

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08G 73/10



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94105838.7

[45]授权公告日 1997 年 11 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1036347C

[22]申请日 94.5.20 [24]颁证日 97.6.21

[21]申请号 94105838.7

[30]优先权

[32]93.5.21 [33]US[31]065848

[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 N·M·鲍特尼克 R·E·杰曼

J·M·利波斯基 Y·H·培克

E·S·西蒙 G·斯威福特

[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 陈季壮

[56]参考文献

EP256366	1988. 2.24	C08G69 / 00
EP3492597	1990. 1. 3	C07D207 / 40
JP6140322	1986. 2.26	C08G73 / 12
US5057597	1991.10.15	C08G69 / 10

审查员 00 00

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备聚合物的连续热缩聚法

[57]摘要

提供了一种制备聚合物的连续法。这种连续法由单烯属不饱和酸或酸酐以及含氮化合物，任意选择地在流化剂存在下制得聚合物。这类聚合物可用于洗涤剂添加剂、颜料、矿物分散剂、肥料用添加剂和锅炉和冷却塔中的缓蚀剂及结垢抑制剂。

权 利 要 求 书

1.一种制备聚合物的连续方法，包括：

A)使(i)选自 a)选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、环己烯二羧酸、衣康酸、中康酸、富马酸和柠康酸的单烯属不饱和酸及其碱金属和铵盐；和 b)单烯属不饱和酸酐，选自马来酐、四氢化邻苯二甲酸酐、衣康酸酐和柠康酸酐的一种或多种单体的流体料流与(ii)选自氨、氢氧化铵、铂胺及其混合物的含氮化合物的气体或液体料流，其中含氮化合物与单体的摩尔比为 0.8-3.1；以及任意选加的(iii)流化剂，选自水、聚（亚烷基二醇）、聚（烯化氧）、表面活性剂、四氯化苯、N-甲基吡咯烷酮、环丁砜、二甲亚砜和二甲基甲酰胺，连续接触以得到反应混合物；

B)连续运送反应混合物到反应器中；

C)将反应器内反应混合物维持在 100℃ - 300℃，提供 1 秒 - 4 小时的停留时间；其中，反应器的操作压力为 1kg/cm^2 - 100kg/cm^2 ，以及

D)回收聚合物产物。

2.权利要求 1 的方法，其中单烯属不饱和酸选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和柠康酸。

3.权利要求 1 的方法，其中单烯属不饱和酸酐是马来酐。

4.权利要求 1 的方法，其中氨或伯胺与单体的摩尔比为 0.9-1.5:1。

5.权利要求 1 的方法，流化剂是水，其用量应能提供水与单体的

摩尔比至多 3:1。

6. 权利要求 1 的方法，还包括往反应混合物中连续引入一种或多种附加组分，后者选自流化剂、增稠剂、稀释剂、催化剂、酸、胺、增链剂、交联剂、聚（亚烷基二醇）、聚（烯化氧）、生物杀伤剂、农药和填料。

7. 权利要求 10 的方法，其中附加组分是选自乙醇胺、葡糖胺、赖氨酸和乙二胺的交联剂。

8. 一种制备聚合物的连续方法，包括：

A) 使 (i) 马来酐或马来酸以及任意选加的选自 (a) 单烯属不饱和酸，选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、环己烯二羧酸、衣康酸、衣康酸、中康酸、富马酸和柠康酸及其碱金属和铵盐；和 (b) 单烯属不饱和酸酐，选自马来酐、四氢化邻苯二甲酸酐、衣康酸酐和柠康酸酐的一种或多种单体的流体料流与 (ii) 选自氨、氢氧化铵、伯胺及其混合物的含氮化合物的气体或液体料流；其中含氮化合物与单体的摩尔比为 0.8 - 3.1；以及任意选加的流化剂，选自水、聚（亚烷基二醇）、聚（烯化氧）、表面活性剂、四氢化萘、N - 甲基吡咯烷酮、环丁砜、二甲亚砜和二甲基甲酰胺，连续接触以提供反应混合物；

