



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106103495 B

(45)授权公告日 2017.12.29

(21)申请号 201580011773.2

(22)申请日 2015.03.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106103495 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(30)优先权数据
2014-040651 2014.03.03 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.08.31

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/056104 2015.03.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/133440 JA 2015.09.11

(73)专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

(72)发明人 松本智嗣 石崎邦彦 藤野真一

(74)专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司 11012

代理人 黄泽雄 尹吉伟

(51)Int.Cl.
C08F 2/10(2006.01)
C08F 20/06(2006.01)

审查员 闫海超

权利要求书1页 说明书32页

(54)发明名称

聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种通过提高向单体添加的添加剂及/或气泡的添加效率,从而在保持高生产性的状态下制造高物性的吸水性树脂、聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的方法。制备单体水溶液的工序包含水溶液的准备工序、以及不溶性添加剂及/或气泡的添加工序。从添加不溶性添加剂及/或气泡时至聚合开始时的滞留时间为1~60秒。

1. 一种聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的制造方法,其包含:

制备单体水溶液的工序,其中,该单体水溶液通过交联聚合而成为含水凝胶状交联聚合物;

使上述单体水溶液进行聚合以得到含水凝胶状交联聚合物的聚合工序;及

对上述含水凝胶状交联聚合物进行干燥以得到干燥聚合物的工序,

并且,

上述制备单体水溶液的工序包含(a)水溶液的准备工序、及(b)不溶性添加剂及/或气泡的添加工序,

从在(b)不溶性添加剂及/或气泡的添加工序中添加不溶性添加剂及/或气泡时起、至在聚合工序中开始聚合时为止的滞留时间为1~60秒,并且,所述添加不溶性添加剂及/或气泡时规定为该不溶性添加剂及/或气泡与水溶液接触的时刻,

所述开始聚合时规定为由于聚合热而使单体水溶液的温度开始上升的时刻;

所述聚合工序为连续聚合。

2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,经上述不溶性添加剂及/或气泡的添加工序而成的混合液中,水的含量为50重量%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,上述不溶性添加剂是从内部交联剂、聚合引发剂、还原剂、链转移剂、发泡剂、表面活性剂、螯合剂、无机微粒及高分子中选出的至少1种。

4. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,上述不溶性添加剂相对于25℃的水的溶解度为10g/l以下。

5. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,上述不溶性添加剂相对于25℃的丙烯酸钠盐的40重量%水溶液的溶解度为10g/l以下,其中该丙烯酸钠盐的中和率为70摩尔%。

6. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,上述聚合工序为连续带式聚合或连续捏合式聚合。

7. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,上述不溶性添加剂及/或气泡的添加工序的水溶液的温度为40℃以上且沸点以下。

8. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,以1000以上的搅拌下的雷诺数,对经上述不溶性添加剂及/或气泡的添加工序而成的混合液进行搅拌。

9. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,经上述不溶性添加剂及/或气泡的添加工序而成的混合液的混合手段为强制搅拌。

聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的制造方法。更具体地,本发明涉及在保持高生产性的同时制造具有高物性且安全性高的吸水性树脂的方法。

背景技术

[0002] 吸水性树脂(SAP:Super Absorbent Polymer:超吸收性聚合物)是具有水溶胀性的不溶水性高分子凝胶化剂,广泛用于纸尿裤及生理用卫生巾等卫生用品、农园艺用保水剂、工业用阻水剂等吸收剂的用途中。

[0003] 上述吸水性树脂是以多种单体及亲水性高分子为原料来进行制造的,其中,由于以丙烯酸及其盐为单体的聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的吸水性能高,因此在工业上生产得最多。上述吸水性树脂经过聚合、干燥、粉碎、分级、表面交联等各种工序,被制造为颗粒状的产品(非专利文献1)。此外,随着作为该吸水性树脂主要用途的纸尿裤的高性能化,也要求上述吸水性树脂具备更多功能(物性)。所要求的物性不单指高吸水倍率,具体还可举出凝胶强度、可溶水成分量、吸水速度、加压下吸水倍率、渗液性、粒度分布、耐尿性、抗菌性、耐冲击性(耐损伤性)、粉体流动性、除臭性、耐着色性(白度)、低粉尘性等。

[0004] 另外,以往也有些为了提高上述吸水性树脂的生产性(特别是聚合性)及吸水性能而向单体中添加添加剂的技术提案。

[0005] 具体地有关于作为添加剂的内部交联剂的技术、即利用分散剂使内部交联剂分散的技术(专利文献1)、将反应机制不同的内部交联剂并用的技术(专利文献2、3)、规定从添加内部交联剂至投入聚合机的时间的技术(专利文献4)等的提案。

[0006] 此外,还有关于作为添加剂的聚合引发剂的技术、即关于具有苯甲酰基的光聚合引发剂的技术(专利文献5)、连续添加聚合引发剂的技术(专利文献6)、将聚合引发剂稀释添加的技术(专利文献7)等的提案。

[0007] 此外,还有关于作为添加剂的还原剂的技术、即添加亚磺酸衍生物来进行聚合的技术(专利文献8)、利用还原剂降低氧浓度来进行聚合的技术(专利文献9)、在聚合机内添加还原剂的技术(专利文献10)等的提案。

[0008] 此外,还有关于作为添加剂的链转移剂的技术、即在反相悬浮聚合中使用链转移剂的技术(专利文献11)、使用次磷酸的技术(专利文献12、13)、使用硫醇化合物的技术(专利文献14)等的提案。

[0009] 此外,还有关于作为添加剂的表面活性剂的技术、即使用含氟表面活性剂的技术(专利文献15)、使用有机金属表面活性剂的技术(专利文献16)、在存在表面活性剂的状态下降低气体溶解度的技术(专利文献17)等的提案。

[0010] 此外,还有关于作为添加剂的螯合剂的技术、即在存在特定的螯合剂的状态下进行聚合的技术(专利文献18、19)、控制铁离子与螯合剂的定量比值的技术(专利文献20)等的提案。

[0011] 此外,还有关于作为添加剂的不溶水性高分子(特别是吸水性树脂微粉)及纤维状

物的技术、即向单体水溶液中添加吸水性树脂微粉来进行聚合的技术(专利文献21~25)、向单体水溶液中添加淀粉来进行聚合的技术(专利文献26)、向单体水溶液中添加纤维状物来进行聚合的技术(专利文献27)等的提案。

[0012] 此外,还有关于作为添加剂的无机微粒的技术、即对含有不溶性固形物的单体水溶液进行高温聚合的技术(专利文献21)、添加无机微粒来进行聚合的技术(专利文献28)等的提案。

[0013] 此外,还有关于作为添加剂的发泡剂(气体发生剂)的技术、即使用碳酸盐的技术(专利文献29)、使用封囊发泡剂的技术(专利文献30)、在存在发泡剂的状态下进行反相悬浮聚合的技术(专利文献31)、使用偶氮化合物的技术(专利文献32、33)、将固体偶氮化合物分散入单体水溶液的技术(专利文献34)等的提案。

[0014] 另外,作为提高吸水性树脂吸水速度的技术,还有关于气体连续混合方法的技术(专利文献35、36)、在存在表面活性剂及增溶剂的状态下对气泡进行分散的技术(专利文献37)、导入微泡的技术(专利文献38)、利用微反应器进行气体混合的技术(专利文献39)、在减压条件下将气体溶解入单体水溶液的技术(专利文献40)等的提案。

[0015] (现有技术文献)

[0016] (专利文献)

[0017] 专利文献1:日本国公开专利公报“特开平1-146902号公报(1989年6月8日公开)”

[0018] 专利文献2:国际公开第2008/114848号小册子

[0019] 专利文献3:国际公开第2008/114847号小册子

[0020] 专利文献4:日本国公表专利公报“特表2009-507118号公报(2009年2月19日公开)”

[0021] 专利文献5:日本国公开专利公报“特开平8-092307号公报(1996年4月9日公开)”

[0022] 专利文献6:日本国公开专利公报“特开2004-155963号公报(2004年6月3日公开)”

[0023] 专利文献7:国际公开第2009/123193号小册子

[0024] 专利文献8:日本国公表专利公报“特表2006-521431号公报(2006年9月21日公开)”

[0025] 专利文献9:日本国公表专利公报“特表2009-507119号公报(2009年2月19日公开)”

[0026] 专利文献10:日本国公表专利公报“特表2009-507096号公报(2009年2月19日公开)”

[0027] 专利文献11:美国专利第4698404号说明书

[0028] 专利文献12:日本国公开专利公报“特开平2-255804号公报(1990年10月16日公开)”

[0029] 专利文献13:日本国公开专利公报“特开平2-300210号公报(1990年12月12日公开)”

[0030] 专利文献14:日本国公开专利公报“特开平8-253518号公报(1996年10月1日公开)”

[0031] 专利文献15:日本国公开专利公报“特开平10-057805号公报(1998年3月3日公开)”

- [0032] 专利文献16:日本国公开专利公报“特开平10-251308号公报(1998年9月22日公开)”
- [0033] 专利文献17:国际公开第2011/078298号小册子
- [0034] 专利文献18:日本国公开专利公报“特开平8-283318号公报(1996年10月29日公开)”
- [0035] 专利文献19:日本国公开专利公报“特开2000-038407号公报(2000年2月8日公开)”
- [0036] 专利文献20:国际公开第2011/120746号小册子
- [0037] 专利文献21:日本国公开专利公报“特开2007-284675号公报(2007年11月1日公开)”
- [0038] 专利文献22:日本国公表专利公报“特表2011-505436号公报(2011年2月24日公开)”
- [0039] 专利文献23:日本国公表专利公报“特表2009-528412号公报(2009年8月6日公开)”
- [0040] 专利文献24:日本国公表专利公报“特表2006-503134号公报(2006年1月26日公开)”
- [0041] 专利文献25:日本国公开专利公报“特开平3-052903号公报(1991年3月7日公开)”
- [0042] 专利文献26:日本国公开专利公报“特开平4-227705号公报(1992年8月17日公开)”
- [0043] 专利文献27:日本国公开专利公报“特开平5-508674号公报(1993年12月2日公开)”
- [0044] 专利文献28:日本国公开专利公报“特表平6-510551号公报(1994年11月24日公开)”
- [0045] 专利文献29:日本国公开专利公报“特开平5-237378号公报(1993年9月17日公开)”
- [0046] 专利文献30:日本国公表专利公报“特表2007-514833号公报(2007年6月7日公开)”
- [0047] 专利文献31:日本国公表专利公报“特表2009-280668号公报(2009年12月3日公开)”
- [0048] 专利文献32:日本国公表专利公报“特表平9-507085号公报(1997年7月15日公开)”
- [0049] 专利文献33:日本国公开专利公报“特开平11-147902号公报(1999年6月2日公开)”
- [0050] 专利文献34:国际公开第1996/17884号小册子
- [0051] 专利文献35:国际公开第2012/156242号小册子
- [0052] 专利文献36:日本国公开专利公报“特开平10-251310号公报(1998年9月22日公开)”
- [0053] 专利文献37:日本国公表专利公报“特表2009-507117号公报(2009年2月19日公开)”

- [0054] 专利文献38:国际公开第2010/095427号小册子
- [0055] 专利文献39:日本国公表专利公报“特表2011-519381号公报(2011年7月7日公开)”
- [0056] 专利文献40:日本国公表专利公报“特表2002-538254号公报(2002年11月12日公开)”
- [0057] (非专利文献)
- [0058] 非专利文献1:Modern Superabsorbent Polymer Technology(1998),p69~117

发明内容

[0059] (发明所要解决的问题)

[0060] 但是,在上述现有技术中,即使假设将添加剂及/或气泡导入单体水溶液中,也无法充分提高生产性及吸水性能。另外,如果要增加添加剂及/或气泡的导入量,则相反会导致生产性下降,或者由于添加剂的残留而引起臭气或在安全性上出现问题。

[0061] 例如,在添加剂为内部交联剂时,虽然已经探讨了追加分散剂或反应机制不同的内部交联剂,控制投入聚合机之前的时间等各种条件,但是或者需要新的化合物,或者无法提高效果。

[0062] 此外,关于内部交联剂之外的添加剂,只进行了关于极少一部分化合物的探讨,而其他化合物在很多情况下无法发挥效果。

[0063] 对此,本发明的目的是提供一种通过提高向单体添加的添加剂及/或气泡的添加效率,从而在保持高生产性的状态下制造高物性的吸水性树脂、特别是聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的方法。

[0064] (用以解决问题的方案)

[0065] 为解决上述课题,经本发明人的锐意探讨的结果,发现在使用特定的添加剂时会发生上述问题,另外,还发现在将不溶性添加剂及/或气泡添加入单体水溶液之中时,随着时间的经过,添加剂及/或气泡会发生不均匀现象,以及发现随着聚合开始,不均匀现象会停止,从而完成了本发明。

[0066] 即,本发明的聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的制造方法包含:制备单体水溶液的工序,其中,该单体水溶液通过交联聚合而成为含水凝胶状交联聚合物;使上述单体水溶液进行聚合以得到含水凝胶状交联聚合物的工序;及对上述含水凝胶状交联聚合物进行干燥以得到干燥聚合物的工序,并且,上述制备单体水溶液的工序包含(a)水溶液的准备工序、及(b)不溶性添加剂及/或气泡的添加工序;从在(b)不溶性添加剂及/或气泡的添加工序中添加不溶性添加剂及/或气泡时、至在聚合工序中开始聚合时的停滞时间为1~60秒。

[0067] (发明的效果)

