



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108602901 B

(45) 授权公告日 2021.01.15

(21) 申请号 201780009749.4

(22) 申请日 2017.02.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108602901 A

(43) 申请公布日 2018.09.28

(30) 优先权数据
16154168.5 2016.02.04 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.08.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/052191 2017.02.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/134128 DE 2017.08.10

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 J·巴斯 G·丰塞卡 D·福勒

M·恩斯特 J·德特林

F·莱费尔德 G·蒂尔克格鲁

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int.Cl.
C08F 2/10 (2006.01)
C02F 5/10 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2012104304 A1, 2012.08.09
US 5216099 A, 1993.06.01
CN 103415336 A, 2013.11.27
CN 101884888 A, 2010.11.17

审查员 孙婧

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

制备丙烯酸聚合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备丙烯酸聚合物的水溶液的方法,其中丙烯酸在进料模式中自由基引发剂在次磷酸盐的存在下在作为溶剂的水中聚合,其中:(i)加入水和任选地加入酸性的未中和形式的丙烯酸、任选地一种或多种烯属不饱和共聚单体、任选地次磷酸盐水溶液和任选地引发剂,(ii)加入酸性的未中和形式的丙烯酸、任选地一种或多种烯属不饱和共聚单体、自由基引发剂水溶液和次磷酸盐水溶液,(iii)在停止丙烯酸进料之后向水溶液加入碱,其中基于单体总含量计,共聚单体的含量不超过30重量%,其特征在于加入丙烯酸、自由基引发剂水溶液和次磷酸盐水溶液以使在至少75%的丙烯酸被转化的时间段内,丙烯酸和与磷连接的氢之间[AA]/[P-H]的摩尔比率x具有在±0.5内恒定的数值x,并且在0.8-2的范围内。

CN 108602901 B

1. 一种制备丙烯酸聚合物的水溶液的方法,其中丙烯酸在进料操作中与自由基引发剂在次磷酸盐的存在下在作为溶剂的水中聚合,此方法包括:

(i) 先加入水和任选地加入酸性的未中和形式的丙烯酸、任选地一种或多种烯属不饱和和共聚单体、任选地次磷酸盐水溶液和任选地引发剂,

(ii) 加入酸性的未中和形式的丙烯酸、任选地一种或多种烯属不饱和和共聚单体、自由基引发剂水溶液和次磷酸盐水溶液,

(iii) 在停止丙烯酸进料之后向水溶液加入碱,

其中基于单体总含量计,共聚单体的含量不超过30重量%,其中加入丙烯酸、自由基引发剂水溶液和次磷酸盐水溶液以使在至少75%的丙烯酸被转化的时间段内,丙烯酸和与磷连接的氢之间[AA]/[P-H]的摩尔比率 x 具有在 ± 0.5 内恒定的数值 x ,并且在0.8-2的范围内,

其中次磷酸盐溶液的时间平均计量时刻

$$\bar{t}_{\text{计量}} = \frac{1}{m_3} \int_{t_{3.0}}^{t_3} (d(t) * t) dt$$

是丙烯酸的总进料时间($t_1-t_{1.0}$)的0.3-0.47倍,并且次磷酸盐溶液的时间平均计量时刻是次磷酸盐溶液的总进料时间的0.3-0.45倍。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述方法包括按照恒定或变化的计量速率连续地或者不连续地在时间段($t_1-t_{1.0}$)内加入总量为 m_1 的丙烯酸,在时间段($t_2-t_{2.0}$)内加入总量为 m_2 的自由基引发剂溶液,和在时间段($t_3-t_{3.0}$)内加入总量为 m_3 的次磷酸盐水溶液,并在时间段($t_4-t_{4.0}$)内进行聚合,其中时刻 $t_{1.0}$ 、 $t_{2.0}$ 和 $t_{3.0}$ 确定相应进料的开始,时刻 $t_{4.0}$ 确定聚合的开始。

3. 根据权利要求1的方法,其中在其中至少75%的丙烯酸被转化的时间段内,丙烯酸和与磷连接的氢之间[AA]/[P-H]的摩尔比率 x 是 1.5 ± 0.5 。

4. 根据权利要求1的方法,其中次磷酸盐溶液的总进料时间 $t_3-t_{3.0}$ 是80-500分钟。

5. 根据权利要求1的方法,其中所有进料同时开始。

6. 根据权利要求1的方法,其中至多30重量%的选自甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的共聚单体进行共聚。

7. 根据权利要求1的方法,其中聚合是在惰性气体气氛下进行。

制备丙烯酸聚合物的方法

[0001] 描述

[0002] 本发明涉及制备丙烯酸聚合物的水溶液的方法。

[0003] 分散剂、尤其聚丙烯酸已经广泛用于工业操作中,其中固体物质被转化成可泵送的分散体。为确保广泛的工业应用,这些分散体也称为淤浆,必须不仅具有优良的可泵送性,而且具有储存稳定性(可泵送性的劣化少)和高的固含量。希望固含量尽可能高地增加,这是由于高能量和运输成本。典型的例子是在相纸的生产中使用含水的碳酸钙淤浆。虽然淤浆部分的优良流动性基本上确保在造纸和/或纸涂覆中的可加工性,但是已分散的固体的细度决定了由其生产的纸的光学性能,例如不透明性。对于淤浆的相同固含量而言,较低粒径导致由其生产的纸的不透明性较高。在这里,粒径不仅受在颜料的湿研磨期间的机械能量输入的决定性影响,而且受所选择的分散剂的决定性影响。

[0004] 已经知道,通过自由基聚合制备的低分子量聚丙烯酸具有优良的分散性能。为了优良的性能,这些聚合物的重均分子量(Mw)应当 $<50,000$ 。 $Mw < 10,000$ 的聚丙烯酸通常是特别有效的。为了制备低分子量聚丙烯酸,在丙烯酸自由基聚合期间加入分子量调节剂/链转移剂。这些调节剂必须适应聚合引发剂和聚合工艺。公知的引发剂的例子是有机和无机的过氧化物,例如过氧二硫酸盐、过氧化物、氢过氧化物和过酸酯,偶氮化合物,例如2,2'-偶氮二异丁腈,以及具有有机和无机组分的氧化还原体系。

