

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 20/04
C08F 2/10

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95107170. X

[45]授权公告日 2001 年 10 月 31 日

[11]授权公告号 CN 1073998C

[22] 申请日 1995. 6. 12
[21] 申请号 95107170. X
[30] 优先权
[32] 1994. 6. 13 [33] US [31] 258300
[73] 专利权人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72] 发明人 M · B · 弗里曼 G · R · 拉森
R · F · 梅里特 Y · H · 派克
J · E · 舒尔曼 G · 斯威夫特
R · 威尔金斯基
[56] 参考文献
EP441022 1991. 8. 14 C08F20/06
EP552876 1993. 7. 28 C08F20/04
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 王 杰

权利要求书 3 页 说明书 32 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 高温聚合方法及其产物

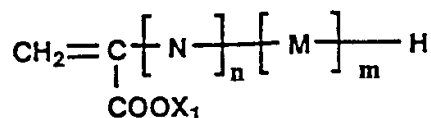
[57] 摘要

一种制备端基不饱和低聚物的连续方法包括形成含有至少一种选自丙烯酸及其盐、与至少一种单烯属不饱和单体组合在一起的丙烯酸及其盐的单体、至少一种游离基引发剂、视具体情况而存在的至少一种溶剂的反应混合物,使该反应混合物连续地通过加热区,在此反应混合物被恒温在至少 225℃,历时 0.1—300 秒,以便形成端基不饱和低聚物。在约 225℃ 下进行聚合反应,得到聚合度低于 50 的聚合物。产物适用作洗涤添加剂并适用于后续聚合过程。

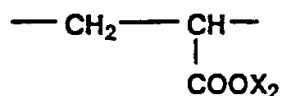
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 下式所示的终端不饱和低聚物



其中 N 为下式所示基团



其中 X_1 和 X_2 独立地选自 H、 NH_4 、碱金属和碱土金属；

M 表示单烯属不饱和单体的残基；

m 表示 0 到 47；

n 表示 2 到 50；

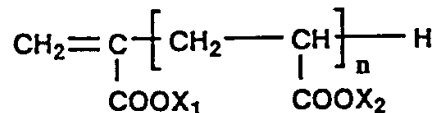
其中 n 和 m 之和小于或等于 50。

2. 权利要求 1 的终端不饱和低聚物，其中 n 与 m 之和小于或等于 10。

3. 权利要求 2 的终端不饱和低聚物，其中 $m = 0$ 。

4. 一种低聚物混合物，其中包括：

(a) 以该低聚物混合物的重量为基准计 5~95% (重量) 下式所示的终端不饱和低聚物：

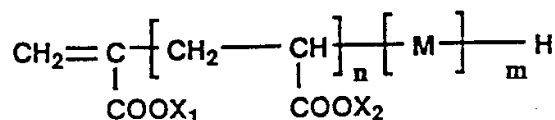


其中 X_1 和 X_2 独立地选自 H、 NH_4 、碱金属和碱土金属；

其中 n 为 1；

(b) 以该低聚物混合物重量为基准计 5~95% (重量) 下式

所示的终端不饱和低聚物:



其中 X_1 和 X_2 独立地选自 H 、 NH_4 、碱金属和碱土金属;

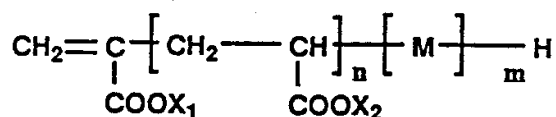
其中 M 表示单烯属不饱和单体的残基;

m 是 0 或 1;

n 是 1 或 2;

n 与 m 之和等于 2; 以及

(c) 以该低聚物混合物重量为基准计 0~90% (重量) 下式所示的终端不饱和低聚物:



其中 X_1 和 X_2 独立地选自 H 、 NH_4 、碱金属和碱土金属;

其中 M 表示单烯属不饱和单体的残基;

m 是 0~5;

n 是 3~10;

n 与 m 之和小于或等于 10

并且 (a)、(b) 和 (c) 的和等于 100%.

5. 用于制备终端不饱和低聚物的连续方法, 其中包括:

(a) 形成含有下列组分的反应混合物

(i) 以该反应混合物重量为基准计 0.5~99.95% (重量) 至少一种选自丙烯酸及其盐和与至少一种单烯属不饱和单体组合的丙烯酸及其盐的单体;

(ii) 以上述至少一种单体重量为基准计 0.05 ~ 25% (重量)
至少一种自由基引发剂; 和

(iii) 任选地以反应混合物重量为基准计 0 ~ 99.5% (重量)
至少一种溶剂;

(b) 反应混合物连续通过一个加热区,

其中反应混合物在至少 225℃ 下保持 0.1 ~ 300 秒以形成终端
不饱和和低聚物。

6. 权利要求 5 的方法, 其中至少一种溶剂选自水、丙酮、甲
醇、异丙醇、丙酸、乙酸、丁酮、二甲基甲酰胺、二甲亚砷及其
混合物。

7. 权利要求 5 的方法, 其中至少一种溶剂是水。

8. 权利要求 5 的方法, 其中反应混合物被加热到 250 ~ 500℃。

9. 权利要求 5 的方法, 其中反应混合物被加热到 275 ~ 450℃。

10. 一种洗涤剂组合物, 其中包括权利要求 1 的终端不饱和和低
聚物。

11. 一种分散剂组合物, 其中包括权利要求 1 的终端不饱和和低
聚物。

说明书

高温聚合方法及其产物

本发明涉及高温聚合方法及其产物。本发明尤其涉及高温聚合生物低聚物的方法。更特殊地是本发明涉及到高温聚合生产末端不饱和的低聚物的方法。在这里和附带的权利要求书中所使用的低聚物属于聚合度低于 50 的聚合物。

人们知道低分子量聚合物是适用的洗涤添加剂、抗再沉积剂、硬表面清洁剂、锅垢抑制剂、色素分散剂、矿物分散剂、粘土分散剂、水处理添加剂等等。然而，羧基单体特别是丙烯酸的低分子量聚合物的生产是一项困难的工作。

在某项应用中，如去垢添加剂，使羧酸聚合物生物降解变得越来越重要。分子量降低生物降解能力增强是人们熟知的。因此，生产较低分子量聚合物的方法可以成为生物降解聚合物的生产方法。

