

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680042809.4

[51] Int. Cl.

C07C 57/02 (2006.01)

C07C 57/13 (2006.01)

D21H 17/16 (2006.01)

[43] 公开日 2008年11月19日

[11] 公开号 CN 101309890A

[22] 申请日 2006.11.13

[21] 申请号 200680042809.4

[30] 优先权

[32] 2005.11.18 [33] DE [31] 102005055541.1

[86] 国际申请 PCT/EP2006/068375 2006.11.13

[87] 国际公布 WO2007/057369 德 2007.5.24

[85] 进入国家阶段日期 2008.5.16

[71] 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 A·郎格 S·奇霍尼 W·加施勒  
M·施密德

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

由 C<sub>4</sub>—C<sub>8</sub> 烯烃的低聚物和马来酸酐形成的链烯基琥珀酸酐，其制备方法及其用途

[57] 摘要

本发明涉及可通过使马来酸酐与具有至少 12 个碳原子的低聚物的混合物反应而得到的链烯基琥珀酸酐，其中该低聚物的混合物可通过使包含至少两种具有 4—8 个碳原子的烯烃的烃混合物在包含过渡金属的催化剂上低聚而获得，本发明还涉及制备链烯基琥珀酸酐的方法及其在纸、纸板和卡片纸板的生产中作为施胶剂的用途。

1. 一种可通过使 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> 烯烃的低聚物和马来酸酐反应而制备的链烯基琥珀酸酐，其中将可通过使包含至少两种具有 4-8 个碳原子的烯烃的烃混合物在包含过渡金属的催化剂上低聚而获得的具有至少 12 个碳原子的低聚物的混合物用于与马来酸酐的反应中。

2. 根据权利要求 1 的链烯基琥珀酸酐，其中将在每种情况下基于总的烯烃含量包含 20-100 重量% C<sub>4</sub> 烯烃、0-80 重量% C<sub>5</sub> 烯烃、0-60 重量% C<sub>6</sub> 烯烃和 0-10 重量% 不同于上述烯烃的烯烃的烃混合物用于低聚。

3. 根据权利要求 1 或 2 的链烯基琥珀酸酐，其中将基于总的烯烃含量具有至少 80 重量% 的线性单烯烃的烃混合物用于低聚。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的链烯基琥珀酸酐，其中将 C<sub>4</sub> 烯烃混合物用于低聚。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的链烯基琥珀酸酐，其中将以 20:1-1:2 的重量比例包含 1-丁烯和 2-丁烯的 C<sub>4</sub> 烯烃混合物用于低聚并从低聚物混合物中分离出三聚物、四聚物、五聚物和/或六聚物。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的链烯基琥珀酸酐，其中将包含如下物质的烃混合物用于低聚：

- 0.5-5 重量% 异丁烷，
- 5-20 重量% 正丁烷，
- 20-40 重量% 反-2-丁烯，
- 10-20 重量% 顺-2-丁烯，
- 25-55 重量% 1-丁烯，和
- 0.5-5 重量% 异丁烯。

7. 一种通过使 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> 烯烃的低聚物和马来酸酐反应而制备链烯基琥珀酸酐的方法，其中将可通过使包含至少两种具有 4-8 个碳原子的烯烃的烃混合物在包含过渡金属的催化剂上低聚而获得的具有至少 12 个碳原子的低聚物的混合物用于与马来酸酐的反应中。

8. 根据权利要求 1-6 中任一项的链烯基琥珀酸酐的混合物作为纸的施

胶剂的用途。

9. 根据权利要求8的用途，其中使用可通过如下步骤获得的链烯基琥珀酸酐的混合物：

(i) 使包含如下物质的烃混合物低聚以产生包含正丁烷和异丁烷的丁烯低聚物的混合物：

0.5-5 重量%异丁烷，

5-20 重量%正丁烷，

20-40 重量%反-2-丁烯，

10-20重量%顺-2-丁烯，

25-55重量% 1-丁烯， 和

0.5-5重量%异丁烯， 以及

(ii) 使该混合物与马来酸酐反应以产生 C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub> 链烯基琥珀酸酐的混合物。

## 由 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> 烯烃的低聚物和马来酸酐形成的 链烯基琥珀酸酐，其制备方法及其用途

本发明涉及由 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> 烯烃的低聚物和马来酸酐获得的链烯基琥珀酸酐，其制备方法及其作为纸、纸板和卡片纸板的施胶剂的用途。

包含例如具有 2-6 个碳原子的短链烯烃的烃混合物可以工业规模获得。因此，例如在通过蒸汽裂解或流化床催化剂裂解(FCC)后处理矿物油中，获得被称作 C<sub>4</sub>-馏分且具有高的总烯烃含量的烃混合物，其中所述烯烃内容物显著包含具有 4 个碳原子的烯烃。合适的话在首先除去异丁烯和氢化其中存在的丁二烯之后，这类 C<sub>4</sub>-馏分，即异构的丁烯和丁烷的混合物非常适合制备低聚物，尤其是辛烯和十二烯。

可由主要包含线性起始烯烃的烯烃混合物得到且显著线性的低聚物混合物已经变得非常重要。它们例如适合作为柴油燃料组分和作为制备官能化的主要是线性的烃的中间体。因此，加氢甲酰化且随后氢化烯烃低聚物产生对应的尤其是用作洗涤剂的原料和增塑剂的醇。对许多例如用作增塑剂醇的领域而言，烯烃的支化度起决定性作用。支化度例如通过 ISO 指数描述，该指数表示各个烯烃馏分的甲基支链的平均数目。因此，例如在 C<sub>8</sub> 馏分的情况下，对于馏分的 ISO 指数，正辛烯贡献 0，甲基庚烯贡献 1，二甲基己烯贡献 2。ISO 指数越低，在各个馏分中分子的线性越大。

