 μm 的粒径的颗粒的比例(重量%)的关系示于下述表6和图7中。

[0359] [表6]

[0360]

	实施例27	实施例28	实施例29	实施例30
辊磨机粉碎物	D6	D7	D8	D9
干燥物保持时间[分钟]	11	16	21	26
粒径分布				
850 μm 筛下[重量%]	76.7	90.7	89.4	90.7
150 μm 筛下[重量%]	2.3	3.1	2.4	2.7
150 μm 以上且小于850 μm [重量%]	74.4	87.6	87.0	88.0

[0361] 由上述表6和图7可知,仅对于只为整体的18重量%的粗大颗粒及其粗破碎物延长干燥物保持时间,则能够显著地提高优选的粒度范围(150 μm 以上且小于850 μm)的颗粒在辊磨机粉碎物中所占的比例(重量%)。

[0362] (实施例31)

[0363] 以下,如图13所示,仅增加粒径大的颗粒的干燥物保持时间,得到粉碎物。即,对于上述制造例4中得到的颗粒状含水凝胶(h),连续地用连续通气带式干燥机通气带式干燥24分钟。该干燥机由同样大小的2室构成,第1室从带上方以线速1.0m/s吹送110~120 $^{\circ}\text{C}$ 的热风,第2室从带上方以线速1.0m/s吹送160 $^{\circ}\text{C}$ 的热风,进行干燥。对于通过该干燥得到的干燥物(o),利用相邻的冷却机以1.0m/s流入常温的风8分钟,将干燥物的温度冷却至87 $^{\circ}\text{C}$ 。在冷却机出口采集的干燥物(o)的含水率为10.0重量%,重均粒径(D50)为2.9mm。另外,该干燥物(o)相对于全部重量的干燥物(o)含有43.2重量%的粒径为3mm以上的凝胶颗粒。

[0364] 用刮板输送机输送该干燥物(o),投入到筛孔为6mm、850 μm 、150 μm 的3段筛中,连续地分离成不通过筛孔为6mm的筛的粗大的干燥物(筛上物)、通过筛孔为6mm的筛但不通过筛孔为850 μm 的筛的颗粒(1段筛下物)、通过筛孔为850 μm 的筛但不通过筛孔为150 μm 的筛的颗粒(2段筛下物)、通过筛孔为150 μm 的筛的微粉。此时,粒径为6mm以上的粗大的干燥物(筛上物)占全部干燥物的18重量%,通过筛孔为850 μm 的筛但不通过筛孔为150 μm 的筛的颗粒(2段筛下物)占全部干燥物的2.1重量%,通过筛孔为150 μm 的筛的微粉占全部干燥物的0.9重量%。需要说明的是,立即用冲洗磨(Fuji Paudal Co., Ltd.制造)对该粗大的干燥物(筛上物)进行粗破碎,得到粗破碎物(p)。此时的粗破碎物(p)的重均粒径(D50)为2.3mm,具有小于850 μm 的粒径的颗粒为6.4重量%。该粗破碎物(p)通过料斗Z(停留时间0分钟)。另一方面,用冲洗磨将粗大的干燥物(筛上物)粗破碎,在料斗Z中储藏的期间,将通过筛孔为6mm的筛但不通过筛孔为850 μm 的筛的颗粒(1段筛下物)(重均粒径(D50)为2.8mm)储藏于用保温材料进行保温的料斗X中。将粗破碎物(p)和通过筛孔为6mm的筛但不通过筛孔为850 μm 的筛的颗粒(1段筛下物)再合并,将该干燥物投入到辊磨机(商品名:RM-16株式会社浅野铁工所制造)中,以250kg/小时的处理速度进行粉碎。辊的间隙为0.35mm。另外,辊磨机中的干燥物在80 $^{\circ}\text{C}$ 下投入后迅速(5秒以内)被粉碎,从辊磨机取出,得到辊磨机粉碎物(D10)。这里,利

用接触温度计测定的供于粉碎的粗破碎物 (p) 和1段筛下物的合并物的温度为80℃。

[0365] 该实施例中的干燥物保持时间以干燥物在冷却机中的时间 (T1=8分钟)、分级、粗破碎、装置间的搬运 (输送) 所需的时间 (T2=3分钟) 和在料斗Z中保持的时间 (T3=0分钟) 之和表示。

[0366] 将这样得到的粉碎物 (D10) 用筛孔为850μm和150μm的筛分级,测定粒径为150μm以上且小于850μm的颗粒状吸水性树脂的比例 (重量%)。干燥物保持时间 (11分钟; T1+T2+T3=8分钟+3分钟+0分钟) 与辊磨机粉碎物 (D10) 的具有150μm以上且小于850μm的粒径的颗粒的比例 (重量%) 的关系示于下述表7和图8中。

[0367] (实施例32~34)

[0368] 实施例31中,将料斗Z中保持的时间 (T3) 从0分钟 (实施例31) 变更为5分钟 (实施例32)、10分钟 (实施例33)、15分钟 (实施例34),除此之外与实施例31同样进行,得到辊磨机粉碎物 (D11~D13)。

[0369] 将这样得到的粉碎物 (D11~D13) 用筛孔为850μm和150μm的筛分级,测定粒径为150μm以上且小于850μm的颗粒状吸水性树脂的比例 (重量%)。干燥物保持时间与辊磨机粉碎物 (D11~D13) 的具有150μm以上且小于850μm的粒径的颗粒的比例 (重量%) 的关系示于下述表7和图8中。

[0370] [表7]

[0371]

	实施例31	实施例32	实施例33	实施例34
辊磨机粉碎物	D10	D11	D12	D13
干燥物保持时间[分钟]	11	16	21	26
粒径分布				
850μm筛下[重量%]	85.0	91.3	89.9	90.3
150μm筛下[重量%]	3.1	3.2	4.5	3.4
150μm以上且小于850μm[重量%]	81.9	88.1	85.4	86.9

