

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202391199** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.07.21

(51) Int. Cl. *C08G 73/02* (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.10.22

(54) **ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОКСАЗОЛИНА С УЧЕТОМ НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРЕНИЯ**

(31) 17/076,955

(72) Изобретатель:

(32) 2020.10.22

Варнелл Дэниел Ф. (US)

(33) US

(74) Представитель:

(86) PCT/US2021/071985

**Веселицкий М.Б., Кузенкова Н.В.,
Каксис Р.А., Белоусов Ю.В., Куликов
А.В., Кузнецова Е.В., Соколов Р.А.,
Кузнецова Т.В. (RU)**

(87) WO 2022/087627 2022.04.28

(71) Заявитель:

**СОЛЕНИС ТЕКНОЛОДЖИЗ
КЕЙМЭН, Л.П. (CN)**

(57) В изобретении описаны способы очистки растворов полимеров. В частности, способ обеспечивает возможность отделения примесей от раствора полимера на основе оксазолина путем повышения температуры раствора полимера до превышающей его нижнюю критическую температуру растворения (НКТР), при этом происходит разделение на обогащенную водой фазу и обогащенную полимером фазу. Затем фазы разделяют и обогащенная полимером фаза содержит меньшее количество примесей, чем до проведения разделения.

202391199

A1

A1

202391199

ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОКСАЗОЛИНА С УЧЕТОМ НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРЕНИЯ

5

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение в целом относится к способам очистки растворов полимеров. В частности, способ обеспечивает возможность отделения примесей от растворов полимеров на основе оксазолина путем повышения температуры раствора полимера до превышающей его нижнюю критическую температуру растворения (НКТР), при этом происходит разделение фаз вода/полимер и удаление примесей из содержащей полимер фазы.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Для получения разрешения контролирующего органа на использование полимеров и для того, чтобы они являлись безопасными для использования в случаях соприкосновения с продуктами питания, например при их использовании в некоторых сортах бумаги, может потребоваться их очистка. Необходимы недорогостоящие средства удаления примесей, таких как оставшиеся мономеры, инициаторы, технологические вспомогательные средства и материалы, которые могут образоваться из таких примесей, такие как гидролизованные мономеры. Это необходимо в случае многих полимеров, использующихся в разных отраслях промышленности, для которых требуется разрешение контролирующего органа, таких как оксазолины. Одним таким полимером на основе оксазолина является поли-2-этил-2-оксазолин (ПЭОКС), который можно использовать, например, в клеях или в фармацевтике или в промышленности. Однако растворы полимеров могут содержать примеси, такие как оставшиеся мономеры и олигомеры, инициаторы, технологические вспомогательные средства и неполимерные материалы. Необходимо удаление таких примесей.

30 Одним случаем использования оксазолинов, таких как ПЭОКС, является их использование в качестве добавки для бумаги, предназначенной для улучшения адгезии изображений, напечатанных с помощью печатных машин Hewlett Packard (HP) Indigo™. Добавку наносят на бумагу, которую затем сушат. Поскольку оксазолины могут легко выделяться из бумаги, для получения

разрешения контролирующего органа концентрации примесей должны являться низкими, т. е. концентрации должны являться такими, что они являются безопасными для случаев использования бумаги, включающих соприкосновение с продуктами питания, или, например, соответствующими для получения разрешения Европейского BfR (Федеральный институт оценки рисков) или FDA (Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов) США. Поэтому, необходимо получить водный раствор полимера на основе оксазолина или сухой продукт, обладающий концентрациями примесей, которые ниже, чем вызывающие озабоченность в промышленности.

10 Так, например, ПЭОКС обычно получают путем катионной полимеризацией этилоксазолина с раскрытием цикла. Методика полимеризации обеспечивает получение ПЭОКС, обладающего узким молекулярно-массовым распределением. Его также можно получить в виде полидисперсной смеси, содержащей материалы, обладающие разными молекулярными массами. Примером такого материала является выпускающийся фирмой Polymer Chemistry Innovations под торговым названием Aquazol[®]. ПЭОКС обладает нижней критической температурой растворения (НКТР) в случае состава, отличающегося узким и широким молекулярно-массовым распределением. Значение НКТР может изменяться при изменении молекулярной массы, причем композиции, обладающие более низкой средней молекулярной массой, обладают более низкими значениями НКТР.

Химия и характеристики НКТР оксазолинов, таких как ПЭОКС, описаны в публикации R. Hoogenboom (2009), "Poly(2-oxazoline)s: A polymer class with numerous potential applications", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (43), pp. 7978-7994, и в диссертационной работе Ayanna Bernard, Georgia Institute of Technology, 2008, "Molecular Modeling of Poly(2-ethyl-2-oxazoline)".

