



(51) МПК
C07C 233/01 (2006.01)
C07C 233/34 (2006.01)
C08F 20/60 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009139076/04, 19.03.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 19.03.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 23.03.2007 US 60/919,705

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2011 Бюл. № 12

(45) Опубликовано: 10.01.2013 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4495367 A, 22.01.1985. WO 03/101935 A1, 11.12.2003. US 6569261 B1, 27.05.2003. US 4973637 A, 27.11.1990. RU 2061679 C1, 10.06.1996. SU 1053758 A, 07.11.1983. VOEFFRAY et. al. 193. L-Camitine. Novel Synthesis and Determination of the Optical Purity, 1987, Helvetica Chimica Acta, vol.70, pp.2058-2064.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 23.10.2009

(86) Заявка РСТ:
 US 2008/003589 (19.03.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2008/118315 (02.10.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры", пат.пов. А.В.Мицу, рег.№ 364

(72) Автор(ы):

**ЛЮ Лео Чжаоцин (CN),
 КИПЛИНГЕР Джон Д. (US),
 РАДТКЕ Дуглас (US)**

(73) Патентообладатель(и):

РОДИА ИНК. (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКРИЛОВОГО МОНОМЕРА, ИМЕЮЩЕГО ОДНУ ИЛИ БОЛЕЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ГРУПП, И ЕГО ПОЛИМЕРОВ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения акрилового мономера, имеющего две или более четвертичные аммониевые группы, и получения полимеров из такого мономера. Описан способ получения мономера (IV-a), имеющего группу с этиленовой ненасыщенностью и две или более

четвертичные аммониевые группы на молекулу, путем (а) взаимодействия избытка мономера (I-a) с галогидроксиалкил(триалкил)аммониевой четвертичной солью (II-a), где R⁸ представляет собой хлор, и X⁻ представляет собой хлор, согласно приведенной в п.1 схеме, (b) регулирование величины pH водной среды по

меньшей мере не позднее того момента времени, когда все реагенты были добавлены в водную среду, и вплоть до завершения реакции, и (с) установление величины рН водной среды до значения, большего чем или равного 9, и поддержание на этом уровне с момента времени после добавления всех реагентов к водной среде, когда реакционная смесь проявляет явное минимальное значение рН, до завершения реакции. Также описан способ получения полимера (VII-a) согласно приведенной в п.2 схеме путем взаимодействия

акриловой кислоты (VI-a) с бисчетвертичным мономером (IV-a), полученным, как указано выше, где индекс m представляет целое число от около 800 до 6000 и индекс n представляет целое число от около 400 до 3000, в присутствии инициатора полимеризации. Технический результат - получение мономера и полимера, характеризующегося пониженным уровнем содержания примесей и непрореагировавшего мономера. 2 н.п. ф-лы, 2 пр.

RU 2 4 7 1 7 7 3 C 2

RU 2 4 7 1 7 7 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 233/01 (2006.01)*C07C 233/34* (2006.01)*C08F 20/60* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009139076/04, 19.03.2008**(24) Effective date for property rights:
19.03.2008

Priority:

(30) Convention priority:
23.03.2007 US 60/919,705(43) Application published: **27.04.2011 Bull. 12**(45) Date of publication: **10.01.2013 Bull. 1**(85) Commencement of national phase: **23.10.2009**(86) PCT application:
US 2008/003589 (19.03.2008)(87) PCT publication:
WO 2008/118315 (02.10.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

**LJu Leo Chzhaotsin (CN),
KIPLINGER Dzhon D. (US),
RADTKE Duglas (US)**

(73) Proprietor(s):

RODIA INK. (US)**(54) METHOD OF PRODUCING ACRYLIC MONOMER HAVING ONE OR MORE QUATERNARY AMMONIUM GROUPS AND POLYMERS THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a method of producing an acrylic monomer having two or more quaternary ammonium groups, and obtaining polymers from such a monomer. Described is a method of producing a monomer (IV-a), having an ethylenically unsaturated group and two or more quaternary ammonium groups per molecule, by reacting: (a) reacting excess monomer (I-a) with a halohydroxyalkyl(trialkyl)quaternary ammonium salt (II-a), where R^8 is chlorine, X^- is chlorine, according to the scheme given in claim 1, (b) monitoring the pH of the aqueous medium least not latter than the time when all reactants have been added to aqueous medium until completion of the

reaction, and (c) adjusting the pH of the aqueous medium to a value greater than or equal to 9 and maintaining that pH level from the time, after all reactants have been added to aqueous medium, when the reaction mixture exhibits an apparent minimum pH value until completion of the reaction. Described also is a method of producing polymers (VII-a) according to the scheme given in claim 2, by reacting acrylic acid (VI-a) with a bis-quaternary monomer (IV-a) obtained as described above, where the index m is an integer from about 800 to 6000, and index n is an integer from about 400 to 3000, in the presence of a polymerisation initiator.

