



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91100949.3

[51]Int.Cl⁵

[45]授权公告日 1994 年 1 月 12 日

C08F 20/06

[24]颁证日 93.11.7

[21]申请号 91100949.3

[22]申请日 91.1.31

[30]优先权

[32]90.1.31 [33]JP[31]22774/90

[73]专利权人 住友精化株式会社

地址 日本兵库县加古郡播磨町宫西346番地之1

[72]发明人 中村守男 山本琢司 田中均小泽仁
小泽仁 岛田康博

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华

C08F 2/18

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 生产吸水性树脂的方法

[57]摘要

本发明提供一种改进的以水溶性烯类不饱和单体进行反相悬浮聚合生产吸水性树脂的方法。以石油烃为溶剂,在表面活性剂和/或聚合物保护胶体存在下,用自由基聚合引发剂(可以加入交联剂)使单体进行反相悬浮聚合。所得浆液冷却以沉淀表面活性剂和/或聚合物保持胶体。再重复进行下述操作至少一次,将含有由基聚合引发剂的单体溶液(可以加交联剂)加到第一步聚合体系中,进一步进行反相悬浮聚合。

权 利 要 求 书

1. 一种以水溶性烯类不饱和单体的反相悬浮聚合法生产吸水性树脂的方法, 包括使水溶性烯类不饱和单体在石油烃溶剂中, 表面活性剂和/或聚合物保护胶体的存在下, 用自由基聚合引发剂并且在有交联剂或无交联剂存在下进行第一步反相悬浮聚合反应, 将溶液冷却以沉淀表面活性剂和/或聚合物保护胶体, 然后再重复进行下述操作至少一次: 向第一步反应体系中加入含自由基聚合引发剂和可加可不加的交联剂的水溶性烯类不饱和单体水溶液进行进一步的反相悬浮聚合反应。

2. 按照权利要求1的方法, 其中反相悬浮聚合反应分两步进行, 在第二步聚合反应中, 将含有自由基聚合引发剂和可加可不加的交联剂的水溶性烯类不饱和单体的水溶液加入第一步聚合反应体系中, 其加入量为第一步单体溶液重量的50—300%(重量)。

3. 按照权利要求1的方法, 其中在第二步和后续步骤中所用的单体成分选自水溶性烯类不饱和单体, 它可以与第一步所用的单体相同或不同。

4. 按照权利要求1的方法, 其中水溶性烯类不饱和单体是丙烯酸, 甲基丙烯酸或它们的碱金属盐。

5. 按照权利要求1的方法, 其中水溶性烯类不饱和单体是丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺或N, N-二甲基丙烯酰胺。

6. 按照权利要求1的方法, 其中表面活性剂是非离子表面活性剂, 或非离子表面活性剂与阴离子表面活性剂的组合。

7. 按照权利要求6的方法, 其中表面活性剂是一种或多种下列化合物: 脱水山梨糖醇脂肪酸酯, 聚甘油脂肪酸酯, 蔗糖脂肪酸酯和山梨糖醇脂肪酸酯。

8 . 按照权利要求1 的方法，其中聚合物保护胶体是一种或多种下列化合物：乙基纤维素，乙基羟乙基纤维素，氧化聚乙烯，马来酸酐改性聚乙烯，马来酸酐改性聚丁二烯和马来酸酐改性乙烯—丙烯—二烯烃三元共聚物。