[0005] EP-A 405 818公开了一种从单烯属不饱和单羧酸和任选其它单体制备聚合物的方法,其中使用过硫酸钠作为引发剂在作为调节剂的次磷酸盐的存在下进行,其中在聚合期间已经加入碱性中和剂,其添加量足以中和至少20%的酸性基团。所获得的低分子量聚合物含有至少80%的来自次磷酸盐的磷。据说至少70%的磷在聚合物链内终止,作为二烷基次磷酸盐。如此获得的聚合物尤其用做洗衣洗涤剂添加剂、用于粘土浆液的分散剂或用于水处理的污垢抑制剂。

[0006] 在示例的实施方案中,丙烯酸在水中在作为调节剂的次磷酸盐和作为引发剂的过硫酸钠的存在下按照进料操作聚合,其中在聚合期间加入氢氧化钠水溶液作为另一个连续进料。这得到重均分子量Mw为2700g/mol的含水聚丙烯酸,其含有72%的在亚磷酸钠中的磷作为二烷基次磷酸盐,18%作为单烷基次磷酸盐和10%作为无机盐。对比例省去了含水氢氧化钠的进料,并且仅仅在聚合结束之后用氢氧化钠溶液中和。这获得重均分子量Mw为4320g/mol的含水聚丙烯酸,其含有仅仅45%的在亚磷酸钠中的磷作为二烷基次磷酸盐,25%作为单烷基次磷酸盐和30%作为无机盐。

[0007] EP-A 510 831公开了一种从单烯属不饱和单羧酸、单烯属不饱和二羧酸和任选的不含羧基的其它单体制备聚合物的方法,在次磷酸作为链转移剂的情况下进行。在聚合物中引入的至少40%的磷是作为单烷基次磷酸盐和单烷基磷酸盐的形式存在于聚合物链的端部。共聚物本身尤其用作分散剂、污垢抑制剂和洗衣洗涤剂添加剂。

[0008] EP-A 618 240公开了单体在水中在水溶性引发剂和次磷酸或其盐的存在下聚合的方法。此方法进行使得在聚合结束时的聚合物含量是至少50重量%。此方法可以增加被引入聚合物中的次磷酸盐的磷的量。所述磷是在聚合物中以二烷基次磷酸盐、单烷基次磷

酸盐和单烷基膦酸盐的形式存在。没有提供关于磷的分布的信息。这些共聚物尤其用作分散剂、污垢抑制剂和洗衣洗涤剂添加剂。

[0009] EP-A 1 074 293公开了膦酸盐封端的分子量 M_w 为2000-5800g/mol的聚丙烯酸,其作为分散剂用于制备碳酸钙、高岭土、粘土、滑石和金属氧化物的含水淤浆,其固含量为至少60重量%。

[0010] WO 2012/104401描述了制备丙烯酸聚合物的水溶液的方法,其中丙烯酸在进料操作中作为引发剂的过氧二硫酸盐在次磷酸盐的存在下在作为溶剂的水中聚合,此方法包括先加入水和任选地一种或多种烯属不饱和共聚单体,并连续地加入酸性的未中和形式的丙烯酸、任选地一种或多种烯属不饱和共聚单体、过氧二硫酸盐水溶液和次磷酸盐水溶液,其中共聚单体含量是基于单体总含量计不超过30重量%。由此制得的丙烯酸聚合物的特征在于总磷含量的至少76%是以在聚合物链中连接的次磷酸盐基团的形式存在。

[0011] WO 2012/104304描述了制备丙烯酸聚合物的水溶液的方法,其中丙烯酸在进料操作中与自由基引发剂在次磷酸盐的存在下在作为溶剂的水中聚合,此方法包括:

[0012] (i) 先加入水和任选地一种或多种烯属不饱和共聚单体,

[0013] (ii) 连续地加入酸性的未中和形式的丙烯酸、任选地一种或多种烯属不饱和共聚单体、自由基引发剂水溶液和次磷酸盐水溶液,

[0014] (iii) 在停止丙烯酸进料后向所述水溶液加入碱,

[0015] 其中基于总单体含量计,共聚单体的含量不超过30重量%,

[0016] 其中在由三个接连的进料时间段 Δt_{I} 、 Δt_{II} 和 Δt_{III} 构成的总进料时间期间加入次磷酸盐水溶液,其中在第二个进料时间段 Δt_{II} 中的平均进料速率大于在第一和第三进料时间段 Δt_{I} 和 Δt_{III} 中的平均进料速率。

[0017] 根据WO 2012/104401和WO 2012/104304得到的水溶液和丙烯酸聚合物作为分散剂用于 $CaCO_3$ 、高岭土、滑石、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 或 MgO 的含水固体分散体中。

[0018] 低分子量的基于丙烯酸的均聚物和共聚物广泛作为水溶液或以固体形式使用,不仅作为有效的分散剂、而且作为污垢抑制剂用于载水体系中,例如在工业水循环中,在脱盐装置中,以及用于机器洗碟,或作为防结壳剂用于织物洗涤中。

[0019] 分子量调节剂可以是有机或无机性质的,并通常包含以化学方式连接的硫或磷。缺点是当使用较大量的调节剂时,它们不能被完全引入聚合物中,残余含量的调节剂相应地保留在产物中或导致形成副产物,这对于相应应用产生不利影响。即使可能,随后除去未被引入聚合物中的调节剂和副产物的操作也是耗时且昂贵的。当使用磷化合物时,未被引入的调节剂也称为无机磷。此比例可以是初始使用的磷化合物或后续产物,例如氧化产物或水解产物。需要这样的聚合方法,其中调节剂被非常完全地引入聚合物中,由此显著降低在聚合物中的未转化的调节剂和不利副产物的含量。

