

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07C309/20

C07B 45/02

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 89102273.2

[45]授权公告日 1999 年 4 月 14 日

[11]授权公告号 CN 1042932C

[22]申请日 89.4.14 [24]颁证日 99.2.6

[21]申请号 89102273.2

[30]优先权

[32]88.4.15 [33]JP [31]63-91286

[73]专利权人 日本合成橡胶株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 小野寿男 伊藤克美

上川达男 石川克广

审查员 仲惟兵

[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 56 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 共轭二烯的磺化产物,该磺化产物的聚合物以及含有该磺化产物和(或)该聚合物的分散组分

[57]摘要

通式(I)的共轭二烯磺化产物(式中 $R^1 \sim R^6$ 可同可不同,是 H、 $C_1 \sim 8$ 烷基、 $C_6 \sim 20$ 芳基或 $-SO_3X$ (X 为氢、金属、铵基或季铵基),但 $R^1 \sim R^6$ 中至少有一个必须是 $-SO_3X$ 基)其聚合物或其与另一种可与之共聚的单体的共聚物。它们可用作分散剂,制备固体燃料分散体、水泥分散体、染料和(或)颜料分散体或金属氧化物分散体,或用作水处理剂、纤维处理剂、电镀液添加剂和挖掘泥浆水粘度调节剂。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制造通式 (I) 的共轭二烯磺化产物的方法:



式中 $R^1 - R^6$ 可同可不同, 代表氢原子、 $C_1 - 8$ 烷基、 $C_6 - 20$ 芳基或 $-SO_3X$ 基, X 代表氢原子、金属原子、铵基或季铵基, 但 $R^1 - R^6$ 中至少有一个必须是 $-SO_3X$ 基; 该方法包括使通式 (II) 所示的共轭二烯,



式中这些 R 可同可不同, 代表氢原子、 $C_1 - 8$ 烷基或 $C_6 - 20$ 芳基

与三氧化硫, 可采用其原来形式或其与供电子化合物的配合物形式, 在已知的条件下进行反应以使一个或多个双键磺化而得到环状中间体, 然后用碱金属氢氧化物使该环状中间体中和。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中每摩尔共轭二烯用 0.1-10 摩尔(折合三氧化硫) 三氧化硫或三氧化硫与供电子化合物的配合物。

3.根据权利要求1的方法，其中共轭二烯是从下组中选出的至少一个：1，3-丁二烯、1，3-戊二烯、异戊二烯、1，3-己二烯、2，4-己二烯、2，3-二甲基-1，3-丁二烯、2-乙基-1，3-丁二烯、1，3-庚二烯、3，5-庚二烯和2-苯基丁二烯。

4.根据权利要求1的方法，其中共轭二烯为异戊二烯。

5.根据权利要求1的方法，其中磺化是在-70℃至200℃下进行的。

6.根据权利要求1的方法，其中碱金属氢氧化物的用量为每摩尔共轭二烯0.1-3摩尔。

7.根据权利要求1的方法，其中中和反应是在-30℃至150℃下进行0.1-24小时。

说 明 书

制备共轭二烯磺化产物的方法

本发明涉及一种共轭二烯的水溶性或亲水性磺化产物、该磺化产物的聚合物以及一种用该磺化产物或该聚合物作分散剂的、分散质在水介质中的分散体。

人们所知道的水溶性和（或）亲水性单体是那些含有羧基的单体，如丙烯酸、甲基丙烯酸等；那些含有磺酸基的单体，如烯丙基磺酸、乙烯基磺酸等；等等。

人们也知道以上单体的钠盐、钾盐和锂盐能进行游离基聚合反应。

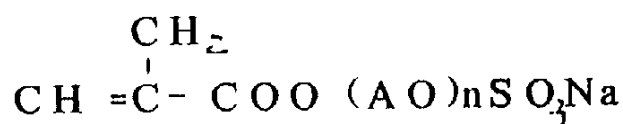
水溶性聚合物或亲水性聚合物可通过以上单体或其盐单独进行聚合或它们与其它单体进行共聚而制得，这类聚合物广泛用于工业上。例如，聚丙烯酸用作碳酸钙的分散剂，其部分交联产物用作吸水凝胶体。

此外，丙烯酸和（或）甲基丙烯酸还往往用于与其它乙烯基单体共聚以使橡胶和树脂改性。而且，丙烯酸和（或）甲基丙烯酸也可用于与胶乳共聚以使胶乳改性。

然而，丙烯酸、甲基丙烯酸等之类的这些酸性单体虽然易于进行游离基聚合反应，但它们的酸性很弱，由其制得的聚合物用作表面活性剂时乳化效率低，这是其不利的一面。

另一方面，由异丁烯与三氧化硫进行反应而制得的乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、甲基丙烯基磺酸等是具有强酸性磺酸基的链烯基单体，由其制得的聚合物具有强酸性，其乳化效率是非常高的，但这些单体本身不易进行游离基聚合，所得聚合物的产率很低，且由其制得的聚合物的分子量低。

此外，人们还研制了含有磺酸基的单体，例如含有磺酸基的苯乙烯类单体（如对-苯乙烯磺酸钠等，例如Toso公司的商品名为Spinomer的单体）和用下面的通式表示的含有磺酸基的甲基丙烯酸类单体：



（例如Sanyo Kasie V. V.的商品名为Eleminol RS-30的单体）。

这些单体虽然具有强酸性且易于进行游离基聚合，但它们的分子量很高，且单位重量所含的磺酸基少。此外该类单体的合成需经很多步骤，因而使得生产过程复杂且昂贵。

因此，由其制得的聚合物的离子交换能力差，聚合物的工业生产率低，生产成本低。这样，其应用势必受到限制。

本发明人进行了大量的研究工作以解决先有技术中的以上问题，结果发现一种含有强酸性磺酸基的特殊化合物能达到上述目的。

本发明的一个目的是提供一种含有强酸性磺酸基的特殊化合物。

本发明的另一目的是提供一种含磺酸基的具有很好的离子交换

能力的高分子量聚合物。

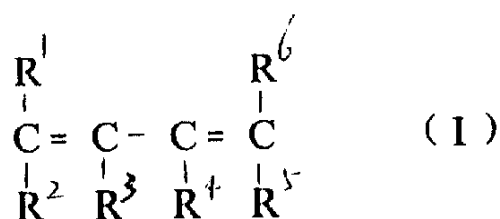
本发明的再一个目的是提供一种主要是由上述特殊化合物和(或)上述高分子量聚合物组成的分散剂。

本发明的又一个目的是提供使用上述分散剂的固体燃料分散体、水泥分散体、染料和(或)颜料分散体、金属氧化物分散体、水处理剂、纤维处理剂、电镀液添加剂或挖掘泥浆水处理剂。

本发明的还有一个目的是提供一种由该特殊聚合物和含有该聚合物的组合物衍生而得的吸水交联树脂。

本发明的其它目的和好处在下面的描述和附图明显地看出,附图中,图1表示实施例1所得的聚合物的核磁共振谱图,图2表示该聚合物的红外吸收光谱图,图3表示实施例2所得的聚合物的核磁共振谱图,图4表示该聚合物的红外吸收光谱图,图5表示实施例1所得的聚合物和实施例5所得的共聚物的凝胶渗透色谱(GPC)图。

本发明提供了一种用通式(I)表示的共轭二烯磺化产物(以下简称“磺化产物”):



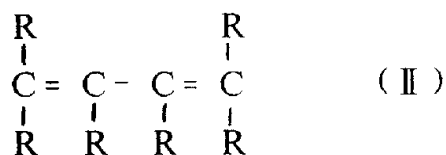
式中 R^1-R^6 可同可不同,代表氢原子、 C_{1-8} 烷基、 C_{6-10} 芳基或 $-SO_3X$ 基(X代表氢原子、金属原子(宜为碱金属原子或碱土金属原子,最好是钠原子或碱土金属原子)、铵基或季铵基),但 R^1-R^6 中至少有一个必须是 $-SO_3X$ 基。

本发明还提供一种共轭二烯磺化产物的聚合物或共聚物（以下简称“磺化产物聚合物”），它是由通式（I）的磺化产物单独或与一种可共聚单体一起进行游离基聚合或阴离子催化聚合而制得的。

该磺化产物的磺化产物聚合物可作为分散剂用于制备固体燃料分散体、水泥分散体、染料和（或）颜料分散体或金属氧化物分散体，或用作水处理剂、纤维处理剂、电镀液添加剂和挖掘泥浆水粘度调节剂。

本发明的磺化产物是一种将一个磺酸基引入共轭二烯同时仍保持共轭二烯的两个双键的原状而得的化合物。

本发明的磺化产物所用的共轭二烯可用通式（II）来表示：



式中的这些 R 可同可不同，代表氢、C₁-8 烷基或 C₆-20 芳基，包括例如 1, 3-丁二烯、1, 3-戊二烯、异戊二烯、1, 3-己二烯、2, 4-己二烯、2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯、2-乙基-1, 3-丁二烯、1, 3-庚二烯、3, 5-庚二烯、2-苯基丁二烯等；还包括许多支链二烯类化合物

可以只使用一种共轭二烯，也可使用两种或两种以上共轭二烯的混合物。

本发明的磺化产物可用下述方法制备：

在日本化学学会编辑的 Jikken Kagaku Koza 中所述的那些已知的反应条件下，用三氧化硫作磺化剂，使通式 (II) 的共轭二烯磺化，生成环状化合物，然后使该环状化合物中和。

在这种情况下，可以使用三氧化硫本身，也可使用三氧化硫与供电子化合物的配合物。

所述的供电子化合物包括：N, N-二甲基甲酰胺；醚，如二恶烷、二丁醚、四氢呋喃、乙醚等；胺，如吡啶、哌嗪、三甲胺、三乙胺、三丁胺等；二烷基硫醚，如甲硫醚、乙硫醚等；以及腈类化合物，如乙腈、丙腈、丁腈等。在这些化合物中，以 N, N-二甲基甲酰胺和二恶烷更为可取。

磺化剂的用量，按三氧化硫计，为每摩尔共轭二烯 0.1 ~ 10 摩尔，最好为 0.5 ~ 3 摩尔。如果用量少于 0.1 摩尔，产率低；而如果用量超过 10 摩尔，则剩下许多未反应的三氧化硫。这样，当用碱中和反应混合物时会生成大量硫酸钠，使产物的纯度降低。

在上述磺化反应中可使用磺化剂的惰性溶剂，该溶剂包括例如卤代烃，如二氯乙烷、四氯乙烷、四氯乙烯、二氯甲烷等；硝基化合物，如硝基甲烷、硝基苯等；液态二氧化硫；脂族烃，如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、环己烷等。这些溶剂可单独使用，也可两种或两种以上混合使用。

磺化温度通常为 $-70^{\circ} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，最好为 $-30^{\circ} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，当温度低于 -70°C 时，磺化反应进行缓慢，这是不经济的。当磺化温度高于 200°C 时，会产生副反应，产物有时呈黑色。

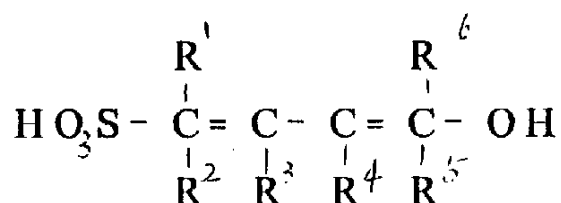
上述磺化反应产生一种环状中间体，在该中间体中三氧化硫被环接在共轭二烯上（共轭二烯的环状磺酸酯，其通用名称为磺内酯）