[0068] 根据本发明,通过提高向单体中添加的添加剂及/或气泡的添加效率,从而能够在保持高生产性的状态下制造高物性的吸水性树脂。

具体实施方式

[0069] 以下详细说明本发明的聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的制造方法。但本发明的范围并不拘泥于这些说明,除后文例示的内容外,也能在无损本发明主旨的范围下适当地变更、

实施。具体而言,本发明并不限于后述各实施方式,可以在权利要求所示的范围内进行各种变更,适当组合不同实施方式中各自公开的技术方案而得到的实施方式也包含在本发明的技术范围内。

[0070] (1)术语的定义

[0071] (1-1)“吸水性树脂”

[0072] 本发明中的“吸水性树脂”是指水溶胀性的不溶性高分子凝胶化剂,是指满足以下物性的吸水性树脂。即满足以下物性的高分子凝胶化剂:ERT441.2-02所规定的作为“水溶胀性”指标的CRC为5g/g以上、以及ERT470.2-02所规定的作为“不溶性”指标的Ext为50重量%以下。

[0073] 此外,本发明中的吸水性树脂并不限定其全量(100重量%)为聚合物,也可以是在满足上述物性(CRC,Ext)的范围下包含添加剂等的吸水性树脂组合物。

[0074] 进而,本发明中的吸水性树脂并不限指最终产品,也指吸水性树脂制造工序中的中间体(例如聚合后的含水凝胶状交联聚合物、干燥后的干燥聚合物、表面交联前的吸水性树脂粉末等),与上述吸水性树脂组合物一起,将这些产物一并总称为“吸水性树脂”。另外,关于吸水性树脂的形状,可列举片状、纤维状、膜状、颗粒状、凝胶状等,本发明中优选颗粒状的吸水性树脂。

[0075] (1-2)“聚丙烯酸(盐)”

[0076] 本发明中的“聚丙烯酸(盐)”是指聚丙烯酸及/或其盐,其是以作为重复单元的丙烯酸及/或其盐(以下称为“丙烯酸(盐)”)为主成分且含有作为任意成分的接枝成分的聚合物。

[0077] 另外,上述“主成分”是指:相对于供进行聚合的全部单体(内部交联剂除外),丙烯酸(盐)的用量(含量)通常为50~100摩尔%,优选70~100摩尔%,进而优选90~100摩尔%,尤其优选实质上为100摩尔%。

[0078] (1-3)“EDANA”及“ERT”

[0079] “EDANA”是欧洲无纺布工业协会(European Disposables and Nonwovens Associations)的简称。“ERT”是欧洲标准(基本为世界标准)下的吸水性树脂的测定方法(EDANA Recommended Test Methods)的简称。在本发明中,只要没有特别指出,则均是依据ERT正本(公知文献:2002年改定版)来测定吸水性树脂的物性。

[0080] (1-3-1)“CRC”(ERT441.2-02)

[0081] “CRC”是离心机维持量(Centrifuge Retention Capacity)的简称,意指吸水性树脂的无加压下吸水倍率(有时也称为“吸水倍率”)。

[0082] 具体是指,将吸水性树脂0.2g放入无纺布袋后,将该无纺布袋在过剩量的0.9重量%氯化钠水溶液中浸渍30分钟来使其自由溶胀,之后用离心机(250G)去除水分后的吸水倍率(单位:g/g)。

[0083] (1-3-2)“AAP”(ERT442.2-02)

[0084] “AAP”是抗压吸收性(Absorption Against Pressure)的简称,意指吸水性树脂的加压下吸水倍率。

[0085] 具体是指,在2.06kPa(21g/cm²、0.3psi)的负重下,使吸水性树脂0.9g在过剩量的0.9重量%氯化钠水溶液中溶胀1小时后的吸水倍率(单位:g/g)。另外,有时会根据情况将

负重条件变更为4.83kPa (49g/cm²、0.7psi) 来进行测定。另外,ERT442.2-02中将加压下吸水倍率标记为Absorption Under Pressure,但是实质上为同一内容。

[0086] (1-3-3) “PSD” (ERT420.2-02)

[0087] “PSD”是粒度分布 (Particle Size Distribution) 的简称,意指经筛分级而测得的吸水性树脂的粒度分布。

[0088] 另外,重均粒径 (D50) 及粒度分布的对数标准差 ($\sigma\zeta$) 是通过与美国专利第7638570号中公开的“(3) Mass-Average Particle Diameter (D50) and Logarithmic Standard Deviation ($\sigma\zeta$) of Particle Diameter Distribution”相同的方法进行测定的。

[0089] (1-3-4) “Ext” (ERT470.2-02)

[0090] “Ext”是可萃取性 (Extractables) 的简称,意指吸水性树脂的可溶水成分量(可溶水成分的量)。

[0091] 具体是指,将吸水性树脂1.0g添加进0.9重量%氯化钠水溶液200ml中并在500rpm下搅拌16小时后的聚合物溶解量(单位:重量%)。该聚合物溶解量是通过pH滴定来测定的。

[0092] (1-3-5) “湿量 (Moisture content)” (ERT430.2-02)”

[0093] “湿量 (Moisture content)”意指吸水性树脂的含水率。

[0094] 具体是指:将吸水性树脂4.0g在105℃下干燥3小时并根据干燥后的减少量所算出的值(单位:重量%)。另外,有时也分别将吸水性树脂变更为1g,将干燥温度变更为180℃来进行测定。

[0095] (1-3-6) “残余单体 (Residual Monomers)” (ERT410.2-02)

[0096] “残余单体 (Residual Monomers)”意指吸水性树脂中残留的单体 (Monomers) 量(以下称为“残留单体量”)。

[0097] 具体是指,将吸水性树脂1.0g添加进0.9重量%氯化钠水溶液200ml中并在500rpm下搅拌1小时后所溶解的残留单体的量(单位:ppm)。该溶解的残留单体的量是使用高效液相色谱法 (HPLC) 测定的。

[0098] (1-4) “吸水速度”

[0099] 本发明中的吸水性树脂的“吸水速度”意指以“FSR”(单位:g/g/s)或“涡流 (Vortex)”(单位:秒)为准所测定的吸水速度。另外,“FSR”是自由溶胀率 (Free Swell Rate) 的简称。关于具体的测定方法,将在后述的实施例中说明。

[0100] (1-5) 其他

[0101] 在本说明书中,表示范围的“X~Y”是指“X以上Y以下”。另外,只要没有特别注释,重量单位的“t(吨)”是指“公吨 (Metric ton)”,而“ppm”是指“重量ppm”或“质量ppm”。此外,“重量”与“质量”,“重量份”与“质量份”,“重量%”与“质量%”分别作为同义词处理。此外,“某酸(盐)”是指“某酸及/或其盐”,“(甲基)丙烯”是指“丙烯及/或甲基丙烯”。

[0102] (2)聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的制造方法

[0103] 以下,说明本发明的聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的制造方法。

[0104] (2-1) 单体水溶液的制备工序

[0105] 本工序是制备通过交联聚合而成为含水凝胶状交联轴聚合物的单体水溶液的工序,包含以下(a)~(c)中至少1个工序。更详细地,第1发明中,制备单体水溶液的该工序包含下列的(a)及(b),第2发明中,制备单体水溶液的该工序包含下列所有的(a)~(c)。另外,在得

到的吸水性树脂的吸水性能不过低的范围内,也可以使用单体的浆液,但是在本说明书中是就单体水溶液进行说明。

[0106] (a) 水溶液的准备工序

[0107] (b) 不溶性添加剂及/或气泡的添加工序

[0108] (c) 增加水的含量的工序

[0109] 另外,上述“(a) 水溶液的准备工序”中的“水溶液”是指被添加内部交联剂、聚合引发剂、还原剂、链转移剂、发泡剂、表面活性剂、螯合剂、无机微粒、高分子等不溶性添加剂及/或气泡前的液体。另一方面,水溶性聚合引发剂等吸水性树脂的原料全部添加后的液体称为“单体水溶液”。换言之,“单体水溶液”是指添加了单体、及包含聚合引发剂在内的所有添加剂的液体,即,所有的原料均添加了的即将供聚合的液体。

[0110] 因此,在本发明中,上述“水溶液”与“单体水溶液”所指的对象物是不同的。

[0111] 此外,为便于区分,将添加了上述不溶性添加剂及/或气泡的液体称为“混合液”,另外,将经过“(c) 增加水的含量的工序”而得到的液体称为“追加混合液”。

[0112] 此外,上述“单体水溶液”是指包含作为单体主成分的丙烯酸(盐)的液体,该“主成分”是指:相对于供应给吸水性树脂的聚合反应的全部单体(内部交联剂除外),丙烯酸(盐)的含量(用量)优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进而优选为90摩尔%以上(上限为100摩尔%)。

[0113] (a) 水溶液的准备工序

[0114] 本工序是被添加不溶性交联剂、不溶性聚合引发剂、不溶性还原剂、不溶性链转移剂、不溶性发泡剂、不溶性表面活性剂、不溶性螯合剂、不溶性无机微粒或不溶性高分子等不溶性添加剂前的液体的准备工序,是至少准备丙烯酸(盐)水溶液的工序。

[0115] 具体可列举丙烯酸(盐)与水的混合、利用碱性组合物对丙烯酸进行的中和、丙烯酸(盐)水溶液的购入及运送等。此外,也可以添加水溶性添加剂。即,可以添加水溶性内部交联剂、水溶性聚合引发剂、水溶性还原剂、水溶性链转移剂、水溶性发泡剂、水溶性表面活性剂、水溶性螯合剂、水溶性无机微粒或水溶性高分子等水溶性添加剂。另外,此处的水溶性添加剂是指除后述的“不溶性添加剂”之外的添加剂。

[0116] (丙烯酸(盐))

[0117] 从得到的吸水性树脂的物性及生产性的观点来看,本发明使用丙烯酸(盐)作为单体。

[0118] 作为上述“丙烯酸”,可以使用含有阻聚剂及/或杂质等微量成分的公知的丙烯酸。该阻聚剂并无特别限制,优选为甲氧基酚类,更优选为对甲氧基酚类(p-甲氧基酚类)。此外,从丙烯酸的聚合性及吸水性树脂的色调的观点来看,上述阻聚剂的用量优选为200ppm以下,更优选为10~160ppm,进而优选为20~100ppm。另外,关于丙烯酸中的杂质,美国专利申请公开第2008/0161512号中公开的化合物适用于本发明。

[0119] 此外,上述“丙烯酸盐”是使用下列碱性组合物来中和上述丙烯酸而成的。该丙烯酸盐可以是市场销售的丙烯酸盐(例如,丙烯酸钠),也可以是在吸水性树脂的制造设备内中和而成的。

[0120] (碱性组合物)

[0121] 在本发明中，“碱性组合物”是指含有碱性化合物的组合物，例如市场销售的氢氧化钠水溶液等即属于“碱性组合物”。

[0122] 上述碱性化合物具体可列举碱金属的碳酸盐或碳酸氢盐、碱金属的氢氧化物、氨、有机胺等。其中，从得到的吸水性树脂的物性的观点来看，上述碱性化合物最好为强碱性。即，上述碱性化合物更优选为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等碱金属的氢氧化物，尤其优选为氢氧化钠。

[0123] (中和)

[0124] 为了得到丙烯酸盐，在本发明中也可以用碱性组合物来中和丙烯酸。另外，关于该中和，可以选择对丙烯酸进行的中和(聚合前)及对丙烯酸交联聚合后得到的含水凝胶状交联聚合物进行的中和(聚合后)(以下称为“后中和”)中的一种，或者也可以将两种中和并用。

[0125] 此外，上述中和可以是连续式也可以是批次式，并无特别限制。但是从生产效率等的观点来看，优选为连续式。

[0126] 另外，关于进行中和的装置、中和温度、滞留时间等条件，国际公开第2009/123197号及美国专利申请公开第2008/0194863号中公开的条件也适用于本发明。

[0127] 相对于单体的酸基，本发明中的中和率优选为10~90摩尔%，更优选为40~85摩尔%，进而优选为50~80摩尔%，特别优选为60~75摩尔%。该中和率低于10摩尔%时，吸水倍率可能显著降低。另一方面，该中和率超过90摩尔%时，则可能无法得到加压下吸水倍率高的吸水性树脂。

[0128] 在后中和情况下，上述中和率也同样要求。此外，上述中和率也适用于作为最终产品的吸水性树脂。

[0129] (其他单体)

[0130] 在本发明中，可以将美国专利申请公开第2005/0215734号中公开的化合物(但是丙烯酸除外)作为“其他单体”来与上述丙烯酸(盐)并用，以制造吸水性树脂。另外，使用本发明的制造方法而得到的吸水性树脂也包括将水溶性或疏水性不饱和单体作为共聚成分的吸水性树脂。

[0131] (水溶液)

[0132] 在本发明中，在经水溶液的准备工序得到的水溶液中，水的含量优选为50重量%以上、80重量%以下。

[0133] (b) 不溶性添加剂及/或气泡的添加工序

[0134] 本工序是向上述(a)水溶液的准备工序中得到的“水溶液”添加不溶性添加剂及/或气泡以得到混合液的工序。

[0135] (不溶性添加剂)

[0136] 在本发明中，“不溶性添加剂”是指：相对于25℃的水的溶解度优选为10g/l以下，更优选为1g/l以下，进而优选为0.1g/l以下的添加剂。内部交联剂、聚合引发剂、还原剂、链转移剂、发泡剂、表面活性剂、螯合剂、无机微粒及高分子等化合物即属于该添加剂。

