



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102471477 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201080033351. 2

(22) 申请日 2010. 07. 26

(30) 优先权数据

61/228, 174 2009. 07. 24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2010/001424 2010. 07. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/010116 EN 2011. 01. 27

(73) 专利权人 因温斯特技术公司

地址 瑞士圣加伦

(72) 发明人 基思·惠斯顿

查理·理查德·兰格里克

肯尼斯·理查德·塞登

艾伯特·V·普加

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

C08G 65/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0211693 A1, 1987. 02. 25, 权利要求
1-11.

CN 1529684 A, 2004. 09. 15, 权利要求 1-43.

审查员 夏兰英

权利要求书2页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

使用离子液体的合成方法

(57) 摘要

本文的公开提供用于在离子液体中进行亲核
芳族取代反应并形成聚合物材料的方法。

1. 离子液体作为形成聚合物材料的亲核芳族取代反应中的溶剂的用途,其中所述聚合物材料选自聚醚酮和聚醚砜聚合物。

2. 根据权利要求1所述的用途,其中所述亲核芳族取代反应包括以下步骤:

将至少一部分的第一组分和一部分的第二组分提供到一部分的离子液体中以形成预反应混合物;

在足以使所述组分充分反应的时间期间对所述预反应混合物提供热和搅拌;并且将所述聚合物材料分离。

3. 根据权利要求2所述的用途,其中所述第一组分包括二卤化物单体,并且所述第二组分包括二元酚类单体。

4. 根据权利要求1所述的用途,其中所述亲核芳族取代反应包括以下步骤:

将包含一元酚类一卤化物单体的组分的至少一部分提供到一部分的离子液体中并形成预反应混合物;

在足以使所述单体组分充分反应的时间期间对所述预反应混合物提供热和搅拌;并且将所述聚合物材料分离。

5. 根据权利要求3至4中的任一项所述的用途,其中将碱与所述单体一起提供到所述离子液体中。

6. 根据权利要求1所述的用途,其中所述聚合物材料选自 PEEK、PEK、PEKK、PES 或 PS。

7. 根据权利要求6所述的用途,其中所述聚合物材料是 PEEK。

8. 根据权利要求2所述的用途,其中将单官能单体提供到所述离子液体中以形成所述预反应混合物。

9. 根据权利要求2所述的用途,其中将多官能单体提供到所述离子液体中以形成所述预反应混合物。

10. 一种在离子液体中进行亲核芳族取代反应并形成聚合物材料的方法,所述方法包括使反应物在离子液体中接触,其中所述聚合物材料选自聚醚酮和聚醚砜聚合物。

11. 权利要求10所述的方法,其中所述反应物包含一部分的第一组分和一部分的第二组分,并且将这些组分提供到一部分的离子液体中以形成预反应混合物。

12. 权利要求11所述的方法,其中所述第一组分包括二卤化物单体,并且所述第二组分包括二元酚类单体。

13. 权利要求10所述的方法,其中所述反应物包含一部分的一元酚类一卤化物单体,所述一部分的一元酚类一卤化物单体被提供到一部分的离子液体中以形成预反应混合物。

14. 权利要求11至12中的任一项所述的方法,其中进行所述亲核芳族取代反应包括:

在足以使所述组分充分反应的时间期间对所述预反应混合物提供热和搅拌;并且将所述聚合物材料分离。

15. 权利要求13所述的方法,其中进行所述亲核芳族取代反应包括:在足以使所述组分充分反应的时间期间对所述预反应混合物提供热和搅拌;并且将所述聚合物材料分离。

16. 权利要求12至13中的任一项所述的方法,其中将碱与所述单体一起提供到所述离子液体中。

17. 权利要求10所述的方法,其中所述聚合物材料选自 PEEK、PEK、PEKK、PES 或 PS。

18. 权利要求17所述的方法,其中所述聚合物材料是 PEEK。

19. 权利要求 11 所述的方法, 其中将单官能单体与其他反应物一起提供到所述离子液体中以形成所述预反应混合物。

20. 权利要求 11 所述的方法, 其中将多官能单体与其他反应物一起提供到所述离子液体中以形成所述预反应混合物。

使用离子液体的合成方法

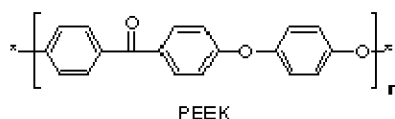
发明领域

[0001] 本文的公开涉及在离子液体中使用亲核芳族取代反应制备聚合物。本公开涉及属于聚醚酮和聚醚砜类的聚合物的制备。更具体地本公开涉及使用离子液体作为介质用于聚醚酮,也称为聚醚醚酮(PEEK)通过溶液或者悬浮聚合的合成。

[0002] 发明背景

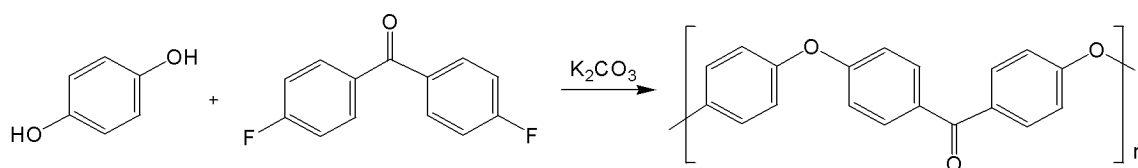
[0003] 聚醚醚酮(PEEK)至少可以从阿斯福工业化学品词典(Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals),1994,Wavelength Productions Ltd,第733页得知。Victrex PLC是具有以下重复结构的VICTREX®聚醚醚酮聚合物的制造厂商。

[0004]



[0005] 用于由4,4'-二氟二苯甲酮制备PEEK的已知工业技术采用,例如,二苯砜溶剂中高至300℃的高温合成。

[0006]



[0007] 然而,因为溶剂在较低温度下的液态范围上的限制,在该反应中二苯砜作为溶剂的使用是有问题的。在室温下二苯砜的使用导致当出现产物分离时“太妃糖”或产物与溶剂的高粘度混合物的形成,因为在那些条件下溶剂为固体。二苯砜还是有毒的,并且它的使用具有环境上的问题。

[0008] 用于PEEK工业生产的备选溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。Mitsui的EP1464662包括其中NMP是所使用的溶剂的公开。然而,也存在与该溶剂有关的问题,因为在用于反应所需的温度下它具有相当大的蒸气压。这意味着需要高压并且从而需要特殊的高压工艺设备。相对挥发性的溶剂的使用还意味着因为需要避免溶剂回流,可以引入反应的热受到限制。

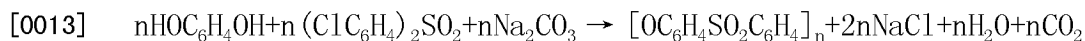
[0009] 如上面所示,PEEK的已知工业合成使用碳酸钾作为碱。这是因为相对应的碳酸钠在所使用的有机反应溶剂中不充分可溶。碳酸钾比相对应的钠盐更昂贵,并且因此将有益的是能够使用碳酸钠作为碱。在本领域中已知因为在传统的溶剂介质中碱的低溶解度,在PEEK的形成中所使用的碱的类型和粒子大小是非常重要的。例如W02010046483讨论了因为潜在的产品污染,在合成中避免带有大粒子的碳酸钠的特殊需求。以离子液体溶剂的使用可避免该限制。