[0020] 丙烯酸的溶液聚合物通常通过进料方法制备。这些方法通常包括向热的含有溶剂、通常水的初始容器装料中以恒定的计量速率在时间段 $(t_1-t_{1.0})$ 内加入总量为 m_1 的丙烯酸,在时间段 $(t_2-t_{2.0})$ 内加入总量为 m_2 的自由基引发剂溶液,和在时间段 $(t_3-t_{3.0})$ 内加入总量为 m_3 的调节剂溶液。在搅拌的容器中进行聚合,其中时刻 $t_{1.0}$ 、 $t_{2.0}$ 和 $t_{3.0}$ 确定相应进料的开始,时刻 $t_{4.0}$ 确定聚合的开始。时刻 t_1 是丙烯酸计量结束的时刻, t_2 是引发剂计量结束的时刻, t_3 是调节剂计量结束的时刻, t_4 是从 t_1 至 t_4 发生的

聚合、包括后聚合结束的时刻。

[0021] 聚合物加工者要求产物含有减少量的副产物和工艺助剂残余物，例如引发剂和摩尔质量调节剂。为此目的，本发明提供制备丙烯酸聚合物的方法，此丙烯酸聚合物含有减少量的调节剂残余物，并且具有未变化的或改进的产物性能。调节剂残余物的量理解为表示未与聚合物链共价连接或未被引入聚合物链中的调节剂的比例。

[0022] 此目的是通过一种制备丙烯酸聚合物的水溶液的方法实现的，其中丙烯酸在进料操作中与自由基引发剂在次磷酸盐的存在下在作为溶剂的水中聚合，此方法包括：

[0023] (i) 先加入水和任选地加入酸性的未中和形式的丙烯酸、任选地一种或多种烯属不饱和共聚单体、任选地次磷酸盐水溶液和任选地引发剂，

[0024] (ii) 加入丙烯酸、任选地一种或多种烯属不饱和共聚单体、自由基引发剂水溶液和次磷酸盐水溶液，

[0025] (iii) 在停止丙烯酸进料之后向此水溶液加入碱，

[0026] 其中基于单体总含量计，共聚单体的含量不超过30重量%，其中加入丙烯酸、自由基引发剂水溶液和次磷酸盐水溶液以使在至少75%的丙烯酸被转化的时间段内，丙烯酸和可自由基提取的与磷连接的氢之间[AA]/[P-H]的摩尔比率 x 具有在 ± 0.5 内恒定的数值 x ，并且在0.8-2的范围内。

[0027] 因此，根据本发明，在其中至少75%的丙烯酸被转化的时间段内，丙烯酸与可自由基提取的和磷连接的氢之间[AA]/[P-H]的摩尔比率 x 是不小于 0.8 ± 0.5 (即，可以在此时间段内在0.3-1.1的范围内变化)，并且不大于 2.0 ± 0.5 (即，可以在此时间段内在1.5-2.5的范围内变化)。

[0028] 在本发明的一个优选实施方案中，丙烯酸与可自由基提取的和磷连接的氢之间[AA]/[P-H]的摩尔比率 x 是 1.5 ± 0.5 。

[0029] 可自由基提取的和磷连接的氢理解为表示与在所用的次磷酸钠(1)中或在与聚合物链(2)末端连接的次磷酸盐中存在的共价氢-磷键，



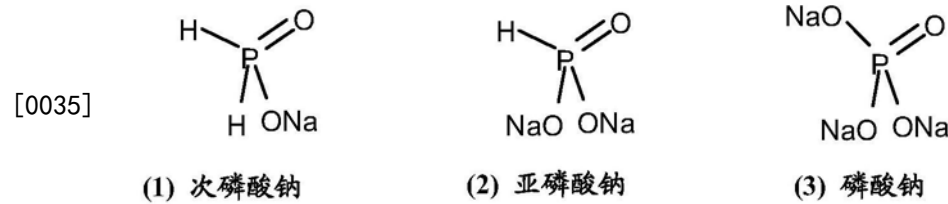
[0031] 次磷酸钠和被引入的次磷酸盐可以以离解形式存在于水中且不含作为抗衡离子的钠，和以质子化形式存在于水中。

[0032] 此方法通常包括向含有作为溶剂的水的初始装料中以恒定或变化的计量速率或不连续地(分份地)在时间段($t_1-t_{1.0}$)内加入总量为 m_1 的丙烯酸，在时间段($t_2-t_{2.0}$)内加入总量为 m_2 的自由基引发剂溶液，和在时间段($t_3-t_{3.0}$)内加入总量为 m_3 的次磷酸盐水溶液。在搅拌的反应容器中在时间段($t_4-t_{4.0}$)内进行聚合，其中时刻 $t_{4.0}$ 确定聚合的开始。时刻 $t_{1.0}$ 确定丙烯酸添加结束的时刻， t_2 确定引发剂添加结束的时刻， t_3 确定调节剂添加结束的时刻， t_4 确定从 t_1 至 t_4 发生的聚合反应、包括后聚合结束的时刻。

[0033] 关于丙烯酸在次磷酸盐存在下共聚反应的动力学模型用于计算如何通过改变次磷酸盐的计量添加，可以减少在聚合结束的时刻 t_4 时未被引入聚合物中的调节剂的残余量

m3', 并且同时不会改变此方法的其它条件。调节剂的残余量m3'不具有与聚合物之间的共价键(C-P键), 所以在下文中称为无机磷。

[0034] 其可以在以所用的调节剂(1)的形式或以次磷酸盐的其它氧化态例如磷酸或磷酸的形式存在。也可以是相应氧化态的离解、质子化和结构异构化的形式。



[0036] 随着用于次磷酸盐调节剂的进料时间段t3-t3.0的降低, 无机磷m3'的量以及比率m3'/m3降低。同样, 随着在总调节剂计量时间段t3-t3.0内早先加入的次磷酸盐调节剂的量的比例增加, 无机磷m3'的量降低。另外, 随着在配制剂中的调节剂计量总量m3的降低, m3'降低。衡量调节剂的时间平均计量时刻的一种合适手段通过以下参数提供:

[0037]
$$\bar{t}_{\text{计量}} = \frac{1}{m_3} \int_{t_{3.0}}^{t_3} (d(t) * t) dt$$

[0038] 在这里, t是t3.0至t3的时间, d(t)是调节剂在时刻t时的计量速率(单位是质量/时间)。

[0039] 时间平均计量时刻表示按照基于时间平均得到的调节剂总添加量。

[0040] 为了清楚起见, 对于调节剂的特定量m3, 包括初始加入的调节剂的量, 特别是在计量时间段(t3-t3.0)内, 描述不同的调节剂计量的两个例子:

[0041] a) 例如, 在调节剂计量的整个时间段(t3-t3.0)内以恒定的计量速率加入调节剂, 得到平均计量时刻 $\bar{t}_{\text{计量}}$ 是(t3-t3.0)/2。

[0042] b) 例如, 在间隔[t3.0-(t3-t3.0)/2]内的较高计量速率(与在a)中的计量速率相比)和在间隔[(t3-t3.0)/2-t3]内的降低相同量的计量速率, 得到平均计量时刻 $\bar{t}_{\text{计量}} < (t_3 - t_{3.0})/2$ 。

[0043] 在本发明的一个优选实施方案中, 所有进料是在相同的时刻t0开始的, 即t1.0=t2.0=t3.0=t0。

[0044] 在这种特定情况下, 调节剂的时间平均计量时刻与丙烯酸的总计量时间(t1-t1.0)之间的比率是<0.49, 优选<0.47, 特别优选0.3-0.47。

[0045] 另外, 调节剂的时间平均计量时刻与调节剂的总计量时间之间的比率通常是<0.5, 优选≤0.45, 特别优选是0.3-0.45。

[0046] 次磷酸盐调节剂的进料添加可以连续地或不连续地按照各个量m31、m32、m33等在各时刻t31、t32、t33等的时候进行, 直到时刻t3。

[0047] 显然, 当在其中至少75%的单体被转化的时间段内, 通过控制工艺参数使得在反应容器内在此时存在的可自由基提取的与磷连接的氢和丙烯酸[AA]/[P-H]之间的浓度摩尔比率保持恒定在(0.8至2.0)±0.5、优选1.5±0.5的范围内, 尽管无机磷(m3')的量降低, 但是分子量分布得到保持。在丙烯酸和与磷连接的氢之间的比率保持恒定期间, 转化率范围的降低导致分子量分布变宽(参见实施例3)。即使在至少75%的单体转化率的限度之外,

从优选数值 $[AA]/[P-H]=1.5\pm 0.5$ 的偏离也应当是尽可能低的,从而得到窄的分子量分布。在75%转化率范围之外的数值 $[AA]/[P-H]$ 必须总是小于 $[AA]/[P-H]=4.5$ 。

[0048] 对于一些聚合物应用而言,保持所限定的分子量分布是重要的,例如作为用于碳酸钙的分散剂(参见表1)。

[0049] 在一个优选实施方案中,在至少80%的丙烯酸被转化的时间段内,丙烯酸和与磷连接的氢之间的摩尔比率 $[AA]/[P-H]$ 是 1.5 ± 0.5 。在80%丙烯酸转化率范围之外时, $[AA]/[P-H]$ 的最大值是不大于4.5。

[0050] 在一个特别优选实施方案中,在至少80%的丙烯酸被转化的时间段内,丙烯酸和与磷连接的氢之间的摩尔比率 $[AA]/[P-H]$ 是 1.5 ± 0.25 。在80%丙烯酸转化率范围之外时, $[AA]/[P-H]$ 的最大值是不大于4.5。

[0051] 此外,摩尔比率 $[AA]/[P-H]$ 的数值大于1.5将使得数均摩尔质量高于 $M_n=2800\text{g/mol}$,而此数值小于1.5将使得数均摩尔质量小于 $M_n=2800\text{g/mol}$ 。也显然的是,聚合物分布的平均摩尔质量 M_n 随着比率 $[AA]/[P-H]$ 而线性增加,并且当在大部分单体转化(>75%)的时间段内的特定比率 $[AA]/[P-H]$ 没有保持恒定时,分布宽度(由 $PDI=M_w/M_n$ 检测)增加到高于 $PDI=1.7$ 的数值。这种浓度比率可以通过动力学模型或通过实验方法得到。比率 $[AA]/[P-H]$ 可以通过实验检测。优选,数均摩尔质量 M_n 是至少 2000g/mol 。

[0052] 经由参数 $[AA]/[P-H]$ 控制聚合方法对于调节分子量分布而言是关键,因为此参数能确定聚合物的动力学链长度。用于控制 $[AA]/[P-H]$ 的方法不仅包括模型方法,而且包括实验方法,例如光谱:NMR,红外振动光谱和线上拉曼光谱。在聚合期间取出的样品进行分析也是合适的。在这里,取样是在所提供的抑制剂溶液中进行。存在的丙烯酸的浓度可以通过HPLC、NMR光谱或GC检测。存在的P-H官能团的浓度可以通过 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR光谱检测。

[0053] 丙烯酸的总进料时间通常是80-500分钟,优选100-400分钟。

[0054] 可以将共聚单体在反应批料中初始加入,部分地初始加入和部分地作为进料加入,或完全作为进料加入。当所述共聚单体是部分或完全地作为进行加入时,它们通常与丙烯酸同时加入。

[0055] 通常加入水并加热到至少 75°C 的反应温度,优选 $90-115^\circ\text{C}$,特别优选 $95-105^\circ\text{C}$ 。

[0056] 也可以初始加入作为防腐剂的亚磷酸水溶液。

[0057] 然后开始丙烯酸、任选地烯属不饱和共聚单体、引发剂和调节剂的连续进料。丙烯酸是以未中和的酸性形式加入。这些进料通常同时开始。作为引发剂的过氧二硫酸盐和作为调节剂的次磷酸盐以其水溶液形式使用。