[0137] 此外，在本发明中，在本工序中并用2种以上的上述添加剂时，其中至少1种为不溶性即可。

[0138] 另外，上述添加剂优选为从内部交联剂、聚合引发剂、还原剂、链转移剂、发泡剂、

表面活性剂、螯合剂、无机微粒及高分子等中选出的至少1种,更优选为从内部交联剂、聚合引发剂、螯合剂中选出的至少1种,进而优选为不溶性螯合剂。

[0139] 此外,相对于25℃的丙烯酸钠盐(中和率70摩尔%)40重量%水溶液,上述不溶性添加剂的溶解度优选为10g/l以下,更优选为1g/l以下,进而优选为0.1g/l以下。

[0140] 此外,在将上述不溶性添加剂添加入上述水溶液之中时,并不排除使用水溶性添加剂,根据预期的目的,可以区分使用不溶性添加剂与水溶性添加剂,也可以并用不溶性添加剂与水溶性添加剂。即,关于在本工序中将上述不溶性添加剂添加入上述水溶液的情况,既可以是在上述水溶液的制备工序中已添加过水溶性添加剂,也可以是在本工序中并用水溶性添加剂与不溶性添加剂,还可以是这两种方案均采用。

[0141] 此外,可以将不溶性添加剂以本来的状态直接添加入上述水溶液之中,但是从处理性的观点来看,优选以丙烯酸溶液或丙烯酸分散液的状态进行添加。

[0142] 另外,如果不溶性添加剂的添加效率低,那么由于不溶性添加剂用量的增加会引起成本增加及安全性问题。但是,本发明取得了能够减少这些问题发生的这一更显著的效果。

[0143] (内部交联剂)

[0144] 本发明使用的内部交联剂可适用美国专利第6241928号中公开的化合物。考虑到反应性,可从这些化合物中选出1种或2种以上的化合物。此外,从得到的吸水性树脂的吸水性能等的观点来看,优选使用具有(聚)亚烷基甘醇结构单元且具有2个以上聚合性不饱和基的化合物作为内部交联剂。

[0145] 作为上述聚合性不饱和基,优选烯丙基、(甲基)丙烯酸酯基,更优选(甲基)丙烯酸酯基。此外,从处理性的观点来看,上述聚亚烷基甘醇结构单元优选为聚乙二醇。 n 数(氧亚烷基的平均加成摩尔数)优选为1~100,更优选为6~50。

[0146] 此外,考虑到预期的热稳定性,可以对2个以上的聚合性不饱和基之间的构造进行选择。例如,与聚亚烷基甘醇等骨架中含有氧原子的化合物相比,骨架中不含氧原子而只是在末端具有羟基的多元醇有热稳定性优越的倾向。另外,该多元醇优选为C4~10(碳原子数为4~10个)的二醇或三醇(烷烃中2个或3个氢原子被羟基取代了的产物)。

[0147] 因此,在本发明中使用不溶性内部交联剂时,使用的是C4~10的二醇或三醇、C4~10的二烯丙基醚或三烯丙基醚、C4~10的二(甲基)丙烯酸酯或三(甲基)丙烯酸酯。

[0148] 相对于单体总量,上述内部交联剂的用量优选为0.0001~10摩尔%,更优选为0.001~1摩尔%。将该用量设定在上述范围内,则可以得到预期的吸水性树脂。另外,该用量如果过少,会导致凝胶强度过低而出现可溶水成分量增加的倾向,该用量如果过多,会出现吸水倍率低的倾向,因此不优选。

[0149] 本发明中优选适用的方法为:制备预先添加了规定量的内部交联剂的单体水溶液,在聚合的同时进行交联反应。本发明特别优选内部交联剂为不溶性内部交联剂。

[0150] 另一方面,除上述手法之外,也可以采用在聚合中或聚合后添加内部交联剂的后交联方法、使用自由基聚合引发剂的自由基交联方法、使用电子束及紫外线等活性能量射线的放射线交联方法等。此外,也可以并用这些方法。

[0151] (螯合剂)

[0152] 作为本发明中使用的螯合剂,可运用国际公开第2011/040530号中公开的化合物。

[0153] 另外,如果使用后述的热分解性聚合引发剂,由于上述碱性组合物等含有的铁离子,有时会出现聚合性降低的现象,因此优选使用螯合剂。

[0154] 相对于单体总量,上述螯合剂的用量优选为5重量%以下,更优选为1重量%以下,进而优选为0.5重量%以下,特别优选为0.1重量%以下(下限为0重量%)。

[0155] (聚合引发剂)

[0156] 作为本发明中使用的聚合引发剂,可运用美国专利第7265190号中公开的化合物。考虑到聚合方式等,可从这些化合物中选出1种或2种以上的化合物。另外,该聚合引发剂可列举热分解型聚合引发剂、光分解型聚合引发剂、或并用了促进上述聚合引发剂分解的还原剂的氧化还原体系聚合引发剂等。

[0157] 此外,在本发明中,从聚合引发剂的处理性及吸水性树脂的物性的观点来看,优选使用水溶性聚合引发剂。该水溶性聚合引发剂优选为过氧化物或偶氮化合物,更优选为过氧化物,进而优选为过硫酸盐。另外,上述水溶性聚合引发剂优选在即将供应给聚合机之前进行添加。

[0158] 另一方面,不溶性聚合引发剂优选为光分解型聚合引发剂,更优选为苯酮系光分解型聚合引发剂,进而优选为烷基苯酮系光分解型聚合引发剂。另外,上述不溶性聚合引发剂优选与上述水溶性聚合引发剂并用。在并用时,不溶性聚合引发剂的添加地点与水溶性聚合引发剂的添加地点既可以相同,也可以不同,优选在不同地点添加。换言之,在并用时,不溶性聚合引发剂的添加时刻与水溶性聚合引发剂的添加时刻既可以相同,也可以不同,优选为在不同时间点添加。

[0159] 相对于单体,上述聚合引发剂的用量优选为0.001~1摩尔%,更优选为0.001~0.5摩尔%。此外,相对于单体,上述还原剂的用量优选为0.0001~0.02摩尔%。

[0160] 此外,本发明中,代替上述聚合引发剂,可以照射放射线、电子束、紫外线等活性能量射线来实施聚合反应,也可以并用这些活性能量射线与聚合引发剂。

[0161] 另外,不仅可以采用将上述聚合引发剂添加入上述水溶液及/或混合液之中的方式,还可以采用在聚合过程中添加上述聚合引发剂的方式,也可以并用这些方式。

[0162] (其他的添加剂)

[0163] 在本发明中,从提高得到的吸水性树脂的物性的观点来看,可以将淀粉、淀粉衍生物、纤维素、纤维素衍生物、聚乙烯醇、聚丙烯酸(盐)、聚丙烯酸(盐)交联聚合物(特别是吸水性树脂微粉)等高分子添加入上述水溶液及/或混合液之中。另外,该高分子可以使用水溶性或不溶性高分子。

[0164] 此外,从吸水性树脂的生产性及渗液性的观点来看,优选将经过分级工序分类回收了的吸水性树脂微粉添加入上述水溶液及/或混合液之中。另外,可以直接以原本的状态将水溶性或不溶性高分子添加入上述水溶液及/或混合液之中,但是从处理性的观点来看,优选使其溶解或分散在水性液之中后再添加。

[0165] 相对于单体,上述高分子的用量优选为50重量%以下,更优选为20重量%以下,进而优选为10重量%以下,特别优选为5重量%以下(下限为0重量%)。

[0166] 另外,使用水溶性树脂或吸水性树脂作为上述高分子时,可以得到枝接聚合物或吸水性树脂组合物(例如,淀粉-丙烯酸聚合物、PVA-丙烯酸聚合物等)。这些聚合物、吸水性树脂组合物也属于本发明的范畴。

[0167] 在本发明中,从得到的吸水性树脂的吸水速度的观点来看,可以将碳酸盐、偶氮化合物等发泡剂添加入上述水溶液及/或混合液之中。另外,该发泡剂可以使用水溶性或不溶性发泡剂,但是从吸水速度与渗液性的平衡的观点来看,不溶性发泡剂优选为碱土类金属的碳酸盐、或偶氮化合物,更优选为碱土类金属的碳酸盐,进而优选为碳酸镁或碳酸钙。

[0168] 关于上述碳酸盐,如果其在上述水溶液及/或混合液中的溶解性良好,就会在该水溶液及/或混合液、或者单体水溶液中发泡,所有可能会引起溶解氧浓度过低。结果是虽然提高了聚合性,但是存在着在聚合开始之前气泡消失的可能性。因此,优选将上述碳酸盐与后述的表面活性剂并用。

[0169] 另一方面,不溶性发泡剂在上述水溶液及/或混合液中的溶解性差,所以在该水溶液及/或混合液、或者单体水溶液中生成的气泡不会消失,因此能够得到多孔性吸水性树脂,并且可以提高吸水速度。

[0170] 相对于全部单体,上述发泡剂的用量优选为5重量%以下,更优选为1重量%以下,进而优选为0.5重量%以下,特别优选为0.1重量%以下(下限为0重量%)。

[0171] 在本发明中,从气泡及不溶性添加剂的稳定性的观点来看,可以将表面活性剂添加入上述水溶液及/或混合液之中。另外,该表面活性剂可以使用水溶性或不溶性表面活性剂,但是从吸水速度的观点来看,更优选为不溶性表面活性剂。作为该表面活性剂,可优选列举:疏水性基为C6以上、进而C10~20的烷烃且亲水性基为非离子性或为多价金属盐的表面活性剂。

[0172] 相对于全部单体,上述表面活性剂的用量优选为5重量%以下,更优选为1重量%以下,进而优选为0.5重量%以下,特别优选为0.1重量%以下(下限为0重量%)。

[0173] 在本发明中,从防止尿液引起劣化的观点来看,可以将链转移剂添加入上述水溶液及/或混合液之中。另外,该链转移剂可以使用水溶性或不溶性链转移剂。

[0174] 相对于全部单体,上述链转移剂的用量优选为5重量%以下,更优选为1重量%以下,进而优选为0.5重量%以下,特别优选为0.1重量%以下(下限为0重量%)。

[0175] (气泡)

[0176] 在本发明的“(b)不溶性添加剂及/或气泡的添加工序”中,从聚合性的观点来看,添加的气泡优选为不含氧的气体,更优选为氮及/或二氧化碳,进而优选为氮。

[0177] 此外,从提高得到的吸水性树脂的吸水速度的观点来看,优选将气泡与表面活性剂并用。由于该表面活性剂的存在,能够在单体水溶液中使气泡稳定,从而得到多孔性的吸水性树脂。

[0178] 另外,在使用气泡时,可以使用水溶性添加剂来代替上述不溶性添加剂。

[0179] (不溶性添加剂的添加)

[0180] 在本发明中,上述不溶性添加剂的添加并无特别限制,可以采用以下的添加方式。

[0181] 即,在添加1种不溶性添加剂时,既可以一次添加,也可以分数次添加。另外,在分数次添加时,从最初的添加至最终的添加的时间优选为10秒以内,更优选为5秒以内,进而优选为3秒以内。此外,在添加2种以上的不溶性添加剂时,同样既可以一次性同时添加,也可以分数次添加。

[0182] 另外,可以在配管内使不溶性添加剂汇合后,再进行追加搅拌,特别是强制搅拌。在这种情况下,从汇合地点到追加搅拌的时间优选为10秒以内,更优选为5秒以内,进而优选为3秒以内。

[0183] (气泡的添加)

[0184] 在本发明中,上述气泡的添加并无特别限制,可以采用以下的添加方式。

[0185] 即,在添加1种气泡时,既可以一次添加,也可以分数次添加。另外,在分数次添加时,从最初的添加至最终的添加的时间优选为10秒以内,更优选为5秒以内,进而优选为3秒以内。此外,在添加2种以上的气泡时,同样既可以一次性同时添加,也可以分数次添加。

[0186] 另外,可以在配管内使气泡汇合后,再进行追加搅拌,特别是强制搅拌。在这种情况下,从汇合地点到追加搅拌的时间优选为10秒以内,更优选为5秒以内,进而优选为3秒以内。

[0187] (不溶性添加剂及/或气泡的添加工序的起点)

[0188] 在本发明中,不溶性添加剂及/或气泡的添加工序的起点为该不溶性添加剂及/或气泡与水溶液最先接触的位置。换言之,不溶性添加剂及/或气泡的添加工序的起点为该不溶性添加剂及/或气泡与水溶液最先接触的时刻。

[0189] 此外,如果分开添加2种以上的不溶性添加剂,或者分开添加1种以上的不溶性添加剂和1种以上的气泡,可根据各不溶性添加剂及/或气泡来分别定义添加工序的起点。因此,后述的停滞时间(1)可根据各不溶性添加剂及/或气泡来分别进行定义。

[0190] (搅拌下的雷诺数)

[0191] 在本发明中,从均匀混合上述不溶性添加剂及/或气泡的观点来看,优选在向上述水溶液中添加规定的不溶性添加剂及/或气泡之后再混合。此时,为了使该不溶性添加剂不沉淀在混合液中,搅拌下的雷诺数优选为1000以上,更优选为2000以上,进而优选为5000以上,特别优选为10000以上。

[0192] 此外,上述混合手段优选为强制搅拌。该“强制搅拌”是指使用动力进行搅拌。

[0193] 此外,在添加了水溶性聚合引发剂之后,或在根据需要添加了其他的水溶性添加剂之后,再将该混合液供应给聚合机。此时,会使用配管,优选在该配管中设置机械搅拌式线性混合装置、静态线性混合装置等,更优选不需要具有提供搅拌动力等的附带设备的静态线性混合装置,该静态线性混合装置具体优选具有静态混合器等无需动力的搅拌单元。在该配管中,静态混合器可以设置一处,也可以设置多处,可以串联或并联连接。