9 . 按照权利要求1 的方法，其中石油烃是一种或多种下列化合物：正己烷，正庚烷，环己烷，甲苯和二甲苯。

10 . 按照权利要求1 的方法，其中每一步所用的水溶性烯类不饱和单体的水溶液含有的单体的浓度为不低于其饱和溶液的25%(重量)。

11 . 按照权利要求9 的方法，其中石油烃溶剂是正庚烷。

12 . 按照权利要求1 的方法，其中自由基聚合引发剂是过硫酸钾。

13 . 按照权利要求1 的方法，其中交联剂是乙二醇二环氧甘油醚或聚乙二醇二环氧甘油醚。

14 . 按照权利要求1 的方法，其中交联剂是二丙烯酸乙二醇酯，二甲基丙烯酸乙二醇酯，聚二丙烯酸乙二醇酯或聚二甲基丙烯酸乙二醇酯。

15 . 按照权利要求1 的方法，其中交联剂是N,N' - 亚甲基双丙烯酰胺。

16 . 按照权利要求1 的方法，其中反相悬浮聚合反应分三步或三步以上进行。

生产吸水性树脂的方法

本发明涉及吸水性树脂的生产方法。具体地说，涉及适用于卫生材料领域的吸水性树脂的生产方法。该吸水性树脂造价低廉并具有多产性。

近年来，吸水性树脂被用于卫生领域（例如：妇女月经用品，尿布等），农业和园艺学领域（例如：水分保持剂，土壤改良剂等）和工业领域（例如：防渗材料，防露剂(anti-dewing agent)等），同时还被用于其它领域。其中在卫生领域，吸水性树脂的应用最为广泛，例如：用来制作妇女月经用品和尿布等。

所有这些吸水性树脂都是轻微交联的聚合物，例如：淀粉—丙烯腈接枝共聚物的水解产物（日本特许公告第49-43395号），淀粉—丙烯酸接枝共聚物的中和产物（日本特许公开第51-125468号），醋酸乙烯酯—丙烯酸共聚物的皂化产物（日本特许公开第52-14689号），聚丙烯酸的部分中和产物（日本特许公开第62-172006号，第57-158209号和第57-21405号）等。

通常，我们希望吸水性树脂具有下列性能：吸水率高，吸水速率快，吸水后凝胶强度高，具有便于应用的形状，与其它材料一起使用时有较好的贴合性等。尤其希望用作卫生材料的吸水性树脂具有下述性能：吸水率高，吸水速率快，粒子尺寸大，细粉少，粒子尺寸分布窄，与纸粕贴合性好，被吸收物向外部的渗析量少，被吸收物在树脂内部极好地分散等等。可以说好的吸水性材料应满足上述性能要求并且安全而价廉。

迄今为至，吸水性树脂主要是通过水溶性烯类不饱和单体的溶液聚合或反相悬浮聚合生产的。其中反相悬浮聚合生产吸水性树脂的方法有下列弊端：

第一，用水溶性烯类不饱和单体进行反相悬浮聚合的方法所得到的吸水性树脂是球形粒子粉末状物，与单体进行溶液聚合，接着研磨所得到的相比粒径分布窄，但不能得到大尺寸的吸水性树脂粒子。第二，由于使用了表面活性剂和/或聚合物保护胶体，它们便保留在产品表面，由于表面活性剂和/或聚合物保护胶体对水的排斥性而使得树脂的水初始润湿性变差。为改善这一现象并提高水初始润湿性，人们考虑到下述方法：将反相悬浮聚合所得浆料过滤并干燥以除去表面活性剂和/或聚合物保护胶体。然而，滤液的提纯却非常昂贵，尽管水初始润湿性得到了改善，但这一方法太不经济。第三，水溶性烯类不饱和单体的聚合反应是放热反应，并且在很短的时间内放出热量。这样，在反相悬浮聚合中，由于要除去热量，溶剂中单体的量便受到限制，从而限制了通过减少溶剂用量增加单体用量来提高生产能力这一方法的应用。第四，在反相悬浮聚合中，表面活性剂和/或聚合物保持胶体的用量至少应保证体系于悬浮状态，使聚合能平稳进行，用量不能少于所需的最低量。

为解决上述问题本发明者进行了深入的研究，结果发现，用多步反相悬浮聚合的方法可得到大粒子、少细粉、分布窄、水润湿性极好和吸水性极好的吸水性树脂，并可大大提高生产率，此外，表面活性剂和/或聚合物保护胶体用量亦可减少，这样便完成了本发明。

本发明的主要目的是提供一种改进的以水溶性烯类不饱和单体反相悬浮聚合来生产吸水性树脂的方法。

本领域普通技术人员从下文的描述中可以清楚上述目的和其它目的以及本发明的优越性。

本发明提供一种以水溶性烯类不饱和单体反相悬浮聚合生产吸水性

树脂的方法，即水溶性烯类不饱和单体水溶液在石油烃溶剂中，表面活性剂和/或聚合物保护胶体的存在下，用自由基聚合引发剂并且在可加可不加交联剂的情况下进行第一步反相悬浮聚合反应，同时将所得浆液冷却以沉淀表面活性剂和/或聚合物保护胶体，然后再重复下述操作至少一次，向第一步聚合反应体系中加入含自由基聚合引发剂和可加可不加交联剂的水溶性烯类不饱和单体的水溶液进行进一步反相悬浮聚合反应。