(以下简称环状中间体)。

通式(I)所示的磺化产物是通过环状中间体与碱性化合物进行反应,使环内键变成带磺酸基的双键(以下简称“变成双键”)而形成的。

上述碱性化合物包括:碱金属氢氧化物,如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等;碱金属碳酸盐,如碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸锂等;碱金属醇盐,如甲醇钠、乙醇钠、甲醇钾、叔丁醇钠、叔丁醇钾等;有机金属化合物,如甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、戊基锂、丙基钠、氯化甲基镁、溴化乙基镁、碘化丙基镁、二乙基镁、二乙基锌、三乙基铝、三异丁基铝等;氨;水;胺,如三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、吡啶、哌嗪等;金属,如钠、锂、钾、钙、锌等。这些碱性化合物可单独使用,也可两种或两种以上一起使用。在这些碱性化合物中,较好的是碱金属氢氧化物,尤以氢氧化钠为佳。

碱性化合物的用量通常为每摩尔共轭二烯0.1~3摩尔,最好为0.5~3摩尔。碱性化合物用量少于0.1摩尔时,不足以促使环键变成双键,环键仍保持原样,或者生成如下式所示的羟基烯,结果得到一种事实上不能聚合的化合物:



另一方面,当碱性化合物的用量超过10摩尔时,剩下许多未反应的碱,使产物的纯度降低。

在使环键变为双键的反应中，可使用以上碱性化合物的水溶液或碱性化合物在其惰性有机溶剂中的溶液。

这类有机溶剂包括：上面提到的各种有机溶剂；芳香烃，如苯、甲苯、二甲苯等；醇，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇等。这些溶剂可以单独使用，也可两种或两种以上混合使用。

使用碱性化合物的水溶液或有机溶剂溶液时，碱性化合物的浓度通常为1 ~ 70%（重量），最好为10 ~ 50%（重量）。

使环键变成双键所需的反应温度一般为 -30°C ~ 150°C ，最好为 -10°C ~ 70°C ，反应可在常压下进行，或在减压或加压的情况下进行。

使环键变成双键所需的反应时间一般为0.1 ~ 24小时，最好为0.5 ~ 5 小时。

在使环键变成双键的反应中可将水或醇加入环状中间体中，以使其开环分别变为羟基磺酸或烷氧基磺酸，然后再使其脱水或脱醇而获得通式（I）的磺化产物。

这样制得的通式（I）的磺化产物的阳离子的种类是不严格限定的，但为了获得水溶性磺化产物，阳离子最好是氢离子、碱金属离子、碱土金属离子、铵离子或季铵离子。

上述碱金属离子包括：钠离子、钾离子等；碱土金属离子包括钙离子、镁离子等；季铵离子包括四烷基铵离子，如四甲基铵离子、四乙基铵离子、四丙基铵离子、四丁基铵离子等。

这些阳离子可用各种离子交换技术与别的离子进行离子交换。

本发明的磺化产物聚合物的制备方法是使通式（I）的磺化产物单独聚合或使其与至少一种可与之共聚的单体（以下简称可共聚单体）进行共聚，磺化产物占99%（重量）或99%（重量）以下，

宜占1 ~98% (重量),最好占10~90% (重量)。

可共聚单体包括:芳族烯烃化合物,如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对-甲基苯乙烯等;丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯和羟烷基酯,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸2-羟乙基酯、甲基丙烯酸2-羟乙基酯等;聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸的乙二醇酯和丙二醇酯,乙二醇和丙二醇的共聚物等;烯属不饱和一元羧酸和二元羧酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸等;烯属不饱和二羧酸酐;脂族共轭二烯,如丁二烯、异戊二烯、2-氯-1,3-丁二烯、1-氯-1,3-丁二烯等;烯基氰化物,如丙烯腈、甲基丙烯腈等;氯乙烯;1,1-二氯乙烯;乙烯基甲基乙基酮;乙烯基甲基醚;乙酸乙烯酯;甲酸乙烯酯;乙酸烯丙酯;乙酸甲代烯丙酯;丙烯酰胺;甲基丙烯酰胺;N-羟甲基丙烯酰胺;丙烯酸缩水甘油酯;甲基丙烯酸缩水甘油酯;丙烯醛;烯丙醇;烯属不饱和磺酸,如苯乙烯磺酸、甲基丙烯基磺酸、乙烯基磺酸、丙烯酰胺-2-丙烷磺酸、烯丙基磺酸等;以及磺酸盐等等。

本发明的磺化产物聚合物的制备方法是,使通式(I)的磺化产物(也可同时选用可共聚单体)在水或有机溶剂之类的聚合溶剂中在游离基聚合反应引发剂、链转移剂等的存在下进行游离基聚合反应。

可用于游离基聚合反应的有机溶剂例如包括:醇,如甲醇、乙醇、异丙醇等;芳香烃,如二甲苯、甲苯、苯等;脂族烃,如丁烷、戊烷、己烷、环己烷、庚烷等。

在以上聚合溶剂中更为可取的是水和甲醇。

游离基聚合反应引发剂包括无机引发剂,例如过氧化氢和过硫

酸盐型引发剂（如过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等），以及有机引发剂，如氢过氧化枯烯、异丙苯过氧化氢、蒽烷过氧化氢、过氧化苯甲酰等，和偶氮型引发剂（如偶氮二异丁腈等）。

游离基聚合反应引发剂的用量为每100重量份总单体0.01~10重量份，最好为0.1~5重量份。

所述的链转移剂包括：硫醇，如叔-十二烷硫醇、辛硫醇、（正）十四烷硫醇、叔-己硫醇、正-己硫醇等；和卤代化合物，如四氯化碳、溴化乙烯等。链转移剂的用量一般为每100重量份总单体0.001~10重量份。

为了加速游离基聚合反应，除引发剂外还可同时使用还原剂（如焦亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫酸亚铁、葡萄糖、甲醛化次硫酸钠、L-抗坏血酸、L-抗坏血酸盐等）和螯合剂（如氨基乙酸，丙氨酸，乙二胺四乙酸钠等）。

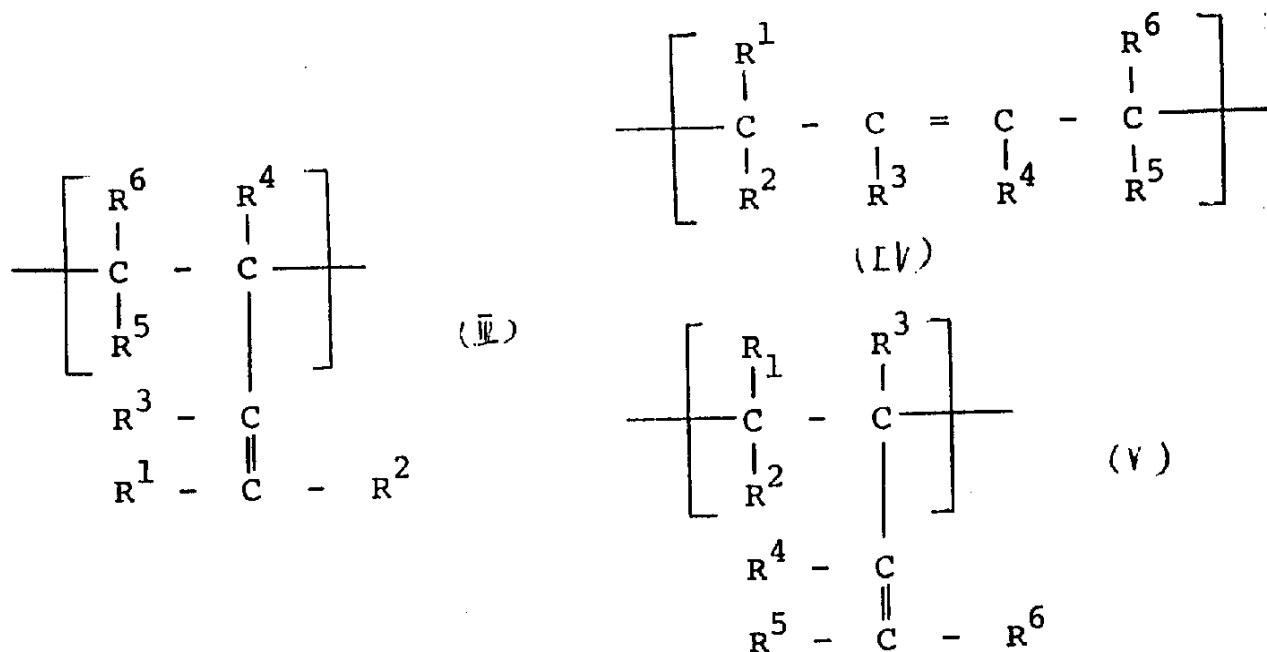
在游离基聚合反应中，除游离基引发剂和链转移剂外还可同时选用各种电解质、PH调节剂等，游离基聚合反应是在水或有机溶剂中进行的，每100重量份单体加50~1000重量份水或有机溶剂并加上面提到过的用量的游离基引发剂、链转移剂等，反应温度为 $-50^{\circ}\sim 200^{\circ}\text{C}$ （最好为 $0^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ），反应时间为0.1~4小时。

以磺化产物作为主要组分的单体混合物的添加方法是不严格限定的，可以同时连续加入，也可分几批加入。

制造磺化产物聚合物时，最终聚合转化率宜至少达到10%，最好至少达到30%。

本发明的聚合方法并不限于上述聚合基聚合方法，本发明的磺化产物聚合物也可用通用的阴离子催化聚合方法制得。

本发明的磺化产物聚合物至少含有一种用下面的通式 (III)、(IV) 和 (V) 表示的重复结构单元：



式中 $R^1 - R^6$ 的意义同前所述。

本发明的磺化产物聚合物的折合聚(苯乙烯磺酸钠)的重均分子量是不特别规定的，但一般为 500 ~ 5,000,000, 最好为 1,000 ~ 500,000。

用离子交换、中和反应等方法可使本发明的磺化产物聚合物由其酸的形式转化为碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或季铵盐的形式，或由其盐的形式转化为酸的形式或另一种盐的形式。

同样，当这样制得的磺化产物聚合物含有一个或多个游离磺酰基时，该磺化产物聚合物可用碱的水溶液（如氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氨水等）中和，生成水溶性或亲水性聚合物，在该聚合物中至少有一部分磺酸基生成盐。用于使磺化产物聚合物的一个或多个游离磺酸基转化为盐的阳离子的种类是不严格限定的，但为了获得水溶性聚合物，宜采用上述碱金属离子、碱土金属离子、

铵离子和季铵离子。这些阳离子可通过各种离子交换方法与其它种类的阳离子进行离子交换。

这样就制得了水溶性聚合物（共聚物）盐的水溶液，本发明还可根据需要将聚合物（共聚物）盐从水溶液中分离出来并进行干燥，以获得固体水溶性聚合物（共聚物）盐。

磺酸基的中和程度可在一定的范围内适当地变化，在该范围内聚合物（共聚物）盐是水溶性或水分散性的，且许多磺酸基能生成不同的盐。

本发明的磺化产物和磺化产物聚合物的结构可根据吸收带得到证实，因为在磺化产物或它的聚合物的红外吸收光谱中表明有磺酸基；磺化产物或其聚合物的组成比例可用电势酸碱滴定法或电导酸碱滴定法测定。

此外，可通过核磁共振谱证实烷基或烯氢的存在，从而可确定磺化产物或其聚合物的结构。

本发明的磺化产物聚合物是一种含强酸性磺酸基且具有很好的离子交换能力的高分子量聚合物（共聚物）。本发明的磺化产物和磺化产物聚合物可用作水泥、混凝土、碳酸钙、煤、石膏、氧化铝、氧化铁、颜料、石油-煤混合物等的分散剂；可用作水处理剂，如作防止碳酸钙、磷酸钙、二氧化硅等结垢的防垢剂或防腐蚀剂；可用吸水凝胶、活性乳化剂、表面活性剂、纤维处理剂等。