该领域长期以来缺乏价廉的，有效的和保护环境的方法生产低分子量聚合物。

通过采用有效的链转移剂是得到低分子量聚合物的一种方法，而这种方法有几个缺点。这种方法使链转移剂结构渗入到聚合物链中。该结构随着分子量降低对这类聚合物的特性增加了影响，这可能是人们所不希望的。通常使用的链转移剂是硫醇。此外，这些材料是昂贵的并且具有令人不快的气味。其它常见的链转移剂是次磷

酸盐、亚硫酸氢盐和醇。把官能度施于聚合物、把盐导入生成物并需要产物分离步骤，这些也增加了过程的费用。

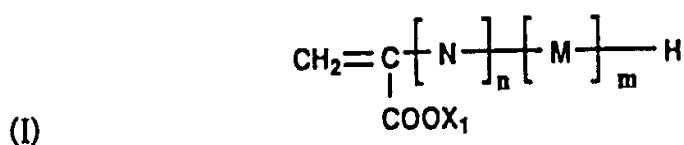
另一种使所生成的聚合物的分子量降低的方法是增加引发剂的量。该方法大大地增加了生产的成本并导致反应中聚合物的链降解、交联和残留过量的未反应的引发剂。另外，过量的引发剂还可导致在聚合混合物中有过量的盐，这在许多的应用中都知道不利于产物性能。同样使用链终止剂如偏亚硫酸钠情况是相同的。对于含水聚合其中最好选择自由基引发剂既过氧化氢。这是相对廉价的，毒性低并且没有不利的副产物盐的生成。然而，过氧化氢一般在常规聚合温度下不易分解。因此，为了进行聚合反应产生足够的游离基必须采用大量的过氧化氢。

过量的金属离子与过量的引发剂也已作为一种控制分子量的方法进行了试验。对某些产物如水处理聚合物这种方法是不适合的，在聚合产物中不能容许有金属离子沾染物。另外，由于使用金属离子，产品可退色。

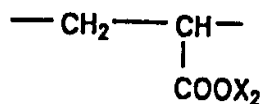
在 *European Polymer Journal*, 1972, Vol. 8, pp. 321—328, Feit 描述了一种制备终端不饱和低聚物的多级合成工艺。所描述的方法需要一种醋酸酯衍生物与活化烯烃的碱催化加成，接着是一种酯基的水解，随之是 Mannich 反应以便导入末端双键。重复这三步过程制备带有其它链节的末端不饱和低聚物。该方法具有非常复杂、昂贵和费时的缺点。

本发明寻求克服与先有的制备末端不饱和低聚物方法的有关问题。

本发明的第一方面，提供了一个末端不饱和低聚物：



其中 N 如下式所示



其中 X_1 和 X_2 独立地选为 H、 NH_4 、碱金属和碱土金属；

M 表示单烯属不饱和单体残基；

m 表示 0 到 47；

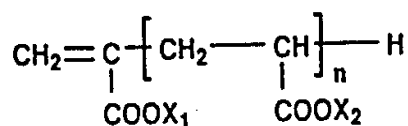
n 表示 2 到 50；

其中 n 和 m 的总数 ≤ 50 。

人们知道，在末端不饱和低聚物中 N 和 M 无规则地排列。换言之，相邻的末端不饱和部分可以是 N 和 M 中任意一个；末端不饱和部分的相邻部分可以是 N 或 M 基中的任意一个等等。

本发明的第二方面，描述了低聚物混合物，包括：

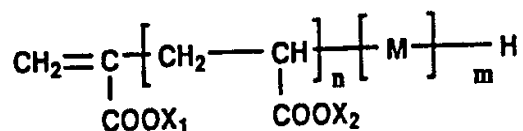
(a) 5~95% (重量) 的末端不饱和低聚物：



其中 X_1 和 X_2 独立地表示 H、 NH_4 、碱金属和碱土金属；

n 是 1；

(b) 5~95% (重量) 的末端不饱和低聚物：



其中 X_1 和 X_2 独立地表示 H、 NH_4 、碱金属和碱土金属；

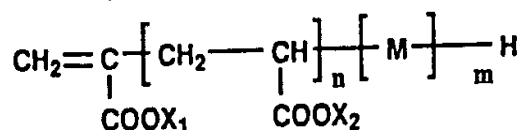
M 表示单烯属不饱和单体

m 是 0 或 1；

n 是 1 或 2；

$n+m=2$

(c) 0~90% (重量) 的末端不饱和低聚物：



其中 X_1 和 X_2 表示 H、 NH_4 、碱金属和碱土金属；

M 表示单烯属不饱和单体

m 是 0~5；

n 是 3~10；

$n+m \leq 10$

并且 (a)、(b) 和 (c) 的总和等于 100%。

本发明的第三方面，提供了制备末端不饱和低聚物的连续方法，包括：

(a) 形成的反应混合物包括

(i) 占该反应混合物的 0.5~99.95% (重量) 的至少一种单体，选自丙烯酸及其盐并且丙烯酸及其盐与至少一种单烯属不饱和单体混合；

(ii) 以至少一种单体为基准 0.5~25% (重量) 的至少一种自由基引发剂; 及

(iii) 任意地占反应混合物的 0~99.5% (重量) 的至少一种溶剂;

(b) 反应混合物连续通过一个加热区, 其中反应混合物在至少 225°C 下保持 0.1~300 秒以形成终端不饱和和低聚物。

本发明第四方面, 提供了一个包括本发明的终端不饱和和低聚物作为聚合单元的聚合产物。

本发明第五方面, 提供了一种含有本发明的终端不饱和和低聚物的洗涤剂组合物。

本发明第六方面, 提供了一种含有聚合产物的洗涤剂组合物, 该聚合产物含有作为聚合单元的本发明的终端不饱和低聚物。

本发明方法中采用的丙烯酸可以是冰丙烯酸或丙烯酸溶液。此外, 丙烯酸可以形成盐, 如碱金属盐、铵盐、碱土金属盐或其组合形式。更好的是丙烯酸为冰丙烯酸或丙烯酸水溶液。丙烯酸存在于反应混合物中, 占该反应混合物的 0.5~99.95% (重量), 更好为 1~90% (重量), 最好为 5~95% (重量)。

除丙烯酸之外, 也可采用其它的单烯属不饱和单体。其它适宜的单烯属不饱和单体包含其它 C_3-C_6 单烯属不饱和一元羧酸及其碱金属、碱土金属和铵盐, 如甲基丙烯酸、丁烯酸、乙烯基乙酸和丙烯酰氧基丙酸及其盐。其它适宜的单烯属不饱和单体包括 C_4-C_8 单烯属不饱和二元羧酸及其碱金属和铵盐和顺—二元羧酸酐; 例如顺丁烯二酸、顺丁烯二酐、亚甲基丁二酸、甲基反式丁烯二酸、反式丁烯二酸、柠康酸、四氢化邻苯二甲酸酐、环己烯二羧酸及其盐。