[0010] 已知工业缩合聚合的另一个特征是与所制造的聚合物的纯度有关的问题。在上面PEEK合成的情况下,副产物氟化钾很大程度上不溶于所使用的溶剂体系中,并且因此当其形成时被包夹在PEEK聚合物基体中。随后非常难以去除被包夹的氟化钾,并且这给经由已

知工业合成可获得的聚合物纯度设置了限制。

[0011] 上面讨论的氢醌与 4,4'-二氟二苯甲酮(亲核芳族取代反应)的反应提供作为部分结晶的热塑性聚合物的 PEEK。该聚合物的特征在于其出色的化学和热耐受性。已知该聚合物的电绝缘性类似于氟聚合物的电绝缘性。PEEK 的使用包括电缆绝缘和塑料机械部件。应用于 PEEK 的已知处理方法为在传统设备上的挤出和注塑。

[0012] 本领域中已知的一种聚醚砜聚合物合成为二元酚与双(4-氯苯基)砒的反应,通过氯化钠的消除而形成聚醚:



[0014] 二元酚典型地为双酚 A 或者,如上所示,氢醌。聚醚砜类是拥有出色热稳定性和机械强度的工程塑料。在工程热塑塑料(Engineering Thermoplastics)(ISBN 0-8247-7294-6)Margolis J. M. Ed. Rigby R. B., 第 9 章 235 中讨论了被称为 PES 的特定聚醚砜的结构和性质。

[0015] 在本领域中已知离子液体或低温熔盐作为适合用于进行系列的化学反应的非常低挥发性的溶剂。之前描述了离子液体中的聚合反应,但是这些主要是给出非晶形聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或聚烯烃的聚合反应(离子液体中的聚合物合成(Polymer Synthesis in Ionic Liquids),Haddleton D. M., Welton T., Carmichael A. J., 在合成中的离子液体(Ionic Liquids in Synthesis)一书中;Wasserscheid P., Welton T. 编辑,第二版,2008, Wiley)。这些聚合物典型地在宽范围的有机溶剂中具有良好的溶解度,并且因此对于这些反应溶剂的选择并不关键。此外,这些聚合反应与上面讨论的工业合成区别于,例如,它们经由自由基机理进行并且不经由缩聚机理,如 PEEK 的合成中。在本领域中已知对用于缩聚反应的溶剂的限制。例如,PEEK 是可以制备的最高熔点的半结晶聚合物之一并且,同样地,在它的形成过程中产生的低聚物具有低溶解度并且从反应介质结晶。在缩聚的情况下,在本领域中已知所形成的聚合物的分子量高度依赖于聚合物在溶剂中的溶解度。EP1464662 陈述了聚合仅当所形成的聚合物在溶剂中可溶时进行,并且对于在传统溶剂中已知显示出非常低溶解度的 PEEK,因为这点聚合物将以低转化率沉积。聚合物(Polymer)1988, 29, 1902 还陈述了所形成的聚合物的溶解度是对于传统溶剂在 PEEK 的形成中的使用的原则性限制。因此,用于缩聚的溶剂的选择非常关键并且至今,离子液体尚未被认为是作为用于高分子量聚合物如 PEEK 制备的可用溶剂。

[0016] 在本领域中已经使用离子液体作为用于亲核芳族取代反应的溶剂用于醚的合成(参见 Welton T., Newington I., Perez-Arlandis J. M., 有机通讯(Organic Letters)2007, 9, 5247)。然而,之前没有想到可以将它们作为溶剂用于通过亲核芳族取代路线的聚合物合成。

[0017] 发明概述

[0018] 本文的公开提供了在离子液体中进行亲核芳族取代反应并形成聚合物材料的方法。因此,一方面本发明涉及离子液体作为在形成聚合物材料的亲核芳族取代反应中的溶剂的用途。

[0019] 本发明基于可以使用离子液体作为用于亲核芳族取代聚合反应的溶剂的出乎意料的发现,它以容易的方式产生高分子量聚合物。由于离子液体的低挥发性和它们的宽液态范围,本发明克服了传统有机溶剂的使用所带有的缺点。例如,离子液体溶剂在用于反应

所需的温度下存在于液相中,并且因此克服了高压力和温度的使用所带有的问题。在用于产物聚合物的分离所需的较低温度下离子液体溶剂也留在液相中,从而带来相对容易的溶剂分离。

[0020] 本发明的方法的一个实施方案包括:提供至少一部分第一组分(如二卤化物单体)以及一部分第二组分(如二元酚类单体)至一部分离子液体中并形成预反应混合物;在足以允许第一与第二组分的充分反应的时间期间对预反应混合物提供热和搅拌,并分离聚合物材料。

[0021] 本发明中所使用的二卤化物单体典型地具有式 $X-R^1-[C(O)-R^2]_n-Y$ 或 $X-R^1-S(O)_2-R^2-Y$, 其中;

[0022] X 和 Y 独立地选自 F、Cl、Br 和 I。优选 X 和 Y 是相同的并且是 Cl 或 F。最优选地 X 和 Y 是 F。

[0023] R^1 和 R^2 是芳基。任选地,该芳基为任选地进一步用选自烷基或卤素的一个以上基团取代的亚苯基。

[0024] n 为 1 或 2。优选 n 为 1。

[0025] X 和 Y 分别在任何允许的位置连接至基团 R^1 和 R^2 。在 R^1 和 R^2 是亚苯基的情况下, X 和 Y 可以各自独立地连接在苯环的邻位、间位或对位上。优选地 X 和 Y 各自在苯环的对位连接。

[0026] 在一个优选的实施方案中, R^1 和 R^2 是未取代的亚苯基, X 和 Y 是 Cl 或 F 并且 n 是 1。更优选在本发明中使用的二卤化物单体选自 4,4'-二氟二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮或双(4-氯苯基)砜。最优选二卤化物单体为 4,4'-二氟二苯甲酮。

[0027] 在本发明中所使用的二元酚类单体选自具有两个酚 OH 基的化合物。二元酚类单体典型地具有通式 $HO-Ar-OH$, 其中 Ar 是可以含有至多三个通过经由羰基官能团连接的苯基的芳基。例如,在一个实施方案中, Ar 是 $-Ph-C(O)-Ph-C(O)-Ph-$ 并且所形成的产物是 PEKK。在另一个实施方案中 Ar 是亚苯基。OH 基可以在任何允许的位置连接至芳基。例如,在 Ar 是亚苯基的情况下, OH 基可以相对于彼此在苯环上是邻位、间位或对位取代的。任选地,二元酚类单体选自氢醌(1,4-苯二酚)、间苯二酚(1,3-苯二酚)、焦儿茶酚(1,2-苯二酚)或双酚 A。最优选地二元酚类单体为氢醌。

[0028] 本发明的方法的另一个实施方案包括:将第一组分(如一元酚类一卤化物单体)提供到一部分离子液体并且形成预反应混合物;在足以使得第一组分充分反应的时间期间对预反应混合物提供热和搅拌,并将聚合物材料分离。

[0029] 在本发明中使用的一元酚类一卤化物单体典型地具有式 $X-R^1-[C(O)-R^2]_n-OH$ 或 $X-R^1-S(O)_2-R^2-OH$, 其中