Гравитационное разделение представляет собой методику, использующуюся в химической промышленности для разделения жидкостей, обладающих разной плотностью, например, для отделения масла от воды. Однако в случае раствора полимера, в соответствии с определением раствора, не существует разницы удельных масс, с помощью которой можно удалить примеси, такие как указанные выше. В случае растворов полимеров очистку от обладающих низкой молекулярной массой соединений и иногда олигомеров проводят путем выпаривания примесей или путем использования некоторого

типа методики мембранного фильтрования, при этом происходит разделение на основании размера молекул, а не их растворимости.

5 Методики, в которых необходимо использование высоких температур (отгонка с паром), могут являться неэффективными или невыполнимыми. Так, например, содержащиеся в ПЭОКС примеси, такие как избыточное количество олигомеров, невозможно удалить путем нагревания. Так, например, мономер обладает температурой кипения, равной примерно 128°C.

10 При использовании методики мембранного фильтрования необходимо специальное оборудование и поэтому ее использование в производстве является ограниченным. Сохраняется необходимость разработки альтернативных способов очистки и, в частности, удаления из полимеров неполимерных материалов, нелетучих компонентов или олигомеров.

15 В другой известной методике очистки в качестве альтернативы отгонке с паром для разделения растворов полимеров используют высокое давление при НКТР. Эта методика включает использование смеси растворителей, таких как гексан и пентан, для обеспечения разделения фаз раствора сополимера этилена с пропиленом. Использовали и другие методики для выделения и очистки растворимых в воде полифосфазенов. Однако проведение методики приводило к получению "липкой массы" полимера, с которой сливали жидкую фазу.

20 Постоянно необходимы эффективные и более простые средства очистки, поскольку при использовании обычных средств удаления таких примесей могут потребоваться изменения условий проведения полимеризации или могут потребоваться некоторые методики разделения, такие как мембранное фильтрование.

25 КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу очистки водного раствора полимера, содержащего один или большее количество неполимерных материалов. В частности, предоставляют водный раствор полимера на основе оксазолина, содержащий один или большее количество неполимерных
30 материалов, и где полимер на основе оксазолина обладает среднemasсовой молекулярной массой, равной более 5000. Температуру водного раствора полимера повышают от первой температуры до второй температуры, которая превышает НКТР. НКТР обеспечена, когда происходит разделение водного раствора полимера на водную фазу и содержащую полимер фазу. В отличие от

других материалов, если температура раствора полимера на основе оксазолина повышается до превышающей НКТР, содержащая полимер фаза остается смесью полимера и воды и при соответствующей температуре может оставаться текучей смесью. Водную фазу отделяют от содержащей полимер фазы в момент времени, когда часть примесей остается в водной фазе. После разделения водной и содержащей полимер фаз содержащую полимер фазу охлаждают до обеспечения раствора, содержащего растворенный полимер. Процедуру нагревания содержащей полимер фазы до температуры, превышающей его НКТР, последующего разделения водной и содержащей полимер фаз и охлаждения можно повторять столько раз, сколько необходимо. Каждый раз в водной фазе остается дополнительное количество примесей.

Настоящее изобретение также относится к способу очистки поли-2-этилоксазолина (ПЭОКС). Способ включает предоставление водного раствора, содержащего одну или большее количество примесей и ПЭОКС. Температуру водного раствора повышают от первой температуры до второй температуры, превышающей НКТР, при этом происходит разделение водного раствора на более легкую обогащенную водой фазу и более плотную мутную обогащенную полимером фазу. Обогащенную полимером фазу отделяют от менее плотной водной фазы. Более легкая водная фаза содержит более существенную долю примесей. После разделения фаз обогащенную полимером фазу можно использовать без обработки, высушить или разбавить. Процедуру разделения можно провести столько раз, сколько необходимо.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Приведенное ниже подробное описание по существу является лишь иллюстративным и не предназначено для ограничения настоящего изобретения или практического осуществления и применения настоящего изобретения. Кроме того, не следует ограничиваться никакими теоретическими соображениями, приведенными в предшествующем описании уровня техники или последующем подробном описании.

В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, используют нижнюю критическую температуру растворения (НКТР) раствора полимера для получения более простого и менее дорогостоящего способа очистки, разделения и уменьшения количества химических примесей, содержащихся в полимере.

Некоторые полимеры, находящиеся в виде водного раствора, обладают так называемой нижней критической температурой растворения (НКТР). Это справедливо для раствора полимеров на основе оксазолина, такого как поли-2-этилоксазолин (ПЭОКС), в воде. НКТР означает, что при повышении температуры водного раствора полимер становится менее растворимым. После обеспечения НКТР происходит разделение водного раствора полимера на мутную более плотную полимерную фазу и более легкую водную фазу, содержащую незначительное количество полимера.