其它适宜的单烯属不饱和单体包括丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、N，N—二甲基丙烯酰胺和丙烯腈。其它单烯属不饱和单体包括丙烯酸或异丁烯酸的烷基酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、异丁烯酸甲酯、异丁烯酸乙酯、异丁烯酸丁酯和异丁烯酸异丁酯；丙烯酸或异丁烯酸的羟烷基酯如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、异丁烯酸羟乙酯和异丁烯酸羟丙酯；丙烯酰胺、异丁烯酰胺、N—叔丁基丙烯酰胺、N—甲基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基异丁烯酰胺；异丁烯腈、烷基醇、烷基磺酸、烷基膦酸、乙烯基膦酸、二甲基氨基乙基丙烯酸酯、二甲基氨基乙基异丁烯酯、二氧膦乙基异丁烯酸酯、N—乙烯基吡咯烷酮、N—乙烯基甲酰胺、N—乙烯基咪唑、乙酸乙烯酯、苯乙烯、苯乙烯磺酸及其盐、乙烯基磺酸及其盐和2—丙烯酰胺—2—甲基丙烷磺酸及其盐。在使用时，这些另外的单烯属不饱和单体占反应混合物的0.05~99%，更好地是1~95%，最优选的是5~90%。

作为酸的单烯属不饱和单体它们可以酸的形式存在或以碱金属、碱土金属或铵盐或其组合形式存在。适宜的碱有益于中和单体的酸性，包括氢氧化钠、氢氧化铵和氢氧化钾。酸式单体可100%被中和。最好选择羧酸在未中和状态下使用，然而，部分中和的羧酸单体可以缓和在反应设备部件上的腐蚀。这些单体可以在低聚反应前或低聚反应期间中和。这些终端不饱和和低聚物尤其有利的经常以其部分地或全部中和的形式存在。部分中和的终端不饱和和低聚物将有上述化学式并在下面权利要求中 X_2 在终端不饱和和低聚物的链段中彼此不同。

本发明方法中适宜的引发剂是包括任意常规的自由基引发剂，

但不限定过氧化氢、某种烷基氢过氧化物、二烷基过氧化物、过酸酯、过碳酸酯、过硫酸酯、过酸、氧、酮过氧化物、偶氮引发剂及其组合形式。某些适宜的引发剂的特例包括过氧化氢、氧、叔丁基氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔戊基氢过氧化物、过氧化甲基乙基酮及其组合形式。通常使用的引发剂占聚合单体总量的 0.05~25% (重量)。最佳范围占聚合单体总量的 0.5~20% (重量)。

单体最好以稀释溶液被聚合。反应混合物可含有一种或多种溶剂，它们占反应混合物的 0~99.5% (重量)，更好占 30~97% (重量)，最好占 50~95% (重量)。在反应混合物中作为一种或多种溶剂的相对量减少，尤其低于 60% 时，低聚混合物的分子量及多分散性就增加。本发明方法中的适宜溶剂可以溶解一种或多种单体和因此形成的低聚物。本发明适宜的溶剂包括如水、丙酮、甲醇、异丙醇、丙酸、乙酸、丁酮、二甲基甲酰胺、二甲亚砜及其混合物。水是优选溶剂。

本发明的方法中，反应混合物连续通过一个加热区，在那里反应混合物在加压下至少 225℃ 下恒温。一旦反应混合物形成最好使经过的反应混合物尽可能迅速地达到聚合温度。优选地，反应混合物 5 分钟内达到聚合温度、更好是在 2 分钟内，最好在 1 分钟。达到反应温度前，反应混合物可在任意适宜温度下，较好地是在室温至 450℃ 的温度，最好由 60~400℃。低聚反应至少在 225℃ 下进行，并且优选在 250~500℃，最好在 275~450℃ 进行。温度低于 225℃，低聚物的分子量增加并且副产物的量特别是非末端不饱和化合物的量也增加。在上述升温条件下进行的低聚过程的速度较快。反应混合物可在聚合温度下恒温较短的 1 秒钟，更好地是 0.5 秒到 5 分钟，

最好是1秒到2分钟。延长反应混合物在聚合温度下的受热时间，终端不饱和低聚物的收率降低。然而，延长聚合温度下的受热时间对单体的转化和形成产物的分子量两者影响不大。

提高聚合温度要求聚合反应器配备必要装置以便在足以将反应器物料在反应温度下保持为流体的升压下操作。一般情况下，在1,000至5,000磅/平方英寸下进行聚合反应较好，最好在3,200至4,200磅/平方英寸下进行。

本发明的方法中，一种或多种单体，至少一种引发剂及随意地一种或多种溶剂组合成一种反应混合物。反应混合物各组分的组合顺序不是本发明的关键。本发明的一项具体方案，希望采用一种或多种溶剂，加热一种或多种溶剂以提高温度并将一种或多种单体和至少一种引发剂加入到已加热的溶剂中形成反应混合物。最好是加入至少一种上述引发剂。该反应混合物可在低于或高于低聚反应温度下形成。本发明的一项具体方案，希望将另外的一种或多或溶剂加入到低聚物中，该低聚产物是在已提高的温度下保持良好的流动性和粘性的低聚物。

反应混合物可含有金属离子，如铜、镍或铁离子或其混合物。

本发明的方法一般导致单体相应地转化为相对反应混合物中的一种或多种单体初始量的10%到高于95%的低聚产物。如果对特殊的应用低聚混合物中剩余的单体含量异常地高，通过任何几种已知的成熟工艺可减少它们的含量。更好地是存在于低聚混合物中的任何剩余单体为以后的使用被蒸馏或“汽提”和再循环。

本发明的方法产生具有低分子量和多分散性狭窄的低聚物。此外，选择具体的方法产生不需要消除有机溶剂并且不被高含量的盐

污染的产品。本发明的方法可用于生产具有平均分子量低于 5,000, 更好地低于 3,000 和最好为 200 到 1,000 的低聚物。本发明的方法有利于上述化学结构式中 $m+n \leq 50$, 小于 20 更好, 最好小于 10 的低聚物的生产。

