



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104843659 B

(45)授权公告日 2017. 07. 21

(21)申请号 201510188632.X

托马斯·P·莎茜

(22)申请日 2011.12.19

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司  
11287

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104843659 A

代理人 刘锋

(43)申请公布日 2015.08.19

(51)Int.Cl.

C01B 21/14(2006.01)

(30)优先权数据

61/425,565 2010.12.21 US

(56)对比文件

CN 101910057 A,2010.12.08,权利要求3.

US 5171833 A,1992.12.15,权利要求1.

WO 2006/093588 A1,2006.09.08,权利要求

(62)分案原申请数据

201180058722.7 2011.12.19

1.

(73)专利权人 氰特科技股份有限公司

地址 美国特拉华州

审查员 姚星

(72)发明人 莫里斯·卢埃林

艾伦·S·罗森博格

华琳·托尼·陈

里诺·G·麦格罗科

权利要求书1页 说明书12页

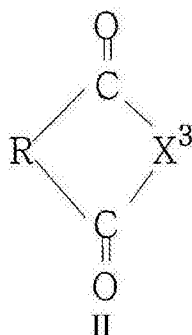
(54)发明名称

从羟胺溶液中去除肼的工艺

(57)摘要

本申请涉及从羟胺溶液中去除肼的工艺。本发明具体涉及通过用清除剂处理含肼的羟胺游离碱来降低或消除所述羟胺游离碱中的肼的量的工艺和因此获得的羟胺游离碱,以及其用于制造含氧肟酸化聚合物的微分散液以供用作拜耳工艺(Bayer process)中的絮凝剂的用途。

1. 一种用于降低含肼的羟胺游离碱中的肼的量的方法,所述方法包含用选自式II化合物的清除剂处理所述羟胺游离碱



其中

$X^3$ 是选自:O、NR'、S或PR',其中R'是选自:H、OH、碱金属、NR<sup>IV</sup><sub>2</sub>或烷基,其中每一个R<sup>IV</sup>是独立地选自:H或任选地经取代的烃基;

R是选自:

CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>,其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立地选自:H或任选地经取代的烃基,其中R<sup>1</sup>与R<sup>2</sup>还可以一起形成任选地经取代的环;

R<sup>3</sup>C=CR<sup>4</sup>,其中R<sup>3</sup>与R<sup>4</sup>一起形成任选地经取代的环;以及

R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>C-CR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>,其中R<sup>5</sup>与R<sup>7</sup>一起形成任选地经取代的环,且其中R<sup>6</sup>和R<sup>8</sup>各自独立地选自:H或任选地经取代的烃基。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述清除剂是选自由以下组成的群组的成员:

式II化合物,其中 $X^3$ 是O、NH或N-OH。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述清除剂是选自式II化合物,其中R是a) CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>,其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立地选自:H或烷基;或b) R<sup>3</sup>C=CR<sup>4</sup>,其中R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>一起形成任选地经取代的芳香环系统。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述清除剂是选自至少一个从由以下各物组成的群组中选出的成员:邻苯二甲酰亚胺;在芳香环上携带一个或多个供电子基团的经取代的邻苯二甲酰亚胺;N-取代的邻苯二甲酰亚胺;以及苯均四酸二酰亚胺。

5. 根据权利要求1、2或4所述的方法,其中用所述清除剂处理所述羟胺游离碱是在5℃到90℃的温度下进行。

6. 根据权利要求1、2或4所述的方法,其中所使用的清除剂的量为0.5到200摩尔/摩尔存在于所述羟胺游离碱中的肼。

## 从羟胺溶液中去除肼的工艺

[0001] 本申请是申请日为2011年12月19日,申请号为201180058722.7、发明名称为“从羟胺溶液中去除肼的工艺”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种从羟胺和经过纯化的羟胺溶液中去除肼的工艺。

### 背景技术

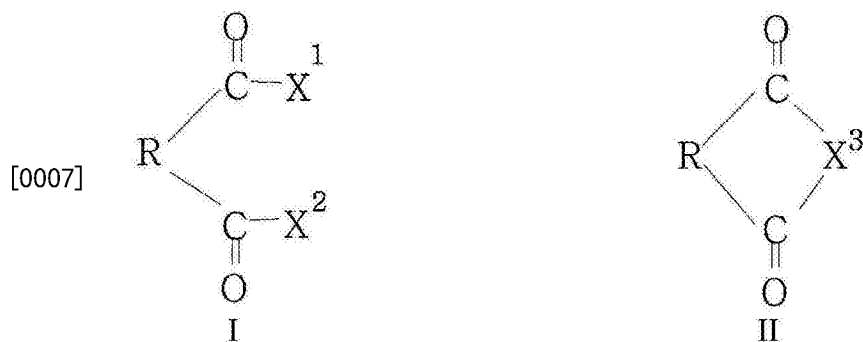
[0003] 羟胺用于许多应用中;例如,如US 4,767,540和US 6,020,418中所述用于制造氧肟酸化聚丙烯酰胺。羟胺溶液可以呈羟胺盐(尤其是硫酸盐和氯化物盐)或羟胺游离碱形式从市面购得。羟胺游离碱意味着 $\text{NH}_2\text{-OH}$ 。羟胺游离碱可从市面购得,例如呈50%水溶液形式。

[0004] 然而,申请人已发现当聚丙烯酰胺油包水微分散液与市售羟胺游离碱反应时,所得氧肟酸化聚合物展现低溶液粘度,由此使得所述氧肟酸化聚合物在拜耳工艺中作为絮凝剂时无效。申请人已发现,市售羟胺游离碱溶液含有一些大概呈杂质形式的肼,并且这种肼是产生溶液粘度较低的氧肟酸化聚合物的原因。对不同批次的50%羟胺游离碱水溶液的分析显示,肼含量以溶液计在500到1200ppm范围内或相对于羟胺在1000到2400ppm范围内。