EFFECT: obtaining a monomer and a polymer characterised by low content of impurities and unreacted monomer.

2 cl, 2 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения акрилового мономера, имеющего одну или более четвертичных аммониевых групп, и получения полимеров из такого мономера.

Уровень техники

Бисчетвертичные акриловые мономеры могут быть получены из их третичных аминоксидных групп путем их взаимодействия с хлоридом (3-хлор-2-гидроксипропил)триалкиламмония, как описано в патенте US 4,495,367.

Полимеры, имеющие мономерные структурные звенья, производные из бисчетвертичных мономеров, нашли применение в водоочистке, разработке нефтяных месторождений и в потребительских вариантах использования, например, таких как антиэмульгаторы для содержащих битум эмульсий, как описано в Патенте США № 4,387,017, в качестве средств ухода за волосами, как описано в Патентной Заявке США № 2003/223,951, и в качестве добавок в моющих композициях, как описано в Патенте США № 6,596,261. Однако известные бисчетвертичные мономеры типично содержат остаточный непрореагировавший хлорид (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмония, а также непрореагировавший хлорид глицидилтриалкиламмония как промежуточный продукт реакции. Эти примеси затруднительно отделить от мономеров, и тем самым они обычно остаются в полимерах, полученных из таких мономеров. Как известно, обе хлоридные примеси являются токсичными, и их присутствие в таких полимерных продуктах нежелательно.

Сущность изобретения

В первом аспекте настоящее изобретение направлено на способ получения мономера, имеющего группу с этиленовой ненасыщенностью и две или более четвертичные аммониевые группы на молекулу («мультичетвертичный мономер»), включающий:

(а) взаимодействие избыточного количества мономерного реактанта, имеющего по меньшей мере одну группу с этиленовой ненасыщенностью и по меньшей мере одну третичную аминогруппу на молекулу, с галогеногидроксиалкил(триалкил)аммониевой четвертичной солью в водной среде,

(b) регулирование величины pH водной среды по меньшей мере не позднее того момента времени, когда все реактанты были добавлены в водную среду, и вплоть до завершения реакции, и

(c) установление величины pH водной среды до значения, большего чем или равного 9, и поддержание на этом уровне с момента времени после добавления всех реактантов к водной среде, когда реакционная смесь проявляет явное минимальное значение pH, до завершения реакции.

Во втором аспекте настоящее изобретение направлено на способ получения полимера, в котором каждый из одного или более мономерных звеньев полимера содержит две или более четвертичные аммониевые группы на мономерное звено, включающее:

(а) получение мономера, имеющего группу с этиленовой ненасыщенностью и две или более четвертичные аммониевые группы на молекулу, путем:

(i) взаимодействия избыточного количества мономерного реактанта, имеющего по меньшей мере одну группу с этиленовой ненасыщенностью и по меньшей мере одну третичную аминогруппу на молекулу, с галогеногидроксиалкил(триалкил)аммониевой четвертичной солью в водной среде,

(ii) регулирования величины pH водной среды по меньшей мере не позднее того

момента времени, когда все реактанты были добавлены в водную среду, и вплоть до завершения реакции, и

(iii) установления величины pH водной среды до значения, большего чем или равного 9, и поддержание на этом уровне с момента времени после добавления всех реактантов к водной среде, когда реакционная смесь проявляет явное минимальное значение pH, до завершения реакции, и

(b) полимеризацию мономера, образованного на стадии (a), в присутствии смеси инициаторов полимеризации.

Мономер и полимер характеризуются пониженным уровнем содержания примесей, типично необнаружимым уровнем содержания непрореагировавшей галогеногидроксиалкил(триалкил)аммониевой четвертичной соли и необнаружимым уровнем содержания хлорида глицидилтриалкиламмония.

Подробное описание изобретения и предпочтительных вариантов осуществления

Как применяемая здесь, терминология с обозначением «(C_x-C_y)» имеет отношение к органической группе, в которой каждый из индексов «x» и «y» представляет целые числа, и показывает, что группа может содержать от «x» атомов углерода до «y» атомов углерода на группу.

Как применяемый здесь, термин «алкил» означает одновалентную насыщенную углеводородную группу с линейной или разветвленной цепью, типично одновалентную насыщенную (C₁-C₆)-углеводородную группу, например, такую как метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, пентил или н-гексил.

