

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00819498. X

[51] Int. Cl.

C08G 65/46 (2006.01)

C08G 63/89 (2006.01)

C08G 69/46 (2006.01)

C08F 2/12 (2006.01)

C08F 6/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100349960C

[22] 申请日 2000.12.4 [21] 申请号 00819498. X

[30] 优先权

[32] 2000. 5. 4 [33] US [31] 09/564,825

[86] 国际申请 PCT/US2000/032869 2000.12.4

[87] 国际公布 WO2001/083588 英 2001.11.8

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.4

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 G·M·巴特斯 H·郭

[56] 参考文献

JP53-108152 1978.9.20

EP0100500 1984.2.15

JP53-47389 1978.12.20

EP0411510 1991.2.6

US4547594 1985.10.15

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

从溶液淤浆中分离聚合物树脂的方法

[57] 摘要

使用沉淀助剂从溶液淤浆中分离溶解性聚合物树脂, 其中该淤浆包含呈溶解性形式和固体微粒相两者的聚合物树脂。沉淀助剂吸收至该固体聚合物树脂微粒的表面上, 并且是用于聚合物树脂配制剂的合适共混物组分。在聚合树脂的沉淀之前可以浓缩和加热溶液淤浆。

1. 一种从溶液淤浆中分离溶解性聚合物树脂的方法，该溶液淤浆包含作为微粒的该聚合物树脂的固体相，该方法包括：

向包含至少一种溶解性聚合物树脂和作为微粒的该聚合物树脂固体相的溶液淤浆中加入线性或支链聚合物沉淀助剂，该沉淀助剂吸收至该溶液淤浆中的聚合物树脂微粒的表面上，其中该沉淀助剂是用于该聚合物树脂配制剂的合适共混物组分；和

将包含该沉淀助剂的溶液淤浆加入到溶解性聚合物树脂的非溶剂中以沉淀在该溶液淤浆中的溶解性聚合物树脂。

2. 权利要求 1 的方法，其包括从该溶液淤浆中回收沉淀物的另外步骤。

3. 权利要求 2 的方法，其中通过用孔径大于 100 微米的过滤器进行过滤从该溶液淤浆中回收沉淀物。

4. 权利要求 2 的方法，其中将在该溶液淤浆中大于 90% 的总聚合物树脂，其包括溶解性聚合物树脂和固体相聚合物树脂，以尺寸大于 100 微米的粒子进行回收。

5. 权利要求 1 的方法，其中在所述溶液淤浆中的溶解性聚合物树脂选自聚碳酸酯、聚苯乙烯、橡胶改性的聚苯乙烯、聚亚苯基醚、聚醚酰亚胺、聚酰胺和聚酯。

6. 权利要求 5 的方法，其中所述溶液淤浆中的溶解性聚合物树脂是 2,6-二甲苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚的共聚物，并且溶液淤浆是其中生产该共聚物的溶液聚合工艺的反应介质。

7. 权利要求 1 的方法，该方法包括如下另外步骤：在加入该沉淀助剂之后浓缩该溶液淤浆以达到大于 10% 的溶解性聚合物树脂的浓度，基于该溶液淤浆的总重量计。

8. 权利要求 7 的方法，其中通过加热达到大于 50℃ 的温度，任选施加真空，浓缩该溶液淤浆。

9. 权利要求 1 的方法，其中加入到该溶液淤浆中的沉淀助剂的数量为 1-10wt%，基于在该溶液淤浆中溶解性聚合物树脂的总重量计。

10. 一种从溶液淤浆中分离溶解性聚亚苯基醚树脂的方法，该方法包括：

向包含至少一种溶解性聚亚苯基醚树脂和聚亚苯基醚树脂微粒的固体相的溶液淤浆中加入线性或支链聚合物沉淀助剂，该沉淀助剂吸收至该溶液淤浆中的聚亚苯基醚微粒的表面上，其中该沉淀助剂是用于该聚亚苯基醚树脂最终配制剂的共混物组分；

