



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101687771 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 18

(21) 申请号 200880009512. 7

(22) 申请日 2008. 03. 19

(30) 优先权数据

60/919, 705 2007. 03. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 09. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/003589 2008. 03. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/118315 EN 2008. 10. 02

(73) 专利权人 罗迪亚公司

地址 美国新泽西

(72) 发明人 刘昭清 乔恩·D·基普林格

道格拉斯·拉特克

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

(51) Int. Cl.

C07C 233/00 (2006. 01)

C07C 235/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4495367 , 1985. 01. 22, 说明书第1-5栏.

US 4973637 , 1990. 11. 27, 说明书第1-3栏.

Robert Voeffray, et al.. 193.

L-Carnitine. Novel Synthesis and

Determination of the Optical Purity.

《HELVETICA CHIMICA ACTA》. 1987, 第 70 卷第

2058-2064 页.

审查员 孙丽丽

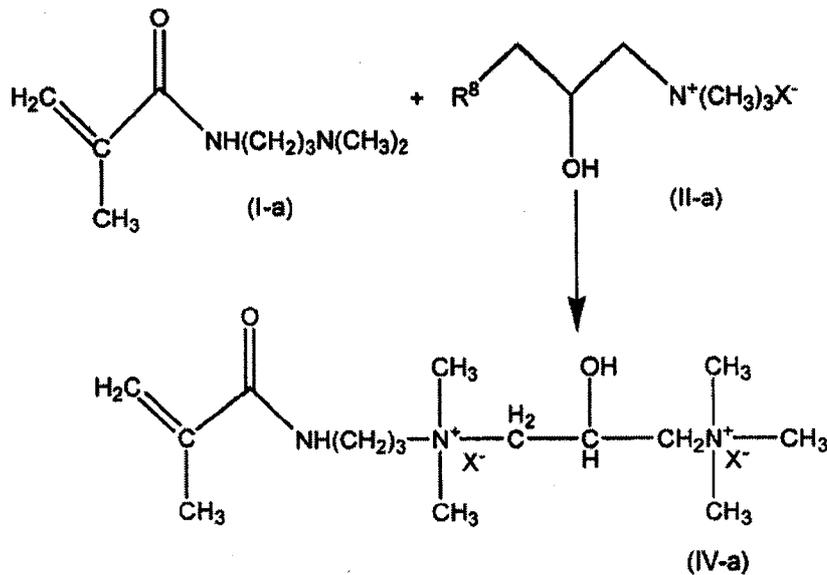
权利要求书4页 说明书7页

(54) 发明名称

用于制备具有一个或多个季铵基团的丙烯酸系单体及其聚合物的方法

(57) 摘要

一种制备单体的方法, 该单体每分子具有一个烯属不饱和基团以及两个或多个季铵基团, 所述方法包括: (a) 在水性介质中, 使过量的单体反应物与卤代羟烷基 (三烷基) 季铵盐反应, 所述单体反应物每分子具有至少一个烯属不饱和基团和至少一个叔胺基团, (b) 从至少在所有的反应物都已加入水性介质中这么早的时候开始、直到反应完成为止, 一直监测所述水性介质的 pH, 以及 (c) 从所有的反应物都已加入水性介质中之后所得的反应混合物显示出最小表观 pH 的时候开始、直到反应完成为止, 一直将所述水性介质的 pH 调节并维持在大于等于 9 的值。



反应方案 A-1

其中 R^8 是卤素并且 X^- 是阴离子。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中 R^8 是氯并且 X^- 是 Cl^- 。

5. 一种制备聚合物的方法, 其中所述聚合物的一个或多个单体单元各自在每个单体单元中包含两个或更多个季铵基团, 所述方法包括:

(a) 通过下面的步骤制备每分子含有至少一个烯属不饱和基团以及两个或更多个季铵基团的单体:

(i) 在水性介质中, 使过量的、每分子具有至少一个烯属不饱和基团和至少一个叔胺基团的单体与卤代羟烷基(三烷基)季铵盐反应,

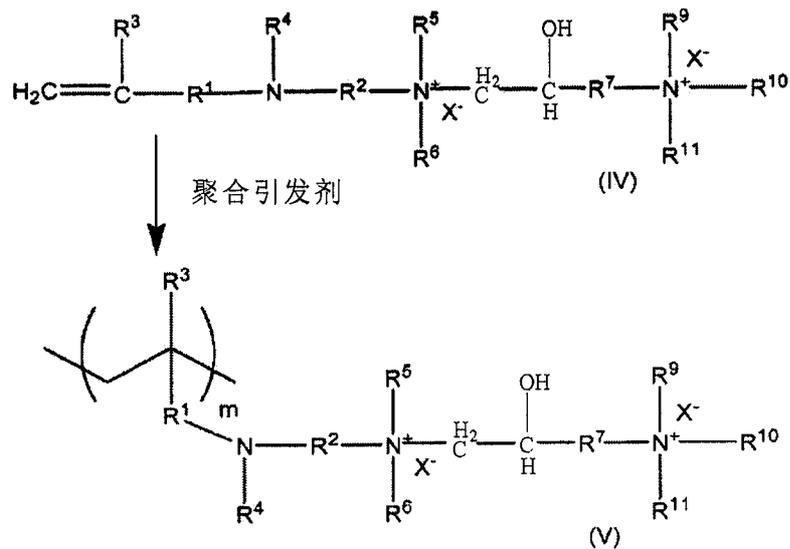
(ii) 从至少在所有的反应物都已加入水性介质中这么早的时候开始、直到反应完成为止, 一直监测所述水性介质的 pH, 以及

(iii) 从所有的反应物都已加入水性介质中之后所得的反应混合物显示出最小表观 pH 的时候开始、直到反应完成为止, 一直将所述水性介质的 pH 调节并维持在大于等于 9 的值,

以及

(b) 在聚合引发剂混合物的存在下, 将步骤 (a) 中制得的单体聚合。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中根据反应方案 B 制备所述聚合物:



反应方案 B

其中,通过在聚合引发剂的存在下,将符合结构 (IV) 的单体聚合,从而制备符合结构 (V) 的均聚物;

在结构 (IV) 中,

R^1 是二价的有机连接基团,其可以任选地在—个或多个碳原子上被取代或者在—个或多个位点插有杂原子,

R^2 是亚烷基,其可以任选地在—个或多个碳原子上被取代或者在—个或多个位点插有杂原子,

R^3 是 H 或 (C_1-C_6) 烷基,

R^4 是 H 或 (C_1-C_6) 烷基,

R^5 和 R^6 分别独立地为 (C_1-C_6) 烷基,

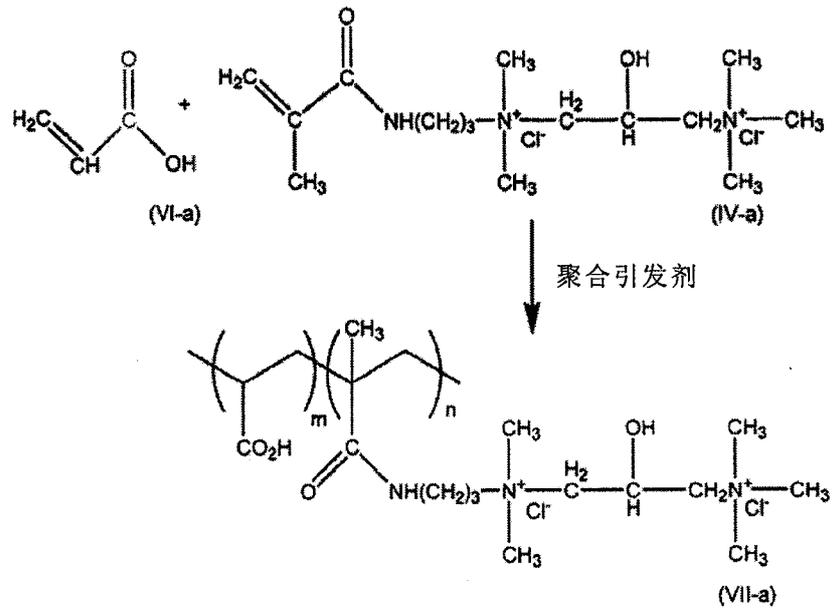
R^7 是二价的有机连接基团,

R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立地为烷基,并且

X^- 是阴离子;

