

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 6/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03815305.X

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1332987C

[22] 申请日 2003.6.28 [21] 申请号 03815305.X

[30] 优先权

[32] 2002.8.30 [33] DE [31] 10240775.4

[86] 国际申请 PCT/EP2003/006877 2003.6.28

[87] 国际公布 WO2004/020483 德 2004.3.11

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.28

[73] 专利权人 罗姆两合公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 H·柯利泽 D·斯塔施克

[56] 参考文献

CN1313344A 2001.9.19

CN1210111A 1999.3.10

WO0192351A2 2001.12.6

DE3520103A1 1986.12.11

审查员 叶楠

[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 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

从聚合物或聚合物溶液中除去金属离子的方法

[57] 摘要

本发明涉及从聚合物溶液中除去催化剂残余物的简单经济和可靠的方法。根据本发明的方法，铜含量被减小到了不再干扰的浓度以下。

1、一种从聚合物、齐聚物或从聚合物或齐聚物的溶液中除去含重金属的催化剂或催化剂残余物的方法，其特征在于该方法的第一步中将以聚合物溶液的起始重量为基础的 0.05 到 20% 重量的水相加入到反应溶液中，第二步中将以聚合物溶液的起始重量为基础的 0.05 到 20% 重量的吸附剂加入到形成的聚合物乳状液/溶液中，并将物料过滤掉，其中所述吸附剂选自纤维素、硅胶、硅藻土、珍珠岩、漂白土、分子筛、木炭、活性炭和木粉。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于水相是水，其用量为 0.1 到 10% 重量，吸附剂的用量为 0.1 到 10% 重量。

3、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于水相是水，其用量为 0.2 到 5% 重量，吸附剂的用量为 0.2 到 5% 重量。

4、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于吸附剂是硅藻土。

5、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于吸附剂是 Tonsil。

6、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于吸附剂是分子筛。

7、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于水相是酸化的。

8、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于水相是以无机酸或有机酸生成 pH 小于 4。

9、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于水相被碱化。

10、根据权利要求 1 到 9 之一的方法得到的聚合物用于制备漆粘合剂的用途。

11、根据权利要求 1 到 9 之一的方法得到的聚合物用于制备可热密封的组合物的用途。

12、根据权利要求 1 到 9 之一的方法得到的聚合物用于制备可热密封的漆的用途。

13、根据权利要求 1 到 9 之一的方法得到的聚合物用于制备增容剂的用途。

14、根据权利要求 1 到 9 之一的方法得到的聚合物用于制备塑料配

方添加剂的用途。

15、根据权利要求 1 到 9 之一的方法得到的聚合物用于制备漆配方添加剂的用途。

从聚合物或聚合物溶液中除去金属离子的方法

发明领域

本发明涉及从聚合物、齐聚物或聚合物溶液或齐聚物溶液中除去金属络合物、金属离子及金属的方法。这些已经利用 ATRP (原子转移自由基聚合) 进行制备。在加工过程中, 催化剂, 大部分是铜络合物, 或者下游产品从聚合物中除去。本发明进一步涉及由本发明的方法得到的聚合物组合物, 也涉及其应用。

现有技术

自由基聚合反应是一种重要的制备多种聚合物的工业方法, 如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚苯乙烯 (PS)。此方法的一个缺点是聚合物的结构、分子量及分子量分布比较难于控制。

所谓的 ATRP (原子转移自由基聚合) 方法提供了这些问题的解决方法。假定在此涉及“活性”自由基聚合反应, 但是无意于受机理的描述的限制。在这些方法中, 将一种过渡金属化合物与一种具有可转移原子基团的化合物进行反应。在此可转移原子基团转移给过渡金属化合物, 因此金属发生氧化。该反应形成一种能与乙烯基完成加成反应的自由基。然而原子基团向过渡金属化合物的转移是可逆的, 由此原子基团转移回到增长的聚合物链上, 结果形成了受控的聚合反应体系。相应地, 就可能控制聚合物的结构、分子量和分子量分布。

该反应方式的例子说明见 J.-S. Wang 等, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614 - 5615, Matyjaszewski 等, 大分子 (Macromolecules) 1995, 28, 7901 - 7910。专利申请 W096 / 30421、W0 97 / 47661、W0 97 / 18247、W0 98 / 20050、W0 98 / 40415 及 W0 99 / 10387 进一步公开了上述说明的 ATRP 方法的变型方案。