已知包含金属且非常主要的镍作为活性组分的催化剂可用于由低级烯烃制备显示很少支化且同样烯属不饱和的低聚物。与均相催化剂相比，非均相催化剂的优点为省略了从反应器排出物中分离催化剂。因此，例如 DE-A-43 39 713(=WO 95/14647)公开了一种在升高的压力和升高的温度下，在固定床催化剂上低聚直链 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯烃的方法，其中所述催化剂包含作为主要活性组分的 10-70 重量%氧化镍，5-30 重量%二氧化钛和/或二氧化锆和 0-20 重量%钒土和作为残余物的硅石。其它的低聚催化剂和低聚方法例如描述在 WO 99/25668、WO 00/59849、WO 00/53546、WO 01/72670

和 EP-A 1 457 475 中。

除了水之外，所谓的含油物质在化妆品和药物组合物的配制剂中属于最重要的原料。WO-A-2004/091555 描述了包含至少一种支化 $\alpha$ -烯烃或一种它的氢化产物的化妆品组合物。 $\alpha$ -烯烃具有至少一个  $C_2$ -或更长链的烷基支链。其通过在酸性催化剂存在下低聚某些线性或支化的 $\alpha$ -烯烃而制备。这些产物的缺点为其支化，其叔丁基含量和其不均匀性水平高，这使得在用于化妆品和药物配制剂中时通过其得到的性能曲线仍然值得改进。因此，所用低聚物例如具有显著的令人想起的萜烯的天然气味。

US-A 3,102,064 公开了已经借助阳离子淀粉稳定的链烯基琥珀酸酐含水乳液作为纸和纸制品的机内施胶剂(engine size)的用途。

EP-A 0 593 075 同样公开了可通过使丙烯低聚物或正丁烯低聚物与马来酸酐反应而获得的链烯基琥珀酸酐的含水乳液作为施胶剂的用途。

根据 EP-A 0 609 879 的教导，使包含小于 5 重量%的在分子中具有 17 个或更少碳原子的异构体和至少 95 重量%的在分子中具有至少 18 个碳原子的异构体的乙烯低聚物与马来酸酐反应以产生链烯基琥珀酸酐。低聚乙烯产生  $\alpha$ -烯烃，其通常必须与马来酸酐反应之前异构化从而存在内部双键。将可从其中获得的与马来酸酐的反应产物用作造纸中的施胶剂。然而，已知的链烯基琥珀酸酐水解较快。

包含乳化的链烯基琥珀酸酐、表面活性剂和阳离子聚合物的含水施胶剂组合物也是已知的，参见 US-A 4,657,947 和 WO-A 2004/059081。

本发明的目的为提供可用作造纸中施胶剂且具有比已知链烯基琥珀酸酐更有利的性能特征的新物质。

根据本发明，该目的通过可通过使  $C_4$ - $C_8$  烯烃的低聚物和马来酸酐反应而制备的链烯基琥珀酸酐而实现，其中将可通过使包含至少两种具有 4-8 个碳原子的烯烃的烃混合物在包含过渡金属的催化剂上低聚而获得的具有至少 12 个碳原子的低聚物的混合物用于与马来酸酐的反应中。

本发明还涉及一种通过使  $C_4$ - $C_8$  烯烃的低聚物和马来酸酐反应而制备链烯基琥珀酸酐的方法，其中将可通过使包含至少两种具有 4-8 个碳原子的烯烃的烃混合物在包含过渡金属的催化剂上低聚而获得的具有至少 12

个碳原子的低聚物的混合物用于与马来酸酐的反应中。

为表征低聚物，例如可将它们完全氢化，以使它们不再具有任何双键。可使用的氢化催化剂通常为将烯烃催化氢化为对应的链烷烃的现有技术的所有催化剂。催化剂既可以非均相使用，也可作为均相催化剂使用。氢化催化剂优选包含至少一种 VIII 族的金属。尤其合适的 VIII 族金属选自钌、钴、铑、镍、钨和铂。

金属还可用作混合物，此外，催化剂还可包含少量的其它金属，例如 VIIa 族的金属，尤其是铱，或 Ib 族的金属，即铜、银或金，此外还有 VIII 族的金属。特别优选的 VIII 族金属为钌、镍、钨和铂，尤其是铂、镍和钨，更优选钨和镍。催化剂尤其包含钨作为催化活性物质。氢化在优选 20-250 °C，特别优选 50-240 °C，尤其是 150-220 °C 的温度下进行。氢化反应的反应压力优选为 1-300 巴，特别优选 50-250 巴，尤其是 150-230 巴。

在氢化中，获得其化学位移  $\delta$  基于四甲基硅烷在 0.6-1.0ppm 范围内的  $^1\text{H-NMR}$  光谱的积分面积基于总积分面积为 25-70% 的异链烷烃混合物。优选化学位移  $\delta$  在 0.6-1.0ppm 范围内的  $^1\text{H-NMR}$  光谱的积分面积基于总积分面积为 30-60%，尤其是 35-55%。

此外，在  $^1\text{H-NMR}$  光谱中，异链烷烃混合物在化学位移  $\delta$  在 0.5-3ppm 范围(即脂族质子的范围)内的积分面积基于总积分面积优选为至多 95%，特别优选至多 98%。

这类异链烷烃混合物基本上不具有叔丁基(-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)。末端叔丁基的比例优选不超过 20%，特别优选不超过 10%，尤其是不超过 5%，特别是不超过 2%。

异链烷烃优选具有均匀的结构。因此，它们基于最长的连续碳链基本或仅具有甲基支链。具有其中具有 2 个或超过两个碳原子的烷基的侧链的比例基于支化点的总数小于 20%，优选不超过 10%，特别优选不超过 5%，尤其是不超过 1%。

异链烷烃混合物优选包含 50-90 重量%，尤其是 60-80 重量%的具有 16 个碳原子的链烷烃和 0-30 重量%，尤其是 10-20 重量%的具有 20 个碳原子的链烷烃。

链烷烃混合物优选包含至少 70 重量%，优选至少 85 重量%，尤其是至少 95 重量%的具有偶数个碳原子的链烷烃。具体实施方案为基本包含具有 12 或 16 个碳原子的链烷烃的异链烷烃混合物。

