

申請日期：87.9.4	案號：87114716	90年4月修正 90.4.30修正 本 年 月 日 補充
類別：C08F 6/06, 6/08		

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

454022

一、發明名稱	中文	自聚合物膠結劑移除金屬殘留物之方法
	英文	A METHOD OF REMOVING METAL RESIDUES FROM A POLYMER CEMENT
二、發明人	姓名 (中文)	1. 渣達 戴斯 2. 約翰 大衛 維奇
	姓名 (英文)	1. ZAIDA DIAZ 2. JOHN DAVID WILKEY
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國德州豪斯登市米道湖路12106號 2. 美國德州豪斯登市肯諾維大道3438號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 荷蘭商蜆殼國際研究所
	姓名 (名稱) (英文)	1. SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.
	國籍	1. 荷蘭
	住、居所 (事務所)	1. 荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號
	代表人 姓名 (中文)	1. 瓊安尼斯 亞特 凡 朱帝芬
	代表人 姓名 (英文)	1. JOHANNES AART VAN ZUTPHEN



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

1997/08/22 60/056721

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明領域

本發明有關萃取金屬殘留物，尤其是自聚合物膠結劑萃取金屬起始劑及/或氫化觸媒殘留物。

發明背景

本技藝中已知自聚合物膠結劑去除金屬殘留物之萃取方法。在聚合物膠結劑中所發現之不需要殘留物係氫化觸媒之殘留物，尤其是以鎳為底質之氫化觸媒。工業需求已將該聚合物膠結劑中殘留鎳之所需水準降低至小於聚合物膠結劑總量的百萬分之1份數。諸如混合磷酸與氧之水溶液與聚合物膠結劑之代表性萃取方法需要較長曝露時間、大而昂貴之設備明顯降低鎳水準。因此需要迅速之萃取方法，其可在短曝露時間內降低聚合物膠結劑中之殘留金屬水準。

發明摘要

本發明目的係提出一種可以在短曝露時間內降低聚合物膠結劑中殘留金屬水準之迅速萃取方法。

本發明另一目的係提出一種使用已知含水酸萃取技術之迅速萃取方法。

令人驚異地發現，於進行酸萃取步驟之前在該膠結劑中添加少量特定添加劑可以明顯加速自聚合物膠結劑萃取金屬殘留物之速率。因此，提出一種自聚合物膠結劑去除金屬殘留物之方法，該方法包括：聚合一種單體與金屬為底質聚合起始劑，製得具有聚合起始劑殘留物之聚合物膠結劑；將kPa不大於4.5之有機可溶性酸添加於該聚合物膠結劑，如此形成一種包含有機相之酸；混合該有機相與包含



五、發明說明 (2)

無機酸之水相；回收實質上無金屬殘留物之聚合物膠結劑。

附圖說明

圖1顯示"磷酸二-2-乙基己酯"(D2EHPA)對於聚丁二烯嵌段共聚膠結劑之萃取動力之效果，D2EHPA係一種由 Albright & Wilson Americas 所製造之單(2-乙基己基)磷酸與雙(2-乙基己基)磷酸之混合物。

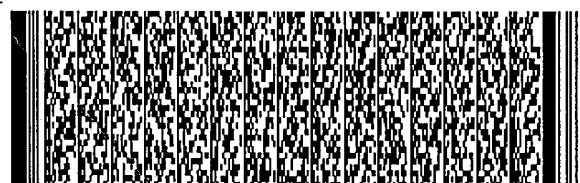
發明詳述

令人驚異地發現於進行酸萃取步驟之前在該膠結劑中添加少量特定添加劑可以明顯加速去除聚合物膠結劑之金屬殘留物。該添加劑廣泛地分類成有機可溶性酸，其pKa不大於4.5。

聚合一種單體與金屬為底質聚合起始劑製得該聚合物膠結劑。該聚合物膠結劑中殘留一種金屬聚合起始劑殘留物，必須將之去除以符合工業標準。

習用殘留金屬去除方法包括使該聚合物膠結劑與一種包含無機酸諸如磷酸或硫酸之含水相接觸進行之萃取作用。該膠結劑/酸混合物係以3.6米/秒(700呎/分鐘)或以上之管尖速度混合。萃取至預定金屬殘留水準之萃取時間通常花費30分鐘至1小時之接觸時間，使工業單位所使用之資財主要部分花費在該萃取方法上。在該聚合物膠結劑中添加有機可溶性酸，如此可在該聚合物膠結劑與該形成含水相接觸之前形成一種含有機相之酸，在該接觸時間中回收實質上不含金屬殘留物之聚合物膠結劑。

較佳之有機可溶酸係選自單(2-乙基己基)磷酸、雙(2-



五、發明說明 (3)

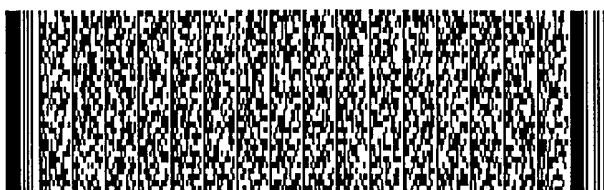
乙基己基)磷酸、單(丁基)磷酸、雙(丁基)磷酸、十二基苯磺酸、2-乙基己基磷酸單(2-乙基己基)酯、氮川三(仲甲基)三磷酸及其混合物。最佳有機可溶酸係雙(2-乙基己基)磷酸。

將百萬分之600份數之少量有機酸添加於該聚合物膠結劑中，促使萃取至預定殘留水準之萃取時間減少，與僅以無機酸萃取相較，該時間減少約50至約75百分比。該有機可溶酸亦有助於降低萃取所需之無機酸濃度，與僅以無機酸萃取之無機酸濃度相較，該濃度降低高達90百分比。

