[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08F 2/38 C08F 20/04

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97102831.1

[45]授权公告日 2003 年 1 月 8 日

[11]授权公告号 CN 1098280C

[22]申请日 1997.2.28 [21]申请号 97102831.1

[30]优先权

[32]1996.3.1 [33]US [31]012644

[73]专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 T·F·麦克卡鲁姆三世

B·维恩斯坦

[56]参考文献

EP0618240A1 1994.10.5 C08F20/04

US4774303A 1988.9.27 C08F2/00

审查员 曹玉荣

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 周中琦

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54]发明名称 膦酸盐封端的聚合物的制备方法

[57]摘要

提供了一种聚合单体、尤其是不饱和羧酸单体中有效利用亚磷酸或其盐作为链转移剂的方法，其中在制备过程固含量至少为 40% 且制备过程中和率为至少 30% 的情况下进行聚合，以产生低分子量水溶性膦酸盐封端的聚合物。

ISSN1008-4274

1.一种制备分子量低于20,000的膦酸盐封端的聚合物的方法，该方法包括聚合选自一种或多种不饱和羧酸单体、不饱和“非羧”酸单体和不饱和非酸单体的单体，同时存在有（a）水，（b）一种或多种水溶性引发剂和（c）亚磷酸或其盐；其中不饱和羧酸单体选自一种或多种不饱和一元羧酸单体和不饱和二元羧酸单体；其中将75－100％重的不饱和一元羧酸单体计量加入聚合反应器，反应器中有水和25－100％重的亚磷酸或其盐；并且在聚合期间存在有碱性中和剂，以中和至少30％当量的存在的不饱和羧酸单体的酸基团；并且其中制备过程固含量为40至70％，该固含量是基于聚合末期的固体反应物相对于固体反应物与水的合重而计。

2.权利要求1的方法，其中制备过程固含量为50－70重％。

3.权利要求2的方法，其中碱性中和剂的加入量应足以中和50－100％当量的未饱和羧酸单体的酸基团。

4.权利要求1的方法，其中亚磷酸的加入量为单体总重的1－25重％。

5.权利要求1的方法，其中亚磷酸的加入量为单体总重的大于5重％至15重％。

6.权利要求1的方法，其中一种或多种水溶性引发剂的加入量为单体总量的0.5－20重％。

7.权利要求1的方法，其中将不饱和羧酸单体或其盐计量加入含有水和50－100％亚磷酸或其盐的聚合反应器中。

8.权利要求1的方法，其中在5分钟至5小时内将不饱和一元羧酸单体计量加入聚合反应器中。

9.权利要求1的方法，其中单体组成为：20－100重％单体选自一种或多种不饱和一元和二元羧酸单体，80－0重％的单体选自一种或多种不饱和非酸单体。

10.权利要求1的方法，其中单体组成为：25－90重％单体选自一

种或多种不饱和一元和二元羧酸单体，75－10 重％单体选自一种或多种不饱和“非羧”酸单体。

11.权利要求 1 的方法，其中低分子量膦酸盐封端的聚合物的 Mw 为小于 10,000。

12.权利要求 1 的方法，其中低分子量聚合物所含端基全为膦酸盐端基。

13.权利要求 1 的方法，其中碱性中和剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、三乙醇胺、二甲基氨基乙基、乙醇胺和三甲基羟乙基氢氧化铵中的一种或多种。

14.权利要求 1 的方法，其中单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酐、2－丙烯酰胺基－2－甲基丙磺酸和其水溶性盐中的一种或多种。

15.权利要求 1 的方法，其中不饱和“非羧”酸单体选自 2－丙烯酰胺基－2－甲基丙磺酸、烯丙基磺酸、烯丙基膦酸、烯丙基氧苯磺酸、2－羟基－3－（2－丙烯氧基）丙磺酸、2－甲基－2－丙烯－1－磺酸、异丙烯基膦酸、乙烯基膦酸、甲基丙烯酸（膦酸乙基）酯、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸和其碱金属和铵盐中的一种或多种。

16.权利要求 1 的方法，其中不饱和非酸单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N－叔丁基丙烯酰胺、N－甲基丙烯酰胺、N,N－二甲基丙烯酰胺、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯，甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、烯丙醇、2－乙烯基吡啶、4－乙烯基吡啶、N－乙烯基吡咯烷酮、N－乙烯基甲酰胺、N－乙烯基咪唑，乙酸乙烯酯和苯乙烯中的一种或多种。

膦酸盐封端的聚合物的制备方法

发明领域

本发明涉及低分子量的膦酸盐封端的聚合物的制备方法。尤其是，本发明涉及在水相聚合中有效使用亚磷酸作为链转移剂的方法。

背景技术

低分子量的聚羧酸聚合物及其盐用做分散剂、结垢抑制剂、清洁添加剂、多价螯合剂等。通常，低于 50,000 的分子量是发挥有效性能所必须的，而且低于 10,000 的极低分子量是最有效的。为了制备低、尤其是极低分子量的聚合物而在聚合反应中使用链转移剂是常见的。亚磷酸和次磷酸及其相应的盐（分别为亚磷酸钠和次磷酸钠）是特别适用的链转移剂，主要是因为它们向水溶性聚合物分子中分别引入了膦酸盐和次膦酸盐官能团，而这在某些场合会产生优异的性能。下文及权利要求书中使用的术语“亚磷酸”包括亚磷酸及其衍生物，如其盐，例如碱金属和碱土金属盐（亚磷酸金属盐），除非另外有完全不同的说明。

