[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1133600A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94193592.2

[51]Int.Cl[6]

C08F 8/06

[43]公开日 1996 年 10 月 16 日

[22]申请日 94.7.20

[30]优先权

[32]93.7.29 [33]EP[31]93202245.2

[86]国际申请 PCT/US94/08180 94.7.20

[87]国际公布 WO95/04089 英 95.2.9

[85]进入国家阶段日期 96.3.29

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 F·E·哈迪 G·W·罗兰

A·D·韦利

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 氧化方法

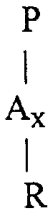
[57]摘要

本发明涉及多胺聚合物的一种 N-氧化方法，即在水溶液或部分水溶液中，在重金属离子螯合剂存在下，使用选自钨酸盐、钼酸盐和钒酸盐的金属氧化物为催化剂，用有效量的过氧化氢处理上述多胺聚合物。

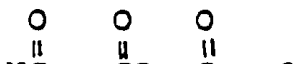
权 利 要 求 书

1．一种对多胺聚合物的N－氧化方法，这种方法包括在水为溶剂或部分溶剂的溶液中，在重金属离子螯合剂及选自钨酸盐，钒酸盐和钼酸盐的金属氧化物催化剂存在下，使该多胺聚合物和有效量的过氧化氢反应。

2．权利要求1的方法，其中多胺聚合物包含如下结构式的结构单元:



其中 P 是可聚合单元，可氧化的N原子可连到P上，或者可氧化的N原子也可以是P的构成部分，

A是 ；　　x是0或1；

R是脂肪族，乙氧基化脂肪族，芳香族，杂环族或脂环族基团，可氧化的N原子可连到R上，也可以是R的构成部分。

3．权利要求1或2的方法，其中多胺占所述水为溶剂或部分溶剂的溶液重量的1％至40％。

4．权利要求1－3的任一方法，其中金属氧化物催化剂占所述水为溶剂或部分溶剂的溶液重量的0.001%至2％。

5．权利要求1－4的任一方法，其中重金属离子螯合剂选自多羧酸酯（盐）或多膦酸酯（盐）重金属离子螯合剂，占以水为溶剂或部分溶剂的溶液重量的0.005%至2%。

6．权利要求1－5的任一方法，其中水为部分溶剂的溶液中包括醇，

它选自甲醇，乙醇，正－丙醇，正－丁醇，三级丁醇及其混合物。

7．权利要求 1 － 6 的任一方法，其中反应过程是在温度在 30 ℃ － 100 ℃之间和 pH 值在 1 － 10 之间的条件下进行的。

8．权利要求 2 － 7 的任一方法，其中 P 是带有可氧化的 N 原子的可聚合单元， R 是选自脂肪族或杂环族基团。

9．权利要求 8 的方法，其中可氧化的 N 原子构成 R 杂环基团的一部分。

10．权利要求 9 的方法，其中 R 杂环基团是选自吡啶，咪唑及其衍生物。

11．权利要求 2 － 8 的任一方法，其中可氧化 N －原子连在 R 基团上。

12．权利要求 11 的方法，其中 R 是苯基。

13．权利要求 2 － 7 的任一方法，其中 P 是一可聚合单元，可氧化 N 原子构成 P 的一部分， R 是芳香族或杂环族基团。

14．权利要求 13 的方法，其中可氧化 N 原子构成 R 基团的一部分。

15．权利要求 14 的方法，其中 R 基团选自吡啶，咪唑及其衍生物。

16．权利要求 2 － 15 的任一方法，其中聚合物主链来自聚乙烯类聚合物。

说 明 书

氧化方法

发明领域

本发明涉及多胺类的一种催化 N-氧化方法。

发明背景

在现代织物的洗涤过程中，一个长期存在且麻烦的问题是某些经染色的织物上的染料有释放到洗涤液中的倾向。释放出的染料又会转移到一起洗的其它织物上。

已经发现某种多胺 N －氧化物的聚合物能经常有效地清除在洗涤过程中已溶解的或悬浮的染料的转移。这种多胺 N －氧化物的聚合物在共同未决的欧洲专利申请 93201198.4 中有说明。