异链烷烃混合物优选具有 0.1-0.35，特别优选 0.12-0.3，尤其是 0.15-0.27，特别是 0.17-0.23 的支化度 B。

可通过氢化由低聚物混合物获得的产物例如具有独立于分子量的被定义为每个碳原子的支链数目的支化度 B ( $B = \text{支链数} / \text{碳原子数}$ ，例如正辛烷： $0/8=0$ ，甲基庚烷： $1/8=0.125$ ，二甲基己烷： $2/8=0.25$ ，角鲨烷(2,6,10,15,19,23-六甲基二十四烷)： $6/30=0.2$ )。

在每种情况下，低聚物每 4 个碳原子例如具有优选 0.7-1.4，尤其是 0.8-1.3 个  $\text{CH}_3$  基和 0.7-1.3，优选 0.8-1.2，尤其是 0.9-1.1 个烯基。

制备烯烃低聚物的合适的烃原料原则上为包含 4-8 个碳原子和至少一个烯属不饱和双键的所有化合物。为此优选使用工业上可得到的含烯烃的烃混合物。

优选的工业上可得到的烯烃混合物得自例如通过催化裂解如流化床催化裂解(FCC)、热裂解或氢裂解并随后脱氢而在矿物油加工中裂解的烃。优选的工业烯烃混合物为  $\text{C}_4$ -馏分。 $\text{C}_4$ -馏分例如可通过气油的流化床催化裂解或蒸汽裂解或通过石脑油的蒸汽裂解而获得。取决于  $\text{C}_4$ -馏分的组成，造成了总的  $\text{C}_4$ -馏分(粗  $\text{C}_4$ -馏分)，即分离出 1,3-丁二烯之后得到的所谓的萃余液 I 和分离出异丁烯之后得到的萃余液 II 之间的区别。另一合适的工业烯烃混合物为可在石脑油裂解中获得的  $\text{C}_5$ -馏分。

此外，适合于低聚且具有 4-8 个碳原子的含烯烃的烃混合物例如可通过使合适的工业可得到的石蜡烃混合物催化脱氢而获得。因此，例如  $\text{C}_4$  烯烃混合物可由液化石油气(LPG)和液化天然气(LNG)制备。除了 LPG 馏分之外，LNG 还包含较大量的较高分子量的烃(轻石脑油)并因此还适合于制备  $\text{C}_5$ -和  $\text{C}_6$  烯烃混合物。包含具有 4-6 个碳原子的单烯烃的含烯烃的烃混合物可通过本领域熟练技术人员已知且除了脱氢之外通常还包括一个或多个后处理步骤的常规方法由 LPG 或 LNG 料流制备。这些步骤例如包括分离至少部分存在于上述烯烃起始混合物中的饱和烃。这些烃例如可再用

于通过裂解和/或脱氢而制备烯烃原料。然而，用于低聚的烯烃还可包含一定比例的对低聚条件呈惰性的饱和烃。这些饱和组分的比例基于烯烃和存在于烃原料中的饱和烃的总量通常不超过 60 重量%，优选不超过 40 重量%，特别优选不超过 20 重量%。

优选将在每种情况下基于总的烯烃含量包含 20-100 重量% C<sub>4</sub> 烯烃、0-80 重量% C<sub>5</sub> 烯烃、0-60 重量% C<sub>6</sub> 烯烃和 0-10 重量%不同于上述烯烃的烯烃的烃混合物供给低聚。

优选将基于总的烯烃含量具有至少 80 重量%，特别优选至少 90 重量%，尤其是至少 95 重量%的线性单烯烃含量的烃混合物供给低聚。线性单烯烃选自 1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯及其混合物。如果用于低聚的烃混合物基于总的烯烃含量包含至多 20 重量%，优选至多 5 重量%，尤其是至多 3 重量%支化烯烃，则其可能是有利的。

如果 C<sub>4</sub> 烯烃混合物用于低聚物制备，则获得特别优选的低聚物。C<sub>4</sub> 烯烃混合物的基于 1-丁烯、2-丁烯和异丁烯的丁烯含量基于总的烯烃含量优选为 10-100 重量%，特别优选 50-99 重量%，尤其是 70-95 重量%。优选 1-丁烯与 2-丁烯的比例为 20:1-1:2，尤其是约 10:1-1:1。优选 C<sub>4</sub> 烃混合物包含小于 5 重量%，尤其是小于 3 重量%异丁烯。低聚物混合物由这类混合物制备且例如从中分离出三聚物、四聚物、五聚物和/或六聚物。

含烯烃的烃的供给可包括分离支化烯烃。现有技术已知且基于线性和支化烯烃的不同物理性能或基于允许选择性反应的不同反应性的常规分离方法是合适的。因此，例如可通过一种如下方法将异丁烯从 C<sub>4</sub> 烯烃混合物如萃余液 I 中分离出：

- 分子筛分离。
- 分馏
- 可逆水合以产生叔丁醇，
- 酸催化醇与叔醚加成如甲醇加成以产生甲基叔丁基醚(MTBE)。
- 不可逆催化低聚以产生二-和三异丁烯，
- 不可逆聚合以产生聚异丁烯。

这类方法描述在 K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle organische

Chemie, 第4版, 第76-81页, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1994中, 这里将其作为参考引入。

在低聚中, 优选使用例如具有如下组成的萃余液 II:

- 0.5-5重量%异丁烷,
- 5-20重量%正丁烷,
- 20-40重量%反-2-丁烯,
- 10-20重量%顺-2-丁烯,
- 25-55重量% 1-丁烯,
- 0.5-5重量%异丁烯

和在每种情况下不超过 1 重量%范围的痕量气体如 1,3-丁二烯、丙烯、丙烷、环丙烷、丙二烯、甲基环丙烷、乙烯基乙炔、戊烯、戊烷等。四聚物优选由上述混合物制备。

合适的萃余液 II 例如具有如下典型组成:

- |         |        |
|---------|--------|
| 异丁烷和正丁烷 | 26重量%  |
| 异丁烯     | 1重量%   |
| 1-丁烯    | 26重量%  |
| 反-2-丁烯  | 31重量%  |
| 顺-2-丁烯  | 16重量%。 |

