



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92105370.3

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C08F 6/08

[45]授权公告日 1994年12月28日

[24]颁证日 94.11.27

[21]申请号 92105370.3

[22]申请日 92.7.8

[73]专利权人 北京燕山石油化工公司研究院

地址 102549北京市10041信箱

[72]发明人 贺小进 陈德铨 赵红 李伟

[74]专利代理机构 北京燕山石油化工公司专利代理  
事务所

代理人 贺年根

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 聚合物加氢后残余金属催化剂的脱除方法

[57]摘要

本发明涉及不饱和聚合物加氢后,残余金属催化剂的脱除方法,包括采用氧化剂和二羧酸,二羧酸用多烷基二醇醚化合物作为增溶剂,多烷基二醇醚化合物的通式为  $R_1-O-[R_2-O]_n-R_3$ , 其中  $n$  为 1, 2, 3 或 4;  $R_1$  为 H 或烷基, 为烷基时碳原子数为 1—8 个;  $R_2$  是碳原子数 2—5 个的烷基;  $R_3$  是碳原子数 1—8 个的烷基。该方法适用于不同粘度范围的聚合物溶液,对粘度较高的聚合物效果尤为显著,可使残余金属脱除率达 98% 以上。聚合溶剂与二羧酸所用增溶剂分离简便易行。

# 权 利 要 求 书

1.一种脱除不饱和聚合物催化加氢后残留金属催化剂的方法,包括向聚合物溶液中加入氧化剂,二羧酸溶液,形成不溶性金属沉淀物,从聚合物溶液中分离出金属沉淀物,其特征在于溶解二羧酸的增溶剂至少包含一个多烷基二醇醚化合物,其通式为:



式中  $R_1$  为 H 或烷基,  $R_1$  为烷基时碳原子数 1—8 个,  $R_2$  是碳原子数为 2—5 个的烷基,  $R_3$  是碳原子数为 1—8 个的烷基,  $n$  为 1, 2, 3 或 4.

2.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述的二羧酸碳原子数为 2—15.

3.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述的二羧酸选自己二酸、壬二酸、癸二酸或其混合物.

4.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述的二羧酸为癸二酸.

5.根据权利要求 1 的方法,其特征在于二羧酸的增溶剂可为多烷基二醇醚与环己烷或己烷混合物或多烷基二醇醚与水混合物.

6.根据权利要求 1 的方法,其特征在于氧化剂为过氧化氢,二羧酸为癸二酸.

7.根据权利要求 1 的方法,其特征在于二羧酸与多烷基二醇醚的摩尔比为 0.005~0.5

8.根据权利要求 1 的方法,其特征在于二羧酸与多烷基二醇醚的摩尔比为 0.01~0.1.

9.根据权利要求 1 的方法,其特征在于聚合物为共轭二烯的均聚物、共轭二烯与乙烯基芳烃共聚物或乙烯基芳烃均聚物.

10.根据权利要求 1 的方法,其特征在于氧化剂与胶液中金属离子的摩尔比为 0.1~100.

11.根据权利要求 1 的方法,其特征在于二羧酸与胶液中金属离子的摩尔比为 1~20.

12.根据权利要求 1 的方法,其特征在于脱除的残余金属为 Al、Ni.

## 聚合物加氢后残余金属催化剂的脱除方法

本发明涉及一种从不饱和聚合物加氢胶液中除去残余金属催化剂的方法，属于从聚合物溶液中除去催化剂残渣的技术领域。

不饱和聚合物的热、氧稳定性及耐老化性较差，因此常采用加氢的方法使聚合物中的不饱和键饱和，从而大大增加其环境稳定性，并使其具有好的热稳定性。聚合物加氢方法在现有技术中是已知的，通常在重金属催化剂存在下进行，所用催化剂通常为Fe、Co、Ni有机金属化合物、有机铝或有机锂化合物。因此在聚合物加氢后必须除去其中残余的少量金属催化剂，使聚合物耐候、耐热、氧、耐老化。

现有技术中如美国专利3, 780, 138公开了一种脱除残余金属催化剂的方法，使用氧化剂和稀的柠檬酸水溶液及低级脂肪醇萃取聚合产物中的金属离子。该方法需要大量萃取剂，萃取时间长，相分离困难，处理工序复杂，流程长，易造成环境污染。而且回收的溶剂中带有低级脂肪醇在聚合反应中将成为链终止剂，对聚合反应不利。