本发明建议选择的方法中主要地低聚物产品是终端不饱和二聚物、三聚物和四聚物的混合物。二聚物是化学式 (I) 中 $n+m=1$ 的低聚产物; 三聚物是化学式 (I) 中 $n+m=2$ 的低聚产物; 四聚物是化学式 (I) 中 $n+m=3$ 的低聚产物。低聚产物更好是含有占低聚混合物中低聚产物总量的 5~95% (重量) 的, 最好是 15~80% (重量) 的终端不饱和二聚物。更好地低聚物产品含有占低聚混合物中低聚物产品总量的 5~95% (重量) 的, 最好含 15~80% (重量) 的终端不饱和三聚物。更好地是低聚物产品含有占低聚混合物中低聚物产品总量的 0~90% (重量) 的, 最好是 5~70% (重量) 的终端不饱和四聚物。

通过本发明方法制备的低聚物可以用作如作为洗涤剂的添加剂, 包括如洗衣的粉末洗涤剂, 液体洗衣剂、自动洗碟机的洗涤剂、手动洗碟机的洗涤剂和除垢剂。低聚物也可用作水处理添加剂或锅垢抑制剂。低聚物也可用作如作为颜料、矿物、粘土、化妆品的分散剂和配制产品如肥皂或农业化学配剂。低聚物还可用作土壤湿润剂防止土壤的干燥和腐蚀。

当本发明的终端不饱和低聚物含有如羧酸基团时, 低聚物可与具有两个或更多醇官能团的多官能醇反应形成聚酯。适宜的多官能醇有如二醇、三醇和其它多醇。适宜的多官能醇的例子包括如蔗糖、甘油、聚糖、聚(乙烯醇)、乙二醇、丙二醇、聚(乙二醇)和聚

(丙二醇)。优选地，多官能醇是乙二醇、山梨醇、蔗糖、葡萄糖或单糖、寡糖或多糖。终端不饱和低聚物包括羧酸基与多官能醇，可以任何适宜的方法进行并优选在酸催化剂存在下进行反应。

类似地，当本发明的终端不饱和低聚物含有至少一个羧酸基团，该至少一个羧酸基团与任何适宜的胺经过一个缩合反应形成酰胺、聚酰胺或聚酯酰胺化合物。任何适宜的酰胺还可以进行迈克尔式加成到终端不饱和低聚物的终端不饱和部分形成一个迈克尔加成物的化合物，该化合物还可经过反应形成酰胺、聚酰胺或聚酯酰胺。适宜的胺，包括如氨基酸、烷基胺、二胺、三胺和链烷醇胺。适宜胺的特殊实例包括氨、甲胺、赖氨酸、1,2-乙二胺、乙醇胺和由 Exxon Corp 生产的 Jeffamines。

聚酯、酰胺、聚酰胺、聚酯酰胺或迈克尔加成物包括，作为反应单元，终端不饱和低聚物是有用益的，例如作为洗涤剂的添加剂，包括如粉末洗衣剂、液体洗衣剂、自动洗碟机洗涤剂、手动洗碟机洗涤剂和清洁剂，作为水处理添加剂或锅垢抑制剂、作为颜料、矿石、粘土、化妆品的分散剂以及配制产品如肥皂或农业化学配剂。

由于低聚物是终端不饱和的，它们还可用作如作为后续聚合反应举例来说本体聚合、溶液聚合、乳液聚合或悬浮聚合中的单体。随后终端不饱和低聚物可聚合形成均聚物或与一种或多种其它烯属不饱和单体形成共聚物。由本发明的终端不饱和低聚物的后续聚合反应所产生的聚合物适用于象低聚物一样的应用象粘合剂、涂料、表面活性剂、吸附剂、离子交换树脂和其它聚合物。

终端不饱和低聚物还可接枝在适宜的基质上。适宜基质是那些含有可被自由基抽取的氢原子的化合物。例如，适宜的基质包括：多

元醇如蔗糖、丙三醇、聚糖、和聚乙烯醇；聚乙二醇；聚丙二醇，和某种酯如聚己酸内酯。优选地接枝基质是聚乙二醇（PEG）、山梨糖醇、蔗糖、葡萄糖或其它单糖、低糖或多糖类。

设备与普通方法

一根 10 英尺长内径 1/16 英寸和壁厚 0.05 英寸的钛管一端装在背压泵（Hewlett Packard HP 1050TI）上并且另一端装在背压控制仪上。两端之间的管部被纹孔型的金属芯所缠绕。该金属芯固定在变压器的初级线圈上使钛管和金属芯的线圈起着第二级线圈的作用。钛管线圈进一步与温度探头的一端联接，温度探头的另一端联接在温度控制仪上。温度控制仪调整变压器初级线圈的电流，该初级线圈具有调节传递到被缠绕钢管上的热感应的作用。

通过混合溶剂、单体和引发剂制备反应混合物。边搅拌边将氮气鼓泡通过混合物。

去离子水通过高压泵以 0.05~10 毫升/分的速度打入管道。压力保持在 3300~5000 磅/平方英寸。电流提供到变压器的初级线圈使管内温度升到所期望的聚合温度。15 分钟后，抽入管道的水被反应混合物替换，该混合物以同样的速度、温度和压力连续打入管道。随后从管中清除水，一段时间后，产品从反压控制仪中流出被收集。当反应混合物几乎通过时，去离子水以与反应混合物相同的速度、压力和温度通过管道。

涉及到的分子量是通过采用聚丙烯酸为标准凝胶渗透色谱法来测定的除非另作说明。终端不饱和是由¹H 核磁共振光谱光和¹³C 核磁共振光谱来检定和测定的。转化率作为固体产品的函数测量的，并

且还可通过采用高压液相色谱分析剩余单体来测量确定。

实施例 1—6

实施例 1—6 是根据上述的一般方法进行的低聚反应。反应混合物为 5% (重量) 的冰丙烯酸水溶液和占冰丙烯酸的 1% (重量) 叔丁基氢过氧化物 (浓度为 90% (重量))。流速调节至提供 16 秒的停留时间。聚合温度 (“Temp”)、单体对低聚物的转化率、重均分子量和数均分子量如下表 1 所示。表中所列出的、低聚物产品分析数据表明低聚物是终端不饱和和低聚物。

表 1				
实施例	温度 (°C)	转化率 (%)	重均 分子量	数均分子量
1	250	30	1356	696
2	275	40	963	504
3	300	48	588	390
4	325	43	479	325
5	350	41	396	273
6	375	42	342	235

