



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109912794 A

(43)申请公布日 2019.06.21

(21)申请号 201910088673.X

(22)申请日 2009.10.23

(30)优先权数据

61/108,096 2008.10.24 US

61/108,097 2008.10.24 US

61/140,205 2008.12.23 US

(62)分案原申请数据

200980142309.1 2009.10.23

(71)申请人 索维高级聚合物股份有限公司

地址 美国佐治亚州

(72)发明人 昌塔尔·路易斯 威廉·甘迪

爱德华·瑞安

杰弗里·斯克特·昂德伍德 李公

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

C08G 65/40(2006.01)

C08G 8/02(2006.01)

C08G 75/23(2006.01)

权利要求书1页 说明书30页

(54)发明名称

高纯度二苯砜、其制备以及用于制备聚(芳基醚酮)的用途

(57)摘要

本发明涉及高纯度二苯砜、其制备以及用于制备聚(芳基醚酮)的用途。具体地,本发明涉及高纯度的二苯砜、用于生产此种高纯度溶剂的方法、以及它在一种通过芳香族亲核取代来制备改进的聚(芳基醚酮)聚合物的方法中的用途。在二苯砜中某些杂质的存在对于在其中生产的聚(芳基醚酮)的特性有不利的影响,这些特性包括颜色、熔体稳定性、分子量、结晶性等中的一项或多项,并且在此识别出这些杂质并提供用于去除此类杂质的方法。

1. 一种用于制备聚(醚醚酮) (PEEK) 的方法, 所述方法包括:

在颗粒碳酸钠的存在下通过芳香族亲核取代制备所述PEEK, 其中所述颗粒碳酸钠具有如下的粒度分布:

$D_{90} \geq 45\mu\text{m}$  并且  $D_{90} \leq 250\mu\text{m}$  并且  $D_{99.5} \leq 710\mu\text{m}$ ,

其中所述粒度分布是根据ASTM E 359-00 (2005重审版) 通过机械筛分测量的, 其中所述测量基于在一系列重叠的筛子上不同部分的机械分离, 筛子按开口筛目递减的顺序重叠:  $1000\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $180\mu\text{m}$ 、 $125\mu\text{m}$ 、 $90\mu\text{m}$ 、 $63\mu\text{m}$  以及  $45\mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述颗粒碳酸钠具有如下的粒度分布:  $D_{90} \geq 63\mu\text{m}$  并且  $D_{90} \leq 250\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述颗粒碳酸钠具有如下的粒度分布:  $D_{90} \leq 212\mu\text{m}$  并且  $D_{90} \geq 45\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述颗粒碳酸钠具有如下的粒度分布:  $D_{99.5} \leq 500\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述颗粒碳酸钠具有如下的粒度分布:  $D_{90} \geq 45\mu\text{m}$  并且  $D_{90} \leq 180\mu\text{m}$  并且  $D_{99.5} \leq 425\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述聚(醚醚酮) 是在溶剂中并且在不存在对二甲苯的情况下制得的。

7. 根据权利要求6所述的方法, 其中所述聚(醚醚酮) 是在不存在与水形成共沸混合物的任何共溶剂的情况下制得的。

8. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述聚(醚醚酮) 是在所述颗粒碳酸钠和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 的存在下制备的, 其中 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 以K/Na的最多0.01的摩尔比存在。

9. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述聚(醚醚酮) 是在所述颗粒碳酸钠和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 的存在下制备的, 其中 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 以K/Na的最多0.05的摩尔比存在。

## 高纯度二苯砜、其制备以及用于制备聚(芳基醚酮)的用途

[0001] 本发明是申请日为2009年10月23日、申请号为201610339978.X、发明名称为“高纯度二苯砜、其制备以及用于制备聚(芳基醚酮)的用途”的中国发明专利申请的分案申请。上述中国发明专利申请201610339978.X本身是申请号为200980142309.1的中国发明专利申请的分案申请,并且在该中国发明专利申请201610339978.X的第一次审查意见通知书中指出了存在缺乏单一性的问题。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求于2008年10月24日提交的美国临时申请号61/108,096、于2008年10月24日提交的美国临时申请号61/108,097、以及于2008年12月23日提交的美国临时申请号61/140,205的权益,为所有目的将这些申请的全部内容通过引用结合在此。

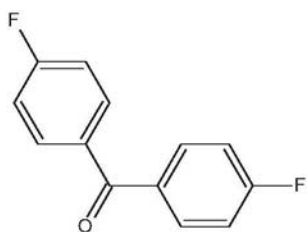
### 技术领域

[0004] 本发明涉及高纯度二苯砜、其制备以及用于制备聚(芳基醚酮)的用途。具体地,本发明涉及高纯度的二苯砜、用于生产此种高纯度溶剂的方法、以及它在一种通过芳香族亲核取代来制备改进的聚(芳基醚酮)聚合物的方法中的用途。

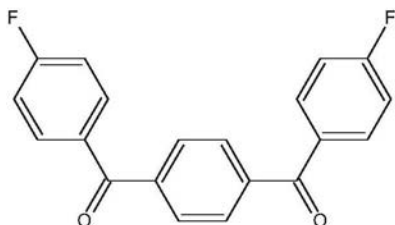
### 背景技术

[0005] 聚(芳基醚酮)聚合物(即,PAEK聚合物)在所致力不同领域中是一种普遍已知类别的工程聚合物,其结构结合了醚和酮基团。聚(醚醚酮)(PEEK)和聚(醚酮)(PEK)是最常见的PAEK。PEK和PEEK是高强度、抗辐射的工程塑料,是热稳定的并且高度耐化学品的。

[0006] 用于制备这些聚合物的方法可以在例如美国专利号3,953,400、3,956,240、3,928,295和4,176,222中找到,将这些全部都通过引用结合在此。总体上,PAEK聚合物是通过芳香族的亲核取代来制备的。例如,可以使用一种双酚作为亲核组分,将其用一种碱如NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>或K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>来去质子。然后生成的双酚盐(bisphenolate)可以与一种二卤化的单体(例如,一种二卤二苯甲酮像二氟二苯甲酮)进行反应而通过亲核取代来形成PEEK,其中该二卤二苯甲酮的卤素原子作为离去基团起作用。对于高温方法(即,要求反应温度高于250℃、更特别地高于300℃),氟是优选的卤素。氟化的单体的实例由结构1至6(4,4'-二氟二苯甲酮(1)、1,4-双(4'-氟苯甲酰基)苯(2)、1,3-双(4'-氟苯甲酰基)苯(3)等等)所代表。通常,此类PAEK反应是在一种溶剂中进行,该溶剂是或包含二苯砜(DPS)。对于此类高温方法,要求一种高纯度的溶剂。

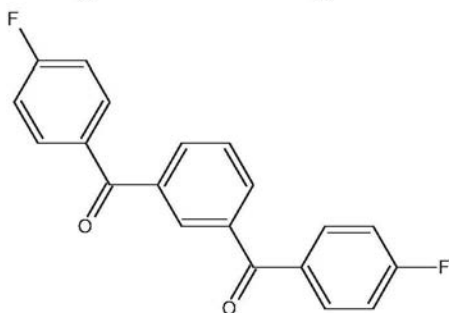


(1)

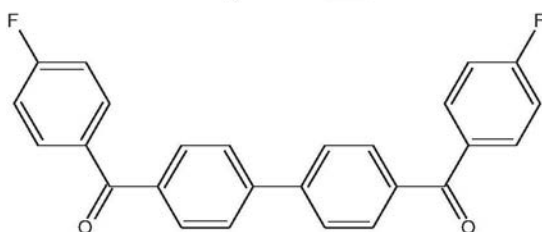


(2)

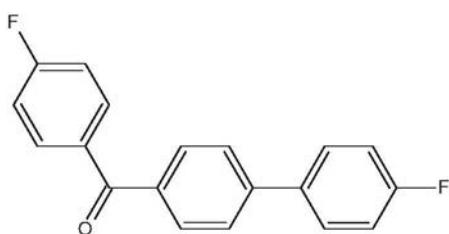
[0007]



(3)

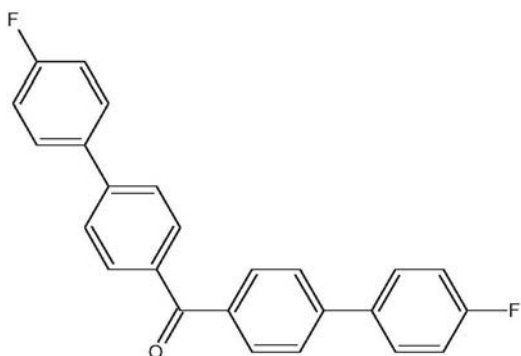


(4)



(5)

[0008]



(6)

[0009] 在本发明人的知识范围内,仅有两份文件涉及了在一种聚醚制造方法中对二苯砜的回收。

[0010] 在JP 2004/315764中,二苯砜通过沉淀作用被回收。此外,通过蒸馏顺序地一方面回收了一种低沸点有机溶剂或一种低沸点有机溶剂与水的混合物(均相或非均相共沸物),

并且另一方面回收了水。

[0011] 在JP 2007/238890中,添加水用以帮助去除低沸点溶剂。高水平的无机盐的存在增加了腐蚀设备的风险,尤其是在高温下。

[0012] 因为最经济可行的制造PAEK的方法典型地涉及对反应溶剂的再循环,该反应溶剂包括DPS、主要由其组成、或由其组成,并且鉴于高温回收/蒸馏/纯化DPS的困难,一种优选地并不涉及DPS的蒸馏并且提供高纯度DPS的低温回收操作(例如, $<150^{\circ}\text{C}$ ,优选地 $<70^{\circ}\text{C}$ ,更优选地低于 $65^{\circ}\text{C}$ )是高度希望的。

## 发明内容

[0013] 出人意料地,诸位发明人已经发现二苯砜(DPS)中的某些杂质对于在其中生产的PAEK的特性有不利的影 响,这些特性包括颜色、熔体稳定性、分子量、结晶性等中的一项或多项,并且在此识别出这些杂质并提供用于从以下物质中去除此类杂质的方法:

[0014] -从新的或未使用的DPS(即,之前未在PAEK反应中或任何其他方法或应用中使用的DPS,例如,可商购的DPS)中,此后称为“新的”DPS,以及

[0015] -从之前在PAEK制造或某种其他方法或应用中使用过的DPS中,此后称为“回收的/再循环的/再使用的”DPS或简称为“用过的”DPS。

[0016] 因此本发明涉及高纯的DPS。

[0017] 本发明还涉及用于生产此种高纯度溶剂的方法。具体地说,本发明涉及一种用于从聚(芳基醚酮)的制备中所得到的溶液中分离一种固体二苯砜的方法,其中,将该二苯砜在所述溶液中的溶解度通过以下方式降低至等于或低于1.5wt%的水平:

[0018] a) 将一种非溶剂加入该溶液中;或者

[0019] b) 将该溶液加入一种非溶剂中;或者

[0020] c) 通过一种低温蒸发方法来去除该溶液中存在的一部分低沸点有机溶剂,在此之前或之后将一种非溶剂加入该溶液中;或者

[0021] d) 冷却该溶液;或者

[0022] e) a)、b)、c)和d)中两项或更多项的一种组合。

[0023] 在以上方法中,该分离出的固体二苯砜优选就是在用于制备一种聚(芳基醚酮)(PAEK)的方法(如下文中详述的)中所使用的二苯砜。

[0024] 本发明的另一方面涉及一种用于在包含此种高纯DPS的溶剂中制备聚(芳基醚酮)的方法。具体地说,本发明涉及一种在包含二苯砜的溶剂中通过芳香族亲核取代来制备一种聚(芳基醚酮)的方法,其中所述二苯砜满足以下杂质限度中的至少一项:

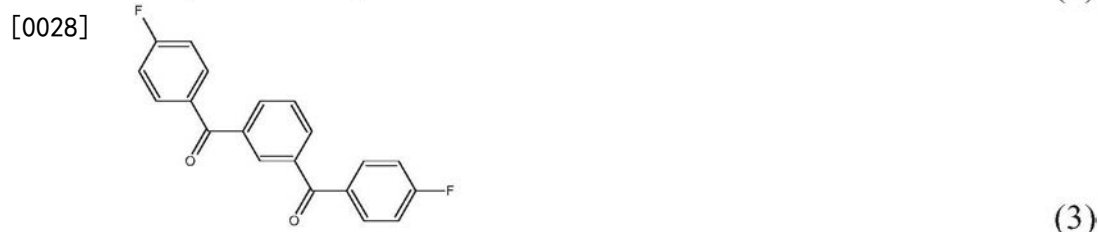
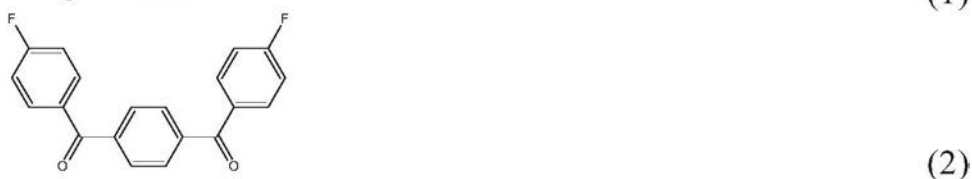
[0025]

|                    |                        |
|--------------------|------------------------|
| 单甲基二苯砜含量(所有异构体的总和) | 小于0.2面积%               |
| 一氯二苯砜含量(所有异构体的总和)  | 小于0.08面积%              |
| 钠含量                | 小于55ppm                |
| 钾含量                | 小于15ppm                |
| 铁含量                | 小于5ppm                 |
| 残余酸度含量             | 小于 $2.0\mu\text{eq/g}$ |
| 二苯硫醚含量             | 小于2.0wt%               |

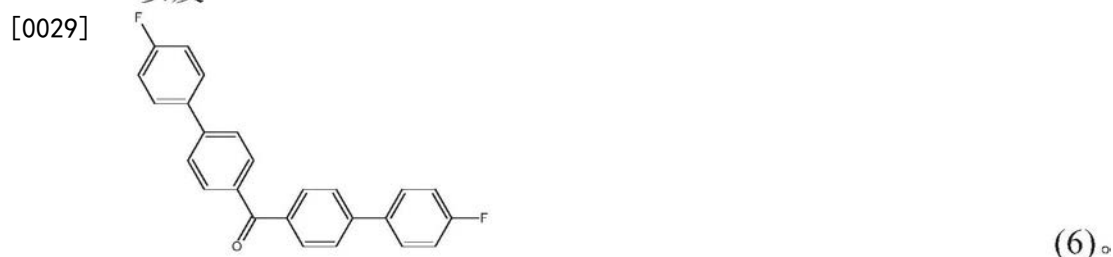
|                      |          |
|----------------------|----------|
| 25℃下在丙酮中20wt%溶液的APHA | 小于50     |
| 总的氯含量                | 小于120ppm |

