

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2006 年 7 月 6 日 (06.07.2006)



(10) 国际公布号
WO 2006/069504 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 209/84 (2006.01) C07C 211/63 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2005/000614
- (22) 国际申请日: 2005 年 4 月 30 日 (30.04.2005)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200410103078.2
2004 年 12 月 31 日 (31.12.2004) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 南京理工大学 (NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市孝陵卫 200 号, Jiangsu 210094 (CN)。
- (72) 发明人; 及
(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 张跃军 (ZHANG, Yuejun) [CN/CN]; 中国江苏省南京市孝陵卫 200 号, Jiangsu 210094 (CN)。王海鹰 (WANG, Haiying) [CN/CN]; 中国江苏省南京市孝陵卫 200 号, Jiangsu 210094 (CN)。贾旭 (JIA, Xu) [CN/CN]; 中国江苏省南京市孝陵卫 200 号, Jiangsu 210094 (CN)。赵晓蕾 (ZHAO, Xiaolei) [CN/CN]; 中国江苏省南京市孝陵卫 200 号, Jiangsu 210094 (CN)。
- (74) 代理人: 南京经纬专利商标代理有限公司 (NANJING JINGWEI PATENT & TRADEMARK AGENCY CO. LTD.); 中国江苏省南京市长江后街 6 号, Jiangsu 210018 (CN)。

[见续页]

(54) **Title:** A PURIFICATION METHOD FOR THE CATIONIC MONOMER OF DIMETHYLDIALLYLAMMONIUM CHLORIDE WITH HIGH PURITY

(54) **发明名称:** 高纯度阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵的精制方法

(57) **Abstract:** This invention relates to a purification method for the cationic monomer of dimethyldiallylammonium chloride with high purity, which comprise the steps: (a) determining the volatile and nonvolatile components and their contents in the cationic monomer solution to be treated by chromatographic analysis; (b) charging the cationic monomer solution to a vessel and adding NaOH solution with stirring upon cooling to give free amines; (c) adding water to adjust the monomer content in the solution to be 35-55 %, and subjecting the resulting solution to vacuum distillation in two temperature ranges, the distillate is recycled after adsorption with water and the residue is treated by vacuum filtration or centrifugation to remove the precipitated NaCl; and (d) adding water into the filtrate to adjust the monomer content to be in specified range, and incorporating minor active carbon for decoloration to obtain the desired product with minimum impurities. Due to the accurate determination of the impurities and their contents, the inventive method can eliminate the use of indicators so as to avoid many problems, such as, the incorporation of new impurities and the excess addition of NaOH, which make the high purity product to be possible.

(57) **摘要:**

本发明涉及一种高纯度阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵的精制方法。用色谱分析方法对待制的阳离子单体溶液各种易挥发和难挥发杂质组份和含量进行分析测定, 在容器中加入阳离子单体溶液, 在冷却搅拌下加入工业碱氢氧化钠溶液以游离释放出胺类物质, 加水使溶液中单体含量为 35%~55%, 并在负压下在两个温度范围减压蒸馏, 减压蒸出的蒸气经水吸收回用, 反应液经减压或离心过滤除去析出的晶体 NaCl; 滤液中加水调节单体溶液中单体含量, 并加入少量活性炭进行脱色处理, 过滤除去活性炭, 得到杂质含量少, 纯度高的阳离子单体产物溶液。本发明对杂质对象和其含量明确, 避免了各种指示剂的使用和新的杂质引入和加碱过量情况出现, 产品纯度高。

WO 2006/069504 A1



(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格 (细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码及其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

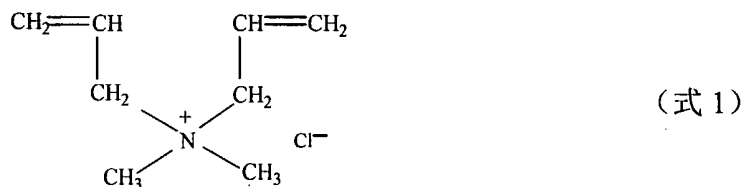
高纯度阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵的精制方法

