



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔11〕CN 87 1 07773 A

〔43〕公开日 1988年6月15日

〔21〕申请号 87 1 07773

〔22〕申请日 87.11.12

〔30〕优先权

〔32〕86.11.13 〔33〕US 〔31〕929,971

〔71〕申请人 B·F·谷德里奇公司

地址 美国俄亥俄州

〔72〕发明人 萨黑德·阿姆扎德

威廉姆·弗朗克·马斯勒

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 陈季壮 罗英铭

〔54〕发明名称 磷酸钙水垢的抑制

〔57〕摘要

向含有一种第一种磷酸盐水垢抑制剂的水介质中加入一种第二种水垢抑制剂,以抑制不溶性磷酸钙的沉淀,所述磷酸钙是通过在水介质中钙与第一种水垢抑制剂反应而形成的。第二种水垢抑制剂具有抑制这种不溶性磷酸钙沉淀的功能。第二种水垢抑制剂是一种丙烯酸和/或甲基丙烯酸与一种或多种主要的共聚单体的共聚物,该共聚单体选自取代的丙烯酰胺、丙烯酸烷氧基烷酯、取代和未取代的丙烯酸烷酯、丙烯酰烷磺酸、丙烯酸羟烷酯、衣康酸烷酯以及它们的混合物。

1. 一种组合物，它包含有至少一种第一种膦酸盐水垢抑制剂和至少一种第二种共聚物水垢抑制剂。二者的重量比为 100 : 1 ~ 1 : 100，所述第一种水垢抑制剂作为最低限度的抑制剂有效地抑制了碳酸钙水垢，而所述第二种水垢抑制剂作为最低限度的抑制剂有效地抑制了膦酸钙水垢；所述第一种水垢抑制剂选自氨基膦酸、二膦酸、膦酰基三羧酸、多磷酸、多醇膦酸酯、氨基膦酸酯，以及它们的混合物；所述第二种水垢抑制剂选自含有 40 ~ 99 重量份的至少一种可聚合的单不饱和一羧酸（含 3 ~ 4 个碳原子），余下的是至少一种其它的可共聚单体的共聚物。

2. 权利要求 1 的组合物，其中在所述第二种水垢抑制剂中的所述的酸选自丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的混合物；所述可共聚的单体选自至少一种共聚用单体，后者选自取代和未取代的丙烯酰胺、取代和未取代的丙烯酸烷酯和甲基丙烯酸烷酯、丙烯酸烷氧基烷酯和甲基丙烯酸烷氧基烷酯、丙烯酰烷磺酸及其盐类、丙烯酰烷羧酸及其盐类、丙烯酸羟烷酯和甲基丙烯酸羟烷酯、烯丙氧基羟基烷磺酸及其盐类、衣康酸烷酯、苯乙烯磺酸及其盐类、马来酸以及马来酐和马来酸盐类，以及所述共聚用单体的混合物。

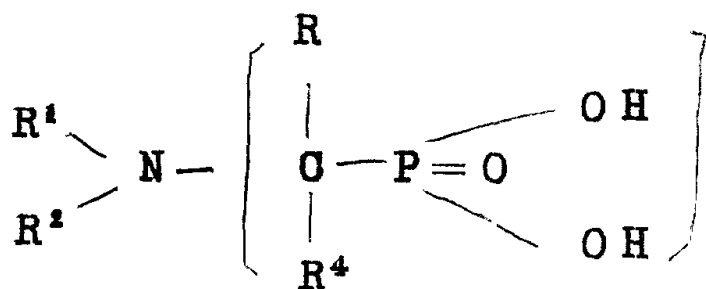
3. 权利要求 2 的组合物，其中所述第一种水垢抑制剂与所述第二种水垢抑制剂的重量比为 5 : 1 ~ 1 : 5；其中所述第一种水垢抑制剂是 1 - 羟乙烷 - 1，1 - 二膦酸；其中所述第二种水垢抑制剂选自由丙烯酸、甲基丙烯酸的一种酸和这类酸的混合物，以及至少一种选自在氮原子上含取代基（该取代基选自异丙基、叔丁基、甲基及其

混合物)的取代了的丙烯酰胺、丙烯酸烷氧烷基酯(其中所述的烷基含有1~6个碳原子,所述的烷氧基也含有1~6个碳原子)和丙烯酰烷磺酸(其中所述的烷基含有1~4个碳原子)的共聚用单体组成的共聚物。

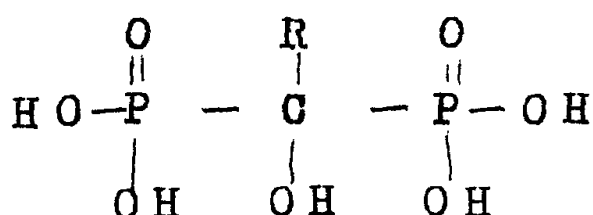
4. 利用最低限度的抑制性抑制磷酸钙水垢沉淀的方法,该方法包括:向水介质中加入至少一种有效量的至少一种第一种磷酸盐水垢抑制剂和至少一种有效量的至少一种第二种共聚物水垢抑制剂,二者的相对重量比为100:1~1:100,所述水介质含钙和碳酸盐离子,靠所述第一种水垢抑制剂有效地抑制了碳酸钙的沉淀,同时靠所述第一种水垢抑制剂能形成不溶于水的磷酸钙水垢,而这种水垢的沉淀由所述第二种水垢抑制剂来抑制。

5. 权利要求4的方法,其中所述第一种水垢抑制剂与所述第二种水垢抑制剂的重量比是在5:1~1:5之间;其中所述第一种和所述第二种水垢抑制剂溶于含至少高达约20%的固体颗粒的水中;其中所述第二种水垢抑制剂的用量为0.1~50ppm;其中所述第一种水垢抑制剂选自氨基膦酸、二膦酸、膦酰基三羧酸、多磷酸、多醇磷酸酯、氨基膦酸酯、以及它们的混合物;其中所述第二种水垢抑制剂选自含50~95重量份的至少一种可聚合单不饱和一羧酸(含3~4个碳原子);余下的是至少一种选自取代的丙烯酰胺、丙烯酸烷氧基酯和甲基丙烯酸烷氧基酯、丙烯酸烷酯和甲基丙烯酸烷酯、丙烯酰烷基磺酸、丙烯酰烷基羧酸、丙烯酸羟烷基酯和甲基丙烯酸羟烷基酯、烯丙氧基羟基烷基磺酸、衣康酸烷基酯、以及它们的混合物的可共聚单体形成的共聚物。

