



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104650273 B

(45)授权公告日 2020.10.09

(21)申请号 201410634887.X

C08F 220/08(2006.01)

(22)申请日 2014.11.12

C08F 220/56(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08F 220/54(2006.01)

申请公布号 CN 104650273 A

C08F 212/08(2006.01)

(43)申请公布日 2015.05.27

C08F 212/14(2006.01)

(30)优先权数据

C08F 220/44(2006.01)

61/907,702 2013.11.22 US

C08F 220/58(2006.01)

(73)专利权人 罗门哈斯公司

C08F 222/02(2006.01)

地址 美国宾夕法尼亚州

C08F 212/06(2006.01)

(72)发明人 C·D·罗多斯基 C·J·兰德

C08K 3/32(2006.01)

B·维因斯泰恩 J·德费利皮斯

C08K 5/5313(2006.01)

C08K 5/5317(2006.01)

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

(56)对比文件

WO 2013/070581 A1,2013.05.16

司 31100

US 4681686 A,1987.07.21

代理人 江磊

CN 101509194 A,2009.08.19

(51)Int.Cl.

审查员 王恒

C08F 220/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

(甲基)丙烯酸类-丙烯共聚物及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了(甲基)丙烯酸类-丙烯共聚物及其制备方法。本发明提供了丙烯酸和甲基丙烯酸的调聚共聚物,该调聚共聚物还包含烯烃聚合残基,该调聚共聚物具有一个或多个含磷的酸基团,其中所述含磷的酸基团包含一个或多个+1价氧化态和/或+3价氧化态的磷原子。此外,本发明还提供了制备所述调聚共聚物的方法,该方法包括在存在具有含磷的酸基团且具有+1价氧化态的磷原子的反应物的条件下对包含丙烯酸和甲基丙烯酸的单体混合物进行水溶液共聚,在等于或高于175℃下对所得调聚共聚物进行足够时间的热处理,以使所述共聚物发生脱羧。

1. 一种共聚物组合物,该组合物包含具有含磷的酸基团的丙烯酸和甲基丙烯酸和/或其盐的调聚共聚物,该调聚共聚物的重均分子量(Mw)为最高达20,000,该调聚共聚物平均具有(i) 19-74重量%的甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酐或其盐的共聚残基,(ii) 1-20重量%的含磷的酸基团,所述含磷的酸基团选自次磷酸盐/酯,亚磷酸盐/酯,烷基次膦酸盐/酯,烷基膦酸盐/酯,二烷基次膦酸盐/酯,及其混合物,(iii) 0-20重量%的第三乙烯基单体的共聚残基,以及(iv) 25-80重量%的丙烯酸、丙烯酸酐或其盐的共聚残基,所有单体和形成含磷的酸基团的反应物的重量百分数都是以用于制备调聚共聚物的反应物的总重量为基准计,其中所述调聚共聚物包含至少一个丙烯的共聚残基($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)。

2. 如权利要求1所述的共聚物组合物,其特征在于,所述调聚共聚物的重均分子量(Mw)为1,000至16,000。

3. 如权利要求1所述的共聚物组合物,其特征在于,所述调聚共聚物平均具有(iv) 40-62重量%的丙烯酸、丙烯酸酐或其盐的共聚残基,所有单体和形成含磷的酸基团的反应物的重量百分数都是以用于制备调聚共聚物的反应物的总重量为基准计。

4. 如权利要求1所述的共聚物组合物,其特征在于,所述调聚共聚物包含(iii) 第三乙烯基单体的共聚残基,该单体在加工条件下能够耐水解或者可提供所需的流动性质,并且该单体选自丙烯酸类共聚单体或其它乙烯基共聚单体。

5. 如权利要求4所述的共聚物组合物,其特征在于,所述(iii) 第三乙烯基单体选自衣康酸、甲基丙烯酰胺、丙烯酰氧基吗啉、丙烯酰胺、 C_1 至 C_6 烷基(甲基)丙烯酰胺、 C_1 至 C_6 二烷基(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯和 α -甲基苯乙烯、磺酸化苯乙烯及其碱金属盐、氰基苯乙烯、羟基苯乙烯、丙烯腈、异丙基丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、磺酸化丙烯酰胺及其碱金属盐。

6. 如权利要求1所述的共聚物组合物,其特征在于,所述调聚共聚物总共包含75-100重量%的丙烯酸、甲基丙烯酸、它们的酸酐、它们的盐和丙烯($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)的共聚残基,所述含量以用于制备调聚共聚物的单体的总重量为基准计。

7. 如权利要求1-6中任一项所述的共聚物组合物,其特征在于,所述调聚共聚物包括粉末、粒料、颗粒或其非水性载体中的悬浮液。

8. 一种制备如权利要求1-6中任一项所述的调聚共聚物组合物的方法,该方法包括:在水性介质中使以下组分(i)-(iv)发生共聚:(i) 19至74重量%的甲基丙烯酸或其盐,(ii) 1至20重量%的具有含磷的酸的基团的反应物,该反应物具有至少一个+1价氧化态的磷原子,所述含磷的酸的基团选自次磷酸钠、次磷酸及其盐、次膦酸及其盐,苯基次膦酸、烷基次膦酸盐/酯、烷基膦酸盐/酯、二烷基次膦酸盐/酯,及其混合物,(iii) 0-20重量%的第三乙烯基单体,以及(iv) 25至80重量%的丙烯酸或其盐,所有单体和含磷的酸基团反应物的重量百分数都是基于用于制备所述调聚共聚物的反应物总重量为基准计;将所述调聚共聚物热处理至175℃至230℃范围内的温度达足够的时间,以造成气体排放,从而促使所述调聚共聚物发生脱羧。

