

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 20/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02826303.0

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1307204C

[22] 申请日 2002.11.28 [21] 申请号 02826303.0

[30] 优先权

[32] 2001.12.28 [33] JP [31] 399142/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/012410 2002.11.28

[87] 国际公布 WO2003/057737 日 2003.7.17

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.28

[73] 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 玉置清二 龟井宏二 大崎和友

内藤一树 鹿野贤治 吉村忠德

田中伸林 平松忍

[56] 参考文献

US4743664A 1988.5.10

JP2001-98002A 2001.4.10

审查员 闫 宇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 庞立志

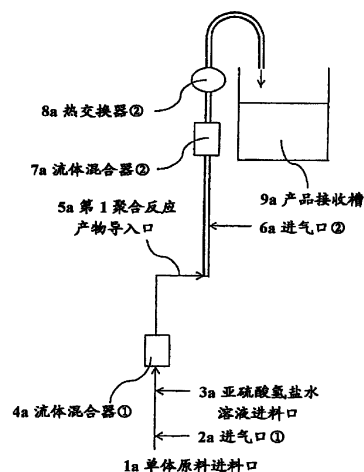
权利要求书 1 页 说明书 30 页 附图 9 页

[54] 发明名称

羧酸系聚合物的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及具有下述步骤的羧酸系聚合物的制备方法：(A) 将含有 α -不饱和羧酸或其盐的单体、含有亚硫酸氢盐的水溶液以及含有氧的气体导入流体混合器，使单体聚合的第 1 聚合反应步骤，以及(B) 使第 1 聚合反应步骤中得到的、含有未反应单体的反应产物进一步聚合的第 2 聚合反应步骤。 本发明提供即使大幅度降低在起始聚合反应时使用的含氧的气体量，也可以抑制着色，稳定地、生产率良好地制备杂质量少、品质高的聚合物。



1. 羧酸系聚合物的制备方法，该方法具有下述步骤：

(A) 第 1 聚合反应步骤，将含有 α -不饱和羧酸或其盐的单体的水溶液、含有亚硫酸氢盐的水溶液以及含有氧的气体导入流体混合器，使单体聚合，以及

(B) 第 2 聚合反应步骤，使第 1 聚合反应步骤中得到的、含有未反应单体的反应产物进一步聚合，

其中第 1 聚合反应步骤中，标准状态下含有氧的气体的体积与单体的水溶液和含有亚硫酸氢盐的水溶液的总体积比为 1-300，和在第 1 聚合反应步骤中的气液混合状态是分散流的状态。

2. 权利要求 1 的制备方法，其中第 1 聚合反应步骤的聚合率为 30-90%。

3. 权利要求 1 的制备方法，其中第 1 聚合反应步骤中，含有 α -不饱和羧酸或其盐的单体的水溶液、含有亚硫酸氢盐的水溶液以及含有氧的气体在流体混合器中的停留时间为 0.05 - 30 秒。

4. 权利要求 1 的制备方法，其中第 2 聚合反应步骤中使用了 1 种或以上选自配置了流体混合器的反应单元、配置了搅拌槽式反应器的反应单元以及配置了回路反应器的反应单元的反应单元。

5. 权利要求 1 的制备方法，该方法进一步向第 1 聚合反应步骤中的流体混合器导入过氧化物。

6. 权利要求 1 的制备方法，其中 α -不饱和羧酸或其盐是含有醌化合物的 α -不饱和羧酸或其盐，通过使所得羧酸系聚合物与氧化剂混合、或使该羧酸系聚合物与吸附剂接触，来减少醌化合物的含量，使 1kg 构成该羧酸系聚合物的 α -不饱和羧酸中的醌化合物含量为 20mg 或以下。

7. 权利要求 1 的制备方法，其中在第 2 聚合反应步骤中，相对于 100 重量份所得羧酸系聚合物，使 0.25 重量份或以上的还原剂存在于反应体系中。

8. 权利要求 1-7 中任一项的制备方法，其中羧酸系聚合物为丙烯酸系聚合物。

羧酸系聚合物的制备方法

技术领域

本发明涉及羧酸系聚合物的制备方法。更具体地说，本发明涉及可适合用作洗涤剂的助洗剂、分散剂、防垢剂等羧酸系聚合物的制备方法。

背景技术

已知在亚硫酸氢盐和氧等氧化还原反应引发剂存在下进行聚合的羧酸系聚合物的制备方法有在搅拌槽式反应器中以滴加方式进行聚合反应的方法(日本特公昭 60-24806 号公报)和在反应管内形成薄膜流进行聚合反应的方法(日本特公平 02-24283 号公报)。

但是前一种方法中，当扩大规模时，变得难以控制气泡直径，因此需要降低固体成分的浓度；当得到低分子量的聚合物时，需要增加引发剂的量。因此，这种方法具有降低生产率、增加杂质的生成比例的缺点。

后一种方法有为了在反应管内形成薄膜流而需要大量的气体的缺点。

除上述聚合方法之外，还已知有用静态混合器将单体和氧化还原引发剂进行连续混合，然后提供给适当的聚合反应器的方法(日本特公昭 60-8001 号公报)。

但是，该方法有如下缺点：氧化还原引发剂在供给混合器的阶段需要是液体；起始反应速度快；为防止堵塞，混合器的形式和引发剂的供料方法受到限制。

已知连续制备丙烯酸盐系聚合物的方法有使用设有静态混合器的回路反应器进行制备的方法(日本特开昭 60-28409 号公报)以及使用设有静态混合器和循环罐的回路反应器进行制备的方法(日本特开 2001-98001 号公报)。

但是前一种方法生产率低，并且当使用汽液体系时，气体分离装置不够，因此具有无法进行循环的缺点。

后一种方法中，使用亚硫酸氢盐和氧作为氧化还原引发剂时，将

这些引发剂和单体直接提供给回路内，粘性大的水溶性聚合物在循环的状态下进行起始反应。结果，无法进行引发剂效率高的聚合反应，杂质的量增加。因此为了提高引发剂效率，需降低水溶性聚合物的粘度以增加引发剂的量，而如果降低分子量，则来自引发剂的杂质的量增加；如果降低水溶性聚合物的浓度，则有降低生产率的缺点。

以含有醌化合物的 α -不饱和羧酸为原料的羧酸系聚合物例如丙烯酸聚合物是广泛应用于洗涤剂组合物等中的化合物。但是，例如在洗涤剂组合物的制造工序中，将含有使用氧化还原引发剂进行聚合得到的丙烯酸系聚合物和碳酸钠、亚硫酸钠、硫酸钠、沸石、氯化钠等无机盐的碱液进行加热干燥时，被干燥物会着色为粉红色-红色。上述着色是使洗涤剂组合物等产品的价值降低的主要原因。

但是，由于该着色原因尚未明确，因此期待着开发出防止着色的方法。

羧酸系聚合物例如丙烯酸系聚合物在保存时着色的原因可能是由于聚合生成的丙烯酸系聚合物被氧化，与铁等金属离子形成络合物。

因此，为了抑制丙烯酸聚合物在制备时的着色，提出了下述方案：在丙烯酸的氧化还原聚合方法中联合使用特定比例的过氧化氢和过硫酸盐(日本特开平 3-9905 号公报)；在亚硫酸氢离子存在下，通过使用偶氮系引发剂、照射紫外线来制备丙烯酸系聚合物(日本特开平 1-38403 号公报、日本特开平 1-67305 号公报)。

这些方法可以改善制备后即着色的情况。但是，得到的丙烯酸系聚合物的水溶液在保管期间，特别是在室温或以上的温度下保存期间会慢慢着色。制备后即使丙烯酸系聚合物的着色得到抑制，在其 pH 高时还会着色，其品质还会下降。

作为羧酸系聚合物的丙烯酸系聚合物应用于无机颜料分散剂、防垢剂、洗涤剂的助洗剂等中。但是，对于丙烯酸系聚合物来说，在上述产品制备后以及保管中也存在着色的问题。特别是制造洗涤剂、使用洗涤剂时，由于其体系为强碱体系，其着色更明显，使得洗涤剂的品质显著下降。例如，日本特开平 11-315115 号公报中公开了丙烯酸系聚合物在洗涤剂中用作助洗剂，但对于该丙烯酸系聚合物在保存时的着色情况则未公开。

发明内容

本发明的目的在于提供一种方法，即在以亚硫酸氢盐和氧为氧化还原引发剂的羧酸系聚合物(以下称为“聚合物”)的制备方法中，即使大幅度降低含有起始聚合反应时所使用的氧的气体量，也可以抑制着色，稳定地、生产率良好地制备杂质量少、品质高的聚合物。

需要注意的是，本说明书中所述杂质是指引发剂亚硫酸氢盐与 α -不饱和羧酸或其盐的加成反应物质(以下称为“加成产物”)。

本发明的目的还在于提供在洗涤剂组合物制备步骤中，即使加热干燥碱液、给与热史，也难以着色的羧酸系聚合物的制备方法，其中所述碱液含有羧酸系聚合物和碳酸钠、亚硫酸钠、硫酸钠、沸石、氯化钠等无机盐，其中所述羧酸系聚合物通过使用氧化还原引发剂，使含有不饱和羧酸或其盐的单体聚合而得到，其中所述不饱和羧酸或其盐的单体含有醌化合物作为阻聚剂。

本发明的目的在于进一步提供在保存时难以着色的羧酸系聚合物的制备方法。

本发明涉及具有

(A) 将含有 α -不饱和羧酸或其盐的单体水溶液、含有亚硫酸氢盐的水溶液以及含有氧的气体导入流体混合器，使单体聚合的第 1 聚合反应步骤，以及

(B) 使第 1 聚合反应步骤中得到的、含有未反应单体的反应产物进一步聚合的第 2 聚合反应步骤

的羧酸系聚合物的制备方法。

本发明涉及羧酸系聚合物的制备方法，该方法是使用氧化还原反应引发剂，使含有 α -不饱和羧酸或其盐而构成的单体进行聚合，其中所述 α -不饱和羧酸或其盐含有醌化合物作为阻聚剂，然后降低醌化合物的含量，使得每 1kg 构成羧酸系聚合物的 α -不饱和羧酸中，所得的羧酸系聚合物中含有的醌化合物的含量为 20mg 或以下。

本发明进一步涉及羧酸系聚合物的制备方法，该方法是在制备羧酸系聚合物时，(1) 使 α -不饱和羧酸或其盐聚合，或(2) 使 α -不饱和羧酸或其盐与具有可与它们共聚的不饱和基团的单体共聚，相对于 100 重量份所得羧酸系聚合物，使反应体系中存在 0.25 重量份或以上的还原剂。

附图简述

图 1 为本发明的第 2 聚合反应步骤中使用的、配置有流体混合器的反应单元的一个实施方案的概略说明图。

图 2 为本发明的第 2 聚合反应步骤中使用的、配置有搅拌槽式反应器的反应单元的一个实施方案的概略说明图。

图 3 为本发明的第 2 聚合反应步骤中使用的、配置有回路反应器的反应单元的一个实施方案的概略说明图。

图 4 为本发明的实施例 1-2 中使用的实验装置的概略说明图。

图 5 为实施例 3 中使用的实验装置的概略说明图。

图 6 为实施例 4 中使用的实验装置的概略说明图。

图 7 为比较例 1-2 中使用的实验装置的概略说明图。

图 8 为比较例 3 中使用的实验装置的概略说明图。

图 9 为比较例 4 中使用的实验装置的概略说明图。

实施发明的最佳方式

在 α -不饱和羧酸或其盐的聚合反应中，使用亚硫酸氢盐和氧作为氧化还原引发剂，将含有亚硫酸氢盐的水溶液、含有氧的气体以及单体的水溶液(以下称为“反应原料”)导入流体混合器。通过将反应原料导入流体混合器中，使微小气泡分散于水溶液中，液体吸收氧的吸收效率得到提高，因此可以进行引发剂效率高的反应。

进一步通过将上述反应步骤(以下称为“第 1 聚合反应步骤”)中获得的反应产物导入至少具有汽液混合装置和温度调节装置的反应步骤(以下称为“第 2 聚合反应步骤”)，最终可生产率良好地制备聚合率高、加成产物量少的所需的聚合物。

本发明中，将亚硫酸氢盐和氧用作汽液体系的氧化还原引发剂。由于气体的体积大、在混合器内的流速大，因此进行连续混合和连续聚合时，即使不使用静态混合器也可以防止混合器的堵塞。

第 1 聚合反应步骤中，将反应原料导入流体混合器，使单体聚合。

α -不饱和羧酸或其盐作为单体原料使用。 α -不饱和羧酸或其盐中，以丙烯酸或其盐为必须成分的单体适合进行均聚或共聚，因此优选。丙烯酸可制成丙烯酸酐或含有 60%重量或以上的丙烯酸的丙烯酸水溶液使用。该丙烯酸水溶液还可以是部分-全部得到中和的丙烯酸碱金属