[0030] X 选自 F、Cl、Br 和 I。优选 X 是 Cl 或 F。最优选 X 是 F。

[0031] R^1 和 R^2 是芳基。任选地,芳基是任选地进一步用选自烷基或卤素的一个以上基团取代的亚苯基。

[0032] n 是 1 或 2。优选地 n 是 1。

[0033] X 和 OH 分别在任意允许的位置连接至基团 R^1 和 R^2 。在 R^1 和 R^2 是亚苯基的情况下, X 和 OH 可以各自独立地连接在苯环上的邻位、间位或对位处。优选地 X 和 OH 各自连接在苯环的对位。

[0034] 在一个优选的实施方案中， R^1 和 R^2 为未取代的亚苯基并且 X 是 F。更优选在本发明中所使用的一元酚类一卤化物单体为 4-氟-4'-羟基二苯甲酮。

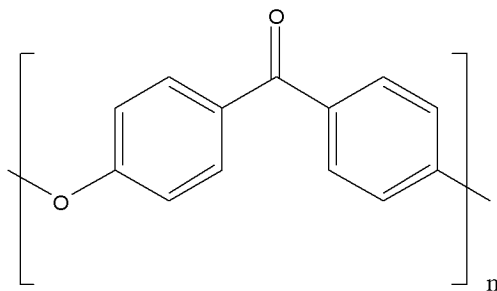
[0035] 在一个实施方案中，将碱提供到离子液体。例如，将碱与单体一起提供到离子液体以形成预反应混合物。在本发明的方法中所使用的典型的碱为金属碳酸盐、碳酸氢盐或氢氧化物。金属碳酸盐的金属阳离子可以选自：铷、铯、锂、钠或钾。在本发明中所使用的优选的碱是碳酸钾和碳酸钠。

[0036] 反应中所使用的金属碳酸盐碱以及反应中所产生的副产物金属盐在本发明中所使用的离子液体溶剂中具有改善的溶解度。因此，离子液体的使用使得能够使用更廉价的碱碳酸钠，而不是更昂贵的碳酸钾。此外，因为所产生的副产物金属盐，例如，氟化钾或氟化钠可溶于离子液体中，并且因此不污染聚合物产品，最终产物聚合物的纯度提高。

[0037] 在一些实施方案中，本文的公开提供用于在离子液体中进行亲核芳族取代反应并形成选自聚醚酮和聚醚砜聚合物的聚合物材料的方法。

[0038] 聚醚酮聚合物是其重复单元各自含有至少一个醚和至少一个酮官能团的一类聚合物。在一个实施方案中，聚合物重复单元含有一个醚和一个酮官能团。这种聚合物的实例是具有下面所示结构的 PEK：

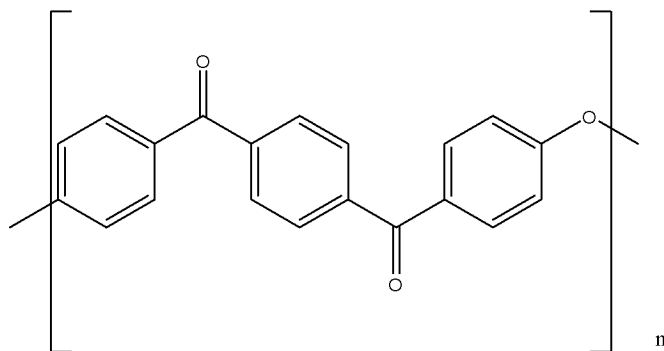
[0039]



PEK

[0040] 任选地，聚合物重复单元含有一个醚和两个酮官能团。这种聚合物的实例是具有下面所示结构的 PEKK：

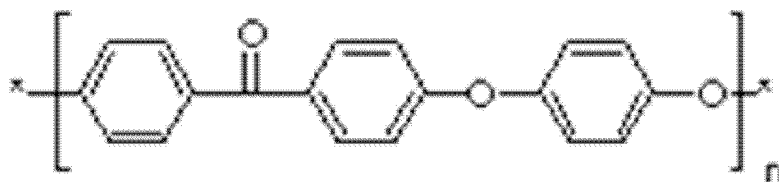
[0041]



PEKK

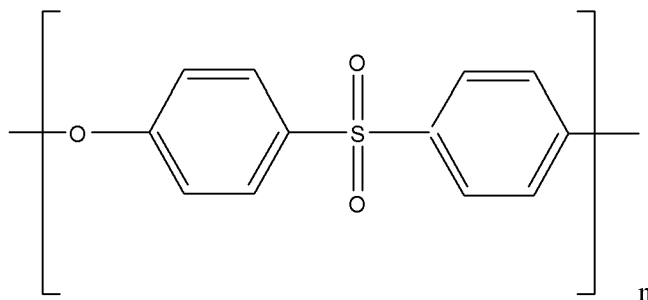
[0042] 优选地聚醚酮聚合物重复单元含有两个醚和一个酮官能团。这种聚合物的一个实例是 PEEK，它的结构在下面给出。

[0043]

**PEEK**

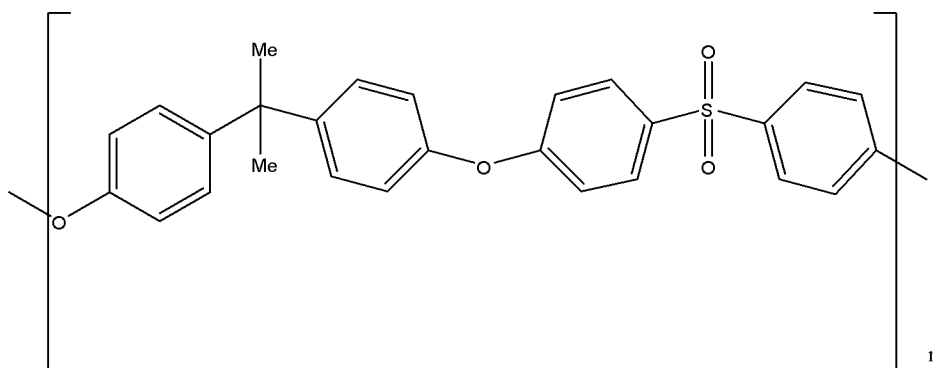
[0044] 聚醚砜聚合物是其重复单元各自含有至少一个醚和至少一个磺酰基官能团的一类聚合物。在一个实施方案中,重复单元含有一个醚和一个磺酰基官能团。这种聚合物的一个实例是 PES,其结构在下面给出:

[0045]

**PES**

[0046] 在另一个实施方案中,重复单元含有两个醚和一个磺酰基官能团。这种聚合物的一个实例是 PS,它的结构在下面给出;

[0047]

**PS**

[0048] 在 J. E. Harris, 工程热塑性塑料 (Engineering Thermoplastics), Marcel Dekker 1985 J. M. Margolis 编辑, 第 177ff 页中给出了 PS 的制备和使用的细节。

[0049] 在一些实施方案中, 本文的公开提供用于在离子液体中进行亲核芳族取代反应并形成聚合物材料 PEEK 的方法。

[0050] 在一些实施方案中, 本文的公开涉及离子液体作为溶剂用于通过溶液或悬浮聚合中的任一种合成 PEEK 的用途。

[0051] 在一些实施方案中, 本文的公开涉及在二苯砜与离子液体中并且以氢醌和 4, 4' - 二氟二苯甲酮开始制备的在特性上基本相同的聚合物 (基于光谱方法, 例如 NMR、IR、DSC)。