### 发明内容

[0005] 申请人已发现这些问题可以通过利用含较少肼的羟胺游离碱来消除。

[0006] 本发明因此涉及一种降低含肼的羟胺游离碱中的肼的量的工艺,所述工艺是通过用选自式I和/或式II化合物的清除剂处理所述羟胺游离碱来实现:



[0008] 其中

[0009]  $\text{X}^1$ 和 $\text{X}^2$ 各自个别地为H、OH、 $\text{NR}^{\text{II}}$ 、 $\text{OR}^{\text{II}}$ 、SH、卤化物或任选地经取代的烃基,其限制条件为 $\text{X}^1$ 和 $\text{X}^2$ 不都为OH基团,其中每一个 $\text{R}^{\text{II}}$ 个别地为H或任选地经取代的烃基, $\text{R}^{\text{II}}$ 为任选地经取代的烃基,其中两个 $\text{R}^{\text{II}}$ 基团还可以形成任选地经取代的环系统;或 $\text{R}^{\text{II}}$ 为碱金属(尤其是Na)或 $\text{NR}^{\text{V}}$ ,其中每一个 $\text{R}^{\text{V}}$ 个别地为H或任选地经取代的烃基;

[0010]  $\text{X}^3$ 为O、 $\text{NR}^{\text{IV}}$ 、S或 $\text{PR}^{\text{IV}}$ ,其中 $\text{R}^{\text{IV}}$ 为H、OH、碱金属(尤其是Na或K)、 $\text{NR}^{\text{IV}}$ 或烷基,其中每一个 $\text{R}^{\text{IV}}$ 个别地为H或任选地经取代的烃基; $\text{R}$ 为 $\text{CR}^1\text{R}^2$ ,其中 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 各自独立地为H或任选地经取代的烃基,其中 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 还可以形成任选地经取代的环;或 $\text{R}$ 为 $\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4$ ,其中 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 一起形成

任选地经取代的环,优选为任选地经取代的芳香环;或R为 $R^5R^6C-CR^7R^8$ ,其中 $R^5$ 和 $R^7$ 一起形成任选地经取代的环,并且 $R^6$ 和 $R^8$ 各自独立地为H或任选地经取代的烃基,其限制条件为 $R^1$ 可以与 $X^1$ 形成环系统。

[0011] 烃基意味着来源于烃(即,包含碳和氢的化合物)的单价基团且包括脂肪烃(例如烷基、烯基),以及环状化合物(例如脂环化合物和芳香化合物),以及其组合。经取代在本发明中意指一个或一个以上氢或者一个或一个以上碳原子被例如卤素、硝基、酰亚胺基、羟基、氧原子、硫原子、羧基、醚基等另一原子或基团置换的烃基。任选地经取代意指未经取代和经取代的部分。

[0012] 本发明进一步涉及含有小于500ppm胼并且含有小于1当量副产物盐/当量羟胺的羟胺游离碱溶液。副产物盐意指利用例如氢氧化钠等碱来中和例如羟胺硫酸盐、亚硫酸盐、磷酸盐、氯化物、乙酸盐、丙酸盐等羟胺盐而产生的任何盐。

## 附图说明

### 具体实施方式

[0013] 本发明中所使用的羟胺游离碱一般以水溶液形式使用,所述水溶液一般含有约50重量%或小于50重量%羟胺游离碱。

[0014] 清除剂更优选是选自式I化合物,其中 $X^1$ 和 $X^2$ 各自个别地为包含1到6个碳原子的烷基,更优选为甲基或乙基;或 $OR''$ ,其中 $R''$ 为包含1到6个碳原子的烷基,更优选为甲基或乙基,或两个 $R''$ 基团可以连接形成环;或 $NR''_2$ ,其中每一个 $R''$ 个别地为H或包含1到6个、更优选为1到4个碳基团的烷基。

[0015] 清除剂更优选是选自式II化合物,其中 $X^3$ 为O、NH或N-OH。

[0016] 清除剂更优选是选自式I和/或式II化合物,其中R为 $CR^1R^2$ ,其中 $R^1$ 和 $R^2$ 各自独立地为H或烷基;或 $R^3C=CR^4$ ,其中 $R^3$ 和 $R^4$ 一起形成任选地经取代的芳香环系统。

[0017] 清除剂更优选是选自式I和/或式II化合物,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^6$ 和 $R^8$ 各自独立地为H或包含1到6个、更优选为1到4个碳基团的烷基,尤其是甲基和乙基。

[0018] 清除剂更优选是选自式I和/或式II化合物,其中 $R^3$ 和 $R^4$ 一起形成任选地经取代的芳香环系统。芳香环上的取代基可选自含有1到6个碳原子的烷基、硝基和酰亚胺基。

[0019] 式II化合物优选为R是 $R^3C=CR^4$ 的化合物。

[0020] 清除剂优选是选自以下各物的群组:邻苯二甲酰亚胺;在芳香环上携带一个或一个以上基团的经取代的邻苯二甲酰亚胺,例如4-甲基邻苯二甲酰亚胺和4-硝基邻苯二甲酰亚胺;在N原子上携带烷基或羟基的经取代的邻苯二甲酰亚胺,例如N-羟基邻苯二甲酰亚胺,或邻苯二甲酰亚胺的盐,例如钾或钠盐;1,3二酮,例如乙酰丙酮;在2碳上具有烷基取代的1,3二酮,例如3-甲基-2,4-戊二酮;在2位任选地经取代的1,3酮酯,例如乙酰乙酸乙酯和2-甲基乙酰乙酸乙酯;苯均四酸二酰亚胺、邻苯二甲酸酐、酞酰氯和酞氨酸。清除试剂更优选是选自以下各物的群组:邻苯二甲酰亚胺;在芳香环上携带一个或一个以上供电子基团的经取代的邻苯二甲酰亚胺,例如4-甲基邻苯二甲酰亚胺;N-取代的邻苯二甲酰亚胺,例如N-羟基邻苯二甲酰亚胺;在2碳上具有烷基取代的1,3二酮,例如3-甲基-2,4-戊二酮;苯均四酸二酰亚胺。最优选的是邻苯二甲酰亚胺、4-甲基邻苯二甲酰亚胺、N-羟基邻苯二甲酰亚