失效是将亚磷酸作为链转移剂的绝大多数的已知工艺中常见到的问题。其大部分没有结合到聚合物中且不发生反应或者是转化成其它的物质如磷酸或相应的盐。结果，为了获得低分子量的聚合物需要大量的亚磷酸。由于亚磷酸相对成本高，如果不能够有效地使用将造成经济上难以接受。

失效造成的第二个缺点是反应产物中存在大量未反应的亚磷酸盐或氧化付产物，如磷酸盐。这些盐对性能无贡献，从而减弱了等量的反应产物的活性。有些场合，如制备浓缩粘土泥浆时，这些盐会干扰分散过程。

低分子量的聚羧酸聚合物通常是通过一定的烯属单体在自由基引发剂作用下与亚磷酸或亚磷酸衍生物反应而制备的。所需的膦酸盐封端的聚合物的产率低，并且聚合物含有大量残余的亚磷酸和磷酸盐杂质。当使用亚磷酸的衍生物，如酯作为链转移剂时，需要另外的水解和提取步骤以回收该聚合物。例如 EP 360746A 公开了一种制备含膦酸盐端基的共

聚物，该方法涉及在自由基引发剂存在下烯属反应物与亚磷酸或其衍生物（如亚磷酸二烷基酯或其碱土金属盐）的反应。该方法中使用亚磷酸二烷基酯作为起始物料时，需要使用非水相体系并要求随后的水解和纯化步骤。

另一种采用次磷酸制备含膦酸盐端基的共聚物的方法公开于 USP. 5376731 中。该方法涉及烯属反应物与单烷基次膦酸盐反应生成二烷基次膦酸盐中间体，随后氧化后者生成膦酸盐封端的聚合物。次膦酸首先与羰基化合物反应以生成单烷基次膦酸盐。该方法涉及几个不同的步骤，要求分离中间体等，而且还存在一个缺点，即生成了次膦酸盐和膦酸盐封端的聚合物产物、未反应的次磷酸盐和氯化物付产物的混合物。

US 5386038 公开了使用亚磷酸钠，在大量自由基引发剂存在下制备马来酸和丙烯酸的膦酸盐封端的齐聚物。US 4046707 公开了制备含膦酸盐和次膦酸盐封端的共聚物，涉及烯属反应物与亚磷酸或次磷酸和其衍生物（如亚磷酸二烷基酯、次磷酸烷基酯、次膦酸和碱金属盐）的反应，存在有自由基引发剂；公开了使用亚磷酸制备低分子量聚丙烯酸。GB 996737 公开了使用亚磷酸或其盐制备用于生产纤维的高分子量聚合物，其中在聚合前反应混合物的 pH 值调至 4－5。US 4621127 公开了制备含羰基的聚合物，其中无机磷化合物（包括次磷酸盐和亚磷酸盐）用于改进所得聚合物溶液的色泽。

发明内容

本发明的目的是克服上述制备膦酸盐封端的聚合物的现有技术中存在的问题。

按照本发明的第一方面，提供了制备低分子量膦酸盐封端的聚合物的方法，该方法包括聚合选自一种或多种不饱和羰酸单体、不饱和“非羰”酸单体和不饱和非酸单体的单体，同时存在有（a）水，（b）一种或多种水溶性引发剂和（c）亚磷酸或其盐；其中不饱和羰酸单体包括不饱和一元羰酸单体和不饱和二元羰酸单体；其中将 75－100％（重）的不饱和一元羰酸单体计量加入聚合反应器，反应器中有水和 25－100％（重）的亚磷酸或其盐；并且在聚合期间存在有碱性中和剂，其量足以中和至少 30％（基于当量的）存在的不饱和羰酸单体的酸基团；以产生至少 40％的制备过程中的固含量（基于聚合末期的固体反应物，相对

于聚合末期固体反应物与水的合重）。

根据本发明的另一方面，提供了如上所述的一种方法，其中加工过程中的固含量为 50 - 70 %（重），并且碱性中和剂的存在量足以中和 50 - 100 %（基于当量）的不饱和羧酸单体的酸基团。

本发明方法使用亚磷酸作为一种或多种单体聚合的链转移剂，例如用于制备低分子量均聚物、共聚物和三元共聚物。优选的是，至少 20 % 重的一种或多种单体是不饱和酸单体或其水溶性盐。不饱和酸单体的水溶性盐例如是其碱金属盐（如钠或钾）和铵盐或取代的铵盐。不饱和酸单体可以是一元酸例如不饱和一元羧酸单体，二元酸例如不饱和二元羧酸单体，或多元酸。

“不饱和羧酸单体”，在本文是指不饱和一元羧酸单体、不饱和二元羧酸单体和任何含多于两个羧酸基的不饱和单体，如多元酸，和其水溶性盐。

“不饱和一元羧酸单体”在本文是指含一个羧酸基的不饱和羧酸单体，及其水溶性盐。合适的不饱和一元羧酸单体例如是丙烯酸、低聚的丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和乙烯基乙酸。

