



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002124140/04, 09.02.2001
(24) Дата начала действия патента: 09.02.2001
(30) Приоритет: 11.02.2000 EP 00301081.6
(43) Дата публикации заявки: 10.01.2004
(45) Опубликовано: 20.06.2005 Бюл. № 17
(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4028485 A, 07.06.1971. US 3531448 A, 29.09.1970. WO 99/05185 A1, 04.02.1999. RU 2043996 C1, 20.09.1995.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 11.09.2002
(86) Заявка РСТ: EP 01/01511 (09.02.2001)
(87) Публикация РСТ: WO 01/58965 (16.08.2001)
Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):
ХОФМАН Адрианус Хендрик (NL),
ДЕ СМЕТ Хелен Йоханна Аугуста (NL),
ВИЛЛЕНА Алан (NL),
ВИРТЗ Анн Женеви́ев Шарлотт (NL)
(73) Патентообладатель(ли):
КРАТОН ПОЛИМЕРС РИСЕРЧ Б.В. (NL)

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ОСТАТКОВ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ ИЗ ГИДРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

(57) Реферат:

Данное изобретение относится к способу удаления остатков катализатора гидрирования из гидрированных полимеров, включающему: (I) обработку полимерного клея, содержащего ненасыщенный полимер в инертной не смешивающейся с водой жидкости, источником водорода в присутствии катализатора гидрирования; (II) контактирование полимерного клея со стадии (I) с одним или несколькими водными растворами (раствором) слабой кислоты,

рКа которой от 1,5 и выше (определяют в воде при 25°C); (III) контактирование полимерного клея со стадии (II) с одним или несколькими водными растворами (раствором) слабого основания, рКа которого от 10,5 и ниже; и (IV) выделение гидрированного полимера. Техническим результатом является получение гидрированных полимеров, которые по существу не окрашены и не подвержены изменению окраски. 10 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2002124140/04, 09.02.2001**

(24) Effective date for property rights: **09.02.2001**

(30) Priority: **11.02.2000 EP 00301081.6**

(43) Application published: **10.01.2004**

(45) Date of publication: **20.06.2005 Bull. 17**

(85) Commencement of national phase: **11.09.2002**

(86) PCT application:
EP 01/01511 (09.02.2001)

(87) PCT publication:
WO 01/58965 (16.08.2001)

Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**KhOFMAN Adrianus Khendrik (NL),
DE SMET Khelen Jokhanna Augusta (NL),
VILLENA Alan (NL),
VIRTZ Ann Zhenev'ev Sharlott (NL)**

(73) Proprietor(s):

KRATON POLIMERS RISERCh B.V. (NL)

(54) **METHOD OF REMOVING HYDROGENATION CATALYST RESIDUES FROM HYDROGENISED POLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: hydrogenation-dehydrogenation catalysts.

SUBSTANCE: method comprises: (i) treating polymeric glue containing unsaturated polymer, in inert water-immiscible liquid, with hydrogen source in presence of hydrogenation catalyst; (ii) contacting polymeric glue from stage (i) with one or several aqueous solutions of a weak

acid having pKa 1.5 and higher (25°C); (ii) contacting polymeric glue from stage (ii) with one or several aqueous solutions of a weak base having pKa 10.5 or lower; and (iv) recovering hydrogenated polymer.

EFFECT: enabled preparation of essentially colorless hydrogenated polymers.

11 cl, 1 tbl, 7 ex

Область техники

Данное изобретение относится к способу удаления остатков катализатора гидрирования из гидрированных полимеров.