[0372] 由上述表7和图8可知,实施例31~34中,若粒径为150μm以上且小于850μm的颗粒还包含在粉碎前预先分离的粒径为150μm以上且小于850μm的颗粒 (全部干燥物的2.1重量%),则粉碎后为全部干燥物的82~89重量%,可以与实施例23~26以相同程度的收率得到目标粒径的颗粒。另外,与实施例23~26相比,分离了储藏工序之前不需要粉碎的粒径为150μm以上且小于850μm的颗粒和粒径小于150μm的颗粒,因此相对于全部干燥物减少了3.0重量%的储藏工序中所储藏的颗粒,能够使储藏能力富余。

[0373] (实施例35)

[0374] 关于实施例12 (干燥物保持时间为9分钟) 中得到的粉碎物 (B5),如下进一步进行分级和表面交联。即,将实施例12中得到的粉碎物 (B5) 用筛孔为850μm和150μm的筛分级,得到粒径为150μm以上且小于850μm的颗粒状吸水性树脂 (E1)。相对于100重量份该颗粒状吸水性树脂 (E1),加入由0.9重量份碳酸亚乙酯、2.0重量份水构成的表面交联剂组成液并混合,再一边用205℃的油浴加热一边用灰浆混合机 (mortar mixer) (西日本试验机社制造) 混合20分钟,得到进行了表面交联的颗粒状吸水性树脂 (F1)。对于这样得到的进行了表面交联的颗粒状吸水性树脂 (F1),评价了无加压下吸收倍率 (CRC)、加压下吸收倍率 (AAP) 和

通液性 (SFC)。其结果,进行了表面交联的颗粒状吸水性树脂 (F1) 的物性为,无加压下吸收倍率 (CRC) 为 27.0 [g/g], 加压下吸收倍率 (AAP) 为 21.9 [g/g], 通液性 (SFC) 为 $77 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 。结果归纳于下述表 8 中。

[0375] (比较例 9)

[0376] 实施例 35 中,代替粉碎物 (B5), 而使用比较例 2 (干燥物保持时间为 0.7 分钟) 中得到的粉碎物 (B6), 除此之外与实施例 35 同样地对粉碎物 (B6) 进一步进行分级和表面交联, 得到进行了表面交联的颗粒状吸水性树脂 (F2)。对于这样得到的进行了表面交联的颗粒状吸水性树脂 (F2), 评价了无加压下吸收倍率 (CRC)、加压下吸收倍率 (AAP) 和通液性 (SFC)。其结果, 本比较例中得到的进行了表面交联的颗粒状吸水性树脂 (F2) 的物性为, 无加压下吸收倍率 (CRC) 为 27.2 [g/g], 加压下吸收倍率 (AAP) 为 21.9 [g/g], 通液性 (SFC) 为 $67 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 。结果归纳于下述表 8 中。

[0377] [表 8]

[0378]

	实施例 35	比较例 9
辊磨机粉碎物	B5	B6
颗粒状吸水性树脂	F1	F2
CRC [g/g]	27.0	27.2
AAP [g/g]	21.9	21.9
SFC [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]	77	67

[0379] 由上述表 8 的结果表明, 与比较例 9 的颗粒状吸水性树脂 (F2) 相比, 实施例 35 的颗粒状吸水性树脂 (F1) 通过使干燥物保持时间为 3 分钟以上, 能够提高通液性 (SFC)。