[0194] 此外,从使搅拌下的雷诺数处于上述范围以及防止聚合问题的观点来看,上述配管内的混合液的平均液体输送速度优选为0.1~10m/s,更优选为0.2~5m/s,进而优选为0.3~3m/s。

[0195] (温度)

[0196] 在本发明中,从均匀混合上述不溶性添加剂及/或气泡的观点来看,上述水溶液的温度优选为40℃以上,更优选为50℃以上,进而优选为60℃以上,特别优选为70℃以上,上限优选为沸点,优选在100℃以下的温度下添加上述不溶性添加剂及/或气泡。另外,优选在维持上述温度的状态下,进行后述的高温开始聚合。

[0197] (水的含量)

[0198] 在本发明中,不溶性添加剂及/或气泡的添加工序中得到的混合液中水的含量

优选为50重量%以上、80重量%以下。另外,该水的含量即使低于50重量%,只要经过后述的“增加水的含量的工序”而得到的追加混合液的水的含量为50重量%以上即可。

[0199] 即,本发明的聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的制造方法(第2发明)中可以采用如下方案:上述不溶性添加剂及/或气泡的添加工序中得到的混合液中水的含量低于50重量%,并且经过上述“增加水的含量的工序”而得到的追加混合液的水的含量为50重量%以上。

[0200] (c) 增加水的含量的工序

[0201] 本工序是使上述(b)不溶性添加剂及/或气泡的添加工序中得到的混合液中水的含量增加的工序。

[0202] 具体而言,用上述碱性组物的水溶液中和上述混合液的工序即属于本工序。即,本工序可以用碱水溶液中和丙烯酸(盐)系混合液的工序。由于碱性组物的水溶液带来的水、以及中和反应生成的水,该混合液中水的含量得以增加。

[0203] 即,在本发明的聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的制造方法(第2发明)中,上述增加水的含量的工序优选为用碱水溶液中和丙烯酸(盐)系混合液的工序。

[0204] 上述中和可以分数次进行,例如,如果在第1次中和与第2次中和之间设置工序(b)不溶性添加剂及/或气泡的添加工序,则该第2次中和即属于本工序。

[0205] 此外,在其他的实施方式中,向上述混合液中添加水溶性聚合引发剂及其他的水溶性添加剂时,可以将这些添加剂以水性液方式进行添加,从而增加该混合液中水的含量。

[0206] 进行本工序时,追加混合液的水的含量优选为50重量%以上,更优选为52重量%以上,进而优选为55重量%以上。

[0207] (单体成分的浓度)

[0208] 在本发明中,关于添加了水溶性聚合引发剂等吸水性树脂的原料之后而得的单体水溶液,对该单体水溶液中单体成分的浓度并无特别限制,但从吸水性树脂的吸水性能的观点来看,该单体水溶液中的单体成分的浓度优选为低于50重量%,更优选为低于48重量%,进而优选为低于45重量%。另一方面,从生产性的观点来看,该单体水溶液中的单体成分的浓度优选为10重量%以上,更优选为20重量%以上,进而优选为30重量%以上,特别优选为40重量%以上。

[0209] 此外,在采用水溶液聚合或反相悬浮聚合时,可以根据需要并用水之外的溶剂。在这种情况下,对溶剂的种类并无特别限制。

[0210] 另外,上述“单体成分的浓度”是指按下述式(1)求取的值。式中,单体水溶液的重量中不包含枝接成分、吸水性树脂及反相悬浮聚合时的疏水性溶剂的重量。

[0211] [数式1]

[0212] 单体成分的浓度(重量%) = (单体成分的重量) / (单体水溶液的重量) × 100... (1)

[0213] (2-2) 聚合工序

[0214] 本工序是使上述单体水溶液的制备工序中得到的丙烯酸(盐)系单体水溶液进行聚合,从而得到含水凝胶状交联聚合物(以下称为“含水凝胶”)的工序。

[0215] (滞留时间)

[0216] 在本发明(第1发明)中,将从在上述不溶性添加剂及/或气泡的添加工序中添加不溶性添加剂及/或气泡时起、至聚合工序中聚合开始时为止的时间定义为滞留时间

(1),将滞留时间(1)控制为1~60秒,优选控制为1~50秒,更优选控制为1~40秒,进而优选控制为1~30秒。

[0217] 即,本发明的聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的制造方法(第1发明)包含:制备单体水溶液的工序,其中,该单体水溶液通过交联聚合而成为含水凝胶状交联聚合物;使上述单体水溶液进行聚合以得到含水凝胶状交联聚合物的工序;及对上述含水凝胶状交联聚合物进行干燥以得到干燥聚合物的工序,并且,进一步包含(a)水溶液的准备工序、以及(b)不溶性添加剂及/或气泡的添加工序,其中,从在(b)不溶性添加剂及/或气泡的添加工序中添加不溶性添加剂及/或气泡时起、至在聚合工序中开始聚合时为止的滞留时间(1)为1~60秒。

[0218] 另外,在使用2种以上的不溶性添加剂,或者在使用1种以上的不溶性添加剂和1种以上的气泡时,至少1种不溶性添加剂或者气泡所对应的滞留时间(1)在上述范围内,优选为所有的不溶性添加剂及/或气泡所对应的滞留时间(1)均在上述范围内。使不溶性添加剂及/或气泡所对应的停滞时间(1)处在上述范围内,能够实现本发明提高添加效率的效果。

[0219] 此外,本发明的其他的方法(第2发明)中,将从在上述增加水的含量的工序中添加水性液时起,至在聚合工序中聚合开始时为止的时间定义为滞留时间(2),将滞留时间(2)控制为1~60秒,优选控制为1~50秒,更优选控制为1~40秒,进而优选控制为1~30秒。

[0220] 即,本发明的聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的制造方法(第2发明)包含:制备单体水溶液的工序,其中,该单体水溶液通过交联聚合而成为含水凝胶状交联聚合物;使上述单体水溶液进行聚合以得到含水凝胶状交联聚合物的工序;及对上述含水凝胶状交联聚合物进行干燥以得到干燥聚合物的工序,并且,进一步包含(a)水溶液的准备工序、(b)不溶性添加剂及/或气泡的添加工序、以及(c)增加水的含量的工序其中,从在(c)增加水的含量的工序中添加水性液时起、至在聚合工序中开始聚合时为止的滞留时间(2)为1~60秒。

[0221] 另外,在使用2种以上的不溶性添加剂,或者在使用1种以上的不溶性添加剂和1种以上的气泡时,至少1种不溶性添加剂或者气泡所对应的滞留时间(2)在上述范围内,优选为所有的不溶性添加剂及/或气泡所对应的滞留时间(2)均在上述范围内。使不溶性添加剂及/或气泡所对应的停滞时间(2)处在上述范围内,能够实现本发明提高添加效率的效果。

[0222] 另外,上述“添加不溶性添加剂及/或气泡时”是指该不溶性添加剂及/或气泡与水溶液接触的时刻,“添加水性液时”是指该水性液与混合液接触的时刻。

[0223] 此外,上述“聚合开始时”是指由于聚合热而使单体水溶液的温度开始上升的时刻,特别是指确认到温度上升0.5℃以上时的时刻。此外,在连续聚合时,可以通过在任意的多个点测定该温度来确定“聚合开始时”。另外,优选使用非接触式的温度计来测定该温度。此外,在如下所示的高温开始聚合的情况下,在温度刚开始上升时,有时由于聚合热,会出现由水蒸汽引起的发泡。

[0224] 此外,在连续捏合式聚合时,由于连续捏合式聚合机中生成的颗粒状含水凝胶会沿与生成物整体的前进方向相反的方向冲流(该现象称为“back-mixing(逆混合)”),因此,在本发明中所规定的“聚合开始时”可能会出现单体水溶液与颗粒状含水凝胶共存的状态。在这种情况下,优选测定液面的温度来确定“聚合开始时”的温度。另外,如果该温度难以测

定,可以通过单体水溶液的粘度测定等适当进行处理。即,在温度难以测定的情况下,将由聚合而使单体水溶液的粘度开始上升的时刻作为“聚合开始时”。

[0225] (聚合方式)

[0226] 适用于本发明的聚合方式并无特别限制,从吸水特性及聚合易于控制等的观点来看,优选为气相喷雾聚合、气相液滴聚合、水溶液聚合、反相悬浮聚合,更优选为水溶液聚合、反相悬浮聚合,进而优选为水溶液聚合。其中,特别优选连续水溶液聚合,连续带式聚合及连续捏合式聚合也均适用。

[0227] 关于具体的聚合方式,美国专利第4893999号、美国专利第6241928号、美国专利申请公开第2005/0215734号等中分别公开了连续带式聚合,美国专利第6987151号、美国专利第6710141号等中分别公开了连续捏合式聚合。通过采用这些连续水溶液聚合,可以提高吸水性树脂的生产效率。

[0228] 此外,上述连续水溶液聚合的优选方式可列举“高温开始聚合”或“高浓度聚合”。“高温开始聚合”是指:在单体水溶液的温度优选为40℃以上,更优选为50℃以上,进而优选为60℃以上,特别优选为70℃以上(上限为沸点)的情况下开始聚合的方式。“高浓度聚合”是指:在单体浓度优选为30重量%以上,更优选为35重量%以上,进而优选为40重量%以上,特别优选为42重量%以上(上限为饱和浓度)的条件下进行聚合的方式。也可以并用这些聚合方式。

[0229] 另外,在本发明中,可以在空气环境中进行聚合,但从得到的吸水性树脂的色调的观点来看,优选在氮气或氩气等非活性气体环境进行聚合。在这种情况下,例如,优选将氧浓度控制在1容积%以下。另外,优选非活性气体置换掉单体水溶液中的溶解氧(例如,使溶解氧低于1mg/l)。

[0230] 此外,在本发明中,可以采用向单体水溶液中分散气泡(特别是上述非活性气体等)以进行聚合的发泡聚合。

[0231] 此外,在本发明中,可以提高聚合过程中的固体成分浓度。作为该固体成分浓度的上升指标,通过下述式(2)来定义固体成分上升程度。另外,该固体成分浓度的上升程度优选为1重量%以上,更优选为2重量%以上。

[0232] [数式2]

[0233] 固体成分上升程度(重量%) = (聚合后含水凝胶的固体成分浓度) - (单体水溶液的固体成分浓度) … (2)

[0234] 其中,单体水溶液的固体成分浓度是指按下述式(3)求取的值,式中,聚合体系内的成分是指单体水溶液与枝接成分、吸水性树脂、其他固形物(例如不溶性微粒等),不包括反相悬浮聚合时的疏水性溶剂。

[0235] [数式3]

[0236] 单体水溶液的固体成分浓度(重量%)

[0237] = {(单体成分+枝接成分+吸水性树脂+其他固体成分)的重量} / (聚合体系内的成分重量) × 100 … (3)

[0238] (2-3) 凝胶粉碎工序

[0239] 本工序是使用例如捏合机、绞肉机等螺旋型押出机、切磨机等凝胶粉碎机对上述聚合工序中得到的含水凝胶进行凝胶粉碎,以得到颗粒状的含水凝胶(以下称为“颗粒状含

水凝胶”)的工序。另外,在上述聚合工序是捏合聚合的情况下,同时实施聚合工序与凝胶粉碎工序。此外,若采用在聚合过程中可以直接得到颗粒状含水凝胶的气相聚合及反相悬浮聚合等,则有时不实施该凝胶粉碎工序。

[0240] 关于上述之外的凝胶粉碎条件或方式,国际公开第2011/126079号中公开的内容优选适用于本发明。

[0241] (2-4)干燥工序

[0242] 本工序是将上述聚合工序及/或凝胶粉碎工序中得到的含水凝胶干燥为预期的树脂固体分量从而得到干燥聚合物的工序。该树脂固体分量利用干燥减量(在180℃下将1g吸水性树脂加热3小时后的重量变化)进行求取,优选为80重量%以上,更优选为85~99重量%,进而优选为90~98重量%,特别优选为92~97重量%。

[0243] 上述颗粒状含水凝胶的干燥方法并无特别限制,例如,可采用加热干燥、热风干燥、减压干燥、流动层干燥、红外线干燥、微波干燥、滚筒干燥机干燥、与疏水性有机溶剂的共沸脱水干燥、运用高温水蒸汽的高湿干燥等各种干燥方法。其中,从干燥效率的观点来看,优选热风干燥,更优选在通气带上进行热风干燥的带式干燥。

[0244] 从吸水性树脂的色调及干燥效率的观点来看,上述热风干燥中的干燥温度(热风的温度)优选为120~250℃,更优选为150~200℃。另外,可以根据接受干燥的颗粒状含水凝胶的含水率、总重量及目标树脂固体分量,对除上述干燥温度之外的热风的风速及干燥时间等干燥条件适当进行设计。进行带式干燥时,可以适当采用国际公开第2006/100300号、国际公开第2011/025012号、国际公开第2011/025013号、国际公开第2011/111657号等中公开的各种条件。

[0245] 使上述干燥温度及干燥时间在上述范围内,可以使得到的吸水性树脂的CRC(吸水倍率)及Ext(可溶水分量)、色调处在预期的范围(参照下述(3))。

[0246] (2-5)粉碎工序、分级工序

[0247] 本工序是将上述干燥工序中得到的干燥聚合物进行粉碎(粉碎工序),将粒度调整为规定的范围(分级工序),从而得到吸水性树脂粉末(为便于区分,将实施表面交联前的粉末状的吸水性树脂称为“吸水性树脂粉末”)的工序。

