

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08G 73/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93108568.3

[45]授权公告日 1998 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1036927C

[22]申请日 93.7.10 [24]颁证日 97.10.18

[21]申请号 93108568.3

[30]优先权

[32]92.7.10 [33]US[31]07 / 911,862

[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 Y·H·帕克 E·S·希摩

G·斯帷特

[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 任宗华

审查员 唐少华

权利要求书 4 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚琥珀酰亚胺及其制法

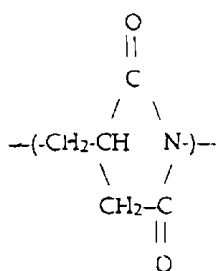
[57]摘要

本发明提供了含约 5—100% (重量) 亚甲基琥珀酰亚胺部分和 O—约 95% (重量) 一种或多种氨基酸部分的聚琥珀酰亚胺聚合物。还提供了制备聚琥珀酰亚胺聚合物的方法, 包括制成聚(亚烷基二醇)、氨、一种或多种单烯属不饱和(多羧酸)及必要时一种或多种其它单烯属不饱和化合物的聚合混合物; 加热该混合物至高温; 和在该温度下保温, 形成聚琥珀酰亚胺聚合物。

权 利 要 求 书

1.一种聚合物, 包括:

(a)5 - 100 % (重量) 的通式如下的重复单元; 和



(b)0 - 95 % (重量) 的一种或多种 α -氨基酸部分;

其中(a)与(b)之和为 100 .

2.根据权利要求 1 的聚合物, 其中(a)占该聚合物(重量)的 100 % .

3.根据权利要求 1 的聚合物, 其中一种或多种 α -氨基酸部分选自丙氨酸、甘氨酸、赖氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸和谷氨酸基团.

4.根据权利要求 1 的聚合物, 其中一种或多种 α -氨基酸部分是天冬氨酸的基团.

5.根据权利要求 1 的聚合物, 其中(b)占该聚合物(重量)的 5 - 80 % .

6.根据权利要求 1 的聚合物, 其中(b)占聚合物(重量)的 5 - 50 % .

7.制备聚琥珀酰亚胺聚合物的方法, 包括:

(a)将聚亚烷基二醇溶剂、氨、一种或多种单烯属不饱和多羧酸和任意性可有可无的一种或多种其它单烯属不饱和化合物混合在一起制成聚合混合物;

(b)将混合物加热至高温; 和

(c)将该混合物在高温下保温, 制成该聚合物在聚亚烷基二醇中的溶液、悬浮液或分散液,

其中聚亚烷基二醇溶剂选自聚1, 4-丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇; 以及在其一端或两端由羧酸、1-30个碳原子的烷基、胺、1-10碳原子的烷基胺和它们的组合形式封端的聚1, 4-丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇。

8.根据权利要求7的方法, 其中聚亚烷基二醇选自二乙二醇、聚乙二醇、甲基封端的聚乙二醇和聚丙二醇。

9.根据权利要求7的方法, 其中聚亚烷基二醇是聚乙二醇。

10.根据权利要求7的方法, 其中相对于不饱和多羧酸, 聚合混合物含有20-90%(重量)的聚亚烷基二醇。

11.根据权利要求7的方法, 其中相对于不饱和多羧酸, 聚合物含有20-90%(重量)的聚亚烷基二醇。

12.根据权利要求7的方法, 其中相对于不饱和多羧酸, 聚合混合物含有30-85%(重量)的聚亚烷基二醇。

13.根据权利要求7的方法, 其中不饱和多羧酸选自马来酸、甲基富马酸、富马酸、衣康酸、亚甲基丙二酸, 柠康酸、阿康酸、烷基马来酸、链烯基琥珀酸、聚丙烯酸的单烯属不饱和齐聚物、聚甲基丙烯酸酯的单烯属不饱和齐聚物、丁烯-1, 3, 4-三羧酸和它们的酸酐、部分酯、全酯、部分铵盐、全铵盐及部分碱金属盐。