将包含该沉淀助剂的溶液淤浆加入到溶解性聚亚苯基醚树脂的非溶剂中以沉淀在该溶液淤浆中的溶解性聚亚苯基醚树脂。

从溶液淤浆中分离聚合物树脂的方法

发明背景

发明领域

本发明涉及采用沉淀助剂从溶液淤浆中分离聚合物树脂的方法。

相关技术简述

已经公开了从有机溶剂中分离溶解性热塑性树脂的许多方法。这些方法的大多数是要求脱除有机溶剂的能量密集型方法。更为能量有效的方法包括聚合物树脂从溶液沉淀或共沉淀。溶液中细微粒固体相的存在可以阻碍这些沉淀技术。这些细微粒不容易在溶解性聚合物树脂的沉淀之前回收并可干扰沉淀物的回收。当尝试采用不适于处理细粒子的设备时，固体微粒相的存在是特别麻烦的。

其中发生此问题的例子是在通过氧化偶合的 2,6-二甲苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚的共聚中。报导说由这些单体形成的大多数共聚物自发地在反应混合物中沉淀为非常细的粒子。此反应混合物转变为包括如下物质的三相淤浆：共聚物粒子的固体相，共聚物溶液相和水相。在采用 2,6-二甲苯酚的聚亚苯基醚均聚物制备中，聚合物反应产物仍然溶于甲苯反应溶液中。在溶液精制之后，该均聚物通常在甲醇中沉淀。2,6-二甲苯酚的聚亚苯基醚均聚物沉淀为适于液体-固体过滤的大尺寸聚集物。相反地，采用 2,6-二甲苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚的聚亚苯基醚共聚物制备获得的三相反应混合物不适合用于 2,6-二甲苯酚聚亚苯基醚均聚物的聚合物精制和分离技术。因此要求分离设备。

需要提供在溶液淤浆中聚合物树脂的分离技术，该溶液淤浆包含作为细微粒的聚合物树脂固体相，该技术不需要特殊设备以除去这些微粒。

发明概述

本发明提供从溶液淤浆中分离溶解性聚合物树脂的方法，该溶液淤浆包含作为微粒的所述聚合物树脂固体相。此方法包括向包含溶解性聚合物树脂和作为微粒的该聚合物树脂固体相的溶液淤浆中加入沉

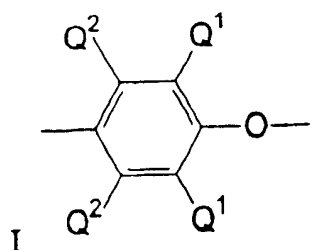
淀助剂。该沉淀助剂是线性或支化聚合物，它吸收在聚合物树脂微粒的表面上。此聚合物沉淀助剂也是用于要分离的聚合物树脂配制剂的合适共混物组分。

在加入沉淀助剂之后，将溶液淤浆加入到溶解性聚合物树脂的非溶剂中以沉淀在溶液淤浆中的溶解性聚合物树脂。

在溶解性聚合物树脂沉淀之后，该聚合物树脂可通过常规技术如通过常规过滤技术回收。

可以由本发明方法从溶液淤浆中分离的聚合物树脂具有如由差示扫描量热计测量的大于约 500 的重均分子量。合适的聚合物树脂包括大多数热塑性树脂，即在压力和热量作用下变成塑性和可流动的聚合物。可以由本发明方法分离的合适热塑性树脂的具体例子是：聚碳酸酯、聚苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯、聚亚苯基醚、聚醚酰亚胺、聚酰胺；包括聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的聚酯。适用于本发明的聚合物树脂包括这些热塑性树脂的均聚物和共聚物两者。在本发明方法中采用的优选热塑性树脂是温度敏感性聚合物树脂如聚亚苯基醚树脂。

典型地在铜、锰、或钴催化剂存在下，通过至少一种单羟基芳族化合物的氧化偶合，在溶液中制备适用于本发明方法的聚亚苯基醚树脂。这些聚亚苯基醚聚合物包括多个芳氧基重复单元，优选含有至少 50 个如下通式 I 的重复单元：



其中独立地在每个该单元中，每个 Q^1 独立地是卤素、烷基（优选包含至多 7 个碳原子的伯或仲低级烷基）、芳基（优选苯基）、在卤素原子和通式 I 苯基核之间含有至少两个碳的卤代烃基（优选卤代烷基）、氨基烷基、烃氧基或卤代烃氧基，其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子和至少两个碳原子分隔卤素原子和通式 I 的苯基核。