B) 连续运送反应混合物到反应器中；

C) 将反应器内反应混合物维持在 100 °C - 300 °C 的温度，提供 1 秒 - 4 小时停留时间；其中，反应器的操作压力为 1 kg/cm² - 100 kg/cm²，以及

D) 回收聚琥珀酰亚胺的聚合物产物。

说明书

制备聚合物的连续热缩聚法

本发明涉及一种用于制备聚合物的连续热缩聚法。具体地说,本发明涉及用氨、氢氧化铵或伯胺连续热缩聚烯属不饱和酸和酸酐。

多肽、特别是含羧酸部分的多肽如聚天冬氨酸以及那些可水解成含羧酸部分的多肽(如聚琥珀酰亚胺)可用作洗涤剂添加剂、颜料和矿物分散剂、肥料添加剂以及锅炉和冷却塔中的缓蚀剂和结垢抑制剂。已经知道几种制备聚天冬氨酸和聚琥珀酰亚胺的方法。不过,合成这些物质的公知方法复杂,成本高或要求过长的工艺时间。

美国专利 4,839,641(*Boehmke*)公开了一种由马来酸和氨合成聚(天冬氨酸)的方法。该方法通过下述步骤进行:加热马来酸或马来酐的水溶液成为马来酸,同时与水和氨一起加热得到单铵到二铵盐的无水熔体,如果将温度升高,它将于 120°C — 150°C 转变成聚天冬氨酸。该专利公开最好将温度升到 125°C — 135°C , 历时 4—6 小时,并在此温度保持 0—2 小时。马来酸和氨以 1:1—1.5 的摩尔比反应。然后将混合物加热到 120° — 150°C , 并蒸发所得马来酸的铵盐溶液,留下晶体矿浆(*mash*)。然后,熔化晶体矿浆,在此期间,蒸掉冷凝水和结晶水。得到多孔物料。整个过程要求 4—8 小时完成,所

得聚天冬氨酸的分子量为约 1000—4000。

合成多肽的方法,例如 *Boehmke* 的方法耗时、复杂、成本高且效率不高。制备多肽的其它方法,如那些用氨基酸作起始物的方法也同样耗时、复杂、成本高、产生大量废物且常常增加了处理固体物的成本和复杂性。

本发明试图克服与上述现有技术有关的问题。

按照本发明的第一方面,提供了一种制备聚合物的连续方法,包括:

A) 使(i)选自 a) 单烯属不饱和酸及其盐和 b) 单烯属不饱和酸酐的一种或多种单体的流体料流与(ii)选自氨、氢氧化铵、伯胺及其混合物的含氮化合物的气体或液体料流以及任意选加的(iii)流化剂连续接触以得到反应混合物;

B) 连续运送反应混合物到反应器;

C) 将反应器内反应混合物维持在约 100°C—约 300°C, 提供约 1 秒—约 4 小时的停留时间; 以及

D) 回收聚合物产物。

按照本发明的第二方面,提供了一种制备聚合物的连续方法,包括:

A) 使(i)马来酐或马来酸以及任意选加的选自(a)单烯属不饱和酸和(b)单烯属不饱和酸酐的一种或多种单体的流体料流与(ii)选自氨、氢氧化铵及其混合物的含氮化合物以及任意选加的流

化剂的气体或液体料流连续接触以提供反应混合物；

B)连续运送反应混合物到反应器中；

C)将反应器内反应混合物维持在约 100°C—约 300°C 的温度，提供约 1 秒—约 4 小时停留时间；以及

D)回收聚琥珀酰亚胺的聚合物产物。

本发明的方法具有连续方法的优点，容易采用且原料廉价，并能制备固体聚合物产物。

一类适用于本发明的方法的单体是单烯属不饱和酸。单烯属不饱和酸可以是一元酸、二元酸或多元酸且这类酸可以是羧酸、磺酸、磷酸或它们的盐或混合物。最好，单烯属不饱和酸是羧酸或其盐。合适的单烯属不饱和一元酸的例子是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸以及它们的碱金属和铵盐。合适的单烯属不饱和二元酸的例子是马来酸、环己烯二羧酸、依康酸、中康酸、富马酸、柠康酸和它们的碱金属和铵盐。优选的单烯属不饱和酸是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和柠康酸。