盐的水溶液例如丙烯酸钠水溶液、丙烯酸钾水溶液等。

原料单体中可以含有可与 α -不饱和羧酸或其盐共聚的亲水性单体例如马来酸、丙烯酰胺、丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯等。从提高聚合反应速度，同时容易控制分子量的角度考虑，优选单体原料中的亲水性单体的含量为 0-30% 摩尔。

使亲水性单体、特别是马来酸等反应速度比较低的单体共聚时，从提高亲水性单体的反应速度、提高聚合率、获得高纯度的聚合物的角度考虑，优选在使用亚硫酸氢盐和氧作为氧化还原引发剂的同时使用过氧化物作为助催化剂。显示这样优异的效果的原因可能是使用亚硫酸氢盐和氧作为氧化还原引发剂，同时还使用过氧化物作为助催化剂时，氧化作用高的过氧化物使氧化还原反应的反应速度提高，自由基的生成变得格外快，反应速度也得到提高。

过氧化物的例子有过氧化氢、过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢叔丁基、过氧化琥珀酸等。其中，从具有高反应性、水中溶解度高的角度考虑，优选过硫酸铵。

从容易控制所得羧酸系聚合物的分子量为与其用途相适应的分子量，同时提高亲水性单体聚合率的角度考虑，优选过氧化物的量相对于 1 摩尔亚硫酸氢盐为 0.1-1.0 摩尔。

在第 1 聚合反应步骤中，过氧化物可从导入到流动式混合机的单体进料口导入。在第 2 聚合反应步骤中，对该过氧化物的导入位置以及导入方法没有特别限定。

从提高生产率的角度，以及容易控制反应和温度的角度考虑，优选单体的水溶液(以下称为“单体水溶液”)中单体的浓度为 10-60% 重量，更优选 20-50% 重量。

从反应性的角度考虑，优选单体水溶液的 pH 为 5-9，从进行引发剂效率高的起始反应的角度考虑，进一步优选 6-7。

从水溶液的角度考虑，优选单体水溶液的温度为 5℃ 或以上，从抑制反应开始前的单体聚合的角度考虑，优选为 30℃ 或以下。综合上述考虑，优选单体水溶液的温度为 5-30℃。使马来酸共聚时，如果将马来酸盐制成水溶液使用，则优选该马来酸盐水溶液的温度为 50-90℃。

亚硫酸氢盐的例子有亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、亚硫酸氢镁等。其中优选还原作用强的亚硫酸氢钠。

从生产率的角度考虑,优选含有亚硫酸氢盐的水溶液(以下称为“亚硫酸氢盐水溶液”)的浓度为1-40%重量,更优选20-40%重量。

从容易控制为适合于使用用途的分子量,同时抑制加成产物的生成的角度考虑,优选亚硫酸氢盐的量相对于1摩尔单体为0.008-0.1摩尔。

通常使用空气作为含有氧的气体(以下简称为“气体”),也可以是纯氧或用惰性气体稀释纯氧得到的气体。从与亚硫酸氢盐的反应性的角度考虑,优选气体中的氧浓度为10%容量或以上,更优选20%容量或以上。供应气体的仪器有压缩机、鼓风设备等。从使反应稳定的角度考虑,优选定压且定量地供应气体。

流体混合器用于汽液混合。本发明的流体混合器的例子有静态混合器、孔流混合器等静态混合器;喷射式混合器等喷雾嘴;管线用混合器等管线搅拌机等。其中,从在较少气体量中也可发挥高的混合性能的角度以及设备的耐用性、维护等方面考虑,优选静态混合器。

向流体混合器内导入反应原料的方法例如有在将单体水溶液导入流体混合器的管路内,导入亚硫酸氢盐水溶液和气体的方法、将反应原料分别直接导入流体混合器内的方法等。这些方法中,前一种方法可进行液体与气体的预混,可提高汽液的分散性,因而优选。

需要注意的是,使用2种或以上的单体时,可以将各单体的水溶液分别或混合导入流体混合器。

流体混合器内的汽液的混合状态是决定第1聚合反应的反应性的重要因素。为了稳定地产生自由基,需要在提高汽液接触效率的同时,在液体中创造出微小气泡分散的分散流的状态。由以上角度考虑,在第1聚合反应步骤终点,优选20℃下反应产物的粘度为700mPa·s或以下,更优选400mPa·s或以下。只要在这样的粘度范围下,液体吸收气体的吸收效率就会提高,即使较少的引发剂剂量也可以控制分子量,还可以抑制加成产物的生成。

使用静态混合器时,从在不会发生脉动等不稳定的流动状态的范围内形成分散流的状态的角度考虑,该混合器内部的单体和亚硫酸氢盐水溶液的混合液的流速和气体的流速分别优选为0.5m/s或以上以及1.0m/s或以上,更优选1.0m/s或以上以及3.0m/s或以上。所述流速可通过调节混合器内流体所通过的位置的最小截面积来进行调节。

使用喷雾嘴时，从形成分散流的状态的角度看，该喷雾嘴内部的单体和亚硫酸氢盐水溶液的混合液的流速和气体的流速分别优选为 1.0m/s 或以上以及 5m/s 或以上，更优选为 3.0m/s 或以上以及 10m/s 或以上。所述流速例如可通过调节流过喷雾嘴处的流体的最小截面积来进行调节。

使用管线搅拌机时，优选调整搅拌浆的转数及其驱动力，以使气泡直径为 1000 μ m 或以下。

导入到流体混合器的标准状态(273K、101.3kPa)下气体的体积与单体水溶液和亚硫酸氢盐水溶液的总体积的比(气体的体积除以液体的体积所得值。以下称为“液-气比”)随流体混合器种类的不同而不同，通常从制造出分散流的状态、提高气体在单体和亚硫酸氢盐的水溶液中的溶解度、进行引发剂效率高的聚合反应的角度考虑，优选为 1 或以上，更优选 4 或以上；而从降低混合单元中的压力损失，同时使流动状态稳定，使获得的聚合物的分子量一定的角度考虑，优选为 300 或以下，更优选 200 或以下。综合上述考虑，优选液-气比为 1-300，更优选 4-200。

从进行起始效率高的起始反应的角度考虑，优选流体混合器内的反应原料的滞留时间为 0.05 秒或以上，更优选 0.1 秒或以上，即使在氧化还原起始反应非常快的情况下，从为了抑制因聚合热导致的温度上升和混合器的压力损失的角度考虑，优选滞留时间为 30 秒或以下，更优选为 10 秒或以下。综合上述考虑，优选滞留时间为 0.05-30 秒或以内，更优选为 0.1-10 秒或以内。

从抑制聚合物的分子链分支和色度变差，同时抑制加成产物的生成的角度考虑，优选第 1 聚合反应步骤中的反应温度为 80℃或以下，更优选为 60℃或以下；从将所得反应产物制成聚合物水溶液使用的角度考虑，优选为 5℃或以上。综合上述考虑，优选反应温度为 5-80℃，更优选为 5-60℃。

控制反应温度的方法例如有确定流体混合器内的聚合起始反应的条件，控制聚合速度的方法；通过冷却器等除去聚合热的方法等。

从进行起始效率高的起始反应，同时降低加成产物的生成量的角度考虑，优选第 1 聚合反应步骤中的聚合率为 30%或以上，更优选 35%或以上；从降低设备成本和气体用量，获得品质一定的聚合物的角度

考虑, 优选为 90% 或以下, 更优选 80% 或以下。综合上述考虑, 优选聚合率为 30-90%, 更优选 35-80%。

流过流体混合器、起始聚合反应的反应产物通常经由管路导入第 2 聚合反应步骤, 不过在导入第 2 聚合反应步骤之前, 也可以使其经由热交换器、储藏槽、汽液分离装置等。

结果, 在第 2 聚合反应步骤中进一步进行在第 1 聚合反应步骤中得到的、含有未反应的单体的反应产物(以下称为“第 1 聚合反应产物”)的聚合。

第 2 聚合反应步骤至少设有①汽液混合装置和②温度调节装置, 根据需要, 还可以设有③气体供应装置、④汽液分离装置以及⑤循环装置。这些装置只要是通常在可提高聚合率的反应单元中使用的即可, 并没有特别限定。

①汽液混合装置的例子有与第 1 聚合反应步骤中使用的相同的流体混合器、高速搅拌机或喷嘴喷雾、通过通气操作进行汽液混合的搅拌槽、使气体和液体接触混合的泡罩塔等。还可以是进行汽液混合操作的汽液反应装置。

②温度调节装置没有特别限定, 只要可进行热交换即可。通常的热交换器有双套管式热交换器、壳管式热交换器、螺旋式热交换器等, 也可以利用附带于搅拌槽上的套管或盘管等进行温度调节。

根据需要使用的③气体供应装置可以与第 1 聚合反应步骤中使用的装置相同。需要注意的是, 为了通过第 1 聚合反应来起始反应, 以及为了弥补因体系的粘度上升而导致的气体吸收速率的下降, 优选在设备的压力损失所允许的范围内, 追加供应用于提高聚合率气体。

④汽液分离装置并没有特别限定, 有旋风分离器、流下膜式汽液分离塔、具排气阀的气体分离罐等。需要注意的是, 使用气体分离罐时, 为了进行冷却, 并且不使单体浓度局部增高, 优选在气体分离罐中设置搅拌机。另外也可以根据需要, 在气体分离装置的排气单元设置用于凝缩气体中的水蒸汽的热交换器。

⑤循环装置只要通过管路及其它机器形成循环系统即可, 也可以形成单独的或多个循环系统。

第 2 聚合反应步骤中使用的优选的反应单元有: 设置有具备上述①-③的装置的流体混合器的反应单元、设置有具备上述①-④的装置的

搅拌槽式反应器的反应单元、设置有具备上述①-⑤的装置的回路式反应器的反应单元等。可以将多个这些反应单元组合使用。

以下根据图 1, 对第 2 聚合反应步骤中使用设置了流体混合器的反应单元的一个实施方案进行说明。

图 1 中, 单体水溶液由单体原料进料口 1a 提供, 气体由进气口① 2a 提供、亚硫酸氢盐水溶液由亚硫酸氢盐水溶液进料口 3a 提供。

所供应的各成分导入流体混合器①4a, 再从第 1 聚合反应产物导入口 5a 导入反应单元, 该反应单元设置了用于第 2 聚合反应步骤的流体混合器②7a。由进气口②6a 进行空气补充, 经由流体混合器②7a 和热交换器②8a 转送到产品接收槽 9a。

首先, 将反应原料导入流体混合器①4a 内, 开始第 1 聚合反应。

接着, 将第 1 聚合反应产物导入第 2 聚合反应步骤, 由进气口② 6a 进一步提供空气, 在流体混合器②7a 中一边提高汽液的混合性, 一边连续进行第 2 聚合反应, 用热交换器②8a 除去所产生的聚合热。

从进一步提高聚合率的角度考虑, 可以将 1 种或以上第 2 聚合反应步骤中使用的流体混合器②7a 排列使用。此时, 优选从各混合器前进行气体补充, 以促进反应。另外从减少压力损失的角度考虑, 也可以伴随着反应的进行, 依次设置低压力损失型流体混合器。

接着, 根据图 2, 对第 2 聚合反应步骤中使用设置了搅拌槽式反应器的反应单元的一个实施方案进行说明。

图 2 中, 单体水溶液由单体原料进料口 1b 提供, 气体由进气口① 2b 提供, 亚硫酸氢盐水溶液由亚硫酸氢盐水溶液进料口 3b 提供。所供应的各成分导入流体混合器 4b, 从第 1 聚合反应步骤导入口 5b 导入反应单元, 该反应单元设置了用于第 2 聚合反应步骤的搅拌槽式反应器 8b。需要注意的是, 搅拌槽式反应器 8b 中设置了进气口②9b。

首先, 将反应原料导入流体混合器 4b 内, 开始第 1 聚合反应。

接着, 将第 1 聚合反应产物导入第 2 聚合反应步骤, 由排气口 6b 进行脱气, 在具备套管 7b 的搅拌槽式反应器 8b 中进行冷却, 同时进行第 2 聚合反应。由进气口②9b 提供用于促进反应的气体, 进行通气搅拌操作, 提高聚合率。

此时, 为了提高汽液的接触效率, 优选由进气口②9b 供应的气体例如通过多孔玻璃或多孔板等装置进行微细化, 以使气泡直径为

1000 μm 或以下。

在进行第 2 聚合反应之前进行第 1 聚合反应，这与原有提出的滴加方式的搅拌槽式反应器相比，可大大改善原有方案的缺点—分子量的控制问题。

原有的反应中有下述问题：由于是直接向搅拌槽式反应器中滴加单体、引发剂，为了提高生产率而要提高单体浓度，这样就生成了高分子量物质，分子量分布也增大。因此，如果为了降低分子量而增加引发剂的量，又会发生引发剂带来的加成产物量增加的问题。