[0058] 次磷酸盐可以以次磷酸(次膦酸)或次磷酸的盐的形式使用。次磷酸盐特别优选作为次磷酸或钠盐使用。次磷酸盐可以完全作为进料加入,或部分地初始加入。次磷酸盐水溶液的次磷酸盐含量优选是35-70重量%。

[0059] 优选的是,次磷酸盐的用量是基于单体总量计的3-14重量%,优选4-10重量%,特别优选5-8重量%。

[0060] 优选的自由基引发剂是过氧二硫酸盐。过氧二硫酸盐通常以钠、钾或铵盐的形式使用。优选使用的过氧二硫酸盐水溶液的含量是5-10重量%。

[0061] 过氧二硫酸盐的用量优选是0.5-10重量%,特别优选0.8-5重量%,基于单体总量(丙烯酸和任选地共聚单体)计。

[0062] 也可以使用过氧化氢作为自由基引发剂,例如是50%水溶液的形式。也合适的是氧化还原引发剂,其是基于过氧化物和氢过氧化物和还原化合物,例如在硫酸铁(II)和/或羟甲基亚磺酸钠存在下的过氧化氢。

[0063] 引发剂进料的时间段可以比丙烯酸进料的时间段长至多50%。引发剂进料的时间段优选比丙烯酸进料的时间段长约3-20%。调节剂进料的总时间段优选等于丙烯酸进料的时间段。调节剂进料的总时间段通常在从等于丙烯酸进料的时间到比丙烯酸进料时间段短或长至多50%的范围内。

[0064] 单体进料的时间或当使用共聚单体时的多种单体进料的时间例如是2-5小时。例如当所有进料同时开始时,调节剂进料是在单体进料结束前的10-30分钟时结束,引发剂进料是在单体进料结束后的10-30分钟时结束。

[0065] 在丙烯酸进料停止之后,通常向水溶液加入碱。这至少部分地中和所形成的丙烯酸聚合物。“部分地中和”表示在丙烯酸聚合物中存在的仅仅一部分羧基是盐形式。通常,加入足够的碱以确保pH随后在3-8.5的范围内,优选4-8.5,特别是4.0-5.5(部分地中和),或6.5-8.5(完全中和)。使用的碱优选是氢氧化钠水溶液。也可以使用氨或胺,例如三乙醇胺。所得聚丙烯酸达到的中和度是15-100%,优选30-100%。中和一般进行较长的时间,例如0.5-3小时,从而可以有效地除去中和热。

[0066] 此反应一般在惰性气体气氛下进行。这能提供丙烯酸聚合物,其中在其末端连接的磷是基本上以次膦酸盐基团的形式存在(一般至少90%)。

[0067] 在另一个方案中,在聚合停止后进行氧化步骤。氧化步骤用于将次膦酸盐端基转化成膦酸盐端基。这种氧化一般通过用氧化剂处理丙烯酸聚合物来进行,优选用过氧化氢水溶液进行。

[0068] 这得到丙烯酸聚合物的水溶液,其固含量一般是至少30重量%、优选至少35重量%、更优选40-70重量%、更尤其50-70重量%的聚合物。

[0069] 根据本发明可获得的丙烯酸聚合物具有以有机方式连接和可能以无机方式连接的磷的总磷含量,其中

[0070] (a) 第一部分的磷是以在聚合物链内连接的次膦酸盐基团的形式存在,

[0071] (b) 第二部分的磷是以在聚合物链末端连接的次膦酸盐和/或膦酸盐基团的形式存在,

[0072] (c) 可能的第三部分的磷是以溶解的无机磷盐的形式存在,

[0073] 并且,一般总磷含量的至少86%是以在聚合物链内连接或在聚合物链末端连接的次膦酸盐或膦酸盐基团的形式存在。

[0074] 总磷含量的优选至少88%、特别优选至少90%是以在聚合物链内连接或在聚合物链末端连接的次膦酸盐基团的形式存在。特别高含量的在聚合物链内连接的磷是通过根据本发明的进料操作得到的。

[0075] 一般,不大于15%、优选不大于10%的磷是以溶解的无机磷盐的形式存在。特别优选0-10%、尤其0-6%的磷是以溶解的无机磷盐的形式存在。

[0076] 基于聚合物的质量计,溶解的无机磷盐的量优选是<0.5重量%。

[0077] 丙烯酸聚合物的重均分子量 M_w 一般是1000-20,000g/mol,优选3500-12,000g/mol,特别优选3500-8000g/mol,特别是3500-6500g/mol,尤其是4000-6500g/mol。分子量可

以经由调节剂的用量选择性地在这些范围内调节。

[0078] 具有重均分子量 $M_w < 1000 \text{ g/mol}$ 的聚合物的比例一般是 ≤ 10 重量%，优选 ≤ 5 重量%，基于全部聚合物计。

[0079] 具有重均分子量 $M_w > 40,000 \text{ g/mol}$ 的聚合物的比例一般是小于3重量%，优选小于1重量%，特别优选小于0.5重量%，基于全部聚合物计。

[0080] 丙烯酸聚合物的多分散指数 M_w/M_n 一般是 ≤ 2.3 ，优选1.5-2.1，例如是1.7。

[0081] 丙烯酸聚合物可以以共聚形式含有最多30重量%、优选最多20重量%、更优选最多10重量%的烯属不饱和共聚单体，基于所有烯属不饱和单体计。合适的烯属不饱和共聚单体的例子是甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 以及它们的盐。也可以存在这些共聚单体的混合物。

[0082] 特别优选不含共聚单体的丙烯酸均聚物。所得的丙烯酸聚合物的水溶液可以直接用作分散剂。

[0083] 本发明还提供丙烯酸聚合物的水溶液或丙烯酸聚合物本身作为分散助剂用于无机颜料和填料的用途，例如 CaCO_3 、高岭土、滑石、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 和 MgO 。

