

公告本

322498

申請日期	85.5.4
案 號	A105277
類 別	C4

A4
C4

Int.·Cl⁶ 322498

322498

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、 發明 名稱	中 文	含有琥珀醯基重覆單元之聚合物的製法、
	英 文	Process for the preparation of polymers with repeating succinyl units
二、 發明 創作	姓 名	史 芮 迪 Rüdiger Schubart
	國 籍	德 國
	住、居所	德國貝基葛區安德路27號 An der Engelsfuhr 27, 51467 Bergisch Gladbach, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	德 國 籍
	住、居所 (事務所)	德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	白羅夫(Dr. Rolf Braun) 羅勞斯(Dr. Klaus Reuter)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

323498

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

德國(地區) 申請專利，申請日期：西元1995年 5月4日 案號：19516339.0，有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於具重覆丁二醯基單元聚合物，尤指聚天門冬胺酸和聚丁二醯亞胺的製備方法。

聚丁二醯亞胺和聚天門冬胺酸(PAA)及其衍生物之製備及用途，長久以來已為無數刊物及專利之主題。

US-A 4 839 461(=EP-A 0 256 366)描述由順丁烯二酸酐、水和氨製備聚天門冬胺酸。順丁烯二酸酐於一水性介質中與所添加之濃氨溶液反應，然後被聚合。於此聚合期間，此團塊最先變得相當黏稠，然後呈固態多孔狀，其需要就加工技術而論為屬昂貴之處理。

US-A 5 296 578描述由順丁烯二酸酐，水和氨製備PSI。順丁烯二酸酐於水中被水解成順丁烯二酸，然後將順丁烯二酸以濃氨溶液轉化成為銨鹽。於一攪拌反應器中將水自溶液中蒸發掉，最後單銨鹽在溫度超過170°C下大量聚合而獲得PSI。於此反應期間，此團塊於數小時間經由高黏相狀態被轉變成固體PSI，其隨後即被水解成PAA。

US-A 5 288 783描述由順丁烯二酸或反丁烯二酸、水和氨製備PAA。於一攪拌槽中將順丁烯二酸酐與水混合，當冷卻時即轉化成順丁烯二酸。順丁烯二酸單銨係藉添加濃氨溶液而製備。包含在混合物中之水隨後被蒸發掉，而乾燥之單銨鹽則在190至350°C之溫度下進行聚合。另一種建議方法為將存在於水溶液中之單銨鹽進一步藉由於溫度160至200°C下之擠製而形成PSI。藉由兩種處理路徑之一而製得之PSI隨後於鹼性環境下被水解成PAA。

EP-A 593 187描述將縮蘋果醯胺酸(maleimic acid)在

五、發明說明 (2)

溫度160至330°C下，經過2分鐘至6小時反應時間之熱聚合而製備PSI。亦可參考利用縮合助劑於一溶劑中之聚縮合。

DE-A 4 023 463(US-A 5 142 062)描述在磷酸存在下製備聚丁二醯亞胺的方法。DE-A 4 221 875(=W094/01486)描述藉聚天門冬胺酸與其他化合物(若適當在磷酸或其衍生物之存在下)之聚縮合作用以製備所謂的改質聚天門冬胺酸。由W0 95/02007已知藉加熱順丁烯二酸酐和氨的酸衍生物製備天門冬胺酸之聚合物。磷酸，依其本質而言，被提及係作為酸使用；然而，在對應之鹽類中，僅提及磷酸氫二銨與磷酸二氫銨。EP-A 604 813(DE-A4 244 031)揭示一種由縮蘋果醯胺酸製備聚丁二醯亞胺和聚天門冬胺酸之方法，其中係使順丁烯二酸酐和氨反應成縮蘋果醯胺酸，接著使其進行聚合作用；其可在磷酸和多磷酸鹽存在下實施。

