[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08F 2/18

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96108076.0

[45]授权公告日 2002 年 7 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1087301C

[22]申请日 1996.3.14
[21]申请号 96108076.0
[30]优先权
[32]1995.3.14 [33]JP [31]54555/95
[73]专利权人 三菱化学巴斯夫株式会社
地址 日本三重县
[72]发明人 村田光司 高桥经则 加藤幸男
[56]参考文献
US2594913 1952. 4.29 _
审查员 仲惟兵

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含悬浮剂淤浆、其生产方法和采用它的悬浮聚合工艺

[57]摘要

本发明公开了一种含悬浮剂淤浆,其包括分散剂和具有由最小 粒度起的重量累积 95% 之点的粒径是 1μm 或更小的粒度分布的颗粒 状悬浮剂。还公开了有效地生产该含悬浮剂淤浆的方法。另外还 公开了使用该含悬浮剂淤浆的悬浮聚合工艺。该淤浆不仅在悬浮 聚合中具有优良的悬浮能力,这种悬浮能力使得能够生产出具有窄 的珠粒度分布的乙烯基聚合物珠粒,而且能够长时间保持这种能力,且甚至在高浓度时也能显示出同样的能力。由于使用了这种淤浆,使得该悬浮聚合工艺能够有效地生产出具有窄的珠粒度分布的乙 烯基聚合物珠粒。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种含悬浮剂淤浆，其包括颗粒状无机悬浮剂、分散剂和水介质，所述的无机悬浮剂具有其中由最小粒度起的重量累积 95% 之点的粒径是 1μm 或更小的粒度分布，其中所述的分散剂是选自无机分散剂、聚合物分散剂和表面活性剂中的至少一种，所述的无机分散剂是线性缩合磷酸或环状缩合磷酸的碱金属盐或铵盐，所述的聚合物分散剂含有羟基、酰氨基、羧基、磺基或膦酰基，或含有羧基、磺基或膦酰基的碱金属盐或铵盐，所述的表面活性剂是含有羟基、酰氨基、羧基、磺基或膦酰基，或含有羧基、磺基或膦酰基的碱金属盐或铵盐的表面活性剂，或者是醚型表面活性剂，其中所述的分散剂的存在量是 5×10^{-6} 至 5 重量份，而悬浮剂的存在量是每 100 重量份的所述含悬浮剂淤浆为 0.05 至 50 重量份。

2.按照权利要求 1 的含悬浮剂淤浆，其中所述的颗粒状无机悬浮剂包括磷酸三钙或焦磷酸镁。

3.按照权利要求 1 的含悬浮剂淤浆，其中所述的颗粒状无机悬浮剂具有 0.4μm 或更小的重均粒径。

4.一种生产含悬浮剂淤浆的方法，其包括在分散剂存在下，在水介质中，将颗粒状无机悬浮剂研磨至达到具有其中由最小粒度起的重量累积 95%之点的粒径是 1μm 或更小的粒径分布的程度，其中所述的分散剂选自无机分散剂、聚合物分散剂和表面活性剂中的至少一种，所述的无机分散剂是线性缩合的磷酸或环状缩合的磷酸的碱金属盐或铵盐，所述的聚合物分散剂含有羟基、酰氨

基、羧基、磺基或膦酰基，或含有羧基、磺基或膦酰基的碱金属盐或铵盐，其中所述的表面活性剂是含有羟基、酰氨基、或膦酰基，或含有羧基、磺基或膦酰基的碱金属盐或铵盐的表面活性剂，或者是醚型表面活性剂，所述的分散剂存在量是 5×10^{-6} 至 5 重量份，而悬浮剂的存在量是每 100 重量份的含悬浮剂淤浆为 0.05 至 50 重量份的悬浮剂。

5.按照权利要求 4 的方法，其中所述的颗粒状无机悬浮剂包括磷酸三钙或焦磷酸镁。

6.一种悬浮聚合工艺，其包括，在含有引发剂、悬浮剂和阴离子表面活性剂的一种水介质中悬浮聚合乙烯基单体，所述的悬浮剂通过采用权利要求 1 的含悬浮剂的淤浆提供，其用量是以其中含有的颗粒状无机悬浮剂的量的固体物为基准，每 100 重量份的所述单体为 0.01 至 10 重量份，所述的含悬浮剂淤浆包括颗粒状无机悬浮剂、分散剂和水介质，所述的无机悬浮剂具有其中由最小粒度起的重量累积 95%之点的粒径是 1μm 或更小的粒度分布。

说 明 书

含悬浮剂淤浆、其生产方法和采用它的悬浮聚合工艺

本发明涉及一种含有悬浮剂淤浆，该淤浆不仅在悬浮聚合中具有优良的悬浮能力，这种悬浮能力使得能够生产出具有窄的珠粒度分布的乙烯基聚合物珠粒，而且能够长时间保持这种能力，且甚至在高浓度时也能表现出同样的能力。本发明还涉及有效地产生含悬浮剂淤浆的方法和采用此含悬浮剂淤浆可以有效地产生出具有窄的珠粒度分布的乙烯基聚合物的悬浮聚合工艺。

通常采用的用于悬浮聚合的悬浮剂是呈淤浆形式，该淤浆包含水和无机悬浮剂颗粒。大多数这种悬浮剂中，无机悬浮剂的颗粒具有的重均粒径为约2至3μm，且具有一种其中由最小粒度起的重量累积95%之点的粒径为约20至30μm的粒度分布。