[0052] 在本领域中已知离子液体或低温熔盐作为适合用于进行系列的化学过程的非常低挥发性的溶剂。然而之前尚未公开可以将离子液体用作用于进行聚合亲核芳族取代反

应,尤其是在 PEEK 的合成中的溶剂。在本发明中尤其可用的离子液体是那些包含含氮杂环阳离子的离子液体。例如,可能的离子液体是双(三氟甲磺酰)亚胺 1-丁基-1-甲基-氮杂环庚烷鎓;二氟胺 1-丁基-1-甲基-氮杂环庚烷鎓;双(三氟甲磺酰)亚胺 6-氮鎓-螺[5,6]十二烷;二氟胺 6-氮鎓-螺[5,6]十二烷;氯化 1-苄基-3-甲基咪唑鎓;双(三氟甲磺酰)亚胺 1-丁基-1,3-二甲基哌啶鎓;二氟胺 1-丁基-1,3-二甲基哌啶鎓;双(三氟甲磺酰)亚胺 1-丁基-3-甲基咪唑鎓;氯化 1-己基-3-甲基咪唑鎓,双(三氟甲磺酰)亚胺 1-乙基-3-甲基咪唑鎓;四氟硼酸 1-丁基-3-甲基咪唑鎓;乙酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓;硫氰酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓;乙基硫酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓以及乙酸 N,N-二甲基乙醇胺。优选地该离子液体为双(三氟甲磺酰)亚胺 1-丁基-3-甲基咪唑鎓。

[0053] 在一些实施方案中,本文的公开涉及离子液体作为溶剂通过溶液聚合或者悬浮聚合的合成 PEEK 的用途,并且所使用的离子液体是公开在并且可得知自 Whiston 等的美国公布的专利申请 2008/0296531A1(公布于 2008 年 12 月 04 日)的那些;该公开通过引用以其全部内容结合在此,例如,双(三氟甲磺酰)亚胺 1-丁基-1-甲基-氮杂环庚烷鎓;二氟胺 1-丁基-1-甲基-氮杂环庚烷鎓;双(三氟甲磺酰)亚胺 6-氮鎓-螺[5,6]十二烷;二氟胺 6-氮鎓-螺[5,6]十二烷;双(三氟甲磺酰)亚胺 1-丁基-1,3-二甲基哌啶鎓和二氟胺 1-丁基-1,3-二甲基哌啶鎓。

[0054] 在一些实施方案中,本文的公开涉及聚醚砜合成和离子液体的用途。

[0055] 在一个实施方案中,将单官能单体与其他反应物一起提供到离子液体以形成预反应混合物。与二卤化物、二元酚类和一元酚类一卤化物单体不同,单官能单体仅具有一个反应性基团并且因而是用来聚合物合成中引入链端基的链限制添加剂。因此合适的单官能单体是苯酚和芳基单卤代物如 4-氟二苯甲酮或 4-氯二苯甲酮。

[0056] 在另一个实施方案中,将多官能单体与其它反应物一起提供到离子液体以形成预反应混合物。与二卤化物、二元酚类和一元酚类一卤化物单体不同,多官能单体具有大于两个活性基团并且因而是用来将链支化引入聚合物合成中的链支化剂。因此合适的多官能单体是三羟基苯和三卤代苯物质。

[0057] 附图简述

[0058] 图 1 显示了根据比较例 1 和实施例 1 的方法制备的 PEEK 样品的 NMR 谱。

[0059] 图 2 显示了根据比较例 1 和实施例 1 的方法制备的 PEEK 样品的漫反射 FT-IR 光谱。

[0060] 图 3 用图表说明了比较例 1 中的 PEEK 材料的差示扫描量热法(DSC)测试的结果。

[0061] 图 4 用图表说明了实施例 1 的 PEEK 材料的 DSC 结果。

[0062] 图 5 显示了在每分钟 5°C 的加热速率下在 N₂ 流下的热重分析(TGA)结果。以摄氏度为单位的温度出现在 x 轴上并且初始重量的百分比出现在 y 轴上。实心线曲线给出了通过实施例 1 的方法制备的 PEEK 的结果。虚线曲线给出了通过比较例 1 的方法使用二苯砜制备的 PEEK 的结果。

[0063] 详述

[0064] 虽然以下详细描述含有用于示例目的的很多细节,本领域技术人员将理解对以下详细内容的很多变化和更改在本发明的范围内。

[0065] 因此,不丧失一般性地,并且不对于所要求权利的发明施加限制地给出本发明的以下实施方案。在更详细地描述本公开之前,应当理解本公开不限于所描述的特定实施方案,因此当然可以变化。还应当理解本文所使用的术语仅为了描述具体实施方案的目的而使用,而并不是意图限制,因为本公开的范围将仅被所附权利要求所限制。

[0066] 除非另外定义,本文使用的所有技术和科学术语具有和该公开所属领域内的普通技术人员通常所理解的相同的含义。虽然也可以将任何类似于或等价于本文所描述的那些的方法和材料用于本公开的实践或测试,但是现在描述优选的方法和材料。

[0067] 本说明书中引用的所有出版物和专利通过引用被并入本文,如同每一个单独的出版物或专利具体地并且单独地显示为通过引用被并入,并且通过引用被并入本文以公开并描述与所引用的出版物有关的方法和/或材料。任何出版物的引用以其在申请日之前的公开为准,并且不应被理解为承认本发明没有资格依靠在先公开先于这些出版物。此外,所提供的出版日期可能与需要被独立地证实的真实出版日期不同。

[0068] 如同在阅读本公开时对于领域内的技术人员将是显而易见的,本文所描述和示例的每个单独实施方案具有分立的组分和特征,所述组分和特征可以容易地与其它数个实施方案的特征分离或与其组合而不离开本公开的范围或精神。任何所述方法可以按照所记述的事件顺序或者逻辑上可能的任何其它顺序进行。

[0069] 本公开的实施方案将使用,除非另外指出,化学技术、聚合物化学等的技术,它们被本领域技术人员知晓。这些技术在文献中被完整的描述。

[0070] 给出下列实施例以便提供给领域内的普通技术人员如何进行本文公开并要求保护的方法,以及如何使用本文公开并要求保护的组合物和化合物的完整的公开和描述。已经做出努力确保对于数字(例如,量、温度等)的准确,但是应当计入一些误差和偏差。除非另外指出,

[0071] 份为重量份,

[0072] 温度以℃为单位,并且

[0073] 压力以大气压为单位。

[0074] 标准温度和压力被定义为 25℃和 1 个大气压。

[0075] 在详细描述本公开的实施方案之前,应当理解,除非另外指出,本公开不限于特定材料、试剂、反应材料、制造工艺等,因此可以变化。还应当理解本文使用的技术术语仅为了描述具体实施方案的目的而使用,而并不是意图限制。在本公开中还可能的是,在逻辑上可能的情况下,可以按不同顺序执行各步骤。

[0076] 如本文所使用的,对于说明书和所附权利要求两者,单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数对象,除非上下文另外明确规定。因此,例如,所提及的“一个支撑体”包括多个支撑体。在这个说明书中及其后面的权利要求中,参考将被定义为具有以下含义的若干术语,除非相反的意图是明显的。