習知製備方法之缺點在於他們非常昂貴，且極大比例會導致產品具有令人不滿意之生物降解性。

本發明之目的在於提供一種製備具重覆丁二醯基單元聚合物，尤指聚天門冬胺酸和聚丁二醯亞胺的方法。

本發明係有關製備具重覆丁二醯基單元聚合物的方法，其包括使至少一種視情況被取代之1,4-丁二羧酸、丁二羧酸或其一種衍生物與一種多元酸之三銨鹽混合，並於加熱中進行聚合反應。

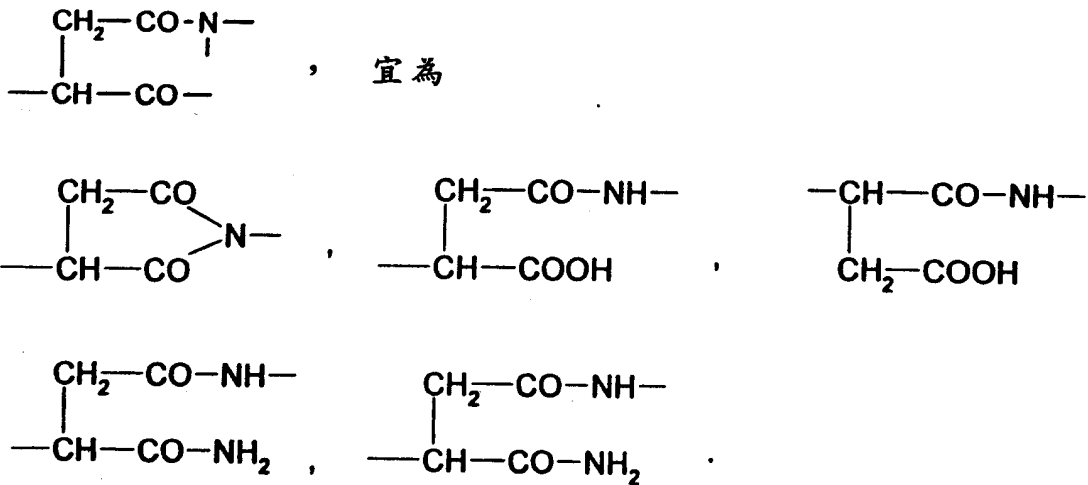
本發明進一步係有關製備具重覆丁二醯基單元聚合物的

五、發明說明 (3)

方法，其包括使至少一種視情況被取代之1,4-丁二羧酸或丁二羧酸之酸酐，尤其是順丁烯二酸酐，與一有機或無機酸之三銨鹽混合，並於加熱中進行聚合反應。

為本發明之目的，視情況被取代之1,4-丁二羧酸/丁二羧酸之衍生物應了解為例如鹽類及取代性產物，如羥-及胺-取代之二羧酸。為本發明之目的，"聚合反應"一詞之意並未限制於製備較高分子量物質之特殊方法，且以狹義而言係包括(加成)聚合及尤其是聚縮合者。