為達到符合需求之萃取作用，該含水相對有機相之體積比保持在自約0.1至0.35範圍內。就僅使用無機酸之習用萃取作用而言，該含水相對有機相之體積比通常至少為0.35。因此，添加一種有機酸不僅可降低所使用之無機酸濃度，亦可使所使用之含水相整體用量減少。

該方法亦可去除氫化觸媒之金屬殘留物，而且該聚合物膠結劑可於添加該有機可溶酸之前被一種金屬為底質之氫化觸媒氫化。

雖然該萃取方法在任何有機聚合物膠結劑上均可順利進行，但是此處描述一種彈性嵌段共聚物作為實例。已知適用於本技藝之彈性嵌段共聚物，其描述於例如Stevens等人提出之美國專利第5,194,530號(1993年3月16日)。該共聚物係聚合選自共軛烷二烯類、單烯基經取代芳族化合物及其混合物而製得。該彈性嵌段共聚物具有至少兩個經聚合單烯基芳族化合物之樹脂末端嵌段，如此製得一樹脂塊，以及具有一個經聚合共軛二烯之彈性中度嵌段，如此



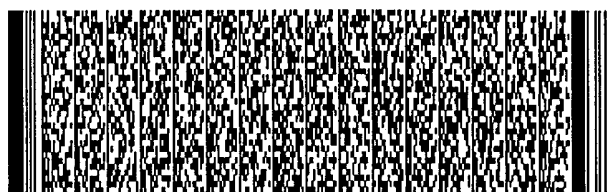
五、發明說明(4)

製得一種彈性塊。該共聚物可為直鏈，A-B-A，或是輻射狀。亦可使用嵌段共聚物之混合物，諸如高分子量共聚物與中分子量共聚物之組合。適用之單烯基芳族化合物為具有8至20個碳原子者，其範例係苯乙烯與苯乙烯同系物，諸如 α -甲基苯乙烯與對甲基苯乙烯。以苯乙烯尤佳。適用之共軛二烯包括具有4至8個碳原子者。此等共軛二烯之實例係1,3-丁二烯(丁二烯)、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊間二烯)、1,3-戊二烯(戊間二烯)、1,3-辛二烯及2-甲基-1,3-戊二烯。較佳之共軛二烯類為丁二烯與異戊間二烯，最佳者為丁二烯。

共軛二烯烴類之聚合作用係以鋰起始劑陰離子進行，其描述於美國專利第4,039,503號與Re. 27,145並已為人詳知。因此，該聚合作用之金屬殘留物係鋰。或者，共軛二烯類之陰離子聚合作用可使用如美國專利第5,391,663號與5,146,168號所述之受保護官能基起始劑(PFI)進行。

當所使用之共軛二烯係丁二烯時，該共聚物可氫化至使該彈性嵌段不飽和大幅減少但是不會改變該樹脂嵌段組份的不飽和之程度。可以描述於美國專利第27,145與4,970,254號所描述之鎳觸媒達成此目的。該氫化觸媒殘留物為鎳與鋁。該氫化共聚物可視為S-EB-S聚合物，其中S係指該單乙烯基芳族化合物，通常為苯乙烯，末端萃取與該EB表示乙烯/丁烯，其係由經聚合1,3-丁二烯之氫化作用形成的結構。

可存在的其他成份包括顏料、香料、安定劑、防水劑、界面活性劑、蠟、流動促進劑、溶劑以及促進該組合物之



五、發明說明 (5)

處理性與製丸處理性之添加物質。該組合物亦可包含佔煙組份重量5至40重量百分比之填料，諸如堅硬的無機礦物填料。

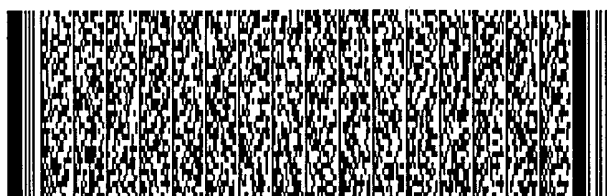
已發現該系統之酸度亦會影響萃取效率。當該接觸混合物酸性變弱時，該金屬殘留物容易移到該有機相。因為必須儘可能將金屬移至該含水相，所以該含水相之pH值必須保持在不大於2。

雖然在添加該含水相之前可將氧添加於該膠結劑相中，但是通常於啟動該混合器之後亦可將空氣或氧添加於該系統。

實施例

在一種以鎳為底質觸媒完成氫化作用之聚丁二烯聚合物膠結劑上進行萃取試驗。該聚合物溶液由一種溶解於濃度為13 %w之環己烷中之苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物組成，該共聚物數量平均分子量為190,000克/莫耳，其中約30重量%為苯乙烯。該聚合物膠結劑係以製自辛酸鎳與三乙基鋁之觸媒氫化。以原子吸收(AA)光譜測定膠結劑中之鎳與鋁水準。在一個高度與直徑比率為2.2:1之折流5升萃取容器中進行該金屬萃取作用。以軸身具有兩個直徑6.35公分(2.5吋)之平葉片葉輪機混合器以管灰速度旋轉進行該混合作用。該萃取添加劑與萃取次數如下示，並彙整於下表：

第1回：該萃取器裝填2700毫升聚合物膠結劑，並將內容物加熱至82℃。經由該反應器底部裝入900克已預熱之1%w磷酸。將混合器速度調整至7.1公尺/秒(1400呎/分



五、發明說明 (6)

鐘)。其後立刻經由該反應器內容物以250毫升/分鐘將在氮中有3%氧之混合物吹泡5分鐘。以各種時間間隔拉伸該混合物樣本，並以約 10^6 克-分鐘進行離心作用，完全分離這些相。以AA分析該聚合物膠結劑相之殘留鎳，並於該殘留鎳值到達百萬分之1.5份數或以下時終止萃取作用。結果示於表中。