而本发明中，由于在第 2 聚合反应之前进行第 1 聚合反应，将已经开始反应的反应产物导入搅拌槽式反应器内，所以可以在单体浓度实质上较低的状态下进行反应。

结果，可以使搅拌槽内的单体浓度保持较低，同时可以生产率良好地制备分子量低、分子量分布范围窄的聚合物。

以下根据图 3，对使用设置有回路反应器的反应单元作为本发明的第 2 聚合反应步骤的一个实施方案进行说明。

图 3 中，单体水溶液由单体原料进料口 1c 提供，气体由进气口① 2c 提供、亚硫酸氢盐水溶液由亚硫酸氢盐水溶液进料口 3c 提供。各成分导入流体混合器① 4c 内，再从第 1 聚合反应产物导入口 5c 导入反应单元，该反应单元设置了用于第 2 聚合反应步骤的回路反应器 6c。

需要注意的是，回路反应器 6c 中设置了第 2 聚合反应中得到的反应产物(以下称为“第 2 聚合反应产物”)的出料口 7c、循环泵 8c、进气口② 9c、流体混合器② 10c、热交换器 11c 和汽液分离器 12c。

首先，将反应原料导入流体混合器① 4c 内，起始第 1 聚合反应。

接着，将第 1 聚合反应产物导入第 2 聚合反应步骤，由进气口② 9c 提供用于促进反应的气体，同时在流体混合器② 10c 中进行汽液的混合，通过循环操作进行第 2 聚合反应。

循环的第 2 聚合反应产物在设于回路反应器 6c 中的热交换器 11c 中除去聚合热，在汽液分离器 12c 中进行气体分离，通过循环泵 8a 进行再循环。然后，将与导入回路反应器 6c 内的第 1 聚合反应产物相同量的第 2 聚合反应产物，从作为回路反应器 6c 的一部分的第 2 聚合反应产物出料口 7c 取出到产品接收槽 13c，由此可连续地进行聚合。

第 2 聚合反应步骤中，提高聚合率的方法有提高在流体混合器②

10c 中的混合性能的方法、增加由进气口②9c 的供应量的方法等。不过，增加平均滞留时间内回路反应器 6c 内的第 2 聚合反应产物在混合单元的通过次数，这对于循环操作是有效的。优选平均滞留时间内的通过次数为 5 次或以上，更优选 10 次或以上。

在进行第 2 聚合反应之前进行上述第 1 聚合反应，这与原有提出的使用回路反应器的情况相比，可大幅度改善原有方案的缺点—生产率低的问题。

原有的反应中有下述问题：由于是直接向回路反应器中导入单体、引发剂等，为了提高生产率，如果增加其导入量或提高其浓度，则有难以控制分子量、未反应单体也增多的问题。另外，为了满足生产率和品质两方面的要求，需要延长回路反应器内的平均滞留时间，出现需要设备变得大型化的问题。

而本发明中，由于在第 2 聚合反应之前进行第 1 聚合反应，将已经开始反应的反应产物导入到回路反应器内，所以可以在单体浓度实质上较低的状态下进行反应。结果，可以使第 1 聚合反应产物导入量相对于循环流量的比率增大，因此，不仅可满足生产率和品质两方面的要求，并且可使设备小型化，可以设计设备效率高的工艺。另外，由于可缩短回路反应器内的平均滞留时间，因此可以实现在低压力损失下的运转。

从生产率角度考虑，优选本发明中导入回路反应器的第 1 聚合反应产物的导入量为循环量的 3.3%重量或以上；从控制分子量和提高聚合率的角度考虑，优选为循环量的 50%重量或以下。综合这些考虑，优选导入量为循环量的 3.3-50%重量。从提高聚合率的角度考虑，优选在回路反应器内的平均滞留时间为 1 分钟或以上；从生产率以及使设备小型化的角度考虑，优选在回路反应器内的平均滞留时间为 120 分钟或以下。综合上述考虑，平均滞留时间为 1-120 分钟。

从提高反应性和品质、使聚合体水溶液容易操作的角度考虑，优选第 2 聚合反应步骤中的反应温度与第 1 聚合反应步骤同样，为 5-80℃，更优选 5-60℃。反应温度可通过温度调节装置简单地调节。

从提高品质的角度考虑，优选继续反应，直到第 2 聚合反应步骤中的聚合率为 95%或以上；从进一步提高聚合率的角度考虑，更优选在产品接收槽等中进行降低未反应单体的熟化操作。

需要注意的是，从提高品质和收率的角度考虑，在 40%重量的聚合物水溶液中，优选聚合物的水溶液中未反应单体的含量为 1.0%重量或以下，更优选为 0.5%重量或以下。

从提高品质和收率的角度考虑，在 40%重量的聚合物水溶液中，优选加成产物的含量为 2.0%重量或以下，更优选为 1.0%重量或以下。

从提高分散性和吸附性的角度考虑，通常优选聚合物的重均分子量为 1000-100000，将聚合物用作洗涤剂的助洗剂、分散剂、防垢剂等时，优选其重均分子量为 2000-30000。优选重均分子量除以数均分子量所得值(以下称为“分散指数”)为 7 或以下，更优选为 5 或以下。

从提高生产率的角度考虑，优选聚合物水溶液中的固体成分的量 为 20%重量或以上。

可以对聚合物进行例如调节固体成分、调节 pH、脱臭处理、脱色处理等后处理。

羧酸系聚合物的代表例子有丙烯酸系聚合物。使用丙烯酸作为丙烯酸聚合物的单体原料。

丙烯酸是反应性非常高、化学性质不稳定的化合物，例如在运输途中，仅仅是受到外界的撞击也会发生聚合。因此通常市售的丙烯酸中含有用于抑制该聚合的以醌为代表的阻聚剂。丙烯酸中含有的作为阻聚剂的醌化合物的含量通常为平均 1kg 丙烯酸中含 200mg 左右。

通常，使用作为低温聚合引发剂使用的氧化还原引发剂使丙烯酸聚合时，含量因聚合条件的不同而不同，平均 1 kg 构成丙烯酸聚合物的丙烯酸中残留有约 160-180mg 的醌化合物。

本发明的发明人着眼于含有醌化合物的丙烯酸，发现：以丙烯酸为必须单体成分的聚合物中，将醌化合物的含量设为平均 1kg 构成该聚合物的丙烯酸中含有 20mg 或以下时，如果将该聚合物用作洗涤剂组合物的原料，则在其制备过程中即使予以热史，着色现象也会消除。本发明基于上述发现而完成。

本说明书中，“构成丙烯酸系聚合物的丙烯酸”是指在丙烯酸系聚合物中作为其单体成分使用的丙烯酸。丙烯酸系聚合物中存在基于丙烯酸盐的重复单元时，可以将该基于丙烯酸盐的重复单元视为基于丙烯酸的重复单元。

使用羧酸系聚合物代替丙烯酸系聚合物，或使用 α -不饱和羧酸

或其盐代替丙烯酸时，两者分别同样地操作。

丙烯酸中作为阻聚剂含有的醌化合物的例子有对甲氧基苯酚(以下称为甲氧基醌)、氢醌、苯醌、叔丁基邻苯二酚等。

丙烯酸系聚合物可通过使含有丙烯酸或其盐的单体聚合来制备。

接着，将所得丙烯酸系聚合物中含有的醌化合物的含量降低为使平均 1kg 构成该聚合物的丙烯酸中含有 20mg 或以下。

降低醌化合物的含量的具体的方法有例如

① 通过混合丙烯酸系聚合物水溶液和氧化剂来降低醌化合物的含量的方法(以下称为氧化法)

② 通过使丙烯酸系聚合物水溶液与吸附剂接触来降低醌化合物的含量的方法(以下称为吸附法)

等，也可以联合使用氧化法和吸附法。例如，可以通过吸附法从丙烯酸系聚合物水溶液中降低醌化合物，然后再使用氧化法；或者也可以通过氧化法降低丙烯酸系聚合物水溶液中的醌化合物的含量，然后再使用吸附法。

首先对采用氧化法的情况进行说明。氧化剂的例子有过氧化氢、过硫酸钠、次氯酸钠等，它们可以分别单独使用，也可以 2 种或以上联合使用。从可有效地分解醌化合物的角度考虑，这些氧化剂中优选过氧化氢。

氧化剂的量因其种类等不同而不同，不能一概而论，通常优选平均 1kg 构成丙烯酸系聚合物的丙烯酸中含有 100-20000mg。例如使用过氧化氢作为氧化剂时，为了有效地分解醌化合物，同时抑制因过氧化氢的分解而导致的过度发泡，且不对丙烯酸系聚合物的组成产生坏的影响，优选平均 1kg 构成丙烯酸系聚合物的丙烯酸中含有 350-15000mg 过氧化氢，更优选 1000-9000mg。

需要注意的是，向丙烯酸系聚合物水溶液中加入过氧化氢时，为了促进醌化合物的分解，在加入过氧化氢之前，要将该水溶液的 pH 调节为 8.0-13.9，优选调节为 11.0-13.5。例如可以使用氢氧化钠等 pH 调节剂容易地调节。

为了提高醌化合物的分解效率，优选将氧化剂加入到丙烯酸系聚合物水溶液时的温度为 10-50℃。

为了提高氧化剂和丙烯酸系聚合物水溶液中含有的醌化合物的混

合性，优选在将氧化剂加入到丙烯酸系聚合物水溶液后进行搅拌。

将平均 1kg 构成丙烯酸系聚合物的丙烯酸中酰化合物的含量降低到以下说明的希望量 20mg 或以下时所需的时间，因氧化剂的种类及其量、丙烯酸系聚合物水溶液中的酰化合物的含量等各种条件而不同，不能一概而论，通常为 1 分钟-24 小时左右。

需要注意的是，丙烯酸系聚合物水溶液与氧化剂的混合可通过间歇法、半间歇法、连续法等方法进行。用氧化剂处理后仍残留氧化剂时，可以通过还原剂进行还原处理。

接着，对采用吸附法的情况进行说明。吸附剂的例子有活性炭、沸石、活性石膏粉等，它们可以分别单独使用，也可以将 2 种或以上联合使用。从提高酰化合物的除去效率的角度看，这些吸附剂中优选活性炭。

吸附剂的量根据其种类不同而不同，不能一概而论，通常优选平均 1kg 构成丙烯酸系聚合物的丙烯酸中吸附剂的含量为 100-1000g。例如使用活性炭作为吸附剂时，从有效吸附酰化合物，提高生产率，同时减少活性炭的使用量的角度看，优选平均 1kg 构成丙烯酸系聚合物的丙烯酸中活性炭的含量为 100-650g。

需要注意的是，使丙烯酸系聚合物水溶液与吸附剂接触时，为了提高酰化合物的吸附效率，在与吸附剂接触之前，预先将丙烯酸系聚合物水溶液的 pH 调节为 5-9，优选调节为 6-8。例如可使用氢氧化钠等 pH 调节剂容易地调节 pH。

使丙烯酸系聚合物水溶液与吸附剂接触时，为了提高酰化合物的吸附效率，同时避免丙烯酸系聚合物本身的热老化，丙烯酸系聚合物水溶液的温度为 10-70℃，优选为 30-50℃。

使丙烯酸系聚合物水溶液与吸附剂接触时，为了提高吸附剂与丙烯酸系聚合物水溶液中所含的酰化合物的接触效率，优选进行搅拌。另外也可以采用向填充了吸附剂的容器中通入或循环丙烯酸系聚合物水溶液的方法等。任意一种方法均通过使吸附剂与丙烯酸系聚合物水溶液接触，使丙烯酸系聚合物水溶液中所含的酰化合物吸附到吸附剂上，从而可减少丙烯酸系聚合物水溶液中所含的酰化合物。

将平均 1kg 构成丙烯酸系聚合物的丙烯酸中酰化合物的含量降低到以下说明的希望量 20mg 或以下所需的时间因吸附剂的种类及其

量、丙烯酸系聚合物水溶液中所含的醌化合物的含量等各种条件而不同，不能一概而论，通常为 5 分钟-24 小时左右。

如上所述，丙烯酸系聚合物中的醌化合物的含量得以降低，因此即使例如丙烯酸系聚合物在洗涤剂组合物的制备步骤中加热干燥时经受热史，也可避免被干燥物的着色。需要注意的是，通过使平均 1kg 构成丙烯酸系聚合物的丙烯酸中醌化合物的含量为 20mg 或以下，可以防止着色，为防止色度的进一步改变，优选为 10mg 或以下，更优选为 3.5mg 或以下。

结果，所得丙烯酸系聚合物即使在洗涤剂组合物的制备步骤中经历了热史，也难以着色为粉红色-红色，因此可适合用于洗涤剂组合物中。

需要注意的是，丙烯酸系聚合物中醌化合物的含量在下述测定条件下，通过高效液相色谱(以下称为“HPLC”)进行定量。本说明书中的醌化合物的含量均为由所述方法测定时所得的值。

[醌化合物的含量的测定条件]

柱：TOSHO(株)制造、商品名：TSK-GEL Super AW2500

流动相：0.1mol/L 磷酸二氢钾和 0.1mol/L 磷酸二氢钠的水溶液/乙腈 = 70/30 (容积比)

检测器：UV (220nm)

