



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102257033 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 29

(21) 申请号 200980151189. 1

(22) 申请日 2009. 10. 23

(30) 优先权数据

61/140, 205 2008. 12. 23 US

61/108, 096 2008. 10. 24 US

61/108, 097 2008. 10. 24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/064016 2009. 10. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/046487 EN 2010. 04. 29

(73) 专利权人 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 让-玛丽亚·克拉德

弗朗西斯·普安西尼翁

昌塔尔·路易斯

(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 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08G 65/00 (2006. 01)

C01D 7/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4320224 A, 1982. 03. 16, 说明书第 11 栏
实施例 5.

US 4970284 A, 1990. 11. 13, 说明书第 4-5 栏
实施例 1.

WO 01/19896 A1, 2001. 03. 22, 说明书第 38
页实施例 1.

EP 0211693 A1, 1987. 02. 25, 全文.

CN 1482157 A, 2004. 03. 17, 权利要求书.

审查员 余晓兰

权利要求书1页 说明书33页

(54) 发明名称

用于制造聚(芳基醚酮)的改进的方法以及
用于提供适合于制造聚(芳基醚酮)的碳酸钠的
改进的方法

(57) 摘要

本发明涉及具有一种特定粒度分布的碳酸钠
(Na₂CO₃) 及其在制备聚(芳基醚酮)、尤其是 PEEK
中的用途。使用所述的碳酸钠制造聚(芳基醚酮)
也构成了本发明的一部分。本发明还涉及一种用
于提供具有一种特定粒度的碳酸钠的方法, 该方
法尤其好地适合于制备聚(芳基醚酮)。

1. 用于提供碳酸钠的方法,该碳酸钠尤其好地适合于通过芳香族亲核取代制备聚(芳基醚酮),所述方法包括:

- 化学地合成轻质碳酸钠;
- 在所述轻质碳酸钠中识别出至少一个具有如下粒度分布的批次:

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

其中所述粒度分布是通过根据 2005 年重审版的 ASTM E359-00 的机械筛分来进行测量的,其中所述测量基于在一系列叠覆的筛子上对不同部分的机械分离,所述筛子通过开孔筛目(以 μm 计的尺寸)的递减顺序叠覆:1000 μm 、500 μm 、250 μm 、180 μm 、125 μm 、90 μm 、63 μm 和 45 μm ;

- 将所述批次与所述轻质碳酸钠的剩余部分区分开;
- 提供所述批次的至少一部分。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述轻质碳酸钠具有如根据 ISO903 标准测量的、在 0.48kg/dm³ 和 0.65kg/dm³ 之间的自由流动密度。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于 $D_{99.5} \leq 630 \mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于 $D_{99.5} \leq 500 \mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于 $D_{99.5} \leq 425 \mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于 $D_{99.5} \leq 355 \mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于 $D_{90} \geq 63 \mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于 $D_{90} \leq 180 \mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述批次是离线识别的。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述批次是在线地或近线地识别的。

12. 一种通过芳香族亲核取代在颗粒碳酸钠的存在下制备聚(芳基醚酮)的方法,其中所述颗粒碳酸钠是通过根据以上权利要求中任一项所述的方法制备的碳酸钠。

用于制造聚（芳基醚酮）的改进的方法以及用于提供适合于制造聚（芳基醚酮）的碳酸钠的改进的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求了 2008 年 10 月 24 日提交的美国临时申请号 61/108,096、2008 年 10 月 24 日提交的美国临时申请号 61/108,097 以及 2008 年 12 月 23 日提交的美国临时申请号 61/140,205 的优先权权益，出于所有的目的将这些申请的全文通过引用结合在此。

发明领域

[0003] 本发明涉及具有一种特定粒度分布的碳酸钠 (Na_2CO_3) 在制备聚（芳基醚酮）类、尤其是 PEEK 中的用途。使用所述碳酸钠制造的聚（芳基醚酮）也构成本发明的一部分，连同包含所述聚（芳基醚酮）的物质的组合物以及成型物品。

[0004] 本发明还涉及一种用于提供具有一种特定粒度的碳酸钠的方法，该方法尤其好地适合于制备聚（芳基醚酮）类。

发明背景

[0006] 聚（芳基醚酮）（即 PAEK）是在所致力于的不同领域中有一种熟知类别的工程聚合物。聚（醚醚酮）(PEEK) 以及聚（醚酮）(PEK) 是最常见的 PAEK。PEK 和 PEEK 是高强度、抗辐射的工程塑料，其结构结合了醚以及酮基团二者。二者都是热稳定的并且是高度耐化学品的。总体而言，PAEK 是通过芳香族的亲核取代制备的。例如，对苯二酚可以用作一种亲核组分，该组分是使用一种碱例如 NaOH 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 与 K_2CO_3 的一个组合来去质子化的。产生的酚盐然后可以与例如一种芳香族二卤化合物、特别是一种二卤二苯甲酮（例如 4,4'-二氟二苯甲酮）通过亲核取代进行反应以形成一种 PAEK（例如 PEEK），其中该二卤二苯甲酮的卤原子起到离去基团的作用。除对苯二酚之外常用作 PAEK 合成中的单体的某些二亲核体是双酚类，例如 4,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-联苯酚、1,4-双（对羟基苯甲酰基）苯、1,3-双（对羟基苯甲酰基）苯、……当要合成一种支链或交联的 PAEK 时，总体上除芳香族的二亲核体以及芳香族的二卤化合物之外还使用芳香族三亲核体、芳香族多（> 3）亲核体、芳香族三卤化合物，芳香族多（> 3）卤化合物、以及它们的混合物。

[0007] 通常，此类 PAEK 反应是在一种溶剂中进行的；该溶剂可以是或可以包含二苯砜。此外，该反应经常但并非总是使用一种共溶剂（它与水形成一种共沸混合物以帮助除去反应混合物中的水）（例如对二甲苯）来进行的。

[0008] 就本发明人的知识所及，碳酸钠粒度对由其生成的 PAEK 的特征的影响还未充分或系统地进行研究。

[0009] 例如，U. S. 4,320,224 (Rose 等人) 描述了通过使 4,4'-二氟二苯甲酮与对苯二酚在至少一种碱金属碳酸盐或碳酸氢盐的存在下进行反应来制备 PEEK。具体而言，Rose 的实例 3（用于对比的目的而提供）描述了使用一种特定的无水碳酸钠作为唯一的碱金属碳酸盐或碳酸氢盐制造 PEEK 的聚合过程；因此制造出的 PEEK 受制于一个低的 IV（等于 0.48）以及一种相当深的颜色（吸光度为 0.20）。准确地说，Rose 传授了（值得注意地在第 7 栏，第 46-50 行）仅使用的碳酸钠或碳酸氢钠导致了形成低分子量的、深色脆性 PEEK，并且作为

唯一的补救措施提出了代之使用更高级的碱金属碳酸盐或碳酸氢盐（例如 K_2CO_3 ），单独地亦或与 Na_2CO_3 混合。不幸地是，Rose 所提出的补救措施总体上并非如所希望的那样合适；确实，使用 K_2CO_3 或另一种更高级的碱金属对聚合物的特性有某些不利影响（产生了凝胶以及变色的聚合物），如在 ICI 专利申请 EP001879 以及 Zhuo N., Yubin Z., Zhongwen W., Xinyi T., Polymer Materials Science and Engineering, 1989, N 3, P 64-68 中所描述的。Rose 完全忽视了这些。此外，Rose 没有提供有关实例 3 的碳酸钠的粒度分布的信息，除外它是通过 $500\ \mu m$ 筛而筛分的；事实上，基于产生的 PEEK 的低 IV 以及深颜色，考虑到诸位申请人本案的贡献可以后验地推断 Rose 所使用的碳酸钠非常有可能具有远大于 $250\ \mu m$ 的 D_{90} 。更准确地说，考虑到目前最广泛可得的碳酸钠是致密碳酸钠（其 D_{50} 典型地是约 $400\ \mu m$ ），非常有可能的是 Rose 的碳酸钠是通过 $500\ \mu m$ 的筛子筛分的一种致密碳酸钠，并且所进行的筛分操作显然没有排除包含在该致密碳酸钠中的、具有 $400\ \mu m$ 至小于 $500\ \mu m$ 的直径的大量颗粒。最后，应注意的是，Rose 并没有提供任何有关这种碱金属碳酸盐或碳酸氢盐的粒度分布对该 PEEK 聚合过程以及聚合物特性可能具有的有可能的重要性的信息。

[0010] U. S. 4, 636, 557 是类似的，使用例如碳酸钠以及碳酸钙的组合来制备 PAEK 并且指出了“根据本发明的碳酸盐的粒度本身不是重要的，但是它优选地以精细研磨的状态使用并且大部分具有小于 $0.3mm$ 的粒度。该粒度优选地在 1 和 $250\ \mu m$ 之间。”尽管并不确切地清楚在 U. S. 4, 636, 557 的几个实例中使用的是何种碳酸盐粒度，但是实例 1（使用碳酸钾）指示了这些颗粒被“研磨到小于 $0.3mm$ 的粒度”。

[0011] U. S. 5, 081, 214 描述了使用碳酸钠和碳酸氢钠的一种混合物制备芳香族聚醚的方法。该参考文献陈述了根据该发明所实现的优点并不是取决于所使用的碳酸盐化合物的粒度，并且进一步指出了使用具有从 $200\ \mu m$ 至 $800\ \mu m$ 的粒度的“粗颗粒”苏打和碳酸氢钠的一种混合物可以帮助防止在反应容器的填充过程中不想要的灰尘形成。U. S. 5, 081, 214 的实例使用了例如“粗颗粒”碳酸钠而对比实例使用了具有 $80\ \mu m$ 的粒度的碳酸钠。

[0012] 最后，U. S. 4, 868, 273 和 U. S. 5, 194, 561 都涉及在碳酸钠的存在下制备可以或必须包含 $-SO_2-$ 连接基团的聚醚。在 U. S. 4, 868, 273 中所希望的是碳酸钠以精细分散的形式使用以避免具有更低固有粘度（IV）的一种产物。例如，使用全部都小于 $0.261mm$ 的碳酸钠颗粒，可以获得一种具有大于 0.7 的 IV 的聚合物产物，而使用按重量计至少 50% 的大于 $0.376mm$ 的颗粒，所获得的产品的 IV 是小于 0.7 。

[0013] U. S. 5, 194, 561 描述了用于制备一种芳香族聚醚的方法，其中包含碳酸钠的金属碳酸盐是以精细研磨的盐的形式使用的。U. S. ' 561 传授了聚醚酮的合成可以使用具有约 $50\ \mu m$ 的 D_{90} 值的碳酸钠令人满意地进行；另一方面，根据 U. S. ' 561，聚醚酮将合成要求更精细研磨的材料，优选具有小于 $30\ \mu m$ 的 D_{90} 值，特别是低于 $20\ \mu m$ 。在粒度方面所表达的要求是起因于在缩聚反应中所涉及单体的反应性上的差异。

[0014] PAEK 由于它们多种技术特性的一种不同寻常的平衡而已知，这些特性是：高的熔点、优异的热稳定性、高的坚挺度和强度、良好的韧性以及确实优异的耐化学性。因此，PAEK 具有用于广泛的用途的潜力，并且它们有利的特性将其归入最好的工程聚合物类。然而，目前商业上可得的 PAEK 受制于某些缺点。

[0015] 目前商业上可得的 PAEK 在形成时具有固有的黄到深灰的颜色，这限制了它们在某些需要更浅颜色的特定应用中的用途。具有改进的更浅颜色的 PAEK 对于在其中颜色是

一种忧虑的多种应用可以找到更为广泛的认可。因此更低颜色的 PAEK 明显是本领域所需要的并且将代表优于目前商业上可得的 PAEK 的显著改进。

[0016] 此外,PAEK 是用于医学应用的非常好的候选物。为此原因,在该 PAEK 中毒性化合物残余物(像对二甲苯)的存在所希望的是应该避免或至少降低到最小值,这种毒性化合物如以上所解释的另外是对从反应混合物中除去水有帮助的。

[0017] 此外,对特征为改进的可加工性的 PAEK 也存在一种需要。

[0018] 这些以及其他需要通过本发明的某些方案得以满足。

[0019] 发明概述

[0020] 本发明人充分并且系统地研究了碳酸钠粒度对由其生产的一种 PAEK 的特征的影响,并且识别了为 PAEK 提供良好特性的粒度范围,包括优异的颜色以及,如果希望的话,不含有当合成该聚合物时与水形成共沸混合物的一种溶剂例如对二甲苯。本发明因此涉及具有一个特定粒度范围的碳酸钠及其在 PAEK、特别是 PEEK 制造中的用途。使用根据本发明的碳酸钠制造的 PAEK 也构成了本发明的一部分,连同包含所述 PAEK 的物质的组合物以及成型物品。在这些优点中,使用满足这些要求的碳酸钠粉末允许人们在一个减小量的(或甚至是不存在)任何其他缩合助剂时容易地合成高分子量的 PAEK,而当使用不满足这些要求的碳酸钠时一个实质量的这种另一种附加的缩合助剂(例如碳酸钾)的存在是合成高分子量的 PAEK 所必须的。如已提及的,已知的是使用 K_2CO_3 对聚合物特性(凝胶以及变色的聚合物)具有某些不利的影响。

[0021] 本发明人还揭露了一种用于提供一种具有特定粒径分布的碳酸钠的原始的并且特别有利的方法,该方法适合于提供具有良好特性的 PAEK,包括优异的颜色以及,如果希望的话,不含有当合成该聚合物时与水形成共沸混合物的一种溶剂例如对二甲苯。这种用来提供一种起作用的碳酸钠的方法代表了本发明的另一个重要方面。如随后可见的,这种如此提供的碳酸钠是一种轻质碳酸钠。因此,与其相关,本发明人还提出了一种用于将轻质碳酸钠商业利用的一种新的方法,这种碳酸钠适合于为一种 PAEK 提供良好的特性,包括优异的颜色以及,如果希望的话,不含有当合成该聚合物时与水形成共沸混合物的一种溶剂例如对二甲苯,所述方法强调了所涉及的这种轻质碳酸钠的具体粒度分布。