[0077] 定义和测试方法

[0078] 离子液体是基本上只含有离子的液体,即熔盐,虽然有些离子液体处于动态平衡中,其中大部分液体由离子而不是分子物种组成。在本领域中,术语“离子液体”是用来指熔点低于 100℃的这种盐。这种离子液体有时也被称为室温离子液体(RTIL)。离子液体典型地为大体积并且不对称的有机阳离子的盐。例如,US7,157,588 教导了基于具有通过不

同长度的烷基间隔基与吡咯烷酮环分开的侧悬铵阳离子的 N 取代的吡咯烷酮的组合物。WO 2006/136529 教导了烷基硫酸吡啶鎓以及一种用于它们的制备的方法。WO 2008/150842 描述了一大类的含有杂环含氮阳离子的离子液体。

[0079] 如在本发明的内容中所使用的术语“离子液体”是指熔点低于约 100°C 的盐。任选地,在本发明中所使用的离子液体包含有机阳离子。有机阳离子是含有至少一个碳原子的阳离子。典型地,有机阳离子含有至少一个烷基。合宜地,离子液体包含不对称有机含氮阳离子。在一个方面中,在本发明中所使用的离子液体包含有机阴离子。有机阴离子是含有至少一个碳原子的阴离子。典型地,有机阴离子是含有至少一个碳原子的阴离子,但是不包括碳酸根阴离子或碳酸氢根阴离子。另一方面,在本发明中所使用的离子液体包括有机阳离子和有机阴离子,其中有机阳离子和阴离子与上面所定义的相同。

[0080] 本发明的方法可以使用单一的离子液体或者两种以上离子液体的混合物。典型地,使用一种或两种,典型地仅一种的离子液体。

[0081] 因此在一个实施方案中离子液体包括选自以下各项中的一个以上的阳离子: 1-烷基吡啶鎓(N-烷基吡啶鎓);烷基-或多烷基-吡啶鎓;烷基-或多烷基-胍盐(尤其是四烷基胍盐);咪唑鎓、烷基-或多烷基-咪唑鎓(尤其是 1,3-二烷基咪唑鎓);铵(NR_4^+)、烷基-或多烷基-铵(尤其是四烷基铵);烷基-或多烷基-吡唑鎓;烷基-或多烷基-吡咯烷鎓(尤其是二烷基吡咯烷鎓);烷基-或多烷基-哌啶鎓(尤其是 3-甲基哌啶鎓);烷基-或多烷基-氮杂环庚烷鎓;烷基或多烷基-氮杂茛鎓、烷基氧鎓、以及烷基硫鎓。铵阳离子的每个 R 基团可以独立地选自:氢、羟基、烷基、烷基醚、烷基酯、烷基酰胺、烷基羧酸、芳基或磺酸酯。实例包括 N-乙基吡啶鎓;N-甲基-N-烷基吡咯烷鎓如 N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓;N-甲基-N-(丁基-4-磺酸)吡咯烷鎓;1-烷基-3-烷基咪唑鎓如 1-丁基-3-甲基咪唑鎓(BMIM;也称为 N-甲基-N'-丁基咪唑鎓);1-烷基-3-芳基咪唑鎓如 1-甲基-3-苄基咪唑鎓,1-甲基-3-乙基咪唑鎓和三甲基-(2-羟基乙基)铵。

[0082] 可以采用多种不同的阴离子,包括无机阴离子和大有机阴离子。在一个实施方案中,一种或多种离子液体的阴离子选自以下各项中的一个以上:卤素根(合宜地氯离子、溴离子或碘离子)、硝酸根、烷基磺酸根或烷基聚烷氧基磺酸根、磺酸氢根、六氟磷酸根和四氟硼酸根、以及基于氮、磷、硫、硼、硅、硒、碲、卤素的其他阴离子、以及金属的含氧阴离子。合适的阴离子包括但是不限于四氟硼酸根(BF_4^-)、双(三氟甲磺酰)亚胺(NTf_2^-)、硫酸氢根(HSO_4^-)、甲磺酸根、三氟甲磺酸根、甲氧基乙磺酸根、2-甲氧基乙磺酸根、乙氧基乙磺酸根、2-乙氧基乙磺酸根、(甲氧基丙氧基)丙基磺酸根、1-(1-甲氧基丙氧基)-丙基磺酸根、(甲氧基乙氧基)-乙磺酸根、1-(1-甲氧基乙氧基)-乙磺酸根、甲基(二乙氧基)乙磺酸根、1-甲基(二乙氧基)乙磺酸根、甲苯-4-磺酸根、三氟甲磺酰、羧酸根、甲酸根、乙酸根、碳酸根、碳酸氢根、二氰亚胺、三氟乙酸根和双(三氟甲磺酰)亚胺。

[0083] 本发明的方法包括在足以使得单体组分充分反应的时间期间对预反应混合物提供热。聚合物化学领域的技术人员将容易地明白用于单体组分充分反应所需要的温度和时间。

[0084] 用于该反应的典型温度在 150°C 至 400°C 的范围内。任选地在 200°C 至 400°C 的范围内的温度下进行反应。便利地,使用 250°C 至 350°C 的范围内的温度。在一个实施方案

中,在反应过程期间,分阶段地,或连续地,将温度升高至使得在任何中间阶段最终聚合物在溶液中的水平。任选地反应温度可以起始于 200℃ 并且随后被增加至 250℃,任选地在设定的时间段之后或者根据在那些温度下形成的聚合物的溶解度的需要,将其进一步增加至 320℃。

[0085] 典型地足以使得单体充分反应的时间为至少 1 小时,任选地至少 2 小时,任选地至少 3 小时,任选地至少 4 小时。

[0086] 如上所述,可以将反应在不同的温度下进行不同的时间期间。在一个实施方案中,可以将反应在 200℃ 下进行 2 小时并且之后将温度升高至 250℃ 另外 2 小时。任选地,将反应在 200℃ 下进行 1 小时,250℃ 下进行另外 1 小时并且之后在 320℃ 下进行另外 1 小时。

[0087] 当达到至少 1.05 的产物相对粘度 (RV) 时,单体组分的充分反应是明显的。在一个实施方案中,当产物的 RV 为至少 1.1、1.2、1.3、1.4 或 1.5 时,单体组分的充分反应是明显的。

[0088] 如本文所使用的,术语芳基意指碳环芳族基,如苯基或萘基(任选地苯基)。

[0089] 可以将芳基用一个以上取代基取代,其中可能的取代基包括:烷基;芳基;芳基烷基(例如取代的和未取代的苄基,包括烷基苄基);卤素原子和含卤素基团如卤烷基(例如三氟甲基)或卤芳基(例如氯苯基);羟基;羧基(例如羧醛,烷基-或芳基-羰基,羧基,羧基烷基或羧基芳基);酰胺和腈。任选地芳基是未被取代的。

[0090] 如下测量相对粘度 (RV):将 1 克的聚合物溶解在 100cm³ 的 96-98% 硫酸中(1.84g/cm³ 的密度)。在 25℃ 下测定该新制成的溶液穿过 U 形管粘度计的流动时间 t_s 。类似地也测量硫酸溶剂的流动时间 t_0 (理想地约 120 秒的流动时间)。由 $RV = t_s/t_0$ 计算 RV。

