

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08G 63/688

C08G 63/78



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97108798.9

[43]公开日 1998年6月24日

[11] 公开号 CN 1185451A

[22]申请日 97.12.18

[30]优先权

[32]96.12.18[33]US[31]768,661

[71]申请人 韦特科公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 W·L·常

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 经烯不饱和聚合物磺化的含磺化基团的
官能团封端聚合物

[57]摘要

公开了水分散性聚合物、特别是诸如聚酯、聚醚和聚酰胺之类的缩聚物的生产方法，该方法为通过反应剂（包括烯不饱和的反应剂）的缩聚生成烯不饱和的聚合前体，然后通过将所述聚合前体与磺化剂（诸如亚硫酸氢盐、偏亚硫酸氢盐以及它们的混合物）反应，使所述聚合前体的烯不饱和度磺化。

权 利 要 求 书

1. 水分散性聚合物的生产方法, 包括:

(a) 通过能够经受缩聚的反应剂的缩聚(其中至少其中一种所述反应剂含有烯不饱和度), 生成在其一端或两端用选自 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 的官能团封端的烯不饱和聚合前体; 和

(b) 通过将所述的烯不饱和聚合前体与磺化剂在一定条件下反应, 使得所述磺化剂与所述烯不饱和度反应, 并磺化所述前体来磺化所述烯不饱和聚合前体。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述磺化剂选自亚硫酸氢盐、偏亚硫酸氢盐以及它们的混合物。

3. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述烯不饱和聚合前体为聚酯。

4. 按照权利要求 3 的方法, 其中所述烯不饱和前体聚合物在其一端或两端用选自 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 的相同官能团封端。

5. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述烯不饱和聚合前体为聚酰胺。

6. 按照权利要求 5 的方法, 其中所述烯不饱和前体聚合物在其一端或两端用选自 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 的官能团封端。

7. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述烯不饱和聚合前体为聚醚。

8. 按照权利要求 7 的方法, 其中所述烯不饱和前体聚合物在其一端或两端用选自 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 的官能团封端。

9. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述烯不饱和聚合前体为通过二酸与二醇(其中之一或二者均为烯不饱和的)缩聚形成的聚酯。

10. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述烯不饱和聚合前体为通过二酸与二胺(其中之一或二者均为烯不饱和的)缩聚形成的聚酰胺。

11. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述烯不饱和聚合前体包含两个或多个嵌段, 每个嵌段为选自聚酯、聚酰胺和聚醚的聚合物, 这些嵌段或者直接相互连接, 或者每个嵌段通过 $-C(O)NH-$ 、 $-C(O)-$ 或 $-O-$ 键连接到含有 2-20 个碳原子的插入烷基部分上, 后者为饱和的或含有烯不饱和度, 只要直接相互连接的嵌段彼此为不同类型即可。

13. 按照权利要求 11 的方法, 其中所述聚合前体包括聚酯嵌段和聚醚嵌段。

15. 通过权利要求 1-14 中任何一项的方法制备的水分散性聚合物。

说明书

经端不饱和和聚合物磺化的含磺 化基团的官能团封端聚合物

5

本发明涉及水分散性聚合物，更具体地讲，涉及水分散性聚酯、聚酰胺和聚醚以及它们的共聚物。

10

聚酯树脂以及聚酰胺和聚醚树脂应用于多种用途中，包括涂料、油漆、粘合剂等。这类树脂通常可溶于有机溶剂中，在含水溶剂或使用水和第二种水溶性溶剂的体系中表现出的溶解度，即使有的话也是很小的。因此基于有机溶剂的树脂溶液通常被选择用作形成树脂涂料等的漆料。然而，通常与这类树脂一起使用的许多有机溶剂存在与其毒性有关的环境问题。基于这类有机溶剂对环境的影响以及对接触这类溶剂的个人长期健康的影响，人们的关注日益增加。因此，在使用含水树脂组合物作为消除与有机溶剂有关的毒性问题的手段以及作为遵守政府关于使用这类溶剂的法令的手段方面，人们的兴趣日益增加。