[0022] 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,本发明能够有其他的和不同的实施方案,并且其若干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。

[0023] 优选实施方案的详细说明

[0024] 在根据本发明的一种方法中,通过在颗粒碳酸钠的存在下进行芳香族亲核取代来制备聚(芳基醚酮),其中所述颗粒碳酸钠具有如下的粒度分布: $D_{90} \geq 45 \mu m$ 并且 $D_{90} \leq 250 \mu m$ 并且 $D_{99.5} \leq 710 \mu m$ 。

[0025] 亲核取代构成了一种熟知的、基本类别的取代反应,其中一种亲核体(即,被核所吸引并且倾向于贡献或共享电子的一种化合物或基团)与一种亲电体(即,被电子所吸引并且倾向于接受电子的一种化合物或基团)进行化学反应,这是通过选择性地与该亲电体(例如,一个碳原子)的原子上的正的或部分正电荷的选择性结合并且代替连接到该带有

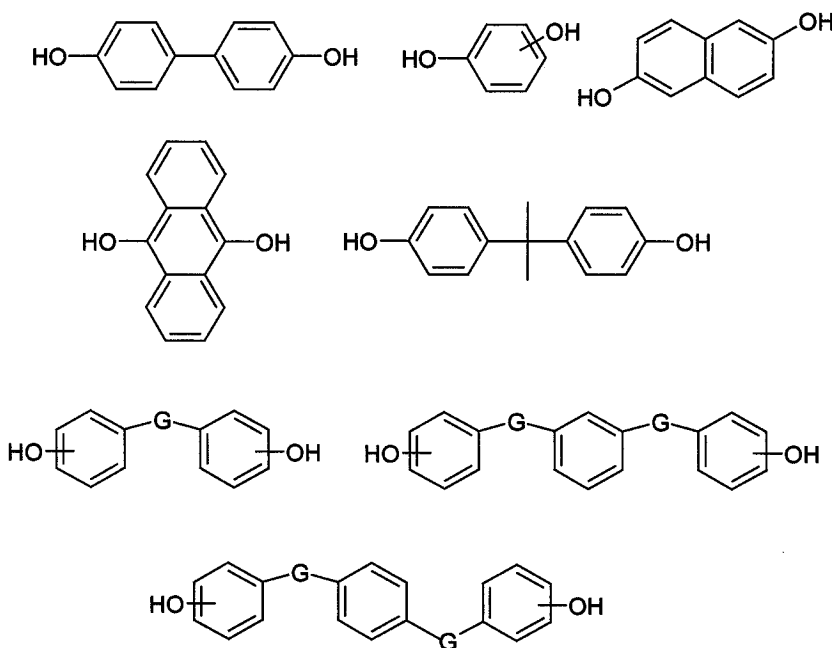
正的或部分正电荷的原子上的一个基团或原子（所述被代替的基团或原子通常被称为离去基团）而进行的。二亲核体是含有两个亲核基团的化合物，而二亲电体是含有两个亲电基团的化合物。

[0026] 本发明的方法总体上涉及一种芳香族二亲核体与一种芳香族二亲电体之间的缩合反应,或一种含有一个亲电子基团以及一个亲核基团的芳香族化合物的自缩合反应;一种芳香族二亲核体、芳香族二亲电体以及含有一个亲电子基团以及一个亲核基团的芳香族化合物也可以一起反应。典型地,在本发明的方法中,一种芳香族的二醇,例如一种对苯二酚和/或一种双酚与一种芳香族二卤化合物经历了一种缩合反应,或一种芳香族的一羟基-单卤化合物经历了一种自缩合反应;一种芳香族二醇、一种芳香族二卤化合物以及一种芳香族的一羟基-单卤化合物也可以一起反应以形成该PAEK。

[0027] 用于本发明中的芳香族二亲核体通常选自芳香族二醇类,其中羟基基团(-OH)各自直接连接到一个苯环的碳原子上。两个羟基基团都可以直接连接到同一苯环的不同碳原子上或连接到不同苯环的碳原子上。在某些实施方案中,这些羟基基团相对于彼此处于对位上。

[0028] 在根据本发明的 PAEK 的合成中有用的某些芳香族二亲核体是选自下组的芳香族二醇, 该组的组成为:

[0029]



[0030] 以及它们的任何组合,其中G独立地选自羰基(C=O)、氧原子(-O-)或硫原子(-S-);具体地,在所描绘的最后两个化学式中,所有的G都可以是氧原子。

[0031] 用于本发明中的优选的芳香族二亲核体是选自对苯二酚、4,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-联苯酚、1,4-双-(对羟基苯甲酰基)苯以及1,3-双-(对羟基苯甲酰基)苯,以及它们的任何组合。更优选地,这些芳香族二亲核体是选自对苯二酚、4,4'-二羟基二苯甲酮以及它们的任何组合。仍然更优选地,这种芳香族二亲核体是对苯二酚。

[0032] 用于本发明的芳香族亲电体通常是选自芳香族二卤化合物,其中卤素基团各自直接连接到一个苯环的碳原子上;两个卤素基团均可以直接连接到同一苯环的不同碳原子上或不同苯环的碳原子上。在某些实施方案中,这些卤素基团相对于彼此处于对位上。

[0033] 在根据本发明的 PAEK 的合成中有用的某些芳香族二亲电体是选自下组的芳香族二卤化合物,该组的组成为:4,4'-卤代二苯甲酮、1,4-双(对卤苯甲酰基)苯、1,3-双(对卤苯甲酰基)苯、1,4-双(对卤苯甲酰基)联苯,以及它们的任何组合。用于本发明的芳香族亲电体优先选自 4,4'-二氟二苯甲酮、1,4-双(对氟苯甲酰基)苯、1,3-双(对氟苯甲酰基)苯、1,4-双(对氟苯甲酰基)联苯,以及它们的任何组合。更优选地,这种芳香族二亲电体是 4,4'-二氟二苯甲酮。准确地说,当 4,4'-二氟二苯甲酮是该芳香族二亲电体时,当所述 4,4'-二氟二苯甲酮符合某些杂质限度时,获得了改进的结果。

[0034] 实施方案 (D)

[0035] 因此,在本发明的一个具体实施方案 (D) 中,本发明的用于制备一种聚(芳基醚酮)的方法是通过在一种颗粒碳酸钠的存在下进行芳香族亲核取代的一种方法,该颗粒碳酸钠具有如在本文中所描述的粒度分布要求,所述方法包括在一种芳香族二亲核体与 4,4'-二氟二苯甲酮之间的缩合反应,其中该 4,4'-二氟二苯甲酮满足以下的杂质限度:

[0036] $[2,4'-\text{二氟二苯甲酮}] + [4-\text{单氟二苯甲酮}] \leq 1250\text{ppm}$

[0037] 其中 4,4'-二氟二苯甲酮中 2,4'-二氟二苯甲酮和 4-单氟二苯甲酮的量值通过液相色谱分析确定。

[0038] 例如,该液相色谱确定可以用 Agilent 1100LC 高压液相色谱仪器使用 Supelco Discovery HS F5、 $5\mu\text{m}$ 、 $25\text{cm} \times 4.6\text{mm}$ 柱进行。合适的分析条件包括:

[0039] 流动相:乙腈/去离子水

[0040] 梯度:60/40 乙腈/水持续 5 分钟,在另外的 10 分钟内增加到 100% 乙腈。

[0041] 流速:1ml/分钟

[0042] 检测:UV 254nm

[0043] 温度 50°C

[0044] 注射体积: $5\mu\text{l}$

[0045] 该样品是通过将约 0.01g 的 4,4'-二氟二苯甲酮溶解在 100ml 的丙酮中制备的。

[0046] 该 4,4'-二氟二苯甲酮中 2,4'-二氟二苯甲酮以及 4-单氟二苯甲酮典型地是使用具有不同浓度的三种可商购的化合物的三种外标物来校准以产生一个校准曲进行确定。

[0047] 在以上详述的条件下,2,4'-DFBP 的保留时间典型地是约 7.4 分钟并且对于 4-单氟二甲苯酮是 7.1 分钟。对于 4,4'-DFBP 保留时间典型是约 7.7 分钟。

[0048] 结果以每百万的两种杂质的份数份数表达。

[0049] 在本实施方案 (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:

[0050] $[2,4'-\text{二氟二苯甲酮}] \leq 750\text{ppm}$,

[0051] 并且,更优选地,它进一步满足下组的杂质限度中的至少一项:

[0052] 组 1: $[2,4'-\text{二氟二苯甲酮}] \leq 750\text{ppm}$, 并且 $[4-\text{单氟二苯甲酮}] \leq 500\text{ppm}$,

[0053] 组 2: $[2,4'-\text{二氟二苯甲酮}] \leq 300\text{ppm}$, 并且 $[4-\text{单氟二苯甲酮}] \leq 950\text{ppm}$ 。

[0054] 用在本发明中的包含一个亲电子基团以及一个亲核基团的芳香族化合物通常是选自芳香族单羟基单卤化合物类化合物,其中该羟基基团直接连接到一个苯环的碳原子上并且该含卤基团也直接连接到一个苯环的碳原子上;这两个基团都可以连接到同一苯环的不同碳原子上或连接到不同苯环的碳原子上。在某些实施方案中,这些羟基基团相对于该

含卤基团处于对位上。

[0055] 在根据本发明的 PAEK 的合成中有用的某些芳香族化合物是选自下组的单羟基单卤化合物,该组的组成为:4- 卤 -4'- 羟基二苯甲酮、4-(对卤苯甲酰基)-4'- 羟基联苯、4-(对卤苯甲酰基)-4'- 羟基联苯基醚、4- 卤 -4''- 羟基对苯二甲苯酮 (4-halo-4''-hydroxyterephthalophenone)、4- 卤 -4'- 羟基间苯二甲苯酮 (4-halo-4'-hydroxyisophthalophenone);以及它们的任何组合。优选的芳香族单羟基 - 单卤化合物优先选自下组,其组成为:4- 氟 -4'- 羟基二苯甲酮、4-(对氟苯甲酰基)-4'- 羟基联苯、4-(对氟苯甲酰基)-4'- 羟基联苯基醚、4- 氟 -4''- 羟基对苯甲酮、4- 卤 -4'- 羟基间苯二甲苯酮;以及它们的任何组合。更优选地,该芳香族单羟基 - 单卤化合物是 4- 氟 -4'- 羟基二苯甲酮。

[0056] 根据本发明的方法,该聚(芳基醚酮)(PAEK)总体上是在一种溶剂中生产的。此种通过芳香族亲核体取代进行的 PAEK 反应经常在一种溶剂中进行,该溶剂经常是或经常包含二苯砜。然而,可以使用许多其他溶剂,包括二苯甲酮、二苯并噻吩二氧化物,等等。当该溶剂是或者包含二苯砜时,所述二苯砜有利地满足如在下文的实施方案(E)中所限定的一个或多个杂质限度。

[0057] 实施方案(E)

[0058] 在本发明的一个优选实施方案(E)中,本发明的用于制备聚(芳基醚酮)的方法是一种通过在颗粒碳酸钠的存在下在一种含有二苯砜的溶剂中通过芳香族亲核取代而进行的方法,该颗粒碳酸钠具有在本文中所描述的粒度分布要求,其中所述二苯砜满足以下杂质限度中的至少一项:

[0059]

单甲基二苯砜含量(所有异构体之和)	小于 0.2 面积%
单氯二苯砜含量(所有异构体之和)	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 μ eq/g
二苯砜含量	小于 2.0wt. %
25℃下在 20wt. %的丙酮溶液中的 APHA	小于 50
总的氯含量	小于 120ppm

[0060] 其中 ppm 以及 wt. %是基于二苯砜的总重量并且面积%代表所考虑的杂质的 GC 峰面积占该二苯砜的所有 GC 总面积的比率。

[0061] 在二苯砜中的残余酸度含量可以如下确定。将约 3g 的二苯砜样品称重至最近的 0.1mg 并且将其加入一个空的玻璃滴定容器中。加入 55ml 的高纯度二氯甲烷,接着将

5. 00ml 等分部分的掺加溶液加入到该同一滴定容器中, 该溶液每升含有六滴 37% 的盐酸。然后将该容器连接到滴定计池组件上, 该组件包含滴定管尖端、pH 电极以及磁力搅拌器。然后将该容器使用不含二氧化碳的氮气吹扫 5-7 分钟。当继续氮气吹扫的同时, 将容器内容物使用 0. 025N 的四丁基氢氧化铵在 1 : 12 的甲醇 : 甲苯中滴定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, 除了省去该样品之外。使用以下方程来计算结果 :

[0062] 酸度 = $((VS1VB1) * N * 100000) / W$, 单位是微当量 / 克样品

[0063] 其中 VS1 是当滴定样品溶液时达到强酸 / 碱等当点所要求滴定剂的量 (以 ml 计) 并且 VB1 是当滴定仅空白溶液时达到强酸 / 碱等当点所要求的滴定剂的量 (以 ml 计), W 是样品重量, 并且 N 是四丁基氢氧化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。

[0064] 在二苯砷中的钠、钾以及铁含量可以如下确定 : 通过将样品灰化接着通过电感耦合等离子体原子发射光谱法测量元素浓度来测量二苯砷中钠、钾以及铁的浓度。将约 3g 的二苯砷样品使用分析天平称重到多个铂坩埚中。将两滴浓缩的、痕量金属等级的硫酸加入到每个样品中并且将这些坩埚置于设定到 250℃ 的马弗炉中。二苯砷蒸发之后, 将炉温升高到 525℃ 持续 1 小时以除去任何有机残余物。通过将 1ml 的浓盐酸加入到坩埚中并且加温到 50℃ 以溶解灰分而溶解金属残余物。加入 5ml 的去离子水并且另外加温之后, 将坩埚内容物定量地转移到一个 25ml 的容量瓶中, 使用去离子水稀释至刻度并且充分混合。然后将稀释的溶液通过 ICP-AES 对比由已验证的钠、钾以及铁标准溶液得到的标准物进行分析。在以下波长下监测感兴趣的元素的发射 : 钠 : 589. 592nm, 钾 : 766. 490nm 以及铁 : 238. 204nm。用于分析的等离子体条件是 : 等离子体输入功率 : 1300 瓦特, 等离子体氩气流速 : 15 升 / 分钟, 辅助氩流 : 0. 5 升 / 分钟, 喷雾器流速 : 1. 2 升 / 分钟, 以及样品流速 : 1. 5 毫升 / 分钟。样品中的元素浓度通过 ICP 操作软件由这些元素发射线强度来计算。