胺、3-甲基-2,4-戊二酮以及苯均四酸二酰亚胺。

[0021] 用清除剂处理羟胺游离碱可以在一般为约5℃到约90℃,优选为约10℃到约80℃,更优选为约15℃到60℃,最优选为约15℃到40℃的任何温度下进行。

[0022] 用清除剂进行处理一般是在羟胺游离碱用于所述应用之前进行。应用清除剂的适宜场所为存储容器中,尤其是当使用在环境条件下适用的清除剂时。用清除剂进行处理还可以在合适的容器中进行,其中可以应用加热或冷却并且可以充分混合。

[0023] 清除剂的量一般为至少0.5摩尔/摩尔存在于羟胺游离碱中的肼。清除剂的量/每摩尔所存在的肼可以较高。对于羟胺中的肼含量已经较低(例如50ppm或小于50ppm)的那些情况,清除剂的量可以高达500摩尔/摩尔肼。清除剂的量通常低于200摩尔/摩尔存在于羟胺中的肼。清除剂的量的范围根据肼的摩尔数优选为约1到约25摩尔,更优选为约1摩尔到约10摩尔,并且最优选为约1到约5摩尔。

[0024] 处理所需的时间将取决于所使用的清除剂、量以及温度,并且可以在约1分钟到数周范围内。所述时间通常为约1分钟到1周。处理时间优选为约10分钟到10小时,更优选为约10分钟到5小时,并且最优选为约20分钟到3小时。

[0025] 根据本发明的工艺可以包含进一步处理或纯化羟胺游离碱的其它步骤。因此可以通过任何合适的手段从羟胺游离碱溶液中分离出用清除剂处理羟胺游离碱期间所形成的杂质和/或其它反应产物。或者,用清除剂处理之后所获得的羟胺游离碱可以在不分离所获得的反应产物的情况下依原样使用。可以通过加入水或其它溶剂来稀释羟胺游离碱溶液,或可以例如通过蒸馏来浓缩。

[0026] 根据本发明的工艺尤其可用于处理含有以羟胺游离碱计多于50ppm,即多于100ppm,即多于200ppm,即多于500ppm肼的羟胺游离碱溶液。以羟胺游离碱计,肼的量通常不超过10%。

[0027] 根据本发明的工艺允许获得含有较低肼含量的羟胺游离碱溶液。特别是,根据本发明的工艺允许获得含有小于500ppm,更具体来说小于200ppm,即小于100ppm、小于50ppm、小于20ppm的肼的羟胺游离碱溶液。根据本发明的工艺允许获得实质上不含肼的羟胺游离碱。除非以不同的方式陈述,否则本文所提到的肼的量是以羟胺的总量计。本发明进一步涉及通过根据本发明的工艺获得的含有小于500ppm的肼的羟胺游离碱溶液。

[0028] 本发明进一步涉及含有小于500ppm的肼的羟胺游离碱溶液。特别是,本发明涉及含有小于500ppm、优选小于200ppm(即小于100ppm、小于50ppm、小于20ppm)的肼并且含有小于1当量副产物盐/当量羟胺的羟胺游离碱溶液。副产物盐意欲表示利用例如氢氧化钠等碱来中和例如羟胺硫酸盐、亚硫酸盐、磷酸盐、氯化物、乙酸盐、丙酸盐等羟胺盐而产生的任何盐。羟胺游离碱一般含有小于0.5重量%、优选小于0.1重量%的盐。羟胺游离碱更优选实质上不含副产物盐。因此,本发明放弃通过用例如氢氧化钠等碱来中和例如羟胺硫酸盐或羟胺氯化物等羟胺盐而获得且其中通过这种中和作用形成的盐仍存在于溶液中的含羟胺游离碱的羟胺游离碱溶液。

[0029] 根据本发明的羟胺游离碱溶液可以用于若干种目的,例如用于电子行业,例如用于预清洗印刷电路板;用于化学反应,例如用作还原剂或用于由醛和酮合成肼。根据本发明的羟胺游离碱溶液特别适用于制备氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液。它们允许获得与从现有技术中已知的以羟胺盐为起始物制备的那些微分散液相比浓度更高的氧肟酸化

乙烯基聚合物油包水微分散液。

[0030] 本发明因此进一步涉及一种制造含有至少一种氧肟酸化聚合物的微分散液的方法,所述方法包含使以下两者反应:a)包含油和乳化剂的连续相以及包含乙烯基聚合物的不连续水相的油包水微分散液,所述乙烯基聚合物含有一个或一个以上会与羟胺反应的侧位官能团;与b)根据本发明的羟胺游离碱。

[0031] 根据本发明的方法允许获得实质上不含副产物盐的含氧肟酸化聚合物的微分散液。本发明因此涉及一种包含至少一种氧肟酸化乙烯基聚合物和小于1当量副产物盐/当量存在于聚合物上的氧肟酸基团的微分散液以及使用这种微分散液的不同应用和工艺。

[0032] 本发明更特别涉及一种从氧化铝回收工艺中去除悬浮固体的工艺,其中使用根据本发明的或根据本发明方法获得的氧肟酸化聚合物微分散液。

[0033] 可用于本发明的乙烯基聚合物的实例为含有会与羟胺反应的侧位官能团的那些乙烯基聚合物,即由例如以下等乙烯基单体产生的那些乙烯基聚合物:不饱和酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等;酸酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸叔丁酯以及相应的甲基丙烯酸酯;甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯;丙烯酸二甲基氨基乙酯和其季盐;巴豆酸甲酯;顺丁烯二酸酐和其酯的聚合物等;腈聚合物,例如由丙烯腈等产生的那些腈聚合物;酰胺聚合物,例如由丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等产生的那些酰胺聚合物。以上乙烯基单体还可以与彼此或与任何其它阴离子、阳离子或非离子单体或其混合物共聚。

