



(10) 授权公告号 CN 112334563 B

(45) 授权公告日 2023.06.16

(21) 申请号 201980043978.7

专利权人 罗门哈斯公司

(22) 申请日 2019.05.29

(72) 发明人 P·德奥 M·西蒙 P·奥克哈德

(65) 同一申请的已公布的文献号

G·P·阿布拉莫 K·L·杨

申请公布号 CN 112334563 A

S·C·梅塔

(43) 申请公布日 2021.02.05

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

专利代理师 封新琴

(30) 优先权数据

201841020613 2018.06.01 IN

(51) Int.Cl.

201841020598 2018.06.01 IN

C09K 8/528 (2006.01)

201841029480 2018.08.06 IN

G02F 5/10 (2006.01)

201941002455 2019.01.21 IN

G08F 283/06 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.12.29

(56) 对比文件

JP 2001106743 A, 2001.04.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/034349 2019.05.29

JP 2007246916 A, 2007.09.27

JP 2014503352 A, 2014.02.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/232019 EN 2019.12.05

JP H09192691 A, 1997.07.29

JP H10192891 A, 1998.07.28

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

审查员 张申申

权利要求书3页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

利用共混有酸和环氧烷衍生的聚合物分散剂的螯合剂抑制二氧化硅结垢

(57) 摘要

一种通过以下方式抑制二氧化硅和硅酸盐结垢形成的方法:用有效量的螯合剂与聚合物分散剂的混合剂处理含二氧化硅的水性体系,试剂与分散剂的重量比为大于1.0:0.5至小于1.0:3.0的,包括重量比为1:1的混合物。具体地,螯合剂是EDTA或DTPA,而聚合物分散剂是酸和环氧烷衍生的分散剂。

1. 一种抑制二氧化硅和金属硅酸盐结垢形成的方法,所述方法包括以下步骤:

用有效量的螯合剂和酸和环氧烷衍生的聚合物分散剂的混合物处理含二氧化硅的水性体系;

其中所述螯合剂为乙二胺四乙酸(EDTA)或二亚乙基三胺五乙酸(DTPA);

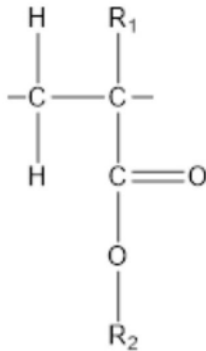
其中所述酸和环氧烷衍生的聚合物分散剂的数均分子量为500道尔顿至40,000道尔顿;和

其中所述螯合剂与所述酸和环氧烷衍生的聚合物分散剂以大于1.0:0.5至小于1.0:3.0的试剂:分散剂的重量比混合;并且

其中所述酸和环氧烷衍生的聚合物分散剂是包含侧链A,主链B和任选的侧链C的瓶刷聚合物;

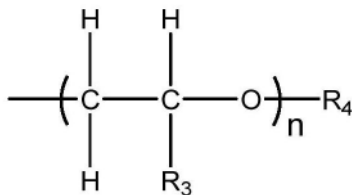
其中A是在一种或多种选自羧酸,羧酸盐,及其混合物的阴离子单体聚合后获得的重复单元;

其中B是在一种或多种具有以下化学式的含聚氧亚烷基的单体聚合后获得的重复单元:



其中 R_1 为H或 CH_3 ;

其中 R_2 具有化学式:



其中 R_3 为H;

其中 R_4 为H,或 C_1 至 C_4 烷基,或其混合物;

其中 $n=5-100$;

其中C是:(1)在一种或多种选自羧酸,羧酸盐,磺酸,磺酸盐,丙烯酸磷酸盐及其混合物的阴离子单体聚合后获得的重复单元;(2)在一种或多种选自甲基丙烯酸酯,丙烯酸酯和丙烯酰胺的非离子单体聚合后获得的重复单元;

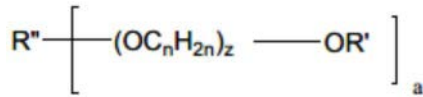
其中A占瓶刷聚合物的5重量%至45重量%;

其中B占瓶刷聚合物的55重量%至95重量%;和

其中C占瓶刷聚合物的0重量%至25重量%;和/或

其中所述酸和环氧烷衍生的聚合物分散剂是可聚合酸接枝的聚合物,包含3.0%至

35% (重量) 的不饱和接枝酸和环氧烷聚合物主链, 所述环氧烷聚合物主链具有下式:



其中每个R' 独立地选自氢, 甲基, 乙基和胺基;

其中R'' 独立地选自氢, 甲基, 乙基和胺基;

其中每个“z” 独立地具有4至1,800的值;

其中“a” 的值为1至4; 和

其中每个“n” 独立地具有2-4的值, 使得所述环氧烷聚合物主链是环氧乙烷和环氧丙烷聚合物的共聚物, 环氧乙烷与环氧丙烷的重量比为45:55至55:45; 且

其中所述接枝酸选自丙烯酸, 甲基丙烯酸, 衣康酸, 马来酸及其混合物。

2. 如权利要求1所述的方法, 其中

10% 所述环氧烷聚合物主链的所述重复单元被所述丙烯酸接枝。

3. 如权利要求1所述的方法, 其中A是选自丙烯酸, 丙烯酸的盐, 甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸的盐, 衣康酸, 衣康酸的盐, 马来酸, 马来酸的盐及其混合物的阴离子单体聚合后获得的重复单元;

其中B是选自聚乙二醇甲基丙烯酸酯, 聚乙二醇丙烯酸酯, 聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯, 聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯及其混合物的含聚氧亚烷基的单体聚合后获得的重复单元; 和

其中C存在并且是选自甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸羟乙酯, 丙烯酸羟丙酯, 丙烯酸溶纤剂, (甲基) 丙烯酰胺, N-甲基丙烯酰胺, N-异丙基丙烯酰胺, (甲基) 丙烯酸N, N-二甲基氨基乙酯, 叔丁基丙烯酰胺, 叔辛基丙烯酰胺, 二甲基丙烯酰胺及其混合物的非离子单体聚合后获得的重复单元。

4. 如权利要求3所述的方法, 其中C存在并且是选自甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸羟乙酯, 丙烯酸羟丙酯, 丙烯酸溶纤剂, (甲基) 丙烯酰胺, N-甲基丙烯酰胺, N, N-二甲基丙烯酰胺, N-异丙基丙烯酰胺, N-叔丁基丙烯酰胺, (甲基) 丙烯酸N, N-二甲基氨基乙酯, 叔辛基丙烯酰胺及其混合物的非离子单体聚合后获得的重复单元。