[0065] 二苯砷中的总的氯含量可以如下确定 : 使用镊子将一个清洁、干燥的燃烧皿置于一个微量天平上并且将该天平调零。将 1mg 的二苯砷样品称重到该舟皿中并且将重量记录至 0. 001mg。将燃烧皿以及样品置于一台 Thermo Electron Corporation ECS 1200 卤素分析仪的引入端口, 并且将该端口盖住。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。该样品在氩气与氧气的混合物中燃烧并且这些燃烧产物被燃烧气流带入一个滴定池中。由这种燃烧产生的氯化氢被从气流吸收到该池溶液中, 并且用银离子进行电量滴定。在滴定结束时显示总的氯含量。

[0066] 在二苯砷中的二苯硫醚含量可以如下文所说明的通过液相色谱法确定。HPLC 分析在一台 Waters Alliance 2795LC 仪器上使用 Supelco Discovery HS F5 25cm x 4. 6mm 柱进行。分析条件为 :

[0067] 流动相 : 乙腈 / 去离子水。

[0068] 梯度 : 60/40 乙腈 / 水持续 5 分钟, 在另外 10 分钟内增加到 100% 乙腈, 在 100% 乙腈下持续 5 分钟

[0069] 流速 : 1ml / 分钟

[0070] 注射体积 : 10 μ l

[0071] 检测 : 254nm 的 UV

[0072] 通过将 0.2g 的二苯砜 (DPS) 溶解在 10g 的乙腈中来制备样品。使用低浓度的二苯硫醚作为外部校准标准 (可商购的) 来确定二苯硫醚的浓度。DPS 的保留时间典型地是 6.2 分钟并且二苯硫醚的保留时间典型地是 10.7 分钟。DSP 样品中的二苯硫醚浓度通过二苯硫醚峰面积 /DPS 加杂质的总峰面积来评估。

[0073] 在二苯砜中的单氯二苯砜以及单甲基二苯砜含量可以如下文所说明的通过气相色谱法确定。GC 分析在一台 HP5890 系列 11 气相色谱仪上使用 Restek RTx-5MS、15m x 0.25mm 内径 x 0.25 μ m 薄膜厚度的柱进行。使用了以下 GC 条件：

[0074] 氮气流速：1ml/分钟，

[0075] 注射器温度：250°C

[0076] FID 温度：250°C

[0077] 烘箱温度程序：100°C 持续 1 分钟，30°C / 分钟至 250°C 持续 1 分钟

[0078] 总运行时间：14 分钟

[0079] 注射体积：1 μ l

[0080] 分流 40 : 1

[0081] 通过将 0.2g 的 DPS 溶解在 5ml 丙酮中制备样品。典型地，对于单甲基二苯砜异构体的 GC 的保留时间是 8.0 和 8.1 分钟并且对于单氯二苯砜是 8.2 分钟。杂质的识别通过在样品溶液上运行 GCMS 来确定。杂质浓度以面积%引述，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之和。

[0082] 丙酮中 DPS 的颜色 (APHA) 可以如下确定。将 20g 二苯砜溶解在 25°C 下的 80g 丙酮中。所使用的丙酮包含小于 0.5wt. % 的水。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。所使用的空白是蒸馏水。

[0083] 在根据本发明的实施方案 (E) 的方法中，所述二苯砜优选地满足对于单甲基二苯砜、单氯二苯砜以及残余酸度的限制。

[0084] 此外或可替代地，在根据本发明的实施方案 (E) 的方法中，所述二苯砜优选地满足对于钠、铁、二苯硫醚以及 25°C 下在 20wt. % 的丙酮溶液中的 APHA 的杂质限度。

[0085] 在根据本发明的实施方案 (E) 的方法中，当满足以上叙述的所有杂质限度时获得了优异的结果。

[0086] 如上所述，根据本发明的方法，该聚 (芳基醚酮) (PAEK) 总体上是在一种溶剂中生成的。此外，此种通过芳香族亲核取代进行的 PAEK 反应可以在一种共溶剂 (它与水形成共沸混合物以帮助从反应混合物中除去水) 的存在下进行，例如对二甲苯、氯苯或甲苯。在本发明的一个具体实施方案中，该聚 (芳基醚酮) 是在一种溶剂中并且不存在对二甲苯时生产的。在本发明的另一个具体实施方案中，该聚 (芳基醚酮) 是在一种溶剂中并且在不存在任何与水形成共沸混合物的共溶剂时生产的。

[0087] 正如已提及的，本发明一部分涉及一种用于通过在颗粒碳酸钠的存在下的芳香族亲核取代来制备聚 (芳基醚酮) 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 $D_{90} \leq 250 \mu\text{m}$ 并且 $D_{99.5} \leq 710 \mu\text{m}$ ，并且涉及通过所述方法生产的聚 (芳基醚酮)。

[0088] 如在此使用的，以 $D_{xx} \leq Y \mu\text{m}$ 表达的碳酸钠粒度分布是指在一个样品中按重量

计的碳酸钠百分数 (xx %), 它在直径上小于或等于通常通过机械筛分测量的 $Y \mu\text{m}$, 典型地如在实例中描述的 (参见下文: “实例部分” – “通过机械筛分确定的 Na_2CO_3 粒度分布 (PSD)”)。

[0089] 一方面, 应避免“太精细的” Na_2CO_3 , 因为它值得注意地可以导致难以处理的低堆密度产物以及难以控制的合成反应动力学。就此而言, 本申请人发现了具有 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$ 的 Na_2CO_3 是所要求的。

[0090] 另一方面, 还应该避免包含一定量值的“大”颗粒并且尤其是“非常大”的颗粒 (即, 典型地约 $710 \mu\text{m}$ 或更大) 的 Na_2CO_3 , 因为它值得注意地可以降低聚合反应速率或要求使用所不希望的高量值的 K_2CO_3 或其他更高级的碱金属碳酸盐 (以固定的 Na_2CO_3 量值); 包含一定量值的“大”颗粒并且尤其是“非常大”的颗粒的 Na_2CO_3 还可以导致具有差的运动学一致性的聚合反应。就此而言, 本申请人发现了具有 $D_{90} \leq 250 \mu\text{m}$ 并且具有 $D_{99.5} \leq 710 \mu\text{m}$ 的 Na_2CO_3 也是所要求的。

[0091] 满足本发明的粒度规格的颗粒碳酸钠的使用提供了几项益处, 包括在不存在与水形成共沸混合物的共溶剂 (对二甲苯) 时合成 PAEK、并且由此制备不具有痕量残余共溶剂 (此种共溶剂, 像对二甲苯, 普遍是有毒的) 的 PAEK 的能力。在 PAEK 的合成中使用的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, 并且除对二甲苯外还包括氯苯、甲苯、等等。

[0092] 满足本发明的粒度规格的颗粒碳酸钠的使用还使之有可能制造更低颜色的、更白的 PAEK 树脂。

[0093] 满足本发明的粒度规格的颗粒碳酸钠的使用还有益地导致了改进的运动学一致性。

[0094] 本发明的粒度限制 $D_{99.5} \leq 710 \mu\text{m}$ 当然包括具有以下值的 $D_{99.5}$ 值: $D_{99.5} \leq 700 \mu\text{m}$ 、 $D_{99.5} \leq 650 \mu\text{m}$ 、 $D_{99.5} \leq 600 \mu\text{m}$ 、 $D_{99.5} \leq 550 \mu\text{m}$ 、 $D_{99.5} \leq 500 \mu\text{m}$ 、 $D_{99.5} \leq 450 \mu\text{m}$ 、 $D_{99.5} \leq 400 \mu\text{m}$ 、 $D_{99.5} \leq 350 \mu\text{m}$ 、 $D_{99.5} \leq 300 \mu\text{m}$ 、 $D_{99.5} \leq 250 \mu\text{m}$ 、 $D_{99.5} \leq 224 \mu\text{m}$ 、 $D_{99.5} \leq 200 \mu\text{m}$ 、 $D_{99.5} \leq 150 \mu\text{m}$ 、等等。在此方面, 当陈述一个数字限度时, 所有该限度内的值以及子范围均确切地包含在内, 如同将其明确写出。优选地, 根据本发明的碳酸钠颗粒的 $D_{99.5}$ 是最多 $630 \mu\text{m}$; 更优选地, 它是最多 $500 \mu\text{m}$; 仍然更优选地, 它是最多 $425 \mu\text{m}$; 最优选地, 它是最多 $355 \mu\text{m}$ 。

[0095] 根据本发明的碳酸钠颗粒的 $D_{99.5}$ 下限不是关键性的。显然, 它是至少 $45 \mu\text{m}$, 并且可以值得注意地是至少 $63 \mu\text{m}$, 至少 $75 \mu\text{m}$, 至少 $90 \mu\text{m}$, 至少 $100 \mu\text{m}$, 至少 $125 \mu\text{m}$ 或至少 $150 \mu\text{m}$ 。

[0096] 本发明的粒度限制 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$ 当然包括具有以下值的 D_{90} 值: $D_{90} \geq 75 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \geq 100 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \geq 125 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \geq 150 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \geq 175 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \geq 200 \mu\text{m}$ 、等等。在此方面, 当陈述一个数字限度时, 所有该限度内的值以及子范围均确切地包含在内, 如同将其明确写出。优选地, 根据本发明的碳酸钠颗粒的 D_{90} 是至少 $63 \mu\text{m}$; 更优选地, 它是至少 $90 \mu\text{m}$; 仍然更优选地, 它是至少 $112 \mu\text{m}$ 。

[0097] 本发明的粒度限制 $D_{90} \leq 250 \mu\text{m}$ 当然包括具有以下值的 D_{90} 值: $D_{90} \leq 200 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 150 \mu\text{m}$ 、 $D_{99.5} \leq 100 \mu\text{m}$ 、等等。在此方面, 当陈述一个数字限度时, 所有该限度内的值以及子范围均确切地包含在内, 如同将其明确写出。。优选地, 碳酸钠颗粒的 D_{90} 是最多 $212 \mu\text{m}$; 更优选地, 它是最多 $180 \mu\text{m}$; 仍然更优选地, 它是最多 $150 \mu\text{m}$ 。

[0098] 在根据本发明的优选实施方案中,该碳酸钠具有以下粒度分布:

[0099] $-D_{99.5} \leq 630 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$;或

[0100] $-D_{99.5} \leq 500 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$;或

[0101] $-D_{99.5} \leq 425 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$;或

[0102] $-D_{99.5} \leq 630 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 180 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$;或

[0103] $-D_{99.5} \leq 500 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 180 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$;或

[0104] $-D_{99.5} \leq 425 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 180 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$;或

[0105] $-D_{99.5} \leq 630 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 63 \mu\text{m}$;或

[0106] $-D_{99.5} \leq 500 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 63 \mu\text{m}$;或

[0107] $-D_{99.5} \leq 425 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 63 \mu\text{m}$;或

[0108] $-D_{99.5} \leq 630 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 90 \mu\text{m}$;或

[0109] $-D_{99.5} \leq 500 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 90 \mu\text{m}$;或

[0110] $-D_{99.5} \leq 425 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \geq 90 \mu\text{m}$ 。

[0111] 碳酸钠的粒度分布可以通过任何合适的手段确定。除其他之外,可以值得注意地提及动态光散射 (DLS) 以及机械筛分。然而,为了简单、广泛的可得性以及优异的重现性,给予优选的是机械筛分。该分析典型地是基于在一系列叠覆的筛子上对不同部分进行机械分离。该分析可以完全根据 ASTM E 359-00 (2005 重审版) ^{ε1} 进行,将其全文通过引用结合在此;ASTM E 359-00 (2005 重审版) ^{ε1} 涉及确切地根据碳酸钠进行的不同测量,值得注意地是筛分析。作为替代方案,该分析可以包括某些但并非所有的在 ASTM E 359-00 (2005 重审版) ^{ε1} 中所提出的要求;例如该分析可以包括在 ASTM E 359-00 中提出的所有要求,除了使用一个不同的筛组之外。粒度分布有利地使用一种自动机械筛分设备,例如 Ro-Tap RX-29 筛振动器(如由 W. S. Tyler 公司商品化的)进行。所述自动机械筛分设备包括用于将多个套装的、筛网底置的盘安装到一个筛框中的装置。这种安装筛框在一端上安装有平移运动装置并且在另一端上安装有圆周运动装置以提供在筛上的颗粒的连续运动。因此该设备能够将在水平面上的运动以及沿着垂直轴线的振动相结合而传送到一堆叠覆的筛上。该设备被有利地设定为具有固定数目的每分钟的水平旋转以及拍击(tap)。同样,安装在该筛式振动器上的筛有利地符合标准 ISO 3310-1 或 ASTM E-11,优选地使用具有正方形筛孔的金属丝不锈钢圆形筛,金属安装架具有 200mm 的直径。有利的是定期使用一种参照粉末对该设备及其筛子进行检查;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。这些筛按开孔筛目从上到下递减的顺序来叠覆并且组装。将待研究的固定重量的粉末使用分析天平称重并且置于最宽的筛的顶部。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。使该筛分操作运行固定量的时间。将筛上的残余物使用分析天平称重并且将其与初始的材料重量进行数学关联。值得注意地, D_{50} 、 D_{90} 和 $D_{99.5}$ 值可以由残余物重量计算出。该计算总体上如下进行:

[0112] 1) 对保留在每个筛上的试验样品的重量百分比进行计算。

[0113] 2) 对通过每个筛的并且累积到的重量百分比进行表达。

[0114] 例如,使用在本申请的“实例”部分所描述的这个筛组,保留在 $250 \mu\text{m}$ 的筛上的累积百分比可以通过将 1000、500 以及 $250 \mu\text{m}$ 的筛上的颗粒的重量相加、将总和除以初始样品的总重量并乘以 100 来确定。结果可以在一个曲线图上示出,其中 Y 坐标表示保留在一