9. 如权利要求8所述的制备调聚共聚物组合物的方法,其特征在于,所述调聚共聚物的热处理在存在自由基猝灭剂和或抗氧化剂的条件下进行。

10. 如权利要求8所述的制备调聚共聚物组合物的方法,其特征在于,所述调聚共聚物的热处理在剪切条件下进行。

(甲基)丙烯酸类-丙烯共聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有烷基或烯烃的共聚残基的丙烯酸、甲基丙烯酸的调聚共聚物及其制备方法,所述方法包括对丙烯酸和甲基丙烯酸的调聚共聚物进行加热以使得(甲基)丙烯酸的至少一种聚合残基脱羧。

技术背景

[0002] 相对于聚(甲基丙烯酸)(pMAA)而言,聚(丙烯酸)(pAA)是较便宜的用来制备聚合物分散剂和多酸聚合物的原料。发现这两种多酸聚合物pMAA和pAA具有不同的作为分散剂的商业用途。P-MAA被用作高压高温锅炉中的分散剂和除垢剂,pAA可作为分散剂用于冷却水和清洁剂应用(工业水调节手册(Handbook of Industrial Water Conditioning),第90-91页,第8版,1980,美国宾夕法尼亚州特里沃斯贝茨实验室公司(Betz Laboratories, Inc.,Trevose,PA))。

[0003] 甲基丙烯酸的聚合物或共聚物比丙烯酸的聚合物或共聚物热稳定性更高。因此,包含丙烯酸的聚合物或共聚物中的pAA或任意丙烯酸聚合残基在较低温度下会发生脱羧,而pMAA和其聚合残基不会发生很大程度的脱羧或重复地脱羧,除非温度达到超过250℃并且持续时间延长。但是在超过175℃的温度下对p-AA进行热处理会产生分子量损失、分解和结焦(I.C.McNeil,聚合物分解和稳定性(Polymer Degradation and Stability)29,(1990),233-246),也称为降解,这会影响其性能。

[0004] 已知的分散剂pAA和pMAA聚合物和共聚物本身对低碳钢具有腐蚀性,已知使用它们或对其进行官能化(例如酯化、酰胺化、亚酰胺化、烷基化)作为中间体的方法需要将它们溶于水或者分散于溶剂中,这会对于它们的加工灵活性造成极大限制,因为除去水或溶剂的步骤代价昂贵且耗时,因此限制了使用它们来制备有用的产品的便利性。此外,在对pAA和pMAA聚合物和共聚物进行官能化的常规方法中,对pAA聚合物和共聚物进行热处理以及对pMAA聚合物和共聚物进行较低程度的热处理在加热时会造成它们烤焦或结焦,并将导致不希望的聚合物降解。

[0005] 近来,Cardenas等人报道的一篇题为“用金属簇掺杂的聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸的热性质和TGA-FTIR研究(Thermal properties and TGA-FTIR studies of polyacrylic and polymethacrylic acid doped with metal clusters)”的文章(European Polymer Journal 36(2000),第1091-1099页)公开了在金属掺杂的多酸聚合物的热降解中在存在金属簇的条件下通过聚丙烯酸的脱氢可形成烯烃。Cardenas使用的金属很昂贵,并且具有毒性,都几乎不具有商业实用性。Cardenas的文章中并没有揭示无毒性的决合物或不含金属簇的聚合物,或者任何热降解的有用最终产物。文章没有讨论怎样避免烤焦或结焦,或者任何包含任意烯烃残基的可再生的聚合物。

[0006] 此外,迄今为止,仅有通过使用昂贵且有毒的催化剂和其它复杂的化学方法才能够使得任意丙烯酸类单体或乙烯基单体与烯烃单体聚合,而不仅仅得到pAA或pMAA或其共聚物。事实上,烯烃和乙烯基单体一起共聚的方法通常是很困难的。因此,人们非常想要提

供一种包含乙烯基或丙烯酸类聚合物的烯烃残基。本发明致力于通过提供简单的制备具有低毒性的热稳定多酸聚合物的方法来解决这一问题,所述多酸聚合物在聚合物主链中具有稳定形式的烯烃聚合残基,即烷烃如丙烷($-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)。

