

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 2/06



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01806145.1

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1142187C

[22] 申请日 2001.3.6 [21] 申请号 01806145.1

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 8 [33] DE [31] 10010811.3

[86] 国际申请 PCT/EP01/02493 2001.3.6

[87] 国际公布 WO01/66602 英 2001.9.13

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.5

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·安格尔 S·施泰因

K·诺伊贝克尔

审查员 林 琳

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 聚合物的制备

[57] 摘要

本发明涉及通过自由基加成聚合制备聚合物溶液和/或聚合物分散体的方法和所制备的聚合物的用途,尤其作为气体水化物抑制剂的用途。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备聚合物的方法，其中包括引入溶于溶剂1的选自乙烯基内酰胺，乙烯基酰胺，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，丙烯酰胺，和甲基丙烯酰胺的单体和溶于溶剂2的聚合引发剂，溶剂1与溶剂2不同，而且在聚合反应结束之后从聚合物中几乎完全除去溶剂2。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中溶剂1是闪点超过61℃的溶剂。

3. 根据权利要求2所述的方法，其中溶剂1是闪点超过100℃的溶剂。

4. 根据权利要求1 - 3中任何一项所述的方法，其中溶剂2是闪点低于61℃的溶剂。

5. 根据权利要求4所述的方法，其中溶剂2是闪点低于35℃的溶剂。

6. 根据权利要求5所述的方法，其中溶剂2是闪点低于20℃的溶剂。

7. 根据权利要求1 - 3中任何一项所述的方法，其中溶剂2被除去到低于基于聚合物5%重量的水平。

8. 根据权利要求1 - 3中任何一项所述的方法，其中聚合引发剂溶于溶剂2中，用溶剂1稀释，然后加入到单体中。

9. 根据权利要求1 - 3中任何一项所述的方法，其中乙烯基吡咯烷酮和/或乙烯基己内酰胺用作乙烯基内酰胺。

10. 根据权利要求1 - 3中任何一项所述的方法，其中N-乙烯基-N-甲基乙酰胺用作乙烯基酰胺。

11. 根据权利要求1 - 3中任何一项所述的方法，其中N-异丙基甲基丙烯酰胺用作甲基丙烯酰胺。

12. 根据权利要求1 - 3中任何一项所述的方法，其中反应以一个阶段、两个阶段或多个阶段或连续的方式进行。

13. 使用根据权利要求1所述方法制备的聚合物作为气体水化物抑制剂的用途。

14. 根据权利要求13所述的用途，其中聚合物的闪点超过61℃。

聚合物的制备

本发明属于加成聚合反应领域并涉及通过自由基加聚反应制备聚合物的方法和涉及该聚合物作为气体水化物抑制剂的用途。

在加成聚合反应中(聚合)聚合物是不分步骤地由含有反应活性多重键的单体形成。在自由基聚合的情况下,通过自由基引发剂的作用来引发聚合反应。这些引发剂一般溶于与单体所用相同的溶剂中,然后通过单阶段、多阶段或连续将引发剂加入到单体中来连续进行反应。很多常用引发剂的有限溶解度对已知方法构成了严重的限制。在很多情况下,为了聚合物的最终用途,需要一种引发剂在其中不溶的特殊溶剂。这就有必要在聚合开始之后改变溶剂,而这在技术上是复杂的并在经济上是难以负担的。许多情况下,可以想得到的引发剂的直接使用(以未稀释,液体或固体形式或作为分散体形式)在安全方面是不现实的(例如,分离的危险)。由于分离的危险,使用引发剂乳液存在类似的缺点。

聚合物(可以溶液和/或分散体形式存在)的一个重要参数是它们的闪点。特别对于从生产现场到使用现场需要长距离运输的情况,出于安全原因希望聚合物具有高闪点。

本发明的目的是提供一种可以获得聚合物的方法,该方法在引发剂的选择上不受其溶解性的限制。此外,从技术上考虑,本发明的方法应该能够简单地实施,甚至在提高的安全要求下,特别在工业规模上亦如此。同时其特殊意义在于获得具有高闪点的聚合物。