Существует небольшое количество полимеров, обладающих НКТР. Еще меньшее количество полимеров обладают НКТР в водном растворе, которую можно быстро и легко обеспечить. Оксазолины, такие как ПЭОКС, представляют собой такие полимеры, которые растворимы в воде при комнатной температуре и затем при нагревании водного раствора становятся нерастворимыми. ПЭОКС обладает НКТР, равной примерно 60°C, однако она изменяется при изменении молекулярной массы.

Согласно изобретению было обнаружено, что водные растворы полимеров на основе оксазолина, обладающие НКТР, можно очистить путем повышения температуры водного раствора полимера до его НКТР, при этом образуются две фазы, более плотная фаза, обогащенная полимером на основе оксазолина, и водная или более легкая фаза, содержащая большое количество примесей и незначительное количество полимера на основе оксазолина или не содержащая его, и разделения двух фаз. Обогащенная полимером фаза однозначно все еще содержит существенную долю воды и при определенных температурах остается текучей и обладает такой вязкостью, что фазу можно перекачать через линию или трубопровод.

В некоторых вариантах осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, предоставляют раствор полимера, содержащий воду и полимер на основе оксазолина, где полимер на основе оксазолина обладает среднемассовой молекулярной массой, равной более примерно 5000 г/моль, и где раствор полимера содержит одну или большее количество примесей.

Температуру раствора полимера повышают от первой температуры до второй температуры, которая превышает НКТР, при этом происходит разделение водного раствора полимера на водную или содержащую воду фазу и более плотную обогащенную полимером фазу. разделение двух фаз происходит быстро

просто под действием силы тяжести или его проводят по методикам центрифугирования, известным в промышленности. Благоприятным является то, что более легкая водная фаза, содержащая более существенную часть воды, также содержит пропорционально более существенное количество примесей.

5 После разделения двух фаз содержащую полимер фазу можно высушить, разбавить или использовать без обработки.

Более плотную обогащенную полимером фазу можно охладить до температуры ниже НКТР полимера, при этом полимер повторно растворяется и переходит в раствор. Способ, включающий нагревание, разделение и
10 охлаждение содержащего растворившийся полимер раствора, можно повторить для дополнительного уменьшения содержания примесей. Содержащую полимер фазу можно охладить естественным образом, искусственным образом или путем добавления воды к содержащей полимер фазе.

В некоторых вариантах осуществления способа, предлагаемого в
15 настоящем изобретении, раствор полимера на основе оксазолина нагревают при температуре, превышающей НКТР, где обогащенная полимером фаза все еще обладает существенным содержанием воды и остается текучей. Соответствующий выбор температуры является критически важным. В одном варианте осуществления настоящего изобретения обогащенная полимером фаза
20 содержит воду и ПЭОКС.

В одном варианте осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, раствором полимера на основе оксазолина является раствор ПЭОКС и он обладает НКТР, и его нагревают до температуры, находящейся в диапазоне от примерно 65 до 85°C, температура может быть равна от примерно
25 70 до примерно 85°C и она может быть равна от примерно 75 до примерно 83°C. Согласно изобретению было обнаружено, что, если температура раствора полимера становится слишком высокой, то перекачивание или отделение обогащенной полимером фазы от водной фазы становится более затруднительным. Существует оптимальный диапазон температуры между
30 температурой, при которой обеспечены легкое перекачивание или способность обогащенной полимером фазы течь, и температурой, при которой обеспечена соответствующая степень разделения, которая соответствует концентрации полимера в обогащенной полимером фазе.

В другом варианте осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, вязкость обогащенной полимером фазы составляет от 10 до 2000 сП или от 30 до 1000 сП.

5 В некоторых вариантах осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, среднемассовая молекулярная масса полимера равна более примерно 50000 г/моль и необязательно более примерно 200000 г/моль.

В одном варианте осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, процедуру отделения обогащенной полимером фазы от водной или содержащей воду фазы можно провести в одноступенчатом реакторе.

10 В других вариантах осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, обогащенную полимером фазу можно перекачать в отдельный сосуд для непосредственного использования или для дополнительной очистки.

В других вариантах осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, обогащенную полимером фазу можно отделить от водной или содержащей воду фазы с помощью процедуры с использованием непрерывного потока, где обогащенная полимером фаза проходит через оборудование, предназначенное для разделения фаз, такое как предназначенное для отделения масла от воды. Специалистам, которым известны методики гравитационного разделения масляной и водной фаз, известно оборудование, подходящее для осуществления способа разделения.

20 В других вариантах осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, раствор полимера предоставляют в виде непрерывного потока сырья.

В некоторых вариантах осуществления способа раствор полимера дополнительно содержит растворимую в воде соль алюминия.