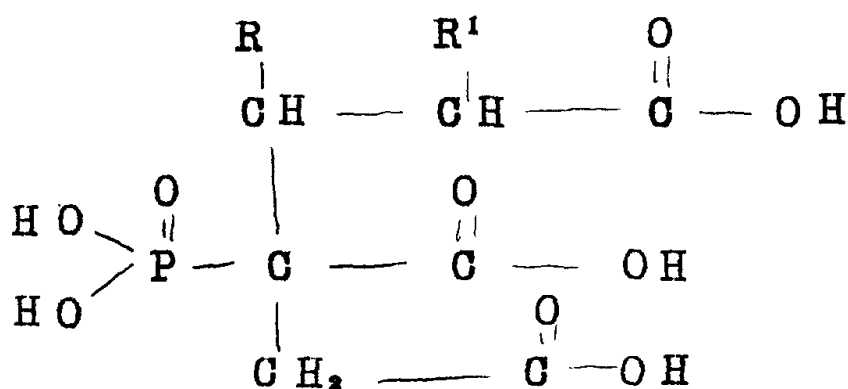
6. 权利要求5的方法,其中所述氨基膦酸定义如下:



其中 R^3 和 R^4 分别选自氢和有机基团， R^1 和 R^2 分别选自氢、有机基团和亚烷基膦酸基；所述的二磷酸定义如下：



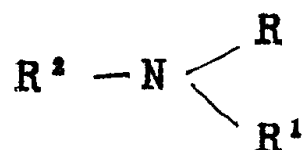
其中 R 选自 1 ~ 5 个碳原子的烷基；所述磷酸三羧酸定义如下：



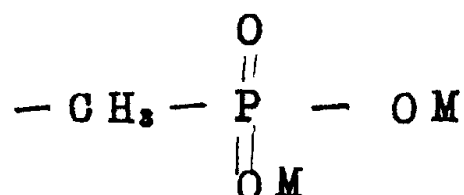
其中 R 选自氢、1 ~ 5 个碳原子的烷基、羧基，而 R^1 选自氢和甲基；所述多磷酸选自焦磷酸酯、偏磷酸酯、以及复合磷酸酯；所述多醇磷酸酯含有至少一种 2-羟乙基和至少一种以下基团：



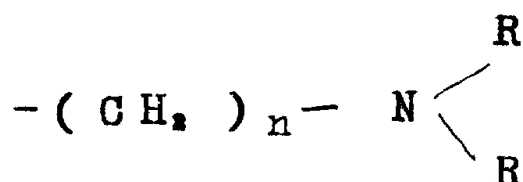
而所述氨基磷酸酯定义如下:



其中 R 是

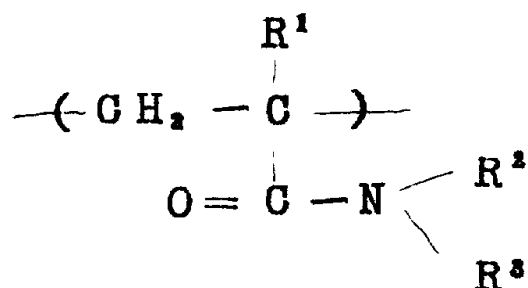


R^1 是 R 或 $-CH_2 - CH_2 - OH$, R^2 是 R, $-CH_2 - CH_2 - OH$ 或



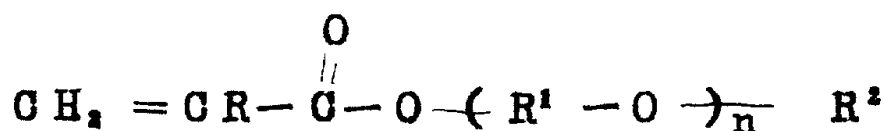
其中 M 是氢、铵、碱金属或其结合, n 是 1~6; 其中所述的第一种水垢抑制剂还包含有所述氨基磷酸、二磷酸、磷酸三羧酸、多磷酸、多醇磷酸酯、氨基磷酸酯的水溶性盐类, 以及它们的混合物。

7. 权利要求 6 的方法, 其中所述的丙烯酸烷酯含有 1~12 个碳原子; 取代的丙烯酰胺单体定义如下:

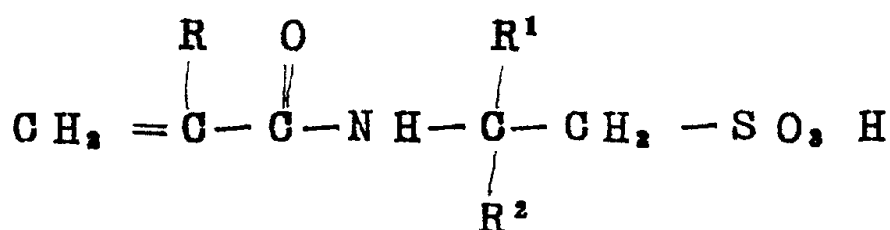


其中 R^1 选自氢和甲基, 而 R^2 和 R^3 分别选自氢、烷基和取代烷基

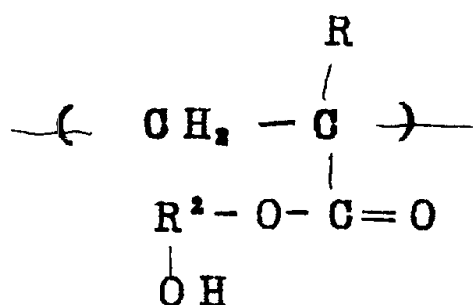
(每个烷基或取代烷基总共含有1~8个碳原子), 条件是 R^2 和 R^3 都不是氢, 在 R^2 和 R^3 基上的取代基选自烷基、芳基、羧酸和酮基; 所述丙烯酸烷氧基烷酯定义如下:



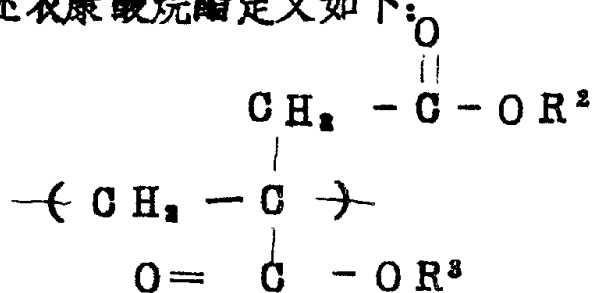
其中R是氢, R^1 和 R^2 分别选自1~6个碳原子的烷基, 而n是1~6的整数; 所述丙烯酸磺酸定义如下:



其中R选自氢和甲基, R^1 和 R^2 分别选自氢或含1~4个碳原子的烷基; 所述丙烯酸羟烷酯的特征在于存在以下的重复单元:



其中R选自氢和1~3个碳原子的烷基; R^2 选自2~6个碳原子的烷基; 所述衣康酸烷酯定义如下:



其中 R^2 和 R^3 分别选自氢和 1~12 个碳原子的烷基，条件是 R^2 或 R^3 至少是一个烷基。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述第二种水垢抑制剂，其分子量在 1,000~50,000 之间，且选自取代的丙酰胺，其中 R^2 和 R^3 分别选自 2~6 个碳原子的不饱和烷基和 1~8 个碳原子的含一个羧酸或一个酮取代基的取代的烷基；丙烯酸烷氧基烷酯，其中 R^1 和 R^2 分别选自 2~4 个碳原子的烷基，而 n 是 2~4；丙烯酰烷基磺酸，其中 R 是氢， R^1 和 R^2 分别选自 1~2 个碳原子的烷基；以及丙烯酸羟烷酯，其中 R 选自氢和 1~3 个碳原子的烷基，而 R^1 选自 2~6 个碳原子的烷基。

9. 利用最低限度的抑制性抑制磷酸钙水垢沉淀的方法，该方法包括：向水介质中加入至少一种有效量的至少一种第一种磷酸盐水垢抑制剂和至少一种有效量的至少一种第二种共聚物水垢抑制剂，二者的相对重量比为 100:1~1:100，所述水介质含钙和碳酸离子，所述第一种水垢抑制剂有效地抑制了碳酸钙水垢的沉淀，而且所述第一种水垢抑制剂具有形成不溶于水的磷酸钙水垢的能力，这种水垢的沉淀受到所述第二种水垢抑制剂的抑制；其中所述第二种水垢抑制剂选自一种羧酸和一种可共聚单体的共聚物，所述的酸选自丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的混合物；而其中所述可共聚单体选自至少一种共单体，后者选自取代的丙烯酰胺、丙烯酸烷酯和甲基丙烯酸烷酯、丙烯酸烷氧基烷酯和甲基丙烯酸烷氧基烷酯、丙烯酰烷基磺酸、丙烯酰烷基羧酸、丙烯酸羟烷酯和甲基丙烯酸羟烷酯、烯丙氧基烷基磺酸、衣康酸烷酯、以及它们的混合物，条件是含有丙烯酰烷基磺酸的所述共聚物是由至少三种共聚用单体组成。

10. 权利要求9的方法，其中所述第一种水垢抑制剂与所述第二种的水垢抑制剂的重量比为5：1～1：5；其中所述第一种和第二种水垢抑制剂溶于至少含高达约20%固体颗粒的水中；其中所述第一种水垢抑制剂选自氨基（亚甲基膦酸），六亚甲基二胺四（亚甲基膦酸），在烷基中含1～5个碳原子的羟烷-1，1-二膦酸，在烷基中含2～6个碳原子的膦酰烷三羧酸，甘油磷酸酯，所述第一种水垢抑制剂的水溶性盐类，以及它们的混合物；其中所述第二种水垢抑制剂主要由一种酸和至少一种主要的共聚用单体的一种共聚物组成。所述的酸选自丙烯酸、甲基丙烯酸、以及它们的混合物，其中丙烯酸的量占优势，而所述共聚用单体选自取代的丙烯酰胺，其中一个或多个取代基选自甲基、异丙基、叔丁基和异丁基；丙烯酸-2-（2-乙氧基乙氧基）乙酯；2-丙烯酰-2-甲基丙烷磺酸；和丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟丙酯；以及它们的水溶性盐类；其中所述的第二种水垢抑制剂含有50～95重量份的所述可聚合酸或其混合物；其中第二种水垢抑制剂的量为0.1～50ppm；而其中所述的水介质选自循环冷却水和淡化水。

磷酸钙水垢的抑制

大多数工业水含有碱土金属阳离子，例如：钙、钡、镁等，和几种阴离子，例如碳酸氢盐、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、硅酸盐、氟化物等。当这些阳离子和阴离子结合起来的浓度超过它们的反应产物的溶解度时，就形成了沉淀，直至不再超过这些产物的溶解度为止。例如，当钙和碳酸根的离子积超过碳酸钙的溶解度时，将形成一种固相碳酸钙。

超过溶度积的浓度是出于各种原因，例如水相的部分蒸发，P H 值、压力或温度的变化，以能与现存溶液中的离子形成不溶性化合物的另外的离子的引入。

由于这些反应产物在载水系统的表面上析出，它们形成了水垢或沉淀。这种水垢或沉淀的积累妨碍了有效的热传递，干扰了流体的流动，促进了腐蚀的进程，并且藏匿了细菌。这种水垢在许多工业水系统中，例如在冷却塔中冷却水系统的再循环，是一个花费很高的问题，这是因为水垢造成了清除它而耽误时间和停车检修。