[0026] 其中ppm和wt%是基于二苯砜的总重量并且面积%代表所涉及的杂质的GC峰面积占该二苯砜的所有GC峰的总面积的比率。

[0027] 该二苯砜在其中可以包括多于0.03面积%的一种或多种低聚(芳基醚酮)杂质,其中面积%代表所涉及的杂质的LC峰面积占该二苯砜的所有LC峰的总面积的比率。该二苯砜可以包括至少一种氟化的单体,如一种选自下组的氟化的单体,其组成为:



以及



[0030] 该二苯砜优选地满足对于单甲基二苯砜、一氯二苯砜以及残余酸度的这些杂质限度。

[0031] 该二苯砜还优选地满足对于钠、铁、二苯硫醚、以及25℃下在丙酮中20wt%溶液的APHA的这些杂质限度。非常优选地,它进一步满足对于钾的杂质限度。

[0032] 优选地,该二苯砜进一步满足以下杂质限度:

[0033]

|     |          |
|-----|----------|
| 水含量 | 小于0.1wt% |
|-----|----------|

[0034] 该如此制备的聚(芳基醚酮)优选地是一种聚(醚醚酮)。

[0035] 该如此制备的聚(芳基醚酮)在370℃下压缩模制成一个2.5mm厚的压缩模制的基板时优选地具有在D65光源下以10°的角度测得的以下L\*、a\*、b\*值:

[0036]  $L^* > 90 - 17 * (\eta_{int})$ ,

[0037] a\*在-1与+3之间

[0038] b\*在+5与+20之间。

[0039] 本发明的又一个方面包括在高纯DPS中通过一种亲核的方法所制备的一种聚(芳基醚酮)。本发明的一个相关方面涉及通过如上详述的方法可获得的一种聚(芳基醚酮)。

[0040] 本发明的另外的方面和其他特征将部分地在以下说明中给出并且对于本领域的普通技术人员而言将部分地通过检验下文而变得清楚或从实施本发明中而得知。本发明的优点可以如在所附权利要求中具体地指出的方式得以实现和获得。如应理解的,本发明能够有其他和不同的实施方式,并且其多个细节在不同的显而易见的方面能够进行变更,而所有这些均不背离本发明。本说明书在本质上应被认为是说明性的、而非限制性的。

## 具体实施方式

[0041] 诸位发明人已经发现,二苯砜(DPS)中某些杂质对于在其中制备的PAEK的特性有不利的影晌。因此,根据本发明的二苯砜包含低水平的此类杂质并且满足以下杂质限度中的至少一项:

[0042]

|                      |            |
|----------------------|------------|
| 单甲基二苯砜含量(所有异构体的总和)   | 小于0.2面积%   |
| 一氯二苯砜含量(所有异构体的总和)    | 小于0.08面积%  |
| 钠含量                  | 小于55ppm    |
| 钾含量                  | 小于15ppm    |
| 铁含量                  | 小于5ppm     |
| 残余酸度含量               | 小于2.0μeq/g |
| 水含量                  | 小于0.1wt%   |
| 二苯硫醚含量               | 小于2.0wt%   |
| 25℃下在丙酮中20wt%溶液的APHA | 小于50       |
| 总的氯含量                | 小于120ppm   |

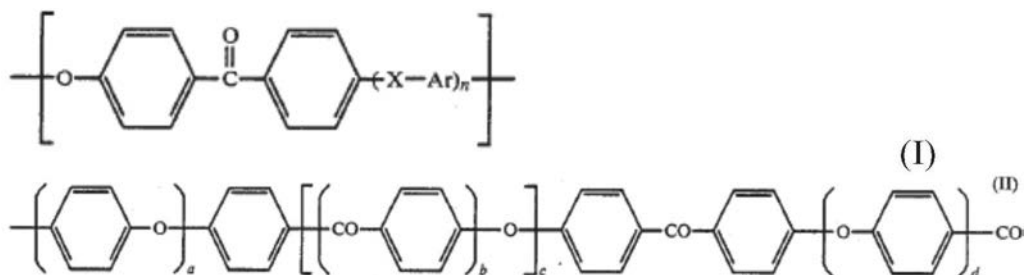
[0043] 其中ppm和wt%是基于二苯砜的总重量并且面积%代表所涉及的杂质的GC峰面积占该二苯砜的所有GC峰的总面积的比率。

[0044] 此种DPS在PAEK的制造中是非常有用的。

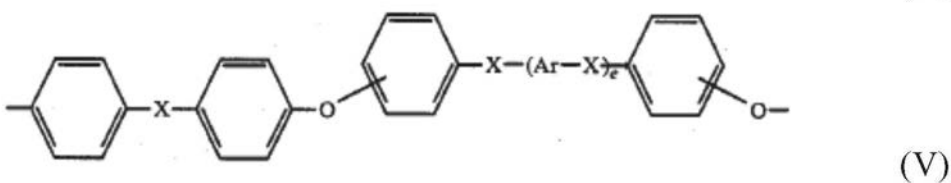
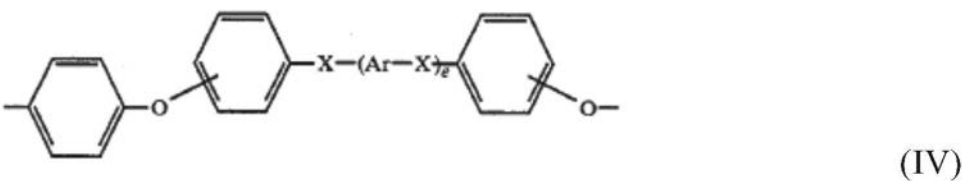
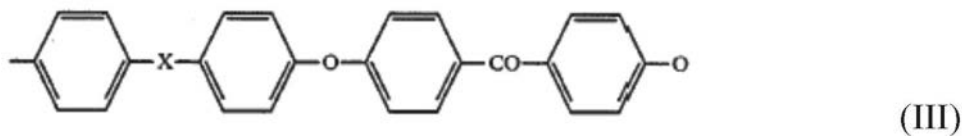
[0045] 聚(芳基醚酮)

[0046] 如在此使用的术语“聚(芳基醚酮)”包括这样的任意聚合物:其多于50wt%的重复单元是包含至少一个亚芳基基团、至少一个醚基团(-O-)以及至少一个酮基团[-C(=O)-]的具有一种或多种化学式的重复单元(R1)。

[0047] 优选地,重复单元(R1)是选自:



[0048]



[0049] 其中：

[0050] Ar独立地是选自亚苯基、亚联苯基、或亚萘基中的一个二价芳香族基团，

[0051] X独立地是O、C(=O)、或一个直接的键，

[0052] n是从0至3的一个整数，

[0053] b、c、d、以及e是0或1，

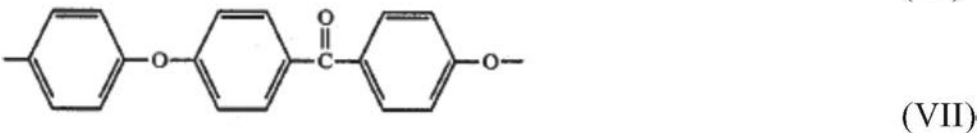
[0054] a是从1至4的一个整数，并且

[0055] 优选地，当b是1时，d是0。

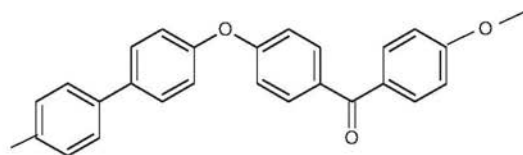
[0056] 更优选地，重复单元(R1)是选自：



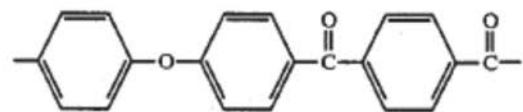
[0057]







(VIII)



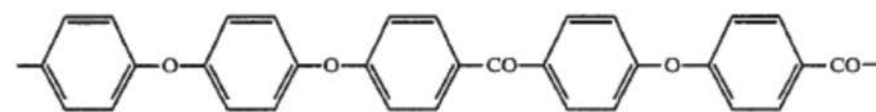
(IX)



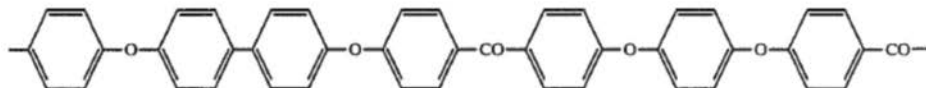
(X)



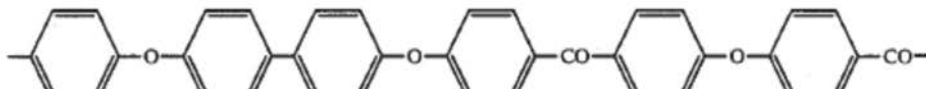
(XI)



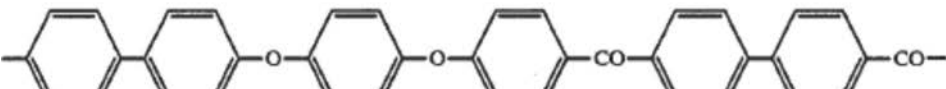
(XII)



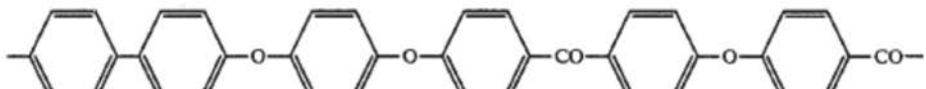
(XIII)



(XIV)



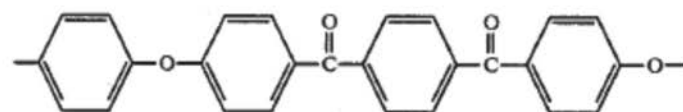
(XV)



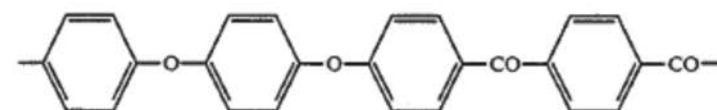
(XVI)



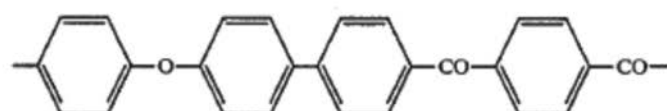
(XVII)



(XVIII)



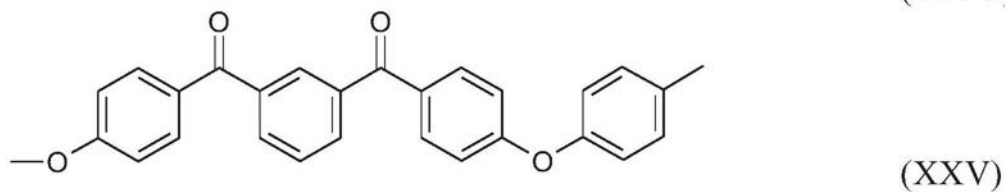
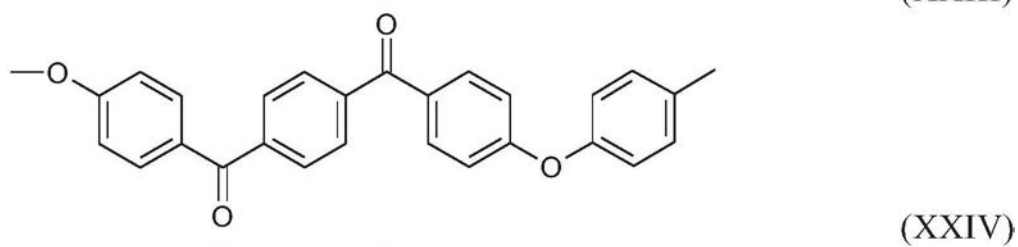
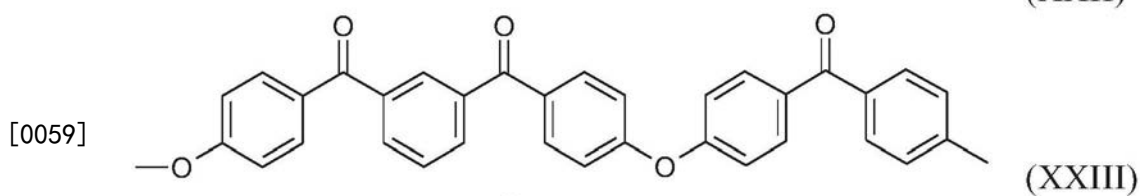
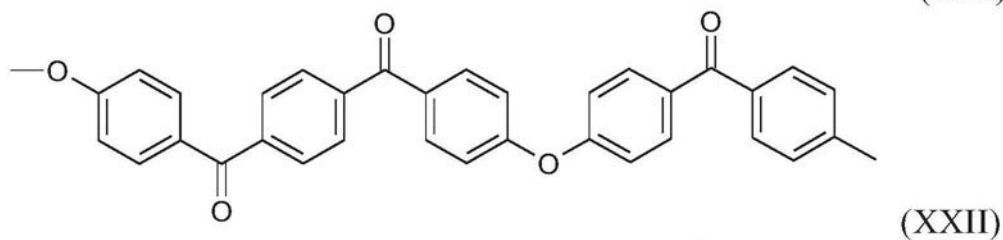
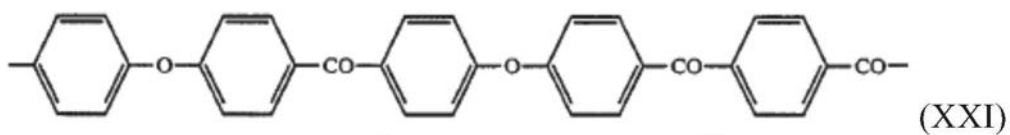
(XIX)