其尤其适合于制备四聚物。如果二烯烃或炔烃存在于富含烯烃的烃混合物中, 则可在低聚之前将它们除去至优选小于 10 重量 ppm。例如根据 EP-A 81 041 和 DE-A 15 68 542, 它们优选通过选择性氢化而除去, 特别优选通过选择性氢化至残余含量小于 5 重量 ppm, 尤其是 1 重量 ppm。

方便的是, 含氧化合物如醇、醛、酮或醚也从富含烯烃的烃混合物中基本除去。为此, 有利的是可使富含烯烃的烃混合物通过吸收剂如分子筛, 尤其是孔径为  $>4\text{\AA}$  至  $5\text{\AA}$  的分子筛。在富含烯烃的烃混合物中, 含氧、含硫、含氮和含卤素化合物的浓度优选为小于 1 重量 ppm, 尤其是小于 0.5 重量 ppm。

低聚的催化剂:

对本发明而言, 术语“低聚物”包含来自所用烯烃的合成反应的二聚

物、三聚物、四聚物和更高级产物。低聚物应在分子中包含至少 8 个碳原子，优选 12-24 个碳原子，尤其是 16-20 个碳原子。低聚物的混合物优选选自尤其是来自 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 烯烃的二聚物，尤其是来自 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 烯烃的三聚物，以及尤其是来自 C<sub>4</sub> 烯烃的四聚物。低聚物的混合物又是烯属不饱和的。如下所述，通过合适选择用于低聚的烃材料和低聚催化剂，可获得所需的低聚物混合物。

可将包含一个或多个相同或不同反应器的反应体系用于低聚。在最简单的情况下，将单个反应器用于低聚。然而，还可使用在每种情况下具有相同或不同混合特征的多个反应器。需要的话，单个反应器可通过内件分割一次或数次。如果两个或更多个反应器形成反应体系，则这些反应器可以任何所需方式如以并联或串联相互连接。在合适的实施方案中，例如使用由串联连接的两个反应器组成的反应体系。

合适的用于低聚的耐压反应设备是本领域熟练技术人员已知的。这些设备包括通常用于气-固和气-液反应的常规反应器，例如管式反应器、搅拌釜、气体循环反应器、泡罩塔等，合适的话可通过内件将其分割。优选使用管束式反应器或竖式炉。如果将非均相催化剂用于低聚，则其可以单个固定催化剂床或以多个固定催化剂床配置。在不同反应区中可使用不同催化剂。然而，优选在所有反应区内使用相同催化剂。

低聚反应过程中的温度通常为约 20-280℃，优选 25-200℃，尤其是 30-140℃。低聚过程中的压力通常为约 1-300 巴，优选 5-100 巴，尤其是 20-70 巴。如果反应体系包含超过一个反应器，则这些反应器可具有相同或不同的温度和相同或不同的压力。因此，例如为了实现尽可能完全的转化，例如可在反应器级联的第二个反应器中建立比第一个反应器高的温度和/或压力。

在具体实施方案中，选择用于低聚的温度和压力值以使含烯烃原料以液体形式或以超临界态存在。

低聚优选绝热进行。然而对本发明而言，该术语应以技术意义，而不是以生化意义理解。因此，低聚反应通常放热进行，以至于反应混合物在流经反应体系如催化剂床时经历温度增加。绝热反应程序应理解为指其中

在放热反应中释放的热量被反应器中的反应混合物吸收且不使用借助冷却设备的冷却。因此，除了通过自然热传导和反应器热辐射而释放给环境的残余比例反应热外，用反应混合物从反应器中除去反应热。

将包含过渡金属的催化剂用于低聚。优选非均相催化剂。已知导致低的低聚物支化度的优选催化剂为包含镍的催化剂。这类已知导致低的低聚物支化度的催化剂通常是本领域技术人员已知的。它们包括描述在 *Catalysis Today*, 6, 329(1990), 尤其是第 336-338 页的催化剂和描述在作为参考文献引入本文的 DE-A 43 39 713(=WO-A 95/14647)和 DE-A 199 57 173 中的催化剂。其中使用于低聚的进料料流分割并将其供入至少两个在不同温度下操作的反应区的合适低聚方法描述在 EP-A 1 457 475 中，其同样作为参考文献引入。

所用的包含镍的非均相催化剂可具有不同结构。原则上，未负载催化剂和负载催化剂是合适的。优选使用后者。载体材料例如可为硅石，钒土，铝硅酸盐，具有片状结构的铝硅酸盐和沸石如丝光沸石、八面沸石、沸石 X、沸石 Y 和 ZSM-5，以及用酸处理的氧化锆或硫酸化二氧化钛。可通过使镍盐的水溶液和硅酸盐如硅酸钠与硝酸镍和合适的话铝盐如硝酸铝混合并煅烧而获得的沉淀催化剂是特别合适的。此外可使用通过离子交换将离子  $Ni^{2+}$  掺入天然或合成片状硅酸盐如蒙脱土而获得的催化剂。合适的催化剂还可通过用可溶性镍盐如硝酸镍、硫酸镍或氯化镍的水溶液浸渍硅石、钒土或铝硅酸盐并随后煅烧而获得。

优选包含氧化镍的催化剂。特别优选基本包含  $NiO$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$  和/或  $ZrO_2$  和合适的话  $Al_2O_3$  的催化剂。最优选包含 10-70 重量%氧化镍、5-30 重量%二氧化钛和/或二氧化锆和 0-20 重量%钒土作为基本活性组分的催化剂，其中残余物包含硅石。这种催化剂例如可通过加入包含硝酸镍的水溶液，在 5-9 的 pH 下沉淀催化剂材料以产生包含二氧化钛和/或二氧化锆的碱性硅酸钠溶液、过滤、干燥并在 350-650 °C 下加热而获得。为制备这些催化剂，特别参考 DE-A 43 39 713。该出版物的公开内容和其中引用的现有技术在这里作为参考文献引入。

