



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 88108808.0

〔51〕 Int.Cl⁴
C08J 3/24

〔43〕 公开日 1989年9月6日

〔22〕申请日 88.10.29

〔30〕优先权

〔32〕87.10.29 〔33〕JP 〔31〕271,798 / 87

〔71〕申请人 日本触媒化学工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

〔72〕发明人 长砂欣也 角永宪资

木村和正 下村忠生

〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 黄家伟 杨丽琴

说明书页数: 16 附图页数:

〔54〕发明名称 吸水性树脂表面处理方法

〔57〕摘要

一种处理吸水性树脂表面的方法包括:将能与吸水性树脂的至少两个官能基反应的亲水性交联剂添加到在疏水性有机溶剂中的吸水性树脂的悬浮液中,来交联该树脂的表面及其附近;其特征在于亲水性交联剂是以将其在表面活性剂存在下分散在疏水性有机溶剂中而得到的分散液的形式添加的。

1 一种处理吸水性树脂表面的方法，包括把能与吸水性树脂的至少两个官能基反应的亲水性交联剂添加到吸水性树脂在疏水性有机溶剂里的悬浮液中，来交联该树脂的表面及其附近；其中亲水性交联剂是以在表面活性剂存在下将其分散在疏水性有机溶剂中制得的分散液的形式添加的。

2 按照权利要求 1 的方法，其中的表面活性剂是选自非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂中的至少一种。

3 按照权利要求 1 的方法，其中亲水性交联剂的分散液的平均液滴为 0 . 0 1 到 1 0 0 微米。

4 按照权利要求 1 的方法，其中亲水性交联剂是选自多羟基醇、多缩水甘油基化合物、多元胺和多价金属化合物的至少一种化合物。

5 按照权利要求 1 的方法，其中吸水性树脂是通过使水可溶的烯类不饱和单体的水溶液在交联剂和分散剂存在下，在对聚合是惰性的疏水性有机溶剂中进行反相悬浮聚合而得到的。

吸水性树脂表面处理方法

本发明是关于处理吸水性树脂表面的方法。更具体的说，是关于通过吸水性树脂的表面处理来获得具有高的起始吸收速率和优良汲取力的吸水性树脂的方法。

过去曾在卫生材料中使用吸水性树脂作为吸收剂来吸收体内排泄的液体物，其中包括卫生保健衬垫和纸制尿巾。在这类使用中已知的吸水性树脂包括，例如，淀粉/丙烯腈接枝共聚物的水解物（如美国专利US 3, 661, 815），淀粉/丙烯酸接枝共聚物的中和产物（如美国专利US 4, 076, 663），醋酸乙烯酯/丙烯酸酯共聚物的皂化产物（如日本公开特许14689/1977），丙烯腈共聚物或丙烯酰胺共聚物的水解物（如日本公开特许15959/1978），以及这些聚合物的交联产物或部分中和的聚丙烯酸的交联产物（如日本特许公开84304/1980）。

吸水性树脂所需要的一些性质是，当其与水成液接触时要具有高的吸水性和高的吸收速率，当从含水成液的基质中汲取液体时又要具有较强的汲取力和高的凝胶强度。然而，在这些性质中的关系不一定成正比。特别是，吸收性与吸收速率、凝胶强度和汲取力相反，当吸收性越高时其他的性质就越降低，当一种具有高吸收性的树脂与水成液接触时，可能形成一种“不溶的粉末块”。在这种情况下，液体不能通过吸水性树脂的全部颗粒扩散，因此吸收速率则变得极低。

一种已知的获得吸水性树脂的方法是利用表面活性剂或不挥发性烃涂覆吸水性树脂的表面。这种方法改善了吸水性树脂在水成液中的分散性，但是对于增加各个树脂颗粒的汲取力和吸收速率则不完全有

效。

采用亲水性交联剂交联吸水性树脂的表面是已知的另一类方法，这类方法使上述各性质间得以很好平衡地改善。多羟基醇类、多缩水甘油醚类、卤代环氧化合物、多价醛类、多元胺类和多价金属盐类等被用作亲水性交联剂。为了在表面上形成一种均匀交联层和提高改进效果，重要的事情是，在进行交联反应中要将亲水性交联剂均匀地分布在吸水性树脂的表面上。