发明内容

[0007] 1. 本发明提供了共聚物组合物,该组合物包含具有含磷的酸基团的丙烯酸和甲基丙烯酸和/或其盐的调聚共聚物,该调聚共聚物的重均分子量(Mw)为最高达20,000,优选1,000至16,000,或更优选2,000或更高,该共聚物平均具有(i) 19-74重量%,或优选25-59重量%的甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酐或其盐的共聚残基,(ii) 总量为1-20重量%,或优选4-15重量%的含磷的酸基团,所述含磷的酸基团选自次磷酸盐/酯,亚磷酸盐/酯,烷基次膦酸盐/酯,烷基膦酸盐/酯,二烷基次膦酸盐/酯,及其混合物,(iii) 0-20重量%,或优选0-10重量%的第三乙烯基单体的共聚残基,以及(iv) 15-80重量%,或优选25-80重量%,或更优选40-62重量%的丙烯酸、丙烯酸酐或其盐的共聚残基,所有单体和形成含磷的酸基团的反应物的重量百分数都是以用于形成调聚共聚物的反应物的总重量为基准计,其中所述调聚共聚物包含至少一个丙烯的共聚残基($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)。

[0008] 2. 根据本发明的上述第1项,所述调聚共聚物可包含(iii) 第三乙烯基单体的共聚残基,该单体在加工条件下能够耐水解或者可提供所需的流动性质,并且该单体选自丙烯酸类共聚单体或其它乙烯基共聚单体。

[0009] 3. 根据本发明的上述第2项,所述第三乙烯基单体选自衣康酸、甲基丙烯酰胺、丙烯酰氧基吗啉、丙烯酰胺、 C_1 至 C_6 烷基(甲基)丙烯酰胺、 C_1 至 C_6 二烷基(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、磺酸化苯乙烯(例如苯乙烯磺酸及其碱金属盐)、氰基苯乙烯、羟基苯乙烯、丙烯腈、异丙基丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、磺酸化丙烯酰胺(例如2-丙烯酰氨-2-甲基-1-丙烷磺酸及其碱金属盐)。

[0010] 4. 根据本发明的上述第1、2、3项中任一项,所述调聚共聚物包含75-100重量%,或优选至少80重量%的丙烯酸、甲基丙烯酸、它们的酸酐、它们的盐和丙烯($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)的共聚残基,所述含量以用于制备调聚共聚物的单体的总重量为基准计。

[0011] 5. 根据本发明的上述第1、2、3或4项中任一项,所述调聚共聚物包括粉末、粒料、颗粒或其非水性载体中的悬浮液,所述非水性载体包括例如植物油之类的油、二醇、聚二醇、醚、二醇醚、二醇酯、甘醇二甲醚以及醇。

[0012] 6. 在另一个方面,本发明包括制备如本发明上述第1、2、3、4或5项中任一项所述的调聚共聚物的方法,所述方法包括:在水性介质中使以下组分(i)-(iv)发生共聚:(i) 19至74重量%,或优选25至59重量%的甲基丙烯酸或其盐,(ii) 1至20重量%,或优选4至15重量%的具有含磷的酸的基团的反应物,该反应物具有至少一个+1氧化态的磷原子,所述含磷的酸的基团选自次磷酸钠、次磷酸及其盐、次膦酸及其盐,例如苯基次膦酸、烷基次膦酸盐/酯、烷基膦酸盐/酯、二烷基次膦酸盐/酯,及其混合物,(iii) 0-20重量%,或优选0至10重量%的第三乙烯基单体,以及(iv) 15至80重量%,或优选25至80重量%,或更优选40至62重量%的丙烯酸或其盐,所有单体和含磷的酸基团反应物的重量百分数都是基于用于制备所述调聚共聚物的反应物总重量为基准计;将所述调聚共聚物热处理至 175°C 至 230°C ,或优选 180°C 至 220°C 范围内的温度达足够的时间,以造成气体排放,从而使所述调聚共聚物发

生脱羧。

[0013] 7. 调聚共聚物的热处理在存在自由基猝灭和或抗氧化剂(例如+1价磷氧化物,如次磷酸和盐,苯基次膦酸及其盐,丁基化羟基甲苯(BHT),苯基噻嗪)的存在下进行,或者在存在自由基猝灭剂(例如但不限于3,3,5,5-四甲基-1-吡咯啉N-氧化物)的条件下进行。

[0014] 8. 较好的是,所述调聚共聚物的热处理在剪切下进行或者所述调聚共聚物为薄膜形式。

[0015] 9. 较佳的是,所述调聚共聚物是预先干燥的,例如通过喷雾干燥或烘箱干燥,从而在对其进行热处理之前除去过量的水。

[0016] 所述调聚共聚物还可包含一个或多个甲基丙烯酸酐基团。

[0017] 如本文所用,术语“水性”或“水性介质”指的是水或包含等于或大于50重量%的水和一种或多种能与水混溶的溶剂(例如乙醇)的混合物,所述含量以混合物的总重量为基准计。

[0018] 如本文所用,术语“羧酸”表示羧酸或其盐。

[0019] 如本文所用,术语“以用于制备调聚共聚物的单体总重量为基准计”指的是所加入单体的总重量,例如用于制备调聚共聚物的乙烯基或丙烯酸类单体,但是不包括链转移剂或任何用于制备调聚共聚物的具有含磷的酸基团的反应物发生调聚反应的物质。

[0020] 如本文所用,术语“以用于制备调聚共聚物的反应物总重量为基准计”指的是用于制备调聚共聚物的加入单体(例如乙烯基或丙烯酸类单体)的总重量,其包括用于制备调聚共聚物的具有含磷的酸基团的反应物发生调聚反应的物质。