Как применяемый здесь, термин «алкилен» означает двухвалентную насыщенную углеводородную группу с линейной или разветвленной цепью, более типично двухвалентную насыщенную (C₁-C₆)-углеводородную группу, например, такую как метиленовый, диметиленовый и триметиленовый фрагмент.

Водная среда включает воду и, необязательно, вплоть до около 90 процентов по объему смешивающейся с водой органической жидкости, например, такой как спирт, такой как метанол или этанол.

В одном варианте осуществления реакцию проводят с использованием общего количества, большего чем или равного около 1,01 моля, более типично от около 1,01 до около 1,5 молей первого мономерного реактанта на моль общего количества галогеногидроксиалкил(триалкил)аммониевой четвертичной соли.

Каждый из реактантов может быть введен в реакционную смесь в виде одной или более отдельных порций или в режиме подачи в реакционную смесь в ходе реакции, или в виде комбинации таковых, например, в форме введения первой порции с последующей подачей остальной порции.

В одном варианте осуществления каждый компонент из водной среды и общего количества мономерного реактанта присутствует в реакторе с самого начала реакции, и галогеногидроксиалкил(триалкил)аммониевую четвертичную соль подают в реактор в течение периода времени.

В одном варианте осуществления реакционная смесь для проведения реакции для получения мультичетвертичного мономера далее включает ингибитор полимеризации, такой как одно или более производных гидрохинона, для ингибирования полимеризации мономерного реактанта и/или мономерного продукта во время синтеза целевого мультичетвертичного мономера. Пригодные гидрохиноны включают, например, гидрохинон и метилгидрохинон.

В одном варианте осуществления реакцию для получения мультичетвертичного

мономера проводят при барботировании воздуха для ингибирования полимеризации мономерного реактанта и/или мономерного продукта во время синтеза целевого мультичетвертичного мономера.

В одном варианте осуществления реакцию мономера, имеющего по меньшей мере одну группу с этиленовой ненасыщенностью и по меньшей мере одну аминокильную функциональную группу на молекулу, с галогеногидроксиалкил(триалкил)аммониевой четвертичной солью проводят в пределах температурного диапазона от около 50°C до около 90°C, более типично от около 55°C до около 75°C. Типично реакцию проводят при продолжительности взаимодействия от около 1 до около 8 часов, более типично от около 3 до около 6 часов.

В одном варианте осуществления способ получения мономера, имеющего группу с этиленовой ненасыщенностью и две или более четвертичные аммониевые группы на молекулу, реализуют согласно Схеме А:

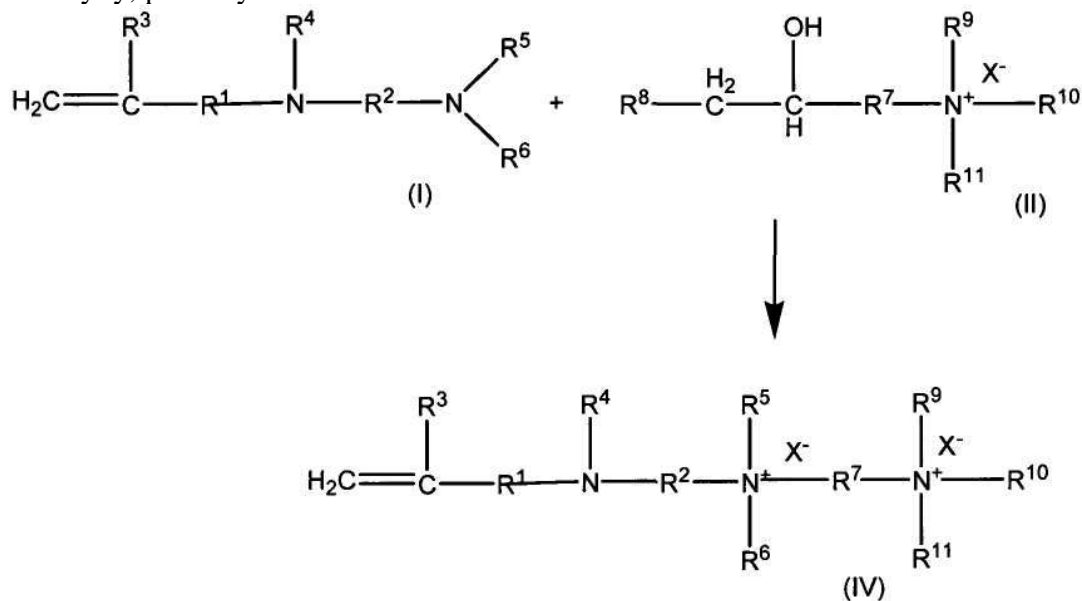
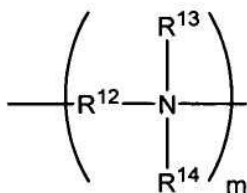