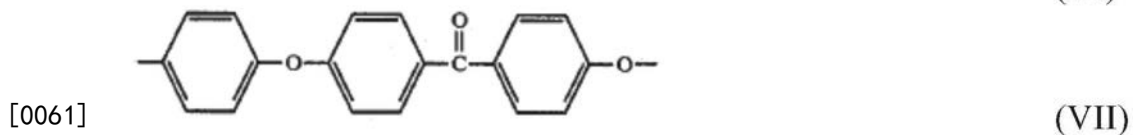
(XX)

以及

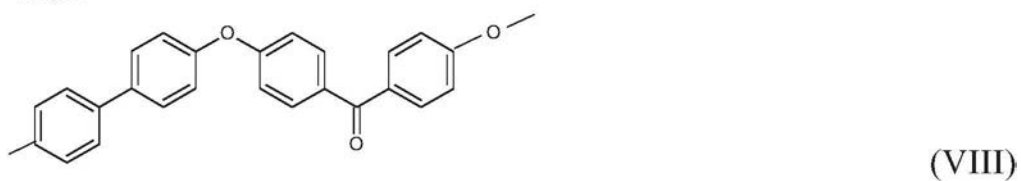
[0058]



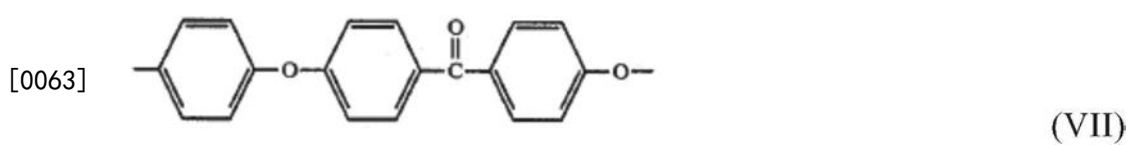
[0060] 仍更优选地,重复单元(R1)是选自:



以及



[0062] 最优选地,重复单元(R1)是:



[0065] PEEK聚合物旨在表示这样的任何聚合物:其大于50wt%的重复单元是具有化学式(VII)的重复单元(R1)。PEK聚合物旨在表示这样的任何聚合物:其大于50wt%的重复单元是具有化学式(VI)的重复单元(R1)。

[0066] 该聚(芳基醚酮)可以特别地是一种均聚物,一种无规的、交替的或嵌段的共聚物。当聚(芳基醚酮)是一种共聚物时,它可以特别地包含(i)具有选自式(VI)至(XXI)的至少两种不同化学式的重复单元(R1),或(ii)具有一种或多种化学式(VI)至(XXI)的重复单元(R1)以及不同于重复单元(R1)的重复单元(R1\*)。

[0067] 优选地,该聚(芳基醚酮)的大于70wt.%、更优选地大于85wt.%的重复单元是重复单元(R1)。还更优选地,基本上该聚(芳基醚酮)的所有重复单元都是重复单元(R1)。最优选地,该聚(芳基醚酮)的所有重复单元都是重复单元(R1)。

[0068] 美国专利号3,953,400、3,956,240、3,928,295和4,176,222以及RE 34085(全部通过引用结合在此)也披露了PAEK以及用于其制备的方法。如以上指出的,PAEK聚合物一般是通过芳香族的亲核取代来制备的。例如,可以使一种双酚与一种碱如NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>或K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>来去质子,并且之后可以使生成的双酚盐与一种二卤化的单体如二卤二苯甲酮通过亲核取代进行反应,从而通过亲核取代来形成一种PAEK。此类PAEK反应典型地是在一种溶剂中进行,该溶剂是或者包含二苯砜。

[0069] 因为可以用来通过亲核取代形成PEEK(当它与通过对氢醌去质子化所得的酚盐进行反应时)并且还有许多其他有用的PAEK[当它与其他双酚盐进行反应时,如与通过将4,4'-联苯酚、1,4-双-(对羟基苯甲酰基)苯或1,3-双-(对羟基苯甲酰基)苯去质子化所得的那些]而特别引起兴趣的一种二卤二苯甲酮是4,4'-二氟二苯甲酮。本申请人已经出人意料地发现,当4,4'-二氟二苯甲酮用来在根据本发明的方法中制备半晶质的聚(芳基醚酮)时,在4,4'-二氟二苯甲酮符合某些杂质限度时得到了改进的结果。

#### [0070] 实施方式(D)

[0071] 因此,在本发明的一个具体实施方式(D)中,用于制备聚(芳基醚酮)的本发明的方法是一种在包含二苯砜的溶剂中通过芳香族亲核取代来制备一种半晶质聚(芳基醚酮)的方法,其中:

[0072] -所述二苯砜满足本文件中所描述的杂质限度中的至少一项,并且

[0073] -使一种亲核体与一种4,4'-二氟二苯甲酮进行反应,其中该4,4'-二氟二苯甲酮满足以下杂质限度:

[0074] [2,4'-二氟二苯甲酮]+[4-氟二苯甲酮]≤1250ppm

[0075] 其中2,4'-二氟二苯甲酮和4-氟二苯甲酮在4,4'-二氟二苯甲酮中的量通过液相色谱分析来确定。

[0076] 例如,该液相色谱法测定可以用一种Agilent 1100 LC高压液相色谱仪使用Supelco Discovery HS F5,5μm,25cm x 4.6mm的柱来进行。

[0077] 适当的分析条件包括:

[0078] 流动相:乙腈/去离子水

[0079] 梯度:60/40乙腈/水持续5分钟,在另外10分钟内增大至100%乙腈。

[0080] 流速:1ml/分钟

[0081] 检测:UV 254nm

[0082] 温度:50℃

[0083] 注入体积:5μl

[0084] 通过将约0.01g 4,4'-二氟二苯甲酮溶解在100ml丙酮中来制备样品。

[0085] 2,4'-二氟二苯甲酮和4-氟二苯甲酮在4,4'-二氟二苯甲酮中的量值典型地是通过用这些可商购化合物的具有不同浓度的三种外标物来产生一条校准曲线进行校准而确定的。在以上详述的条件下,2,4'-DFBP的停留时间典型地为约7.4分钟并且对于4-氟二苯甲酮是典型地约7.1分钟,而4,4'-DFBP的停留时间是典型地约7.7分钟。

[0086] 结果以份/百万的这两种杂质来表示。

[0087] 在这个实施方式(D)中,优选地,该4,4'-二氟二苯甲酮进一步满足以下杂质限度:

[0088] [2,4'-二氟二苯甲酮] ≤ 750ppm,

[0089] 并且更优选地,它进一步满足下组杂质限度中的至少一项:

[0090] 第1组:[2,4'-二氟二苯甲酮] ≤ 750ppm,并且[4-氟二苯甲酮] ≤ 500ppm,

[0091] 第2组:[2,4'-二氟二苯甲酮] ≤ 300ppm,并且[4-氟二苯甲酮] ≤ 950ppm。

[0092] 根据实施方式(D)制备的PAEK聚合物展示了改进的特性,包括改进的耐化学性、在大的温度范围上改进的机械特性、改进的结晶性和/或熔体稳定性。

[0093] 二苯砜

[0094] 将满足了在此描述的具体杂质限度中的一项或多项的DPS,包括通过经受了一种根据本发明的纯化而满足了在此描述的杂质限度中的一项或多项的DPS,称为纯化过的DPS或高纯的DPS。

[0095] 在高纯DPS的制备中,诸位发明人已经确定,可商购的二苯砜包含几种杂质,包括单甲基二苯砜(几种异构体)、一氯二苯砜(几种异构体)、氯化钠、氯化钾、硫酸钠、硫酸钾、铁盐、水、硫酸以及苯磺酸。

[0096] 此外,当DPS被用在PAEK的制备中并且之后被再循环或再使用时,普遍存在于DPS中的杂质包括:

[0097] -在该聚合物分离过程中使用的一种或多种低沸点萃取溶剂(例如,丙酮、甲醇、乙醇、一氯苯、二甲苯等等);

[0098] -从该制造过程(这包括聚合物分离步骤)产生的盐:典型地,这些可以是氟化钠、氟化钾、氯化钠、氯化钾、氟化锂、碳酸钠以及碳酸钾;

[0099] -水;

[0100] -从二苯砜的热降解产生的有机或无机杂质,包括二苯硫醚、联苯、二苯并噻吩砜、苯亚磺酸、苯磺酸、联苯基苯基砜(几种异构体)、SO<sub>2</sub>;

[0101] -残余的一种或多种低聚(芳基醚酮),大部分带有氟、氯、羟基端基或不带有端基(环状的);

[0102] -残余的单体,或者以其中性形式或者以其离子化形式(例如双酚盐)存在;

[0103] -源自该聚合物纯化过程的残余化学物(例如,无机酸,像HCl)。

[0104] 这些杂质中的某些已经鉴别为对于由正规的(即,未纯化的)新的或用过的DPS所得到的PAEK的特性具有负面影响。

[0105] 通常,所回收的DPS并不包含某种残余的氟化单体。氟化的单体(1)至(6)是这些杂质之一。氟化的单体(1)至(2)的存在是优选的。氟化的单体的浓度通常高于50ppm并且可以

高达5wt%。将单体的再循环最大化是经济上有利的。

[0106] 通常,所回收的DPS还包含在PAEK合成反应中形成的多种杂质。更具体地,所回收的DPS可以包含残余的一种或多种低聚(芳基醚酮)。在回收的DPS中发现的一种或多种低聚(芳基醚酮)产生自 $m$ 个分子的氟化单体与 $n$ 个分子的双酚的反应,其中 $m=n$ 或 $n+1$ 并且 $m \leq 5$ 。可以在回收的DPS中发现的一种或多种低聚(芳基醚酮)因此普遍具有一种类似于所产生的PAEK的结构、但是具有更低的聚合度。典型地,该聚合度是使得这些低聚(芳基醚酮)在该用于萃取的低沸点溶剂中是可溶的。优选地,这些低聚(芳基醚酮)具有的聚合度为最大5、更优选地最大4、最优选地是最大3。1.5、2.5的聚合度也是有可能的。在所回收的二苯砜中还可能存在着具有高于五的聚合度的低聚(芳基醚酮)。该聚合度是分子中重复单元(R1)的数目。当一种双官能单体与过量的另一种双官能单体反应时,使用非整数的数字。大多数情况下,这些低聚(芳基醚酮)具有与它们从其衍生的PAEK确切相同的重复单元(R1),但是在一些情况下,这些低聚(芳基醚酮)可以具有不同的重复单元,是通过聚合反应过程中或DPS回收过程中的副反应而形成的。

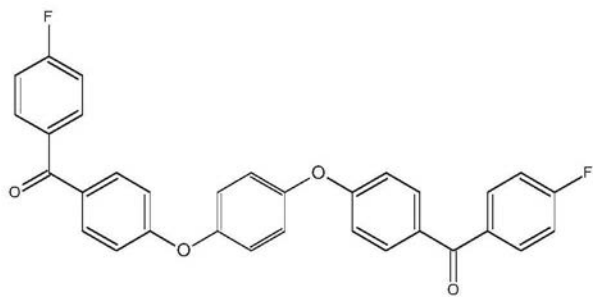
[0107] 通常,在所回收的DPS中发现的残余低聚(芳基醚酮)具有氟或氯的端基、羟基或离子化的端基或根本没有反应性的端基。后种不具有反应性端基的低聚(芳基醚酮)包括环状的低聚(芳基醚酮)、具有氢端基(-H)特征的低聚(芳基醚酮)以及具有苯基醚端基(-O-Ph)特征的低聚(芳基醚酮)。

[0108] 某些特定的低聚(芳基醚酮)的存在已经鉴定为对PAEK的合成是有害的。例如,带有羟基或离子化端基的低聚(芳基醚酮)趋向于改变所回收的二苯砜的颜色,如通过在丙酮中20%溶液的颜色而测量的。

[0109] 另一方面,本申请人已经出人意料地发现,带有氟或氯端基的低聚(芳基醚酮)或环状的低聚(芳基醚酮)仅具有非常有限的负面影响或者根本没有负面影响。具体地说,本申请人已经出人意料地发现,环状低聚(芳基醚酮)的存在基本上不具有负面影响或根本没有负面影响。

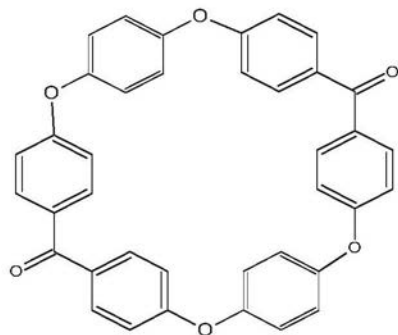
[0110] 那么,若存在的话,这些低聚(芳基醚酮)优选地按以下关系存在:环状的低聚(芳基醚酮)优先于具有氢端基(-H)特征的低聚(芳基醚酮)以及具有苯基醚端基(-O-Ph)特征的低聚(芳基醚酮),这些优先于具有氟端基特征的低聚(芳基醚酮)、后者优先于具有氯端基特征的低聚(芳基醚酮)、后者优先于具有羟基或离子化端基特征的低聚(芳基醚酮)。换言之,根据本发明的DPS优选地基本上没有或者没有带羟基或离子化端基的低聚(芳基醚酮)。

[0111] 通常在为制备具有化学式为(VII)的重复单元(R1)的PAEK所使用的回收DPS中存在的低聚(芳基醚酮)的实例在结构(7)至(11)中示出。低聚(芳基醚酮)(10)和(11)典型地是通过一种副反应形成的并且包含一些具有化学式(VI)的重复单元(R1)。

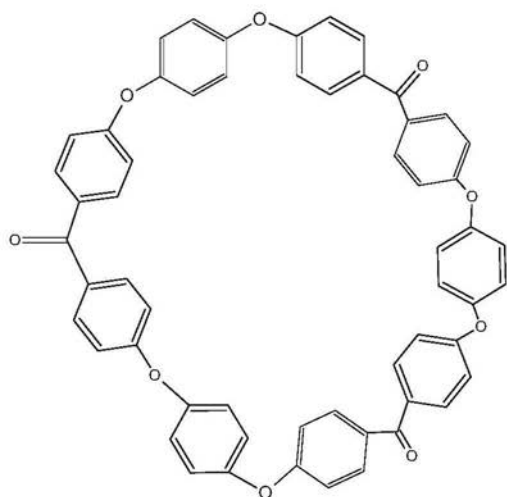


(7)