在另一实施方案中，将根据 DE-A 199 57 173 的镍催化剂用作低聚催

化剂。其主要为用镍化合物和硫化合物处理的钒土。存在于所制备的催化剂中的硫与镍的摩尔比例优选为 0.25:1-0.38:1。

催化剂优选以块状形式，例如以例如具有 2-6mm 直径和 3-5mm 高度的片，例如具有 5-7mm 内径、2-5mm 高度和 2-3mm 孔径的环或不同长度的具有例如 1.5-5mm 直径的挤出物形式存在。这类形式通常使用压片助剂如石墨或硬脂酸，通过压片或挤出而以本身已知的方式获得。

为了分离，可使低聚的反应混合物经受一个或多个分离步骤。合适的分离设备为本领域熟练技术人员已知的常规设备。这些设备例如包括蒸馏塔，例如需要的话可配有泡罩、多孔板、筛盘、阀、侧取出口等的板式塔，蒸发器如薄膜蒸发器、降膜蒸发器、表面刮擦蒸发器、Sambay 蒸发器等及其组合。烯烃馏分的分离优选通过一段或多段分馏而进行。

低聚物与马来酸酐的反应：

与已知方法类似，使上述低聚物的混合物与马来酸酐反应。形成链烯基琥珀酸酐的混合物。合适的话存在于低聚物的混合物中的饱和烃通常不干扰与马来酸酐的反应。然而，还可在反应之前，例如通过蒸馏从低聚物混合物中将它们除去。与马来酸酐的反应优选在溶剂不存在下，在例如 100-280℃，优选 150-250℃，通常 180-230℃ 范围内的温度下进行。反应优选在耐压设备如高压釜中进行。其可分批或连续进行。反应混合物在反应区中的停留时间取决于在每种情况下选择的反应温度。较高的温度要求比较低温度短的反应时间。因此，反应时间例如可为 5 秒至 10 小时。例如，在低聚物混合物中的每摩尔低聚物使用 0.2-5 摩尔，优选 0.3-3 摩尔，尤其是 0.8-2.4 摩尔马来酸酐。可将在反应中形成的链烯基琥珀酸酐的混合物用作纸的施胶剂而不需要额外的提纯步骤。然而，在本发明的有利实施方案中，还可预先从反应混合物中蒸馏出低沸点馏分，或可使反应混合物经受分馏。在 1 毫巴压力下，在 180-240℃ 的温度范围内，从混合物中蒸馏出主要量的链烯基琥珀酸酐混合物。通常而言，当在 1 毫巴压力下经过的蒸气具有 230℃ 的温度时，终止蒸馏。

链烯基琥珀酸酐的用途

本发明还涉及上述链烯基琥珀酸酐混合物作为纸的施胶剂的用途。为

此，使链烯基琥珀酸酐混合物在至少一种保护胶体存在下在水中乳化。合适的保护胶体例如为所有类型的淀粉，例如直链淀粉和支链淀粉、天然淀粉、疏水和亲水改性淀粉、降解淀粉，其中淀粉降解例如可氧化、热、水解或酶促进行且天然和改性淀粉可用于淀粉降解，还有糊精和交联的水溶性淀粉，例如参见 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, 第 33 卷, 在 Starch(淀粉)下, 第 735-737 页。制备这类淀粉的常规交联剂例如为  $\text{POCl}_3$ 、表氯醇和混合酸酐。保护胶体的其它实例为糖原, 菊粉, 甲壳素, 壳聚糖、果胶, 水溶性纤维素衍生物如羧烷基纤维素、纤维素硫酸盐、纤维素磷酸酯、纤维素甲酸酯、羟基乙基纤维素, 半纤维素如木聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖、糖蛋白和粘多糖。

将例如可借助淀粉消化转化为水溶性形式的天然淀粉, 阳离子淀粉, 优选阳离子改性的土豆淀粉和阴离子改性的淀粉如氧化的土豆淀粉用作保护胶体。优选使用的保护胶体还包括经受分子量减小的阴离子改性的淀粉。分子量减小优选酶促产生。降解淀粉的平均摩尔质量例如为 500-100 000, 通常 1000-30 000。合适的降解淀粉例如描述在 EP-A 0 257 412 和 EP-A 0 276 770 中。

其它合适的保护胶体为如下组分的缩合物:

萘磺酸和甲醛,

苯酚、苯酚磺酸和甲醛,

萘磺酸、甲醛和脲, 和

苯酚、苯酚磺酸、甲醛和脲。

这些保护胶体为例如可通过使上述组分在作为催化剂的酸如硫酸或对甲苯磺酸存在下缩合而制备的已知化合物。代替游离酸, 还可将萘磺酸或苯酚磺酸的盐用于缩合。在缩合中上述酸与甲醛的摩尔比例例如为 1:0.1-1:2, 通常 1:0.5-1:1。如果萘磺酸和苯酚磺酸与甲醛的缩合额外在脲存在下进行, 则基于 1 摩尔苯酚和苯酚磺酸的混合物或基于 1 摩尔萘磺酸例如使用 0.1-5 摩尔的脲。

其它合适的保护胶体为烯属不饱和  $\text{C}_3$ - $\text{C}_5$  羧酸的聚合物, 尤其是丙烯酸聚合物, 以及(i)疏水单烯属不饱和单体和(ii)单烯属不饱和羧酸、单烯

属不饱和磺酸、单烯属不饱和膦酸或其混合物的两亲性共聚物。(i)苯乙烯、异丁烯和/或二异丁烯和(ii)烯属不饱和 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 羧酸如丙烯酸、马来酸和/或甲基丙烯酸的共聚物为这类保护胶体的实例。阴离子保护胶体可以游离酸和以部分或完全中和形式使用。合适的中和剂例如为碱金属碱、氨和胺和碱土金属碱。通常而言，将氢氧化钠溶液、碳酸钠、碳酸氢钠、氨、三乙醇胺、吗啉、氧化镁或氢氧化钙用于中和。两亲性共聚物和烯属不饱和羧酸的均聚物的摩尔质量 M<sub>w</sub> 例如为 500-100 000，优选 1000-10 000。