“不饱和二元羧酸单体”在本文是指每分子含至 4 至 10，优选 4 至 6 个碳原子的不饱和二元羧酸单体和顺式二元羧酸的酸酐，和其水溶性盐。用于本发明方法的合适不饱和二元羧酸单体包括，例如马来酸、马来酸酐、富马酸、α - 亚甲基戊二酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、环己烯二羧酸、顺 - 1,2,3,6 - 四氢邻苯二甲酸酐（也称顺 - 4 - 环己烯 - 1,2 - 二羧酸酐）、3,6 - 环氧 - 1,2,3,6 - 四氢邻苯二甲酸酐、5 - 降冰片烯 - 2,3 - 二羧酸酐、双环[2.2.2] - 5 - 辛烯 - 2,3 - 二羧酸酐、3 - 甲基 - 1,2,6 - 四氢邻苯二甲酸酐和 2 - 甲基 - 1,3,6 - 四氢邻苯二甲酸酐。优选的不饱和二元羧酸单体是马来酸和马来酸酐。

合适的不饱和“非羧”酸单体包括，例如烯丙基磺酸、烯丙基膦酸、烯丙基氧苯磺酸、2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙磺酸（该单体的首字缩写词“AMPS”是 Lubrizol 公司（美国俄亥俄州 Wickliffe）的商标）、2 - 羟基 - 3 -（2 - 丙烯氧基）丙磺酸、2 - 甲基 - 2 - 丙烯 - 1 - 磺酸、异丙烯基膦酸、乙烯基膦酸、甲基丙烯酸（膦酸乙基）酯、苯乙烯

磺酸、乙烯基磺酸和其碱金属和铵盐。优选的不饱和“非羧”酸单体是2－丙烯酰胺基－2－甲基－丙磺酸。

另外，本发明的方法可用于共聚一种或多种不饱和的非酸单体。适用的不饱和的非酸单体包括丙烯酸或甲基丙烯酸的（C_1－C_4）烷基酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酯丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸异丁酯；丙烯酸或甲基丙烯酸的羟烷酯，如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯，甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯。其它不饱和非酸单体是丙烯酰胺和烷基取代的丙烯酰胺，包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N－叔丁基丙烯酰胺、N－甲基丙烯酰胺和N,N－二甲基丙烯酰胺。不饱和非酸单体另外的实例包括丙烯腈、甲基丙烯腈、烯丙醇、2－乙烯基吡啶、4－乙烯基吡啶、N－乙烯基吡咯烷酮、N－乙烯基甲酰胺、N－乙烯基咪唑，乙酸乙烯酯、水解的乙酸乙烯酯和苯乙烯。

优选的是，单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酐、2－丙烯酰胺基－2－甲基丙磺酸和其水溶性盐中的一种或多种。

本发明方法尤其适用于制备水溶性聚合物，形成该聚合物的单体包括20－100％重的选自不饱和一元和二元羧酸单体中的一种或多种的单体和80－0％重的选自不饱和非酸单体中的一种或多种的单体。其它有意义的聚合物包括基于以下组成的单体的聚合物：25－90％重选自不饱和一元和二元羧酸单体中一种或多种单体和75－10％重的选自“非羧”酸单体中的一种或多种单体。

如果需要，可以将烯属不饱和化合物的聚合物引入聚合反应。聚（烯属不饱和化合物）作为交联剂，将导致较高分子量聚合物的形成。

用于本发明的链转移剂或链调节剂是亚磷酸或其盐，如亚磷酸钠或亚磷酸铵。亚磷酸可以以基于单体总重量的1－25％、优选2－20％，更优选5－20％，最优选从大于5％至约15％的量使用。

在不饱和酸单体聚合中使用亚磷酸的目的是两方面的。一个目的是提供含有基本上所有膦酸盐端基的聚合物，也即不存在次膦酸盐基。这种聚合物相对于膦基或混合的膦基/膦酰基聚合物作为分散剂和水处理中水垢抑制剂的所需的应用性质已在其它文章中进行了讨论。第二个目的

是使用膦酰基的链转移活性以受控方式提供低分子量的聚合物，即提供分子量十分低的聚合物，如分子量低于 10,000，优选低于 5,000 的聚合物。

用于制备具有膦酰基/膦基端基的聚合物的现有技术主要依赖于使用次磷酸盐及其衍生物作为链转移剂。次磷酸作为链转移剂的有效性明显大于亚磷酸的有效性，因此次磷酸和次磷酸盐作为链转移剂得到了广泛的使用。但是，使用次磷酸时，向所得聚合物中主要引入了膦基或膦基与膦酰基的混合体；通过这种途径不易获得含有基本上全为膦酰基的聚合物。

用于提高次磷酸作为链转移剂的效率以制备含次膦酸盐的聚合物的方法公开于 US 5,077,361 和 US 5,294,686．这些文献中提出了分别为 50 - 90 % 和 64 - 98 % 的次磷酸链转移效率。

与上述文献中使用次磷酸引入磷的 50 - 98 % 的链转移效率相反，US 4046707 公开了使用亚磷酸以制备膦酸盐终端的聚（丙烯酸），其中引入磷的效率只有约 20 - 25 %（例 H 和 I，6 - 7 列）。因此，尽管已公开了各种不同的合成途径以制备膦酸盐封端的聚合物，在制备这种聚合物时需要克服亚磷酸的无效使用，因为即使使用次磷酸（一种明显更有效的链转移剂），也不能制得所需的膦酸盐封端的聚合物。