[0112]

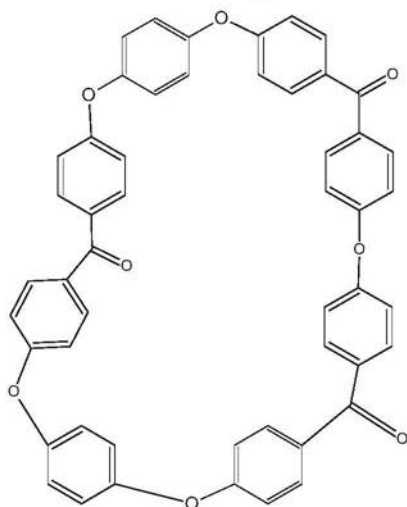


(8)

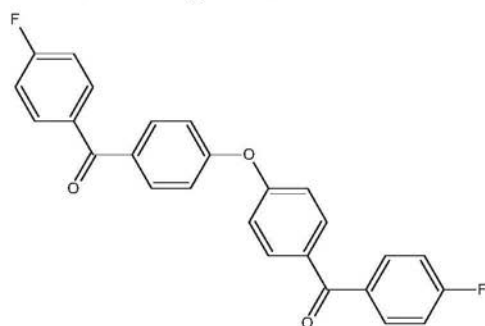


(9)

[0113]



(10)



(11)

[0114] 满足了以上列出的至少一项杂质限度(最大容许含量/纯度标准)的根据本发明的DPS因此可以在其中包括至少一种低聚(芳基醚酮),如在化学式(7)至(11)中描述的那些。这些低聚(芳基醚酮)可以如实例中描述的通过LC来检测。此类低聚(芳基醚酮)的量值不受限制、并且可以是例如范围从0.03面积%至3面积%,如在实例中测得的。具体地说,在用来制备具有化学式为(VII)的重复单元(R1)的PAEK的回收DPS中,此类具有化学式(7)至(11)的低聚(芳基醚酮)的量值可以是范围从0.03面积%至3面积%,如在实例中测得的。面积%代表所涉及的杂质的LC峰面积占该DPS的所有LC峰的总面积的比率。

[0115] 根据本发明的DPS基于该二苯砜加杂质的总LC峰面积可以包括多于0.03面积%、或高于0.1面积%、或高于0.5面积%、或甚至高于1.0面积%的一种或多种低聚(芳基醚酮)。另一方面并且在某些低聚(芳基醚酮)如带有羟基或离子化端基的低聚(芳基醚酮)对

PAEK的合成有害的程度上,有益的是将低聚(芳基醚酮)的量总体上限制在低于5面积%的量值,更优选地低于4面积%、仍更优选地低于3面积%并且最优选地低于2面积%。

[0116] 另一方面,因为其他低聚(芳基醚酮)仅具有非常有限的影响、基本上没有影响或者甚至根本没有负面影响,如具有化学式(7)至(11)的这些低聚(芳基醚酮),所以本领域普通技术人员将有利地不必努力地特别去除这些低聚(芳基醚酮)。因此,根据本发明的DPS基于该二苯砜加杂质的总LC峰面积优选地包括多于0.03面积%、更优选高于0.1面积%、还更优选高于0.5面积%并且最优选地高于1.0面积%的一种或多种选自下组的低聚(芳基醚酮),该组的组成为:环状的低聚(芳基醚酮)、具有氢端基(-H)特征的低聚(芳基醚酮)、具有苯基醚端基(-O-Ph)特征的低聚(芳基醚酮)、以及具有氟端基特征的低聚(芳基醚酮)。具体地说,根据本发明的DPS基于该二苯砜加杂质的总LC峰面积优选地包括多于0.03面积%、更优选高于0.1面积%、还更优选高于0.5面积%并且最优选地高于1.0面积%的一种或多种选自下组的低聚(芳基醚酮),该组的组成为:具有化学式(7)至(11)的低聚(芳基醚酮),更特别地,该组的组成为具有化学式(7)、(8)和(11)的低聚(芳基醚酮)。除此以外,根据本发明的DPS基于该二苯砜加杂质的总LC峰面积优选地包括多于0.01面积%、更优选高于0.03面积%、还更优选高于0.1面积%并且最优选地高于0.3面积%的一种或多种环状的低聚(芳基醚酮)、特别是具有化学式(8)至(10)的环状低聚(芳基醚酮)、更特别地是具有化学式(10)的环状低聚(芳基醚酮)。本段落中引用的任何低聚(芳基醚酮)或任何一组低聚(芳基醚酮)的量可以或者低于5面积%、或者低于4面积%、或者低于3面积%、或低于2面积%。

[0117] 满足了以上列出的至少一项杂质限度(最大容许含量/纯度标准)的根据本发明的DPS可以包括至少一种低沸点萃取溶剂。它优选地包含小于1wt%、更优选小于0.5wt%、最优选小于0.2wt%的这种低沸点的萃取溶剂。

[0118] 满足了以上列出的至少一项杂质限度(最大容许含量/纯度标准)的根据本发明的DPS可以包括至少一种从二苯砜的热降解产生的有机或无机杂质。它优选地包含小于3面积%、更优选小于2面积%的此类杂质。

[0119] 本发明部分地涉及DPS的纯化及其纯化产品的用途。二苯砜(DPS)是一种具有高熔点(125°C-129°C)的高沸点溶剂(在大气压下b.p.=389°C)。目前,在DPS中某些杂质的存在要求使用特殊构成的材料用于回收操作或熔融阶段的储存以限制腐蚀。此外,诸位发明人已经发现DPS中的某些杂质对于在其中生产的PAEK的特性有不利的的影响,这些特性包括颜色、熔体稳定性、分子量、结晶性等等,这些杂质的影响程度取决于该聚合反应进行时的浓度。优选地,该聚合反应是以DPS溶剂与制备的聚合物之比为至少1.45kg DPS/kg制备的聚合物来进行,更优选地是1.50kg/kg制备的聚合物。优选地,所使用的DPS溶剂的量不大于2.60kg DPS/kg聚合物。更优选地,DPS的用量不大于2.50kg/kg DPS/kg制备的聚合物。

[0120] 在大量研究之后,已经确定新的和回收的/再循环的/再使用的DPS二者在被纯化以满足以下杂质限度(最大容许含量/纯度标准)中的至少一项、优选地两项或者更多项、并且最优选地全部项时避免了以上鉴定的关于PAEK特性的问题(以下纯度标准表格示出了所识别的杂质的最大容许水平、以及受影响的PAED特性的非穷尽的清单):



[0121]

| 限制            | 杂质或分析                      | 最大容许含量 (纯度标准)        | 受影响的聚合物特性/过程方面 |
|---------------|----------------------------|----------------------|----------------|
| $\alpha$      | 单甲基二苯砜<br>(所有异构体的总和)       | 0.2 面积%              | 分子量            |
| $\beta$       | 一氯二苯砜<br>(所有异构体的总和)        | 0.08 面积%             | 分子量, 颜色        |
| $\gamma$      | 钠                          | 55 ppm               | 分子量、颜色、熔体稳定性   |
| $\delta$      | 钾                          | 15 ppm               | 分子量、颜色、熔体稳定性   |
| $\varepsilon$ | 铁                          | 5 ppm                | 颜色、结晶性         |
| $\zeta$       | 残余酸度                       | 2.0 $\mu\text{eq/g}$ | 分子量、颜色、腐蚀      |
| $\eta$        | 水                          | 0.1 wt%              | 分子量、颜色、腐蚀      |
| $\theta$      | 二苯硫醚                       | 2.0 wt%              | 颜色             |
| $\iota$       | 25°C 下在丙酮中 20 wt% 溶液的 APHA | 50                   | 颜色             |
| $\kappa$      | 总氯                         | 120 ppm              | 分子量、颜色、腐蚀      |

[0122] 这些鉴定出的最大容许限度包括从零到(并且包括)该最大容许含量的全范围的值、以及在这个范围内如同所写出的所有的值和子范围。在上表中以及在此存在的任何地方, ppm和wt%是基于二苯砜的总重量(即, 100%纯的DPS+所有存在的杂质)并且面积%代表所涉及的杂质的GC峰面积占该二苯砜的所有GC峰的总面积的比率。总体而言, 色谱数据是以检测器响应值(y轴)对停留时间(x轴)的一个图来表示的。这提供了一种样品的峰谱图, 代表了在样品中存在的、在不同时刻从该柱中洗出的分析物。如果这些方法条件是恒定的则可以用停留时间来鉴定分析物。同样, 峰的图案对于处于恒定条件下的样品而言将是恒定的并且可以鉴定分析物的复杂混合物。然而, 在最现代的应用中, 将GC连接到一台质谱仪或能够鉴定峰所代表的分析物的类似检测器上。一个峰下的面积与存在的分析物的量是成比例的。通过使用数学积分函数来计算该峰的面积, 可以确定原始样品中一种分析物的浓度。在最现代的系统中, 使用计算机软件来绘图并对峰积分。对于有可能存在多于一种异构体的有机杂质(单甲基二苯砜和一氯二苯砜), 这种杂质要求涉及所有这些杂质异构体的总浓度。

[0123] 单甲基二苯砜(所有异构体的总和)有利地存在的量值为小于0.2面积%(限度 $\alpha$ )、优选地小于0.18面积%、更优选小于0.14面积%、还更优选小于0.1面积%并且最优选地小于0.08面积%。

[0124] 一氯二苯砜(所有异构体的总和)有利地存在的量值为小于0.08%(限度 $\beta$ )、优选地小于0.07面积%、更优选小于0.06面积%、还更优选小于0.05面积%并且最优选地小于0.04面积%。

[0125] 钠有利地存在的量值为小于55ppm(限度 $\gamma$ )、优选地小于50ppm、更优选小于40ppm、还更优选小于30ppm并且最优选地小于25ppm。

[0126] 钾有利地存在的量值为小于15ppm(限度6)、优选地小于14ppm、更优选小于12ppm、还更优选小于10ppm并且最优选地小于8ppm。

[0127] 铁有利地存在的量值为小于5ppm(限度ε)、优选地小于4ppm、更优选小于3ppm、还更优选小于2ppm并且最优选地小于1ppm。

[0128] 残余酸度有利地存在的量值为小于2.0μeq/g(限度ζ)、优选地小于1.8μeq/g、更优选小于1.6μeq/g、还更优选小于1.4μeq/g并且最优选地小于1μeq/g。

[0129] 水有利地存在的量值为小于0.1wt%(限度η)、优选地小于0.09wt%、更优选小于0.08wt%、还更优选小于0.07wt%并且最优选地小于0.06wt%。

[0130] 二苯硫醚有利地存在的量值为小于2wt%(限度θ)、优选地小于1.6wt%、更优选小于1.2wt%、还更优选小于0.8wt%并且最优选地小于0.4wt%。

[0131] 25℃下在丙酮中20wt%溶液的APHA值有利地是小于50(限度ι)、优选地小于45、更优选小于40、还更优选小于35并且最优选地小于30。

[0132] 总氯含量有利地是小于120ppm(限度κ)、优选地小于115、更优选小于110、还更优选小于105并且最优选地小于100。

[0133] 在一个优选实施方式中,该DPS是纯的,其方式为它满足以上指出的几种杂质限度(最大容许含量/纯度标准)的以下这些组中的一组或多组:

[0134] 1.) 单甲基二苯砜(所有异构体的总和)、一氯二苯砜(所有异构体的总和)、残余酸度、水

[0135] 2.) 钠、铁、二苯硫醚、25℃下在丙酮中20wt%溶液的APHA

[0136] 3.) 钠、钾、铁、二苯硫醚、25℃下在丙酮中20wt%溶液的APHA

[0137] 换言之,根据本发明的DPS优选地满足以上描述的α和β限制、更优选地满足以上描述的α、β和ζ限度、还更优选地满足以上描述α、β、ζ和η的限度。它还优选地满足以上描述的γ和ε限度,更优选地满足以上描述的γ、ε和θ限度,还更优选地满足以上描述的γ、ε、θ和ι限度,并且最优选地满足以上描述的γ、ε、θ、ι和δ限度。

[0138] 同样在一个优选实施方式中,根据本发明的DPS具有最小量存在的二苯硫醚(λ限度),而也满足以上杂质限度。根据本发明的二苯砜优选地包含多于0.0025、更优选地多于0.005、还更优选地多于0.01、0.05、0.1、并且最优选多于0.2wt%的二苯硫醚。另一方面,它有利地包含小于2.0wt%、优选地小于1.8wt%、更优选小于1.6wt%、还更优选小于1.4wt%并且最优选地小于1.2wt%的二苯硫醚。

[0139] 根据本发明的DPS满足以上描述的α至λ杂质限度中的至少一项,它优选地满足以上描述的α至λ杂质限度中的至少两项、更优选至少三项、还更优选地至少四项、并且最优选是至少五项。当根据本发明的DPS满足以上描述的α至λ杂质限度中的几乎全部或甚至全部时,获得了优异的结果。

[0140] 该根据本发明的高纯DPS事实上可以看成是包括纯DPS以及任选地一种或多种杂质的一种物质组合物。因此,该根据本发明的高纯DPS的GC色谱图包括一个与纯DPS相关的主峰以及任选地一个或多个与该任选地一种或多种杂质相关的更小的峰。

[0141] 在纯化新的以及用过的DPS的过程中可以使用任何溶剂纯化方法以便满足以上的一项或多项纯度标准。此类技术包括蒸馏、液相及气相色谱、在硅石或其他固体介质上的吸附和/或吸收、离子交换技术、萃取、(重)结晶、沉淀等等。可以使用此类方法的组合。本领域

普通技术人员知道如何测量、并且能够测量以上指出的存在于纯化的DPS中的杂质的量,以便确定是否已经满足了一种给定杂质的本发明最大容许含量。使用此类技术来纯化用过的以及新的DPS是本领域的惯例,如同对所指出的杂质的测量。因此,鉴于在此的披露内容,本领域普通技术人员可以纯化根据本发明的DPS、可以提供纯化的DPS、并且可以提供满足了以上一项或多项纯度标准的纯化的DPS。