14.根据权利要求7的方法，其中不饱和多羧酸选自马来酸、马来酸酐、甲基富马酸、富马酸、亚甲基丙二酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、阿康酸、烷基马来酸、链烯基琥珀酸盐、聚丙烯酸的单烯属不饱和齐聚物、聚甲基丙烯酸单烯属不饱和齐聚物及丁烯-1，3，4-三羧酸、马来酸一甲酯、马来酸二甲酯、衣康酸一甲酯、衣康酸二甲酯、马来酸一铵、马来酸二铵、马来酸一钠和马来酸一钾。

15.根据权利要求7的方法，其中不饱和多羧酸选自马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐和它们的一铵盐。

16.根据权利要求7的方法，其中不饱和多羧酸选自衣康酸、衣康酸酐和它们的一铵盐。

17.权利要求7的方法，其中不饱和多羧酸选自马来酸、马来酸酐和它们的一铵盐。

18.根据权利要求7的方法，其中相对于聚亚烷基二醇，聚合混合物含有10 - 98 % (重量) 不饱和多羧酸。

19.根据权利要求7的方法，其中相对于聚亚烷基二醇，聚合混合物含有20 - 90 % (重量) 的不饱和多羧酸。

20.根据权利要求7的方法，其中相对于聚亚烷基二醇，聚合混合物含有30 - 85 % (重量) 的不饱和多羧酸。

21.根据权利要求7的方法，其中在聚合混合物中还包括一种或多种其它单烯属不饱和化合物选自含3 - 6个碳原子的单烯属不饱和和单羧酸和它们的铵盐，丙烯酸的C₁ - C₄烷基酯、甲基丙烯酸的C₁ - C₄烷基酯、丙烯酸的羟烷基酯、甲基丙烯酸的羟烷基酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

22.根据权利要求7的方法，其中在聚合混合物中还包括一种或

多种其它单烯属不饱和化合物选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和它们的铵盐；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸异丁酯；丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、和甲基丙烯酸羟丙酯；丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

23.根据权利要求7的方法，其中一种或多种其它单烯属不饱和化合物选自丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的铵盐。

24.根据权利要求7的方法，其中相对于聚亚烷基二醇，聚合混合物含有用量为0 - 95 %（重量）的一种或多种其它单烯属不饱和化合物。

25.根据权利要求7的方法，其中相对于聚亚烷基二醇，聚合混合物含有用量为5 - 80 %（重量）的一种或多种其它单烯属不饱和化合物。

26.根据权利要求7的方法，其中相对于聚亚烷基二醇，聚合混合物含有用量为5 - 50 %（重量）的一种或多种其它单烯属不饱和化合物。

27.根据权利要求7的方法，其中聚合混合物含有氨对羧酸的摩尔比为0.5-10:1。

28.根据权利要求7的方法，其中聚合混合物含有氨对羧酸的摩尔比为1.0-5.0:1。

29.根据权利要求7的方法，其中聚合混合物含有氨对羧酸的摩尔比为0.9-2.5:1。

30.根据权利要求7的方法，其中该混合物在基本没有氧的气氛中保持在高温下。

聚琥珀酰亚胺及其制法

本发明涉及聚琥珀酰亚胺聚合物，特别涉及聚亚甲基琥珀酰亚胺及其共聚物，并涉及制备聚琥珀酰亚胺聚合物的方法，包括制备聚亚甲基琥珀酰亚胺、聚琥珀酰亚胺及其共聚物的方法。

已知多种制备聚琥珀酰亚胺的方法，当聚琥珀酰亚胺水解成相应的聚(氨基酸)时，可用作吸收剂、坚固表面清洁剂、锅炉水和冷却塔的水处理添加剂，并用作起助洗剂、抗成膜剂、分散剂、多价螯合剂和结壳抑制剂作用的洗涤添加剂。但所有先前已知的制备聚琥珀酰亚胺的方法都有着工艺时间过长、原料昂贵、或需要处理给制作场合造成许多困难的固体物料等缺陷。

