



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99110128.6

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1196773C

[22] 申请日 1999.7.2 [21] 申请号 99110128.6

[30] 优先权

[32] 1998. 7. 2 [33] JP [31] 187456/1998

[71] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 盐路尚武 山口繁 前田喜浩

审查员 李 娟

[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 李 勇

权利要求书 2 页 说明书 37 页

[54] 发明名称 洗涤剂助剂、其制备方法和聚（甲
基）丙烯酸（或盐）及用途

[57] 摘要

本发明提供洗涤剂助剂和它的制备方法，该洗涤剂助剂含有窄分子量分布和抗胶凝能力和螯合能力俱佳的聚合物。在制备时，单体组分、链转移剂和聚合引发剂三者的总重量与水性介质的总重量比为 46 : 54 至 66 : 34，和超过 10% 的水性介质和 0 ~ 50% (优选 1 ~ 50%) 的链转移剂预先加到反应器中，聚合反应温度为 50 ~ 120℃，超过 70% 的单体组分和超过 80% 的引发剂在聚合过程中逐渐地加到反应体系中。

1、一种洗涤剂助剂，含有抗胶凝能力 A 和螯合能力 B 的乘积 $A \times B$ 大于等于 18000 的聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐，其中聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐的重均分子量与数均分子量的比例为 1.5 ~ 2.8；且该洗涤剂助剂含有 1 ~ 1000 重量份所述聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐和 100 重量份无机助剂。

2、根据权利要求 1 的洗涤剂助剂，其中聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐是由含有大于等于 90% 重量丙烯酸、甲基丙烯酸或其盐单体的单体组分制备的，并且其重均分子量为 1000 ~ 100000。

3、根据权利要求 1 或 2 的洗涤剂助剂，其中聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐在其分子中含有 P 原子。

4、一种洗涤剂助剂的制备方法，包括将大于等于 50% 重量的组分为丙烯酸、甲基丙烯酸或其盐的单体组分在链转移剂和聚合引发剂的存在下于水性介质中聚合的步骤，由此得到含有所得的聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐的洗涤剂助剂；

该方法的特征在于：

单体组分、链转移剂和聚合引发剂三者的总重量与水性介质的总重量的比例为 46:54 至 66:34；

大于等于水性介质总量的 10% 重量的水性介质和链转移剂总量的 10 ~ 50% 重量的链转移剂预先加入到反应器中；和

聚合是在反应温度为 90 ~ 110℃ 下进行的，在此过程中大于等于单体组分总量的 70% 重量的单体组分，链转移剂总量的 50 ~ 90% 重量的链转移剂和大于等于聚合引发剂总量的 80% 重量的聚合引发剂逐渐地加入到温度为 90 ~ 110℃ 的反应体系中。

5、根据权利要求 4 的制备方法，其中单体组分的大于等于 50% 重量的组分为丙烯酸或甲基丙烯酸，该方法进一步还包括在聚合之后

用碱性试剂中和所得聚合物的步骤，由此得到聚丙烯酸盐、或聚甲基丙烯酸盐。

6、一种聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐，其抗胶凝能力 A 和螯合能力 B 的乘积 $A \times B$ 大于等于 18000，和重均分子量与数均分子量的比例为 1.5 ~ 2.8；该聚合物是由包括在将大于等于 50 % 重量的组分为丙烯酸、甲基丙烯酸或其盐的单体组分在链转移剂和聚合引发剂的存在下于水性介质中聚合的步骤的方法而制备的；

该聚合物的特征在于：

单体组分、链转移剂和聚合引发剂三者的总重量与水性介质的总重量的比例为 46:54 至 66:34；

大于等于水性介质总量的 10 % 重量的水性介质和链转移剂总量的 10 ~ 50 % 重量的链转移剂预先加入到反应器中；和

聚合是在反应温度为 90 ~ 110℃ 下进行的，在此过程中大于等于单体组分总量的 70 % 重量的单体组分，链转移剂总量的 50 ~ 90 % 重量的链转移剂和大于等于聚合引发剂总量的 80 % 重量的聚合引发剂逐渐地加入到温度为 90 ~ 110℃ 的反应体系中。

7、一种无机颜料分散剂，含有权利要求 6 所要求的聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐。

8、一种阻垢剂，含有权利要求 6 所要求的聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐。

洗涤剂助剂、其制备方法和聚（甲基） 丙烯酸（或盐）及用途

技术领域

本发明涉及洗涤剂助剂、它的制备方法、和聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物及其用途。

背景技术

聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物是一种有多种用途的聚合物，例如作为洗涤剂助剂、阻垢剂和无机颜料的分散剂。其典型的制备方法包括将大部分组分为（甲基）丙烯酸（或盐）的单体组分在链转移剂和聚合引发剂的存在下于水性介质中进行聚合的步骤。

USP 2,789,099 公开了聚丙烯酸聚合物的一种制备方法，它包括将一种含有丙烯酸、过氧化物（聚合引发剂）和一种特殊的铜化合物和一种特殊的碱金属次磷酸盐（链转移剂）的水溶液进行聚合反应的步骤，并给出了优选实施方案的一个实施例（合成实验实施例）。在该实施例中所有原料一次性加入，然后加热进行聚合。在另一个实施例中首先将除过氧化物以外的其它所有原料加入并加热，然后在聚合反应进行的同时再加入过氧化物。该专利列举了聚丙烯酸聚合物作为纤维上胶剂、土壤稳定剂、粘合剂和乳化剂的用途。

JP-A-011092/1980 公开了一种特殊的聚（甲基）丙烯酸聚合物（调聚物化合物）作为水溶液处理剂的用途，并给出了优选实施方案的一个实施例（合成实验实施例），其中调聚物化合物是在一种包括将过硫酸钠水溶液和丙烯酸滴加到次磷酸钠水溶液中并将所得混合物加热的步骤在内的方法中制备的。

JP-A-293599/1986 涉及一种含有聚（甲基）丙烯酸聚合物的耐热性阻垢剂，并给出了优选实施方案的一个实施例（合成实验实施例）。在该实施例中，水被加入到反应器中并随后加热，然后在聚合反应进行的同时向其中滴加丙烯酸水溶液、次磷酸（或盐）水溶液和聚合引

发剂水溶液。在另一个实施例中，首先将次磷酸溶液加入到反应器中并随后加热，然后在聚合反应进行的同时向其中滴加丙烯酸（水溶液）和聚合反应引发剂（水溶液）。

当聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物用作如洗涤剂助剂、无机颜料分散剂和阻垢剂时，抗胶凝能力和螯合能力是它的两个主要要求具备的性能。抗胶凝能力表示它抵抗体系中存在的多价金属离子如钙离子由于与聚（甲基）丙烯酸（或盐）相接触而发生沉淀和凝结的现象的指标，通常认为分子量越高，抗胶凝能力越低。而螯合能力则表示它与体系中存在的多价金属离子如钙离子的螯合能力，通常认为分子量越高，螯合能力越强。因此从分子量因素来考虑存在有抗胶凝能力和螯合能力之间的平衡关系，同时要达到良好的抗胶凝能力和螯合能力是困难的。

另外，按照前述现有工艺文献所描述的方法而制备的任何一种聚（甲基）丙烯酸（或盐）都具有很宽的分子量分布，即含有大大偏离平均分子量的高分子量和低分子量的组分，这些组分分别会导致低的抗胶凝能力和低的螯合能力。

发明内容

本发明的一个目标是提供一种洗涤剂助剂和它的制备方法，该洗涤剂助剂含有抗胶凝能力和螯合能力俱佳的窄分子量分布的聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物。此外，本发明的另一个目标是提供窄分子量分布的聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物，它同时具有良好的抗胶凝能力和螯合能力，不仅可便利地用作洗涤剂助剂，而且可用作无机颜料分散剂和阻垢剂。

为解决上述问题，本发明提供了：

- （1）一种含有聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物的洗涤剂助剂，其抗胶凝能力（A）和螯合能力（B）的乘积（A×B）大于等于18000。
- （2）该洗涤剂助剂的制备方法，包括将大部分组分为（甲基）丙烯酸的单体组分在链转移剂和聚合引发剂的存在下于水性介质中聚合的步骤，由此得到含有所得的聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物的洗涤剂助剂；

该方法的特征在于:

单体组分、链转移剂和聚合引发剂三者的总重量与水性介质的总重量的比例为 46:54 至 66:34;

大于等于水性介质总量的 10% (重量) 的水性介质和链转移剂总量的 0~50% (重量) 的链转移剂预先加入到反应器中; 和

聚合是在反应温度为 50~120℃ 下进行的, 在此过程中大于等于单体组分总量的 70% (重量) 的单体组分, 大于等于链转移剂总量的 50% (重量) 的链转移剂和大于等于聚合引发剂总量的 80% (重量) 的聚合引发剂逐渐地加入到温度为 50~120℃ 的反应体系中。