[0084] 由此制得的淤浆作为白色颜料用于相纸和涂料，作为脱絮凝剂用于生产陶瓷结构材料，或作为填料用于热塑性塑料。但是，丙烯酸聚合物也可以用于其它目的，例如在洗衣洗涤剂、洗碟洗涤剂、技术/工业清洁剂中，用于水处理或用作油田化学品。如果需要的话，它们可以在使用之前通过各种干燥方法被转化成固体、例如粉末或颗粒，例如喷雾干燥、喷雾造粒、辊干燥或浆式干燥。

[0085] 特别优选的使用本发明丙烯酸聚合物的分散体 (淤浆) 是研磨的碳酸钙。研磨是在含水悬浮液中连续或间歇地进行。此悬浮液的碳酸钙含量一般是 ≥ 50 重量%，优选 ≥ 60 重量%，特别优选 ≥ 70 重量%。通常，根据本发明使用的聚丙烯酸的量是0.1-2重量%，优选0.3-1.5重量%，在每种情况下基于在悬浮液中的碳酸钙计。在研磨之后，在这些碳酸钙淤浆中的粒径优选对于95%的粒子而言是小于2微米，对于75%的粒子而言是小于1微米。所获得的碳酸钙淤浆具有优异的流变性能，并且在储存数天之后仍然能泵送，这从表2中的粘度可见。

[0086] 本发明也提供丙烯酸聚合物的水溶液作为污垢抑制剂在水输送体系中的用途。

[0087] 本发明的丙烯酸聚合物特别能抑制在传热表面上、在膜表面上和在管道中形成硫酸钙和碳酸钙污垢。

[0088] 可使用丙烯酸聚合物的载水体系特别是海水脱盐装置、冷却水体系和锅炉进水体系。

[0089] 一般而言，将本发明的聚合物按照0.1-100mg/1的量加入载水体系中。最佳剂量是通过相应应用的要求或根据相关方法的操作条件确定的。例如，在加热海水脱盐中，聚合物的浓度优选是0.5-10mg/1。在工业冷却循环或锅炉进水体系中，聚合物的浓度是至多100mg/1。通常进行水分析以确定形成污垢的盐的比例，进而确定最佳剂量。

[0090] 也可以将配制剂加入载水体系中，配制剂可以包含本发明聚合物以及根据需要尤其包含膦酸盐、多膦酸盐、锌盐、钼酸盐、有机防腐剂，例如苯并三唑、甲苯基三唑、苯并咪唑或乙炔基卡必醇烷氧基化物，杀生物剂，络合剂和/或表面活性剂。膦酸盐的例子是1-羟基乙烷-1,1-二膦酸 (HEDP)，2-膦酰基丁烷-1,2,4-三甲酸 (PBTC)，氨基三亚甲基膦酸 (ATMP)，

二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸) (DTPMP), 和乙二胺四(亚甲基膦酸) (EDTMP), 它们都以其钠盐的形式使用。

[0091] 本发明的丙烯酸聚合物也适合作为清洁产品、洗碟洗涤剂 and 洗衣洗涤剂组合物的成分。考虑到它们的污垢分散和污垢抑制效果, 它们对机器洗碟组合物的清洁和清洗性能做出显著贡献。例如, 它们确保在洗涤后的碟子上没有残留会形成硬度的钙离子和镁离子的盐沉积物。当用于液体和固体洗衣洗涤剂中时, 本发明的丙烯酸聚合物能积极支持表面活性剂的洗涤性能, 并由于污垢分散性能而防止洗涤剂泛灰。另外, 它们用作防结壳剂, 即它们能抑制不溶性盐在织物纤维上的不利沉积 (例如不溶性的碳酸盐和硅酸盐)

[0092] 因此, 本发明也提供丙烯酸聚合物的水溶液和丙烯酸聚合物本身作为分散剂和污垢抑制剂在洗衣洗涤剂、洗碟洗涤剂和清洁产品组合物中的用途。

[0093] 下面通过实施例说明本发明。

实施例

[0094] 使用相同量的丙烯酸、水和引发剂以及相同量或更少量的调节剂, 并使用相同的温度、压力、搅拌器速度、总反应时间 (t_4-t_0) 的工艺参数, 从丙烯酸和次磷酸钠制备溶液聚合物 (与实施例1的标准方法相比), 显示较少量的无机磷 (m_3')。

[0095] 进行实验:

[0096] 带有搅拌器的聚合容器通过用氮气进行三倍加压、并抽空到200毫巴来惰化。反应容器在整个实验期间处于正压力下 (0.1-2巴)。然后容器用所需量的水和任选地次磷酸盐填充, 并加热到反应温度。然后开始丙烯酸、调节剂和引发剂的进料, 并按照规定计量速率 (表1) 进入容器中。容器内容物通过搅拌 (30-300rpm) 进行混合。通过实验室自动化系统 (Hitec Zang Labmanager) 对计量速率进行重量法控制。在实验过程中通过拉曼光谱控制次磷酸盐和丙烯酸的浓度。此检测是经由直接位于容器中的拉曼探针完成的。另外, 取出样品并在聚合之前和之后进行分析 (样品量是 <1% 的容器内容物)。

[0097] 丙烯酸和次磷酸盐浓度的拉曼检测条件:

[0098] 光谱的校准是用丙烯酸和次磷酸盐在聚丙烯酸水溶液中的浓度为0.01-2.0mol/L的标准溶液进行, 在50-100°C下, 聚丙烯酸水溶液含有2-70%的摩尔质量 $M_n=2500$ 和 $M_w=5500$ g/mol 的聚丙烯酸。

[0099] 在2277-2463 cm^{-1} 之间的拉曼光谱带的积分用作计算次磷酸盐浓度的手段。由于反应混合物极性的变化和由于固含量增加导致的聚合物带的干扰, 积分限值随着工艺时间而变化。