我们已经发现这一目的可通过一种方法来实现,该方法包括引入各溶于不同溶剂的单体和引发剂,在聚合结束之后几乎全部分离出引发剂溶剂。

这一方法使得有可能以技术上简单的方式获得在所需溶剂中的具有所需(高)闪点的聚合物,并且同时避免使用未稀释固体或液体和/或粉末引发剂。

因此本发明提供了一种制备聚合物的方法,该方法包括引入溶于溶剂1的单体和溶于溶剂2的聚合引发剂,溶剂1与溶剂2不同,而且在聚合反应结束之后从聚合物中几乎完全除去溶剂2。

对于本发明,术语“聚合物”包括聚合物溶液和聚合物分散体。

根据本发明制备的聚合物包括下列常用单体的共聚物和均聚物:

脂族、饱和或不饱和 C_1-C_{24} 羧酸,如甲酸,乙酸,丙酸,丁酸,戊酸,异戊酸,己酸,辛酸,癸酸,十一碳烯酸,月桂酸,肉豆蔻酸,棕榈酸,棕榈油酸,硬脂酸,油酸,花生酸,二十二烷酸,二十四烷酸,蜡酸,和蜂花酸的乙烯基酯。

优选使用上述 C_1-C_{12} 羧酸的乙烯基酯,尤其 C_1-C_6 羧酸的乙烯基酯。乙酸乙烯酯是特别优选的。

烯属不饱和单体可由下面的通式(I)表述:



其中

X选自基团 $-OH$, $-OM$, $-OR^3$, NH_2 , $-NHR^3$, $N(R^3)_2$;

M是选自以下的阳离子: Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Zn^{++} , NH_4^+ , 烷基铵, 二烷基铵, 三烷基铵, 和四烷基铵;

基团 R^3 可以相同或不同并选自 $-H$, 线性或支链 C_1-C_{40} 烷基, N,N -二甲基氨基乙基, 2-羟乙基, 2-甲氧基乙基, 2-乙氧基乙基, 羟丙基, 甲氧基丙基, 和乙氧基丙基。

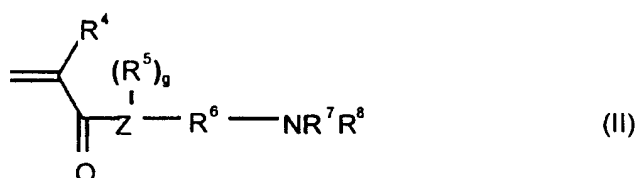
R^2 和 R^1 彼此独立地选自: $-H$, 线性或支链 C_1-C_8 烷基链, 甲氧基, 乙氧基, 2-羟基乙氧基, 2-甲氧基乙氧基, 和2-乙氧基乙基。

合适单体的代表性但非限制性例子是例如丙烯酸或甲基丙烯酸及其盐、酯、和酰胺。这些盐可以由任何无毒的金属, 铵或取代铵抗衡离子形成。

该酯类可以衍生于线性 C_1-C_{40} 、支链 C_3-C_{40} 或碳环 C_3-C_{40} 醇类, 衍生于具有2至约8个羟基的多官能醇如乙二醇、己二醇、甘油和1,2,6-己烷三醇, 衍生于氨基醇或醇醚如甲氧基乙醇和乙氧基乙醇, (烷基)聚乙二醇, (烷基)

聚丙二醇或乙氧基化脂肪族醇,例如与1-200个环氧乙烷单元反应的 C_{12} - C_{24} 脂肪族醇。

也合适的是丙烯酸和甲基丙烯酸N,N-二烷基氨基烷基酯和通式(II)的N-二烷基氨基烷基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺:



其中

$\text{R}^4 = \text{H}$ 或具有1-8个碳原子的烷基,

$\text{R}^5 = \text{H}$ 或甲基,

$\text{R}^6 =$ 可带有烷基取代基的具有1-24个碳原子的亚烷基,

$\text{R}^7, \text{R}^8 = \text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基,