然而，含在这些悬浮剂淤浆中的无机悬浮剂颗粒随着时间的流逝易于凝结成粗颗粒。在进行悬浮聚合时使用含有无机悬浮剂粗附聚物的悬浮剂淤浆会出现聚合物是粗珠粒或凝结物的问题，因此，常规的悬浮剂不易长期保持其能力。

即使当采用其中无机悬浮剂颗粒尚未附聚的常规悬浮剂淤浆来进行悬浮聚合时，也还存在如下问题，即，获得的聚合物珠粒趋向于具有宽的珠粒度分布，和为获得具有给定珠粒径范围的聚合珠粒的尝试会导致降低产率。

另一方面，曾做过通过向用于聚合的水分散介质中添加各种盐或通过在聚合的初始阶段调节水分散介质的氢离子浓度，来获取较窄的珠粒度分布的尝试。然而，采用这些技术出现了这样一个问题，即，悬浮剂颗粒，特别是当具有小的粒径时，易于附聚成明显远大于悬浮剂当初颗粒的直径的粗颗粒，因此，最终获得的聚合物珠粒具有增大的珠径。

通常，优选用较少的悬浮剂量以高产率最终获得具有珠粒径约1mm的聚合物珠粒。由此做了减少悬浮剂粒径的努力。

例如，业已提出合成特足的无机悬浮剂的方法和研磨无机悬浮剂的方法(参见JP-A-4-309504)(在此使用的术语"JP-A"指的是"未审查公开的日本专利申请")。然而，前一种方法有需要特定原料的缺陷。 后一种方法能够生产具有降低的粒径的无机悬浮剂颗粒。但是，不仅降低的粒径不够小，而且研磨期间由磨擦产生的热易于造成淤浆粘度增加和悬浮剂颗粒的热附聚增加。结果，用后一种方法难以获得具有所需粒径的悬浮剂，且获得的淤浆由于其粘度增加而具有差的操作性能。

为缓解上述问题，悬浮剂的研磨应在极低的悬浮剂浓度下进行，即，在约10%(重量)或更低。 虽然此方法在缓解有关悬浮剂淤浆中热的产生和由热附聚造成的粘度增加问题上是有效的，但是其工业应用仍然是不利的，因为采用此方法的大规模加工由于其低的研磨效率而需要太多的时间。

本发明是考虑到常规方法的上述问题而完成的。 本发明的一个目的是提供一种含悬浮剂的淤浆，该淤浆不仅在悬浮聚合中具有优良的悬浮能力，这种能力使得能够产生出具有窄的珠粒度分布的

乙烯基聚合物珠粒，而且能够长时间保持这种能力，且甚至在高浓度时也能表现出同样的能力。本发明的另一目的是提供一种用于有效生产含悬浮剂淤浆的方法。本发明的进一步的目的是提供一种悬浮聚合工艺，该工艺中，通过采用此含悬浮剂淤浆可以有效地生产出具有窄的珠粒度分布的乙烯基聚合物珠粒。

为了消除上述问题，由于本发明的发明者做了充分的研究，结果发现，含有借助分散剂分散的无机悬浮剂细颗粒的淤浆具有优良的悬浮能力，且能够长时间地保持这种能力，本发明是基于此发现而完成的。

本发明提供一种包括颗粒状无机悬浮剂、分散剂和水介质的含悬浮剂淤浆。所述的无机悬浮剂具有一种其中由最小粒度起的重量累积95%之点的粒径为1μm或更小的粒度分布。

本发明还提供一种生产这种含悬浮剂淤浆的方法，该方法包括在水介质中，在分散剂存在下，将颗粒状无机悬浮剂研磨至这样一种程度，致使所述的无机悬浮剂达到一种其中由最小粒度起的重量累积95%之点的粒径为1μm或更小的粒度分布。

此外，本发明还提供一种悬浮聚合工艺，该工艺包括在含有引发剂、悬浮剂和阴离子表面活性剂的水介质中悬浮聚合乙烯基单体。所述的悬浮剂通过采用上述的含悬浮剂淤浆提供，其用量是，以其中含有的颗粒状无机悬浮剂的量的固体物为基准，每 100 份(重量)的存在于悬浮聚合系统中的单体为 0.01 至 10 份(重量)。

本发明的含悬浮剂淤浆包括颗粒状无机悬浮剂、分散剂和水介质。

用于本发明中的无机悬浮剂的例子包括氢氧化铝，氢氧化铁，氢氧化钛，磷酸、碳酸和硫酸的钙、镁和钡盐，和微溶于水的无机化合物如滑石、高岭土和膨润土。其中，磷酸盐如磷酸三钙（羟磷灰石）和焦磷酸镁是优选的。特别是，磷酸盐的，例如，磷酸三钙（羟磷灰石）或焦磷酸镁和下文中要描述的阴离子表面活性剂的混合物是优选的，因为含有此混合物的系统能够产生具有极窄的珠粒度分布的聚合物珠粒。

该颗粒状无机悬浮剂应具有一种其中由最小粒度起的重量累积95%之点的粒径（下文通常称为d95）为1μm或更小，优选0.5μm或更小的粒度分布。

如果其d95超过1μm，就会出现由悬浮聚合获得的聚合物珠粒具有宽的珠粒度分布的问题。

该颗粒状有机悬浮剂具有重均粒径（它是粒径的一种指数）优选0.4μm或更小，更优选是0.3μm或更小。这是因为细的悬浮剂颗粒不仅使得由悬浮聚合获得的聚合物珠粒具有窄的珠粒度分布，而且优点是，少量的颗粒状无机悬浮剂就能足以满足获得具有所需珠粒径的聚合物。