15

20

含水聚酯和其它树脂分散体的实例是本领域已知的。通常通过使用诸如非离子表面活性剂或离子表面活性剂之类的分散剂或乳化剂，已得到树脂在含水介质中的分散体。然而，由于一定比例的游离表面活性剂可以带到成品中，可能导致成品所需性能的降低，因此使用表面活性剂稳定的含水树脂分散体离要求差得很远。

25

因此现有技术尝试将可向该聚合物提供更大的水分散性的部分直接加入聚合物分子中。一般来说，这些尝试涉及水溶性或水分散性共聚单体与可一起反应以形成所需聚合物分子的其它单体一起共聚。这种方法的典型是美国专利 3,563,942，它公开了在所需聚酯聚合物的合成中芳族磺化部分的共聚。

美国专利 4,525,524、美国专利 4,910,292 和美国专利 4,973,656 中公开了相似的方法，它们公开了当由聚合物的单体组分形成聚合物时，将磺酸盐型单体直接共聚为聚合物的其它技术。这些技术需要非常高的反应温度，而本发明方法可以在温和得多的较低能量强度条件下进行。

达到将水分散性部分加入聚合物分子中目的的现有技术方法除本身严格的反应条件外，还有其它缺点。在这些缺点中值得注意的是，在这类严格的反应条件下，聚合物易于分解和/或转化为黄色或暗色产物。该分解难以控制或消除。此外，芳族磺酸盐可以使 1,4-丁二醇(通常为一个优选的反应剂)转化为四氢呋喃；芳族磺酸盐也可以使二甘醇(为另一优选的反应剂)转化为二噁烷。由于芳族磺酸盐的强酸性，发生这些转化。这两种转化都是不希望有的，因为它们导致收率的损失以及产生不满意的产物性质。另外，也难以发现满意的水分散性(例如基于磺酸盐的)共聚单体，它们可以成功地与其它共聚单体共聚，形成所需的共聚产物。成为必需的反应条件受另外存在的单体的制约，使得常常需要更苛刻的反应条件，这些条件本身更难以控制。

因此，本发明涉及形成水分散性聚合树脂、特别是通过缩聚形成的树脂(诸如聚酯、聚酰胺和聚醚之类)的改进技术，该技术提供更容易进行的操作、更令人满意的产量、改进的性质(诸如通过本发明生产的所需的浅色聚酯和聚醚之类)，并且提供反应剂更多的选择余地以及可以获得更多的产物性质。

本发明还涉及获得这类水分散性聚合物的改进方法，这些聚合物可以用作成品，或可以用作随后配制其它聚合衍生物(诸如聚氨酯之类)的中间体。

本发明的一个方面是生产水分散性聚合物的方法，包括：(a) 通过反应剂的缩聚，生成烯不饱和聚合前体，该聚合前体在其一端或两端用-COOH、-NH₂或-OH 封端，在该缩聚的过程中，反应剂形成所述聚合单体，其中至少一个所述反应剂的至少一部分含有烯不饱和度；

(b) 通过将所述聚合前体与磺化剂(诸如选自亚硫酸氢盐、偏亚硫酸氢盐以及它们的混合物的化合物之类)在一定条件下反应,使得所述磺化剂与所述烯不饱和度反应,并磺化所述聚合前体,来使所述聚合前体磺化。

5 所述聚合前体可以全部为一种类型的聚合物,或可以包含两种或多种(最好多至四种)的嵌段,每种嵌段为聚酯、聚酰胺或聚醚,其中嵌段或者直接相互连接,或者每个嵌段通过-C(O)NH-、-C(O)-或-O-键连接到含有 2-20 个碳原子的插入烷基部分上,后者为饱和的或含有烯不饱和度,只要直接相互连接的相邻嵌段为不同类型的聚合物即可。