$\text{Z} = \text{氮}$ (当 $g = 1$),或 $\text{Z} = \text{氧}$ (当 $g = 0$)。

该酰胺可以是未被取代的,N-烷基或N-烷基氨基单基取代了的或N,N-二烷基取代的或N,N-二烷基氨基双取代的形式,其中烷基或烷基氨基衍生于线性 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 、支链 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 或碳环 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 单元。另外,该烷基氨基可以季铵化。

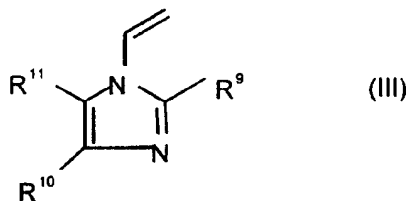
优选的通式(II)单体是(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基甲基酯,(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基甲基酯,(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯,(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙基酯,N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺,和N-[3-(二甲基氨基)丙基]丙烯酰胺。

同样可以使用的单体是带有取代基的丙烯酸和它们的盐、酯和酰胺,其中碳原子上的取代基处于丙烯酸的2或3位并彼此独立地选自 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $-\text{CN}$ 、 COOH ,特别优选甲基丙烯酸,乙基丙烯酸,和3-氰基丙烯酸。这些带有取代基的丙烯酸的盐、酯和酰胺可以与上述丙烯酸的盐、酯和酰胺相同地进行选择。

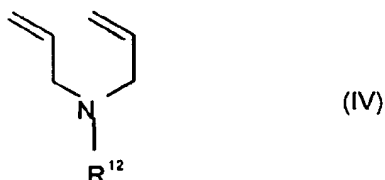
其它合适的单体是线性 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 、支链 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 或碳环 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 羧酸的烯丙基酯,乙烯基或烯丙基卤化物,优选氯乙烯和烯丙基氯,乙烯醚,优选甲基、乙

基、丁基或十二烷基乙烯基醚，乙烯基甲酰胺，乙烯基甲基乙酰胺，乙烯胺；乙烯基内酰胺，优选乙烯基吡咯烷酮和乙烯基己内酰胺，和乙烯基或烯丙基-取代的杂环化合物，优选乙烯基吡啶，乙烯基噁唑啉和烯丙基吡啶。

也合适的是通式(III)的N-乙烯基咪唑，其中 R^9 - R^{11} 彼此独立地是氢， C_1 - C_4 烷基或苯基：



其它合适的单体是通式(IV)的二烯丙基胺：



其中

$R^{12} = C_1 - C_4$ 烷基。

其它合适的单体是1,1-二氯乙烯；和具有至少一个碳-碳双键的烃，优选苯乙烯， α -甲基苯乙烯，叔丁基苯乙烯，丁二烯，异戊二烯，环己二烯，乙烯，丙烯，1-丁烯，2-丁烯，异丁烯，乙烯基甲苯，和这些单体的混合物。

特别合适的单体是丙烯酸，甲基丙烯酸，乙基丙烯酸，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丙酯，丙烯酸正丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸叔丁酯，丙烯酸2-乙基己基酯，丙烯酸癸基酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丙酯，甲基丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸叔丁酯，甲基丙烯酸2-乙基己基酯，甲基丙烯酸癸酯，乙基丙烯酸甲酯，乙基丙烯酸乙酯，乙基丙烯酸正丁酯，乙基丙烯酸异丁酯，乙基丙烯酸叔丁酯，乙基丙烯酸2-乙基己基酯，乙基丙烯酸癸酯，(甲基)丙烯酸十八酯，

丙烯酸2,3-二羟丙基酯, 甲基丙烯酸2,3-二羟丙基酯, 丙烯酸2-羟乙基酯, 丙烯酸羟丙基酯, 甲基丙烯酸2-羟乙基酯, 乙基丙烯酸2-羟乙基酯, 丙烯酸2-甲氧基乙基酯, 甲基丙烯酸2-甲氧基乙基酯, 乙基丙烯酸2-甲氧基乙基酯, 甲基丙烯酸2-乙氧基乙基酯, 乙基丙烯酸2-乙氧基乙基酯, 甲基丙烯酸羟丙基酯, 甘油基单丙烯酸酯, 甘油基单甲基丙烯酸酯, 聚(亚烷基)二醇(甲基)丙烯酸酯, 不饱和磺酸如丙烯酰胺基丙烷磺酸;

丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 乙基丙烯酰胺, N-甲基丙烯酰胺, N,N-二甲基丙烯酰胺, N-乙基丙烯酰胺, N-异丙基丙烯酰胺, N-丁基丙烯酰胺, N-叔丁基丙烯酰胺, N-辛基丙烯酰胺, N-叔辛基丙烯酰胺, N-十八烷基丙烯酰胺, N-苯基丙烯酰胺, N-甲基甲基丙烯酰胺, N-乙基甲基丙烯酰胺, N-异丙基甲基丙烯酰胺, N-十二烷基甲基丙烯酰胺, 1-乙烯基咪唑, 1-乙烯基-2-甲基乙烯基咪唑, (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基甲基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基甲基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丁基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基丁基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基己基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基辛基酯, (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基十二烷基酯, N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺, N-[3-(二甲基氨基)丙基]丙烯酰胺, N-[3-(二甲基氨基)丁基]甲基丙烯酰胺, N-[8-(二甲基氨基)辛基]甲基丙烯酰胺, N-[12-(二甲基氨基)十二烷基]甲基丙烯酰胺, N-[3-(二乙基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺, N-[3-(二乙基氨基)丙基]丙烯酰胺; N-异丙基甲基丙烯酰胺是特别优选的;

马来酸, 富马酸, 马来酸酐和它的单酯, 巴豆酸, 衣康酸, 二烯丙基-二甲基氯化铵, 乙烯醚(例如: 甲基、乙基、丁基或十二烷基乙烯基醚), 乙烯基甲酰胺, N-乙烯基-N-甲基乙酰胺, 乙烯基胺; 甲基乙烯基酮, 马来酰亚胺, 乙烯基吡啶, 乙烯基咪唑, 乙烯基呋喃, 苯乙烯, 苯乙烯磺酸盐, 烯丙醇, 和它们的混合物。N-乙烯基-N-甲基乙酰胺是特别优选的。

这些当中, 特别优选的是丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸, 富马酸, 巴豆酸, 马来酸酐和它的单酯, 丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丁酯, 甲基丙烯酸正丁酯, 丙烯酸叔丁酯, 甲

基丙烯酸叔丁酯, 丙烯酸异丁酯, 甲基丙烯酸异丁酯, 丙烯酸2-乙基己基酯, 丙烯酸十八酯, 甲基丙烯酸十八酯, N-叔丁基丙烯酰胺, N-辛基丙烯酰胺, 丙烯酸2-羟乙基酯, 丙烯酸羟丙基酯, 甲基丙烯酸2-羟乙基酯, 甲基丙烯酸羟丙基酯, (甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯, 苯乙烯, 不饱和磺酸例如丙烯酰胺基丙烷磺酸, 乙烯基吡咯烷酮, 乙烯基己内酰胺, 乙烯基醚(例如: 甲基、乙基、丁基或十二烷基乙烯基醚), 乙烯基甲酰胺, N-乙烯基-N-甲基乙酰胺, 乙烯基胺, 1-乙烯基咪唑, 1-乙烯基-2-甲基咪唑, 甲基丙烯酸N, N-二甲基氨基甲基酯和N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺; 用甲基氯、硫酸甲酯或硫酸二乙酯季铵化的氯化3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓 甲基硫酸3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓、甲基丙烯酸N, N-二甲氨基乙基酯、N-异丙基甲基丙烯酰胺、N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺。

在一个特别优选的实施方案中, 制备了乙烯基内酰胺和/或乙烯基酰胺的共聚物和/或均聚物。在另一实施方案中, 乙烯基内酰胺和/或乙烯基酰胺的共聚物和/或均聚物另外含有甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯。这些通常是以基于聚合物的1-40%重量范围使用。在本发明方法的另一个特别优选的实施方案中, 制备了乙烯基吡咯烷酮和/或乙烯基己内酰胺的共聚物和/或均聚物。