Схема А

взаимодействием избытка мономера согласно структуре (I), где:

R^1 представляет двухвалентную органическую группу-связку, более типично карбонильную группу или алкиленовый фрагмент, который необязательно может быть замещен на одном или более атомах углерода или может включать гетероатомы в одном или более местах,

R^2 представляет алкилен, более типично (C_2 - C_6)-алкилен, который необязательно может быть замещен на одном или более атомах углерода или может включать гетероатомы в одном или более местах, или группу согласно формуле:



где:

R^{12} представляет алкилен, более типично (C_2 - C_6)-алкилен, который необязательно может быть замещен на одном или более атомах углерода или может включать гетероатомы в одном или более местах,

R^{13} и R^{14} , каждый независимо, представляют алкил, более типично (C_1-C_6) -алкил, и индекс m представляет целое число от 1 до 6,

R^3 представляет Н или (C_1-C_6) -алкил, более типично Н или (C_1-C_2) -алкил,

5 R^4 представляет Н или (C_1-C_6) -алкил, более типично Н или (C_1-C_2) -алкил,

R^5 и R^6 , каждый независимо, представляют (C_1-C_6) -алкил,

с галогеноалкил(триалкил)аммониевой четвертичной солью согласно структуре (II), где:

10 R^7 представляет двухвалентную органическую группу-связку, типично алкилен и более типично (C_2-C_6) -алкилен,

R^8 представляет галоген, более типично атом хлора,

R^9 , R^{10} и R^{11} , каждый независимо, представляют алкил, более типично (C_1-C_6) -алкил, и

15 X^- представляет анион, более типично Cl^- ,

с образованием мономера (IV), имеющего группу с этиленовой ненасыщенностью и две четвертичные аммониевые группы на молекулу, в которой каждый из радикалов R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^9 , R^{10} и R^{11} являются таковыми, как описано выше.

20 Значение рН водной среды отслеживают по меньшей мере не позднее того момента времени, когда все реагенты были добавлены к водной среде, и вплоть до завершения реакции. В момент времени, когда все реагенты были добавлены к водной среде, значение рН достигает явного минимума, то есть величина рН поначалу падает, проходит через явное минимальное значение и затем начинает повышаться.

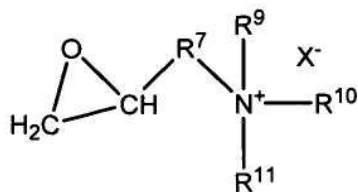
25 Было сделано наблюдение, что при отсутствии стадии регулирования величины рН в способе согласно настоящему изобретению скорость, с которой проходит реакция согласно Схеме А, имеет тенденцию к заметному снижению после момента, когда реакционная среда имеет минимальное значение рН, и затем это приводит к тому, что не достигается полная конверсия частиц ключевого реагента.

Как только величина рН достигает явного минимального уровня и начинает повышаться, в реакционную среду добавляют основание для корректирования величины рН до значения, большего чем или равного 9. Корректирование значения рН в сторону большей величины повышает скорость реакции и обеспечивает возможность протекания реакции в прямом направлении с образованием соединения (IV) в качестве продукта, типично до полной конверсии соединения (II), то есть ключевого реагента.

40 В одном варианте осуществления основание представляет собой гидроксид щелочного металла, более типично NaOH или KOH, $Mg(OH)_2$, четвертичный гидроксид аммония, еще более типично NaOH. Типично для корректирования величины рН до значения, большего чем или равного 9, к реакционной смеси добавляют от около 100 частей на миллион до около 10000 ч/млн, более типично от около 500 до около 2000 ч/млн основания.

45 Без намерения вдаваться в какую-либо теорию, представляется, что параллельно реакции согласно Схеме А соединение (II) склонно также вступать в реакцию внутримолекулярной циклизации с образованием промежуточного продукта с эпоксидной функциональной группой согласно структуре (III):

50



(III)

где:

каждый из радикалов R^7 , R^9 , R^{10} и R^{11} является таковым, как описано выше, и что промежуточный продукт (III) затем реагирует с мономером (I) с образованием желательного продукта (IV) и гидроксид-иона. Однако параллельный путь к соединению (IV) через промежуточный продукт (III) также сопровождается образованием кислотного остатка, который замедляет образование соединения (IV) вплоть до того, что реакция затормаживается, не достигая полной конверсии реактантов. Без намерения вдаваться в теорию, авторы настоящего изобретения полагают, что на стадии регулирования значения pH в способе согласно настоящему изобретению нейтрализуется кислотный остаток и преодолевается связанное с таковым ингибирующее действие на скорость реакции.