柱温：40℃

流速：0.6mL/分钟

样品及测定：如果为 40%丙烯酸系聚合物水溶液则将 2g 该水溶液，如为除该水溶液以外的丙烯酸系聚合物水溶液或固体丙烯酸系聚合物则分别将 0.8g 该溶液中固体成分或 0.8g 固体，溶解于离子交换水中，配制为 200mL 的样品，将其中的 20μL 注入 HPLC，进行测定。

由测定的峰面积和另外求出的标准曲线来定量醌化合物。

检测下限：平均 1kg 构成丙烯酸系聚合物的丙烯酸中醌化合物的含量为 3.5mg

测定丙烯酸系聚合物的重均分子量时的测定条件如下。

[重均分子量的测定条件]

测定方法：GPC (凝胶渗透色谱)

柱：TOSHO(株)制造、商品名：TSK-GEL Guard PWXL

TOSHO(株)制造、商品名: TSK-GEL G4000 PWXL

TOSHO(株)制造、商品名: TSK-GEL G2500 PWXL

流动相: 0.1mol/L 磷酸二氢钾和 0.1mol/L 磷酸二氢钠的水溶液/乙醇 = 90/10 (容积比)

检测器: RI

柱温: 40℃

流速: 1.0mL/分钟

换算标准品: 聚丙烯酸(AMERICAN STANDARDS CORP 制造)

样品: 如果为 40%丙烯酸系聚合物水溶液则将 2g 该水溶液, 如为除该水溶液以外的丙烯酸系聚合物水溶液或固体丙烯酸系聚合物则分别将 0.8g 该溶液中固体成分或 0.8g 固体, 溶解于离子交换水中, 配制为 200mL 的样品, 注入其中的 100 μ L。

为了抑制丙烯酸聚合物在保存时的着色, 可进行以下操作。

首先用碱剂中和丙烯酸系聚合物水溶液。

用于中和的碱剂的例子有氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物, 氢氧化钙、氢氧化镁等碱土金属的氢氧化物, 氨、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等有机胺类等, 他们可以分别单独或将 2 种或以上混合使用。

优选调节碱剂的量, 使丙烯酸系聚合物水溶液的 pH 为 4-13。例如还原剂使用亚硫酸盐时, 如果丙烯酸系聚合物水溶液的 pH 小于 4, 则有可能产生二氧化硫。

接着将中和后的丙烯酸系聚合物水溶液用还原剂处理。

相对于 100 重量份丙烯酸系聚合物, 还原剂以 0.25 重量份或以上, 优选 0.25-10 重量份, 更优选 0.75-10 重量份, 进一步优选 1.25-5 重量份的量添加, 使还原剂存在于丙烯酸系聚合物中。

还原剂中, 优选无机系还原剂。无机系还原剂的例子有亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐、亚磷酸、亚磷酸盐、次磷酸、次磷酸盐等无机酸盐。无机酸盐有无机酸的钠、钾等碱金属盐, 钙、镁等碱土金属盐, 铵盐、单乙醇胺、三乙醇胺等有机胺盐等, 它们可以分别单独使用, 也可以将 2 种或以上联合使用。其中优选钠、钾等碱金属盐。

无机系还原剂中, 优选选自亚硫酸盐、亚硫酸氢盐和次磷酸盐中的至少一种, 更优选亚硫酸氢钠和次磷酸钠。

优选将还原剂加入丙烯酸系聚合物中时的温度为室温。丙烯酸系聚合物水溶液的粘度高时,也可以提高该水溶液的液温,加入还原剂,不过,优选此时的液温为 50℃或以下。

结果,所得丙烯酸系聚合物即使在保存的情况下也难以着色,因此可适合用于例如颜料等的分散剂、水垢抑制剂、洗涤剂等的助洗剂中。

实施例

由下述的实施例及比较例所得聚合物的物性按照下述方法进行测定。

(1) 未反应单体量和加成产物量的测定以及聚合率的计算

未反应单体量和加成产物量通过高效液相色谱(以下称为 HPLC)进行测定,同时通过已知浓度的未反应单体量和加成产物量的标准曲线计算它们各自在聚合物水溶液中的浓度。

聚合率根据下式,由反应前后未反应单体量和转化为加成产物的单体量计算。

[聚合率]

$$=[(\text{反应前的未反应单体量})-(\text{反应后的未反应单体量})-(\text{转化为加成产物的单体量})] \div (\text{反应前的未反应单体量}) \times 100$$

关于标准品加成产物(3-磺基丙酸二钠),按照 Schenck, R.T.E.和 Danishefski, I., J. Org. Chem., 16, 1683 (1951)的方法进行合成,通过上述 HPLC 测定未反应单体的量,通过 $^1\text{H-NMR}$ (质子核磁共振法)测定聚合物的量,求出加成产物标准品的纯度。

以下给出 HPLC 的测定条件。

柱: TOSHO(株)制造、商品名: TSK-GEL ODS-80TS

流动相: 向 0.02mol/L 磷化二氢钾中加入磷酸,将 pH 调节为 2.5,由此制得的水溶液

检测器: 紫外线检测器 (波长 210nm)

柱温: 30℃

流速: 1.0mL/分钟

样品: 向含有 0.8g 固体成分的聚合物水溶液中加入离子交换水,配制总液量为 200mL 的样品,然后从该配制液中取出 10 μL ,注入柱

子。

(2) 分子量的测定和分散指数的计算

通过 GPC (凝胶渗透色谱)进行分子量测定, 通过换算标准品求出重均分子量和数均分子量。

分散指数根据下式, 由重均分子量和数均分子量计算。

$$[\text{分散指数}] = [\text{重均分子量}] \div [\text{数均分子量}]$$

以下给出 GPC 的测定条件。

柱: TOSHO(株)制造、商品名: TSK-GEL Guard PWXL

TOSHO(株)制造、商品名: TSK-GEL G4000 PWXL

TOSHO(株)制造、商品名: TSK-GEL G2500 PWXL

流动相: 0.1mol/L 磷化二氢钾和 0.1mol/L 磷酸二氢钠的水溶液/乙醇 = 90/10 (容积比)

检测器: 示差折光检测器

柱温: 40℃

流速: 1.0mL/分钟

换算标准品: 聚丙烯酸(AMERICAN STANDARD CORP 制造)

样品: 向含有 0.8g 固体成分的聚合物水溶液中加入离子交换水, 配制总液量为 200mL。然后从该配制液中取出 10μL, 注入柱子。

(3) 固体成分量的测定

将聚合物水溶液在干燥器中、在 105℃干燥 2 小时, 由干燥前后的重量计算固体分量(%重量)。

(4) 色度的测定

将聚合物水溶液的色度与 APHA 色标进行比较, 将色标列中最接近的色标号作为该聚合物水溶液的色度(APHA)。

各实施例和各比较例中, 过氧化氢以及还原剂的量按照以下的方法定量。

(5) 过氧化氢的定量方法

向 10ml 10%碘化钾中加入 10ml 20%硫酸, 精密称量 5g 中和前的丙烯酸系聚合物水溶液或中和后的丙烯酸聚合物水溶液, 加入到上述溶液中并混合。在冷暗处静置 30 分钟, 然后用 0.1N 硫代硫酸钠滴定, 根据式:

$$[\text{过氧化氢量}(\% \text{重量})]$$

$$=[(\text{硫代硫酸钠滴定量}-\text{空白}) \times 0.1 \times f \times 1.7] \div [\text{样品量}]$$

(式中, f 表示 0.1 硫代硫酸钠的浓度因子)

求出残留过氧化氢量。

(6) 还原剂 (亚硫酸氢钠)的定量方法

向 10ml 0.1N 碘溶液中加入 2.5ml 23% 盐酸, 精密称量 5g 制备的丙烯酸系聚合物水溶液, 加入到上述溶液中并充分混合。在冷暗处静置 10 分钟, 然后用 0.1N 硫代硫酸钠滴定, 根据式:

[还原剂量(%重量)]

$$=[(\text{空白}-\text{硫代硫酸钠滴定量}) \times 0.1 \times f \times 5.203] \div [\text{样品量}]$$

(式中, f 与前述相同)

求出还原剂量。

实施例 1

使用图 4 所示装置, 作为第 1 聚合反应步骤, 将 39.0% 重量丙烯酸钠水溶液(20℃、pH=6.3、中和度: 95%mol)和 35% 重量亚硫酸氢钠水溶液(为丙烯酸的 5.5%mol)用定量泵, 将空气(通入空气①)作为气体用压缩机, 分别以 71.4kg/h[60L/h]、4.89kg/h[3.76L/h]、1.2Nm³/h 的流量导入流体混合器①。

流体混合器①采用蜂窝板静态混合器[环境科学工业(株)制造、商品名: ラモンド・ス-パ-ミキサ-、型号 03、2 组板], 热交换器①采用传热面积 0.3m² 螺旋式热交换器, 液-气比为 19(=1200[L/h]/63.8[L/h])。流体混合器①入口处的压力为 0.45Mpa, 出口处的温度为 60℃, 第 1 聚合反应产物导入口处的聚合率为 68%。

作为第 2 聚合反应步骤, 在 3/4B 管路(长度: 5.5m)中, 采用按照流体混合器、热交换器的顺序将各机器串联排列成 2 组的反应单元(流体混合器②-热交换器②-流体混合器③-热交换器③)。在各混合器前供给用于促进反应的空气(通入空气②和③)。

流体混合器②采用孔板式静态混合器[(株)フジキン制造、商品名: 分散君、型号: 25D 型、板数: 15 组-30 片], 流体混合器③采用该公司制造的方格板式静态混合器[商品名: 混合君、型号: 25M 型、板数: 15 组-30 片], 热交换器②和③分别采用传热面积 0.3m² 的螺旋式热交换器。由各混合器前所供应的空气流量在通入空气②处为 4.2Nm³/h, 在通入空

气③处为 $3.0\text{Nm}^3/\text{h}$ 。

第 1 聚合反应步骤中所得反应产物由第 1 聚合反应产物导入口导入流体混合器②和③排列为 2 组的反应单元，通过通入空气②和③接受空气的补充，进行第 2 聚合反应，将得到的第 2 聚合反应产物接收到 300L 产品接收槽中。之后，在产品接收槽中进行 0.5 小时熟化。

从第 2 聚合反应步骤出口和熟化结束后的产品接收槽这 2 处取样，进行未反应单体量、加成产物量、聚合物的分子量、固体分量以及色度的分析，计算聚合率和分散指数。运转开始后的第 2.0 小时，在第 2 聚合步骤出口取样，结果未反应单体表量为 1.1%重量，加成产物量为 1.46%重量，聚合率为 95.1%，重均分子量为 14700，分散指数为 5.34。产品接收槽中的未反应单体表量为 0.23%重量，加成产物量为 1.90%重量，聚合率为 96.7%，重均分子量为 14980，分散指数为 5.47，固体分量为 40.2%重量，色度(APHA)为 20。

实施例 2

实施例 1 中，将第 1 聚合反应步骤中的静态混合器的板组数由 2 组改为 10 组，液-气比由 19 改为 100 (空气流量为 $6.38\text{Nm}^3/\text{h}$)，除此之外，进行与实施例 1 同样的操作。

第 1 聚合反应步骤中的流体混合器的入口处的压力为 1.2Mpa，出口处的温度为 81°C ，聚合率为 93%，但流动状态不稳定，为间歇性流动。

第 2 聚合反应步骤的出口处取样分析的结果显示：未反应单体表量为 0.71%重量，加成产物量为 1.52%重量，聚合率为 95.5%，重均分子量为 13700，分散指数为 7.25。产品接收槽中的未反应单体表量为 0.39%重量，加成产物量为 1.95%重量，聚合率为 96.1%，重均分子量为 14500，分散指数为 7.68，固体分量为 39.9%重量，色度(APHA)为 20。

实施例 3

使用图 5 所示装置，作为第 1 聚合反应步骤，将 38.6%重量丙烯酸钠水溶液(20°C 、 $\text{pH}=6.4$ 、中和度：97%mol)和 35%重量亚硫酸氢钠水溶液(为丙烯酸的 5.4%mol)用定量泵，将空气(通入空气①)作为气体用压缩机，分别以 56.4kg/h [47.4L/h]、 3.75kg/h [2.88L/h]、 $0.40\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量导入流体混合器。

流体混合器与实施例 1 相同，采用蜂窝板静态混合器，使液-气比

为 $8(=400[\text{L/h}]/50.3[\text{L/h}])$ 。流体混合器入口处的压力为 0.35MPa ，出口处的温度为 52°C ，第 1 聚合反应产物导入口处的聚合率为 62%。

作为第 2 聚合反应步骤，使用设置了可通过套管和外部热交换器(传热面积 0.3m^2 螺旋式热交换器)冷却、具排气口的搅拌槽式反应器(容量 300L 、涡轮桨、 200r/分钟)的反应单元，在使用初加入 64L 离子交换水。一边由搅拌槽下部通入用于促进反应的空气(通入空气②： $1.5\text{Nm}^3/\text{h}$)，一边进行用于进行第 2 聚合反应的通气搅拌操作。