适合作为溶剂1的溶剂(单体或单体混合物的溶剂)原则上是单体或单体混合物可溶解或分散在其中的所有溶剂和它们的混合物。溶剂1因此还包括单体的分散介质。它们可以由熟练工人根据所使用的单体来自由地选择。本发明的方法使得有可能仅仅基于单体的溶解性/分散性和聚合物的最终用途来选择溶剂1。本发明的重要特征是选择溶剂1时不必考虑引发剂的溶解性。

在本发明的一个优选实施方案中, 所选择的溶剂1的闪点大于61℃, 优选超过100℃。对于本发明来说特别优选的是闪点为111℃的1, 2-乙烷二醇(乙二醇)和闪点为107℃的1, 2-丙烷二醇(丙二醇)。

适合作为溶剂2的溶剂(引发剂或引发剂混合物的溶剂)原则上是引发剂或引发剂混合物可溶解在其中的全部溶剂和它们的混合物。它们可以由熟练工人根据所使用的引发剂自由选择。

在一个优选的实施方案中,所选择的溶剂2的闪点低于61℃,优选低于35℃,最优选低于20℃。在本发明的一个实施方案中,溶剂2的闪点比溶剂1的闪点低至少50℃,优选至少70℃。

特别合适的溶剂2是具有11℃闪点的甲醇,乙醇(12℃),异丙醇(12℃),乙酸乙酯(-4℃),丙酮(-18℃),1-丁醇(29℃),2-丁醇(24℃),异丁醇(28℃),环己烷(-17℃),四氢呋喃(-18℃),和甲苯(4℃)。优选的溶剂2是甲醇、乙醇、和异丙醇。

本发明包括以下发现:优选选择彼此均匀混溶的溶剂1和2。本发明进一步包括以下发现:优选选择的溶剂1和2应使在聚合之后通过蒸馏从反应混合物中分离溶剂2的操作能够容易地进行。

下面提到的是可能的溶剂1和/或2,例如:

甲醇,乙醇,异丙醇,正丙醇,叔丁醇,正丁醇,仲丁醇,和高级的直链、支化或环状一元醇;乙二醇,丙二醇,甘油,和高级的直链、支化或环状双官能、三官能或多官能的醇;二甘醇,三甘醇,和含有环氧乙烷和环氧丙烷单元的高级同系物;正己烷,正庚烷,环己烷,异辛烷,和高级直链、支化或环烷烃;苯,甲苯,乙苯,二甲苯,和高级烷基苯;苯酚,甲酚,间苯二酚,和高级单官能和双官能(烷基)苯;丙酮,甲基乙基酮,苯乙酮,环己酮,和高级的直链、支化或环状脂族和芳族酮;二甲基甲酰胺,二甲基乙酰胺,N-甲基吡咯烷酮,N-乙基吡咯烷酮,二甲亚砜,和其它常用的有机溶剂。同样原则上适用的是天然或合成蜡,油,脂肪,和在聚合条件下、其本身以及在与上述有机溶剂或与水混合使用状态下是液体的乳化剂。

作为自由基聚合反应的引发剂,可以使用通常用于此目的的过氧化合物和/或偶氮化合物,例如碱金属或铵的过二硫酸盐,过氧化二乙酰,过氧化二苯甲酰,过氧化琥珀酰,二叔丁基过氧化物,过苯甲酸叔丁基酯,过新戊酸叔丁基酯,过马来酸叔丁基酯,氢过氧化枯烯($=\alpha, \alpha$ -二甲苄基氢过氧化物),过氧化二氨基甲酸二异丙基酯,双(邻-甲苯酰基)过氧化物,过氧化二癸酰,过氧化二辛酰,过氧化二月桂酰,过异丁酸叔丁基酯,过乙酸叔丁基酯,二-叔戊基过氧化物,叔丁基氢过氧化物,偶氮二异丁腈,

偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸化物, 2, 2-偶氮双(2-甲基丁腈), 过氧化二枯基(=双(1-甲基-1-苯基乙基)过氧化物)或叔丁基二枯基过氧化物。引发剂混合物或氧化还原引发剂体系也适用, 例如抗坏血酸/硫酸亚铁(II)/过二硫酸钠, 叔丁基氢过氧化物/亚硫酸氢钠, 或叔丁基氢过氧化物/羟基甲烷亚磺酸钠。