- (2) 聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物, 它是由包括在将大部分组分为(甲基)丙烯酸(或盐)的单体组分在链转移剂和聚合引发剂的存在下于水性介质中聚合的步骤的方法而制备的;

该聚合物的特征在于:

单体组分、链转移剂和聚合引发剂三者的总重量与水性介质的总重量的比例为 46:54 至 66:34;

大于等于水性介质总量的 10% (重量) 的水性介质和链转移剂总量的 1~50% (重量) 的链转移剂预先加入到反应器中; 和

聚合是在反应温度为 50~120℃ 下进行的, 在此过程中大于等于单体组分总量的 70% (重量) 的单体组分, 大于等于链转移剂总量的 50% (重量) 的链转移剂和大于等于聚合引发剂总量的 80% (重量) 的聚合引发剂逐渐地加入到温度为 50~120℃ 的反应体系中。

更具体地说, 本发明提供了:

- (1) 一种洗涤剂助剂, 含有抗胶凝能力 A 和螯合能力 B 的乘积 $A \times B$ 大于等于 18000 的聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐, 其中聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐的重均分子量与数均分子量的比例为 1.5~2.8; 且该洗涤剂助剂含有 1~1000 重量份

所述聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐和 100 重量份无机助剂。

(2) 一种洗涤剂助剂的制备方法, 包括将大于等于 50% 重量的组分为丙烯酸、甲基丙烯酸或其盐的单体组分在链转移剂和聚合引发剂的存在下于水性介质中聚合的步骤, 由此得到含有所得的聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐的洗涤剂助剂;

该方法的特征在于:

单体组分、链转移剂和聚合引发剂三者的总重量与水性介质的总重量的比例为 46:54 至 66:34;

大于等于水性介质总量的 10% 重量的水性介质和链转移剂总量的 10~50% 重量的链转移剂预先加入到反应器中; 和

聚合是在反应温度为 90~110℃ 下进行的, 在此过程中大于等于单体组分总量的 70% 重量的单体组分, 链转移剂总量的 50~90% 重量的链转移剂和大于等于聚合引发剂总量的 80% 重量的聚合引发剂逐渐地加入到温度为 90~110℃ 的反应体系中。

(3) 一种聚丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸聚合物、或其盐, 其抗胶凝能力 A 和螯合能力 B 的乘积 $A \times B$ 大于等于 18000, 和重均分子量与数均分子量的比例为 1.5~2.8; 该聚合物是由包括在将大于等于 50% 重量的组分为丙烯酸、甲基丙烯酸或其盐的单体组分在链转移剂和聚合引发剂的存在下于水性介质中聚合的步骤的方法而制备的;

该聚合物的特征在于:

单体组分、链转移剂和聚合引发剂三者的总重量与水性介质的总重量的比例为 46:54 至 66:34;

大于等于水性介质总量的 10% 重量的水性介质和链转移剂总量的 10~50% 重量的链转移剂预先加入到反应器中; 和

聚合是在反应温度为 90~110℃ 下进行的, 在此过程中大于等于单体组分总量的 70% 重量的单体组分, 链转移剂总量的 50~90% 重量的链转移剂和大于等于聚合引发剂总量的 80% 重量的聚合引发剂逐渐地加入到温度为 90~110℃ 的反应体系中。

本发明的上述目标和其它目标以及它的优点将通过下面详细公开的内容得到完整的说明。

发明人研究了得到比通常相同的聚合物具有更窄分子量分布的聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物的每一种制备条件。结果发现:首先,聚合所采用的原料(单体组分、链转移剂、聚合引发剂和水性介质)的加料方式,一种是原料预先加入到反应器中,另一种是反应系统被加热后原料逐渐加入,在原料中优选水性介质首先加入,单体组分、链转移剂和聚合引发剂在被加热后逐渐加入;和进一步地对于链转移剂来讲,优选首先将其某一部分加入反应器中,然后再逐渐加入剩余的部分。其次,发明人研究了这些原料之间的比例,结果发现与常规的比例范围不同,单体组分、链转移剂和聚合引发剂的总量与水性介质的总量存在一个最佳的比例范围。另外,发明人详细研究了如反应温度等因素的影响,并最终完成了本发明的目标。

以下详细对本发明进行描述。

本发明采用的单体组分包括(甲基)丙烯酸(或盐)作为其主要组分。主要组分的含义是50%(重量)或更多的单体组分为(甲基)丙烯酸(或盐)。该比例优选大于等于60%(重量),更优选大于等于90%(重量),特别是100%(重量)。在单体组分中(甲基)丙烯酸(或盐)比例的增加会得到高螯合能力的聚合物。(甲基)丙烯酸(或盐)的例子包括:丙烯酸(或盐)单体,例如丙烯酸、一价金属丙烯酸盐(如丙烯酸钠、丙烯酸钾)、丙烯酸铵和二价金属丙烯酸盐(如丙烯酸镁、丙烯酸钙);甲基丙烯酸(或盐)单体,例如甲基丙烯酸、一价金属甲基丙烯酸盐(如甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸钾)、甲基丙烯酸铵和二价金属甲基丙烯酸盐(如甲基丙烯酸镁、甲基丙烯酸钙)。这些单体可各自地单独使用或相互之间组合使用。在上述例子中,优选丙烯酸(或盐)单体,特别是丙烯酸。

在本发明中,单体组分也可以包括其它与上述的(甲基)丙烯酸(或盐)单体可共聚合的单体,只要它们不破坏本发明的功效。其它单体的例子包括:不饱和一元酸单体,如巴豆酸;将上述不饱

和一元酸单体部分或完全进行中和后的中和产物，例如用一价金属、二价金属、铵或有机胺中和得到的产物；不饱和二元酸单体，如马来酸、富马酸、衣康酸、和柠康酸；将上述不饱和二元酸单体部分或完全进行中和后的中和产物，例如用一价金属、二价金属、铵或有机胺中和得到的产物；酰胺单体，如（甲基）丙烯酰胺和叔丁基（甲基）丙烯酰胺；憎水性单体，如（甲基）丙烯酸酯、苯乙烯、2-甲基苯乙烯和醋酸乙烯酯；不饱和磺酸单体，如乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸、3-烯丙氧基-2-羟基丙烷磺酸、（甲基）丙烯酸磺乙酯、（甲基）丙烯酸磺丙酯、（甲基）丙烯酸2-羟基磺丙酯和磺乙基马来酰亚胺；将上述不饱和磺酸单体部分或完全进行中和后的中和产物，例如用一价金属、二价金属、铵或有机胺中和得到的产物；含羟基的不饱和单体，如3-甲基-2-丁烯-1-醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇（异戊烯醇）、2-甲基-3-丁烯-2-醇（异戊二烯醇，isoprene alcohol）、（甲基）丙烯酸2-羟基乙酯、聚乙二醇单（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇单（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇单异戊烯基醚、聚丙二醇单异戊烯基醚、聚乙二醇单烯丙基醚、聚丙二醇单烯丙基醚、甘油单烯丙基醚、 α -羟基丙烯酸、N-羟甲基（甲基）丙烯酰胺、甘油单（甲基）丙烯酸酯和乙烯醇；阳离子性单体，如（甲基）丙烯酸二甲氨基乙酯和（甲基）丙烯酸二甲氨基丙酯；腈类单体，如（甲基）丙烯腈；含磷单体，如（甲基）丙烯酰氨基甲烷膦酸、（甲基）丙烯酰氨基甲烷膦酸甲酯和2-（甲基）丙烯酰氨基-2-甲基丙烷膦酸。这些单体可以各自地单独使用，也可以相互之间组合使用。这些单体在单体组分中的用量通常小于等于50%（重量），优选小于等于40%（重量），更优选小于等于10%（重量），特别是0%（重量）。

附带说明的是，在本发明中“单体组分”原则上是指上述的各种单体组分。但例如当采用1摩尔丙烯酸和1摩尔氢氧化钠时，通过中和有1摩尔丙烯酸钠生成，这时丙烯酸钠就被称为单体组分。

此外，当采用 1 摩尔丙烯酸和 0.5 摩尔氢氧化钠时，通过中和得到的是 0.5 摩尔丙烯酸和 0.5 摩尔丙烯酸钠的混合物，这时该混合物就被称为构成单体组分。

在本发明中所采用的聚合引发剂的具体例子包括：过氧化氢；过硫酸盐，如过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾；偶氮化合物，如 2, 2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐、4, 4'-偶氮二(4-氰基戊酸)、2, 2'-偶氮二异丁腈和 2, 2'-偶氮二(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈)；有机过氧化物，如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过乙酸、过丁二酸、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化氢和异丙苯过氧化氢；但没有特别的限制。这些聚合引发剂可以各自地单独使用，也可以相互之间组合使用。其中，特别优选使用过硫酸盐。聚合引发剂相对于单体组分的用量没有特别的限制，但以 1 摩尔单体组分采用 0.0001 ~ 0.05 摩尔引发剂较为合适。顺便提及的是，聚合反应可以通过采用还原剂，如亚硫酸(氢)盐或过渡金属盐与上述聚合引发剂共同作用而得到促进。