在结构 (V) 中, m 是 2 至 30,000 的整数。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其中根据反应方案 C-1,通过使丙烯酸 (VI-a) 与双季铵单体 (IV-a) 反应,从而制备聚合物 (VII-a):



反应方案 C-1

其中, m 是 800 至 6,000 的整数, 并且 n 是 400 至 3,000 的整数。

用于制备具有一个或多个季铵基团的丙烯酸系单体及其聚合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备具有一个或多个季铵基团的丙烯酸系单体的方法、以及用于从这样的单体制备聚合物的方法。

背景技术

[0002] 如专利文献 US4, 495, 367 中所描述, 双季铵丙烯酸系单体 (di-quarternary acrylic monomer) 可以通过使它们的叔胺与 (3-氯-2-羟丙基) 三烷基氯化铵反应而由所述叔胺制备而成。

[0003] 已经发现, 具有衍生自双季铵单体的单体单元的聚合物可以应用于水处理、油田、以及消费者应用中, 例如, 作为含有沥青的乳液所用的破乳剂 (如美国专利 No. 4, 387, 017 所描述)、作为护发素 (如美国专利申请 No. 2003/223, 951 所描述)、以及作为清洁组合物中的添加剂 (如美国专利 No. 6, 596, 261 所描述)。但是, 已知的双季铵单体通常含有残留的未反应的 (3-氯-2-羟丙基) 三甲基氯化铵、以及未反应的反应中间体——缩水甘油基三烷基氯化铵。这些杂质难以从单体中分离出来, 因此通常会最终存在于由这些单体制得的聚合物中。已知这两种含氯的杂质都是有毒的, 人们不希望它们存在于此类聚合物中。

[0004] 发明概述

[0005] 在第一个方面, 本发明涉及一种每分子具有一个烯属不饱和基团以及两个或多个季铵基团的单体 (“多季铵单体”) 的制备方法, 所述方法包括:

[0006] (a) 在水性介质中, 使过量的单体反应物与卤代羟烷基 (三烷基) 季铵盐反应, 所述单体反应物每分子具有至少一个烯属不饱和基团和至少一个叔胺基团,

[0007] (b) 从至少在所有的反应物都已加入水性介质中这么早的时候开始、直到反应完成为止, 一直监测所述水性介质的 pH, 以及

[0008] (c) 从所有的反应物都已加入水性介质中之后所得的反应混合物显示出最小表观 pH 的时候开始、直到反应完成为止, 一直将所述水性介质的 pH 调节并维持在大于等于 9 的值。

[0009] 在第二个方面, 本发明涉及一种制备聚合物的方法, 其中所述聚合物的一个或多个单体单元各自在每个单体单元中包含两个或多个季铵基团, 所述方法包括:

[0010] (a) 通过下面的步骤制备每分子含有一个烯属不饱和基团以及两个或多个季铵基团的单体:

[0011] (i) 在水性介质中, 使过量的、每分子具有至少一个烯属不饱和基团和至少一个叔胺基团的单体与卤代羟烷基 (三烷基) 季铵盐反应,

[0012] (ii) 从至少在所有的反应物都已加入水性介质中这么早的时候开始、直到反应完成为止, 一直监测所述水性介质的 pH, 以及

[0013] (iii) 从所有的反应物都已加入水性介质中之后所得的反应混合物显示出最小表观 pH 的时候开始、直到反应完成为止, 一直将所述水性介质的 pH 调节并维持在大于等于 9

的值,

[0014] 以及

[0015] (b) 在聚合引发剂混合物的存在下,将步骤(a)中制得的单体聚合。

[0016] 所述单体和聚合物的杂质质量均显示出降低,通常,未反应的卤代羟烷基(三烷基)季铵盐的量处于检测不到的水平,并且缩水甘油基三烷基氯化铵的量也处于检测不到的水平。