优选使用有机过氧化物, 尤其二叔丁基过氧化物和过辛酸叔丁基酯。

操作程序

将需要聚合的单体(或单体混合物)溶解或分散在溶剂1中。将引发剂溶于溶剂2中。以所用单体的量为基准, 引发剂或引发剂混合物的量一般在0.01-10%重量之间, 优选在0.1-5%重量之间。所用引发剂溶液的浓度低于50%重量比较有利, 尤其低于20%重量。非常特别优选使用1-10%重量浓度的引发剂溶液。所需的引发剂溶液浓度一般用溶剂2稀释来设定。在本发明的一个优选实施方案中, 聚合引发剂溶于溶剂2中, 用溶剂1稀释到所需浓度, 然后加入到单体中。

引发剂溶液向单体溶液或单体分散体的添加可以单阶段、多阶段或连续地进行。

在本发明的一个优选实施方案中, 没有将其它物质加入到反应混合物中。但是, 本发明还包括将其它物质例如调节剂、乳化剂、保护胶体和/或盐加入到反应混合物中的方法。这些物质一般随单体溶液或单体分散体一起加入; 虽然不优选, 同样可能直接添加或与引发剂溶液一起添加。

有关合适的保护性胶体的详细说明可见于Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, XIV/1卷, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 411到420页。合适的乳化剂包括阴离子, 阳离子和非离子乳化剂。作为相伴使用的表面活性物质, 优选单独使用乳化剂, 与保护胶体的分子量不同, 其分子量一般低于2000 g/mol。当使用表面活性物质的混合物时当然有必要的是各组分之间相容, 在不能确定的情况下可以通过几个初步试验来检查。作为表面活性物质, 优选使用阴离子和非离子乳化剂。常用的相伴乳化剂是, 例如, 乙氧基化脂肪醇(EO单元: 3-50个, 烷基: C₈-C₃₆), 乙氧基化单-, 二-和三烷基苯

酚(E0单元: 3-50个, 烷基: C_4-C_9), 磺基琥珀酸的二烷基酯的碱金属盐, 以及硫酸烷基酯(烷基: C_8-C_{12})、乙氧基化链烷醇(E0单元: 4-30个, 烷基: $C_{12}-C_{18}$)、乙氧基化烷基酚(E0单元: 3-50个, 烷基: C_4-C_9)、烷基磺酸(烷基: $C_{12}-C_{18}$)、烷基芳基磺酸(烷基: C_9-C_{18})的碱金属盐和铵盐。

适用的乳化剂也可见于Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 14/1卷, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 192到208页。

乳化剂商品名的例子包括Dowfax®2 A1, Emulan®NP 50, Dextrol®OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NS0, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, 等。

表面活性物质的使用量一般为基于所要聚合的全部单体总量的0.1-10%重量。

合适调节剂的例子包括下列: 甲醛, 乙醛, 丙醛, 正丁醛, 和异丁醛, 甲酸, 甲酸铵, 硫酸羟铵盐, 磷酸羟铵盐, 二正丁基硫化物, 二正辛基硫化物, 二苯硫, 二异丙基二硫化物, 二正丁基二硫化物, 二正己基二硫化物, 双乙酰基二硫化物, 二叔丁基三硫化物, 正丁硫醇, 正己基硫醇, 正十二烷硫醇, 叔十二烷硫醇, 乙基硫代乙醇酸酯, 2-巯基乙醇, 1,3-巯基丙醇, 3-巯基丙烷-1,2-二醇, 1,4-巯基丁醇, 巯基乙酸, 3-巯基丙酸, 巯基琥珀酸, 硫甘油, 二乙醇硫化物, 硫二甘醇, 乙基硫乙醇, 硫脲, 烯丙醇, 烯丙基溴, 苄基氯, 氯仿, 和四氯甲烷。