本发明所采用的链转移剂的具体例子包括：含硫化合物，如硫代乙醇酸、硫代乙酸和巯基乙醇；亚磷酸化合物，如亚磷酸和亚磷酸钠；次磷酸化合物，如次磷酸和次磷酸钠；醇类化合物，如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇；但没有特别的限制。这些链转移剂可以各自地单独使用，也可以相互之间组合使用。在上述具体的例子中，优选次磷酸化合物，特别是次磷酸钠。链转移剂相对于单体组分的用量没有特别的限制，但以 1 摩尔单体组分采用 0.005 ~ 0.15 摩尔链转移剂较为合适。

本发明所采用的水性介质的例子包括：水；水和水溶性溶剂的混合溶液。水溶性溶剂的例子包括：低级醇，如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇；低级酮，如丙酮和丁酮；低级醚，如二甲醚和甲乙醚。混合溶液中水的含量优选为大于等于 40% (重量)，但特别优选只采用水作介质。顺便提及的是，关于本发明的“水性介质”，其计算的前提是除单体组分、链转移剂和聚合引发剂以外的、并溶于水

中的所有组分都包括在水性介质中。例如，当每 0.5 摩尔丙烯酸采用 1 摩尔氢氧化钠时，通过中和有 0.5 摩尔水生成，剩余 0.5 摩尔的氢氧化钠。该 0.5 摩尔的氢氧化钠仍溶于水中因此计算时就把这 0.5 摩尔的氢氧化钠包括在水性介质中。另外，计算的前提是如丙烯酸和氢氧化钠中和等等而生成的水也包括在“水性介质”中。顺便提及的是，当采用水合次磷酸钠作为链转移剂时，计算应考虑链转移剂中所包含的水合水。

在本发明中单体组分、链转移剂和聚合引发剂三者的总重量与水性介质的总重量的比例应为 46:54 至 66:34，优选为 48:52 至 64:36，特别是 50:50 至 60:40。在比例小于 46:54 的情况下，得不到抗胶凝能力 (A) 和螯合能力 (B) 的较大乘积 ($A \times B$) 的本发明的聚合物，而且也得不到具有窄分子量分布的聚合物。在比例大于 66:34 的情况下，制备效率可能会降低，比如由于聚合时间可能需要延长而降低了制备效率。

在本发明中，大于等于水性介质总量的 10% (重量) 的水性介质需要预先加入到反应器中，而且该比例优选至少为 15% (重量)，特别是至少 20% (重量)。换句话说，允许小于等于水性介质总量的 90% (重量) 的水性介质不预先加入到反应器中，但随后逐渐加入到反应体系中。主要用于溶解单体组分、链转移剂和聚合引发剂的水，对应于水性介质 (即作为水性介质的主体) 逐渐加入。当预先加入到反应器中的水性介质的量小于 10% (重量) 时，将得不到具有窄分子量分布的聚合物。

另外，大于等于单体组分总量的 70% (重量) 的单体组分和大于等于聚合引发剂总量的 80% (重量) 的聚合引发剂需要逐渐加入到温度为 50~120℃ 的反应体系中，并且该比例优选为大于等于单体组分总量的 85% (重量) 的单体组分和聚合引发剂总量的 90% (重量) 的聚合引发剂，特别是大于等于单体组分总量的 90% (重量) 的单体组分和聚合引发剂总量的 95% (重量) 的聚合引发剂。换句话说，小于等于单体组分总量的 30% (重量) 的单体组分和小于等

于聚合引发剂总量的 20%（重量）的聚合引发剂可以预先加入到反应器中。当逐渐加入的单体组分的量小于 70%（重量）或逐渐加入的聚合引发剂的量小于 80%（重量）时，将得不到具有窄分子量分布的聚合物，而且也需要采用大量的聚合引发剂。

进一步地，对于链转移剂，当所得的聚合物用作洗涤剂助剂时，链转移剂总量的 0~50%（优选 1~50%）（重量）的链转移剂需要预先加入到反应器中，和大于等于链转移剂总量的 50%（优选 50~99%）（重量）的链转移剂需要逐渐加入到温度为 50~120℃ 的反应体系中。此外，当所得的聚合物用作洗涤剂助剂以外的用途时（如用作无机颜料分散剂和阻垢剂），链转移剂总量的 1~50%（重量）的链转移剂需要预先加入到反应器中，和链转移剂总量的 50~99%（重量）的链转移剂需要逐渐加入。当逐渐加入的链转移剂的量小于 50%（重量）时，将得不到具有窄分子量分布的聚合物，而且也需要采用大量的链转移剂。此外，与所有链转移剂逐渐加入的情况相比，如果部分链转移剂（小于等于 50%（重量），或当聚合物用作洗涤剂助剂以外的用途时，1~50%（重量））预先加入到反应器中，所得聚合物的分子量分布可以更窄，并且可以更节省链转移剂的用量。不论是聚合物用作洗涤剂助剂还是用作其它用途，对于链转移剂来讲，优选链转移剂总量的 5~45%、特别是链转移剂总量的 10~30%（重量）的链转移剂预先加入到反应器中，和链转移剂总量的 55~95%、特别是链转移剂总量的 70~90%（重量）的链转移剂随后逐渐加入。

在本发明中，向反应器中预先加入原料（单体组分、链转移剂、聚合引发剂和水性介质）的含义是在反应体系加热之前将原料加入到反应器中。另一方面，原料逐渐加入时的温度范围为 50~120℃ 是重要的，而且该温度范围优选为 60~115℃，特别是 90~110℃。在温度低于 50℃ 的情况下，生成的分子量就过高，抗胶凝能力大大下降。在温度高于 120℃ 的情况下，生成的分子量就过低，得不到具有高整合能力的聚合物。向反应体系中逐渐加入原料的方式可以

是连续法加料或间歇法加料。

当最终希望得到的聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物为聚(甲基)丙烯酸盐时,采用主要组分为(甲基)丙烯酸的单体组分进行聚合,并在聚合之后将所得的聚合物用碱性试剂(如氢氧化钠)进行中和,这种方法(被称为“酸型”方法)要比采用(甲基)丙烯酸盐作为单体组分进行聚合的方法(被称为“盐型”方法)更好一些,因为酸型方法比盐型方法得到的聚合物具有更窄的分子量分布。

本发明所采用的聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物,其抗胶凝能力(A)和螯合能力(B)的乘积($A \times B$)大于等于18000,优选为30000~250000,特别是70000~200000。乘积($A \times B$)小于18000的聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物,则表现出性能上的不足,例如作为洗涤剂助剂、无机颜料分散剂和阻垢剂时使用性能的不足。乘积($A \times B$)的数值越高,聚合物例如作为洗涤剂助剂、无机颜料分散剂和阻垢剂时的使用性能就越好。但是,在试图制备乘积($A \times B$)超过250000的聚合物的情况下,聚合物的生成效率则例如因为制备时间的延长或因为聚合温度需要进行严格的控制而变得较低。按照本发明上述方法可制备乘积($A \times B$)大于等于18000的聚合物。当本发明制备方法所要求的上述所有条件未被满足时,将得不到乘积($A \times B$)大于等于18000的聚合物,因此也得不到具有例如作为洗涤剂助剂、无机颜料分散剂和阻垢剂时所要求的足够功能的聚合物。

只要乘积($A \times B$)大于等于18000,本发明所采用的聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物对抗胶凝能力(A)并无特别要求,但抗胶凝能力(A)优选至少为70,特别是80。此外,螯合能力(B)优选至少为150,特别是至少210。

顺便提及的是,抗胶凝能力(A)和螯合能力(B)是按照本说明书“优选实施方案详细说明”所描述的测试方法进行测定的。抗胶凝能力(A)没有单位,螯合能力(B)的单位为(毫克 CaCO_3 /克, mgCaCO_3/g)。

本发明所采用的聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物具有窄的分子量分布, 定义为重均分子量/数均分子量的分子量分布的范围为 1.5~2.8, 优选为 1.5~1.8。分子量分布超过 2.8 的聚合物, 其抗胶凝能力和螯合能力较差。分子量分布低于 1.5 的聚合物则需要较长的制备时间或严格的温度控制, 因此可能无法在低成本下得到该聚合物。在所述的制备方法中预先将部分(1~50%(重量))链转移剂加入到反应器中可以容易地制备分子量分布为 1.5~1.8 的聚合物。特别是当聚合物用作除洗涤剂助剂以外的其它用途(例如作为无机颜料分散剂或阻垢剂)时, 分子量分布尤其要求窄一些。

聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物的重均分子量优选为 1000~100000, 特别是 2000~50000。特别地, 如果聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物是由含有大于等于 90%(重量)(甲基)丙烯酸(或盐)单体的单体组分制备的, 并且聚合物的重均分子量为 1000~100000, 以及进一步地, 如果聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物是由含有 100%(重量)(甲基)丙烯酸(或盐)单体的单体组分制备的, 并且聚合物的重均分子量为 2000~50000, 那么就很容易得到乘积($A \times B$)大于等于 18000 的聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物。

此外, 当聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物用作洗涤剂助剂时, 聚合物的重均分子量优选为 2000~100000, 特别是 3000~10000。当聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物用作无机颜料分散剂时, 聚合物的重均分子量优选为 2000~50000, 特别是 3000~30000。当聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物用作阻垢剂时, 聚合物的重均分子量优选为 1000~30000, 特别是 2000~10000。

此外, 如上所述, 在本发明中聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物优选在采用次磷酸化合物作为链转移剂下进行制备。在这种情况下, 所得的聚合物在其分子中含有由次磷酸化合物而带来的磷原子。

本发明的聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物与通常的聚(甲基)

丙烯酸（或盐）聚合物具有相同的用途，但特别是当用作洗涤剂助剂、无机颜料分散剂和阻垢剂时，前者具有更好的效果。

本发明的洗涤剂助剂含有上述本发明的聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物。

即使是聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物单独用作洗涤剂助剂时，本发明的洗涤剂助剂也具有较高的功效。但如果1~1000份（重量）聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物与100份（重量）无机助剂共同使用时，表现出的功效则特别地大。聚合物的用量小于1份（重量）时，表现出的洗涤作用基本上与只采用无机助剂时一样低。另外，即使聚合物的用量超过1000份（重量），也看不到出现有更高的功效。

可用于本发明的无机助剂的例子包括沸石和三聚磷酸钠（STPP）。

本发明的无机颜料分散剂含有上述本发明的聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物。

即使是聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物单独用作无机颜料分散剂时，本发明的无机颜料分散剂也具有较高的功效。但这种无机颜料分散剂根据需要进一步还可含有其它分散剂（例如有机分散剂、无机分散剂如六偏磷酸盐和焦磷酸盐）。

本发明的无机颜料分散剂可用于分散无机颜料，例如高岭土、粘土、天然钙、各种碳酸钙（合成碳酸钙）、二氧化钛、硫酸钙、硫酸钡、缎光白、氧化铁红、锌白和氢氧化铝。

本发明的阻垢剂含有上述本发明的聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物。

即使是聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物单独用作阻垢剂时，本发明的阻垢剂也具有较高的功效。但这种阻垢剂根据需要还可含有其它添加剂。

本发明的阻垢剂可以直接加入到例如冷水体系和沸水体系的水体系中。在阻垢剂还含有除上述聚合物以外的其它组分的情况下，

阻垢剂的组分可以相互之间独自地加入水体系中。

本发明的阻垢剂可用于防止和除去各种水垢，例如碳酸钙、磷酸钙、硫酸钡、硫酸钙、亚硫酸钙、硅酸钙、硅酸镁、氢氧化镁、氢氧化锌、磷酸锌、碱式碳酸锌、硅石和铁盐。

本发明能够提供具有窄分子量分布，并且抗胶凝能力和螯合能力俱佳的聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物。含有这种聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物的洗涤剂助剂、无机颜料分散剂和阻垢剂具有优异的功效。

通过以下一些优选实施方案的实施例（合成实验实施例）与非本发明的比较实施例进行比较，本发明将在下文中得到更具体的说明。但是本发明并不受这些实施例的限制。

实施例

在实施例和比较实施例中，除非特别指出，“份”和“%”均以重量计。

在本发明中分子量、分子量分布、抗胶凝能力(A)和螯合能力(B)的测定方法如下。

<分子量和分子量分布>

对于聚（甲基）丙烯酸（或盐）聚合物，其分子量和分子量分布（D值）是用GPC进行测定的。测定条件如下：

泵：L-7100（Hitachi Seisakusho 有限公司制造）；

载液：将超纯水加入到 34.5 克十二水合磷酸氢二钠和 46.2 克二水合磷酸二氢钠中，并调节至总重量为 5000 克后所得的水溶液；

流速：0.5 毫升/分钟；

柱：一根 GF-7MHQ 水性 GPC 柱（Showa Denko 公司制造）；

检测器：紫外检测器，波长 214 纳米，L-7400 型（Hitachi Seisakusho 有限公司制造）；

分子量标准样品：聚丙烯酸钠（Sowa Kagaku 公司制造）。

<抗胶凝能力的测定方法>

制备 1% 聚（甲基）丙烯酸钠水溶液。将超纯水加入到 7.42 克硼酸、1.75 克氯化钠和 7.63 克十水合硼酸钠中，并调节总重为 1000

克，得到硼酸缓冲水溶液。将超纯水加入到 0.735 克二水合氯化钙中，并调节总重为 5000 克，得到氯化钙水溶液。

然后，将 250 克超纯水、10 克上述硼酸缓冲水溶液、250 克上述氯化钙水溶液和 5 克上述 1% 聚（甲基）丙烯酸钠水溶液加入到一个容积为 500 毫升的烧杯中并充分进行混合。然后盖上烧杯，放在一个自动调温器（其内部温度预先调节到 90℃）中并静置 1 小时。随后立即将所得的水溶液倒出烧杯，并加入到一个池长度为 5 厘米的石英池中，以测定水溶液在 380 纳米波长下的吸光度 a。

另外，将 500 克超纯水、10 克上述硼酸缓冲水溶液和 5 克上述 1% 聚（甲基）丙烯酸钠水溶液加入到一个容积为 500 毫升的烧杯中并充分进行混合。然后盖上烧杯，放在一个自动调温器（其内部温度预先调节到 90℃）中并静置 1 小时。随后立即将所得的水溶液倒出烧杯并加入到一个池长度为 5 厘米的石英池中以测定水溶液在 380 纳米波长下的吸光度 b。换句话说，测定没有氯化钙水溶液存在下的吸光度 b 作为空白。

然后，按照下面等式由上述吸光度 a 和吸光度 b 来计算抗胶凝能力：

$$\text{抗胶凝能力} = 1 / (\text{吸光度 } a - \text{吸光度 } b)$$

<整合能力的测定方法>

将 50 克 0.001 摩尔/升氯化钙水溶液加入到一个容积为 100 毫升的烧杯中，并向其中加入 10 毫克聚（甲基）丙烯酸盐。然后用氢氧化钠稀溶液将所得溶液的 pH 值调节到 9~11。随后，在搅拌下将 1 毫升浓度为 4 摩尔/升的氯化钾水溶液作为钙离子电极稳定剂加入其中。

用一台离子分析器（EA920 型，OLION 公司制造）来测定游离的钙离子，用钙离子电极（93-20 型，OLION 公司制造）来计量测定每克聚（甲基）丙烯酸盐所整合的碳酸钙形式的钙离子的毫克数（整合能力）。整合能力的单位为“毫克碳酸钙/克”（“mgCaCO₃/g”）。

聚(甲基)丙烯酸(或盐)聚合物的合成实施例见下面的实施例 A-1~10 和比较实施例 A-1~7。顺便提及的是,对于实施例 A-1~10 中的实施例 A-1、8 和 9,1~50% 链转移剂被预先加入到反应器中,然后将剩余部分逐渐加入,所以所得聚合物作为洗涤剂助剂的用途和其它用途都包含在本发明的合成实验实施例中。对于实施例 A 系列中除实施例 A-1、8 和 9 以外的实施例,100% 链转移剂被逐渐加入,所以所得聚合物作为洗涤剂助剂的用途包含在本发明的合成实验实施例中,但它们的其它用途则不包括于其中。对于比较实施例 A-1~7 所得的聚合物,它们的作为洗涤剂助剂的用途或其它用途都不包括在本发明的合成实施例中。

(实施例 A-1)

首先,将 805.5 份经离子交换处理的水和 40.1 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液加入到一个配有搅拌器和冷凝器的容积为 5 升的 SUS316 型可分离的烧瓶中,并随后在搅拌下将温度升至体系的沸腾温度(100℃)。

