



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94192119.0

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08B 11/15

[43]公开日 1996年5月29日

[22]申请日 94.3.28

[30]优先权

[32]93.4.15 [33]EP[31]93201097.8

[86]国际申请 PCT/EP94/00990 94.3.28

[87]国际公布 WO94/24169 英 94.10.27

[85]进入国家阶段日期 95.11.16

[71]申请人 阿克佐诺贝尔公司

地址 荷兰阿纳姆

[72]发明人 J·G·巴特拉恩

P·M·霍斯特万德

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有酰胺改性羧基的聚糖制备方法与所得的脂肪酰胺改性聚糖

[57]摘要

具备至少一种含羧基聚糖的材料的酰胺化方法。在其第一步骤中，羧基与通式为 >NH 的铵给体反应从而形成相应的聚糖羧基铵盐，在其第二步骤中，将聚糖羧基铵盐加热以便将铵基转化为相应的酰氨基。含脂肪族酰氨基改性羧基的聚糖，尤其是脂肪族酰胺改性的羧甲基纤维素。被广泛地用于例如生物降解塑料、用作合成纤维的抗再沉积剂、聚合乳化剂、颜料分散剂、被用于化妆品领域、用作增稠剂、石油钻探液体、超级吸收剂，被用于矿物加工。

# 权 利 要 求 书

---

1. 具有至少一种含羧基聚糖的材料的酰胺化方法，其中羧基通过与通式 $\text{>NH}$ 所示铵给体反应被转化为酰胺基，其特征在于该反应分两步进行，其第一步是令羧基与铵给体反应以便形成相应的聚糖羧基铵盐，第二步是加热聚糖羧基铵盐以便将羧基铵盐基转化为相应的酰氨基。

2. 根据权利要求1的方法，其特征在于第一步包括将含羧基聚糖的盐分散于含水醇介质以便形成浓度约为5—50%的淤浆，添加铵给体和酸，用水稀释该淤浆。

3. 根据权利要求1的方法，其特征在于第一步包括使含游离羧基的聚糖与铵给体混合。

4. 根据权利要求1—3中任一项的方法，其特征在于第二步包括在约120—150℃加热聚糖羧基铵盐。

5. 根据权利要求4的方法，其特征在于加热是在有机溶剂介质中进行，该溶剂的常压沸点等于或大于所用温度。

6. 根据权利要求1—5中任一项的方法，其特征在于铵给体选自脂肪胺、苄胺、氨基乙基哌嗪、醇胺、二胺、多胺及其混合物。

7. 制备脂肪酰胺改性CMC的方法，其中包括下列步骤：

使CMC或其盐与脂肪胺反应以便形成相应的CMC—羧基脂肪铵盐；

将CMC—羧基脂肪铵盐加热至约120—150℃以便将铵基转化为相应的酰氨基。

8. 根据权利要求7的方法,其特征在於第一步包括:

将CMC碱金属盐分散于含水醇介质以便形成浓度约为20—50%的淤浆;

添加脂肪胺与强无机酸;

用水稀释淤浆;

其中第二步包括加热处在二甲苯中的CMC—脂肪季铵盐。

9. 具有至少一种含羧基聚糖的材料 的酰胺化方法,其中通过与通式为 $>NH$ 的铵给体反应将羧基转化为酰氨基,其特征在於含羧基聚糖经过处理,游离羧基被转化为羧酸酯基,该羧酸酯基与铵给体反应生成相应的酰氨基。

10. 具备至少一种含酰胺化羧基的聚糖的材料,其特征在於被酰胺化羧基为脂肪酰氨基。

11. 按照权利要求9的材料,其特征在於聚糖选自羧甲基纤维素(CMC)、CMC的混合纤维素醚、羧甲基淀粉(CMS)、CMS的混合醚、羧甲基瓜耳胶(CMG)、CMG的混合醚及其混合物。