本发明的磺化产物聚合物还能以均聚物或与别的单体的共聚物的形式获得各种应用，包括用于亲水性好的树脂、作橡胶的抗静电剂、提高纤维的着色性能等。

下面将更为详细地说明本发明的磺化产物聚合物的应用。

当本发明的磺化产物聚合物用作分散剂时，与其一起分散的分

散质的例子有固体燃料、水泥、染料、颜料、金属氧化物等。上述分散剂使分散质能稳定地分散，形成低粘度的具有极好的流动性的料浆。

上述固体燃料可以是煤、石油、焦、沥青、褐煤、次烟煤、烟煤、无烟煤等之中的任一种，或者可以是经净化而得的脱灰煤。煤的种类是无关紧要的。

固体燃料的颗粒大小不限，只要是粉末就行。当前热电站所烧用的细碎的煤至少有70%（重量）的颗粒能通过200号筛目，并表明这样的颗粒大小是可取的。但主要由本发明的磺化产物或磺化产物聚合物组成的分散剂并不受固体燃料的种类和颗粒大小的影响，对任何固体燃料都能产生非常好的效果。

如果需要的话，上述分散剂可含有表面活性剂、添加剂等，并可加到固体燃料浓度为50~80%（重量）、最好为60~75%（重量）的固体燃料组合物中，虽然该浓度是无关紧要的。

加入分散剂越多，固体燃料组合物的粘度就变得越小。因此可根据任何所需的粘度选加相应量的分散剂通常，分散剂的加入量为固体燃料组合物总重的0.01~10%，但考虑到加工性能和经济性，加入量以0.05~1%（重量）为宜。

如果需要的话，可将非离子分散剂或阴离子分散剂加入固体燃料组合物中。

在某些情况下，在固体燃料组合物中加入增稠剂能使组合物更为稳定，这种增稠剂的例子有天然高聚物（如黄原胶，胍尔豆胶等）；改性纤维素衍生物（如羧甲基纤维素、羟乙基纤维素等）或粘土矿物（如蒙脱土、高岭土、硼润土等）。

添加剂包括例如用于截留固体燃料灰分所含多价金属的螯合剂；

多磷酸钾；柠檬酸钠；葡糖酸钠；聚丙烯酸钠；多元羧酸等。也可添加消泡以防止组合物起泡沫。

为了防止组合物在冬天冻结，可在组合物中加入冰点降低剂。

制备固体燃料组合物的方法是不严格限定的，可以用任何愿意采用的方法使分散剂、固体燃料和水混合而制得组合物。例如固体燃料可预先用干法磨成粉，然后与分散剂的水溶液混合，也可以先将固体燃料制成浆料，然后将分散剂加入；或者将固体燃料、水和分散剂一起置于一碾磨机中，然后在碾磨固体燃料的同时使其混合；或者采用任何其它可用的方法。

在本发明中可用作分散质的水泥包括卜特兰水泥，如普通的卜特兰水泥、快硬卜特兰水泥、超快硬卜特兰水泥、中热卜特兰水泥耐硫酸盐卜特兰水泥、白铁卜特兰水泥等；高炉矿渣水泥、二硅土水泥砂浆、粉煤灰水泥、高铝水泥、Solidit cement、硅酸钙等之类的已知水泥；以及两种或两种以上上述水泥的混合物，也包括这些水泥与无机物质如石膏等的混合物。

用于本发明的分散剂的作用是使这些水泥分散在水中，分散剂用于含有沙或小石或混凝土的灰浆中。此外还可根据用途选加水泥配合剂，如加气剂、AD-减水剂、速凝剂、防水剂、防锈剂、水泥乳剂等。

在水泥组合物中可加入常用的高性能减水剂、流化剂，例如萘磺酸缩合物、三聚氰胺磺酸缩合物、木素磺酸等。

加入水泥组合物的本发明的分散剂的用量随组合物的用途、水泥的种类、水泥的用量而异，因此不能划一。但为了获得能防止其中的集料分离和防止泛水的水泥组合物，分散剂的用量一般为水泥重量的0.002 ~ 5 %，最好为0.05~2 %。

加到水泥中的水的用量随硬化的水泥组合物的物理性能而异，虽然该用量是不严格限定的，但一般每100重量份水泥加20~80重量份水，最好加25~60重量份水。本发明的分散剂使水泥能不受水用量的影响在水中高度分散。

加有本发明的分散剂的水泥组合物具有很好的流动性，因此其加工性大大改善，而且与含有其它分散剂的具有相同流动性的水泥组合物相比，它的水/水泥比例较小，因此强度较高，裂纹较少。

因此，加有本发明的分散剂的水泥组合物可用于许多对加工性和质量要求高的用途。

用作分散质的染料和（或）颜料包括碱性染料、酸性染料、含铬染料、铬染料和分散染料，如二芳基甲烷染料、三芳基甲烷染料、聚乙烯醇纤维染料、若丹明染料、吡啶染料、藏红染料、恶嗪染料、喹啉染料、噻唑染料、碱性偶氮染料、偶氮甲碱染料、聚甲炔染料、偶氮聚甲炔染料、碱性蒽醌染料、奎酞酮染料、酞菁染料等；无机颜料，如群青、镉黄、红色氧化铁、铬黄、铅白、钛白、炭黑等；以及有机颜料，如偶氮型、三苯甲烷型、喹啉型、蒽醌型、酞菁型颜料等。

本发明的分散剂用于染料和（或）颜料组合物时，如果必要的话可与上面提到过的表面活性剂、添加剂等一起使用，可将它们加到染料和（或）颜料的浓度为0.01~50%（重量）、最好为0.1~40%（重量）的染料和（或）颜料组合物中。

考虑到加工性和经济效率，分散剂的用量一般为组合物总重的0.01~50%，最好为0.1~30%。

制备染料和（或）二氯组合物的方法是不严格限定的，可以用任何愿意采用的方法将分散剂、染料和（或）颜料和水混合，

该染料和（或）颜料组合物的分散性是非常好的，当该组合物为碱性染料组合物时，水溶性碱性染料的阳离子与阴离子型分散剂的阴离子较强地结合在一起，生成溶解度很小的配盐，不会象使用通常的碱性染料那样在室温下引起离子离解。

因此，该染料和（或）颜料组合物不会象一般市场上能买到的粉状和液态活性染料那样附着在人体或各种制品上。此外，由于生成较稳定的配盐，所谓随时间的变化也是很小的。而且，在上述碱性染料组合物中，所生成的水溶性很差的配盐是靠过量的阴离子分散剂的力量很细地分散在组合物中的，并随着染色液温度的升高而逐渐分解，使只有碱性染料吸附在纤维上。因此获得很均匀的染色度。在上述碱性染料组合物中，碱性染料往往会生成配盐，这样就能用一种通常不能与碱性染料一起使用的染料（如酸性染料、分散染料或直接染料）进行复合染色。而且组合物的PH是稳定的，能进行中性染色。此外，含有本发明的分散剂的染料和（或）颜料组合物具有鲜明的颜色和很均匀的染色度。

用作分散质的金属氧化物包括不溶于水或微溶于水的属于周期表Ⅱ～Ⅷ族最好是Ⅱ族、Ⅶ族和Ⅷ族）的金属氧化物。其较为可取的例子有 FeO 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 ZnO 、 CoO 、 NiO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 CaO 等，它们可单独使用也可混合使用。尤为可取的是用通式 $\text{M}'\text{O}$ 、 Fe_2O_3 代表的铁酸盐（通式中的 M' 代表二价金属如 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 或 Zn ）。除金属氧化物外，硅化合物如氮化硅、碳化硅等也可用本发明的分散剂适当地分散。

金属氧化物的颗粒大小是不严格限定的，但一般宜为0.01～500微米，更好的是0.01～30微米，最好为0.1～10微米。

组合物中金属氧化物的浓度可通过添加本发明的分散剂而得到提高，一般为金属氧化物组合物总重的50~90%，最好为60~85%。

分散剂的加入量随金属氧化物的种类和颗粒大小而异；但一般宜为金属氧化物重量的0.01~10%，最好为0.1~5%。加入量少于0.01%（重量）时，组合物的粘度降低得不够，反之即使加入量大于10%（重量）也不能使粘度按比例地降低，而且所得模塑制品的特性可能因此降低。

该金属氧化物组合物所含的主要组分有上述分散剂、金属氧化物和水，还可选用上面提到的表面活性剂、添加剂和第三种组分如粘合剂等。金属氧化物组合物的制备方法是将金属氧化物粉末加到分散剂水溶液中并搅拌所生成的混合物，或将少量水加到金属氧化物粉末中以使其成块，然后加分散剂水溶液并搅拌所生成的混合物。

该金属氧化物组合物的粘度低于习用的金属氧化物组合物，它是一种浆料，其浓度大于习用的浆料，尽管这样，其最终模塑制品的特性（如铁酸盐的磁性）并未下降。该金属氧化物组合物是与添加剂（如粘合剂等）相容的，因此压塑时具有很好的压实性。因此，当该金属氧化物组合物是一种陶瓷原材料（如氧化铝等）浆料时，该组合物可按其原来状态或经过必要的处理后进行模塑和烧结，所得产物适合于制成磁芯或制造磁带。

含有本发明的和磺化产物和（或）磺化产物聚合物作为有效组分的水处理剂可以同时断续地或连续地加到水体系对象中。水处理剂的加入量随水体系而异，一般采用0.1~100ppm或最好采用1~50ppm的加入量就足以产生防垢的效果。

上述水处理剂能防止产生磷酸钾垢、碳酸钙垢、磷酸锌垢、磷酸铝垢等。

上述水处理剂还可有效地用作管道清洗剂、防粘泥累积剂或高聚物混凝剂，也可有效地用作生活废水和纸浆、钢铁等工业的工业废水的处理剂。

当用上述水处理剂时可将它与习用的水处理剂（防垢剂）、防腐蚀剂、碱性试剂、防粘泥累积剂、杀菌剂等合在一起使用。

上述习用的水处理剂包括聚丙烯酸盐、部分水解的聚丙烯酰胺、马来酸聚合物、衣康酸聚合物、含甲基丙烯酸羟乙基的丙烯酸共聚物等；防腐蚀剂包括羟基羧酸、噻唑、三唑、胺、异羟肟酸等。

防粘泥累积剂包括氯化剂，如氯气、次氯酸钙、次氯酸钠、氯异氰脲酸钠等；季铵盐；溴化剂；有机氮硫试剂等。

上述含有磺化产物或磺化产物的聚合物的水处理剂的特征是不含磷化合物；但必要时可与磷酸型水处理剂（如磷酸盐、膦酸盐等）和防腐蚀剂混合。

使用本发明的磺化产物或磺化产物聚合物时能获得一种防垢剂，该防垢剂即使在金属离子浓度很高的情况下也能防止金属离子沉积，而且该防垢剂不含磷化合物。

含有磺化产物和（或）磺化产物聚合物作为有效组分的纤维处理剂可使用其水溶液或含水乳化液的形式。

通过使少量本发明的磺化产物在纤维上进行共聚，能改善纤维的亲水性、抗静电性和染色性。

纤维处理剂的加入量随所要处理的纤维的种类而异，一般为纤维重量的0.01~10%，最好为0.05~3%。

使用上述纤维处理剂时如果必要的话，还可添加习用的添加剂，

如纺织助剂、去垢剂、染色助剂、整理助剂、漂白剂等。

可用上述纤维处理剂处理的纤维包括合成纤维（如聚酯纤维、尼龙纤维、聚丙烯纤维、丙烯酸类纤维、芳基酰胺类纤维、碳素纤维等）和天然纤维（如丝、棉花、亚麻、羊毛等）。

上述纤维处理剂能大大改善纤维的可纺性、拉伸性、抗静电性、收湿性、染色性、去垢能力等，因而能广泛用作纺丝或拉伸工序的助剂，在静电处理或使纤维具有收湿性的处理过程中用作预处理剂，并用作原羊毛的去垢剂。