Koskan的美国专利5,057,597公开了一种至少在180℃的温度下在氮气氛中搅拌流化氨基酸3~6小时制备聚琥珀酰亚胺的固相法。然后水解所得的聚琥珀酰亚胺，形成聚(氨基酸)。

Boehmke等人的美国专利4,839,461公开了一种以1:1-1.5的摩尔比将马来酸或马来酸酐与氨溶液合并制备聚(天冬氨酸)的方法。然后将该混合物加热至120-150℃，并蒸发所得铵盐与马来酸的溶液，析出结晶状物。再将结晶状物熔融，其间缩合及结晶水蒸发掉。得到一多孔状聚(天冬氨酸)。完成全过程需6-8小时。

授予Ajinomoto的日本特许52-0088773B公开了一种溶剂法制备聚(天冬氨酸)的方法。所述该法在一种或多种有机溶

剂中使用了天冬氨酸酐的氢卤酸盐。公开的溶剂是有机酸如丙酸、丁酸、和戊酸；醇如叔丁醇和叔戊醇，酯类如乙酸乙酯和乙酸丁酯；酮类如甲基异丁基酮和环己醇；醚类如四氢呋喃和二噁烷；卤代烃如二氯乙烷和二氯苯；烃类如甲苯、二甲苯和萘烷；及酰胺如二甲基甲酰胺。这些溶剂可能带来额外的危害、费用、气味、毒性以及获得最终产物所需的脱除步骤。

合成聚琥珀酰亚胺和聚(天冬氨酸)的现有技术方法费时、复杂或使用大量挥发性有机溶剂或惰性气体。下文及所附权利要求书中所用“聚琥珀酰亚胺聚合物”意指聚合物链中含琥珀酰亚胺部分并可含其它成份的聚物质，“聚琥珀酰亚胺”意指仅含此琥珀酰亚胺部分的聚物质。下文所用“亚甲基琥珀酰亚胺部分”意指聚合物链终端的亚甲基琥珀酰亚胺基团(即以一个共价键与聚合物链相连)，及聚合物链中部的亚甲基琥珀酰亚胺基团(即以不止一个共价键与聚合物链相连)。同样，下文所用“氨基酸部分”意指聚合物链终端，包括氨基酸基的无水形式和中部的氨基酸基团。

本发明的一个目的是要提供聚琥珀酰亚胺聚合物，特别是聚亚甲基琥珀酰亚胺，和它们的共聚物。

本发明的再一个目的是要提供一种以溶剂法制备聚琥珀酰亚胺聚合物的方法。

本发明的又一个目的是要提供一种不使用天冬氨酸作原料制备聚(天冬氨酸)的方法。

本发明的另一个目的是要提供一种以溶剂法制备聚琥珀酰亚胺聚合物而不需要产物分离步骤的方法。

本发明提供了含下列(a)和(b)的聚琥珀酰亚胺聚合物：

(a) 约 5 - 100% (重量) 的亚甲基琥珀酰亚胺部分, 和
(b) 0 - 约 95% (重量) 的一种或多种氨基酸部分; 其中 (a) 与 (b) 之和为 100。

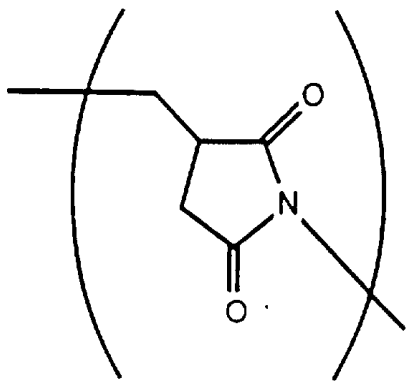
本发明还提供了一种制备聚琥珀酰亚胺聚合物的方法, 包括:

(a) 制成聚(亚烷基二醇)、氨、一种或多种单烯属不饱和多(羧酸)和必要时一种或多种其它单烯属不饱和化合物的聚合混合物;

(b) 将该混合物加热至高温; 和

(c) 将该混合物在高温下保温, 制成聚琥珀酰亚胺聚合物。

本发明的聚琥珀酰亚胺聚合物包括约 5 - 100% (重量) 的亚甲基琥珀酰亚胺部分的聚亚甲基琥珀酰亚胺。作为在聚合物链中部的基团 (即以不止一个共价键与聚合物链相连) 的亚甲基琥珀酰亚胺部分具有下式所示结构:



水解时, 亚甲基琥珀酰亚胺部分的环结构可以开环产生 α -或 β -取代的亚甲基天冬氨酸部分。通过向聚合混合物中引入衣康酸、衣康酸酐或它们的酰胺酸, 使亚甲基琥珀酰亚胺部分进入聚琥珀酰亚胺聚合物。在氨或其它胺存在下, 在本发明方法中可原位形成衣康酸酐的酰胺酸。在一个本发明优选的实施方案中, 聚琥珀酰亚胺聚合物是

100% (重量) 亚甲基琥珀酰亚胺部分。

本发明的聚琥珀酰亚胺聚合物也可包括 0 - 约 95% (重量) 的一种或多种氨基酸部分。优选的氨基酸部分是丙氨酸、甘氨酸、赖氨酸、天冬氨酸、天冬酰胺和谷氨酸的基团, 包括无水基团。一种或多种氨基酸部分优选占聚琥珀酰亚胺聚合物重量的约 5 - 80% (重量), 最优选占约 5 - 50%。

本发明制备聚琥珀酰亚胺聚合物 (包括聚亚甲基琥珀酰亚胺) 的方法包括制成一种或多种单烯属不饱和多 (羧酸) 的聚合混合物。该单烯属不饱和多 (羧酸) 包括马来酸、甲基富马酸、富马酸、亚甲基丙二酸、衣康酸、柠康酸、阿康酸、烷基马来酸、链烯基琥珀酸、聚 (丙烯酸) 与聚 (甲基丙烯酸) 的单烯属不饱和齐聚物, 以及丁烯-1, 3, 4 - 三羧酸和上述任何酸的酐。其它适用的单烯属不饱和多 (羧酸) 包括单烯属不饱和多 (羧酸) 的部分酯和全酯, 如马来酸一甲酯、马来酸二甲酯、衣康酸一甲酯和衣康酸二甲酯。也可使用单烯属不饱和多 (羧酸) 的盐, 如部分铵盐或全铵盐或部分碱金属盐。适用的部分铵盐和全铵盐包括马来酸一铵和马来酸二铵。单烯属不饱和多 (羧酸) 的部分碱金属盐包括马来酸一钠和马来酸一钾。优选的单烯属不饱和多 (羧酸) 有衣康酸酐、衣康酸、马来酸酐、马来酸和它们的一铵盐。

在本发明中适用的聚 (亚烷基二醇) 是那些反应温度下为流体的聚 (亚烷基二醇)。适用的聚 (亚烷基二醇) 包括聚 (1, 4 - 丁二醇)、聚 (乙二醇) 和聚 (丙二醇)。聚 (亚烷基二醇) 也可在其一端或两端由羧酸、1 至 30 个碳原子的烷基、或胺或 1 - 10 个碳原子的烷基胺或它们的组合形式封端。聚 (亚烷基二醇) 优选是二乙二

醇、聚(乙二醇)、甲基封端的聚(乙二醇)或聚(丙二醇)。聚(亚烷基二醇)的分子量最多为约30000, 优选为约300至约20000, 最好为约1000-约15000。