技术领域

本发明涉及一种聚合物合成用阳离子季铵盐单体的精制方法，特别是一种高纯度阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵的精制方法。

背景技术

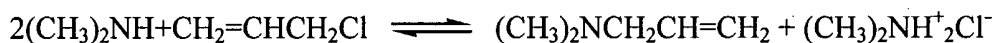
二甲基二烯丙基氯化铵 (Dimethyldiallylammonium Chloride, 简称 DMDAAC) 是一种可用于聚合反应的阳离子季铵盐单体，其结构式如下：



DMDAAC 是一种水溶性极好，含有两个不饱和双键的季铵盐，为白色针状晶体，熔点为 146~147℃，在空气中易吸潮为水溶液。因此，该化合物多以水溶液形式保存。由于其电荷密度高，水溶性好，耐酸碱，无毒等特点，其本身及其均聚和共聚物在石油开采、造纸工业、纺织印染、污水处理、污泥脱水和日用化学品领域有广泛的应用。然而，无论作为阳离子季铵盐被直接应用，还是作为聚合反应单体得到应用，其纯度或者所含杂质含量的高低至关重要，影响其应用范围和应用成本的重要指标。

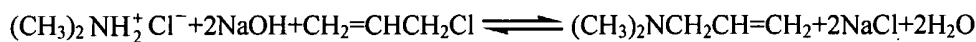
DMDAAC 合成反应的表达式如下：

叔胺反应：



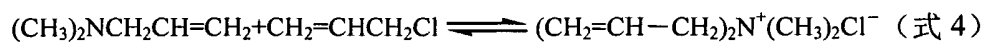
二甲胺 氯丙烯 (二甲基烯丙基胺) 叔胺 二甲胺盐酸盐

中和反应、叔胺化反应： (式 2)



(式 3)

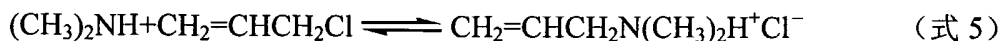
季铵化反应：



DMDAAC

其主要副反应有：

成盐反应：



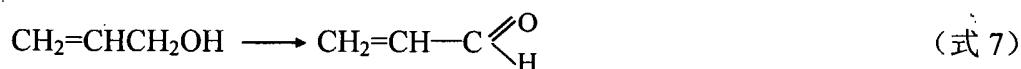
叔胺盐酸盐

水解反应：



烯丙醇

氧化反应：



烯丙醛

一步法是在二甲胺、氯丙烯和氢氧化钠的水溶液中，集多步反应为一体，直接制备 DMDAAC 的制法。反应液经过滤除去析出的氯化钠，再经蒸馏提纯可得到 DMDAAC 水溶液或其晶体产品。一步法工艺具有工艺简单安全，产率高，生产和提纯过程不需要用有机溶剂、“三废”少的特点。但是由于多步反应同时进行，导致过程中副反应增加（式 2，式 5~式 7），产物中杂质多，使其作为聚合物单体时的反应活性低。一般认为其杂质的主要成份为未反应完全的原料、中间体和副产物。例如，二甲胺（或其盐）、叔胺（或其盐）、氯丙烯、烯丙醇、烯丙醛、氯化钠等。

现有技术中通常采用两种方式来解决这一问题：一是通过合成工艺条件的控制、使反应过程更加合理，减少制备过程中副产物等杂质的形成量；二是对合成得到的粗产物进行提纯，如减压蒸馏，去除易挥发杂质、活性炭脱色去除难挥发的杂质。例如：文献 1（Jeery E.Boothe, Synthesis of Dimethyldiallylammonium Chloride, US 3 461 163, 1969），在一步法制备 DMDAAC 过程中，通过降低反应温度到 10℃，并注意到若要得到高纯度的 DMDAAC 水溶液，应使反应过程保持中性，需要控制氢氧化钠与二甲胺对氯丙烯竞争反应，来减少副产物烯丙醇等杂质的生成。为此，采用了在低温下先按等物质的量比加入氯丙烯和二甲胺反应，再用交替加入 50%氢氧化钠和氯丙烯的方法。在最后加入剩余的氯丙烯之后，再升温到 45℃，反应 6.5h，使系统处在近中性，且较低温度下完成季铵化反应，防止了高温下由于 pH 值过高可能导致的产物分解。所得产