上述机理并未受到普遍接受。例如, W0 97 / 47661 称聚合反应并非按照自由基机理进行, 而是通过插入机理。但是, 该异议对本发明是不

重要的，因为在 WO 97 / 47661 中公开的反应方式使用了也在 ATRP 方法中使用的化合物。

单体、过渡金属催化剂、配体及引发剂的选择取决于预期的聚合物溶液。假定，在过渡金属 - 配体络合物与可转移原子基团间的高反应速率常数，及在平衡态中的低自由基浓度，对窄分子量分布是非常重要的。如果自由基的浓度太高，会发生典型的终止反应，这将生成宽分子量分布。借助于例子，交换速率取决于可转移原子基团、过渡金属、配体及过渡金属化合物的阴离子。

从聚合物或聚合物溶液中除去通常高度着色的铜催化剂一直是 ATRP 作为工业应用制备聚合物的方法的一个大的障碍。

铜的强颜色并不是唯一不合需要的特点；其它的还有铜化合物的毒性、铜化合物的腐蚀作用以及由于铜化合物的含量引起的聚合物耐候性的损害。

迄今公知的除去铜化合物的方法，例如借助于氧化铝过滤和 / 或色谱法、从甲醇中沉淀聚合物、用离子交换树脂处理，都不尽如人意。

上述方法的另一个缺点是它们很贵，因此使得工业规模的应用困难。

铜化合物在过滤器、过滤介质或沉淀辅助剂上的吸收导致较大量的含重金属废料，这要求复杂的处理。因此建议减少其量。

WO 2001 / 0 403 177 (RohMax Additives GmbH) 描述了一种沉淀并过滤催化剂的方法，该催化剂不溶解于非极性溶剂中，在此是矿物油。该方法的应用领域自然受限制。

Wang, Jackson, 和 Armes (大分子 2000, 33, 255 - 257 页) 描述了通过色谱柱除去催化剂残余物的方法。色谱法在二氧化硅柱上进行。批量大小在毫摩尔范围内变化，因此柱色谱法仅能用作一种实验室方法。

EP 1 132 410 描述了一种从粘度小于 100Pa·s 的溶液中用两步除去催化剂残余物的方法。第一步在于除去不溶于聚合物的络合物部分，第二步在于除去溶于聚合物的络合物部分。为此目的，将聚合物再溶解于

一种溶剂中，如醋酸乙烯酯。得到了一种透明的绿色溶液并将其用酸性离子交换树脂处理。搅拌该材料，然后过滤。还必须将溶剂蒸发掉。该聚合物包括 4.6ppm 的铜和 3.8ppm 的配体残余物。该方法的缺点是在加工最后要有一个额外的溶解步骤。而且因为使用了离子交换剂，增加了成本。

目的

因此本发明的一个目的是提出并设计一种方法，能够简便且价廉地除去含重金属的催化剂及任何在 ATRP 方法中使用到的下游产品。含重金属的催化剂不仅有以配位键合的、离子的或金属的形式存在的重金属，而且包括有机配体和有机配体的降解和 / 或分解产物。这些产物的性质还需要澄清。

本发明的另一个目的是提供一种用最小的吸附剂量将铜（或其它作为催化剂的重金属化合物）含量降低到实际适当的值以下的方法。应减小催化剂废料体积以保持可能低的处理成本，并且如果可能，应将催化剂废料制备成易于处理的形式。聚合物中期望的重金属含量，以铜为例，低于 10ppm，以铜为基础（通过 AAS 确定）。

本发明的另一个目的是提供一种方法，适宜时在仅轻微降低或实际相同的铜含量下通过合适的化学反应降低聚合物的着色水平，并且如果可能，增加其透明性。

非常低的重金属含量通常不再影响任何光学性能，大多数也不会影响得到的聚合物的耐候性及透明性。

聚合物中的重金属化合物，尤其浓度高于 10ppm 的铜化合物，会导致

- 褪色（由固有颜色）、不利于耐候性、不希望的毒性（专门的食物与饮料应用）
- 在热成型过程如注射成型、熔融造粒、热成型等中较显著的褪色，
- 注射成型制品的力学性能变差

解决方案

实现目的在于一种在聚合反应过程后并包括涉及两个不同的方法步骤的方法。

- 该方法的第一步中由大多数带深绿色的铜氨络合物形成了一种不太强着色的浅蓝色（或至少略带蓝色的）水合络合物，并将大多数形成的铜络合物从有机的含聚合物的相中移至水相，和然后