[0091] 聚合物溶液和粒子分散液的表征是本领域技术人员公知的。如本文所使用的,漫反射红外傅里叶变换光谱法(Infrared Fourier Transform Spectroscopy) (DRIFTS) 是收集并分析散射 IR 能量的技术。DRIFTS 用于细粒子和粉末的测量,并且因为不需要样品制备取样是不困难的。如本领域技术人员已知的,IR 射束进入样品并且或者被粒子的表面反射离开或者透过粒子。表面反射离开的 IR 能量典型地丧失。穿过粒子的 IR 射束可以或者被下一个粒子反射离开或者透过下一个粒子。在样品中可以发生该透射-反射事件多次,增加了光程。最终通过聚焦在检测器上的球面镜收集散射的 IR 能量。作为结果,所检测的部分地由样品的粒子吸收的 IR 光含有样品信息。

[0092] 差示扫描量热法(DSC) 是在本文中用来将增加样品温度所需的热量与参比之差作为温度的函数量化的热分析技术。如本领域技术人员所知的,贯穿实验将样品与参比两者都保持在接近相同的温度下。用于 DSC 分析的温度程序使得样品支架温度作为时间的函数线性增加。参比样品在所扫描的温度范围内应具有良好定义的热容量。在此,并且为本领域技术人员已知,DSC 可应用于包括能量改变或热容量改变的聚合物相变,如熔化、玻璃化转变或放热分解。

[0093] 核磁共振谱法(NMR) 是本领域技术人员公知的光谱技术,并且在本文中用于表征本文所制备的聚合物。在本公开的教导中 FT-NMR 和传统技术两者都可以被采用。

[0094] 热重分析或 TGA 是在本文中用于量化聚合物重量的变化与温度上的变化之间的关系的热分析技术。如本领域技术人员已知的,这些分析依赖于以下三个测量的高精确度:重量、温度和温度变化。在测定聚合物的特定特征,例如它们的降解温度、吸湿量、材料中无

机和有机组分的水平以及溶剂残留的研究和测试中通常使用如本文所使用的 TGA。

实施例

[0095] 以下实施例是为了举例说明本发明而提供的。实施例并非意图限制本发明的范围并且不应被这样解释。

[0096] 应该注意本文中可能用范围形式来表达比率、浓度、量和其它数值数据。应该理解的是,为了方便和简洁而使用这样的范围形式,并且因此,应该用灵活的方式将其解释为不仅仅包括作为范围的界限而明确提及的数值,而且包括在那个范围内的所包含的所有单个数值或子范围,如同每个数值和子范围被明确的提及一样。举例来说,“约 0.1%至约 5%”的浓度范围应当被解释为:不但包括明确的提及的浓度约 0.1 重量%至约 5 重量%,而且也包括所指出的范围内的单个浓度(例如,1%、2%、3%和 4%)和子范围(例如,0.5%、1.1%、2.2%、3.3%和 4.4%)。术语“约”可以包括所修饰的一个或多个数值的 $\pm 1\%$ 、 $\pm 2\%$ 、 $\pm 3\%$ 、 $\pm 4\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 8\%$ 或 $\pm 10\%$ 。此外,短语“约 ‘x’ 至 ‘y’”包含“约 ‘x’ 至约 ‘y’”。

[0097] 实施例 1

[0098] 使用 Schlenk 生产线通过真空/氮循环吹扫氢醌(1.691g, 15.36mmol)、4,4-二氟二苯甲酮(3.347g, 15.34mmol)、磨碎的碳酸钾(2.144g, 15.51mmol)和离子液体双{(三氟甲基)磺酰}胺 1-丁基-3-甲基咪唑鎓(15mL)的混合物。将该混合物在氮氛下搅拌并在 200℃下加热 1 小时,并且之后在 250℃下加热另外 1 小时并且最终在 320℃下加热另外 1 小时。将所获得的棕色浆液冷却至室温,并且与丙酮(40mL)混合。将所得到的悬浮液剧烈搅拌。将所得到的产物粉末通过过滤收集,用水(3×20mL)洗涤,并且之后用丙酮/甲醇混合物(以重量计 1 : 1, 3×20mL)洗涤。接下来将产物在空气流下干燥,并且之后在高真空下在 140℃下干燥 12h 以给出棕色固体(3.684g, 83%)。通过差示扫描量热法(DSC)在氮氛下以 10℃/分钟加热/冷却速率表征产物,并且作为第二加热循环中的放热峰获得熔点(m. p. = 326℃)。在 D' 型粘度计中以硫酸(1 重量%)中的溶液测量相对粘度(RV = 1.44)。也将该产物通过 ^1H n. m. r. 在作为溶剂的 D_2SO_4 中并使用漫反射 FT-IR 分析。

[0099] 实施例 2

[0100] 与实施例 1 中相同,使氢醌(1.652g, 15.00mmol)、4,4-二氟二苯甲酮(3.273g, 15.00mmol)和磨碎的碳酸钾(2.103g, 15.22mmol)的混合物在作为溶剂的离子液体双{(三氟甲基)磺酰}胺 1-丁基-3-甲基咪唑鎓(15mL)中反应。反应在 200℃的温度下进行 2 小时,并且之后在 250℃下再进行 2 小时。之后将所得到的白色反应产物浆液与实施例 1 中相同地处理以给出白色固体(4.090g, 95%产率)。将该产物与实施例 1 中相同地表征(m. p. = 329℃, RV = 1.32)。

[0101] 实施例 3

[0102] 与实施例 1 中相同,使氢醌(1.003g, 10.02mmol)、4,4-二氯二苯甲酮(2.517g, 10.02mmol)和磨碎的碳酸钾(1.399g, 10.12mmol)的混合物在作为溶剂的离子液体双{(三氟甲基)磺酰}胺 1-丁基-3-甲基咪唑鎓(10mL)中反应。之后与实施例 1 中相同地处理所得到的棕色产物浆液以给出白色固体(2.150g, 74%产率)。将该产物与实施例 1 中相同地表征(RV = 1.23)。

[0103] 图 1、2、3、4 和 5 中比较了实施例 1 与比较例 1 的 ^1H NMR、FTIR(DRIFT)、DSC 和 TGA 数据。它们证明了使用任一种方法形成的产物的相似性质。

[0104] 比较例 1

[0105] 与实施例 1 中相同,但是用二苯砜 (6.09g) 作为溶剂,使氢醌 (1.106g, 10.04mmol)、4,4-二氟-二苯甲酮 (2.192g, 10.05mmol) 和磨碎的碳酸钾 (1.400g, 10.13mmol) 的混合物反应。将这样得到的灰色固体混合物在 100-120℃ 下压碎,之后用液氮冷却并研磨为细粉,之后将其与实施例 1 中的后处理相同地处理以给出灰色固体 (2.775g, 96%)。将该产物与实施例 1 中相同地表征 (m. p. = 335℃, RV = 2.48)。

[0106] 比较例 2

[0107] 与实施例 1 中相同,但是用二苯砜 (7.02g) 作为溶剂,使氢醌 (1.100g, 9.990mmol)、4,4-二氯-二苯甲酮 (2.510g, 10.00mmol) 和磨碎的碳酸钾 (1.490g, 10.78mmol) 的混合物反应。之后将灰色固体混合物与实施例 4 中的后处理中相同地处理以给出灰色固体 (2.785g, 97%)。将该产物与实施例 1 中相同地表征 (m. p. = 328℃, RV = 2.00)。