作为将亲水性交联剂分布在吸水性树脂表面上的方法，例如已知的有：将吸水性树脂粉末和亲水性交联剂直接混合，如果需要，再将混合物进行加热处理的方法，（如美国专利4,666,983和4,734,478）；和在水与亲水性有机溶剂的混合溶剂中，或在水存在的惰性溶剂中使吸水性树脂与亲水性交联剂进行反应的方法。（如美国专利4,541,871和日本特许公告48521/1986）。

按照前一种涉及直接混合吸水性树脂粉末和交联剂的方法，其交联剂难以均匀地分布在树脂粉末的表面上，所得到的吸水性树脂的交联表面层也有变为不均匀的趋势。

在后一种方法中，使用水和亲水性有机溶剂混合物时，亲水性交联剂溶解在混合溶剂中，因此交联剂被均匀地分布在吸水性树脂表面上的可能性就很高。然而，当吸水性树脂在交联的时候被加热时，混合溶剂被蒸发了，所以在工业上难以分离水和亲水性有机溶剂。此外，亲水性有机溶剂很可能以杂质的形式残留在吸水性树脂中。从另一方面来说，当疏水性有机溶剂，例如，环己烷和正庚烷被用作惰性溶剂时，亲水性的交联剂不能均匀地溶解或分散在其中，而是变成大的

液滴。这些液滴直接地同吸水性树脂接触并被一部分吸水性树脂吸收，其结果，是交联剂在吸水性树脂颗粒表面上的分布作用变得不均匀了，从而不能形成均匀的表面交联。

因此，尽管过去曾做过这些努力，但是上述问题还是没有解决，并且未能提供一种满意的工艺，即未能提供一种足以使吸水性树脂的各种性质之间得以很好平衡的改进的工艺。

为此本发明的目的是提供一种吸水性树脂，该树脂具有很好平衡的一些优良性能，例如，在同水成液接触中具有高的吸收性或高的吸收速率以及通过所披露的对吸水性树脂表面进行均匀而有效交联的方法而使其具有高的液体汲取力。

为了实现上述目的，我们做了广泛的研究，现已发现，通过将一种亲水性的交联剂在表面活性剂存在下分散在一种疏水性有机溶剂中得到亲水性交联剂的分散液，将该分散液添加到吸水性树脂在疏水性有机溶剂中构成的悬浮液中，就可以对吸水性树脂的表面进行均匀而有效的交联。

因此，按照本发明，所提供的处理吸水性树脂表面的方法包括：将能与吸水性树脂的至少两个官能基反应的亲水性交联剂加入到亲水性树脂在疏水性有机溶剂中的分散液中，来交联树脂的表面及其附近，其中亲水性交联剂是以将其在表面活性剂存在下分散在疏水性有机溶剂中而得到的分散液的形式添加的。

按本发明要被进行表面处理的吸水性树脂是一种含有例如羟基、磺酸和氨基官能基的，并且在水中能吸收大量的水并溶胀成水凝胶的树脂。该吸水性树脂的例子包含有淀粉/丙烯腈接枝共聚物的水解物、淀粉/丙烯酸接枝共聚物的中和产物、丙烯酸酯/醋酸乙烯酯共聚物

皂化产物、丙烯腈共聚物或丙烯酰胺共聚物的水解物、交联聚乙烯醇的改性产物、自身交联的聚丙烯酸的中和产物、交联的聚丙烯酸盐，以及交联的异丁烯/马来酸酐共聚物的中和产物。

通常这些吸水性树脂可以从水溶性烯类不饱和单体的聚合而获得。

用于本发明的吸水性树脂可以由使用具有一些官能基的单体作为基本组分而获得，该具有一些官能基的单体的例子包括阴离子型单体和它们的盐，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、2—(甲基)丙烯酰基乙磺酸、2—(甲基)丙烯酰基丙磺酸、2—(甲基)丙烯酰胺—2—甲基丙磺酸、乙烯基磺酸和苯乙烯磺酸；和阳离子型单体或它们与无机酸季铵化的产品，例如，(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基丙酯和二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺。可以使用这些单体中的一种或多种。最好使用丙烯酸、甲基丙烯酸、和它们的盐作为基本的主要成分。如果需要，可以使用其他单体与上述含有官能基的单体混合使用。可以使用的其他单体，例如，含非离子型亲水基的单体类如(甲基)丙烯酰胺、N—取代的(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸2—羟乙基酯和(甲基)丙烯酸2—羟丙基酯。