每个 Q^1 独立地是氢、卤素、烷基(优选至多 7 个碳原子的伯或仲低级烷基)、芳基(优选苯基)、在卤素原子和通式 I 苯基核之间具有至少两个碳原子的卤代烃(优选卤代烷基)、烃氧基或卤代烃氧基, 其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子和至少两个碳原子分隔卤素原子和通式 I 的苯基核。每个 Q^1 和 Q^2 可合适地包含至多约 12 个碳原子和最通常, 每个 Q^1 是烷基或苯基, 特别是 C_1-C_4 烷基和每个 Q^2 是氢。

在本发明说明书和权利要求书中使用的术语“聚亚苯基醚树脂”包括:

- 未取代的聚亚苯基醚聚合物;
- 取代的聚亚苯基醚聚合物, 其中芳族环是取代的;
- 聚亚苯基醚共聚物;
- 包含接枝部分如乙烯基单体、聚苯乙烯和弹性体的聚亚苯基醚接枝聚合物;
- 聚亚苯基醚偶合聚合物, 其中偶合剂, 如, 聚碳酸酯, 形成高分子量聚合物; 和
- 具有官能团端基的封端聚亚苯基醚聚合物。

由上所述对于本领域技术人员显然的是要用于本发明方法的聚亚苯基醚聚合物包括目前已知的所有那些, 而不管结构单元中的变化。

可用于本发明方法的具体聚亚苯基醚聚合物包括但不限于:

- 聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚);
- 聚(2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基)醚;
- 聚(2,6-二乙基-1,4-亚苯基)醚;
- 聚(2-甲基-6-丙基-1,4-亚苯基)醚;
- 聚(2,6-二丙基-1,4-亚苯基)醚;
- 聚(2-乙基-6-丙基-1,4-亚苯基)醚;
- 聚(2,6-二月桂基-1,4-亚苯基)醚;
- 聚(2,6-二苯基-1,4-亚苯基)醚;
- 聚(2,6-二甲氧基-1,4-亚苯基)醚;
- 聚(2,6-二乙氧基-1,4-亚苯基)醚;
- 聚(2-甲氧基-6-乙氧基-1,4-亚苯基)醚;
- 聚(2-乙基-6-硬脂酰氧基-1,4-亚苯基)醚;
- 聚(2,6-二氯-1,4-亚苯基)醚;

聚(2-甲基-6-苯基-1,4-亚苯基)醚;

聚(2-乙氧基-1,4-亚苯基)醚;

聚(2-氯-1,4-亚苯基)醚;

聚(2,6-二溴-1,4-亚苯基)醚;

聚(3-溴-2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚; 及其混合物等。

本发明的方法采用聚亚苯基醚树脂提供有效的结果, 该聚亚苯基醚树脂是 2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚单元(来自 2,6-二甲苯酚)和 2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚单元(来自 2,3,6-三甲基苯酚)的共聚物, 它通常在反应介质中形成细微粒。

合适聚亚苯基醚树脂的具体例子和这些聚亚苯基醚树脂的制备方法见如下文献: 美国专利 3,306,874、3,306,875、3,914,266 和 4,028,314(Hay); 美国专利 3,257,357 和 3,257,358 (Stamatoff); 美国专利 4,935,472 和 4,806,297(S.B.Brown 等人); 和美国专利 4,806,602(White 等人)。

适用于本发明方法的聚酰胺的例子公开于美国专利 5,981,656 和 5,859,130。合适的聚醚酰亚胺描述于美国专利 3,803,085 和 3,905,942。合适的聚酯包括聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯和公开于美国专利 5,237,005 的那些。合适的聚碳酸酯描述于美国专利 4,217,438。

适用于本发明的聚苯乙烯树脂包括均聚苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、聚氯苯乙烯和苯乙烯共聚物如苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)、丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物(ASA)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-乙基乙烯基苯共聚物和苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。

合适的橡胶改性聚苯乙烯树脂(在此称为高抗冲聚苯乙烯或“HIPS”)包括聚苯乙烯和弹性体聚合物如聚丁二烯的共混物和接枝物。

本发明的重要特征是作为固体相的聚合物树脂微粒和溶于溶液淤浆的溶剂中的聚合物树脂两者的存在。尽管在常规技术中, 固体聚合物树脂微粒相可干扰溶解的聚合物树脂从溶液淤浆中的分离, 在本发明中这些聚合物树脂粒子参加溶解性的聚合物树脂从溶液淤浆中的回收。