含有本发明的磺化产物和（或）磺化产物聚合物作为主要组分的上述电镀液添加剂组合物可用于各种电镀液。加到电镀液中添加剂组合物的数量随电镀液的种类而异，一般为每升电镀液0.1 ~ 100 克，最好为1 ~ 30克。添加剂组合物加入量少于0.01克/升时起不到应有的作用，反之即使加入量超过30克/升，添加剂组合物的作用也不能按比例增加，因此加入大量添加剂组合物在经济上是不利的。此外，加入这样大量的添加剂组合物后会使电镀制品表面的光泽不匀。

可添加上述电镀液添加剂组合物的电镀液包括已知的电镀液，如铜电镀液、镍电镀液、铬电镀液、锌电镀液、镉电镀液、锡电镀液、金电镀液、银电镀液、黄铜电镀液、青铜电镀液、锡-铅合金电镀液、锡-镍合金电镀液等。

使用该电镀液添加剂组合物时，如果必要的话还可添加已知的添加剂，如甲醛水溶液、胶、苯酚、乙醇胺、天芥菜精、甲酚磺酸、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、甲基丙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺丙烷磺酸、葡萄糖等。

例如加有上述添加剂组合物的电镀液可在下列条件下使用：

阳极电流密度	0.5 ~ 90安/ 平方分米
电镀槽电压	0.5 ~ 20伏
电镀槽温度	1.5 ~ 80℃

上述电镀液添加剂组合物能大大改善电镀表面光泽、光泽的均匀度、沉积的均匀度、表面平滑度和电镀层的延伸能力，因此可广泛用于电镀金属表面和树脂表面，所述的树脂如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、聚碳酸酯、苯酚树脂、聚丙烯、尼龙、氟树脂、聚氯乙烯、聚缩醛、聚乙烯、聚苯氧等。

使用上述电镀液添加剂组合物能在很宽的电镀槽温度范围和很宽的阳极电流密度范围内获得很均匀的光泽、很平滑的表面和均匀的电沉积能力，且能以很快的速度电镀制品。

本发明的磺化产物和（或）磺化产物聚合物可以其溶液形式用于处理挖掘泥浆水或在使用前先进行干燥和适当地碾成粉末。在后一情况中使用粉末或颗粒形式的磺化产物和（或）磺化产物聚合物。这种粉末或颗粒易溶于水。

挖掘泥浆水处理剂的用量宜为泥浆水重量的0.01~10%，最好为0.1 ~ 5 %。

使用上述挖掘泥浆水粘度调节剂时，如果必要的话还可添加习用的添加剂，例如分散剂（如多磷酸、木素磺酸、硝基腐殖酸、膦酸、多元羧酸等）；水溶性高分子量化合物，如羧甲基纤维素、淀粉衍生物等；表面活性剂；PH调节剂如苏打灰等；防止泥浆水泄漏

剂，如压榨棉子的剩余物等，这些添加剂的加入量不应削弱泥浆水处理剂的效果。

该挖掘泥浆水粘度调节剂可用于主要由膨润土悬浮液组成的或由至少含atapalgait、石棉和海泡石三者之一的膨润土悬浮液组成的泥浆水。泥浆水的基本组分不仅可以是净水，也可以是海水或含大量盐（如氯化钙等）的水。

上述挖掘泥浆水粘度调节剂具有极好的耐热性和耐盐性。特别是对含有大量不同离子的泥浆水（例如基本组分为海水的泥浆水）或含有水泥组分的泥浆水，它有极好的效果。

用从下述物质中选出的至少一种进行交联，可获得吸水交联产物。这些物质是：(a)本发明的磺化产物，(b)本发明的磺化产物聚合物和(c)上述磺化产物与另一种可与之共聚的单体的共聚物。在进行交联时可同时使用链烯基单体和（或）交联单体。

该链烯基单体包括（甲基）丙烯酸；（甲基）丙烯酸衍生物，如（甲基）丙烯酸的碱金属盐、（甲基）丙烯酸铵、（甲基）丙烯酰胺、N，N-二甲基（甲基）丙烯酰胺、2-羟基二乙基（甲基）丙烯酰胺、2-羟乙基（甲基）丙烯酰胺、2-羟丙基（甲基）丙烯酰胺、聚乙二醇-（甲基）丙烯酸酯等；2-乙烯基吡啶；4-乙烯基吡啶；乙酸乙烯酯、甲酸乙烯酯；苯乙烯；丙烯腈；N，N-二甲氨基丙基丙烯酰胺；N-羟甲基丙烯酰胺；乙酸（甲代）烯丙酯；（甲基）丙烯酸缩水甘油酯；丙烯醛；烯丙醇；乙烯基甲基乙基酮；乙烯基甲基醚；2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸；对-乙烯基苯乙烯磺酸

（或其盐）；乙烯基甲苯磺酸（或其盐）；等等。较为可取的是（甲基）丙烯酸、它的盐和它的衍生物，它们可单独使用，也可两种或两种以上一起使用。

上述链烯基单体的用量不应降低上述吸水交联产物的性能。该链烯基单体的用量一般不超过(a)~(c)组分和链烯基单体总重的98%，更好的是不超过95%，最好不超过90%。

该交联单体包括乙二醇二(甲基)丙烯酸酯，二甘醇二(甲基)丙烯酸酯，聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯，丙二醇二(甲基)丙烯酸酯，聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸甘油酯，N，N-亚甲双(甲基)丙烯酰胺，邻苯二甲酸二烯丙酯，富马酸二烯丙酯，对苯二甲酸二烯丙酯，氰尿酸三烯丙酯，异氰尿酸三烯丙酯，磷酸三烯丙酯等，这些单体可单独使用，也可两种或两种以上一起使用。

该交联单体的用量随所得的吸水交联产物的吸水性、胶凝强度等而异。通常其用量不大于组分(a)~(c)和链烯基单体的总重的10%。考虑到胶凝强度，其用量宜为组分(a)~(c)和链烯基单体的总重的0.001~5%，更好的为0.002~2%，最好为0.005~0.5%。用量超过10%（重量）时，吸水性降低。

上述吸水交联产物中所含组分(a)~(c)的总量宜为至少2%（重量），更好为3~70%（重量），最好为5~50%（重量）。当用量少于2%（重量）时，本发明的磺化产物和（或）磺化产物聚合物不能获得应有的效果。

吸水交联产物可用下面的方法(1)~(5)使(a)~(c)中的至少一种组分（同时还可选用链烯基单体和（或）交联单体）进行交联而制得：

(1) 使(a)~(c)中的至少一种组分、链烯基单体和交联单体进行聚合并用交联剂交联。

(2) 使(a)~(c)中的至少一种组分和交联单体进行聚合并用交联剂交联。

(3) 使(a) ~ (c) 中的至少一种组分和链烯基单体进行聚合并用交联剂交联。

(4) 用一种交联剂使(a) ~ (c) 中的至少一种组分交联。

(5) 在不用交联剂的情况下加热(a) ~ (c) 中的至少一种组分使其交联。

在以上这些交联方法中以方法(1) ~ (4) 较为可取, 方法(1) ~ (3) 尤为可取。最好的是方法(1)。

在以上(a) ~ (c) 组分中以组分(b) 和(c) 更为可取。

上述交联剂可以是任一种习用的交联剂, 最好是硫、无机的硫化合物、有机的硫化合物或游离基产生剂(radical generator)。

特别是在使用链烯基单体和交联单体的方法(1) ~ (3) 中, 宜使用游离基产生剂, 特别是水溶性游离基产生剂。

游离基产生剂包括那些用于以上(b) 和(c) 组分的聚合(共聚) 中的物质, 其用量一般为(a) ~ (c) 组分和链烯基单体和(或) 选用的交联单体的总重的0.01~10%, 最好为0.1 ~ 2 %。

在链烯基单体和(或) 选用的交联单体存在的情况下使(a) ~ (c) 组分中的至少一种进行交联时最好使用溶剂, 但并不是非用不可的。该溶剂包括(b) ~ (c) 组分中的至少一种进行上述聚合(共聚) 反应时所用的有机溶剂。

在上述交联中也可采用以水作为溶剂的溶剂交联方法或反相悬浮交联(聚合) 方法, 在后一方法中用例如脱水山梨醇- 脂肪酸酯作分散剂, 生成稳定的油包水型悬浮液。

交联温度通常为0 ~ 150 °C, 最好为5 ~ 100 °C; 交联时间通常为0.5 ~ 48小时。

在上述交联中, 添加(a) ~ (c) 组分和链烯基单体和(或) 交

联单体的方法是不严格限定的，它们可同时连续地或分批加入。

上述吸水交联产物可用离子交换或中和的方法使其由酸的形式变为碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或季铵盐的形式，或使其由盐的形式变为酸的形式，或使其由一种盐的形式变为另一种盐的形式。

上述吸水交联产物可与适当量的高弹体混合生成具有很好性能的高弹体组合物，作为一种吸水的或亲水的高弹体。

上述吸水交联产物可与适当量的热塑性树脂或热因性树脂之类的共混，以生成具有很好的吸水性和亲水性的树脂组合物。

吸水交联产物与高弹体或合成树脂的混合比例是不严格限定的，二者可选择能达到所要求的目的的适当比例进行共混。前者与后者的重量比通常为1/99~99/1，宜为2/98~90/10，更好为5/95~80/20，最好为7/93~50/50。

特别是由于吸水交联产物的分子含有双键，因此它能与各种不饱和的高弹体进行共交联，该类高弹体的例子有天然橡胶、丁苯橡胶、聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、不饱和丙烯酸类橡胶等。

该吸水交联产物与该高弹体共混的方法可以是将这两种组分同时加入混合机并在其中捏和，或者是先将一种添加剂加到二者之中的一种组分中，然后将另一种组分与所生成的混合物共混。

混合可以在挤塑机、班伯里混炼机、捏和机、辊压机等设备上进行，混合时的温度为80°~250℃，最好为100°~200℃，混合时间为0.1~2小时，最好为0.2~1小时。最好采用密闭式混合机如班伯里混炼机、捏和机等。

含有吸水交联产物和高弹体或合成树脂的该组合物还可含有有用的配合剂，例如填料、分散助剂、增塑剂、软化剂、耐热剂、着

色剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、耐油性改善剂、发泡剂、抗焦剂、增粘剂、润滑剂等，视用途而定。

用习用的混合机（如辊压机人班伯里混炼机等）使上述组合物与交联剂（例如有机的氢过氧化物、交联活性助剂、多羟基化合物型硫化剂、硫化促进剂、胺型硫化剂等）混合后可以在习用的橡胶制造条件下进行模塑和硫化。

上述有机过氧化物包括在介绍吸水交联产物制造方法时提及的那些过氧化物。

交联剂的用量宜为每100重量份组合物0.1～10重量份，最好为0.5～7重量份。

加入多羟基化合物型硫化剂的量一般为每100重量份组合物0.1～20重量份，最好为1～10重量份。

加入硫化促进剂的量一般为每100重量份组合物0.2～10重量份。

加入胺型硫化剂的量一般为每100重量份组合物0.1～10重量份，最好为0.5～5重量份。

上述组合物的硫化是这样方法的：在20～200公斤/平方厘米的压力和80°～200℃的温度下使组合物经受第一次硫化处理几分钟～3小时；然后，如果必要的话，在80°～200℃下经受第二次硫化处理1～4小时，从而获得交联产物。