当使用亚磷酸作为链转移剂时，制备过程中的固含量对链转移效率有明显影响。“制备过程中的固体”含量是指聚合末期固体反应物或最终转变成固体材料（如聚合物）的反应物的重量相对于反应器中反应混合物（固体反应物和水的合重）的总重量的值，其中聚合反应末期是指任何单体或引发剂进料结束了，但在加入任何稀释水以进行聚合后处理之前的时间。优选的是，聚合反应在 40 - 70 %，更优选 50 - 70 %，最优选 55 - 65 % 重的制备过程固含量下进行．当制备过程固含量大于约 70 % 重时，聚合物溶液的粘度增加至混合难以进行的程度．如果聚合物溶液不能很好混合，可以观察到凝胶或其它杂质的形成．当在制备过程固含量至少约 50 % 重的情况下进行聚合反应时，进入链转移过程且引入聚合物分子中的亚磷酸钠（亚磷酸链转移剂）的相对量（作为膦酸盐端基）会增加，制备过程固含量对聚合物分子量的影响的实例总结于

表I(聚合条件同例4,但制备过程固含量有改变: 1%过硫酸盐引发剂, 6ppm Fe促进剂, 10%亚磷酸(基于单体)和95%制备过程中的中和作用)。增加制备过程固含量而有效地降低分子量的程度是向聚合物中增加的磷引入量的直接表示。

表 1

例号	Mw	制备过程固含量(%)
4	16100	40
5	9410	50
4A	5540	56
4B	4040	60

当使用亚磷酸作为链转移剂时,优选的是,包括在单体混合物中的任何不饱和羧酸单体以其部分中和的形式采用。如果使用不饱和羧酸单体的盐,它们可以在聚合之前或聚合期间中和。如果不饱和羧酸单体在聚合期间中和,用于中和的溶液可以分别添加、一起添加或与一种或多种其它物料一起添加。碱性中和剂可以是任何无机或有机碱。部分中和一种或多种不饱和羧酸单体使用的优选的碱有,例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、乙醇胺和三甲基羟乙基氢氧化铵。

我们发现,当使用亚磷酸作为链转移剂时,制备过程中中和的程度对链转移的效率和磷引入聚合物链中的量有明显的影响。通过制备过程中中和任何含羧酸的单体可以获得提高的效率。"制备过程中中和作用"在本文是指在聚合过程中出现的任何羧酸基(来源于加入的不饱和羧酸单体)的相对中和度(基于当量)。使用时,制备过程中和作用优选包括将30 - 100%,优选大于40%,更优选大于50%,最优选大于75%当量的碱性中和剂(基于反应混合物中羧酸或酸酐单体的含量)与任何不饱和羧酸单体及任选的某些不饱和"非羧"酸单体或不饱和非酸单体、亚磷酸链转移剂、水溶性引发剂和水一起加入反应器中。

制备过程中和作用的程度对聚合物分子量和链转移剂的利用的影响的实例总结于表2(聚合条件如例1,但制备过程中和度有改变: 92℃, 1%过硫酸盐引发剂, 6ppm Fe促进剂, 10%亚磷酸(基于单体)和56%制备过程固含量).

向聚合物中引入的磷通过^{31}P NMR分析测定, 它与Mw成反比.

表 2

例号	Mw	引入的P(mol%)	制备过程的中和作用(%)
1A	11000	14	30
1	11300	15	50
2	7440	23	75
4A	5540	32	95
3	4890	35	100

制备本发明聚合物的工艺是水相工艺, 基本无有机溶剂. 可以首先将水加入聚合反应器, 水可以作为单独的进料, 作为反应混合物的一种或多种其它组分的溶剂, 或其某些结合方式. 确定总水量以使最终聚合物固含量优选在约50-约70%重的范围内.

本发明方法中合适的引发剂是任何传统的水溶性引发剂. 一类适宜的引发剂是热引发剂, 如过氧化氢、烷基氢过氧化氢、二烷基过氧化物、过硫酸盐、过酸酯、过碳酸酯、酮过氧化物和偶氮引发剂. 适用的自由基引发剂的特例包括过氧化氢、叔丁基过氧化物、二叔丁基过氧化物、过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾、叔戊基过氧化氢和甲基乙基酮过氧化物.水溶性自由基引发剂的使用量优选为基于单体重量的0.5至20%, 更优选1至15%和最优选2至10%重.

可以使用水溶性氧化还原对(过氧化物加还原剂). 适用的还原剂包括, 如亚硫酸氢钠、亚磷酸钠、异抗坏血酸、甲醛-次硫酸钠和羟胺, 与适用的氧化剂, 如上述自由基热引发剂一起作用. 还原剂通常的用量为单体总重约0.05至10%, 优选0.5至5%. 优选的氧化还原对是过硫

酸盐和亚硫酸氢盐。

可将一种或多种水溶性金属盐用于促进聚合反应以及在聚合过程中控制分子量。水溶性金属盐，如铜，铁、钴和锰的盐的用量为基于单体总重量的 1 - 200ppm（重）金属离子浓度，更通常的是 1 至 10ppm。优选不使用金属促进剂。当使用时，优选的金属盐是铜盐和铁盐，它包括所有的无机和有机化合物，将在水溶液中生成铜或铁的离子。适用的盐包括，例如硫酸盐，硝酸盐，氯化物和乙酸盐和葡糖酸盐。