溶液淤浆中的固体聚合物树脂微粒可具有任何尺寸，然而，不切实际的是采用其尺寸可使其容易地通过常规过滤技术被除去的固体。本发明为具有约 1-500 微米的固体聚合物树脂粒子的溶液淤浆提供了益处。本发明的方法证明采用包含平均粒度为 10-75 微米的固体的溶液淤浆更为有利。优选的溶液淤浆是溶液聚合工艺的反应介质，该反应介质包含在固体相(微粒)和在溶解相(溶剂)中的的聚合物树脂产物。这样反应介质的例子是在甲苯中制备的聚亚苯基树脂，更具体的是在甲苯中制备的 2,6-二甲苯酚(2,6-二甲基苯酚)和 2,3,6-三甲基苯酚的共聚物的反应介质。这些淤浆的粒度通常小于 10 微米。

尽管固体相的聚合物树脂粒子的尺寸变化可以很宽，优选在尺寸中有一些均匀性以有助于聚合物树脂从溶液淤浆中的最终分离。

固体聚合物树脂微粒在溶液淤浆中的浓度也可以非常宽地变化，优选小于 70wt%，基于溶液淤浆的总重量计。本发明的方法可在聚合物树脂微粒含量小于 1%的水平进行，基于溶液淤浆的总重量计。然而，可能忽略处于这样低含量的聚合物树脂固体。在如此低固体含量下使用本发明的方法是效率低的。10-60wt%聚合物树脂微粒的浓度，基于淤浆的总重量，是更典型的。在这种浓度下，包含聚合物树脂的溶液聚合工艺反应介质可能不会含有固体。因此，可能需要浓缩反应介质使其固体浓度达到此范围或至少 10-30wt%，基于淤浆的总重量。聚合物树脂微粒的浓度越高，这些微粒与溶解性聚合物树脂相互作用和彼此相互作用的可能性越增加。

用于本发明的溶液淤浆包含一种或多种有机溶剂，这些有机溶剂溶解聚合物树脂的低分子量物种以在其中提供溶解性聚合物树脂相。用于溶液淤浆的合适溶剂的例子包括具有 1-20 个碳原子的氯化或溴化烃如二氯甲烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,2-二氯乙烯、氯苯、氯仿、二氯苯、1,1,2-三氯乙烷和芳族和脂族烃溶剂如苯、二甲苯、甲苯、吡啶、1,3,5-三甲基苯、己烷、戊烷、庚烷等。以上溶剂的混合物也是合适的。当需要浓缩淤浆时，优选采用沸点小于 100℃的溶剂。二氯甲烷是用于聚碳酸酯树脂的优选有机溶剂，甲苯是用于聚苯乙烯和聚亚苯基醚两者的优选溶剂。

通过分子量将溶解的树脂与固体微粒相区分。包括固体相的聚合物树脂的特性粘度可比溶解的聚合物树脂的特性粘度高 2 或 4 倍。溶

解性树脂在溶液淤浆中的浓度可变化很大,为总溶液淤浆的至多 60wt% 的含量是合适的。当溶液淤浆是包含聚合物树脂的溶液聚合工艺的反应介质时,聚合物树脂的浓度会依赖于在反应介质中进行的聚合程度。作为聚亚苯基醚氧化偶合反应的反应介质的溶液淤浆典型地含有如下浓度的溶解性聚亚苯基醚树脂:总组合物的约 5-25wt%。

向此溶液淤浆中,加入线性或支链聚合物沉淀助剂。此沉淀助剂吸收至溶液淤浆中固体相的固体树脂微粒的表面上。不受理论的限制,认为沉淀助剂的聚合物链缠结,然后沉淀助剂起着絮凝剂的作用。此沉淀助剂必须是用于聚合物树脂的最终配制剂的合适共混物组分,在该配制剂中沉淀助剂将不从回收的聚合物树脂分离出来。由于此沉淀助剂必须与最终配制剂中的聚合物树脂相容,合适的聚合助剂会依赖于要分离的聚合物树脂。关于聚碳酸酯,合适的聚合助剂包括冲击改性剂以及聚酯(聚对苯二甲酸丁二醇酯)和聚酰亚胺。对于聚亚苯基醚树脂,合适的沉淀助剂包括冲击改性剂,如上述的聚苯乙烯,和聚酰胺。冲击改性剂也提供用于聚苯乙烯、聚醚酰亚胺、聚酰胺和聚酯的合适沉淀助剂,当提供模塑制品时这些树脂通常与冲击改性剂一起配制。