[0380] 产业上的可利用性

[0381] 控制吸水性树脂的粒径, 降低微粉。

[0382] 此外, 本申请基于 2009 年 3 月 31 日提交的日本专利申请号 2009-084955 号, 其公开内容作为参照全部引入本发明中。

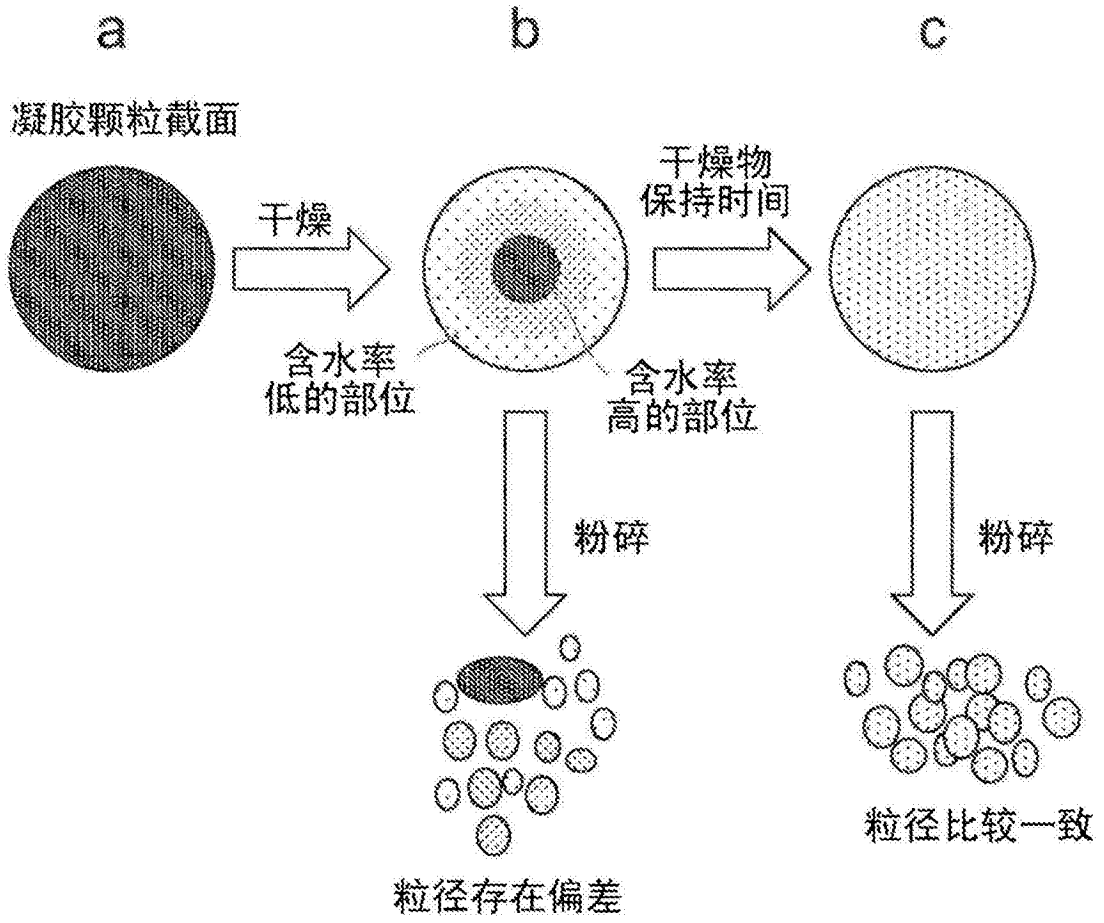


图1

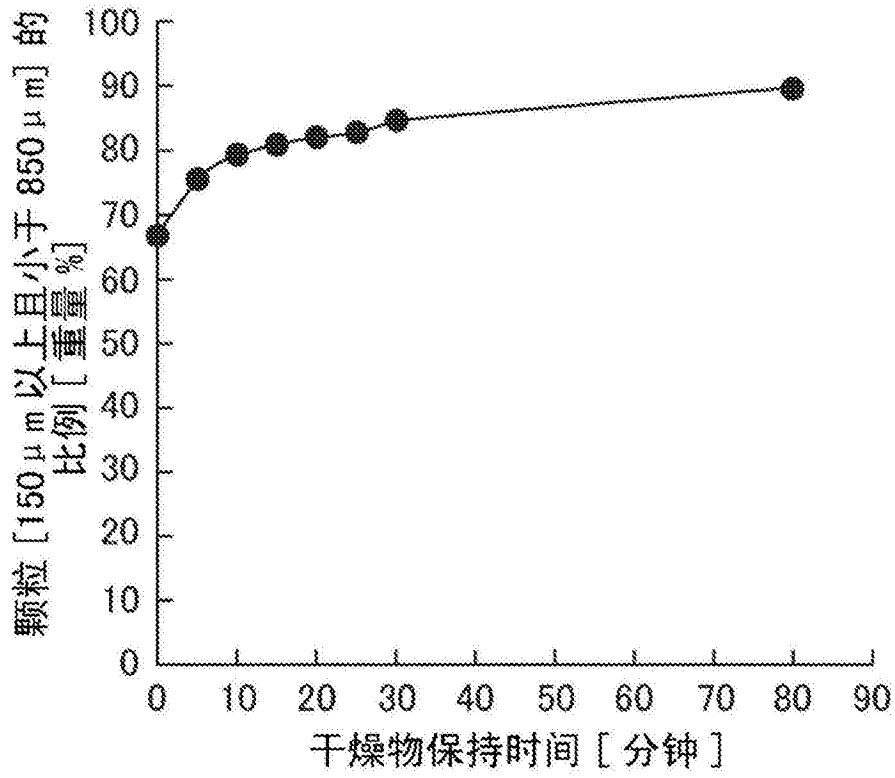


图2

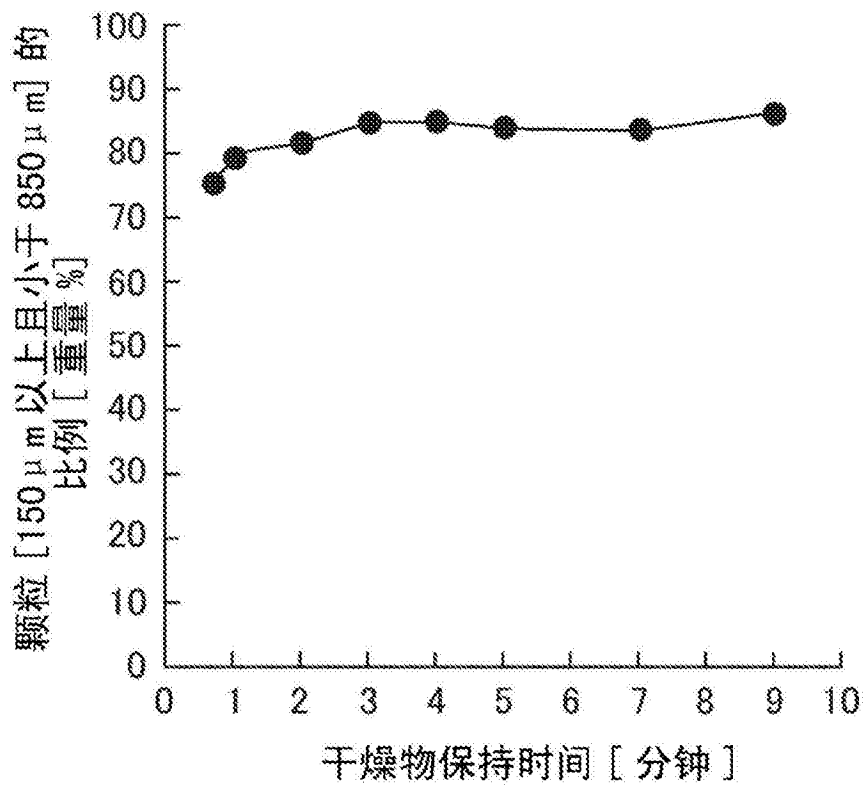


图3