物经减压蒸馏和加入活性炭脱色得到成品 DMDAAC 水溶液。文献 2 (Jeery E.Boothe, Process for Parifying Dialkyl Diallylammonium Chloride and Diallyl Dimethallylammonium Chloride,US 3 472 740, 1969) 则进一步提出对经减压蒸馏和活性炭脱色的阳离子单体 DMDAAC 溶液在加入约占总体量 0.04%酚酞指示剂后, 用 5% 的 NaOH 水溶液调节 pH=10.5~11.5, 用加压或常压下水蒸汽于 110℃下提馏(蒸馏)以除去杂质, 直到馏出液析射指数不变为止, 得到粉红色的液体, 经冷却后过填有 300g 的活性炭柱子后, 再用过滤方法除去活性炭。通过上述文献 2 方法处理的单体 DMDAAC 水溶液有明显较原有文献 1 方法得 DMDAAC 为高的纯度。以单体聚合反应性能为例: 含量 60%、231g (约 0.5mol) 单体 DMDAAC 的溶液, 调节 pH 值到 6.5, 升温至 80℃。在氮气保护下, 用一定量 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的引发剂引发反应 100min, 再在 80℃反应 0.5h 得到其均聚物。该均聚物 5%和 10%水溶液的粘度分别为 6.0 cps (厘泊) 和 390cps, 而按文献 1 方法得到的阳离子单体 DMDAAC 在相同条件下聚合得到的均聚产物的粘度仅为 3.2cps 和 20cps。色谱法分析表明, 通过文献 2 方法精制使原有的阳离子单体 DMDAAC 溶液中有一个未知物的峰度明显去除。文献 3 (Nippon Kayaku Co., Ltd., Japan,Diallyldimethylammonium Chloride and its Polymer. JP 5601 6448,1981), 采用 50%二甲胺水溶液 900g (其中甲胺含量小于 240mg/kg) 中加入氯丙烯 820g, 0℃下加料, 在加入氯丙烯约 1/3, 时间 1h 后, 开始平行加入 50%NaOH 水溶液 (10.7mol), 再用 2h 加完。在 36~45℃下反应 16h, 所得产物用水蒸汽提馏 1h, 经活性碳脱色得到阳离子单体 DMDAAC 含量为 70%, 2188g 的水溶液。该单体产物于 40℃下用叔丁基过氧化物引发可得其均聚产物。该均聚产物 20℃时, 0.5%含量水溶液的粘度即达到 180cps, 其特征粘度为 2.8dL/g (30℃, 5%NaCl 水溶液中测定、计算得到)。

文献 4(权艳梅等, 二甲基二烯丙基氯化铵的合成鉴别和研究, 西安石油学报, 1992, 7 (1): 58~60) 发展了一种一次性加料的一步法, 在密封、惰性气体保护并加压条件下, 小于 60℃, 反应 30h 的方法来制备 DMDAAC。反应结束过滤除去 NaCl, 加入少量水, 减压蒸馏至馏出水为纯水中的析光率或 pH 达到 7, 过滤除去析出的 NaCl, 用活性碳脱色得到阳离子单体产物 DMDAAC 溶液。文献 5 (郑焰, 一种阳离子聚合单体的制备方法, CN 1243 88A, 1999), 发展了一种在反应釜中先加入等物质量氯丙烯和