[0248] 作为在本发明的粉碎工序中使用的机器,例如,可列举辊磨机、锤磨机、螺旋磨机、针磨机等高速旋转式粉碎机、振磨机、曲肘型粉碎机、圆筒式搅拌机等,可以根据需要并用这些机器。

[0249] 此外,本发明的分级工序中的粒度调整方法并无特别限制,例如,可列举采用JIS标准筛(JIS Z8801-1(2000))的筛分级或气流分级等。另外,吸水性树脂的粒度调整不限定通过上述粉碎工序、分级工序实施,也可以通过聚合工序(特别是反相悬浮聚合或喷雾液滴聚合)及其他的工序(例如,造粒工序、微粉回收工序)适当实施。

[0250] 本发明得到的吸水性树脂粉末的重均粒径(D50)优选为200~600 μm ,更优选为200~550 μm ,进而优选为250~500 μm ,特别优选为350~450 μm 。此外,粒径低于150 μm 的颗粒的比例优选为10重量%以下,更优选为5重量%以下,进而优选为1重量%以下。粒径850 μm 以上的颗粒的比例优选为5重量%以下,更优选为3重量%以下。进而优选为1重量%以下。另外,该两种颗粒的比例的下限值均为越少越优选,理想值为0重量%,0.1重量%左右也可。此外,粒度分布的对数标准差($\sigma\zeta$)优选为0.20~0.50,更优选为0.25~0.40,进而优选为

0.27~0.35。另外,上述粒度按照美国专利第7638570号及EDANA ERT420.2-02公开的测定方法,使用标准筛进行测定。

[0251] 上述粒度不仅适用于表面交联后的吸水性树脂(以下,为方便区分也称为“吸水性树脂颗粒”),也适用于作为最终产品的吸水性树脂。因此,为了将吸水性树脂颗粒的粒度维持在上述范围,优选进行表面交联处理(表面交联工序),更优选在表面交联工序之后设置整粒工序以对粒度进行调整。

[0252] (2-6) 表面交联工序

[0253] 本工序是在经上述工序而得到的吸水性树脂粉末的表层(自吸水性树脂粉末表面向内部的厚数十 μm 的部分)构建高交联密度部位的工序,由混合工序、加热处理工序及冷却工序(任意)构成。

[0254] 在上述表面交联工序中,通过在吸水性树脂粉末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,能够得到表面交联了的吸水性树脂(吸水性树脂颗粒)。

[0255] (表面交联剂)

[0256] 本发明使用的表面交联剂并无特别限制,可列举有机或无机的表面交联剂。其中,从吸水性树脂的物性及表面交联剂的处理性的观点来看,优选采用能与羧基反应的有机表面交联剂。例如,使用美国专利7183456号中公开的1种或2种以上表面交联剂。更具体而言,可列举多元醇化合物、环氧化合物、卤代环氧化合物、多胺化合物或该多胺化合物与卤代环氧化合物的缩合物、恶唑啉化合物、恶唑烷酮化合物、多价金属盐、碳酸亚烷酯化合物、环状脲化合物等。

[0257] 相对于吸水性树脂粉末100重量份,上述表面交联剂的用量(在使用多种表面交联剂的情况下为合计用量)优选为0.01~10重量份,更优选为0.01~5重量份。此外,优选将该表面交联剂以水溶液方式进行添加。在这种情况下,相对于吸水性树脂粉末100重量份,水的用量优选为0.1~20重量份,更优选为0.5~10重量份。另外,如果根据需要需要使用亲水性有机溶剂,相对于吸水性树脂粉末100重量份,亲水性有机溶剂优选为10重量份以下,更优选为5重量份以下。

[0258] 此外,可以分别在5重量份以下的范围内向该表面交联剂(水溶液)中混合添加后述“再加湿工序”中添加的各添加剂,也可以在以下的混合工序中另行添加。

[0259] (混合工序)

[0260] 本工序是将吸水性树脂粉末与上述表面交联剂进行混合的工序。该表面交联剂的混合方法并无特别限制,可列举:预先制作表面交联剂溶液,并优选将该液向吸水性树脂粉末喷雾或滴下,更优选喷雾,以进行混合的方法。

[0261] 进行上述混合的装置并无特别限制,优选为高速搅拌型混合机,更优选为高速搅拌型连续混合机。

[0262] (加热处理工序)

[0263] 本工序是对从上述混合工序排出的混合物进行加热,以在吸水性树脂粉末的表面上引起交联反应的工序。

[0264] 进行上述交联反应的装置并无特别限制,优选为桨式干燥机。根据使用的表面交联剂的种类,该交联反应下的反应温度可适当设定,优选为50~300 $^{\circ}\text{C}$,更优选为100~200 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0265] (冷却工序)

[0266] 本工序是在上述加热处理工序后根据需要设置的任意的工序。

[0267] 进行该冷却的装置并无特别限制,由于可以通过将热媒变更为冷媒而将加热处理工序中的装置作为冷却装置使用,因此,优选使用与加热处理工序中的装置式样相同的装置,更优选为桨式干燥机。另外,在该冷却工序中,根据需要优选将上述加热处理工序中得到的吸水性树脂颗粒强制冷却为40~80℃,更优选强制冷却为50~70℃。

[0268] (2-7) 再加湿工序

[0269] 本工序是向上述表面交联工序中得到的吸水性树脂颗粒中添加从由下述多价金属盐化合物、阳离子性聚合物、螯合剂、无机还原剂、及羟基羧酸化合物组成的族群中选出的至少1种添加剂的工序。

[0270] 另外,由于上述添加剂是以水溶液或浆液的方式进行添加,所以吸水性树脂颗粒会再次发生水溶胀。因此,将本工序称为“再加湿工序”。此外,如上所述,该添加剂和上述表面交联剂(水溶液)可以同时与吸水性树脂粉末进行混合。

[0271] (多价金属盐及/或阳离子性聚合物)

[0272] 在本发明中,从提高得到的吸水性树脂的吸水速度、渗液性、吸湿流动性等的观点来看,优选添加多价金属盐及/或阳离子性聚合物。

[0273] 关于上述多价金属盐及/或阳离子性聚合物,具体来看,国际公开第2011/040530号的“(7)多价金属盐及/或阳离子性聚合物”栏目中公开的化合物及其用量适用于本发明。

[0274] (螯合剂)

[0275] 在本发明中,从得到的吸水性树脂的色调(防止着色)、防止劣化等的观点来看,优选添加螯合剂。

[0276] 关于上述螯合剂,具体来看,国际公开第2011/040530号的“(2)螯合剂”栏目中公开的化合物及其用量适用于本发明。

[0277] (无机还原剂)

[0278] 在本发明中,从得到的吸水性树脂的色调(防止着色)、防止劣化、减少残留单体等的观点来看,优选添加无机还原剂。

[0279] 关于上述无机还原剂,具体来看,国际公开第2011/040530号的“(3)无机还原剂”栏目中公开的化合物及其用量适用于本发明。

[0280] (α -羟基羧酸化合物)

[0281] 在本发明中,从得到的吸水性树脂的色调(防止着色)等的观点来看,优选添加 α -羟基羧酸化合物。另外,“ α -羟基羧酸化合物”是指分子内具有羟基的羧酸或其盐,是 α 位上具有羟基的羟基羧酸。

[0282] 关于上述 α -羟基羧酸化合物,具体来看,国际公开第2011/040530号的“(6) α -羟基羧酸化合物”栏目中公开的化合物及其用量适用于本发明。

[0283] (2-8) 其他添加剂的添加工序

[0284] 在本发明中,由于能够给吸水性树脂附加各种功能,因此可以添加上述添加剂之外的添加剂。该添加剂具体地可列举表面活性剂、含有磷原子的化合物、氧化剂、有机还原剂、不溶性无机微粒、金属皂等有机粉末、消臭剂、抗菌剂、纸浆、热塑性纤维等。另外,作为上述表面活性剂,国际公开第2005/075070号中公开的化合物可适用于本发明,此外,作

为上述不溶性无机微粒,国际公开第2011/040530号的“(5)不溶性无机微粒”栏目中公开的化合物可适用于本发明。

[0285] 由于可以根据得到的吸水性树脂的用途,适当决定上述添加剂的用量(添加量),因此用量并无特别限制。相对于吸水性树脂粉末100重量份,上述添加剂的用量优选为3重量份以下,更优选为1重量份以下。此外,该添加剂可以在聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的任意制造工序中进行添加。

[0286] (2-9) 其他的工序

[0287] 在本发明中,除上述工序之外,可以根据需要设定造粒工序、整粒工序、微粉除去工序、微粉再利用工序等。此外,可以进一步包含输送工序、储藏工序、捆包工序、保管工序等1种或2种以上的工序。另外,“整粒工序”包括:在表面交联工序以后的微粉除去工序中进行分级、粉碎的工序以及在吸水性树脂由于凝集而超过了预期的大小时进行分级、粉碎的工序。另外,“微粉的再利用工序”除了包括本发明的将微粒直接添加的方式之外,还包括使微粉成为大块含水凝胶并在吸水性树脂的任意制造工序中进行添加的工序。

[0288] (3) 聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的物性

[0289] 如果用于卫生用品,特别是纸尿裤,那么对于本发明的制造方法中得到的聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂,要将下述(3-1)~(3-10)中列出的物性之中至少1项以上控制在预期的范围内,优选将包括AAP在内的2项以上控制在预期的范围内,更优选将包括AAP在内的3项以上控制在预期的范围内,最优选将所有的物性控制在预期的范围内。在上述物性满足下述范围的情况下,能够充分得到本发明的效果,在高浓度纸尿裤中能够充分发挥性能,因此优选。

[0290] 此外,本发明的制造方法中得到的聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的形状并无特别限制,优选为颗粒状。本栏中针对优选的颗粒状的吸水性树脂的物性进行说明。另外,如无特别说明,均依据EDANA法测定下述的物性。

[0291] (3-1) CRC(无加压下吸水倍率)

[0292] 本发明的吸水性树脂的CRC(无加压下吸水倍率)通常为5g/g以上,优选为15g/g以上,更优选为25g/g以上。上限值并无特别限制,越高越好。但是从与其他物性的平衡的观点来看,上限值优选为70g/g,更优选为50g/g,进而优选为40g/g。

[0293] 上述CRC为5g/g以上时,吸水性树脂的吸收量多,适合用作纸尿裤等卫生用品的吸收体。另外,该CRC为70g/g以下时,由于对尿及血液等体液等的吸收速度不会过低,因此适合用作高吸水速度型的纸尿裤等。另外,CRC可以通过内部交联剂或表面交联剂等来进行控制。

[0294] (3-2) AAP(加压下吸水倍率)

[0295] 本发明的吸水性树脂的AAP(加压下吸水倍率)优选为20g/g以上,更优选为22g/g以上,进而优选为23g/g以上,特别优选为24g/g以上,最优选为25g/g以上。上限值并无特别限制,优选为30g/g。

[0296] 上述AAP为20g/g以上时,向吸收体施加压力时的液体逆渗量(通常称为Re-Wet)不会过多,因此适合用作纸尿裤等卫生用品的吸收体。另外,AAP可以通过粒度或表面交联剂等来进行控制。

[0297] (3-3) 粒度(粒度分布、重均粒径(D50)、粒度分布的对数标准差(σ_c))

[0298] 本发明的吸水性树脂的粒度(粒度分布、重均粒径(D50)、粒度分布的对数标准差(σ))被控制为与实施表面交联前的吸水性树脂粉末的粒度相同。

[0299] (3-4) Ext(可溶水成分量)

[0300] 本发明的吸水性树脂的Ext(可溶水成分量)通常为50重量%以下,优选为35重量%以下,更优选为25重量%以下,进而优选为15重量%以下。下限值并无特别限制,优选为0重量%,更优选为0.1重量%左右。

[0301] 上述Ext为50重量%以下时,凝胶强度不会变弱,可获得液体透过性优越的吸水性树脂,此外,逆渗量少,因此适合用作纸尿裤等卫生用品的吸收体。另外,Ext可以通过内部交联剂等来进行控制。

[0302] (3-5) 含水率

[0303] 本发明的吸水性树脂的含水率优选超过0重量%且15重量%以下,更优选为1~13重量%,进而优选为2~10重量%,特别优选为2~9重量%。

[0304] 使上述含水率处在上述范围内,可以得到粉体特性(例如,流动性、搬运性、耐损伤性等)优越的吸水性树脂。

[0305] (3-6) 残留单体

[0306] 从安全性的观点来看,本发明的吸水性树脂中含有的残留单体优选为500ppm以下,更优选为400ppm以下,进而优选为300ppm以下。下限值并无特别限制,优选为0ppm,更优选为10ppm左右。

[0307] 使上述残留单体的含量处在上述范围内,可以得到对人体皮肤等刺激小的吸水性树脂。

[0308] (3-7) SFC(生理盐水导流性)

[0309] 本发明的吸水性树脂的SFC(生理盐水导流性)优选为 $50(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上,更优选为 $60(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上,进而优选为 $70(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上,特别优选为 $80(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上。上限值并无特别限制,优选为 $3000(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$,更优选为 $2000(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 。

[0310] 上述SFC为 $50(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上时,尿及血液等体液等的液体透过性不会过低,因此适合用作纸尿裤等卫生用品的吸收体。此外,该SFC为 $3000(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以下时,尿及血液等体液等被充分吸收,不会发生漏液,因此适合用作纸尿裤等卫生用品的吸收体。另外,SFC可以通过粒度或表面交联剂、多价金属盐、阳离子性聚合物等来进行控制。

[0311] (3-8) FSR(吸水速度)