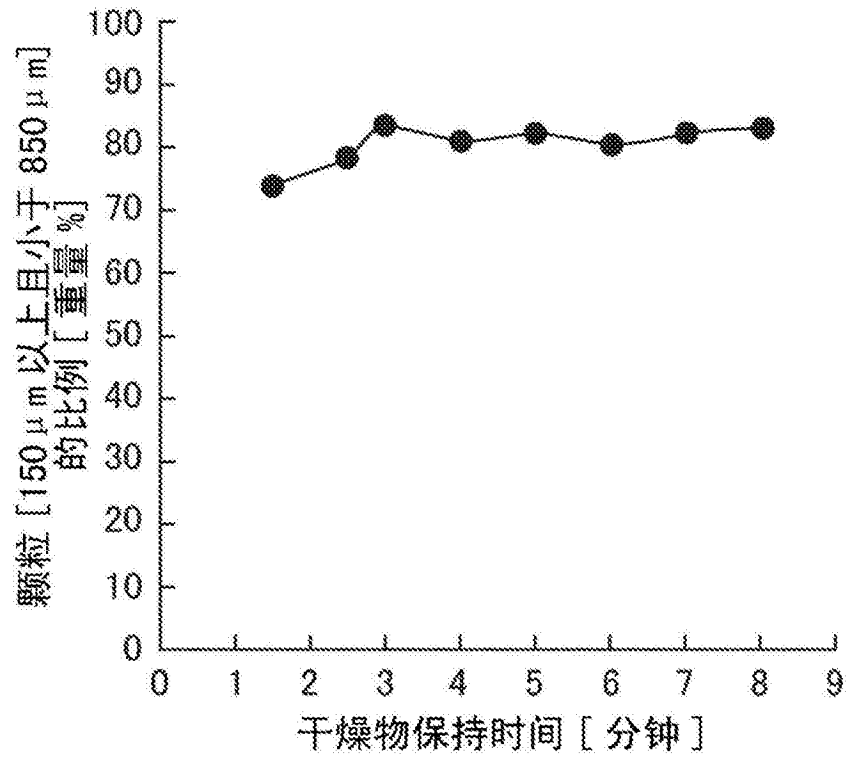


图4

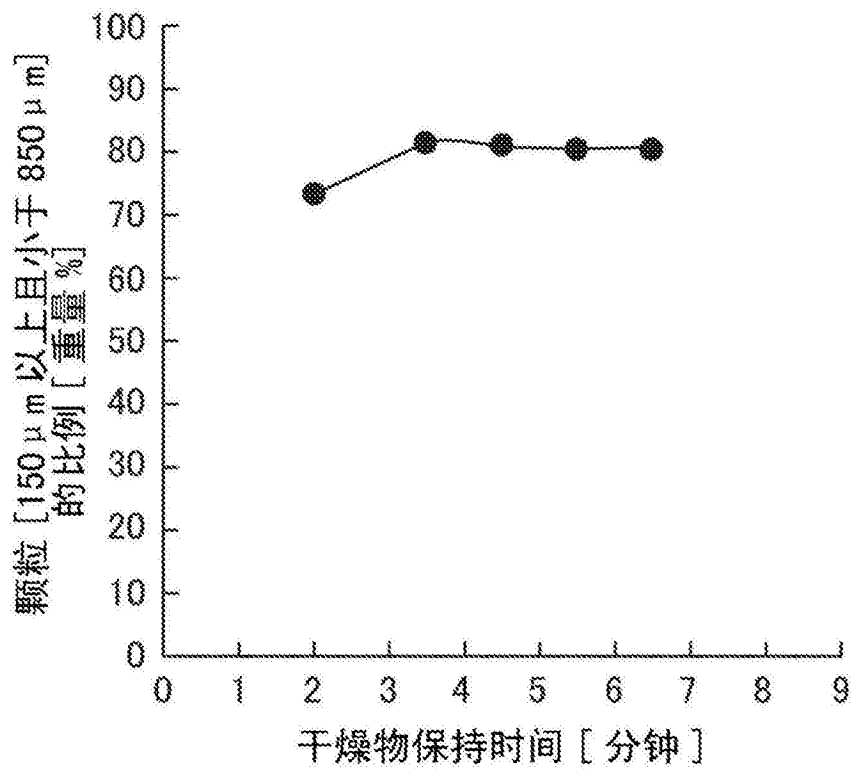


图5

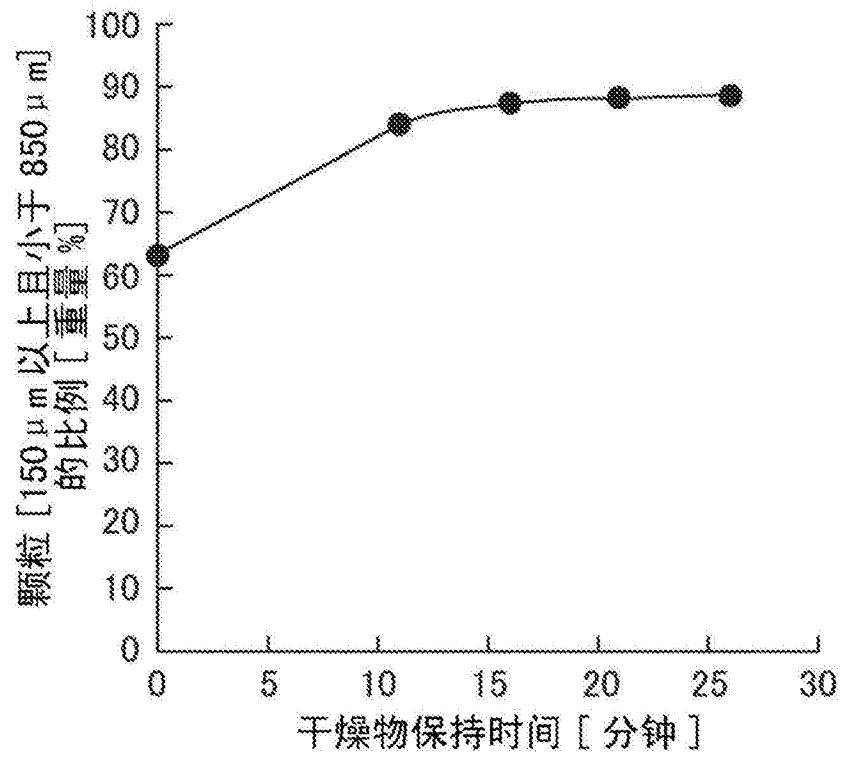