盐水的脱盐可利用可逆渗透来完成。在其最简单的形式中，渗透是使用一种对水半渗透、但对某些溶盐不渗透的膜。若使用半渗透膜从盐溶液中分离纯水，则纯水将通过膜流到盐溶液一侧，直至达到渗透平衡。但是，如果向盐溶液施加正压以克服渗透压，则流动将成为可逆，并且水通过膜从盐溶液流向纯水一侧。这就是可逆渗透所指的内容。

在可逆渗透的水净化系统中，在高压下不纯的水被泵入与膜接触的系统中。产品水为95-99%的无溶解矿物质。

可逆渗透系统的持续能力取决于是否渗透膜保持在不堵塞的条件下。该系统经受的关键问题是水垢的沉淀堵塞渗透膜。因此，理想的是通过降低穿过可逆渗透系统的水流中的水垢沉淀，以防止水垢积累或延长渗透膜变化的时间。

过去，在水的处理中已添加第一种抑制水垢的化后物，以抑制水垢，特别是碳酸钙的沉淀。这样第一种抑制水垢的化合物的例子包括氨基膦酸和膦酸酯、二膦酸、膦酰基烷三羧酸、多磷酸、多醇磷酸酯、马来酐共聚物、丙烯酸聚合物等等。虽然上述第一种抑制水垢的化合物可以是碳酸钙水垢的优良的水垢抑制剂，但在水处理、特别是冷却水和可逆渗透系统遇到的条件下，它们可形成不溶性沉淀。所形成的不溶性沉淀是水垢抑制剂的钙盐，即膦酸钙类，它们是在常用量的第一种水垢抑制剂的浓度下形成的。

本发明是关于含钙离子的水介质的处理方法。该方法包括加入一种最低限制抑制有效量的、对碳酸钙水垢的沉淀具有抑制作用的第一种膦酸盐水垢抑制剂和一种最低限度抑制有效量的、在水介质中与钙反应形成不溶性磷酸钙的沉淀具有抑制作用的第二种水垢抑制剂。本发明还涉及组合物本身和向含钙离子的水介质中添加第二种水垢抑制剂和第一种膦酸盐水垢抑制剂，以抑制或降低不溶性磷酸钙的沉淀。

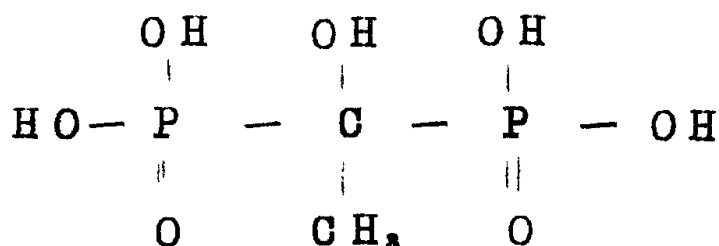
过去，已通过加入第一膦酸盐水垢抑制剂来抑制水系统中某些水垢的沉淀。碳酸钙就是一种这样的水垢的例子。但是，曾发现在某些条件下，第一种水垢抑制剂与水中钙反应并形成不溶性磷酸钙。这是不合要求的，因为不溶性磷酸钙构成进一步的水垢问题，而且第一种

水垢抑制剂的减少，引起了其它水垢的加速形成。所以还要抑制这些水垢的沉淀。

本发明是针对水介质的处理，以抑制或降低在足够高的浓度的第一磷酸盐水垢抑制剂的存在下形成的不溶性磷酸钙的沉淀。将第一磷酸盐抑制剂加入到水介质中，以抑制形成水垢的盐（如碳酸钙）的沉淀。但是当过量的第一种水垢抑制剂在一定条件下存在时，不溶性磷酸钙形成，并从溶液中析出。在有高含量的钙的存在下，不溶性磷酸钙的沉淀还发生在这种条件下，它促使不溶性磷酸钙在含有第一种磷酸盐水垢抑制剂的水介质中形成。显然，由于第一种水垢抑制剂反应形成不溶性磷酸钙，所以该水垢抑制剂的减少可导致迅速形成第一种抑制剂旨在消除其它水垢，例如碳酸钙。

除非抑制，否则不溶性磷酸钙盐在水介质中析出，而且是冷却水和淡化工艺中的问题的一个来源。如前所述，在冷却塔和蒸馏中，磷酸钙沉积在热交换器表面，由此产生了水垢沉淀伴随而来的问题。在用可逆渗透的淡化工艺中，磷酸钙可沉积在半透膜上，因而需要过早地被除去并清理半透膜。

这里，磷酸钙的利害关系在于它是通过在水中钙与第一种磷酸盐水垢抑制剂的磷酸盐反应形成的不溶于水的盐。这种盐的一个例子是羟亚乙基二磷酸。或具有下式的 HEDP 的磷酸钙：



H E D P 的磷酸钙盐是这样一种钙盐。它的一个或多个磷酸基上的氢被钙原子所取代。

在最佳实施方案中，这里公开了的本发明是关于处理冷却塔中的冷却水和处理淡化工艺中的水，其方法是在要求抑制水介质中的水垢沉淀的地方，利用可逆渗透或蒸馏使水通过一个蒸馏装置或一个半透膜。在冷却塔和淡化工艺水的处理中，目的是抑制不溶性钙盐如碳酸钙和硫酸钙的沉淀，而这些钙盐可能堵塞热交换器表面和可逆渗透用的半透膜。

在这里，第二种水垢抑制剂用来抑制通过在水中钙与第一种磷酸盐水垢抑制剂反应形成的不溶于水的磷酸钙水垢的沉淀。第二种水垢抑制剂是一种绝大部分的丙烯酸与较少量的一种或多种可共聚的共聚单体的共聚物，而该共聚物具有抑制不溶性磷酸钙盐的形成或沉淀的能力。

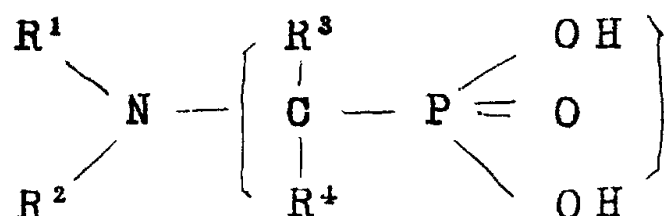
在本技术领域，第一种水垢抑制剂是熟知的，在此公开并按其熟知的和预期的功能使用。虽然第二种水垢抑制剂对于磷酸钙水垢的抑制来说是已知的，但它们对于磷酸钙盐（本文所用）的水垢抑制作用是未知的。