可引入该聚合混合物的一种或多种其它单烯属不饱和化合物包括含3-6个碳原子的单烯属不饱和单羧酸和它们的铵盐, 如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和它们的铵盐。可引入该聚合混合物的一种或多种其它单烯属不饱和化合物也可以是单烯属不饱和无羧基的化合物, 包括丙烯酸或甲基丙烯酸的C₁-C₄烷基酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸异丁酯; 丙烯酸或甲基丙烯酸的羟烷基酯如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯。可引入聚合混合物的一种或多种其它单烯属不饱和化合物也可以是丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。该一种或多种单烯属不饱和的其它化合物优选为丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的铵盐。

氨以气体或溶液引入聚合混合物。当氨以溶液引入聚合混合物中时, 优选该溶液尽可能地浓。氨可溶于水形成氢氧化铵水溶液, 或可溶于醇如甲醇、乙醇或丙醇, 或任何其它适用的有机溶剂。将氨溶于聚(亚烷基二醇)使氨加到聚合混合物中也可以。

相对于聚(亚烷基二醇), 向聚合混合物加入一种或多种单烯属不饱和多(羧酸)的用量为约10-98%(重量), 优选为约20-90%(重量), 最好为约30-85%(重量)。相对于单烯属不饱和多(羧酸), 向聚合混合物加入聚(亚烷基二醇)的用量为2-约90%(重量), 优选为约20-约90%(重量), 最好为约30-约85%(重量)。相对于一种或多种单烯属不饱和多(羧酸),

向聚合混合物中加入一种或多种其它单烯属不饱和化合物的用量为 0 - 约 95 % (重量), 优选为约 5 - 约 80 % (重量), 最好为约 5 - 约 50 % (重量)。向聚合混合物加入氨的用量应足以提供氨与羧酸的摩尔比为约 0.5 - 1.0 : 1, 优选为约 1.0 - 5.0 : 1, 最好为约 0.9 - 2.5 : 1。

聚合反应的气氛优选基本没有氧(包括空气中存在的氧)。之所以优选基本无氧的气氛是因为在使缩聚反应发生所需的温度下, 聚(亚烷基二醇)会氧化、变色或降解。适用的实现基本无氧的气氛的方法是用惰性气体, 优选为氮气, 包围、吹扫或对反应器鼓泡, 或是减压条件下进行聚合反应。

本发明方法高温必须高到足以产生缩聚反应。优选的温度随操作条件而改变。例如, 由于单烯属不饱和多(羧酸)与聚(亚烷基二醇)之比增加, 或由于进行缩聚反应的压力增加, 优选的温度可能增加。而在例如共沸溶剂存在下, 优选的温度可能下降。一般优选的高温为约 120 - 250 °C。

通过缩聚反应制成聚琥珀酰亚胺聚合物。因此希望除去诸如水或醇等释放出的副产物, 以使反应趋于完全。除水的适用方法包括向聚合混合物中加入一种或多种共沸溶剂如甲苯、二甲苯或四氢化萘, 并从聚合混合物中除去共沸馏分。除水的另一种方法是向聚合混合物中加入一种或多种干燥剂如铝硅酸盐。除水的再一种方法是惰性气体鼓泡通过聚合混合物, 或在聚合混合物表面吹扫惰性气体。除水的又一种方法是在减压条件下进行聚合。

该聚合反应可以按间歇法或连续法进行。适用的反应器包括间歇釜式反应器、连续搅拌釜式反应器、柱塞流式反应器、管式反应器和

刮板壁式反应器。反应温度必须足以赶走缩合反应中释放出的水。温度根据是否使用了共沸溶剂及进行聚合反应的压力而变化，压力可低于大气压，等于大气压，或超大气压。

本发明方法所得产物为聚琥珀酰亚胺聚合物在聚（亚烷基二醇）中的溶液、悬浮液或分散液。聚（亚烷基二醇）可用于许多聚琥珀酰亚胺的应用领域，例如用于洗涤制剂。因此，当此产物用于洗涤剂之用时，无需使聚琥珀酰亚胺聚合物与聚（亚烷基二醇）分离的分离步骤。如果愿意，可按常规方法将聚琥珀酰亚胺聚合物水解成相应的聚（氨基酸）如聚（天冬氨酸）或聚（亚甲基天冬氨酸）。优选的水解方法是使产物与碱水溶液如氢氧化钠水溶液接触。