在本发明的方法中，反相悬浮聚合是分多步进行的，至少分两步。因为通常两步聚合反应便可得到期望的结果，所以下面主要介绍两步反应法。

按照本发明，两步反应法如下：首先使水溶性烯类不饱和单体的水溶液在石油烃溶剂中，在表面活性剂和/或聚合物保护胶体的存在下，用自由基聚合引发剂并且在加或不加交联剂的情况下进行第一步反应，聚合后，将所得浆液冷却，使表面活性剂和/或聚合物保护胶体在溶剂中沉淀，以免第二步的单体水溶液悬浮。然后，加入第二步单体溶液，它们被吸入第一步反应的水凝胶中进行第二步聚合。

如果第一步聚合完毕后表面活性剂和/或聚合物保护胶体溶解在溶剂中，那么，向反应体系中加入第二步的单体溶液时，单体溶液便先处于悬浮状态，然后才被吸入第一步聚合的水凝胶中，因而产品粒径小，粒径分布宽。相反，如果表面活性剂和/或聚合物保护胶体沉淀在溶剂中，那么向反应体系加入第二步的单体溶液时，由于第一步聚合所得的水凝胶几乎不受表面活性剂和/或聚合物保护胶体表面活性性的影响而能够得到粒径大，细粉少，粒径分布窄的吸水性树脂。此外，所得吸水性树脂的水润湿性也显著提高。这也许是由于在第二步单体被吸入第一步聚合的水凝胶时，表面活性剂和/或聚合物保护凝胶被裹进单体溶液中的缘故。

所用的水溶性烯类不饱和单体可以是任何一种常用单体。例如: (甲基) 丙烯酸, 2- (甲基) 丙烯酰胺-2- 甲基丙磺酸和/ 或它们的碱金属盐; 非离子性单体如: (甲基) 丙烯酰胺, N, N-二甲基丙烯酰胺, (甲基) 丙烯酸2-羟基乙酯, N-羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺等; 含氨基的不饱和单体如: (甲基) 丙烯酸二乙氨基乙酯, (甲基) 丙烯酸二乙氨基丙酯, (甲基) 丙烯酸二甲氨基丙酯等, 以及它们的季铵化产物。上述单体可单独或结合起来使用。(这里的“(甲基) 丙烯基”意指“丙烯基”与“甲基丙烯基”两者)。其中, 优选丙烯酸, 甲基丙烯酸或它们的碱金属盐; 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N, N-二甲基丙烯酰胺。此外, 由于第二步和后续步骤所用的单体成分可以与第一步所用的相同或不同, 通常, 水溶性烯类不饱和单体的水溶液中单体浓度最好为其饱和溶液的25%(重量)。

只要第一步聚合中反相悬浮聚合能够进行, 就可使用任何表面活性剂和聚合物保护胶体, 而且可以将它们结合起来使用。例如, 作为表面活性剂, 可以使用诸如: 脱水山梨糖醇脂肪酸酯, 聚甘油脂肪酸酯, 蔗糖脂肪酸酯, 山梨糖醇脂肪酸酯, 聚氧化亚乙基烷基苯醚之类的非离子型表面活性剂。又例如, 作为聚合物保护胶体, 可以使用乙基纤维素, 乙基羟乙基纤维素, 氧化聚乙烯, 马来酸酐改性聚乙烯, 马来酸酐改性EPDM (乙烯—丙烯—二烯三元共聚物) 等。此外, 还可以将下列阴离子表面活性剂与非离子型表面活性剂和/ 或聚合物保护胶体结合起来使用: 脂肪酸盐, 烷基苯磺酸盐, 烷基甲基牛磺酸盐, 聚氧化亚乙基烷基苯醚硫酸盐, 聚氧化亚乙基烷基醚磺酸盐等。