В других вариантах осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, полное количество примесей уменьшено более, чем на 50 мас.%, в пересчете на начальное выраженное в мас.% количество полимера в растворе полимера, оно может быть уменьшено более, чем на 65 мас.%, и оно может быть уменьшено более, чем на 84 мас.% в пересчете массу полимера в растворе.

30 В некоторых вариантах осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, примеси включают оставшиеся мономеры и олигомеры, инициаторы, технологические вспомогательные средства и неполимерные материалы.

В других вариантах осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, полимером на основе оксазолина является ПЭОКС и примесью являются оставшиеся олигомеры. Наличие олигомеров вызывает большую озабоченность контролирующих органов в случае соприкосновения полимеров с продуктами питания. Как отмечено выше, при отделении олигомеров от ПЭОКС 5 путем их испарения или выпаривания возникают затруднения. Кроме того, олигомеры чрезвычайно сходны с полимером. Поэтому неожиданным оказалось то, что способ, предлагаемый в настоящем изобретении, является эффективным для уменьшения содержания олигомеров в полимере.

10 В других вариантах осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, содержание олигомеров в растворе полимера, выраженное в мас.%, уменьшено более, чем на 50 мас.% в пересчете на начальное выраженное в мас.% содержание ПЭОКС в растворе полимера, оно может быть уменьшено более, чем на 65%, и оно может быть уменьшено более, чем на 72 мас.%, и оно 15 может быть уменьшено более, чем на 72 мас.%, и оно может быть уменьшено более, чем на 80 мас.% в пересчете на массу полимера в растворе.

В некоторых вариантах осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, температуру выбирают таким образом, что обогащенная полимером фаза все еще является свободнотекучей, но при этом обеспечена 20 необходимая очистка. В случае использования ПЭОКС такая температура проведения разделения равна от 65 до 85°C или от 70 до 85°C, или от 75 до 83°C. При повышении температуры увеличивается степень разделения, однако увеличивается вязкость обогащенной полимером фазы. Поэтому существует оптимальной диапазон температуры. Содержание твердых веществ в исходном 25 растворе до нагревания выше НКТР выбирают таким образом, что при проведении способа можно получить обогащенную полимером фазу, обладающую более высокой концентрацией ПЭОКС, чем его концентрация в исходном растворе, используемом в способе. При уменьшении исходного содержания твердых веществ увеличивается степень очистки. Так, например, в 30 случае исходного раствора полимера, обладающего содержанием твердых веществ, составляющим 5%, содержание твердых веществ можно увеличить до 20% с использованием температуры проведения способа, равной примерно 80°C.

В некоторых вариантах осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, после разделения фаз, на водную фазу и обогащенной

полимером фазу, наблюдается уменьшение количества примесей в обогащенной полимером фазе, составляющее вплоть до примерно 50%, оно может составлять примерно 65% и может составлять примерно 72%, и может составлять примерно 84% в пересчете на начальное количество примесей в растворе полимера, в пересчете на выраженное в мас.% содержание полимера.

Согласно изобретению также было обнаружено, что верхняя водная или более легкая фаза, содержит количество примесей, пропорциональное отношению выраженных в процентах объемов двух фаз. Поэтому обогащенная полимером фаза, безусловно, будет содержать меньшее количество примесей, чем исходное, и пропорционально меньшее количество примесей в пересчете на содержание полимера. Примеси могут включать оставшиеся мономеры и олигомеры, инициаторы, технологические вспомогательные средства и неполимерные материалы.

Неожиданным результатом, полученным при проведении способа, предлагаемого в настоящем изобретении, оказалось влияние температуры на разделение фаз водного раствора оксазолина и легкость разделения фаз. Согласно изобретению обнаружено, что степень повышения температуры выше НКТР улучшает степень отделения полимера или более плотной обогащенной полимером фазы от более легкой или обогащенной водой фазы. Это означает, что увеличивается количество водной фазы и увеличивается концентрация полимера в содержащей полимер фазе. ПЭОКС, использующийся в исследованиях, описанных ниже в настоящем изобретении, не осаждается с образованием чистой или даже высококонцентрированной содержащей полимер фазы, а образует содержащую полимер фазу, обладающую определенной концентрацией, отделенную от водной фазы, которая содержит незначительное количество полимера или не содержит полимер. Концентрация полимера в обогащенной полимером фазе, а также вязкость отделенной фазы изменяется при изменении температуры проведения разделения.

ПРИМЕРЫ

Методики исследования

Содержание твердых веществ определяли с использованием весов для определения влажности, выпускающихся фирмой Mettler Toledo или Ohaus. Также можно использовать другие стандартные методики, такие как нагревание в сушильном шкафу при 100°C до прекращения уменьшения массы. В идеальном

случае при исследования образцов полимеров количество исследуемого образца должно являться небольшим, например, 0,1 г, для предотвращения захвата воды.