[0108] 比较例 1 和 2 按照欧洲专利文献 EP 0001879 B2 (在 ICI Ltd. 名下, 1989-11-23 公布) 的公开进行。

[0109]

表 1
本发明的实施例和比较例的结果

实施例 #	溶剂	起始二卤化物	T (°C)	t (h)	产率(%)	m. p.(°C)	DSC	RV
1	[C ₄ mim][NTf ₂]	二氟代物	200, 250, 320	1, 1, 1	83		336	1.49
2	[C ₄ mim][NTf ₂]	二氟代物	200, 250	2, 2	95		332	1.32
3	[C ₄ mim][NTf ₂]	二氯代物	200, 250, 320	1, 1, 1	74			1.23
比较例 #								
1	Ph ₂ SO ₂	二氟代物	200, 250, 320	1, 1, 1	96		335	2.48
2	Ph ₂ SO ₂	二氯代物	200, 250, 320	1, 1, 1	97		328	2.00

[0110] 可以对以上描述的实施方案进行多种变更和修改。本文中意欲包括本公开的范围内的所有这样的修改和变更,并通过以下权利要求对其保护。

质子

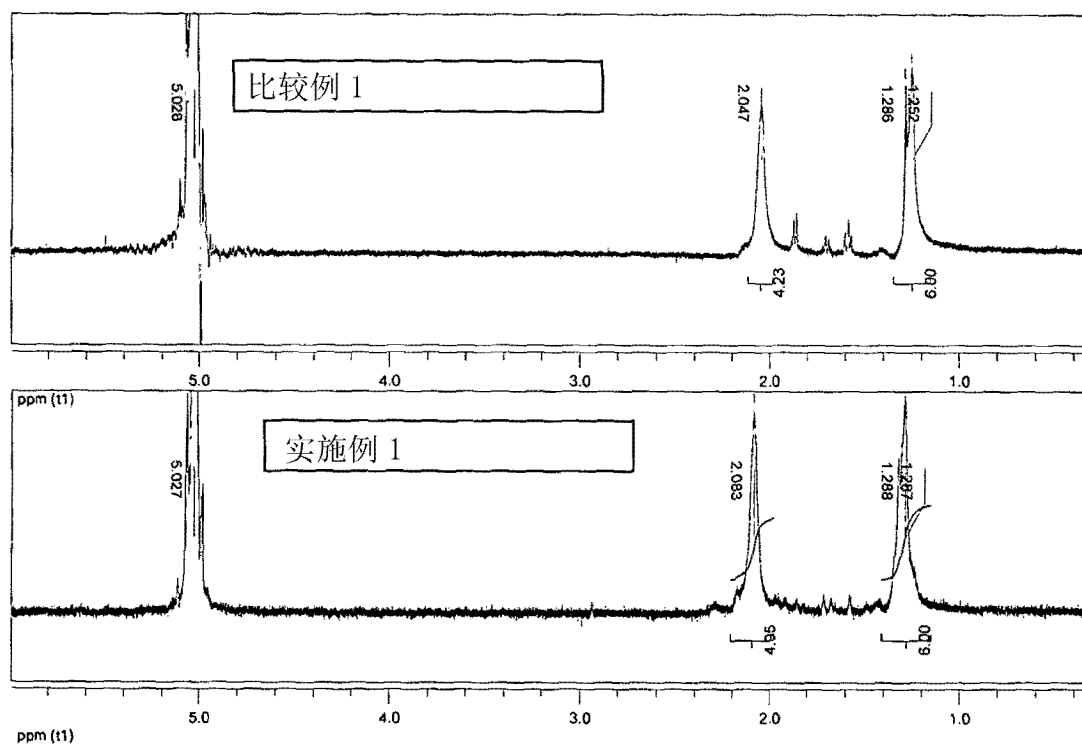
 ^1H NMR

图 1

漫反射 FT IR

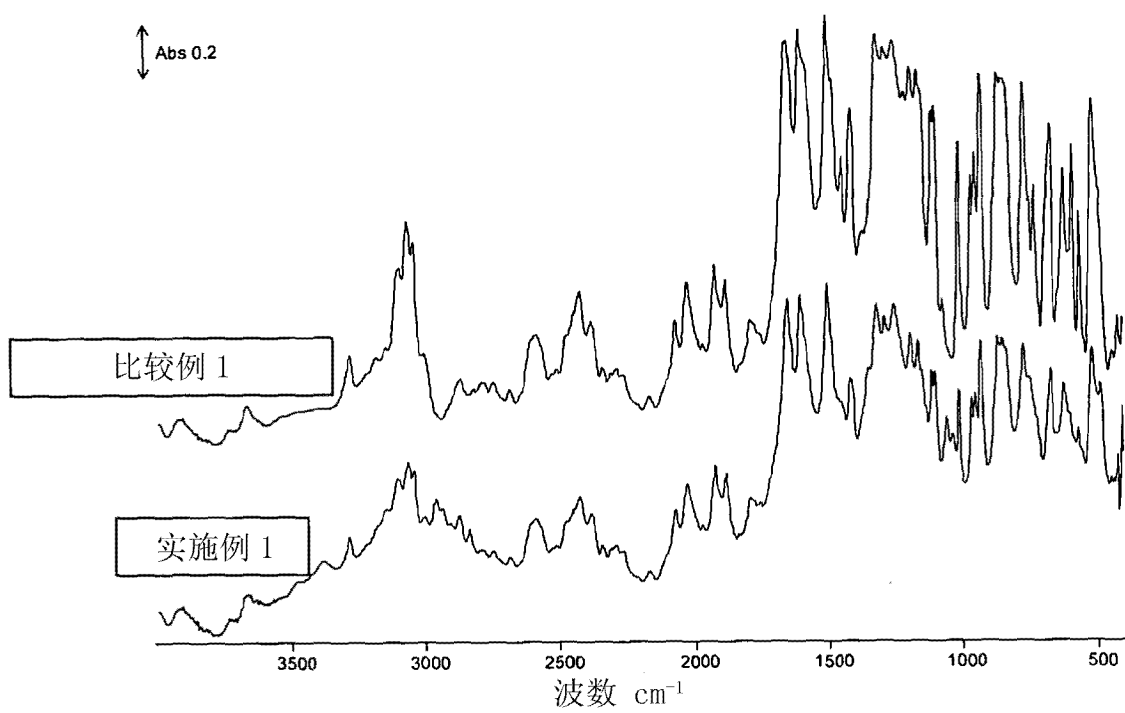
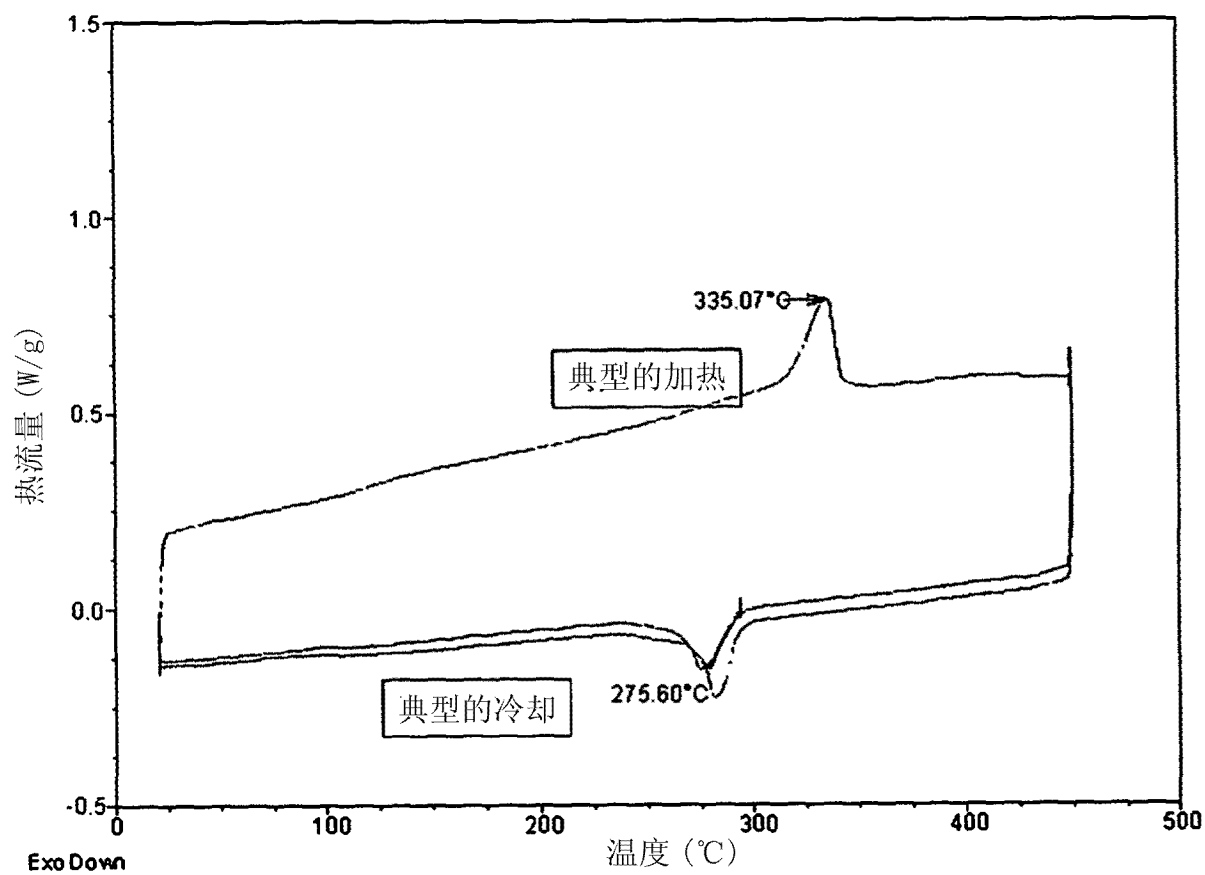