这些表面活性剂和/ 或聚合物保护胶体的用量为第一步的整个单体水溶液重量的 0.1—5% (重量), 最好为 0.2—3% (重量)。

例如: 所用的烃类溶剂是脂肪烃, 脂环烃或芳烃。脂肪烃中优选正戊烷, 正己烷, 正庚烷, 石油醚等; 脂环烃中优选环戊烷, 甲基环戊

烷，环己烷，甲基环己烷等；芳烃中优选苯，甲苯，二甲苯等。特别是用正己烷，正庚烷，环己烷，甲苯和二甲苯较好，因为它们除了质量稳定外，易得且价廉。

第一步和第二步以及后续步骤中可用可不用的交联剂具有至少两个可聚合不饱和基团和/或活性官能团。具有至少两个可聚合不饱和基团的交联剂包括：多元醇的二或三（甲基）丙烯酸酯；所述多元醇的例子有：乙二醇，丙二醇，三羟甲基丙烷，甘油，聚氧化亚乙基二醇，聚氧化亚丙基二醇，聚甘油等；上述多元醇与不饱和酸，如马来酸，富马酸等反应得到的不饱和聚酯；双丙烯酰胺（如：N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺等）；聚环氧化物与（甲基）丙烯酸反应得到的二或三（甲基）丙烯酸酯；多异氰酸酯，如甲苯二异氰酸酯，1, 6-己二异氰酸酯等与（甲基）丙烯酸羟乙酯，烯丙基淀粉，烯丙基纤维素，邻苯二甲酸二烯丙酯，N, N', N' - 三烯丙基异氰酸酯，二乙烯基苯等反应得到的二（甲基）丙烯酸氨基甲酯。

其中，乙二醇二丙烯酸酯，乙二醇二甲基丙烯酸酯，二甘醇二丙烯酸酯，二甘醇二甲基丙烯酸酯，丙二醇二丙烯酸酯，丙二醇二甲基丙烯酸酯，聚乙二醇二丙烯酸酯，聚乙二醇二甲基丙烯酸酯，邻苯二甲酸二烯丙酯，N, N', N' - 三烯丙基异氰酸酯，N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺等最常用。

具有至少两个反应性官能团的交联剂的例子有：二环氧甘油醚化合物，卤代环氧化合物，异氰酸酯化合物等，其中二环氧甘醚化合物最为适宜。二环氧甘油醚的例子包括：（聚）乙二醇二环氧甘油醚，（聚）丙二醇二环氧甘油醚，（聚）甘油环氧甘油醚等。其中乙二醇二环氧甘油醚的效果最佳。（此处所用的“（聚）乙二醇”一词指“乙二醇”与“聚乙二醇”两者）。此外，卤代环氧化合物包括：表氯醇，表溴醇， α -甲基表氯醇等。异氰酸酯化合物的例子包括：2, 4-甲苯二异氰酸酯，1, 6-

己二异氰酸酯等，所有这些化合物都可用于本发明中。通常，交联剂的用量是单体重量的 0.001—5% (重量)。

至于所用的自由基聚合引发剂，像过硫酸钾，过硫酸铵，过硫酸钠之类的常用的水溶性自由基聚合引发剂都是适用的，而且还可以将它们与亚硫酸盐等结合起来作为氧化还原引发剂。然而，在使用油溶性自由基聚合引发剂时，由于最终聚合物一般是水溶性的，所以应当在交联剂的存在下使用，在这种情况下，像过氧化苯甲酰，偶氮二异丁腈之类的油溶性引发剂较为适宜。自由基聚合引发剂的最佳用量为单体用量的 0.005—1.0 mol %。若引发剂用量小于 0.005 mol %，则聚合反应时间太长，若用量超过 1.0 mol % 则聚合反应非常迅速，太危险。

聚合温度取决于所使用的聚合引发剂。聚合温度通常为 20—110℃，最好为 40—80℃，若聚合反应在 110℃ 以上者，则难以除去聚合热，从而聚合不能平稳进行。若聚合反应在 20℃ 以下进行，则聚合速率降低，聚合时间也要加长，从经济的观点来看这是不希望的。

第一步聚合后冷却反应系统以沉淀表面活性剂和/或聚合物保护胶体是本发明的特征之一。冷却温度取决于表面活性剂和聚合物保护胶体以及溶剂的种类。例如：对于六甘油单山俞酸酯和正庚烷，温度是 38—40℃；对于六甘油单山俞酸酯和环己烷，温度是 27—30℃；对于脱水山梨糖醇单硬酸酯和正庚烷，温度是 29—31℃。