含在淤浆中的分散剂至少是选自无机分散剂、聚合物分散剂和表面活性剂中的一种。

无机分散剂的例子包括线性缩合磷酸或环状缩合磷酸的碱金属盐或铵盐。所述的线性缩合磷酸例如，焦磷酸、三聚磷酸和四聚磷酸；所述的环状缩合磷酸，例如，三偏磷酸、四偏磷酸、五偏磷酸、六偏磷酸和八偏磷酸。

聚合物分散剂的例子包括含有羟基、酰氨基、羧基、磺基或

磷酰基，或含有羧基、磺基或膦酰基的碱金属盐或铵盐的聚合物分散剂，它们由丙烯酸或甲基丙烯酸的聚合物钠盐，或者丙烯酸或甲基丙烯酸与丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的共聚物的钠盐、聚丙烯酰胺、聚(乙烯醇)和低聚苯乙烯磺酸钠来代表。

表面活性剂的例子包括含有羟基、酰氨基、羧基、磺基或膦酰基，或含有羧基、磺基或膦酰基的碱金属盐或铵盐的表面活性剂和醚型表面活性剂，它们由烷基磷酸钠、芳族磺酸，甲醛溶液的缩合物的钠盐、聚氧乙烯烷基苯基醚、氯化月桂基三甲基铵和脂肪酸的二乙醇酰胺来代表。

在本发明的含悬浮剂淤浆中，分散剂存在量是每100 份重量的无机悬浮剂优选为0.01至10份(重量)，优选0.1至5份(重量)。如果分散剂的量太少，难以长时间保持含悬浮剂淤浆的能力。另一方面，其量太大易于出现在悬浮聚合期间形成不稳定的小滴，导致粗聚合物珠粒或聚合物凝结的问题。

包含在本发明的含悬浮剂淤浆中的水介质的例子包括水和醇如甲醇、乙醇和丙醇。其中特别优选的是水。

本发明的含悬浮剂淤浆中的固体物浓度(即，颗粒状无机悬浮剂的浓度可以在很宽的范围内直到高值来调节至所需的值，例如优选在0.05至50%(重量)，更优选在20至40%(重量)的范围内。

太低的固体物浓度的工业化缺点在于研磨效率低，即，后面所描述的淤浆生产中，每单位时间用研磨机生产的悬浮剂颗粒的量低，且需要太多的时间去获取具有所需粒度的悬浮剂，其缺点还在于淤浆的运输和贮存费用昂贵且费工。太高的固体物浓度出现的问题是获得的悬浮剂淤浆具有增高的粘度和由此具有差的操作性能。

一种制备本发明的含悬浮剂淤浆的方法包括，在水介质中，在分散剂存在下，将颗粒状无机悬浮剂研磨至悬浮剂达到d95为1μm或更小的程度。

用于此方法中的颗粒状无机悬浮剂和分散剂分别于本文上面描述的那些相同。淤浆中存在的分散剂量是每100份(重量)的颗粒状悬浮剂，优选为0.01至10份(重量)，更优选0.1至5份(重量)。如果分散剂的量太少，不仅研磨的效率低，使得难以在短时间内完成研磨且难以获得具有所需粒径的悬浮剂，而且制备出的悬浮剂淤浆趋向于具有增高的粘度和差的操作性能。因此，应必需降低在获得的淤浆中的颗粒状无机悬浮剂的浓度，这样，由含悬浮剂淤浆中的高浓度带来的优点就不能得到。其太多的量也是不需要的，因为在下文中将描述的悬浮聚合期间，在水分散介质中的乙烯单体的正常分散状态不能保持，这样就产生具有太大珠粒径的聚合物珠粒，并且在一些情况下，在聚合反应期间出现凝结。

为研磨颗粒状无机悬浮剂，可以采用各种研磨或搅拌装置，如高剪切搅拌机、超声研磨机、锤碎机和中速搅拌磨机。这些装置可以单独使用或其两种或多种组合使用。

在本发明中，含悬浮剂淤浆中的细无机颗粒的颗粒度和分布，在研磨前和后，通过用100g去离子水稀释0.3g淤浆以调节其浓度，紧接着用以动态光散射方法为基础的颗粒度分析仪分析稀释的淤浆来测定。

然而，含粗颗粒(如超过6μm)的样品不能用动态光散剂射方法(上限为约6μm)来测定粒度。此样品的粒度和分布通过激光衍射型粒度分析仪(测定范围为0.5μm至1.7mm)来测定。并且这些样品

用去离子水稀释至约0.05%(重量)的浓度，然后用激光衍射型粒度分析仪在搅拌下分析。

本发明的悬浮聚合工艺包括制备含有乙烯单体、引发剂、阴离子表面活性剂和本发明的含悬浮剂淤浆的水介质，并在搅拌下加热该系统以便聚合单体。

用在本发明的悬浮聚合工艺中的乙烯单体的例子包括乙烯基芳族化合物如苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯、苯乙烯磺酸钠和氯乙烯。这些乙烯基芳族化合物可以用来与下列化合物结合使用：丙烯酸乙烯基化合物，例如，丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸(2-乙基己基)酯；甲基丙烯酸乙烯基化合物，例如，甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲基、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸(2-乙基己基)酯；交联的双功能乙烯基化合物，例如，丙烯腈、二乙烯基苯、乙二醇二甲丙烯酸酯、丁二烯和异戊二烯；和其它各种乙烯基化合物，其包括丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