[0100] 在1600-1650 cm^{-1} 之间的谱带的积分用作计算丙烯酸浓度的手段。同样, 积分限值随着工艺时间而变化。

[0101] $^{31}P\{^1H\}$ 检测条件, 检测次磷酸盐:

[0102] 无机磷的含量可以通过 (1H -去耦合) $^{31}P\{H\}$ NMR光谱检测。无机磷的比例对应于在0-12ppm化学位移范围内的NMR带的表面积分, 这是通过在整个光谱内的NMR强度检测的。

[0103] 用于丙烯酸的HPLC检测条件:

[0104] 在聚合期间和之后的丙烯酸浓度是通过从反应器取出的样品进行HPLC检测而测定的。取样包括将少量反应溶液加入所提供的在5°C下的自由基终止剂 (氢醌) 水溶液。HPLC

检测是通过柱色谱法在两个单独的柱上分离反应溶液进行的：

[0105] 前置柱:Bischoff ProntoSIL 120-5-C18ACE-EPS,5 μ m 10x4.0 mm。

[0106] 分离柱:Bischoff ProntoSIL 120-5-C18ACE-EPS,5 μ m 250x3.0 mm。

[0107] 这些柱用水/乙腈洗脱剂混合物操作。样品溶解在水/DMSO/乙腈中,并将5 μ L注入前置柱中。这些柱在流速为0.6mL/分钟下在126巴和40 $^{\circ}$ C下操作。单体浓度的检测是通过在210nm的UV吸收进行。HPLC检测是用丙烯酸/聚丙烯酸混合物的标准溶液进行校准。

[0108] 用于检测分子量分布的GPC检测条件：

[0109] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)检测聚合物的数均Mn和重均Mw和分子量分布。分子量分布是通过GPC用被缓冲到pH 7的聚合物水溶液进行,其中使用甲基丙烯酸羟甲基酯共聚物网络(HEMA)作为静态相和聚丙烯酸钠标准。

[0110] 校准(检测洗脱曲线,摩尔质量与洗脱时间的关系)是用来自PSS的分子量为1250-1,100,000Da的聚丙烯酸钠标准进行,PSS Poly 5,具体可以参见M.J.R.Cantow (J.Polym.Sci.,A-1,5(1967)1391-1394),但是没有所建议的浓度校正。

[0111] 经由以下分离的分子量分布：

[0112] • PSS Suprema前置柱

[0113] • PSS Suprema 30

[0114] • PSS Suprema 1000

[0115] • PSS Suprema 3000

[0116] 洗脱剂:缓冲到pH 7.2的蒸馏水

[0117] 柱温度:35 $^{\circ}$ C

[0118] 流速:0.8mL/min

[0119] 注射:100 μ L

[0120] 浓度:1mg/mL(样品浓度)

[0121] 检测器:DRI Agilent 1100UV GAT-LCD 503[260nm]

[0122] 评价限度是450g/mol。

[0123] 使用丙烯酸聚合物作为分散剂：

[0124] 检测所获得的聚丙烯酸溶液作为分散剂用于制备淤浆的适用性。为此,碳酸钙(Hydrocarb 0G,来自Omya)在每种情况下用Dispermat研磨。为此,在每种情况下,将300g碳酸钙和600g陶瓷珠混合,并先加入500ml的装有自来水的双壁容器中。然后,在用NaOH调节到pH 5.0之后加入100g的3重量%的待检测的聚丙烯酸水溶液。研磨是使用型号Dispermat AE-C(来自VMA-Getzmann)与交叉束搅拌器的研磨组件在1200rpm下进行的。一旦70%的颜料具有小于1 μ m的粒径(PSD),就终止研磨操作(约70分钟,LS 13320粒子检测仪,来自Beckman Coulter)。在研磨之后,淤浆用780 μ m过滤器过滤,其中使用陶瓷吸滤器以除去陶瓷珠,并且将淤浆的固含量调节到77%。用Brookfield DV II粘度计(使用转子No.3)立即、在1小时后、在24小时后和在168小时后检测淤浆的粘度。

[0125] 表1:在实际恒定的分子量分布(实施例1、5)和不同的分子量分布(实施例1、3、7)情况下,分散剂性能(确保CaCO₃分散体的低粘度)对于无机磷量的依赖关系

[0126]		0.56%无机 P (基于聚合物) (实施例 1) Mn = 2800 g/mol; Mw = 4800 g/mol)	0.20%无机 P (基于聚合物); (实施例 5) Mn = 2800 g/mol; Mw = 4800 g/mol)	0.03%无机 P (基于聚合物) (实施例 3) (Mn = 3300 g/mol; Mw=7500 g/mol)	0.46%无机 P (基于聚合物) (实施例 7) Mn 2900 g/mol; Mw =4700 g/mol)
	在 CaCO ₃ 淤浆中的动态粘度 (mPas)				
	5 分钟	273	228	313	235
	1 小时	395	323	541	360
	24 小时	571	430	979	413
168 小时	689	496	1884	426	

[0127] 表1中的实施例1和5表明在恒定的平均摩尔质量Mn和Mw的情况下,在聚合物中的无机磷量的降低能改进聚合物的分散性能。碳酸钙分散体的储存稳定性显著提高(在储存1星期后,淤浆的粘度较低)。

[0128] 表1中的实施例进一步表明分子量分布朝向较高的分子量Mn和Mw和朝向较宽分布(较大的PDI=Mw/Mn)的变化对于碳酸钙的分散剂性能具有不利影响(实施例3与实施例5和7相比)。所以,任何产物的改进必须确保在聚合物中的无机磷量的降低不会导致分子量分布变宽。

[0129] 尽管无机磷的残余量降低,通过控制在聚合期间的浓度比率[AA]/[P-H]能确保Mn和Mw都保持恒定。

[0130] 聚合物编号为1和3的实施例是对比例。聚合物编号为2和4-8的实施例是本发明实施例。

[0131]