通过与极少量的具有可聚合的不饱和基或活性官能基的交联剂进行共聚所制得的吸水性树脂要优先于在无交联剂的情况下能自身交联的吸水性树脂。

交联剂的例子包括N，N'—亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、N—羟甲基(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、三(甲基)丙烯酸甘油酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸的多价金属盐、三羟甲基丙烷三(甲

基)丙烯酸酯、三烯丙基胺、三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基异氰尿酸酯、三烯丙基磷酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、乙二醇二环氧甘油醚、丙三醇三(二)缩水甘油醚,和聚乙二醇二环氧甘油醚。可以将这些交联剂中的两种或多种在一起混合使用。所用交联剂的量通常为大约0.001摩尔%到1.0摩尔%(按水可溶的烯类不饱和单体计)。

吸水性树脂可以采用各种聚合方法来得到,例如,水系聚合、反相悬浮聚合、沉淀聚合和本体聚合。从聚合过程中的操作性和吸水性树脂表面处理过程中的控制能力的观点上看,较好的方法是水溶液聚合或反相悬浮聚合方法。鉴于吸水性树脂在疏水性有机溶剂中的分散性,反相悬浮聚合方法更好些。

在采用水溶液聚合或反相悬浮聚合来生产吸水性树脂的过程中单体在单体水溶液中的浓度可以在很宽的范围内变化。通常,该浓度至少为2.5%(按重量计),较好的至少为3.5%(按重量计),直到饱和浓度。

常规的水可溶的游离基聚合引发剂可以被用于本聚合中。一些例子包括过硫酸盐类,例如过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸铵;氢过氧化物类,例如叔丁基过氧化氢和氢过氧化枯烯;和偶氮化合物类,例如2,2'-偶氮二-2-脒基丙烷氢氯化物。可以将这些聚合引发剂中的两种或多种混合使用。此外,也可以使用由这些聚合引发剂和还原剂例如亚硫酸盐类、L-抗坏血酸和正铁盐的混合物构成的氧化还原体系。

在使用反相悬浮聚合方法时可以这样制得吸水性树脂,即使用一种分散剂,例如脱水山梨(糖)醇脂肪酸酯、甘油、或聚甘油脂肪酸

酯、蔗糖脂肪酸酯、纤维素醚或纤维素酯，使水溶性的烯类不饱和单体的水溶液分散在一种惰性的疏水性有机溶剂中，例如正一己烷、正一庚烷、正辛烷或环己烷中。然后在交联剂存在下对该单体进行聚合。

本发明方法包括将亲水性交联剂在表面活性剂存在下分散在疏水性有机溶剂中而得到的亲水性交联剂的分散液添加到使吸水性树脂分散在疏水性有机溶剂中制得的吸水性树脂的悬浮液中，然后使该混合物进行反应以交联吸水性树脂的表面及其附近。

用于悬浮吸水性树脂的疏水性有机溶剂可以是对聚合和其他反应表现为惰性的任何一种溶剂。一些例子包括脂肪烃类，例如，正一戊烷、正一己烷、正一庚烷、和正一辛烷；脂环族烃类，例如环己烷、甲基环己烷、环辛烷和萘烷；芳香烃类，例如，苯、甲苯和二甲苯；以及卤代烃类，例如，氯苯、溴苯、四氯化碳和1,2-二氯乙烷。较好的是正一己烷、环己烷、氯苯、甲苯和二甲苯。如果需要，也可以将这些溶剂中的两种或多种混合使用。

疏水性有机溶剂的用量是，对于每份（按重量计）吸水性树脂加入0.4到20份（按重量计），最好是加入0.7到10份（按重量计）。

用于本发明的亲水性交联剂可以是任何一种能同吸水性树脂的两个或多个官能基反应的亲水性的，最好是水可溶的化合物。一些例子包括多羟基醇类，例如，1,2-亚乙基二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、丙三醇、聚丙三醇、丙二醇、二羟乙基胺、三羟乙基胺、聚氧化丙烯、氧化乙烯氧化丙烯嵌段共聚物、季戊四醇和山梨（糖）醇；聚缩水甘油化合物，例如，乙二醇二环氧甘油醚、聚乙二醇二环氧甘油醚、丙三醇聚缩水甘油醚、二丙三醇聚缩水甘油醚、聚