[0142] 关于已经在PAEK的制备中使用的回收的/再循环的/再使用的DPS,根据本发明的DPS的回收典型地涉及从包含以下各项中的至少一种的DPS混合物中分离DPS:至少一种低沸点有机溶剂,水,一种或多种无机盐像氯化物、氟化物和碳酸盐,残余的一种或多种单体,以及残余的一种或多种低聚(芳基醚酮)。这种DPS混合物在下文中称为“DPS溶液”或简称为“萃取物”。典型地,这些萃取物中的水含量在0.5wt%与15wt%之间。

[0143] 在一个典型的实例中,一种DPS萃取物是在PAEK的制备中如下得到的。在聚合反应结束时将反应混合物(包括DPS、PAEK、盐、氟化的单体、低聚(芳基醚酮)等)通过冷却进行固化并研磨至目标粒度。平均粒度(D50)的一个优选范围是在100与2500 $\mu\text{m}$ 之间、更优选在200与2000 $\mu\text{m}$ 之间。然后通过用一种低沸点有机溶剂(丙酮、甲醇、乙醇、氯苯、二甲苯或它们的混合物)萃取来将反应溶剂DPS从该聚合物中分离出来。该低沸点有机溶剂可以是新的或再循环的。可以用该有机溶剂以及DPS、氟化的单体以及低聚(芳基醚酮)部分地萃取该反应混合物中存在的盐。这些萃取物还包含水,该水存在于用于萃取的低沸点溶剂中和/或因为之前的用水洗涤的步骤而存在于该反应混合物中。该萃取过程可以在室温下或者在高于室温的温度下进行,例如在该低沸点有机溶剂的沸点下进行。然后可以将如此分离的PAEK和盐用另一种溶剂、水或其混合物进行洗涤,以便萃取剩余的水、低沸点有机溶剂、盐、化学物……至最终导致获得该PAEK。

[0144] 用于纯化DPS溶液的本发明的低温方法总体上涉及从该溶液中分离出固体二苯砜,在该溶液中该二苯砜的溶解度优选地在纯化进行的温度下是等于或低于1.5wt%、更优选地等于或低于1.2wt%、还更优选地等于或低于1wt%。为了将这些有机杂质保持在溶液中,该DPS的溶解度优选地等于或高于0.02wt%、更优选地高于0.05wt%、还更优选地高于0.08wt%并且最优选地高于0.12wt%。因此在这个溶液中DPS的溶解度优选是0.05wt%–1.5wt%,包括其间的所有值以及自范围,如0.06wt%、0.1wt%、0.5wt%、0.55wt%、0.7wt%、0.9wt%、1.2wt%、0.6wt%–1.3wt%等。

[0145] 根据本发明可以使用不同的途径,各自单独地或组合地采用:

[0146] 1.将一种非溶剂加入该溶液中、或更优选地将该溶液加入一种非溶剂中。一种非溶剂是在其中DPS的溶解度在纯化进行的温度下低于10wt%、典型地低于5wt%的一种溶剂。非溶剂包括水、甲醇、乙醇等以及它们的混合物。将该非溶剂/溶液之比选择为使得DPS在纯化温度下的最终溶解度优选地低于1.5wt%。这个操作优选地在剧烈搅拌下进行。本领域的普通技术人员所熟知的沉淀程序和设备的例子可以在“Crystallization and Precipitation”(结晶和沉淀),J.Mullin,“Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”(乌尔曼化工百科全书),Online Ed.(在线版)2005中找到。

[0147] 2.通过一种低温蒸发方法去除该溶液中所含低沸点有机溶剂的一部分(低于150 $^{\circ}\text{C}$ ,实际温度取决于该低沸点溶剂的沸点。蒸发步骤有利地在低于大气压的压力下完成),在此之后或之前添加一种非溶剂以达到以上指出的溶解度限制(即,0.05wt%–1.5wt%)。

这可以例如在一种搅拌的容器中或本领域普通技术人员已知的其他装置中完成。蒸发技术的例子可以在“Evaporation”(蒸发), R. Billet in “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, online Ed, 2005中找到。为了限制有机杂质的热降解以及设备的腐蚀, 对于低温蒸发过程而言一种薄膜蒸发器是优选的。一种搅动膜蒸发器是尤其优选的。薄膜蒸发器具有低停留时间以及产物一侧上低的壁温的优点。停留时间取决于所要进行的分离。薄膜蒸发器中的停留时间可以低至几秒钟。优选的停留时间是短于15小时、优选地短于10小时。这可以在例如一种刮板式薄膜蒸发器中进行。可替代地, 该低温蒸发过程可以在真空下完成。更优选地, 该低温蒸发过程可以在真空下在刮板式薄膜蒸发器中进行。

[0148] 3. 将该溶液冷却到DPS在该溶液中的溶解度低于1.5wt%, 优选在0.05wt%–1.5wt%范围内的一个温度。当该溶液最初处于高于室温的温度下, 例如带有低沸点有机溶剂像氯苯、对二甲苯等等时, 这是优选的。

[0149] 当然, 也可以使用方法1至3的任何组合。以上描述的本发明的低温回收操作优选地在150°C或更低的温度下进行, 更优选是在120°C或更低、还更优选地100°C或更低、并且最优选地70°C或更低, 包括140°C、130°C、111°C、100°C、90°C、65°C、55°C、45°C、32°C、25°C、20°C、10°C、0°C等以及在其之间的所有的值和子范围。以上描述的本发明的低温回收操作优选地在高于–10°C、优选地高于0°C的温度下进行。这些低温方法1–3优选地不涉及DPS的蒸馏。

[0150] 因此本发明的另一方面涉及一种用于从PAEK的制备中所得到的二苯砜溶液中分离一种固体二苯砜的方法, 其中, 将该二苯砜在所述溶剂中的溶解度通过以下方式降低至等于或低于1.5wt%的水平:

[0151] a) 将一种非溶剂加入该溶液中; 或者

[0152] b) 将该溶液加入一种非溶剂中; 或者

[0153] c) 通过一种低温蒸发方法来去除该溶液中存在的一部分低沸点有机溶剂, 在此之前或之后将一种非溶剂加入该溶液中; 或者

[0154] d) 冷却该溶液; 或者

[0155] e) a)、b)、c) 和d) 中两项或更多项的一种组合。

[0156] 以上这些方法提供的固体DPS可以通过任何方法(包括过滤、离心等等)从该溶液中分离出。这种分离优选地在150°C或更低的温度下进行, 更优选是在120°C或更低、还更优选地100°C或更低、并且最优选地70°C或更低, 包括140°C、130°C、111°C、100°C、90°C、65°C、55°C、45°C、32°C、25°C、20°C、10°C、0°C等以及在其之间的所有的值和子范围。这种分离优选地在高于–10°C、优选地高于0°C的温度下进行。所得的固体DPS可以包含未反应的二卤化单体(见第2页的结构的实例), 例如4,4’-二氟二苯甲酮或1,4-双(4’-氟苯甲酰基)苯、1,3-双(4’-氟苯甲酰基)苯单体, 取决于该DPS溶液中的含量以及选择的方法。经济上有利的是能回收一部分未反应的氟化单体。

[0157] 所得到的固体DPS可以包含以上描述的低聚(芳基醚酮)。

[0158] 在这种分离之后, 如希望的话可以将分离出的DPS固体进一步纯化。因为在这个阶段已经去除了最有腐蚀性的杂质, 所以这个二级纯化可以在高温或低温下进行, 例如通过用一种非溶剂进行洗涤、在高温下溶解于一种溶剂中并且在低温下重结晶、优选地在真空下蒸馏等等。

[0159] 根据本发明,当在纯化过的DPS中制备一种PAEK时,所制备的聚合物典型地具有工业上有用的分子量(例如30°C下在甲磺酸中的特性粘度 $\eta_{\text{int}} > 0.62 \text{dl/g}$ )以及低的颜色。该颜色总体上是通过 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 值表征的,这些值是CIE(国际照明委员会)于1976年定义的三色坐标(K.Nassau,“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”(柯克·奥思默化工百科全书)中,2004,第7章,P 303-341)。这三个基础坐标代表颜色的亮度( $L^*$ , $L^*=0$ 给出黑色并且 $L^*=100$ 表示白色),其位置在红/品红与绿色之间( $a^*$ ,负值表示绿色而正值表示品红)并且其位置在黄色与蓝色之间( $b^*$ ,负值表示蓝色且正值表示黄色)。 $L^*$ 是根据ASTM E308使用D65光源测量的。

[0160] 在根据本发明的纯化的DPS中制备的PAEK具有一种颜色,如在USSN 60/955,042(将其通过引用结合在此)中定义的,即,一个压缩模制的基板(2.5mm厚、通过在370°C下压缩模制而得到)具有在D65光源下以10°的角度测得的以下 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 值:

[0161]  $L^* > 90 - 17*(\eta_{\text{int}})$ ,优选地 $L^* > 95 - 17*(\eta_{\text{int}})$

[0162]  $a^*$ 在-1与+3之间

[0163]  $b^*$ 在+5与+20之间。

[0164] 在此在一个优选实施方式中,满足了以上列出的杂质限度(最大容许含量/纯度标准)中至少一项的本发明的DPS在其中包括至少一种氟化的单体、优选是在PAEK的制备中有用的一种氟化的单体,如4,4'-二氟二苯甲酮、1,4-双(4'-氟苯甲酰基)苯、1,3-双(4'-氟苯甲酰基)苯等等。所述氟化的单体优先选自下组,其组成为:以上描述的化学式(1)至(6)。这一种或多种单体的量不受限制、并且可以是范围从例如0.005wt%-5wt%,包括大于和小于这些端点二者、以及在这个示例性范围之间的所有量值。残余氟化单体的量可以通过气相色谱法(GC)或通过液相色谱法(LC)来确定,如在以下实例中描述的。根据本发明的DPS优选地包含多于0.005wt%、更优选地多于0.05wt%、还更优选地多于0.5wt%、并且最优选多于1wt%的此类单体。另一方面,它优选地包括少于5wt%、更优选少于4.5wt%、还更优选少于4wt%、并且最优选少于3.5wt%。

[0165] 在此在一个优选实施方式中,满足了以上列出的至少一项杂质限度(最大容许含量/纯度标准)的本发明的DPS在其中包括至少一种低聚(芳基醚酮),如在结构(7)至(11)中描述的那些。这些低聚(芳基醚酮)可以如实例中描述的通过LC来检测。此类低聚(芳基醚酮)的量值不受限制、并且可以是例如范围从0.03面积%至3面积%,如在实例中测得的。低聚(芳基醚酮)的量优选高于0.03面积%、更优选高于0.1面积%、还更优选高于0.5面积%、并且最优选高于1.0面积%。另一方面,低聚(芳基醚酮)的量优选是低于5面积%、更优选低于4面积%、还更优选低于3面积%、并且最优选低于2面积%。

[0166] 本发明的另一方面涉及一种用于在包含以上描述的本发明的DPS的溶剂中制备聚(芳基醚酮)的方法。本发明的一个相关方面涉及以上高纯DPS在制造PAEK的方法中的用途。

[0167] PAEK可以由多种起始材料制备,例如通过亲核的路径或亲电子的路径。本领域中一种众所周知的亲核方法包括使至少一种双酚和至少一种二卤代苯型化合物(对于该二-单体的路径)或至少一种卤代苯酚化合物(对于该一-单体的路径)的总体实质上等摩尔的混合物起反应。这种亲核路径一般在碱金属碳酸盐的存在下于DPS中进行,经常是在惰性气氛中并且经常是在接近该聚合物沸点的温度下。该碱金属碳酸盐优选地包括具有某一粒度分布的颗粒碳酸钠,如在下面的实施方式(E)中限定的。

[0168] 实施方式(E)

[0169] 在本发明的一个优选实施方式(E)中,该用于制备聚(芳基醚酮)的方法是一种通过芳香族亲核取代而如下进行的方法:

[0170] -在一种包含二苯砜的溶剂中,其中所述二苯砜满足以上限定的杂质限度中的至少一项,并且

[0171] -在颗粒碳酸钠的存在下,其中所述颗粒碳酸钠具有如下的粒度分布:

[0172]  $D_{90} \geq 45\mu\text{m}$  并且  $D_{90} \leq 250\mu\text{m}$  并且  $D_{99.5} \leq 710\mu\text{m}$ 。

[0173] 如在此使用的,表示为  $D_{xx} \leq Y\mu\text{m}$  的碳酸钠粒度分布是指直径小于或等于  $Y\mu\text{m}$  的碳酸钠颗粒在样品中按重量计的百分比( $xx\%$ )。

[0174] 一方面,根据实施方式(E),避免了“太细”的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,因为它值得注意地可以导致难以处理的低堆密度的产品以及难以控制的合成反应动力学。对此,本申请人发现具有  $D_{90} \geq 45\mu\text{m}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  是有益的。

[0175] 另一方面,根据实施方式(E),还要避免包含某个量值的“大的”颗粒、尤其是“非常大的”颗粒(即,典型地约  $710\mu\text{m}$  或更大)的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,因为它值得注意地可以减慢聚合速率、或者要求使用不希望的高量值的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  或其他更高级的碱金属碳酸盐(以固定的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  量);包含某一量值的“大的”颗粒、尤其是“非常大的”颗粒的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  也可以导致具有差的运动稠度的聚合反应。对此,本申请人发现具有  $D_{90} \leq 250\mu\text{m}$  以及具有  $D_{99.5} \leq 710\mu\text{m}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  也是有益的。

[0176] 根据实施方式(E)使用颗粒碳酸钠提供了几项益处,包括:能够在不存在与水形成共沸混合物的共溶剂(如对二甲苯)时简单地合成PAEK、并且由此制备不具有痕量残余共溶剂(此类共溶剂如对二甲苯一般是毒性的)的PAEK。在PAEK树脂的合成中与水形成共沸混合物的共溶剂是本领域普通技术人员已知的、并且除了对二甲苯之外还包括氯苯、甲苯等等。根据实施方式(E)使用颗粒碳酸钠还使之有可能制造出低颜度的更白的PAEK树脂。根据实施方式(E)使用颗粒碳酸钠还有益地产生了改进的运动稠度。

[0177] 优选地,根据实施方式(E)的这些碳酸钠颗粒的  $D_{99.5}$  为最多  $630\mu\text{m}$ ,更优选地它是最多  $500\mu\text{m}$ ;还更优选地它是最多  $425\mu\text{m}$ ;最优选地它是最多  $355\mu\text{m}$ 。