表 2 : 在聚合期间的[AA]/[P-H]比率

编号	残余的无机磷 [m3%, 基于 聚合物含量计]	残余的无机磷 [m3 的%]	调节剂的平均 计量时刻 (\bar{t} 计量*) (s)	(\bar{t} 计量)/ t1-t1.0	总 SHP (m ₃ /g)	Mn; Mw [g/mol] (PDI)	当 [AA]/[P-H] = XX±0.5 时的转 化率	残余 丙烯酸 [ppm]
1	0.56	10.2	9000 s	0.50	73.4	2800; 4800 (1.7)	74% (1.5±0.5)	20
2	0.06	1.69	5940 s	0.31	50.5	3500; 7000 (2.0)	80% (2.0±0.5)	16
3	0.03	0.757	1504 s	0.08	51.4	3300; 7500 (2.4)	46% (1.5±0.5)	11
4	0.09	1.85	6221 s	0.43	66.9	2900; 5000 (1.7)	81% (1.5±0.5)	48
5	0.20	4.36	7300 s	0.38	61.2	2800; 4800 (1.7)	89% (1.5±0.5)	25
6	0.17	3.18	7112 s	0.37	66.4	2200; 3600 (1.7)	85% (1.5±0.5)	30
7	0.46	8.9	8450 s	0.47	73.7	2900; 4700(1.6)	89% (1.5±0.5)	1
8	0.09	0.57	5912 s	0.31	141.4	1300; 2200 (1.7)	81% (0.8±0.5)	15

PDI = Mw/Mn
SHP = 次磷酸钠

[0132]

表 3: 在表 2 中实施例的计量分布

编号.	初始容器装料	丙烯酸进料 (时间段[s]) 速率[g/s]	NaH ₂ PO ₂ 进料 (时间段[s])速率 [g/s]	过硫酸盐进料 (时间段[s])速率 [g/s]
1	420.7g H ₂ O	(0-18k) 0.068 未稀释的	(0-18.0k) 0.01045 40%在水中	(0-18.9k) 0.0093 7%在水中
2	343.2g H ₂ O	(0-200) 0.042 (200-1500) 0.024→0.04 (1.5k-14k) 0.048→0.096 (14k-19k) 0.087→0.034 未稀释的	(0-500) 0.05 (500-14k) 0.0078 40%在水中	(0-1k) 0.012 (1k-21k) 0.0059→0.021 7%在水中
3	229.5g H ₂ O	(0-200) 0.040 (200-1.9k) 0.1558 (1.9k-5k) 0.1217 (5k-8k) 0.0882→0.0395 (8k-12k) 0.0633 (12k-14k) 0.0438 (14k-16k) 0.0341 (16k-17k) 0.0243 (17k-19k) 0.0049 82%在水中	(0-600) 0.1293 (600-5k) 0.0081→0.0129 40%在水中	(0-1k) 0.0130 (1k-21k) 0.0061→0.0217 5%在水中
4	276.1g H ₂ O	(0-200) 0.046 (200-1500) 0.045→0.062 (1500-14k) 0.052→0.098 (14k-14500) 0.096→0.038 90%在水中	(0-600)0.061 (600-14k) 0.0075→0.012 40%在水中	(0-1000)0.0089 (1000-21000) 0.0042→0.015 5%在水中

[0133]

表 3 续

5	397.0g H ₂ O	(0-200) 0.0059 (200-1k) 0.0098 → 0.0253 (1k-1.5k) 0.0806 → 0.1101 (1.5k-14k) 0.0478 → 0.0957 (14k-19k) 0.0867 → 0.0341 未稀释的	(0-500) 0.0372 (500-16k) 0.00869 40%在水中	(0-1k) 0.0892 (1k-21k) 0.0042 → 0.0149 7%在水中
6	286.4g H ₂ O	(0-200) 0.0065 (200-1.5k) 0.045 → 0.062 (1.5k-14k) 0.052 → 0.098 (14k-19k) 0.096 → 0.038 90%在水中	(0-500) 0.049 (500-14k) 0.0075 → 0.012 (14k-16k) 0.0049 40%在水中	(0-1k) 0.0089 (1k-21k) 0.0042 → 0.015 6.25%在水中
7	420.7g H ₂ O 9.8g 40%次磷酸 盐在 H ₂ O 中	(0-18k) 0.068 未稀释的	(0-17100) 0.0102 40%在水中	(0-18900) 0.009 7%在水中
8	343.2g H ₂ O	(0-200) 0.042 (200-1500) 0.024 → 0.04 (1.5k-14k) 0.048 → 0.096 (14k-19k) 0.087 → 0.034 未稀释的	(0-500) 0.1 (500-14k) 0.0234 40%在水中	(0-1k) 0.012 (1k-21k) 0.0059 → 0.021 7%在水中

[0134] 用于所有实验的其它工艺参数:反应混合物的温度: $T=95\pm 2^{\circ}\text{C}$,内部压力: $p\leq 2$ 巴,搅拌器速度=180rpm。三个进料的计量速率如下所述:括号内的数字限定在进料总时间

内的时间间隔。括号内的第一个数字表示此间隔的起始值,单位是秒,最后一个数字表示此间隔的结束。在括号之后的单个数字表示此间隔的时间恒定计量速率,单位是g/s。在括号之后用箭头连接的两个数字表示计量分布,其中计量速率随着时间发生线性增加或降低。例如在实施例3中关于调节剂的计量进料具有如下含义:在间隔1中,"(0-600) 0.1293"表示从0秒的工艺时间到600秒的工艺时间期间,调节剂的时间恒定计量速率是0.1293g/s;然后在间隔2中,"(600-5000) 0.0081→0.0129"表示从时刻600秒到5000秒的工艺时间期间,0.0081g/s的计量速率随着时间线性增加到0.0129g/s。千秒缩写为k。例如,"17,000"缩写为"17k"。

$$[0135] \quad \bar{t}_{\text{计量}} = \frac{1}{m_3} \int_{t_{3.0}}^{t_3} (d(t) * t) dt$$