10 本发明可用来制造水分散性聚合物,特别是水分散性缩聚物。本发明方法的产物本身可以用来形成涂层、薄膜等。本发明方法的产物也可以例如通过将适当的二异氰酸酯化合物或其它双取代交联剂与通过本发明生产的聚合物上存在的羧酸、氨基或羟基取代基反应,用作形成其它种类聚合物的中间体。

15 本发明可以使用的缩聚反应包括反应剂中的任何反应,其中反应剂上适当的官能度进行反应,形成共价键,作为反应的结果,反应通常(但不总是)导致副产物分子(通常是水)的生成。反应剂上存在的官能度通常包括-COOH(或酸酐)和/或-COH 中的一个或两个以及-OH 和-NH₂ 中的一个或两个。进入这类缩合反应的反应剂通常被两个或多个
20 这类官能度取代。反应剂多半用相同的官能度(例如二酸、二醇、二胺)取代,但它们可以被两个或多个不同的官能度(例如氨基酸、羟基酸)取代。

 缩聚反应优选的实例包括生成聚酯、聚醚或聚酰胺的反应。正如众所周知的,通过例如二醇与二羧酸或其酸酐反应生成聚酯。通过例
25 如二胺与二羧酸或其酸酐反应生成聚酰胺。在本发明范围内的聚醚可以通过例如环氧乙烷或环氧丙烷在开环条件下聚合而生成。缩聚反应也包括二元醇或烷氧基封端的聚乙二醇与二酸或酸酐生成聚乙二醇的聚酯的这类反应。

在本发明范围内的聚合物也包括由嵌段构成的那些聚合物，其中相互连接的嵌段是不同类型的缩聚物。实例包括聚酯/聚酰胺、聚酯/聚醚和聚酰胺/聚醚。其它实例包括三嵌段聚合物，其中中间嵌段与每个外部嵌段都不同，外部嵌段可以相互相同或不同。实例包括聚醚/聚酯/聚醚等等。

其中符合本文任何描述的一个或两个聚合链，为通过-C(O)NH-、-C(O)O-或-C-O-C-键合的来自烷基部分(含有 2-20 个碳原子)侧链的分子也包括在内。该类型化合物的实例是，通过用聚乙二醇或聚丙二醇将马来酸或马来酐的两个羧酸官能度酯化(二元醇与马来酸或马来酐之比至少为 2:1)生成的化合物。在这类分子中，必需的烯不饱和度在一个或多个聚合链中，在 C₂-C₂₀ 部分中或在这两者中。

本发明方法的一个基本方面是，获得的缩聚物含有烯不饱和度，即碳-碳双键，或者在聚合物主链中，或者在连接聚合嵌段或来自聚合物主链的侧链(通过共价键直接连接到主链上，或者加入本身是聚合物主链侧链的较长链中，或者为该较长链的侧链)的 2-20 个碳原子的一个或几个部分中，或者在这两者中均有。该烯不饱和度是通过与一个或多个参与缩聚反应并且也含有烯不饱和度的反应剂进行缩聚而提供的。在常规缩聚条件下，经缩聚后残留烯不饱和度。在现有的不同类型反应剂(例如二酸、二醇、二胺、羟胺等等)中，烯不饱和反应剂可以包含一类反应剂的全部或部分或一类以上反应剂的全部或部分。

因此，例如可以通过将烯不饱和二酸、烯不饱和酸酐(诸如马来酐之类)、烯不饱和二醇、烯不饱和二胺或任何两种或多种这类化合物的混合物加入反应剂混合物中，以提供所需的烯不饱和度。根据通过本发明方法生产的成品的所需性质，所有或部分二酸组分可以包含烯不饱和二羧酸和/或酸酐，所有或部分二醇组分可以包含烯不饱和二醇化合物，及可以使用的所有或部分二胺组分可以包含烯不饱和二胺。