另一类适用于本发明方法的单体是单烯属不饱和酸酐。适合的单烯属不饱和酸酐的例子是顺—二羧酸的酸酐，如马来酐、四氢邻苯二甲酸酐、依康酸酐和柠康酸酐。优选的单烯属不饱和酸酐是马来酸酐。

最好，一种或多种单体在反应条件下起着 Michael 型接受体的作用，尽管据认为虽然本发明并不受这样的机理限制，即聚合反应是

借助于将一个分子以 Michael 方式加成到第二个分子的烯属不饱和键上。

一种或多种单体用作流体料流。尽管某些适用于本发明的这样的单体在室温下为液体,但其它单体如马来酐需要加热以取得流动性。

将一种或多种单体与含氮化合物(选自氨,氢氧化铵,伯胺及其混合物)的气体或液体料流接触。合适的伯胺的例子有烷胺和羟烷胺,如乙胺、丙胺、丁胺等等,乙醇胺、丙醇胺,等等。最好,使一种或多种单体与氨的气体或液体料流接触。含氮化合物的气体或液体料流最好以这样的量使用,以便它能提供含氮化合物与单体的摩尔比为约 0.8—3:1,优选约 0.9—1.5:1,最佳约 1:1。

使一种或多种单体与含氮化合物接触,而且任意选择地与流化剂接触。流化剂可以是一种或多种单体料流中的某一组分,也可以是含氮化合物料流中的某一组分,或者是单独的料流。最好,流化剂是一种单独的料流或含氮化合物料流中的某一组分。优选的流化剂起着反应混合物的溶剂、稀释剂或悬浮剂的作用。由于起着溶剂、稀释剂或悬浮剂的作用,流化剂可用于提高当反应混合物进入反应器时反应混合物的流动性;提高反应混合物和反应器表面之间传热率;提高反应混合物进入反应器时反应混合物的混合效率;以及使产品更容易处置。

优选的流化剂的例子有水、聚(亚烷基二醇)、聚(烯化氧)、表面活性剂和其它高沸点有机物,如四氢化萘、N-甲基吡咯烷酮、环丁

砒、二甲基甲酰胺和二甲基砒。最优选的流化剂是水。当用水作为流化剂时，其用量最好能提供水与单体的摩尔比为至多约 3 : 1、更好约 0.5—2 : 1，最佳约 0.75—1.3 : 1。

一种或多种单体、含氮化合物和任意选加的流化剂最好在约 55℃—约 150℃ 的温度接触以提供反应混合物。组分进行接触的优选温度可能取决于反应器的热传递性。例如，如果在反应过程中从反应混合物中除掉热，则最好降低组分进行接触时的温度。最好通过将每种组分的料流紧密接触或将每种组分的料流引入能混合诸组分的装置中来接触这些组分。将料流紧密接触的合适的手段是迫使诸组分的单独料流通过孔口或喷嘴，以便在离孔口或喷嘴一段距离处使诸组分接触。孔口或喷嘴最好这样安置，以便现有的料流在反应器中或在反应器入口附近发生碰撞。具有一种能防止孔口或喷嘴闭塞或堵塞的手段也是优选的。防止孔口或喷嘴堵塞或堵塞的合适手段可以是所谓间歇地堵塞孔道，或间歇或连续地擦洗喷嘴。

通过一种或多种单体、氮或伯胺以及任选的流化剂接触形成反应混合物后，将反应混合物连续运送到反应器中。合适的反应器能将温度维持在约 100℃—约 300℃，优选约 110℃—约 280℃，并提供约 1 秒—约 4 小时的停留时间，最好是约 5 秒—约 2 秒。合适的反应器是单或多螺杆挤出机，活塞式流动反应器、管式反应器、刮壁式反应器或热交换器，或其它连续式反应器，以及它们的组合体。优选的反应器是挤出机和配有静态混合元件的管式反应器。