根據本發明所製備之聚合物，宜包含具至少一個下列結構之重覆丁二醯基單元



視實施例而定，彼等亦可包含亞胺丁二酸氫酯單元，宜具有至少一個下列結構：

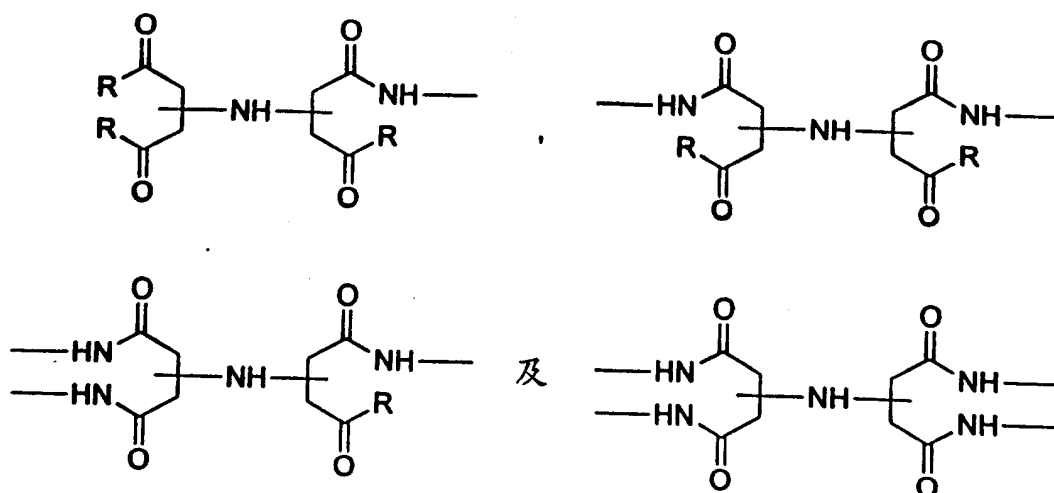
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)



其中R 代表OH, O-NH₄⁺ 或NH₂。

亞胺丁二酸氫酯單元可以無規分佈，或較佳地以作為一端基而存在於聚合物中。於適當處，亞胺丁二酸氫酯單元存在之量，基於所有重覆單元之總數為至少0.1莫耳%。結合於聚合物中之亞胺丁二酸氫酯單元對結合於聚合物中全部單體單元總數之莫耳比例宜為0.1莫耳%至99莫耳%，較佳為1莫耳%至50莫耳%，尤佳為2莫耳%至25莫耳%。

藉一適當之反應程序及起始原料之選擇，聚合物可額外地包含更多的重覆單元，例如

a) 下式之蘋果酸單元



b) 下式之順丁烯二酸及反丁烯二酸單元

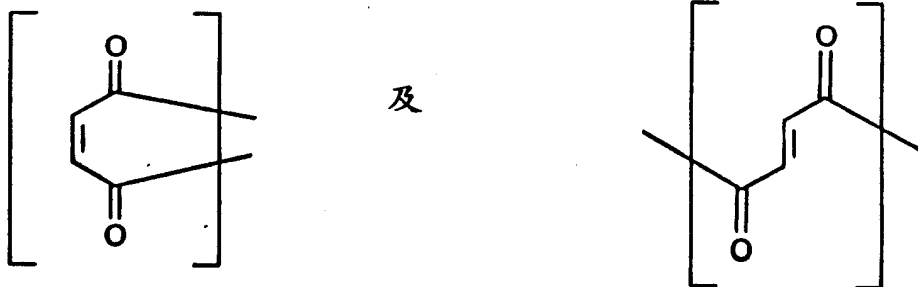
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)



於較佳實施例中係使用順丁烯二酸酐，順丁烯二酸，順丁烯二酸衍生物，如順丁烯二酸酯及順丁烯二酸半酯，反丁烯二酸及反丁烯二酸衍生物；尤佳為順丁烯二酸和順丁烯二酸酐。

尤佳之三銨鹽為檸檬酸，和特別是磷酸及亞磷酸之對應化合物。於本發明之一較佳實施例中，順丁烯二酸酐及磷酸三銨係互相反應。

於一較佳實施例中，三銨鹽係被使用作為視情況被取代二羧酸之反應伴劑；若每莫耳之例如順丁烯二酸酐或視情況被取代二羧酸或其混合物，使用1/3至1.0莫耳，尤其0.4至0.6，特別是0.5至0.6莫耳之三銨鹽者係特別理想的。

於本發明之一尤佳實施例中，於熔體中所使用之順丁烯二酸酐與磷酸三銨之比例為約1:0.505，宜不添加溶劑，且在結晶水存在和約60至100°C下被熔融在一起。然後將溫度增加到至少140°C至250°C，宜到180°C至200°C。水則藉例如蒸餾法予以汽提，而藉施用真空可汽提出更多的水。

五、發明說明 (6)

