

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 6/02
C08C 2/04 C08F 8/04
C08F297/04 C08C 19/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01804756.4

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1157418C

[22] 申请日 2001.2.9 [21] 申请号 01804756.4
[30] 优先权
[32] 2000. 2. 11 [33] EP [31] 00301081.6
[86] 国际申请 PCT/EP2001/001511 2001.2.9
[87] 国际公布 WO2001/058965 英 2001.8.16
[85] 进入国家阶段日期 2002.8.9
[71] 专利权人 克拉通聚合物研究有限公司
地址 荷兰阿姆斯特丹
[72] 发明人 A·H·霍夫曼
H·J·A·德 斯迈特
A·维勒纳 A·G·C·沃茨
审查员 李 丽

[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 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 从氢化的聚合物中除去氢化催化剂
残留物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种从氢化聚合物中除去氢化催化剂残留物的方法，所述的方法包括：(I) 在惰性水不混溶的液体中在氢化催化剂的存在下用氢源处理含有不饱和聚合物的聚合物水泥；(II) 步骤(I) 的聚合物水泥与一种或多种 pKa 大于 1.5 (在水中 25℃ 下测定) 的弱酸水溶液接触；(III) 步骤(II) 的聚合物水泥与一种或多种 pKa 小于 10.5 的弱碱水溶液接触；以及(IV) 分离氢化的聚合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种从氢化聚合物中除去氢化催化剂残留物的方法，所述的方法包括：

(I) 在惰性水不混溶的液体中在氢化催化剂存在下用氢源处理含有不饱和聚合物的聚合物水泥；

(II) 步骤(I)的聚合物水泥与一种或多种在水中 25℃下测定的 pKa 大于 1.5 的弱酸水溶液接触；

(III) 步骤(II)的聚合物水泥与一种或多种 pKa 小于 10.5 的弱碱水溶液接触；以及

(IV) 分离氢化的聚合物。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中弱酸选自相对于水 pKa 为 1.5—6.5 的无机酸，以及其中弱碱为相对于水 pKa 为 7.5—10.5 的无机酸的共轭碱。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中弱酸选自 NaH_2PO_4 、 SO_2 和/或 CO_2 ，弱碱选自 NaHCO_3 、 NaHSO_3 和/或 Na_2HPO_4 。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中酸的用量比要除去的金属摩尔数量过量。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中使用浓度为 0.01—1.0N 的酸水溶液。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中与酸水溶液接触的聚合物水泥也与氧化剂接触。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中氧化剂为氮气中的氧气流。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中使用相对于聚合物水泥中酸的数量为 0.5—1.5 摩尔/摩尔的弱碱。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中使用相对于聚合物水泥中酸的数量为 0.8—1.2 摩尔/摩尔的弱碱。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中碱水溶液的浓度为 0.01—10N。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 还包括一个或多个水洗步骤。

12. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中不饱和聚合物通过二烯烃、二烯烃混合物或一种或多种二烯与可共聚的单体的混合物的阴离子型聚合来制备。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中可共聚的单体为苯乙烯和其它乙烯基芳烃。

14. 根据权利要求 12 的方法, 其中不饱和聚合物为苯乙烯和丁二烯和/或异戊二烯的嵌段共聚物。

15. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中氢化用含镍或钴的氢化催化剂进行。

16. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中氢化在氢分压 0.1—10 兆帕、氢化催化剂数量 0.001—10 克/公斤聚合物和温度 25—100 °C 下进行。

17. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中氢化聚合物通过加入抗氧化剂或其混合物来稳定。

从氢化的聚合物中除去氢化催化剂残留物的方法

技术领域

本发明涉及一种从氢化的聚合物中除去氢化催化剂残留物的方法。

背景技术

由于各种原因，常常用镍催化剂使不饱和的聚合物氢化。在聚合物中烯属双键的存在使它们易受氧的攻击以及产生光化辐射变质；烯属双键的饱和大大提高环境稳定性以及可改善颜色。例如，U.S. 3130237 公开了用某些钴络合物使不饱和化合物氢化。U.S. 3205218 公开了用镍或钴的化合物与某些钴反应物的络合物使烯属化合物的氢化。U.S. 3113986 涉及和公开了在某些金属醇盐与三烷基铝的反应产物存在下的氢化。U.S. 3595942 公开了用三烷基铝和金属醇盐或金属羧酸盐的反应产物使嵌段共聚物选择性氢化。最后，还有大量有关其他氢化催化剂的参考文献。

所有类型的氢化聚合物存在的一个共同问题是氢化后残留的催化剂残留物的有害影响。需要除去的金属残留物的数量高达5%(重量)。例如，镍使产物变色，并可能使聚合物变质。所以必需几乎完全除去它。

在除去催化剂残留物的现有技术中使用的一种典型方法是將聚合物的溶液或乳液(所谓聚合物水泥)与酸(通常为无机酸)的水溶液混合。例如，U.S. 4396761 公开了一种用以下步骤除去催化剂残留物的方法(现有技术)：用稀硫酸处理聚合物水泥；分离含水相；含聚合物相与新水蒸汽接触，以便驱出聚合物溶剂并使聚合物转变成聚合物屑。所述专利还公开了这样一种方法，其中用 α -羟基磺酸代替稀硫酸，以及其中将如此生成的聚合物屑进行热处理，以便除去 α -羟基磺酸残留物。

在 U.S. 3634549 中公开了稀盐酸和水的应用。

U.S. 4028485 公开了一种用以下步骤从氢化聚合物溶液中除去氢化催化剂残留物的方法：用无水酸处理，随后用无水碱中和，过滤。

U.S. 3756977 公开了用以下步骤从氢化聚合物中除去溶剂和催化剂：反应混合物与含少量酸的极性溶剂接触，随后将反应混合物倒入热水中，用共沸蒸馏法除去溶剂。

U.S. 4403074、3987006 和 3801520 公开了氢化聚合物的二氧化碳/水处理。

遗憾的是，现已发现，如此制备的氢化聚合物稍黄或在使用过程中变黄。据认为是由于残留的酸与后加入的抗氧化剂的相互作用引起的。但是，为了中和酸仅加入苏打或氨是低效率的，或者甚至还出现问题，由于在或低或高的 pH 值下抗氧化剂酯键可能水解，从而生成有色体。

发明内容

所以，本发明的一个目的是提供不变色的氢化聚合物。

我们已发现，可以制得基本上无色的氢化聚合物（黄指数不大于 15，按 ASTM E313-73 测量）。因此，我们提供了一种从氢化聚合物中除去氢化催化剂残留物的方法，所述的方法包括：

- (I) 在氢化催化剂存在下，在水不混溶的惰性液体中用氢源处理含有不饱和聚合物的聚合物水泥；
- (II) 步骤(I)的聚合物水泥与 pK_a 大于 1.5 (在 25℃ 水中测定) 的一种或多种弱酸水溶液接触；
- (III) 步骤(II)的聚合物水泥与 pK_a 小于 10.5 的一种或多种弱碱水溶液接触；以及
- (IV) 分离氢化的聚合物。

我们已发现，当氢化催化剂用以下方法从聚合物水泥中分离出来时，可生产基本上无色的氢化聚合物：用 pK_a (相对于水) 为 1.5 至约 7 的无机酸水溶液例如 SiO_2 或 CO_2 、优选 pK_a 为 4 至约 7 的无

机酸水溶液例如 NaH_2PO_4 处理聚合物水泥, 随后用 pKa 为约 7 至 10.5 的弱碱水溶液例如 NaHCO_3 处理。

本发明方法有两个实施方案。在一个实施方案中, 用酸水溶液和碱水溶液处理得到的含水相与有机相留在一起, 一直到最终分离为止。当费用考虑因素至少与产品质量一样重要时, 这一实施方案是理想的。在这一实施方案中, 优选使用相对高浓度的酸和碱。在另一实施方案中, 经处理的聚合物水泥进行沉降, 然后从含水层分离出来。这可在传统的沉降器中、在絮凝器中或通过任何其他设备做到。就这一优选的实施方案, 进一步描述了本发明。