个特定筛上的累积重量百分比的颗粒。X 坐标对应筛尺寸。对于一个具体筛的 Y 值可以通过将保留在该筛上的颗粒的重量与保留在该筛以上所有更大的筛上的颗粒重量相加并且将该和除以样品的总重量来确定。

[0115] 更普遍地,具有标称的孔尺寸 x_i (其中 $i = 1$ 至 n) 的 n 个筛 (其中当测量总的粒度分布时, n 是等于至少 5 的正整数,优选至少 8) 的总数是以尺寸渐增的顺序排列的,即 x_{i+1} 大于 x_i 。

[0116] 这些筛的标称孔尺寸有利地形成了一种几何级数 (因此,对于 $i = 1$ 至 $n-1$, $x_{i+1} = k$, 其中 k 是一个常量);作为“ k ”常量的通常选择,可以列提及 2 、 $2^{0.5}$ (1.4142) 以及 $2^{0.25}$ (1.1892)。

[0117] 这些筛可以是具有 200mm 直径的 ISO 3310-1 或 ASTM E-11 试验筛,如值得注意地由 LAVAL LAB Inc 商品化的。这些筛总体而言其特征在于:

[0118] - 就它们的全高度而言:总体高度是 65mm,并且至网布的深度是 50mm;

[0119] - 若考虑它们的半高度的情况下:总体高度是 40mm,并且至网布的深度是 25mm。

[0120] 它们可以值得注意地用一个黄铜筛框和一个不锈钢网布来构造,或使用一个不锈钢筛框和一个不锈钢网布来构造。

[0121] 某些合适的筛组由八个或十个具有 200mm 直径的 ISO 3310-1 或 ASTM E-11 试验筛组成,这些筛子具有以下孔尺寸或 ASTM 开孔指定值:

[0122] -2000 μm (ASTM No. 10)、1000 μm (ASTM No. 18)、500 μm (ASTM No. 35)、250 μm (ASTM No. 60)、125 μm (ASTM No. 120)、90 μm (ASTM No. 170)、63 μm (ASTM No. 230) 以及 45 μm (ASTM No. 32);

[0123] -1000 μm (ASTM No. 18)、500 μm (ASTM No. 35)、250 μm (ASTM No. 60)、180 μm (ASTM No. 80)、125 μm (ASTM No. 120)、90 μm (ASTM No. 170)、63 μm (ASTM No. 230) 以及 45 μm (ASTM No. 325);

[0124] -1000 μm (ASTM No. 18)、710 μm (ASTM No. 25)、500 μm (ASTM No. 35)、355 μm (ASTM No. 45)、250 μm (ASTM No. 60)、180 μm (ASTM No. 80)、125 μm (ASTM No. 120)、90 μm (ASTM No. 170)、63 μm (ASTM No. 230) 以及 45 μm (ASTM No. 325);以及

[0125] -850 μm (ASTM No. 20)、600 μm (ASTM No. 30)、425 μm (ASTM No. 40)、300 μm (ASTM No. 50)、212 μm (ASTM No. 70)、150 μm (ASTM No. 100)、106 μm (ASTM No. 140)、75 μm (ASTM No. 200)、53 μm (ASTM No. 270) 以及 38 μm (ASTM No. 400)。

[0126] 以上筛组中最后两组的筛子其特征为等于 2 的平方根的 k 常数。

[0127] 在筛析结束时,对每个筛上所保留的重量分数进行计算。 Φ_i , 具有尺寸 x_i 的筛 i 的分数因此是:

$$[0128] \quad \phi_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

[0129] 其中 w_i 是在 i 号筛样品重量上收集的粉末重量

[0130] 因此小于尺寸 x_t 的百分比定义为:

$$[0131] \quad P_t = \sum_{i=1}^{t-1} \phi_i$$

[0132] 为了获得累积曲线 P_t , 将在尺寸 x_t 之下的百分比对比 x_t 绘图。曲线可以通过在每个点处考虑以下斜率来建立:

$$[0133] \quad \left(\frac{dP}{dx} \right)_{x=x_t} = \frac{\phi_t}{x_{t+1} - x_t}$$

[0134] 3) 确定 D_z 值 ($0 < z < 100$), 例如确定 D_{50} 、 D_{90} 和 $D_{99.5}$ 。

[0135] D_z 定义为对于 $P = z/100$ (即, 样品的 z wt. % 是在 D_z 尺寸以下) 的曲线的横坐标。

[0136] D_{50} 定义为对于 $P = 0.50$ (即, 样品的 50wt. % 是在 D_{50} 尺寸以下) 的曲线的横坐标。

[0137] D_{90} 定义为对于 $P = 0.90$ (即, 样品的 90wt. % 是在 D_{90} 尺寸以下) 的曲线的横坐标。

[0138] $D_{99.5}$ 定义为对于 $P = 0.995$ (即, 样品的 99.5wt. % 是在 $D_{99.5}$ 尺寸以下) 的曲线的横坐标。

[0139] 还可以在同一样品上使用不同的筛组进行两次或更多次的筛分测量, 例如一个第一筛分操作 (为了表征较大颗粒 / 确定 $D_{99.5}$) 可以使用以下八个具有 200mm 直径的 ISO 3310-1 或 ASTM E-11 试验筛进行: (组 I) 1000 μm (ASTM No. 18)、850 μm (ASTM No. 20)、

[0140] 710 μm (ASTM No. 25)、600 μm (ASTM No. 30)、

[0141] 500 μm (ASTM No. 35)、425 μm (ASTM No. 40)、

[0142] 355 μm (ASTM No. 45)、300 μm (ASTM No. 50)

[0143] 而另一个筛分操作 (用于表征较细颗粒 / 确定 D_{90}) 可以使用十个其他的具有 200mm 直径的 ISO 3310-1 或 ASTM E-11 试验筛进行: (组 II) 250 μm (ASTM No. 60)、212 μm (ASTM No. 70)、

[0144] 150 μm (ASTM No. 100)、125 μm (ASTM No. 120)、

[0145] 106 μm (ASTM No. 140)、90 μm (ASTM No. 170)、

[0146] 75 μm (ASTM No. 200)、63 μm (ASTM No. 230)、

[0147] 53 μm (ASTM No. 270)、45 μm (ASTM No. 325)。

[0148] 在根据本发明用于制备 PEEK 的方法中使用的碳酸钠的粒度分布有利地在一个代表了在所述方法中使用的全体碳酸钠的样品上进行确定。为了本发明的目的, 一种代表性的样品可以定义为其中至少 D_{90} 和 $D_{99.5}$ 值是与所述方法中使用的全体碳酸钠的值基本上相同 (若不同的话) 的一种样品。为了实现合适的取样, 普通技术人员将有利地依赖于所有以下那些取样建议: 它形成了公知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, "Sampling", Reg. Davies, in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 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, 因此优选使用适合于存储自由流动粉末的取样程序。对于存储在袋子中的碳酸钠, 总体上优选的是使用一个定点取样器在该袋子的不同部分取样; 然后在一个复合样品上进行粒度分析。对于小的容器 (例如, 500g 的试剂瓶), 典型地优选的是将该容器充分摇动并且从中舀取几个 (3 个或更多个) 样品; 然后将一个复合样品用于粒度分析。倘若该碳酸盐的粒度分布不受随后的包装、运输和 / 或存储操作的影响, 可能方便的是直接 "近线地" 在粉末流动流的生产地点处通过使一个样品管伸入到流中从产品流中提取来进行该取样。

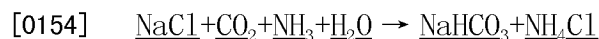
[0149] 在另一个优选实施方案中,该碳酸钠是无水的。然而,该碳酸钠由于发生了以下情况而不需要干燥,其中,例如,在预期的反应所进行的温度下可以蒸发掉任何水分。典型地非常重要是在使用之前测量 Na_2CO_3 的水含量以确保精确的化学计量。如果 Na_2CO_3 包含太多的水分 ($> 3\text{wt. \%}$ - $5\text{wt. \%}$),它可以结块并且粒度要求可能不能满足。

[0150] 碳酸钠是广泛地可商购的,处于致密碳酸钠亦或处于轻质碳酸钠的形式。

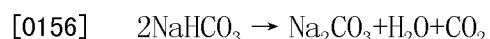
[0151] 轻质碳酸钠,还称为轻质苏打灰,如根据 ISO 903 标准测量的,总体上具有在 $0.48\text{kg}/\text{dm}^3$ 和 $0.65\text{kg}/\text{dm}^3$ 之间的自由流动的密度;经常地,轻质碳酸钠的自由流动的密度是从 $0.50\text{kg}/\text{dm}^3$ 至 $0.60\text{kg}/\text{dm}^3$,其中典型的值是在从 $0.53\text{kg}/\text{dm}^3$ 至 $0.57\text{kg}/\text{dm}^3$ 的范围内。总体上,轻质碳酸钠是通过 SOLVAY®法(还称为“氨碱法”)化学地合成的。这种方法在1860年代由 Ernest Solvay 发展成其现代的形式,并且在科技文献中充分地进行了描述。总体过程反应方案是:



[0153] 这个整体的总反应的实际实施是复杂的。该方法包括一个以下步骤,其中将二氧化碳 (CO_2) 通过一个通常浓缩的氯化钠 (NaCl) 和氨 (NH_3) 的水性溶液;根据以下反应方案获得了一种碳酸氢钠 (NaHCO_3) 沉淀:



[0155] 它在以上描述的步骤之后还包括一个步骤,其中该碳酸氢钠 (NaHCO_3) 沉淀通过煅烧(通常在从 160°C 至 230°C 的温度下)转化成了最终产物碳酸钠 (Na_2CO_3),产生了作为副产物的水以及二氧化碳:



[0157] 在煅烧步骤过程中从颗粒中去除水在颗粒中产生了一种重要的孔隙率而基本上没有改变它们的粒度分布,由此产生成了一种产物,该产物具有比无孔颗粒的密度低约两倍的自由流动的密度。所述轻质碳酸钠总体上具有的粒度分布的特征为 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$;除此之外,粒度分布的 D_{50} 总体上范围是从约 $25 \mu\text{m}$ 至约 $150 \mu\text{m}$,并且经常是在 $30 \mu\text{m}$ 和 $100 \mu\text{m}$ 之间。

[0158] 这种方法的工业实施的另外的细节值得注意地可以在“http://en.wikipedia.org/wiki/Solvay_process”中找到。

[0159] 致密碳酸钠,通常称为致密苏打灰,如根据 ISO 903 标准测量的,总体上具有从 $0.90\text{kg}/\text{dm}^3$ 至 $1.20\text{kg}/\text{dm}^3$ 的自由流动的密度。致密碳酸钠值得注意地可以通过煅烧天然碱或对通过如以上详述的 SOLVAY®法获得的轻质苏打碳酸钠进行重结晶来制备。

[0160] 总体上,可商购的致密碳酸钠或可商购的轻质碳酸钠均不具有如本发明所要求的粒度分布。确实,远大于 $1,000 \mu\text{m}$ 的值通常被制造厂商报告为对于可商购的致密碳酸钠而言 $D_{99.5}$ 的典型值,而不小于 $1,000 \mu\text{m}$ 的典型值通常在可商购的轻质碳酸钠的情况下报告,即:在这两种情况下,这些典型值都远大于对于根据本发明的碳酸钠所限定的 $D_{99.5}$ 的上限。除此之外,对于可商购的致密碳酸钠的 D_{90} 的典型值通常被报告为远大于 $500 \mu\text{m}$,即还远大于对于根据本发明的碳酸钠的 D_{90} 所限定的上限。最后可以注意到,研磨的碳酸钠并不是广泛可得的并且总体上具有远低于 $45 \mu\text{m}$ 的 D_{90} 。

[0161] 然而,如以下将说明的,寻求获得具有合适的粒度要求的碳酸钠的本领域普通技术人员很容易得到它。

[0162] 具有适当的粒度要求的致密碳酸钠值得注意地可以通过对所具有的粒度分布并非是根据本发明的致密碳酸钠进行适当的研磨和 / 或筛分而获得。就致密碳酸钠而言, 包括至少一个研磨步骤、之后跟随至少一个筛分步骤的方法是优选的。作为有可能的合适的研磨机, 值得注意地可以提及喷射磨机, 例如螺旋状喷射磨机、椭圆形管式喷射磨机、反向喷射磨机 (counterjet mills)、流化床式喷射磨机以及注意地可以使用球式和板式喷射磨机。作为可能的适当的筛子, 值得注意地可以提及 $710\ \mu\text{m}$ 、 $630\ \mu\text{m}$ 、 $500\ \mu\text{m}$ 、 $400\ \mu\text{m}$ 、 $300\ \mu\text{m}$ 、 $250\ \mu\text{m}$ 、 $200\ \mu\text{m}$ 、 $150\ \mu\text{m}$ 以及 $125\ \mu\text{m}$ 的筛子。

[0163] 具有适当的粒度要求的轻质碳酸钠还可以通过对所具有的粒度分布并非是根据本发明的轻质碳酸钠进行适当的研磨和 / 或筛分而获得。然而, 就轻质碳酸钠而言:

[0164] - 为了简单起见, 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;

[0165] - 仍然为了简单起见, 不含任何研磨步骤的并且或者是不含任何筛分步骤或者是包括一个筛分步骤 (其中轻质碳酸钠颗粒通过具有至少约 2mm (长度) $\times$ 至少约 2mm (宽度) 筛目的筛进行筛分) 的方法是更优选的; 没有任何研磨步骤并且没有任何筛分步骤或者是包括一个筛分步骤 (其中轻质碳酸钠颗粒通过具有至少 $5\text{mm} \times$ 至少约 5mm 的筛目的筛进行筛分) 的方法是仍更优选的; 使用包括一个筛分步骤 (其中轻质碳酸钠颗粒通过具有至少 $8\text{mm} \times$ 至少约 8mm 的筛目的筛进行筛分) 的方法获得了优异的结果。有可能经受筛分步骤的轻质碳酸钠颗粒典型地是通过煅烧从碳酸氢钠沉淀形成碳酸钠之后通过 SOLVAY® 法合成的那些; 筛分出的轻质碳酸钠颗粒总体上代表最终产物, 该产物具有最终粒度分布、或实质上具有最终粒度分布、或基本上具有最终粒度分布 (其中例如由于存储、包装以及运输操作的结果随后可能发生粒度分布的轻微偏差)。