[0034] 优选的乙烯基聚合物为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的(共)聚合物。术语(共)聚合物意指以上提到的单体的均聚物以及共聚物,以及与不含会与羟胺反应的侧位官能团的其它单体(例如苯乙烯)的共聚物。最优选的是丙烯酰胺、丙烯酸和/或丙烯酸酯的(共)聚合物。特别优选的是丙烯酰胺的(共)聚合物。适合氧肟酸化的含酯基的聚合物还可以通过用烷基化剂(例如硫酸二甲酯或氯甲烷)使羧酸基团酯化来获得。例如,可以通过丙烯酸残基的共聚或聚合后酯化来引入丙烯酸酯。

[0035] 可用于本发明工艺中的乙烯基聚合物一般具有高分子量。优选地,乙烯基聚合物具有至少 $1 \times 10^6$ 、更优选为至少 $5 \times 10^6$ 且最优选为至少 $10 \times 10^6$ 的重量平均分子量。

[0036] 如本发明中所使用的术语微分散液打算包括例如微乳液、乳液、微悬浮液等任何形式。

[0037] 例如可有效提供具有适当平均直径的含单体的微液滴并且防止所得含乙烯基聚合物的微液滴发生不利聚集的任何乳化剂都可用于根据本发明的工艺中,所述含乙烯基聚合物的微液滴的平均直径尺寸一般在约0.02到约50微米范围内,优选为约0.1到约10微米,并且更优选为约0.2到约5微米。这些乳化剂使得氧肟酸化乙烯基聚合物的微分散液仍然自由流动,即,不会经历以下情况:胶凝聚合物溶液微液滴聚集,从而使它变得不能够流动,例如在最坏的情况下,固化为胶凝块。

[0038] 在制备欲氧肟酸化的乙烯基聚合物的这种油包水微分散液时可用于这些目的合适乳化剂包括乙氧基化脂肪胺;脂肪酸的烷醇酰胺;咪唑-脂肪酸反应产物;烷醇胺-脂肪酸缩合产物;脱水山梨醇脂肪酯等等。优选地,选择的乳化剂引起形成并维持尺寸在约0.02到约50微米范围内的含聚合物的微液滴。

[0039] 可取的做法是向欲氧肟酸化的乳液中加入附加量的相同或不同的乳化剂,以便在氧肟酸化程序期间维持其完整性,即,在氧肟酸化反应期间和之后必须保持乳液稳定且无

凝胶。

[0040] 任何已知的烃油都可用于形成欲氧肟酸化的聚合物的微分散液,包括异石蜡、正链烃或环烃,例如苯、二甲苯、甲苯、燃料油、煤油、无臭矿油精以及其混合物。

[0041] 微分散液中水相与烃相的比率优选在约0.5到约3.5:1范围内,并且更优选接近2.5:1。

[0042] 用于形成前体乙烯基聚合物微分散液的程序在所述领域中众所周知,并且可以从教导制造所述微分散液的美国专利4,521,317和4,147,681中的任一者中获得。

[0043] 在制造含有至少一种氧肟酸化聚合物的微分散液的方法中,羟胺游离碱一般含有小于500ppm、优选小于200ppm、更优选小于100ppm并且最优选小于20ppm的胂。特别优选的是实质上不含胂的羟胺。胂的量是以羟胺的总量计。

[0044] 本发明中所使用的羟胺游离碱一般以水溶液形式使用,所述水溶液一般含有约50重量%或小于50重量%的羟胺游离碱。

[0045] 在根据本发明的方法中,羟胺游离碱优选与例如氢氧化钾、氢氧化钠、氨水等或其任何混合物等碱结合使用。优选的碱是氢氧化钠。所使用的碱的量优选为至少相当于中和氧肟酸化聚合物上所存在的所得氧肟酸基团所需的量(以摩尔计)。更优选使用超过中和所得氧肟酸基团所需的量的碱。最优选使用与中和所得氧肟酸基团所需的最小值相比过量约5%以上。

[0046] 氧肟酸化反应可以在约5°C到约90°C,优选为约15°C到约60°C,更优选为约15°C到40°C的温度下进行。

[0047] 可用于本文的氧肟酸化程度,即,聚合物中的氧肟酸单元的浓度,以所有单体单元计可以在约1摩尔%到约100摩尔%,优选为约5摩尔%到约75摩尔%,并且最优选为约10摩尔%到约65摩尔%范围内。可以与乙烯基聚合物上所存在的羟胺反应的其余官能团可能未反应,或可能经历进一步反应,例如与碱。当使用丙烯酰胺的(共)聚合物时,过量碱通常引起至少部件酰胺基水解,从而形成羧酸酯基。

[0048] 在本发明方法的一个优选实施例中,向羟胺游离碱中加入适于稳定乙烯基聚合物以防由于存在羟胺而降解的稳定剂。合适的稳定剂包括水溶性碱金属、碱土金属或硫代硫酸铵;2-巯基噻唑;2-巯基噻唑啉;二硫化秋兰姆(thiuram disulfide);硫脲;巯基烷醇。

[0049] 在根据本发明的方法中,将羟胺游离碱、过量碱以及优选稳定剂加入到呈水溶液或乳液形式的前体乙烯基聚合物微分散液中并且与之反应。优选使用呈溶液形式的化合物。乳液可以通过在例如上文所揭示的那些乳化剂存在的情况下将化合物的水溶液加入到任何上述油中来形成。可以使用与形成欲氧肟酸化的乙烯基聚合物微分散液所使用相同的乳化剂来形成羟胺乳液装料。也可以使用不同的乳化剂或乳化剂混合物。然而,优选存在乳化剂的结果为使得羟胺溶液成为前体微分散液的水相,并且最终的氧肟酸化乙烯基聚合物分散液稳定且无凝胶。优选用油和乳化剂将水溶液均质化;然而,可以通过仅搅拌所述组分来获得可用的粗制乳液。或者,羟胺、过量碱和稳定剂可以直接加入到前体乙烯基聚合物微分散液中,可以在搅拌下向其中加入附加油和乳化剂,只要满足上述准则即可。更进一步,每一种个别组分,即,羟胺、过量碱以及稳定剂,可以形成个别乳液并且照这样加入到前体乙烯基聚合物微分散液中。