酸水溶液的 pH 值为至少 4 至 7, 而碱水溶液的 pH 值可能至多 9—7。

酸的用量超过要除去的金属摩尔数量。浓度并不重要, 但通常 0.01—1 当量浓度的溶液是可接受的。优选的是, 使用 0.1—0.5N 浓度的酸水溶液。

与酸水溶液接触的聚合物水泥优选还与氧化剂接触。氧化剂可为在氮气中的氧气流。氮气中约 3%(摩尔)氧气是优选的。其他氧化剂例如过氧化物也可使用。

聚合物水泥与酸水溶液的混合也是重要的。叶片顶端速度大于约 5 米/秒的混合使水溶液与水泥之间产生充分地接触, 从而使金属有效地除去。当然, 也可使用除叶片以外的其他混合类型。例如, 在日本专利 No. 95064889 中公开的有联锁结构的旋转分散设备 (“CAVITRON” 或 “SUPRATRON”), 或任何装有搅拌叶片的容器型混合器、静态混合器、均质混合器和其他在 Perry 化学工程师手册第 19 章中描述的线性混合器。

聚合物水泥可按体积比 0.001—1.0 与酸水溶液接触。这一处理可进行一次, 或多次(正如已知是更有效的)。其目的是要除去氢化催化剂残留物, 一直到从毒物学或聚合物稳定性的观点看它的含量不再有害为止。所以这也与所使用的催化剂的性质有关。

其次, 用弱碱的水溶液处理聚合物水泥。在本发明中的弱碱为

上述无机酸的共轭碱。适合的弱碱的例子为 NaHCO_3 ，但也可使用 NaHSO_3 和/或 Na_2HPO_4 。

一般来说，用碱水溶液一次处理就足够了，虽然也可用碱水溶液两次或两次以上处理。所用的碱量与聚合物中残留的酸量有关。优选的是，每摩尔酸使用 0.5—1.5 摩尔、更优选 0.8—1.2 摩尔碱。此外，碱水溶液的浓度并不重要，0.01—10 当量浓度的溶液是可接受的，0.1—0.5 当量浓度的溶液是优选的。

除了用酸水溶液和碱水溶液处理外，还可采用一个或多个水洗步骤。或优选以这里描述的方式除去如此生成的每一水层。

假设酸水溶液和/或碱水溶液的小液滴仍夹带在聚合物水泥中，从而引起回收的聚合物变黄。在本方法中，这些液滴仍然存在。但是，不论弱酸或者弱碱都不足以使加入的抗氧化剂反应。

使用弱酸和弱碱组合的另一优点是不需要用特殊等级钢作反应容器，或者在已使用特殊等级钢的情况下可放松对温度的限制。后者有利于加工更浓的聚合物水泥(它本来太粘稠)，从而使费用相当大的下降。

就任何不饱和的聚合物氢化来说，都可使用本发明的方法。本发明的聚合物优选为二烯烃、二烯烃混合物或一种或多种二烯烃与可共聚的单体例如苯乙烯和其他乙烯基芳烃的混合物的阴离子型聚合得到的聚合物。基于苯乙烯和丁二烯和/或异戊二烯的嵌段共聚物具有特别的商业意义。这些嵌段共聚物具有热塑性弹性体性质。

通过阴离子型聚合然后氢化制得的聚合物通常在聚合的溶液或悬浮液(所谓聚合物水泥)中氢化。所以，这样的聚合物水泥含有在阴离子型聚合物中使用的金属离子，常常有高浓度。但是，本发明的方法还成功地除去所述的金属残留物。