[0166] 用于获得具有适当的粒度要求的轻质碳酸钠的特别优选的方法包括: 如以下所详述的, 在不同批次的一种或多种级别的可商购轻质碳酸钠中选择所述轻质碳酸钠。如在此使用的, 一个批次指定了在宏观规模上呈现出基本上均匀的 (若并非均匀的话) 特性组合的轻质碳酸钠的一个集合; 换言之, 根据熟知的实际取样规则从同一批次中提取的不同样品其特征可以为基本相同的 (如果不是相同的话) D_{90} 和 $D_{99.5}$ 值。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中, 均没有低于 $45\ \mu\text{m}$ 的 D_{90} ; 实际上, 它们的 D_{90} 通常是范围从约 $100\ \mu\text{m}$ 至约 $250\ \mu\text{m}$, 即这些批次绝大多数都符合根据本发明对于 D_{90} 所列出的这两项要求。关于可商购的轻质碳酸钠的 $D_{99.5}$, 本申请人观察到了它从一个批次到另一个批次的变化性出人意料地高, 包括当考虑了以相对较短的时间间隔在同一工厂由同一制造厂商生产的批次时; 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, 因为在所产生的这些批次中, 某些具有适当的粒度要求, 而相同商业级别的某些其他批次具有并非根据本发明的高于 $710\ \mu\text{m}$ 的 $D_{99.5}$ 。在所测试的碳酸钠中, 值得注意地在 Dombasle 或 Rosignano 工厂生产的 SODASOLVAY® L 碳酸钠是特别有吸引力的, 因为这个商品级别的相当高的部分是通过根据本发明的批次形成的; 因此, 本申请人可以非常容易地识别出对于制备根据本发明的 PAEK 的聚合方法适合的批次。由其他制造厂商像 TIANJIN 和 BRUNNER MOND 生产的精心选择的轻质碳酸钠批次也可以满足以上表达的粒度要求, 并且因此也可以适合用于根据本发明的聚合方法中。因此, 用于提供一种尤其好地适合于通过芳香族亲核取代制备聚 (芳基醚酮) 的碳酸钠的方

法包括：

[0167] - 化学地合成一种轻质碳酸钠；

[0168] - 在该轻质碳酸钠中识别出至少一个具有如下粒度分布的批次：

[0169] $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \leq 250 \mu\text{m}$ 并且 $D_{99.5} \leq 710 \mu\text{m}$ ；

[0170] - 将该批次与该轻质碳酸钠的剩余部分区分开；

[0171] - 提供该批次的至少一部分。

[0172] 具有合适的粒度分布的轻质碳酸钠的识别可以使用任何适当的分析确定手段在线地、近线地或离线地进行。在它们之中可以提及动态光散射以及筛分测量。实际上，当进行筛分测量时，仅使用两个筛总体上就能足以得到所需要的信息。确实，从用 $710 \mu\text{m}$ 的筛以及 $250 \mu\text{m}$ 的筛进行的测量，可以检验出一方面截留在 $710 \mu\text{m}$ 的筛上的重量量值是否是 $\leq 0.5\%$ （对应于 $D_{99.5} \leq 710 \mu\text{m}$ 的要求），并且另一方面截留在 $250 \mu\text{m}$ 筛上的重量量值是否是 $\leq 10\%$ （对应于 $D_{90} \leq 250 \mu\text{m}$ 的要求）。关于符合最后的要求（ $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$ ），可以进一步使用一个 $45 \mu\text{m}$ 的筛（当通过 $45 \mu\text{m}$ 筛的重量量值是 $\leq 10\%$ 时，则该要求证明是被满足的），但是因为在实际中，基本上没有或甚至没有轻质碳酸钠具有 $D_{90} < 45 \mu\text{m}$ ，这个第三确定值是有实用性的，并且一旦供应商在轻质苏打灰的制造方法的能力上获得足够的信心，则当然可以降低。

[0173] 具有适当的粒度分布的轻质碳酸钠的区分可以通过任何适当的区分手段进行；可以包括标记该批次、跟踪该批次，分离该批次以及它们的任何组合。

[0174] 该批次的一部分或该批次的全部值得注意地可以被提供至任何分销商、任何顾客并且更普遍的是任何其使用者。它优选被用于通过芳香族亲核取代来制备聚（芳基醚酮）。

[0175] 在一个示例性的方法中，具有适当粒度分布的轻质碳酸钠的识别在一个根据 SOLVAY® 法生产轻质碳酸钠的工厂中进行。在该工厂内，将产生的轻质碳酸钠装成 25kg 的袋。将这些袋堆叠在货盘上。每个货盘由 50 个袋子组成，并且被任意地设定为符合轻质碳酸钠的一个批次。总计，制备了众多 1 吨（通常自身被称为“货盘”）的批次。每个货盘其特征在于包含在其所有袋子中的轻质碳酸钠已在一个非常短的时间间隔内生产出；确实，如在工业惯例中常见的，每个货盘单独地形成并且一个新货盘的形成只有在前一个完成之后才开始。考虑到均匀地覆盖所涉及的货盘的整个时间间隔，每个货盘中每十个袋子中的至少一个被分离出，即对于每个货盘，至少 5 个袋子被分离出。然后从每个袋子中取一个轻质碳酸钙样品，并且其粒度分布通过在本文的实例部分所描述的机械筛分进行测量。仅当该至少 5 袋样品中每一个均满足要求时，这个货盘才被认为是具有适当的粒度分布。使用这种方法，观察到了从约 10% 至约 90% 的货盘、典型地约 50% 的货盘形成了根据本发明的选择方法的批次。

[0176] 在以上方法的某些优选实施方案中，如此提供的碳酸钠符合对于在制备一种聚（芳基醚酮）的方法中使用的碳酸钠所表达的任何具体特征和/或优选项中的一个或多个，如以上所详述。

[0177] 本发明的用于提供一种碳酸钠的方法可以容易地实施，包括在工厂规模上。它不要求任何复杂的研磨和/或筛分操作，如当使用一种致密碳酸钠作为起始材料时所要求的。而且，如此提供的碳酸钠由于其制造的简单性及其广泛的可用性，是廉价的。

[0178] 与以上内容相关，本发明的一个具体方面涉及对一种轻质碳酸钠商业利用的方法

(M), 该方法包括使至少一项选自下组的信息是以任何形式并且通过任何手段公开可得的和 / 或提供给至少一个消费者, 无论是否受任何保密义务的约束, 该组的组成为:

[0179] - 轻质碳酸钠的粒度分布符合以下销售规格的明确信息:

[0180] $D_{99.5} \leq D_{\max,1} \mu\text{m}$ (S1)

[0181] 其中 $D_{\max,1}$ 可以是任何 $\leq 710 \mu\text{m}$ 的整数;

[0182] - 从中可以得出该轻质碳酸钠符合销售规格 (S1) 的信息 (I1);

[0183] - 轻质碳酸钠的粒度分布具有以下典型值的明确信息:

[0184] $D_{99.5} = D_{\max,4} \mu\text{m}$ (S4)

[0185] 其中 $D_{\max,4}$ 可以是任何 $\leq 630 \mu\text{m}$ 的整数;

[0186] - 从中可以得出该轻质碳酸钠具有典型值 (S4) 的信息 (I4), 以及

[0187] - 它们的任何组合。

[0188] 优选地, 该方法 (M) 进一步包括使至少一项选自下组的信息是以任何形式并且通过任何手段公开可得的和 / 或提供给至少一个消费者, 无论是否受任何保密义务的约束, 该组的组成为:

[0189] - 轻质碳酸钠的粒度分布符合以下销售规格的明确信息:

[0190] $D_{90} \leq D_{\max,2} \mu\text{m}$ (S2)

[0191] 其中 $D_{\max,2}$ 可以是任何 $\leq 250 \mu\text{m}$ 并且 $\leq D_{\max,1}$ 的整数;

[0192] - 从中可以得出该轻质碳酸钠符合销售规格 (S2) 的信息 (I2);

[0193] - 轻质碳酸钠的粒度分布具有以下典型值的明确信息:

[0194] $D_{90} = D_{\max,5} \mu\text{m}$ (S5)

[0195] 其中 $D_{\max,5}$ 可以是任何 $\leq 212 \mu\text{m}$ 并且 $\leq D_{\max,4}$ 的整数;

[0196] - 从中可以得出轻质碳酸钙具有典型的 (S5) 的信息 (I5), 以及

[0197] - 它们的任何组合

[0198] [优选的方法 (M) = (M')]。

[0199] 仍然更优选地, 该方法 (M) 是如上所述的优选的方法 (M'), 该方法进一步包括使以下信息中至少一项是以任何形式并且通过任何手段公开可得的和 / 或提供给至少一个消费者, 无论是否具有任何保密义务:

[0200] - 轻质碳酸钠的粒度分布符合以下销售规格的明确信息:

[0201] $D_{90} \geq D_{\min,3} \mu\text{m}$ (S3)

[0202] 其中 $D_{\min,3}$ 可以是任何 $\geq 45 \mu\text{m}$ 并且 $\leq D_{\max,2}$ 的整数;

[0203] - 从中可以得出该轻质碳酸钠符合销售规格 (S3) 的信息 (I3);

[0204] - 轻质碳酸钠的粒度分布具有以下典型值的明确信息:

[0205] $D_{90} = D_{\min,6} \mu\text{m}$ (S6)

[0206] 其中 $D_{\min,6}$ 可以是任何 $\geq 63 \mu\text{m}$ 并且 $\leq D_{\max,5}$ 的整数;

[0207] - 从中可以得出该轻质碳酸钠具有典型值 (S6) 的信息 (I6), 以及

[0208] - 它们的任何组合

[0209] [非常优选的方法 (M) = (M'')]。

[0210] 例如, $D_{\max,1}$ 可以值得注意地是最多 $700 \mu\text{m}$ 、最多 $650 \mu\text{m}$ 、最多 $600 \mu\text{m}$ 、最多 $550 \mu\text{m}$ 、最多 $500 \mu\text{m}$ 、最多 $450 \mu\text{m}$ 、最多 $400 \mu\text{m}$ 、最多 $350 \mu\text{m}$ 、最多 $300 \mu\text{m}$ 、最多 $250 \mu\text{m}$ 、最

多 $200\text{ }\mu\text{m}$ 或最多 $150\text{ }\mu\text{m}$ 。优选地, $D_{\max,1}$ 是最多 $630\text{ }\mu\text{m}$; 更优选地它是最多 $500\text{ }\mu\text{m}$, 仍然更优选地它是最多 $425\text{ }\mu\text{m}$; 最优选地, 它是最多 $355\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0211] $D_{\max,2}$ 可以值得注意地是最多 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、最多 $150\text{ }\mu\text{m}$ 或最多 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。优选地, $D_{\max,2}$ 是最多 $212\text{ }\mu\text{m}$; 更优选地, 它是最多 $180\text{ }\mu\text{m}$; 仍然更优选地它是最多 $150\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0212] $D_{\min,3}$ 可以值得注意地是至少 $75\text{ }\mu\text{m}$ 、至少 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、至少 $125\text{ }\mu\text{m}$ 、至少 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、至少 $175\text{ }\mu\text{m}$ 、至少 $200\text{ }\mu\text{m}$ 等等。 $D_{\min,3}$ 优选是至少 $63\text{ }\mu\text{m}$; 更优选地它是至少 $90\text{ }\mu\text{m}$; 仍然更优选地它是至少 $112\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0213] $D_{\max,4}$ 、 $D_{\max,5}$ 以及 $D_{\min,6}$ 可以符合以上对应地对于 $D_{\max,1}$ 、 $D_{\max,2}$ 以及 $D_{\min,3}$ 表达的任何限制。

[0214] 术语“商业利用”应以其最宽的含义理解。这值得注意地包括提供销售的活动、和/或销售所涉及的轻质碳酸钠的活动。

[0215] 公开披露可以是口头的或书面形式的。具体地, 它可以处于一种产品数据表的形式。它可以包含在书面的提供销售的文件或销售协议中。

[0216] 就本发明的用于商业利用的方法而言, 术语“特征性的”、“示例性的”、“一般的”、“常规的”、“代表性的”、“样品的”、“标准的 (typic)”、“普通的”、“平均的”、“中值的”、“中央的”、“近中的”、“模态的”以及类似词语应理解为具有与术语“典型的”相同的含义。因此, 例如用于将轻质碳酸钠商业利用的方法 (包括使轻质碳酸钠的粒度分布的明确信息公开可得) 具有以下特征性的或示例性的或一般的或常规的或代表性的或样品的或标准的或普通的或平均的或中值的或中央的或近中的或模态的值:

[0217] $D_{99.5} = D_{\max,4\text{ }\mu\text{m}}$ (S4)

[0218] 其中 $D_{\max,4}$ 可以是任何 $\leq 630\text{ }\mu\text{m}$ 的整数, 该方法也是根据本发明的方法 (M)。

[0219] 轻质碳酸钠符合销售规格或典型的值 (S1)、(S2)、(S3)、(S4)、(S5) 和 (S6) 的信息 (当存在时) 可以暗示地或固有地包含在信息 (I1)、(I2)、(I3)、(I4)、(I5) 和 (I6) 中。延伸超出一份文件的明确内容的该文件的可得信息内容的一个例子是以下情况, 其中: 用于制造在一份文件中明确描述的轻质碳酸钠的方法的进行不可避免地产生了具有并非如此描述的特性销售规格或典型值的轻质碳酸钠产品。

[0220] 在某些实施方案中, 轻质碳酸钠符合销售规格或典型的值 (S1)、(S2)、(S3)、(S4)、(S5) 和 (S6) 的信息 (当存在时) 可以直接地并且毫无疑义地从对应的信息 (I1)、(I2)、(I3)、(I4)、(I5) 和 (I6) 中得出。因此, 典型地是, 根据所述实施方案, 具有信息 (I1)、(I2)、(I3)、(I4)、(I5) 和 (I6) 中任一项知识的本领域普通技术人员可以直接地并且毫无疑义地从中得出该轻质碳酸钠符合销售规格或对应地典型的值 (S1)、(S2)、(S3)、(S4)、(S5) 和 (S6) 的信息; 为了简单起见, 信息 (I1)、(I2)、(I3)、(I4)、(I5) 和 (I6) (当存在时) 有利地包含在一份单独的文件或口头披露中。