用于本发明的悬浮聚合工艺中的引发剂的例子包括单体可溶性引发剂，例如偶氮化合物如偶氮二异丁腈、氢过氧化枯烯、二枯基过氧化物、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、1，1一二叔丁基过氧-2-甲基环己烷、过氧化苯甲酰、过氧异丙基碳酸叔丁酯、过氧-2-乙基己基碳酸氢叔丁酯和月桂酰过氧化物。通常，引发剂用量是每100份(重量)的所有引入单体的总量优选为0.01至3份(重量)。

在本发明的悬浮聚合中，本发明的含悬浮剂淤浆用量通常是以

颗粒状无机悬浮剂的量的固体物为基准，每100份(重量) 的存在于悬浮聚合系统中的单体为0.01至10份(重量)，优选0.05至1份(重量)。

在根据本发明的聚合作用期间，可以加入各种电解质，以用于调节粒度或分布、抑制聚合物在反应器中沉积，或抑制乳化聚合物的形成。

电解质是当溶于水时离解成离子的物质。 其例子包括无机盐如氯化锂、氯化钠、氯化镁、氯化钾、氯化钙、氯化铝、氯化铵、硫酸钠、硫酸镁、硫酸钾、硫酸铝、硫酸铵、硝酸钠、 硝酸镁、硝酸钾、硝酸钙、碳酸钠、碳酸镁、碳酸钾、碳酸钙、 碳酸铵、氢氧化钠、氢氧化镁、氢氧化钙、和氢氧化钾;和水溶性碱金属羧酸盐如乙酸钾、乙酸钠、辛酸钠、苯甲酸钠、琥珀酸二钠、 琥珀酸镁、琥珀酸二钾、草酸二钠、草酸镁、草酸二钾、 柠檬酸钠、柠檬酸镁和柠檬酸二钾。这些电解质可在聚合开始或期间以粉末、颗粒或水溶液的形式加入。

加入水介质中的电解质的量是每100份(重量)的水介质优选为0.001至5份(重量)。

为调节乙烯单体和水介质的界面张力，在本发明的悬浮聚合工艺中可优选使用表面活性剂，例如，α-烯属磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠和(烷基二苯基醚)二磺酸钠，各种活性表面活性剂等等。特别优选的表面活性剂是阴离子表面活性剂如具有8至20个碳原子的碱金属烷基磺酸盐，因为这些表面活性剂在悬浮聚合期间在稳定地分散单体小滴中是有效的。其量优选是每100份(重量)的水介质为0.0001至0.5份(重量)。

在本发明的悬浮聚合工艺中，如果需要的话，链转移剂如烷基硫醇，例如十二烷基硫醇、α-甲基苯乙烯二聚物等可以作为分子量调节剂加入到聚合反应系统中．此链转移剂优选用量通常是每100份(重量)的要聚合单体为0.01至3份(重量)．

如果需要和必需的话，可以向本发明悬浮聚合工艺的聚合反应系统中加入增塑剂，例如，邻苯二甲酸酯如邻苯二甲酸二辛酯，或脂肪酸酯；有机化合物如甲苯、二甲苯或环己烷，等等．

本发明的悬浮聚合工艺可以使用于生产可膨胀聚合物珠粒的工艺，在此工艺中，在根据本发明的悬浮聚合期间或之后，加入发泡剂，使发泡剂浸渍入聚合物珠粒中．发泡剂的例子包括物理发泡剂，例如，脂族烃如丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新丁烷和己烷，脂环烃如环丁烷和环戊烷、卤代烃如氯代甲烷和二氯氟甲烷；和产生二氧化碳、氮气、氨气等的化学发泡剂。这些发泡剂可以单独使用或者与其两种或多种相混合使用。发泡剂通常以使产生的聚合物珠粒具有发泡剂的含量为1至20%(重量)的量进料。成核剂如亚乙基二硬脂酰胺、亚甲基二硬脂酰胺、乙烯-乙烯基乙酸酯共聚物树脂等可以预先加入到乙烯单体中，以用于生产这种可膨胀聚合物珠粒。

再则，可以适合地加入各种通常用于可膨胀聚合物生产中的添加剂。这些添加剂的例子包括阻燃剂、阻燃增效剂、抗静电剂、导电剂和珠粒度分布调节剂。也可能混合橡胶成分，例如丁二烯橡胶或苯乙烯-丁二烯橡胶。

为了向水介质中加入单体，可使用下述等方法，其中，一种方法是，单体一次预先进料入反应器，或另一种方法是，在逐渐加入单体

的同时，进行聚合。乙烯单体的进料量通常是每100份(重量) 水介质为5至150份(重量)，虽然根据要生产的聚合物珠粒的所需珠粒径可适当地调节。

在根据本发明的悬浮聚合的代表性实施方案中，阴离表面活性剂、引发剂、 乙烯单体和其它可选择的成分加入到含有预先生产的含悬浮剂淤浆的水介质中，并从此反应系统中除去氧气，接着在给定的温度下，在搅拌的同时，上述的悬浮聚合进行一段给定的时间。

本发明通过提到的实施例和对比实施例将在下文中作更详细的说明，但是不应认为以此限制本发明。

实施例1

(含悬浮剂淤浆的制备)

在1,500g去离子水中溶解10g三磷酸钠，向其中加入500g 粉状磷酸三钙(由日本的Taihei Chemical Industrial Co.,Ltd.生产)。此混合物边循环边用中速搅拌磨机(由日本的Kotobuki Eng.&Mfg .Co.,Ltd.生产)处理15分钟。研磨出的颗粒的d95和重均粒径用动态光散射型粒度分析仪(由日本的Otsuka Denshi K.K.生产)测定，实测值分别为0.46μm和0.19μm(淤浆中的固体物浓度为25%(重量))。