[0050] 如所述领域中已知,氧肟酸化程度是通过所加入的羟胺试剂与前体乙烯基聚合物

主链反应性基团的比率来控制。本发明方法获得极高的羟胺转化率。氧肟酸化程度可以通过碳-13核磁共振光谱法来测定并且在本文中以摩尔%列出。

[0051] 氧肟酸化乙烯基聚合物相对摩尔重量可以通过确定稀聚合物溶液于体积摩尔浓度氯化钠中的粘度来测定。如本文所使用的溶液粘度(SV)是在25℃下使用具有UL适配器的布氏粘度计(Brookfield viscometer)在60rpm下对处于1M NaCl中的0.1% (以前体聚合物计) 聚合物溶液进行测定。UL适配器为与针对低粘度流体(<20mPa·s)的布氏LV粘度计一起使用的适配器;这种适配器由杯体和以仅约1mm间隙装进杯体中以便测量粘度的心轴组成。在60rpm下测量粘度的极限是10mPa·s。对于SV大于10的那些聚合物,测量是在30rpm下进行,并且使用以下关系将所获得的值转化成在60rpm下的值: $SV = e^{\{1n30rpm粘度 - 0.162\}}$ 。SV以mPa·s列出。溶液粘度是与氧肟酸化聚合物的分子量相关的量度。溶液粘度与聚合物分子量之间的关系可以通过尺寸排阻色谱法、光散射以及所属领域的技术人员已知的其它技术测定。根据本发明的方法允许获得溶液粘度高于约2.0mPa·s,特别是至少10mPa·s的氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液。已知所述聚合物为非常有效的絮凝剂,尤其是在拜耳工艺中。所述聚合物还可以用于许多其它应用。

[0052] 根据本发明的方法允许获得盐含量较低,特别是小于1当量副产物盐/当量存在于聚合物上的氧肟酸基团的氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液。根据本发明的方法允许获得盐含量较低,特别是副产物盐低于0.5重量%,例如低于0.1重量%的乙烯基聚合物油包水微分散液。所述油包水微分散液实质上不含如上文所定义的副产物盐。

[0053] 根据本发明的方法允许获得氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液,与从现有技术中已知的以羟胺盐为起始物制备的氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液相比,所述微分散液具有较高浓度。

[0054] 因此,本发明进一步涉及可通过如上文所描述的根据本发明的方法获得和通过如上文所描述的根据本发明的方法获得的氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液。

[0055] 本发明因此涉及氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液,所述微分散液包含至少一种氧肟酸化乙烯基聚合物和小于1当量副产物盐/当量存在于聚合物上的氧肟酸基团。乙烯基聚合物油包水微分散液一般含有小于0.5重量%,例如小于0.1重量%的副产物盐。所述油包水微分散液更优选实质上不含如上文所定义的副产物盐。

[0056] 本发明因此涉及氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液,所述微分散液包含以氧肟酸化之前的乙烯基聚合物计为至少18重量%、优选为至少20重量%的聚合物。氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液中的聚合物的重量%是以合成中所使用的乙烯基聚合物的重量和加入到反应混合物中的所有其它反应物、化合物、油以及水的总重量计。

[0057] 根据本发明的氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液一般具有高于约2.0mPa·s、特别是至少10mPa·s的溶液粘度。

[0058] 根据本发明的氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液一般为稳定的无凝胶油包水微分散液,其包含1) 烃油和可有效防止含聚合物的微液滴发生不利聚集的乳化剂的连续相;和2) 包含含氧肟酸化乙烯基聚合物的微液滴的不连续相。

[0059] 所述微分散液的其它特征已描述于与本发明方法有关的上文中。优选的氧肟酸化乙烯基聚合物是丙烯酰胺的(共)聚合物,更优选的是具有高于约1,000,000的分子量者。以聚合物中的单体单元计,聚合物的氧肟酸基团含量优选为至少5摩尔%。氧肟酸基团含量更

优选为5摩尔%到约75摩尔%，并且最优选为约10%到约65%。

[0060] 本发明的氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液可以直接溶解于水中以形成可用作例如絮凝剂的水溶液。另外，必要时或需要时可以向微分散液或加入微分散液的稀释水中加入破乳剂(breaker emulsifier)，以便帮助逆转微分散液并且由此改善溶解特征。另外，可以从微分散液中分离呈干粉末形式的氧肟酸化乙烯基聚合物，例如通过在非溶剂中沉淀或通过干燥。本发明的氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液还可以用于制备如W02006/093588中所述的水包油包水微分散液。

[0061] 本发明的氧肟酸化乙烯基聚合物油包水微分散液特别可用于用作絮凝剂，特别是在拜耳工艺中。本发明进一步涉及一种用于从包含悬浮固体的工业工艺物流中絮凝并且分离悬浮固体的工艺，其中使用根据本发明或根据本发明方法获得的氧肟酸化聚合物微分散液。可以将氧肟酸化聚合物微分散液直接加入到工艺物流中，或可以首先稀释或溶解于水中，然后加入到工艺物流中。或者，可以形成如W02006/093588所述的水包油包水微分散液并且加入到工艺物流中。工业工艺物流可以是需要从其中分离固体的任何物流。优选这种工艺物流是拜耳工艺物流，例如含红泥或三水合氧化铝固体的工艺物流。