通过不同的滴加入口向其中分别滴加下列原料:2126.1 份 80% 丙烯酸水溶液(含 1700.9 份丙烯酸和 425.2 份经离子交换处理的水),112.4 份 15% 过硫酸钠水溶液(含 16.86 份过硫酸钠和 95.54 份经离子交换处理的水),和 160.2 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液(含 70.11 份单水合次磷酸钠和 90.09 份经离子交换处理的水),其中:80% 丙烯酸水溶液、15% 过硫酸钠水溶液和 45% 单水合次磷酸钠水溶液的滴加时间分别为 180 分钟、185 分钟和 180 分钟;过硫酸钠的用量为每 1 摩尔丙烯酸 0.003 摩尔;单水合次磷酸钠的总用量为每 1 摩尔丙烯酸 0.036 摩尔;单体组分、链转移剂和聚合引发剂的总量与水性介质的总量的比例为 56:44;起始加入反应器中的水性介质的量占水性介质总量的 58%;起始加入反应器中的单水合次磷酸钠的量占单水合次磷酸钠总量的 20%;和在滴加过程中反应温度保持在系统的沸腾温度(100~105℃)。

滴加结束后,将体系温度在与前相同的温度下保持 5 分钟以使

反应转化完全，由此得到聚丙烯酸（1）。

对于聚丙烯酸（1），按照前述的方法测定其分子量和分子量分布（D值）。其结果列于表1中。

（实施例 A-2）

首先，将 805.5 份经离子交换处理的水加入到与实施例 A-1 所采用的相同的聚合容器中，并随后在搅拌下将温度升至体系的沸腾温度（100℃）。

通过不同的滴加入口向其中分别滴加下列原料：2126.1 份 80% 丙烯酸水溶液（含 1700.9 份丙烯酸和 425.2 份经离子交换处理的水），112.4 份 15% 过硫酸钠水溶液（含 16.86 份过硫酸钠和 95.54 份经离子交换处理的水），和 250.4 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液（含 112.7 份单水合次磷酸钠和 137.7 份经离子交换处理的水），其中：80% 丙烯酸水溶液、15% 过硫酸钠水溶液和 45% 单水合次磷酸钠水溶液的滴加时间分别为 180 分钟、185 分钟和 180 分钟；过硫酸钠的用量为每 1 摩尔丙烯酸 0.003 摩尔；单水合次磷酸钠的总用量为每 1 摩尔丙烯酸 0.045 摩尔；单体组分、链转移剂和聚合引发剂的总量与水性介质的总量的比例为 56:44；起始加入反应器中的水性介质的量占水性介质总量的 55%；和在滴加过程中反应温度保持在系统的沸腾温度（100~105℃）。

滴加结束后，将体系温度在与前相同的温度下保持 5 分钟以使反应转化完全，由此得到聚丙烯酸（2）。

对于聚丙烯酸（2），按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布（D值）。其结果列于表1中。

（实施例 A-3）

按照与实施例 A-2 相同的聚合反应来制备聚丙烯酸（3），除了在起始加料时用 1172 份经离子交换处理的水来代替 805.5 份经离子交换处理的水。对于聚丙烯酸（3），按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布（D值）。其结果列于表1中。

（实施例 A-4）

按照与实施例 A-2 相同的聚合反应来制备聚丙烯酸(4),除了起始加料时用 1405.6 份经离子交换处理的水来代替 805.5 份经离子交换处理的水。对于聚丙烯酸(4),按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布(D 值)。其结果列于表 1 中。

(实施例 A-5)

按照与实施例 A-2 相同的聚合反应来制备聚丙烯酸(5),除了起始加料时用 305 份经离子交换处理的水来代替 805.5 份经离子交换处理的水。对于聚丙烯酸(5),按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布(D 值)。其结果列于表 1 中。

(实施例 A-6)

按照与实施例 A-2 相同的聚合反应来制备丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物(6),除了用 2126.1 份 80% 摩尔比为 6/4 的丙烯酸/甲基丙烯酸水溶液来代替 2126.1 份 80% 丙烯酸水溶液。对于丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物(6),按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布(D 值)。其结果列于表 1 中。

(实施例 A-7)

首先,将 482.6 份经离子交换处理的水加入到与实施例 A-1 所采用的相同的聚合容器中,并随后在搅拌下将温度升至体系的沸腾温度(100℃)。

通过不同的滴加入口向其中分别滴加下列原料: 2126.1 份 80% 丙烯酸水溶液(含 1700.9 份丙烯酸和 425.2 份经离子交换处理的水), 112.4 份 15% 过硫酸钠水溶液(含 16.9 份过硫酸钠和 95.5 份经离子交换处理的水), 250.4 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液(含 112.7 份单水合次磷酸钠和 137.7 份经离子交换处理的水), 和 1870.2 份 48% 氢氧化钠水溶液,其中: 80% 丙烯酸水溶液、15% 过硫酸钠水溶液、45% 单水合次磷酸钠水溶液和 48% 氢氧化钠水溶液的滴加时间分别为 180 分钟、185 分钟、180 分钟和 180 分钟; 过硫酸钠的用量为每 1 摩尔丙烯酸 0.003 摩尔; 单水合次磷酸钠的总用量为每 1 摩尔丙烯酸 0.045 摩尔; 氢氧化钠的用量为每 1 摩尔丙烯

酸 0.95 摩尔；单体组分、链转移剂和聚合引发剂的总量与水性介质的总量的比例为 48:52；起始加入反应器中的水性介质的量占水性介质总量的 19%；和在滴加过程中反应温度保持在系统的沸腾温度（100~105℃）。

滴加结束后，将体系温度在与前相同的温度下保持 5 分钟以使反应转化完全，由此得到聚丙烯酸钠（7）。对于聚丙烯酸钠（7），按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布（D 值）。其结果列于表 1 中。

（实施例 A-8）

按照与实施例 A-1 相同的聚合反应来制备聚丙烯酸（8），除了在起始加料时用 10.0 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液来代替 40.1 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液，和在滴加时用 190.3 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液来代替 160.2 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液。对于聚丙烯酸（8），按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布（D 值）。其结果列于表 1 中。

（实施例 A-9）

按照与实施例 A-1 相同的聚合反应来制备聚丙烯酸（9），除了在起始加料时用 90.1 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液来代替 40.1 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液，和在滴加时用 110.2 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液来代替 160.2 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液。对于聚丙烯酸（9），按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布（D 值）。其结果列于表 1 中。

（实施例 A-10）

按照与实施例 A-2 相同的聚合反应来制备聚丙烯酸（10），除了用 88.5 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液（含 37.6 份单水合次磷酸钠和 45.9 份经离子交换处理的水）来代替 250.4 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液。对于聚丙烯酸（10），按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布（D 值）。其结果列于表 1 中。

（比较实施例 A-1）

按照与实施例 A-2 相同的聚合反应来制备比较聚丙烯酸 (1), 除了在起始加料时用 1671.2 份经离子交换处理的水来代替 805.5 份经离子交换处理的水。对于比较聚丙烯酸 (1), 按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布 (D 值)。其结果列于表 2 中。

(比较实施例 A-2)

按照与实施例 A-2 相同的聚合反应来制备比较聚丙烯酸 (2), 除了 250.4 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液不是通过滴加, 而是在起始时就加入到反应器中, 换句话说, 用 805.5 份经离子交换处理的水和 250.4 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液的混合物来作为起始加入的原料。对于比较聚丙烯酸 (2), 按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布 (D 值)。其结果列于表 2 中。

(比较实施例 A-3)

首先, 将 805.5 份经离子交换处理的水, 850.4 份 80% 丙烯酸水溶液 (占单体总量的 40%), 33.7 份 15% 过硫酸钠水溶液 (占过硫酸钠总量的 30%) 和 150.2 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液 (占单水合次磷酸钠总量的 60%) 加入到与实施例 A-1 所采用的相同的聚合容器中, 并随后在搅拌下将温度缓慢地升至体系的沸腾温度 (103℃)。

通过不同的滴加入口向其中分别滴加下列原料: 1275.7 份 80% 丙烯酸水溶液 (占单体总量的 60%), 78.7 份 15% 过硫酸钠水溶液 (占过硫酸钠总量的 70%), 和 100.1 份 45% 单水合次磷酸钠水溶液 (占单水合次磷酸钠总量的 40%), 其中: 80% 丙烯酸水溶液、15% 过硫酸钠水溶液和 45% 单水合次磷酸钠水溶液的滴加时间分别为 180 分钟、185 分钟和 180 分钟; 过硫酸钠的用量为每 1 摩尔丙烯酸 0.003 摩尔; 单水合次磷酸钠的总用量为每 1 摩尔丙烯酸 0.045 摩尔; 单体组分、链转移剂和聚合引发剂的总量与水性介质的总量的比例为 56:44; 起始加入反应器中的水性介质的量占水性介质总量的 74%; 和在滴加过程中反应温度保持在系统的沸腾温度 (103~