12. 按照权利要求9或10的材料,其特征在於构成脂肪酰氨基的脂肪基为 $C_{8-30}$ 饱和或不饱和烷基。

13. 按照权利要求11的材料,其特征在於脂肪基选自十二烷基胺、十三烷基胺、十四烷基胺、月桂胺、牛脂胺、可可胺、油胺、N—可可—1,3—二氨基丙烷、N—牛脂—1,3—二氨基丙烷、N—氢化牛脂—1,3—二氨基丙烷、N—油烯基—1,3—二氨基丙烷及其混合物。

14. 脂肪酰胺改性的羧甲基纤维素(CMC)。

15. 脂肪酰胺改性的羧甲基纤维素和/或脂肪酰胺改性的羧甲

基淀粉作为聚合物疏水添加剂的用途。

16. 含有脂肪酰胺改性羧基的聚糖作为水基体系颜料分散剂的用途。

17. 含有酰胺改性羧基的聚糖作为能够使淀粉基聚合物与其它聚合物配伍的相容剂的用途。

# 说 明 书

---

## 含有酰胺改性羧基的聚糖制备 方法与所得的脂肪酰胺改性聚糖

本发明涉及具有至少一个含羧基聚糖的材料酰胺化方法，还涉及如此获得的含改性羧基的疏水聚糖。

Yalpani 等人的 U.S. 专利 No. 4963664 披露了具有至少一个含羧基聚糖的材料酰胺化方法。其中材料与通式为  $>NH$  的铵给体反应以便将羧基转化为酰胺基。然而，该方法看起来不可行。其反应时间不适宜地长久且转化率低，总之这一切阻碍了将该方法应用于工业生产。此外，尽管该方法可生产季铵改性聚糖，但是未产生所需的酰胺化结果。所述的典型铵给体为氨、铵盐、伯和仲铵、多肽、蛋白质等。虽然 Yalpani 告知本领域普通技术人员可以采用众多胺作为铵给体，但是并未介绍这种改性会提供含疏水羧基的多糖的内容。

由 U.S 4988806 (Gruning) 可知，可以用氯代烷酯化羧甲基纤维素 (CMC) 并使如此获得的酯与二胺反应以便制备 CMC 的氨基酰胺，随后再被季铵化。该法较为复杂，并且有必要避免使用令人不快和较为昂贵的氯代烷。此外，它会形成副产物。该法局限于短链胺，不适于提供疏水 CMC。

通常非常难以使亲水材料如含羧基聚糖（尤其是 CMC）与疏水

材料如脂肪胺反应。因此，疏水衍生的聚糖属本领域公知内容。

US 4, 228, 277 (Landoll I) 介绍了具备充足程度的非离子（甲基、羟乙基、羟丙基）取代从而使其呈水溶性的纤维素醚，随后被  $C_{10-24}$  烃基以约 0.2%（重）的数量取代，该数量使得所述纤维素醚的不足 1% 可溶于水。通过与可以是卤代烷、环氧化物、异氰酸盐、酸或酰卤的长链改性剂反应，使烃基与纤维素醚相连结。所述材料呈现改进的粘性和表面活性。

US 4243 802 (Landoll II) 介绍了类似纤维素醚，其中  $C_{10-24}$  烃取代的数量保证纤维素醚不溶于水。该材料被用于导致表面活性剂溶液的粘度升高或者被用作含水体系改性剂。

其中  $C_{10-24}$  取代基为烷芳基的类似纤维素醚在 Just 等人的 U. S. 专利 No. 5120 838 中有所披露。

EP 189 935 介绍了被取代的疏水物，水溶性阳离子聚糖。这些材料的浓萃具有结合有一个或多个季铵基的侧链。除季铵基以外，其侧链还可以结合  $C_{12-18}$  烃链。该材料基本上呈水溶性并可以提供具有较高粘度、发泡和表面性质的水溶液。它们适用于个人护理、乳液和清洁剂。

EP 512319 披露了通过含碳酸盐基团的聚糖与质子亲核试剂如胺反应形成的聚糖的尿烷衍生物。含碳酸盐的聚糖通过聚糖与光气反应形成。该文献未涉及酰胺化，也不是可供推荐的方法，原因在于它利用了有毒化合物如光气和吡啶，其产率低（约 25%）。