表 1 中的数据显示了在 200°C 以上进行聚合反应所形成的终端不饱和和低聚物。这些数据表明重均分子量和数均分子量随温度升高而减小。

实施例 7—14

实施例 7—14 是根据上述一般方法采用与实施例 1—6 相同条

件进行聚合反应，不同的是过氧化氢作引发剂。聚合温度、单体对低聚物的转化率、重均分子量和数均分子量列于下表 II 中。低聚物产品的分析表明该低聚物是终端不饱和低聚物。

表 II				
实施例	温度 (°C)	转化率 (%)	重均分子量	数均分子量
7	200	8	>4400	>3600
8	225	11	3354	2019
9	250	17	1762	986
10	275	29	1110	664
11	300	48	796	520
12	325	58	641	438
13*	350	-	508	339
14	375	60	439	307

* 实施例 13 的停留时间为 45 秒钟。

表 II 中的数据表明在 200°C 以上进行聚合反应形成了终端不饱和低聚物。这些数据还表明重均分子量和数均分子量随温度升高而减小，转化率则随温度升高而增大。还表明过氧化氢是适宜的引发剂。

实施例 15—24

实施例 15—24 根据上述的一般方法采用与实施例 1—6 除停留

时间为 24 小时外相类似的条件下进行聚合。引发剂类型、“引发剂”、聚合温度 (“温度”)、单体对低聚物的转化率 (“转化率”)、重均分子量和数均分子量列于下表 III。对低聚物产品的分析表明该低聚物是终端不饱和低聚物。

表 III

实施例	引发剂	温度 (°C)	转化率 (%)	M _w	M _n
15	t-BHP	350	54	510	358
16	H ₂ O ₂	350	68	508	339
17	t-BHP	375	50	436	327
18	H ₂ O ₂	375	60	427	308
19	t-BHP	390	48	435	317
20	H ₂ O ₂	390	56	396	294
21	t-BHP	410	44	400	307
22	H ₂ O ₂	410	44	376	285
23	t-BHP	425	42	392	301
24	H ₂ O ₂	425	40	360	282

表 III 中的数据表明重均分子量和数均分子量随温度的升高而减小，并且聚合反应在 425°C 以上进行。

实施例 25—36

实施例 25—36 是根据上述的一般方法采用除停留时间为 8 秒钟外与实施例 1—6 相似的条件进行的聚合反应。表 IV 中以“AA 含量”所示的浓度是以丙烯酸水溶液的重量百分数表示的；表 IV 中所示的引发剂的含量（“引发剂浓度”以丙烯酸的重量为基准的重量百分含量）；表 IV 中所示的聚合的温度为 375℃。低聚产物的分析表明该低聚物是终端不饱和和低聚物。

表 IV

实施例	AA 含量	引发剂含量	转化率 (%)	M _w	M _n
25	5	5	70	611	279
26	5	3	64	373	223
27	5	1	43	317	221
28	15	1	60	954	374
29	15	3	84	975	360
30	15	5	89	987	360
31	30	1	81	1842	502
32	30	3	92	1797	482
33	30	5	94	1795	476
34	50	1	86	2369	581
35	50	3	95	2252	536
36	50	5	96	2169	527

实施例 37—40

实施例 37—40 根据一般的方法采用除不用引发剂和停留时间为 46 秒外与实施例 1—6 相同的条件进行聚合反应。聚合温度（“温度”）和观察结果列于下表 IV 中。

表 V

实施例	温度 (°C)	观察
37	250	无低聚物形成
38	325	无低聚物形成
39	375	无低聚物形成
40	425	无低聚物形成

表 V 中的数据表明没有引发剂的存在就不能形成低聚物。

实施例 41—46

实施例 41—46 根据一般的方法采用除丙烯酸水溶液浓度为 2.5%（重量）、反应混合物含有等量的甲基丙烯酸（以丙烯酸的重量为基准）；管道为不锈钢制成的外与实施例 1—6 相同的条件进行聚合反应。聚合温度（“温度”）、丙烯酸单体对低聚产物的转化率（以“AA 转化率（%）”表示）、甲基丙烯酸单体对低聚产物的转化率（以“MAA”转化率（%）表示）、重均分子量和数均分子量列于下表 VI 中。低聚产物分析结果表明该低聚物为终端不饱和低聚物。

表 VI

实施例	温度 (°C)	AA 转化率 (%)	MAA 转化率 (%)	M _w	M _n
41	250	10	10	2614	977
42	275	10	16	1254	563
43	300	17	19	738	409
44	325	22	21	476	326
45	350	17	19	397	295
46	375	13	16	327	252

表 VI 中的数据表示本发明方法由单体混合物制备终端不饱和低聚物。

实施例 47—52

实施例 47—52 根据上述一般的方法采用除丙烯酸水溶液浓度为 2.5% (重量); 反应混合物含有等量的马来酸 (以丙烯酸重量为基准); 管道为不锈钢材质外与实施例 1—6 相同的条件进行聚合反应。聚合温度 (“温度”)、丙烯酸单体对低聚产物的转化率 (以 “AA 转化率 (%)” 表示)、马来酸单体对低聚产物的转化率 (以 “MAL 转化率 (%)” 表示)、重均分子量和数均分子量列于下表 VII 中。低聚产物的分析表明该低聚物是终端不饱和低聚物。

表 VII

实施例	温度 (°C)	AA 转化率 (%)	MAL 转化率 (%)	M _w	M _n
47,	250	60	58	338	251
48	275	63	62	384	260
49	300	58	58	369	250
50	325	62	62	371	256
51	350	57	57	363	246
52	375	60	60	369	247

表 VII 数据表示本发明由单体混合物制备终端不饱和和低聚物的方法。

实施例 53—60

实施例 53—60 按如下方法进行：一段内径为 1/16 英寸和壁厚 0.050 英寸长 6 英尺的不锈钢管一端接在高压泵 (Hewlett Packard Model HP 1050T1) 上，另一端接在反压控制仪上。两端之间的管道浸在温度调节沙浴器中保持在 375°C。反应混合物由混合的溶剂、单体和引发剂配制而成。溶剂通过高压泵以 10 毫升/分的速度吸入管道。压力保持在约 3500 磅/平方英寸。约 15 分钟后，被吸入的溶剂经过管道被反应混合物取代，该混合物以同样的速度、温度和压力经管道连续吸入。经适当时间溶剂从管中流净后，来自反压控制器的流出物作为产物被收集。