[0021] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸聚合单元”指的是聚合形式的丙烯酸或甲基丙烯酸和/或其盐。

[0022] 如本文所用,术语“分子量”或“Mw”指的是使用装配有单元泵(isocratic pump)、真空脱气机、可变注射量的自动取样器和柱加热器的安捷伦1100HPLC系统(美国加利福尼亚州圣克拉拉市的安捷伦技术公司(Agilent Technologies, Santa Clara, CA)),通过水性凝胶渗透色谱法(GPC)测得的重均分子量。检测器是折射率安捷伦1100HPLC G1362A (Refractive Index Agilent 1100HPLC G1362A)。用于绘制重均分子量的软件是Agilent ChemStation™,版本为B.04.02(在版本B.01.01上加上了Agilent GPC)。柱组件是TOSOH Bioscience TSKgel G2500PWxl 7.8mm ID X 30cm, 7μm柱(P/N 08020)(美国加利福尼亚州南旧金山托索生物科学公司(TOSOH Bioscience USA South San Francisco, CA))和TOSOH Bioscience TSKgel GMPWxl 7.8mm ID X 30cm, 13μm(P/N 08025)柱。pH约为7.0的MilliQ HPLC水中的20mM磷酸盐缓冲液用作流动相。流量为1.0毫升/分钟。典型的注入体积为20微升。该体系使用聚(丙烯酸)Na盐Mp 216至Mp 1,100,000校准,其中Mp 900至Mp 1,100,000标样购自美国聚合物标准公司(American Polymer Standards)(美国俄亥俄州曼托(Mentor, OH))。

[0023] 如本文所用,术语“³¹P NMR”或“NMR”指的是使用Bruker AVANCE™500和AVANCE™300核磁谱仪(马塞诸塞州比尔瑞卡布鲁克公司(Bruker, Billerica, MA))中的一种核磁谱仪在¹H频率分别为500MHz和300MHz的条件下测得的NMR谱。所有NMR样本都制备在5mm直径NMR管中,该管中含有在刚好足够以形成溶液的D₂O中的分析物聚合物的溶液。为了制备NMR样本,将粉末形式的0.3-0.35g的热处理的聚合物加入0.6g的含有50重量%水性苛性物的

D20 (美国密苏里州圣路易斯市西格玛-阿尔德里奇公司 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)) 中, 其中水性苛性物的所需量能够得到 pH 值为 6-8 的溶液, 该 pH 值由石蕊试纸测得。获得具有 ^1H 去耦以及不具有 ^1H 去耦的 ^{31}P NMR 谱。使用具有 15 秒循环延迟的反相门脉冲序列 (zgig30) 获得定量 ^{31}P 谱。为了正性分配 CH 和 CH_2 共振在门控去耦条件下, 使用 j-调制的脉冲序列在 300 MHz 下获得 ^{13}C 谱。对所测试的各聚合物进行单独操作。

[0024] 如本文所用, 术语“具有含磷的酸基团的反应物”指的是具有含磷的酸基团的任意反应物, 其中磷原子为 +1 价氧化态, 所述具有含磷的酸基团的反应物例如是次磷酸或其盐。

[0025] 如本文所用, 术语“具有含磷的酸基团的调聚共聚物”旨在表示具有含磷的酸基团的共聚物, 其中磷原子处于 +1 价氧化态或处于 +3 价氧化态, 所述具有含磷的酸基团例如是烷基或二烷基次膦酸盐/酯 (+1), 或者烷基膦酸盐/酯 (+3); 所述含磷的酸基团包括如文中所述的那些, 例如如 Fiarman 等人的美国专利第 5,294,686 号中所述。

[0026] 如本文所用, 术语“TGA”或热重分析指的是通过以下步骤由材料在一定温度下随时间变化的重量损失来测定热降解的方法: 在氮气或空气环境中, 以指定的温度变化 (以 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 计) 对其进行加热并测量在材料的加热过程中重量损失的百分数。

[0027] 如本文所用, 术语“重量 %”表示重量百分数。

[0028] 本文列出的所有范围都包括端值且可以组合。例如, 所述的温度为 175°C 至 230°C , 或优选 180 至 220°C 将包括以下温度: 175 至 230°C , 180 至 230°C , 175 至 220°C , 180 至 220°C , 以及 220 至 230°C 。