美国专利4, 595, 749公开了另一种从不饱和聚合物胶液中除去残余金属催化剂的方法，采用氧化剂和二羧酸，低级脂肪醇

(碳原子数小于4)或甲苯作为二羧酸的溶剂。据称适宜的醇类为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇。使用氧化剂和预先用溶剂溶解的二羧酸溶液处理聚合物胶液，使其中残余金属催化剂形成不溶性金属化合物，将其分离，从而达到脱除残余金属催化剂的目的。使用该方法，当聚合物胶液粘度较低时，脱除率较高；当聚合物胶液粘度较高时，脱除效果不理想；当该方法采用低级脂肪一元醇作二羧酸溶剂时，由于它与聚合溶剂(环己烷、己烷)沸点接近，使聚合溶剂回收困难，且一元醇是链终止剂，当回收的溶剂带有这种杂质时，对聚合反应不利。当用甲苯作二羧酸溶剂时，由于二羧酸在甲苯中溶解性很差，甲苯所需用量较大，回收能耗过高。

本发明目的在于克服现有技术中存在的缺陷，提出一种从聚合物胶液中脱除残余金属催化剂更好的方法。即使在聚合物溶液粘度较大的情况下，也能很好地脱除残余金属，同时使聚合物溶剂回收容易。

本发明采用氧化剂和二羧酸处理含有残余金属催化剂的聚合物胶液，二羧酸用多烷基二醇醚的化合物作为增溶剂，多烷基二醇醚化合物的通式为 $R_1-O-[-R_2-O-]_n-R_3$ ，其中n为1, 2, 3或4； $R_1$ 为H或烷基，烷基的碳原子数为1—8个； $R_2$ 是碳原子数2—5个的烷基； $R_3$ 是碳原子数1—8个的烷基。本发明采用多烷基二醇醚化合物作为二羧酸增溶剂，产生了意想不到的效果，即在

聚合物溶液粘度较宽范围内都能很好脱除残余金属，尤其在聚合物溶液较高粘度下，残余金属脱除率明显高于现有技术，同时聚合物溶剂和二羧酸增溶剂回收简便易行。

本发明方法中被加氢的不饱和聚合物可以是共轭二烯的均聚物，它是由4—8个碳原子的共轭二烯制备的，如丁二烯、异戊二烯、环戊二烯、共轭己二烯、共轭庚二烯、共轭辛二烯；共轭二烯与乙烯基芳烃共聚物，它可以是无规的，也可以是嵌段的，如苯乙烯—丁二烯共聚物；和乙烯基芳烃均聚物，乙烯基芳烃包括苯乙烯、环取代的苯乙烯及在苯乙烯  $\alpha$  位的乙烯基上有烷基取代基的，如  $\alpha$ —甲基苯乙烯。不饱和聚合物可以是部分加氢、选择性加氢或全部加氢，具体加氢工艺参见美国专利 3, 595, 942 和 3, 973, 759。

本发明能很好除去聚合物加氢后残余的金属催化剂，如Fe、Co、Ni有机金属化合物及Al和Li有机金属化合物。

本发明具体技术内容如下：

向含有残余金属催化剂的聚合物胶液中加入氧化剂和二羧酸的多烷基二醇醚溶液，氧化剂可以预先加入，也可以与多烷基二醇醚溶液同时加入，残余的金属催化剂经氧化剂氧化后与羧酸反应形成沉淀，采用过滤或离心分离的方法将其除去。

本发明采用的氧化剂可以为氧、空气、过氧化氢或烷基过氧

化物，氧化剂与聚合物胶液中的金属离子的摩尔比为0.1~100，优选1~20。

本发明用二羧酸作沉淀剂，二元羧酸的碳原子数可为2~15，较好的为己二酸、壬二酸、癸二酸。二羧酸的用量应大于胶液中金属离子的总摩尔数，二羧酸与金属离子的摩尔比为1~20，较好为1~10。