第2回：該萃取器裝填2700毫升聚合物膠結劑，並將內容物加熱至82℃。添加10.47克雙(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)，並預混合入該膠結劑中5分鐘。關閉該混合物，並經由反應器底部裝入900克已預熱之1%W磷酸。將混合器速度調整至7.1公尺/秒(1400呎/分鐘)。其後立刻經由該反應器內容物以250毫升/分鐘將在氮中有3%氧之混合物吹泡5分鐘。以各種時間間隔拉伸該混合物樣本，並以約 10^6 克-分鐘進行離心作用，完全分離這些相。以AA分析該聚合物膠結劑相之殘留鎳，並於該殘留鎳值到達百萬分之

1.5份數或以下時終止萃取作用。結果示於表中。

第3回：以5.24克D2EHPA重複第2回。

第4回：以2.62克D2EHPA重複第2回。

第5回：以1.31克D2EHPA重複第2回。

第6回：將混合器速度降低至3.6公尺/秒(700呎/分鐘)重複第1回。

第7回：將混合器速度降低至3.6公尺/秒(700呎/分鐘)重複第2回。

第8回：將混合器速度降低至1.3公尺/秒(260呎/分鐘)



五、發明說明 (7)

重複第1回。

第9回：使用百萬分之1130份數2-酸式磷酸乙基己酯(2-EHPA，單(2-乙基己基)磷酸與雙(2-乙基己基)磷酸之1:1莫耳混合物)代替D2EHPA重複第2回。

第10回：使用1 %w硫酸代替磷酸重複第1回。以AA分析該聚合物膠結劑之殘留鋁，並於該殘留鋁值低於百萬分之2份數時終止萃取作用。結果示於表中。

第11回：在萃取作用之前於該膠結劑中添加4970 D2EHPA重複第10回。

第12回：以0.1 %w硫酸重複第10回。殘留鋁水準無法測得。

第13回：在萃取作用之前於該膠結劑中添加4970 D2EHPA重複第12回。殘留鋁水準無法測得。

第14回：減少裝入萃取器之硫酸量，使含水相與有機相比率為0.1體積/體積以重複第11回。

第15回：使用百萬分之2500份數"酸式硫酸丁酯"(BAP，單(丁基)磷酸與雙(丁基)磷酸之1:1混合物)代替D2EHPA重複第11回。

第16回：使用百萬分之2500份數IONQUEST 801(膦酸，2-(乙基己基)，單(2-乙基己基)酯，製自Albright & Wilson Americas, Inc.)代替D2EHPA重複第11回。

第17回：使用百萬分之2500份數十二基苯磺酸(DDBSA)代替D2EHPA重複第11回。

第18回：使用為50 %w水溶液之百萬分之2500份數DREQUEST 2000(氮川三(伸甲基)三膦酸，製自Monsanto



五、發明說明 (8)

Chemical Company) 代替D2EHPA重複第11回。

第19回：使用百萬分之1215份數之2-乙基己酸(2-EHA, $kPa=4.76$) 代替D2EHPA重複第2回以作為比較。

第20回：使用去離子水代替磷酸重複第2回作為比較用。

可以看出使用如百萬分之600份數少量D2EHPA(實施例1-5)可以加速萃取時間。該加速作用在縮短製備實質上無金屬聚合物產物所需時間上極為顯著，有效地減少處理設備所需之體積。

亦可看出存在D2EHPA會降低該膠結劑對於萃取混合物器速度之敏感度(實施例6-8)。

可使用任何無機酸作為萃取劑。磷酸(實施例1-8與14)及硫酸(實施例9-13與15-18)均可順利地使用。然而，無法成功地以水萃取(實施例20)。此外，存在一種添加劑可使酸之濃度相當低(實施例11與12)。另外，實施例12與13之比較亦顯示含水相對有機相比率(體積/體積)低時經催化萃取作用可進行，其中預期該有機相於萃取期間為連續相。

本發明已詳細描述之實施例僅供舉例說明用。



表. 實驗條件與分析結果

回 合	添 加 劑	添 加 劑 濃 度 (ppm)	含 水 相 (%w)	相 比 率 (aq/org)	混 合 器 速 度	混 合 時 間 混合時間(分鐘)之鎳(以水泥為基準之 ppm)							
						t=0	t=2.5	t=5	t=10	t=15	t=20	t=25	
1	無	0	1.0 H ₃ PO ₄	0.35	1400	39.8	5.0	2.4	1.3	--	--	--	
2	D2EHPA	4930	1.0 H ₃ PO ₄	0.35	1400	45.2	0.8	--	--	--	--	--	
3	D2EHPA	2460	1.0 H ₃ PO ₄	0.35	1400	45.1	0.8	--	--	--	--	--	
4	D2EHPA	1230	1.0 H ₃ PO ₄	0.35	1400	44.6	1.5	--	--	--	--	--	
5	D2EHPA	620	1.0 H ₃ PO ₄	0.35	1400	43.9	2.4	1.4	--	--	--	--	
6	無	0	1.0 H ₃ PO ₄	0.35	700	44.0	12.8	6.7	3.7	2.1	1.9	1.8	
7	D2EHPA	4930	1.0 H ₃ PO ₄	0.35	700	44.2	0.5	--	--	--	--	--	
8	D2EHPA	4930	1.0 H ₃ PO ₄	0.35	260	44.4	3.1	0.5	--	--	--	--	
9	2-EHPA	1130	1.0 H ₃ PO ₄	0.35	1400	44.5	0.2	--	--	--	--	--	
10	無	0	1.0 H ₂ SO ₄	0.35	1400	42.2	18.2	13.0	5.9	3.1	1.4	--	
11	D2EHPA	4930	1.0 H ₂ SO ₄	0.35	1400	45.4	3.5	0.7	--	--	--	--	
12	無	0	0.1 H ₂ SO ₄	0.35	1400	44.7	21.8	21.6	17.5	15.8	13.7	11.2	
13	D2EHPA	4970	0.1 H ₂ SO ₄	0.35	1400	48.6	4.3	2.2	0.2	--	--	--	
14	D2EHPA	4980	1.0 H ₂ SO ₄	0.1	1400	44.7	2.9	0.7	--	--	--	--	
15	BAP	2500	1.0 H ₂ SO ₄	0.35	1400	44.1	3.0	0.7	--	--	--	--	