原则上，根据现有技术，可将存在于链烯基琥珀酸酐乳液中的所有表面活性的化合物或聚合物用作保护胶体，参见 US-A 4,657,946 和 WO-A 2004/059081。因此，公开在 US-A 4,657,946 中且摩尔质量为 10 000 至小于 1 百万的阳离子聚合物与表面活性剂的组合是特别合适的。合适的阳离子聚合物为二烯丙基二甲基氯化铵、呈游离碱或季铵化产物形式的碱性丙烯酸酯和碱性甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、丙烯酸二甲基氨基乙基酯、丙烯酸二乙基氨基乙基酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯和对应的季铵化产物。可使用的季铵化试剂例如为氯甲烷、氯乙烷、氯己烷、苄基氯或硫酸二甲酯。其它合适的阳离子聚合物为丙烯酰胺、甲醛和仲胺的曼尼希(Mannich)产物和季铵化曼尼希产物。该类的优选聚合物为二烯丙基二甲基氯化铵和呈盐或季铵化化合物的形式的碱性(甲基)丙烯酸酯。适合作为链烯基琥珀酸酐的保护胶体的阳离子聚合物详细描述在 US-A 4,657,946，第 3 栏第 56 行至第 5 栏第 36 行中。在该参考文献中，表面活性化合物的实例将在第 2 栏第 57 行至第 3 栏第 55 行中找到。

链烯基琥珀酸酐的常用表面活性剂例如描述在作为现有技术引用的 WO-A 2004/059081，第 11 页第 5 行至第 12 页第 16 行和第 31 页上的表中。这些例如为磺基琥珀酸酯，烷基-和芳基酰胺，伯、仲和叔胺和对应的季铵盐，乙氧基化的脂肪酸，脂肪醇，乙氧基化的脂肪醇、脂肪酸酯、乙氧基化的脂肪酸酯、磷酸酯、聚乙二醇、链烷烃磺酸盐、芳基磺酸盐、芳基硫酸盐和硫酸烷基盐。

常用的乳化剂为表面活性物质，例如 C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> 链烷磺酸钠或聚乙烯醇。在乳化过程中，阴离子保护胶体的用量基于链烯基琥珀酸酐的混合物

例如为 0.05-20 重量%，优选 0.5-10 重量%。两亲性聚合物的用量基于链烯基琥珀酸酐的混合物优选为 0.1-2 重量%。在基于淀粉及其衍生物的保护胶体的情况下，每 1 重量份链烯基琥珀酸酐的混合物例如使用 1-10 重量份，优选 2-4 重量份淀粉或其衍生物。

链烯基琥珀酸酐的混合物在剪切力作用下，在水中和在至少一种保护胶体存在下通过已知方法乳化。乳化例如借助高压匀化器或转子-定子设备或通过超声作用而进行。关于合适设备的信息例如可在 H. Schubert 等人的出版物，*Mischen und Rühren – Grundlagen und moderne Verfahren für die Praxis*, VDI-Tagung, 1988 年 9 月 23-24 日，Baden-Baden, unter *Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Emulgiertechnik* 中找到。乳化例如在 0-100 °C，通常 20-60 °C 的温度范围内进行。

乳液的制备通常在使用之前短时间进行，因为链烯基琥珀酸酐(ASA) 在水存在下水解。通常而言，首先制备浓缩的 ASA 含水乳液(例如 ASA 浓度为至多 50 重量%，优选 10-20 重量%)，然后将浓缩的 ASA 乳液稀释至 ASA 含量例如为 0.7-1.2 重量%，优选约 1 重量%。然后将稀释的 ASA 乳液用作纸的施胶剂。

特别具有技术意义的是将可通过如下方法得到的链烯基琥珀酸酐的混合物用作纸、纸板和卡片纸板的施胶剂：

(i) 使包含如下物质的烃混合物低聚以产生包含异丁烷和正丁烷的低聚物的混合物：

0.5-5 重量%异丁烷，  
5-20 重量%正丁烷，  
20-40 重量%反-2-丁烯，  
10-20重量%顺-2-丁烯，  
25-55重量% 1-丁烯，和  
0.5-5重量%异丁烯，以及

(ii) 使该混合物与马来酸酐反应以产生 C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub> 链烯基琥珀酸酐的混合物。

这类施胶剂可以比现有技术已知的正丁烯低聚物与马来酸酐的反应产

物以更简单的方式制备，因为例如丁烯混合物可与马来酸酐直接反应而没有在先异构化。由于烯烃混合物的高支化度，获得其与马来酸酐的熔点低，例如在室温下为液体且因此易于处理的反应产物。

链烯基琥珀酸酐优选用作造纸中的机内施胶剂，且还可用作表面施胶剂。加入纸浆中的施胶剂的量例如为 0.1-2 kg/t 干纸，优选 0.5-1.0kg/t 干纸。

为生产纸、纸板和卡片纸板，可起始于来自天然和回收纤维，尤其是来自废纸获得的纤维的所有类型的纤维素纤维。生产纸浆的合适纤维为常用于此的所有品质，例如机械浆、漂白和未漂化学浆和来自所有一年生植物的纸浆。机械浆例如包括磨木浆、热法机械浆(TMP)、化学热磨机械浆(CTMP)、压力磨木浆、半化学浆、高得率化学浆和盘磨机械浆(RMP)。硫酸盐浆、亚硫酸盐浆和碱法浆例如适合作为化学浆。优选使用也称作未漂牛皮浆的未漂化学浆。适合生产纸料的一年生植物例如为稻、小麦、甘蔗和洋麻。有利的是浆料还可使用废纸生产，所述废纸单独使用或作为与其它纤维的混合物使用，或将包含原浆和回收的涂覆废纸的纤维混合物如漂白的松木硫酸盐与回收的涂覆废纸的混合物用作原料。

链烯基琥珀酸酐优选对用于生产液体包装和建筑领域需要的纸制品如施胶纸或用于夹心型石膏板的纸板施胶。它们还可用作生产衬层、含木材和不含木材的印刷和书写用纸和回收纸张的施胶剂。

链烯基琥珀酸酐还可作为环氧树脂的固化剂，作为燃料添加剂和作为锈和腐蚀抑制剂的润滑剂(例如作为分散剂)，作为表面活性剂，尤其是在矿物油生产中的分散剂，食品添加剂以及用于对皮革和织物赋予防水性。