被吸入第一步聚合得到的水凝胶中，并在第二步及后续步骤所用的含有自由基聚合引发剂和可加可不加的交联剂的水溶性烯类单体水溶液，其用量是第一步水溶性烯类不饱和单体水溶液总重量的 50—300% (重量)。

若第二步及后续步骤中的水溶性烯类不饱和单体水溶液用量低于 50% (重量)，则很难得到本发明所期望之众多优点。另一方面，若用量超过 300% (重量)，则单体溶液在第二步和后续步骤中不能被全部吸入水凝

胶中，这是我们所不希望的，因为这样会聚集形成大而粗糙的粒子。

下列实施例是对本发明的进一步详细说明，并非为了限定本发明的范围。

第一实施例中，吸水性树脂的物理性能是按下述方法测定的。

(1) 吸水性

取吸水性树脂1g，将其分散于0.9%(w/w)的氯化钠水溶液(200ml)中，充分吸水，然后用200目金属丝网过滤，将吸水后的树脂称重，根据该重量评价吸水性。

(2) 吸水速率(水润湿性)

将吸水性树脂(5g)在培替氏培养皿中散布成直径3.5cm的圆形区域，然后，用滴管将0.9%(w/w)的氯化钠水溶液(2cc)滴加其上，测定将水全部吸完所需时间，根据该时间评价水润湿性。

(3) 纸粕贴合性(作为以树脂为吸水材料与载体纸粕的贴合性的评估)

将一张直径11cm的滤纸置于培替氏培养皿中，使其吸入2cc水，再把吸水性树脂(2g)均匀散布在滤纸上。然后，培替氏培养皿于60℃干燥一小时后，将粘在滤纸上的吸水性树脂称重，根据该重量评价贴合性。

(4) 渗出与扩散的测定

将吸水性树脂(5g)均匀地撒在40cm×14cm的纸粕上，纸粕重100g/m。再用一张与上述纸粕相同的纸粕置于其上，然后，在整个纸粕面上均匀施加2kg/cm²的压力，得到吸水材料。

将1.6%(w/w)的氯化钠水溶液(150ml)在1分钟内注在吸水材料的中心部分，静置10分钟后，在中心部分上放20张10cm×10cm的滤纸(2号，东洋滤纸株式会社制造)，加3.5kg重物(底部面积10cm×10cm)于其上，测定滤纸吸收的液体量，即为渗出液体量。

此外，测定氯化钠溶液的散布范围便得到扩散距离。

实施例1

在装有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗和氮气入口的1升筒形圆底四颈瓶中加入正庚烷(550ml)，向瓶中加入HLB值为13.1的六甘油单山箭基醚(日本油脂株式会社生产并出售，商品名Nonion GV-106)(1.38g)，于50℃加热溶解表面活性剂，然后将混合物冷却至30℃。另外，在500ml的锥形瓶中加入80%(w/w)的丙烯酸水溶液(92g)，在外部冰冷浴的条件下滴加20.1%(w/w)的氢氧化钠水溶液(152.6g)以中和75 mol %的丙烯酸。向前述混合物中加入过硫酸钾(0.11g)。将经过部分中和的丙烯酸溶液加入前述的圆底四颈瓶中，用氮气充分吹洗反应体系，将反应体系加热，保持70℃水浴进行第一步聚合反应。所得聚合浆料液冷却至20℃，再滴加等量的按上述方法制备的部分中和的丙烯酸溶液，让其吸收30分钟。同时，用氮气充分吹洗体系，加热体系，保持70℃水浴进行第二步聚合。将水和正庚烷蒸掉，干燥残留物得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂(192.0g)。

实施例2

按照与实施例1相同的方法，不同之处只是在第一步和第二步聚合中使用的部分中和的丙烯酸水溶液加有乙二醇二环氧甘油醚(每次18.4mg)作为交联剂，聚合得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂(192.5g)。

实施例3

按照与实施例1相同的方法，不同之处只是在第二步中，让部分中和的丙烯酸水溶液被第一步聚合溶液吸收时，温度调节至25℃进行聚合反应，得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂(192.8g)。