吸水交联产物可用于卫生方面，如用作纸手巾、卫生餐巾、尿失禁用材料、处理动物排泄物的材料等；用于农业和园艺方面，如作土壤保水剂、土壤调节剂等；用于土木工程方面，如作密封材料、防止泥浆水泄漏材料、填充物、泥浆水凝固剂等；用于建筑方面，如用作混凝土和水泥等的吸水剂、增强剂、吸水吸湿薄片，防止露

水凝结的墙壁材料和吸水的层压板等。

在含有吸水交联产物和高弹体或合成树脂的组合物中，吸水交联产物的强度由于高弹体或合成树脂的作用而得到提高，而吸水交联产物则使高弹体或合成树脂具有亲水性、吸水性或耐油性，因此该组合物可用于能有效地发挥其这些特性的场合。

磺化产物可用作活性乳化剂，而磺化产物聚合物则可用作表面活性剂或乳化剂。

下面参照实施例对本发明作更详细的描述。但不应认为本发明限于这些实施例。

在实施例中，除非另有说明，%和份数均指重量而言。

实施例1

将400 毫升经脱水和除氧的二氯甲烷置于一用氮吹洗过的1 升四颈烧瓶中。添加31毫升经脱水和除氧的二恶烷。在搅拌下将该混合物冷却至5 ~ 10℃。

往其中滴加15毫升 (28.8克=0.36 摩尔) 三氧化硫以生成三氧化硫与二恶烷的配合物。使该反应继续进行15分钟。

用1 小时时间向该反应混合物滴加150 毫升含有24.5克 (0.36 摩尔) 异戊二烯(2- 甲基-1,3- 丁二烯) 的二氯甲烷溶液。滴加完毕后继续搅拌30分钟。

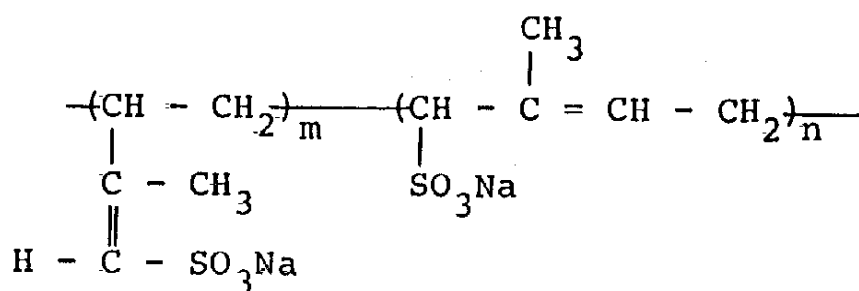
将100 毫升含14.4克氢氧化钠的水溶液(浓度约为14%) 加入所得的混合物中。将烧瓶内抽真空。在一水浴中将该烧瓶慢慢地加热至40℃，蒸馏除去溶剂和二恶烷，并将残余物干燥，得到50.2克产物(粗2-甲基-1,3- 丁二烯-1- 磺酸钠)。

将该产物溶于300 毫升水中，并加200 毫升甲苯。用力摇动该混合物以提取可溶于甲苯部分。将含水层分离并干燥。

将2 克这样获得的2-甲基-1,3- 丁二烯-1- 磺酸钠（以下简称MB S N）置于-30 毫升耐压瓶中，并用氮吹洗该耐压瓶。往耐压瓶加0.06克过硫酸钠。将耐压瓶固定到70℃的旋转聚合器上，聚合2 小时。

聚合转化率为65%。凝胶渗透色谱表明，所得的聚异戊二烯的折合聚苯乙烯磺酸钠的重均分子量（以下简称重均分子量）为20,000。通过对磺酸基的滴定测得聚合物的磺酸基含量为5.5 毫当量/ 克。

上述聚合物的NMR谱(¹H- NMR)和红外吸收光谱分别如图1 和图2 所示。从图1 和图2 看出本实施例的聚合物是以下面的结构单元作为基本单元的：



在以上结构式中，m 和n 各代表相应于该聚合物的重均分子量的结构单元数，从NMR谱看出m : n 约以为54 : 46。

实施例2

按照以下步骤将实施例1 合成的MB S N与甲基丙烯酸共聚：

将13克(0.076摩尔) MB S N和6.5 克(0.076摩尔) 甲基丙烯酸置于-100毫升耐压瓶中。加58.5克水和0.20克过硫酸钾。然后塞

住耐压瓶，并使瓶内物料在70℃下聚合5小时。

聚合转化率为74%。所得聚合物的重均分子量为28,500。

用纤维素管对该聚合物进行渗析以除去低分子量部分，然后测定其NMR谱(^1H -NMR)和红外吸收光谱。谱图分别如图3和图4所示。

根据图3的NMR谱确定共聚物中两种单体的比例MBSN/甲基丙烯酸为29/71。

实施例3 ~ 5

除了用丙烯酸、丙烯酰胺或苯乙烯磺酸钠(Na S S)代替实施例2所用的甲基丙烯酸外，其它步骤均同实施例2。所得结果列于表1中。

测定了所得的每一种聚合物的NMR谱(^1H -NMR)和红外吸收光谱。每种聚合物的这两个谱图显示出磺化产物(MBSN)与另一单体的共聚物的吸收带。

图5所示为实施例1的MBSN均聚物和实施例5的MBSN/ Na S S 共聚物的凝胶渗透色谱图。

从图5可以清楚地看出，实施例1的MBSN均聚物可由折光指数(RI)检测器检测出来，但不能通过紫外吸收光谱(UV，波长=254毫微米)检测出来。

同时，实施例5的MBSN/ Na S S 共聚物可由RI和UV检测出来，且RI和UV具有相似的图形。

如果实施例5的聚合物是MBSN均聚物与 Na S S 均聚物的混合物，那么由于MBSN均聚物不能被UV检测器检测出，只有 Na S S 均聚物能被检测出，因此RI和UV的图形是完全不同的。

但事实上实施例5的聚合物的GPC图给出的RI和UV的图形是相似的，这就表明实施例5聚合物为共聚物。

比较实例1

除了用市场上能买到的乙烯基磺酸钠代替MBSN外，其它步骤均同实施例1。

聚合转化率为32%，且所得的聚合物的重均分子量为1,000左右。

比较实例2

除了用市场上能买到的烯丙基磺酸钠代替MBSN外，其它步骤均同实施例1。

聚合转化率为47%，且所得的聚合物的重均分子量为400左右。

从实施例1与比较实例1和2的比较可以清楚地看出，本发明所用的单体（磺化产物）能达到高的聚合转化率且产生高分子量聚合物，因此它是一种优于已知的乙烯基磺酸钠和烯丙基磺酸钠的工业原料。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较实例 1	比较实例 2
MBSN (摩尔)	0.008	0.076	0.076	0.076	0.076	-	-
另一单体—类型	-	甲基丙烯酸	丙烯酸	丙烯酰胺	苯乙磺酸钠	乙基磺酸钠	烯基磺酸钠
— (摩尔)	-	0.076	0.076	0.076	0.076	0.008	0.008
游离基引发剂 (重量比)	3	1	1	1	1	3	3
溶剂/单体 (重量比)	4	3	3	3	3	4	4
聚合转化率 (%)	65	74	67	61	76	32	27
重均分子量	20,000	28,500	26,000	38,000	50,000	约 1,000	约 400
聚合物中各组分摩尔比 (MBSN/另一单体)	100/0	29/71	60/40	74/26	45/55	0/100	0/100
NMR 谱	图 1	图 3	-	-	-	-	-
IR 吸收谱	图 2	图 4	-	-	-	-	-

实施例6

除了用400 毫升二恶烷代替400 毫升二氯甲烷且反应是在20℃下进行以生成三氧化硫与二恶烷的配合物外，其它步骤均同实施例1。

在1 小时内将150 毫升含有24.5克(0.36 摩尔) 异戊二烯的二恶烷溶液滴加到反应混合物中。滴加完毕后继续搅拌30分钟。

然后用30分钟的时间滴加含1.6 摩尔/ 升的正丁基锂己烷溶液。使该混合物在30℃下反应12小时。

反应结束后，将300 毫升甲醇加入反应混合物中。除去溶剂，并将残余物干燥，获得45.1克产物(2- 甲基-1,3- 丁二烯-1- 磺酸锂)。

使该产物按实施例1 的方法聚合。聚合转化率为9.8 %。
GPC表明所得的聚合物的重均分子量为9,000。

实施例7

除了改用50%氢氧化钠水溶液且加完该溶液后要在40℃下继续搅拌5 小时后外，其它步骤均同实施例1。所得的沉淀经过滤收集，并进行真空干燥，获得62.5克无色粉末。

测定该磺化产物的NMR谱(^1H - NMR和 ^{13}C - NMR)、IR吸收光谱和GPC，从而用与实施例1 相同的方法证实了所生成的产物。

使该磺化产物进行和实施例1 一样的聚合反应。聚合转化率为

71%，所得聚合物的重均分子量为41,000。

实施例8

按照和实施例7一样的方法，将氢氧化钠水溶液加入反应器中。反应体系中的水与二氯甲烷利用共沸一起除去，冷却后只有二氯甲烷返回反应体系。当该步骤重复24小时后，从反应体系中除去的水的量恒定。

将所得的沉淀进行真空干燥，获得65.7克无色粉末。

按照和实施例1一样的方法使该粉末进行聚合，获得重均分子量为40,000的聚合物，聚合转化率为75%。

比较实例3

基本上重复实施例1的步骤所不同的是用500毫升蒸馏水代替氢氧化钠水溶液将生成的混合物在40℃下搅拌5小时；将该体系600毫米汞柱压力下减压加热，以完全除去有机溶剂并提高浓度直至获得200克水溶液为止。水溶液的固体粒子含量为22.6%。按每100份的固体粒子加3份过硫酸钾的用量将过硫酸钾加入上述溶液中，并使混合物按照和实施例1一样的方法聚合。但没有获得聚合物。

这如 I zuvest. A'kad. Nauk. S S S R, Ser, Khim. 1327 (1979) 所述，可能是由于去只用水的情况下生成2-甲基-4-羟基-2-丁烯-1-磺酸，没有获得所要得到的共轭二烯磺化产物。

应用实例1 和比较应用实例1

用于应用实例试验1 ~5 的共聚物的制备方法与实施例2 相同。

实例中所用的煤系产自中国，含76%通过200 筛目的颗粒、6.5 %灰和1.6 %硫。表2 所示的分散剂量为煤的0.6 %，它是预先加入水中的。慢慢地向其中添加定量的煤粒。用高速搅拌机以3000转/ 分的转速搅拌该混合物15分钟，以制备5 份浓度为70%的煤浆。

测定所得各煤浆在25℃下的粘度，其结果列于表2 中。

在表2 中也列出了不用分散剂（试验6）、用萘磺酸缩合产物（试验7）和用非离子的聚氧化乙烯型表面活性剂（试验8）的结果作为比较应用实例1 以进行比较。

从表2 可清楚地看出，使用本发明的分散剂的煤浆组合物是较好的。

应用实例2 和比较应用实例2

将7.91公斤细集料（日本Mie Prefecture Ufsube 河沙，直径为0 ~5 毫米）、9.74公斤粗集料（同上河河沙，5 ~10毫米直径部分：10~15毫米直径部分：15~20毫米直径部分=3：4：3）、3.20公斤普通卜特兰水泥[由Asano Cement、Mitsubishi Cement 和ONODA CEMENT三公司的水泥按1：1：1重量比组成的混合物]、1.75公斤水和和0.48公斤加气剂