反应混合物包括多种数量的冰丙烯酸 (“AA%”，丙烯酸% (重量) 以反应混合物为基准列于表 VIII 中) 和 1% (重量) 以冰丙烯酸

为基准的 90% (重量) 的叔丁基氢过氧化物。反应混合物还包括多种数量和类型的溶剂 (占反应混合物重量的“水% (重量)”和“其它% (重量)”列于表 VIII)。流速提供了 14 秒的停留时间。重均分子量和数均分子量列于下表 VIII 中。形成的低聚产物的分析表明该低聚物是终端不饱和和低聚物。

表 VIII

实施例	AA %	溶剂		M_w	M_n
		水 %	其它 %		
53	10	90	0	784	533
54	10	60	异丙醇, 30	532	377
55	20	0	异丙醇, 80	605	343
56	30	70	0	1443	620
57	30	20	异丙醇, 50	606	418
58	30	0	异丙醇, 70	588	355
59	30	0	丙酮, 70	1087	536
60	30	0	甲醇, 70	576	346

实施例 61

将从类似于实施例 27 的方法获得的低聚产物冷藏在冰箱中。形成一种结晶的沉淀物并收集。经¹H 核磁共振光谱法分析确定了作为丙烯酸(2—亚甲基戊二酸)的终端不饱和二聚物的结晶产物的本性。

反应混合物由溶解于 5 毫升 D_2O 中的 0.432 克的丙烯酸的终端不饱和和二聚物和 0.045 克的过二硫酸铵盐形成。反应混合物在搅拌的同时加热到 $80^\circ C$ 。加热过的反应混合物的样品通过 1H 核磁共振光谱法分析确定了在 1 小时、2.5 小时和 4 小时后终端不饱和和二聚物转化为高分子量聚合产物的转化率 (以“二聚物转化率 (%)”表示), 高分子量聚合物的重均分子量和数均分子量列于表 IX 中。

表 IX

时间	二聚物 转化率 (%)	M_w	M_n
0 小时	0	144	144
1 小时	73	n.m.*	n.m.
2.5 小时	93	4659	1480
4 小时	>98	4862	1960

“n, m” 没测。

表 IX 的数据表明终端不饱和和低聚物可以聚合形成高分子量聚合物。

实施例 62

除在聚合前终端不饱和和二聚物被稀释的氢氧化钠水溶液转化为钠盐外, 参照实施例 62 的方法。数据列于下表 X 中。

表 X

时间(小时)	二聚物转化率 (%)	M _w	M _n
0	0	144	144
1	47	n.m.*	n.m.
2.5	70	836	480
4	82	954	612

“n, m”. 没测。

表 X 中的数据表示终端不饱和低聚物可以聚合形成高分子量聚合物。

实施例 63

一个将 48.5 克的去离子水加入到装有一个机械搅拌器、回流冷凝器、温度计和为限量加入单体和引发剂溶液而设置的入口的 1 升四口瓶中。瓶中物料在搅拌同时被加热到 82℃。备好 3.1 克过硫酸铵引发剂和 20.0 克的去离子水溶液。以类似于实施例 27 的方法制备的 30 克的重均分子量为 535 和数均分子量 360 终端不饱和低聚物的单体溶解在 30 克的去离子水中。制备出 99.0 克的 14.7% (重量) 氢氧化钠的中和剂溶液。一种 0.5 克的过硫酸铵溶解在 2 克水中立刻加入到瓶中, 随后单体、引发剂和中和剂依次地和分别地加入。中和剂溶液加 30 分钟, 引发剂溶液和单体溶液加 1.5 小时。一旦添加过程完毕, 系统保持 82℃30 分钟。然后将系统冷却至环境温度。

最终聚合物溶液的固体含量是 20.3%, 重均分子量是 1980, 数

均分子量为 1780。剩余的终端不饱和低聚物小于终端不饱和低聚物初始量的 1%。

实施例 64

将 15.0 克的去离子水和 15 克的 1—丙醇加入到装备有机械搅拌、回流冷凝器、温度计和为限量添加单体和引发剂溶液设置的入口的 1 升四口瓶中。瓶内物料在搅拌同时加热到 82℃。准备出 3.1 克过硫酸铵引发剂溶液、10.0 克去离子水和 10.0 克 1—丙醇。以类似于实施例 27 的方法制备的 18.55 克的具有重均分子量 535，数均分子量 360 终端不饱和低聚物的单体溶液，15.2 克的 2—丙烯酰胺甲基丙磺酸和 4.5 克的叔—丁酰胺溶于 18.6 克的 1—丙醇中。准备出 20.8 克 50.0%（重量）的含水氢氧化钠的中和溶液。将溶解于 1 克水和 1 克 1—丙醇的 0.5 克过硫酸铵溶液在添加单体、引发剂和中和剂溶液（可以依次和分别地加入）之前加入到瓶中。中和剂溶液加 30 分钟，引发剂和单体溶液加 1.5 小时。一旦完全加入，系统在 82℃恒温 30 分钟。然后系统冷却至环境温度。

最终聚合物溶液的固体含量是 29.2%，重均分子量为 2249 和数均分子量为 893。剩余的终端不饱和低聚物小于终端不饱和低聚物初始量的 1%。

实施例 65

将 20.0 克的去离子水加入到装有机机械搅拌器、回流冷凝器、温度计和为限量添加单体和引发剂的入口的 1 升四口瓶中。瓶内物料在搅拌同时升至 82℃。准备出 3.1 克的过硫酸铵和 3.9 克去离子水

的引发剂溶液。准备出 19.5 克以类似于实施例 27 的方法制备的具有重均分子量 535 和数均分子量为 360 终端不饱和低聚物的单体溶液，10.5 克的羟乙基甲基丙烯酸酯和 20 克的去离子水形成的单体水溶液。制备 2.2 克 30.0%（重量）的含水氯化铵溶于 4.8 克去离子水中的中和剂溶液。溶于 2 克水中的 0.5 克过硫酸铵溶液在依次和分别地加入单体、引发剂和中和溶液之前加入到瓶中。中和剂溶液加 30 分钟，引发剂和单体溶液加 1.5 小时。一旦完全加入，系统在 82℃ 下恒温 30 分钟。然后系统冷却到环境温度。瓶中物料被 13.4 克 30%（重量）的氢氧化氨中和。

最终聚合物溶液的固体含量为 33.8%，重均分子量为 5520 和数均分子量为 3590。剩余的终端不饱和低聚物占终端不饱和低聚物的初始数量的 <1%。剩余的羟乙基甲基丙烯酸酯占原有羟乙基甲基丙烯酸酯数量的 355ppm。