实施例4

按照与实施例2相同的方法，不同之处只是在第二步聚合中，用37%(w/w)的丙烯酰胺水溶液(196.2g)来替代部分中和的丙烯酸水溶液，聚合得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂(173.1g)。

实施例5

按照与实施例2 相同的方法，不同之处是在第一步和第二步聚合中分别使用了由部分中和的丙烯酸水溶液与30%(w/w)的丙烯酰胺水溶液(120.g)、混合得到的单体水溶液，上述部分中和的丙烯酸水溶液制法如下：将80%(w/w)丙烯酸水溶液(46g)与14.6%(w/w)的氢氧化钠水溶液(104.8g)混合以中和掉75 mol %丙烯酸。用前述的单体水溶液来替代实施例2 方法中使用的部分中和的丙烯酸水溶液，聚合得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂(172.5g)。

实施例6

按照与实施例1 相同的方法，不同之处在于用脱水山梨糖醇单硬脂酸酯(HLB值4.7，日本油脂株式会社生产并出售，商品名：Nonion SP-60R)(2.76g)来替代六甘油单山萘基醚(HLB值13.1，日本油脂株式会社生产并出售，商品名：Nonion GV-106)(1.38g)，体系温度调节至15℃，使第二步聚合用的部分中和的丙烯酸水溶液吸入第一步聚合溶液中，聚合得到无细粉，且粒径分布窄的吸水性树脂(194.0g)。

实施例7

按照与实施例1 相同的方法，不同之处在于用脱水山梨醇单硬脂酸酯(HLB值8.6，日本油脂株式会社生产并出售，商品名：Nonion LP-20R)(0.97g)来替代六甘油单山萘基醚(HLB值13.1，日本油脂株式会社生产并出售，商品名：Nonion GV-106)(1.38g)，第二步聚合所用的部分中和的丙烯酸水溶液是按下法制备的：将80%(w/w)的丙烯酸水溶液(46g)与20.2%(w/w)的氢氧化钠水溶液(76.3g)混合，中和掉75 mol %的丙烯酸，体系温度调节至10℃使单体溶液吸入第一步聚合溶液中，聚合得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂(143.9g)。

实施例8

按照与实施例2 相同的方法，不同之处在于用改性聚乙烯，其中加

有马来酸酐（三井石油化学工业株式会社生产并出售，商品名Hi-wax 1105A）（2.76g），来替代六甘油单山箭基醚（HLB值13.1，日本油脂株式会社生产并销售，商品名：Nonion GV-106）（1.38g），制得无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂（193.4g）。

实施例9

按照与实施例1 相同的方法，不同之处在于用蔗糖二- 三硬酯酸酯（HLB值3.0，三菱化工食品株式会社生产并出售，商品名Sugar Ester S-370）（1.38G）来替代六甘油山箭基醚（HLB值13.1，日本油脂株式会社生产并出售，商品名Nonion GV-106）（1.38g），聚合得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂（190.7g）。

实施例1 0

按照与实施例1 相同的方法，不同之处在于用乙基纤维素（2.76g）（Hercules有限公司生产并出售，商品名：乙基纤维素N-22）来替代六甘油单山箭基醚（HLB值13.1，日本油脂株式会社生产并出售，商品名Nonion GV-106）（1.38g），用环己烷来替代正庚烷作溶剂，体系温度调至10℃，使第二步聚合用的部分中和的丙烯酸水溶液吸入第一步聚合溶液中，聚合得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂（193.2g）。

实施例1 1

按照与实施例9 相同的方法，不同之处在于第二步聚合所用的部分中和的丙烯酸溶液是按下法配制的：将80%（w/w）的丙烯酸水溶液（184g）与20.1%（w/w）的氢氧化钠水溶液（305.2g）混合中和掉75% 摩尔的丙烯酸，然后加入过硫酸钾进行聚合得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂（287.0g）。

实施例1 2

按照与实施例9 相同的方法，不同之处在于：在第一步和第二步聚合所用的部分中和的丙烯酸溶液中分别都加有聚乙二醇（ $n=14$ ）二丙烯酸

酯（分别加27.6mg）作为交联剂，聚合得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂(191.3g)。