EP 566118（未预先公开）介绍了交联聚糖的形成过程。该方法包括使聚糖与交联剂在溶液中混合，回收溶液中的多糖，随后将其加热使其交联。

本发明谋求提供一种酰胺化方法，与 Yalpani 所述方法相对比，该方法实用可行并具备商业价值，本发明还试图提供一种能够使含羧基聚糖呈疏水性的方法。此外，本发明目的在于提供一种可将大量羧基改性的方法，或至少一种结合几乎所有被加入的铵给体的方法。具体地说，本发明力求提供一种适用于脂肪胺的含有酰胺改性羧基的聚糖的制备方法。

为此，本发明涉及具有至少一种含羧基聚糖的材料的酰胺化方法，其中羧基与通式为  $>NH$  的铵给体反应，该反应分两步进行，第一步中，羧基与铵给体反应，形成相应的聚糖铵盐，第二步中，加热聚糖铵盐以便将铵基转化为相应的酰氨基。

采用这种方法，可以基于不同种类的含羧基聚糖（即纤维素、淀粉、瓜耳胶或其它聚糖）、不同的聚合物链长（例如具有不同聚合度的 CMC）和不同阴离子特性（不同的羧基取代程度）制备品种广泛的产物。

适宜的含羧基聚糖包括上述 Yalpani 的文献中提及的种类即含羧基纤维素、尤其是羧甲基纤维素（CMC），淀粉、尤其是羧甲基淀粉，瓜耳胶、尤其是羧甲基瓜耳胶，几丁质，脱乙酰壳多糖，聚糖，半乳聚糖，葡聚糖，合成生物聚合胶，藻酸，聚甘露糖醛酸，聚糖醛酸，聚葡糖醛酸，甘露聚糖，糊精，环糊精及其它直链或支链合成羧基化或天然羧基化聚糖。

按照本发明，含羧基聚糖最好选自羧甲基纤维素（CMC），CMC 的混合纤维素醚如羧甲基羟乙基纤维素、羟丙基羧甲基纤维素（HP—CMC）、二羟丙基羧甲基纤维素（DHP—CMC），含季氮的羧甲基纤维素（QN—CMC）如用氯化缩水甘油基三烷基铵醚化的 CMC、羧

甲基乙基磺酸纤维素 (CM—ESC)、甲基羧甲基纤维素 (M—CMC)、羧甲基淀粉 (CMS), CMS 的混合醚如 QN—CMS、羧甲基瓜耳胶 (CMG), CMG 的混合醚如 HP—CMG 和 QN—CMG、羧甲基安苊酰牛扁碱, 以及羧甲基安苊酰牛扁碱的混合醚。还可以选用这些聚糖的混合物。

本文提及的含羧基聚糖易于得到或制备, 例如通过用一氯乙酸醚化制备。含羧基聚糖的获取方式属于本领域普通专业人员公知的内容, 无需在此赘述。

铵给体也可以在种类上有很大的不同, 这样可以显著地增加可获取的产物数目。例如, 可以使用 Yalpani 提到的铵给体。具体地讲, 氨和丁胺的使用效果很成功, 芳族胺, 尤其是苄胺是可行的铵给体反应物。还可以选用胺的混合物, 例如醇胺如乙醇胺和脂肪胺的混合物。因此, 可以形成混合酰胺羧甲基聚糖。适宜的胺还包括氨乙基哌嗪、乙醇胺和二或多胺。后者的实例为以商品名“Delamine”出售的乙二胺低聚物如五亚乙基六胺。

关于聚胺的用途, 应该注意的是上述早期欧洲专利申请公开 No. EP 566118 的内容包括聚胺交联剂的应用。然而, 它仅限于交联聚糖, 而本发明的目的在于多种可能的改进。虽然交联合羧基聚糖的制备是本发明视需要选择的方案, 其中, 聚胺被用作铵给体, 但是本发明的主要目的是实现羧基的改性, 例如嵌入长烃链或阳离子基。只需借助少量交联剂就可以实现的含羧基聚糖的交联完全不同于需要大量羧基参加反应所完成的改性过程。这一结果无法通过 EP 566118 中介绍的方法实现, 而需要以其中相应的羧基铵盐按照本发明形成的二步法完成。