5. 如权利要求3所述的方法, 其中A是甲基丙烯酸聚合后获得的重复单元, 并且是瓶刷聚合物的5重量%至10重量%;

其中B是聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯聚合后获得的重复单元, 并且

是瓶刷聚合物的70%至75% (重量); 和

其中C是甲基丙烯酸甲酯聚合后获得的重复单元, 并且是瓶刷聚合物的20重量%至23重量%。

6. 如权利要求3所述的方法, 其中A是丙烯酸聚合后获得的重复单元, 并且是瓶刷聚合物的8重量%至10重量%;

其中B是聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯聚合后获得的重复单元, 并且

是瓶刷聚合物的80%至84% (重量); 和

其中C是甲基丙烯酸聚合后获得的重复单元, 并且是瓶刷聚合物的8重量%至10重量%。

7. 如权利要求1所述的方法, 其中, 所述酸和环氧烷衍生的聚合物分散剂的数均分子量

为2500道尔顿至12,000道尔顿。

利用共混有酸和环氧烷衍生的聚合物分散剂的螯合剂抑制二氧化硅结垢

[0001] 交叉引用

[0002] 本国际专利申请要求于2018年8月6日递交的印度专利申请201841029480号；于2018年6月1日递交的印度专利申请201841020598号；于2018年6月1日递交的印度专利申请201841020613号；和于2019年1月21日递交的印度专利申请201941002455号的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及结垢抑制。特别地，本发明涉及螯合剂如乙二胺四乙酸(EDTA)或二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)与酸和环氧烷衍生的聚合物分散剂，例如酸接枝的EO-PO共聚物或瓶刷聚合物的混合物在抑制二氧化硅结垢形成中的应用。

背景技术

[0004] 二氧化硅和金属硅酸盐结垢在许多使用含水体系的工业中引起问题。受影响最大的部分是工业水处理，特别是反渗透(RO)、冷却塔、锅炉以及油气应用，尤其是地热能收集和蒸汽辅助重力排水(SAGD)应用。采矿操作(例如，利用拜耳法精炼氧化铝)在二氧化硅和硅酸盐结垢方面也存在重大问题。

[0005] 二氧化硅和硅酸盐结垢的形成取决于操作条件，例如pH、温度、二氧化硅浓度以及在此类系统中使用的水中存在的多价金属离子的存在。根据这些条件，可能会形成不同类型的二氧化硅或硅酸盐结垢。例如，在pH值高于8.5时，取决于多价离子(如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 或 Fe^{3+})的存在和操作温度，二氧化硅结垢主要为金属硅酸盐形式，而胶体二氧化硅(聚合的二氧化硅颗粒)在pH值介于6.5和8.5之间更为常见。结垢会沉积在水处理或生产设备上，并最终限制流量，从而导致昂贵的工艺停机时间。典型的除结垢处理包括机械清洁或危险和腐蚀性的酸洗，例如氢氟酸洗。

[0006] 本领域已知的防结垢剂包括例如美国公开专利申请号2015/0076074，其公开了使用丙烯酸(AA)的均聚物与AA和2-丙烯酸酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)的共聚物，或AA、AMPS和叔丁基丙烯酰胺(t-BAM)的三元共聚物以及EDTA的混合物，以控制冷却和锅炉水系统中的二氧化硅和硅酸盐结垢。美国专利第6,166,149号公开了一种制备包含亲水性接枝聚合物和聚醚化合物的防结垢剂的方法，该防结垢剂还任选包含不饱和羧酸型聚合物。美国专利第5,378,368号公开了使用聚醚聚氨基亚甲基膦酸酯来控制二氧化硅/硅酸盐的沉积，其可以单独使用或与聚合物添加剂结合使用。美国专利第4,618,448号公开了使用羧酸/磺酸/聚环氧烷聚合物作为结垢抑制剂，而美国专利第4,933,090号公开了使用选择的膦酸酯和任选的羧酸/磺酸/聚环氧烷聚合物来控制二氧化硅/硅酸盐的沉积。另外，美国专利第6,051,142号公开了使用环氧乙烷-环氧丙烷(EO-PO)嵌段共聚物在冷却和锅炉水系统中控制二氧化硅和硅酸盐结垢。最后美国专利第7,316,787号公开了使用疏水改性的环氧乙烷聚合物作为胶体二氧化硅结垢抑制剂。

[0007] 尽管存在多种结垢抑制剂，但是二氧化硅和金属硅酸盐的结垢仍然是水性体系中

的主要挑战。特别地,尽管抑制剂可有效地在纯二氧化硅盐水条件下抑制二氧化硅结垢的形成,但是此类抑制剂在许多工业应用中发现的多价阳离子存在下会失去其功效。需要一种二氧化硅和金属硅酸盐结垢抑制剂,该抑制剂在含有这种多价阳离子的盐水存在下保持其功效。

发明内容

[0008] 根据本发明的一个方面,提供了一种通过以下方式抑制二氧化硅和金属硅酸盐结垢形成的方法:用与环氧烷衍生聚合物分散剂混合的有效量的螯合剂处理含有二氧化硅的水系统。螯合剂与聚合物分散剂共混,重量比在大于1.0:0.5至小于1.0:3.0的试剂与分散剂范围内,包括重量比为1:1的共混物。优选地,螯合剂是EDTA或DTPA。已经发现,当聚合物分散剂与EDTA或DTPA以上述重量比混合时,所得混合物对抑制盐水中胶体二氧化硅或金属硅酸盐形成显示出协同作用,包括在存在多价阳离子的情况下。

附图说明

[0009] 图1是描绘在 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的存在下,对照和结垢抑制剂样品A至样品G对400ppm二氧化硅的抑制百分比的图。

[0010] 图2是描绘在 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的存在下,使用对照和结垢抑制剂样品A至样品G的溶液中反应性二氧化硅的图。

[0011] 图3是描绘在 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的存在下,对照和结垢抑制剂样品A、样品D和样品H对400ppm二氧化硅的抑制百分比的图。

[0012] 图4是描绘在 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的存在下,使用对照和结垢抑制剂样品A、样品D和样品H的溶液中反应性二氧化硅的图。