附頁

混合時間(分鐘)之錄(以水泥為基準之 ppm)

16	IONQUEST® 801	2500	1.0 H ₂ SO ₄	0.35	1400	43.4	8.2	5.8	1.9	0.7	--	--
17	DDBSA	2500	1.0 H ₂ SO ₄	0.35	1400	44	2	1.4	--	--	--	--
18	DEQUEST® 2000	2500	1.0 H ₂ SO ₄	0.35	1400	43.8	6	2.3	0.2	--	--	--
19	2-EHA	1215	1.0 H ₃ PO ₄	0.35	1400	43.9	7.3	3.4	2	0.9	--	--
20	D2EHPA	4970	D.I. water	0.35	1400	43.6	38.0	37.4	36.1	36.0	35.6	35.6
10	無	0	1.0 H ₂ SO ₄	0.35	1400	44	4	<2	--	--	--	--
11	D2EHPA	4930	1.0 H ₂ SO ₄	0.35	1400	45	<2	--	--	--	--	--

a 含水相/有機相

INOQUEST®

REQUEST®

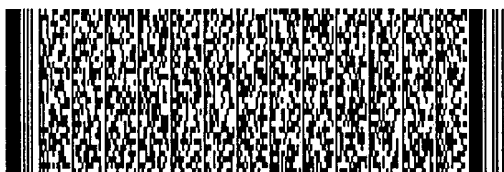
附頁

四、中文發明摘要 (發明之名稱：自聚合物膠結劑移除金屬殘留物之方法)

本發明提出一種自聚合物膠結劑去除金屬殘留物之方法，該方法包括聚合一種單體與金屬為底質聚合起始劑，製得具有聚合起始劑殘留物之聚合物膠結劑；將 kPa 不大於4.5之有機可溶性酸添加於該聚合物膠結劑，如此形成一種包含有機相之酸；混合該有機相與包含無機酸之水相；回收實質上無金屬殘留物之聚合物膠結劑。

英文發明摘要 (發明之名稱：A METHOD OF REMOVING METAL RESIDUES FROM A POLYMER CEMENT)

There is provided a method of removing metal residues from a polymer cement, the method comprising polymerising a monomer with a metal-based polymerisation initiator to give a polymer cement having metal polymerisation initiator residue; adding an organicsoluble acid having a pK_a no greater than about 4.5 to the polymer cement, thereby forming an acid containing organic phase; mixing the organic phase with an aqueous phase containing a mineral acid; and



四、中文發明摘要 (發明之名稱：自聚合物膠結劑移除金屬殘留物之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：A METHOD OF REMOVING METAL RESIDUES FROM A POLYMER CEMENT)

recovering the polymer cement substantially free of metal residue.



六、申請專利範圍

1. 一種自聚合物膠結劑去除金屬殘留物之方法，該方法包含聚合一種單體與金屬為底質聚合起始劑，製得具有聚合起始劑殘留物之聚合物膠結劑；將 pK_a 不大於4.5之有機可溶性酸，以至少600 ppm之濃度添加於該聚合物膠結劑，如此形成一種包含有機相之酸；以尖端速度3.6米/秒之習用方法混合該有機相與包含無機酸之水相；回收實質上無金屬殘留物之聚合物膠結劑。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該有機可溶酸係選自單(2-乙基己基)磷酸、雙(2-乙基己基)磷酸、單(丁基)磷酸、雙(丁基)磷酸、十二基苯磺酸、2-乙基己基膦酸單(2-乙基己基)酯、氮川三(仲甲基)三膦酸及其混合物。最佳有機可溶酸係雙(2-乙基己基)磷酸。

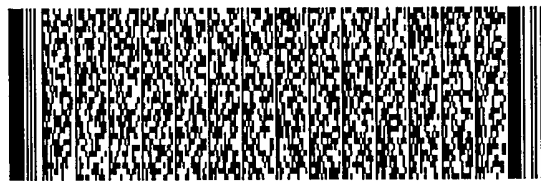
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中該有機可溶酸係雙(2-乙基己基)磷酸。

4. 根據申請專利範圍第1至3項任一項之方法，其中該含水相對有機相之體積比在自0.1至0.35範圍內。

5. 根據申請專利範圍第1至3項任一項之方法，其另外包括使含水相之 pH 值保持不大於2。

6. 根據申請專利範圍第1至3項任一項之方法，其中該聚合物膠結劑係具有至少兩個經聚合單烯基芳族化合物之樹脂末端嵌段與一個經聚合共軛二烯彈性中度嵌段之彈性嵌段共聚物。