二甲胺之后, 于 65~85℃, 0.2MPa 压力下, 交替加入氯丙烯和氢氧化钠, 4~5h 完成反应。所得产物于 55~65℃ 下经 -0.08MPa 压力的减压蒸馏除去 NaCl, 并得到产物 DMDAAC 水溶液。文献 6 (赵华章等, 阳离子聚合物絮凝剂 PDMDAAC 和 P (DMDAAC-AM) 的合成与分析, 精细化工, 2001, 18 (11): 645) 采用小于 20℃ 条件下, 控制 pH 值为 9.5~10.5, 向二甲胺水溶液中滴加氯丙烯和氢氧化钠, 然后回流反应至完成反应。得到的反应液分离 NaCl 后, 再由减压 (真空) 蒸馏除去杂质和滤出析出的 NaCl 等, 所得 DMDAAC 产物单体溶液于 40℃ 用占单体质量 1% 的引发剂引发聚合或与非离子单体丙烯酰胺共聚 8h, 分别得到均聚物 PDMDAAC 和阳离子度为 10% 的共聚物 P (DMDAAC-AM), 其特征粘度值分别为 1.96dL/g (已用己醇和丙酮重结晶洗去小分子) 和 9.26 dL/g (用 30℃ 下, 1M NaCl 水溶液中测定)。

由一步法制备得到的阳离子单体 DMDAAC 中, 存在有副产物等杂质的形成。因而, 不仅在制备工艺中采用对投料比、加料方式、反应温度和介质的 pH 值等参数进行控制来减少副产物生成, 而且还对粗制阳离子单体溶液进行减压蒸馏, 活性炭脱色, 或者加入碱调节 pH 值后用高温水蒸汽提留的方法来精制单体, 通过去除杂质来提高阳离子单体 DMDAAC 溶液的纯度。然而, 至今为止的各种以减少单体 DMDAAC 产物中杂质而提出的种种精制方法均为经验方式, 缺少正确的理论指导和合理的分析方法支持, 因而这些精制方法存在的主要缺陷是:

①对于由一步法制得的阳离子单体 DMDAAC 溶液, 虽然经过简单减压蒸馏可去除部分易挥发杂质, 通过脱水过滤除去部分 NaCl, 经活性炭脱色除去大部分有色物质, 但是多数未反应的难挥发且水溶性极好的杂质。如: 盐类物质, 水溶液好的叔胺、烯丙醇无法有效去除, 如文献 1、文献 4、文献 5 和文献 6; ②虽然注意到加压后用常压和加压的高温水蒸汽提留可以除去由一步法制得的离子单体 DMDAAC 溶液中的某些未知杂质, 提高了阳离子单体 DMDAAC 的聚合反应性能, 但是, pH 值为 10.5~11.5 的过碱性的介质条件和 110℃ 高温水蒸汽提留可能导致新的副反应: 单体季铵盐的分解或自聚的发生, 如文献 2、文献 3; ③除了通过过滤除去一定量析出的 NaCl 和通过活性炭脱色来降低色度外, 现有的各种精制提纯方法不能对精制前后阳离子单体 DMDAAC 产物水溶液中的各种杂质的变化情况给出说明并指导精制工艺改进, 如文献

1~6 等,而仅仅是通过对精制前后单体 DMDAAC 参加反应得到均聚物和共聚物的相对分子质量或聚合度,以一定温度下的粘度和特征粘度表征大小,来比较精制方法的效果。例如文献 2、文献 3、文献 6。上述种种缺陷造成了由现有各种一步法制备工艺难以得到高纯度和质量稳定的阳离子单体 DMDAAC 产物。

发明内容

本发明的目的在于提供一种工艺简单、操作成本低,基本无“三废”,产物纯度高,质量指标明确,质量稳定的高纯度阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵的精制方法。

实现本发明目的的技术解决方案为:一种高纯度阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵的精制方法,其特征在于工艺流程和操作条件按如下方式进行:

1. 用色谱分析方法,对由一步法制得的阳离子单体 DMDAAC 溶液中各种杂质的成份和含量进行分析,测得各种易挥发和难挥发杂质组份和含量;

2. 在蒸馏釜或降膜蒸发器中加入阳离子单体 DMDAAC 溶液,根据测得的胺类盐酸盐的含量,按胺类盐酸盐:氢氧化钠的物质的量比为 1.00:0.90~1.00,在冷却搅拌下加入工业碱氢氧化钠溶液以游离释放出胺类物质;