[0013] 图5是描绘在 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的存在下,对照和结垢抑制剂样品A、样品D和样品I对400ppm二氧化硅的抑制百分比的图。

[0014] 图6是描绘在 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的存在下,使用对照和结垢抑制剂样品A、样品D和样品I的溶液中反应性二氧化硅的图。

具体实施方式

[0015] 公开的发明涵盖了通过以下方式抑制二氧化硅和金属硅酸盐结垢形成的方法:以与环氧烷衍生聚合物分散剂混合的有效量的螯合剂处理含有二氧化硅的处理水系统。螯合剂与聚合物分散剂共混,重量比在大于1.0:0.5至小于1.0:3.0的试剂与分散剂范围内,包括重量比为1:1的共混物。已经发现,当在上面将聚合物分散剂与螯合剂以上述重量比混合时,所得混合物对抑制盐水中胶体二氧化硅或硅酸盐的形成具有协同作用,包括在存在多价阳离子的情况下。

[0016] 除非另有说明,否则本文所述的所有百分比均为重量百分比(wt%)。温度以摄氏度(°C)为单位,“环境温度”是指20°C至25°C之间的温度,除非另有说明。

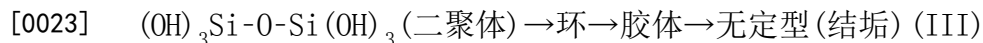
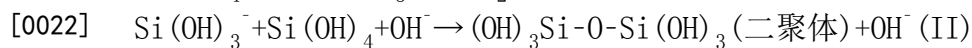
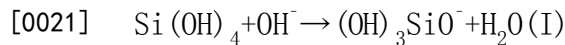
[0017] “聚合物”通常是指通过聚合相同或不同类型的单体制备的聚合化合物或“树脂”。如本文所用,通用术语“聚合物”包括由一种或多种类型的单体制成的聚合物。如本文所用,“共聚物”通常是指由两种或更多种不同类型的单体制备的聚合物。类似地,“三元共聚物”

是由三种不同类型的单体制备的聚合物。

[0018] “水系统”通常是指任何包含水的系统,包括但不限于二氧化硅盐水、冷却水、脱盐、过滤、反渗透、糖蒸发器、纸加工、采矿回路、地热能系统和SAGD等。

[0019] 术语“二氧化硅结垢”通常是指含有二氧化硅的固体材料,其沉积并堆积在水处理设备的内表面上,例如RO膜、热交换器、生产管道和生产管道。二氧化硅结垢通常包括多种类型的二氧化硅结垢,例如胶体或无定形二氧化硅(SiO₂)和硅酸盐(例如硅酸镁)。累积的二氧化硅结垢可能是,并且有时是指二氧化硅和硅酸盐类型的结垢的组合,通常其中一种或另一种类型的结垢占主导。胶体/无定形二氧化硅结垢是下文中通常用来指主要是胶体/无定形类型的二氧化硅结垢沉积物的术语。除二氧化硅类型外,还可能不存在其他类型的结垢,例如碳酸钙、硫酸钙、磷酸钙、磷酸钙、草酸钙、硫酸钡、冲积沉积物、金属氧化物和金属氢氧化物,具体取决于哪种金属和其他离子存在于水系统中。

[0020] 形成胶态/无定形氧化硅结垢的化学反应机理通常涉及硅酸的缩聚,其被氢氧根离子催化。此反应机制通常如下进行:



[0024] 由于反应机理是由氢氧根离子催化的,因此在低pH值时反应缓慢进行,但在pH值高于约7时会显著增加。因此,特别关注在具有“中性”pH例如6.5至8.5的水性体系中防止二氧化硅结垢的形成。

[0025] 本发明的方法适用于在20°C至250°C的温度下控制胶体/无定形二氧化硅结垢在pH为6.0至10.0的水性体系中的沉积。该方法包括以与聚合物分散剂混合的有效量的螯合剂处理含有二氧化硅的水系统,其重量比为大于1.0:0.5至小于1.0:3.0。具体而言,螯合剂可以是EDTA或DTPA,而聚合物分散剂可以是酸接枝的EO-PO共聚物,也可以是由阴离子单体和含聚氧亚烷基的单体聚合而成的瓶刷聚合物。

[0026] 螯合剂

[0027] 螯合剂是一种物质,其分子可以与一个金属离子形成多个键。因此,螯合剂通常用于从系统中除去不需要的金属离子。已经确定对于本发明有用的螯合剂是EDTA和DTPA。EDTA的有用性在于它在形成六齿(“六个齿”)配体,其充当超级螯合剂用于多价阳离子,尤其是螯合金属离子如Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺和Al³⁺。同样,DTPA的作用来自其形成八齿形配体,它们也是超级螯合剂用于多价阳离子,例如Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺和Al³⁺。

[0028] 聚合物分散剂

[0029] 聚合物分散剂是酸和环氧烷衍生的分散剂。聚合物分散剂可以是液体分散剂。聚合物分散剂的数均分子量为500道尔顿至40,000道尔顿(例如,从2,000道尔顿至20,000道尔顿,从2,000道尔顿至15,000道尔顿,从2,000道尔顿至13,000道尔顿,2,500道尔顿至12,000道尔顿等)。

[0030] 接枝聚合物分散剂

[0031] 接枝聚合物是包含(1)线性骨架聚合物和(2)另一种聚合物的无规分布分支的嵌段共聚物。

[0032] 用于制备接枝共聚物的聚(环氧烷)化合物通常是通过使依次或组合加入醇的环

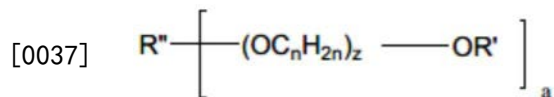
氧烷或环氧烷的混合物的反应而制备的。这样的醇可以是一元或多元的，并且对应于式R^{''}(OH)_a，其中R^{''}是氢或甲基，乙基或胺基，并且“a”的值为1-4。这样的醇包括甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，乙二醇，甘油，甘油的单乙醚，甘油的二甲醚，山梨糖醇，1,2,6-己三醇，三羟甲基丙烷等。

[0033] 通常，用于本发明的聚(环氧烷)化合物的分子量(数均)为约200道尔顿至约80,000道尔顿，优选约1,000道尔顿至约50,000道尔顿，更优选约1,500道尔顿至约20,000道尔顿，甚至更优选约2,000道尔顿至约10,000道尔顿，甚至还更优选约3,000道尔顿至约7,000道尔顿，最优选约4,500道尔顿至约5,500道尔顿。