图6

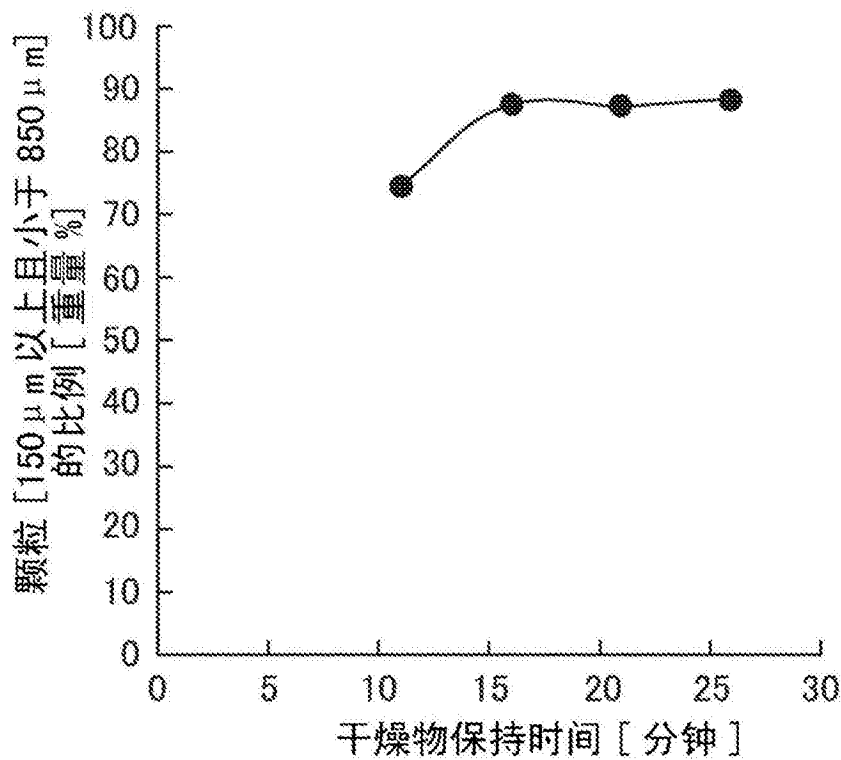


图7

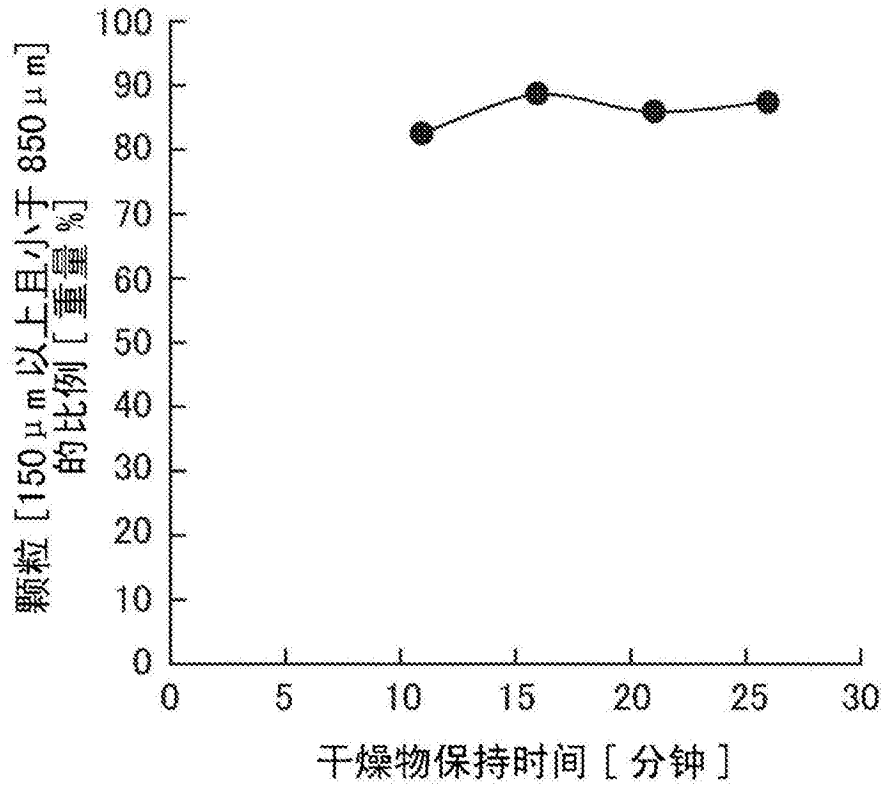


图8

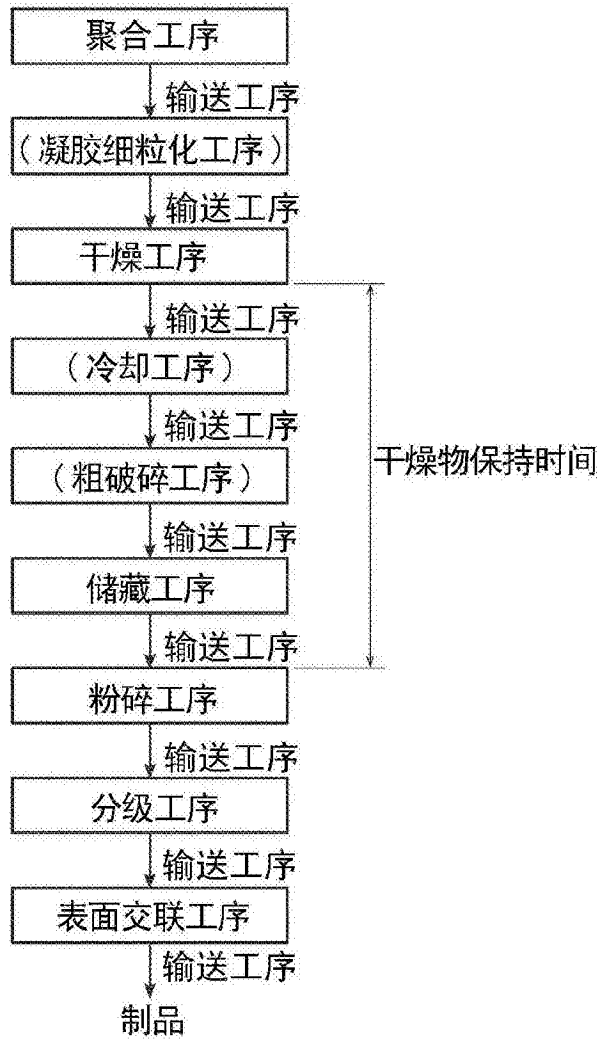