(pinsole)置于25 升强制研磨混合机中。捏和3.5 分钟以获得新配制的混凝土。测得的该混凝土塌落度和加气量，分别为8.0 厘米和4.3 %。

15分钟后，将应用实例1 试验3 或4 所得的共聚物或实施例

(所得的聚合物的40%水溶液加到上述混凝土中，然后搅拌30秒，测定塌落度。重复该步骤，测定塌落度为 18 ± 1 厘米时的分散剂

(聚合物或共聚物)加入量和加气量。结果列于表3中。在比较应用实例2中，用市场上能买到的萘磺酸钠缩合产物作分散剂(试验4)和用市场上能买到的三聚氰胺磺酸钠缩合产物作分散剂(试验5)。这些结果也列于表3中。

从表3可以清楚地看出，与市场上能买到的流化剂相比，本发明的分散剂能在加入量很少的情况下使混凝土具有很好的流动性。

将上述新配制的混凝土和流化混凝土进行标准固化，然后经28天熟化后，按照J I S A 1108的标准测定抗压强度。结果列于表3中。与塌落度为8厘米的新混凝土的抗压强度(375~385公斤/平方厘米)相比，含有本发明的分散剂的混凝土虽然已流化到塌落度达到 18 ± 1 厘米的程度，但其抗压强度基本上与新混凝土的相同。

表 2

	用于制造共聚物的单体组合物 (分散剂) · (摩尔比)		共聚物的重均分子 量	分散剂加入量 (与煤的百分数)	浆料粘度 (厘米)
	MBSN	可共聚单体			
应用实例 1	试验 1	1 (聚甲基丙烯酸乙二醇酯)	28,500	0.6	1,070
	试验 2	1 0.5 (聚丙烯酸乙二醇酯)	25,000	0.6	1,210
	试验 3	1 (苯乙烯磺酸钠)	43,000	0.6	890
	试验 4	1 (丙烯腈)	23,000	0.6	920
	试验 5	1 (异戊二烯)	9,500	0.6	1,010
比较应用实例 1	试验 6	无分散剂	-	0	无浆料生成
	试验 7	苯磺酸缩合产物	-	0.6	1,570
	试验 8	非离子的聚氧化乙烯型表面活性剂	-	0.6	1,650

表 3

	制造共聚物时单体组合物加入量 (分散剂) (摩尔比)		分散剂加入量 (占水泥量的 %)	塌落度 (厘米)	加气量 (%)	抗压强度 (千瓦/千 方厘米)	
	MBSN	可共聚单体					
应用实例 2	试验 1	1	0.4 (苯乙烯磺酸钠)	0.35	18.1	4.7	385
	试验 2	1	0.2 (丙烯腈)	0.40	18.3	3.5	375
	试验 3	1	—	0.43	18.3	3.9	380
比较应用实例 2	试验 4	苯磺酸钠缩合产物		0.58	17.8	4.8	360
	试验 5	三聚氰胺磺酸钠的缩合产物		1.37	18.1	4.5	355

应用实例3 和比较应用实例3

将100 α -半水合物（含有阻凝固剂）与30份水和表4所示种类和数量的分散剂混合。搅拌混合物30秒并立即测定其分散性（流值和粘度）和析水(water bled)量。结果示于表4中。

测定流值的方法是将一直径为40毫米、内部体积为90毫升的圆柱体置于一玻璃板上，然后将石膏浆倒入圆柱体内，将圆柱体往上提起，测量石膏浆在玻璃板上的散布。

粘度是用 -B L型粘度计(3号转子,60 转/分)测定的。

测定析水量的方法是将100 毫升石膏浆置于一直径为25毫米的200 毫升量筒中，使浆液静置1 小时，然后测定浆液表面上的析水量。

表 4

	制备共聚物时单体组合物加入量 (摩尔比)		分散剂加入量 (占石膏量 的%)	分散性		析水量 (毫升)
	MBSN	可共聚单体		流 值 (毫米)	粘 度 (厘泊)	
应用实例 3	1	2 (甲基丙烯酸)	0.75	215	850	0.8
比较应用实例 3	磺酸钙		0.75	160	2,050	4.3

应用实例4

将40份碱性黄染料C. I. 碱性黄11 (C. I. No48055)加入400 份水中, 充分搅拌。

慢慢向其中添加60份应用实例1 试验1 所用的分散剂, 生成难溶解的染料配合体。该配合体逐渐成为细分散体。其商业价值是可以作液体染料。当该细分散体用已知的常用技术(如喷雾干燥)干燥后, 能获得100 份上述黄染料的分散体。这也适用于应用实例1中所用的其它分散剂。

利用习用的混合技术, 例如使用胶体磨或在有沙存在的情况下搅拌细分散体, 能使染料配合体的细分散体更易于形成。

应用实例5 和比较应用实例4

在-300毫升锥形烧瓶中加入蒸馏水、防垢剂(水处理剂)水溶液、正磷酸钠十二水合物水溶液、氯化钙二水合物水溶液和碳酸氢钠水溶液, 使生成的混合物的总量达200 克并含5(或3)ppm 防垢剂、10ppm 磷酸根离子(P O_3^{2-})、100ppm钙离子(Ca^{2+})和100ppm碳酸根离子(CO_3^{2-})。然后将该烧瓶置于-60 °C恒温槽内并加热15小时以促进垢的产生。

使烧瓶在室温下冷却, 并用0.45微米的膜滤器过滤烧瓶内的物料。按照J I S K0101标准规定的钼蓝反应定量分析滤液中的磷离子含量。结果列于表5 中。

在比较应用实例4 中, 在不用防垢剂(试验6)和使用聚丙烯酸

(试验7)的情况下进行了相似的试验。其结果也列于表5 中。

在共聚物（水处理剂）合成中所使用的MBSN与实施1 所用的相同，且所用的每种共聚物都是按照和实施例2 一样的方法制备的。

表 5

	制备共聚物时所加的单体组合物 (摩尔比)		共聚物的重均 分子量	防垢剂加入量 (P P m)	试验后的水 溶液的浊度	磷酸根离子 浓 度 (P P m)
	MESN	可共聚单体				
应用实例 5	试验 1	1 甲基丙烯酸	5,000	5	无	9.7
	试验 2	1 2 "	6,000	5	无	9.8
	试验 3	1 4 "	8,000	5	无	8.9
	试验 4	1 2 丙烯酸	7,000	5	无	8.7
	试验 5	1 1 甲基丙烯酸	5,000	3	无	7.5
比较应用实例 4	试验 6	未加	-	0	有	0.4
	试验 7	聚丙烯酸钠	3,000	5	有	3.5

应用实例6 和比较应用实例5

试验1

将一聚酯编织布切成8 × 10厘米大小，用蒸馏水在100 °C下洗2 小时，并减压干燥。将所得的布浸入25°C的含有10%MB SN（实施例1）和0.1 %过硫酸铵的水溶液中。浸1 小时后，将该布拉出并夹在两滤纸之间，以除去附着在布表面上的过量溶液。

布吸收的溶液量为布重量的20.5%。将该布放入一铝箔袋内。用氮吹洗该铝箔袋。

将该铝箔袋放入压机的两块120 °C加热板之间，加热10分钟。然后从袋中取出布，在100 °C沸水中保持2 小时以除去未反应的单体和未接枝的水溶性聚合物。经过这样处理增重1.22%。

经过处理的布是柔软的，具有很好的网纹，且未着色。

该经处理的编织布具有极好的吸水性和极好的抗静电性能。就吸收性而言，未处理的聚酯编织布（比较应用实例5）甚至在水滴落到其表面后300 秒时仍吸收很少量的水，而经过处理的布在23.1秒后就将水滴完全吸收。就抗静电性能而言，未处理的布（比较应用实例5）的静电电压为5000伏，其半衰期大于1800秒，而经处理的布的静电电压为510 伏，半衰期为3.5 秒。

试验2 ~ 5

用表6 所示的单体组合物进行与试验1 相同的试验，结果与试

验1 的一起列在表6 中。

比较应用实例6 和7

用和应用实例6 一样的处理方法，用乙烯基磺酸钠和烯丙基磺酸钠处理应用实例6 所用的那种聚酯编织布。

增重分别为0.11%和0.32%。测定各经处理布的吸水性和抗静电性能。测定结果与应用实例6 的测定结果一起列在表6 中。

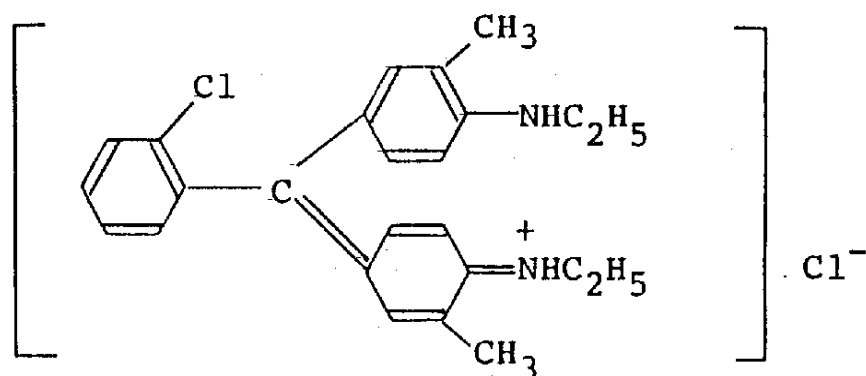
从表6 可清楚地看出，经本发明的纤维处理剂处理的布的抗静电性能和亲水性均较好。

表 6

	制备共聚物时所加的单体组合物 (摩尔比)		增 重 (%)	静电压 (伏)	静电压半 期 (秒)	吸水所需时间 (秒)	
	第二处理剂						
应用 实例 6	试验 1	10	0	1.22	510	3.5	23.1
	试验 2	5	5 (丙烯酸)	1.68	750	7.9	18.1
	试验 3	5	5 (甲基丙烯酸)	1.15	675	4.5	30.7
	试验 4	5	5 (丙烯酸胺)	1.07	800	10.5	45.0
	试验 5	5	5 (PEGMA-14G)	1.75	450	2.9	19.0
比较应用实例 5		0	0	0	5,000	1,800	300 以上
比较应用实例 6		10 (乙烯基磺酸钠)		0.11	4,500	1,300	210
比较应用实例 7		10 (烯丙基磺酸钠)		0.32	3,100	950	250

应用实例7

将17克用下面的结构式表示的三苯甲烷型染料 (C. I. No碱性蓝5)



17克MBSN (按照实施2 的方法制得) 与丙烯酸的共聚物 (重均分子量=10,000, MBSN/ 丙烯酸=4/1 (重量))、46克水和10克乙二醇用砂磨机混合, 以获得均匀的液态碱性染料组合物。

在30℃下将20重量份丙烯酸纤维布 (Mitsubishi Rayon公司制造的 Vonnell 10) 浸入1000重量份含1.8 重量份上述液态碱性染料组合物、0.1 重量份乙酸和0.05重量份乙酸钠的染液中。

将染液的温度升至80℃并在该温度下保持10分钟。

然后在20分钟内将染液的温度升高至100℃, 并染布60分钟。染过的布用习用的方法水洗、皂洗和干燥。这样得到染匀染得非常好的蓝色布, 且该染色布具有极好的染色亲合力 (抽空度=93%)。

应用实例8

试验1

用具有下列组成的电镀液在表7 所示的条件下使 $20 \times 20 \times 0.16$ 厘米的铁底板镀镍。

电镀液的组成

硫酸镍	80克/ 升
氯化镍	70
硼 酸	43.8
硫酸亚铁	9.4
糖精 (邻磺酰苯甲酰亚胺)	1.5
MBSN聚合物 (实施例1)	3.5
硼氟化钠	12
PH	2.9
电镀温度 (°C)	30