#### [0062] 实例

[0063] 以下实例显示本发明的独特性质。在下文的实例中，使用以下分析方法：

[0064] 羟胺游离碱中的肼含量的测定是根据G.W. 瓦特和J.D. 克里斯普，分析化学，24，2006 (1952) (G.W.Watt和J.D.Chrisp, Analytical Chemistry, 24, 2006 (1952)) 的方法来测定。所采用的显色试剂具有以下组成：对二甲氨基苯甲醛，0.4g；乙醇，20.0ml；以及浓盐酸，2.0ml。一般将50%羟胺游离碱溶液1:10稀释以供分析。向10ml容量瓶中放入2ml显色试剂和50μl经过稀释的羟胺游离碱溶液以及去离子水直到标记处。振荡烧瓶并且允许静置至少10分钟以确保颜色形成。在454nm波长下测量吸收率，并且根据校正曲线计算肼浓度。为了获得约1ppm肼浓度下限，将25μl未经稀释的样品与4ml显色试剂一起使用。重要的是，使用足够的对二甲氨基苯甲醛来与样品中的肼和羟胺反应，以便获得适当的颜色反应。

[0065] 氧肟酸化程度可以通过碳-13核磁共振光谱法来测定，并且在本文中以摩尔%形式列出。

#### [0066] 实例1：制备羟胺游离碱

[0067] 将1.0g酞氨酸(97%纯度，奥德里奇(Aldrich))加入到含50%羟胺游离碱(可购自奥德里奇)、含650ppm肼(以羟胺HA计为1300ppm)的20g水溶液中。在60℃下将溶液搅拌4小时。在处理之后，据测定，羟胺游离碱溶液中的肼含量接近0ppm。

#### [0068] 实例2：使用经酞氨酸预处理的羟胺游离碱制备氧肟酸化聚丙烯酰胺微分散液

[0069] 按照美国专利第4,587,306号(维欧(Vio))中的教示来制备具有31.83%聚合物固体的极高分子量( $\geq 15,000,000$ )油包水逆聚丙烯酰胺微分散液。如下文中所述将这种微分散液用于制备氧肟酸化聚合物微分散液。将263.2g聚丙烯酰胺微分散液、31.5g石蜡油以及1.75g乙氧基化脂肪胺乳化剂装入反应器中。搅拌所述微分散液直到获得均质分散液。同时，在另一容器中通过混合16.65g如实例1中所获得的经预处理的羟胺游离碱溶液、1.0g去离子水以及9.3g硫代硫酸钠来制备用于将聚合物氧肟酸化的溶液。在搅拌的同时向此溶液中缓慢装入86.43g 50%氢氧化钠溶液。在加入氢氧化钠期间将温度控制在30℃以下。为了进行氧肟酸化，经16分钟将氧肟酸化溶液缓慢加入到反应器中的聚丙烯酰胺微分散液中。

装入氧肟酸化溶液之后15分钟,装入3.4g乙氧基化壬基苯酚表面活性剂。30分钟之后,加入2.5g 30%氢硫化钠溶液,并且将微分散液再搅拌1小时以完成反应。氧肟酸化聚丙烯酰胺产物具有20.15重量%聚合物固体(以聚丙烯酰胺计)。所得稳定无凝胶微分散液在1天之后具有11.1mPa·s的溶液粘度(SV)并且在1周之后具有9.5mPa·s的溶液粘度。

[0070] 本实例显示,可以通过使用经过酞氨酸处理的羟胺游离碱溶液来制备具有大于20重量%聚合物固体的稳定高分子量氧肟酸化聚合物微分散液。这显著高于现有技术中所描述的氧肟酸化聚合物分散液。再现了US 6,020,418的现有技术实例3:氧肟酸化聚合物分散液具有16重量%聚合物固体(以聚丙烯酰胺计)。

[0071] 对照实例3

[0072] 进行与实例2中相同的工艺来制备本对照实例。唯一的不同在于,使用未经处理的羟胺游离碱溶液来代替经过预处理的羟胺溶液。所得稳定无凝胶微分散液在1天之后具有2.5mPa·s的溶液粘度并且在1周之后具有2.8mPa·s的溶液粘度。本实例显示,在不用有效肼清除剂处理羟胺游离碱的情况下,所产生的氧肟酸化聚丙烯酰胺微分散液具有实质上较低的溶液粘度。

[0073] 实例4

[0074] 在室温下在搅拌下用0.1g苯均四酸二酰亚胺处理含50%羟胺游离碱、含约688ppm肼(以HA计为1376ppm)的水溶液。在1小时15分钟之后,溶液的肼含量为100ppm(以羟胺计为200ppm)。

[0075] 实例5和6

[0076] 在室温下在搅拌下用如表1中所示的不同反应物和不同时段来处理含50%羟胺游离碱(HA)、含约955ppm肼(以HA计为1910ppm)的20g水溶液。在处理之后,测量肼的量。

[0077] 表1

[0078]

| 反应物 | 反应物(g) | 温度(°C) | 时间 | 肼(ppm,以HA计) |
|-----|--------|--------|----|-------------|
|-----|--------|--------|----|-------------|

[0079]

|         |      |    |       |     |
|---------|------|----|-------|-----|
| 苯甲酰丙酮   | 1.2  | 20 | 7.5h  | 490 |
| 邻苯二甲酰亚胺 | 0.13 | 20 | 5.25h | 26  |

[0080] 实例7

[0081] 在表2中所示的条件下用邻苯二甲酰亚胺处理含970ppm肼(以HA计为1940ppm)的15g 50%羟胺游离碱水溶液(获自巴斯夫(BASF)),以研究以肼计的化学计量、时间以及温度对肼去除效率的作用。结果示于表2中。

[0082] 表2

[0083]

| 邻苯二甲酰亚胺(g) | 以肼计的当量数 | 温度(°C) | 时间(分钟) | 肼<br>(ppm, 以 HA 计) |
|------------|---------|--------|--------|--------------------|
| 0.2445     | 3.66    | 20     | 15     | 156                |
| 0.2445     | 3.66    | 40     | 15     | 12                 |
| 0.0815     | 1.22    | 20     | 45     | 292                |
| 0.0815     | 1.22    | 20     | 15     | 980                |
| 0.2445     | 3.66    | 20     | 45     | 14                 |
| 0.0815     | 1.22    | 40     | 15     | 418                |
| 0.0815     | 1.22    | 40     | 45     | 50                 |
| 0.2445     | 3.66    | 40     | 45     | 14                 |