适用于本发明的聚合物氢化催化剂上面已提到。例如，它们包括醇镍或羧酸镍，例如用烷基铝化合物还原的 2-乙基-1-己酸盐。这些氢化催化剂例如在 U.S. 3700633 和 3700748 中公开。

氢化可在氢分压 0.1—10 兆帕下进行。更典型的是，氢分压为 0.7—8.3 兆帕。氢化催化剂的用量在 0.001—10 克/公斤聚合物之间变化。氢化在 25—100℃ 下进行。在这样的条件下氢化的时间通常为 0.1—4 小时，最初的烯属不饱和性达到 90%以上氢化。

氢化的聚合物通常通过加入抗氧化剂或其混合物来稳定。常常使用磷基稳定剂与空间阻碍的苯酚稳定剂组合，例如在日本专利 No. 94055772 中公开的，或者使用苯酚稳定剂的组合，例如在日本专利 No. 94078376 中公开的。

最后，氢化的聚合物可用各种技术来分离和回收。聚合物可用 U.S. 3202647 或 EP 专利申请书 731111 公开的技术；使用 U.S. 380415 和 3968003 中公开的旋风分离器；或例如使用日本专利 No. 91049281 中公开的去挥发挤塑机(排气式挤塑机)以碎屑的形式分离。

具体实施方式

用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物进行实验，所述的嵌段共聚物有 68%(重量)丁二烯单体和 32%(重量)苯乙烯单体，其聚苯乙烯相当的分子量为 280000。共聚物在环己烷溶液中制备，使用仲丁基锂作为引发剂，依次加入苯乙烯和丁二烯单体以便实现三嵌段聚合。聚合完成以后，加入甲醇中止聚合。

最后的聚合物水泥含有 9%(重量)聚合物和 44ppmw 锂。

使用将 2-乙基-1-己酸镍与三乙基铝以铝/镍摩尔比 2.2:1 加到聚合物水泥中反应制备的催化剂进行氢化，镍为 250—450ppmw。氢分压对聚合物水泥作用 3.5 小时。氢化完成以后，将聚合物水泥保持在氮气覆盖下，然后在不同的条件下将 1.5—2.5 公斤聚合物水泥样进行萃取来说明本发明。

萃取在 5 升玻璃萃取器中进行。萃取器装有两个盘式混合器，每个有 6 个直径 6.25 厘米的平叶片，而在萃取器内周边每 90 度有 1.27 厘米挡板，共 4 个。在萃取过程中，在不同温度下压力都维持在 0.2 兆帕以下。将酸溶液与聚合物水泥的体积比为 0.8:1 的

酸溶液加到聚合物水泥中。立刻启动混合器，将各组分在 820 转/分下混合 30 分钟。将氮气中 3%(体积)的氧气以 2—4 升/小时的速率通过浆液鼓泡。80 分钟后停止混合器和氧/氮加入，并将物料进行相分离 20 分钟。最后从萃取器中排出含水相。然后取聚合物水泥样。

在本发明的方法中，加入少量碱水溶液重复这一过程。

用感应耦合等离子体/质子光谱(ICP/MS)测定聚合物中的镍数量。下表列出在除去催化剂残留物中使用的酸和碱以及酸洗涤前后镍的浓度。所有 ppm 数值都按聚合物干重计。在加入适合的抗氧化剂和通过水蒸汽汽提回收聚合物屑以后测定黄色指数。

表

实施例	酸	碱	温度 ℃	洗涤前镍 含量 ppm	洗涤后镍 含量 ppm	黄色 指数
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 (aq)	NaHCO ₃	90	461	33	15
G	CO ₂ (aq)		74	—	—	16

实施例 A、B 和 G 为对比例，或者使用过强的酸(A、B)，或者不用弱碱处理(G)。

从表中可以看出，用一段萃取法本发明的实施例，样品 C、D、E 和 F、特别是样品 C、D 和 E 得到可接受的催化剂残留物脱除以及可接受的黄色指数。