应该理解，反应混合物中存在的、在本发明方法的第一步骤中经过缩聚的反应剂可以包括常规用于这类缩聚物合成的一种或多种反应

剂。

最好用于所需缩聚反应的一类反应剂为二酸组分，这是指一种或多种二羧酸、一种或多种二羧酸的酸酐或它们的混合物。

可以用于本发明的二羧酸包括脂族二羧酸、环脂族二羧酸、芳族二羧酸、烯不饱和链烯基二羧酸、或两种或多种这些酸的混合物。最好是一般含有4-36个碳原子的烷基二羧酸和一般含有9-20个碳原子的芳族二羧酸。有用的二羧酸实例包括草酸、丙二酸、二甲基丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、三甲基己二酸、庚二酸、2,2-二甲基戊二酸、壬二酸、癸二酸、辛二酸、1,3-环戊烷二甲酸、1,2-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、2,5-降冰片烷二甲酸、1,4-萘二甲酸、2,2'-联苯甲酸、4,4'-氧联苯甲酸、二甘醇酸、亚硫基二丙酸、4,4'-磺酰基联苯甲酸和2,5-萘二甲酸。上述任何酸的酸酐也考虑在内。

优选的的双官能二羧酸包括间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、己二酸、四氯邻苯二甲酸、新戊酸、十二双酸、癸二酸、壬二酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、马来酸、富马酸、琥珀酸、2,6-萘二甲酸、戊二酸、以及它们的任何酸酐。

如上所述，二酸组分可以全部或部分包含一种或多种烯不饱和多元羧酸，尤其二羧酸或其酸酐，包括(但不限于)富马酸、马来酸、中康酸、柠康酸、粘康酸(例如反-反粘康酸)和衣康酸以及它们的酸酐，诸如马来酐等。一般来说，优选的的烯不饱和二羧酸和酸酐含有4-8个碳原子，但在任何地方都可以含有4-36个碳原子。

其中烯不饱和度为来自二酸主链的侧链的二酸也考虑在本发明的范围内。实例包括任何上述具有侧链的二羧酸和酸酐，其侧链含有2-8个碳原子，其中至少两个碳原子通过碳-碳双键连接，诸如乙烯基、丙烯基、丁烯基等等。一个实例是2-乙烯基-丁-1,4-二酸。

可以用于本发明的二醇组分包括二元醇，其中乙二醇是优选的

二醇。

除乙二醇外或使用二元醇代替乙二醇时，它们最好含有 3-10 个碳原子。在二醇组分中与乙二醇一起使用二醇醚时，它们最好含有 4-10 个碳原子。可以与乙二醇一起使用或代替乙二醇使用的二元醇的一些
5 代表性实例包括 1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、2,4-二甲基-2-乙基己-1,3-二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二甲醇、1,4-环己二甲醇、对苯二甲醇和 2,2,4,4-四甲基
10 -1,3-环丁二醇。

关于二醇组分，也可以使用聚醚二醇，诸如分子量为 200-6,000 的聚丙二醇(其实例包括 Witco Corp.出售的“Rezol ED-1000”和
“Rezol ED-2000”)、分子量为 200-6,000 的聚乙二醇(其实例包括 Witco Corp.出售的“Rezol PEG-400”和“Rezol PEG-1000”)和分子量为
15 200-6,000 的丙二醇和乙二醇的嵌段共聚物和无规共聚物(其实例包括 Witco Corp.出售的“Rezol EPD-112”、“Rezol EPD-225”、“Rezol EPD-56”和“Rezol EPD-28”)。

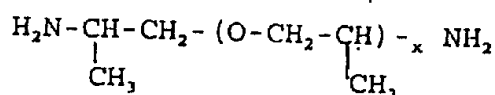
优选的的烯不饱和二醇化合物含有 4-10 个碳原子。这类化合物的实例包括烯丙基二甘醇以及本文例举出的二元醇的任何烯不饱和类似
20 物。