7. 根據申請專利範圍第1至3項任一項之方法，其另外包括於添加該有機可溶酸之前以一金屬為底質氫化觸媒氫化



六、申請專利範圍

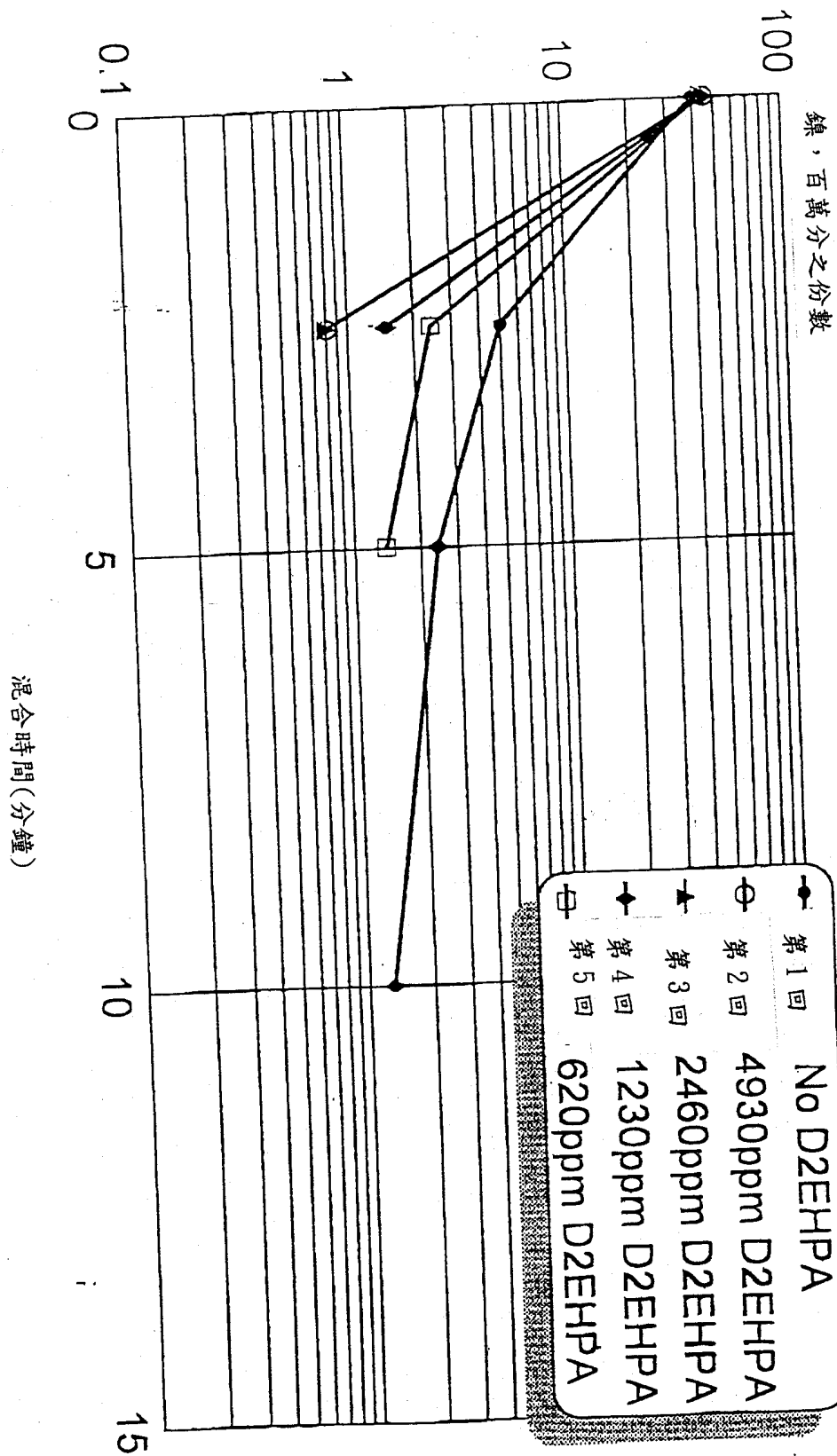
該聚合物膠結劑，如此該聚合物膠結劑具有金屬聚合起始劑殘留物與金屬氫化觸媒殘留物。

8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該聚合起始劑殘留物係鋰，而該氫化觸媒殘留物係鎳與鋁。



圖 1 :

D2EHPA 對於萃取動力之效果



申請日期：87.9.4	案號：87114716	90年4月修正 90.4.30 修正 本 年 月 日 補充
類別：C08F 6/06, 6/08		

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

454022

一、發明名稱	中文	自聚合物膠結劑移除金屬殘留物之方法
	英文	A METHOD OF REMOVING METAL RESIDUES FROM A POLYMER CEMENT
二、發明人	姓名 (中文)	1. 渣達 戴斯 2. 約翰 大衛 維奇
	姓名 (英文)	1. ZAIDA DIAZ 2. JOHN DAVID WILKEY
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國德州豪斯登市米道湖路12106號 2. 美國德州豪斯登市肯諾維大道3438號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 荷蘭商蜆殼國際研究所
	姓名 (名稱) (英文)	1. SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.
	國籍	1. 荷蘭
	住、居所 (事務所)	1. 荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號
	代表人 姓名 (中文)	1. 瓊安尼斯 亞特 凡 朱帝芬
	代表人 姓名 (英文)	1. JOHANNES AART VAN ZUTPHEN



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

1997/08/22 60/056721

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明領域

本發明有關萃取金屬殘留物，尤其是自聚合物膠結劑萃取金屬起始劑及/或氫化觸媒殘留物。

發明背景

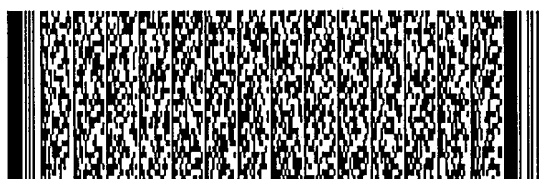
本技藝中已知自聚合物膠結劑去除金屬殘留物之萃取方法。在聚合物膠結劑中所發現之不需要殘留物係氫化觸媒之殘留物，尤其是以鎳為底質之氫化觸媒。工業需求已將該聚合物膠結劑中殘留鎳之所需水準降低至小於聚合物膠結劑總量的百萬分之1份數。諸如混合磷酸與氧之水溶液與聚合物膠結劑之代表性萃取方法需要較長曝露時間、大而昂貴之設備明顯降低鎳水準。因此需要迅速之萃取方法，其可在短曝露時間內降低聚合物膠結劑中之殘留金屬水準。

