

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C02F 5/08 (2006.01)

C08G 59/20 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510122362.9

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1319876C

[22] 申请日 2005.12.15

[21] 申请号 200510122362.9

[73] 专利权人 天津化工研究设计院

地址 300131 天津市红桥区丁字沽三号路
85 号

[72] 发明人 靳晓霞 胡兴刚 孙 继 滕厚开

[56] 参考文献

US4795585A 1989.1.3

US5658487A 1997.8.19

聚环氧磺羧酸的合成及其阻垢性能 胡晓
斌等,应用化学,第 22 卷第 1 期 2005

审查员 朱 颖

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

一种可生物降解的水处理剂聚环氧磺羧酸的
制备方法

[57] 摘要

一种可生物降解的水处理剂聚环氧磺羧酸的制
备方法, 特征在于是以摩尔比为 1:1 - 1:1.5 的环
氧氯丙烷和亚硫酸氢盐为原料, 在用量为反应物总
重的 1 - 20% 的相转移催化剂异丙醇和氮气的作
用下合成中间体, 中间体无须分离直接在用量为反应
物总重的 0.1 - 1% 的稀土金属催化剂 Ba、Sr 的催
化作用下与环氧琥珀酸聚合, 得到聚环氧磺羧酸或
盐的溶液。

1. 一种可生物降解的水处理剂聚环氧磺羧酸盐的制备方法，特征在于是以摩尔比为 1:1—1:1.5 的环氧氯丙烷和亚硫酸氢盐为原料，在用量为反应物总重的 1—20% 的相转移催化剂异丙醇和氮气的作用下合成中间体，中间体无须分离直接在用量为反应物总重的 0.1—1% 的碱土金属催化剂的催化作用下与环氧琥珀酸聚合，碱土金属催化剂的成分为氯化物或硝酸盐，其中的碱土金属为 Ba 或 Sr，得到聚环氧磺羧酸盐的溶液；

具体步骤如下：亚硫酸氢盐在氮气保护下溶解于水，加入相转移催化剂异丙醇，在搅拌的条件下滴加环氧氯丙烷，控制反应温度为 65—95 °C，反应时间 1.5—3.0 小时；再加入反应物总重的 10—20% 的碱，减压蒸馏回收相转移催化剂；然后加入的反应物总重的 0.1—1% 的碱土金属催化剂，在 PH = 10—14，70—100 °C 的条件下与环氧琥珀酸聚合 2—5 小时，得到聚环氧磺羧酸盐的黄褐色粘稠溶液。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于环氧氯丙烷和亚硫酸氢盐的摩尔比为 1:1.2—1:1.4，亚硫酸氢盐为钾、钠或铵盐。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于相转移催化剂异丙醇的用量为反应物总重的 5—15%。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于碱土金属催化剂的用量为反应物总重的 0.3—0.8%，成分为氯化物或硝酸盐。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于聚合反应控制 PH 值为 12—14，温度为 80—90 °C，反应时间为 3—4 小时。

一种可生物降解的水处理剂聚环氧碘羧酸的制备方法

技术领域

本发明属水处理技术领域，具体涉及一种可生物降解的环境友好型水处理剂聚环氧碘羧酸的制备方法。

背景技术

在水处理技术领域中，早期的铬系配方虽然使用效果良好，但终因铬酸盐毒性较大而被国内外禁止使用。传统的无机磷酸盐配方因为磷酸盐水解引起了水体的富营养化，与磷系洗涤剂一起都在国内外水域造成过“赤潮”现象，给水资源带来极大的污染，出现了世界范围的禁限磷运动。目前在我国水处理技术中占主体地位的磷系碱性水处理配方和全有机配方中的多数聚合物仍是无法或只能少量被微生物和真菌分解成简单、无毒的物质，因此无限制大量排放这些水处理化学品必将加剧日益严重的水资源污染问题。