本发明方法可以以共同加料或追加料（heel）方式进行，优选的是组合式追加料（combination heel）方式。另外，可以按间歇或连续方式进行。追加料方式是指一种或多种的反应物的全部都存在于聚合反应器中，剩余的反应物在一断时间内计量加入或加入至反应器中。共加料方法是指在一段时间内将所有的反应物计量加入或加入至反应器中。追加料和共加料方式的结合是指一种或多种的反应物的一部分存在于聚合反应器中，该一种或多种反应物的剩余部分在一段时间内计量加入或加入至反应器中。对于连续生产方式，在一部分反应物已加入之后，如约 30 分钟后，开始不断地移走反应器内容物一部分。然后，维持剩余反应物的加入速率等于释放物料的速率。

优选的是，本发明方法以追加料和共加料相结合的方式进行，其中一部分的链转移剂存在于聚合反应器中，剩余的链转移剂和其它反应物计量加入至反应器中。优选 50 - 100 % 的总的链转移剂（如亚磷酸）存在于反应器中，剩余的链转移剂和其它反应物计量加入至反应器。类似，聚合反应中采用的其它组分（包括任选组分，如金属盐促进剂）可以存在于反应器中或计量加入反应器中或以其结合方式。优选将 75 至 100 %，更优选几乎全部的不饱和酸单体或其盐以及一种或多种水溶性引发剂加入至反应器。加入至反应器中的各组分可以以单独的物料或与一种或多种其它的加料物流一起加入至反应器中。优选引发剂和一种或多种单体以单独物流的形式加入。

优选将各物流以线性方式（即以恒定的速率）加入至反应器中。加料通常在一断时间内进行，优选 5 分钟至 5 小时，更优选 30 分钟至 4 小时，最优选 1 小时至 3 小时。如果需要，可将物料进行排列以使在其它

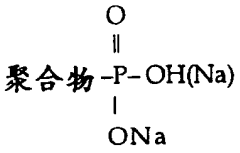
物料之前将一种或多种物流开始加入和或加完。链转移剂物流可以与一种或多种单体物流同时开始加入或在其之前加入，优选链转移剂物流与一种或多种单体物流同时加完或在其之前加完。

聚合反应的温度取决于所选引发剂和目标分子量。通常，聚合温度不超过体系的沸点，例如 60 至约 150 ℃，尽管在使用更高温度的情况下，可以在压力下进行聚合。优选聚合温度为约 80 至 120 ℃，最优选 85 至 110 ℃。

聚合物磷含量高且无机亚磷化合物含量低的组合物更适用于大量的应用场合，这包括涂料配剂的分散剂、洗衣和洗碗机洗涤剂的添加剂、矿物分散剂、高岭土淤浆分散剂和防垢剂、水处理和制备油品用的分散剂和防蚀剂。聚合反应中亚磷酸的产物是多种物质的混合物；磷酸和磷酸盐来源于氧化付反应。NMR 分析表明组合物包括:

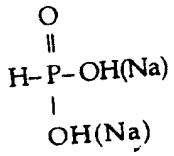
A - 聚合的:

（1）单烷基膦酸盐

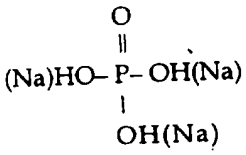


B - 无机的（未结合入的）

（2）亚磷酸（或盐）



（3）磷酸（或盐）



存在于聚合物产品中的这些种类的比率是所用方法的函数。如实施例所示，在制备过程固含量至少 50 % 的情况下进行的聚合过程导致更有效地利用亚磷酸链转移剂；即该方法产生更少的未结合入的无机化合物和更多的聚合物种，而不必求助于其它成本更高的技术。本发明方法制备的聚合物的端基基本上全为膦酸盐端基。

聚合物产品的分子量和窄的多分散度的控制也是链转移剂有效利用的一个标志。本发明方法产生了低分子量水溶性聚合物，该

聚合物含有作为端基引入的膦酸盐部分。低分子量是指重均分子量（Mw）低于 20,000，优选低于 10,000，最优选低于 5,000。另外，本发明方法导致多分散度窄的聚合物。多分散度是指重均分子量（Mw）与数均分子量（Mn）之比。分子量是由水凝胶渗透色谱（GPC）方法相对于 Mw 为 4,500 的聚（丙烯酸）标准而测定。

本发明方法制得的含膦酸盐端基的聚合物的特别有意义的应用涉及在水处理和制备油品中用作防垢剂，尤其是防止 $BaSO_4$ 沉淀。表 3 总结了现有技术（次磷酸）制备的对比聚合物添加剂（A）与本发明方法制备的聚合物（B）防止 $BaSO_4$ 沉积的有效性（实施方法描述于例 12）；本发明方法制备的聚合物在抑制金属硫酸盐垢的形成方面比用传统方法制备的同样剂量的聚合物更有效（更大的抑制率%）。

表 3

$BaSO_4$ 沉积抑制效果

例	聚合物/制备方法	聚合物类型	Mw	抑制率% @24 和 32ppm
A[1] (对比)	聚(丙烯酸) (次磷酸)	次膦酸盐	3160	48/51
B[2]	聚(丙烯酸) (亚磷酸)	磷酸盐	3650	62/90

1 = 商购样品（二烷基和单烷基次膦酸盐聚合物的混合物），FMC 公司，商品名 Bellasol™S40

2 = 本发明方法制备

实施例

本发明的一些实施方案详细描述于以下实施例。所有的比率、份数和百分数（%）都以重量计，除非另有说明，所用试剂全为优良商业级品质，除非另有说明。实施例和表格中所用缩写如下所列：