本发明用多烷基二醇醚化物作为二羧酸的增溶剂，也可用多烷基二醇醚化物与环己烷或己烷的混合物或多烷基二醇醚化物与水的混合物作为二羧酸的增溶剂。由于多烷基二醇醚化物能很好溶解二羧酸及聚合物胶液，使二羧酸在聚合物溶液中分布得很均匀，起到相增溶作用，使得二羧酸与胶液中的金属离子充分接触，并发生反应，即使对浓度和(或)粘度较高的聚合物也是如此。多烷基二醇醚化物的通式为 $R_1O-[R_2-O]_n-R_3$ ，其中 $n=1, 2, 3$ 或4； $R_1$ 是H或烷基，为烷基时，碳原子数1~8个； $R_2$ 是碳原子数2~5个的烷基， $R_3$ 是碳原子数1~8个的烷基。具体例子为二乙二醇一丁醚、二乙二醇二丁醚、二乙二醇一乙醚、二乙二醇一甲醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚，丙二醇一丁醚，乙二醇一丁醚优选多乙二醇单醚。

本发明中的二羧酸是预先与多烷基二醇醚化合物配成混合溶液的形式加入聚合物胶液中的。二羧酸与多烷基二醇醚化合物的

摩尔比为0.005~0.5，优选为0.01~0.1。

本发明脱除金属催化剂的反应温度为10~200℃，优选温度为40~100℃；反应压力为0.5~10kg/cm<sup>2</sup>，优选为1~5kg/cm<sup>2</sup>，反应时间为0.01~10小时，优选0.02~1小时。

本发明与现有技术相比具有显著优点，即使在聚合物浓度和(或)粘度较高的条件下，仍能很好地除去残余的金属。本发明所采用二羧酸的溶剂为多烷基二醇醚化物，其沸点较高(一般高于180℃)，通过蒸馏极易与聚合溶剂环己烷或己烷分离。

下面以实施例具体说明本发明，但这些实施例不限制本发明范围。

### 实施例1

加氢前基础胶为丁二烯-苯乙烯无规共聚物，胶液浓度为10% (Wt)，取其加氢后的胶液400ml，聚合物中含Ni 710ppm，含Al1500ppm，胶液温度为70℃，胶液粘度为50.0cp，用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作为氧化剂，用癸二酸作为沉淀剂，将癸二酸溶于多乙二醇醚，多乙二醇醚和环己烷，多乙二醇醚和水的溶剂中，制成浓度为0.2M的癸二酸溶液。在温度70℃，1kg/cm<sup>2</sup>压力下，向聚合物中加入2.0ml，30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及19.1ml，0.2M癸二酸溶液，反应完成后经离心机分离除去沉淀。采用比色法或原子吸收法测试金属含量，所得结果与同样条件下用一元醇及甲苯作为癸二酸溶剂的结果对比。结果见表1。

表1 低粘度胶液(50.0cp)用不同的物质作为癸二酸增溶剂

对脱除残余金属效果的影响

	乙醇	正丙醇	二乙二醇	50%二乙二醇	50%三乙二醇	三乙二醇	四乙二醇
			一丁醚	一丁醚+50%水	一丁醚+50	二甲醚	二甲醚
			环己烷				
脱除前Ni含量(ppm)	710.0	710.0	710.0	710.0	710.0	710.0	710.0
脱除后Ni含量(PPM)	2.5	2.1	2.5	3.5	2.3	3.0	3.1
脱除率 (%)	99.6	99.7	99.6	99.5	99.7	99.6	99.6
脱除前Al含量(PPM)	1500.0	1500.0	1500.0	1500.0	1500.0	1500.0	1500.0
脱除后Al含量(PPM)	13.0	11.5	11.5	10.5	11.0	12.0	12.2
脱除率 (%)	99.1	99.2	99.2	99.3	99.3	99.2	99.2

注：1) 以上例子癸二酸与金属离子的摩尔比均为2.5

脱除前金属含量—脱除后金属含量

$$2) \text{ 脱除率} = \frac{\text{脱除前金属含量} - \text{脱除后金属含量}}{\text{脱除前金属含量}} \times 100\%$$