所形成包含聚丁二醯亞胺單元之聚合產物，可以習知方式予以水解成聚天門冬胺酸及其鹽類。

本發明進一步係有關製備具重覆丁二醯基單元聚合物的方法，其包括在催化量之銨鹽存在下聚合含氮二羧酸，尤其是天門冬胺酸。

於一較佳實施例中，磷酸銨或亞磷酸銨被用作聚合反應(亦即製備含丁二醯基單元聚合物)之催化劑。此處由經取代之丁二羧酸，尤其是天門冬胺酸為起始者尤佳。此處之天門冬胺酸可為L-,D-或DL-天門冬胺酸。於一較佳實施例中，對每莫耳N取代之丁二羧酸係使用0.01至0.2莫耳之三銨鹽，尤其是0.03至0.15莫耳之三銨鹽(特別為磷酸三銨和亞磷酸三銨)。催化用量之磷酸氫二銨或磷酸二氫銨，亦適合作為聚合反應之催化劑。此等成份宜在室溫下混合，在80至100°C下熔化、然後在一較高溫度下，特別是140至250°C下進行聚合。

對於根據本發明所使用之二羧酸，可與銨或其他作為三銨鹽之供氮化合物一起使用。在此情況中，順丁烯二酸酐，順丁烯二酸，順丁烯二酸衍生物，反丁烯二酸及反丁烯二酸衍生物或其他混合物宜被使用作為起始原料。可使用之含氮化合物為液體形式、氣體形式或於適當溶劑中之溶液形式之氮，以及提供氮之化合物，如碳酸單銨或二銨、磷酸銨(例如磷酸二銨)、醋酸銨或甲醯胺或尿素，或甚至各種含氮成份之混合物。

關於這些製備例，下述之方法及裝置係特別適合的。

五、發明說明 (7)

起始原料可被單獨地或以混合物(塊狀或溶液)使用。於一較佳具體例中，順丁烯二酸酐係作為熔體使用。

若適當，起始原料之反應可在一溶劑之存在下進行。適宜之溶劑為水、低級醇類、極性非質子性溶劑，例如二甲基甲醯胺、甲醯胺及尿素、N-烷基吡咯烷酮、噻吩烷(sulfolane)、丙酮、二甲基亞砷聚烯烴二醇、聚烯烴二醇單烷基醚及聚烯烴二醇二烷基醚。超臨界氣體，例如二氧化碳及氮亦適合，水及/或甲醯胺係特別適合者。

於一較佳具體例中，起始原料乃為熔融之順丁烯二酸酐(起始原料A)和磷酸三銨(起始原料B)。順丁烯二酸酐宜被用作起始原料A，其用量為使在起始原料A中氮之莫耳比例相對於在起始原料A中之順丁烯二酸酐為介於0.9與5.0，較佳為介於1.0與4.0，尤佳為介於1.5與3.0至1之間。

根據本發明之聚合物可藉不同之方法路徑獲得。依此，舉例而言，諸如順丁烯二酸二銨鹽、順丁烯二酸單銨鹽或縮蘋果醯胺酸銨鹽可由上述起始原料於一另外的程序步驟中製備，然後使其不連續或連續，以本體或於適當溶劑中進行熱聚合。

熱聚合通常在溫度介於100°C與350°C之間，較佳介於120°C與260°C之間，尤佳介於140°C與240°C之間進行。滯留時間宜在1秒與600分鐘之間，較佳為5秒至180分鐘，尤佳為10秒至150分鐘。

另一種製備根據本發明聚合物之方法包含下列步驟：

a)若適當在一流動劑之存在下，使至少一種於前文A下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

詳細敘述過之起始原料連續地與至少一種於前文B下詳細敘述過之起始原料接觸，若適當可添加一種共聚單體，及若適當藉加熱至約100至120°C以熔化之；

b) 將原處所獲得之反應混合物，在一適當反應器中，於溫度100°C至350°C，宜為120°C至260°C，尤佳為140至260°C下連續聚合，滯留時間為1秒至600分鐘，尤佳為5秒至180分鐘，特佳為10秒至150分鐘；

c) 若適當，於聚合反應結束時，可計量加入更多之順丁烯二酸酐或更多之順丁烯二酸和一種鹼。適合之鹼為鹼金屬及鹼土金屬氫氧化物或碳酸鹽，例如氫氧化鈉溶液、氫氧化鉀溶液、碳酸鈉或碳酸鉀；氨及胺，如三乙胺、三乙醇胺、二乙胺、二乙醇胺、烷胺類等等。