在这份共同未决的欧洲申请中同时描述了制造这种聚合物的一种方法：在冰醋酸存在的条件下，用过量的过氧化氢通过 N －氧化多胺而制得。这是一种合成该多胺 N －氧化物聚合物的有效途径，但将其应用到工业规模的生产上去，就会出现许多问题。这些问题大多与反应中存在的冰醋酸有关。

冰醋酸的过氧化氢的混合会导致反应器中产生过乙酸。在工业上，这就引出了一个安全问题：当反应器中过乙酸的量超过某临界水平后就有爆炸的危险。如果反应是在高于室温的温度下进行，这种危险就更需警惕。

由于冰醋酸强烈的腐蚀性，这种冰醋酸为必需反应成分之一的方法，要求反应器必须选用特殊的材料制成。为防止与冰醋酸有关的环境污染危害，凡是使用冰醋酸的工艺最后都应当对冰醋酸回收。这些限制

导致在大量使用冰醋酸的工艺中，复杂性和费用额外增加。

上述的多胺 N －氧化方法中还有一个遗留问题，即 N －氧化的多胺产品中的残余冰醋酸使之带有醋酸的臭味。当多胺 N －氧化物用来制造家用洗涤剂时，这种臭味就显得尤其不合需求。

申请人现在已发现了一种有效的 N －氧化的替代方法， 以制备多胺的 N －氧化物，而不需要使用冰醋酸。这种替代方法采用钨酸盐、钒酸盐或钼酸盐为催化剂，反应在含水溶液或部分水溶液中进行，其中部分含水溶液常常为醇类的。

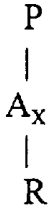
发明概要

本发明的内容之一是提供了一种 N －氧化多胺聚合物的方法：即在水为溶剂或水为部分溶剂的溶液中，在重金属螯合剂存在下，使用催化量的选自钨酸盐、钒酸盐或钼酸盐的金属氧化物为催化剂，用有效量的过氧化氢处理上述多胺聚合物。

发明详述

本发明内容之一就是提供了一种 N －氧化多胺聚合物的方法。该多胺聚合物带有一可氧化的 N 原子，而该可氧化的 N 原子通常存在于一个叔氨基中，或者是芳香杂环结构的 N 原子部分。

如共同未决的欧洲专利申请 93201198.4 所述，大多数优选的多胺聚合物经全部或部分 N －氧化形式被发现可用作抑制染料转移的成分。这些优选的多胺聚合物含有如下结构单元（通式 I）：



其中 P 是可聚合单元，可氧化的 N 原子可连到 P 上，或者其中可氧化

的 N 原子形成该可聚合单元的一部分。

A 是 $\overset{O}{\overset{\|}{NC}}$, $\overset{O}{\overset{\|}{CO}}$, $\overset{O}{\overset{\|}{C}}$, -O-, -S-, -N- ； x 是 0 或 1；

x 是 0 或 1；

R 是脂肪族，乙氧基脂肪族，芳香族，杂环族或脂环族的基团，可氧化的 N 原子可连到 R 上，也可以是 R 的构成部分。

这个可氧化的 N 原子既可以是可聚合单元 P 的一部分，也可以连接到聚合物主链上，或二者兼而有之。 N 原子构成 P 的一部分合适的多胺聚合物包括 R 选自脂肪族、芳香族、脂环族或杂环族基团的多胺聚合物。

上述的多胺聚合物中的一类包括其中可氧化的N原子构成R基团的一部分的那种。而优选的多胺聚合物是那些 R 基团是杂环基团，诸如吡啶，咪唑，吡咯烷，哌啶，喹啉，吖啶及其衍生物。

另一类该多胺聚合物包括其中可氧化的氮原子连接在R基团上的那些。

其它合适的多胺聚合物是可氧化的 N 原子连接在可聚合单元上的。优选的多胺聚合物是有通式(I)的多胺聚合物，其中 R 是芳香族，杂环族或脂环族基团，并且可氧化的 N 原子构成 R 基团的一部分。这类多胺聚合物的实例如： R 为吡啶、咪唑及其衍生物等杂环基团的多胺聚合物。