(悬浮聚合)

向装有搅拌器的50升高压釜中引入20升去离子水，80g 上面制备的含悬浮剂淤浆(在聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.1%(重量))和0.8g十二烷基苯磺酸钠。然后，边搅拌边向其中加入用下述方法制备的溶液，即将45g过氧-2-乙基己酸叔丁酯、 27g1，

1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷和270g作为增塑剂的环己烷溶于18kg苯乙烯单体而制备的溶液。

所得混合物在室温下搅拌30分钟后,将其用1 小时的时间加热至90℃。然后将此混合物用5.5小时的时间从90℃加热至100℃,在此期间,在达到90℃后4小时时,加入1.7Kg的丁烷。 再将反应混合物用1.5小时的时间从100℃进一步加热至110℃, 然后再保持此温度2小时。

随后,将反应混合物冷却至室温, 并在搅拌下取出聚合物珠粒淤浆。加入盐酸溶解悬浮剂后,用激光衍射型粒度分析仪(德国的SYMPATEC生产)测定聚合物珠粒淤浆中的聚合物珠粒的珠粒度分布。如此产生的聚合物珠粒具有重均珠粒径为1.06mm,且其珠粒度分布具有单峰。此珠粒度分布具有0.53的分散指数(由下述公式定义),结果表明珠粒度分布窄。

分散指数=(d85-d15)/d50 (Ⅰ)

公式(Ⅰ)中,d85、d15和d50 分别是从最小珠径起的珠粒径重量累积达到总重量的85%、15%和50%之点的珠粒径(mm)

本文中的语"分散指数"是指如上述公式(Ⅰ)定义的分散程度。

聚合物珠粒淤浆用水洗涤,然后离心以获得可膨胀聚合物珠粒。这些聚合物珠粒用流化床干燥以去除粘附的表面水,然后用预膨胀剂(由日本的Daisen Industry Co. Ltd.生产)膨胀。结果,聚合物珠粒膨胀至15g/l的堆积密度。预膨胀过的聚合物珠粒用制模机 (由Danisen Industry Co.Ltd.生产)进行制模。结果, 得到膨胀过的珠粒度均匀且外型满意的模件。

另一方面,让经研磨悬浮剂上面得到的含悬浮剂淤浆在40℃下

静置2周。静置后的悬浮剂颗粒具有0.49μm的d95和0.21μm 的重均粒径。用这种含悬浮剂淤浆用与上面相同的方法进行聚合，由此悬浮聚合得到的聚合物珠粒具有1.10mm 的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布，其分散指数为0.57，结果表明珠粒度分布窄。因而，该含悬浮剂淤浆显示出随时间的流逝在悬浮能力上只有极小的变化。

实施例2

除使用六偏磷酸钠作分散剂外，用与实施例1 中相同的方法研磨磷酸三钙。研磨过的悬浮剂颗粒的d95和重均粒径分别为0.44μm和0.18μm。

然后，除使用上面制备的含悬浮剂淤浆（聚期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.1%(重量)外，用与实施例1 中相同的方法进行聚合。由此悬浮聚合得到的聚合物珠粒具有1.06mm 的重均珠粒径如和具有单峰的珠粒度分布，其分布指数为0.55，结果表明珠粒度分布窄。

随后，让经研磨悬浮剂上述得到的含悬浮剂淤浆在40℃下静置2周。静置后的悬浮剂颗粒具有0.47μm的d95和0.19μm 的重均粒径。使用这种含悬浮剂淤浆用与上面相同的方法进行聚合。 此悬浮聚合得到的聚合物珠粒具有1.08mm 的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布，其分散指数为0.57，结果表明珠粒度分布窄。因而，该含悬浮剂淤浆显示出随时间的流逝在悬浮能力上只有极小的变化。

实施例3

除使用5g具有40%有效成分含量的聚(丙烯酸钠)水溶液（商标名称，Nopcosperse 44c；由日本的San Nopco Limited生产)作分散

剂外，用与实施例1中相同的方法研磨磷酸三钙。 研磨过的悬浮剂颗粒的d95和重均粒径分别为0.45μm和0.19μm。

然后，除使用上面制备的含悬浮剂淤浆(聚合期间，以固体物为基准的悬浮剂含量为0.1%(重量))外，用与实施例1中相同的方法进行聚合。由此悬浮聚合得到的聚合物珠粒具有1.08mm 的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布。其分布指数为0.56，结果表明珠粒度分布窄。

随后，让经研磨悬浮剂上述得到的含悬浮剂淤浆在40℃下静置2周。静置后的悬浮剂颗粒具有0.46μm的d95和0.20μm 的重均粒径。使用这用这种含悬浮剂淤浆，用与上面相同的方法进行聚合。此悬浮聚合获得的聚合物珠粒具有1.10mm 的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布，其分散指数为0.57，结果表明珠粒度分布窄。 因而，该含悬浮剂淤浆显示出随时间的流逝在悬浮能力上只有极小的变化。

实施例4

除使用10g 40%有效成分含量的有机膦酸盐水溶液(商标名称，Hydropalate 884; 由Henkel KGaA生产)作分散剂外，用与实施例1中相同的方法研磨磷酸三钙。研磨过的悬浮剂颗粒的d95 和重均粒径分别为0.44μm和0.18μm。

然后，除使用上面制备的含悬浮剂淤浆(聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.1%(重量))外，用与实施例1中相同的方法进行聚合。由此悬浮聚合得到的聚合物珠粒具有1.06mm 的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布，其分布指数为0.55， 结果表明珠粒度分布窄。