该方法特别适合于使用脂肪胺。因此，本发明方法提供一种解决在制备疏水改性聚糖（在此情况下为脂肪酰胺聚糖）的过程中疏水物质与亲水物质发生反应这一上述问题的途径。亲水和疏水分子的反应部分已经通过形成较简单的聚糖铵盐而被偶联在一起。

适用于形成本发明含脂肪酰胺改性羧基的聚糖的脂肪酰氨基团的脂肪胺通常包括饱和或不饱和 C<sub>8-30</sub> 烃基。不排除支链烃基，但以直链为佳。脂族基以源于 C<sub>12-24</sub> 脂肪胺为佳。脂肪胺属于本领域普通专业人员公知内容。若脂肪胺选自正十二烷胺、正十六烷胺、正十八烷胺、可可胺、牛脂胺、氢化牛脂胺、油胺、N—可可—1, 3—二氨基丙烷、N—牛脂—1, 3—二氨基丙烷、N—氢化牛脂—1, 3—二氨基丙烷、N—油烯基—1, 3—二氨基丙烷，可获得特别好的结果。这类脂肪胺的商品名为 Armeen 与 Duomeen (Akzo 化学品公司)。

改变可由本发明方法获得的产物的另一种方式是控制被转化为羧基铵盐的羧基数目。大多数情况下这种转化通过用铵给体与钠（或其它盐抗衡离子）交换来进行。交换程度被定义为  $\alpha$ ，其表示为胺取代程度与羧基取代程度的比值。在脂肪胺 (FA) 与羧甲基 (CM) 的情况下，适用下式（其中 DS 为取代程度）：

$$0 \leq \alpha = DS_{FA} / DS_{cm} \leq 1$$

该方法是完成第一步骤的优选方式，其中采用含羧基聚糖的盐，以钠盐为佳。其中包括将所述盐分散在含水醇介质即含水和醇、以易于与水混溶的醇如乙醇为佳的介质中以便形成其浓度以高达约 50% 为佳，以约为 10—40% 为更佳的淤浆，添加铵给体和酸如盐酸、硫酸、硝酸或乙酸，并且用水稀释淤浆。业已发现，添加水明显地促进了羧基铵盐的形成，这很可能是通过将交换的氯化钠溶于富

含水的醇介质从而使平衡向所期望的方向转移而完成的。被溶解的盐 (NaCl) 可在例如聚糖铵盐的过滤过程中洗除。

适宜的醇包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇、乙二醇、丙二醇、甘油。还可以选用醚和酮 (例如丙酮)。

完成第一步骤的另一优选方式是选用呈酸形式的含羧基聚糖并且使其与呈游离碱形式的铵盐简单地混合在一起。适用的含羧基聚糖通常呈盐状, 先将其转化为游离酸 (例如通过添加酸如 HCl 和/或用其进行洗涤)。该法的优点在于在未反应胺无损失可能性的条件下, 获得纯聚糖羧基铵盐。

为了使羧基铵以可接受的方式转化为酰氨基, 第二步骤通常包括在优选约 100°C, 更优选在约 140°C 至 250°C 下加热聚糖羧基铵盐。确切的上限温度为聚糖分解温度。进一步优选地, 该温度应低于聚糖开始发生公知的美拉德反应的温度 (约 150°C), 该反应使聚糖变成通常不需要的棕色。随着温度的上升, 反应时间应明显地缩短。该反应应在 140—150°C 下进行数小时为佳。

能够被用于加热聚糖季铵盐 (湿或干) 的介质包括空气和氮, 不过若加热在有机溶剂介质中进行的话, 溶剂的常压沸点等于或高于所用温度, 发生美拉德反应的可能性极小。业已发现, 极性和非极性介质性能良好。诸如 1, 2—乙二醇和甘油之类的极性介质可以溶解具有低  $\alpha$  系数的聚糖和聚糖铵盐, 从而导致玷污与高粘度。另外, 高  $\alpha$  材料不溶解在 1, 2—乙二醇和甘油之中。优选介质的选用通常取决于产物的目的应用。在许多情况下, 优选介质为非极性溶剂 (或非溶剂) 如二甲苯, 其中以邻二甲苯为最佳, 原因在于其沸点高 (145°C) 并且能够借助共沸蒸馏脱除水 (原来存在的与在酰胺化过