[0017] 发明详述和优选的实施方式

[0018] 在本文中,涉及有机基团的术语“C_x-C_y”(其中 x 和 y 分别为整数)表示该基团的每个基团中可以含有 x 个碳原子至 y 个碳原子。

[0019] 在本文中,术语“烷基”是指一价的饱和直链或支链烃基,通常为一价的饱和(C₁-C₆)烃基,例如:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基或正己基。

[0020] 在本文中,术语“亚烷基”是指二价的饱和直链或支链烃基,更通常为二价的饱和(C₁-C₆)烃基,例如:亚甲基、二亚甲基、以及 1,3-亚丙基。

[0021] 所述水性介质包含水,以及可任选地,至多约 90 体积%的水混溶性有机液体,例如醇(如甲醇或乙醇)。

[0022] 在一个实施方案中,反应是这样实施的:相对于总量为 1 摩尔的卤代羟烷基(三烷基)季铵盐,使用的第一单体反应物的总量为大于等于约 1.01 摩尔,更通常为大约 1.01 摩尔至大约 1.5 摩尔。

[0023] 可以将反应物分别以一份或分成多份的方式加入反应混合物中,也可以在反应过程中将反应物分别以供料的方式加入反应混合物中,或者可以采用这两种方式的组合,例如,开始投入第一份反应物,随后运送剩余部分的反应物。

[0024] 在一个实施方案中,水性介质和全部单体反应物分别在反应起始时即存在于反应器中,而卤代羟烷基(三烷基)季铵盐是在一定的时间内供送到反应器中的。

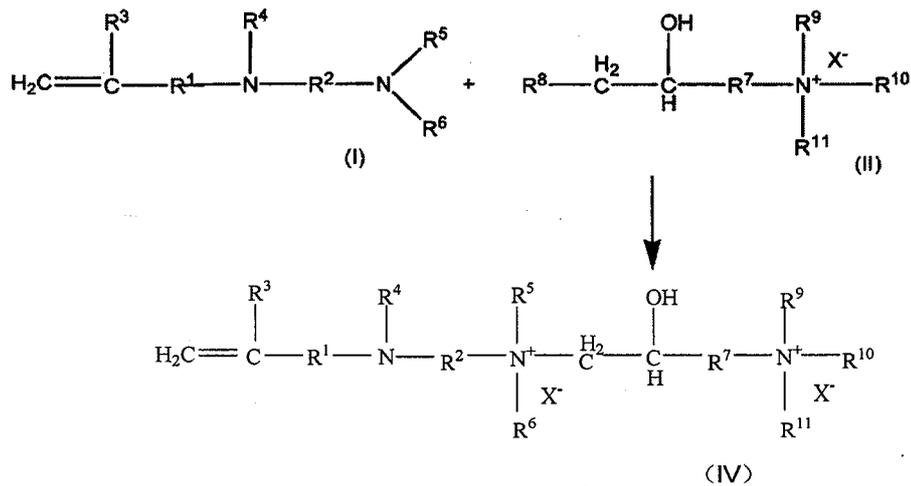
[0025] 在一个实施方案中,用于进行多季铵单体制备反应的反应混合物还包含阻聚剂(例如一种或多种氢醌化合物),以抑制在多季铵单体产物的合成期间反应物单体和/或产物单体的聚合反应。合适的氢醌包括(例如):氢醌和甲基氢醌。

[0026] 在一个实施方案中,在空气鼓泡的条件下进行多季铵单体的制备反应,以抑制在多季铵单体产物的合成期间反应物单体和/或产物单体的聚合反应。

[0027] 在一个实施方案中,将每分子具有至少一个烯属不饱和基团和至少一个氨基官能团的单体与卤代羟烷基(三烷基)季铵盐在约 50°C 至约 90°C 的温度范围内进行反应,更通常的是,在约 55°C 至约 75°C 的温度范围内进行反应。通常,反应持续的反应时间为约 1 小时至约 8 小时,更通常为约 3 小时至约 6 小时。