第一种水垢抑制剂与第二种水垢抑制剂的相对重量比可从 100 : 1 变化到 1 : 100，最好是 5 : 1 ~ 1 : 5。一种丙烯酸共聚物的第二种水垢抑制剂的分子量是在 1000 ~ 50,000 之间，但最好在 5000 ~ 20,000 之间。分子量是通过凝胶渗透色谱法测定的重均分子量。第二种水垢抑制剂的用量可以从 0.05 变化到 500 ppm 但最好从 0.1 变化到 50 ppm。用第二种水垢抑制剂处理的水介质的温度可以在其冰点到沸点之间，最好在 10 ~

80℃之间。

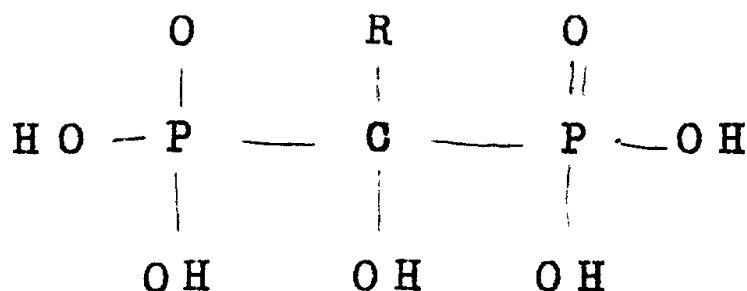
这里设想的第一种磷酸盐水垢抑制剂包括氨基膦酸和膦酸盐、二膦酸、膦酰基三羧酸、多磷酸和多醇磷酸酯。

某些有机磷化合物，例如氨基亚甲基膦酸、N-取代的氨基亚甲基膦酸，以及同时N-和C-取代的氨基亚甲基膦酸可用作第一种氨基膦酸水垢抑制剂，可按照美国专利3,288,846公开的内容制备这些化合物，一般地说，这样的化合物可以在分子中含有至少一个N-C-P键为特征，而且具有下列结构式：



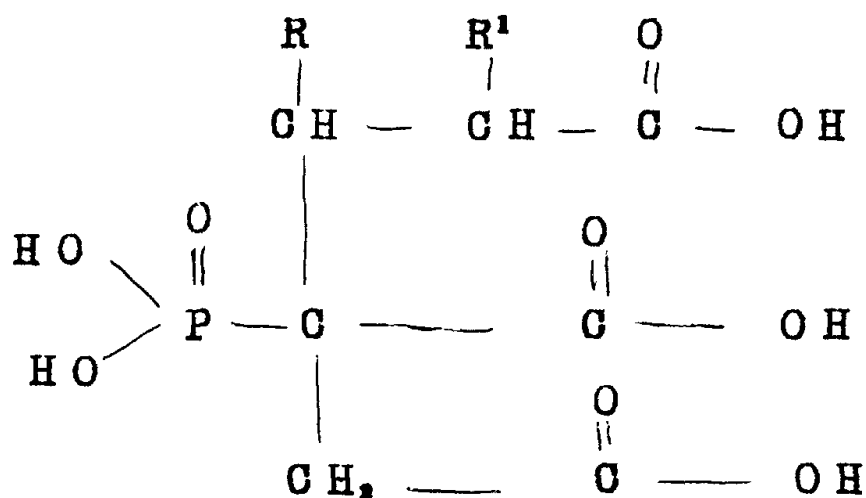
式中R³和R⁴分别选自氢和有机基团，最好是氢；R¹和R²分别选自氢、有机基团，以及亚烷基膦酸基团（如上述括号内）。还可使用上述化合物的盐类。这些化合物的基团的例子包括氨基三（亚甲基膦酸）和六亚甲基二胺四（亚甲基膦酸）的钾盐。

在美国专利Re 28,553描述的某些羟烷基-1,1-二膦酸是有效的水垢抑制剂。在这种基团中，推荐的化合物按下列结构式定义：



式中R是一个1~5个碳原子的低级烷基。OH基可以是酯化的形式，而且两个或多个分子可转变成相应的酸酐。在这种基团中，一种特别有效的化合物是1-羟乙基乙烷-1,1-二膦酸，也称作HEDP。

在美国专利3,886,205中公开的某些膦酰基酸可用作第一种水垢抑制剂。这些化合物一般定义如下：



其中R可以是氢、1~5个碳原子的低级烷基或羧基，R¹可以是氢或甲基。上述化合物的碱金属、铵或胺盐也是适宜的。在这里，这些化合物还指的是烷基中含有2~6个碳原子的膦酰烷二-和三羧酸。上述化合物对碱土金属离子具有很强的形成复合效应。在这种基团中，一种特别有效的化合物是乙-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸。

美国专利2,358,222还公开了有用的多磷酸水垢抑制剂。这种多磷酸化合物的基团包括焦磷酸盐、偏磷酸盐以及复合磷酸盐。一般是通过正磷酸化合物的分子脱水得到多磷酸盐，例如焦磷酸盐、三磷酸盐、四磷酸盐、六磷酸盐和复合磷酸盐。多磷酸盐可单独

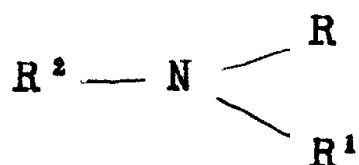
或与一种选自丹宁酸、明胶、淀粉和本质素的保护性化合物一起使用。

多醇磷酸酯含有一个或多个 2-羟乙基和一个或多个下列基团。

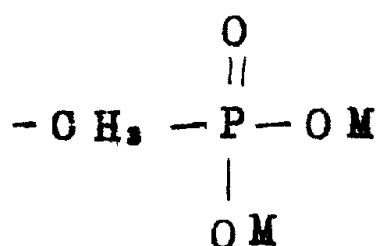


及其盐。这类化合物的制备在美国专利 3,462,365 中有描述, 其中推荐的是甘油磷酸酯。在这类化合物基团中还包括含有至少一个羟乙基的非表面活性多醇与含有氧乙烯基的一羟基表面活性化合物的磷酸盐化的混合酯(在美国专利 3,723,420 中有描述)。