[0084] 实例8和9

[0085] 重复实例7,但分别用3-甲基-2,4-戊二酮和酞氨酸替换邻苯二甲酰亚胺。结果示于表3和4中。

[0086] 表3

| [0087] | 3-甲基-2,4-戊二酮(g) | 以肼计的当量数 | 温度(°C) | 时间(分钟) | 肼<br>(ppm, 以 HA 计) |
|--------|-----------------|---------|--------|--------|--------------------|
|        | 0.190           | 3.66    | 20     | 15     | 440                |
|        | 0.190           | 3.66    | 20     | 45     | 172                |
|        | 0.063           | 1.22    | 40     | 15     | 982                |
|        | 0.190           | 3.66    | 40     | 15     | 310                |
|        | 0.063           | 1.22    | 40     | 45     | 1018               |
|        | 0.063           | 1.22    | 20     | 15     | 1214               |
|        | 0.190           | 3.66    | 40     | 45     | 310                |
|        | 0.063           | 1.22    | 20     | 45     | 1010               |

[0088] 表4

| [0089] | 酞氨酸(g) | 以肼计的当量数 | 温度(°C) | 时间(小时) | 肼<br>(ppm, 以 HA 计) |
|--------|--------|---------|--------|--------|--------------------|
|        | 0.4    | 8       | 60     | 4      | 356                |
| [0090] | 0.4    | 8       | 60     | 2      | 1170               |
|        | 0.8    | 16      | 20     | 4      | 1706               |
|        | 0.8    | 16      | 20     | 2      | 1688               |
|        | 0.4    | 8       | 20     | 4      | 1740               |
|        | 0.4    | 8       | 20     | 2      | 1734               |
|        | 0.8    | 16      | 60     | 4      | 12                 |
|        | 0.8    | 16      | 60     | 2      | 330                |

[0091] 表1、2、3和4显示,所使用的试剂是羟胺游离碱中所存在的肼的有效清除剂。

[0092] 实例10到24

[0093] 重复实例1,但用表5中所述的试剂和在表5中所述的处理条件下替换酞氨酸。在处理之后测量肼的残余量。

[0094] 表5

[0095]

| 实例  | 处理试剂                | 试剂浓度, 重量% | 处理条件          | 肼, (ppm, 以 HA 计) |
|-----|---------------------|-----------|---------------|------------------|
|     | 无                   | N/A       | N/A           | 1300             |
| 1   | 酞氨酸                 | 4.9%      | 4 小时, 60℃     | <2               |
| 10  | 顺-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酰亚胺 | 6.6%      | 6 小时, 60℃     | 798              |
| 11  | 乙酰环戊酮               | 5.6%      | 6 小时, 60℃     | 826              |
| 12  | 乙酰丙酮                | 4.5%      | 4 小时, 60℃     | 2                |
| 13C | 丁二酰亚胺               | 2.8%      | 2 小时, 60℃     | 1374             |
| 14  | 邻苯二甲酸酐              | 2.2%      | 1 小时, 60℃     | 2                |
| 15  | 乙酰乙酸乙酯              | 5.8%      | 6 小时, 60℃     | 660              |
| 16  | 2-甲基乙酰乙酸乙酯          | 6.6%      | 6 小时, 60℃     | 192              |
| 17  | 邻苯二甲酰亚胺             | 3.0%      | 3 小时, 60℃     | 0                |
| 18  | N-羟基邻苯二甲酰亚胺         | 6.1%      | 4 小时, 60℃     | 6                |
| 19  | 4-甲基邻苯二甲酰亚胺         | 6.0%      | 4 小时, 60℃     | 8                |
| 20  | 3-甲基-2,4-戊二酮        | 4.3%      | 4 小时, 60℃     | 38               |
| 21C | 邻苯二甲酸               | 5.0%      | 4 小时, 60℃     | 1154             |
| 22C | 2,5-己二酮             | 4.9%      | 4 小时, 60℃     | 1248             |
| 23  | 邻苯二甲醛               | 4.9%      | 4 小时, 60℃     | 858              |
| 24  | 邻苯二甲酰亚胺钾盐           | 4.0%      | 2 小时, 60℃     | 8                |
| 25  | 酞酰氯                 | 3.6%      | 2.5 小时, 5-60℃ | 2                |

[0096] 注意:实例13C、21C和22C为对照实例

[0097] 实例26到42和对照实例43

[0098] 实例26到42和对照实例43为如实例2中所述但使用经过表6中所述的试剂和在表6中所述的条件下预处理的市售羟胺游离碱溶液(最初包含以溶液计为650ppm或以羟胺计为1300ppm的肼)代替实例1的羟胺游离碱而制备的氧肟酸化聚丙烯酰胺微分散液。表6总结了在1天和1周之后对所得氧肟酸化聚合物微分散液测量的溶液粘度。

[0099] 表6

[0100]