[0034] 可以通过自由基聚合将可聚合酸接枝到聚(环氧烷)化合物上，以得到约3-约35(优选约5-约25)的接枝酸含量。

[0035] 有用的接枝酸包括丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，马来酸，2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸(AMPS)，2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸，苯乙烯磺酸，乙烯基磺酸，乙二醇甲基丙烯酸磷酸酯和乙烯基膦酸，更优选丙烯酸，马来酸和乙烯基膦酸，最优选丙烯酸。

[0036] 可用于本发明的聚(环氧烷)化合物具有下式：



[0038] 其中每个R[']独立地为氢或甲基，乙基或胺基；R^{''}独立地为氢或甲基，乙基或胺基；每个“n”独立地具有2至4的值；每个“z”独立地具有4至约1800的值；和“a”的值为1到4。在一个优选的实施方案中，聚(环氧烷)化合物是一元醇引发的聚(氧化乙烯-氧化丙烯)聚合物，其“n”的值为2或3，“a”的值为1；并且每个R[']或R^{''}独立地为氢或甲基，乙基或胺基，得到环氧乙烷(“EO”)和环氧丙烷(“PO”)共聚物(“EO-PO共聚物”)。在另一个优选的实施方案中，R[']和R^{''}都不都是氢原子。

[0039] 聚(氧化乙烯-氧化丙烯)或EO-PO共聚物特别适合用作本发明的接枝聚合物的主链，因为它们能够抑制二氧化硅结垢的形成。本发明的合适的EO-PO共聚物可包括EO-PO的无规共聚物，EO-PO的嵌段共聚物和EO-PO的反向嵌段共聚物。EO:PO的重量比可以为约99:1至约1:99，并且优选为约90:10至约10:90，并且更优选为约75:25至约25:75，和甚至更优选约45:55至约55:45，最优选约50:50。本发明的接枝聚合物优选包含65重量%至97重量%的主链聚合物。

[0040] 瓶刷聚合物分散剂

[0041] 瓶刷聚合物是一种包含两种或更多种聚合物的支链或接枝聚合物，其聚合物侧链“毛”连接到线性聚合物“骨架”上，因此其外观类似于瓶刷的外观。本发明所需的瓶刷聚合物包括聚合物侧链A，主链B和任选的侧链C，其中A是一种或多种阴离子单体聚合后获得的重复单元，B是一种或多种含聚环氧烷的单体聚合后获得的重复单元，C是一种或多种阴离子或非离子单体聚合后获得的重复单元。

[0042] A优选占瓶刷聚合物的约5重量%至约45重量%。更优选地，A占瓶刷聚合物的约5重量%至约30重量%。最优选地，A占瓶刷聚合物的约5重量%至约20重量%。

[0043] B优选占瓶刷聚合物的约55重量%至约95%。更优选地，B占瓶刷聚合物的约70重量%至约95重量%。最优选地，B占瓶刷聚合物的约70重量%至约85重量%。

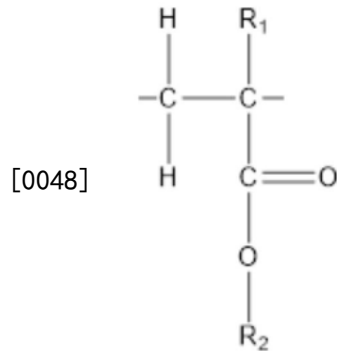
[0044] 最后，C优选占瓶刷聚合物的约0重量%至约25重量%。更优选地，C占大约瓶刷聚

合物的0重量%至约15重量%。最优选地,C占瓶刷聚合物的约0重量%至约10重量%。

[0045] 优选地,本发明的瓶刷聚合物的数均分子量为约2,000道尔顿至约60,000道尔顿,更优选为4,000道尔顿至20,000道尔顿。

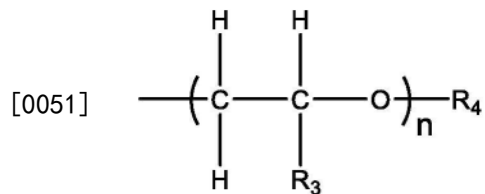
[0046] 含聚氧亚烷基的单体

[0047] 适用于本发明的含聚氧亚烷基的单体聚合后获得的重复单元具有以下化学式:



[0049] 其中R₁为H或CH₃;

[0050] 其中R₂具有化学式:



[0052] 其中R₃为H、CH₃或其混合物;

[0053] 其中R₄为H、或C₁至C₄烷基,或其混合物;和

[0054] 其中n=5-100。

[0055] 下标“n”优选大于40且小于或等于100,更优选大于60且小于或等于100,最优选大于80且小于或等于100。合适的含聚氧亚烷基的单体包括但不限于聚氧亚烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如聚乙二醇甲基丙烯酸酯,聚乙二醇丙烯酸酯,聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯和聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯。在一个优选的实施方案中,含聚氧亚烷基的单体是聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯,其数均分子量为约2,000道尔顿。在另一个优选的实施方案中,聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯具有约550道尔顿的数均分子量。

[0056] 阴离子单体

[0057] 在水溶液中发现的典型阳离子(例如钙、镁、铁和铝)的存在下,阴离子单体充当分散剂。可用于合成本发明的瓶刷聚合物的优选的阴离子单体包括但不限于不饱和羧酸,不饱和磺酸,不饱和膦酸,不饱和磷酸酯和不饱和丙烯酸磷酸酯。优选的不饱和羧酸包括但不限于丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸和马来酸。优选的不饱和磺酸或盐包括但不限于2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸(AMPS),2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸,苯乙烯磺酸和乙烯基磺酸。优选的不饱和丙烯酸磷酸酯包括但不限于乙二醇甲基丙烯酸磷酸酯。

[0058] 非离子单体

[0059] 可用于合成本发明的瓶刷聚合物的优选非离子单体包括但不限于甲基丙烯酸酯,丙烯酸酯和丙烯酰胺。优选的甲基丙烯酸酯包括但不限于甲基丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯和甲基丙烯酸羟乙酯。优选的丙烯酸酯包括丙烯酸乙酯,丙烯酸羟丙

酯和丙烯酸溶纤剂。优选的丙烯酰胺包括(甲基)丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、叔辛基丙烯酰胺和二甲基丙烯酰胺。