Пригодные инициаторы полимеризации известны и включают, например, соединения, которые разлагаются с образованием свободнорадикальных частиц, такие как азосоединения, пероксиды и персульфаты, такие как персульфат натрия. В одном варианте осуществления инициатор полимеризации включает инициатор в форме окислительно-восстановительной пары, включающей персульфат натрия и метабисульфат натрия.

В одном варианте осуществления реакцию полимеризации проводят в водной среде, более типично в воде.

В одном варианте осуществления реакцию полимеризации проводят в пределах температурного диапазона от 25°C до 150°C, более типично от 50°C до 100°C, с продолжительностью взаимодействия от около 1 до около 20 часов, более типично от около 3 до около 8 часов.

В одном варианте осуществления полимеризацию проводят в инертной атмосфере, типично в атмосфере азота.

В одном варианте осуществления полимер получают согласно Схеме В:

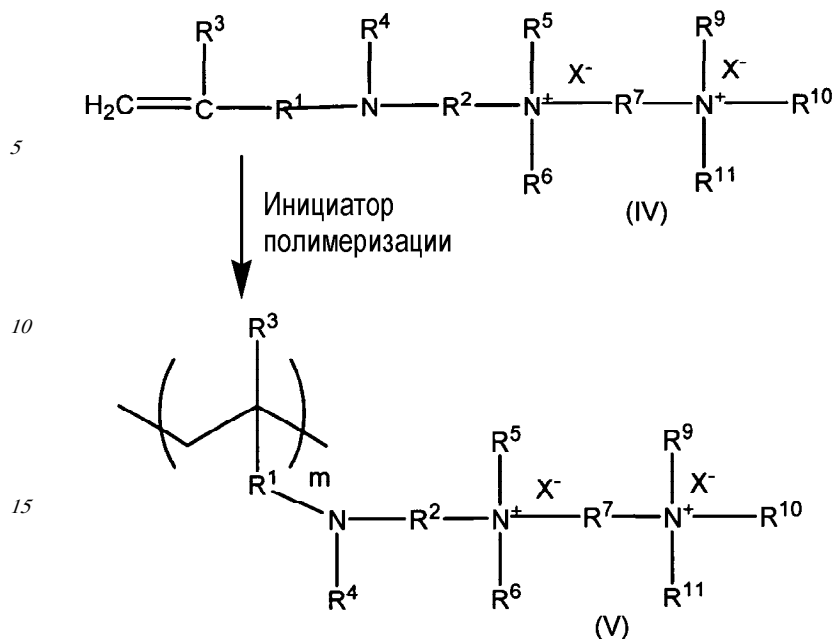


Схема В

20 путем полимеризации мономера согласно структуре (IV), в которой каждый из радикалов $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}$ и остаток X^- являются таковыми, как описано выше, в присутствии инициатора полимеризации с образованием

25 гомополимера согласно структуре (V), в которой каждый из радикалов $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}$ и остаток X^- являются таковыми, как описано выше, и индекс m представляет целое число от 2 до около 30000, более типично от 2 до около 4000.

В еще одном варианте осуществления полимер, в котором каждый из одного или более мономерных звеньев полимера содержит две четвертичные аммониевые группы на мономерное звено, получают согласно Схеме С:

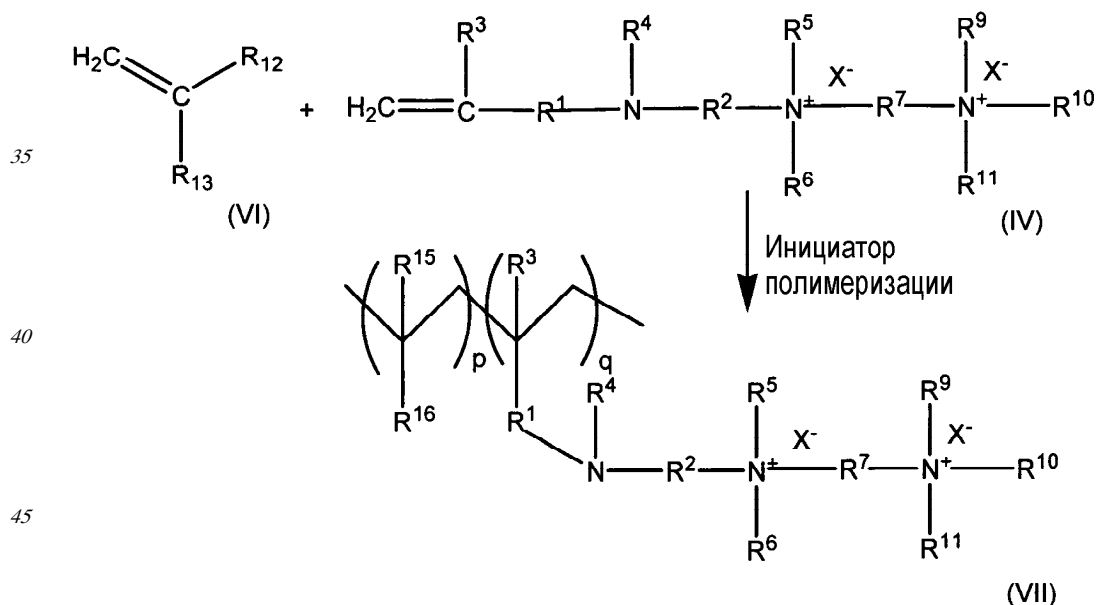


Схема С

50 путем сополимеризации мономера согласно структуре (IV), в которой каждый из радикалов $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}$ и остаток X^- являются таковыми, как описано выше, с сомономером (VI), в котором радикал R^{15} представляет собой Н или (C_1-C_6) -алкил, более типично Н или (C_1-C_2) -алкил, и радикал R^{16} представляет собой

гидроксил, в присутствии инициатора полимеризации с образованием сополимера согласно структуре (VII), в которой каждый из радикалов $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{15}, R^{16}$ и остаток X^- являются таковыми, как описано выше, и каждый из

Пример 1

Мономер, имеющий группу с этиленовой ненасыщенностью и две четвертичные аммониевые группы на молекулу, получили согласно Схеме А-1.

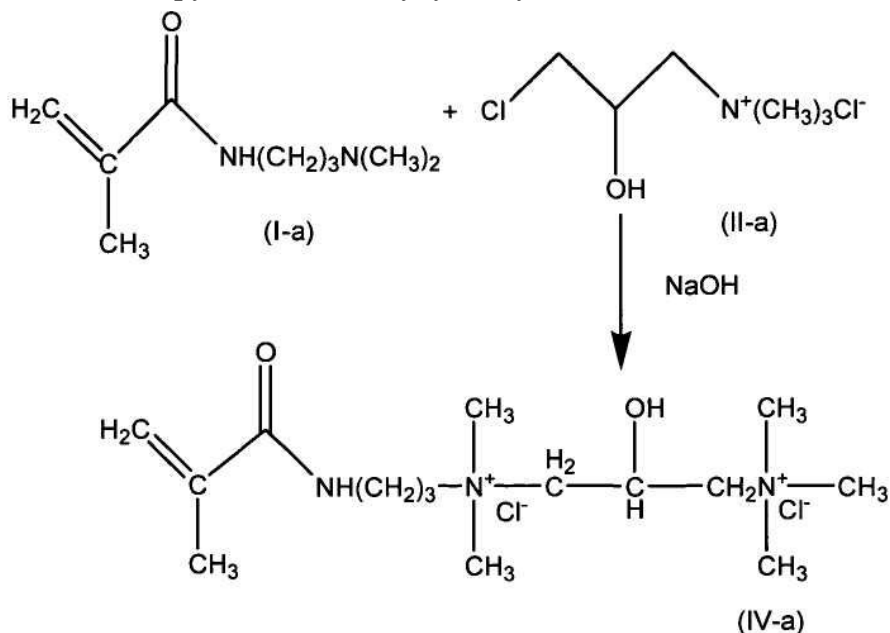


Схема А-1

В круглодонную колбу емкостью 500 мл, оснащенную механической мешалкой, термпарой, насадкой для введения газа, питающим устройством и рН-зондом, поместили 57,0 граммов диметиламинопропилметакриламида (I). Содержимое колбы нагрели до температуры в диапазоне от 62°C до 63°C при барботировании воздуха. Когда температура достигла 60°C, начали подачу раствора четвертичной соли DowQuat 188 (II). 93,08 грамма соединения (II), разбавленного 29,77 граммами дистиллированной воды, вносили в колбу в течение 2 часов. Температуру контролировали между 60°C и 63°C путем охлаждения или нагревания и непрерывно отслеживали величину рН реакционной смеси. Значение рН резко снизилось с 11 и установилось на уровне около 8,5. По окончании добавления питающее устройство и горло колбы промыли 3 граммами дистиллированной воды. Затем реакционную смесь выдержали при температуре от 60°C до 63°C в течение около 30 минут. Величина рН упала до минимума около 8 и затем начала повышаться. В реакционную колбу добавили 0,60 грамма 25%-ного раствора NaOH и температуру поддерживали в диапазоне от 60°C до 63°C, и величину рН отслеживали, пока она не превысила 9 и стала постоянной.