上述一般方法之一較佳具體例係包括在第一反應步驟中大體上絕熱地實施起始原料(A,B)之反應，且利用其所釋放之反應熱使反應混合物達到聚合溫度，以及在第二反應步驟中至少部分聚合含氮低分子量衍生物以獲得具重覆丁二醯基單元聚合物。

用於充分快速混合兩液流之適宜裝置已見於許多文獻及專利(例如Ullmann:工業化學百科, 1982, B2冊, 第25章; B4冊, 561-586; Perry之化學工程手冊, 第6版(1984), Mc-Graw-Hill, N.Y., 21-61; M.H.Pohl.E.Muschelknautz, Chem. Ing. Tech.51(1979), 347-364; Chem. Ing. Tech. 52(1980), 295-291)。

用於快速混合原料液流之較佳裝置為各式噴射混合器，

五、發明說明 (9)

靜力混合器及動力混合器。用於迅速混合原料且用於啓始放熱反應之較佳裝置為噴射混合器，它的其他優點為具緊密性，可變動調節混合能源及具圓形推流特性者。

於一較佳具體例中，當實施第一反應步驟時，起始原料係於上述結構之快速混合裝置中被混合以避免非所欲之次要反應；若適當可附帶加熱且於同時或其後進行中間體之放熱生成。藉此所釋放之熱大體上被貯存於起始原料-中間體混合物中，使反應混合物達到聚合溫度，且於適當處，將全部或至少一些有機溶劑或水及於反應期間所產生之水蒸發掉。於一尤佳具體例中，混合係於少於2秒內完成，而中間體之放熱生成係在少於60秒內完成。由第一反應階段而來之反應混合物隨後被導入適當裝置中進行聚合。

凡具黏液相之狹窄滯留時間分佈、容許聚合反應之必需最小滯留時間，且同時至少蒸發部份溶劑(尤其是水及於反應期間所產生之水)的設備，基本上為適於熱聚合反應者。較佳用於熱聚合反應之裝置為凡具有一限定之滯留時間，具固體或強黏液相之狹窄滯留時間分佈，和同時允許藉溶劑(有機溶劑及/或水)及/或聚合期間所形成的水應水之至少部份蒸發而有良好溫度控制的設備者。此種較佳之裝置可為：例如，

a) 延遲管

b) 高黏性反應器(例如螺桿式利斯特(List)反應器，布斯(Buss)反應器)

c) 乾燥器(例如葉葉式乾燥器，噴霧乾燥器，板式乾燥

五、發明說明(10)

器，帶式乾燥器)

d)階式攪拌槽

e)薄膜蒸發器

f)多相螺旋管反應器(DT 1667 051, DE-A 219 967)

如果將起始原料(A, B)饋入一順流方向為一管式反應器或一多相螺旋管之噴射式混合器中，可達成特佳之結果。此種裝置組合業經證明尤其適於實施本發明之方法者。

為控制進行反應之反應器溫度，可將反應混合物予以完全地或是部分地循環並合併熱之排除。所有上述具有反應混合物之再循環並合併熱排除構造的反應器，及所有懸環式反應器尤其適合於此種反應程序。

根據本發明方法之另一變化例，為避免因中間體高度放熱快速生成造成反應混合物太快且太猛之溫度升高，可將一種起始原料成份沿著管式或多相螺旋管反應器之數個據點以適當方式計量加入使能達到一最適溫度分佈，如此即可避免發生溫度太高而導致產物損害。添加的計量點之數目(在管式或多相螺旋管反應器入口處進入混合噴嘴並未計量)，宜在多達10個區域。饋料的方法係經選擇致使反應溶液有良好混合者。