AA = 丙烯酸

MAL = 马来酸

MAA = 甲基丙烯酸

AMPS = 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙磺酸

IPN = 制备过程中和率（%）

IPS = 制备过程固含量（%）

Init = 引发剂

PHA = 亚磷酸（基于单体的%）

EDTA = 乙二胺四乙酸盐

表 4 总结了以下所述实施列的实验参数。

表 4

例号	IPS	% Init	Fe ppm	% PHA	聚合物	IPN	温度 ℃	Mw
1	56	1	6	10	AA	50	92	11300
1A	56	1	6	10	AA	30	92	11000
2	56	1	6	10	AA	75	92	7440
3	55	1	6	10	AA	100	92	4890
4	40	1	6	10	AA	95	92	16100
4A	56	1	6	10	AA	95	92	5540
4B	60	1	6	10	AA	95	92	4040
5	50	1	6	10	AA	95	92	9410
6	56	2	6	10	AA	95	98	4050
7	56	2	0	10	AA	95	98	2860
8	56	2	0	10	70AA/30MAA	95	98	4340
9	54	2	7.5	8	65AA/25MAL/10AMPS	28	92	10700
10	51	2	7.5	8	65AA/25MAL/10AMPS	89	92	4340
11	49	2	0	5	AMPS	0	98	3290

例 1 聚（AA）

向一装有机械搅拌、回流冷凝器、热偶和隔片入口（以逐步加

入单体、碱性物和引发剂溶液）的500毫升四颈烧瓶加入70.20克去离子水、15.00克亚磷酸（Aldrich, 99 %）、14.63克50 %氢氧化钠水溶液和3.00克0.15 % $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.向维持在92 ℃的上述组分的搅拌溶液中，以线性方式在120分钟内分别地加入在10.00克去离子水中的1.50克过硫酸钠、83.30克50 %的氢氧化钠水溶液和150.00克冰丙烯酸．上述物料加入后，将反应混合物保温30分钟．

测定在pH5.0下的溶液聚合物，固含量50.9 %，残余丙烯酸951ppm，Mw为11,300，Mn7,040．^{31}PNMR表明15mol %的亚磷酸以烷基膦酸盐的形式存在．

例1A 聚（AA）

与例1相同，但将制备过程中和率降低至30 %．

例2 聚（AA）

向一装有机械搅拌、回流冷凝器、热偶和隔片入口（以逐步加入单体、碱性物和引发剂溶液）的500毫升四颈烧瓶加入50.00克去离子水、15.00克亚磷酸（Aldrich, 99 %）、14.65克50 %氢氧化钠水溶液和3.00克0.15 %（重） $FeSO_4 \cdot 7H_2O$．向维持在92 ℃的上述组分的搅拌溶液中，以线性方式在120分钟内分别地加入在10.00克去离子水中的1.50克过硫酸钠、124.90克50 %的氢氧化钠水溶液和150.00克冰丙烯酸．上述物料加入后，将反应混合物保温30分钟，然后用46.70克去离子水稀释并且冷却至室温．

测定在pH5.8下的溶液聚合物，固含量51.5 %，残余丙烯酸863ppm，Mw为7,440，Mn5,430．^{31}P NMR表明23mol %的亚磷酸以烷基膦酸盐的形式存在．

例3 聚（AA）

向一装有机械搅拌、回流冷凝器、热偶和隔片入口（以逐步加

入单体、碱性物和引发剂溶液）的500毫升四颈烧瓶加入29.70克去离子水、15.00克亚磷酸（Aldrich, 99％）、14.60克50％氢氧化钠水溶液和3.00克0.15％ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$。向维持在92℃的上述组分的搅拌溶液中，以线性方式在120分钟内分别地加入在10.00克去离子水中的1.50克过硫酸钠、166.50克50％的氢氧化钠水溶液和150.00克冰丙烯酸。上述物料加入后，将反应混合物保温30分钟，然后用50.00克去离子水稀释并冷却至室温。

测定在pH7.8下的溶液聚合物，固含量50.5％，残余丙烯酸863ppm，Mw为4,890，Mn为4,000。^{31}P NMR表明35mol％的亚磷酸以烷基膦酸盐的形式存在。

例4 聚（AA）

向一装有机械搅拌、回流冷凝器、热偶和隔片入口（以逐步加入单体、碱性物和引发剂溶液）的500毫升四颈烧瓶加入186.00克去离子水、15.00克亚磷酸（Aldrich, 99％）、14.63克50％氢氧化钠水溶液和3.00克0.15％ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$。向维持在92℃的上述组分的搅拌溶液中，以线性方式在120分钟内分别地加入在10.00克去离子水中的1.50克过硫酸钠、158.2克50％的氢氧化钠水溶液和150.00克冰丙烯酸。上述物料加入后，将反应混合物保温30分钟，然后冷却至室温。

测定在pH6.5下的溶液聚合物，固含量41.1％，残余丙烯酸2.06％，Mw为16,100，Mn为9,660。

例4A 聚（AA）

同例4，但制备过程固含量为56％。

例4B 聚（AA）

同例4，但制备过程固含量为60％。

例5 聚（AA）

向一装有机械搅拌、回流冷凝器、热偶和隔片入口（以逐步加入单体、碱性物和引发剂溶液）的500毫升四颈烧瓶加入76.21克去离子水、15.00克亚磷酸（Aldrich, 99 %）、14.63克50 %氢氧化钠水溶液和3.00克0.15 % $FeSO_4 \cdot 7H_2O$。向维持在92 ℃的上述组分的搅拌溶液中，以线性方式在120分钟内分别地加入在10.00克去离子水中的1.50克过硫酸钠、158.20克50 %的氢氧化钠水溶液和150.00克冰丙烯酸。上述物料加入后，将反应混合物保温30分钟，然后冷却至室温。