Известный уровень техники

- 5 Ненасыщенные полимеры гидрируют по различным причинам, часто с использованием никелевого катализатора. Присутствие олефиновых двойных связей в полимерах делает их восприимчивыми к кислородной атаке и к ухудшению свойств под действием актиничного излучения; насыщение олефиновых двойных связей в значительной мере улучшает стойкость к воздействиям факторов окружающей среды и может улучшить окраску.
- 10 Например, патент США №3130237 предлагает гидрирование ненасыщенных соединений при использовании определенных комплексов кобальта. Патент США №3205218 описывает гидрирование олефиновых соединений с использованием комплекса соединения никеля или кобальта с определенными алюминийсодержащими реагентами. Патент США №3113986 относится к гидрированию в присутствии продуктов реакции определенных
- 15 алкоксидов металлов и триалкилалюминия, что он и предлагает. Патент США №3595942 описывает селективное гидрирование блок-сополимеров под действием продуктов реакции триалкилалюминия и алкоксидов или карбоксилатов металлов. Наконец, существует большое количество ссылок, касающихся других катализаторов гидрирования.

- Общая проблема, которая свойственна всем типам гидрированных полимеров, заключается в отрицательном действии остатков катализатора, остающихся после гидрирования. Количество остатков металлов, подлежащих удалению, может достигать до 5% (масс.). Никель, например, изменяет окраску продукта и может привести к ухудшению свойств полимера. Поэтому он должен быть удален почти полностью.
- 20

- Один типичный способ, используемый на современном уровне техники для удаления остатков катализатора, заключается в смешивании раствора или эмульсии полимера (так называемого полимерного клея) с водным раствором кислоты, обычно минеральной кислоты. Например, патент США №4396761 описывает (предшествующий уровень техники) способ удаления остатков катализатора в результате обработки полимерного клея разбавленной серной кислотой, отделения водной фазы и введения полимерсодержащей фазы в контакт с острым паром для отгонки растворителя полимера и превращения полимера в полимерную крошку. Он также описывает способ, в котором вместо разбавленной серной кислоты используется альфа-гидроксисульфоновая кислота и где таким образом полученную полимерную крошку затем подвергают тепловой обработке, которая удаляет остатки альфа-гидроксисульфоновой кислоты.
- 30

- Использование разбавленной хлористоводородной кислоты и воды описывается в патенте США №3634549.
- 35

Патент США №4028485 описывает способ удаления остатков катализатора гидрирования из растворов гидрированных полимеров в результате обработки неводной кислотой с последующими нейтрализацией безводным основанием и фильтрацией.

- 40 Патент США №3756977 описывает удаление растворителя и катализаторов из гидрированных полимеров в результате введения реакционной смеси в контакт с полярным растворителем, содержащим небольшое количество кислоты с последующими выливанием реакционной смеси в горячую воду и удалением растворителя в результате проведения азеотропной перегонки.

- 45 Патенты США №№4403074, 3987006 и 3801520 описывают обработку гидрированных полимеров диоксидом углерода/водой.

- К сожалению, было обнаружено, что таким образом полученные гидрированные полимеры имеют слегка желтую окраску или окрашиваются в желтый цвет при использовании. Предполагается, что это вызвано взаимодействием остаточной кислоты с добавляемыми позже антиоксидантами. Однако простое добавление соды или аммиака для нейтрализации кислоты оказывается неэффективным или даже усугубляет проблему вследствие того, что сложноэфирные связи антиоксиданта могут быть гидролизированы при низких и высоких значениях pH с получением таким образом носителей окраски.
- 50

Краткое изложение изобретения.

Поэтому целью настоящего изобретения является получение гидрированных полимеров, которые не подвержены изменению окраски.

Заявители обнаружили, что могут быть получены гидрированные полимеры, которые
5 будут по существу неокрашенными (показатель пожелтения не превышает 15 согласно измерению в соответствии с ASTM E313-73). Соответственно этому заявители предлагают способ удаления остатков катализатора гидрирования из гидрированных полимеров, включающий:

(I) обработку полимерного клея, содержащего ненасыщенный полимер, в инертной
10 несмешивающейся с водой жидкости, источником водорода в присутствии катализатора гидрирования;

(II) контактирование полимерного клея со стадии (I) с одним или несколькими водными растворами (раствором) слабой кислоты, рКа которой превышает 1,5 (определяют в воде при 25°C);

15 (III) контактирование полимерного клея со стадии (II) с одним или несколькими водными растворами (раствором) слабого основания, рКа которого меньше 10,5; и

(IV) выделение гидрированного полимера.