随后，让径研磨悬浮剂上述得到的含悬浮剂淤浆在40℃下静置2周。静置后的悬浮剂颗粒具有0.45μm的d95和0.19μm 的重均粒径。使用这种含悬浮剂淤浆用与上面相同的方法进行聚合。 此悬浮聚合获得的聚合物珠粒具有1.08mm 的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布，其分散指数为0.56，结果表明珠粒度分布窄。因而，该含悬浮剂淤浆显示出随时间的流逝在悬浮力上只有极小的变化。

实施例5

除使用10g粉状的β-萘磺酸/甲醛溶液缩合物钠盐(商标名称，DemolN；由日本的Kao Corp.生产)作分散剂外，用与实施例1中相同的方法研磨磷酸三钙。研磨过的悬浮剂颗粒的d95和重均粒径分别为0.46μm和0.19μm。

然后，除使用上面制备的含悬浮剂淤浆(聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.1%(重量))外，用与实施例1中相同的方法进行聚合。由此悬浮聚合得到的聚合物珠粒具有1.08mm 的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布，其分布指数为0.57， 结果表明珠粒度分布窄。

随后，让经研磨悬浮剂上述得到的含悬浮剂淤浆在40℃下静置2周。静置后的悬浮剂颗粒具有0.47μm的d95和0.19μm 的重均粒径。使用这种含悬浮剂淤浆用与上面相同的方法进行聚合。 此悬浮聚合获得的聚合物珠粒具有1.09mm 的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布，其分散指数为0.57，结果表明珠粒度分布窄。因而，该含悬浮剂淤浆显示出随时间的流逝在悬浮能力上只有极小的变化。

实施例6

向装有搅拌器的50升高压釜中引入19.6Kg去离子水和550g 磷

酸三钠十二水合物，将此内含物加热到90℃。接着在搅拌下，用 30 分钟的时间，向其中滴加760g 35wt%的氯化钙水溶液，然后将所得混合物在90℃下搅拌1小时。此混合物冷却至室温后，过滤部分所产的淤浆以测定淤浆中的浓度。结果测得浓度为3.9%。 所生产的磷酸三钙的d95和重均粒径分别为13.48μm和4.33μm。

随后，将12.8Kg所得淤浆超滤浓缩至2Kg(以固体物为基准的无机悬浮剂含量为25%(重量))。在其中溶解作为分散剂的40g 50%有效成分含量的有机膦酸盐水溶液(商标名称，Hydropalate 884; 由 Henkel Kgaa 生产) 。 此混合物边循环边用中速搅拌磨机 (由 Kotobuki Eng.&Mfg.Co.Ltd.生产)处理15分钟。 研磨过的颗粒的d95和重匀粒径分别为0.50μm和0.20μm。

除使用80g上面制备的含悬浮剂淤浆(聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.1%(重量))外，用与实施例1中相同的方式进行聚合。由此悬浮聚合得到的聚合物珠粒具有1.15mm 的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布，其分散指数为0.57，结果表明珠粒度分布窄。

随后，让径研磨悬浮剂上述得到的含悬浮剂淤浆在40℃下静置2周。静置后的悬浮剂颗粒具有0.51μm的d95和0.21μm 的重均粒径。使用这种含悬浮剂淤浆用与上面相同的方法进行聚合。 此悬浮聚合获得的聚合物珠粒具有1.18mm 的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布，其分散指数为0.58，结果表明珠粒度分布窄。因而，该含悬浮剂淤浆显示出随时间的流逝在悬浮能力上只有极小的变化。

实施例7

向装有搅拌器的50升高压釜中引入27Kg去离子水和500g 焦磷

酸钠。随后，在搅拌下，用30分钟的时间，向其中滴加2Kg 50% 的硫酸镁水溶液，且所得混合物在室温下搅拌1小时。 过滤部分所产的淤浆以测定淤浆中的浓度。结果测得浓度为1.5%。 所生产的焦磷酸镁的d95和重均粒径分别为22.75μm和7.21μm。

随后，将26.7Kg所得淤浆超滤浓缩至2Kg(以固体物为基准的无机悬浮剂含量为20%(重量))。在其中溶解作为分散剂的40g 40%有效成分含量的聚(丙烯酸钠)水溶液(商标名称，Nopcosperse 44c；由San Nopco Limited生产)。此混合物边循环边用中速搅拌磨机(由Kotobuki Eng.&Mfg.Co.，Ltd生产)处理15分钟。 研磨过的颗粒的d95和重均粒径分别为0.38μm和0.17μm。

除使用50g上面制备的含悬浮剂淤浆(聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.05%(重量))外，用与实施例1 中相同的方法进行聚合。由此悬浮聚合得到的聚合物珠粒具有0.99mm 的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布，其分散指数为0.57，结果表明珠粒度分布窄。

随后，让经研磨悬浮剂上述得到的含悬浮剂淤浆在40℃下静置2周。静置后的悬浮剂颗粒具有0.46μm的d95和0.20μm 的重均粒径。使用这种含悬浮剂淤浆用与上面相同的方法进行聚合。 此悬浮聚合获得的聚合物珠粒具有1.05mm 的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布，其分散指数为0.59，结果表明珠粒度分布窄。因而，该含悬浮剂淤浆显示出随时间的流逝在悬浮能力上只有极小的变化。