实施例 1：聚琥珀酰亚胺的制备

向 - 500 毫升装有机械搅拌器和冷凝器的三颈圆底烧瓶中加入 42.0 克马来酸酐（0.428 摩尔）和 98.0 克分子量为 3350（0.029 摩尔）的聚乙二醇。将该烧瓶浸入一油浴中。搅拌烧瓶中的物料，并将温度升至 75 - 80 °C。在此温度下 30 分钟后，滴加 25.14 克 29%（重量）的氢氧化铵水溶液（0.428 摩尔）。缓慢加入氢氧化铵，以避免气体放出而损失氨。在氢氧化铵加料完成后，在烧瓶上装上 Dean Stark 冷凝管并开始吹扫氮气。1 小时内加热烧瓶内物料达到反应温度 200 °C 并保温 1.5 小时，然后冷却至室温。

实施例 2：

如实施例 1 的同样过程进行实验，但所用氢氧化铵溶液为 50.31

克(0.858摩尔);并且烧瓶内物料在50分钟内加热至反应温度为170℃并保温4小时。

实施例3:

如实施例1的同样过程进行实验,但所用的马来酸酐为29.4克(0.30摩尔),聚乙二醇为29.8克(0.009摩尔),氢氧化铵溶液为34.3克(0.601摩尔);并且烧瓶内物料在30分钟内加热至反应温度为150℃,并保温3小时。

实施例4:

如实施例1的同样过程进行实验,但所用的马来酸酐为98.0克(1.00摩尔),聚乙二醇为42.0克(0.013摩尔),氢氧化铵溶液为117.45克(2.00摩尔);烧瓶内物料在1小时内加热至反应温度为160℃,并保温1.5小时。

实施例5:

如实施例1的同样过程进行实验,但所用的马来酸酐为29.9克(0.302摩尔),分子量为5000的聚乙二醇甲基醚为29.9克(0.006摩尔),氢氧化铵溶液为35.5克(0.622摩尔);烧瓶内物料在1小时内加热至反应温度为170℃,并保温3小时。

实施例6:

如实施例1的同样过程进行实验,但使用马来酸23.4克(0.200摩尔),聚乙二醇23.5克(0.007摩尔)和氢氧化铵溶液23.2

克(0.406摩尔)；烧瓶内物料在50分钟内加热至反应温度为200℃，并保温3小时。

实施例7：

向-100毫升装有磁力搅拌器、Dewar冷凝器和氮气出入管的三颈圆底烧瓶中加入5.0克马来酸酐(50毫摩尔)和5.0克分子量为3350的聚乙二醇。用氮气吹洗烧瓶，并将烧瓶浸于一温度保持在70℃的油浴中。搅拌烧瓶内物料，该混合物呈澄清均一状。在Dewar冷凝器中填满干冰和丙铜。在3.75分钟内向烧瓶内物料中鼓入1.2升(50毫摩尔)氨气。在氨气加料完成后，开始吹扫氮气。将烧瓶内物料加热至反应温度150-160℃，保温3小时，然后冷却至室温。

实施例8：聚亚甲基琥珀酰亚胺的制备

如实施例1的同样过程进行实验，但使用25.9克(0.197摩尔)衣康酸，25.9克(0.008摩尔)聚乙二醇和11.3克(0.198摩尔)氢氧化铵溶液；将烧瓶中物料在1小时内加热至反应温度为200℃并保温3小时。