可用作沉淀助剂的合适冲击改性剂包括天然橡胶、合成橡胶和热塑性弹性体。

合适的热塑性弹性体是选自如下的单体的均聚物和共聚物:烯烃(如,乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯)、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、共轭二烯烃(如,丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯)、乙烯基羧酸(如,丙烯酸和烷基丙烯酸)和乙烯基羧酸的衍生物(如,醋酸乙烯酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈)。合适的共聚物包括这些单体的无规、嵌段和接枝共聚物,以下更具体地讨论。

可用作沉淀助剂的合适烯烃均聚物的具体例子包括聚乙烯、聚丙烯和聚异丁烯。聚乙烯均聚物包括 LLDPE(线性低密度聚乙烯)、HDPE(高密度聚乙烯)、MDPE(中密度聚乙烯)和等规聚丙烯。此通用结构的聚烯烃树脂和它们的制备方法在本领域是公知的和描述于例如如下文献:美国专利 2,933,480、3,093,621、3,211,709、3,646,168、3,790,519、3,884,993、3,894,999、4,059,654、4,166,055 和 4,584,334。

聚烯烃的共聚物也可用作沉淀助剂，包括乙烯和 α 烯烃(丙烯和 4-甲基戊烯-1)的共聚物和 EPDM 共聚物(乙烯 C_3 - C_{10} 单烯烃和非共轭二烯烃的共聚物)。

可用作沉淀助剂的共轭二烯烃均聚物和无规共聚物的具体例子包括聚丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-丙烯酸酯共聚物、异戊二烯-异丁烯共聚物、氯丁二烯聚合物、丁二烯丙烯腈聚合物和聚异戊二烯。

特别有用的沉淀助剂是苯乙烯聚合物，优选苯乙烯与共轭二烯烃的嵌段共聚物。这包括 AB(二嵌段)、 $(AB)_m-R$ (二嵌段)和 ABA' (三嵌段)嵌段共聚物，其中嵌段 A 和 A' 典型地是苯乙烯或相似的链烯基芳族单元和嵌段 B 典型地是共轭二烯烃单元。对于通式 $(AB)_m-R$ 的嵌段共聚物，整数 m 至少为 2，R 是用于结构 AB 嵌段的多官能偶合剂。合适的共轭二烯烃嵌段包括上述共轭二烯烃均聚物和共聚物，它们可以是部分或完全氢化的。不是苯乙烯的合适链烯基芳族物包括 α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯和乙烯基萘。此类型三嵌段共聚物的例子是聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)、氢化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)、聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯(SIS)和聚(α -甲基苯乙烯)-聚异戊二烯-聚(α -甲基苯乙烯)。市售三嵌段共聚物的例子是来自 Shell Chemical Company 的 CARIFLEX®、KRATON D®和 KRATON G®系列物质。

同样适合作为沉淀助剂的是包括乙烯基芳族单体和共轭二烯烃单体的星型嵌段共聚物的冲击改性剂。此类型的共聚物一般包括约 60-95wt%聚合的苯乙烯或相似的乙烯基芳族单体和约 40-5wt%聚合的共轭二烯烃单体。该共聚物含有至少三个形成星型构型的聚合物链。每个链终端为基本非弹性的链段，其上结合着弹性聚合物链段。这些嵌段共聚物有时称为如在美国专利 No. 4, 097, 550 中描述的“支化”聚合物。

不仅仅由沉淀助剂吸收到固体树脂微粒表面上的程度，也由在聚合物树脂的最终配制剂中的沉淀助剂作用确定对于给定聚合物树脂的优选沉淀助剂。冲击改性剂和其它聚合物树脂通常以显著数量用于工程热塑性树脂配制剂。这些材料作为沉淀助剂的使用会对最终配制剂产生更少的限制。对于冲击改性剂，苯乙烯共聚物，特别是包含苯乙

烯单元和共轭二烯烃单元或氢化二烯烃单元(乙烯-丁烯单元)的 ABA 嵌段共聚物是聚亚苯基醚的有效沉淀助剂,它包括 2,3,6-三甲基苯酚和 2,6-二甲苯酚的共聚物。范围为 0.5wt%-10wt%的沉淀助剂用量,基于反应介质中固体总重量(聚亚苯基醚和沉淀助剂)计,已经显示为有效的。在优选的实施方案中,苯乙烯共聚物是苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物,如购自 Shell Chemical Company 的 KRATON G®系列物的那些。