另一类优选的多胺聚合物具有通式(I)，其中 R 是芳香族，杂环族或脂环族的基团，且可氧化的 N 原子连接在该 R 基团上。这一类多胺聚合物实例有 R 是芳香族基团如苯基的多胺聚合物。

任何聚合物主链均可采用，但最优选的是用本方法制备的氮原子被全部或部分 N －氧化的多胺聚合物是水溶性的。并可使它们可用作抑制染料转移的成份。合适的聚合物主链的实例有：聚乙烯类，聚亚烷基类；

聚酯类，聚醚类，聚酰胺类，聚酰亚胺类，聚丙烯酸酯类及其混合物。

用本发明中的方法制得的N－氧化多胺聚合物中，胺与N－氧化了的胺之比为10:1至1:1000000。但通过适当调节共聚合或N－氧化的程度，可以改变多胺N－氧化物的聚合物中胺氧化物的含量。胺与胺氧化物之比在2:3至1:1000000之间较好，在1:4与1:1000000之间更好，最好在1:7与1:1000000之间。这些聚合物包括无规共聚物和嵌段共聚物，其中的单体有两种类型，一种是胺N－氧化物；另一种要么是或者不是胺N－氧化物。聚合物中多胺N－氧化物中的胺氧化物单元的值PKa<10，PKa<7较好，PKa<6更好。

本发明的方法中所用的多胺聚合物本质上可以具有任何聚合程度。尽管在这里聚合程度并非关键因素，但优选可用于具有水溶液和悬浮染料能力的、在抑制染料转移的组合物中使用的那种N－氧化产品。

通常，本发明中所用的多胺聚合物的分子量一般在500到1000,000之间；在1000至50,000之间较好，在2000到30,000之间更好，最好在3000与20,000之间。

本发明所述的方法中：多胺聚合物是在水为溶剂或水为部分溶剂的溶液中，在重金属离子螯合剂，和从钨酸盐、钒酸盐、钼酸盐中选择催化量的一种特殊金属氧化物催化剂存在下，用有效量的过氧化氢处理的。

多胺聚合物在水为溶剂或部分溶剂的溶液中的含量，以水溶液或部分水溶液的重量计，在0.5%与40%之间更好。

多胺聚合物用有效量的过氧化氢处理，这里的有效量是指过氧化氢的量足够用于生成足量的N－氧化了的聚合物。虽然基本上要求所有的多胺聚合物均被氧化，但通常这一氧化反应的摩尔百分产率达到被N－氧化的多胺占70%以上就足够了，在80%以上更好，最好能大于90%。

有效量的过氧化物通常是指每摩尔多胺聚合物使用 1 至 10 摩尔过氧化氢较好，1 至 5 摩尔更好。

申请人已经发现对某些多胺聚合物，尤其是含咪唑基团的多胺聚合物，诸如聚乙烯咪唑，仔细地控制氧化过程以防止过度氧化非常重要。当使用这些多胺聚合物时，应注意过度氧化问题，每摩尔多胺聚合物使用过氧化氢的量 1 至 1.5 摩尔较好，1 至 1.2 摩尔更好。

本发明中的 N －氧化过程在重金属离子螯合剂存在条件下进行，加入重金属离子螯合剂的量占以水为溶剂或水为部分溶剂的反应液的重量百分比为 0.001%至 2%，0.01%至 1%较好，0.05 至 0.5%更好。

本方法中合适的重金属离子的螯合剂有有机膦酸酯（盐），例如胺亚烷基（烷烯膦酸酯），碱金属乙烷 1 －羟基二膦酸盐，次氮基三亚甲基膦酸酯。

上述的几种物质中优选二亚乙基三胺五聚(亚甲基膦酸酯)，六亚甲基二胺四聚(亚甲基膦酸酯)以及羟基－亚乙基 1,1 二膦酸盐。

这些磷酸酯（盐）化合物可以酸的形式或者与碱金属离子，碱土金属离子的络合物的形式参加反应，其中金属离子与磷酸酯（盐）化合物的摩尔比至少为 1:1 。这种络合物在 US-A-4, 259, 200 中已有描述。