实施例 66

将 35.0 克的去离子水加到装有机械搅拌、回流冷凝器、温度计和单体及引发剂溶液限量添加入口的 1 升四口瓶中。瓶内物料在搅拌同时加热到 80℃。制备 3.1 克过硫酸铵和 20.0 克去离子水的引发剂溶液。制备出 18 克以类似于实施例 27 的方法制备的具有重均分子量为 535，数均分子量为 360 的终端不饱和低聚物的单体溶液和 26.6 克的 2—丙酰胺甲基丙磺酸溶于 18 克的去离子水中。准备出 20 克 50.0%（重量）氢氧化钠的中和液。溶于 2 克水中的 0.5 克的过硫酸铵溶液在依次和分别地加单体、引发剂和中和液前加入。中和溶液加 30 分钟，单体溶液加 1.5 小时。一旦加入完成，系统在

80℃恒温 30 分钟。然后系统冷却至环境温度。

最终聚合物溶液的固体含量为 30.2%，重均分子量为 4460 和数均分子量为 3810。剩余终端不饱和低聚物占初始终端不饱和低聚物的 <1%。

实施例 67

将 31.7 克的丙烯酸的终端不饱和低聚物（重均分子量 490，数均分子量 219）和 9.2 克的 1, 2—亚乙基二醇加到 250 毫升装有机械搅拌器、Dean—Sark 冷凝器、温度计和氮气的入口和出口的四口瓶中。该瓶浸泡在油浴器中，瓶中物料保持在 150℃同时搅拌 6.5 小时，然后冷却至室温。将 200 毫升的去离子水和足量的 50%（重量）的氢氧化钠溶液加到搅拌过的瓶内物料形成均相溶液。最终聚酯具有 22300 的重均分子量和 2030 数均分子量。

实施例 68

以与实施例 67 类似的方式制备聚酯，所不同的是丙烯酸的终端不饱和低聚物重均分子量为 228，数均分子量为 167；烧瓶浸在油浴器中在 170℃下恒温，同时搅拌瓶中物料 2 小时。得到重均分子量为 2530 和数均分子量为 1560 的聚酯。

实施例 69

以与实施例 68 相似的方法制备聚酯，所不同的是将 1, 2—亚乙基二醇换为摩尔数相等的具有重均分子量 400 的聚（1, 2—亚乙基二醇）。得到的聚酯具有重均分子量为 2070 和数均分子量为 391。

实施例 70

以与实施例 69 相似的方法制备聚酯，不同的是聚(1, 2—亚乙基二醇)的重均分子量为 1000。得到具有重均分子量为 2150 和数均分子量为 403 的聚酯。

实施例 71

将 100.1 克的终端不饱和低聚物的丙烯酸(重均分子量为 184, 数均分子量为 139)和 92.5 克的赖氨酸加到装有机械搅拌器和回流冷凝器的 500 毫升三口瓶中。瓶中物料加热至 150℃同时连续搅拌 1 小时，然后允许冷却至室温。从瓶口中取出 10 克样品放入烧杯，并将烧杯放入烘箱里，在 170℃下恒温 2 小时，每 30 分钟手动搅拌一次。2 小时后，烧杯移出烘箱并冷却至室温。将 500 毫升去离子水和足量的 50% (重量) 氢氧化钠水溶液加到烧杯中形成均相溶液。得到具有重均分子量为 1780 和数均分子量为 466 的聚酰胺。

实施例 72

用与实施例 71 相似的方法制备聚酰胺，不同的是烧杯放在烘箱内在 170℃下恒温 2.5 小时。得到重均分子量为 6790 和数均分子量为 886 的聚酰胺。

实施例 73

用与实施例 71 相似的方法制备聚酰胺，不同的是烧杯放置在烘箱内，在 170℃下恒温 3 小时。得到重均分子量为 12,400 和数均分子

量 962 的聚酰胺。

实施例 74

用与实施例 71 相似的方法制备聚酰胺,不同的是烧杯放在烘箱中在 170℃ 下恒温 3.5 小时。得到重均分子量 36,600 和数均分子量 1950 的聚酰胺。

液态洗涤剂的配方和特性评价

在液态洗涤剂配方中低聚物的功效通过在原型的、超重负荷液态洗衣洗涤剂组合物中采用 Sears Roebuck[®] Wilbra Fabric Care 品牌洗衣机(重负荷型 80 系列,按照常见美国洗衣参数被设定)洗涤脏棉织物来进行评估。洗涤条件详见表 XI,用于进行评估的液体洗涤剂配方见表 XII。

棉布 (“Cotton”) 购自 Test Fabrics 有限公司 (Middlesex, 155) 并且被剪切成特定尺寸 ($3\frac{1}{2} \times 4\frac{1}{2}$ 英寸)。然后用鬃毛刷 (#10) 在布上涂布 0.7 或 0.8 克 25% 陶土 (含水) 淤浆,使布被染污脏物在布内侧形成直径为 2 英寸的圆圈,在洗涤前风干过夜。用于染污布料的陶土有两种类型: a) 深橙色陶土 (在表 XIII 中被指定为 “陶土 1”), 和 b) 红褐色颗粒状陶土 (在表 XIII 中被指定为 “陶土 2”), 此外,预先经过陶土染污的棉布 (被指定为 “陶土 3”) 购自 Scientific Services (Oakland, NJ.). Scientific Services 所用的陶土呈棕色。

用粉末/皮脂混合物预先染污的棉布、用粉尘/皮脂混合物 (“PE/C”) 预先染污的布/聚酯掺合棉布、以及用粉尘/皮脂混合物预先染污的聚酯布也可从 Scientific Services 公司 (Oakland, NJ) 购得。

每一块布的反射度采用 Pacific Scientific 比色计 (Cdoxgard System 1000) 测量并用 X, Y, Z 色标记录数据。污布的反射度 (Y) 在洗前测定, 以便仅具有相同反射率的布在试验中使用。洗涤后测定反射率以确定洗涤剂的功效。表 XIII 中报导的 Y 值是对上述布料洗涤后得到的反射率。

对每三块陶土重复四次评估。表 XIII 中表示的数据是用列于表中的助洗剂/辅助剂洗涤的所有陶土获得的反射率的复合平均值。

表 XI

洗涤状况

仪器—	SEARS KENMORE	牌洗衣机
温度—		温暖 (95°F)
水硬度—		适度 (200 ppm)
搅动—		高速
洗涤周期—		平均 (10 分钟)
水容量—		16.7 加仑/负载
洗涤剂用量—		100 克