实施例8

在用与实施例7中相同的方法制备的667g焦磷酸镁的淤浆中溶解作分解剂的2.5g 40%有效成分含量的聚(丙烯酸钠)水溶液(商标

名称，Nopcosperse 44c；由San Nopco Limited生产)。此混合物边循环边用中速搅拌磨机(由Kotobuki Eng.&Mfh.Co.,Ltd.生产) 处理5分钟。研磨过的悬浮剂颗粒的d95和重均粒径分别是0.90μm和0.51μm。

除采用667g上面制备的含悬浮剂淤浆(聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.05%(重量))外，用与实施例1 中相同的方法聚合。由此得到的聚合物珠粒的重均珠粒径大到1.40mm，但其珠粒度分布具有单峰，其分散指数为0.57，结果表明珠粒度分布窄。

另一方面，让经研磨悬浮剂上述得到的含悬浮剂淤浆在40℃下静置2周。静置后的悬浮剂颗粒具有0.91μm的d95和0.53μm 的重均粒径。使用667g这种含悬浮剂淤浆(在聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.05%(重量))，用与上面相同的方法进行聚合。由此获得的聚合物珠粒具有1.44mm的重均珠粒径，它比用刚研磨后的悬浮剂生产的聚合物珠粒的重均珠粒径要大。然而，该珠粒度分布具有单峰，其分散指数为0.58，结果表明珠粒度分布窄。因而，该含悬浮剂淤浆显示出随时间流逝在悬浮能力上只有极小的变

表 1

序号	细无机颗粒	分散剂	研磨	贮存条件	d95(μm)	无机悬浮剂的粒径 重均粒径(μm)	聚合期间固体悬浮剂的含量(%)	聚合物珠粒径(μm)	分散指数
实施例1	磷酸三钙	三聚磷酸钠	进行	—	0.46	0.19	0.1	1.06	0.53
				40℃×2周	0.49	0.21	0.1	1.10	0.57
实施例2	"	六偏磷酸钠	"	—	0.44	0.18	0.1	1.06	0.55
				40℃×2周	0.47	0.19	0.1	1.08	0.57
实施例3	"	A*1	"	—	0.45	0.19	0.1	1.08	0.56
				40℃×2周	0.46	0.20	0.1	1.10	0.57
实施例4	"	B*2	"	—	0.44	0.18	0.1	1.06	0.55
				40℃×2周	0.45	0.19	0.1	1.08	0.56
实施例5	"	C*3	"	—	0.46	0.19	0.1	1.08	0.57
				40℃×2周	0.47	0.19	0.1	1.09	0.57
实施例6	"	B	"	—	0.50	0.20	0.1	1.15	0.57
				40℃×2周	0.51	0.21	0.1	1.18	0.58
实施例7	焦磷酸镁	A	"	—	0.38	0.17	0.05	0.99	0.57
				40℃×2周	0.46	0.20	0.05	1.05	0.59
实施例8	"	A	"	—	0.90	0.51	0.05	1.40	0.57
				40℃×2周	0.91	0.53	0.05	1.44	0.58

*1: 具有40%有效成分含量的聚(丙烯酸钠)水溶液

*2: 具有50%有效成分含量的有机膦酸盐水溶液

*3: β-萘磺酸/甲醛溶液浓缩物钠盐

对比实施例1

在未研磨的情况下，测定磷酸三钙的d95和重均粒径，实测值分别是52.7μm和7.86μm。除使用40g这种未研磨过的磷酸三钙外，用与实施例1中相同的方法进行聚合。由此获得的聚合物珠粒具有1.02mm的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布。然而，其分散指数为0.79，结果表明珠粒度分布相当宽。

对比实施例2

在未研磨的情况下，测定商品化的淤浆磷酸三钙(商标名称，T.C.P-10，由Taihei Chemical Industrid Co.，Ltd.生产)的d95和重均粒径，实测值分别是25.4μm和2.86μm。除使用400g(在聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.2%(重量))这种未研磨过的淤浆磷酸三钙(以固体物为基准的悬浮剂含量为10%(重量)外，用与实施例1中相同的方法进行聚合。由此获得的聚合物珠粒具有0.98mm的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布。然而，其分散为指数为0.82，结果表明珠粒度分布相当宽。

另一方面，让上述淤浆磷酸三钙在40℃下静置2周。静置后，由于附聚，悬浮剂颗粒的d95和重均粒径分别增至27.3μm和2.97μm。除采用400g(在聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.2%(重量))这种淤浆磷酸三钙外，用与实施例1中相同的方法进行聚合。所得聚合物珠粒具有1.03mm的重均珠粒径，该值大于用静置前的淤浆磷酸三钙生产的聚合物珠粒的重均珠粒径。虽然其珠粒度分布具有单峰，但其分散指数为0.83，结果表明珠粒度分布变得较宽。因而，该淤浆在悬浮能力上恶化。

对比实施例3

除研磨不加分散剂外，用与实施例1相同的方法研磨磷酸三钙。

研磨过的悬浮剂颗粒的d95和重均粒径分别为3.15μm和1.13μm。

然后，除使用80g由此制备的含悬浮剂淤浆(聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.1%(重量))外，用与实施例1中相同的方法进行聚合。由此获得的聚合物珠粒具有1.27mm 的重均珠粒径和具有单峰的珠粒度分布。然而，其分散指数为0.64，结果表明珠粒度分布宽。

另一方面，让经研磨悬浮剂上述得到的含悬浮剂淤浆在40℃下静置2周。静置后，由于附聚悬浮剂颗粒的d95和重均粒径分别增至4.76μm和1.64μm。除使用80g这种含悬浮剂淤浆(聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.1%(重量))外，用与上面相同的方法进行聚合。所得聚合物珠粒具有1.39mm的重均珠粒径，该值大于用刚研磨后的悬浮剂生产的聚合物珠粒的重均珠粒径。 虽然其珠粒度分布具有单峰，其分散指数为0.73，结果表明珠粒度分布变得较宽。因而，该淤浆在悬浮能力上相当恶化。