[0312] 本发明的吸水性树脂的FSR(吸水速度)优选为0.10g/g/s以上,更优选为0.15g/g/s以上,进而优选为0.20g/g/s以上,特别优选为0.25g/g/s以上。上限值并无特别限制,优选为5.0g/g/s,更优选为3.0g/g/s。

[0313] 上述FSR为0.10g/g/s以上时,尿及血液等体液等被充分吸收,不会发生漏液,因此适合用作纸尿裤等卫生用品的吸收体。另外,FSR可以通过发泡聚合或粒度等来进行控制。

[0314] (3-9) 初始色调

[0315] 在亨特Lab颜色表示系统中,本发明的吸水性树脂的初始色调的L值优选为88以上,更优选为89以上,进而优选为90以上。上限值为100,但是只要初始色调的L值至少达到

88,就不会发生由色调引起的问题。此外,a值优选为-3~3,更优选为-2~2,进而优选为-1~1。另外,b值优选为0~12,更优选为0~10,进而优选为0~9。另外,上述L值越接近100,则白色度越高,a值及b越接近0,则着色越低而实质上呈白色。

[0316] (3-10)时间经过上的色调

[0317] 在亨特Lab颜色表示系统中,本发明的吸水性树脂的时间经过上的色调的L值优选为80以上,更优选为81以上,进而优选为82以上,特别优选为83以上。上限值为100,但是只要时间经过上的色调的L值至少达到80,就不会发生由色调引起的问题。此外,a值优选为-3~3,更优选为-2~2,进而优选为-1~1。此外,b值优选为0~15,更优选为0~12,进而优选为0~10。另外,上述L值越接近100,则白色度越高,a值及b越接近0,则着色越低而实质上呈白色。

[0318] (4)聚丙烯酸(盐)系吸水性树脂的用途

[0319] 本发明的吸水性树脂的用途并无特别限制,优选用作纸尿裤、生理用卫生巾、失禁护垫等卫生用品的吸收体用途。特别是可以用作存在着来自原料的臭气、着色等问题的高浓度纸尿裤(每张纸尿裤的吸水性树脂的用量多的纸尿裤)的吸收体。此外,在用作上述吸收体的上层部时,其显著效果值得期待。

[0320] 此外,作为上述吸收体,除了可使用吸水性树脂之外,还可以使用纸浆纤维等吸收性材料。在这种情况下,吸收体中的吸水性树脂的含量(芯料浓度)优选为30~100重量%,更优选为40~100重量%,进而优选为50~100重量%,进一步更优选为60~100重量%,特别优选为70~100重量%,最优选为75~95重量%。

[0321] 通过使上述芯料浓度处在上述范围,当该吸收体用作吸收性物品的上层部时,吸收性物品可以保持具有清洁感的白色状态。另外,由于对尿及血液等体液等的扩散性优越,因此有望通过高效的液体分散来提高吸收量。

[0322] (实施例)

[0323] 以下根据实施例、比较例对本发明进行更加具体的说明,但本发明并不受实施例、比较例限定解释,适当组合各实施例中公开的技术手段而得到的实施例也包含在本发明的范围。

[0324] 另外,只要无特别指明,在实施例及比较例中使用的电气机器(包括测定吸水性树脂的物性)均使用200V或100V的电源。另外,只要无特别指明,本发明的吸水性树脂的各物性均是在室温(20~25℃)、相对湿度50%RH±10%的条件下进行测定的。

[0325] 另外,为方便区分,有时将“立升”记作“l”或“L”,将“重量%”记作“wt%”。此外,在对微量成分的测定中,将检测极限以下的情况记作“N.D”(Non Detected)。

[0326] (吸水性树脂的物性测定)

[0327] (a) CRC(无加压下吸水倍率)

[0328] 本发明的吸水性树脂的CRC(无加压下吸水倍率)是依据EDANA法(ERT441.2-02)来测定的。

[0329] (b) AAP(加压下吸水倍率)

[0330] 本发明的吸水性树脂的AAP(加压下吸水倍率)是依据EDANA法(ERT442.2-02)来测定的。但将负重条件变更为了4.83kPa(0.7psi)。

[0331] (c) 粒度(粒度分布、重均粒径(D50)、粒度分布的对数标准差(σ_c))

[0332] 本发明的吸水性树脂的粒度(粒度分布、重均粒径(D50)、粒度分布的对数标准差($\sigma\zeta$))是依据美国专利第7638570号的27、28栏中公开的“(3) Mass-Average Particle Diameter(D50) and Logarithmic Standard Deviation($\sigma\zeta$) of Particle Diameter Distribution”来测定的。

[0333] (d) Ext(可溶水成分量)

[0334] 本发明的吸水性树脂的Ext(可溶水成分量)是依据EDANA法(ERT470.2-02)来测定的。

[0335] (e) 含水率、树脂固体成分量

[0336] 本发明的吸水性树脂的含水率是依据EDANA法(ERT430.2-02)来进行测定的。但在本发明中分别将试样量变更为1.0g,将干燥温度变更为180℃来进行了测定。

[0337] 另外,树脂固体成分量(重量%)以“(100-含水率)”(重量%)来规定。

[0338] (f) 残留单体

[0339] 本发明的吸水性树脂中含有的残留单体是依据EDANA法(ERT410.2-02)来进行测定的。

[0340] 另外,与残留单体一起,还可以得到关于具有UV吸收特性的残留交联剂及其他不纯物的测定结果。

[0341] (g) SFC(生理盐水导流性)

[0342] 本发明的吸水性树脂的SFC(生理盐水导流性)是依据美国专利第5669894号中公开的测定方法来进行测定的。

[0343] (h) FSR(吸水速度)

[0344] 本发明的吸水性树脂的FSR(吸水速度)是依据国际公开第2011/078298号中公开的测定方法来进行测定的。

[0345] (i) 初始色调及时间经过上的色调

[0346] 本发明的吸水性树脂的初始色调及时间经过上的色调是依据国际公开第2011/040530号中公开的测定方法进行测定的。

[0347] (j) (劣化可溶成分量)

[0348] 本发明的吸水性树脂的劣化可溶成分量是按照下述方法进行测定的。

[0349] 即,向预先制备的0.9重量%氯化钠水溶液中添加L-抗坏血酸,直到L-抗坏血酸的浓度达到0.05重量%,由此制备了劣化实验液。具体地是在999.5g的生理盐水中溶解0.5g的L-抗坏血酸,由此制备了1000.0g的劣化实验液。

[0350] 接着,将200ml的上述劣化实验液装入容量250ml的有盖聚丙烯制量杯中,然后,添加吸水性树脂粉末1.0g,从而形成了溶胀凝胶。盖紧该容器的盖子,将溶胀凝胶在60℃的环境下静置2小时。2小时后,投入长30mm粗8mm的圆筒形搅棒,使用与上述“Ext(可溶水成分量)”栏相同的方法,将含水凝胶搅拌1小时,萃取了劣化后的可溶成分。

[0351] 经过1小时的搅拌及萃取后,采用与上述(d)可溶水成分量的测定法相同的方法进行过滤、pH滴定,使用相同的计算式求取了劣化实验液中的劣化可溶成分量(单位:重量%)。

[0352] (实施例1)

[0353] 连续混合丙烯酸、48重量%氢氧化钠水溶液及离子交换水,从而连续制备了丙烯

酸钠浓度为43重量%、中和率为75摩尔%、液温为95℃的水溶液(1)。另外,该丙烯酸含有70ppm的对甲氧基酚(p-甲氧基酚)。

[0354] 接着,相对于供应量为27.8g/s的上述水溶液(1),分别以供应量0.060g/s来添加作为螯合剂的1重量%二乙三胺五乙酸五钠水溶液,及以供应量0.176g/s来添加作为内部交联剂的20重量%聚乙二醇二丙烯酸酯水溶液。同时,以供应量10ml/s来注入氮,使用轴向搅拌机进行强制搅拌(搅拌下的雷诺数:50000)混合,得到了混合液(1)。另外,该聚乙二醇二丙烯酸酯的平均分子量为523,其添加量相对于单体为0.05摩尔%。

[0355] 接着,通过配管输送上述混合液(1)。此时,在配管的下游末端,使用设置在配管内的静态混合器搅拌该混合液(1),紧接着该搅拌,以供应量0.535g/s来线性地添加混合作为聚合引发剂的3重量%过硫酸钠水溶液,得到了单体水溶液(1)。另外,过硫酸钠的式量为238,其添加量相对于单体为0.05摩尔%。

[0356] 接着,使用长0.5m的供应喷嘴,向连续带式聚合机供应该单体水溶液(1)。另外,关于搅拌下的雷诺数,其在配管内的上述静态混合器前(上游)为1500,在该静态混合器内为5000,在该供应喷嘴内为3000。此外,单体水溶液(1)的单体浓度为42重量%,中和率为75摩尔%,向连续带式聚合机的供应量为28.5g/s。

[0357] 将从单体水溶液的供应喷嘴至含水凝胶的排出地点为止的长度定义为有效长度,上述连续带式聚合机是该有效长度为2m的聚合装置。此外,该聚合机的传送带是表面具有硅酮树脂涂层的循环带,其输送速度(移动速度)设定为1cm/s。

[0358] 使用红外线温度计测定向上述连续带式聚合机供应了的单体水溶液(1)的温度(液温),结果为,在上述供应喷嘴的出口附近的温度为90℃。此外,在从该供应喷嘴的出口向下游15cm的地点确认到了温度上升。即,聚合是在该地点开始的。紧接着聚合的开始,含水凝胶一边产生水蒸汽一边膨胀,约60秒后收缩。通过以上操作,得到了带状含水凝胶(1)。

[0359] 另外,从添加上述氮时至单体水溶液(1)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为15秒,此外,该单体水溶液(1)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为15秒(15cm÷1cm/s)。即,从添加氮时至聚合开始时的滞留时间合计为30秒。

[0360] 使用绞肉机(冲膜孔径18mm)对得到的带状含水凝胶(1)进行凝胶粉碎,得到了颗粒状含水凝胶(1)。然后,将颗粒状含水凝胶(1)在温度180℃的静置热风干燥机(佐竹化学机械工业制造:式样71-6S)中干燥30分钟,得到了干燥聚合物(1)。其中,在该干燥时,在长30cm、宽20cm的金属丝网上将颗粒状含水凝胶(1)装载为厚5cm。

[0361] 接着,使用辊磨机对上述干燥聚合物(1)进行粉碎后,用网眼850μm及150μm的JIS标准筛进行分级,得到了粒径150μm以上且低于850μm的吸水性树脂粉末(1)。

[0362] 得到的吸水性树脂粉末(1)的重均粒径(D50)为380μm,含水率为5重量%,CRC为38g/g,Ext为10重量%,残留单体量为450ppm,FSR为0.23g/g/s。

[0363] (比较例1)

[0364] 除了将实施例1中至过硫酸钠水溶液的添加地点为止的配管在保温的状态下进行延长之外,其他操作与实施例1相同,得到了比较吸水性树脂粉末(1)。其中,将静态混合器紧靠地设置在了过硫酸钠水溶液的添加地点前。

[0365] 在比较例1中,从添加氮时至单体水溶液(1)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为100秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游15cm的地点确认到了聚合工序中

的温度上升,因此,该单体水溶液(1)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为15秒($15\text{cm} \div 1\text{cm/s}$)。即,从添加氮时至聚合开始时的滞留时间合计为115秒。

[0366] 得到的比较吸水性树脂粉末(1)的重均粒径(D50)为 $380\mu\text{m}$,含水率为5重量%,CRC为 38g/g ,Ext为10重量%,残留单体量为 450ppm ,FSR为 0.21g/g/s 。

[0367] 可见,通过采用本发明的方法(添加氮)能够提高吸水性树脂粉末的FSR。

[0368] (实施例2)

[0369] 除了将实施例1中的内部交联剂变更为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的20重量%丙烯酸溶液(供应量为 0.060g/s)之外,其他操作与实施例1相同,得到了吸水性树脂粉末(2)。另外,该三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的分子量为296,相对于 25°C 的水的溶解度为 0.046g/l ,其添加量相对于单体为0.03摩尔%。

[0370] 此外,单体水溶液(2)的单体浓度为42重量%,中和率为75摩尔%,向连续带式聚合机的供应量为 28.4g/s 。

[0371] 在实施例2中,从添加内部交联剂及氮时至单体水溶液(2)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为15秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游 15cm 的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该单体水溶液(2)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为15秒($15\text{cm} \div 1\text{cm/s}$)。即,从添加内部交联剂及氮时至聚合开始时的滞留时间合计为30秒。

[0372] 得到的吸水性树脂粉末(2)的重均粒径(D50)为 $380\mu\text{m}$,含水率为5重量%,CRC为 38g/g ,Ext为10重量%,残留单体量为 450ppm ,FSR为 0.24g/g/s 。此外,没有检出残留内部交联剂(检测极限:低于 1ppm)。

[0373] (比较例2)

[0374] 除了将实施例2中至过硫酸钠水溶液的添加地点为止的配管在与比较例1同样的保温的状态下进行延长之外,其他操作与实施例(2)相同,得到了比较吸水性树脂粉末(2)。其中,将静态混合器紧靠地设置在了过硫酸钠水溶液的添加地点前。

[0375] 在比较例2中,从添加内部交联剂及氮时至单体水溶液(2)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为100秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游 15cm 的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该单体水溶液(2)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为15秒($15\text{cm} \div 1\text{cm/s}$)。即,从添加内部交联剂及氮时至聚合开始时的滞留时间合计为115秒。

[0376] 得到的比较吸水性树脂粉末(2)的重均粒径(D50)为 $380\mu\text{m}$,含水率为5重量%,CRC为 39g/g ,Ext为12重量%,残留单体量为 450ppm ,FSR为 0.21g/g/s ,残留内部交联剂量为 4ppm 。