测定在pH6.7下的溶液聚合物，固含量52.3 %，残余丙烯酸3,415ppm，Mw为9,410，Mn为6,450。

例6 聚（AA）

向一装有机械搅拌、回流冷凝器、热偶和隔片入口（以逐步加入单体、碱性物和引发剂溶液）的500毫升四颈烧瓶加入35.00克去离子水、15.00克亚磷酸（Aldrich, 99 %）、14.63克50 %氢氧化钠水溶液和3.00克0.15 % $FeSO_4 \cdot 7H_2O$。向维持在98 ℃的上述组分的搅拌溶液中，以线性方式在120分钟内分别地加入在10.00克去离子水中的3.00克过硫酸钠、158.20克50 %的氢氧化钠水溶液和150.00克冰丙烯酸。上述物料加入后，将反应混合物保温30分钟，然后用50.00克去离子水稀释并冷却至室温。

测定在pH6.3下的溶液聚合物，固含量50.9 %，残余丙烯酸646ppm，Mw为4,050，Mn为3,430。^{31}P NMR表明41mol %的亚磷酸以烷基膦酸盐的形式存在。

例7 聚（AA）

向一装有机械搅拌、回流冷凝器、热偶和隔片入口（以逐步加入单体、碱性物和引发剂溶液）的500毫升四颈烧瓶加入38.00克去离子水、15.00克亚磷酸（Aldrich, 99 %）和14.65克50 %氢氧化钠水溶液。向维持在98 ℃的上述组分的搅拌溶液中，以线性方式在120分钟内分别地加入在10.00克去离子水中的3.00克过硫

酸钠、158.00克50％的氢氧化钠水溶液和150.00克冰丙烯酸。上述物料加入后，将反应混合物保温30分钟，然后用150.00克去离子水稀释并冷却至室温。

测定在pH5.7下的溶液聚合物，固含量41.2％，没检测到残余丙烯酸，Mw为2,860，Mn为2,460。^{31}P NMR表明72mol％的亚磷酸以烷基膦酸盐的形式存在。

例8 聚（70AA/30MAA）

向一装有机械搅拌、回流冷凝器、热偶和隔片入口（以逐步加入单体、碱性物和引发剂溶液）的500毫升四颈烧瓶加入41.5克去离子水、15.00克亚磷酸（Aldrich, 99％）和14.65克50％氢氧化钠水溶液。向维持在98℃的上述组分的搅拌溶液中，以线性方式在120分钟内分别地加入在10.00克去离子水中的3.00克过硫酸钠、150.50克50％的氢氧化钠水溶液和含有105.00克冰丙烯酸和45.00克冰甲基丙烯酸的混合物。上述物料加入后，将反应混合物保温30分钟，然后用150.00克去离子水稀释并冷却至室温。

测定在pH6.3下的溶液聚合物，固含量40.8％，没检测到丙烯酸和甲基丙烯酸，Mw为4,340，Mn为3,420。^{31}P NMR表明48mol％的亚磷酸以烷基膦酸盐的形式存在。

例9 聚（65AA/25MAL/10AMPS）

向一装有机械搅拌、回流冷凝器、热偶和隔片入口（以逐步加入单体、碱性物和引发剂溶液）的500毫升四颈烧瓶加入105.00克去离子水、16.00克亚磷酸（Aldrich, 99％）、50.00克马来酸，5.00克0.15％ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$和76.00克50％氢氧化钠水溶液。向维持在92℃的上述组分的搅拌溶液中，以线性方式在120分钟内分别地加入在20.00克去离子水中的4.00克过硫酸钠和含有130.00克冰丙烯酸和44.25克2－丙烯酰胺基－2－甲基丙磺酸的钠盐的50％的溶液的混合物。上述物料加入后，将反应混合物保温30分钟，然后用40.00克去离子水稀释并冷却至室温。

测定在 pH3.6 下的溶液聚合物，固含量 50.2%，没检测到丙烯酸或马来酸，Mw 为 10,700，Mn 为 6,500。

例 10 聚（65AA/25MAL/10AMPS）

向一装有机械搅拌、回流冷凝器、热偶和隔片入口（以逐步加入单体、碱性物和引发剂溶液）的 500 毫升四颈烧瓶加入 75.00 克去离子水、16.00 克亚磷酸（Aldrich, 99%）、50.00 克马来酸、76.00 克 50% 氢氧化钠水溶液和 5.00 克 0.15% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$。向维持在 92℃ 的上述组分的搅拌溶液中，以线性方式在 120 分钟内分别地加入在 20.00 克去离子水中的 4.00 克过硫酸钠、130 克 50% 的氢氧化钠水溶液和含有 130.00 克冰丙烯酸和 44.25 克 2－丙烯酰胺基－2－甲基丙磺酸的钠盐的 50% 的水溶液的混合物。上述物料加入后，将反应混合物保温 30 分钟，然后用 45.00 克去离子水稀释并冷却至室温。