结果列于表7 中。

电镀表面具有很好的光泽。由电镀形成的薄膜具有极好的延展性，且甚至能弯曲成半径小于2.5 厘米的圆弧而并不产生裂纹。

试验2 和3

除电镀液的组成和电镀条件改变成表7 所示外，用和试验1

样的方法进行电镀。

结果列于表7 中。

比较应用实例8

除不使用MBSN聚合物外，用和试验1 一样的方法进行电镀。
结果列于表7 中。电镀表面光泽不匀，电镀生成的薄膜很薄，且弯成半径为2.5 厘米的圆弧时产生裂纹。

表 7

	应用实例 8			比较应用实例 8
	试验 1	试验 2	试验 3	
电镀条件				
硫酸镍 (克/升)	80	75	100	80
氯化镍 (克/升)	70	75	60	70
硼 酸 (克/升)	43.8	45.0	35.0	43.8
M B S N 聚合物 (克/升)	35	2.0	6.0	0
槽 温 (°C)	30	45	20	30
电镀时间 (分)	20	10	60	20
阴极电流密度 (安/平方分米)	10	10	3	10
评 定				
光泽的均匀性	○	○	○	X
电沉积的均匀性	○	△	○	△
平滑度	○	○	○	△
总评等级	⑤	○	⑤	X

注: ◎ 板好 △ 好
 ○ 较好 X 不好

应用实例9 和比较应用实例9

混合100 重量份水、8 重量份斑脱土和0.03重量份挖掘泥浆水粘度调节剂（按和实施例1 一样的方法由表8 所示的单体组合物获得的A、B、C或D，或已知用于同样目的的调节剂X、Y或Z）以制得8 种泥浆水。

在各泥浆水中加入2 重量份卜特兰水泥并用涡轮叶片以5000转/分的转速搅拌混合物5 分钟，然后使之静置。5 ~ 30分钟后测定每种混合物的漏斗粘度。结果列于表8 中。

表 8

应用实例	泥漿水粘度调节剂类型	聚合条件				重均分子量	酸量毫克当量/克	漏斗粘度(分)		
		第一单体		第二单体				加水泥后5分钟	加水泥后30分钟	
		类型	用量	类型	用量					
1	A	MBSN	2克	丙烯酸	8克	45,000	9.6	23	29	
2	B	MBSN	10克	-	-	30,000	5.7	28	39	
3	C	MBSN	8克	丙烯酰胺	2克	25,000	4.1	27	35	
4	D	MBSN	2克	NaSS	8克	157,000	4.5	29	41	
比较应用实例9	1	X	六偏磷酸钠				-	-	100以上	100以上
	2	Y	聚丙烯酸钠				10,000	10.6	56	100以上
	3	Z	磺酸钠				6,000	3.2	100以上	100以上
	4	-	-				-	-	100以上	100以上

NaSS: 苯乙烯磺酸钠

应用实例10

试验1

将400克环己烷和5克脱水山梨醇-硬脂酸酯加到一装有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗和氮气吹管的1升四颈可分离烧瓶中，使脱水山梨醇-硬脂酸酯溶于环己烷中。将氮气吹入烧瓶内，以驱除溶于溶液中的氧。在氮气氛中将溶液温度升至70℃。

分别将20克实施例1的MBSN和80克已是冰冷情况下用氢氧化钠完全中和的丙烯酸置于-500毫升滴液漏斗中，然后再加0.1克N, N'-亚甲双丙烯酰胺和0.3克过硫酸铵，并加水以获得300毫升水溶液。

将上述滴液漏斗中的溶液加到四颈可分离烧瓶内的溶液中。在以300转/分转速进行搅拌的情况下使所得的混合物在70℃下聚合1小时。

聚合完成后停止搅拌。溶胀聚合物颗粒沉淀在烧瓶的底部。通过析获得溶胀聚合物（吸水交联产物）。将该聚合物在减压下干燥以获得易于研碎的聚合物。测定该聚合物的吸水性，其结果列于表9中。

吸水性是按照以下试验方法测定的。

吸纯水性

将1 升纯水置于-1升烧杯中。将含有50毫克聚合物的12×10厘米的纸袋浸入该烧杯的水中，在20℃下保持24小时。称纸袋浸水后的重量，根据下面的公式计算聚合物的吸纯水性：

吸水性（克/ 克聚合物）

$$= [\text{纸袋浸水后的重量 (克)} - \text{所加聚合物的重量 (克)} - \text{不含聚合物的纸袋浸水后的重量 (克)}] \div \text{所加聚合物的重量 (克)}$$

吸收联合钠水溶液的能力

除用1 升0.9 %氯化钠水溶液代替1 升纯水外，重复上述步骤测定吸收氯化钠溶液的能力。

吸收氯化钙 (Ca Cl_2) 的能力

除用1 升0.9 %氯化钙水溶液代替1 升纯水外，重复测定吸纯水性时的步骤测定吸收氯化钙的能力。

试验2

除了用20克实施例1 中得到的聚（异戊二烯磺酸钠）代替试验1 中的20克MBSN外，重复试验1 的步骤进行聚合和后处理。

所得聚合物（吸水交联产物）为含有易于研碎的块团的粉末。该聚合物的吸水试验结果列于表9 中。

试验3

除了用80克已在冰冷情况下完全中和的甲基丙烯酸代替80克完

全中和的丙烯酸外，重复试验1 的步骤，进行聚合和后处理。

所得聚合物（吸水交联产物）为含有易于研碎的块团的粉末。
该聚合物的吸水试验结果列于表9 中。

比较应用实例10

除了用100 克丙烯酸代替20克MB S N和80克丙烯酸外，重复应用实例10中试验1 的步骤制取聚合物。该聚合物的吸水试验结果列于表9 中。

比较应用实例11

除了用100 克已在冰冷情况下完全中和的甲基丙烯酸代替丙烯酸和用0.1 克二甘醇二丙烯酸酯代替0.1 克N，N'-亚甲双丙烯酰胺外，重复应用实例10的步骤，进行聚合和后处理。所得的聚合物为含有易于研碎的块团的粉末。该聚合物的吸水试验结果列于表9 中。

表 9

		吸水性 (克/克聚合物)		
		纯 水	氯化钠水溶液	氯化钙水溶液
应用实例 10	试验 1	850	63	22
	试验 2	820	60	25
	试验 3	980	70	17
比较应用实例 10		650	65	6
比较应用实例 11		350	43	7

从表9 可清楚地看出，本发明的吸水交联产物具有很高的吸水性，特别是当水中含有氯化钠或氯化钙（多价离子）时，其吸水性明显地高于比较应用实例。

应用实例11

试验1

在-6英寸辊压机上将下面配料配方中的物质与应用实例10试验1 中合成的吸水交联产物一起捏和。以获得橡胶混合物将该混合物在145 °C下压制固化25分钟以获得2 毫米厚片材。

用该片材按 J I S K 6301进行拉伸试验和进行吸纯水试验。除了将浸水条件改为20°C下5 天外，按和上述吸纯水性试验一样的方法进行吸纯水试验。

配料配方

天然橡胶	100 份
锌白	5
硬脂酸	1
高耐磨炉炭黑	30
碳酸钙	30
硫	1
N- 环己基-2- 苯并噻唑- 亚磺酰胺	1.5

试验2

除了用应用实例10试验2 中合成所得的吸水交联产物代替应用实例10试验1 中合成所得的吸水交联产物外，用和应用实例11试验1 一样的配料配方，制取橡胶混合物。用该混合物进行与试验1 相同的试验。

结果列于表10中。

比较应用实例2

除了用比较应用实例10中合成所得的吸水交联产物代替应用实例10试验1 中合成所得的吸水交联产物外，用和应用实例11试验1 一样的配料配方制取橡胶混合物。用该混合物进行与应用实例10试验1 相同的试验。

结果列于表10中。

表 10

		拉伸试验		吸纯水性 (克/ 克组合物)
		抗拉强度 (公斤力/ 平方厘米)	伸长 (%)	
应用实例 1 1	试验 1	105	820	1.3
	试验 2	120	750	1.0
比较应用实例 1 2		55	780	0.3