1995年美国提出了“绿色化学”的概念，即用化学的技术和方法，从根本上减少或消除那些对人类健康或环境有害的原料、产物、副产物、溶剂和试剂等的生产和应用。随后这一概念被引入到水处理行业，出现了绿色水处理化学品和绿色水处理技术的研究热潮。其中最受重视的有聚天门冬氨酸、聚环氧琥珀酸等。该两种药剂都具有良好的生物降解性能，但由于结构简单，官能团简单，使得产品的应用收到限制，尤其是在高碱、高硬、高温、高 pH 条件下的循环冷却水系统，药剂的缓蚀阻垢性能还达不到多元共聚物的使用效果，因此限制了环境友好型阻垢分散剂的推广应用。

GIULINI CHEM GMBH(GIUL)申请的德国专利 DE4212755 中提出将环氧琥珀酸盐水溶液在 40—150°C 加入 2—80mol% CaSO₄ 或 CaSO₄ · xH₂O，反应 8h，分离沉淀，过滤得到新型调聚物碘化聚环氧琥珀酸及其盐。该调聚物的 n=2—50，M=H 或可形成可溶性盐的阳离子；R=H 或(取代的)C_{1—4}烷基。碘化聚环氧琥珀酸及其盐主要用于冷却水系统、海水淡化系统的阻垢剂以及洗涤剂中的螯合剂。

美国 Betzdearborn Inc.，1999 年申请的美国专利 US5871691 中提到用烷基或芳香基改性的聚环氧琥珀酸可以有效地抑制水中碳钢以及铁合金的腐蚀。作为缓蚀剂，改性聚环氧琥珀酸的用量为 0.025—500ppm，同时它可任意与聚丙烯酸盐，磷酸，有机膦，多价金属盐以及吡咯化合物复配抑制结垢。典型的改性聚环氧琥珀酸由环氧琥珀酸二钠盐和羟基-N-(2-碘乙基)天冬氨酸三钠盐聚合而成。

日本专利 JP2000117292 中将含羟基的酒石酸、苹果酸或柠檬酸和环氧琥珀酸在 50—150℃，一定 PH 条件下，以 1: (3—30) 摩尔比例共聚而成聚环氧琥珀酸衍生物，相对分子质量为 500—2000。这种聚环氧琥珀酸衍生物可有效防止造纸厂设备中草酸钙的沉积，在洗液中的最佳用量为 1—100ppm。

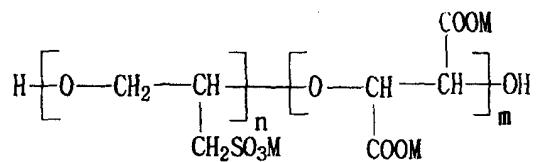
中国发明专利申请 CN1557805A 将马来酸酐经过碱水解后再环氧化形成环氧丁二酸，然后在二乙烯三胺的存在下按离子型聚合方式形成胺基聚环氧丁二酸。该聚合物对循环冷却水、锅炉水、油田水、海水脱盐等系统的多种垢都具有良好的阻垢及分散能力。

中国发明专利申请 CN1375467A 中介绍了一种聚环氧琥珀酸衍生物的制备方法，是以 3-氯-2-羟基丙磺酸盐为原料在氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙或氨水作用下先生成 2,3-环氧丙磺酸盐，再与聚环氧琥珀酸在氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙或氨水存在下共聚得到聚环氧磺羧酸，作为工业水处理中的阻垢剂、缓蚀剂和分散剂。

发明内容

本发明主要是提供一种可生物降解的水处理剂聚环氧磺羧酸的制备方法。

本发明提出的环境友好型水处理剂聚环氧磺羧酸的制备方法，特征在于是以摩尔比为 1: 1—1: 1.5 的环氧氯丙烷和亚硫酸氢盐为原料，在用量为反应物总重的 1—20% 的相转移催化剂异丙醇和氮气的作用下合成中间体，中间体无须分离直接在用量为反应物总重的 0.1—1% 的稀土金属催化剂 Ba、Sr 的催化作用下与环氧琥珀酸聚合，得到聚环氧磺羧酸或盐的溶液。具体步骤如下：亚硫酸氢盐在氮气保护下溶解于水，加入相转移催化剂异丙醇，在搅拌的条件下滴加环氧氯丙烷，控制反应温度为 65—95℃，反应时间 1.5—3.0 小时；再加入反应物总重的 10—20% 的碱，减压蒸馏回收相转移催化剂；然后加入一定量的 Ba、Sr 等稀土金属催化剂，在 pH=10—14，70—100℃ 的条件下与环氧琥珀酸聚合 2—5 小时，得到聚环氧磺羧酸或盐的黄褐色粘稠溶液。其结构式为：