图9

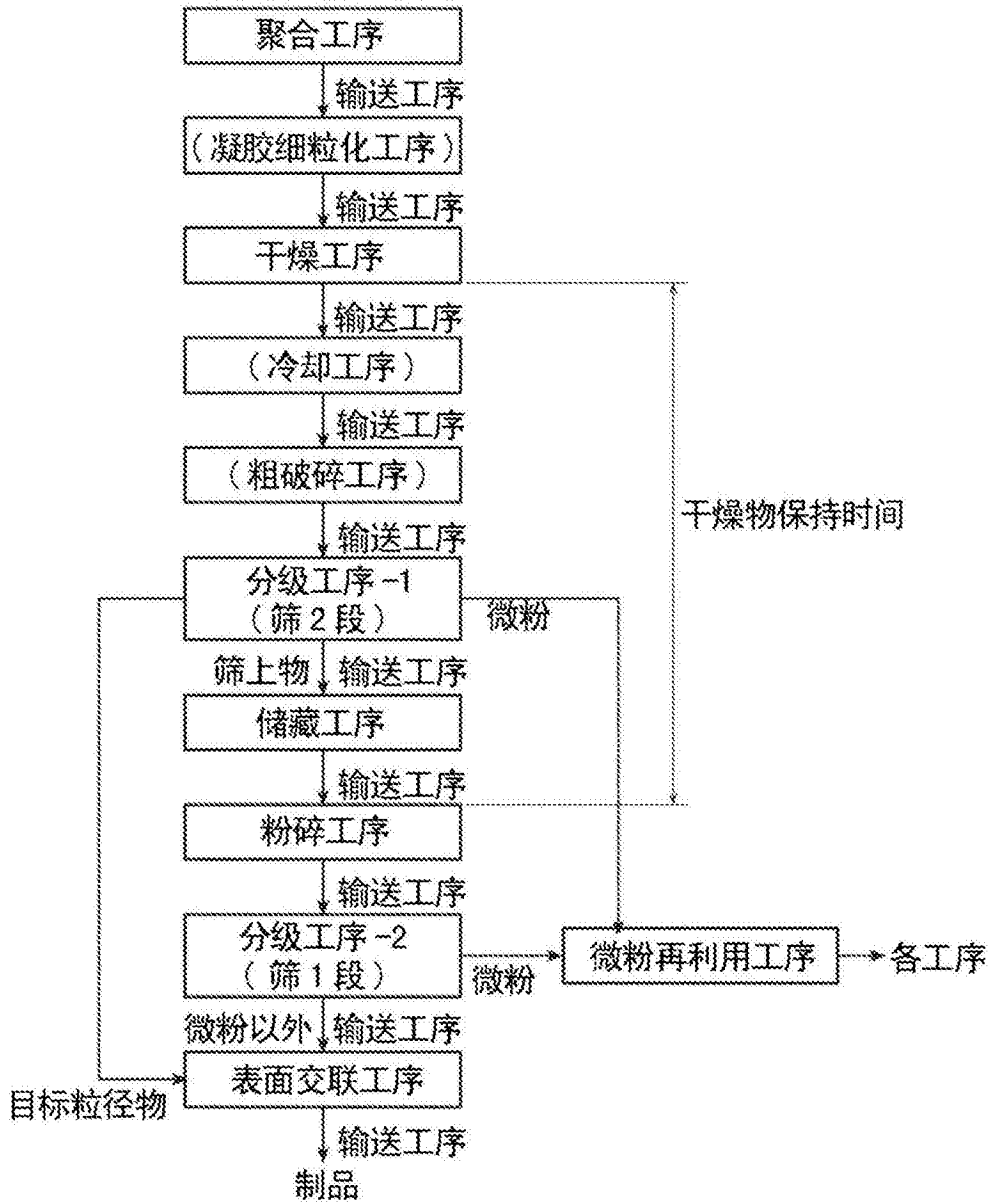


图10

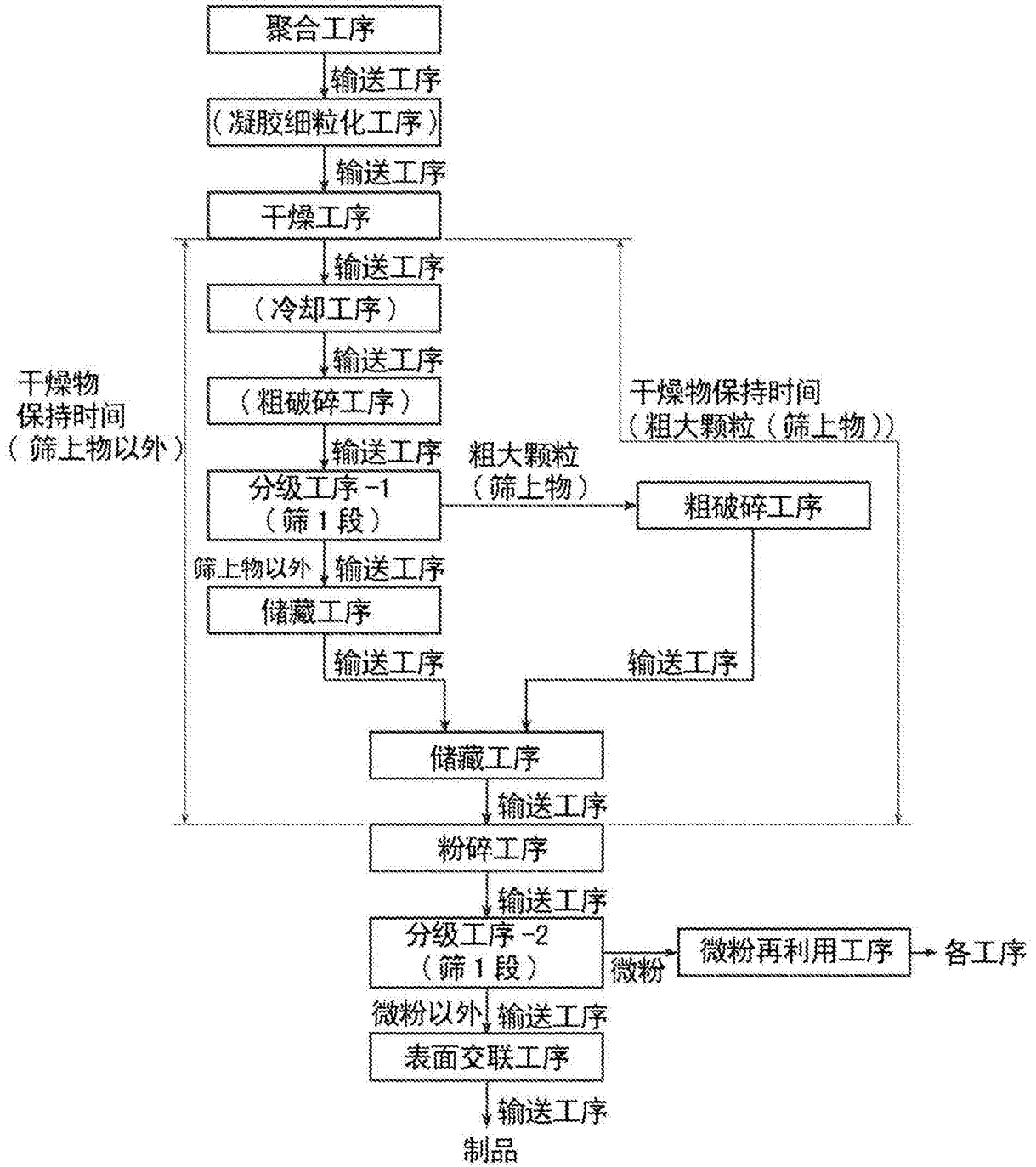


图11