計量點亦可用來饋入視情況需要添加之共聚單體(C)；如所定義，單體C應了解為例如胺基酸(如甘胺酸等)。

同時，最後之計量點(其在反應器出口前很短距離)可被用來添加上述鹼類之一種，以及(若適當)更多之起始原料A，以完成具亞胺丁二酸氫酯單元之聚合物接枝。

五、發明說明 (11)

起始原料之混合，視所用之起始原料而定，可在溫度介於 0°C 及 200°C 之間進行。第一反應步驟之放熱性絕緣反應隨之提供充分熱能使第二反應步驟在 100°C 至 350°C ，宜在 120°C 至 260°C ，且尤佳在 140°C 至 240°C 下發生，端視所用起始原料之性質及濃度而定。溫度可藉反應器中之壓力及所添加起始原料(A, B)之流速及(若適當)藉有機溶劑及/或水之含量而作有利的調整。亦可利用冷卻和加熱介質方式以幫助反應之溫度控制。再者，為熱交換之目的，可使具不同溫度之產物-起始原料區域於反應系統中直接或間接地接觸。

上述起始原料在可應用之反應系統中之滯留時間高達600分鐘，高至180分鐘之滯留時間為較佳。可隨著溫度升高減少之滯留時間尤佳。於反應系統中之滯留時間宜經選擇以確使以低於莫耳量使用之起始原料A，宜為順丁烯二酸酐，實際完全反應者。為使真正完全聚合，必須使在第一反應區，例如在管式反應器中混合後立即獲得之單體及低聚體混合物在如上建議之另一裝置，宜為一高黏性反應器中反應，然而，可進行兩步驟直至聚合物形成完全之一高黏性反應器特別可使用。獲得之反應產物因所釋出之熱含量而為熱溶液，或視水或溶劑含量而定為含溶劑或含水之熔體。此反應熱含量於反應器中可大加利用。於一化工廠中以低投資及運轉成本而導致高經濟效益之最適熱控制即藉此而達成。

五、發明說明 (12)

若含低聚物熔點被用於一高黏性反應器中，與由中間體順丁烯二酸二銨鹽或縮蘋果醯胺酸銨鹽之直接合成相比較，其於一較佳反應過程中，由於業經預熱且因所釋放之反應熱而藉蒸發去除部份溶劑之黏質，在此裝置中之反應速率將有相當程度之增加；而滯留時間與藉此程序之習知技術相比較亦有相當程度之降低。

此方法可連續或非連續地進行，較佳的反應器為高黏度反應器，例如螺桿式利斯特及布斯反應器。

主聚合產物可先為粉狀，然後以水洗滌；於此情況下，殘餘聚丁二醯亞胺可依習知方式予以水解以獲得聚天門冬胺酸或其鹽類，如聚天門冬胺酸鈉。

然而，主聚合產物可藉由與一鹼之反應，若適當在水存在下，被轉化成一含PAA之共聚物。此種含PSI共聚物轉化成含PAA共聚物會受到於一適當裝置中之水解作用的影響。

一介於5與14之間的pH於此處係較為適合者。於一尤佳之形式中(特別藉由鹼之添加)係選擇7至12之pH值。適當的鹼為鹼金屬和鹼土金屬氫氧化物或碳酸鹽，諸如氫氧化鈉溶液，氫氧化鉀溶液、碳酸鈉或碳酸鉀，氨及胺類，諸如三乙胺、三乙醇胺、二乙胺、二乙醇胺、烷胺等等。