[0060] 使用方法

[0061] “有效量”是抑制胶体/无定形二氧化硅结垢在被处理的水性系统中沉积所必需的瓶刷聚合物的量。“抑制”是指延迟胶体/无定形二氧化硅结垢的沉积以延长设备的最大效率的时间。添加到水性体系中的接枝共聚物或瓶刷聚合物的有效量可以根据水性体系的温度和pH以及水性体系中存在的二氧化硅,盐和多价金属离子的浓度而变化。在大多数应用中,接枝共聚物或瓶刷聚合物的有效量为约0.5ppm至约1,000ppm,更优选约1ppm至100ppm。

[0062] 用于制备可用于本发明控制沉积的接枝聚合物的聚合方法没有特别限制,并且可以是普通技术人员现在或将来已知的任何方法,包括但不限于:乳液,溶液,加成和自由基聚合技术,包括美国专利第4,146,488、4,392,972、5,952,432和6,143,243号中公开的方法,在此引入作为参考。

[0063] 用于制备可用于本发明的控制沉积的方法的瓶刷聚合物的聚合方法没有特别限制,并且可以是现在或将来为本领域技术人员已知的任何方法,包括但不限于:乳液,溶液,加成和自由基聚合技术,包括美国专利第4,711,725号中公开的聚合方法,该专利在此全文引入作为参考。优选地,本发明的瓶刷聚合物通过水溶液自由基聚合法而聚合。

[0064] EDTA或DTPA和聚合物可以以上述比例分开投入,或者可以首先以上述比率预混合在一起,然后一起投入。继续混合直到螯合剂和聚合物分散剂均匀。

[0065] 通过以下对本发明示例性实施方式的讨论和描述,将阐明本发明的使用、应用和益处。

[0066] 工作例

[0067] 以下实施例说明了本文公开和要求保护的本发明的各种非限制性实施方案及其某些属性。

[0068] 进行了以下二氧化硅结垢抑制性能的研究:

[0069] 样品A:基于主链中环氧烷的总重量计,50wt%E0-50wt%P0,具有10%的接枝丙烯酸(AA)的主链重复单元(即单体),并具有数均分子量为2700道尔顿;

[0070] 样品B:8.7重量%的AA(丙烯酸)-8.7重量%的MAA(甲基丙烯酸)-82.6重量%的MPEGMA 2000(聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯)三元共聚物,其数均分子量为11,000道尔顿;

[0071] 样品C:7wt%甲基丙烯酸(MAA)-21wt%甲基丙烯酸甲酯(MMA)-72wt%MPEGMA-550(聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯),其数均分子量为4,300道尔顿;

[0072] 样品D:EDTA;

[0073] 样品E:样品D与样品A以1:1的重量比混合;

[0074] 样品F:样品D与样品B以1:1的重量比混合;

[0075] 样品G:样品D与样品C以1:1的重量比混合;

[0076] 样品H:样品D与样品A以1:2的重量比混合;和

[0077] 样品I:样品D与样品A以1:3的重量比混合。

[0078] 样品A的制备

[0079] 丙烯酸接枝的E0-P0共聚物是使用丙烯酸和包含丁醇引发的聚(氧化乙烯-氧化丙

烯)共聚物的基础聚合物制备的,如下所示:

[0080] 在装有水冷凝器,热电偶,搅拌器以及引入丙烯酸和催化剂的装置的5升3颈圆底烧瓶中放入2700g基础聚合物。借助于加热罩,将烧瓶加热至150℃的温度,随后加入35g过苯甲酸叔丁酯和312g丙烯酸。在开始酸进料之前10分钟开始过氧化物进料,并在90分钟内进料两种成分,之后将产物冷却至室温。

[0081] 样品B的制备

[0082] 将水,焦亚硫酸钠和七水合硫酸铁加入玻璃反应器中,并在氮气氛下加热至72℃。在120分钟内将焦亚硫酸钠,过硫酸钠和包含水,丙烯酸和聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯的单体混合物加入反应器中。单体进料完成后,向反应器中添加第二批过硫酸钠,并在60℃下保持5分钟。将在水中的50%氢氧化钠溶液缓慢地添加到反应器中,以部分中和聚合物,得到固体含量为35%的聚合物溶液。

[0083] 样品C的制备

[0084] 将丙二醇(354g)添加到3升4颈圆底玻璃反应器,配有搅拌器,热电偶,N₂入口和回流冷凝器。在氮气气氛下,在搅拌的同时将反应器中内容物加热至92℃。将溶解在去离子水(10g)中的磷酸氢二钠(2.46g)溶液添加到反应器中,然后添加巯基乙醇(6.6g)。在240分钟内将包含Bisomer 550MW(470.3g),甲基丙烯酸甲酯(138.7g)和甲基丙烯酸(45.5g)的单体混合物添加到反应器中。将溶于丙二醇(90g)中的Trigonox 25C75(89.6)的引发剂进料与单体混合物同时开始加入反应器中,并在250分钟内进料。在进料期间,反应器温度控制在91℃,同时继续搅拌。引发剂进料完成后,将批料保持在90℃20分钟。将氢氧化铵水溶液(16.5g,30%)和去离子水(285g)的混合物加入反应器中以将pH提高至7.0。将Trigonox 25C75(52.8g)在去离子水(53g)中的溶液添加到反应器中。将偏亚硫酸氢钠(23.6g)在去离子水(70g)中的溶液添加到反应器中,并将批料保持在90℃持续45分钟。将最终稀释的去离子水(175g)添加到该批料中,并将该批料冷却至室温并收集。

[0085] 样品E-I的制备

[0086] 将EDTA溶液与样品A-C溶液按1:1比例混合并混合,直到EDTA和聚合物分散剂均匀。分别将EDTA与样品A以1:2的比例和1:3的比例混合。然后将共混物的pH调节至7.5。

[0087] 结垢抑制静瓶测试

[0088] 在400ppm的二氧化硅溶液中评估样品A至I的抑制效果。相对于400ppm二氧化硅,在25ppm(共混物每种组分为12.5ppm)和50ppm(共混物每种组分为25ppm)的防结垢剂(基于%活性)下进行评估。对结垢抑制剂及其混合物的环境温度以及高温(约200℃)应用进行了评估。对于高温应用,将抑制剂在Parr容器中于200℃老化24小时,并在老化后进行评估。