發明摘要

本發明目的係提出一種可以在短曝露時間內降低聚合物膠結劑中殘留金屬水準之迅速萃取方法。

本發明另一目的係提出一種使用已知含水酸萃取技術之迅速萃取方法。

令人驚異地發現，於進行酸萃取步驟之前在該膠結劑中添加少量特定添加劑可以明顯加速自聚合物膠結劑萃取金屬殘留物之速率。因此，提出一種自聚合物膠結劑去除金屬殘留物之方法，該方法包括：聚合一種單體與金屬為底質聚合起始劑，製得具有聚合起始劑殘留物之聚合物膠結劑；將kPa不大於4.5之有機可溶性酸添加於該聚合物膠結劑，如此形成一種包含有機相之酸；混合該有機相與包含



五、發明說明 (2)

無機酸之水相；回收實質上無金屬殘留物之聚合物膠結劑。

附圖說明

圖1顯示"磷酸二-2-乙基己酯"(D2EHPA)對於聚丁二烯嵌段共聚膠結劑之萃取動力之效果，D2EHPA係一種由 Albright & Wilson Americas 所製造之單(2-乙基己基)磷酸與雙(2-乙基己基)磷酸之混合物。

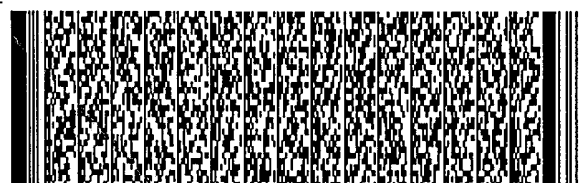
發明詳述

令人驚異地發現於進行酸萃取步驟之前在該膠結劑中添加少量特定添加劑可以明顯加速去除聚合物膠結劑之金屬殘留物。該添加劑廣泛地分類成有機可溶性酸，其pKa不大於4.5。

聚合一種單體與金屬為底質聚合起始劑製得該聚合物膠結劑。該聚合物膠結劑中殘留一種金屬聚合起始劑殘留物，必須將之去除以符合工業標準。

習用殘留金屬去除方法包括使該聚合物膠結劑與一種包含無機酸諸如磷酸或硫酸之含水相接觸進行之萃取作用。該膠結劑/酸混合物係以3.6米/秒(700呎/分鐘)或以上之管尖速度混合。萃取至預定金屬殘留水準之萃取時間通常花費30分鐘至1小時之接觸時間，使工業單位所使用之資財主要部分花費在該萃取方法上。在該聚合物膠結劑中添加有機可溶性酸，如此可在該聚合物膠結劑與該形成含水相接觸之前形成一種含有機相之酸，在該接觸時間中回收實質上不含金屬殘留物之聚合物膠結劑。

較佳之有機可溶酸係選自單(2-乙基己基)磷酸、雙(2-



五、發明說明 (3)

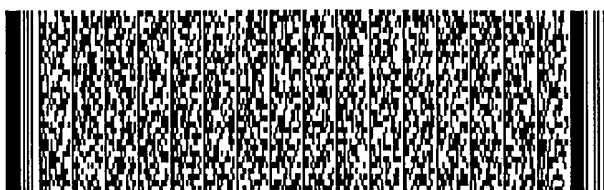
乙基己基)磷酸、單(丁基)磷酸、雙(丁基)磷酸、十二基苯磺酸、2-乙基己基磷酸單(2-乙基己基)酯、氮川三(仲甲基)三磷酸及其混合物。最佳有機可溶酸係雙(2-乙基己基)磷酸。

將百萬分之600份數之少量有機酸添加於該聚合物膠結劑中，促使萃取至預定殘留水準之萃取時間減少，與僅以無機酸萃取相較，該時間減少約50至約75百分比。該有機可溶酸亦有助於降低萃取所需之無機酸濃度，與僅以無機酸萃取之無機酸濃度相較，該濃度降低高達90百分比。

為達到符合需求之萃取作用，該含水相對有機相之體積比保持在自約0.1至0.35範圍內。就僅使用無機酸之習用萃取作用而言，該含水相對有機相之體積比通常至少為0.35。因此，添加一種有機酸不僅可降低所使用之無機酸濃度，亦可使所使用之含水相整體用量減少。

該方法亦可去除氫化觸媒之金屬殘留物，而且該聚合物膠結劑可於添加該有機可溶酸之前被一種金屬為底質之氫化觸媒氫化。

雖然該萃取方法在任何有機聚合物膠結劑上均可順利進行，但是此處描述一種彈性嵌段共聚物作為實例。已知適用於本技藝之彈性嵌段共聚物，其描述於例如Stevens等人提出之美國專利第5,194,530號(1993年3月16日)。該共聚物係聚合選自共軛烷二烯類、單烯基經取代芳族化合物及其混合物而製得。該彈性嵌段共聚物具有至少兩個經聚合單烯基芳族化合物之樹脂末端嵌段，如此製得一樹脂塊，以及具有一個經聚合共軛二烯之彈性中度嵌段，如此



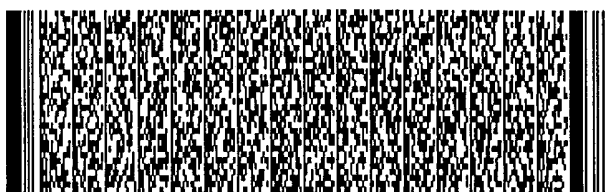
五、發明說明(4)

製得一種彈性塊。該共聚物可為直鏈，A-B-A，或是輻射狀。亦可使用嵌段共聚物之混合物，諸如高分子量共聚物與中分子量共聚物之組合。適用之單烯基芳族化合物為具有8至20個碳原子者，其範例係苯乙烯與苯乙烯同系物，諸如 α -甲基苯乙烯與對甲基苯乙烯。以苯乙烯尤佳。適用之共軛二烯包括具有4至8個碳原子者。此等共軛二烯之實例係1,3-丁二烯(丁二烯)、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊間二烯)、1,3-戊二烯(戊間二烯)、1,3-辛二烯及2-甲基-1,3-戊二烯。較佳之共軛二烯類為丁二烯與異戊間二烯，最佳者為丁二烯。