沉淀助剂可以作为分散在溶液淤浆中的固体加入或它可以溶液的形式加入。向溶液淤浆中加入沉淀助剂可通过采用常规设备完成。

一旦已经向溶液淤浆中加入沉淀助剂,一个非必要程序是在树脂开始沉淀之前浓缩溶液淤浆。溶液淤浆中树脂的优选浓度会依赖于特定的树脂而变化。对于聚亚苯基醚溶液,优选的是 10-48wt%的树脂浓度。在浓缩溶液淤浆中,优选加热溶液淤浆,施加或不施加真空。可以使用与美国专利 4,692,482 中所述相一致的方法。施加真空会有助于浓缩配制剂。

已经发现加热淤浆可增强沉淀助剂在固体树脂微粒上的吸收活性。50℃和以上的温度会提供有效的结果。温度上限会依赖于聚合物树脂的热敏感性以及采用的方法的效率损失。对于聚亚苯基醚树脂,已经发现 60℃-115℃的温度可有效增强沉淀助剂在聚合物树脂微粒上的吸收。

在加入沉淀助剂之后,将溶液淤浆加入到溶解性聚合物树脂的非溶剂中以沉淀溶解性聚合物树脂。在此使用的术语“非溶剂”用于表示比该溶液淤浆的溶剂提供更低聚合物树脂溶解度的溶剂。对于包含聚亚苯基醚聚合物产物和甲苯溶剂的溶液聚合工艺反应介质,甲醇是优选的非溶剂。同样是这种情况的是其中聚亚苯基醚聚合物是 2,6-二甲苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚的共聚物。当已经加热溶液淤浆以增强沉淀助剂在固体聚合物树脂微粒上的吸收时,优选采用非溶剂骤冷此被加热的溶液淤浆以停止附聚过程。采用的非溶剂数量典型地为溶液淤浆体积的 1-4 倍。在加入非溶剂之后,如需要可以搅拌溶液淤浆。可以通过常规方法如通过使用过滤器,采用或不采用滤纸,回收溶液淤浆中的聚合物树脂微粒。优选,将聚合物树脂以平均粒度大于 100 微米的粒子进行回收从而可以使用孔尺寸大于 20 微米,优选大于 50 微米和

最优选大于 100 微米的过滤器和/或滤纸。随着孔尺寸的增加,过滤速度增加。通过沉淀为粒径大于 100 微米的固体,从溶液淤浆中将优选大于 90%,更优选大于 95%的聚合物树脂回收。

尽管回收粒子的一部分包含沉淀助剂,已经发现树脂仍保持它们的玻璃化转变温度,如由差示扫描量热法证明的那样。

没有进一步的详细描述,相信本领域技术人员,使用以上描述,可利用本发明至它的最完全范围。因此,以下优选的具体实施方案仅为说明性的,和不以无论什么方式限制公开内容的剩余部分。

以上引用的所有申请、专利和公开文献的整个公开内容在此引入作为参考。

实施例

溶液淤浆的配制

在甲苯中,在中试装置规模上,在 50 加仑反应器中通过氧化偶合进行 2,6-二甲苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚的共聚。总单体加料是 52 磅。在总单体加料中,50wt%是 2,3,6-三甲基苯酚。也加入 320 磅溶剂使总单体加料为反应介质的约 14wt%。在提供 1:300 的 Cu/苯酚比例的水平下,使用铜/胺催化剂:Cu/二丁基亚甲基二胺(DBEDA)为 1:1.5。在 5 小时反应之后,将催化剂中和和除去。最终反应包含 11%的溶解性聚合物,基于总单体加料计。

实施例 1-8

将上述溶液淤浆的样品(20g)与苯乙烯-乙烯丁烯苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物混合,该共聚物的商品名为 KRATON®GX 1702,购自 Shell Chemical Co。在每个实施例中 SEBS 嵌段共聚物的采用量见表 1。将选择的溶液淤浆在 60℃真空烘箱中或 115℃油浴中预浓缩,如表 1 所规定。在沉淀时的溶液淤浆的固体浓度在表 1 中以 wt%给出,基于淤浆的总重量计。然后在室温下或者 50℃下,将溶液淤浆沉淀入 2.5 倍于它们体积(约 50ml)的搅拌的甲醇中,如表 1 所示。使用“多孔布氏漏斗”(中等孔径大小:10-15 微米)真空过滤沉淀的材料。