实施例1 3

按照与实施例9 相同的方法，不同之处在于：在第一步和第二步所用的部分中和的丙烯酸溶液中分别都加有N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺（分别加18.4mg）作为交联剂，聚合得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂(192.6g)。

实施例1 4

按照与实施例2 相同的方法，不同之处在于：用28%(w/w)的甲基丙烯酰胺(310.7g)水溶液来替代第二步聚合所用的部分中和的丙烯酸溶液，聚合得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂(188.5g)。

实施例1 5

按照与实施例1 3 相同的方法，不同之处在于：用25%(w/w)的N, N-二甲基丙烯酸胺水溶液(404.8g)来替代第二步聚合所用的部分中和的丙烯酸溶液，聚合得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂(203.3g)。

实施例1 6

按照与实施例2 相同的方法，不同之处在于：用30%(w/w)的丙烯酰胺水溶液(242g)来替代第一步聚合所用的部分中和的丙烯酸溶液，并且在第一步与第二步聚合所用的乙二醇二环氧甘油醚均代之以N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺（用量均为18.4mg），聚合得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂(172.9g)。

实施例1 7

按照与实施例2 相同的方法，不同之处在于：将六甘油单山箭基醚（HLB值13.1，日本油脂株式会社生产并出售，商品名Nonion GV-106）(0.92g)与加有马来酸酐的改性聚乙烯（三井石油化学工业株式会社生产并出售，商品名：Hi-wax 1105A）(0.92g)，体系温度调至30℃，使第

第二步聚合中的部分中和的丙烯酸溶液吸入第一步聚合溶液中，聚合得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂(192.4g)。

实施例18

按照实施例1方法完成第二步聚合后，将所得聚合浆液冷却至20℃。另外，将80%(w/w)的丙烯酸水溶液(92g)与20.1%(w/w)的氢氧化钠水溶液(152.6g)混合，中和掉75 mol %的丙烯酸，在混合物中依次加入乙二醇二环氧甘油醚(36.8g)和过硫酸钾(0.11g)。将得到的部分中和的丙烯酸溶液滴加到上述反应体系中，吸收30分钟。同时，用氮气充分吹洗反应体系，加热体系，保持70℃水浴进行第二步聚合。

蒸掉正庚烷和水，干燥残留物得到无细粉且粒径分布窄的吸水性树脂(287.5g)。

对比例1

在装有搅拌器，回流冷凝器，滴液漏斗和氮气入口的1升筒形圆底四颈瓶中加正庚烷(550ml)，向瓶中加HLB值为13.1的六甘油单山萮基醚(日本株式会社生产并出售，商品名Nonion GV-106)(1.38g)，于50℃加热溶解表面活性剂，然后将混合物冷却至30℃。另外，在500ml的锥形瓶中加80%(w/w)的丙烯酸水溶液(92g)，在外部冰冷却的条件下滴加20.1%(w/w)的氢氧化钠水溶液(152.6g)以中和掉75 mol %的丙烯酸。向前述混合液中加入过硫酸钾(0.11g)，并溶解之，将经过部分中和的丙烯酸溶液加到前述的圆底四颈瓶中。用氮气充分吹洗反应体系，将反应体系加热，保持70℃水浴进行聚合反应。蒸掉正庚烷，干燥残留物得到吸水性树脂(96.7g)。

对比例2

按照与对比例1相同的方法，不同之处仅在于：用脱水山梨糖醇单硬酸酯(HLB值4.7，日本油脂株式会社生产并出售，商品名Nonion SP-60R)(2.76g)来替代六甘油单山萮基醚(HLB值13.1，日本油脂株式会社

生产并出售, 商品名: Nonion GV-106)(1.38g), 聚合得到吸水性树脂(98.2g)。

对比例3

按照与对比例1 相同的方法, 不同之处仅在于: 用HLB 值为8.6 的脱水山梨糖醇单月桂酸酯(日本油脂株式会社生产并出售, 商品名: Nonion LP-20R)(0.97g) 来替代HLB 值13.1的六甘油单山箭基醚(日本油脂株式会社生产并出售, 商品名Nonion GV-106)(1.38g), 聚合得到吸水性树脂(96.0g)。