[0029] 除非另外说明, 所有的温度和压力单位是室温 ($22-23^{\circ}\text{C}$) 和标准压力。

[0030] 所有包括括号的术语表示包括括号内的内容和不包括括号内的内容的任一情况或两种情况。例如, 术语“(甲基) 丙烯酸”包括丙烯酸和甲基丙烯酸的情况。

[0031] 本发明的发明人发现了具有含磷的酸基团的丙烯酸和甲基丙烯酸调聚共聚物, 该调聚共聚物具有丙烯共聚残基或丙烷 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)。本发明的调聚共聚物制备成本低, 并且不需要乙烯基单体 (如丙烯酸) 和烯烃 (例如丙烯) 的共聚。具体而言, 本发明的发明人提供了含丙烯 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$) 残基的具有含磷的酸基团的 (甲基) 丙烯酸共聚物, 该共聚物由成本较低的热方法 (thermal method) 制得。因此, 本发明的发明人令人惊讶地通过对调聚共聚物进行热处理从而释放二氧化碳气体这种简单且廉价的方式实现了在丙烯酸类聚合物中结合入烯基基团的目标。具体而言, 通过熔融加工 (例如在剪切下, 例如通过挤出) 或者用薄膜形式的低聚共聚物对具有含磷的酸基团的丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物进行热处理, 使得所述 (甲基) 丙烯酸共聚残基中的羧酸或盐基团转化为其相应的丙烷基团 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 从而形成调聚共聚物。所得的本发明调聚共聚物比已知的含丙烯酸的聚合物的稳定性高得多, 并且本发明的调聚共聚物用作分散剂能够使烃和水性组合物的相容性更高或者使烃能够与水性组合物混合。本发明的调聚共聚物几乎不含结合水, 因此其显示出有限的腐蚀性和改进的聚合物加工性质。因此, 本发明的调聚共聚物的热稳定性有所增加, 从而能够安全地储存以及提供加工安全性。

[0032] 本发明的调聚共聚物在很宽的温度范围内具有热稳定性。与聚 (丙烯酸) 或聚 (甲基丙烯酸) 类似物不同, 所述具有含磷的酸基团的丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物和/或其盐可以热法成形, 而不会有分子量损失。

[0033] 本发明的调聚共聚物可包含至少一个甲基丙烯酸酐基团, 或优选两个或更多个该

基团。

[0034] 本发明的调聚共聚物在聚合物中平均具有至少一个与碳链子相连的+1价或+3价氧化态的磷原子(由 ^{31}P NMR测得),并且在其组合物中可包含游离的次磷酸或次磷酸的盐,例如次磷酸钠(NaHP)。所述具有含磷的酸基团的调聚共聚物包含选自包含 P^{+3} 和 P^{+1} 的结合形式的任意基团作为含磷的酸基团,所述包含 P^{+3} 和 P^{+1} 的结合形式的基团是例如次磷酸盐/酯基团,单烷基膦酸盐,烷基或二烷基次膦酸盐,或它们的盐。聚合物中至少一个磷原子与共聚物的碳原子结合,作为端基或侧基。磷原子可出现作为端基,例如具有乙烯基聚合物主链取代基或游离的亚膦酸盐/酯的单烷基次膦酸盐/酯(P^{+1})或单烷基膦酸盐/酯(P^{+3})。所述聚合物主链中的至少一个磷原子可以与两个碳原子相连,作为沿着碳链的亚膦酸盐/酯,例如具有两个乙烯基聚合物主链取代基的二次膦酸盐/酯。此类具有含磷的酸的聚合物基团如美国专利第5,294,686和5,256,746号所述。

[0035] 除了结合有磷的碳,所述调聚共聚物组合物还可包含游离形式的亚膦酸盐/酯(PO_3^{2-});亚膦酸盐/酯包含+3价氧化态的磷原子。游离亚膦酸盐/酯的存在证明脱羧后碳自由基中心的猝灭,形成主链丙烷基团或丙烯($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)的共聚残基以及随后的次膦酸盐/酯向膦酸盐/酯的任意转化。此外,生成的与聚合物结合的膦酸盐/酯(P^{+3})超过了热处理前存在的情况,这说明单烷基次膦酸盐/酯向单烷基膦酸盐/酯的转化,形成主链丙烷基团或丙烯($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)的共聚残基。本发明的聚合物组合物可包含与在聚合物主链中具有至少一个磷原子与两个碳原子相连的聚合物和在聚合物主链中具有至少一个磷原子与其一个碳原子相连的聚合物的混合物。

[0036] 根据本发明,本发明的具有含磷的酸基团的(甲基丙烯酸)(pMAA)和(丙烯酸)(pAA)调聚共聚物原料可以通过以下方法进行制备:在存在次磷酸基团或次磷酸钠盐化合物的条件下通过常规水溶液聚合法对甲基丙烯酸(MAA)和丙烯酸(AA)进行链转移聚合,所述水溶液聚合法例如是Fiarman等人的美国专利第5,294,686号中所述的方法,然后对溶液中或干燥状态的聚合物进行加热,加热温度等于或高于 175°C 到最高达 230°C ,优选从等于或高于 180°C 到最高达 220°C 。在较高温度下,使丙烯酸基团转化为丙烯共聚残基($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)的加热时间较短,该时间通常约为30秒至2小时,或者优选等于或大于1分钟,或者优选等于或小于1小时,更优选最多3分钟。实验在 200°C 下在预先干燥的聚合物上进行30分钟。仅为了避免调聚共聚物的热降解或分子量损失,需要对热处理的温度进行限制;但是为了效率和低成本,可以容易地对时间和温度进行优化。本领域技术人员应理解,可以完成热处理加工的速度随着加工温度的升高而增大(当所有其他条件保持相等)。