3. 加入占单体质量 1/6~1/2 的水使溶液中单体含量为 35%~55%,并在低于 0.090MPa 压力下,分别在 $40\pm 5^{\circ}\text{C}$ 和 $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ 两个温度范围进行减压蒸馏 0.5~3.5h,每一步均减压蒸馏到无明显馏出液为止,减压蒸出的蒸气经水吸收回用;

4. 反应液经减压或离心过滤除去析出的晶体 NaCl;

5. 滤液中加水调节单体溶液中单体 DMDAAC 的含量为 $60\pm 5\%$,并加入少量活性炭进行脱色处理,过滤除去活性炭,得到杂质含量少,纯度高的阳离子单体 DMDAAC 产物溶液。

本发明与现有技术相比,其显著优点是:1、应用色谱分析方法,对阳离子单体 DMDAAC 产物溶液中可能的各种易挥发杂质二甲胺、叔胺、烯丙醇、氯丙烯、烯丙醛和难挥发杂质 NaCl、叔胺盐酸盐、二甲胺盐酸盐等进行定量分析,作为提纯精制的依据,克服了现有技术中对杂质对象和其含量不确切的缺陷;2、由分析得到的胺类盐酸盐含量,设计所需加入的工业碱氢氧化钠的量,使胺类盐酸盐游离出胺成为易挥发杂

质,使之易于通过减压蒸馏定量除去,避免了用加入酚酞指示剂和用 pH 值指示加碱终点导致的新的杂质引入和加碱过量情况出现;3、通过补加水,加入稀碱,分步程序升温减压蒸馏和在相对较低温度下减压蒸馏的方法,除去各种易挥发杂质和加碱处理后游离出来的易挥发胺类物质二甲胺和叔胺,避免了碱性条件下,高温蒸馏时在单体溶液中出现局部过碱,温度过高引起的副反应发生——阳离子季铵盐单体 DMDAAC 的分解和自聚失活;4、由加碱生成的 NaCl,通过减压蒸馏而浓缩析出,过滤除去。滤液用活性炭脱色处理除去精制过程中可能形成的难挥发杂质而得到进一步提纯;5、由本发明精制方法得到阳离子单体 DMDAAC 产物溶液中杂质种类和含量可由色谱分析结果表征,并可与精制前情况作对比;精制后单体溶液的聚合反应活性可由相同条件下(质量分数为 65%单体溶液,由占单体质量 0.5%的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 引发剂于 50℃引发反应 9h)阳离子单体 DMDAAC 的聚合产物聚二甲基二烯丙基氯化铵(Poly-DMDAAC,简称 PDMDAAC)的相对分子质量大小(由特征粘度值表示)来对比。具体见表 1。

表 1 阳离子单体精制前后的杂质含量及聚合反应活性

序号	杂质/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)								产物特征粘度 / ($\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$)
	氯丙烯	二甲胺	烯丙醇	烯丙醛	叔胺	NaCl	叔胺盐	二甲胺盐	PDMDAAC
1 精制前	10~50	10~100	100~ 500	0~10	3000 ~10000	80000 ~100000	10000 ~35000	1000 ~4000	1.0
2 精制后	—	—	—	—	—	400~ 3000	10~100	10~ 1500	>2.9

注:①“—”表示未检出,检出限为 1mg/kg(下同);

②产物特征粘度于 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 1M NaCl 中单点法测定计算得到(下同)。

附图说明

附图是本发明的高纯度阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵精制方法的工艺流程框图。

具体实施方式

下面结合附图对本发明作进一步详细描述。

实施例 1。

结合附图，本发明的高纯度阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵的精制方法的具体实施方式为：

第一步，用色谱分析方法系统分析由一步法工艺制得的待精制的阳离子单体 DMDAAC 水溶液中各种杂质的成份和含量，其所含易挥发和难挥发份杂质分别为二甲胺、氯丙烯、烯丙醇、烯丙醛和氯化钠、二甲胺盐酸盐、叔胺盐酸盐相应含量见表 2。