包括在可用于本发明方法中的烯不饱和二醇范围内的是那些在连接两个二醇基的链中或在其取代侧链中存在烯不饱和度的二醇。优选的的实例包括诸如甘油之类的三醇(优选含有 2-20 个碳原子，更优选含有 2-6 个碳原子)的单丙烯酸酯和单甲基丙烯酸酯，其中保留两个可
25 用来在聚酯分子形成中结合的羟基。令人满意的烯不饱和二醇的其它实例包括 1,4-丁烯二醇、1,4-丁炔二醇、甘油烯丙基醚和甘油单硬脂酸酯。

如果需要支化，那么在缩聚反应中最好使用支化剂。这类支化剂

可以含有三个或多个官能团，它们最好含有三个或四个官能团。反应活性基团可以是羧基或脂族羟基。支化剂可以含有这两种类型的基团。酸性支化剂的实例包括 1,3,5-苯三酸、1,2,4-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸、丁烷四甲酸、萘三甲酸和环己烷-1,3,5-三甲酸。羟基支化剂(多元醇)的实例包括甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、1,2,6-己烷三醇和 1,3,5-三羟甲基苯。羧基支化剂的实例是 2,2-二羟甲基丙酸、10,11-二羟基-十一酸和 5-(2-羟乙氧基)间苯二甲酸。一般将 0-3% 的多元醇(含有 3-12 个碳原子)用作支化剂(基于总二醇组分)。

代替二醇和多元醇或者除二醇和多元醇外，可以存在二胺组分。其中一种类型的适宜二胺是二氨基取代的烷基和链烯化合物，它们最好含有 3-8 个碳原子，其实例包括与上述饱和以及烯不饱和二元醇和二醇的类似化合物，其中羟基取代基被氨基代替。该类型反应剂的实例包括用下式概括的化合物，



已知相当于所述分子式的 Jeffamine D230、D400、D2000 和 D4000(原先由 Texaco Chemical Co. 出售，现由 Huntsman Chemical 出售)，式中 X 分别为 2-3、5-6、大约 33 和大约 68。

如上所述，可用于本发明的缩聚物也包括按已知方法头尾聚合的双官能化合物，诸如羧基酸和氨基酸等等。这类反应剂必须包括一些烯不饱和化合物。这类反应剂的实例包括 6-羟基(或 6-氨基)己烯二酸等。

选择酸组分(如上述定义的，包含一种或多种酸和/或酸酐)和一种或多种预定与所述酸或酸酐组分反应的反应剂，使得进入缩聚反应的反应剂包括足够量的烯不饱和度，因此在本发明方法第二步骤中发生的磺化提供令人满意程度的聚合物的水分散性。

因此，带有烯不饱和度的反应剂的量可以包括反应混合物的 1-50%(摩尔)。不饱和反应剂一般包含大约反应混合物的 1-10%(摩尔)。或者选择的反应剂为相互约等摩尔关系，但须提供化学计量过量的携带与聚合物一个或多个所需端基相同的取代基的组分。

5 因此，例如如果要求聚合产物含有羧基端基，那么应该提供过量的酸组分。如果要求聚合物应该用羟基端基封端，那么应该供应过量的二醇组分。另一方面，如果要求聚合物应该用氨基端基封端，那么应该供应过量的二胺组分。应该认识到，为了这些目的，术语“二酸组分”、“二醇组分”和“二胺组分”无论是否为烯不饱和的，都将
10 包括反应混合物的所有组分。也会认识到，为了确保聚合物用所需端基封端，可能在反应混合物中必需提供比简单的化学计量稍微过量更多的上述组分；然而，由于该过量对通过缩聚形成的聚合链长度分布的影响，降低了过量程度。

缩聚物也可以是只含有一个末端羧基、羟基或氨基的缩聚物。例如 C_1 - C_6 烷氧基(例如甲氧基)-封端的聚乙二醇与乙二醇、乙酸酐和马来酐反应，生成用羟基和甲基封端的并含有烯不饱和度的聚酯。此外，
15 可以通过制备用官能端基双取代的缩聚物，然后将分子一端封端，制备用所需官能团单封端的聚合物。例如，二胺封端或二羟基封端的聚合物可以与低级(C_1 - C_6)链烷羧酸反应，用酯或酰胺将聚合物一端封端。同样地，二羧酸封端的聚合物可以与(C_1 - C_6)醇或(C_1 - C_6)烷胺反应，
20 用酯或酰胺将两个羧酸部分中的一个封端。