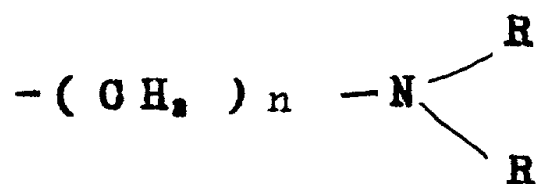
作为水垢抑制剂有用的氨基膦酸盐定义如下:



其中 R 是



同时 R^1 是 R 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 而 R^2 是 R, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 或



其中M是H、NH₄、碱金属、或其结合，而n是1~6。这类化合物在美国专利3,336,221中有描述。其它有用的氨基磷酸酯在美国专利3,434,969中有描述。

第二种水垢抑制剂是一种丙烯酸和一种有效量的、至少一种其它可共聚单体的共聚物。这种共聚物作为最低限度抑制剂，有效地抑制了钙和第一种磷酸盐水垢抑制剂反应可能形成的磷酸钙。在这类共聚物中，丙烯酸的用量可从40变化到99重量份，而1~60重量份是一种或多种可共聚单体。在一最佳实施方案中，以100重量份的共聚物为基准，丙烯酸的用量可从50变化到95重量份。

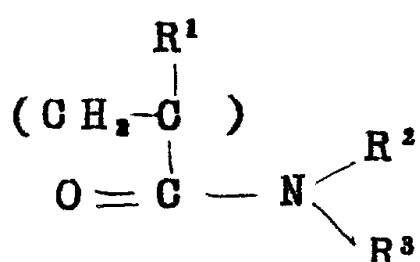
为此目的，适宜的丙烯酸一般定义为3~4个碳原子的单不饱和的一羧酸。这类丙烯酸的具体例子包括丙烯酸和甲基丙烯酸，而以丙烯酸为佳。丙烯酸或甲基丙烯酸可一起使用，但在这两种酸之间，丙烯酸的用量占优势，这意味着丙烯酸的用量超过甲基丙烯酸的用量（以重量为基准）。

在共聚物中，酸单体可以是酸的形式或一中性形式。在后者的情况下，根据中和介质，羧基的氢可用一碱金属、碱土金属或一铵阳离子取代。一般来说，共聚物可用一种强碱，例如氢氧化钠中和，在这种情况下，丙烯酸单体的羧基上的氢将由钠取代。就使用一种胺中和试剂来说，氢将由一个铵基取代。有用的共聚物包括未被中和的、部分中和的和全部中和的共聚物。

适宜的共聚物含有一种或多种主要的共聚用单体的聚合单元，而所述共聚单体选自取代和未取代的丙烯酰胺、取代和未取代的丙烯酸烷酯和甲基丙烯酸烷酯、烷氧基丙烯酸烷酯和甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺烷基磺酸和丙烯酰胺烷基羧酸、羟基丙烯酸烷酯和甲基丙烯酸酯衣康酸

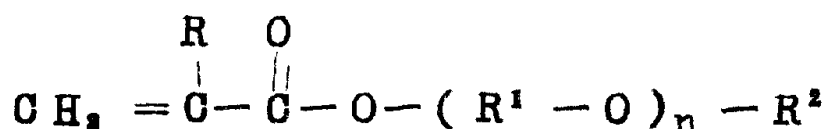
烷酯、苯乙烯磺酸及其盐类、烯丙氧基羧烷基磺酸类及其盐类、马来酸及其酸酐、以及马来酸的盐类。其它可与一种丙烯酸和至少一种主要的共单体聚合的单体。

一种丙烯酸和一种取代的丙烯酰胺的共聚物含有下列的取代的丙烯酰胺重复单元：



其中 R^1 是氢或甲基， R^2 和 R^3 分别选自氢、烷基和取代的烷基（各烷基含有总共 1~8 个碳原子），条件是 R^2 和 R^3 不能都是氢，尽管其中一个可以是氢原子。 R^2 和 R^3 基上的取代基包括烷基、芳基、羧酸和酮基，但在最佳实施方案中 R^2 和 R^3 分别选自 2~6 个碳原子的不饱和烷基和含有一酮基或一磺取代基的 1~8 个碳原子的取代烷基。推荐的主要取代的丙烯酰胺共聚用单体的具体例子包括叔丁基丙烯酰胺、异丙基丙烯酰胺、异丁基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、叔辛基丙烯酰胺和双丙酮丙烯酰胺。

适宜的主要共聚用单体还包括丙烯酸烷氧基烷酯，其定义如下：

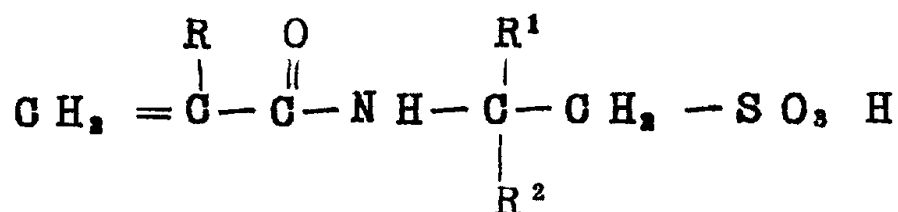


其中 R 是氢或甲基； R^1 是 1~6 个碳原子，最好是 2~4 个碳原子的低级烷基； R^2 也是 1~6 个碳原子、最好是 2~4 个碳原子的低级烷基，而 n 是 1~6，最好是 2~4 的整数。显然，在这些主要共