[0221] 作为从中可以直接并且毫无意义地得出该轻质碳酸钠符合销售规格 (S1) 的信息的一个实例, 可以提及销售规格 (S1'), 其中具有至少 $D_{\max,1}\text{ }\mu\text{m}$ 的直径的轻质碳酸钠的重量基于该轻质碳酸钠的总重量是最多 0.5% 。具体而言, 当使用一种筛分方法时, 可以作为一个销售规格在商品数据表中提及: “截留在 $710\text{ }\mu\text{m}$ 筛上的 $\text{wt.}\% \leq 0.5\%$ ”, 或“截留在 $630\text{ }\mu\text{m}$ 筛上的 $\text{wt.}\% \leq 0.5\%$ ”, 或类似表述。

[0222] 作为从中可以直接并毫无意义地得出该轻质碳酸钠符合销售规格 (S2) 的信息的

一个实例,可以提及销售规格(S2'),其中具有至少 $D_{\max,2} \mu\text{m}$ 的直径的轻质碳酸钠的重量基于该轻质碳酸钠的总重量是最多 10%。具体而言,当使用一种筛分方法时,可以作为一个销售规格在商品数据表中提及:“截留在 $250 \mu\text{m}$ 筛上的 wt. % $\leq 10\%$ ”,“截留在 $224 \mu\text{m}$ 筛上的 wt. % $\leq 10\%$ ”,或类似表述。

[0223] 作为从中可以直接并毫无意义地得出该轻质碳酸钠符合销售规格(S3)的信息的一个实例,可以提及销售规格(S3'),其中具有最多 $D_{\max,3} \mu\text{m}$ 的直径的轻质碳酸钠的重量基于该轻质碳酸钠的总重量是最多 10%。具体而言,当使用一种筛分方法时,可以作为一个销售规格在商品数据表中提及:“在 $45 \mu\text{m}$ 筛上所通过的 wt. % $\geq 10\%$ ”,“在 $63 \mu\text{m}$ 筛上所通过的 wt. % $\geq 10\%$ ”,或类似表述。

[0224] 作为从中可以直接并毫无疑义地得出该轻质碳酸钠具有根据关系(S4)的典型的分析值的信息的一个实例

$$[0225] \quad D_{99,5} = D_{\max,4} \mu\text{m} \quad (\text{S4})$$

[0226] 其中 $D_{\max,4}$ 可以是任何 $\leq 630 \mu\text{m}$ 的整数,可以提及信息(S4'),其中具有至少 $D_{\max,4} \mu\text{m}$ 的直径的轻质碳酸钠的重量基于该轻质碳酸钠的总重量典型地是最多 0.5%。具体而言,当使用一种筛分方法时,它可以作为一个典型的值在商品数据表中提及:“截留在 $630 \mu\text{m}$ 筛上的 wt. % $\leq 0.5\%$ ”,或“截留在 $500 \mu\text{m}$ 筛上的 wt. % $\leq 0.5\%$ ”,或类似表述。

[0227] 最后,如以下将详述的,存在着某些区别于轻质碳酸钠和致密碳酸钠的特制碳酸钠,它们总体上具有适当的粒度要求:

$$[0228] \quad D_{90} \geq 45 \mu\text{m} \text{ 并且 } D_{90} \leq 250 \mu\text{m} \text{ 并且 } D_{99,5} \leq 710 \mu\text{m}。$$

[0229] 这些碳酸钠具有在轻质苏打灰的密度和致密苏打灰的密度之间的自由流动密度;所述特制碳酸钠的自由流动密度如根据 ISO 903 标准测量的总体上是从 $0.65\text{kg}/\text{dm}^3$ 至 $0.80\text{kg}/\text{dm}^3$ 、经常是从 $0.65\text{kg}/\text{dm}^3$ 至 $0.75\text{kg}/\text{dm}^3$ 、并且典型地是约 $0.70\text{kg}/\text{dm}^3$ 。它们可以值得注意地通过以下过程获得:将一种通过 SOLVAY® 法获得的轻质碳酸钠再溶解于水中,通过加 CO_2 将碳酸氢钠(NaHCO_3)再沉淀,分离出沉淀物(典型地通过离心作用),将分离出的沉淀物煅烧以形成一种碳酸钠,并且通过具有适当尺寸的筛目的一个筛子来筛分所形成的碳酸钠,以形成所述特制碳酸钠。

[0230] SODASOLVAY® IPH 碳酸钠(如由 SOLVAY SA 商品化的)是此种总体上具有合适的粒度分布要求的特制碳酸钠的一个例子。

[0231] 本申请人此外发现了在碳酸钠中钙的存在会影响 PAEK 的某些特性,例如它们的最终金属含量;具体地,钙(如同最初来自碳酸钠的)被发现作为 CaF_2 固定在 PAEK 中。因此,根据本发明的碳酸钠具有的该重量含量以 CaO 表达通常是最多 450ppm,优选最多 150ppm,更优选最多 100ppm 并且仍然更优选最多 75ppm。就此而言,使用 SODASOLVAY® L 是尤其有吸引力的因为它典型地包含从约 35 至约 60ppm 的钙(以 CaO 表达);另一方面, SODASOLVAY® IPH 碳酸钠典型地包含约 170ppm 的钙(以 CaO 表达)。

[0232] 再次参见以上描述的用于将轻质碳酸钠商业利用的方法,其某些优选的实施方案因此包括使以下信息中至少一项是以任何形式并且通过任何手段公开可得的和/或提供给至少一个消费者,是否具有任何保密义务:

[0233] - 轻质碳酸钠符合涉及其钙重量含量(以 CaO 表达)的销售规格的明确信息:

$$[0234] \quad \text{CaO 含量} \leq Q_{\max,7\text{ppm}} \quad (\text{S7})$$

- [0235] 其中 $D_{\max,7}$ 可以是任何 $\leq 150\text{ppm}$ 的整数；
- [0236] - 从中可以得出该轻质碳酸钠符合销售规格 (S7) 的信息 (I7)；
- [0237] - 轻质碳酸钠钙含量（以 CaO 表达）具有以下典型的分析值的明确信息：
- [0238] CaO 含量 $\leq Q_{\max,8}\text{ppm}$ (S8)
- [0239] 其中 $D_{\max,8}$ 可以是任何 $\leq 100\text{ppm}$ 的整数；
- [0240] - 从中可以得出该轻质碳酸钠具有典型的分析值 (S8) 的信息 (I8)，以及
- [0241] - 它们的任何组合。
- [0242] 优选地， $Q_{\max,7}$ 是最多 100ppm ；更优选地，它是最多 75ppm 。
- [0243] 优选地， $Q_{\max,8}$ 是最多 750ppm ；更优选地，它是最多 60ppm 。
- [0244] 该轻质碳酸钠符合销售规格 (S7) 以及典型值 (S8) 的信息（当存在时）可以暗示地或固有地包含在对应的信息 (I7) 和 (I8) 中。在某一个实施方案中，该轻质碳酸钠符合销售规格 (S7) 以及典型的值 (S8) 的信息（当存在时）可以直接或毫无疑义地从对应的信息 (I7) 和 (I8) 中得出。
- [0245] 在更小的程度上，某些其他金属（像铁和镁）的含量应该保持在一个低的水平。因此，相应地，根据本发明的碳酸钠具有的以 MgO 表达的镁含量优选地是低于 450ppm ，更优选地低于 150ppm ，并且仍然更优选地低于 75ppm 。就此而言，使用 SODASOLVAY®L 也是尤其有吸引力的因为它典型地包括作为 MgO 表达的从约 20ppm 至约 65ppm 的钙。关于铁，其在根据本发明的碳酸钠中的作为 Fe_2O_3 表达的重量含量优选地是最多 100ppm ，更优选地低于 30ppm ，并且仍然更优选地低于 15ppm 。再次，使用 SODASOLVAY®L 是尤其有吸引力的，因为它典型地包含从约 3 至约 10ppm 的作为 Fe_2O_3 表达的铁。
- [0246] 从使用满足上述要求的碳酸钠粉末产生的重要的并且出人意料的益处是它允许人们限制在 PAEK 的制备中使用的碳酸钾、并且更普遍地是任何其他更高级的碱金属碳酸盐的量值。作为除碳酸钾之外的更高级的碱金属碳酸盐，具体地可以提及碳酸铷以及碳酸铯。
- [0247] 因此， K/N 的摩尔比可以是最多 0.050mol K/mol Na ，优选地最多 0.020mol K/mol Na ，并且更优选地最多 0.010mol K/mol Na 。在一个尤其出人意料的实施方案中， K/Na 的摩尔比等于 0 （即，这种亲核取代在碳酸钾不存在时发生）；当该 PAEK 是一种 PEK 聚合物时，值得注意地当它是一种如以下所定义的 PEK 均聚物时，所述具体实施方案通常是优选的。在另一个经常优选的实施方案中，值得注意地当 PAEK 是一种 PEEK 聚合物，例如 PEEK 均聚物时， K/Na 的摩尔比尽管保持在一个低的水平上（例如根据以上限定的上限）但仍然高于 0 ，优选地至少 0.001mol K/mol Na ，更优选地至少 0.002mol K/mol Na ，并且仍然更优选地至少 0.003mol K/mol Na 。
- [0248] 更普遍地， A/Na （其中 A 表示 K 、 Cs 或 Rb 之一或它们的任何组合）的摩尔比可以是最多 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实施方案中， A/Na 的摩尔比等于 0 （即，这种亲核取代在碳酸钾不存在时发生）；当该 PAEK 是一种 PEK 聚合物时，值得注意地当它是一种如以下所定义的 PEK 均聚物时，所述具体实施方案通常是优选的。在另一个经常优选的实施方案中，值得注意地当 PAEK 是一种 PEEK 聚合物，例如 PEEK 均聚物时， A/Na 的摩尔比尽管保持在一个低的水平上（例如根据以上限定的上限）但仍然高于 0 ，优选地至少 0.001mol A/

mol Na, 更优选地至少 .002mol A/mol Na, 并且仍然更优选地至少 0.003mol A/mol Na。

[0249] 本申请人还已经出人意料地发现, 与该碳酸钠的粒度分布相反, 碳酸钾 (当存在时) 的粒度分布根本不是关键性的, 尽管当使用一种非常精细研磨的碳酸钾时可以观察到在聚合反应动力学方面的轻微的额外改进。因此, 当在根据本发明的制备 PAEK 的方法中使用, 合适的碳酸钾可以具有一个粒度分布, 包括任何以下特征或它们的任何组合:

[0250] $-D_{99.5} \leq 1000 \mu\text{m}$ 、或 $D_{99.5} \leq 800 \mu\text{m}$ 、或 $D_{99.5} \leq 600 \mu\text{m}$ 、或 $D_{99.5} \leq 400 \mu\text{m}$ 、或 $D_{99.5} \leq 200 \mu\text{m}$ 、或 $D_{99.5} \leq 100 \mu\text{m}$ 、或 $D_{99.5} \leq 45 \mu\text{m}$ 、或 $D_{99.5} \leq 30 \mu\text{m}$ 、或 $D_{99.5} \leq 15 \mu\text{m}$, 等等。

[0251] $-D_{99.5} \geq 5 \mu\text{m}$ 、或 $D_{99.5} \geq 10 \mu\text{m}$ 、或 $D_{99.5} \geq 15 \mu\text{m}$ 、或 $D_{99.5} \geq 30 \mu\text{m}$ 、或 $D_{99.5} \geq 45 \mu\text{m}$ 、或 $D_{99.5} \geq 100 \mu\text{m}$ 、等等。

[0252] $-D_{90} \leq 1000 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \leq 800 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \leq 600 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \leq 400 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \leq 200 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \leq 100 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \leq 45 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \leq 30 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \leq 15 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \leq 10 \mu\text{m}$ 、等等。

[0253] $-D_{90} \geq 2 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \geq 5 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \geq 10 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \geq 15 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \geq 30 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$ 、或 $D_{90} \geq 100 \mu\text{m}$ 、等等。

[0254] 涉及碳酸钾的 $D_{99.5}$ 的上限、 $D_{99.5}$ 的下限、 D_{90} 的上限、以及 D_{90} 的下限的任何以上表达的限度都可以彼此组合以提供一种合适的碳酸钾。此类组合的非限制性的例子包括:

[0255] $-D_{90} \geq 2.5 \mu\text{m}$ 并且 $D_{99.5} \leq 45 \mu\text{m}$, 以及

[0256] $-D_{90} \geq 10 \mu\text{m}$ 并且 $D_{99.5} \leq 200 \mu\text{m}$ 。

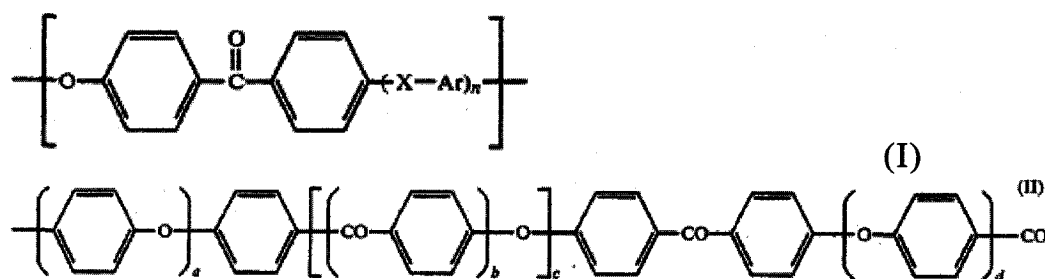
[0257] $-D_{90} \geq 2.5 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \leq 25 \mu\text{m}$, 以及

[0258] $-D_{90} \geq 10 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \leq 100 \mu\text{m}$ 。