Подробное описание изобретения.

Заявители обнаружили, что по существу неокрашенные гидрированные полимеры могут
20 быть получены тогда, когда остатки катализаторов гидрирования удаляют из полимерного клея в результате обработки последнего водным раствором неорганической кислоты, рКа которой (по отношению к воде) находится в диапазоне от 1,5 до приблизительно 7, такой, как SO₂ или CO₂, предпочтительно в диапазоне от 4 до приблизительно 7, такой, как NaH₂PO₄, с последующей обработкой водным раствором слабого основания, рКа
25 которого находится в диапазоне от приблизительно 7 до 10,5, такого, как NaHCO₃.

Существуют два варианта реализации способа настоящего изобретения. В одном варианте реализации водные фазы, получаемые в результате обработки водным раствором кислоты и водным раствором основания, остаются вместе с органической фазой вплоть до окончательного разделения. Данный вариант реализации идеален тогда, когда
30 вопросы, касающиеся стоимости, имеют по меньшей мере такое же значение, что и качество продукта. В данном варианте реализации кислота и основание предпочтительно используют с относительно высокой концентрацией. В другом варианте реализации подвергнутый обработке полимерный клей оставляют отстаиваться и отделяться от водного слоя. Это может быть сделано в удобном отстойнике, в коагуляторе или любыми
35 другими способами. Изобретение далее будет описано в отношении данного предпочтительного варианта реализации.

Значение pH водного раствора кислоты может находиться в диапазоне от по меньшей мере 4 до 7, в то время как значение pH водного раствора основания может находиться в диапазоне самое большее от 9 до 7.

40 Количество кислоты представляет собой количество, избыточное по сравнению с мольным количеством подлежащего удалению металла (металлов). Концентрация не является критическим моментом, но в общем случае приемлемыми будут растворы с нормальностью в диапазоне от 0,01 до 1. Предпочтительно использование водных растворов кислоты, концентрация которых находится в диапазоне от 0,1 до 0,5 н.

45 Полимерный клей, который вводят в контакт с водным раствором кислоты, предпочтительно также вводят в контакт и с окислителем. Окислителем может быть поток кислорода в азоте. Предпочтительны приблизительно три мольных процента кислорода в азоте. Также могут быть использованы и другие окислители, такие как пероксиды.

Смешивание полимерного клея с водным раствором кислоты также имеет значение.
50 Перемешивание с использованием крыльчатки с окружной скоростью конца лопасти, превышающей приблизительно 5 м/сек, приводит к достижению достаточной степени контакта между водным раствором и клеем, что обеспечивает в итоге эффективное удаление металла (металлов). Само собой разумеется, могут быть использованы и типы

перемешивания, отличные от тех, где используется крыльчатка. Например, могут быть использованы вращающийся диспергирующий модуль с взаимно сцепленной структурой ("CAVITRON" или "SUPRATRON"), описанный в японском патенте №95064889, или любые из смесителей, относящихся по типу к емкостям, оснащенным перемешивающими

5 лопастями, статических смесителей, гомосмесителей и других таких линейных смесителей, описанных в главе 19 в работе автора Perry "Chemical Engineers' Handbook".

Полимерный клей можно вводить в контакт с водным раствором кислоты с объемным отношением в диапазоне от 0,001 до 1,0. Данную обработку можно проводить один раз, либо - и, как известно, это более эффективно - несколько раз. Назначение ее

10 заключается в удалении остатков катализатора гидрирования до такого уровня, когда против его присутствия уже больше не будет возражений ни с токсикологической точки зрения, ни с точки зрения стойкости полимеров. Поэтому обработка будет также зависеть от природы катализатора гидрирования, который используется.