程中释放出的), 这肯定会影响转化率。

本发明过程中, 通常需要避免酯键的形成。酯的形成属于副反应, 当酸中羧基以分子间或分子内方式与聚糖中羟基反应时尤其如此。分子间酯的生成导致交联的发生, 从而使聚糖呈不溶性, 在大多数情况下这是不希望出现的情况。不过, 酯可以作为酰胺化中间体, 所形成的酯键可被转化为酰胺, 其间少数过量胺被用于酰胺化过程。若酯键无法被完全转化, 若有必要将其脱除, 有效的方法是借助例如等摩尔量苛性碱或氨进行后处理。

酯键的形成并非总被视为一种缺点, 甚至可被利用对实现制备本发明含酰胺改性羧基聚糖的替代方式这一目的产生有利影响。该方法以含游离羧基聚糖为原料(例如在CMC的情况下借助HCl处理市售CMC钠盐而获得), 将其加热以便引发酯形成, 随后使其与铵给体反应。该方法最好不同于Gruning在US. 4988806所述的涉及氯代烷的方法。

本发明还涉及上述方法获得的新型适用且疏水地衍生的聚糖。所发现的材料形成新的一类含酰胺化羧基聚糖, 其特征在于酰胺化羧基为脂肪族酰氨基。为了使本发明含疏水衍生羧基的聚糖依据特定目的调节性能, 完全可以改变材料的组分以及反应条件和介质。关于这些产物的特定组分, 可以参照上述内容。

优选材料包括选自羧甲基纤维素(CMC)、CMC的混合纤维素醚、羧甲基淀粉(CMS)、CMS的混合醚、羧甲基瓜耳胶(CMG)、CMG的混合醚及其混合物的聚糖, 以及选自十二烷胺、十三烷胺、十四烷胺、月桂胺、牛脂胺、可可胺、油胺、N—可可—1, 3—二氨基丙烷; N—牛脂—1, 3—二氨基丙烷、N—氢化牛脂—1, 3—二氨基丙

烷、N—油烯基—1, 3—二氨基丙烷及其混合物的脂肪胺。

本发明含酰胺改性羧基聚糖，尤其是脂肪酰胺衍生物可被广泛地有益地应用。

因此，本发明制备的产物可被用于生物降解塑料。可以由本发明材料制备生物降解塑料，最佳应用方式是聚合物例如淀粉基聚合物中的生物降解添加剂。这一点对于疏水物（脂肪酰胺改性的）CM淀粉或CMC尤为如此。这种疏水、淀粉可溶的添加剂可用于解决淀粉基聚合物在许多应用场合吸湿性过强的问题。将本发明产物添加到淀粉基塑料中可以避免淀粉聚合物主链退减。本发明含脂肪酰胺改性羧基的聚糖还可被用于涂敷淀粉基塑料表面，以便使该表面具备疏水性。此外，不溶于水的脂肪酰胺羧甲基淀粉或脂肪酰胺羧甲基纤维素可被溶于含有助溶剂（例如约10%丁二醇醚）的水中。经这种溶液涂敷后的淀粉基塑料表现出改进的防水性。本发明产物还适用作淀粉基聚合物的相容剂，即它们能够促进淀粉基聚合物与其它聚合物如聚乙烯共混。

此外，本发明产物为可行的合成纤维的抗再沉积剂。例如，CMC被广泛地用于防止土壤再沉积在棉花纤维上，但是在合成纤维的情况下效果不甚明显。非离子纤维素醚稍好一些，但是仍不能令人满意且较为昂贵。本发明产物，尤其是脂肪酰胺改性的CMC，作为合成纤维的抗再沉积剂表现出有益的结果。与CMC相比，具备较强的附着在合成纤维上的能力。借助与液体洗涤剂之间的相容性，含脂肪酰胺改性羧基的聚糖如脂肪酰胺改性的CMC同样可被用作抗再沉积剂。此外，脂肪酰胺改性的聚糖，尤其是CMC可被用作沸石分散剂，在浓缩液体洗涤剂之中尤为如此。