第二步，在 120L 蒸馏釜或 200L 降膜蒸发器中加入待精制的含量为 60% 的一步法单体 DMDAAC 溶液 A 50kg，根据色谱法分析得到的胺类盐酸盐（二甲胺盐酸盐、叔胺盐酸盐）的总量为 0.87(7.66mol)，按胺类盐酸盐：氢氧化钠的物质的量之比为 1.00：1.00~0.99，在冷却搅拌下加入含量为 8.0% 的 NaOH 水溶液 3.79kg (7.58mol)。

第三步，加入水 15.0kg，并于 -0.098MPa 压力下，分别在 $40 \pm 5^\circ\text{C}$ 和 $60 \pm 5^\circ\text{C}$ 各减压蒸馏 1.5~2.5h，每步均蒸馏至无明显馏出液为止。减压蒸馏出的尾气经水吸收回收。

第四步：单体溶液经减压抽滤或离心过滤除去析出的晶体 NaCl。

第五步：溶液加水调节至单体含量为 $(60 \pm 5)\%$ ，并加入小于单体质量 1% 的活性炭脱色处理。处理温度为 $45 \sim 65^\circ\text{C}$ ，时间为 0.5~1.5h。减压抽滤过滤除去活性炭，得到高纯度阳离子单体 DMDAAC 产物溶液，其所含杂质见表 2。

表 2 精制前后单体 DMDAAC 溶液中杂质含量变化

序号	杂质/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)							
	氯丙烯	二甲胺	烯丙醇	烯丙醛	叔胺	NaCl	叔胺盐	二甲胺盐
1 精制前	50	80	100	10	300	80000	14900	2500
2 精制后	—	—	—	—	—	2000	280	—

实施例 2。

结合附图，本发明的高纯阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵的精制方法的具体实施方式为：

第一步，用色谱分析方法系统分析由一步法工艺制得的待精制的阳离子单体 DMDAAC 水溶液 B 中各种杂质组份和含量，其所含易挥发和难挥发份杂质分别为：

二甲胺、氯丙烯、烯丙醇、烯丙醛和氯化钠、二甲胺盐酸盐、叔胺盐酸盐，其含量见下表 3。

第二步，在 120L 蒸馏釜或 200L 降膜蒸发器中加入待精制的含量为 65% 的一步法单体 DMDAAC 溶液 B 50kg，根据色谱法分析得到的胺类的盐酸盐（二甲胺盐酸盐、叔胺盐酸盐）的总量为 1.35kg（11.81mol），按胺类的盐酸盐：氢氧化钠的物质质量之比为 1.00：1.00，在冷却条件下，加入含量为 6.0% 的 NaOH 水溶液 7.87kg（11.81mol）。

第三步，加入水 12.0kg，并于 -0.099MPa 压力下分两步分别在 $45\pm 5^{\circ}\text{C}$ 和 $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ 各减压蒸馏 2.5~3.5h，每一步均蒸馏至无明显馏出液为止，减压蒸馏的尾气经水吸收供合成反应回用。

第四步，单体溶液经减压抽滤或离心过滤除去析出的晶体 NaCl。

第五步，滤液加水调节至单体含量为 $(60\pm 5)\%$ ，并加入小于单体质量 1% 的活性炭脱色处理，处理温度为 $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，时间为 0.5~1.5h，减压抽滤或离心分离除去活性炭，得到高纯度阳离子单体 DMDAAC 产物溶液，其所含杂质量见表 3。

表 3 精制前后单体 DMDAAC 溶液中杂质含量变化

序号	杂质含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)							
	氯丙烯	二甲胺	烯丙醇	烯丙醛	叔胺	NaCl	叔胺盐	二甲胺盐
1 精制前	—	—	—	—	600	2000	23500	3500
2 精制后	—	—	—	—	—	2000	20	—

权 利 要 求 书

1、一种高纯度阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵的精制方法，其特征在于工艺流程和操作条件按如下方式进行：