为三醇聚缩水甘油醚、山梨(糖)醇聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、丙二醇二环氧甘油醚和聚丙二醇二环氧甘油醚;多价的氮丙啶类,例如,2,2-双羟甲基丁醇-三〔3-(1-吡丙啶基)-丙酸酯〕、1,6-六亚甲基二亚乙基脲和二苯基甲烷-双-4,4'-N,N'-二亚乙基脲;卤代环氧化合物,例如,表氯醇和 α -甲基-氯代醇;多价的醛类,例如,戊二醛和乙二醛;多元胺类,例如,1,2-乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基戊胺、五亚乙基己胺和聚乙烯亚胺;聚异氰酸酯类,例如,2,4-甲苯二异氰酸酯和1,6-六亚甲基二异氰酸酯;多价的金属盐,例如,氯化铝、氯化镁、氯化钙、硫酸铝、硫酸镁和硫酸钙;以及烷基二(三)卤化物,例如,1,4-二溴丁烷,1,6-二溴己烷和1,3,5-三氯戊烷。其中尤其以多羟基醇、多缩水甘油基化合物、多元胺和多价金属化合物为优先。

亲水性交联剂的合适用量,其中一部分按其类型而变,通常基于吸水性树脂的0.005到5%(按重量计)。如果用量小于0.005%(按重量计),不能得到表面处理的效果。如果用量大于5%(按重量计),可能要降低树脂的吸水性。

在本发明的方法中,亲水性的交联剂是以分散液的形式加入的,该分散液是通过将亲水性交联剂在表面活性剂存在下很好地分散在疏水性有机溶剂中而制得的,这对于在吸水性树脂表面形成均匀的交联层和改善吸水性树脂的各种性能方面都是特别重要的。亲水性的交联剂可以以将其分散在疏水性有机溶剂中形成分散液的形式使用,或者以将其溶解在水中或亲水性有机溶剂中形成溶液的形式使用。为了使其均匀分散,以它的水溶液的形式使用为最好。

为制备亲水性交联剂的分散液而使用的疏水性有机溶剂可以与悬浮吸水性树脂所使用的那些相同。疏水性有机溶剂的用量是，对于每一份（按重量计）亲水性交联剂或它的溶液加入 1 到 100 份（按重量计），最好是 5 到 50 份（按重量计）。

用来制备亲水性交联剂的分散液所用的表面活性剂可以是选自非离子型表面活性剂，阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性型表面活性剂，以及聚合物型表面活性剂中的至少一种。非离子型表面活性剂的例子有：脱水山梨（糖）醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨（糖）醇脂肪酸酯、丙三醇或聚丙三醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯酰基酯和蔗糖脂肪酸酯。阴离子型表面活性剂的例子包括高级醇硫酸酯、烷基萘磺酸酯、烷基聚氧乙烯硫酸酯和二烷基磺基琥珀酸酯。阳离子型表面活性剂的例子有烷基季铵盐和烷基胺盐。两性表面活性剂的例子是烷基甜菜碱类和卵磷脂。聚合物型表面活性剂的例子是具有羧基的亲油性聚合物。这些当中，以亲水亲油平衡值（HLB）至少为 3 的非离子型表面活性剂或阴离子型表面活性剂为优先。

所用表面活性剂的合适量为，每份（按重量计）疏水性有机溶剂加入 0.001 到 0.5 份（按重量计）。如果小于 0.0001 份（按重量计），就难以用亲水性交联剂达到均匀地交联处理吸水性树脂表面的作用，并且将导致所得到的最终的吸水性树脂在一些性能方面的改进效果不足。如果大于 0.5 份（按重量计）时将不能得到一些性能的相应提高。