含酰胺改性羧基的聚糖尤其是脂肪酰胺改性 CMC 的分散特性使其适用作水基涂料中的颜料分散剂。通常使用具有能改善吸附特性的官能基的胺如苄胺或 1—(2—氨基乙基)哌嗪改性含羧基聚糖可以改变本发明产物对具体颜料的吸附性能。

其它应用领域包括聚合乳化剂、抗沉降剂、流变改性剂、尤其是对于沥青乳液，化妆应用，辅助增稠剂、石油钻探液体，超级吸收剂，矿物加工及范围广泛的其他用途。

参照下列非限制性实施例对本发明作进一步描述。

### 实施例 1

(a) 在配置有搅拌器的体积为 1 升的反应器中将 100 克羧甲基化程度 ( $DS_{CM}$ ) 为 0.77、湿含量约为 6% 的羧甲基纤维素钠悬浮在 200 克 80% 含水乙醇中。加入 16.6 克 Armeen<sup>®</sup> HTD (由 Akgo 化学品公司生产的市售伯烷基胺混合物，含有 64%  $C_{18}$ 、31%  $C_{16}$  和 5%  $C_{14}$  与  $C_{12}$  烷基胺)。此外，加入与伯胺等摩尔量在此情况下为 19.5 克 12% 含水溶液的 HCl。为了完全溶解脂肪胺，在 40°C 下加热反应混合物。随后，加入 150 毫升水，在 40°C 下继续搅拌 1 小时。冷却后，过滤产物并用含水乙醇洗涤。采用克耶达定氮法分析测定的干燥产物氮含量为 0.64% (重)，其与 CMC ( $DS_{FA}$  盐) 的羧基—脂肪铵盐取代程度为 0.12 相对应。

(b) 将 90 克 1a 制备的 CMC—脂肪铵盐悬浮于 150 毫升邻二甲苯之中并在 140°C 回流加热 3 小时。3 小时后将另外 4 克 Armeen HTD 加入该热反应混合物中，在 140°C 继续进行反应 2 小时。冷却后过滤混合物，用 50 毫升邻二甲苯洗涤，用 50 毫升乙醇洗涤二次。干燥产物含有 0.06% (重) 氮。

(c) 如红外分析所示, 1b 制备的产物除酰胺外还含有一些残余酯键, 通过将 1b 产物悬浮于 200 毫升含水乙醇可将其转化为羧甲基钠基团。加入 10 克 20% (重) NaOH 溶液后, 在 50°C 下将该混合物加热 45 分钟。经冷却与中和, 过滤混合物, 用含水乙醇洗涤, 干燥。反应参数及  $DS_{FA}$  如表 1 所示。

### 实施例 2

(a) 在体积为 1 升的反应器中将 100 克  $DS_{CM}$  为 0.77、湿含量为 6% (重) 的羧甲基纤维素钠悬浮于 200 克 80% 含水乙醇之中。加入 88.1 克被命名为 Armeen HTD 的伯烷基铵。随后, 边搅拌边加入 108 克 12% HCl 水溶液。在 40°C 加热反应混合物, 加入 500 毫升水, 在 40°C 继续搅拌 2 小时。随后, 将混合物冷却至室温, 过滤并用水洗涤, 再用乙醇洗涤。干燥 CMC—脂肪铵盐的氮含量为 2.38% (重), 与  $DS_{FA}$  盐为 0.70 相对应。

(b) 边搅拌边将 150 克 2a 制备的 CMC—脂肪铵盐悬浮在 500 毫升乙二醇中, 在 150°C 加热 2 小时, 随后加入 10 克过量的 Armeen HTD, 在 150°C 继续加热 2 小时。冷却至 50°C 后, 加入 15 克 20% (重) NaOH 溶液, 搅拌持续 30 分钟。过滤反应混合物并用水洗涤, 再用乙醇洗涤。干燥产物含有 2.50% (重) 氮, 对应于  $DS_{FA}=0.72$ , 如表 1 所示。