第 1 聚合反应步骤中所得反应产物由第 1 聚合反应产物导入口滴加导入到搅拌槽式反应器内，在进行通气搅拌的同时进行第 2 聚合反应。通过冷却操作将槽内温度控制在 $30^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的范围。将该滴加聚合操作持续 3.0 小时，之后进行 0.5 小时熟化。

熟化结束后，从搅拌槽式反应器中取样，进行未反应单体量、加成产物量、聚合物的分子量、固体分量以及色度的分析，计算聚合率和分散指数，结果未反应单体量为 0.21% 重量，加成产物量为 1.52% 重量，聚合率为 96.3%，重均分子量为 11020，分散指数为 4.85，固体分量为 29.8% 重量，色度(APHA)为 30。

实施例 4

使用图 6 所示装置，作为第 1 聚合反应步骤，将 38.6% 重量丙烯酸钠水溶液(20°C 、 $\text{pH}=6.4$ 、中和度：97%mol)和 35% 重量亚硫酸氢钠水溶液(为丙烯酸的 3.6%mol)用定量泵，将空气(通入空气①)作为气体用压缩机，分别以 $56.4\text{kg/h}[47.4\text{L/h}]$ 、 $2.50\text{kg/h}[1.92\text{L/h}]$ 、 $1.0\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量导入流体混合器①。

流体混合器①采用(株)フジキン制造的孔板式静态混合器[商品名：分散君、型号：15D 型、板数：5 组-10 片]，液-气比为 $20(=1000[\text{L/h}]/49.1[\text{L/h}])$ 。流体混合器入口处的压力为 0.25MPa ，出口处的温度为 45°C ，第 1 聚合反应产物导入口处的聚合率为 50%。

作为第 2 聚合反应步骤，使用配置了回路反应器(3/4B 管路×回路管路长度： 8m)的反应单元，所述回路反应器具备具流体混合器②、热交换器、搅拌机的 50L 气体分离罐和循环泵。装入重均分子量为 10,000、分散指数为 3.90、固体分量为 40.0% 重量的、部分被中和了的聚丙烯酸钠水溶液，在 30°C 、 520L/h 的条件下进行用于进行第 2 聚合反应的循环操作。

第 1 聚合反应步骤中所得反应产物导入到设置于回路反应器内的流体混合器②[(株)フジキン制造的孔板式静态混合器(商品名:分散君、型号:25D 型、板数:3 组-6 片)]之前,与用于促进反应的空气(通入空气②: $2.4\text{Nm}^3/\text{h}$)一起进一步进行汽液混合,由热交换器除去聚合热,由气体分离罐进行脱气,通过循环操作进行第 2 聚合反应。循环泵排出侧的循环压力为 0.15MPa ,将回路反应器内的温度控制在 $40^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 的范围内,在回路反应器内的平均滞留时间为 24 分钟。以与导入回路反应器的第 1 聚合反应产物相同的流量,将第 2 聚合反应产物由设于气体分离罐的第 2 聚合反应产物出料口接收到 300L 产品接收槽中。

将上述操作持续 3.5 小时,将连续得到的第 2 聚合反应产物接收到 300L 产品接收槽中,进行 0.5 小时熟化。从 50L 气体分离罐和熟化结束后的 300L 产品接收槽这两处取样,进行未反应单体量、加成产物量、聚合物的分子量、固体成分量以及色度的分析,计算聚合率和分散指数。

运转开始后的第 2.0 小时,在气体分离罐取样,结果未反应单体量为 1.14%重量,加成产物量为 0.53%,聚合率为 95.3%,重均分子量为 9800,分散指数为 3.30。产品接收槽中的未反应单体量为 0.11%重量,加成产物量为 0.61%重量,聚合率为 98.8%,重均分子量为 10250,分散指数为 3.80,固体成分量为 39.9%重量,色度(APHA)为 10。

实施例 5

使用图 6 所示实验装置进行第 1 聚合反应和第 2 聚合反应。将丙烯酸和马来酸的摩尔比(丙烯酸/马来酸)调节为 8/2。

首先,将 50%mol 中和度的马来酸钠溶液(60°C 、 $\text{pH}=4.3$ 、 50.4kg/h [42.0L/h]、固体成分理论值=10.0%)、23%mol 中和度的丙烯酸水溶液(20°C 、 22.9kg/h [21.4L/h]、 $\text{pH}=4.3$ 、固体成分理论值=64.9%)、35% NaHSO_3 水溶液(3.40kg/h [1.41L/h]、为单体的 5.0%mol)、30%过硫酸钠水溶液(20°C 、 9.20kg/h [7.7L/h]、为单体的 5.0%mol)用定量泵,将空气①($1.0\text{Nm}^3/\text{h}$)用压缩机,分别以括号内所示的流量导入流体混合器①,起始第 1 聚合反应。第 1 聚合反应中使用的流体混合器①采用孔板式静态混合器[(株)フジキン制造、商品名:分散君、型号:15D 型、板数:5 组-10 片],液-气比为 14(= $1000[\text{L/h}]/72.5[\text{L/h}]$)。流体混合器入

口处的压力为 0.20MPa，出口处的温度为 80℃，丙烯酸聚合率为 86.4%，马来酸为 44.9%。

作为第 2 聚合反应步骤，配置有具混合单元、供气单元、热交换器、搅拌机的 50L 气体分离罐和具循环泵的回路反应器(3/4B 管路×回路形管路长度：8m)，装入重均分子量为 10,000、分子量分布为 3.90，固体成分量为 30.0%重量的、部分被中和了的、与第 1 聚合反应步骤具有相同组成比的丙烯酸和马来酸的共聚物的钠水溶液，在 80℃、520L/h 的条件下进行用于进行第 2 聚合反应的循环操作。

第 1 聚合反应步骤中所得反应产物导入到设置于回路系统的流体混合器②[(株)フジキン制造的孔板式静态混合器(商品名：分散君、型号：25D 型、板数：3 组-6 片)]之前，与空气②(2.4Nm³/h)一起进一步进行汽液混合，由热交换器除去聚合热，由气体分离罐进行脱气，进行循环操作。循环泵排出侧的循环压力为 0.12MPa，将回路系统的温度控制在 80℃±3℃的范围，在回路内的平均滞留时间为 60 分钟。然后，以与导入回路系统中的第 1 聚合反应产物相同的流量，由气体分离罐中连续取出第 2 聚合反应产物。

将上述操作持续 3.5 小时，将连续得到丙烯酸和马来酸的共聚物的钠盐水溶液接收到 300L 产品接收槽中，进行 0.5 小时熟化。从 50L 气体分离罐和熟化结束后的 300L 产品接收槽这两处取样，进行聚合率(未反应单体)、分子量(分布)、固体成分以及色度的分析。

运转开始后的第 2.0 小时，从 50L 气体分离罐取样，结果丙烯酸的聚合率为 98.6% (未反应单体：0.20%重量)、马来酸为 85.7% (未反应单体：0.63%重量)，重均分子量为 9900，分散指数为 3.8。产品接收槽中丙烯酸的聚合率为 99.9% (未反应单体：0.003%重量)、马来酸为 88.9% (未反应单体：0.50%重量)，重均分子量为 10200，分散指数为 3.80，固体成分为 32.0%，色度(APHA)为 50。

制备例 1

向每 1kg 丙烯酸中含有 200mg 甲氧基醌的 75.0kg 80%重量的丙烯酸水溶液中加入 90.4kg 35%重量氢氧化钠水溶液和 34.6kg 离子交换水，得到使丙烯酸浓度调节为 30.0%重量、丙烯酸的中和度调节为 95%的丙烯酸钠水溶液。

与实施例 4 同样地进行反应，得到 200kg 丙烯酸钠聚合物水溶液。

将得到的聚合物水溶液在 105℃ 下干燥 2 小时,对固体物质进行定量。

结果得到 200kg 中和度 95%摩尔的、40%重量的丙烯酸钠聚合物水溶液。

按照前述方法测定所得丙烯酸钠聚合物的重均分子量,结果为 9500。

通过前述高效液相色谱测定所得丙烯酸钠聚合物中所含的甲氧基醌浓度,结果每 1kg 构成丙烯酸系聚合物的丙烯酸中含有 163mg。

实施例 6

向 300L 反应槽中装入与制备例 1 同样得到的 200kg 40%重量的丙烯酸钠聚合物水溶液和 1.97kg 35%重量的氢氧化钠水溶液,将 pH 调节为 12.0 后,一边在 40℃ 均匀搅拌,一边向该水溶液中加入 0.29kg 35%重量的过氧化氢水(每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中含有 1690mg)。

将得到的水溶液搅拌 30 分钟,然后测定该溶液中的甲氧基醌的浓度,结果每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中含有 10mg。

接着,将 175 重量份丙烯酸钠聚合物水溶液、125 重量份碳酸钠、110 重量份硫酸钠、5 重量份亚硫酸钠、143 重量份沸石、40 重量份氯化钠、2 重量份荧光染料和 453 重量份水混合,将得到的碱液在喷雾干燥器内通过 220℃ 的热风进行喷雾干燥,得到无着色的干燥粉末。

接着,将 100g 所得干燥粉末与 50g 表面活性剂(烷基苯磺酸钠)混合,制备洗涤剂组合物,依然未观察到着色现象。

实施例 7

实施例 6 中,加入 1.14kg 35%重量的过氧化氢水(每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中含有 6650mg)以代替 0.29kg 35%重量的过氧化氢水,除此之外,进行与实施例 6 同样的操作。

将得到的水溶液搅拌 30 分钟,然后测定该水溶液中甲氧基醌的浓度,结果每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中的甲氧基醌小于 3.5mg。

使用所得丙烯酸钠聚合物水溶液,与实施例 6 同样,将碱液在喷雾干燥器内通过 220℃ 的热风进行喷雾干燥,得到无着色的干燥粉末。与实施例 6 同样,将该干燥粉末与表面活性剂混合,制备洗涤剂组合

物，依然无着色。

实施例 8

向 300L 反应槽中装入与制备例 1 同样得到的 200kg 40%重量的丙烯酸钠聚合物水溶液和 0.57kg 35%重量的氢氧化钠水溶液，将 pH 调节为 8.2 后，一边在 40℃均匀搅拌，一边向该水溶液中加入 1.71kg 35%重量的过氧化氢水(每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中含有 9980mg)。

经过 24 小时后，甲氧基醌的浓度为每 1kg 丙烯酸钠聚合物水溶液中的丙烯酸中含有 15mg。

使用所得丙烯酸钠聚合物水溶液，与实施例 6 同样，将碱液在喷雾干燥器内通过 220℃的热风进行喷雾干燥，得到无着色的干燥粉末。与实施例 6 同样，将所得干燥粉末与表面活性剂混合，制备洗涤剂组合物，依然无着色。

实施例 9

向 300L 反应槽中装入与制备例 1 同样得到的 200kg 40%重量的丙烯酸钠聚合物水溶液和 2.91kg 35%重量的氢氧化钠水溶液，将 pH 调节为 13.5 后，一边在 40℃均匀搅拌，一边向该水溶液中加入 1.71kg 35%重量的过氧化氢水(每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中含有 9980mg)。

将得到的水溶液搅拌 3 小时，然后测定该溶液中甲氧基醌的浓度，结果每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中甲氧基醌含量小于 3.5mg。

使用所得丙烯酸钠聚合物水溶液，与实施例 6 同样，将碱液在喷雾干燥器内通过 220℃的热风进行喷雾干燥，得到无着色的干燥粉末。与实施例 6 同样，将所得干燥粉末与表面活性剂混合，制备洗涤剂组合物，依然无着色。

实施例 10

向 300L 反应槽中装入与制备例 1 同样得到的 200kg 40%重量的丙烯酸钠聚合物水溶液和 2.31kg 35%重量的氢氧化钠水溶液，将 pH 调节为 12.5 后，将该溶液以 45℃温度、1.0kg/分钟的流量经由 25L 处理槽的上部流入，同时以 0.0057kg/分钟的流量由反应槽的上部的另一个滴加口加入 35%重量过氧化氢水(每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中含有 6720mg)，均匀搅拌。

将反应槽内的处理时间设定为 20 分钟，从反应槽下部的出料口将经处理的水溶液取出，使液面水平保持恒定，进行连续操作。在出料口在不同时间测定甲氧基醌的浓度，结果每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中甲氧基醌含量小于 3.5mg。

使用所得丙烯酸钠聚合物水溶液，与实施例 6 同样，将碱制备液在喷雾干燥器内通过 220℃ 的热风进行喷雾干燥，得到无着色的干燥粉末。与实施例 6 同样，将所得干燥粉末与表面活性剂混合，制备洗涤剂组合物，依然无着色。

实施例 11

向 300L 反应槽中装入与实施例 4 同样得到的 200kg 40% 重量的丙烯酸钠聚合物水溶液和 1.45kg 11.4% 重量的次氯酸钠(每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中含有 2760mg)，在 25℃ 搅拌 1 小时后，测定甲氧基醌浓度。结果每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中甲氧基醌含量小于 3.5mg。

