



[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91110942.0

[51] Int.Cl⁵

C07C309 / 20

[43] 公开日 1993年5月26日

[22]申请日 91.11.21

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 姜连升 张守信 柳希春

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍 宋天平

C07C303 / 06

说明书页数: 4 附图页数:

[54]发明名称 丙烯酰胺烷基磺酸的合成

[57]摘要

本发明属于2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸的合成方法。

本发明以丙烯腈、异丁烯及硫酸三种物料为原料,加入有机酸酐,再通入异丁烯,一步反应制得纯度较高的AMPS产物。

<20 >

权 利 要 求 书

1、一种制备 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙烷磺酸的方法，其特征在于以丙烯腈、异丁烯及硫酸三种物料为原料，加入有机酸酐，再通入异丁烯，有机酸酐的加入量为硫酸加入量的 0.5-50%，最好为 2-25%，于低于 75℃ 的温度下通入异丁烯，适宜的温度是 30-50℃，反应温度可由异丁烯的通入量控制，生成产物冷至室温，分离固液，得到高纯度的白色粉状产物。

丙烯酰胺烷基磺酸的合成

本发明属于2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸的合成方法。

带有磺酸基团的烯类单体及聚合物，由于具有强酸的独特性能，在某些方面的应用已成为不可替代的单体及聚合物，尤其是丙烯酰胺基甲基丙烷磺酸，是目前仅有可制得高分子量聚合物的酰胺基磺酸单体，并在近期才实现商业生产。由于该单体及聚合物对水解，温度及两价阳离子的稳定性，它在油田、水处理工业方面的应用范围越来越广，重要性越异明显，经各国学者的多年研究，它的合成费用远低于苯乙烯磺酸。它是有广阔发展前景的水溶性单体。

该类单体的合成最早见于美国专利2,988,712(1961)，该专利是用丙烯酰氯($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})-\text{Cl}$)同脂肪族伯胺(RNH_2)和磺酸($\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$)为原料按通常反应合成。英国专利995802(1965)和美国专利3,332,904(1967)也报导了类似的合成方法。在1967年荷兰专利6,611,091(相应英国专利1,090,779)首次报导了2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)的合成方法。此方法是将异丁烯通入丙烯腈与氯磺酸的混合液中，反应后蒸出过量丙烯腈及异丁烯，溶于甲醇再结晶制得纯品。美国专利3,506,707(1970)提出用 SO_2 与醋酸的混合物同溶在醋酸与二氯甲烷中的异丁烯先反应，然后再加入水、丙烯腈及硫酸继续反应的两步法制取AMPS的方法。美国专利3,544,597(1970)德国专利(1971)2,105,030。(1976)2,523,616都报导了用发烟硫酸同丙烯腈和异丁烯反应制备AMPS的方法。这些专利所报导的方法均得到高纯度的AMPS单体。日本日东化学公司是改进了美国润滑油公司(德国专利2,105,030,1971)的方法，并分别在德国及日本申请了专利；2,904,444；2,904,465 JP 81-58806；58807。该专利所述的方法是将过量的丙烯腈兼作反应溶剂，在氮气氛

中于低温下加入发烟硫酸,在搅拌下通入异丁烯,使其反应,产物AMPS从反应混合液中析出,得到泥浆状产物,然后加入醋酸升温,蒸出过量丙烯腈,再加入一定量水,升温至80℃以上使其溶解,再放入冷水中,使产物结晶析出,并用醋酸洗净,再用80℃热风干燥,即得高纯单体。此法虽然是目前较好的方法,但在合成时,极易生成黄色付产物,醋酸难以从产物中除掉,发烟硫酸和醋酸又具有很强的腐蚀性和挥发性,易于污染环境和腐蚀设备。

本发明的目的是提供一种在反应混合液中加入有机酸酐类的化合物,由丙烯腈、硫酸和异丁烯一步反应制得纯度较高的AMPS单体的制备方法。

本发明将丙烯腈、异丁烯及硫酸三种物料同时加入反应器,或将硫酸先加入丙烯腈中再通入异丁烯。有机酸酐可加入丙烯腈或硫酸中或加入混合物中。于低温或室温下在丙烯腈中先加入有机酸酐再加入硫酸,有机酸酐的加入量为硫酸加入量的0.5-50%,最好为2-25%,于低于75℃的温度下通入异丁烯,适宜的温度是30~50℃,反应温度可由异丁烯的通入量来控制。生成的AMPS产物从反应混合物中直接析出,冷至室温,用抽滤或离心机分离固液,并用丙烯腈洗净结晶,干燥后即得到白色粉状产物。

本发明在使用硫酸时加入有机酸酐不仅可以提高产物收率,而且产物结晶颗粒较大,极易从反应混合物中析出,易于抽滤分离,并可用丙烯腈洗净,丙烯腈只需简单蒸馏既可回收再用。而且,本发明的方法不使用强腐蚀性和挥发性的物质,因此,不腐蚀设备,无污染废物。

本发明提供的实施例如下:

实施例1

将装有搅拌器、回流冷凝器、温度计及气体通入导管的1立升玻璃反应器放入冷水浴中，在玻璃反应器中放入250克丙烯腈，加入50克硫酸(98%) 在搅拌下通入异丁烯，水浴温度调至50℃，在半小时之内通入30克异丁烯，反应器内温度约升至60℃。反应产物从反应混合物中析出，冷却后经抽滤，并用丙烯腈洗两次，干燥后得到白色粉状产品78克，(理论值103.5克)。

实施例2

同实施例1的反应器及操作方法，相同的反应物料，仅在丙烯腈中先加入1.0克醋酸酐，得到白色粉状产物80克(理论值103.5克)。

实施例3

同实施例1的反应器。反应器放于室温(约20℃)水浴中，在反应器中放入250克丙烯腈，再加入55克硫酸(98%)和1.0克醋酸酐。在搅拌下通入异丁烯，约1小时通入29克，反应器内温度升至30℃。经抽滤和洗净，得到干燥白色粉状产物90克(理论值113.95克)。

实施例4

同实施例1的反应器及操作方法，在丙烯腈中加入5克醋酸酐和55克硫酸(98%) 在半小时之内通入约30克异丁烯，冷却后抽滤分离，丙烯腈洗净，经干燥得95克白色粉状产物(理论值113.85)。

实施例5-6

反应器、操作条件及丙烯腈、硫酸和异丁烯的加入量均同实施例1。只是在实施例5中加入12.5克醋酸酐。实施例6中加入25克醋酸酐，分别得到了95克及92克干燥白色产物(理论值103.5克)。

实施例7

将实施例1的反应器放入冷水浴中，加入250克丙烯腈，在搅拌下加入由40克硫酸、10克发烟硫酸(25%)和5克醋酸酐组成的混合物，水

浴温度升至50℃，通入异丁烯，半小时通入30克冷却后，经抽滤，丙烯腈洗净，得到干燥产物97克(理论值106.1克)。

实施例8

将装有搅拌器、回流柱、温度计及气体通入导管的3立升玻璃反应器，放入冷水浴中，在反应器中放入1500克丙烯腈，在搅拌下加入10克醋酸酐及300克硫酸(98%)，并通入异丁烯，同时调节水浴温度到50℃，异丁烯约通入1.5小时，反应器内温升至65℃，通入异丁烯约220克。冷却后抽滤分离固液，并用丙烯腈洗两次，干燥得到白色产物486克(理论值621克)。