Пример 2

Сополимер, в котором каждый из одного или более мономерных звеньев полимера включает две четвертичных аммониевых группы на мономерное звено, получили согласно Схеме С-1:

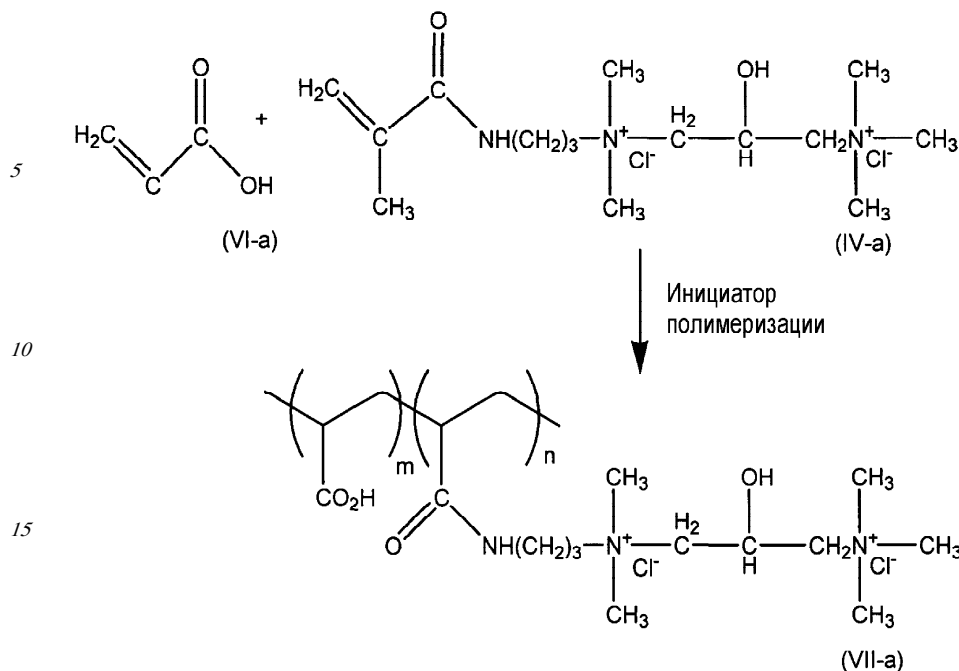


Схема С-1

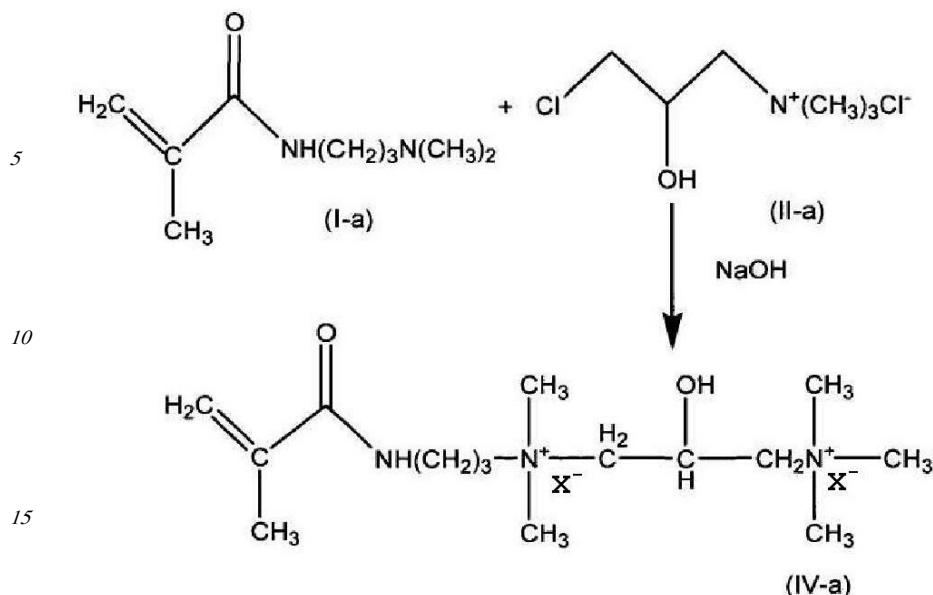
путем взаимодействия акриловой кислоты (VI-a) с бисчетвертичным мономером (IV-a), полученным согласно Примеру 1, с образованием сополимера (VII-a), имеющим первые мономерные звенья, производные из бисчетвертичного мономера, и вторые мономерные звенья, производные из акриловой кислоты, в котором индекс m

представляет целое число от 800 до 6000 и индекс n представляет целое число от 400 до 3000.