[0377] 可见,通过采用本发明的方法(使用不溶性内部交联剂及添加氮)能够提高吸水性树脂粉末的Ext。另外,使用了不溶性内部交联剂的吸水性树脂具有更高的热稳定性。

[0378] (实施例3)

[0379] 除了将实施例1中的螯合剂变更为 β -桉木醇的20重量%丙烯酸溶液(供应量为 0.060g/s)之外,其他操作与实施例1相同,得到了吸水性树脂粉末(3)。另外,该 β -桉木醇相对于 25°C 的水的溶解度为 1g/l ,其添加量相对于单体为 1000ppm 。

[0380] 此外,单体水溶液(3)的单体浓度为42重量%,中和率为75摩尔%,向连续带式聚

合机的供应量为28.5g/s。

[0381] 在实施例3中,从添加螯合剂及氮时至单体水溶液(3)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为15秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游15cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该单体水溶液(3)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始时的滞留时间为15秒(15cm÷1cm/s)。即,从添加螯合剂及氮时至聚合开始时的滞留时间合计为30秒。

[0382] 得到的吸水性树脂粉末(3)的重均粒径(D50)为380μm,含水率为5重量%,CRC为38g/g,Ext为10重量%,残留单体量为450ppm,FSR为0.24g/g/s。

[0383] 接着,相对于上述吸水性树脂粉末(3)100重量份,均匀混合由碳酸亚乙酯0.3重量份、丙二醇0.5重量份及离子交换水3重量份组成的表面交联剂溶液,在200℃的烤箱中加热处理40分钟。然后,使其全量在网眼850μm的JIS标准筛上进行过筛,得到了吸水性树脂(3)。吸水性树脂(3)的物性示于表1。

[0384] (比较例3)

[0385] 除了将实施例3中至过硫酸钠水溶液的添加地点为止的配管在与比较例1同样的保温状态下进行延长之外,其他操作与实施例3相同,得到了比较吸水性树脂粉末(3)。其中,将静态混合器紧靠地设置在了过硫酸钠水溶液的添加地点前。

[0386] 在比较例3中,从添加螯合剂及氮时至单体水溶液(3)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为100秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游25cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此该,单体水溶液(3)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为25秒(25cm÷1cm/s)。即,从添加螯合剂及氮时至聚合开始时的滞留时间合计为125秒。

[0387] 得到的比较吸水性树脂粉末(3)的重均粒径(D50)为380μm,含水率为5重量%,CRC为39g/g,Ext为12重量%,残留单体量为450ppm,FSR为0.21g/g/s。

[0388] 接着,对比较吸水性树脂粉末(3)进行与实施例3同样的表面交联,得到了比较吸水性树脂(3)。比较吸水性树脂(3)的物性示于表1。

[0389] [表1]

[0390] 表1

		CRC	劣化可溶成分量
		[g/g]	[wt%]
[0391]	实施例3	30	15
	比较例3	31	23

[0392] 螯合剂具有抑制劣化可溶成分量的效果。从实施例3及比较例3的结果来看可知,通过本发明的方法,提高了螯合剂的添加效率。

[0393] (实施例4)

[0394] 与实施例1的螯合剂及内部交联剂同时地,追加添加了作为不溶性光分解型聚合引发剂的1-羟基环己基苯基酮的1重量%丙烯酸溶液(供应量为0.069g/s),还在连续带式聚合机的含水凝胶排出口附近设置了UV灯,除上述之外,其他操作与实施例1相同,得到

了吸水性树脂粉末(4)。另外,该1-羟基环己基苯基酮的分子量为204,相对于25℃的水的溶解度为0.1g/1,其添加量相对于单体为0.025摩尔%。

[0395] 此外,单体水溶液(4)的单体浓度为42重量%,中和率为75摩尔%,向连续带式聚合机的供应量为28.6g/s。

[0396] 在实施例4中,从添加光分解型聚合引发剂及氮时至单体水溶液(4)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为15秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游15cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该单体水溶液(4)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为15秒(15cm÷1cm/s)。即,从添加光分解型聚合引发剂及氮时至聚合开始时的滞留时间合计为30秒。

[0397] 得到的吸水性树脂粉末(4)的重均粒径(D50)为380μm,含水率为5重量%,CRC为38g/g,Ext为10重量%,残留单体量为350ppm,FSR为0.24g/g/s。

[0398] (比较例4)

[0399] 除了将实施例4中至过硫酸钠水溶液的添加地点为止的配管在与比较例1同样的保温状态下进行延长之外,其他操作与实施例4相同,得到了比较吸水性树脂粉末(4)。其中,将静态混合器紧靠地设置在了过硫酸钠水溶液的添加地点前。

[0400] 在比较例4中,从添加光分解型聚合引发剂及氮时至单体水溶液(4)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为100秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游15cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该单体水溶液(4)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为15秒(15cm÷1cm/s)。即,从添加光分解型聚合引发剂及氮时至聚合开始时的滞留时间合计为115秒。

[0401] 得到的比较吸水性树脂粉末(4)的重均粒径(D50)为380μm,含水率为5重量%,CRC为38g/g,Ext为10重量%,残留单体量为390ppm,FSR为0.21g/g/s。

[0402] 可见,通过本发明的方法(使用不溶性聚合引发剂及添加氮),能够改善吸水性树脂粉末的残留单体量。

[0403] (实施例5)

[0404] 分别将实施例1中的内部交联剂变更为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的20重量%丙烯酸溶液(供应量为0.060g/s),将螯合剂变更为β-桉木醇的10重量%丙烯酸溶液(供应量为0.10g/s),且与该螯合剂及内部交联剂同时地,追加添加了作为不溶性聚合引发剂的1-羟基环己基苯基酮的1重量%丙烯酸溶液(供应量为0.069g/s),还在连续带式聚合机的含水凝胶排出口附近设置了UV灯,除上述之外,其他操作与实施例1相同,得到了吸水性树脂粉末(5)。

[0405] 另外,上述三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的分子量为296,相对于25℃的水的溶解度为0.046g/1,其添加量相对于单体为0.03摩尔%。此外,上述β-桉木醇相对于25℃的水的溶解度为1g/1,其添加量相对于单体为800ppm。另外,上述1-羟基环己基苯基酮的分子量为204,相对于25℃的水的溶解度为0.1g/1,其添加量相对于单体为0.025摩尔%。

[0406] 此外,单体水溶液(5)的单体浓度为42重量%,中和率为74摩尔%,向连续带式聚合机的供应量为28.5g/s。

[0407] 在实施例5中,从添加内部交联剂、螯合剂、光分解型聚合引发剂及氮时至单体水溶液(5)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为15秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的

出口向下游15cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该单体水溶液(5)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为15秒($15\text{cm} \div 1\text{cm/s}$)。即,从添加内部交联剂、螯合剂、光分解型聚合引发剂及氮时至聚合开始时的滞留时间合计为30秒。

[0408] 得到的吸水性树脂粉末(5)的重均粒径(D50)为 $380\mu\text{m}$,含水率为5重量%,CRC为 38g/g ,Ext为10重量%,残留单体量为 350ppm ,FSR为 0.24g/g/s 。

[0409] 接着,对吸水性树脂粉末(5)进行与实施例3同样的表面交联,得到了吸水性树脂(5)。得到的吸水性树脂(5)的CRC为 29g/g ,劣化可溶成分量为13重量%。

[0410] (比较例5)

[0411] 除了没有使用实施例1中的氮之外,其他操作与实施例1相同,得到了比较吸水性树脂粉末(5)。

[0412] 在比较例5中,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游20cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该比较单体水溶液(5)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为20秒($20\text{cm} \div 1\text{cm/s}$)。

[0413] 得到的比较吸水性树脂粉末(5)的重均粒径(D50)为 $380\mu\text{m}$,含水率为5重量%,CRC为 39g/g ,Ext为11重量%,残留单体量为 470ppm ,FSR为 0.21g/g/s 。

[0414] (参考例1)

[0415] 连续混合丙烯酸、48重量%氢氧化钠水溶液及离子交换水,从而连续制备了丙烯酸浓度为51重量%、中和率为36摩尔%、液温为 60°C 的水溶液(6)。另外,该丙烯酸含有 70ppm 的对甲氧基酚。

[0416] 接着,相对于供应量为 23.4g/s 的上述水溶液(6),同时地,以 0.060g/s 的供应量来添加作为螯合剂的1重量%二乙三胺五乙酸五钠水溶液,及以供应量 0.060g/s 来添加作为内部交联剂的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的20重量%丙烯酸溶液,之后,使用轴向搅拌机进行强制搅拌(搅拌下的雷诺数:50000)混合,得到了混合液(6)。另外,该三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的分子量为296,相对于 25°C 的水的溶解度为 0.046g/l ,其添加量相对于单体为0.03摩尔%。

[0417] 然后,使用另外的轴向搅拌机,一边强制搅拌(搅拌下的雷诺数:50000),一边以供应量 4.38g/s 来向该混合液(6)追加混合48重量%氢氧化钠水溶液,得到了追加混合液(6)。

[0418] 接着,通过配管输送上述追加混合液(6)。此时,在配管的下游末端,使用设置在配管内的静态混合器搅拌该追加混合液(6),在紧接着该静态混合器后的地点,以供应量 0.535g/s 来线性地添加混合作为聚合引发剂的3重量%过硫酸钠水溶液,得到了单体水溶液(6)。另外,过硫酸钠的式量为238,其添加量相对于单体为0.05摩尔%。

[0419] 接着,使用长 0.5m 的供应喷嘴,向连续带式聚合机供应该单体水溶液(6)。另外,关于搅拌雷诺数,其在配管内的上述静态混合器前(上游)为1500,在该静态混合器内为5000,在该供应喷嘴内为3000。此外,单体水溶液(6)的单体浓度为42重量%,中和率为75摩尔%,向连续带式聚合机的供应量为 28.4g/s 。

[0420] 将从单体水溶液的供应喷嘴至含水凝胶的排出地点为止的长度定义为有效长度,上述连续带式聚合机是该有效长度为 2m 的聚合装置。此外,聚合机的带子是表面具有硅酮树脂涂层的循环带,其输送速度(移动速度)设定为 1cm/s 。

[0421] 使用红外线温度计测定向上述连续带式聚合机供应了的单体水溶液(6)的温度

(液温),结果为,在上述供应喷嘴的出口附近的温度为90℃。此外,确认到了在从该供应喷嘴的出口向下游20cm的地点出现了温度上升。即,聚合是在该地点开始的。紧接着聚合的开始,含水凝胶一边产生水蒸汽一边膨胀,约70秒后收缩。通过以上操作,得到了带状含水凝胶(6)。

[0422] 另外,从添加上述内部交联剂时至单体水溶液(6)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为120秒,但是从向上述混合液(6)追加混合48重量%氢氧化钠水溶液时至单体水溶液(6)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为15秒。此外,该单体水溶液(6)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为20秒(20cm÷1cm/s)。即,从追加混合氢氧化钠水溶液时至聚合开始时的滞留时间合计为35秒。

[0423] 使用绞肉机(冲膜孔径18mm)对得到的带状含水凝胶(6)进行凝胶粉碎,得到了颗粒状含水凝胶(6)。然后,将颗粒状含水凝胶(6)在温度180℃的静置热风干燥机(佐竹化学机械工业制造:式样71-6S)中干燥30分钟,得到了干燥聚合物(6)。其中,在该干燥时,在长30cm、宽20cm的金属丝网上将颗粒状含水凝胶(6)装载为厚5cm。

[0424] 接着,使用辊磨机对上述干燥聚合物(6)进行粉碎后,用网眼850μm及150μm的JIS标准筛进行分级,得到粒径150μm以上且低于850μm的吸水性树脂粉末(6)。

[0425] 得到的吸水性树脂粉末(6)的重均粒径(D50)为380μm,含水率为5重量%,CRC为37g/g,Ext为10重量%,残留单体量为470ppm,FSR为0.23g/g/s。没有检出残留内部交联剂(检测极限:低于1ppm)。

[0426] (比较参考例1)

[0427] 将参考例1中的从混合液(6)被追加混合48重量%氢氧化钠水溶液的地点起、至过硫酸钠水溶液的添加地点为止的配管,在保温的状态下进行延长,除此之外,其他操作与参考例1相同,得到了比较吸水性树脂粉末(6)。其中,将静态混合器紧靠地设置在了过硫酸钠水溶液的添加地点前。

[0428] 在比较参考例1中,从向混合液(6)追加混合48重量%氢氧化钠水溶液时至单体水溶液(6)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为100秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游20cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该单体水溶液(6)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为20秒(20cm÷1cm/s)。即,从追加混合氢氧化钠水溶液时至聚合开始时的滞留时间合计为120秒。

[0429] 得到的比较吸水性树脂粉末(6)的重均粒径(D50)为380μm,含水率为5重量%,CRC为38g/g,Ext为12重量%,残留单体量为470ppm,FSR为0.21g/g/s,残留内部交联剂量为3ppm。

[0430] 可见,通过采用本发明的方法(使用不溶性内部交联剂)能够提高吸水性树脂粉末的Ext。

[0431] (参考例2)

[0432] 分别将参考例1中的螯合剂变更为β-桉木醇的20重量%丙烯酸溶液(供应量为0.060g/s),将内部交联剂变更为20重量%聚乙二醇二丙烯酸酯水溶液(供应量为0.176g/s),除此之外,其他操作与参考例1相同,得到了吸水性树脂粉末(7)。另外,该β-桉木醇相对于25℃的水的溶解度为1g/1,其添加量相对于单体为1000ppm。此外,该聚乙二醇二丙烯酸酯的平均分子量为523,其添加量相对于单体为0.05摩尔%。