接着，使用所得丙烯酸钠聚合物水溶液，与实施例 6 同样，将碱液在喷雾干燥器内通过 220℃ 的热风进行喷雾干燥，得到无着色的干燥粉末。与实施例 6 同样，将所得干燥粉末与表面活性剂混合，制备洗涤剂组合物，依然无着色。

实施例 12

向 300L 反应槽中装入与制备例 1 同样得到的 200kg 40% 重量的丙烯酸钠聚合物水溶液，一边在 40℃ 均匀搅拌，一边将 10kg 活性炭颗粒[三菱化学(株)制造、商品名：S80S] (每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中含有 166g)加入反应槽内，搅拌 4 小时后，通过压滤分离丙烯酸钠聚合物水溶液和活性炭。测定所得水溶液中的甲氧基醌量，结果每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中甲氧基醌含量小于 3.5mg。

接着，使用所得丙烯酸钠聚合物水溶液，与实施例 6 同样，将碱液在喷雾干燥器内通过 220℃ 的热风进行喷雾干燥，得到无着色的干燥粉末。与实施例 6 同样，将所得干燥粉末与表面活性剂混合，制备洗涤剂组合物，依然无着色。

实施例 13

向 300L 反应槽中装入与实施例 4 同样得到的 200kg 40% 重量的丙烯酸钠聚合物水溶液，一边在 40℃ 均匀搅拌，一边加入 36kg 活性炭颗

粒[三菱化学(株)制造、商品名: S80S] (每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中含有 600g), 搅拌 1 小时后, 通过压滤分离丙烯酸钠聚合物水溶液和活性炭。测定所得水溶液中的甲氧基醌量, 结果每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中甲氧基醌含量小于 3.5mg。

接着, 使用所得丙烯酸钠聚合物水溶液, 与实施例 6 同样, 将碱液在喷雾干燥器内通过 220℃ 的热风进行喷雾干燥, 得到无着色的干燥粉末。与实施例 6 同样, 将所得干燥粉末与表面活性剂混合, 制备洗涤剂组合物, 依然无着色。

实施例 14

将制备例 1 中所得 200kg 40%重量的丙烯酸钠聚合物水溶液取代实施例 6 中[干燥粉末和洗涤剂组合物]内容中的丙烯酸钠聚合物水溶液, 直接使用, 除此之外, 与实施例 6 同样, 将碱液在喷雾干燥器内通过 220℃ 的热风进行喷雾干燥, 结果得到着色为粉红色的干燥粉末。

接着, 将 100g 该干燥粉末与 50g 表面活性剂(烷基苯磺酸钠)混合, 得到着色的洗涤剂组合物。

实施例 15

测定制备例 1 中所得 40%重量的丙烯酸钠聚合物水溶液的 pH, 结果为 6.3。

向 300L 反应槽中装入 200kg 该丙烯酸钠聚合物水溶液, 不对该水溶液的 pH 进行调整, 一边在 40℃ 均匀搅拌, 一边向该水溶液中加入 0.29kg 35%重量的过氧化氢水(每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中含有 1690mg)。搅拌 24 小时后测定甲氧基醌的浓度, 结果每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中甲氧基醌含量为 50mg。

使用所得丙烯酸钠聚合物水溶液, 代替实施例 6 的[干燥粉末和洗涤剂组合物]内容中的丙烯酸钠聚合物水溶液, 除此之外, 与实施例 6 同样, 将碱液在喷雾干燥器内通过 220℃ 的热风进行喷雾干燥, 结果得到着色为粉红色的干燥粉末。

接着, 将 100g 该干燥粉末与 50g 表面活性剂(烷基苯磺酸钠)混合, 制备洗涤剂组合物, 该洗涤剂组合物显示着色状态。

实施例 16

在实施例 6 中, 加入 0.029kg 35%重量的过氧化氢水(每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中含有 170mg), 除此之外, 进行与实施例 6

同样的操作。将得到的溶液搅拌 24 小时后,其甲氧基醌的浓度为每 1kg 构成丙烯酸钠聚合物的丙烯酸中含有 35mg。

使用所得丙烯酸钠聚合物水溶液代替实施例 6 的[干燥粉末和洗涤剂组合物]内容中的丙烯酸钠聚合物水溶液,除此之外,与实施例 6 同样,将碱液在喷雾干燥器内通过 220℃的热风进行喷雾干燥,结果得到着色为粉红色的干燥粉末。

接着,将 100g 该干燥粉末与 50g 表面活性剂(烷基苯磺酸钠)混合,制备洗涤剂组合物,该洗涤剂组合物显示着色状态。

实施例 17

200kg 实施例 6 所得丙烯酸钠聚合物水溶液中残留的过氧化氢量为 0.02%重量(相对于 100 重量份聚合物,过氧化氢为 0.048 重量份)。加入残留的过氧化氢量的 1.05 倍摩尔当量的亚硫酸氢钠,使过氧化氢完全失活。再加入 2kg 亚硫酸氢钠,使相对于该丙烯酸钠聚合物水溶液,存在有 1%重量的亚硫酸氢钠(相对于 100 重量份聚合物,亚硫酸氢钠为 2.5 重量份)。制备后的色度(APHA)为 10, pH 为 7.2。在 40℃保存 30 天,色度(APHA)为 10。

实施例 18

在实施例 14 中,加入 6kg 亚硫酸氢钠,使亚硫酸氢钠存在 3%重量(相对于 100 重量份聚合物,亚硫酸氢钠为 7.5 重量份),除此之外,与实施例 14 同样操作。制备后的色度(APHA)为 20, pH 为 6.8。在 40℃保存 30 天,色度(APHA)为 20。

实施例 19

在实施例 14 中,加入 0.6kg 亚硫酸氢钠,使亚硫酸氢钠量存在 0.3%重量(相对于 100 重量份聚合物,亚硫酸氢钠为 0.75 重量份),除此之外,与实施例 14 同样操作。制备后的色度(APHA)为 10, pH 为 7.4。在 40℃保存 30 天,色度(APHA)为 10。

实施例 20

在实施例 14 中,不加入亚硫酸氢钠,除此之外与实施例 14 同样操作。制备后的色度(APHA)为 10, pH 为 8.5。在 40℃保存 30 天,色度(APHA)为 400。

实施例 21

在实施例 14 中,加入 0.1kg 亚硫酸氢钠,使亚硫酸氢钠量存在

0.05%重量(相对于 100 重量份聚合物, 亚硫酸氢钠为 0.125 重量份), 除此之外, 与实施例 14 同样操作。制备后的色度(APHA)为 10, pH 为 7.9。在 40℃ 保存 30 天, 色度(APHA)为 200。

比较例 1

如图 7 所示, 在实施例 1 中, 不进行本发明的第 2 聚合反应, 将第 1 聚合反应产物接收到 300L 产品接收槽中, 进行 0.5 小时熟化。在产品接收槽中取样, 结果生成了高粘性的胶凝物质, 无法制成水溶液。

比较例 2

如图 7 所示, 在实施例 2 中, 不进行本发明的第 2 聚合反应, 将第 1 聚合反应产物接收到 300L 产品接收槽中, 进行 0.5 小时熟化。在产品接收槽中取样, 结果未反应单体量为 1.36%重量, 加成产物量为 2.05%重量, 聚合率为 92.6%, 重均分子量为 20600, 分散指数为 8.56。

比较例 3

如图 8 所示, 在实施例 3 中, 不进行本发明的第 1 聚合反应, 通过定量泵, 将 38.6%重量丙烯酸钠水溶液和 35%重量亚硫酸氢钠水溶液分别以 56.4kg/h、3.75kg/h 的流量, 用 3.0 小时直接滴加到搅拌槽式反应器中, 进行聚合反应。对于反应所必需的空气, 在实施例 3 中, 将通入空气①+②($1.9\text{Nm}^3/\text{h}$)由搅拌槽下部供给, 所述供气①+②是第 1 聚合反应步骤中使用的通入空气①($0.40\text{Nm}^3/\text{h}$)和由搅拌槽下部供给的通入空气②($1.5\text{Nm}^3/\text{h}$)的总量。滴加结束后, 进行 0.5 小时的熟化。

从搅拌槽式反应器取样, 进行未反应单体量、加成产物量、聚合物的分子量、固体成分量以及色度的分析, 计算聚合率和分散指数, 结果未反应单体量为 1.05%重量, 加成产物量为 4.30%重量, 聚合率为 87.3%, 重均分子量为 28100, 分散指数为 13.56, 固体成分量为 29.9%重量, 色度(APHA)为 50。

比较例 4

如图 9 所示, 在实施例 4 中, 不进行本发明的第 1 聚合反应, 将 38.6%重量丙烯酸钠水溶液、35%重量亚硫酸氢钠水溶液和空气分别以 56.4kg/h、2.49kg/h 和 $3.4\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量直接供给回路反应器内, 通过循环操作进行聚合反应。对于反应所必需的空气, 在实施例 4 中, 将通入空气①+②($3.4\text{Nm}^3/\text{h}$)供给回路反应器, 所述供气①+②是第 1 聚合反应步骤中使用的通入空气①($1.0\text{Nm}^3/\text{h}$)和供给回路反应器的通入空气

②(2.4Nm³/h)的总量。运转开始后即持续增加循环压力，运转开始后的第1小时时即达到不能循环状态。在运转开始后的第0.5小时时，在50L气体分离罐处取样，结果未反应单体量为2.07%重量，加成产物量为2.53%重量，聚合率为89.5%，重均分子量为158000，分散指数为17.65。

比较例5

在实施例5中，除不加入过硫酸钠之外，均按照与实施例5同样的条件进行反应。由300L产品接收槽取样，对聚合率(未反应单体)、分子量(分布)、固体成分和色度进行分析，结果丙烯酸的聚合率为26.7% (未反应单体：18.15%重量)、马来酸为0% (未反应单体：6.7%)，重均分子量为52500，分散指数为6.1，固体成分为32.0%，色度(APHA)为10。

产业实用性

根据本发明的制备方法，由于使用了流体混合器，因此即使大幅度降低含氧的气体的使用量，也可以进行起始效率高的第1聚合反应；并通过将所得反应产物导入第2聚合反应步骤，可以抑制着色，生产率良好地制备加成产物少、品质高的聚合物。并且，通过使用汽液体系—含有亚硫酸氢盐的水溶液和含氧的气体，还可以防止流体混合器中的堵塞。

根据本发明的制备方法，将含有使用氧化还原起始剂聚合得到的羧酸系聚合物和碳酸钠、亚硫酸钠、硫酸钠、沸石、氯化钠等无机盐的碱液加热干燥，即使在给予热史的情况下，也可以抑制被干燥物质的着色，例如可以改善洗涤剂组合物的色度。