[0028] 在一个实施方案中,根据反应方案 A 来实施每分子含有一个烯属不饱和基团以及两个或多个季铵基团的单体的制备方法:

[0029]



[0030] 反应方案 A

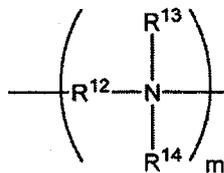
[0031] 其中,通过使过量的符合结构 (I) 的单体与符合结构 (II) 的卤代羟烷基 (三烷基) 季铵盐反应,从而制备每分子具有一个烯属不饱和基团和两个季铵基团的单体 (IV);

[0032] 在结构 (I) 中,

[0033] R^1 是二价的有机连接基团,更通常为羰基或亚烷基,其可以任选地在一个或多个碳原子上被取代或者在一个或多个位点插有杂原子,

[0034] R^2 是亚烷基,更通常为 (C_2 - C_6) 亚烷基,其可以任选地在一个或多个碳原子上被取代或者在一个或多个位点插有杂原子,或者 R^2 是符合下式的基团:

[0035]



[0036] 其中,

[0037] R^{12} 是亚烷基,更通常为 (C_2 - C_6) 亚烷基,其可以任选地在一个或多个碳原子上被取代或者在一个或多个位点插有杂原子,

[0038] R^{13} 和 R^{14} 分别独立地为烷基,更通常为 (C_1 - C_6) 烷基,并且

[0039] m 是 1 至 6 的整数,

[0040] R^3 是 H 或 (C_1 - C_6) 烷基,更通常为 H 或 (C_1 - C_2) 烷基,

[0041] R^4 是 H 或 (C_1 - C_6) 烷基,更通常为 H 或 (C_1 - C_2) 烷基,

[0042] R^5 和 R^6 分别独立地为 (C_1 - C_6) 烷基;

[0043] 在结构 (II) 中,

[0044] R^7 是二价的有机连接基团,通常为亚烷基,更通常为 (C_2 - C_6) 亚烷基,

[0045] R^8 是卤素,更通常为氯,

[0046] R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立地为烷基,更通常为 (C_1 - C_6) 烷基,

[0047] 并且

[0048] X^- 是阴离子,更通常为 Cl^-

[0049] 在所述的单体 (IV) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别如上所述。

[0050] 从至少在所有的反应物都已加入水性介质中这么早的时候开始、直到反应完成为止，一直监测所述水性介质的 pH。在全部反应物都已加入到水性介质中之后的某一时刻，所述 pH 显示出表观最小值，即，该 pH 起初下降，到达表观最小值之后开始上升。

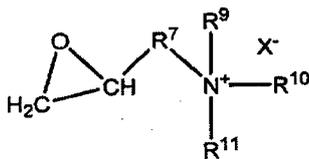
[0051] 已经观察到的是，在缺少本发明方法中的 pH 调节步骤的情况下，在所述的反应介质显示出最小 pH 的时刻之后，根据反应方案 A 的的反应的反应速率趋于显著降低，于是，往往不能够实现各种限制性反应物的完全转化。

[0052] 一旦 pH 显示出表观最小值并且已经开始上升，就向反应介质中加入碱以调节 pH 至大于等于 9 的值。将 pH 上调的这种方式提高了反应速率并且容许该反应继续向生成产物化合物 (IV) 的方向进行，通常，容许该反应实现化合物 (II) (限制性反应物) 的完全转化。

[0053] 在一个实施方案中，所述碱为碱金属氢氧化物，更通常为 NaOH 或 KOH、MgOH、季铵氢氧化物，甚至更通常为 NaOH。通常，将约 100 份 / 百万份 (“ppm”) 至约 10000ppm、更通常为约 500ppm 至约 2000ppm 的碱加入反应混合物中，以调节 pH 至大于等于 9 的值。

[0054] 尽管不愿被理论所束缚，但是据信，在根据反应方案 A 的反应进行的同时，化合物 (II) 还倾向于进行分子内的环化反应，从而生成符合结构 (III) 的环氧官能化的中间体：

[0055]



(III)