| 实例  | 处理试剂                | 试剂浓度, 重量% | 处理条件       | 肼(ppm, 以 HA 计) | SV (1 天) | SV (1 周) |
|-----|---------------------|-----------|------------|----------------|----------|----------|
| 26  | 邻苯二甲酰亚胺             | 3.0%      | 3 小时, 50℃  | <2             | 12.9     | 12.2     |
| 27C | 顺丁烯二酰亚胺             | 5.0%      | 4 小时, 60℃  | NM             | 1.7      | 1.9      |
| 28  | 顺-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酰亚胺 | 6.6%      | 6 小时, 60℃  | 798            | 2.6      | 2.8      |
| 29  | 乙酰环戊酮               | 5.6%      | 6 小时, 60℃  | 826            | 2.4      | 2.6      |
| 30  | 乙酰丙酮                | 4.5%      | 4 小时, 60℃  | 2              | 7.5      | 8.1      |
| 31C | 丁二酰亚胺               | 2.8%      | 2 小时, 60℃  | 1374           | 2.1      | 2.2      |
| 32  | 邻苯二甲酸酐              | 2.2%      | 1 小时, 60℃  | 2              | 7.2      | 7.2      |
| 33  | 乙酰乙酸乙酯              | 5.8%      | 6 小时, 60℃  | 660            | 4.0      | 4.5      |
| 34  | 2-甲基乙酰乙酸乙酯          | 6.6%      | 6 小时, 60℃  | 192            | 7.7      | 7.8      |
| 35C | 顺丁烯二酸酐              | 2.6%      | 16 小时, 60℃ | NM             | 3.8      | 3.4      |
| 36  | N-羟基邻苯二甲酰亚胺         | 6.1%      | 4 小时, 60℃  | 6              | 10.4     | 9.9      |
| 37  | 4-硝基邻苯二甲酰亚胺         | 7.1%      | 4 小时, 60℃  | NM             | 10.3     | 9.9      |
| 38  | 4-甲基邻苯二甲酰亚胺         | 6.0%      | 4 小时, 60℃  | 8              | 12.6     | 12.3     |
| 39  | 3-甲基-2,4-戊二酮        | 4.3%      | 4 小时, 60℃  | 38             | 12.1     | 13       |
| 40C | 邻苯二甲酸               | 5.0%      | 4 小时, 60℃  | 1154           | 2.3      | 2.2      |
| 41C | 2,5-己二酮             | 4.9%      | 4 小时, 60℃  | 1248           | 2.3      | 2.2      |
| 42  | 邻苯二甲醛               | 4.9%      | 4 小时, 60℃  | 858            | 3.1      | 3.2      |
| 43  | 无                   | N/A       | N/A        | 1300           | 1.7      | 1.8      |

[0101] 注意:实例27C、31C、35C、40C以及41C为对照实例

[0102] 表6显示,经过足量正确选择性清除剂预处理的羟胺游离碱将允许获得较高(>4mPa·s,并且优选>10mPa·s)的溶液粘度。在所述表中,NM意味着未测量。顺丁烯二酰亚胺、丁二酰亚胺和顺丁烯二酸酐为不太胜任或不胜任的胍清除剂,并且获得较低溶液粘度。许多其它胍清除剂未以足以获得足够低的胍含量以便得到>10mPa·s的高溶液粘度的量使用,但确实将胍含量降低到足以使得溶液粘度高于未使用清除剂时的程度。

[0103] 实例44

[0104] 如实例2中所述制备具有31.83%聚合物固体的高分子量( $\geq 15,000,000$ )油包水逆聚丙烯酸酰胺微分散液。在另一容器中,加入15.72g在室温下用1%邻苯二甲酰亚胺预处理16小时的羟胺游离碱溶液、1.27g去离子水以及11.83g硫代硫酸钠。在搅拌的同时向此溶液中缓慢装入86.43g 50%氢氧化钠溶液,维持温度在30℃以下。经16分钟将此氧肟酸化溶液缓慢加入到反应器中的聚丙烯酰胺微分散液中。搅拌15分钟之后,装入3.4g乙氧基化壬基苯酚表面活性剂。30分钟后,加入2.5g 30%氢硫化钠溶液,并且将微分散液再搅拌1小时以完成反应。氧肟酸化聚丙烯酰胺产物具有20.19%聚合物固体(以聚丙烯酰胺计)。所得稳定无凝胶微分散液在1天之后具有13.3mPa·s的溶液粘度并且在3天之后具有12.8mPa·s的溶液粘度。

[0105] 实例45

[0106] 通过向水中加入256g铝酸钠、66g氢氧化钠以及40g碳酸钠以产生总计1000ml并且加热到100℃来制造合成拜耳液体。对于沉降测试而言,将红泥固体(获自在操作拜耳设施处通常排出到废料中的泥浆)与合成液体混合,一般得到含有约40g/l悬浮固体的浆液。使用打孔柱塞将稀释试剂混入刻度量筒中所含的浆液中,并且测量沉降固定距离的时间,以便可以计算絮凝固体的沉降速率。30分钟之后,获取上清液样品并且过滤;然后洗涤并干燥在过滤器上所收集到的固体,得到上清液澄清度的量度。

[0107] 在合成红泥浆中测试实例44中所制备的高固体氧肟酸化聚合物微分散液,并且与还含有3.35%用氢氧化钠中和羟胺硫酸盐而产生的硫酸钠的较低固体的氧肟酸化聚合物微分散液(以主链聚丙烯酰胺计16.7%聚合物固体,通过海特纳(Heitner)和瑞尔斯(Ryles)在US 6,608,137中所揭示的方法制备)相比较。结果示于下表中:

| [0108] | 所使用的氧肟酸化聚合物  | 原态剂量(g/t) | 沉降速率(m/h) | 溢出固体(g/l) |
|--------|--------------|-----------|-----------|-----------|
|        | 对照(16.7%聚合物) | 32.1      | 4.9       | 1.5       |
|        |              | 36.4      | 9.1       | 1.1       |
|        |              | 43.0      | 14.9      | 0.8       |
|        | 实例 44        | 26.8      | 6.4       | 1.0       |
|        |              | 30.3      | 8.9       | 0.8       |
|        |              | 35.7      | 12.7      | 0.7       |

[0109] 这些结果显示,与较低固体的对照产品相比,实例44的较高固体的氧肟酸化聚合物微分散液成比例地提供较高性能。

[0110] 实例46

[0111] 在实例46中,如实例2中所述,但使用含36.9%聚合物固体的极高分子量(>15,000,000)油包水逆聚丙烯酸酰胺微分散液来制备氧肟酸化聚丙烯酰胺。这种聚丙烯酰胺微分散液是通过在45℃下将将如实例2中所述的聚丙烯酰胺微分散液真空蒸馏5小时来获得。如实例2中所述进行氧肟酸化,但使用在40℃下经0.6%邻苯二甲酰亚胺预处理2小时的羟胺

游离碱溶液。最终产物为具有22.5重量%聚合物固体(以聚丙烯酰胺计)和10.5mPa·s的SV的稳定氧肟酸化聚合物微分散液。