105℃)。

滴加结束后,将体系温度在与前相同的温度下保持 5 分钟以使反应转化完全,由此得到比较聚丙烯酸(3)。对于比较聚丙烯酸(3),按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布(D 值)。其结果列于表 2 中。

(比较实施例 A-4)

按照与实施例 A-7 相同的聚合反应来制备比较聚丙烯酸钠(4),除了在起始加料时用 922.7 份经离子交换处理的水来代替 482.6 份经离子交换处理的水。对于比较聚丙烯酸钠(4),按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布(D 值)。其结果列于表 2 中。

(比较实施例 A-5)

按照与实施例 A-7 相同的聚合反应来制备比较聚丙烯酸钠(5),除了在起始加料时用 190.0 份经离子交换处理的水来代替 482.6 份经离子交换处理的水。对于比较聚丙烯酸钠(5),按照与实施例 A-1 相同的方法测定其分子量和分子量分布(D 值)。其结果列于表 2 中。

(比较实施例 A-6)

首先,将 611.5 份经离子交换处理的水加入到与实施例 A-1 所采用的相同的聚合容器中,并随后在搅拌下将温度缓慢地升至体系的沸腾温度(100℃)。

通过不同的滴加入口向其中分别滴加下列原料:3049.5 份 37% 丙烯酸钠水溶液和 100.1 份 15% 过硫酸钠水溶液,其中:37% 丙烯酸钠水溶液和 15% 过硫酸钠水溶液的滴加时间分别为 180 分钟和 185 分钟;单体组分、链转移剂和聚合引发剂的总量与水性介质的总量的比例为 30:70;起始加入反应器中的水性介质的量占水性介质总量的 23%;和在滴加过程中反应温度保持在系统的沸腾温度(100~102℃)。滴加结束后,将体系温度在与前相同的温度下保持 5 分钟以使反应转化完全,由此得到比较聚丙烯酸钠(6)。对于

比较聚丙烯酸钠(6),按照与实施例A-1相同的方法测定其分子量和分子量分布(D值)。其结果列于表2中。

(比较实施例A-7)

按照与实施例A-1相同的聚合反应来制备比较聚丙烯酸(7),除了在起始加料时用120.2份45%单水合次磷酸钠水溶液来代替40.1份45%单水合次磷酸钠水溶液,和在滴加时用80.1份45%单水合次磷酸钠水溶液来代替160.2份45%单水合次磷酸钠水溶液。对于比较聚丙烯酸(7),按照与实施例A-1相同的方法测定其分子量和分子量分布(D值)。其结果列于表2中。

表1

	制备条件							分子量及分子量分布		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	类型	Mw	Mn	Mw/Mn
实施例 A-1	56:44	58	100	80	100	100~ 105	酸型	6,357	3,739	1.70
实施例 A-2	56:44	55	100	100	100	100~ 105	酸型	5,234	2,829	1.85
实施例 A-3	50:50	64	100	100	100	100~ 104	酸型	5,016	1,929	2.60
实施例 A-4	47:53	68	100	100	100	100~ 103	酸型	4,934	1,787	2.76
实施例 A-5	64:36	32	100	100	100	100~ 107	酸型	6,446	2,518	2.56
实施例 A-6	56:44	55	100	100	100	100~ 105	酸型	5,316	2,291	2.32
实施例 A-7	56:44	19	100	100	100	100~ 105	盐型	5,598	2,195	2.55
实施例 A-8	56:44	57	100	95	100	100~ 105	酸型	6,516	3,640	1.79
实施例 A-9	56:44	60	100	55	100	100~ 105	酸型	6,139	3,355	1.83
实施例 A-10	56:44	59	100	100	100	100~ 105	酸型	12,156	4,469	2.72

(1) 单体组分、链转移剂和聚合引发剂三者的总量与水性介质总量

的比例

- (2) 起始加入的水性介质的量(重量%)
- (3) 滴加的单体组分的量(重量%)
- (4) 滴加的链转移剂的量(重量%)
- (5) 滴加的聚合引发剂的量(重量%)
- (6) 在滴加和聚合过程中反应体系的温度(℃)

表 2

	制备条件							分子量及分子量分布		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	类型	Mw	Mn	Mw/Mn
比较实施 例 A-1	44:56	72	100	100	100	100- 103	酸型	4,837	1,602	3.02
比较实施 例 A-2	56:44	64	100	0	100	100- 105	酸型	8,621	2,550	3.38
比较实施 例 A-3	56:44	74	60	40	70	100- 105	酸型	12,115	2,912	4.16
比较实施 例 A-4	44:56	31	100	100	100	100- 105	盐型	5,692	1,830	3.11
比较实施 例 A-5	50:50	8	100	100	100	100- 106	盐型	6,748	2,032	3.32
比较实施 例 A-6	30:70	23	100	100	100	100- 102	盐型	6,191	2,098	2.95
比较实施 例 A-7	56:44	61	100	40	100	100- 105	酸型	6,442	2,651	2.43

(1) 单体组分、链转移剂和聚合引发剂三者的总量与水性介质总量的比例

- (2) 起始加入的水性介质的量(重量%)
- (3) 滴加的单体组分的量(重量%)
- (4) 滴加的链转移剂的量(重量%)

(5) 滴加的聚合引发剂的量(重量%)

(6) 在滴加和聚合过程中反应体系的温度(℃)

在下面的实施例 A-11~20 和比较实施例 A-8~14 中,对实施例 A-1~10 和比较实施例 A-1~7 中所得的聚合物测定它们的抗胶凝能力(A)和螯合能力(B)。所有的聚合物都是以其完全中和的盐的形式进行测定的。这样做的原因并不是聚合物只有在完全中和的盐的形式下才表现出预期的抗胶凝能力(A)或螯合能力(B),而是为了在同样的活性组分下相互之间便于进行比较。

(实施例 A-11)

将 48% 氢氧化钠水溶液加入到聚丙烯酸(1)(在实施例 A-1 中制备得到)水溶液中,调节其 pH 值为 9.0 以完全中和聚丙烯酸(1),由此得到聚丙烯酸钠(1)。

聚丙烯酸钠(1)的抗胶凝能力(A)为 560,和聚丙烯酸钠(1)的螯合能力(B)为 290 毫克碳酸钙/克。此外,(A)和(B)的乘积为 162400。

(实施例 A-12~16)

按照与实施例 A-11 相同的方式来测定抗胶凝能力(A)、螯合能力(B)以及(A)和(B)的乘积,除了采用将聚(甲基)丙烯酸(2)~(6)(在实施例 A-2~6 中制备得到)用氢氧化钠完全中和而制备的聚(甲基)丙烯酸盐(2)~(6)。其结果列于表 3 中。

(实施例 A-17)

按照与实施例 A-11 相同的方式来测定抗胶凝能力(A)、螯合能力(B)以及(A)和(B)的乘积,除了采用实施例 A-7 所得到的聚(甲基)聚丙烯酸钠(7)。其结果列于表 3 中。

(实施例 A-18~20)

按照与实施例 A-11 相同的方式来测定抗胶凝能力(A)、螯合能力(B)以及(A)和(B)的乘积,除了采用将聚(甲基)丙烯酸(8)~(10)(在实施例 A-8~10 中制备得到)用氢氧化钠完全

中和而制备的聚(甲基)丙烯酸盐(8)~(10)。其结果列于表3中。

(比较实施例 A-8~10)

按照与实施例 A-11 相同的方式来测定抗胶凝能力(A)、螯合能力(B)以及(A)和(B)的乘积,除了采用将比较聚(甲基)丙烯酸(1)~(3)(在比较实施例 A-1~3 中制备得到)用氢氧化钠完全中和而制备的比较聚(甲基)丙烯酸盐(1)~(3)。其结果列于表4中。

(比较实施例 A-11~13)

按照与实施例 A-11 相同的方式来测定抗胶凝能力(A)、螯合能力(B)以及(A)和(B)的乘积,除了采用在比较实施例 A-4~6 中所得到的比较聚(甲基)丙烯酸钠(4)~(6)。其结果列于表4中。

(比较实施例 A-14)

按照与实施例 A-11 相同的方式来测定抗胶凝能力(A)、螯合能力(B)以及(A)和(B)的乘积,除了采用将比较聚(甲基)丙烯酸(7)(在比较实施例 A-7 中制备得到)用氢氧化钠完全中和而制备的比较聚(甲基)丙烯酸盐(7)。其结果列于表4中。