В однолитровую колбу, оснащенную обратным холодильником, механической мешалкой, термопарой и насадкой для введения газа, поместили 52,1 г акриловой кислоты (фирмы BASF), 193,4 г бисчетвертичного мономера, полученного согласно Примеру 1, и 593,9 г дистиллированной воды. Содержимое нагрели до температуры в диапазоне от 70°C до 72°C при перемешивании и барботировании азота. Перемешивание и барботирование азота продолжали на протяжении всей реакции. После барботирования через содержимое колбы в течение 1 часа добавили раствор 0,094 г персульфата натрия в 2 мл воды. Началась экзотермическая реакция, и для поддержания температуры в диапазоне от 70°C до 72°C применяли охлаждение или нагревание. После 2 часов протекания реакции добавили раствор 0,23 г метабисульфита натрия в 1 мл воды. Температуру реакционной смеси постепенно снизили до уровня от 63 до 65°C в течение 1 часа. Затем добавили раствор 0,40 г метабисульфита натрия в 2 мл воды и затем внесли раствор 0,08 г персульфата натрия в 1 мл воды и температуру реакционной смеси поддерживали в диапазоне от 63°C до 65°C в течение 1 часа. Последнюю стадию повторяли, пока остаточное содержание непрореагировавших мономеров не достигло уровня менее чем 10 ч/млн.

Формула изобретения

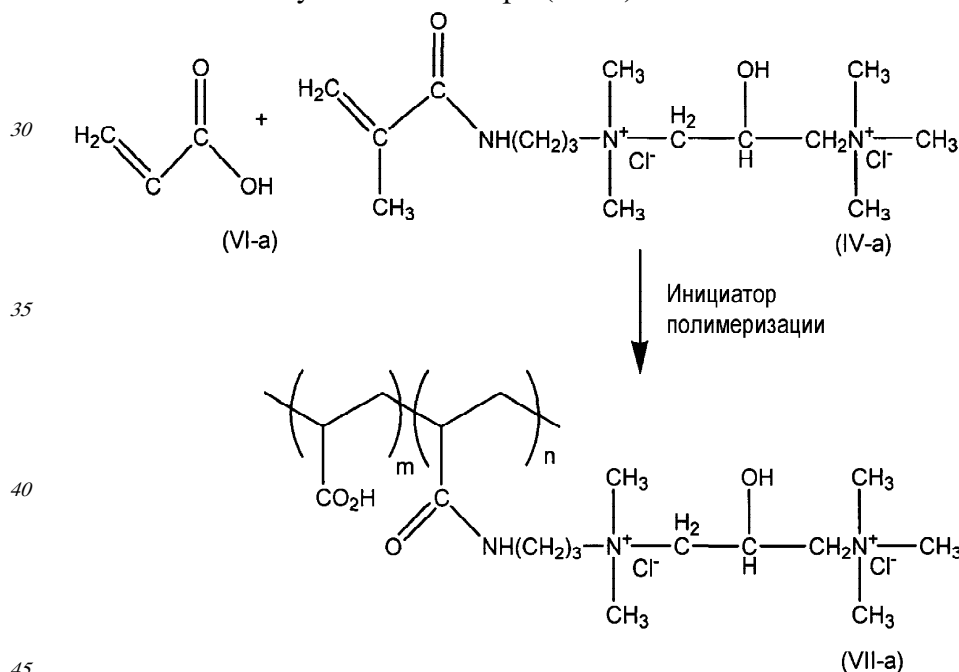
1. Способ получения мономера (IV-a), имеющего группу с этиленовой ненасыщенностью и две или более четвертичные аммониевые группы на молекулу, путем а) взаимодействия избытка мономера (I-a) с галогидроксиалкил(триалкил)аммониевой четвертичной солью (II-a), где R⁸ представляет собой хлор, и X⁻ представляет собой хлор, согласно Схеме:



(b) регулирование величины pH водной среды по меньшей мере не позднее того момента времени, когда все реагенты были добавлены в водную среду, и вплоть до завершения реакции, и

(c) установление величины pH водной среды до значения, большего чем или равного 9, и поддержание на этом уровне с момента времени после добавления всех реагентов к водной среде, когда реакционная смесь проявляет явное минимальное значение pH, до завершения реакции.

2. Способ получения полимера (VII-a) согласно Схеме:



путем взаимодействия акриловой кислоты (VI-a) с бисчетвертичным мономером (IV-a), полученным способом по п.1, где индекс m представляет целое число от около 800 до 6000, и индекс n представляет целое число от около 400 до 3000, в присутствии инициатора полимеризации.