然后反应混合物经过有效的缩聚条件，使反应剂相互反应，生成所需的缩聚物。一般来说，有效的缩聚条件易于被技术人员所熟悉(和确定)。最好不在溶液中进行反应。然而，如果需要溶剂，溶剂应该是
25 高沸点的(即沸点在大约 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上)。适宜溶剂的实例包括 DMF(二甲基甲酰胺)、DMA(N,N-二甲基乙酰胺)、二甲苯和 DMSO。

进行缩聚的反应混合物最好包括少量但为有效量(诸如多至约 0.02%(重量))的聚合催化剂。有用的催化化合物包括质子酸、锡化合

物、钛化合物和铈化合物。

通过将反应剂暴露于大约 150-250 °C 的温度下，提供典型的缩聚条件。在反应过程中，最好除去缩合水。为了有效地进行所需的缩聚，最好使用氮气吹洗反应混合物，以便带走水。

5 在本发明方法中生产的有用聚合物的链长度或分子量的范围可以相当宽，有用的聚合物的分子量通常为大约 200-50,000。因此，可以容易地使反应剂的量及其特性达到所需的分子量和分子量分布的要求。

10 在缩聚结束时，产物可以从反应混合物中回收和分离，或可以经过就地磺化，而不首先进行回收。

15 通过在适当的磺化条件下，将聚合物与磺化剂(包含一种或多种亚硫酸氢盐和/或一种或多种偏亚硫酸氢盐)反应，进行磺化。优选的磺化剂是铵和碱金属的亚硫酸氢盐以及碱金属的偏亚硫酸氢盐。因此，更优选的磺化剂是亚硫酸氢钠和偏亚硫酸氢钠。其它优选的磺化剂包括包括亚硫酸氢锂、偏亚硫酸氢锂、亚硫酸氢钾、偏亚硫酸氢钾、亚硫酸氢铵和偏亚硫酸氢铵。

20 应该使用化学计量过量(在由上述缩聚步骤产生的缩聚物中存在的烯不饱和程度的基础上计算)的磺化剂进行磺化。磺化最好在适当的溶剂(诸如水之类)中进行。令人满意的磺化条件包括将约 10-120 °C 的温度保持大约 2-15 小时。磺化也可以通过通入反应介质的细小空气泡进行催化。诸如过氧化氢、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢和该领域已知的许多其它过氧化物，也可以用作该步骤的催化剂。

25 与生产水分散性磺化聚合物的其它方法相比，本发明方法提供几个显著的优点。特别是，上述每个步骤都可以在相对温和的条件下进行，不特别受反应剂选择的制约。特别是，在反应剂的选择方面提供大得多的自由度，因为缩聚步骤中的反应剂可以在相对简单的缩聚条件下进行聚合，而磺化步骤可以在相当常规的磺化条件下进行。在反应剂选择中的该自由度的优点在于，在满足水分散性成品的性质中，

[illegible]

5

含磺酸钠并具有羟基封端端基的聚酯

10

步骤:

15

然后将反应器内容物冷却至 85 °C。用水冷凝器取代蒸馏柱，并关闭氨气。在恒定搅拌下，加入澄清的亚硫酸氢钠水溶液，将温度保持在 75-80 °C 8 小时。然后应用真空，以便除去水；当水分百分值达到所需结果时，认为反应完成。成品的羟值为 93.6，酸值为 0.65，含水量为 0.06%，40 °C 的粘度为 16,300 cps，活性阴离子基团为 0.344 meq/g，而磺化转化率为 88.3%。聚合物，即磺化聚酯非常容易分散在水中，分散的聚酯证明稳定性很好。

实施例 2

含磺酸钠并具有二羟基封端端基的聚酯

原料:

乙二醇	1,187	克
己二酸	2,163	克
马来酐	156	克
总加料量	3,506	克
有机锡催化剂	0.30	克
待蒸馏的水	562	克
理论产量	2,936	克
亚硫酸氢钠	165	克
水	660	克

步骤:

在装有氮气入口、搅拌器、蒸馏柱和温度计的四颈烧瓶中，装入催化剂、乙二醇和马来酐，加热至大约 80°C 。在控制下以适于进行反应的速率，加入己二酸。将温度升至 225°C ，同时用蒸汽使蒸馏柱保温。当反应进行时，增加氮气量和增加搅拌，以便于除去水，但不足以吹出二元醇。

按需要检查羟值和酸值，调整反应期间二元醇的损失量，以达到理论羟值。当羟值和酸值达到期望值时，认为反应完成。

然后将反应器内容物冷却至 85℃，用水冷凝器取代蒸馏柱，并关

闭氮气。在恒定搅拌下，加入澄清的亚硫酸氢钠水溶液，将温度保持在 75-80 ℃ 8 小时。然后应用真空，以便除去水；当水分百分值达到所需结果时，认为反应完成。成品的羟值为 96.6，酸值为 1.00，含水量为 0.08%。聚合物，即磺化聚酯非常容易分散在水中，分散的聚酯证明稳定性很好。

实施例 3

含磺酸钠并具有二氨基封端端基的聚酰胺

原料:

Jeffamine D-400 *	357.2	克
马来酐	30.6	克
总加料量	387.8	克
待蒸馏的水	5.6	克
理论产量	382.2	克
亚硫酸氢钠	32.6	克
水	76.0	克

* (“ Jeffamine D-400 ” 的结构为



步骤:

在装有氮气入口、搅拌器、蒸馏柱和温度计的四颈玻璃烧瓶中，装入 Jeffamine D-400 和马来酐。将温度升至 200 ℃，同时用蒸汽使蒸馏柱保温。当反应进行时，增加氮气量和增加搅拌，以便于除去水。

按需要检查胺值和酸值。当胺值和酸值达到期望值时，认为反应完成。

然后将反应器内容物冷却至 85 ℃。用水冷凝器取代蒸馏柱，并关闭氮气。在恒定搅拌下，加入澄清的亚硫酸氢钠水溶液，将温度保持在 75-80 ℃ 8 小时。然后应用真空，以便除去水；当水分百分值达到所需结果时，认为反应完成。聚合物，即磺化聚酰胺非常容易分散在水中，分散的聚酰胺证明稳定性很好。

实施例 4

含磺酸钠并具有二羧酸封端端基的聚酯

原料:

二甘醇	1,394	克
己二酸	2,082	克
马来酐	171	克
总加料量	3,647	克
待蒸馏的水	448	克
理论产量	3,200	克
亚硫酸氢钠	181	克
水	726	克

步骤:

5 在装有氮气入口、搅拌器、蒸馏柱和温度计的四颈玻璃烧瓶中，装入二甘醇和马来酐，加热至大约 80 °C。在控制下以适于进行反应的速率，加入己二酸。将温度升至 225 °C，同时用蒸汽使蒸馏柱保温。当反应进行时，增加氮气量和增加搅拌，以便于除去水，但不足以吹出二元醇。

10 按需要检查羟值和酸值，调整反应期间二元醇的损失量，以达到理论酸值。当羟值和酸值达到期望值时，认为反应完成。

 然后将反应器内容物冷却至 85 °C。用水冷凝器取代蒸馏柱，并关闭氮气。在恒定搅拌下，加入澄清的亚硫酸氢钠水溶液，将温度保持在 75-80 °C 8 小时。然后应用真空，以便除去水；当水分百分值达到
15 所需结果时，认为反应完成。成品的酸值为 95.0，活性阴离子基团为 0.464 meq/g，而磺化转化率为 86.4%。聚合物，即磺化聚酯非常容易分散在水中，分散的聚酯证明稳定性很好。