对比例4

按照与对比例1 相同的方法, 不同之处仅在于: 用加有马来酸酐的改性聚乙烯(三井石油化学工业株式会社生产并出售, 商品名: Hi-wax 1105A)(2.76g) 来替代HLB 值13.1的六甘油单箭基醚(日本油脂株式会社生产并出售, 商品名Nonion GV-106)(1.38g), 聚合得到吸水性树脂(98.0g)。

对比例5

按照与对比例1 相同的方法, 不同之处仅在于: 用HLB 值3.0 的蔗糖二-三硬脂酸酯(三菱化学食品工业株式会社生产并出售, 商品名: Sugar Ester S-370)(1.38g) 来替代HLB 值13.1的六甘油单山箭基醚(日本油脂株式会社生产并出售, 商品名Nonion GV-106)(1.38g), 聚合得到水溶性树脂(97.1g)。

对比例6

按照与对比例1 相同的方法, 不同之处仅在于: 用乙基纤维素(Heracules有限公司生产并出售, 商品名: 乙基纤维素N-22)(2.76g) 来替代HLB 值13.1的六甘油单山箭基醚(日本油脂株式会社生产并出售, 商品名Nonion GV-106)(1.38g), 环己烷替代正庚烷, 聚合得到吸水性树脂(98.2g)。

对比例7

按照与对比方例1 相同的方法，不同之处仅在于：第二步聚合所用的部分中和的丙烯酸溶液吸入第一步聚合溶液时，将体系温度调至45℃，聚合得到吸水性树脂(192.5g)。

上述各实施例与对比例中得到的吸水性树脂性能如表1 所示。

表 1

例号	吸水性 (g/g)	吸水速率 (润湿性) (分)	贴合性 (%)	渗出 (g)	扩散 (cm)	平均粒径 (μm)	细粉 F100 μm (%)
实施例							
1	70	5	92	0.5	30	450	0.1
2	55	4	85	0.2	29	420	0.3
3	72	5	93	0.7	33	520	0.0
4	50	6	78	1.0	28	370	1.1
5	48	6	74	1.8	27	390	0.9
6	69	9	70	3.3	27	310	12.1
7	75	2	90	4.0	26	340	5.1
8	58	6	83	0.3	32	600	0.0
9	71	5	90	0.7	28	400	0.4
10	68	3	94	0.6	29	390	2.1
11	67	3	92	0.5	30	490	0.6
12	54	4	87	0.6	27	360	1.3
13	59	4	89	0.4	28	380	0.8
14	49	4	77	1.5	26	320	2.3
15	50	4	78	0.8	26	310	2.7
16	52	5	83	0.9	27	410	0.8

表 1 (续)

例号	吸水性 (g/g)	吸水速率 (润湿性) (分)	贴合性 (%)	渗出 (g)	扩散 (cm)	平均粒径 (μ m)	细粉 F100 μ m (%)
17	56	4	83	0.3	30	370	1.3
18	67	3	90	0.4	30	470	0.2
对比例号							
1	72	25	43	4.5	25	200	12
2	70	30	35	7.4	22	95	69.3
3	75	8	68	15.9	18	250	15
4	81	35	47	5.5	23	260	14
5	73	29	38	5.0	21	190	26
6	74	12	69	4.7	24	270	7
7	70	7	71	5.1	23	195	17

按照本发明方法制备的吸水性树脂适用于卫生领域，土壤改良领域和工业领域等。尤其是卫生领域。也就是说，由于按本发明方法制备的吸水性树脂粒径大，细粉少，粒径分布窄，它具有下列优点：第一，用作尿布之类的物品时，渗出被阻止，被吸收物扩散极好。第二，将吸水性树脂贴合在纸粕上时，树脂几乎不脱落下来，因而可得到很好的吸水材料。第三，在用散布器散布吸水性树脂时，避免了不均匀散布，并容易保持稳定散布。此外，由于吸水性树脂表面上的表面活性剂或聚合物保护胶体的量极少，大大提高了初始吸水速率（即湿润性）。还有，在将吸水性树脂贴合在纸粕上时，吸水性树脂对纸粕的贴合性提高，得到树脂几乎不脱落的吸水性物品。此外，由于提高了生产率，可以提供廉价的吸水性树脂。如上文所述，按本发明方法得到的吸水性树脂性能极佳，由于其众多的优点，可用于许多领域，尤其是卫生领域。