如果需要，可把一部分表面活性剂混入到为悬浮吸水性树脂所用的疏水性有机溶剂中。

通过表面活性剂能把亲水性交联剂稳定地分散在疏水性有机溶剂中的任何一种方法都可以用来制备亲水性交联剂的分散液，例如，可以采用将亲水性交联剂在强烈搅拌或震荡下加入到随意加热的含有表面活性剂的疏水性有机溶剂中去的方法来制备，或者也可以通过在强烈地搅拌下或振动下将表面活性剂加入到亲水性交联剂同疏水性有机溶剂的混合物中去的办法来制备。

在本发明中，亲水性交联剂的分散液指的是一种乳液或悬浮液，在这种乳液或悬浮液中是将亲水性交联剂，或亲水性交联剂在水中或在水可溶的有机溶剂中形成的溶液分散在疏水性有机溶剂中形成细小的液滴。亲水性交联剂的分散液的平均液滴大小可以在很宽的范围内变化，这取决于吸水性树脂的颗粒直径，并且通常它可能在0.01到100微米的范围内。为了达到均匀的表面处理，平均液滴大小最好较小，例如为0.01~50微米。使用通常的搅拌机很难得到平均液滴尺寸为0.01微米以下的分散液，因此需要特殊的搅拌机。

在本发明的方法中，使用任何一种方法把亲水性的交联剂的分散液加入到吸水性树脂的悬浮液中都可能是有效的，例如，可以通过搅拌将亲水性交联剂的分散液加入到吸水性树脂的悬浮液中。

为了采用亲水性交联剂交联吸水性树脂的表面及其附近，吸水性树脂要被维持在按所得到的亲水性交联剂的类型而确定的反应温度下。例如，将同亲水性交联剂的分散液相混合的吸水性树脂的悬浮液维持在通常为10℃到250℃，最好为50到180℃的温度下就可以完成有效的交联反应，或者采用过滤或类似手段把吸水性树脂从同亲水性交联剂的分散液相混合的吸水性树脂的悬浮液中分离出来，然后用通用的干燥机或加热器加热处理分离出的树脂。

如果吸水性树脂是采用水溶液聚合或反相悬浮聚合制得时，很难完全除掉在聚合时所使用的水。然而，按照本发明的方法，含有 5 到 25 %（按重量计）水的吸水性树脂也可以用作原料。

按照本发明的方法，是通过将亲水性交联剂的分散液加入到使吸水性树脂分散在疏水性有机溶剂中形成的悬浮液中，而使吸水性树脂的表面及其附近交联。所用分散液是在表面活性剂存在下将亲水性交联剂分散在疏水性有机溶剂中制得的，这样即可在吸水性树脂的表面上形成均匀交联层，并使吸水性树脂表面的一些性能得以改善，从而有助于使它们适用于吸水材料。

此外，用本发明方法进行表面处理的吸水性树脂在同水成液接触时具有高的吸收性和高的吸收速率，以及从含水成液基质中极好的汲取力。

而且，本发明的方法有利于工业化，这是由于本发明方法中不使用亲水性的有机溶剂，而用于本发明中的疏水性的有机溶剂则能很容易地从含在吸水性树脂中的水或新加入的水中分离出来。

下面的实施例将详细地说明本发明。

下面实施例中吸水性树脂的一些性能是由下面的方法测定的。

（1）吸收性

将吸水性树脂（0.2 克）均匀地装入由无纺布做成的袋装茶型的袋子（40 mm × 150 mm）中，并将该袋浸入 0.9 %（按重量计）的氯化钠水溶液中，分别在 3 分钟以后拉起和 30 分钟以后拉起，按预定时间将该袋排水，然后测定它的重量，并且用吸水性树脂的重量除（吸水后袋重减去空白）来计算吸收性克/克。仅以吸收后的袋重做为空白。

(2) 吸收速率

将吸水性树脂(1.0克)加到按重量计为20毫升的合成尿(含按重量计为1.9%的尿、按重量计为0.8%的氯化钠、按重量计为0.1%氯化钙和按重量计为0.1%的硫酸镁)中。一直到树脂的溶胀凝胶失去流动性所经过的时间作为吸收全部合成尿的结果被定义为吸收速率。