Молекулярная масса полимеров

5 Значения молекулярной массы исходных полимеров были предоставлены поставщиком. Их также дополнительно определяли с помощью эксклюзионной хроматографии.

10 Остаточные содержания мономера - 2-этил-2-оксазолина (ЭОКС) и N-(2-гидроксиэтил)пропенамида (NHEP) в исходном полимере и в разных слоях, полученных с помощью способа, предлагаемого в настоящем изобретении, определяли с помощью газовой хроматографии (ГХ) в комбинации с анализом с помощью масс-спектропии. Количественную оценку проводили с использованием набора образцов, содержащих известные количества, с использованием ацетона в качестве растворителя. 0,1 Грамм (г) образца помещали в мерную колбу и затем добавляли ацетон до метки, соответствующей 15 10 миллилитрам (мл). Инъектируемый объем был равен 1 микролитр (мкл). Температура на входе была равна 235°C. Начальная температура печи газового хроматографа была равна 50°C и ее повышали до 220°C со скоростью, равной 30°C/мин. Температура линии соединения с масс-спектрометром и источника ионизации была равна 280°C. Значения определяли по площадям пиков.

20 Остаточное содержание олигомеров

Содержание олигомеров определяли с помощью эксклюзионной хроматографии. Подвижной фазой являлся тетрагидрофуран, скорость потока была равна 0,8 мл/мин, температура колонки была равна 40°C и калибровку проводили с использованием стандартов полиэтиленгликоля. Концентрация образцов была равна 1 миллиграмм/миллилитр (мг/мл) и инъектируемый объем 25 был равен 50 микролитров (мкл). Содержание олигомеров определяли, как содержание ПЭОКС, обладающего молекулярной массой, равной менее 1000 г/моль, при исключении других обладающих низкой молекулярной массой соединений.

30 Пример 1

Готовили 100 частей 20% раствора ПЭОКС, обладающего среднемассовой молекулярной массой, равной 500000, в воде. Раствор нагревали до 45°C. К раствору при перемешивании, добавляли 100 частей воды, обладающей

температурой, равной 80°C, и получали 10% раствор. При перемешивании температуру смеси повышали до равной 67,3°C, которая превышала НКТР. Перемешивание прекращали и получали два расслоившиеся фазы. Из двух слоев отбирали образцы. Нижним слоем являлась обогащенная полимером фаза и верхним слоем являлась в основном вода с примесями. Оба слоя обладали высокой текучестью и низкой вязкостью. Обогащенную полимером фазу отбирали и способ повторяли, однако температура проведения разделения (НКТР) была равна 80°C. При 80°C нижний слой явно обладал более высокой вязкостью, чем в случае проведения разделения при 67,3°C. Нижний слой все еще являлся текучим и его можно было откачать. Способ повторяли третий раз при температуре проведения разделения, равной 90°C. Находящийся в нижнем слое полимер представлял собой липкое пастообразное вещество и оба слоя не являлись прозрачными. Во всех случаях нижняя фаза была обогащена полимером и верхняя фаза практически полностью состояла из воды. В приведенной ниже таблице 1 представлено сопоставление характеристик двух слоев.

Таблица 1

| Температура разделения, °C | Содержание твердых веществ в нижней фазе | Концентрация мономера в нижней фазе (мкг/г) | Отношение концентрации мономера к содержанию твердых веществ в нижней фазе | Концентрация мономера в верхней фазе | Концентрация NНЕР* в нижней фазе | Отношение концентрации NНЕР к содержанию твердых веществ в нижней фазе | Концентрация NНЕР в верхней фазе |
|----------------------------|--|---|--|--------------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|
| 67,3 | 16,9% | <0,55 | <3,3 | 0,88 | 29,88 | 177 | 35,5 |
| 80 | 27,7% | 0,61 | 2,2 | 0,77 | 34,75 | 125 | 35,5 |
| 90 | 33,7% | 0,63 | 1,9 | 0,74 | 31,23 | 93 | 37,0 |
| Исходный полимер | 20% раствор | 1,73 | 8,6 | | 60,38 | 286 | |

*NНЕР = N-(2-гидроксиэтил)пропенамид

20 Все концентрации указаны в мкг/г

При условии, что происходило превосходное разделение слоев, степень очистки, которая представляет собой выраженное в % уменьшение содержания мономера и NНЕР, при разных температурах являлась такой, как указано в таблице 2.