Вслед за этим полимерный клей обрабатывают водным раствором слабого основания. Слабыми основаниями в том смысле, который используется в настоящем изобретении, являются сопряженные основания упомянутых выше неорганических кислот. Примером подходящего слабого основания является NaHCO_3 , но также могут быть использованы и NaHSO_3 и/или Na_2HPO_4 .

15

В общем случае будет достаточна и одна обработка водным раствором основания, хотя могут быть проведены и две или более обработки водным раствором основания. Количество используемого основания зависит от количества кислоты, остающейся в полимере. Количество предпочтительно находится в диапазоне от 0,5 до 1,5 молей, более предпочтительно от 0,8 до 1,2 молей на один моль кислоты. Опять-таки, концентрация водного раствора основания не является критическим моментом, при этом приемлемыми

20 являются растворы с нормальностью в диапазоне от 0,01 до 10, а предпочтительными являются растворы с нормальностью в диапазоне от 0,1 до 0,5.

В дополнение к обработкам водным раствором (растворами) и кислоты и водным раствором (растворами) основания могут быть введены одна или несколько стадий промывания водой. Водный слой или каждый водный слой, полученный таким образом, предпочтительно удаляют тем способом, который был описан в настоящем документе ранее.

25

Существует гипотеза, что небольшие капли водного раствора кислоты и/или водного раствора основания остаются захваченными в полимерном клее и приводят к пожелтению извлеченного полимера. В настоящем способе данные капли все еще существуют. Однако ни слабая кислота, ни слабое основание не являются сильными настолько, чтобы вступить в реакцию или стимулировать реакцию с добавленными антиоксидантами.

30

Дополнительное преимущество использования комбинации слабой кислоты и слабого основания заключается в ненужности стали специальных марок для изготовления реакционных сосудов и/или в ослаблении температурных ограничений в том случае, если сталь специальной марки уже используется. Последнее обстоятельство выгодно тем, что оно делает возможной переработку более концентрированных полимерных клеев (которые в обычном случае чересчур вязкие), таким образом обеспечивая значительное уменьшение затрат.

35

Способ данного изобретения может быть использован в отношении гидрирования любого ненасыщенного полимера. Полимером настоящего изобретения предпочтительно является полимер, полученный в результате анионной полимеризации диена, смеси диенов или смеси одного или нескольких диенов с сополимеризуемыми мономерами (мономером), такими как стирол и другая винилароматика. Особенный коммерческий интерес представляют блок-сополимеры на основе стирола и бутадиена и/или изопрена.

40

50 Данные блок-сополимеры обнаруживают термопластические и эластомерные свойства.

Полимеры, которые получают в результате анионной полимеризации и которые после этого гидрируют, обычно гидрируют в растворе или суспензии (так называемом полимерном клее), где их получают в результате полимеризации. Такие полимерные клеи

поэтому содержат ионы металлов, также используемые в анионной полимеризации, зачастую в больших концентрациях. Однако упомянутые остатки металлов способ настоящего изобретения также позволяет успешно удалять.

Катализаторы гидрирования полимеров, используемые в настоящем изобретении, были упомянуты выше. Например, они включают алкоксид или карбоксилаты никеля, такие как 2-этил-1-гексаноаты, восстановленные при помощи соединений алкилалюминия. Данные катализаторы гидрирования описываются, например, в патентах США №№3700633 и 3700748.

Гидрирование может быть проведено при парциальном давлении водорода в диапазоне от 0,1 до 10 МПа. Более часто парциальное давление водорода находится в диапазоне от 0,7 до 8,3 МПа. Количество катализатора гидрирования может варьироваться в диапазоне от 0,001 до 10 г на один кг полимера. Гидрирование может быть проведено при температурах в диапазоне от 25°C до 100°C. Время гидрирования в таких условиях обычно находится в диапазоне от 0,1 до 4 часов, в результате чего обеспечивается гидрирование более чем 90 процентов первоначальной олефиновой ненасыщенности.