1.1 用色谱分析方法，对由一步法制得的阳离子单体 DMDAAC 溶液中各种杂质的成份和含量进行分析，测得各种易挥发和难挥发杂质组份和含量；

1.2 在蒸馏釜或降膜蒸发器中加入阳离子单体 DMDAAC 溶液，根据测得的胺类盐酸盐的含量，按胺类盐酸盐：氢氧化钠的物质的量比为 1.00：0.90~1.00，在冷却搅拌下加入工业碱氢氧化钠溶液以游离释放出胺类物质；

1.3 加入占单体质量 1/6~1/2 的水使溶液中单体含量为 35%~55%，并在低于-0.090MPa 压力下，分别在 $40\pm 5^{\circ}\text{C}$ 和 $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ 两个温度范围进行减压蒸馏 0.5~3.5h，每一步均减压蒸馏到无明显馏出液为止，减压蒸出的蒸气经水吸收回用；

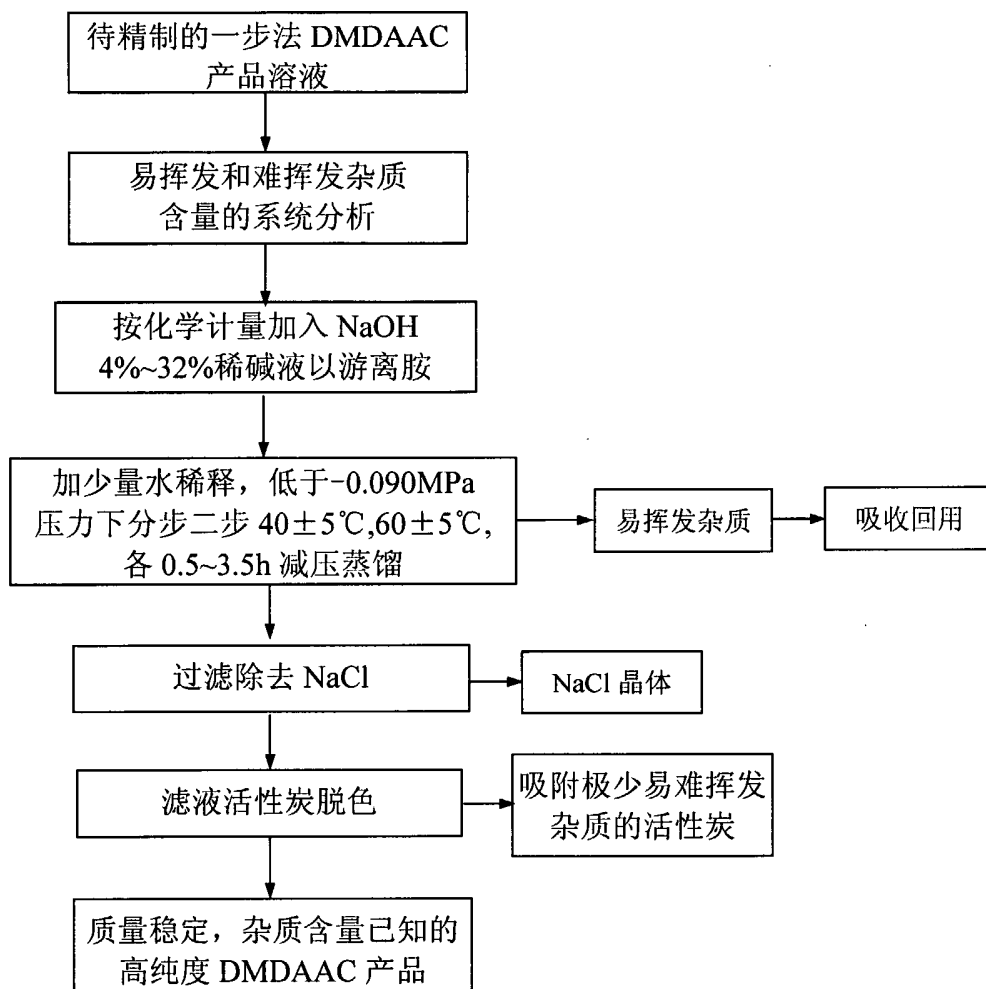
1.4 反应液经减压或离心过滤除去析出的晶体 NaCl；

1.5 滤液中加水调节单体溶液中单体 DMDAAC 的含量为 $60\pm 5\%$ ，并加入少量活性炭进行脱色处理，过滤除去活性炭，得到杂质含量少，纯度高的阳离子单体 DMDAAC 产物溶液。