(3) 汲取力

将20毫升上述合成尿滴加到一张薄(叶)纸(55 mm × 75 mm)上制成含合成尿的基质,再将1.0克吸水性树脂(1.0克)放在基质上。十分钟以后取下溶胀的树脂凝胶和测量它的重量并定义为从薄(叶)纸上汲取液体的力。并检查所加入的吸水性树脂的不溶粉末块的存在量。

实施例 1

将环己烷(250 ml)加入带搅拌器、回流冷凝管、温度计、氮气导入管和滴液漏斗的有四个分离细颈的500 ml烧瓶中,然后加入2.0克脱水山梨(糖)醇单硬脂酸酯(HLB=4.7)作为分散剂并被溶解。通过吹入氮气到烧瓶中来驱除溶解的氧。

分别地,将28.2克丙烯酸钠、7.21克丙烯酸和0.004克亚甲基双—丙烯酰胺溶解在烧瓶里的65.79克无离子水中,然后加入0.05克过硫酸钾并将其溶解在溶液中。将氮气吹入烧瓶以驱除溶解在水溶液中的氧。

在这个烧瓶中制得的含水单体溶液加到分颈的烧瓶中并在250转/分的搅拌下进行分散。然后,将浴温升至60℃,并开始聚合反应。维持反应混合物在此温度下2小时以完成聚合作用。聚合之后,

大部分水通过共沸脱水被蒸发从而给出聚合物在环己烷中的悬浮液，所得聚合物的含水量为8%。

分别地将0.5克脱水山梨(糖)醇单月桂酸酯(Rheodol SP-L10, Kao Co., Ltd. 的产品; HLB=8.6)作为表面活性剂溶解在烧瓶中的50克环己烷中。再将0.18克甘油在2 ml 水中的水溶液在强烈振动和搅拌下加到该溶液中以给出甘油的环己烷分散液。该分散液所具有的平均液滴直径为10微米。

在室温下将分散液加到聚合物悬浮液中并进行搅拌混合。然后过滤该混合物。得到的固体物放在180℃的加热炉中进行30分钟的加热处理以给出表面处理过的吸水性树脂(1)。

检验所得吸水性树脂(1)的性能，其结果示于表2中。

实施例 2—4

除了用示于表1中的表面活性剂代替脱水山梨(糖)醇单月桂酸酯来制备实施例1中的亲水性交联剂的分散液外，其余均按反应例1来制备表面处理的吸水性树脂(2)到(4)。检验这些吸水性树脂(2)到(4)的性能，所得结果示于表2。

表 1

实施 例	表面处理的 吸水性树脂	使用的表面活性剂		交联剂分散液的平均 液滴直径(微米)
		类型(*)	用量(克)	
2	(2)	脱水山梨(糖)醇 单硬脂酸酯	0.3	1.5
3	(3)	聚氧乙烯脱水 山梨(醇)醇 单硬脂酸酯	0.4	3
4	(4)	二烷基磺基 琥珀酸钠	0.5	0.9

(*) 这些表面活性剂可以在市场上从 Kao Co., Ltd. 那里买到, 其商品名称如下:

脱水山梨(糖)醇单硬脂酸酯(Rheodol SP-S 10, HLB=4.7)。

聚氧乙烯脱水山梨(糖)醇单硬脂酸酯(Rheodol TW-S 120, HLB=14.9)。

二烷基磺基琥珀酸钠(Pellex OT-P)。

实施例5

除了用 1.5 克乙基纤维素代替聚合中作为分散剂的 2.0 克脱水山梨(糖)醇单硬脂酸酯外, 其余均按实施例 1 进行相同的聚合过程。聚合以后, 大部分水通过共沸脱水蒸发掉以给出聚合物的环己烷悬浮液。所得聚合物的水含量为 17%。

分别地将 2 ml 水中的 0.04 克乙二醇二环氧甘油醚的溶液和

20克环己烷导入烧瓶中。然后在强烈搅拌下加入在10克环己烷中的0.5克聚氧乙烯十六烷基醚(Emulgen 220, Kao Co., Ltd. 的产品, HLB = 14.2)的溶液以给出乙二醇二环氧甘油醚的分散液。该分散液所具有的平均液滴直径为5微米。