表 3

	采用的聚(甲基)丙烯酸 (或盐)	抗胶凝能力 (A)	螯合能力 (B)	乘积 (A) × (B)
实施例 A-11	实施例 A-1 聚合物的 完全的钠盐	560	290	162,400
实施例 A-12	实施例 A-2 聚合物的 完全的钠盐	490	280	137,200
实施例 A-13	实施例 A-3 聚合物的 完全的钠盐	220	270	59,400
实施例 A-14	实施例 A-4 聚合物的 完全的钠盐	130	260	33,800
实施例 A-15	实施例 A-5 聚合物的 完全的钠盐	320	290	92,800
实施例 A-16	实施例 A-6 聚合物的 完全的钠盐	230	210	48,300
实施例 A-17	实施例 A-7 的聚合物	160	240	38,400
实施例 A-18	实施例 A-8 聚合物的 完全的钠盐	520	290	150,800
实施例 A-19	实施例 A-9 聚合物的 完全的钠盐	500	290	145,000
实施例 A-20	实施例 A-10 聚合物的 完全的钠盐	230	80	18,400

表 4

	采用的聚(甲基)丙烯酸 (或盐)	抗胶凝能力 (A)	螯合能力 (B)	乘积 (A) × (B)
比较实施例 A-8	比较实施例 A-1 聚合物的完全的钠盐	70	250	17,500
比较实施例 A-9	比较实施例 A-2 聚合物的完全的钠盐	45	280	12,600
比较实施例 A-10	比较实施例 A-3 聚合物的完全的钠盐	55	220	12,100
比较实施例 A-11	比较实施例 A-4 的聚合物	65	240	15,600
比较实施例 A-12	比较实施例 A-5 的聚合物	32	290	9,280
比较实施例 A-13	比较实施例 A-6 的聚合物	66	210	13,860
比较实施例 A-14	比较实施例 A-7 聚合物的完全的钠盐	74	230	17,020

在下面的实施例 B-1~14 和比较实施例 B-1~8 中,评价实施例 A-1~10 和比较实施例 A-1~7 所得的聚合物的抑制再污染能力。如前所述,对于实施例 A-1~10 所得的聚合物,它们的作为洗涤剂助剂的用途包含在本发明的合成实验实施例中。但对于比较实施例 A-1~7 所得的聚合物,它们的即使作为洗涤剂助剂的用途都不包括在本发明中。

(实施例 B-1)

由聚丙烯酸(1)(由实施例 A-1 制备得到)的完全中和而得到的聚丙烯酸钠(1)的抑制再污染能力按照下面的方法进行测定:

<抑制再污染能力>

首先制备以下溶液:

(a) 硬水: 将经过离子交换处理的水加入到 1.47 克二水合氯化钙中, 并调节总量为 5000 克而得到溶液 (该溶液含有碳酸钙形式的钙离子的浓度为 200 ppm);

(b) 5% 碳酸钠水溶液;

(c) 5% LAS (线型链烷基苯磺酸的钠盐) 水溶液;

(d) 1% 聚丙烯酸钠 (1) 水溶液。

将一升溶液 (a) 和 1 克粘土 (JIS 试验粉末 # 1.7) 加入到一个 Terg-0-Tometer 罐中 (温度调节至 25℃) 并随后以 100 转/分的速度搅拌 1 分钟。

然后向其中加入一块白色棉布 (5 厘米 × 5 厘米), 并随即搅拌 1 分钟。之后, 加入 4 克溶液 (b)、4 克溶液 (c)、0.15 克沸石 A4 粉末和 5 克溶液 (d), 并随后在 100 转/分的速度下将所得混合物搅拌 10 分钟, 其中含有沸石和聚丙烯酸钠 (1) 的助剂的总量为 0.20 份, 和对每 100 份沸石而言, 所加入的聚丙烯酸钠 (1) 的量为 33.3 份。搅拌结束后将白色棉布上的水拧干, 并除去罐中吸附的粘土。然后, 将 1 升温度为 25℃ 的水加入罐中, 并随后加入上述的白色棉布, 然后在 100 转/分的速度下搅拌漂洗 2 分钟。此漂洗过程进行两次。

将上述操作重复三次, 然后将白色棉布干燥, 与此同时用一块铁将其皱褶压平。用一台色差计测量干燥白色棉布的白度 (1)。另外, 用色差计也测量未试验白色棉布的白度 (2)。由此计算白度的降低值 (2) - (1)。用 10 块白色棉布进行上述操作, 并计算平均白度降低值 (I)。另外在没有溶液 (d) 的存在下进行同样的操作以计算平均白度降低值 (II) 作为空白。按照下面的等式来计算抑制再污染能力。其结果列于表 5 中。

$$\text{抑制再污染能力} = ((\text{II}) - (\text{I})) / (\text{II}) \times 100$$

(实施例 B-2)

按照与实施例 B-1 相同的方式来计算抑制再污染能力, 除了用

三聚磷酸钠（STPP）来代替沸石。其结果列于表5中。

（实施例 B-3）

按照与实施例 B-1 相同的方式来计算抑制再污染能力，除了用采用氢氧化钠完全中和聚丙烯酸（2）（由实施例 A-2 制备得到）而制备的聚丙烯酸钠（2）来代替聚丙烯酸钠（1）。其结果列于表5中。

（实施例 B-4）

按照与实施例 B-3 相同的方式来计算抑制再污染能力，除了用三聚磷酸钠（STPP）来代替沸石。其结果列于表5中。

（实施例 B-5~6）

按照与实施例 B-3 相同的方式来计算抑制再污染能力，除了所采用的沸石与聚丙烯酸钠（2）的比例为表5所示的数值。其结果列于表5中。

（实施例 B-7~10）

按照与实施例 B-1 相同的方式来计算抑制再污染能力，除了用采用氢氧化钠完全中和聚（甲基）丙烯酸（3）~（6）（由实施例 A-3~6 制备得到）而制备的聚（甲基）丙烯酸盐（3）~（6）来代替聚丙烯酸钠（1）。其结果列于表5中。

（实施例 B-11）

按照与实施例 B-1 相同的方式来计算抑制再污染能力，除了用实施例 A-7 制备得到的聚（甲基）丙烯酸钠（7）来代替聚丙烯酸钠（1）。其结果列于表5中。

（实施例 B-12~14）

按照与实施例 B-1 相同的方式来计算抑制再污染能力，除了用采用氢氧化钠完全中和聚（甲基）丙烯酸（8）~（10）（由实施例 A-8~10 制备得到）而制备的聚（甲基）丙烯酸盐（8）~（10）来代替聚丙烯酸钠（1）。其结果列于表5中。

（比较实施例 B-1~3）

按照与实施例 B-1 相同的方式来计算抑制再污染能力，除了用

采用氢氧化钠完全中和比较聚(甲基)丙烯酸(1)~(3)(由比较实施例A-1~3制备得到)而制备的比较聚(甲基)丙烯酸盐(1)~(3)来代替聚丙烯酸钠(1)。其结果列于表6中。

(比较实施例B-4~6)

按照与实施例B-1相同的方式来计算抑制再污染能力,除了用由比较实施例A-4~6制备得到的比较聚(甲基)丙烯酸钠(4)~(6)来代替聚丙烯酸钠(1)。其结果列于表6中。

(比较实施例B-7)

按照与实施例B-1相同的方式来计算抑制再污染能力,除了用采用氢氧化钠完全中和比较聚(甲基)丙烯酸(7)(由比较实施例A-7制备得到)而制备的比较聚(甲基)丙烯酸盐(7)来代替聚丙烯酸钠(1)。其结果列于表6中。

(比较实施例B-8)

按照与实施例B-1相同的方式来计算抑制再污染能力,除了只采用0.2份沸石作为助剂。其结果列于表6中。

表 5

	无机助剂(1)		聚(甲基)丙烯酸盐(2)		(1)/(2)	抑制再污染能力
	种类	添加量 (份)	种类	添加量(份)		
实施例 B-1	沸石	0.15	实施例 A-1 聚合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	87
实施例 B-2	STPP	0.15	实施例 A-1 聚合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	89
实施例 B-3	沸石	0.15	实施例 A-2 聚合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	85
实施例 B-4	STPP	0.15	实施例 A-2 聚合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	87
实施例 B-5	沸石	0.198	实施例 A-2 聚合物的完全钠盐	0.002	100/1.0	64
实施例 B-6	沸石	0.019	实施例 A-2 聚合物的完全钠盐	0.181	100/953	88
实施例 B-7	沸石	0.15	实施例 A-3 聚合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	74
实施例 B-8	沸石	0.15	实施例 A-4 聚合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	68
实施例 B-9	沸石	0.15	实施例 A-5 聚合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	79
实施例 B-10	沸石	0.15	实施例 A-6 聚合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	82
实施例 B-11	沸石	0.15	实施例 A-7 的聚合物	0.05	100/33.3	77
实施例 B-12	沸石	0.15	实施例 A-8 聚合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	86