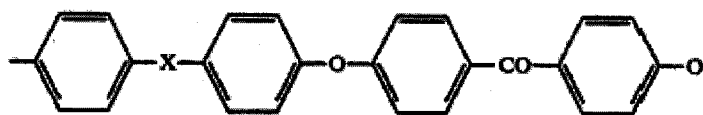
[0259] 如在此使用的术语“聚(芳基醚酮)”包括任何聚合物, 它的大于 50wt. % 的重复单元是包含至少一个亚芳基基团、至少一个醚基团 (-O-) 以及至少一个酮基团 [-C(=O)-] 的具有一个或更多化学式的重复单元 (R1)。

[0260] 优选地, 重复单元 (R1) 是选自:

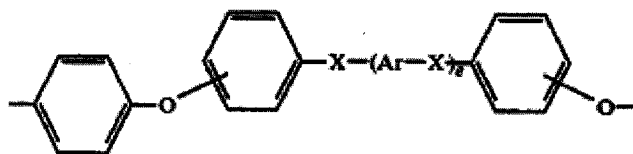
[0261]



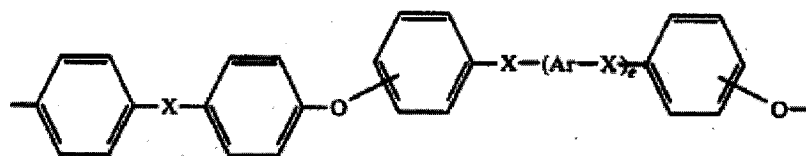
[0262]



(III)



(IV)



(V)

[0263] 其中：

[0264] 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，

[0265] X 独立地是 O、C(=O)、或一个直接的键，

[0266] n 是从 0 至 3 的一个整数，

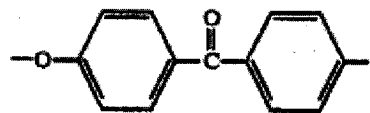
[0267] b、c、d、以及 e 是 0 或 1，

[0268] a 是从 1 至 4 的一个整数，并且

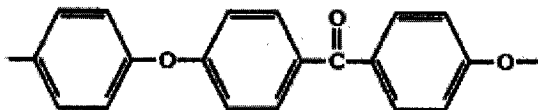
[0269] 优选地，当 b 是 1 时，d 是 0。

[0270] 更优选地，重复单元 (R1) 是选自：

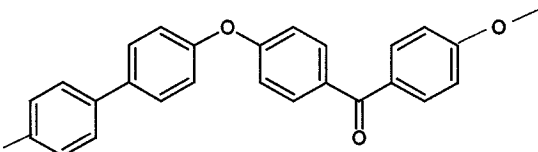
[0271]



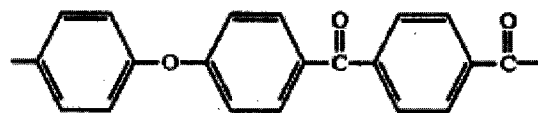
(VI)



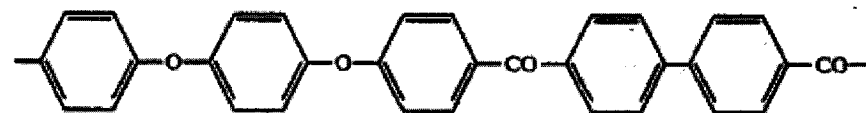
(VII)



(VIII)



(IX)

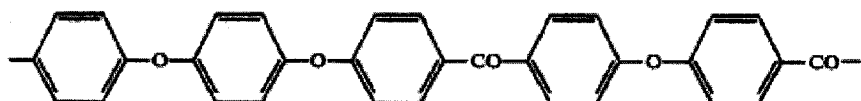


(X)

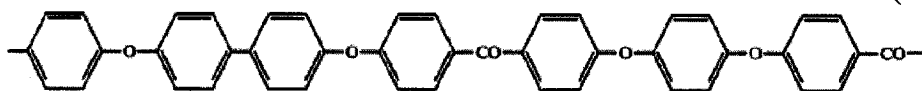
[0272]



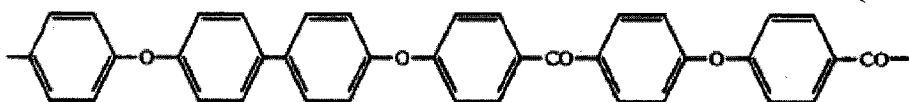
(XI)



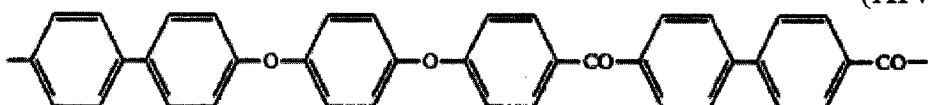
(XII)



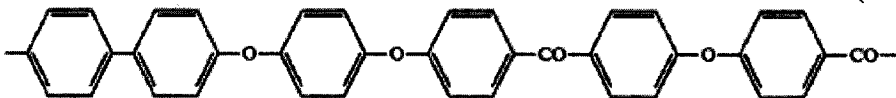
(XIII)



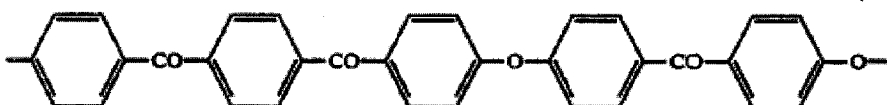
(XIV)



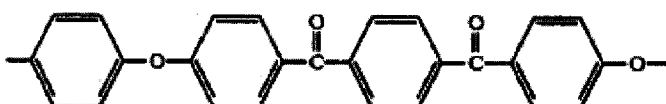
(XV)



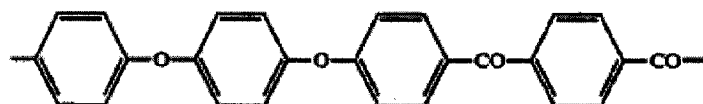
(XVI)



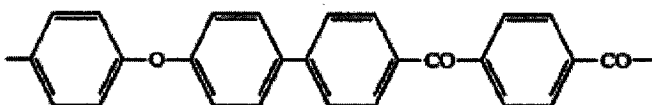
(XVII)



(XVIII)



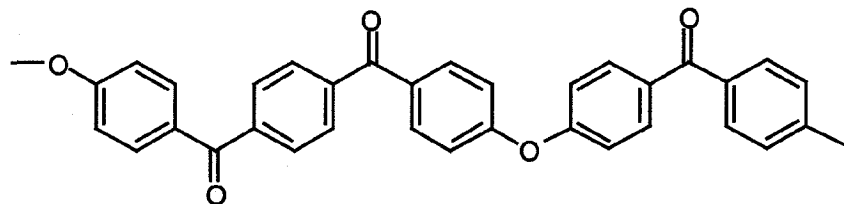
(XIX)



(XX)

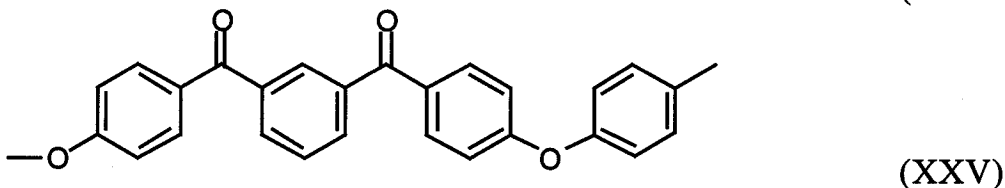
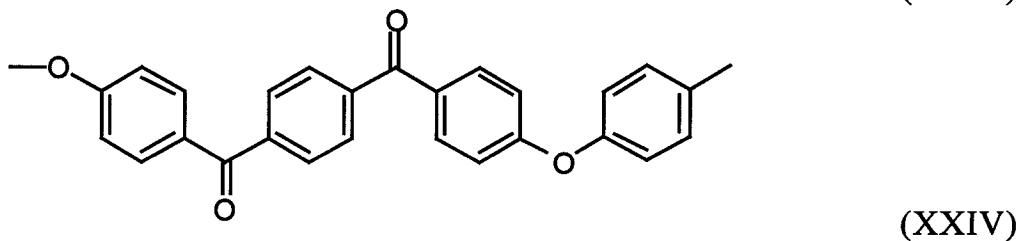
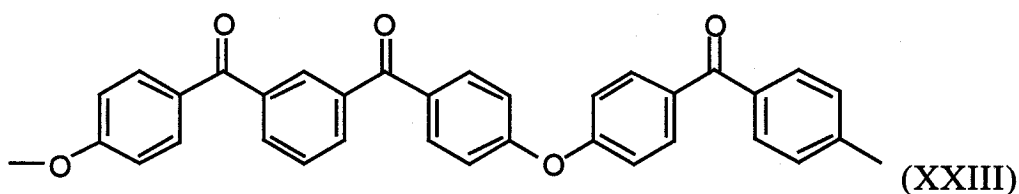


(XXI)



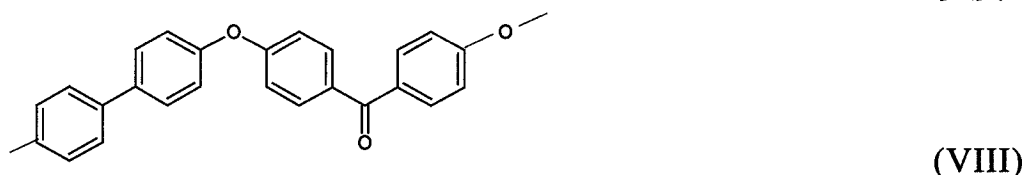
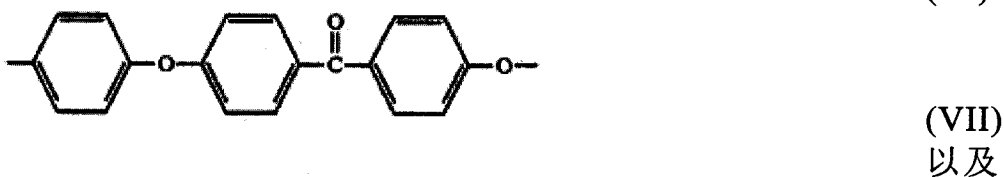
(XXII)

[0273]



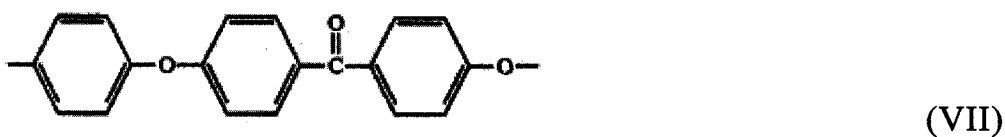
[0274] 仍然更优选地,重复单元 (R1) 是选自:

[0275]



[0276] 最优选地,重复单元 (R1) 是:

[0277]



[0278] 一种 PEEK 聚合物旨在表示任何聚合物,其大于 50wt. % 的重复单元是具有化学式 (VII) 的重复单元 (R1)。一种 PEK 聚合物旨在表示任何聚合物,其大于 50wt. % 的重复单元是具有化学式 (VI) 的重复单元 (R1)。

[0279] 一种 PEEK 均聚物旨在表示任何聚合物,其基本上全部的 (如果不是全部的话) 重复单元是具有化学式 (VII) 的重复单元 (R1)。一种 PEK 均聚物旨在表示任何聚合物,其基本上全部的 (如果不是全部的话) 重复单元是具有化学式 (VI) 的重复单元 (R1)。

[0280] 聚(芳基醚酮)值得注意地可以是一种均聚物、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) 选自式 (VI) 至 (XXV) 的至

少两种不同化学式的重复单元 (R1), 或 (ii) 具有一种或更多种化学式 (VI) 至 (XXV) 的重复单元 (R1) 以及不同于重复单元 (R1) 的重复单元 (R1*)。

[0281] 优选地, 大于 70wt. %、更优选大于 85wt. % 的聚(芳基醚酮)的重复单元是重复单元 (R1)。仍然更优选地, 基本上聚(芳基醚酮)的所有的重复单元都是重复单元 (R1)。最优选地, 聚(芳基醚酮)的所有的重复单元都是重复单元 (R1)。

[0282] 如以上所指出, PAEK 总体上是通过芳香族亲核取代制备的。在一个优选实施方案中, 在根据本发明的方法中, 将可以选自对苯二酚、双酚以及它们的混合物所组成的组的一种芳香族二醇是使用具有在此描述的粒度的碳酸钠去质子的, 并且产生的酚盐之后可以与例如二卤二苯甲酮通过亲核取代进行反应。通过这样一种亲核取代方法制备的半晶质的 PAEK, 特别是在与水形式共沸混合物的一种共溶剂不存在时, 使用本发明的碳酸钠任选地与另一种碱(例如碳酸钾)混合组成了本发明的一部分, 制备它们的方法同样如此。

[0283] 根据本发明使用本发明的碳酸钠制备的 PAEK 有利地具有以下颜色特征:

[0284] - 粉末颜色 $L^* > 85$, 优选地 $L^* > 86$, 更优选地 $L^* > 87$;

[0285] - 粉末颜色 a^* 在 -1 至 2 的范围内, 优选地, $-1 < a^* < 2$, 更优选地 $-0.5 < a^* < 1.5$, 最优选地 a^* 是在从 0.0 至 1.0 的范围内;

[0286] - 粉末颜色 b^* 是从 2 至 18, 更优选从 4 至 16。

[0287] 其中粉末颜色是使用 CIE Lab 标准在研磨的聚合物上如下测量的: 颜色总体上通过 L^* 、 a^* 、 b^* 值表征, 它们是 1976 年由 CIE (国际照明委员会) 所定义三色坐标 (K. Nassau, in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 2004, Chapter 7, P 303-341)。这三个基础坐标代表了颜色的亮度 (L^* , $L^* = 0$ 产生黑色并且 $L^* = 100$ 表示白色), 其在红色/品红和绿色之间的位置 (a^* , 负值表示绿色而正值表示品红) 以及其在黄色和蓝色之间的位置 (b^* 负值表示蓝色而正值表示黄色)。

[0288] 一种给定粒度的粉末的颜色 (研磨的聚合物的 D_{50} 是 200-500 μm) 根据 ASTM E308-06 使用冷白色荧光作为光源以 10° 的角度测量 (1964 CIE)。所有的测量都在 Gretag Macbeth Color Eye Ci5 分光光度计上使用三光束散射 /8"6" 球面光学几何、一个 10nm 的通带、360nm 至 750nm 的光谱范围进行。将粉末置于一个色度计石英池中。取在不同角度下的十个读数并且给出平均值。没有使用通带校正。