脱除前金属含量

表1说明在低粘度时，用不同增溶剂的癸二酸的脱除效果都很好。

### 实施例2

取加氢后的SBS嵌段共聚物胶液400ml，其胶浓度为13.0% (w t)，其中Ni含量为700ppm, Al含量为965.9ppm，胶液温度为70℃，粘度为409.9cp，将癸二酸溶于多乙二醇醚，多乙二醇醚和环己烷、多乙二醇醚和己烷、多乙二醇醚和水的溶剂中，制成浓度为0.2M的癸二酸溶液，在温度70℃，1kg/cm<sup>2</sup>压力下，向聚合物中加入2.0ml，30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及25.4ml，0.2M癸二酸溶液，搅拌40分钟，反应完成后，经离心机分离除去沉淀。所得结果与在同样条件下用一元醇或甲苯作为癸二酸溶剂的结果比较，结果见表2。

### 实施例3

实验条件同例 2，不同处只是癸二酸所用溶剂为丙二醇一丁醚，结果见表2。

表2 粘度为409.9cp时用不同的物质作为癸二酸的增溶剂对脱除效果的影响

	二乙二醇	乙醇	三乙二醇	50%三乙二醇	50%三乙二醇	甲苯* 50%三乙二醇	丙二醇	
	一丁醚		二甲醚	一丁醚+50%	一丁醚+50%		一丁醚	
				水	环己烷		己烷	
脱除前Ni含量(PPM)	700.0	700.0	700.0	700.0	700.0	700.0	700.0	700.0
脱除后Ni含量( PPM)	4.5	55.8	14.0	5.0	6.0	110.0	9.0	10.0
脱除率(%)	99.4	92.0	98.0	99.1	99.3	84.3	98.7	98.6
脱除前Al含量(PPM)	965.9	965.9	965.9	965.9	965.9	965.9	965.9	965.9
脱除后Al含量(PPM)	17.5	77.5	20.0	17.0	18.0	140.0	19.0	18.0
脱除率 (%)	98.2	92.0	97.9	98.2	98.1	85.5	98.0	98.1

\* 癸二酸的甲苯溶液浓度为0.02M。

表2说明在粘度为409.9cp时，用多乙二醇醚及丙二醇一丁醚作为溶剂的脱除率明显高于用一元醇或甲苯作为溶剂的脱除率。

#### 实施例4

实验条件同例2，不同处只是聚合物胶液浓度为15.0% (wt)，粘度为586.0cp，结果见表3。

表3、粘度586.0cp时用不同的物质作为突二酸的增溶剂对脱除效果的影响

	二乙二醇	正丙醇	四乙二醇	50%二乙二醇	50%二乙二醇	50%二乙二醇
一丁醚			甲醚	一丁醚+50%	一丁醚+50%	丁醚+50%已
			水	环己烷	烷	
脱除前Ni 含量(PPM)	350.0	350.0	350.0	350.0	350.0	350.0
脱除后Ni 含量(PPM)	1.9	44.8	7.0	1.2	6.5	6.6
脱除率(%)	99.4	87.2	98.0	99.6	98.1	98.1
脱除前Al 含量(PPM)	483.0	483.0	483.0	483.0	483.0	483.0
脱除后Al 含量(PPM)	9.5	49.5	10.0	9.0	8.0	8.2
脱除率(%)	98.0	89.8	98.0	98.1	98.3	98.3

注：突二酸与金属总量的摩尔比为5.0

表3结果表明，用多乙二醇醚作为溶剂的脱除效果仍然很好，而用低级脂肪一元醇作为溶剂的，脱除效果差。

#### 比较例4

将含有6.35%不同二羧酸溶液的环己烷溶液送至蒸馏塔内，塔内压力为1kg/cm<sup>2</sup>塔顶温度为63~81℃，使部分二羧酸溶剂与环己烷从塔顶蒸出，重组份留在塔底，表4列出了蒸馏前后二羧酸溶剂在环己烷中的含量。

表4 蒸馏前后各种二羧酸的溶剂在环己烷中含量

	乙醇	正丙醇	二乙二醇 一丁醚	二乙二醇 一乙醚	水	甲苯
蒸馏前(ppm)	$6.35 \times 10^4$	$6.35 \times 10^4$	$6.35 \times 10^4$	$6.35 \times 10^4$	50	$6.35 \times 10^4$
蒸馏后(ppm)	形成共沸	$1.21 \times 10^4$	$2.64 \times 10^4$	$2.78 \times 10^4$	10.0	50.0
	分不开					

通过以上蒸馏，二乙二醇一丁醚、二乙二醇一乙醚及水可与环己烷充分分离，而乙醇、正丙醇、甲苯则不能与其充分分离。