对比实施例4

除使用分散剂，且不是研磨15分钟而是更短的时间2分钟外，用与实施例1相同的方法研磨磷酸三钙。研磨过的悬浮剂颗粒的 d95和重均粒径分别为7.83μm和2.47μm。

然后，除使用80g由此制备的含悬浮剂淤浆(聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.1%(重量))外，用与实施例1中相同的方法进行聚合。由此获得的聚合物珠粒具有大到1.70mm的重均珠粒径。其珠粒度分布具有单峰，其分散指数为0.76，结果表明珠粒度分布宽。

随后，让经研磨悬浮剂上述得到的含悬浮剂淤浆在40℃下静置

2周。静置后，由于附聚，悬浮剂颗粒的d95和重均粒径分别增至18.24μm和5.32μm。除使用80g这种含悬浮剂淤浆(聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.1%(重量))外，用与上面相同的方法进行聚合。结果，出现凝结。

对比实施例5

除使用分散剂，且不是研磨15分钟，而是更短的时间2分钟外，用与实施例1中相同的方法研磨焦磷酸镁。研磨过的悬浮剂颗粒的d95和重均粒径分别为7.55μm和2.73μm。

然而，除用667g由此制备的含悬浮剂淤浆(聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.05%(重量))外，用与实施例1 中相同的方法进行聚合。由此获得的聚合物珠粒具有重均珠粒径大到1.52mm。虽然其珠粒度分布具有单峰，但分散指数为0.78，结果表明珠粒度分布宽。

随后，让经研磨悬浮剂上述得到的含悬浮剂淤浆在40℃下静置2周。静置后，由于附聚，悬浮剂颗粒的d95和重均粒径分别增至12.57μm4.82μm。除使用667g含悬浮剂淤浆(聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.05%(重量))外，用与上面相同的方法进行聚合。结果，出现凝结。

对比实施例6

在667g用与实施例7中相同的方法获得的淤浆中溶解作为分散剂的2.5g 40%有效成分含量的聚(丙烯酸钠)水溶液(商标名称，Nopcosperse 44C;由San Nopco Limited 生产)。将此溶液分成两等份。其中一份进行10分钟研磨处理，而另一份进行5 分钟研磨处理。然后将这两份相互充分混合得到含悬浮剂淤浆。此研磨过的

悬浮剂颗粒的d95和重均粒径分别是2.05μm和0.31μm。然而，除使用667g由此制备的含悬浮剂淤浆(聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.05%(重量))外，用与实施例1中相同的方法进行聚合)。由此获得的聚合物珠粒具有1.21mm的重均珠粒径，该值稍有些大。虽然其珠粒度分布具有单峰，但其分散指数为0.81，结果表明珠粒度分布相当宽。

随后，让经研磨悬浮剂上述得到的含悬浮剂淤浆在40℃下静置2周。静置后，悬浮剂颗粒的d95和重均粒径分别是2.13μm和0.32μm。除使用667g这种含悬浮剂淤浆(聚合期间以固体物为基准的悬浮剂含量为0.05%(重量))外，用与上面相同的方法进行聚合。由这种悬浮聚合得到的聚合物珠粒的重均珠粒大到1.32μm。虽然其珠粒度分布具有单峰，但其分散指数为0.83，结果表明珠粒度分布相当宽。该淤浆在悬浮能力上稍有恶化。

表 2

序号	细无机颗粒	分散剂	研磨	贮存条件	无机悬浮剂的粒径 d95(μm)	无机悬浮剂的粒径 重均粒径(μm)	聚合期间固体悬浮剂的含量(%)	聚合物珠粒径(μm)	分散指数
对比实施例1	磷酸三钙	—	略去	—	52.7	7.86	0.2	1.02	0.79
对比实施例2	〃	—	〃	—	25.4	2.86	0.2	0.98	0.82
				40℃×2周	27.8	2.97	0.2	1.03	0.83
对比实施例3	〃	—	进行	—	3.15	1.13	0.1	1.27	0.64
				40℃×2周	4.76	1.64	0.1	1.39	0.73
对比实施例4	〃	—	〃	—	7.83	2.47	0.1	1.70	0.76
				40℃×2周	18.24	5.32	0.1	凝结	--
对比实施例5	焦磷酸镁	—	〃	—	7.55	2.73	0.05	1.52	0.78
				40℃×2周	12.57	4.82	0.05	凝结	—
对比实施例6	〃	A*1	〃	—	2.05	0.31	0.05	1.21	0.81
				40℃×2周	2.13	0.32	0.05	1.32	0.83

*1:具有40%有效成分含量的聚(丙烯酸钠)水溶液。

本发明的含悬浮剂淤浆，不仅在悬浮聚合中具有这种优良的悬浮能力，这种悬浮能力使得能够生产出具有窄的珠粒度分布的乙烯基聚合物珠粒，而且能够长时间保持这种能力。且甚至在高浓度时也能显示出同样的能力。 这种含悬浮剂淤浆可以根据本发明有效地获得。应用这种含悬浮剂淤浆，可以有效地生产出具有窄的珠粒度分布的乙烯基聚合物珠粒。

虽然本发明详细地并对提到的其具体实施方案作了描述，但显而易见的是，对于本领域的熟练技术人员来说，在不违背其实质和范围的情况下，可以做出各种变化和修改。