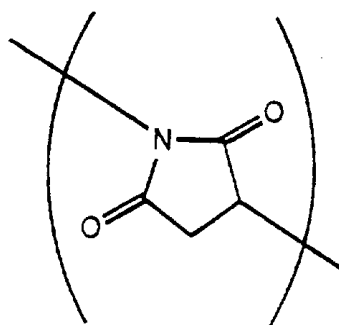
一种或多种单体和含氮化合物之间进行的反应，例如马来酐和氨之间的反应，可能是放热的。因此，可以利用这种释放热将反应混合物维持在高温。这将会减少或消除为维持反应混合物的温度为 100°C —约 300°C 所需的外部热。如果温度太低，可能很难使反应进行完全。如果温度太高，可能观察到一些聚合物产物分解。如果放热太强，可能需要从反应器中除去反应热，以便将反应混合物维持在 100°C —约 300°C 。

最好，在至少 101kPa 、最佳约 $1.5 - 10.1\text{MPa}$ 的高压下操作反应器。沿反应器分布有一个或多个背压控制装置比较有利，以便把压力维持在约 $1.5 - 10.1\text{MPa}$ 。背压控制装置可例如通过从反应混合物中除去某些组分如氨、水、流化剂等等用于控制反应器内温度和压力。

在本发明的一个实施方案中，反应混合物中加入附加组分。这可以通过例如在反应器周围一处或多处将附加组分注入到反应器混合物中来完成。例如，控制反应混合物的粘度可能比较有利，这可通过加入一种或多种上述流化剂或加入增稠剂或稀释剂来完成。加入一种或多种催化剂、增链剂或多联剂也可能比较有利。例如，可加入乙醇胺、葡糖胺、赖氨酸或二胺(如乙二胺)。依产品目的用途的不同，加入一种或多种同样用于配制最终产物的组分可能比较有利，例如聚(亚烷基二醇)、聚(烯化氧)、生物杀伤剂、农药、填料等等。

附加组分也可以是一个聚合物反应的组分。例如，当马来酐或

马来酸用作其中一种单体时，聚合物可含有琥珀酰亚胺部分。含有琥珀酰亚胺部分的聚合物如聚琥珀酰亚胺在聚合物链中含有下式单元：



可加入通过与琥珀酰亚胺部分反应可能会与聚合物反应的附加组分。碱、酸和胺之类的附加组分可能与琥珀酰亚胺部分反应。类似地，可加入作为附加组分的碱，以中和聚合物的任何酸基。

可以固体或流体形式回收聚合物产物，也可以任意选择地回收含有任何可能已加入的流化剂或其它附加组分的聚合物产物。例如通过降低产物压力以挥发产物料流中存在的任何挥发组分，也可以获得纯产物形式的聚合物产物。聚合物产物可以是例如颗粒固体、薄片、粉末或液体。聚合物可用作例如洗涤剂添加剂、颜料和矿物分散剂、肥料添加剂和锅炉和冷却塔中的缓蚀剂和结垢抑制剂。

以下实施例是上述讨论的一般方法的具体实施方案，只是为了进行说明，并不意味着以任何方式限制本发明。重均分子量(M_{rw})是通过含水凝胶渗透色谱法(G. P. C.)以 4,500 M_{rw} 聚丙烯酸作标