说明书附图

图 1

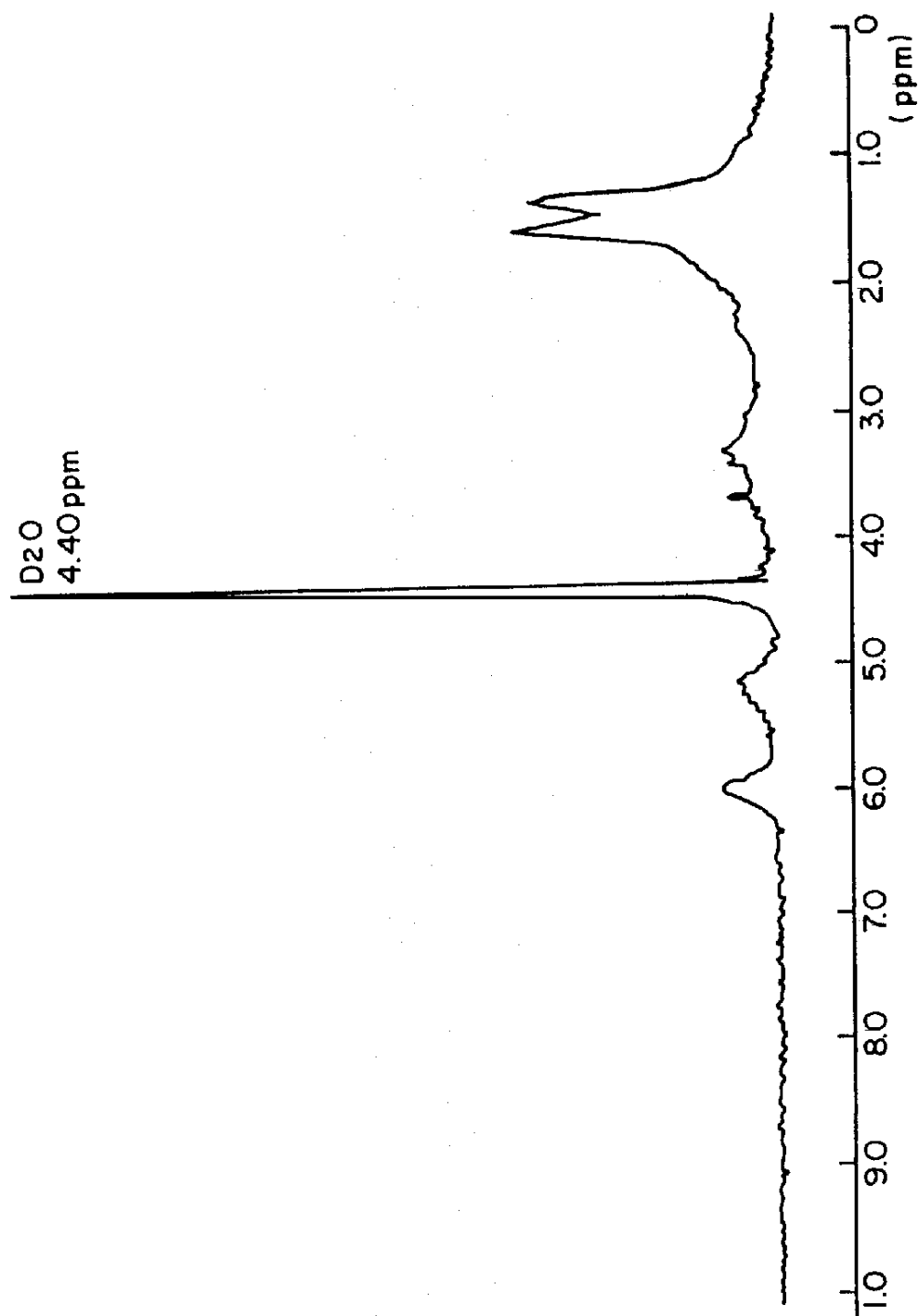


图. 2

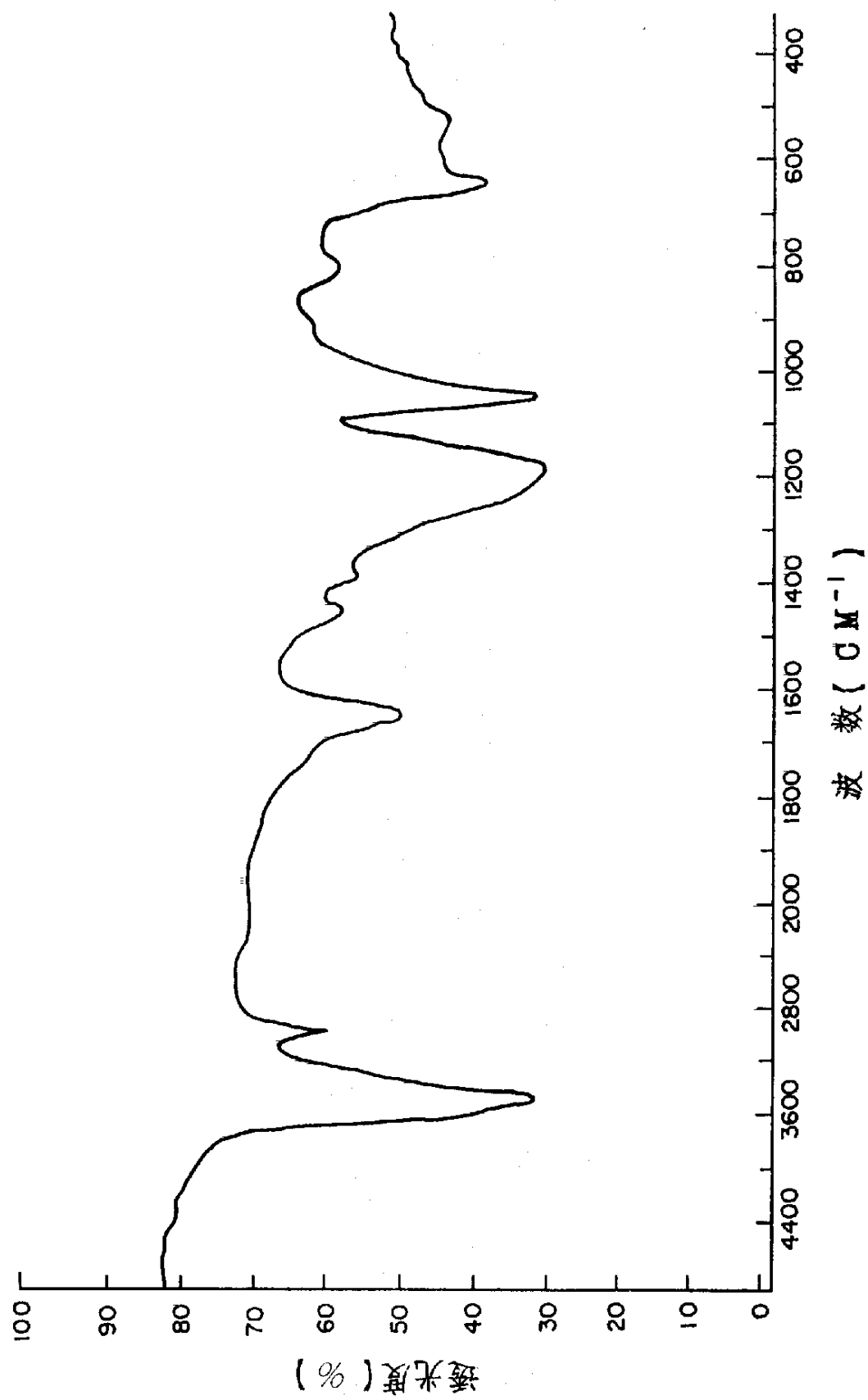


图 3

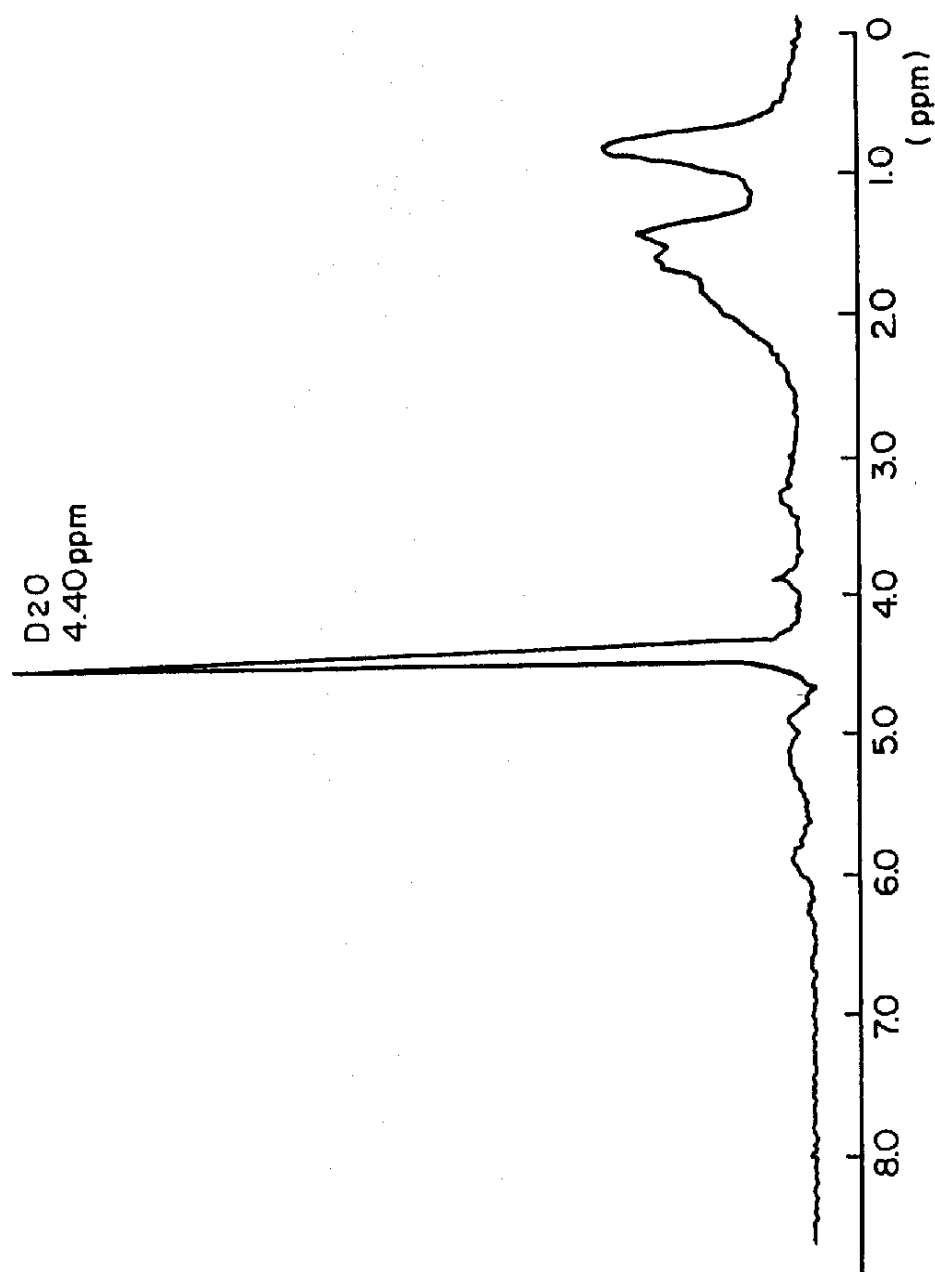


图 4

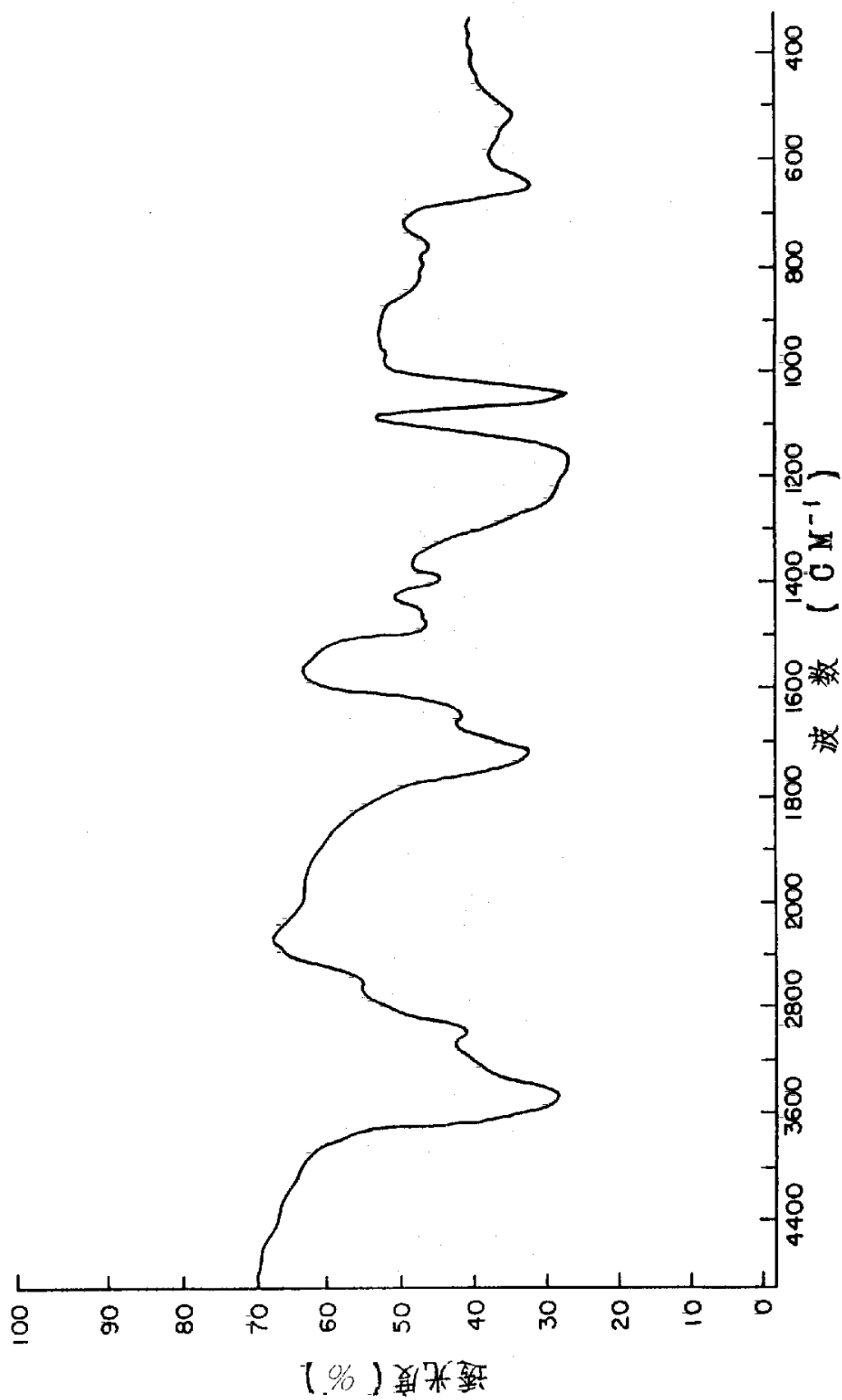


图 5