根据本发明，在保存羧酸系聚合物期间，无论pH为多少，都可以抑制着色。

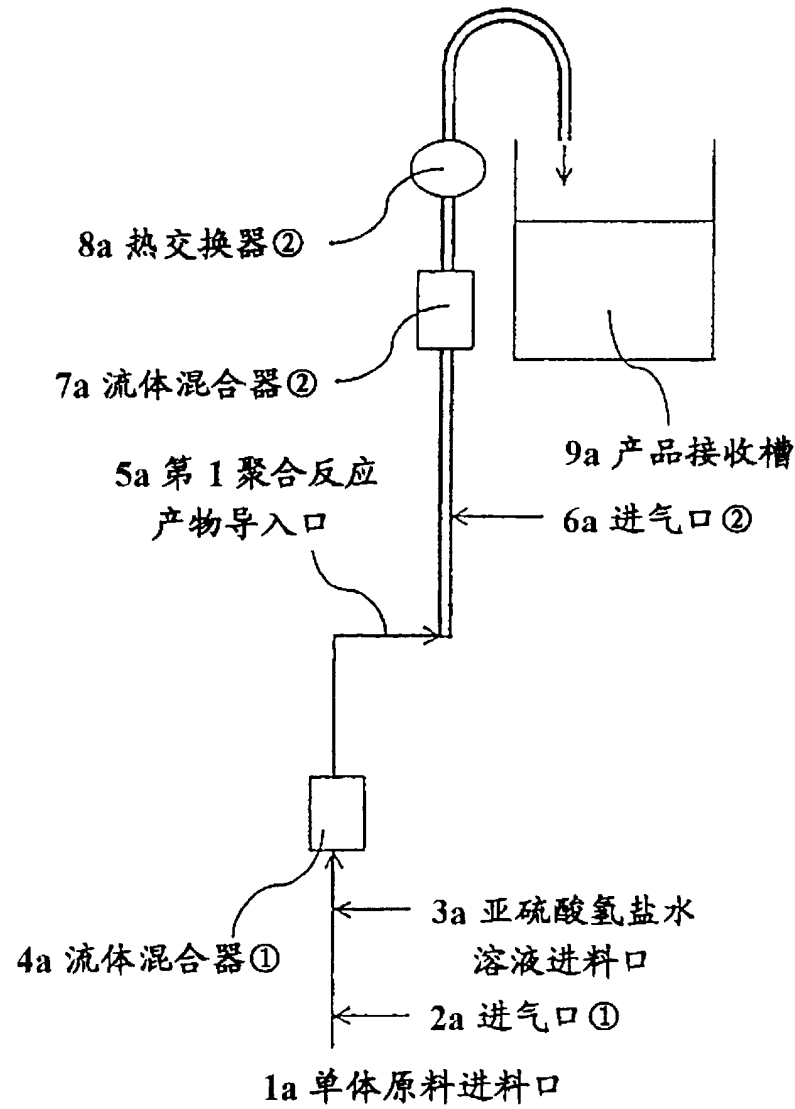


图 1

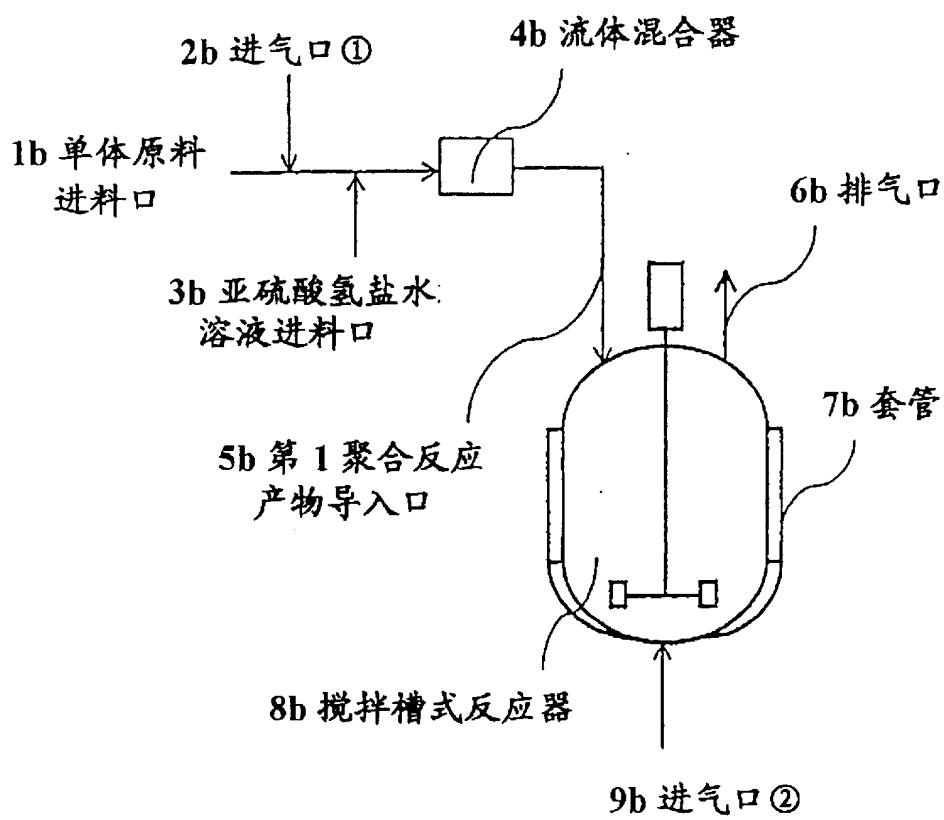


图 2

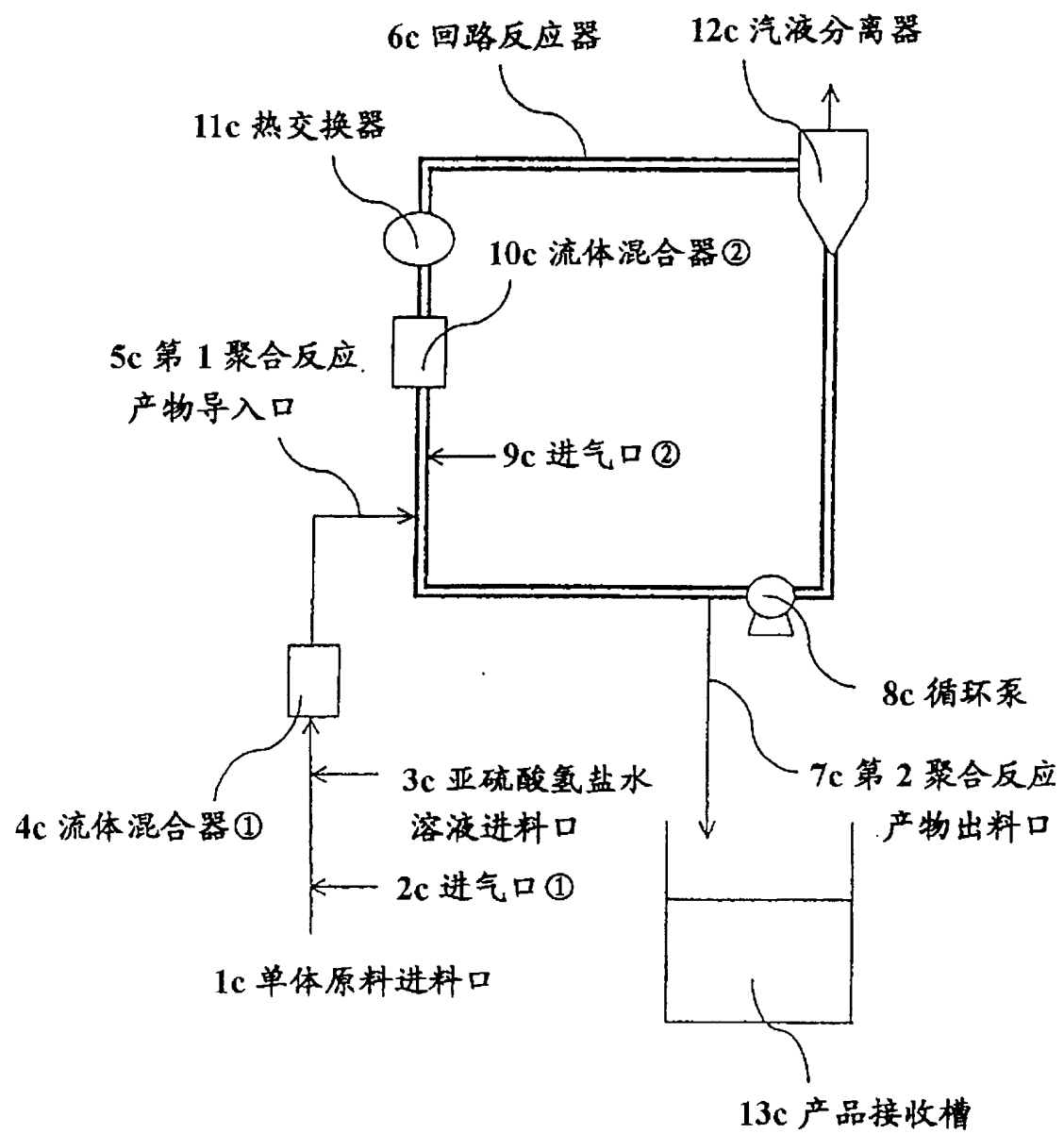


图 3

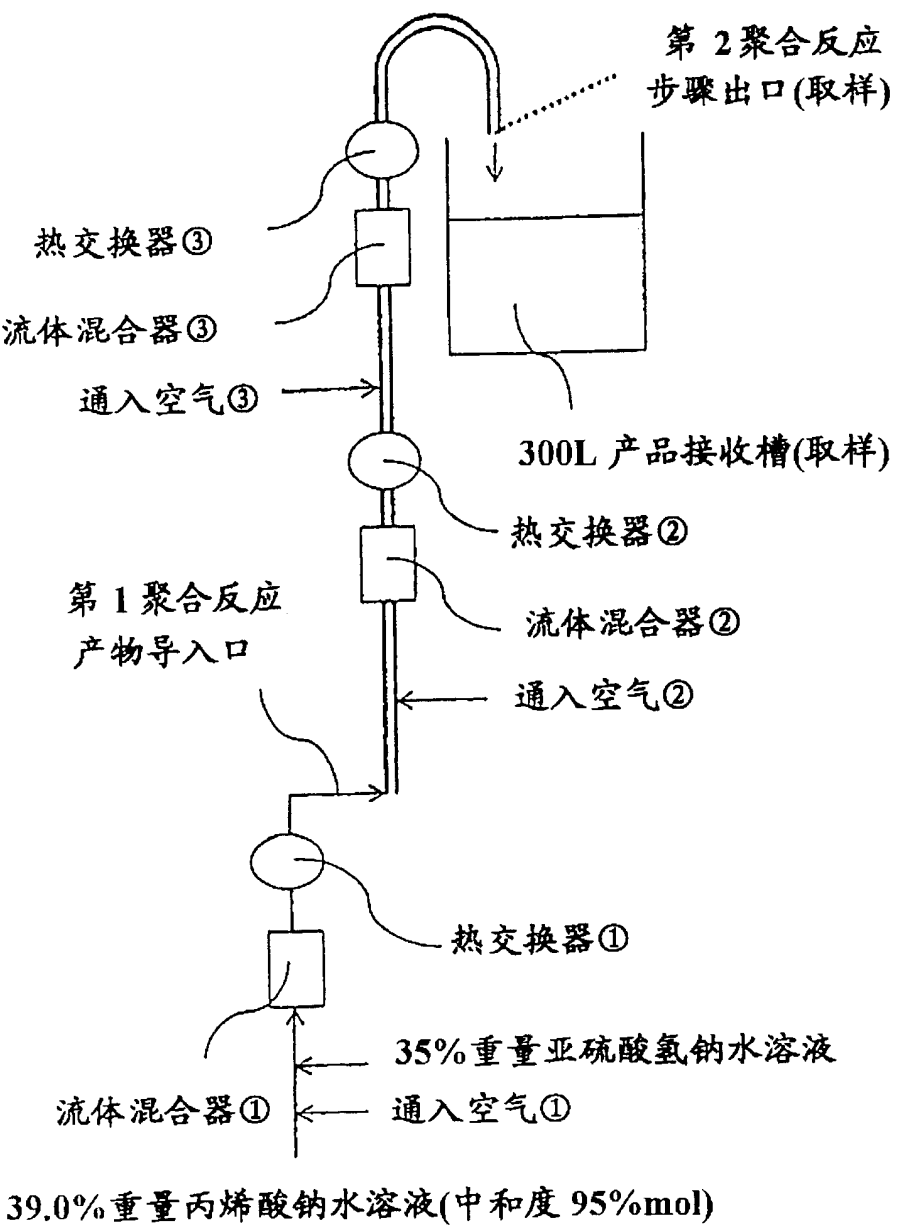


图 4