共軛二烯烴類之聚合作用係以鋰起始劑陰離子進行，其描述於美國專利第4,039,503號與Re. 27,145並已為人詳知。因此，該聚合作用之金屬殘留物係鋰。或者，共軛二烯類之陰離子聚合作用可使用如美國專利第5,391,663號與5,146,168號所述之受保護官能基起始劑(PFI)進行。

當所使用之共軛二烯係丁二烯時，該共聚物可氫化至使該彈性嵌段不飽和大幅減少但是不會改變該樹脂嵌段組份的不飽和之程度。可以描述於美國專利第27,145與4,970,254號所描述之鎳觸媒達成此目的。該氫化觸媒殘留物為鎳與鋁。該氫化共聚物可視為S-EB-S聚合物，其中S係指該單乙烯基芳族化合物，通常為苯乙烯，末端萃取與該EB表示乙烯/丁烯，其係由經聚合1,3-丁二烯之氫化作用形成的結構。

可存在的其他成份包括顏料、香料、安定劑、防水劑、界面活性劑、蠟、流動促進劑、溶劑以及促進該組合物之



五、發明說明 (5)

處理性與製丸處理性之添加物質。該組合物亦可包含佔煙組份重量5至40重量百分比之填料，諸如堅硬的無機礦物填料。

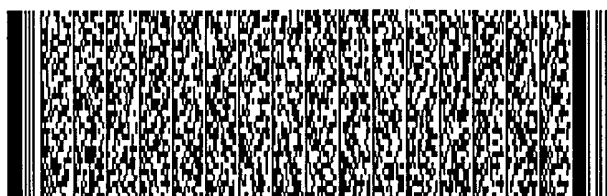
已發現該系統之酸度亦會影響萃取效率。當該接觸混合物酸性變弱時，該金屬殘留物容易移到該有機相。因為必須儘可能將金屬移至該含水相，所以該含水相之pH值必須保持在不大於2。

雖然在添加該含水相之前可將氧添加於該膠結劑相中，但是通常於啟動該混合器之後亦可將空氣或氧添加於該系統。

實施例

在一種以鎳為底質觸媒完成氫化作用之聚丁二烯聚合物膠結劑上進行萃取試驗。該聚合物溶液由一種溶解於濃度為13 %w之環己烷中之苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物組成，該共聚物數量平均分子量為190,000克/莫耳，其中約30重量%為苯乙烯。該聚合物膠結劑係以製自辛酸鎳與三乙基鋁之觸媒氫化。以原子吸收(AA)光譜測定膠結劑中之鎳與鋁水準。在一個高度與直徑比率為2.2:1之折流5升萃取容器中進行該金屬萃取作用。以軸身具有兩個直徑6.35公分(2.5吋)之平葉片葉輪機混合器以管灰速度旋轉進行該混合作用。該萃取添加劑與萃取次數如下示，並彙整於下表：

第1回：該萃取器裝填2700毫升聚合物膠結劑，並將內容物加熱至82℃。經由該反應器底部裝入900克已預熱之1%w磷酸。將混合器速度調整至7.1公尺/秒(1400呎/分



五、發明說明 (6)

鐘)。其後立刻經由該反應器內容物以250毫升/分鐘將在氮中有3%氧之混合物吹泡5分鐘。以各種時間間隔拉伸該混合物樣本，並以約 10^6 克-分鐘進行離心作用，完全分離這些相。以AA分析該聚合物膠結劑相之殘留鎳，並於該殘留鎳值到達百萬分之1.5份數或以下時終止萃取作用。結果示於表中。

第2回：該萃取器裝填2700毫升聚合物膠結劑，並將內容物加熱至82℃。添加10.47克雙(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)，並預混合入該膠結劑中5分鐘。關閉該混合物，並經由反應器底部裝入900克已預熱之1%W磷酸。將混合器速度調整至7.1公尺/秒(1400呎/分鐘)。其後立刻經由該反應器內容物以250毫升/分鐘將在氮中有3%氧之混合物吹泡5分鐘。以各種時間間隔拉伸該混合物樣本，並以約 10^6 克-分鐘進行離心作用，完全分離這些相。以AA分析該聚合物膠結劑相之殘留鎳，並於該殘留鎳值到達百萬分之

1.5份數或以下時終止萃取作用。結果示於表中。

第3回：以5.24克D2EHPA重複第2回。

第4回：以2.62克D2EHPA重複第2回。

第5回：以1.31克D2EHPA重複第2回。

第6回：將混合器速度降低至3.6公尺/秒(700呎/分鐘)重複第1回。

第7回：將混合器速度降低至3.6公尺/秒(700呎/分鐘)重複第2回。

第8回：將混合器速度降低至1.3公尺/秒(260呎/分鐘)



五、發明說明 (7)

重複第1回。

第9回：使用百萬分之1130份數2-酸式磷酸乙基己酯(2-EHPA，單(2-乙基己基)磷酸與雙(2-乙基己基)磷酸之1:1莫耳混合物)代替D2EHPA重複第2回。

第10回：使用1 %w硫酸代替磷酸重複第1回。以AA分析該聚合物膠結劑之殘留鋁，並於該殘留鋁值低於百萬分之2份數時終止萃取作用。結果示於表中。

第11回：在萃取作用之前於該膠結劑中添加4970 D2EHPA重複第10回。

第12回：以0.1 %w硫酸重複第10回。殘留鋁水準無法測得。

第13回：在萃取作用之前於該膠結劑中添加4970 D2EHPA重複第12回。殘留鋁水準無法測得。

第14回：減少裝入萃取器之硫酸量，使含水相與有機相比率為0.1體積/體積以重複第11回。

第15回：使用百萬分之2500份數"酸式硫酸丁酯"(BAP，單(丁基)磷酸與雙(丁基)磷酸之1:1混合物)代替D2EHPA重複第11回。

第16回：使用百萬分之2500份數IONQUEST 801(膦酸，2-(乙基己基)，單(2-乙基己基)酯，製自Albright & Wilson Americas, Inc.)代替D2EHPA重複第11回。