[0089] 静瓶测试用于评估各种聚合物抑制二氧化硅聚合的功效。使用HACH硅钼酸盐比色法追踪残留在溶液中的游离二氧化硅(反应性二氧化硅)。随着时间的推移,在抑制胶体二氧化硅形成方面具有更高功效的聚合物在溶液中保持了较高水平的游离二氧化硅。通过将硅酸钠盐溶解在去离子水中以产生初始二氧化硅浓度为SiO₂的方式制备过饱和二氧化硅溶液。

[0090] 所有实验均在塑料容器中进行,以防止二氧化硅从玻璃器皿中浸出。通过添加5000ppm Na⁺作为氯化钠添加,300ppm K⁺作为氯化钾添加,100ppm Ca²⁺作为二水合氯化钙添加,40ppm Mg²⁺作为六水合氯化镁添加,和10ppm Al³⁺作为硝酸铝九水合物添加(作为阳

离子溶液添加,以模拟地热盐水条件),制备测试溶液。通过添加400ppm的作为阴离子溶液的硅酸钠添加的 SiO_2 来制备二氧化硅溶液。将所需量的抑制剂原液添加到阴离子溶液中,然后将阳离子溶液添加到混合物中。然后通过添加稀盐酸和/或氢氧化钠溶液将全部盐水的pH调节至7.5,并使其在室温下在台式上静置24小时。然后通过0.45 μm 的过滤器过滤二氧化硅溶液,并通过使用下述的HACH比色硅钼酸盐测试来分析滤液的游离二氧化硅浓度。

[0091] 可溶性(反应性)二氧化硅的测定:

[0092] 硅钼酸分光光度法用于测定可溶性二氧化硅含量。此方法基于以下原理:钼酸铵在低pH值(约1)下与溶液中存在的反应性二氧化硅形成黄色杂多酸。由于该方法只能测定1至100ppm范围内的可溶性二氧化硅,因此必须稀释测试溶液(二氧化硅含量为400-600ppm)。用于该测试的化学品可从HACH公司商购获得。

[0093] 用两种不同的形式说明了结垢抑制剂的抑制性能:(1)溶液中的反应性二氧化硅;(2)与对照组相比的抑制百分比。

[0094] 抑制百分比根据以下公式计算:

[0095] $(\text{在有抑制剂的情况下的最终二氧化硅浓度} - \text{在没有抑制剂的情况下的最终二氧化硅浓度}) / (\text{初始二氧化硅浓度} - \text{在没有抑制剂的情况下的最终二氧化硅浓度}) * 100$

[0096] 未老化的结垢抑制剂及其共混物的二氧化硅结垢抑制作用(抑制百分数以及在溶液中的二氧化硅中的反应性)的性能在图1-6中示出。

[0097] 如图1-6所示,在阳离子如K、Na、Mg、Ca和Al的存在下,单独的抑制剂(50ppm活性基)在抑制二氧化硅结垢(初始二氧化硅浓度为400ppm)方面无效。相反,EDTA与抑制剂的1:1和1:2混合物(样品D)在二氧化硅抑制性能方面显示出显著改善。EDTA与样品A、B和C的1:1混合物(即样品E、F和G)和EDTA与样品A的1:2混合物(即样品H)显示结垢抑制至少35%的改善,与对照或单个结垢抑制剂相比,达到约70%的最大阻结垢抑制。然而,EDTA与样品A(即样品I)的1:3共混物相对于对照显示出微不足道的改善。这些结果表明,螯合剂和聚合物分散剂以1:1和1:2的比例(试剂与分散剂)的组合在抑制二氧化硅结垢方面提供了协同作用。

[0098] 尽管已经参照以上说明书和附图中所公开的优选实施例对本发明进行了描述,但是在不脱离本发明的情况下,更多关于本发明的实施例是可能的。因此,本发明的范围应仅由所附权利要求书来限制。