聚合可通过间歇方法或(半)连续进料方法来进行。该聚合反应通常在40-200℃的温度范围内, 优选在60-170℃范围内, 特别优选在85-150℃, 尤其在120℃和140℃之间的范围内进行。一般在大气压力下进行, 但也可以在减压或升高压力下, 优选在1和10巴之间进行。在聚合结束之后, 溶剂2几乎完全被从反应混合物中除去。对于本发明, “几乎完全”是指除去到低于基于聚合物的5%重量, 尤其低于1%重量的水平。该聚合物可以分散体的形式或优选以溶液形式存在。重量指标指分散体或溶液的总重量。溶剂2可通过熟练人员已知的任何一种方法从反应混合物中分离: 例如, 通

过在施加或没有施加真空的情况下让蒸汽一次或多次或连续地通过溶液或分散体，以及让气体(例如氮气)通过溶液或分散体的方式蒸馏。

在本发明的一个有利的实施方案中，溶剂1和溶剂2的闪点相差至少50℃，尤其相差至少70℃。

根据DIN EN 22719来测定闪点。

因此本发明方法制备的聚合物(溶液或分散体)具有与溶剂1接近的闪点。在本发明的一个优选的实施方案中，本发明方法制备的聚合物具有超过61℃的闪点。

由本发明方法制备的聚合物(溶液或分散体)的固体含量一般在10-60%重量之间，尤其在20-50%重量之间，特别优选在30-40%重量之间，并在合适时通过用溶剂1稀释来调节至所需水平。

聚合物的K值通常在10-100，优选10-35范围内。所需的具体K值可根据普通方法由各成分的组成来设定。K值可按照Fikentscher, Cellulosechemie 13(1932) 58-64和71-74页的方法，在乙醇中、25℃和一定聚合物浓度下测定，根据于K值范围聚合物浓度处于0.1%-5%重量之间。

由本发明方法制备的聚合物适合于许多工业应用。

已经知道在含有如CO₂的气体分子或如C₁-C₄烷烃的烃类和水的介质中，一定条件下可以形成气体水化物，也叫作包合物水合物。这些气体水化物由被水分子“笼”包围的上述气体分子组成。这种类型的气体水化物也在含水的天然石油或天然气混合物中出现并可能因此引起管道的阻塞，例如在输送过程中。为了防止这种情况的发生，向石油或天然气混合物中加入气体水化物抑制剂。已经令人惊讶地发现，由本发明方法制备的聚合物有利地适合用作气体水化物抑制剂。

因此本发明进一步提供了一种使用本发明方法制备的聚合物作为气体水化物抑制剂的用途。这里优选的是以溶液形式存在、闪点超过61℃的聚合物。

实施例

乙烯基己内酰胺和乙烯基吡咯烷酮共聚物的制备

实验设备：装有4个进料装置和一个回流冷凝器的6升 Juvo容器

将单体 (242.44g 的乙烯基己内酰胺, 80.86g 的乙烯基吡咯烷酮) 溶于 170.49 g 的乙二醇 (=原料流1) 中。将引发剂 (9.74 g 的二叔丁基过氧化物) 溶于 40.50 g 的异丙醇中, 然后用 47.18g 的乙二醇 (=原料流2) 稀释。最初的投料 (267.35g 的乙二醇) 被抽除空气, 一次注入 5 巴氮气, 然后再次抽空。然后, 在室温下将 111.50 g 的原料流1 加入到最初投料中, 在此之后向聚合反应器中注入 0.5 巴氮气, 并在 50 rpm 的搅拌下将混合物加热至 130℃。在 128℃ 的温度下, 添加 64.71g 的原料流2。反应开始之后, 开始计量加入剩余量的 1 和 2; 用时 3 小时计量加入原料流1, 用时 5 小时计量加入原料流2。然后聚合在 130℃ 下连续进行 12 小时。其后, 该反应器利用冷凝器来实施冷却, 容器外部温度是 130℃。缓慢地建立了不超过 -800 毫巴的真空, 然后从反应混合物中蒸馏除去异丙醇。

通过添加乙二醇将聚合物溶液的固体含量调节至 40% 重量, 然后通过 400 μ 过滤器排出溶液。

该聚合物溶液具有 40.4% 重量的固体含量和 23.9 的 K 值 (在 5% 浓度的乙醇中)。异丙醇的分数是 7000 ppm (=0.7% 重量)。聚合物溶液的闪点是 81℃。