此外，链烯基琥珀酸酐可转化为酰胺、酰亚胺和酯衍生物和烯基琥珀酸，然后用作分散剂、表面活性剂、润滑油添加剂和腐蚀抑制剂。

除非可在文中明显看出，实施例所述份数为重量份且所述百分含量为重量百分数。根据 DIN 53 132，测定 Cobb 值通过将纸片在水中储存 60 秒时间而进行。吸水性以  $\text{g/m}^2$  表述。根据 DIN 53126，墨水漂浮时间使用蓝色测试墨水测定。

实施例：

如下烃混合物(萃余液 II)用于制备低聚物的混合物：

5 份异丁烷,  
16 份正丁烷,  
31 份 1-丁烯,  
28 份反-2-丁烯,  
15 份顺-2-丁烯, 和  
2 份异丁烯。

所用催化剂为根据 DE 4339713 成型以生产 5.5mm 固体片的材料(重量组成%, 50% NiO, 12.5% TiO<sub>2</sub>、33.5% SiO<sub>2</sub>、4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。

实验在由两个串联连接的反应器组成的且具有随后蒸馏塔的反应器级联(直径 80mm, 长度 4000mm, 在两个反应器之间中间冷却)中进行。在反应条件下将根据上述组成的萃余液 II 的混合物供入第一个反应器的反应器入口。此外, 将循环料流(来自第二个反应器的反应器出口料流)直接再循环入反应器入口。

将催化剂引入这两个反应器中并干燥 24h, 同时在大气压力和 170℃ 的反应器温度下通过 30m<sup>3</sup>(STP)/h N<sub>2</sub>。然后催化剂在如下条件下操作: 萃余液 II 进料(10kg/h), 循环(50kg/h)和压力(30 巴)和温度(50℃)。在这些条件下, 获得 55% C<sub>4</sub> 烯烃转化率, 得到由 70% 丁烯二聚物、22% 丁烯三聚物、7% 丁烯四聚物和 1% C<sub>20+</sub> 烯烃组成的 C<sub>8+</sub> 烯烃排出物。蒸馏 C<sub>8+</sub> 排出物。获得由 7% 丁烯三聚物、70% 丁烯四聚物、17% 丁烯五聚物和 5% 丁烯六聚物和 1% 丁烯七聚物组成的低聚物混合物(在下文中称作“丁烯低聚物混合物”)。

#### 实施例 1-6:

由丁烯低聚物混合物和马来酸酐制备加合物:

在每种情况下, 首先在氮气气氛下将表 1 所示量的丁烯低聚物混合物和 98g(1 摩尔)马来酸酐(MAA)引入 1.2L 高压釜中, 在关闭高压釜后借助金属浴加热至温度为 220℃ 并在该温度下搅拌 5 小时。压力增加至 1.2-1.3 巴。5 小时后, 冷却高压釜。获得棕色、低粘度的液体。在 10 毫巴和至多 180℃ 的内部温度下, 将低沸点馏分在旋转蒸发器中除去。获得棕色、无味的粘性液体。摩尔比例和产物重量示于表 1 中。

表 1:

实施例	丁烯低聚物混合物的量	丁烯低聚物混合物: MAA的摩尔比	分离的量
1	233g	~1:1	249g(75%)
2	256g	~1.1:1	258g(73%)
3	303g	~1.3:1	278g(69%)
4	373g	~1.6:1	295g(63%)
5	419g	~1.8:1	318g(61%)
6	466g	~2:1	328g(58%)

## 实施例 7-9:

在各种温度下制备丁烯低聚物混合物和马来酸酐的加合物:

首先在氮气下将 224g 丁烯低聚物混合物和 98g(1 摩尔)马来酸酐(MAA)投入 1.2L 高压釜中, 在关闭高压釜后在金属浴中加热至表 2 所述的每种情况下的温度并在该温度下搅拌 5 小时。然后冷却高压釜。获得棕色的低粘度液体。在 1 毫巴和至多 160℃的内部温度下, 将低沸点馏分在旋转蒸发器中除去。获得棕色、无味粘性的液体。产物重量示于表 2 中。

表 2:

实施例	压力/巴	温度/℃	分离的量
7	1.0	200	182g(56%)
8	1.3	220	243g(75%)
9	6.0	250℃	255g(79%)

## 实施例 10-14:

在各种反应时间内制备丁烯低聚物混合物和马来酸酐的加合物:

首先在氮气气氛下将 233g 丁烯低聚物混合物和 98g(1 摩尔)马来酸酐(MAA)引入 1.2L 高压釜中, 在关闭高压釜后借助金属浴加热至温度为 220℃并在该温度下搅拌。在表 3 中所述的每种情况下的时间之后, 反应通过冷却高压釜停止并分离反应混合物。获得棕色微粘的液体。低沸点馏分通过在 10 毫巴下, 在旋转蒸发器中将反应混合物加热至 180℃的温度而除去。在每种情况下, 获得棕色无味的粘性液体。产物重量(分离的量)示于表 3 中。

表 3:

实施例	压力/巴	时间/小时	分离的量
10	1.3	1	194g(59%)

实施例	压力/巴	时间/小时	分离的量
11	1.3	4	240g(73%)
12	1.2	5	249g(75%)
13	1.3	6	257g(78%)
14	1.7	8	273g(82%)

#### 实施例 15:

##### 蒸馏 MAA 和丁烯低聚物混合物的加合物

在 1 毫巴压力下, 在 500ml 烧瓶中在 40cm 塔上蒸馏根据实施例 8 制备的 240g MAA 与丁烯低聚物混合物的加合物。所用传热介质为金属浴。在至多 230℃ 的蒸馏温度下收集 3 个馏分和初馏物。底部产物为黑色高粘性液体。初馏物和三个馏分为黄色微粘性的液体。蒸馏数据示于表 4 中。

表 4:

馏分	浴温/℃	蒸馏温度/℃	分离的量/g
初馏物	180	142	5g(2%)
馏分1	200	160	81g(34%)
馏分2	215	190	68g(28%)
馏分3	270	230	21g(9%)
底部产物	-		65g(27%)