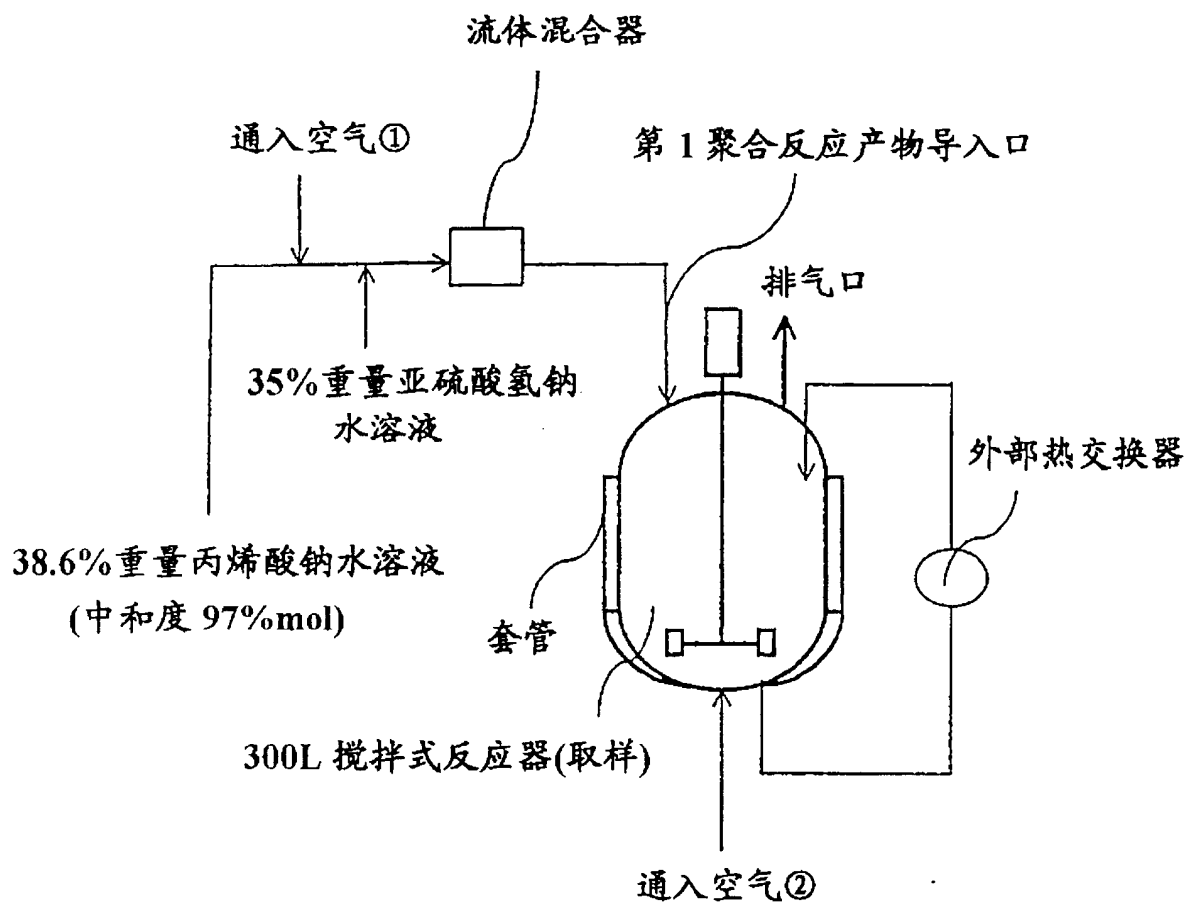


图 5

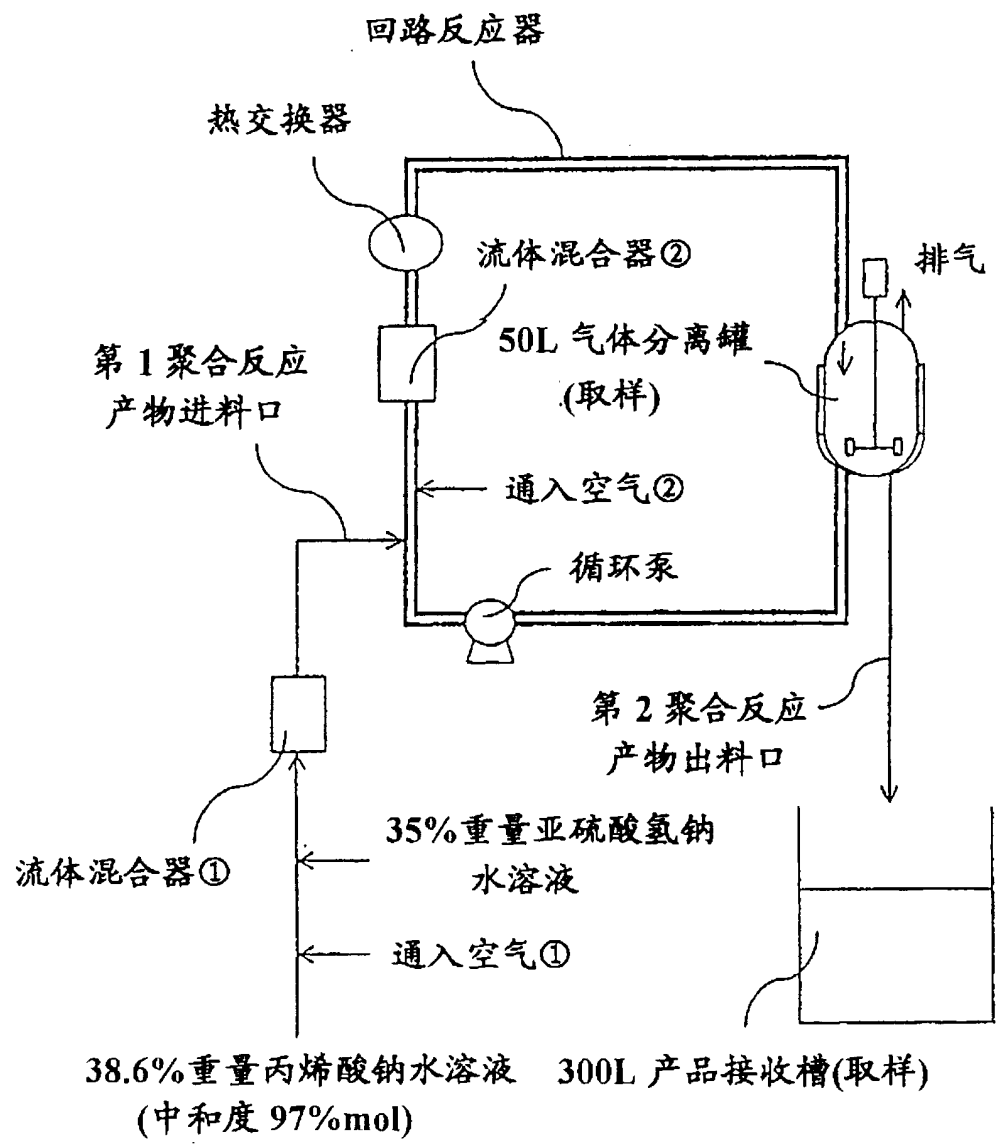


图 6

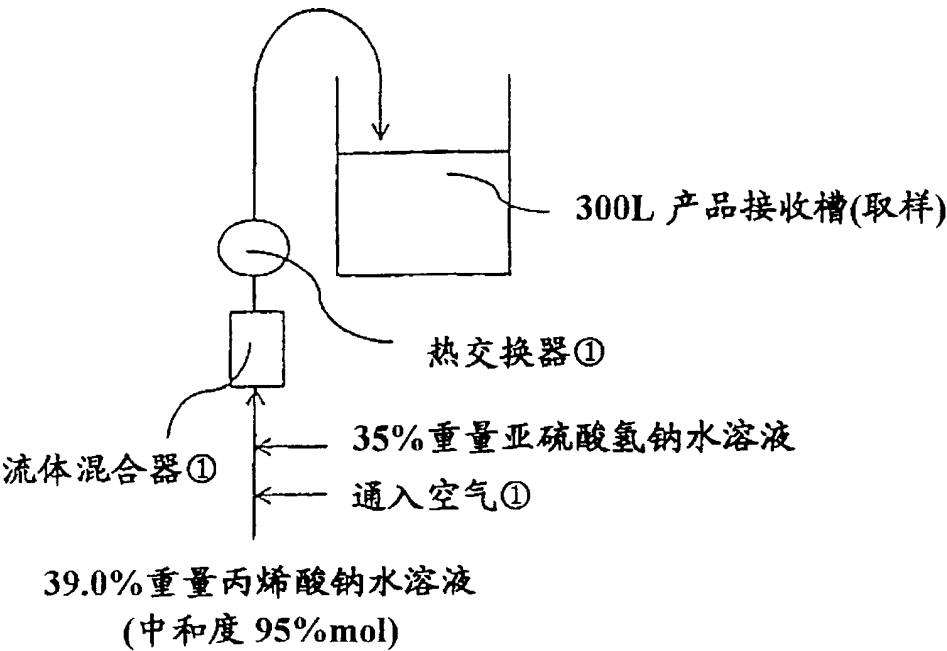


图 7

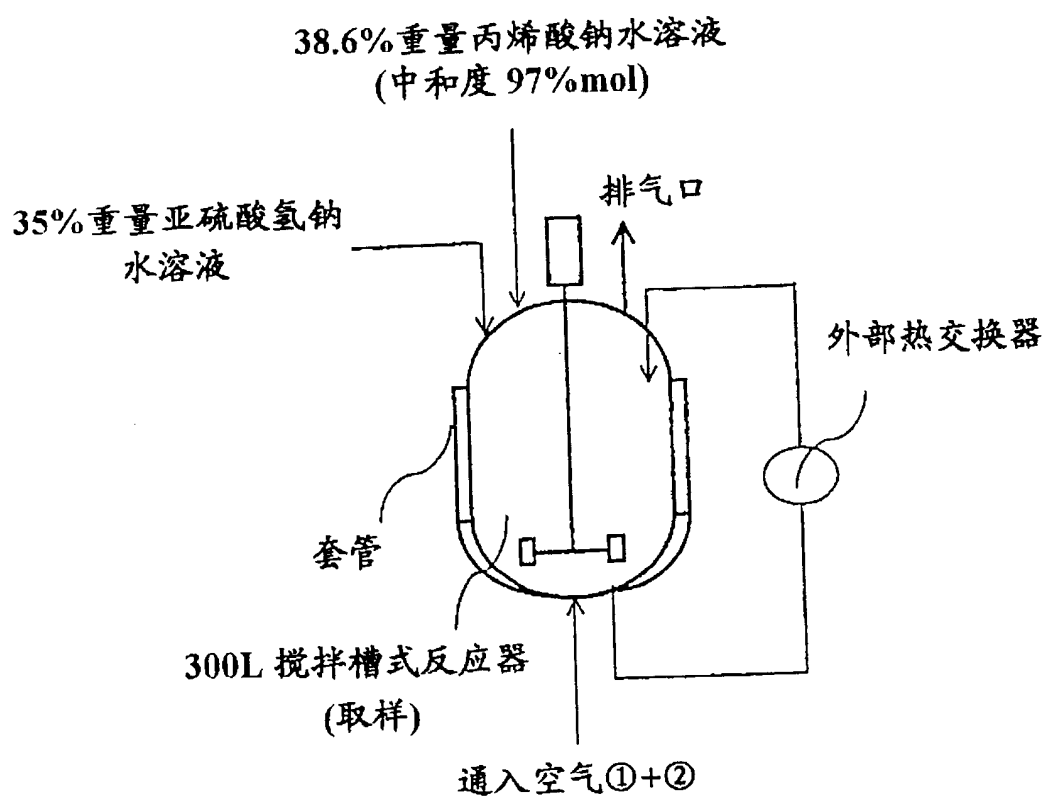


图 8

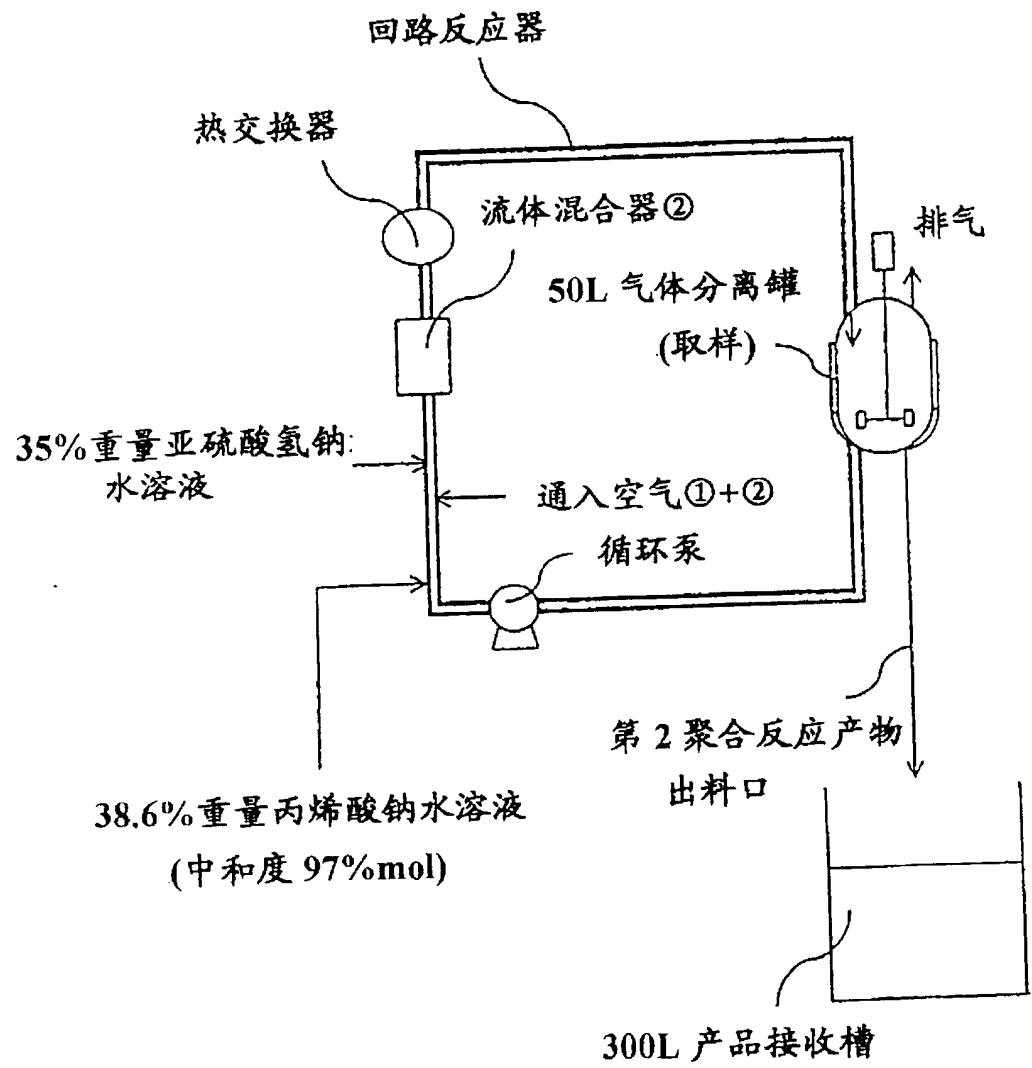


图 9