Таблица 2 - Уменьшение содержания мономера и NHER, %

| Температура | Уменьшение содержания мономера, % | Уменьшение содержания NHER, % |
|-------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 67,3 | >62 | 51 |
| 80 | 74 | 57 |
| 90 | 78 | 67 |

Уменьшения содержания указаны в мас.%.
5

Кроме того, в этом примере обнаружено, что объем водной фазы и обогащенной полимером фазы изменяется при изменении температуры. Это отражено содержанием твердых полимерных веществ в двух фазах и дополнительным обнаружением того, что в верхней водной фазе не содержался полимер или содержалось его крайне незначительное количество. Установлено, что степень очистки является пропорциональной объему двух фаз.

10 В этом исследовании установлено, что вязкость обогащенной полимером фазы изменяется при изменении температуры проведения разделения. В этом отношении, результаты, полученные с помощью методик гравитационного разделения, существенным образом зависят от вязкости двух фаз. Поэтому при разделении существует оптимальная температура, зависящая от полимера.
15 Следует отметить, что исходный образец полимера практически полностью являлся полимером, содержащим незначительное количество примесей, и, таким образом, твердые вещества, содержащиеся в нижней фазе, практически полностью представляли собой полимер.

Пример 2 - Изменение значений концентрации

20 Готовили 20% раствор ПЭОКС, обладающего среднемассовой молекулярной массой, равной 500000, в воде. В сосуд добавляли 100 частей кипящей воды. Затем при непрерывном перемешивании в сосуд добавляли 144,2 г 20% раствора полимера. При перемешивании проводили нагревание для повышения температуры смеси до 80°C. Концентрация полимера после
25 добавления в сосуд составляла 11,8%. Перемешивание прекращали и получали две фазы или два слоя, водный слой, обогащенный водой, и обогащенный полимером слой. Через 3 мин верхний водный слой удаляли из сосуда, обогащенный полимером слой или фазу оставляли в сосуде. Продолжительность разделения может меняться в зависимости от размера порции, используемой
30 при проведении способа. Способ повторяли, однако количества регулировали таким образом, что концентрация полимера составляла 7,9%. Способ повторяли

третий раз, при этом концентрация полимера составляла 5,0%. В каждом случае при прекращении перемешивания происходило разделение фаз или слоев.

Обнаружено, что объем отделенного верхнего водного слоя зависит от содержания твердых веществ в исходном растворе. Неожиданно обнаружено, что концентрация твердых веществ в обогащенной полимером фазе остается примерно одинаковой независимо от полного исходного содержания полимерных твердых веществ. Кроме того, обнаружено, что содержание твердых веществ в обогащенной полимером фазе зависит от температуры, а не от исходного содержания твердых веществ. Приведенные в таблице 3 результаты показывают, что лучшую очистку можно обеспечить путем проведения способа один раз, начиная с использования раствора, обладающего более низким содержанием твердых веществ.

Таблица 3

| Исходное количество твердых веществ | Количество о верхней водной фазы | Количество о нижней фазы | Количество твердых веществ в нижней фазе | Количество твердых веществ в нижней фазе, % от исходного количества* | Рассчитанное уменьшение количества примесей |
|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|--|--|---|
| 11,8 | 51,2% | 48,8% | 24,4% | 101% | 51,2% |
| 7,9 | 64,8% | 35,2% | 23,3% | 104% | 64,8% |
| 5,0 | 80,0% | 20,0% | 24,4% | 101% | 80,0% |

*Незначительные увеличения количеств до превышающих 100% вызваны потерями воды вследствие испарения в ходе проведения способов. Тенденция полученных результатов никоим образом не изменяется вследствие таких незначительных потерь. После разделения двух фаз определяли содержания твердых веществ во всех верхних и во всех нижних фазах.

В этом и других примерах в ходе проведения способа обнаружено, что существует область, находящаяся между фазами, где затруднительно различить границу двух фаз. В настоящем эксперименте эта область являлась небольшой и в области, где граница разделения не являлась явной, небольшую часть образца отбирали, как часть верхней или водной фазы, а не как часть обогащенной полимером нижней фазы.

Пример 3 - Добавление алюминия

Готовили водный раствор полимера с использованием 4,51% ПЭОКС, обладающего среднемассовой молекулярной массой, равной 500000, и 1,43% сульфата алюминия. Раствор полимера при непрерывном перемешивании нагревали в сосуде до 80°C. После обеспечения температуры, равной 80°C,

перемешивание прекращали и получали две фазы или два слоя, водный слой, обогащенный водой, и обогащенный полимером слой. Слои разделяли.

Количество верхнего водного слоя составляло 79,08 мас.% и количество нижнего обогащенного полимером слоя составляло 20,92 мас.%. В исследовании 5 показано, что сравнимое разделение обеспечено с использованием образца, содержащего 5% ПЭОКС, где выраженные в мас.% количества слоев составляли 76,09 мас.% и 23,91 мас.%. Как показано в примерах 1 и 2, степень очистки примерно равна отношению масс слоев. Добавление алюминия увеличивает выраженное в процентах относительное содержание примесей в верхнем водном 10 слое и поэтому улучшена эффективность отделения оставшегося мономера от полимера. Показано, что добавление алюминия понижает НКТР растворов ПЭОКС.