聚用单体中，希望的是一个以上的烷氧基。

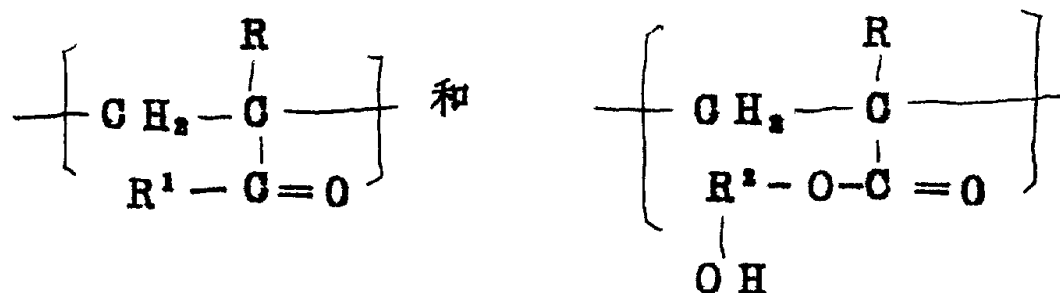
某些丙烯酸烷氧基烷酯目前是市售的，其中一种这样的单体是 CA 单体〔可从 Sartomer 化学公司购买，牌号为 SR-256（卡必醇丙烯酸酯）和丙烯酸-2-（2-乙氧基乙氧基）乙酯〕。在这种共聚用单体中，有两个烷氧基即乙氧基，而且烷基是乙基。其它市售的丙烯酸烷氧基烷酯包括丙烯酸甲氧基乙酯和丙烯酸乙氧乙酯。

丙烯酰烷磺酸定义如下：



其中 R 是氢或甲基，R¹ 和 R² 分别选自氢或 1~4 个碳原子的烷基。

丙烯酸羟烷酯是熟知的。通过聚合一种丙烯酸和一种羟基化低级烷基丙烷酸酯（摩尔比为 3.4 : 1 ~ 1 : 3.4，最好是 1.1 : 1 ~ 2 : 2），以制备掺入丙烯酸羟烷基酯的聚合物。该聚合物还可通过使一种多羧酸或其一种衍生物与一种 2~6 个碳原子的烯化氧反应来制得。这些聚合物的特征在于含有下列重复单元：

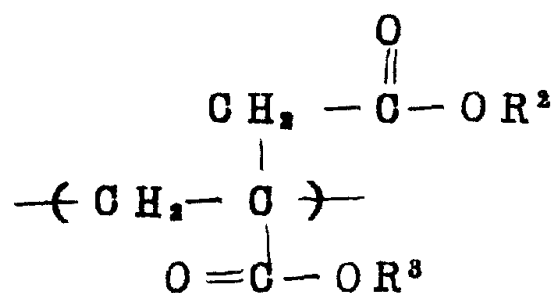


其中R是氢或一个1~3个碳原子的低级烷基；R¹是OH、NH₂或OM，其中M是一种水溶性阳离子；R²是一个约2~6个碳原子的低级烷基。这些水溶性聚合物的分子量大约为500~1,000,000最好是1000~500,000。

可通过乙烯基加成聚合或用一种烯化氧处理丙烯酸的聚合物，制备含丙烯酸羟烷酯的聚合物。丙烯酸及其衍生物或它们的水溶性盐可与一种丙烯酸羟烷酯在标准共聚条件下用自由基引发剂如苯甲酰过氧化物、偶氮双异丁腈或氧化还原引发剂如硫酸亚铁和过硫酸铵进行共聚合。

丙烯酸羟烷酯还可通过丙烯酸和一种烯化氧的加成反应制得。例如，可将丙烯酸与氧化丙烯反应可得到丙烯酸羟丙酯单体。

衣康酸烷酯也可宜用作主要共聚用单体。衣康酸烷酯的聚合物含有具有下列结构的重复单元



其中R²和R³分别选自氢、烷基中的1~12个碳原子的烷基和取代的烷基，条件是R²和R³不能全为氢，尽管其中一个可以是氢。在R²和R³基上的取代基包括低级烷基、芳基（如苯基）、酮基，但在最佳实施方案中，R²和R³分别选自1~6个碳原子的不饱和和低级烷基。推荐的R²和R³的具体例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基及其异构形式，等等。这里，推荐的是衣康酸的二酯类。推荐衣康酸酯的具体例子包括衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯和衣康酸

二丁酯。

现在用具体的实施例对在此公开的本发明加以说明，这些实施例说明了用特殊的抑制水垢的组合物来抑制或降低磷酸钙水垢的形成或沉淀。这种水垢，是通过在水系统中钙与为抑制碳酸钙水垢沉淀而添加的一种抑制水垢的组合物所生成的磷酸酯反应而形成的。

实施例 I

本实施例显示了抑制水垢的组合物对磷酸钙水垢的抑制效果。

本实验中的工序，包括制备含变化量的抑制水垢聚合物的磷酸钙过饱和溶液。这种溶液含 150 ppm 的钙离子、266 ppm 的氯离子、60 ppm 的碳酸氢根离子和 22 ppm 的钠离子。该溶液还含有 15 ppm 的 1-羟乙烷-1, 1-二磷酸或 HEDP 作为第一种水垢抑制剂。通过稀释的氢氧化钠将溶液的 PH 值调节到 8.5，并将该溶液贮藏在保持 50 °C 的水浴中。采用静态试验条件。试验进行 20 小时后，将溶液通过 0.22 微米的滤纸进行过滤，并用标准比色法分析磷酸盐。所述的比色法与未题报告号 7823（报告日期：1972 年 1 月 7 日，Monsanto 工业化学公司所作）提出的工序用过硫酸盐氧化磷酸盐相一致。

结果在下表 I 中给出。第二种水垢抑制剂的重均分子量约为 10,000。在各实验中，第二种抑制剂的用量为 10 ppm。HEDP 第一种水垢抑制剂在试验开始时 ($t=0$) 的量为 15 ppm，在试验结束时，指出时间为 20 小时。这里，在 $t=20$ 小时的较大数值表示抑制剂的效率较高。

表 I

第二种水垢抑制剂 组合物	在 20 小时溶液中的 膦酸盐
无	5.3
AA:MAA:t-BuAm 60:20:20	14.1
AA:MAA:CA:Am 54:21:16:9	9.5
AA:AMPS 70:30	13.0