[0056] 其中：

[0057] R⁷、R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 分别如上所述，

[0058] 并且据信，该中间体 (III) 然后与单体 (I) 反应而形成所要的产物 (IV) 和氢氧根离子。但是，这种经过中间体化合物 (III) 而生成化合物 (IV) 的平行路线也会产生酸性残留物，该酸性残留物会减缓化合物 (IV) 的生成，使反应在反应物尚未完全转化之前就终止。尽管不愿被理论所束缚，但是我们相信本发明的方法中的 pH 调节步骤中和了该酸性残留物，并且克服了与之相关的对反应速率的抑制作用。

[0059] 合适的聚合引发剂是已知的，并且包括 (例如) 分解产生自由基的化合物，例如：偶氮化合物、过氧化物、和过硫酸盐 (例如过硫酸钠)。在一个实施方案中，所述聚合引发剂包括含有过硫酸钠和焦硫酸钠的氧化还原引发剂对。

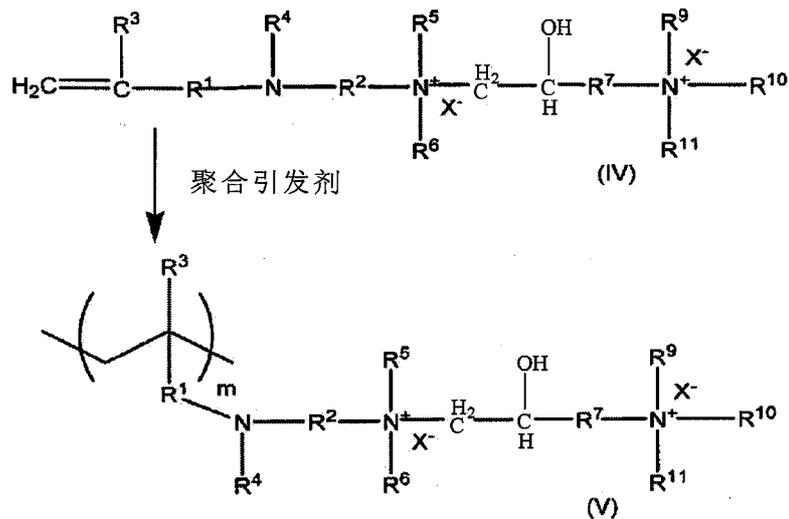
[0060] 在一个实施方案中，所述聚合反应在水性介质中 (更通常的是在水中) 进行。

[0061] 在一个实施方案中，所述聚合反应在 25°C 至 150°C 的温度范围内进行，更通常的是在 50°C 至 100°C 的温度范围内进行，所述聚合反应的反应时间为约 1 小时至约 20 小时，更通常为约 3 小时至约 8 小时。

[0062] 在一个实施方案中，所述聚合反应在惰性气氛下进行，通常为氮气气氛。

[0063] 在一个实施方案中，根据反应方案 B 制备一种聚合物：

[0064]