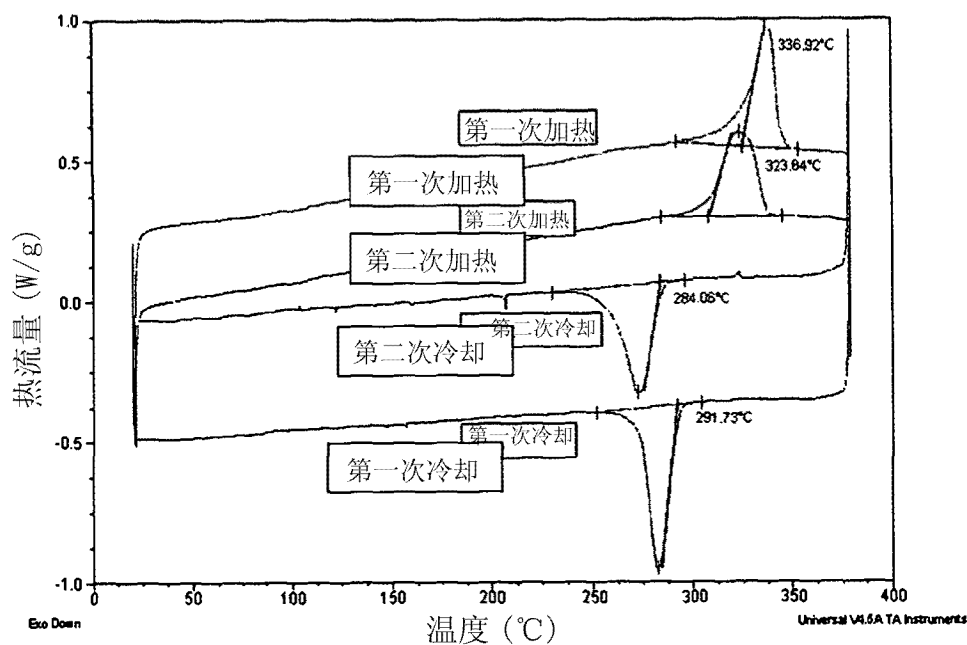
图 2

差示扫描量热法 (DSC)



在比较例 1 中使用二苯砜制备的 PEEK

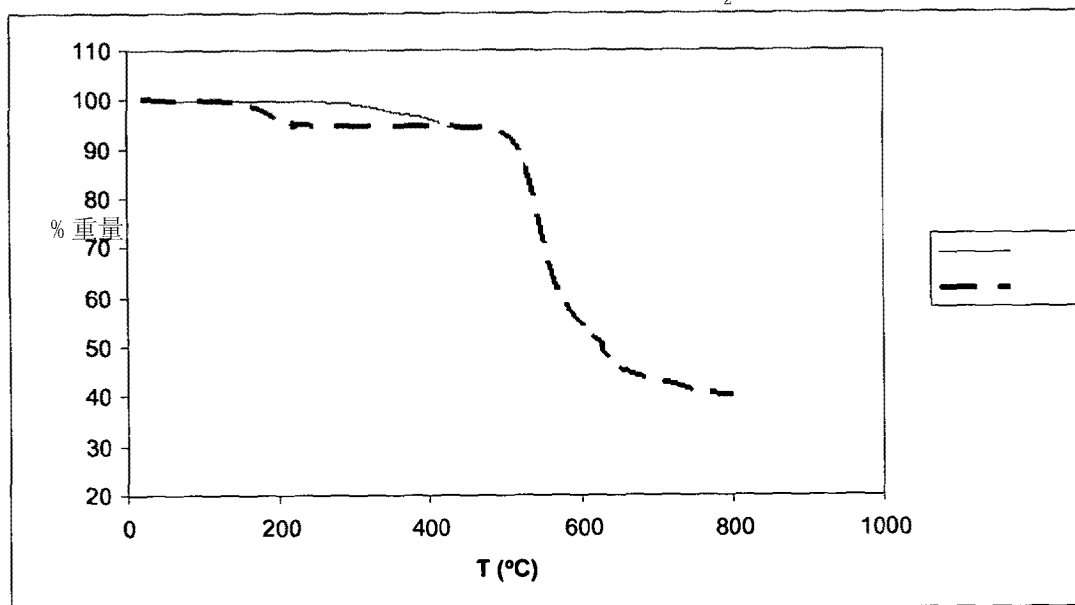
图 3



通过实施例 1 的方法制备的 PEEK

图 4

热重分析 (TGA) 5°C/ 分钟加热速率, N₂ 流下



在比较例 1 中使用二苯砒制备的 PEEK (虚线)
通过实施例 1 的方法制备的 PEEK (连续线)

图 5