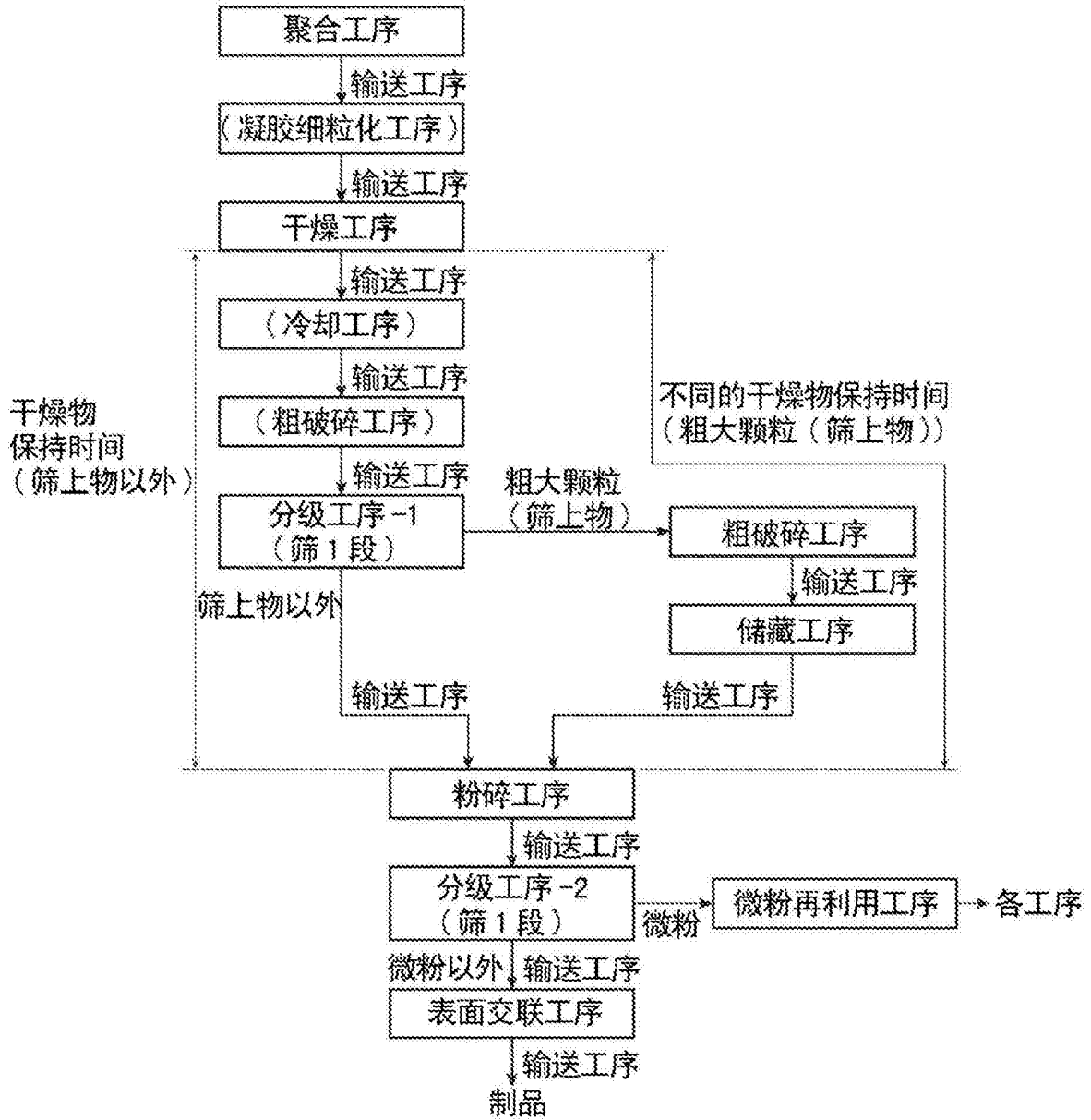


图12

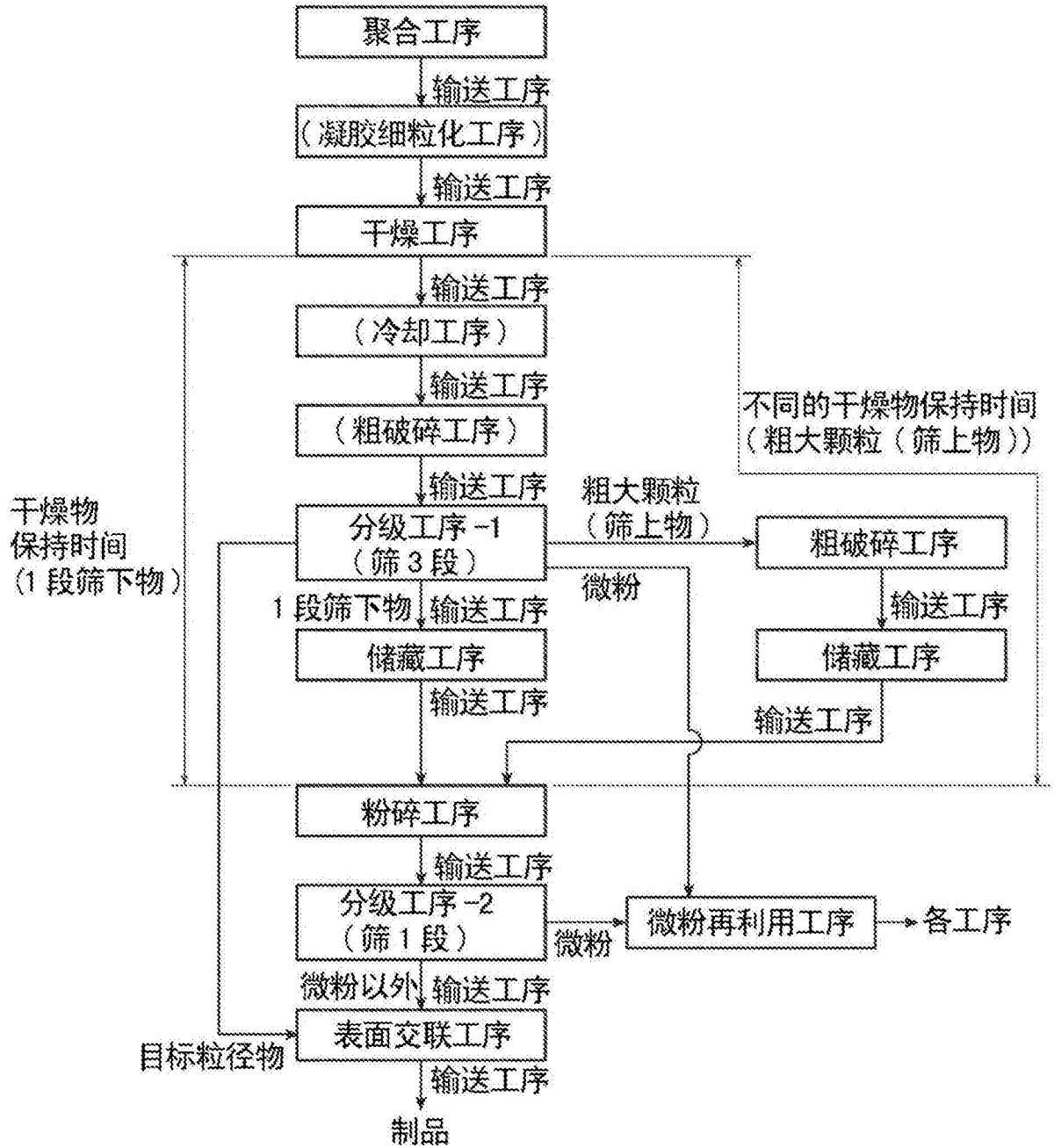


图13

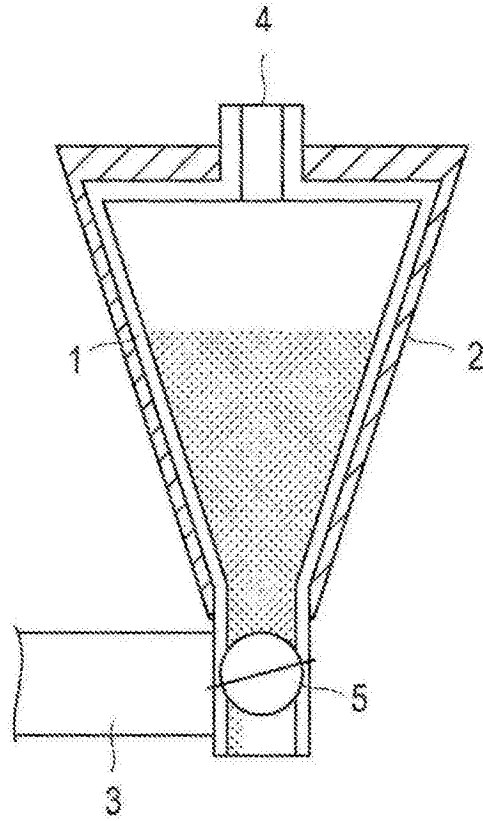


图14