### 实施例 3—5

按照实施例 1 的制备方法制备产物。产物依据酰胺化程度而有所不同。其结果如表 1 所示。

用于实施例 1—5 的 CMC 为 Akzo 化学品集团生产的高分子量工业纯品级 (大于 99% 干重), 1% Brookfield 粘度 (30 转/分; 软化

水; 20°C) 为 3000mPa. s,  $DS_{cm}=0.77$ , 皂化湿含量为 6%。

用于实施例 1—5 的胺为 Armeen HTD (Akzo 化学品集团公司生产)。Armeen HTD 的组成如实施例所示。

表 1 第 3 和 4 栏中所示 CMC—脂肪铵盐的制备过程中胺和水的用量以初始悬浮于 200 毫升 80% 含水乙醇中 100 克 CMC 为基准计算。

为了制备 CMC—脂肪铵盐, 加入与胺用量等摩尔的 HCl。

通过在邻二甲苯中回流进行实施例 1, 3, 4 和 5 的酰胺化过程。如实施例 2 所示, 该产物的酰胺化过程在 1, 2—乙二醇中进行。

表 1

实施例	胺用量 (克)	水用量 (克)	DSFA 盐	过量胺	DSFA	水溶性
1	16.6	150	0.12	0.03	0.06	溶
2	88.1	500	0.70	0.09	0.72	否
3	56.0	500	0.42	0.04	0.33	否
4	5.6	130	0.03	0.015	0.021	溶
5	4.2	110	0.022	0.009	0.013	溶

### 实施例 6—11

为了研究流变性能, 按照实施例 1 所述制备方法制备其特性如

表 2 所示的产物。

用于制备这些产物的 CMC 与实施例 1—5 所用种类相同。所用的胺为 Akzo 化学品集团公司的市售产品 Armeen CD，这是一种含 6% C<sub>8</sub>、6% C<sub>10</sub>、50% C<sub>12</sub>、19% C<sub>14</sub>、10% C<sub>16</sub> 和 10% C<sub>18</sub> 烷基胺的伯烷基胺混合物。

表 2

实施例	N 含量% (重)	DS <sub>FA</sub>	DS <sub>FA</sub> /DS <sub>CM</sub> (α)	水溶性
6	2.05	0.46	0.60	否
7	0.46	0.08	0.10	溶
8	0.29	0.051	0.066	溶
9	0.071	0.012	0.016	溶
10	0.046	0.008	0.010	溶
11	0.015	0.003	0.004	溶

实施例 8—11 的产物的粘度被测定为剪切速率的函数，人们发现该产物在含水溶液中表现出更多的假塑性行为，其疏水含量增加。其结果如表 3 所示，该表为这些测定结果得到的流变图的表格表示形式。

表 3

实施例	粘度 (log mPa.s)			
	8	9	10	11
剪切速率 (1000/s)				
0.00001	2.742	2.849	3.626	5.770
0.0001	2.742	2.795	3.572	5.234
0.001	2.715	2.768	3.465	4.403
0.01	2.608	2.634	3.090	3.572
0.1	2.340	2.366	2.661	2.902
1	1.911	1.938	2.098	2.286

实施例 12—15。

(a) 在体积为 1 升的反应器中，将 50 克 1% Brookfield 粘度为 100 mPa. s (30 转/分；软化水；20°C)、DSCM=0.56、湿含量为 6% 的纯 Na CMC 悬浮于 150 毫升 80% 含水乙醇中。加入 100 克 50% (重) Armeen CD—HCl 烷基铵盐的乙醇溶液。随后加入 800 毫升水，在室温下继续搅拌 2 小时，过滤产物，用水洗涤，再用乙醇洗涤。干燥产物中含 2.55% (重) 氮，对应于  $\alpha=0.98$ 。

(b) 将 12a 制备的 CMC—脂肪铵盐在一炉中 145°C 下加热 4 小时。随后将产物悬浮在 300 毫升 70% 含少量苛性苏打的含水乙醇中。在 50°C 下加热 1 小时后，过滤该混合物并用 70% 含水乙醇洗涤，再用纯乙醇洗涤。干燥脂肪酰胺 CMC 中氮含量为 2.48% (重)。