2、根据权利要求 1 所述的高纯度阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵的精制方法，其特征在于：在冷却搅拌下加入含量为 4%~32% 的工业碱氢氧化钠溶液以游离释放出胺类物质。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的高纯度阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵的精制方法，其特征在于：在低于-0.090MPa 压力下，分别在 $40\pm 5^{\circ}\text{C}$ 和 $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ 两个温度范围进行减压蒸馏 0.5~3.5h。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的高纯度阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵的精制方法，其特征在于加入小于单体溶液质量 1% 的活性炭进行脱色处理，处理温度为 45°C ~ 65°C ，时间为 0.5~1.5h，过滤除去活性炭，得到杂质含量少，纯度高的阳离子单体 DMDAAC 产物溶液。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / CN2005 / 000614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷ C07C209/84 C07C211/63

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁷ C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT, CA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1243822A (Xinan Petroleum College), 09. Feb. 2000 (2000-02-09), see the whole document	1-4
A	US4670594A (Rudolf Aigner et al), 02. Jun. 1987 (1987-06-02), see the whole document	1-4
A	JP9-278721A (Daiso Co Ltd.), 28. Oct. 1997 (1997-10-28), see the whole document	1-4
A	JP54-1282B (Calgon Corp.), 23. Jan. 1979 (1979-01-23), see the whole document	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20. Jul. 2005 (20.07.2005)

Date of mailing of the international search report

04 - AUG 2005 (04 - 08 - 2005)

Name and mailing address of the ISA/CN

The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Ren Xiaolan

Telephone No. 86-10-62085598



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT / CN2005 / 000614

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1243822A	09.02.2000	None	
US4670594A	02.06.1987	DE3528985A	19.02.1987
		EP0213403A	11.03.1987
		JP62039550A	20.02.1987
		BR8603844A	24.03.1987
		DK8603836A	13.08.1986
		ES2000606A	01.03.1988
		CA1260501A	26.09.1989
		EP0213403B	11.07.1990
		DE3672539G	16.08.1990
		JP8025969B	13.03.1996
JP9-278721A	28.10.1997	None	
JP54-1282B	23.01.1979	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT / CN2005 / 000614

A. 主题的分类

IPC⁷ C07C209/84 C07C211/63

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC⁷ C07C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT, CA

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN1243822A (西南石油学院), 09.2 月 2000 (2000-02-09) 全文	1-4
A	US4670594A (Rudolf Aigner et al.), 02. 6 月 1987 (1987-06-02) 全文	1-4
A	JP9-278721A (Daiso Co Ltd.), 28.10 月 1997 (1997-10-28) 全文	1-4
A	JP54-1282B (Calgon Corp.), 23. 1 月 1979 (1979-01-23) 全文	1-4

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
20. 7 月 2005 (20.07.2005)

国际检索报告邮寄日期

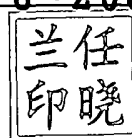
04. 8 月 2005 (04. 08. 2005)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员 任晓兰

电话号码: (86-10)62085598



国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT / CN2005 / 000614

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1243822A	09.02.2000	无	
US4670594A	02.06.1987	DE3528985A	19.02.1987
		EP0213403A	11.03.1987
		JP62039550A	20.02.1987
		BR8603844A	24.03.1987
		DK8603836A	13.08.1986
		ES2000606A	01.03.1988
		CA1260501A	26.09.1989
		EP0213403B	11.07.1990
		DE3672539G	16.08.1990
		JP8025969B	13.03.1996
JP9-278721A	28.10.1997	无	
JP54-1282B	23.01.1979	无	