PSI之水解可部份地或完全地反應。

低分子量部份(特別是磷酸鹽)，可藉海水淡化所慣用之薄膜技術將其自溶液中分離。

水解期間溫度的適宜範圍包括高至含有丁二醯基之懸浮液或溶液沸點之範圍，較佳為20至150°C。若適當，水解

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

係於壓力下進行。若適當，水解係在添加另外之單一雙鍵不飽和羧酸衍生物下進行。適當之衍生物為例如順丁烯二酸酐、順丁烯二酸、分解烏頭酸、檸檬酸、烏頭酸、丙烯酸及反丁烯二酸。

聚合物分子N-終端胺基於存在於鹽形式中之單一雙鍵不飽和羧酸衍生物上之加成作用可在水解之鹼性條件下發生。

視上述聚合條件而定，主聚合產物亦可具有雙鍵不飽和端基。因此，若適當，亦可視情況於鹼水解期間添加胺基羧酸，例如甘氨酸、天門冬氨酸、離氨酸、麩氨酸等至反應混合物中而完全聚合物端基之接枝。

聚合性游離酸亦可藉連續或不連續離子交換處理而由鹽類生成。

根據本發明所製備之聚合物可藉改良之鈣結合能力予以區別。彼等顯現與重金屬，如銅、鐵等有關之絡合特性。彼等可被用做低磷酸鹽和無磷酸鹽清潔劑及洗滌劑之添加物。此聚合物為清潔劑之增淨劑且具有減少水洗織物於水洗操作期間之水垢及灰變。

根據本發明所製備之聚天門冬氨酸進一步能抑制及延遲碳酸鈣、硫酸鈣和磷酸鈣由水溶液中之沈澱，因此適合作為水處理劑。彼等可被添加於冷卻循環器、蒸發器或海水淡化工廠中之用水。彼等更可被用做防止糖液於蒸發期間澱積之試劑。

基於彼等有關重金屬之絡合特性，此共聚物亦可被用作

五、發明說明(14)

漂白劑(如過氧化氫)於漂白過程中之安定劑。

實施例

將主聚合產物藉元素分析鑑定其特性。除了碳及氫外，三種不同類型之氮亦被測定。此分析乃區分離子性鍵結氮(銨離子)。水解敏感性氮(例如醃胺或醃胺氮)及"非可水解的"氮(胺氮)。以此方法可監測改善功效所需之最適水解度。

根據本發明於水解後所獲得之聚合物利用 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 於鹽形式及於轉變成游離酸後進行分析。亞胺雙丁二酸單元係藉在CH基之化學位移 $=3.8\text{ppm}$ ($^1\text{H-NMR}$ 及 $=55.5\text{ppm}$ ($^{13}\text{C-NMR}$)，及在 CH_2 基之化學位移 $=2.7\text{ppm}$ ($^1\text{H-NMR}$)及 36.7ppm ($^{13}\text{C-NMR}$)下被鑑定。殘餘之單體含量藉HPLC予以測定，而聚合物分布則藉GPC分析，以來自Sigma商品之聚丙烯酸酯或聚天門冬胺酸作為一標準品予以測定。

實施例1

將98克之順丁烯二酸酐與104克之磷酸三銨三水合物於氮氣下加熱至 180°C ，歷時45分鐘並維持此溫度1小時；接著施予真空1小時以移除結晶水和反應水。然後將此混合物冷卻，於一玻璃燒杯中利用混合器以水研磨成粉末、抽吸過濾、以水洗滌和乾燥，獲得95克淡色之PSI產物，分子量為2,580，且 α/β 比例為23/77。

實施例2

將98克之順丁烯二酸酐與103.5克之磷酸三銨三水合物

五、發明說明 (15)

(於氮氣下)加熱至 240°C ，歷時110分鐘並維持此溫度1小時；接著施予水泵真空1小時，隨後冷卻此混合物。將所得之PSI製成粉末，以水洗滌直到無鹽為止，並在 50°C 下真空乾燥。獲得99克淡色產物，分子量 M_w 為2550。