[0037] 可用来制备原料共聚物的合适的第三乙烯基共聚单体可以为任意乙烯基或丙烯酸类单体,所述原料共聚物用来制备本发明的调聚共聚物,所述乙烯基或丙烯酸类单体能够在加工(剪切下熔融)条件下耐水解,例如是衣康酸、甲基丙烯酰胺、烷基(甲基)丙烯酰胺或二烷基(甲基)丙烯酰胺、丙烯腈和甲基丙烯腈、丙烯酰氧基吗啉、苯乙烯,或者在使用中能提供所需流动性质的丙烯酸类或乙烯基单体,例如(甲基)丙烯酸乙酯之类的(甲基)丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基酯。包含共聚的(甲基)丙烯酰胺或其(二)烷基酰胺的共聚物在通过剪切下熔融而进行聚合以及加工时会形成包含酰胺或酰亚胺的基团,例如丙二酰胺、丙二酰亚胺(malonimide)、琥珀酰胺、琥珀酰亚胺、己二酰二胺和/或己二酰亚胺。

[0038] 关于合适的第三乙烯基单体比例,加入太多的不溶于水的任意第三乙烯基单体

(例如苯乙烯)将导致单体混合物可能难以溶液聚合,或者表现出迟缓的反应动力学。如果人们使用过多的任意第三乙烯基单体,将不可能实现那么高比例的甲基丙烯酸酐基团,并且可能不会实现相应的由这类基团所提供的热稳定性。

[0039] 用于制备本发明的调聚共聚物的单体比例包括 (i) 19至74重量%,或优选25至59重量%的甲基丙烯酸或其盐, (ii) 1至20重量%,或优选4至15重量%的具有至少一个+1价氧化态磷原子的具有含磷的酸基团的反应物,所述含磷的酸基团选自次磷酸钠、次磷酸及其盐、次膦酸及其盐,如苯基次膦酸、烷基次膦酸盐/酯,烷基膦酸盐/酯,二烷基次膦酸盐/酯,以及它们的混合物, (iii) 0至20重量%,或优选0至10重量%的第三乙烯基单体,以及 (iv) 15至80重量%,或优选25至80重量%,或优选40至62重量%的丙烯酸或其盐,所有单体和具有含磷的酸基团的反应物的重量百分数都是以用于制备调聚共聚物的反应物的总重量为基准计。

[0040] 不算所述 (ii) 具有含磷的酸基团的反应物,用于制备本发明的调聚共聚物的单体比例包含25重量%至80重量%,或优选25至60重量%的 (iv) 丙烯酸或其盐以及20至75重量%,或优选25至60重量%的 (i) 甲基丙烯酸或其盐,所有单体的重量百分数都是以用于制备调聚共聚物的单体的总重量为基准计。因此,如果使用更多的具有含磷的酸基团的反应物来制备所述调聚共聚物,单体反应物 (i), (iii) 和 (iv) 的余量将通过减少 (i) 甲基丙烯酸或其盐或者 (iii) 所述第三乙烯基单体的量来调节。如果 (i) 甲基丙烯酸或其盐的量变为低于本发明单体比例的至少25重量%的话,会观察到调聚共聚物的分子量降低。如果 (iv) 丙烯酸或其盐的量变为低于本发明单体比例的至少15重量%的话,调聚共聚物的热处理将不能提供充分的脱羧,以可重复地产生烷基或烯炔共聚残基。

[0041] 如果以用于制备调聚共聚物的单体总重量为基准计, (i) 甲基丙烯酸或其盐和 (iv) 丙烯酸或其盐的总量不超过75重量%的话,所得调聚共聚物将不会提供充分的脱羧,以可重复地产生烷基或烯炔共聚残基。基于用于制备所述共聚物的反应物(即,单体、具有含磷的酸基团的化合物和链转移剂)的总重量,进行热处理的聚(丙烯酸-共-甲基丙烯酸)调聚共聚物材料中的含磷的酸基团可以是含磷的酸化合物,例如次磷酸酯化合物或其盐,例如次磷酸钠。

[0042] 本发明的调聚共聚物可以由聚(丙烯酸-共-甲基丙烯酸)调聚共聚物原料通过任意已知的熔融加工方法来制备,所述方法可包括对材料进行剪切和加热。如本领域技术人员所理解,“剪切”指的是在剪切条件下将要熔融的基材会对加工中的剪切器件、元件或混合器产生抗力,并且在加工过程中在剪切期间中始终都至少存在一些基材。合适的熔融加工方法可包括本领域中已知的任意连续加工法或间歇式加工法,所述加工法是用来对热塑性、弹性体或热固性聚合物或其混合物进行剪切、混合、配混、加工或制造的方法。方法包括,例如挤出法,如在单螺杆挤出机或双螺杆挤出机中进行基础;捏合,如在单螺杆或双螺杆捏合机反应器、班伯里(Banbury)混合器或布斯捏合机(Buss-Kneader)反应器或单螺杆往复挤出机/混合器中进行捏合;蒸发,例如在刮膜式蒸发器或降膜式蒸发器容器中进行蒸发;加热混合,例如在连续搅拌釜式反应器(CSTR)或单转子和双转子混合器,例如 PLOUGHSHARE™混合器(美国肯塔基州佛罗伦萨的里特福德日公司(Littleford Day Inc., Florence, KY)),双臂混合器、西格玛桨叶混合器(sigma blade mixers),或垂直高强度混合器/配混器中进行加热混合;在碾磨机中加工;布拉本德塑化机(Brabender