- 该方法的第二步中将含铜化合物与提取剂一起吸收到添加的材料上。

具体地，本发明提供了这样一种从聚合物、齐聚物或从聚合物或齐聚物的溶液中除去含重金属的催化剂或催化剂残余物的方法，其特征在于该方法的第一步中将以聚合物溶液的起始重量为基础的 0.05 到 20% 重量的水相加入到反应溶液中，第二步中将以聚合物溶液的起始重量为基础的 0.05 到 20% 重量的吸附剂加入到形成的聚合物乳状液/溶液中，并将物料过滤掉。

本发明的方法的优点

- 通过使用一种含水相从有机聚合物相中提取铜离子会导致相分离问题。这些相分离问题从缓慢的相分离扩展，通过微弱相分离与和此相关联的富含于水相中的重金属的微弱去除以及聚合物的损失，直到不发生相分离。本发明的方法改进了这种状况。

- 完成相同重金属含量减少的所需的吸附剂的用量显著地少于使用不按本发明添加水溶液的吸附剂时的用量。由此，含重金属的废料量也很少。

- 聚合物相中的残余铜的量显著少于使用不按本发明添加水溶液的吸附剂时的量，有色铜化合物的含量也很小。

- 在聚合物相中留有相同的残余铜含量时，由此引起的聚合物着色水平显著地小于，同时其透明性显著地大于使用不按本发明添加水溶液的吸附剂时的水平。

- 聚合物相中的胺和 / 或胺断片含量可能更小。这些在铜催化剂络合物分解及加工过程中生成的胺和 / 或胺断片同样会引起聚合物相的褪色。

- 与聚合物在溶剂中的再溶解相比，节省了为此所需的溶剂、时间和蒸馏去除所需的能量。

可以使用的提取剂有水或水溶液。后者是酸化的水溶液。为此目的合适材料的例子有无机酸，如硫酸，或者多种有机酸。

也可能使用碱化的水溶液。

对水溶液还可以添加其它适于降低重金属在有机相中的溶解性的

物质。

使用的含水的提取剂的用量例如是 0.05 到 20% 重量，以聚合物或以聚合物溶液为基础，优选从 0.1 到 10% 重量，以聚合物或以聚合物溶液为基础，和尤其优选从 0.2 到 5% 重量。

可使用的吸附剂是本身公知的助滤剂，如纤维素、纤维素粉末、硅胶、硅藻土(如 Fluka 出售的 Celite®)、珍珠岩、Tonsil (由 Sudchemie 出售)、分子筛(由 Merck KGaA, Darmstadt 出售)、木炭、活性炭和 / 或木粉。

Celite®是一种由多种粒径的硅藻土组成的助滤剂。

Tonsil®是一种用于有机相，如油、脂肪或蜡的吸附脱色及纯化的高活性漂白土。

漂白土是含水的硅酸铝和 / 或硅酸镁。其中存在的重要成分是蒙脱石或硅镁土。依据其来源及应用，它们被称作漂白土(Fuller's earth)、漂白土(florida earth)、膨润土、晒布土、棕土或胶结粘土等。

吸附剂的用量例如为 0.05 到 20% 重量，以聚合物或以聚合物溶液为基础，优选 0.1 到 10% 重量，以聚合物或以聚合物溶液为基础，和尤其优选 0.2 到 5% 重量。

实施方法

聚合物相的制备: PMMA - b-P'BUMA 嵌段聚合物的制备

称量 0.773g Cu_2O 置于手套箱内的 Schlenck 烧瓶中，通过锁气室脱除，并且连接上一个用于氮气和抽吸的多路桥。然后在氮气逆流条件下加入 216.2 克甲基丙烯酸甲酯、230 毫升甲苯和 1.873 克五甲基二乙烯三胺。混合物使用干冰去除氧气，并通过抽吸脱气。下一步，使混合物在油浴中达到反应温度(80℃)。15 分钟后，注入 1.054 克 2-溴-2-甲基丙酸乙酯(用几毫升甲苯稀释过)，开始反应。该混合物在 80-90℃下搅拌 4 小时，然后取样，加入 27.03 克甲基丙烯酸叔丁酯(用 30 毫升甲苯稀释过)。继续在 80-90℃下搅拌 3 小时后，冷却反应混合物，用压滤器(深层过滤器，Seitz K-700)除去未溶解的成分。依赖于过滤方法的实施，获得或多或少强绿着色的大约 50%浓度的嵌段共