Гидрированному полимеру обычно придают стойкость в результате добавления антиоксиданта или смеси антиоксидантов. Зачастую используют стабилизатор на основе фосфора в комбинации с пространственно затрудненным фенольным стабилизатором, таким, как описанный в японском патенте №94055772; или же используют комбинацию фенольных стабилизаторов, такую, как описанная в японском патенте №94078376.

В заключение гидрированный полимер может быть выделен и извлечен с использованием разнообразных методик. Полимер может быть выделен в форме крошки с использованием технологии, описанной в патенте США №3202647 или описанной в патентной заявке EP №731111; в результате использования циклонного сепаратора, как это описывается в патентах США №№380415 и 3968003; или с использованием обезгаживающего экструдера (экструдер с отсосом газов), как это описывается, например, в японском патенте №91049281.

Иллюстративный вариант реализации.

Эксперименты проводили с использованием стирол-бутадиен-стирольного блок-сополимера, массовое содержание бутадиенового мономера в котором равно 68 процентов, а массовое содержание стирольного мономера равно 32 процентам и эквивалентная молекулярная масса полистирола у которого равна 280000. Сополимер получали в растворе циклогексана с использованием втор-бутиллития в качестве инициатора и при последовательном добавлении стирольного и бутадиенового мономеров с получением в результате полимеризации трехблочного сополимера. После завершения полимеризации для прекращения образования полимеров добавляли метанол.

Конечный полимерный клей содержал 9 массовых процентов полимера и 44 м.д. лития.

Гидрирование проводили с использованием катализатора, полученного в результате добавления к полимерному клею 2-этил-1-гексаноата никеля, прореагировавшего с триэтилалюминием при мольном отношении алюминия к никелю, равном 2,2:1, и при содержании никеля в количестве 250-450 м.д. На клей воздействовали парциальным давлением водорода в течение периода времени, равного 3,5 часам. Клей выдерживали в атмосфере азота после завершения гидрирования и образцы полимерного клея в количестве 1,5-2,5 кг подвергали экстрагированию в различных условиях для демонстрации настоящего изобретения.

Экстракции проводили в пятилитровом стеклянном сосуде для экстракции. Сосуд содержал два дисковых перемешивающих устройства, оснащенные 6 плоскими лопастями, каждое диаметром 6,25 см, и четыре перегородки, по 1,27 см каждая, расположенные через каждые 90 градусов по окружности сосуда. Давление во время экстрагирования выдерживали на уровне менее 0,2 МПа при различных температурах. К клею добавляли раствор кислоты при объемном отношении раствора кислоты к полимерному клею 0,8:1. Перемешивающее устройство немедленно запускали и компоненты перемешивали в течение 30 минут при 820 оборотах в минуту. Через клей при скорости подачи 2-4 л/час

барботировали смесь, содержащую 3 объемных процента кислорода в азоте. По истечении 80 минут перемешивающее устройство останавливали, а добавление кислорода/азота прекращали и содержимое оставляли для протекания фазового разделения на 20 минут. Водную фазу из сосуда для экстракции полностью сливали. После этого отбирали образец полимерного клея.

В способе, соответствующем данному изобретению, данный процесс повторяли с добавлением небольшого количества водного раствора основания.

Количество никеля в полимере определяли при помощи метода масс-спектропии с использованием индуктивно связанной плазмы (ICP/MS). Представленная ниже таблица приводит перечень кислот и оснований, использованных для удаления остатков катализатора, и концентрацию никеля до и после промывания раствором кислоты. Все значения м.д. получены, исходя из массы сухого полимера. Показатель пожелтения определяли после добавления подходящего антиоксиданта и получения полимерной крошки с использованием десорбции паром.