第17回：使用百萬分之2500份數十二基苯磺酸(DDBSA)代替D2EHPA重複第11回。

第18回：使用為50 %w水溶液之百萬分之2500份數DREQUEST 2000(氮川三(伸甲基)三膦酸，製自Monsanto



五、發明說明 (8)

Chemical Company) 代替D2EHPA重複第11回。

第19回：使用百萬分之1215份數之2-乙基己酸(2-EHA， $kPa=4.76$)代替D2EHPA重複第2回以作為比較。

第20回：使用去離子水代替磷酸重複第2回作為比較用。

可以看出使用如百萬分之600份數少量D2EHPA(實施例1-5)可以加速萃取時間。該加速作用在縮短製備實質上無金屬聚合物產物所需時間上極為顯著，有效地減少處理設備所需之體積。

亦可看出存在D2EHPA會降低該膠結劑對於萃取混合物器速度之敏感度(實施例6-8)。

可使用任何無機酸作為萃取劑。磷酸(實施例1-8與14)及硫酸(實施例9-13與15-18)均可順利地使用。然而，無法成功地以水萃取(實施例20)。此外，存在一種添加劑可使酸之濃度相當低(實施例11與12)。另外，實施例12與13之比較亦顯示含水相對有機相比率(體積/體積)低時經催化萃取作用可進行，其中預期該有機相於萃取期間為連續相。

本發明已詳細描述之實施例僅供舉例說明用。

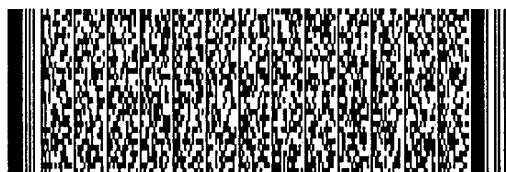


四、中文發明摘要 (發明之名稱：自聚合物膠結劑移除金屬殘留物之方法)

本發明提出一種自聚合物膠結劑去除金屬殘留物之方法，該方法包括聚合一種單體與金屬為底質聚合起始劑，製得具有聚合起始劑殘留物之聚合物膠結劑；將 kPa 不大於4.5之有機可溶性酸添加於該聚合物膠結劑，如此形成一種包含有機相之酸；混合該有機相與包含無機酸之水相；回收實質上無金屬殘留物之聚合物膠結劑。

英文發明摘要 (發明之名稱：A METHOD OF REMOVING METAL RESIDUES FROM A POLYMER CEMENT)

There is provided a method of removing metal residues from a polymer cement, the method comprising polymerising a monomer with a metal-based polymerisation initiator to give a polymer cement having metal polymerisation initiator residue; adding an organicsoluble acid having a pKa no greater than about 4.5 to the polymer cement, thereby forming an acid containing organic phase; mixing the organic phase with an aqueous phase containing a mineral acid; and



四、中文發明摘要 (發明之名稱：自聚合物膠結劑移除金屬殘留物之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：A METHOD OF REMOVING METAL RESIDUES FROM A POLYMER CEMENT)

recovering the polymer cement substantially free of metal residue.



六、申請專利範圍

1. 一種自聚合物膠結劑去除金屬殘留物之方法，該方法包含聚合一種單體與金屬為底質聚合起始劑，製得具有聚合起始劑殘留物之聚合物膠結劑；將 pK_a 不大於4.5之有機可溶性酸，以至少600 ppm之濃度添加於該聚合物膠結劑，如此形成一種包含有機相之酸；以尖端速度3.6米/秒之習用方法混合該有機相與包含無機酸之水相；回收實質上無金屬殘留物之聚合物膠結劑。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該有機可溶酸係選自單(2-乙基己基)磷酸、雙(2-乙基己基)磷酸、單(丁基)磷酸、雙(丁基)磷酸、十二基苯磺酸、2-乙基己基膦酸單(2-乙基己基)酯、氮川三(仲甲基)三膦酸及其混合物。最佳有機可溶酸係雙(2-乙基己基)磷酸。

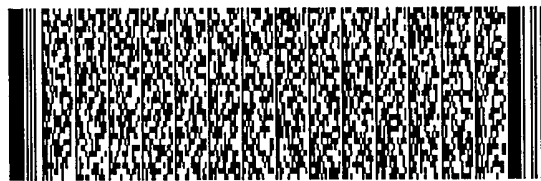
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中該有機可溶酸係雙(2-乙基己基)磷酸。

4. 根據申請專利範圍第1至3項任一項之方法，其中該含水相對有機相之體積比在自0.1至0.35範圍內。

5. 根據申請專利範圍第1至3項任一項之方法，其另外包括使含水相之 pH 值保持不大於2。

6. 根據申請專利範圍第1至3項任一項之方法，其中該聚合物膠結劑係具有至少兩個經聚合單烯基芳族化合物之樹脂末端嵌段與一個經聚合共軛二烯彈性中度嵌段之彈性嵌段共聚物。

7. 根據申請專利範圍第1至3項任一項之方法，其另外包括於添加該有機可溶酸之前以一金屬為底質氫化觸媒氫化



六、申請專利範圍

該聚合物膠結劑，如此該聚合物膠結劑具有金屬聚合起始劑殘留物與金屬氫化觸媒殘留物。

8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該聚合起始劑殘留物係鋰，而該氫化觸媒殘留物係鎳與鋁。