聚物的甲苯溶液。

例如选择的 PMMA-b-P'BUMA 嵌段共聚物的平均摩尔质量是 56 000g/mol (由 SEC 测得)。用来测定平均分子量的方法是用于中度摩尔质量分布的 PLG-M。应用的校准方法是聚苯乙烯应用线性外推法和多项式拟合 3, 其 MP 在 6 850 000 - 1320g/mol 范围内。四氢呋喃用作洗脱液。聚合物的铜含量在 200 - 600ppm 范围内变动 (用 AAS 测定)。

纯化步骤

取聚合物溶液的等分部分并用水或所述提取剂处理。将物料搅拌约 5 分钟, 其中形成了淡蓝色悬浮液 / 乳状液。然后加入吸附剂, 再将物料搅拌一段时间, 然后过滤。不加入水 / 提取剂再做相似的比较实验。

实施例 1 - 5:

实施例	水相	用量 ^[a] (%重量)	吸附剂	用量 ^[a] (%重量)	聚合物中的铜 含量 ^[b] (ppm)
起始溶液	-	-	-	-	>>200
1	水	5	4Å 分子筛 ^[c]	2	15
2	水	1.6	4Å 分子筛 ^[c]	2	19
3	水	1.6	4Å 分子筛 ^[c]	3.3	2
4	-	-	4Å 分子筛 ^[c]	3	19
5	-	-	4Å 分子筛 ^[c]	4	9

[a] 百分值是以待纯化的聚合物溶液的用量为基础。

[b] 在真空干燥箱中去除聚合物溶液中的所有挥发成分, 得到含铜聚合物。

[c] 非活化的 / 含水的

实施例 6-9:

实施例	水相	用量 ^[a] (%重量)	吸附剂	用量 ^[a] (%重量)	聚合物中的铜 含量 ^[b] (ppm)
起始溶液	-	-	-	-	>>550
6	H ₂ SO ₄ , 2%强度	1.6	Celite	1.6	190
7	H ₂ SO ₄ , 2%强度	0.8	Celite	0.8	235
8	水	1.6	Celite	1.6	395
9	-	-	Celite	1.6	535

[a] 百分值是以待纯化的聚合物溶液的用量为基础。

[b] 在真空干燥箱中去除聚合物溶液中的所有挥发成分, 得到含铜聚合物。

实施例 10-13:

实验	水相	用量 ^[a] (重量 百分比, %)	吸附剂	用量 ^[a] (重量 百分比, %)	聚合物中的铜 含量 ^[b] (ppm)
起始 溶液	-	-	-	-	>>550
10	H ₂ SO ₄ , 2%强度	1.6	Tonsil	1.6	100
11	H ₂ SO ₄ , 2%强度	0.8	Tonsil	0.8	160
12	水	1.6	Tonsil	1.6	235
13	-	-	Tonsil	1.6	190

[a] 百分值是以待纯化的聚合物溶液的用量为基础。

[b] 在真空干燥箱中去除聚合物溶液中的所有挥发成分, 得到含铜聚合物。

实施例 14-15:

实验	水相	用量 ^[a] (%重量)	吸附剂	用量 ^[a] (%重量)	聚合物中的铜 含量 ^[b] (ppm)
起始溶液	-	-	-	-	>>550
14	H ₂ SO ₄ , 2% 强度	1.6	Celite /Tonsil (1:1)	1.6	170
15	H ₂ SO ₄ , 2% 强度	0.8	Celite/ Tonsil (1:1)	0.8	235

[a] 百分值是以待纯化的聚合物溶液的用量为基础。

[b] 在真空干燥箱中去除聚合物溶液中的所有挥发成分, 得到含铜聚合物。

所得聚合物具有显著地较好的透明性及较低的色度, 甚至在相同的铜含量时。

实施 例	水相 / 吸附剂	聚合物中的铜 含量 (ppm)	T ^[a] (%)	L*	a*	b*
13	-/Tonsil	190	75.82	89.78	-2.96	7.11
6	H ₂ SO ₄ , 2% 强度 / Celite	190	82.04	92.59	-3.49	3.35

[a] 根据小孔灵敏度计量的透射比。

在下列条件下借助 Polystat 400 S 板压机, 制备用于透明性测量的测试板: 不锈钢框架: 80 × 80 × 1mm, 模槽 / 模子: 24mm 直径 (圆形), 起始重量: 2 - 3g, 预热: 100℃ 下 30 分钟, 压制: 160℃ 下 30 分钟和 80 巴, 冷却: 加压下进行。

样品的测量及评估根据 DIN5033 第三部分进行。