实施例 B- 13	沸石	0.15	实施例 A-9 聚合 物的完全钠盐	0.05	100/33.3	85
实施例 B- 14	沸石	0.15	实施例 A-10 聚 合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	66

表 6

	无机助剂(1)		比较聚(甲基)丙烯酸盐(3)		(1)/(3)	抑制再污染能力
	种类	添加量 (份)	种类	添加量 (份)		
比较实施例 B-1	沸石	0.15	比较实施例 A-1 聚合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	56
比较实施例 B-2	沸石	0.15	比较实施例 A-2 聚合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	52
比较实施例 B-3	沸石	0.15	比较实施例 A-3 聚合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	22
比较实施例 B-4	沸石	0.15	比较实施例 A-4 的聚合物	0.05	100/33.3	45
比较实施例 B-5	沸石	0.15	比较实施例 A-5 的聚合物	0.05	100/33.3	37
比较实施例 B-6	沸石	0.15	比较实施例 A-6 的聚合物	0.05	100/33.3	33
比较实施例 B-7	沸石	0.15	比较实施例 A-7 聚合物的完全钠盐	0.05	100/33.3	55
比较实施例 B-8	沸石	0.20	不添加	0	100/0	5

在下面的实施例 C-1~3 和比较实施例 C-1~14 中, 评价实施例 A-1~10 和比较实施例 A-1~7 所得的聚合物的无机颜料分散能力。如前所述, 对于实施例 A-1~10 中的实施例 A-1、8 和 9, 1~

50% 链转移剂被预先加入到反应器中，然后剩余部分逐渐加入，所以所得聚合物作为无机颜料分散剂或作为阻垢剂的用途包含在本发明的合成实验实施例中。对于实施例 A 系列中除实施例 A-1、8 和 9 以外的实施例，100% 链转移剂被逐渐加入，所以所得聚合物作为无机颜料分散剂的用途或作为阻垢剂的用途都不包含在本发明中。对于比较实施例 A-1~7 所得的聚合物，它们的作为无机颜料分散剂的用途或作为阻垢剂的用途都不包括在本发明中。

（实施例 C-1）

用氢氧化钠将由实施例 A-1 制备得到的聚丙烯酸（1）完全中和至 pH 值为 9.0。对于由此种方式而得到的中和产物，按照下面的方法测定其无机颜料分散能力和阻垢能力。结果列于表 7 中。

〈无机颜料分散能力〉

首先，将 0.6 克聚（甲基）丙烯酸盐聚合物，128.0 克经离子交换处理的水和 300 克碳酸钙（无机颜料，Super #200, Maruo Calcium 公司出品）加入到一个容积为 450 毫升的蛋黄酱瓶中，并随后用一个刮勺进行搅拌。然后，将 150 克直径为 3.5 毫米的玻璃珠加入到蛋黄酱瓶中，其所含的物料随后用一个油漆混合器进行振摇混合 30 分钟，以使碳酸钙分散到去离子水中，由此得到的水性分散体被称为浆液，其碳酸钙的浓度为 70%（重量）。在制备之后随即用一台 B 型旋转粘度计测定其粘度，和在经过 50℃ × 30 天之后测定其粘度。

〈阻垢能力〉

首先，将 175 克经离子交换处理的水加入到一个容积为 225 毫升的玻璃瓶中，随后向其中混入 10 克 1.56%（重量）二水合氯化钙水溶液和 1 克 0.02%（重量）聚（甲基）丙烯酸盐聚合物水溶液。进一步地，向其中加入 10 克 3%（重量）碳酸氢钠水溶液并混合，由此得到碳酸钙浓度为 530 ppm 的过饱和水溶液。将该过饱和水溶液密封并随后在 75℃ 下加热 5 小时。冷却之后用 0.45 微米膜过滤器进行过滤，并按照 JIS K0101 标准方法分析所得滤液中钙硬度。

按照下面的计算式由所得的结果来计算碳酸钙水垢的抑制率(%)，由此评价碳酸钙水垢的抑制能力。

$$\text{碳酸钙水垢的抑制率}(\%) = (C - B) / (A - B) \times 100$$

其中：

A 为在 75℃ 热处理 5 小时之前的碳酸钙浓度 (= 530 ppm)；

B 为在未混合 0.02% (重量) 聚(甲基)丙烯酸盐聚合物水溶液的情况下，滤液中碳酸钙的浓度；和

C 为在混合有 0.02% (重量) 聚(甲基)丙烯酸盐聚合物水溶液的情况下，滤液中碳酸钙的浓度。

(实施例 C-2~3)

用氢氧化钠将实施例 A-8~9 所制备的聚(甲基)丙烯酸聚合物(8)~(9)进行中和，以使其 pH 值为 9.0。对于由此方式得到的中和产物，按照前述的方式来评价其无机颜料分散能力和阻垢能力。结果列于表 7 中。

(比较实施例 C-1~5)

用氢氧化钠将实施例 A-2~6 所制备的聚(甲基)丙烯酸聚合物(2)~(6)进行中和，以使其 pH 值为 9.0。对于由此方式得到的中和产物，按照前述的方式来评价其无机颜料分散能力和阻垢能力。结果列于表 8 中。

(比较实施例 C-6)

按照与实施例 C-1 相同的方式评价无机颜料分散能力和阻垢能力，除了采用由实施例 A-7 所制备的聚丙烯酸钠(7)。结果列于表 8 中。

(比较实施例 C-7)

用氢氧化钠将实施例 A-10 所制备的聚(甲基)丙烯酸聚合物(10)进行中和，以使其 pH 值为 9.0。对于由此方式得到的中和产物，按照前述的方式来评价其无机颜料分散能力和阻垢能力。结果列于表 8 中。

(比较实施例 C-8~10)

用氢氧化钠将比较实施例 A-1~3 所制备的比较聚(甲基)丙烯酸聚合物(1)~(3)进行中和, 以使其 pH 值为 9.0。对于由此方式得到的中和产物, 按照前述的方式来评价其无机颜料分散能力和阻垢能力。结果列于表 8 中。

(比较实施例 C-11~13)

按照与实施例 C-1 相同的方式评价无机颜料分散能力和阻垢能力, 除了采用由比较实施例 A-4~6 所制备的比较聚丙烯酸钠(4)~(6)。结果列于表 8 中。

(比较实施例 C-14)

用氢氧化钠将比较实施例 A-7 所制备的聚(甲基)丙烯酸聚合物(7)进行中和以使其 pH 值为 9.0。对于由此方式得到的中和产物, 按照前述的方式来评价其无机颜料分散能力和阻垢能力。结果列于表 8 中。

表 7

	采用的聚(甲基) 丙烯酸(或盐)	70% 碳酸钙水分散体的粘度(CP)		水垢抑制率 (%)
		制备后	50℃ × 30 天后	
实施例 C-1	实施例 A-1 聚合物的完全钠盐	210	220	74
实施例 C-2	实施例 A-8 聚合物的完全钠盐	230	240	73
实施例 C-3	实施例 A-9 聚合物的完全钠盐	270	300	71

表 8

	采用的聚(甲基) 丙烯酸(或盐)	70% 碳酸钙水分散体的粘度(CP)		水垢抑制率 (%)
		制备后	50℃ × 30 天后	
比较实施例 C-1	实施例 A-2 聚合物 的完全钠盐	300	360	68
比较实施例 C-2	实施例 A-3 聚合物 的完全钠盐	310	360	65
比较实施例 C-3	实施例 A-4 聚合物 的完全钠盐	320	340	67
比较实施例 C-4	实施例 A-5 聚合物 的完全钠盐	290	330	63
比较实施例 C-5	实施例 A-6 聚合物 的完全钠盐	340	370	25
比较实施例 C-6	实施例 A-7 的 聚合物	300	330	64
比较实施例 C-7	实施例 A-10 聚合 物的完全钠盐	330	410	51
比较实施例 C-8	比较实施例 A-1 聚 合物的完全钠盐	470	580	43
比较实施例 C-9	比较实施例 A-2 聚 合物的完全钠盐	650	810	40
比较实施例 C-10	比较实施例 A-3 聚 合物的完全钠盐	840	1130	33
比较实施例 C-11	比较实施例 A-4 的 聚合物	640	950	36
比较实施例 C-12	比较实施例 A-5 的 聚合物	770	1260	37
比较实施例 C-13	比较实施例 A-6 的 聚合物	1280	1700	25
比较实施例 C-14	比较实施例 A-7 聚 合物的完全钠盐	510	630	48

在不背离本发明的主题和范围的情况下可以对本发明进行各种细节上的变动。进一步地，对本发明优选实施方案的上述描述只是用来说明本发明，它们不应被看作是对由附后的权利要求和它们的等价物所确定的本发明的主题和范围有任何的限制。