表 XII

碱液洗涤剂配方

组成	重量份
表面活性剂	
线性十二烷基苯磺酸盐	15.0
脂肪醇乙氧基化物	9.5
脂肪醇乙氧硫酸钠	5.0
助洗剂/辅助剂	
柠檬酸钠或低聚物	12.5
水溶助长剂/加溶剂	
单乙醇胺	2.5
三乙醇胺	2.0
丙二醇	2.5
二甲苯磺酸钠	5.0

* 可混溶的和水配制总量达到 100 份。

* 可混溶的包括香料、染料、脂肪酸、增白剂和遮光剂。

表 XIII
反射度数值

助洗剂/辅助剂	反射度 (Y)			反射度 (Y)		
	陶土 1	陶土 2	陶土 3	灰尘/皮脂污染 棉布	PE/C	PE
无	63.5	50.8	61.5	59.7	62.1	51.6
低聚物* ($M_w=270$)	65.5	52.3	65.4	61.4	64.2	53.9
低聚物* ($M_w=370$)	66.0	51.4	65.9	60.5	63.7	54.2
柠檬酸盐	65.5	51.5	64.0	60.1	63.7	52.6

* 用类似于实施例 6 的方法制备丙烯酸的终端不饱和和低聚物，

结果表明通过本发明制备的终端不饱和和低聚物作为添加剂是有效的，并且有可能在液态洗衣剂中部分或全部取代柠檬酸盐（酯）。

粉状洗涤剂配方及特性评价

低聚物和含有作为聚合单元的低聚物的聚合物在粉末洗涤剂配制中经过在如下表 XV 中所示原型、粉化洗衣洗涤剂的组合物中洗涤污布和棉布/毛圈布混合织物而被测定效率。用上述方法使棉布污染。用来污染棉布的陶土是一种微红褐色的颗粒状陶土。

洗涤剂组合物在一个涤垢仪中在以下条件下被检验；检验条件：
40℃、100 转/分、100ppm 硬度（50%城市自来水，50%去离子水）、

12 分钟洗涤, 3 分钟清洗一次、1300ppm 洗涤剂 and 每罐 5 块布 (其中 3 块污布)。洗涤水被加热, 加入织物样品, 然后加入已溶解的 (在 100 毫升水中的 2.6 克 50% 泥浆) 洗涤剂。洗涤后拧干的样品, 清洗后样品被再次拧干, 然后风干。在不含聚合物或低聚物的洗涤剂中被洗涤的布样一律作为对照物进行试验。

反射度用 Pacific Scientific Colorimeter (Colorgard System 1000) 测定并将数据用 L, a, b, 色标记录下来。去污力值 (E)、陶土排除的测定、和漂白指标 (W.I.)、防再沉淀的测定如下式计算:

$$E = ((L_s - L)^2 + (a_s - a)^2 + (b_s - b)^2)^{0.5}$$

$$W.I. = (L/100) \cdot (L - (5.715 \cdot b))$$

其中 L_s 、 a_s 和 b_s 视为污染样品的反射度, L 、 a 、 b 视为洗净样品的反射度。每种聚合物在三次独立洗涤试验中被鉴定。洗涤剂组合物和组分地重量含量 (“pbw”) 如表 XV 所示。该组合物用于上述特性评估并且该洗涤剂特性评估的结果列于表 XVI。被污染棉布的反射度在洗前被测定使得在一次试验中使用的仅是相同反射度的棉布。洗涤后, 测定反射度以便评估洗涤剂中聚合物的功效。表 XVI 所报导的值为去污力变化的平均值与相对于在不含聚合物洗涤剂中洗涤的比照布料的三种布料的白化指数。正值表明去污力或白化指数的提高。

表 XIV

	洗涤条件
设备	涤垢仪洗衣机

搅拌	100 rpm
温度	40℃
水硬度	100ppm
洗涤周期	12 分钟
清洗周期	3 分钟
水量	1 升
洗涤剂用量	1, 300ppm
衣物投放量	每次 5 件 (3 件脏衣物/2 件非污染衣物)

表 XV

实验粉末洗涤组合物

洗涤剂组分	pbw
碳酸钠	40.0
沸石 A	28.2
硅酸钠	4.9
LAS	7.4
月桂烷基硫酸酯	14.5

低聚物、聚合物、聚酯或聚酰胺 0 或 5.0

表 XVI

实施例的产物	去污力 (E)	白化指数
无	0	0

67*	2.4	16.6
67	3.6	25.7
68*	1.1	11.8
68	2.6	14.4
69	1.8	18.2
70	1.2	11.3
71*	1.1	11.8
71	2.8	17.9
72	3.4	27.8
73	2.2	15.5
74	2.7	22.0

* 用低聚物原料进行试验。

端基不饱和低聚物用作无机颜料分散剂的试验

实施例 75 和 76

采用下列方式制备表 XVII 中的淤浆：将 0.842 克分散剂和 0.689 克碳酸钠加入去离子水并另外加入去离子水稀释达到 210.0 克。用刮勺搅拌该混合物直至其混合完全为止。随后加入 490.0 克干陶土并在 Waring 共混器中高速搅拌该混合物 5 分钟，得到 70% (重) 分散的陶土淤浆，其中“分散剂量”以陶土重量为基准计为 0.172% (重)。在 23℃ 下用 Brookfield 粘度计 (RVT 型，转子 2#，转速为 20rpm) 测定淤浆的粘度 (表 XVII 中称其为“初始粘度”，以厘泊 (CPS) 表示)。在 70℃ 下静置淤浆 2 周，以相同方式测定粘度 (表 XVII 称其为“热老化粘度”，厘泊)。

实施例 77 和 78

以与例 75 和 76 类似的方式制备淤浆，所不同的是使用 0.876 克分散剂和 0.717 克碳酸钠，得到其中分散剂含量以陶土重量为基准计为 0.178% (重) 的陶土淤浆。

在表 XVII 中，分散剂类型 A 为 MW 为 1076 的丙烯酸端基不饱和和低聚物的钠盐，B 型分散剂为 MW 为 1000 的丙烯酸均聚物的钠盐。

表 XVII

实施例	分散剂种类	分散剂含量	初始粘度 (CPS)	热老化粘度 (CPS)
75	A	0.172	410	1090
76	B	0.172	482	1440
77	A	0.178	484	790
78	B	0.178	920	1830

表 XVII 数据表明，在制备完分散淤浆以及加热老化该淤浆之后，与含已知聚合分散剂的淤浆相比，含端基不饱和和低聚物的淤浆立即呈现较低的粘度，这说明端基不饱和和低聚物可以有效地被用作无机颜料分散剂。