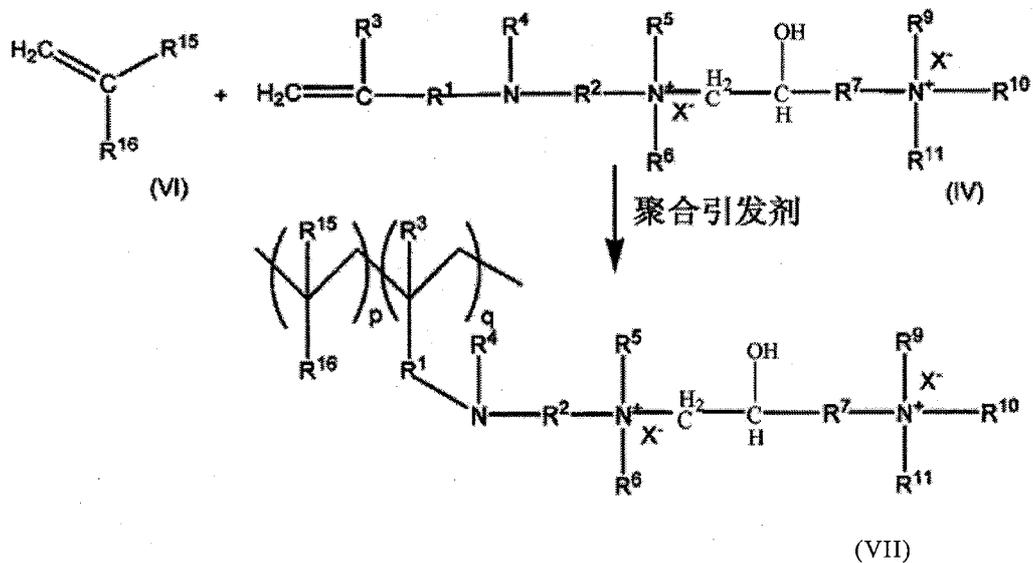


[0065] 反应方案 B

[0066] 其中,通过在聚合引发剂的存在下,将符合结构 (IV) 的单体 (其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 X^- 分别如上所述) 聚合,从而制成了符合结构 (V) 的均聚物 (其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 X^- 分别如上所述,并且 m 是 2 至大约 30,000 的整数,更通常为 2 至大约 4,000 的整数)。

[0067] 在另一个实施方案中,根据反应方案 C 制备这样的聚合物,该聚合物中的一个或多个单体单元各自在每个单体单元中包含两个季铵基团,所述的反应方案 C 如下:

[0068]



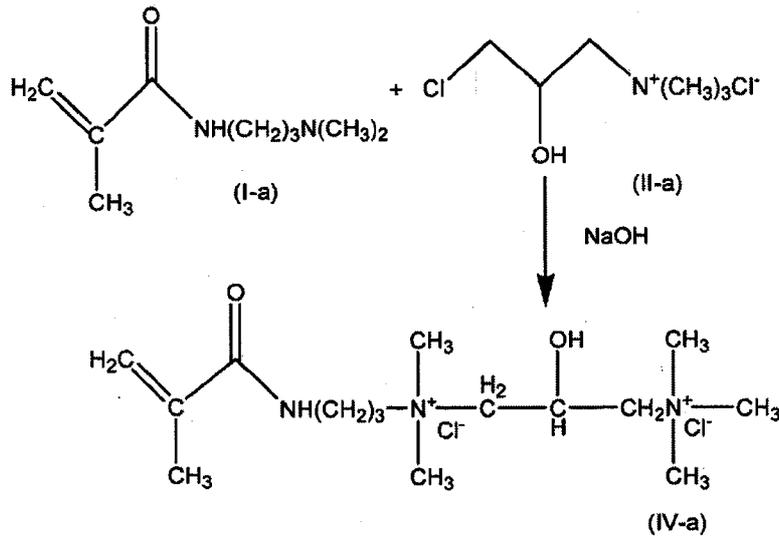
[0069] 反应方案 C

[0070] 其中,通过在聚合引发剂的存在下,将符合结构 (IV) 的单体 (其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 X^- 分别如上所述) 和共聚单体 (VI) (其中 R^{15} 是 H 或 (C_1-C_6) 烷基,更通常为 H 或 (C_1-C_2) 烷基,并且 R^{16} 是羟基) 进行共聚,从而制成了符合结构 (VII) 的共聚物 (其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{15} 和 R^{16} 、以及 X^- 分别如上所述,并且 p 和 q 各自为 1 至大约 100,000 的整数,更通常为 1 至大约 10,000 的整数)。

[0071] 实施例 1

[0072] 根据反应方案 A-1 制备每分子具有一个烯属不饱和基团和两个季铵基团的单体:

[0073]