式中 M 为 H 或水溶性离子 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等；m, n 为 1-20。

本发明中，环氧氯丙烷和亚硫酸氢盐的摩尔比为1:1—1:1.5。

本发明中，相转移催化剂异丙醇的用量为反应物总重的 1—20%。

本发明中，稀土金属催化剂 Ba、Sr 的用量为反应物总重的 0.1—1%。

根据本发明的制备方法，其进一步特征在于环氧氯丙烷和亚硫酸氢盐的摩尔比为 1: 1.2—1: 1.4，亚硫酸氢盐为钾、钠或铵盐。

相转移催化剂异丙醇的用量为反应物总重的 5—15%。

稀土金属催化剂的用量为反应物总重的 0.3—0.8%，成分为氯化物或硝酸盐。

聚合反应温度为 80~90℃，反应时间为 3~4 小时。

本发明方法制备的可生物降解的水处理剂聚环氧磺羧酸或盐，具有良好的阻垢和分散性能，可广泛用于循环冷却水、锅炉水、油田水、膜处理等领域的阻垢缓蚀处理。

具体实施方式

实施例 1

在搅拌下向亚硫酸氢钠 98g 水溶液（浓度为 40%）中加入 7g 异丙醇，在 85℃条件下滴加环氧氯丙烷 25g，反应时间 2 小时。降温到 40℃，在冷却和搅拌条件下加入 40% 的氢氧化钠 42g，减压蒸馏除去 15g 液体，再加入 135g 环氧琥珀酸钠水溶液（浓度为 25%）和 1g 氯化钡，控制 PH 值为 14，在 70℃条件下反应 5 小时，得到固含量不小于 30% 的聚环氧磺羧酸钠的黄褐色粘稠溶液。

实施例 2

在搅拌下向亚硫酸氢钠 84g 水溶液（浓度为 40%）中加入 20g 异丙醇，在 65℃条件下滴加环氧氯丙烷 25g，反应时间 3 小时。降温到 40℃，在冷却和搅拌条件下加入 40% 的氢氧化钠 42g，减压蒸馏除去 15g 液体，再加入 135g 环氧琥珀酸钠水溶液（浓度为 25%）和 1g 氯化钡，控制 PH 值为 12，在 80℃条件下反应 4 小时，得到固含量不小于 30% 的聚环氧磺羧酸钠的黄褐色粘稠溶液。

实施例 3

在搅拌下向亚硫酸氢钠 80g 水溶液（浓度为 40%）中加入 15g 异丙醇，在 85℃条件下滴加环氧氯丙烷 25g，反应时间 2 小时。降温到 40℃，在冷却和搅拌条件下加入 40% 的氢氧化钠 42g，减压蒸馏除去 15g 液体，再加入 135g 环氧琥珀酸钠水溶液（浓度为 25%）和 1g 硝酸锶，控制 PH 值为 10，在 90℃条件下反应 3 小时，得到固

含量不小于 30% 的聚环氧碘羧酸钠的黄褐色粘稠溶液。

实施例 4

在搅拌下向亚硫酸氢钾 80g 水溶液（浓度为 40%）中加入 15g 异丙醇，在 95℃ 条件下滴加环氧氯丙烷 25g，反应时间 1.5 小时。降温到 40℃，在冷却和搅拌条件下加入 40% 的氢氧化钾 58.8g，减压蒸馏除去 15g 液体，再加入 135g 环氧琥珀酸钠水溶液（浓度为 25%）和 1g 氯化钡，控制 pH 值为 10，在 100℃ 条件下反应 2 小时，得到固含量不小于 30% 的聚环氧碘羧酸钾的黄褐色粘稠溶液。