Plasticorder)。具有一个或多个端口的挤出机或混合容器是特别理想的熔融混合器,尽管这不是必需的。

[0043] 由于热处理使得共聚物原料经历熔融后在冷却时形成固体调聚共聚物,在调聚共聚物形成之前或形成过程中可使用任意脱水技术,例如在熔体形成之前进行脱水挤出、烘箱干燥、溶剂沉淀或喷雾干燥。

[0044] 可以通过真空和/或惰性气体吹扫之类的方式来除去对聚(丙烯酸-共-甲基丙烯酸)调聚物进行热处理过程中(即在将其转化为本发明的调聚共聚物的过程中)排出的水。

[0045] 所述热处理可以在存在自由基猝灭抗氧化剂(例如丁基化羟基甲苯(BHT),苯基噻嗪,3,3,5,5-四甲基-1-吡咯啉N-氧化物)的存在下进行。其它合适的自由基猝灭抗氧化剂可以包括例如Albrecht等人的美国专利第6,573,316号所述的那些,例如在第3栏第35行至第5栏第25行所述。

[0046] 以聚(丙烯酸-共-甲基丙烯酸)调聚共聚物原料的固体总重量为基准计,自由基猝灭抗氧化剂的用量可以为0至10重量%,或者0至1重量%,例如0.01至10重量%或0.05重量%至1重量%。

[0047] 本发明的调聚共聚物在各种应用中具有很多用途。此类聚合物可以特别适用作清洁剂组合物(特别是粉末或液体清洁剂组合物)中的助洗剂、除垢剂、聚合物分散剂(例如用于各种涂料应用的颜料分散剂)、用于将颗粒材料悬浮于液体介质中的悬浮剂、界面增容剂、抑垢剂(参见例如Kerr等人的美国专利第5,604,291号)和例如用于油回收、金属腐蚀的分散剂(参见例如Cook的美国专利第5,073,299号)。此外,发现该类聚合物可用作织物和非织造材料的聚合物粘合剂,例如用于屋顶板的玻璃纤维垫以及用于绝缘的棉絮材料等。

[0048] 本发明的具有含磷的酸基团的调聚共聚物显示出与多元醇以及氨基多元醇的反应性。这种反应性使得该类调聚共聚物成为用途极其广泛的中间体,用于制备聚合物表面活性剂和清洁剂助洗剂;这种反应性还使得本发明的调聚共聚物可与各种交联剂和有机增量剂,例如右旋糖一起用作热固性粘合剂;以及作为颜料分散剂。

[0049] 发现本发明的具有含磷的酸基团的调聚共聚物具有很多用途,例如作为热固性粉末粘合剂与多元醇、多胺、链烷醇胺、多糖或还原糖一起联用;以及作为颜料分散剂,特别是以盐的形式。

[0050] 以下实施例说明本发明。除非另有说明,所有份数和百分数以重量计,所有温度单位为℃。

[0051] 在以下实施例中使用以下测试方法:

[0052] 31-P NMR光谱:如上所述进行操作。

[0053] C00H滴定:用于测定脱羧的量,通过以下方法来进行滴定:将大约0.5g(重量精确至0.001g)的聚合物样品放入塑料样品杯中,向样品杯中加入大约10毫升的去离子(DI)水。然后将样品杯放在辐射计分析TitraLab™865自动滴定仪(法国辐射计分析SAS公司(Radiometer Analytical SAS Cedex,FR))上,用0.5N KOH滴定至pH值为12。使用以下算式计算酸值:

$$\text{酸值} = \frac{(\text{滴定剂毫升}) \times (\text{滴定剂 N}) \times 56.1}{\text{样品克数}}$$

[0054]

[0055] 实施例1(合成):将重均分子量为9000、通过Fiarman的美国专利第5,294,686号所述的方法制备的等摩尔的丙烯酸甲基丙烯酸(54.4重量%MAA,45.6重量%AA,以单体重量为基准计)和次磷酸钠共-调聚物水溶液在150℃的烘箱中干燥30分钟,用研杵和研钵研磨,然后在200℃下加热30分钟。在各加热间隔对聚合物进行表征,并如表1所示。

[0056] 表1:加热实施例1的调聚共聚物(50摩尔%AA/50摩尔%MAA)的效果

[0057]	物理性质	干燥(150°C/30 分钟)	加热后(200°C/30 分钟)
	GPC Mw	9000	9000
	COOH 滴定度毫当量/g	12.3	9.4
	外观	白色片状	白色泡沫
	31-P NMR	参见表 1A	

[0058] 如上表1所示,对聚(丙烯酸-共-甲基丙烯酸)共聚物原料进行热处理后目测未发现分子量变化。同时,材料的COOH滴定度毫当量/克显著减小。这表明有CO₂损失。但是,在对共聚物进行热处理之后,通过Mw测量或外观(即结焦)没有观察到可辨别的分解。这与丙烯酸共聚物不同。令人惊讶的是,暴露于200℃达半小时的调聚共聚物还是白色泡沫状的,这促进了CO₂释放。脱羧和形成丙烷基团的其它确认信息可在热分解之前和之后的31-P nmr谱看出,参见下表2。