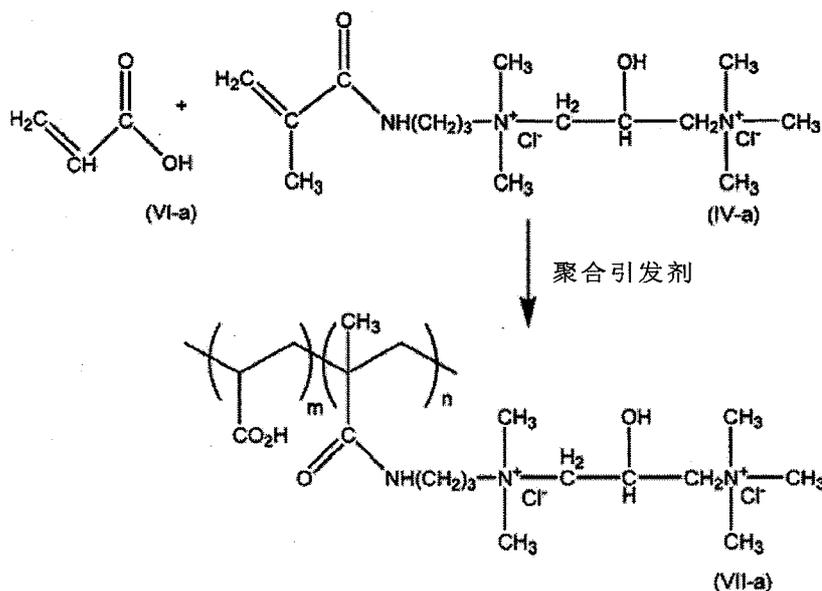
[0074] 反应方案 A-1

[0075] 将 57.0 克二甲胺基丙基甲基丙烯酰胺 (I-a) 加入 500ml 的圆底烧瓶中, 所述圆底烧瓶配备有机械搅拌器、热电偶、进气口、进料口和 pH 探针。在空气鼓泡的条件下将烧瓶的内容物加热到 62°C 至 63°C 的温度。当温度达到 60°C 时, 开始供送 DowQuat188 (II-a)。在 2 小时内将稀释在 29.77 克蒸馏水中的 93.08 克化合物 (II-a) 供送到烧瓶中。通过冷却或加热将温度控制在 60°C 和 63°C 之间, 并持续监测反应的 pH。该 pH 从 11 开始急剧下降并稳定在 8.5 左右。当完成加料之后, 用 3 克蒸馏水冲洗进料口和管路。然后将反应混合物在 60°C 至 63°C 保持大约 30 分钟。pH 降至大约为 8 的最小值, 然后开始上升。将 0.60 克 25% 的 NaOH 加入到该反应烧瓶中并将温度保持在 60°C 至 63°C, 并且监测 pH 直至其高于 9 并保持恒定。

[0076] 实施例 2

[0077] 根据反应方案 C-1 制备共聚物, 其中该聚合物的一个或多个单体单元各自在每个单体单元中包含两个季铵基团, 所述的反应方案 C-1 如下:

[0078]



[0079] 反应方案 C-1

[0080] 通过使丙烯酸 (VI-a) 与根据实施例 1 制得的双季铵单体 (IV-a) 反应, 从而制备具有衍生自所述双季铵单体的第一单体单元和衍生自丙烯酸的单体单元的第二单体单元的共聚物 (VII-a), 其中 m 是 800 至 6,000 的整数并且 n 是 400 至 3,000 的整数。

[0081] 向 1 升的烧瓶中加入 52.1g 丙烯酸 (得自 BASF 公司)、193.4g 的根据实施例 1 制备的双季铵单体、和 593.9g 蒸馏水, 所述烧瓶配备有冷凝器、机械搅拌器、热电偶和进气口。在搅拌和氮气鼓泡的条件下, 将内容物加热至 70°C 至 72°C 的温度。反应期间自始至终保持搅拌和氮气鼓泡。在将内容物鼓泡 1 小时之后, 添加在 2ml 水中的 0.094g 过硫酸钠。放热反应开始进行, 并通过冷却或加热将温度保持在 70°C 至 72°C 的范围内。反应 2 小时后, 添加在 1ml 水中的 0.23g 的焦亚硫酸钠。在 1 小时内将物料温度逐渐降至 63°C 至 65°C。添加溶解在 2ml 水中的 0.40g 的焦亚硫酸钠, 之后加入在 1ml 水中的 0.08g 的过硫酸钠, 并将物料的温度在 63°C 至 65°C 下保持 1 小时。重复最后的步骤直至未反应的残余单体少于 10ppm。