采用以不同比值偶联的相同的 NaCMC 和胺，按照实施例 12 的方法制备表 4 所示产物。每个实施例的初始阶段均将 50 克 CMC 悬浮于 150 毫升 80% 含水乙醇中。

表 4

实施例	50% (重)		DSFA	DSFA/DSFC ( $\alpha$ )
	胺-HCl的 数量 (克)	用水量 (克)		
13	100	1000	0.55	0.98
14	50	250	0.21	0.37
15	10	125	0.017	0.03
16	5	75	0.006	0.01

#### 实施例 16

(a) 将 100 克 1% Brookfield 粘度为 2000 mPa. s (30 转/分; 软化水; 20°C), DSCM=0.98, 湿含量为 6% 的纯 NaCMC 悬浮于 400 毫升 70% 含水乙醇之中。加入 100 克 20% HCl 溶液。搅拌 30 分钟后, 过滤悬浮液并用 20 克 20% HCl 溶液洗涤, 随后用 250 毫升 70% 含水乙醇洗涤两次。

(b) 将 16a 制备的 HCMC 悬浮于 150 毫升 90% 含水乙醇, 随后加入 70 克五亚乙基六胺 (PEHA), 持续搅拌 1 小时。过滤后用含水乙醇洗涤, 干燥产物, 其重量为 126 克。

(c) 将 16b 制备的产物在 300 毫升邻二甲苯中回流 3 小时。添加 25 克 PEHA 后, 再持续回流 1.5 小时。随后过滤产物, 用乙醇和丙酮洗涤。

#### 实施例 17

(a) 将 50 克其 DSCM=0.25 的羧甲基淀粉钠盐悬浮于 100 毫升 80% 含水乙醇。加入 40 克 50% (重) Armeen CD-HCl 溶液。室温下搅拌 2 小时后, 过滤反应混合物, 用 80% 含水乙醇洗涤。干燥产物的氮含量为 1.28% (重)。

(b) 将 17a 制备的 CMS-脂肪铵盐悬浮在 100 毫升邻二甲苯并

回流 3 小时。过滤后洗涤，将产物中酯键通过借助苛性苏打进行湿和处理而转化为羧甲基钠基团。纯化后产物中氮含量为 0.96% (重)，与  $\alpha=0.64$  相对应。

#### 实施例 18

(a) 将 12 克浓 HCl 溶液加入 50 克其 DSCM=0.77、湿含量为 6%、1% Brookfield 粘度为 3000mPa. S (30 转/分，软化水，20°C) 的 CMC 在 200 毫升 80% 含水乙醇中形成的悬浮液中。过滤并用 80% 含水乙醇洗涤，在 140°C 将湿产物真空干燥 5 小时。

(b) 将 18a 制备的交联 CMC—酯悬浮于 150 毫升邻二甲苯。加入 75 克 Armeen CD，140°C 下将该混合物回流 3 小时。随后过滤该混合物并用邻二甲苯和乙醇洗涤。在干燥产物的红外光谱中  $1655\text{cm}^{-1}$  处表明有酰胺键，产物氮含量为 2.05% (重)，与  $\text{DS}_{\text{FA}}=0.44$  相对应。

#### 实施例 19

将 500 克其 1% Brookfield 粘度为 800mPa. S (30 转/分，软化水，20°C)、DSCM=0.74 和湿含量为 6% 的纯化 Na CMC 悬浮于 1.5 升 75% 含水乙醇。在室温下边搅拌边加入被 100 毫升水稀释的 21.3 克 HCl (36%)。搅拌 1 小时后，过滤淤浆并用 500 毫升 75% 含水乙醇洗涤。随后使湿 NaHCMC 与 500 毫升含有 68.2 克 Duomeen HT 的 96% 乙醇混合。在 50°C 下持续搅拌 2 小时，真空蒸除乙醇/水后，干燥产物并在 150°C 下于炉中进行酰胺化 5 小时。以纯化样品的氮含量计算的产物的  $\text{DS}_{\text{FA}}=0.07$ 。