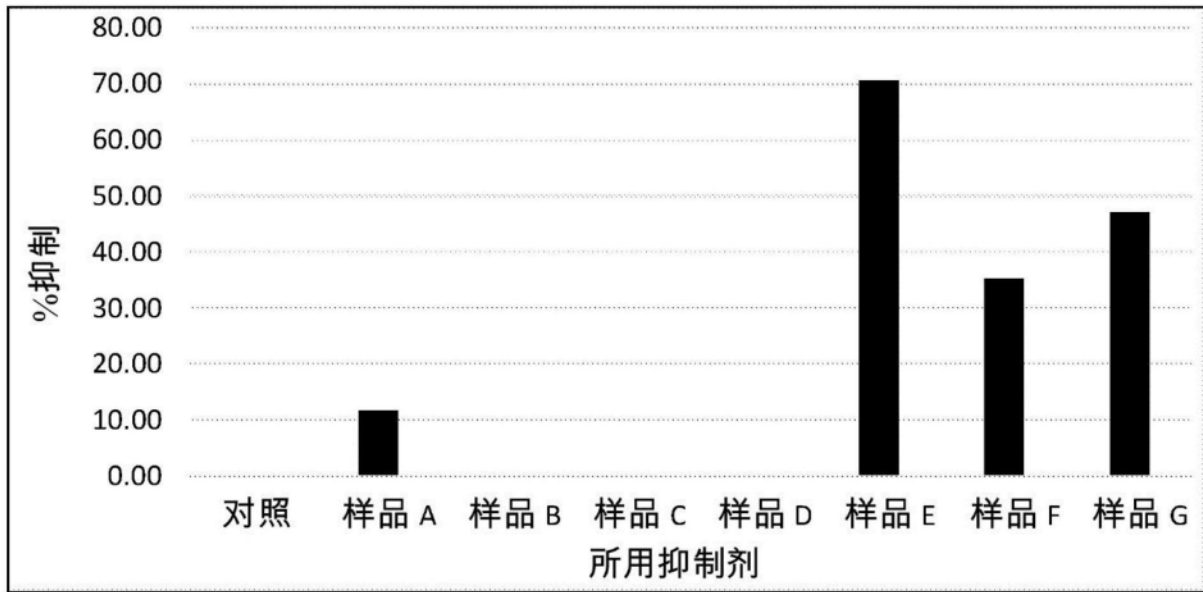


图1

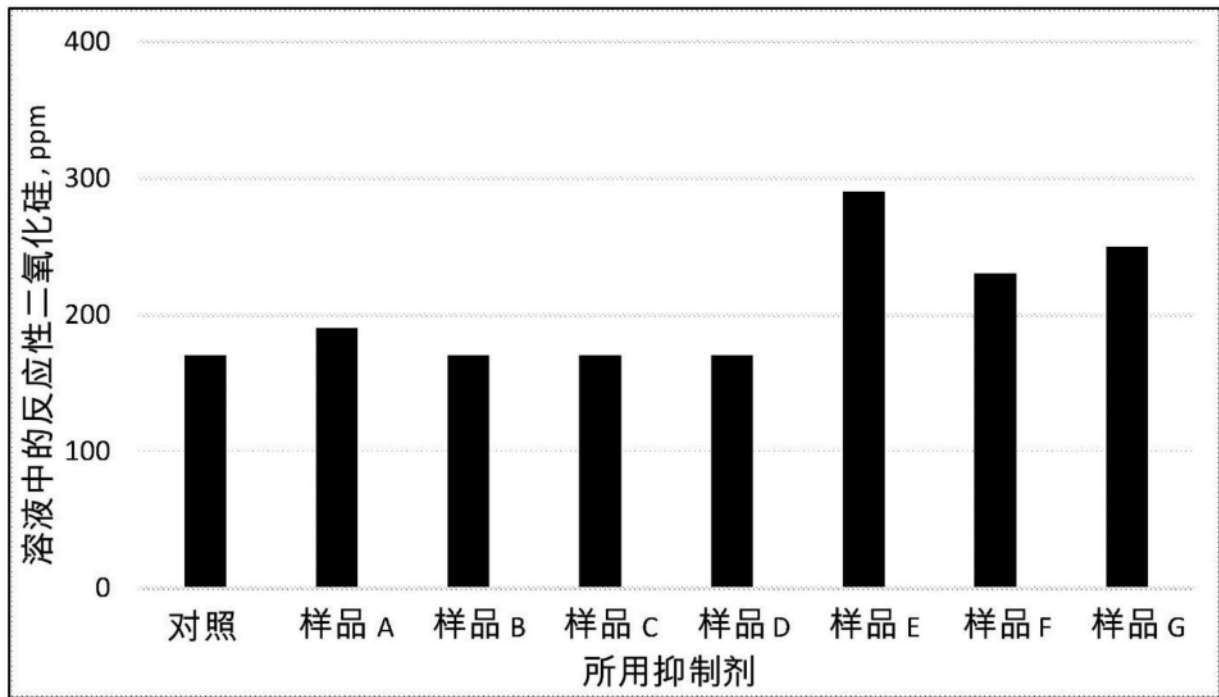


图2

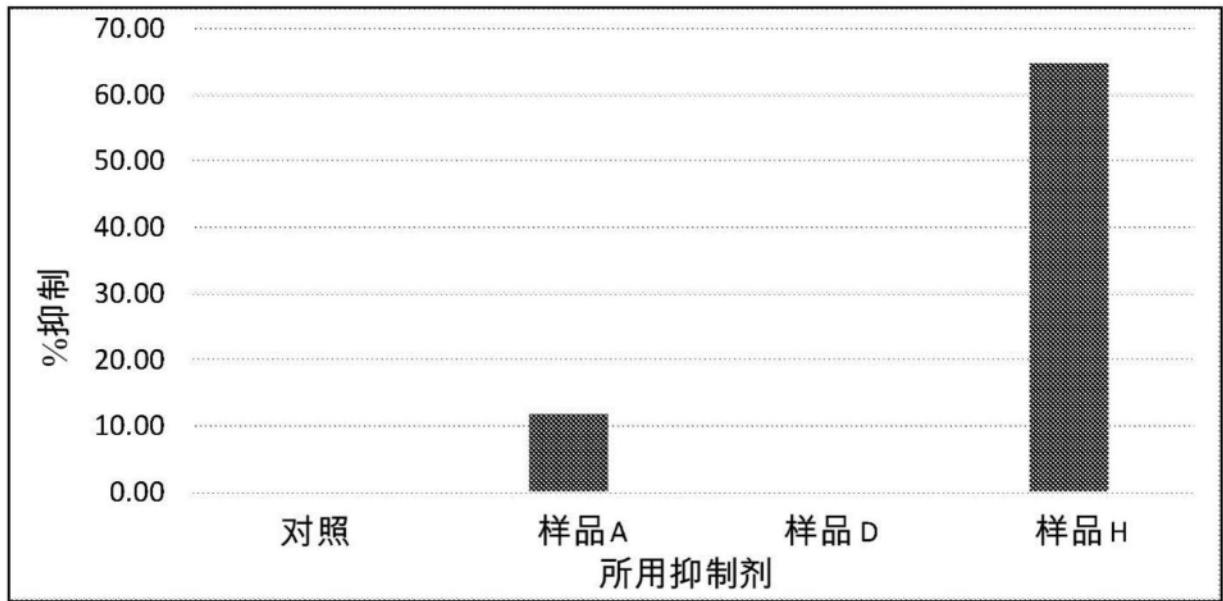


图3