按照本发明，其它适用的螯合剂包括次氮基三乙酸和多胺基羧酸，诸如乙二胺四乙酸，乙三胺五乙酸，乙二胺丁二酸，及它们的能溶于水的碱金属盐。尤其优选乙二胺－ N ， N’－丁二酸(EDDS) 或其碱金属，碱土金属盐及铵盐，或它们的混合物。例如优选的 EDDS 的钠盐有 Na_2EDDS 和 Na_3EDDS ，优选的 EDDS 镁络合物有 MgEDDS 与 Mg_2EDDS 。

另外其它适用于此方法的重金属离子的螯合剂有亚氨基二乙酸衍

生物，诸如在 EPA 317 542 和 EPA 399 133 中所述的 2 －羟乙基二乙酸或甘油基亚氨基二乙酸。

所用的重金属离子的螯合剂可以由上述几类螯合剂的混合物组成。

本发明的方法在以水为溶剂或水为部分溶剂的溶液中进行。水为部分溶剂时，合适的其它溶剂包括醇类，如甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、三级丁醇及它们的各种混合物。

溶液的 pH 值可以控制在适当范围，以使反应有令人满意的速度和产率。优选的 pH 值范围是 1 到 10 。

当采用钨酸盐作为金属氧化物催化剂时，合适的溶液 pH 指范围是 2 至 6 ，在 2 至 4 之间更好。当采用钼酸盐作为金属氧化物催化剂时，合适的溶液 pH 值范围 pH 值范围则是 3 至 7 ，在 4 至 6 之间更好。

反应过程的 N －氧化产物本身是酸性物质，因此反应中会降低反应液的 pH 值。所以无论采用钨酸盐或钼酸盐催化剂，当反应开始时，溶液的 pH 值最好接近上述所给定最宽 pH 值范围的上限。随着酸性的 N －氧化了的产物生成，溶液的 pH 值降低，但 pH 值不会低于最宽 pH 值范围的下限。

本发明的氧化过程是在有一定量的金属氧化物作催化剂的情况下进行的，金属氧化物催化剂选自钨酸盐，钼酸盐和钒酸盐。

钨酸盐是指三氧化钨（ WO_3 ），及其各种形式的盐，特别是能溶于水的季胺盐和碱金属钨酸盐，尤其是钨酸钠（ Na_2WO_4 ）和钨酸（ H_2WO_4 ）及其混合物。钼酸盐是指三氧化钼（ MoO_3 ），及其各种形式的盐，特别是能溶于水的季胺盐和碱金属钼酸盐，尤其是钼酸钠（ Na_2MoO_4 ）和钼酸（ H_2MoO_4 ）及其混合物。钒酸盐则是指五氧化二钒（ V_2O_5 ）及其各种形式的盐，特别是能溶于水的季胺盐和碱金属钒

酸盐，尤其是钒酸钠（ $NaVO_3$ ）。

这里的催化定量的金属氧化物催化剂是指催化剂的量足以使 N －氧化反应速率提高到合适程度，使本方法在工业规模上能有效地进行。通常，加了催化剂以后，反应速率应至少比不加催化剂快十倍。

一般说来，按以水为溶剂或水为部分溶剂的溶液总重量的百分比计，氧化物催化剂的量在 0.001%至 2%之间，在 0.01%至 1%之间较好，最好在 0.05%至 0.5%之间。

反应温度控制在合适的范围，以使反应能在令人满意的速率和产率下进行。通常反应采用的温度在 30 ℃至 100 ℃之间。

实例

实例 1　在本发明的一种过程中， 1 份聚左旋组氨酸（得自 Sigma ）加到含如下组成的溶液中:

0.07 份钨酸钠（得自 Merck(TM)）

0.24 份*DTPMP 溶液（ 26 % 活性）

以及 4.43 体积的过氧化氢溶液（ 30 % w/v 得自 Merck(TM)）

混合物的 pH 值用盐酸（ 15 % w/w ）从 7 左右调至 6 左右，然后将此混合物加热至 60 － 65 ℃（此时所有的固体均溶解），并保持 4 小时。

用淀粉/碘化钾试纸测试显示仍存在过量的过氧化物，溶液的 pH 值则已降至 4 左右。

一边搅拌，一边将此淡黄色的溶液加至 200 体积的丙酮中，以促使生成一种白色固体，然后将此白色固体过滤，洗涤并干燥。

将干燥后的固体重新溶于水（ 4.7 体积），并将溶液的 pH 值从大约 5 调整到大约 1 － 2 （用浓盐酸），此时有一种白色凝胶状的沉淀物生成。过滤除去沉淀物，边搅拌，也将溶液加至丙酮（ 200 体积）中，使再沉淀出 N －氧化了的产品，并进行过滤、洗涤和干燥。

质子核磁共振分析表明此产物是 100 %的 N －氧化了的物质。

实例 2　在本发明的如下过程中：10 份用聚合方法制备的 10 %的聚 4 －乙烯基吡啶在 50:50 三级丁醇/水（得自 Cassella(TM)）中的溶液被加至如下组成的溶液中:

0.08 份钨酸钠（得自 Merck(TM)）

0.36 份*DTPMP 溶液（26 %活性）

3.43 体积的过氧化氢溶液（30 % w/v　得自 Merck(TM)）

将此溶液的 pH 值从 7.1 调至 5.4（用浓盐酸）并回流加热 2 小时至一种淡黄色的粘稠油状物分离出来。再加入 3.43 体积的 30 % w/v 过氧化氢溶液，使这种粘性油状物溶解，然后将此混合物再回流加热 2 小时。

冷却后边搅拌，边将此溶液加至丙酮（200 体积）中至一种粘稠的黄色浆液分离出来。将上层清液倾出并用丙酮进一步处理此浆液直至生成一种淡黄色固体，然后将此固体过滤，洗涤、真空干燥。

质子核磁共振分析表明 80 %（摩尔）是 N －氧化了的产品。

实例 3　在本发明的如下过程中：1 份聚 4 －乙烯基吡啶（固体，得自 Cassella(TM)）加至含如下组成的溶液中:

0.086 份钨酸钠

0.36 份*DTPMP 溶液（26 %活性）

5.7 体积的过氧化氢溶液（30 % w/v　得自 Merck(TM)）

1.9 体积的乙醇。

此混合物在 60 － 65 ℃下保温 4 小时，然后冷却，再加至丙酮（200 体积）中，沉淀出淡黄色固体。此固体经过滤分离出来，用丙酮洗涤并在真空下干燥。

质子核磁共振分析表明其中 90 %（摩尔）以上是 N －氧化的产物。

*DTPMP = 二亚乙基三胺五（亚甲基膦酸）的钠盐

实例 4　在本发明的如下过程中：有含如下组成的溶液

0.08 份带 2 水合钼酸钠（得自 Merck(TM)）

0.095 份的乙二胺四乙酸二钠盐（得自 Merck(TM)）

5.71 体积的过氧化氢溶液（ 30 % w/v　得自 Merck(TM)）

加入 5.71 体积乙醇，并向此暗红色溶液中加入：

1.0 份聚 4 - 乙烯基吡啶（固体得自 Cassella(TM)）配制而得。

将此混合物加热至 60 - 65 ℃，此时固体物质溶解且生成 pH 值约 6-7 的红色溶液。

在 60 - 65 ℃下经 1.5 小时，红色逐渐褪为淡黄色，然后再加入一半（ 2.86 体积）的过氧化氢溶液。

再过 45 分钟后又加入一半（ 2.86 体积）的过氧化氢溶液，然后再过 60 分钟再加一次使重新产生红色。

在红色物质存在下，保持 60 - 65 ℃共 4.25 小时。此溶液（ pH 值约为 6 ）经冷却，然后边搅拌，边加入到丙酮（ 150 体积）中。将上层清液倾出，残余的黄色粘稠固状物再与丙酮混合，经重力过滤，丙酮洗涤并真空干燥。

270MHz 质子核磁共振分析表明其中 81 %（摩尔）产物是 N - 氧化了的物质。