[0433] 此外,单体水溶液(7)的单体浓度为42重量%,中和率为75摩尔%,向连续带式聚合机的供应量为28.5g/s。

[0434] 在参考例2中,从向混合液(7)追加混合48重量%的氢氧化钠水溶液时、至单体水溶液(7)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为15秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游20cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该单体水溶液(7)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为20秒(20cm÷1cm/s)。即,从追加混合氢氧化钠水溶液时至聚合开始时的滞留时间合计为35秒。

[0435] 得到的吸水性树脂粉末(7)的重均粒径(D50)为380 μ m,含水率为5重量%,CRC为37g/g,Ext为10重量%,残留单体量为470ppm,FSR为0.23g/g/s。

[0436] 接着,相对于上述吸水性树脂粉末(7)100重量份,均匀混合由碳酸亚乙酯0.3重量份、丙二醇0.5重量份及离子交换水3重量份组成的表面交联剂溶液,在200℃的烤箱中加热处理40分钟。之后,使其全量在网眼850 μ m的JIS标准筛上进行过筛,得到了吸水性树脂(7)。吸水性树脂(7)的物性示于表2。

[0437] (比较参考例2)

[0438] 将参考例2中的自混合液(7)被追加混合48重量%氢氧化钠水溶液的地点起、至过硫酸钠水溶液的添加地点为止的配管,在与比较参考例1同样的保温状态下进行延长,除此之外,其他操作与参考例2相同,得到了比较吸水性树脂粉末(7)。其中,将静态混合器紧靠地设置在了过硫酸钠水溶液的添加地点前。

[0439] 在比较参考例2中,从向混合液(7)追加混合48重量%氢氧化钠水溶液时至单体水溶液(7)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为100秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游25cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该单体水溶液(7)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为25秒(25cm÷1cm/s)。即,从追加混合氢氧化钠水溶液时至聚合开始时的滞留时间合计为125秒。

[0440] 得到的比较吸水性树脂粉末(7)的重均粒径(D50)为380 μ m,含水率为5重量%,CRC为39g/g,Ext为12重量%,残留单体量为470ppm,FSR为0.21g/g/s。

[0441] 接着,对比较吸水性树脂粉末(7)进行与参考例2同样的表面交联,得到了比较吸水性树脂(7)。比较吸水性树脂(7)的物性示于表2。

[0442] [表2]

[0443] 表2

		CRC	劣化可溶成分量
		[g/g]	[wt%]
[0444]	参考例2	29	17
	比较参考例2	30	26

[0445] 螯合剂具有抑制劣化可溶成分量的效果。从参考例2及比较参考例2的结果来看可知,通过本发明的方法,提高了螯合剂的添加效率。

[0446] (参考例3)

[0447] 将参考例1中的内部交联剂变更为20重量%聚乙二醇二丙烯酸酯水溶液(供应量为0.176g/s),且与螯合剂及内部交联剂同时地,追加添加了将作为不溶性光分解型聚合引发剂的1-羟基环己基苯基酮的1重量%丙烯酸溶液(供应量为0.069g/s),还在连续带式聚合机的含水凝胶排出口附近设置了UV灯,除上述之外,其他操作与参考例1相同,得到了吸水性树脂粉末(8)。另外,该聚乙二醇二丙烯酸酯的平均分子量为523,其添加量相对于单体为0.05摩尔%。此外,该1-羟基环己基苯基酮的分子量为204,相对于25℃的水的溶解度为0.1g/l,其添加量相对于单体为0.025摩尔%。

[0448] 此外,单体水溶液(8)的单体浓度为42重量%,中和率为75摩尔%,向连续带式聚合机的供应量为28.6g/s。

[0449] 在参考例3中,从向混合液(8)追加混合48重量%氢氧化钠水溶液时至单体水溶液(8)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为15秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游20cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该单体水溶液(8)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为20秒(20cm÷1cm/s)。即,从追加混合氢氧化钠水溶液时至聚合开始时的滞留时间合计为35秒。

[0450] 得到的吸水性树脂粉末(8)的重均粒径(D50)为380μm,含水率为5重量%,CRC为37g/g,Ext为10重量%,残留单体量为380ppm,FSR为0.23g/g/s。

[0451] (比较参考例3)

[0452] 将参考例3中的从混合液(8)被追加混合48重量%氢氧化钠水溶液的地点起、至过硫酸钠水溶液的添加地点为止的配管,在与比较参考例1同样的保温状态下进行延长,除此之外,其他操作与参考例3相同,得到了比较吸水性树脂粉末(8)。其中,将静态混合器紧靠地设置在了过硫酸钠水溶液的添加地点前。

[0453] 比较参考例3中,从向混合液(8)追加混合48重量%氢氧化钠水溶液时至单体水溶液(8)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为100秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游20cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该单体水溶液(8)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为20秒(20cm÷1cm/s)。即,从追加混合氢氧化钠水溶液时至聚合开始时的滞留时间合计为120秒。

[0454] 得到的比较吸水性树脂粉末(8)的重均粒径(D50)为380μm,含水率为5重量%,CRC为37g/g,Ext为10重量%,残留单体量为420ppm,FSR为0.21g/g/s。

[0455] 可见,通过采用本发明的方法(使用不溶性聚合引发剂)能够改善吸水性树脂粉末的残留单体量。

[0456] (参考例4)

[0457] 将参考例1中的螯合剂变更为β-桉木醇的20重量%丙烯酸溶液(供应量为0.060g/s),且与螯合剂及内部交联剂同时地,追加添加了作为不溶性光分解型聚合引发剂的1-羟基环己基苯基酮的1重量%丙烯酸溶液(供应量为0.069g/s),还在连续带式聚合机的含水凝胶排出口附近设置了UV灯,除上述之外,其他操作与参考例1相同,得到了吸水性树脂粉末(9)。另外,该β-桉木醇相对于25℃的水的溶解度为1g/l,其添加量相对于单体为1000ppm。此外,该1-羟基环己基苯基酮的分子量为204,相对于25℃的水的溶解度为0.1g/l,其添加量相对于单体为0.025摩尔%。

[0458] 此外,单体水溶液(9)的单体浓度为42重量%,中和率为74摩尔%,向连续带式聚

合机的供应量为28.5g/s。

[0459] 在参考例4中,从向混合液(9)追加混合48重量%氢氧化钠水溶液时至单体水溶液(9)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为15秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游20cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该单体水溶液(9)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为20秒($20\text{cm} \div 1\text{cm/s}$)。即,从追加混合氢氧化钠水溶液时至聚合开始时的滞留时间合计为35秒。

[0460] 得到的吸水性树脂粉末(9)的重均粒径(D50)为 $380\mu\text{m}$,含水率为5重量%,CRC为37g/g,Ext为10重量%,残留单体量为380ppm,FSR为 0.23g/g/s 。

[0461] (比较参考例4)

[0462] 除了将参考例1中的内部交联剂变更为20重量%聚乙二醇二丙烯酸酯水溶液(供应量为 0.176g/s)之外,其他操作与参考例1相同,得到了比较吸水性树脂粉末(9)。另外,该聚乙二醇二丙烯酸酯的平均分子量为523,其添加量相对于单体为0.05摩尔%。

[0463] 此外,比较单体水溶液(9)的单体浓度为42重量%,中和率为75摩尔%,向连续带式聚合机的供应量为28.5g/s。

[0464] 在比较参考例4中,从向比较混合液(9)追加混合48重量%氢氧化钠水溶液时至比较单体水溶液(9)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为15秒。此外,在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游20cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升,因此,该比较单体水溶液(9)被供应给连续带式聚合机后,至聚合开始的滞留时间为20秒($20\text{cm} \div 1\text{cm/s}$)。即,从追加混合氢氧化钠水溶液时至聚合开始时的滞留时间合计为35秒。

[0465] 得到的比较吸水性树脂粉末(9)的重均粒径(D50)为 $380\mu\text{m}$,含水率为5重量%,CRC为37g/g,Ext为10重量%,残留单体量为470ppm,FSR为 0.21g/g/s 。

[0466] (实施例6)

[0467] 连续混合丙烯酸、48重量%氢氧化钠水溶液及离子交换水,从而连续制备了丙烯酸浓度为43重量%、中和率为75摩尔%、液温为 95°C 的水溶液(10)。另外,该丙烯酸含有70ppm的对甲氧基酚。

[0468] 接着,相对于供应量为 27.8g/s 的上述水溶液(10),分别以供应量 0.060g/s 来添加作为整合剂的1重量%二乙三胺五乙酸五钠水溶液,以供应量 0.620g/s 来添加作为高分子的吸水性树脂微粉的20重量%丙烯酸分散液,及以供应量 0.176g/s 来添加作为内部交联剂的20重量%聚乙二醇二丙烯酸酯水溶液。使用轴向搅拌机进行强制搅拌(搅拌下的雷诺数:50000)混合,得到了混合液(10)。另外,该聚乙二醇二丙烯酸酯的平均分子量为523,其添加量相对于单体为0.05摩尔%。此外,作为吸水性树脂微粉,使用的是在比较例5的分级工序中得到的筛过网眼 $150\mu\text{m}$ 的JIS筛的过筛物。

[0469] 接着,通过配管输送上述混合液(10)。此时,在配管的下游末端,使用设置在配管内的静态混合器搅拌该混合液(10),紧接着该搅拌,以供应量 0.562g/s 来线性地添加混合作为聚合引发剂的3重量%过硫酸钠水溶液,得到了单体水溶液(10)。另外,过硫酸钠的式量为238,其添加量相对于单体为0.05摩尔%。

[0470] 接着,使用长0.5m的供应喷嘴,向连续带式聚合机供应该单体水溶液(10)。另外,关于搅拌下的雷诺数,其在配管内的上述静态混合器前(上游)为1500,在该静态混合器内为5000,在该供应喷嘴内为3000。此外,单体水溶液(10)的单体浓度为43重量%,中和率为

71摩尔%，向连续带式聚合机的供应量为29.2g/s。

[0471] 将从单体水溶液的供应喷嘴至含水凝胶的排出地点为止的长度定义为有效长度，上述连续带式聚合机是该有效长度为2m的聚合装置。此外，该聚合机的传送带是表面具有硅酮树脂涂层的循环带，其输送速度(移动速度)设定为1cm/s。

[0472] 使用红外线温度计测定向上述连续带式聚合机供应了的单体水溶液(10)的温度(液温)，结果为，在上述供应喷嘴的出口附近的温度为88℃。此外，在从该供应喷嘴的出口向下游22cm的地点确认到了温度上升。即，聚合是在该地点开始的。紧接着聚合的开始，含水凝胶一边产生水蒸汽一边膨胀，约70秒后收缩。通过以上操作，得到了带状含水凝胶(10)。

[0473] 另外，从添加上述吸水性树脂微粉的丙烯酸分散液时至单体水溶液(10)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为15秒，此外，该单体水溶液(10)被供应给连续带式聚合机后，至聚合开始的滞留时间为22秒(22cm÷1cm/s)。即，从添加吸水性树脂微粉的丙烯酸分散液时至聚合开始时的滞留时间合计为37秒。

[0474] 使用绞肉机(冲膜孔径18mm)对得到的带状含水凝胶(10)进行凝胶粉碎，得到了颗粒状含水凝胶(10)。然后，将颗粒状含水凝胶(10)在温度180℃的静置热风干燥机(佐竹化学机械工业制造：式样71-6S)中干燥30分钟，得到了干燥聚合物(10)。其中，在该干燥时，在长30cm、宽20cm的金属丝网上将颗粒状含水凝胶(10)装载为厚5cm。

[0475] 接着，使用辊磨机对上述干燥聚合物(10)进行粉碎后，用网眼850μm及150μm的JIS标准筛进行分级，得到了粒径150μm以上且低于850μm的吸水性树脂粉末(10)。

[0476] 得到的吸水性树脂粉末(10)的重均粒径(D50)为380μm，含水率为5重量%，CRC为37g/g，Ext为11重量%，残留单体量为480ppm，FSR为0.23g/g/s。

[0477] (比较例6)

[0478] 除了将实施例6中至过硫酸钠水溶液的添加地点为止的配管在保温的状态下进行延长之外，其他操作与实施例6相同，得到了比较吸水性树脂粉末(10)。其中，将静态混合器紧靠地设置在了过硫酸钠水溶液的添加地点前。

[0479] 在比较例6中，从添加吸水性树脂微粉的丙烯酸分散液时至单体水溶液(10)被供应给连续带式聚合机的滞留时间为100秒。此外，在从单体水溶液的供应喷嘴的出口向下游22cm的地点确认到了聚合工序中的温度上升，因此，该单体水溶液(10)被供应给连续带式聚合机后，至聚合开始的滞留时间为22秒(22cm÷1cm/s)。即，从添加吸水性树脂微粉时至聚合开始时的滞留时间合计为122秒。

[0480] 得到的比较吸水性树脂粉末(10)的重均粒径(D50)为380μm，含水率为5重量%，CRC为36g/g，Ext为11重量%，残留单体量为510ppm，FSR为0.21g/g/s。

[0481] 可见，通过在本发明的方法中添加作为不溶性添加剂的高分子(吸水性树脂微粉)其使从添加不溶性添加剂时至聚合开始时的滞留时间为1~60秒，能够提高吸水性树脂粉末的FSR，减少残留单体。

[0482] 【产业上的可利用性】

[0483] 本发明的吸水性树脂的制造方法在实际生产中的添加剂使用效率高，适用于性能高、安全性优越的卫生材料等的制造。