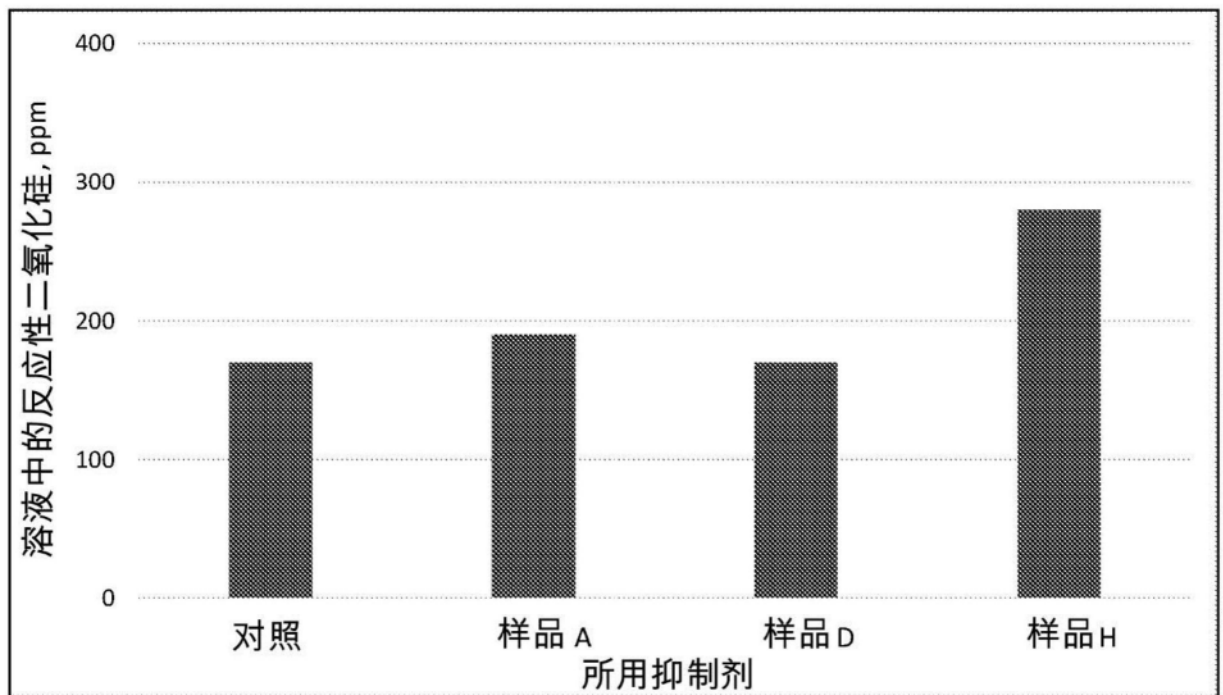


图4

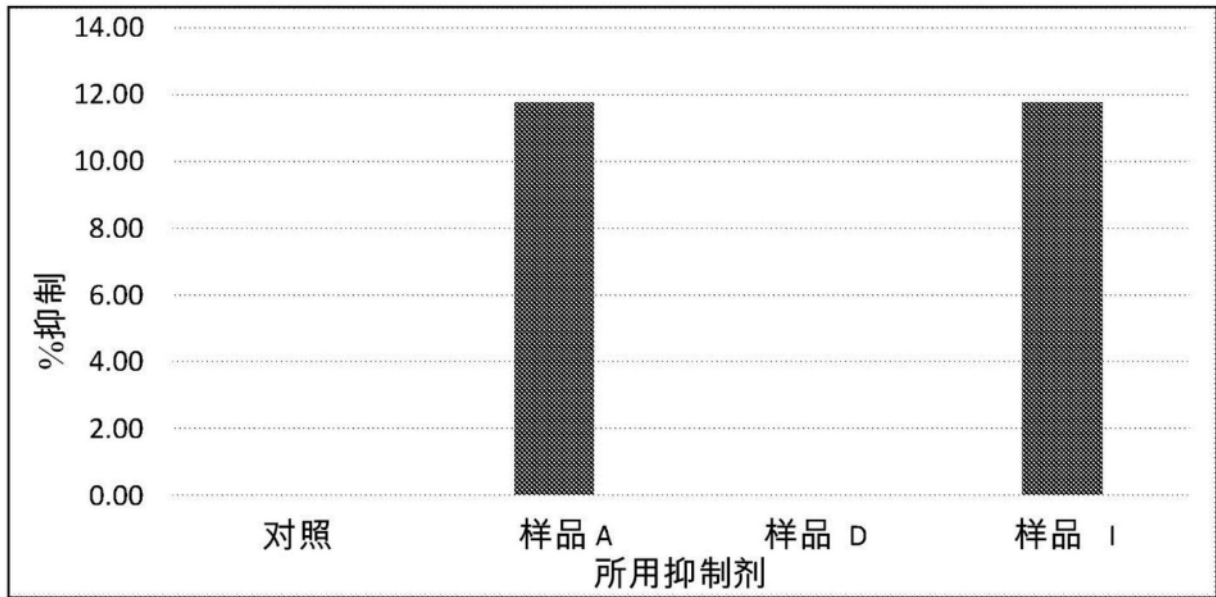


图5

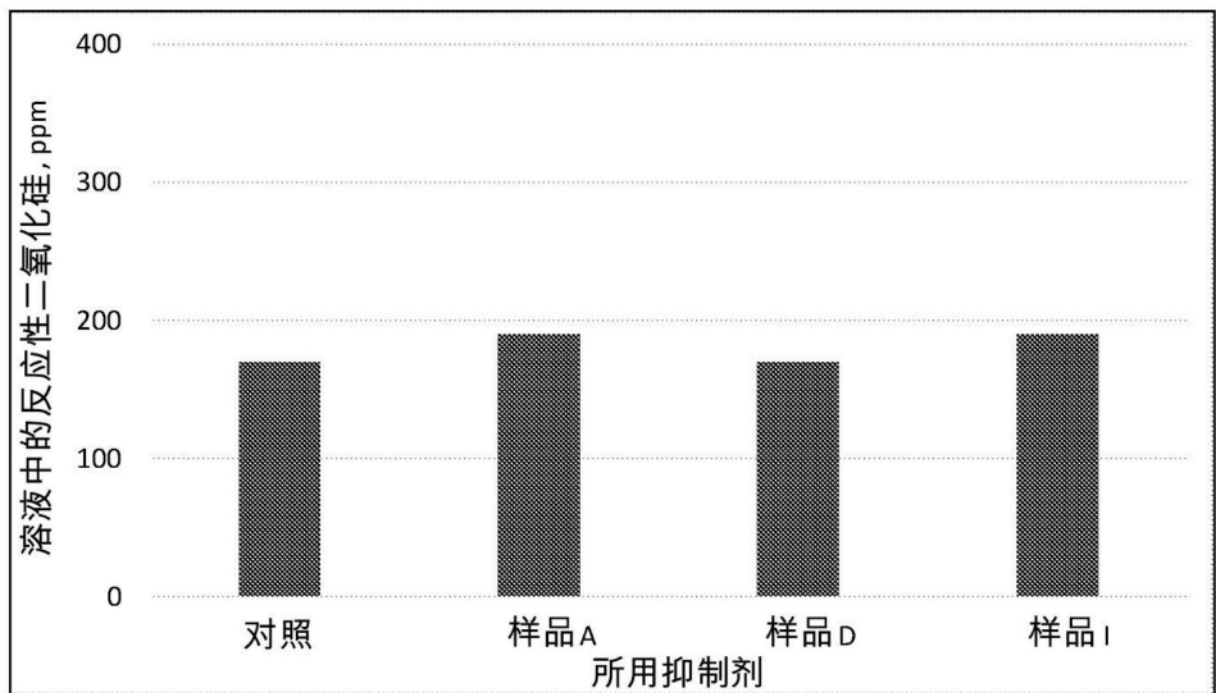


图6