在室温下和搅拌下将该分散液加入到聚合物悬浮液中。再将该混合物加热到75℃, 并在该温度下维持3小时。

然后通过过滤除去环己烷, 并在80℃温度减压下干燥所得到的固体物以得到表面处理的吸水性树脂(5)。检验吸水性树脂(5)的性能, 所得结果示于表2中。

实施例 6

除了用在5ml水中的0.7克氯化铝溶液代替乙二醇二环氧甘油醚水溶液作为亲水性交联剂外, 其余均按实施例5进行制备。分散液具有的平均液滴直径为2微米。

检验所得到的吸水性树脂(6)的性能, 其所得结果示于表2中。

实施例 7

将30.2克2-磺基乙基甲基丙烯酸钠盐、4.2克丙烯酸钠、1.1克丙烯酸和0.005克N, N'-亚甲基二-丙烯酰胺溶解在65.9克无离子水中, 然后将氮气吹入溶液中驱除溶解的氧。同时维持该含水单体溶液在30℃下, 加入0.05克过硫酸钾和0.003克连二亚硫酸钠。让该混合物进行单体聚合并制得似凝胶状的含水聚合物。这些含水的聚合物在热空气干燥器中被干燥, 用锤型粉碎机粉碎, 用28目的(金属)丝网过筛即获得颗粒大小低于28目的聚合物。该聚合物的含水量为9%。

将3.5克该聚合物加到200ml甲苯中并搅拌该混合物以给出

聚合物的悬浮液。

分别地，在烧瓶中，将 0.5 克蔗糖脂肪酸酯 (DK Ester F-140 是由 Daiichi Industrial Chemicals Co., Ltd. 制造的; HLB = 13.0) 溶解在 40 克甲苯中，并将在 4 ml 水中的 0.03 克四甘油四缩水甘油醚的溶液在强烈搅拌下加到该溶液中以给出四甘油四缩水甘油醚的分散液。该分散液的平均液滴直径为 3 微米。

所得到的分散液加到聚合物的悬浮液中，并在室温下通过搅拌混合。然后将该混合物加热到 75°C，并在该温度下维持 3 小时。然后通过过滤除去甲苯。在 80°C 减压下干燥所得到的固体，即给出表面处理过的吸水性树脂 (7)。

检验该吸水性树脂 (7) 的性能，其结果示于表 2。

比较例 1

将在 2 ml 水中的 0.18 克丙三醇溶液在室温和搅拌下加到按实施例 1 进行共沸脱水得到的聚合物的环己烷悬浮液中。过滤该混合物。得到的固体物按实施例 1 进行加热处理以给出一种比较用的吸水性树脂 (1')。

该比较用的吸水性树脂 (1') 的性能如表 2 所示。

比较例 2

将在 2 ml 水中的 0.04 克乙二醇二环氧甘油醚的溶液加到按实施例 5 得到的聚合物的环己烷悬浮液中，并在室温下搅拌该混合物。该混合物被加热到 75°C 并在此温度下维持 3 小时。该反应混合物按实施例 5 进行过滤和干燥以给出比较用的吸水性树脂 (2')。

检验比较用的吸水性树脂 (2') 的性能，其结果示于表 2。

比较例 3

将在 4 ml 水中的 0.03 克四甘油四缩水甘油醚的溶液加到按实施例 7 得到的粒度低于 28 目的聚合物的甲苯悬浮液中，并在室温下通过搅拌进行混合。该混合物被加热到 75℃ 并在此温度下维持 3 小时。然后，如实施例 7 那样对该混合物进行过滤和干燥以给出比较用的吸水性树脂 (3')。

检验该比较用的吸水性树脂 (3') 的性能，其结果示于表 2 中。

表 2

		吸水性树脂	吸水性树脂的性能				
			吸收性 (克/克)		吸收速率 (秒)	汲取力 (克)	形成的不溶粉末块
			3 分钟以后	30 分钟以后			
实 施 例	1	(1)	43	57	40	16.4	无
	2	(2)	46	56	36	17.0	"
	3	(3)	45	58	34	16.7	"
	4	(4)	43	52	29	17.2	"
	5	(5)	41	58	29	17.6	"
	6	(6)	48	57	41	15.8	"
	7	(7)	38	51	35	16.3	"
比 较 例	1	(1')	35	56	85	12.5	有
	2	(2')	31	52	60	13.0	"
	3	(3')	29	49	50	12.0	"