#### 实施例 16:

##### 蒸馏丁烯低聚物混合物:

在 10 毫巴压力下, 在 4L 烧瓶中在桥上蒸馏 3L(2360g)上述丁烯低聚物混合物。所用传热介质为油浴。在至多 180℃ 的蒸馏温度下, 作为蒸馏物总共收集了 1711g 丁烯低聚物混合物。其由 10%丁烯三聚物、78%丁烯四聚物、10%丁烯五聚物和 2%丁烯六聚物组成。

#### 实施例 17:

由丁烯低聚物混合物的蒸馏物(根据实施例 16 获得)制备加合物:

首先在氮气气氛下将 224g 根据实施例 16 的丁烯低聚物混合物的蒸馏物和 98g(1 摩尔)马来酸酐(MAA)引入 1.2L 高压釜中, 在关闭高压釜后借助金属浴加热至温度为 220℃ 并在该温度下搅拌 5 小时。在 5 小时后, 反应通过冷却高压釜停止且分离反应混合物。获得棕色微粘性的液体。低沸点馏分通过在 10 毫巴下, 在旋转蒸发器中将反应混合物加热至 180℃ 的温度而除去。在每种情况下, 获得棕色无味的粘性液体。产物重量为

261g(81%)。

#### 实施例 18:

由丁烯低聚物混合物的蒸馏物制备加合物:

首先在氮气气氛下将 336g 纯 C<sub>16</sub> 丁烯低聚物混合物(100% C<sub>16</sub> 烯烃)和 98g(1 摩尔)马来酸酐(MAA)引入 1.2L 高压釜中, 在关闭高压釜后借助金属浴加热至温度为 210℃并在该温度下搅拌 5 小时。在 5 小时后, 反应通过冷却高压釜停止且分离反应混合物。获得棕色微粘性的液体。低沸点馏分通过在 1 毫巴下, 在旋转蒸发器中将反应混合物加热至 180℃的温度而除去。在每种情况下, 获得棕色无味的粘性液体。产物重量为 192.7g 且产物仅含有链烯基琥珀酸酐。

作为副产物分离出 17.8g 残余 MAA 和 223.5g 残余烯烃。

应用实施例:

#### 制备 ASA 乳液

将 5%浓度的阳离子淀粉悬浮液(Hicat®5163A, 购自 Roquette)在带有机械搅拌器的烧瓶中回流 30 分钟, 直至淀粉溶解且未留有残余物。随后, 将淀粉溶液在冰浴中冷却至室温并用甲酸(1%, 在水中)调节至 pH 为 4。

为制备 ASA 乳液, 将 200g 淀粉溶液传输至具有玻璃罐的竖直混合器(购自 ABC Elektro, Model 260)且在每种情况下加入 2g 表 5 所述的 MAA/烯烃加合物(ASA)。乳化在满功率下进行 30 秒, 在半功率下进行 90 秒。粒度分布用购自 Coulter, Model LS130 的设备测量。乳化实验的结果总结在表 5 中:

表 5:

实施例	根据如下实施例制备的 MAA/烯烃加合物(ASA)	D50[μm]
19	实施例1	1.6
20	实施例3	1.4
21	实施例4	1.2
22	实施例6	1.1
23	实施例18	1.5

将乳液用于纸和卡片纸板的施胶:

在第一个实验系列中, 制备由桦木和松木硫酸盐组成的化学浆悬浮液。

将 20% 研磨碳酸钙和 0.6% 阳离子湿端淀粉加入所述悬浮液中。然后加入上述 ASA 乳液。在加入基于聚丙烯酰胺的助留剂后，在每种情况下纸页借助 Rapid-Köthen 纸页成形器生产。如此生产的纸页在干燥圆筒上干燥。测量在 50% 湿度下调节 24 小时之后进行。

表 6:

根据如下实施例的ASA乳液	计量加入的ASA量[kg/t]	Cobb 60“[g/m <sup>2</sup> ]	墨水漂浮时间[分钟]
实施例19	2	32	10
实施例20	2	27	11
实施例21	2	25	15
实施例22	2	24	19
实施例23	2	29	25

在另一实验系列中，制备由 100% 废纸组成的浆料悬浮液。首先将 0.8% 阳离子湿端淀粉加入所述浆料悬浮液。然后加入根据实施例 19-22 制备的上述 ASA 分散体。在加入基于聚丙烯酰胺的助留剂后，在每种情况下纸页借助 Rapid-Köthen 纸页成形器生产。如此生产的纸页在 90℃ 下在干燥圆筒上干燥，然后在 50% 湿度下调节 24 小时。然后根据墨水漂浮时间和 Cobb 60 测量施胶。结果示于表 7 中。

表 7:

根据如下实施例的ASA乳液	计量加入的ASA量[kg/t]	Cobb 60“[g/m <sup>2</sup> ]	墨水漂浮时间[分钟]
实施例19	3	41	23
实施例20	3	35	27
实施例21	3	35	33
实施例22	3	34	38

在另一实验系列中，制备由漂白的桦木硫酸盐和松木硫酸盐组成的化学浆悬浮液。首先将 0.75% 阳离子湿端淀粉加入所述悬浮液中。然后加入在实施例 19-22 中描述的 ASA 乳液。在加入基于聚丙烯酰胺的助留剂后，在每种情况下纸张定量为 150g/m<sup>2</sup> 的纸页借助 Rapid-Köthen 纸页成形器生产。如此生产的纸页在 90℃ 下在干燥圆筒上干燥，然后在 50% 湿度下调节 24 小时。然后将粘合带施加在没有条纹的纸页的两面。从纸页上切割长度为 25 × 75mm 的纸条。将测试纸条浸入 70℃ 下的过氧化氢浴中以通过差重

测定边缘渗透。结果示于表 8 中。

表 8:

根据如下实施例的ASA乳液	计量加入的ASA量[kg/t]	过氧化物边缘渗透, 70°C [kg/m <sup>2</sup> ]
实施例19	3	3.25
实施例20	3	3.30
实施例21	3	2.70
实施例22	3	2.25