[0059] 表1A:实施例1调聚共聚物在pH 6-7下的光谱

[0060]	加热前	加热后	
吸收ppm	相对面积	相对面积	归属
45-38ppm	59.5	70.5	二烷基次膦酸盐/酯
32-26ppm	24.6	8.2	单烷基次膦酸盐/酯
26-22ppm	1.6	13.3	单烷基膦酸盐/酯
10-7ppm	9.0	1.4	NaHP
4-2ppm	5.2	6.5	P03(-2)

[0061] 31-P NMR结果如上表1A中所示,显示了组合物中伴随着次膦酸盐/酯的减少,亚膦酸盐/酯含量同时增加。类似地,在22-26ppm处的单烷基膦酸盐/酯吸收在200℃下加热之前几乎不存在,仅为1.6摩尔%;而在加热后显著增加,为13.3摩尔%。由18-32ppm的31P区域归属的单烷基膦酸盐/酯现约为62摩尔磷含量。在4-2ppm的亚膦酸盐/酯峰有所增加,这意味着通过由新形成的丙烷基团(-CH₂-CH(CH₃)-)的自由基猝灭造成的磷氧化,而所述丙烷基团(-CH₂-CH(CH₃)-)是由混合有甲基丙烯酸酐的丙烯酸的脱羧造成的。未显示的13-C NMR也在26.7和28.9ppm处显示两个新的吸收峰。

[0062] 实施例2(合成):将通过按照合成实施例1中合成溶液共聚物相同的方法制备的70/30重量%聚(丙烯酸-共-甲基丙烯酸)次膦酸盐/酯调聚物(26.4摩尔%MAA)首先在150℃下干燥30分钟,然后进一步在Werner Mathis AG通风烘箱中在200℃下加热30分钟,见下表2。

[0063] 表2:加热70AA/30MAA的调聚共聚物随单体重量%的影响

[0064]	物理性质	干燥(150°C/30 分钟)	加热后(200°C/30 分钟)
	GPC Mw	8500	8500
	COOH 滴定度毫当量/g	11.5	11.1
	外观	白色片状	白色泡沫
	31-P NMR	见表 2A	

[0065] 如上表2所示,26.4摩尔%AA共聚物没有显示结焦或分解迹象;Mw恒定。此外,酸值随脱羧而略微降低。

[0066] 表2A:实施例2聚合物在pH 6-7下的光谱

[0067]		加热前	加热后 (200°C/30 分钟)	
	吸收 ppm	相对面积	相对面积	归属
	45 - 38 ppm	68.8	71.6	二烷基次膦酸盐/酯
	32 -26 ppm	21.3	14.6	单烷基次膦酸盐/酯
	26 - 22 ppm	小于 1.0	6.2	单烷基膦酸盐/酯
	10 -7 ppm	5.9	3.0	NaHP
	4-2 ppm	4.0	4.6	PO3(-2)

[0068] 1. 在300MHz频率下得到的31-P光谱

[0069] 如上表2所示,31-P NMR谱显示亚膦酸盐/酯含量随次膦酸盐/酯基团的减少而同时增加(@10-7ppm)。类似地,在22-26ppm处的单烷基膦酸盐/酯吸收在200°C下加热之前几乎不存在(<1摩尔%),在加热后显著增加(>所有磷的6摩尔%)。在该组合中,单烷基亚膦酸盐/酯吸收有约1/3总面积归属为单取代的烷基(次)膦酸盐/酯。总之,31-P NMR数据显示了次膦酸盐/酯氧化成亚膦酸盐/酯以及单烷基次膦酸盐/酯氧化为烷基膦酸盐/酯的迹象,这是聚合物主链中存在新形成的丙烯共聚残基单元(-CH₂-CH(CH₃)-)的自由基猝灭造成的。

[0070] 比较例1:通过上述合成实施例1所述的方法通过水溶液聚合法制备聚(甲基丙烯酸)次磷酸钠共聚物。对所得调聚共聚物进行与上述实施例1和2相同的热处理步骤。

[0071] 如下表3所示,比较例聚(甲基丙烯酸)调聚共聚物显示了酸滴定度的增加,这是由于形成了酸酐,以及31-P NMR谱无变化。这表明在对调聚均聚物进行热处理中没有明显的脱羧,也没有形成丙烷或丙烯的任意共聚残基(-CH₂-CH(CH₃)-)。这是可以预见的,因为热处理优先对混合有酸酐的丙烯酸-甲基丙烯酸残基进行脱羧以生成丙烯共聚残基(-CH₂CH(CH₃)-)。

[0072] 表3:加热NaHP P-MAA调聚聚合物的影响

[0073]	物理性质	干燥 (150°C/30 分钟)	200°C/30 分钟后
	GPC Mw	5200	5200
	COOH 滴定度毫当量/g	10.6	11.2
	外观	白色片状	白色片状
	在 pH 7 下的 p-31 NMR 谱		无变化