實施例3

將98克之順丁烯二酸酐與2035克之磷酸三銨三水合物(於氮氣下)加熱至 240°C ，歷時160分鐘並維持此溫度1小時；接著在相同溫度下施予水泵真空1小時；冷卻後將所得之PSI製成粉末，以水洗滌並在 50°C 下真空乾燥。獲得88克PSI產物，分子量 M_w 為2096。

實施例4

將在100毫升水中之133克天門冬胺酸與10克磷酸二氫銨於氮氣下加熱沸騰，歷時30分鐘，然後使此混合物沸騰1小時，在大氣壓下於1小時期間內藉蒸餾移除水，再將混合物加熱至 200°C 歷時2.5小時並維持此溫度1小時，接著於一完全水泵真空下乾燥1小時，隨後冷卻。將此混合物製成粉末、以水洗滌、抽吸過濾產物，並在 50°C 下真空乾燥，獲得104克之PSI，分子量 M_w 為5858。

實施例5

實施例5係類似於實施例4進行。然而，所使用之催化劑為10克磷酸氫二銨。所得之分子量 M_w 為4566。

實施例6

實施例6係類似於實施例4進行，但不使用催化劑。所

五、發明說明(16)

得之分子量 M_w 為2880。

實施例7

實施例7係類似於實施例4進行，所使用之催化劑為10克磷酸三銨三水合物。所得之分子量 M_w 為4800。

實施例8

將9莫耳之順丁烯二酸酐與9莫耳之磷酸三銨三水合物置於燒瓶中並於氮氣下攪拌加熱至 140°C ，將此熔體緩慢導入一ZSK32螺旋機之轉移室中，其間於螺旋機之溫度維持在 180 至 190°C (加熱)。在每分鐘20轉速下，滯留時間為6分鐘。所放出之PSI為一種快速硬化、淡色且為顆粒狀之擠製物；將此顆粒製成粉末，以水洗滌並在 50°C 下真空乾燥，分子量為2400。

此實驗亦可以同時供給順丁烯二酸酐與磷酸三銨三水合物連續施行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱)

專利
中
代
理

含有琥珀醯基重覆單元之聚合物的製法

具重覆丁二醯基單元聚合物，尤其是聚丁二醯亞胺和聚天門冬胺酸，係利用三銨鹽，尤其是磷酸三銨予以製備者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱: Process for the preparation of)
polymers with repeating succinyl
units

Polymers with repeating succinyl units, in particular polysuccinimide and polyaspartic acid, are prepared using triammonium salts, in particular triammonium phosphates.

六、申請專利範圍

第85105397號專利申請案
 ROC Patent Appln. No. 85105397
 修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
 Amended Claims in Chinese - (Encl. I)
 (八十六年八月二十六日送呈)
 (Submitted on August 26, 1997)

1. 一種製備聚丁二醯亞胺之方法，其係包括於60至100℃之溫度下將至少一種任經取代之1,4-丁烷二羧酸、丁烯二羧酸或其酸酐與0.3至1莫耳（每莫耳上述之二羧酸或酸酐）選自於檸檬酸、磷酸與亞磷酸中之多元酸的三銨鹽混合，再於140至250℃之溫度下進行聚合反應。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中係使用順式丁烯二酸、順式丁烯二酸酐或反式丁烯二酸。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中三銨鹽係為磷酸三銨。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中係使順式丁烯二酸酐與磷酸三銨相互反應。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中係於結晶水之存在下，將順式丁烯二酸酐與磷酸三銨作用，將溫度提升至160至220℃以進行聚合反應，並隨後或同時移除反應水。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中係將溫度提升至180至200℃以進行聚合反應。

六、申請專利範圍

7. 一種製備聚丁二醯亞胺之方法，其係包括於80至100°C之溫度下加熱天門冬胺酸與0.01至0.2莫耳（每莫耳天門冬胺酸）磷酸銨，以及於140至250°C之溫度下聚合所形成之產物。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其係用於製備供錯合金屬、抑制鹽或結晶沉澱以及分散有機或無機粒子的聚合物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

訂