Пример 4 - Многократное разделение

Готовили 200 г образца 10% раствора полимера в воде с использованием 15 ПЭОКС, обладающего среднемассовой молекулярной массой, равной 500000. Образец при непрерывном перемешивании нагревали в сосуде до 80,8°C и затем перемешивание прекращали и получали две фазы или два слоя, водный слой, обогащенный водой, и обогащенный полимером слой. Удаляли 97,8 г верхнего 20 обогащенного водой слоя. Верхний водный слой и нижний обогащенный полимером слой анализировали для определения концентраций мономера и ННЕР. Удаляли 97,9 г водной фазы и ее заменяли на такое же количество воды. При добавлении воды и охлаждения обогащенной полимером фазы образец становился прозрачным. температуру этого образца повышали до 86°C, при этом 25 после прекращения перемешивания повторно получали две фазы или два слоя. Слои разделяли и анализировали для определения концентраций мономера и ННЕР. В таблице 4 приведены результаты для содержания твердых веществ и остаточных содержаний.

Таблица 4

| Температура разделения (°C) | Содержание твердых веществ в нижней фазе | Концентрация мономера в нижней фазе (мкг/г) | Отношение концентрации мономера к содержанию твердых веществ в нижней фазе | Концентрация мономера в верхней фазе | Концентрация ННЕР* в нижней фазе | Отношение концентрации ННЕР к содержанию твердых веществ в нижней фазе | Концентрация ННЕР в верхней фазе |
|-----------------------------|--|---|--|--------------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|
| № 1, 80,8 | 24,8 | 0,61 | 2,45 | 0,70 | 33,69 | 135 | 31,8 |
| № 2, 86,0 | 33,2 | <0,55 | <1,66 | <0,55 | 15,70 | 47 | 16,15 |
| Исходный полимер | 20% раствор | 1,73 | 8,6 | | 60,38 | 286 | |

*NHEP = N-(2-гидроксиэтил)пропенамид

Все концентрации указаны в мкг/г, также известные, как част./млн, и являются массовыми

5 Эти результаты показывают, что содержание оставшегося мономера уменьшается на 72% после проведения первого разделения при 80,8°C. После проведения второго разделения содержание оставшегося мономера уменьшается более, чем на 80,7%, по сравнению с его концентрацией в исходном растворе полимера. В этот момент достигнут предел обнаружения при проведении
10 анализа. После проведения второго разделения содержание NHEP составляло на 84% меньше, чем в исходном полимере. В этом примере показано, что способ очистки можно повторять и неожиданно оказалось, что он все еще является чрезвычайно эффективным для уменьшения содержания примесей, все еще содержащихся в продукте.

15 Пример 5 - Олигомеры

Готовили 5% раствор ПЭОКС, обладающего среднемассовой молекулярной массой, равной 500000, в воде, как это описано выше. При непрерывном перемешивании раствор нагревали до 80°C. Перемешивание прекращали и происходило разделение раствора на верхнюю или находящуюся сверху водную
20 фазу или слой и нижнюю обогащенную полимером фазу или слой. Из нижнего обогащенного полимером слоя отбирали 25 об.% образца. Исходный раствор до проведения разделения и нижнюю обогащенную полимером фазу, полученную после разделения, анализировали для определения количества оставшихся олигомеров, содержащихся в образце. Содержание оставшихся олигомеров
25 определяли, как содержание молекул полимера, обладающих молекулярной массой, равной менее 1000 г/моль. В исследовании показано, что содержание олигомеров в исходном растворе, выраженная в процентах от полного содержания твердых веществ, составляла 514 частей на миллион (част./млн).
30 Содержание олигомеров в нижнем собранном или обогащенном полимером слое, выраженная в процентах от полного содержания твердых веществ, составляла 147 част./млн. Результаты показывают, что содержание олигомеров уменьшается примерно на 71%. Неожиданно оказалось, что способ обеспечивает уменьшение концентрации олигомеров. Можно заключить, что значительное количество олигомеров не отделяется от полимера при повышении температуры до 80°C,

таким образом, неожиданно обнаружено, что способ, предлагаемый в настоящем изобретении, можно применять для уменьшения концентраций олигомеров в готовом очищенном полимере.