用过滤时间作为制备所需粒子的测试标准,这些数值报告于表 1。由于不是所有的预浓缩材料可以转移到甲醇中,在表 1 中报告了每个

实施例的“过滤速率”。过滤速率是过滤时间除以获得的最终干燥材料的重量。与对比例 Y 和 Z 相比，即使没有预浓缩，这些数据显示出在所有条件下得到了快速的过滤时间和过滤速率。预浓缩改进了过滤时间和速率，在更高温度 (115℃) 下的预浓缩甚至进一步改进这些数据。使用小于 10wt%SEBS 共沉淀剂 (5wt%) 可赋予如表 1 所示的性能。

对比例 Y 和 Z

为对比的目的，将以上制备的溶液淤浆的 20g 样品如表 1 所示预浓缩和在搅拌的甲醇中沉淀，如实施例 1-8 中所述。不采用沉淀助剂-SEBS 橡胶沉淀对比例的溶液淤浆。对比例要求明显更长的过滤时间和更高的过滤速率。对比例 Y 的过滤时间比实施例 3 过滤时间大了八倍，而实施例 3 是在相似条件下预浓缩和沉淀的。过滤速率上的差异甚至更大。对比例 Z 的过滤时间比在相似条件下预浓缩和沉淀的实施例 6 过滤时间大了约 9 倍。

表 1

实施例	固体 (wt%)	SEBS (wt%)	浓缩程序 (EC)	甲醇 (EC)	过滤时间 (秒)	过滤速率 (秒)
1	15.2	10.0	NA	RT	60	21
2	15.2	10.0	NA	50	60	20
3	25.7	10.0	55+真空	RT	30	15
4	23.0	10.0	55+真空	50	15	6.1
5	16.4	10.0	115	RT	14	5.2
6	23.0	10.0	115	RT	10	3.9
7	18.8	5.0	115	RT	25	8.9
8	24.3	5.0	115	RT	15	7.9
Y	29.5	0	55+真空	50	480	258
Z	21.8	0	115	50	93	61

实施例 9-10 和对比例 X

在甲苯中，在上述中试装置规模上通过氧化偶合，制备包括 2,6-二甲苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚共聚物的另一种溶液淤浆。在沉淀之前

将催化剂从溶液淤浆中除去。

将除去催化剂的此溶液淤浆的样品(约 100g)与约 5.04wt%或 10wt%的购自 Shell Chemical Co.的 KRATON®GX-1702 苯乙烯乙烯丁烯苯乙烯嵌段共聚物混合。在实施例 9 中测试两个溶液淤浆, A 和 B, 两者含有约 5.04wt%SEBS 嵌段共聚物。在实施例 10 中测试三个溶液淤浆, A, B 和 C。在实施例 9 和 10 的溶液淤浆中的 SEBS 嵌段共聚物用量报告于表 2。对比例 X 是不采用 SEBS 嵌段共聚物的溶液淤浆。

将每个溶液淤浆在 115℃油浴中预浓缩,在室温下沉淀入 2.5 倍体积的搅拌甲醇中。然后使用布氏漏斗和各种孔径大小的滤纸(20 微米、50 微米、100 微米)真空过滤沉淀的材料,如表 2 所示。

结果显示相比于对比例 X,使用 SEBS 嵌段共聚物沉淀助剂,增加沉淀物的收率(过滤收率)。结果也显示沉淀助剂的含量对沉淀物的粒度有影响,采用高含量的 SEBS 嵌段共聚物沉淀助剂,可以使用更大孔径(100 微米和 50 微米)的滤纸,同时保持大于 90%的高收率,如表 2 所示。

表 2

实施例#	游离固体 (wt%)	SEBS (wt%)	滤布孔径大小 (微米)	流出物	过滤收率 (%)
实施例 9A	19.8	5.04	20	透明	95.1
9B	19.8	5.04	50	浑浊	92.8
实施例 10A	18.9	10	20	透明	97.8
10B	19.9	10	50	透明	98.5
10C	19.8	10	100	透明	98.6
对比例 X	20	0	20	浑浊	0

通过以上描述本领域技术人员可容易地确定本发明的主要特征,并能在不背离它的精神和范围下对本发明做出各种变化和改进以使其适应于各种用途和状况。