在上表中缩略语表示:

AA = 丙烯酸

MAA = 甲基丙烯酸

t-BuAm = 叔丁基丙烯酰胺

CA = 丙烯酸 - 2 - (2 - 乙氧基乙氧乙基) 乙酯

AMPS = 2 - 丙烯酰 - 2 - 甲基丙烷磺酸

实施例 2

按照实施例 1 的工序进行进一步的试验, 用于评价降低膦酸钙沉淀的另外的第二种水垢抑制剂 ($MW = 10,000$)。根据最低限度的抑制百分率 (TI %), 结果示于下表 I。TI % 值超过约 40% 被认为良好。TI % 值是按常规方法计算。

表 I

聚合物	组合物 %	T I %
AA	100	0
AA:iPrAm	80:20	34
AA:iPrAm	70:30	92
AA:iprAm	60:40	94
AA:tBuAm	80:20	62
AA:DAAm	70:30	45
AA:AMPS	80:20	2
AA:AMPS	70:30	55
AA:AMPS	51:49	97
AMPS	100	4
AA:SEM	80:20	65
AA:DMI	70:30	88
AA:DMI	60:40	70
AA:MAA:SSS	60:20:20	6
AA:CA:AMPS	75:15:10	91
AA:HPA	63:37	58
AA:iprAm:AMPS	70:20:10	94
AA:iprAm:AMPS	60:20:20	91
AA:tBuAM:AMPS	70:20:10	88
AA:tBuAM:AMPS	60:20:20	87
AA:AMPS:HPA	65:5:30	94
AA:AMPS:HPA	60:5:35	96

AA:AMPS:HPA	80:10:10	6 3
AA:AMPS:HPA	60:10:30	9 5
AA:AMPS:MMA	60:20:20	9 1
AA:AMPS:EMA	60:20:20	9 5
AA:AMPS:HEA	60:10:30	9 1
AA:AMPS:CA	60:20:20	9 0
AA:AMPS:Me ^o EA	60:20:20	9 2
AA:MAA:CA:AMPS	54:21:16:9	8 5
AA:MAA:Am:CA	54:21:9:16	3 9
AA:MAA:tBuAm	60:20:20	9 1
AA:VOAC	80:20	0
AA:VOAC	70:30	2
AA:VOH	70:30	1
AA:VOAc:AMPS	60:10:30	9 8
AA:VOH:AMPS	60:10:30	9 3
AA:VOAc:AMPS	50:20:30	1 0 0
AA:VOH:AMPS	50:20:30	9 8
AA:VOAc:AMPS	60:20:20	5 5
AA:VOH:AMPS	60:20:20	3 6
AA:VOAc:AMPS	70:20:10	6

上表中的缩略语表示:

AA = 丙烯酸

MAA = 甲基丙烯酸

Am = 丙烯酰胺

t - B u A m =叔丁基丙烯酰胺

O A =丙烯酸 - 2 - (2 - 乙氧基乙氧基) 乙酯

A M P S = 2 - 丙烯酰 - 2 - 甲基丙烷磺酸

S E M = 甲基丙烯酸磺乙酯

H E M = 丙烯酸羟乙酯

M e o E A = 丙烯酸甲氧乙酯

V O A c = 丙烯酸乙酯

V O H = 乙烯基醇

D A A m = 二丙酮丙烯酰胺

S S S = 苯乙烯磺酸钠

H P A = 丙烯酸羟丙酯

D M I = 衣康酸 - 甲酯

i p r A m = N - 异丙基丙烯酰胺

M M A = 甲基丙烯酸甲酯

E M A = 甲基丙烯酸乙酯

实施例 3

本实施例也表明了某些第二种水垢抑制剂对于磷酸钙水垢延长时间的最低限度的抑制性。

这里的试验溶液含有 1 5 0 p p m 的钙离子、6 0 p p m 的碳酸氢盐离子、2 3 p p m 的钠离子、2 6 6 p p m 的氯离子、1 0 p p m 的第二种水垢抑制剂共聚物和 1 5 p p m 的 H E D P。第二种水垢抑制剂的分子量约为 1 0, 0 0 0。将溶液保持在 5 0 °C 并将 P H 值调到 8. 5。取 1 天、3 天、7 天后的读数。结果在下表 I 中给出：

表 I

实验编号	共聚物组合物	最低限度的抑制性%
	AA:AMPS	
1	80:20	
2	70:30	
	AA:t-BuAm:AMPS	
3	60:20:20	
	AA:t-BuAm:MAA	
4	60:20:20	
	AA:t-BuAm:AMPS:MAA	
5	60:10:10:20	
	AA:MAA:AMPS:CA	
6	54:21:9:16	
	AA:MAA:Am:CA	
7	54:21:9:16	

上表中的缩略语表示:

AA=丙烯酸

MAA=甲基丙烯酸

t-BuAm=叔丁基丙烯酰胺

AMPS=2-丙烯酰-2-甲基丙烷磺酸

CA=丙烯酸-2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯
(如同卡必醇丙烯酸酯)

Am=丙烯酰胺

表Ⅱ显示了丙烯酸／AMP S的共聚物、丙烯酸／叔丁基丙烯酰胺／AMP S的共聚物、丙烯酸／叔丁基丙烯酰胺／AMP S／甲基丙烯酸的共聚物、以及丙烯酸／甲基丙烯酸／AMP S／CA的共聚物对于磷酸钙水垢的抑制效果。也可使用含磷鎔基的共聚物。这种物质是市售的(商标为 Belclene - 400), 并含有AMP S、丙烯酸和磷鎔基。磷鎔基的特征在于具有下式结构:



其中 X 是氢或羟基, R 是氢、烷基或碱金属或铵基。

本文已经表明, 第一种磷酸盐水垢抑制剂和第二种水垢抑制剂的结合, 有效地抑制了由于不溶于水的水垢(如磷酸钙) 所引起的水垢。被测的第二种水垢抑制剂的分子量按重均分子量计介于约 5, 000 ~ 20, 000。不用说, 在这种范围以外的第二种水垢抑制剂也是适宜的。