ТАБЛИЦА						
Номер опыта	Кислота	Основание	Температура °С	Содержание Ni до промывания, м.д.	Содержание Ni после промывания, м.д.	Показатель пожелтения
A	H ₂ SO ₄ (0,5%)	NH ₃	74	259	12	17
B	H ₂ SO ₄ (0,5%)	NaHCO ₃	90	462	10	18
C	NaH ₂ PO ₄	NaHCO ₃	74	329	44	11
D	NaH ₂ PO ₄	NaHCO ₃	90	262	16	11
E	NaH ₂ PO ₄	NaHCO ₃	110	340	13	11
F	SO ₂ (вод.)	NaHCO ₃	90	461	33	15
G	CO ₂ (вод.)		74			16

Примеры A, B и G являются сравнительными примерами, использующими либо чересчур сильную кислоту (A, B), либо не использующие обработку слабым основанием (G).

Из таблицы можно видеть, что примеры настоящего изобретения - образцы C, D, E и F, а в особенности образцы C, D и E - позволяют добиться приемлемого удаления остатков катализатора и получения приемлемого показателя пожелтения при использовании одностадийного процесса экстракции.

Формула изобретения

1. Способ удаления остатков катализатора гидрирования из гидрированных полимеров, включающий:

(I) обработку полимерного клея, содержащего ненасыщенный полимер, в инертной не смешивающейся с водой жидкости источником водорода в присутствии катализатора гидрирования на основе никеля или кобальта;

(II) контактирование полимерного клея со стадии (I) с одним или несколькими водными растворами (раствором) слабой кислоты, рКа которой от 1,5 и выше (определяют в воде при 25°C), а также с окислителем;

(III) контактирование полимерного клея со стадии (II) с одним или несколькими водными растворами (раствором) слабого основания, рКа которого от 10,5 и ниже; и

(IV) выделение гидрированного полимера.

2. Способ по п.1, где слабую кислоту выбирают из неорганических кислот, рКа (по отношению к воде) у которых находится в диапазоне от 1,5 до 6,5, предпочтительно выбирают из NaH₂PO₄, SO₂ и/или CO₂, и где слабым основанием является сопряженное основание неорганической кислоты, рКа (по отношению к воде) у которого находится в диапазоне от 7,5 до 10,5, предпочтительно его выбирают из NaHCO₃, NaHSO₃ и/или Na₂HPO₄.

3. Способ по п.1 или 2, где количество кислоты представляет собой количество, избыточное по отношению к мольному количеству удаляемого металла (металлов).

4. Способ по п.1 или 2, где водный раствор кислоты используют в концентрации в диапазоне от 0,01 до 1,0 н.

5. Способ по п.1 или 2, где окислителем является поток кислорода в азоте.

6. Способ по п.1 или 2, где слабое основание используют в количестве, определяемом в расчете на количество кислоты в полимерном клее, от 0,5 до 1,5 моль/моль, предпочтительно в диапазоне от 0,8 до 1,2 моль/моль.

7. Способ по п.1 или 2, где концентрация водного раствора основания находится в диапазоне от 0,01 до 10 н.

8. Способ по п.1 или 2, дополнительно включающий одну или несколько стадий промывания водой.

9. Способ по п.1 или 2, где ненасыщенный полимер получают в результате анионной полимеризации диена, смеси диенов или смеси одного или нескольких диенов с сополимеризуемыми мономерами (мономером), такими как стирол и другими винилароматическими соединениями, предпочтительно блоксополимер на основе стирола и бутадиена и/или изопрена.

10. Способ по п.1 или 2, где гидрирование проводят при парциальном давлении водорода от 0,1 до 10 МПа с использованием катализатора гидрирования в количестве от 0,001 до 10 г на один кг полимера и при температурах в диапазоне от 25 до 100°C.

11. Способ по п.1 или 2, где гидрированному полимеру придают стойкость в результате добавления антиоксиданта или смеси антиоксидантов.

25

30

35

40

45

50