测定在 pH7.0 下的溶液聚合物，固含量 49.4%，未测检到丙烯酸，残余马来酸 80ppm，Mw 为 4,340，Mn 为 3,400。

例 11 聚（AMPS）

向一装有机械搅拌、回流冷凝器、热偶和隔片入口（以逐步加入单体、碱性物和引发剂溶液）的 500 毫升四颈烧瓶加入 20.00 克去离子水、7.50 克亚磷酸（Aldrich, 99%）和 7.30 克 50% 氢氧化钠水溶液。向维持在 98℃ 的上述组分的搅拌溶液中，以线性方式在 120 分钟内分别地加入在 10.00 克去离子水中的 3.00 克过硫酸钠和 281.30 克 2－丙烯酰胺基－2－甲基丙磺酸的钠盐的 53.36% 水溶液（pH8.5）。上述物料加入后，将反应温合物保温 20 分钟，然后冷却至室温。测定在 pH2.6 下的溶液聚合物，固含量为 50.3%，没检测到残余单体（质子 NMR），Mw 为 3,290，Mn 为 2,900。

例 12 $BaSO_4$ 抑制率的试验方法

将本发明方法制备的聚合物进行抑制 $BaSO_4$ 垢形成的能力的

试验．测定硫酸钡抑制率的试验方法包括以下步骤：（1）制备含有待测聚合物的试验溶液，（2）试验溶液的保温和（3）测定试验溶液中没有沉积的钡的量．相应地，在对比两种试验溶液时，具有较高 $BaSO_4$ 抑制率的试验溶液含有对抑制金属硫酸盐垢形成方面更有效的防垢剂．

从含钡溶液、含硫酸盐溶液、缓冲液、和含待测聚合物的抑制剂溶液制得试验溶液；抑制剂溶液中聚合物的浓度按游离酸（H）形式的聚合物的克数计．含钡和含硫酸盐的溶液的组合物（当按等量结合时）示于表5．含钡的溶液含382mg/l的氯化钡，不含硫酸钠；而含硫酸盐的溶液含4,378mg/l的硫酸钠，不含氯化钡．

表 5

"含硫酸钡"的溶液的组合物

组分	浓度：毫克/升（mg/l）
KCl	795
NaCl	49,060
$CaCl_2$	4,480
$MgCl_2$	3,665
$BaCl_2$	192
$SrCl_2$	526
Na_2SO_4	2190
$NaHCO_3$	425
去离子水	余量

缓冲液和抑制剂溶液的组成如下：

缓冲液

组分	浓度
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	13.6g/100g溶液
CH_3COOH	0.535g/100g溶液
去离子水	余量

抑制剂溶液

组分	浓度
待测的防垢剂	1g/l
去离子水	余量

含钡和含硫酸盐的溶液通过0.45微米过滤器过滤，并用稀HCl调节至pH6.0．抑制剂溶液用稀HCl和稀NaOH调节至pH6.0．

通过将1ml缓冲液、50ml含硫酸盐的溶液、所需量的抑制剂溶液(相应于基于试验溶液总重的24或32ppm的特定使用浓度)、和50ml的含钡溶液相混合制备含有待测聚合物的试验溶液（以下称为“抑制剂试验溶液”）。

制备“无抑制剂”试验溶液、硫酸盐试验溶液和钡试验溶液作为对比物．“无抑制剂”试验溶液如下制备：将1ml缓冲液、50ml含硫酸盐的溶液、50ml含钡的溶液，和去离子水（其加入量与加入至抑制剂试验溶液中的抑制剂溶液的量相等）相混合．例如，如果将2.5ml抑制剂溶液(总量)加入至抑制剂试验溶液中，则将2.5ml去离子水加入至“无抑制剂”试验溶液中．硫酸盐试验溶液如下制备：将1ml缓冲液、100ml含硫酸盐的溶液，和去离子水（其加入量与加入至抑制剂试验溶液中的抑制剂溶液的量相等）相混合．钡试验溶液如下制备：将1ml缓冲液、100ml含钡的溶液，和去离子水（其加入量等于加入至抑制剂试验溶液中的抑制剂溶液的量）相混合．

将抑制剂、无抑制剂、硫酸盐、和钡的试验溶液置于85℃的水浴中并轻轻晃动24小时．在24小时的保温期之后，从水浴中一次取出一种试验溶液，并从每种试验溶液中制备稀释的试验溶液以分析钡含量．通过将以下组分按所列顺序加入至100ml烧瓶中制备稀释的试验溶液：

（1）5ml EDTA溶液

（2）30ml去离子水

（3）5－10g取自保温的试验溶液的上清液

（4）去离子水（平衡至100ml）

由每1000克溶液100克$K_2EDTA \cdot 2H_2O$和去离子水(余量)组成EDTA溶液．用KOH粒将EDTA溶液调节至10.5．

在Spectra Span 7 DCP分光计(由位于加利福尼亚州Valencia的Applied Research Laboratories Fisons制造）上采用直流等离子体测定稀试验溶液中的钡．从钡的测量值计算未稀释试验溶液中的钡的浓度．从下式获得$BaSO_4$抑制率:

$$BaSO_4\text{抑制率}(\%) = \frac{100 \times [\text{Ba抑制剂} - \text{Ba无抑制剂}]}{0.5 \times [\text{Ba钡} + \text{Ba硫酸盐}] - \text{Ba无抑制剂}}$$

其中: Ba抑制剂＝在抑制剂试验溶液中钡浓度

Ba无抑制剂＝在无抑制剂试验溶液中钡浓度

Ba钡＝在钡试验溶液中钡浓度

Ba硫酸盐＝在硫酸盐试验溶液中钡浓度