Хотя в приведенном выше подробном описании представлен по меньшей мере один типичный вариант осуществления, следует понимать, что существует большое количество модификаций. Следует понимать, что типичный вариант осуществления или типичные варианты осуществления являются лишь примерами и они не предназначены для какого-либо ограничения объема, применимости или конфигурации настоящего изобретения. С помощью приведенного выше подробного описания специалистам в данной области техники скорее предоставлена подходящая схема выполнения типичного варианта осуществления. Следует понимать, что в функции и расположение элементов, описанных в типичном варианте осуществления, можно внести различные изменения без отклонения от объема настоящего изобретения, приведенного в пунктах прилагаемой формуле изобретения и их допустимых эквивалентах.

Вся литература, цитированная выше в настоящей заявке, включая книги, патенты, опубликованные заявки, статьи в журналах и другие публикации, во всей своей полноте включена в настоящее изобретение в качестве ссылки.

ПЕРВОНАЧАЛЬНАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ очистки раствора полимера, включающий стадии:

- 5 а) предоставления раствора полимера, содержащего воду и полимер на основе оксазолина, обладающий среднemasсовой молекулярной массой, равной более примерно 5000 г/моль, и одну или большее количество примесей;
- 10 б) повышения температуры раствора полимера от первой температуры до второй температуры, которая выше нижней критической температуры растворения (НКТР), при этом происходит разделение раствора полимера на преимущественно водную фазу и обогащенную полимером фазу;
- с) отделения водной фазы от содержащей полимер фазы;
- д) охлаждения содержащей полимер фазы до третьей температуры, при этом образуется очищенный раствор, содержащий растворенный полимер, и он содержит количество одной или большего количества примесей, которое
- 15 меньше, чем количество одной или большего количества примесей, содержащихся в растворе полимера; и
- е) необязательно повторения стадий б), с) и д).

20 2. Способ по п. 1, где раствор полимера содержит поли-2-этилоксазолин.

3. Способ по п. 1, где примесями могут являться оставшиеся мономеры и олигомеры, инициаторы, технологические вспомогательные средства и неполимерные материалы.

25 4. Способ по п. 1, где на стадии б) температура равна от примерно 65 до примерно 85°C.

30 5. Способ по п. 1, где стадия д) включает охлаждение содержащей полимер фазы путем добавления воды.

6. Способ по п. 1, где вязкость содержащей полимер фазы равна от 10 до 2000 сП.

7. Способ по п. 1, где среднемассовая молекулярная масса полимера равна более примерно 50000 г/моль и необязательно более примерно 200000 г/моль.

5 8. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию сушки содержащей полимер фазы, проводимую после стадии d).

9. Способ по п. 1, где раствор полимера предоставлен в виде непрерывного потока сырья.

10 10. Способ по п. 1, где раствор полимера дополнительно содержит растворимую в воде соль алюминия.

15 11. Способ по п. 1, где полное количество примесей в конечном содержащем полимер слое в пересчете на массу полимера уменьшено более, чем на 50%.

20 12. Способ по п. 11, где полное количество примесей в конечном содержащем полимер слое в пересчете на массу полимера уменьшено более, чем на 65 мас.%.

13. Способ по п. 12, где полное количество примесей в конечном содержащем полимер слое в пересчете на массу полимера уменьшено более, чем на 75 мас.%.

25 14. Способ по п. 3, где содержание олигомеров в конечном содержащем полимер слое в пересчете на массу полимера уменьшена более, чем на 50 мас.%.

30 15. Способ по п. 14, где содержание олигомеров в конечном содержащем полимер слое в пересчете на массу полимера уменьшена более, чем на 65 мас.%.

16. Способ по п. 15, где содержание олигомеров в конечном содержащем полимер слое в пересчете на массу полимера уменьшена более, чем на 75 мас.%.

17. Способ очистки поли-2-этилоксазолина (ПЭОКС), включающий стадии:

а) предоставления водного раствора, содержащего одну или большее количество примесей и ПЭОКС;

5 б) повышения температуры водного раствора от первой температуры до второй температуры, которая выше нижней критической температуры растворения, при этом происходит разделение водного раствора на водную фазу и обогащенную полимером фазу;

10 в) отделения обогащенной полимером фазы от водной фазы, где обогащенная полимером фаза является более плотной и преимущественно содержит полимер-ПЭОКС, и водная фаза содержит часть одной или большего количества примесей;

д) охлаждения содержащей полимер фазы до третьей температуры, обеспечивая переход содержащей полимер фазы обратно в водный раствор; и

е) необязательно повторения стадий б), в) и д).

15

18. Способ по п. 17, где примесями могут являться оставшиеся мономеры и олигомеры, инициаторы, технологические вспомогательные средства и неполимерные материалы.

20

19. Способ по п. 18, где примесью являются оставшиеся олигомеры.

20. Способ по п. 17, где количество примесей в обогащенной полимером фазе уменьшено на вплоть до 50% по сравнению с их количеством в исходном водном растворе.