[0178] 优选地,根据实施方式(E)的这些碳酸钠颗粒的  $D_{90}$  为至少  $63\mu\text{m}$ ,更优选地它是至少  $90\mu\text{m}$ ;还更优选地它是至少  $112\mu\text{m}$ 。

[0179] 优选地,根据实施方式(E)的这些碳酸钠颗粒的  $D_{90}$  为最多  $212\mu\text{m}$ ;更优选地它是最多  $180\mu\text{m}$ ;还更优选地它是最多  $150\mu\text{m}$ 。

[0180] 在实施方式(E)的某些优选的子实施方式中,该碳酸钠具有以下粒度分布:

[0181]  $-D_{99.5} \leq 630\mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212\mu\text{m}$  并且  $D_{90} \geq 45\mu\text{m}$ ;或

[0182]  $-D_{99.5} \leq 500\mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212\mu\text{m}$  并且  $D_{90} \geq 45\mu\text{m}$ ;或

[0183]  $-D_{99.5} \leq 425\mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212\mu\text{m}$  并且  $D_{90} \geq 45\mu\text{m}$ ;或

[0184]  $-D_{99.5} \leq 630\mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 180\mu\text{m}$  并且  $D_{90} \geq 45\mu\text{m}$ ;或

[0185]  $-D_{99.5} \leq 500\mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 180\mu\text{m}$  并且  $D_{90} \geq 45\mu\text{m}$ ;或

[0186]  $-D_{99.5} \leq 425\mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 180\mu\text{m}$  并且  $D_{90} \geq 45\mu\text{m}$ ;或

[0187]  $-D_{99.5} \leq 630\mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212\mu\text{m}$  并且  $D_{90} \geq 63\mu\text{m}$ ;或

[0188]  $-D_{99.5} \leq 500\mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212\mu\text{m}$  并且  $D_{90} \geq 63\mu\text{m}$ ;或

[0189]  $-D_{99.5} \leq 425\mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212\mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 63\mu\text{m}$ ;或

[0190]  $-D_{99.5} \leq 630\mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212\mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 90\mu\text{m}$ ;或

[0191]  $-D_{99.5} \leq 500\mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212\mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 90\mu\text{m}$ ;或

[0192]  $-D_{99.5} \leq 425\mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212\mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 90\mu\text{m}$ 。

[0193] 根据实施方式(E)的碳酸钠的粒度分布可以通过机械筛分来确定。这种方法由于其简单性、宽泛的可得性、以及优异的可重复性而受到青睐。机械筛分总体上是基于在一系列重叠的筛子上对这些不同部分的机械分离。这种分析可以部分地或完全地根据ASTM E 359-00 (2005重审版)<sup>61</sup>进行,其全部内容通过引用结合在此。ASTM E 359-00 (2005重审版)<sup>61</sup>涉及确切地在碳酸钠上进行的测量,值得注意地是筛分析。该粒度分布有利地是用一种自动的机械式筛分装置来测定的,如Ro-Tap RX-29摇筛机(如W.S.Tyler Company出售的)。安装在摇筛机上的这些筛有利的是符合标准ISO 3310-1或ASTM E-11,优选符合具有方筛孔的金属丝不锈钢圆形筛,其中金属以200mm的直径安装。有利的是定期使用一种参照粉末对该装置及其筛子进行检查;控制频率应该令人希望地尽可能地高以便及早检测任何偏差,如对于受损的筛孔有可能产生的。典型地,它是如下进行的:将这些筛子按从开孔筛目上到下递减的顺序进行重叠并组装;用分析天平对有待研究的粉末的固定重量量值进行称重并且将其放置在最宽的筛子的顶部;通过摇动该筛分机器,将该粉末材料传输通过这些不同的筛子;将这个筛分操作运行固定的时间;用分析天平对这些筛子上的残余物称重并将其算术地与材料的初始重量相关联。值得注意地 $D_{90}$ 和 $D_{99.5}$ 值可以由残余重量计算出。这种计算一般是如下进行:

[0194] 1) 计算每个筛子上残留的试验样品的重量百分比

[0195] 2) 表示出穿过各个筛子的重量百分比并进行累计

[0196] 可以将这些结果显示在一个图上,其中Y坐标代表一个特定筛子上残留的累积重量百分比。X坐标对应于筛子尺寸。一个特定筛子的Y值可以如下计算:用该筛子上残留的颗粒重量加上它上面的所有更大筛子上残留的颗粒重量并用这个总和除以该样品的总重量。

[0197] 这些筛子可以是具有200mm直径的ISO 3310-1或ASTM E-11试验筛子,值得注意地由LAVAL LAB Inc出售。适当的某一组筛子由八个具有200mm直径、具有以下开口尺寸或ASTM开孔名称的ISO 3310-1或ASTM E-11试验筛子构成:1000 $\mu\text{m}$  (ASTM No.18)、500 $\mu\text{m}$  (ASTM No.35)、250 $\mu\text{m}$  (ASTM No.60)、180 $\mu\text{m}$  (ASTM No.80)、125 $\mu\text{m}$  (ASTM (No.120)、90 $\mu\text{m}$  (ASTM No.170)、63 $\mu\text{m}$  (ASTM No.230)以及45 $\mu\text{m}$  (ASTM No.325)。

[0198] 在该筛分分析结束时,可以计算出在各个筛网上获取的重量分数。因此尺寸为 $x_i$ 的i号筛上的分量 $\phi_i$ 为:

$$[0199] \quad \phi_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

[0200] 其中 $w_i$ 是在i号筛样品重量上收集的粉末的重量

[0201] 因此尺寸 $x_t$ 以下的百分比 $P_t$ 定义为:

$$[0202] \quad P_t = \sum_{i=1}^{t-1} \phi_i$$

[0203] 要得到累积的曲线,可以将尺寸 $x_t$ 以下的百分比 $P_t$ 对比 $x_t$ 绘制成曲线图。该曲线可

以通过在各个点中考虑以下斜率来建立：

$$[0204] \quad \left( \frac{dP}{dx} \right)_{x=x_i} = \frac{\phi_i}{x_{i+1} - x_i}$$

[0205] 3) 测定 $D_z$ 值 ( $0 < z < 100$ )，例如测定 $D_{90}$ 和 $D_{99.5}$

[0206]  $D_z$ 定义为对于 $P=z/100$  (即该样品的 $z$  wt % 位于尺寸 $D_z$ 以下) 的曲线的横坐标。

[0207]  $D_{90}$ 定义为对于 $P=0.90$  (即该样品的90wt % 位于尺寸 $D_{90}$ 以下) 的曲线的横坐标。

[0208]  $D_{99.5}$ 定义为对于 $P=0.995$  (即该样品的99.5wt % 位于尺寸 $D_{99.5}$ 以下) 的曲线的横坐标。

[0209] 用于测量颗粒 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的粒度分布、特别是 $D_{90}$ 和 $D_{99.5}$ 的示例性方法

[0210] 装置：

[0211] -能够将水平面内的组合移动以及沿着垂直轴上的振动传递给一堆重叠筛子的机械筛分装置 (所用装置：R0-TAP RX-29 Model或等效物，每分钟278次水平旋转以及150次敲打)

[0212] -多个系列的圆形筛子，具有方筛孔的金属丝不锈钢，金属以直径200mm安装，符合NF ISO 3310-1标准并且使用参照粉末定期检查。

[0213] 筛子按开口筛目递减的顺序重叠 (尺寸以 $\mu\text{m}$ 计)：1000 $\mu\text{m}$ 、500 $\mu\text{m}$ 、250 $\mu\text{m}$ 、180 $\mu\text{m}$ 、125 $\mu\text{m}$ 、90 $\mu\text{m}$ 、63 $\mu\text{m}$ 以及45 $\mu\text{m}$ 。

[0214] -分析天平，精确度0.01g。

[0215] 方法：

[0216] -试验样品：70g粉末，称重到0.01g。

[0217] -转移这堆筛子上的试验样品并将其放在该装置中

[0218] -筛分15分钟。

[0219] -称重各个筛子的含量，至0.01g。

[0220] 计算：

[0221] 计算每个筛子上残留的试验样品的重量百分比。

[0222] 表示出穿过各个筛子的重量百分比并进行累计。

[0223] 通过图形内插来确定相对于90%以及99.5%累积重量百分比 ( $D_{90}$ ,  $D_{99.5}$ ) 的筛目开口。

[0224] 根据实施方式 (E) 使用的碳酸钠的粒度分布有利的是在这样一种样品上测定的：该样品代表了在所述方法中使用的全部碳酸钠。为了实现适当的取样，普通技术人员将有利地依赖于所有以下那些取样建议：它是常识的一部分并且在不同的百科全书中广泛地进行了描述，包括但不限于“Sampling” (采样)，Reg.Davies，“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”中，online Ed.2000，其全部内容通过引用结合在此。因为碳酸钠可以被视为一种自由流动的粉末，所以优选将使用适合于储存的自由流动粉末的取样程序。

[0225] 碳酸钠是广泛可商购的，或者以致密碳酸钠或者以轻质碳酸钠的形式。轻质碳酸钠、也称为轻质苏打灰，如根据ISO 903标准测量的，总体上具有在0.48kg/dm<sup>3</sup>与0.65kg/dm<sup>3</sup>之间的自由流动的密度。致密碳酸钠、常称为致密苏打灰，如根据ISO 903标准测量的，总体上具有从0.90kg/dm<sup>3</sup>到1.20kg/dm<sup>3</sup>的自由流动的密度。总体上，这些可商购的致密碳酸钠或可商购的轻质碳酸钠均不具有实施方式 (E) 所要求的粒度分布。而且，如下面将解释的，寻



求获得一种具有适当粒度要求的碳酸钠的普通技术人员很容易得到它。

[0226] 具有本实施方式 (E) 所要求的粒度分布的致密碳酸钠值得注意地可以通过对所具有的粒度分布不符合实施方式 (E) 的致密碳酸钠进行适当研磨和/或筛分来得到。就致密碳酸钠而言,包括至少一个研磨步骤、之后跟随有至少一个筛分步骤的方法是优选的。作为适当的研磨机,值得注意地可以提及喷射磨机,如螺旋状喷射磨机、椭圆形管式喷射磨机、反向喷射磨机(counter jet mills)、流化床式喷射磨机,以及值得注意地可以使用球式和盘式喷射磨机。作为适当的筛子,值得注意地可以引用710 $\mu\text{m}$ 、630 $\mu\text{m}$ 、500 $\mu\text{m}$ 、400 $\mu\text{m}$ 、300 $\mu\text{m}$ 、250 $\mu\text{m}$ 、200 $\mu\text{m}$ 、150 $\mu\text{m}$ 以及125 $\mu\text{m}$ 的筛子。

[0227] 具有实施方式 (E) 所要求的粒度分布的轻质碳酸钠也可以通过对粒度分布不符合实施方式 (E) 的轻质碳酸钠进行适当研磨和/或筛分来得到。然而,就轻质碳酸钠而言,不含任何研磨步骤的方法是优选的;此类方法可以包括或不包括一个筛分步骤。用于获得粒度分布不符合实施方式 (E) 的轻质碳酸钠的一种特别优选的方法包括在以下详细列出的不同批次的一个或多个等级的可商购轻质碳酸钠之中选择所述轻质碳酸钠。本申请人确定了来自不同来源的众多批次的可商购的(未研磨的)轻质碳酸钠的粒度分布,并且观察到在所有这些批次之中没有一种具有低于45 $\mu\text{m}$ 的 $D_{90}$ ;事实上,它们的 $D_{90}$ 的通常范围经常是从约100 $\mu\text{m}$ 至约250 $\mu\text{m}$ ,即,这些批次通常符合根据本发明的实施方式 (E) 对于 $D_{90}$ 所列出的要求。关于这些可商购的轻质碳酸钠的 $D_{99.5}$ ,本申请人出人意料地观察到,它从一个批次到另一个批次的可变性是非常高的,包括在考虑以较短的时间间隔由同一制造商在相同工厂中生产的这些批次;由此明智地推论出,这种可变性可以就其自身利益加以利用,因为在所生产的这些批次之中,某些具有适当的粒度要求,而同一商品级的某些其他批次具有高于710 $\mu\text{m}$ 的 $D_{99.5}$ 、不符合本发明的实施方式 (E)。在所测试的碳酸钠之中,值得注意地在Dombasle或Rosignano工厂中生产的SODASOLVAY<sup>®</sup> L碳酸钠是特别有吸引力的,因为这一商品级的相当高的部分是由符合本发明的批次所形成的;因此,本申请人可以非常容易地识别出适合于根据本发明的实施方式 (E) 使用的适当批次。

[0228] 由满足实施方式 (E) 的要求的碳酸钠粉末的使用而产生的一个重要的且出人意外的益处是它允许人们限制有待在PAEK的制备中使用的碳酸钾、以及更概括地说是任何其他更高级碱金属碳酸盐的量。作为除碳酸钾之外的更高级的碱金属碳酸盐,特别地可以提及碳酸铷和碳酸铯。

[0229] 因此,根据实施方式 (E),A/Na的摩尔比(其中A代表K、Cs或Rb或它们的任何组合)可以是最多0.050mol A/mol Na、优选地最多0.020mol A/mol Na、并且更优选地最多0.010mol A/mol Na。在一个尤其出人意料的具体子实施方式中,A/Na的摩尔比等于0(即,该亲核取代在不存在K、Cs和Rb时发生)。在另一个子实施方式中,A/Na的摩尔比尽管被维持在低水平(例如,符合以上列出的具体上限)是高于0、优选为至少0.001mol A/mol Na、更优选至少0.002mol A/mol Na并且还更优选地至少0.003mol A/mol Na。

[0230] 不像该碳酸钠的粒度分布,碳酸钾(当存在时)的粒度分布是不重要的,但当使用一种非常精细研磨的碳酸钾时可能观察到就聚合动力学而言稍有另外的改进。本发明的又一方面涉及通过以上描述的方法可获得的一种PAEK。

[0231] 在实施方式 (E) 的一个具体的子实施方式中,该用于制备聚(芳基醚酮)的方法进一步满足根据之前描述的实施方式 (D) 得到满足的技术限制。

[0232] 该PAEK优选地是PEK或PEEK。

[0233] 以上对本发明的书面说明书提供了用于制造和使用它的一种方式和方法,这样使得本领域的任何普通技术人员能够制造和使用它,具体地对于所附的权利要求的主题提供了这种可实施性,这构成了原始说明书的一部分并且包括以下优选实施方式:

[0234] 如在此所使用的,短语“选自下组,其组成为”、“选自”以及类似表述包括了所指明的材料的混合物。除非另外确切地指出,在此使用的术语如“包括”等等是开放性术语,意思是“至少包括”。在可以使用但并非将本发明限制在所列出的特定的材料、等等的那些材料实例之前使用了如“可以提及”等的短语。

[0235] 在此提及的所有引用文件、专利、申请、试验、标准、文件、公开物、文册、文本、文章、等等通过引用结合在此。当提及一个数值限制或范围时,两个端值被包括在内。同样,在一个数值限制或范围内的所有的值和子范围均确切地包括在内,如同将其明确写出。

[0236] 以上给出的说明是要使本领域的普通技术人员能制造和使用本发明,并且是在具体应用及其要求的背景下提供的。对于本领域的普通技术人员来说,对优选实施方式的不同修改是易于看清的,并且在此所定义的属类原则可适用于其他实施方式和应用而无须背离本发明的精神和范围。因此,本发明并非旨在被局限于所示出的实施方式,而是要符合与在此所披露的原则和特征相一致的最宽范围。就此而言,从宽的范围考虑,本发明的某些实施方式可能并未示出本发明的每个优点。

[0237] 实例

[0238] 如以上指出的,本领域普通技术人员知道如何测量、并且能够测量以上指出的存在于DPS中的杂质的量,以便确定是否满足了一种给定杂质的本发明最大容许含量。然而,在测量方法中存在矛盾时,按以下方法为准。

[0239] 二苯砷中的酸度或碱度分析

[0240] 将大致3g的二苯砷样品称重到最接近0.1mg,并且加入一个空的玻璃滴定容器中。添加55ml高纯度的二氯甲烷,接着向同一滴定容器中添加5.00ml等分部份的掺加溶液,该掺加溶液每升包含六滴的37%盐酸。然后将该容器连接到包含滴定管尖端、pH电极、以及磁搅拌器的滴定计池组件中。然后将该容器用不含二氧化碳的氮气吹扫5-7分钟。在持续氮气吹扫的同时,用1:12的甲醇:甲苯中0.025N氢氧化四丁基铵来滴定该容器内含物,并且测量达到强酸终点所要求的滴定剂体积。使用这些相同参数进行一个空白滴定,除了省略该样品之外。使用以下方程来计算结果:

[0241]  $\text{酸度} = ((VS1 - VB1) * N * 100000) / W$ , 单位是微当量/克样品

[0242] 其中VS1是在滴定样品溶液时达到强酸/碱等效点所要求的滴定剂的量(以ml计)并且VB1是在仅滴定空白溶液时达到强酸/碱等效点所要求的滴定剂的量(以ml计),并且N是该氢氧化四丁基铵滴定剂的当量浓度。如果酸度是负值,则该样品包含碱性物质。

[0243] 二苯砷中钠、钾、和铁的测定

[0244] 通过该样品的灰化、之后通过电感耦合等离子体原子发射光谱而测量元素浓度来测量二苯砷中钠、钾和铁的浓度。用分析天平将近似3g的二苯砷样品称到多个铂坩埚中。对每个样品加入两滴浓缩的痕量金属等级的硫酸并将这些坩埚放在设定为250℃的马弗炉中。在该二苯砷蒸发之后,将炉温升高至525℃持续1小时以去除任何有机残余物。通过向坩埚中加入1ml的浓盐酸来溶解金属性残余物并在50℃下加温以溶解灰分。在加入5ml去离子

水并且额外加温之后,将坩埚内含物定量地转移到一个25ml的容量瓶中,用去离子水稀释至刻度并充分混合。然后对抗由确认的钠、钾、和铁标准溶液通过ICP-AES对这些稀释后溶液进行分析。在以下波长下监测感兴趣的元素的发射:钠:589.592nm;钾:766.490nm并且铁:238.204nm。用于该分析的等离子体条件是:等离子体输入功率:1300瓦,等离子体氩气流速:15升/分钟,辅助氩气流速:0.5升/分钟,喷雾器流速:1.2升/分钟,并且样品流速:1.5毫升/分钟。通过该ICP操作软件由这些元素发射线强度来计算这些样品中的元素浓度。

[0245] 二苯砜中总氯的测定

[0246] 使用镊子,将一个干净的干的燃烧皿放在一个微量天平上,并将该天平归零。称量1mg的二苯砜样品加入该舟皿中并将重量报告至0.001mg。将该燃烧皿以及样品放在一台Thermo Electron Corporation ECS1200卤素分析仪的引入端口,并将该端口盖住。将样品重量输入该仪器计算机的样品重量区域。然后启动样品分析循环。样品在氩气与氧气的混合物中被烧掉并且这些燃烧产物被该燃烧气体流带入一个滴定池中。由这种燃烧产生的氯化氢被吸收到来自该气体流的池溶液中、并且用银离子来电量地滴定。滴定结束时显示总氯含量。

[0247] 二苯砜中水的测定

[0248] 根据ASTM D6869-03 (Karl Fisher)用以下参数来测定二苯砜中的水含量:

[0249] 吹扫烘箱温度:100°C

[0250] 吹扫时间:1800秒

[0251] 样品重量:1g,称重到0.0001g

[0252] 校准:纯水(本方法中的微毛细管方法)

[0253] 载气:用分子筛4A干燥过的氩气

[0254] 载气流速:100ml/min。

[0255] 蒸汽中的水通过Karl Fisher体积滴定来进行分析。

[0256] 通过液相色谱法确定二苯砜中的二苯硫醚、残余氟化单体以及低聚(芳基醚酮)的浓度

[0257] HPLC分析在一台Waters Alliance 2795 LC仪器上使用Supelco Discovery HS F5 25cm x 4.6mm柱进行。分析条件为:

[0258] 流动相:乙腈/去离子水。

[0259] 梯度:60/40乙腈/水持续5分钟,在另外10分钟内增大至100%乙腈、在100%乙腈下持续5分钟

[0260] 流速:1ml/分钟

[0261] 注入体积:10 $\mu$ l

[0262] 检测:254nm的UV

[0263] 通过将0.2g DPS溶解在10g乙腈中来制备样品。使用一种低浓度的二苯硫醚以及单体标准物作为外部校准标准物(可商购)来确定二苯硫醚和残余单体的浓度。DPS的保留时间为6.2分钟并且二苯硫醚的保留时间为10.7分钟。4,4'-二氟二苯甲酮的保留时间为9.1分钟。低聚(芳基醚酮)如在结构(7)、(8)和(11)中描绘的那些的保留时间是15.3、18.0和15.1分钟。通过LC-MS(液相色谱法结合质谱法)对它们进行鉴别。通过这些峰的面积/DPS加杂质的总峰面积来估算它们在DPS样品中的浓度。

- [0264] 通过气相色谱法确定二苯砷中的一氯二苯砷和单甲基二苯砷
- [0265] GC分析在一台HP5890系列11气相色谱仪上使用Restek RTx-5MS的15m x 0.25mm 内径x 0.25 $\mu$ m薄膜厚度的柱来进行。使用以下GC条件：
- [0266] 氮气流速：1ml/分钟，
- [0267] 注射器温度：250℃
- [0268] FID温度：250℃
- [0269] 烘箱温度程序：100℃保持1分钟，30℃/分钟至250℃，保持1分钟
- [0270] 总运行时间：14分钟
- [0271] 注入体积：1 $\mu$ l
- [0272] 分流40：1
- [0273] 通过将0.2g DPS溶解在5ml丙酮中来制备样品。单甲基二苯砷异构体的GC保留时间为8.0和8.1分钟并且对于一氯二苯砷是8.2分钟。这些杂质的身份通过对相同溶液进行GCMS来确定。杂质浓度引述为面积%，由GC FID峰面积来计算。当存在几种异构体时，该浓度包括这些异构体的总和。
- [0274] 丙酮中DPS的颜色 (APHA) 的确定
- [0275] 在25℃将20g二苯砷溶解在80g丙酮中。所用的丙酮包含小于0.5wt%的水。
- [0276] 该溶液的颜色通过与APHA刻度 (ASTM D1209-00) 中的Pt-Co标准进行比较来测量，对这种比较使用了Gretag Macbeth Color Eye Ci5分光光度计。
- [0277] 所用的空白为蒸馏水。
- [0278] 最终聚合物的颜色测量
- [0279] 在D65光源 (1964CIE) 下以10°的角度测量了一种模制的基板 (2.5mm厚，通过在370℃/19.4巴下压缩模制15分钟然后在370℃/26.1巴下压缩模制5分钟而得到。为了确保完全结晶，在40分钟时间内将该基板缓慢冷却到室温) 的颜色。颜色测量值用CIE (国际照明委员会) 在1976年定义的L\*、a\*、b\*三色坐标来表示 (K.Nassau, in “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, 2004, Chapter 7, P 303-341)。所有测量都是在Gretag Macbeth Color Eye Ci5分光光度计上进行，该分光光度计具有三光束扩散/8”6”球形光学几何形状、10nm的通带、360nm至750nm的光谱范围。基板是直接放在分光计的眼 (eye) 上测量的并且仅获取一个读数。该光源为D65 (自然日光)。L\*、a\*、b\*是根据ASTM E308-06来测量的。未应用通带校正。
- [0280] 特性粘度
- [0281] 在30℃下于无水甲磺酸中使用一个佳能-芬斯克黏度计 (编号50) 来测量特性粘度。使用推延至零浓度的固有粘度和比浓粘度的平均值。
- [0282] 反应实例1至11
- [0283] 在这些实例中使用的二苯砷由不同的公司供应：Provion (比利时)、Sloss (美国)、Wuhan Zhengmao (中国) 并且不经进一步纯化即使用。这些样品的分析根据所描述的分析方法进行。
- [0284] 在一个500ml的4颈反应烧瓶中，该烧瓶装配有搅拌器、N<sub>2</sub>进气管、带有一个插入反应介质中的热电偶的克莱森接头、以及带有冷凝器和干冰阱的一个迪安-斯达克分水器，引入127.82g具有下表1中定义的品质二苯砷、28.5983g对氢醌 (对氢醌可以典型地包含高

达0.6%的水,这里的重量是干燥基重上的、即在对湿含量进行校正之后的对氢醌的重量)、以及57.2337g 4,4'-二氟二苯甲酮(包含累计量最多1250ppm的2,4'-二氟二苯甲酮以及4-氟二苯甲酮)。

[0285] 反应实例3和4在更稀的条件下进行,使用175.00g的二苯砜而非127.82g。在真空下将该烧瓶的内含物排空并且之后用高纯度氮气(包含小于10ppm的O<sub>2</sub>)填充。将这个操作重复两次。然后将反应混合物置于恒定的氮气吹扫条件(60ml/min)下。

[0286] 将该反应混合物缓慢加热至150℃。在150℃下,通过一种粉末分散体将28.4259g的、具有的D<sub>90</sub>≥45μm、D<sub>90</sub>≤250μm并且D<sub>99.5</sub>≤710μm的干Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>以及0.1800g的干的、非常精细研磨的K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(D<sub>90</sub><45μm)的一个混合物经30分钟加入该反应混合物中。在添加结束时,将该反应混合物以1℃/分钟加热至320℃。在320℃下50分钟之后,向该反应混合物加入6.8203g的4,4'-二氟二苯甲酮(包含累计量最多1250ppm的2,4'-二氟二苯甲酮以及4-氟二苯甲酮)同时对该反应器保持氮气吹扫。5分钟之后,向该反应混合物中加入0.4420g的氯化锂。10分钟之后,向该反应器中加入另外2.2734g的4,4'-二氟二苯甲酮(包含累计量最多1250ppm的2,4'-二氟二苯甲酮以及4-氟二苯甲酮)并且将反应混合物在温度下保持15分钟。然后将反应器内含物从该反应器中倒入一个SS平锅中并冷却。将该固体打碎并在一个盘式磨碎机中研磨穿过一个2mm的筛网。用pH在1与12之间的丙酮与水的混合物将二苯砜和盐从该混合物中萃取出。最后的洗涤水具有的pH在6与7之间。然后从该反应器中移除粉末并在120℃下于真空中干燥12小时,给出了67-70g的白色粉末。

[0287] 实例1至5描述了高纯度DPS在制备高质量PEEK中的用途。

[0288] 实例6至11是对比实例,示出了以下各项的不利影响:

[0289] 高的钠和氯含量(6和7)

[0290] 高的铁含量(7)

[0291] 高的残余酸度(8)

[0292] 高的单甲基二苯砜(9)

[0293] 高的一氯二苯砜和氯含量(10)

[0294] 高的水含量(11)。

[0295] 实例12-通过在玻璃器具中蒸馏来回收二苯砜以及它在PEEK反应中的用途

[0296] 通过对来自实例1的1300g反应混合物用5140g含7wt%水的丙酮进行萃取产生了一种混合物,该混合物含有81.1wt%的丙酮、12.2wt%的二苯砜水、6.1wt%的水、0.51wt%的4,4'-二氟二苯甲酮(单体)、650ppm的NaCl以及60ppm的KCl。该萃取物还包含一个确定量值的对氢醌盐、低聚(芳基醚酮)等等。

[0297] 在一个101的玻璃4颈圆底烧瓶中,该烧瓶装配有一个机械搅拌器(由玻璃制成)、一个在玻璃热电偶套管中的热电偶、一个氮气进气管、一个带有收集烧瓶的隔热维格罗分馏柱,引入4.9kg以上描述的溶液。在大气压下,在55℃与63℃(液体温度)之间收集丙酮。然后用氮气将压力增大至2.7巴,并将温度升高至130℃。在柱顶部收集水。然后将压力减小至76托并仍然将温度升高至250℃-255℃。在柱顶部收集4,4'-二氟二苯甲酮与二苯砜的混合物。将压力进一步减小至52托并在同一温度下在柱顶部收集剩余的二苯砜。以85%的产率(分离出251g)回收了二苯砜与4,4'-二氟二苯甲酮(0.57wt%)的最终混合物。因此得到的二苯砜的分析结果可以在表1的条目12中找到。

[0298] 使用所回收的溶剂(DPS)来如下制备PEEK:

[0299] 在一个500ml的4颈反应烧瓶中,该烧瓶装配有搅拌器、N<sub>2</sub>进气管、带有一个插入反应介质中的热电偶的克莱森接头、以及带有冷凝器和干冰阱的一个迪安-斯达克分水器,引入128.55g具有下表1中定义的品质二苯砜、28.5983g对氢醌(对氢醌可以典型地包含高达0.6%的水,这里该重量是干燥基重上的、即在对湿含量进行校正之后的对氢醌的重量)、以及56.5009g 4,4'-二氟二苯甲酮(包含累计量最多1250ppm的2,4'-二氟二苯甲酮以及4-氟二苯甲酮)。在真空下将该烧瓶的内含物排空并且用高纯度氮气(包含小于10ppm O<sub>2</sub>)填充。将这个操作重复两次。然后将反应混合物放在恒定的氮气吹扫条件(60ml/min)下。

[0300] 将该反应混合物缓慢加热至150℃。在150℃下,通过一种粉末分散体将28.4259g的、具有的D<sub>90</sub>≥45μm、D<sub>90</sub>≤250μm并且D<sub>99.5</sub>≤710μm的干Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>以及0.1800g的干的、非常精细研磨的K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(D<sub>90</sub><45μm)的一个混合物经30分钟加入该反应混合物中。在添加结束时,将该反应混合物以1℃/分钟加热至320℃。在320℃下50分钟之后,向该反应混合物中加入6.8203g的4,4'-二氟二苯甲酮(包含累计量最多1250ppm的2,4'-二氟二苯甲酮以及4-氟二苯甲酮)并且对该反应器保持氮气吹扫。5分钟之后,向该反应混合物中加入0.4420g的氯化锂。10分钟之后,向该反应器中加入另外2.2734g的4,4'-二氟二苯甲酮(包含累计量最多1250ppm的2,4'-二氟二苯甲酮以及4-氟二苯甲酮)同时将反应混合物在温度下保持15分钟。然后将反应器内含物从该反应器中倒入一个SS平锅中并冷却。将该固体打碎并在一个盘式磨碎机中研磨穿过一个2mm的筛网。用pH在1与12之间的丙酮与水的混合物将二苯砜和盐从该混合物中萃取出。最后的洗涤水具有的pH在6与7之间。然后从该反应器中移除粉末并在120℃下于真空中干燥12小时,给出了66.54g的白色粉末。

[0301] 实例13:通过用一种非溶剂进行沉淀来回收二苯砜

[0302] 使用在实例12中用到的相同萃取物:包含81.1wt%的丙酮、12.2wt%的二苯砜、6.1wt%的水、0.51wt%的4,4'-二氟二苯甲酮、650ppm NaCl以及60ppm KCl的混合物。

[0303] 在一个5000ml的装配有机械搅拌器的2颈圆底烧瓶中引入2000g去离子水。在剧烈的机械搅拌下,向该烧瓶中加入1000g的上述萃取物。将该浆料在室温下保持搅拌15分钟。然后通过布氏漏斗上过滤来分离固体。液体中二苯砜的含量为0.13wt%。将固体再次引入烧瓶中并加入2000g去离子水。将该浆料在室温下搅拌30分钟。然后通过布氏漏斗上过滤来分离固体。将湿饼(159.8g)在真空(100托)和60℃下干燥过夜。回收的二苯砜(114.5g,产率91%)的分析结果见于表1的条目13。

[0304] 将如此得到的DPS用在一个类似于实例11的聚合反应中,除了所回收的二苯砜的用量为131.77g并且新4,4'-二氟二苯甲酮的用量为53.2805g。结果可在表1的条目13中找到。

[0305] 实例14:通过用一种非溶剂进行沉淀、然后蒸发掉一部分低沸点溶剂来回收二苯砜

[0306] 通过对一种典型的聚合反应混合物进行萃取得到了一种混合物,该混合物包含81.1wt%的丙酮、12.2wt%的二苯砜、6.1wt%的水、0.51wt%的4,4'-二氟二苯甲酮、650ppm NaCl以及60ppm KCl。

[0307] 在一个5000ml的装配有机械搅拌器的2颈圆底烧瓶中引入2000g去离子水。在剧烈的机械搅拌下,向该烧瓶中加入2,000g的上述萃取物。立即形成了一种固体沉淀物。然后将

该反应烧瓶装配一个蒸馏顶部件,并在搅拌下将该浆料加热至56℃-63℃。当在柱顶部收集到923g丙酮时,将装置切换至全回流条件并将浆料冷却至室温(23℃)。然后通过布氏漏斗上过滤来分离固体。液体中二苯砜的含量为0.10wt%。将固体再次引入烧瓶中并加入4,000g去离子水。将该浆料在室温下搅拌30分钟。然后通过布氏漏斗上过滤来分离固体。将湿饼(325.4g)在真空(100托)和70℃下干燥过夜。回收的二苯砜(228.5g,产率90%)的分析见于表1的条目14。

[0308] 将如此得到的DPS用在一个类似于实例11的聚合反应中,除了所回收的二苯砜的用量为131.91g并且新4,4'-二氟二苯甲酮的用量为53.1445g。结果可在表1的条目14中找到。

[0309] 实例15:通过结晶回收二苯砜

[0310] 在回流温度下用二甲苯(2600g)对来自实例1的反应混合物(1300g)进行萃取。然后通过环境压力下蒸发二甲苯来浓缩该萃取物从而如下产生一种典型的萃取物。仅仅对鉴定的化合物进行详述。至于其他实例,还存在一些其他的化合物,像低聚(芳基醚酮)。

[0311] 在一个装配有回流冷凝器和机械搅拌器的1000ml的2颈圆底烧瓶中,在搅拌下将包含58.3wt%的对二甲苯、40.0wt%的二苯砜以及1.7wt%的4,4'-二氟二苯甲酮(单体)的800g混合物以5℃/min冷却到10℃。通过在布氏漏斗上过滤将冷却后即形成的固体(在80℃下开始出现固体)分离。将包含二苯砜、4,4'-二氟二苯甲酮以及二甲苯(10wt%)的湿饼(352g)再次引入装有1056g去离子水的烧瓶中。在该圆底烧瓶顶部装配一个迪安-斯达克分水器等代替该回流冷凝器。将该浆料在搅拌下加热至92℃,并将二甲苯作为与水的共沸混合物从该浆料中去除。当不再有二甲苯从该回流的浆料中被去除时,将该混合物冷却以降低温度并在布氏漏斗上分离固体。在真空下(100托/60℃)干燥之后,分离出309g含2.72wt% 4,4'-二氟二苯甲酮的二苯砜。回收的二苯砜的分析见于表1的条目15。

[0312] 在10℃下,二苯砜的产率可以被最大化(10℃下二苯砜在对二甲苯中的溶解度是0.1wt%)。如果要从该二苯砜中去除更多杂质,则可以使用更高的结晶温度:在23℃下,二苯砜在对二甲苯中的溶解度为1.38wt%。

[0313] 将如此得到的DPS用在一个类似于实例11的聚合反应中,除了所回收的二苯砜的用量为131.39g并且新4,4'-二氟二苯甲酮的用量为53.6598g。结果可在表1的条目15中找到。

[0314] 实例16至19:含二苯硫醚的二苯砜的用途

[0315] 将实例5中使用的二苯砜的一个样品掺加不同量值(0.3wt%至0.8wt%)的二苯硫醚(商购的,98%,Sigma-Aldrich)。使用这种二苯砜,使该聚合反应在与实例5相同的条件下完成。结果在表1的条目16至19中。

[0316] 对比实例20:在316不锈钢存在时通过蒸馏进行回收

[0317] 遵循如实例11的相同程序,但是是在一个装配有填充柱(非规整的316不锈钢填料)的316不锈钢高压釜中。以79%的产率(分离出229g)回收了二苯砜与4,4'-二氟二苯甲酮(0.51wt%)的最终混合物。如此得到的DPS的分析结果可以在表1的条目20中找到。如此得到的DPS在颜色和铁含量方面很高。

[0318] 将如此得到的DPS用在一个类似于实例11的聚合反应中,除了所回收的二苯砜的用量为128.48g并且新4,4'-二氟二苯甲酮的用量为56.5784g。结果可在表1的条目20中找到。

到。

[0319] 该聚合物的颜色被所回收的DPS中的杂质不利地影响。

[0320]

表 1

| 二苯砜分析 |             |                   |                    | 聚合物分析               |                     |               |              |               |                 |                 |                        |             |                |          |      |      |                                      |  |
|-------|-------------|-------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------|--------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------------|-------------|----------------|----------|------|------|--------------------------------------|--|
|       |             |                   |                    |                     |                     |               |              |               |                 |                 |                        |             |                | 模制的基板的颜色 |      |      |                                      |  |
|       | 水<br>(wt %) | [DF BP]<br>(wt %) | 低聚(芳基醚酮)<br>(面积 %) | [单甲基 DPS]<br>(面积 %) | [一氯代 DPS]<br>(面积 %) | [Na]<br>(ppm) | [K]<br>(ppm) | [Fe]<br>(ppm) | 残余酸度<br>(μeq/g) | [二苯硫醚]<br>(wt%) | 丙酮中 20 wt%溶液<br>的 APHA | 总氮<br>(ppm) | 特性粘度<br>(dL/L) | L*       | a*   | b*   | Min L*(目<br>标)<br>(95-<br>-17*int v) |  |
| 1     | 0.06        | 0                 | 0                  | 0.02                | <0.01               | 50            | 1            | 1             | 0.08            | <0.01           | 10                     | 115         | 1.49           | 70.46    | 0.93 | 7.44 | 69.75                                |  |
| 2     | 0.08        | 0                 | 0                  | 0.02                | 0.02                | 15            | 5            | 3             | 0.50            | <0.01           | 10                     | 35          | 1.32           | 79.28    | 0.60 | 8.58 | 72.56                                |  |
| 3     | 0.08        | 0                 | 0                  | 0.02                | 0.02                | 15            | 5            | 3             | 1.03            | <0.01           | 10                     | 35          | 1.35           | 74.62    | 1.33 | 7.11 | 72.13                                |  |
| 4     | 0.09        | 0                 | 0                  | 0.02                | 0.02                | 15            | 5            | 3             | 1.95            | <0.01           | 10                     | 35          | 1.40           | 71.47    | 1.82 | 8.31 | 71.27                                |  |
| 5     | 0.08        | 0                 | 0                  | 0.02                | 0.02                | 15            | 5            | 3             | 0.18            | <0.01           | 10                     | 35          | 1.43           | 77.03    | 1.12 | 7.42 | 70.62                                |  |
| C6    | 0.07        | 0                 | 0                  | 0.06                | <0.01               | 428           | 8            | 2             | 0.08            | <0.01           | 10                     | 840         | 1.50           | 62.75    | 0.98 | 4.25 | 69.53                                |  |
| C7    | 0.07        | 0                 | 0                  | 0.03                | <0.01               | 83            | 2            | 10            | 0.08            | <0.01           | 10                     | 140         | 1.32           | 69.01    | 1.43 | 8.32 | 72.56                                |  |
| C8    | 0.06        | 0                 | 0                  | 0.02                | 0.02                | 15            | 5            | 3             | 2.43            | <0.01           | 10                     | 35          | 1.29           | 69.38    | 1.42 | 7.77 | 72.99                                |  |
| C9    | 0.08        | 0                 | 0                  | 0.3                 | 0.02                | 5             | <2           | <2            | 0.18            | <0.01           | 10                     | 35          | 0.49           | 65.38    | 0.90 | 4.94 | 86.59                                |  |
| C10   | 0.09        | 0                 | 0                  | 0.02                | 0.08                | 5             | <2           | <2            | 0.18            | <0.01           | 10                     | 150         | 0.75           | 60.01    | 0.85 | 3.73 | 82.20                                |  |
| C11   | 0.25        | 0                 | 0                  | 0.02                | 0.02                | 5             | <2           | <2            | 0.05            | <0.01           | 17                     | 35          | 未形成聚合物         |          |      |      |                                      |  |
| 12    | 0.02        | 0.57              | 0.03               | 0.02                | <0.01               | <2            | <2           | 0.9           | 0.08            | <0.01           | 10                     | 17          | 1.42           | 79.47    | 1.19 | 8.38 | 70.84                                |  |
| 13    | 0.09        | 3                 | 1.49               | <0.01               | 0.02                | 4             | <2           | 0.6           | 0.00            | 0.09            | 15                     | 15          | 1.27           | 78.75    | 1.17 | 7.65 | 73.42                                |  |
| 14    | 0.08        | 3.1               | 1.39               | <0.01               | 0.02                | 5             | <2           | 1.2           | 0.00            | 0.11            | 10                     | 20          | 1.24           | 77.41    | 1.64 | 9.46 | 73.85                                |  |
| 15    | 0.08        | 2.72              | 1.09               | 0.02                | 0.03                | 11            | 2            | 3             | 0.20            | <0.01           | 15                     | 50          | 1.18           | 76.92    | 1.09 | 6.06 | 74.91                                |  |
| 16    | 0.08        | 0                 | 0                  | 0.02                | 0.02                | 12            | 5            | 3             | 0.18            | 0.80            | 10                     | 35          | 1.54           | 73.42    | 1.10 | 8.59 | 68.88                                |  |
| 17    | 0.08        | 0                 | 0                  | 0.02                | 0.02                | 12            | 5            | 3             | 0.18            | 0.80            | 10                     | 35          | 1.63           | 70.97    | 0.94 | 6.84 | 67.35                                |  |
| 18    | 0.08        | 0                 | 0                  | 0.02                | 0.02                | 12            | 5            | 3             | 0.18            | 0.31            | 10                     | 35          | 1.43           | 75.90    | 1.45 | 8.59 | 70.62                                |  |
| 19    | 0.08        | 0                 | 0                  | 0.02                | 0.02                | 12            | 5            | 3             | 0.18            | 0.36            | 10                     | 35          | 1.43           | 76.61    | 1.64 | 7.91 | 70.62                                |  |
| C20   | 0.02        | 0.51              | 0.04               | 0.02                | <0.01               | 17            | <2           | 9             | 0.15            | <0.01           | 60                     | 37          | 1.32           | 66.91    | 2.75 | 7.73 | 72.56                                |  |

[一氯 DPS]和[单甲基 DPS]代表通过 GC 检测到的所有异构体的浓度。