准测定的。

实施例 1

在一端配有往管中加单体的装置且在另一端配有往管中加氨的装置的第一“T”形管(内径 0.16cm, 总容积约 0.2ml)借助于第三端连接到第二“T”形管(内径 0.16cm, 总容积约 0.2ml)的一端。第二“T”形管的另一端配有引入流化剂的装置, 且该“T”形管的第三端连接到 Kenics 牌静态混合机(内径 0.48cm, 总容积约 1.5ml)的一端。静态混合机的另一端借助于一个管(内径 0.48cm, 总容积约 1.1ml)连接到背压控制装置。静态混合机和将其连到背压控制装置上的管子配有热电偶、伴热蒸汽管和绝热(套)。140℃的蒸汽通过伴热蒸汽管进行循环, 背压控制装置上的背压调到1.72MPa。马来酞试样通过加热到 130—135℃进行流化, 并以 11 克/分钟的速率连续泵入到第一“T”形管的一端。通过将 30wt. % 氢氧化铵水溶液以 9.0 克/分钟的速率泵入第二“T”形管中使反应器内温升到约 210—220℃。通过将无水氨气样品以 2 克/分钟的速率连续泵入第一“T”形管的另一端使马来酞与含氮化合物接触形成反应混合物, 并使起着流化剂作用的氢氧化铵溶液降到 1.9 克/分钟的速率。在平衡时, 停留时间约为 15 秒。褐色产物与蒸汽一起从背压控制装置挤出。冷却后, 产物硬化成易粉碎的脆性固体。

将产物样品溶于含水碳酸钠, 按照 NMR 谱分析法测定为高于 98% 纯度的聚琥珀酞亚胺。聚合物的分子量为 1610。

实施例

按照实施例1的类似方法,只是不使用静态混合机且流化剂是以2.0g/分钟连续泵入的去离子水。产物为 $M_w 1140$ 的聚琥珀酰亚胺。

实施例3

将一端配有往管中引入单体的装置,另一端配有往管中引入氨的装置的“T”形管(内径0.16cm, 总体积约0.2ml)连接到Kenics牌静态混合机(内径0.48cm, 总容积约1.5ml)的一端。静态混合机的另一端借助于管(内径0.48cm, 总容积约1.1ml)连接到背压控制装置。静态混合机和将其连接到背压控制装置上的管子配有热电偶、伴热蒸汽管和绝热(套)。140℃的蒸汽通过伴热蒸汽管进行循环,背压控制装置上的背压调到1.72MPa。马来酐试样通过加热到130—135℃进行流化,并以11克/分钟的速率连续泵入“T”形管的一端。通过将30wt. %氢氧化铵溶液以9.0克/分钟的速率连续泵入“T”形管的另一端使反应器的温度升到约210—220℃。使氢氧化铵水溶液降到1.8克/分钟的速率并与流速为2.0克/分钟的氨合并成含氮化合物的蒸汽。通过“T”形管的另一端连续泵入含氮化合物蒸汽使马来酐与含氮化合物的蒸汽接触形成反应混合物。在平衡时,停留时间约为15秒。产物为 $M_w 1710$ 的聚琥珀酰亚胺。

实施例4

按实施例1进行类似方法,只是以4.5克/分钟的速率泵入流

化剂。产物是 M_w548 的聚琥珀酰亚胺。

实施例 5

按实施例 1 进行类似方法,只是以 2.7 克/分钟的速率连续泵入流化剂。产物是 M_w1780 的聚琥珀酰亚胺。

实施例 6

按实施例 3 进行类似方法,只是马来酐通过加热到 $115-120^{\circ}\text{C}$ 进行流化,由流速为 2.0 克/分钟的氨、流速为 1.4 克/分钟的 30wt. % 氢氧化钠水溶液和流速为 1.2 克/分钟的溶于 30wt. % 氢氧化铵水溶液中的 25wt. % 乙二胺形成含氮化合物蒸汽。停留时间约为 14 秒。产物是 M_w1950 的聚琥珀酰亚胺。

实施例 7

按实施例 3 进行类似方法,只是马来酐通过加热到 $115-120^{\circ}\text{C}$ 进行流化;由流速为 2.0 克/分钟的氨、流速为 0.7 克/分钟的 30wt. % 氢氧化铵水溶液和流速为 3.8 克/分钟、分子量 400 的聚乙二醇形成含氮化合物蒸汽。停留时间约为 12 秒。产物是 M_w1090 琥珀酰亚胺。