[0289] 如以上所说明的, 本发明使得能在与水形成共沸混合物的共溶剂不存在时进行优异的 PAEK 合成, 由此产生具有小于或等于 10ppm、优选小于或等于 5ppm 的残余试剂的残余试剂 (例如对二甲苯) 的 PAEK, 该 PAEK 最优选不含残余试剂。残余试剂可以例如通过对在实例中描述的 PAEK 的丙酮提取物进行气相色谱法来测量。此外, 在一个优选实施方案中, 使用本发明的碳酸钠生产的 PAEK 优选地提供了以下的比浓粘度 (RV) 值, 这些值在 25°C 使用浓度为 1wt. % 的硫酸测量是大于或等于 0.70dl/g 的 RV, 包括 1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、等 dl/g, RV 的一个优选范围是 0.70-2.0dl/g。

[0290] 根据本发明的方法制备的 PAEK 可以被成型为不同的物品, 而无需任何添加剂。作为替代方案, 在将其成型为一个物品之前, 可以将其与多种添加剂进行混合, 特别是通常用来制备 PAEK 组合物的所有这些成分, 例如增强剂类, 如玻璃纤维以及碳纤维; 润滑和 / 或耐磨剂类, 例如聚四氟乙烯; 热稳定剂类; 抗静电剂类; 增充剂类; 有机和 / 或无机颜料, 像

TiO₂、碳黑；酸清除剂类，例如 MgO；稳定剂类（例如金属氧化物类以及硫化物类，如氧化锌以及硫化锌）；抗氧化剂类；阻燃剂类；烟雾抑制剂类；以及颗粒填充剂类和成核剂类，例如滑石、云母、二氧化钛，高岭土以及类似物。因此，本发明的另一个目的是提供包含通过以上所述的方法制备的 PAEK 以及至少一种其他成分的组合物；并且本发明的又一个目的是提供一种包含通过以上所述的方法制备的 PAEK、或以上所述的组合物的一种成型物品。就此而言，作为根据本发明的成型物品的非限制性实例，可以提及：

[0291] - 可以在半导体行业使用的成型物品，例如晶片传送件、测试用插座、IC 托盘以及半导体组件；

[0292] - 可以在汽车领域使用的成型物品，例如燃料管以及静电涂漆物；

[0293] - 摩擦以及磨损部件，例如轴承；

[0294] - 医学部件，例如导管、植入物以及整形工具。

[0295] 本发明如下通过参照实例进行更详细地说明；然而本发明并非仅限于这些实例。

[0296] 实例

[0297] 通过机械筛分确定的 Na₂CO₃ 粒度分布 (PSD)

[0298] 该分析是基于在一系列叠覆的筛子上对不同部分的机械分离。对每个筛上的内容物称重，并且将收集的样品的部分相对于样品的总量来报告。

[0299] 器具：

[0300] - 将在水平面上运动与沿垂直轴线的振动相结合而传送到一堆叠覆的筛上的机械筛分器具（所使用的器具：RO-TAP RX-29 型或等效物，具有每分钟 278 次的水平旋转以及 150 次的拍击）。

[0301] - 圆形筛系列，具有正方形筛孔的金属丝不锈钢，具有 200mm 直径的金属安装架，符合 NF ISO 3310-1 标准并且使用一种参比粉末定期检验。

[0302] 筛子通过开孔筛目（以 μm 计的尺寸）的递减顺序叠覆：1000 μm 、500 μm 、250 μm 、180 μm 、125 μm 、90 μm 、63 μm 和 45 μm 。

[0303] - 分析天平，精确度 0.01g。

[0304] 方法：

[0305] - 试验样品：70g 称重到 0.01g 的粉末。

[0306] - 将该试验样品转移到筛堆上并且将其置于该器具中

[0307] - 筛分 15 分钟。

[0308] - 将每个筛的内容物称重到 0.01g。

[0309] 计算：

[0310] 计算保留在每个筛上的试验样品的重量百分比。

[0311] 对通过每个筛的、并且累积的重量百分比进行表达。

[0312] 通过图形插补法确定等效于所累积的重量百分比的 90% 以及 99.5% (D_{90} 、 $D_{99.5}$) 的筛目开孔。

[0313] RV 测量条件：

[0314] 比浓粘度 (RV) 根据 ASTM D2857-95(2007) 在 25°C 在浓硫酸 (1wt. % /vol) 中测量。粘度计管是 50 号 Cannon Fenske。所使用的溶液是通过将 $1.0000 \pm 0.0004\text{g}$ 的树脂溶解在 $100\text{ml} \pm 0.3\text{ml}$ 的浓硫酸 (95% -98%，密度 = 1.84) 中制备的。为了协助溶解，使用了

研磨过的粉末（大致平均粒度是 200–600 μm）。将样品在室温下溶解（无加热）。

[0315] 在使用前将该溶液通过玻璃料（中度孔隙率）过滤。RV 按照 $RV = \frac{t_{\text{溶液}} - t_{\text{溶剂}}}{t_{\text{溶剂}} * C}$ 计算，其中 $t_{\text{溶液}}$ 以及 $t_{\text{溶剂}}$ 是对于对应的溶液以及空白溶剂测量的流出时间。

[0316] 因为在浓硫酸中可以发生聚合物的磺化作用，溶液的流出时间必须在溶液制备后的 3 小时内测量。至少 3 次测量的平均值用作流出时间。在这些条件下，流出时间应该大于 200s 并且没有对动能使用校正。

[0317] 通过 GC 确定残余对二甲苯

[0318] 将研磨的聚合物 (0.6g) 使用丙酮 (5ml) 通过在一个 20ml 的小瓶中摇动 2 小时进行萃取。将丙酮萃取物离心并且通过 GC 在以下条件下进行分析。

[0319] GC 仪器以及条件

[0320] 具有自动进样器以及 Chemstation 软件的 HP 5890 或 Agilent 6890 气相色谱仪

[0321] 柱:HP-5、15m、0.25mm ID 以及 0.25 μm df 的膜厚度

[0322] 烘箱温度程序:初始温度 120℃ 保持 1 分钟,程序速率 30℃ / 分钟到 325℃,在 325℃ 保持 1 分钟。

[0323] 注射量:1.0 μl

[0324] 注射器温度:300℃

[0325] 检测器温度:300℃

[0326] 分流比:80 : 1

[0327] 对二甲苯典型地具有 1.4 分钟的保留时间并且其浓度使用可商购的对二甲苯外标法确定。其浓度以对二甲苯的重量 / 聚合物加上杂质的总重量来表达。

[0328] 其他常用的共溶剂（氯苯、甲苯、等等）可以使用相同的技术分析。使用可商购的标准物允许确定保留时间以及响应因子。

[0329] Na₂CO₃ 的 Ca、Mg 以及 Fe 含量的确定。

[0330] 将 4.53g 的无水 Na₂CO₃ 引入一个塑料烧杯中。16ml 的 6N HCl（通过使用 Milli-Q 水稀释超纯的 12N HCl Merck 317 而获得,电阻率 ≥ 18MΩ.cm）以及 33ml 的 Milli-Q 水。Ca 的浓度通过 ICP-AES 在 317.933nm 下使用外标物确定。Mg 的浓度通过 ICP-AES 在 280.270nm 下使用外标物确定。Fe 的浓度通过 ICP-AES 在 238.204nm 下使用外标物确定。标准溶液通过商业的标准物 (Ca:1.000g/l, CHEMLAB:CL01.0311.0500HIQU, Mg:1.000g/l, CHEMLAB:CL01.1301.0500HIQU, Fe:1.000g/l, CHEMLAB:CL01.0901.0500HIQU) 在 100g/l 的水性 NaCl 溶液（使用 Milli-Q 水以及超纯的 NaCl Merck 6406 制备）中制备。

[0331] 使用 0.05mol K/mol Na 的实例 1 至 9 的通用程序:

[0332] 在装配有一个搅拌器、N₂ 进气探管、克莱森接头（具有一个插入反应介质中的热电偶）、以及具有冷凝器和干冰阱的迪安-斯达克分水器的一个 500ml 的 4 颈反应烧瓶中引入 175.00g 的二苯砜 [满足实例 (E) 的所有杂质限度]、28.0000g 的对苯二酚、57.1200g 的 4,4'-二氟二苯甲酮（含有累积量值最多为 1250ppm 的 2,4'-二氟二苯甲酮和 4-单氟二苯甲酮）、26.7700g (0.253mol) 的具有以下表 1 中详述的特征的干 Na₂CO₃、以及 1.8000g (0.013mol) 的具有以下表 2 中详述的特征的干 K₂CO₃。将该烧瓶内容物在真空中排空并且然后使用 4 倍的氮气使用 Firestone 阀填充并且然后置于一个氮气吹扫下 (30ml/

min)。将反应混合物缓慢加热到 200℃ (1 小时加热时期) 并且在 200℃ 下保持 30 分钟, 然后加热到 250℃, 在 250℃ 保持 30 分钟, 加热到 310℃ 并且在这个温度下保持到如通过反应混合物粘度测量而获得的 $RV > 0.70$ 、或保持 3 小时 (以先者为准)。终止作用通过将 1.4200g 的 4,4'-二氟二苯甲酮 (包含累积量值最多为 1250ppm 的 2,4'-二氟二苯甲酮以及 4-单氟二苯甲酮) 以及 2.2100g 的 LiCl 加入该反应混合物中并且将该混合物在 310℃ 下再保持 30 分钟。然后将反应器内容物从反应器倾倒入一个不锈钢盘中并且冷却。将固体打碎并且在一个 Brinkman 研磨机中研磨通过一个 2mm 的筛。用丙酮和水将二苯砜以及盐从混合物中萃取出。然后将聚合物在 120℃ 在真空下干燥 12 小时。

[0333] 比浓粘度 (RV) 在 25℃ 下使用 1wt. /vol. % 的浓硫酸测量。对于高分子量, 将目标设定在 0.70dl/g RV。如果可以达到大于 0.70dl/g 的 RV, 则认为反应是成功的。

[0334] 提供了实例 1 至 5 用于对比, 而实例 6 至 9 是根据本发明的。

[0335] 实例 10 : 使用 0.02mol K/mol Na

[0336] 将 127.82g 的二苯砜 [满足实施方案 (E) 的所有杂质限度]、56.9570g 的 4,4'-二氟二苯甲酮 (包含累积量值最多为 1250ppm 的 2,4'-二氟二苯甲酮以及 4-单氟二苯甲酮)、28.5983g 的对苯二酚、27.5570g (0.260mol) 的具有以下表 1 中详述的特征的干 Na_2CO_3 、以及 0.7180g (0.052mol) 的具有以下表 2 中详述的特征的干 K_2CO_3 在氮气中在 150℃ 下进行混合。将反应混合物缓慢加热到 200℃ (1 小时的加热时间) 并且在 200℃ 下保持 30 分钟然后加热到 250℃, 在 250℃ 下保持 30 分钟, 加热到 310℃ 并且在此温度下保持 30 分钟。封端反应通过将 1.4150g 的 4,4'-二氟二苯甲酮 (包含累积量值最多为 1250ppm 的 2,4'-二氟二苯甲酮以及 4-单氟二苯甲酮) 并且 65 分钟后, 将 1.8720g 的 LiCl 加入该反应混合物中并且将该混合物在 310℃ 下再保持 30 分钟。然后将反应器内容物从反应器倾倒入一个不锈钢盘中并且冷却。将固体打碎并且在一个 Brinkman 研磨机中研磨通过一个 2mm 的筛。使用丙酮和水将二苯砜以及盐从混合物中萃取出。然后将聚合物在 120℃ 在真空下干燥 12 小时。

[0337] 比浓粘度 (RV) 在 25℃ 下使用 1wt. /vol. % 的浓硫酸测量。对于高分子量, 将目标设定在 0.70dl/g RV。如果可以达到大于 0.70dl/g 的 RV, 则认为该反应是成功的。

[0338] 实例 10 是根据本发明的。

[0339] 实例 11 至 16 : 使用 0.005mol K/mol Na_2CO_3

[0340] 在装配有一个搅拌器、 N_2 进气探管、克莱森接头 (具有一个插入反应介质中的热电偶)、以及具有冷凝器和干冰阱的迪安-斯达克分水器的一个 500ml 的 4 颈反应烧瓶中引入 127.82g 的二苯砜 [满足实例 (E) 的所有杂质限度]、28.5983g 的对苯二酚 (干燥基重)、以及 57.2337g 的 4,4'-二氟二苯甲酮 (含有累积量值为最多 1250ppm 的 2,4'-二氟二苯甲酮和 4-单氟二苯甲酮)。将烧瓶内容物在真空下排空并且然后使用高纯度氮气 (含有小于 10ppm 的 O_2) 填充。将该操作重复两次。然后将反应混合物置于一个恒定的氮气吹扫 (60ml/min) 中。将该反应混合物缓慢加热到 150℃。在 150℃ 下, 将 28.4259g (0.268mol) 的具有以下表 1 中详述的特征的干 Na_2CO_3 、以及 0.1800g (0.0013mol) 的具有以下表 2 中详述的特征的干 K_2CO_3 在氮气中经 30 分钟引入该反应混合物中。在加入结束时, 将反应混合物以 1℃ / 分钟加热到 320℃。在 320℃ 下 50 分钟之后, 将 6.8203g 的 4,4'-二氟二苯甲酮 (含有累积量值最多为 1250ppm 的 2,4'-二氟二苯甲酮以及 4-单氟二苯甲酮) 加入该

反应混合物中同时保持反应器上的氮气吹扫。5 分钟之后,将 0.4420g 的氯化锂加入反应混合物中。10 分钟后,将另外 2.2734g 的 4,4'-二氟二苯甲酮加入该反应器中并且将该反应混合物在温度下保持 15 分钟。然后将反应器内容物从反应器倾倒入一个不锈钢盘中并且冷却。将固体打碎并且在一个磨碎机中研磨通过一个 2mm 的筛。用丙酮和水将二苯砜以及盐在 1 和 12 之间的 pH 下从混合物中萃取出。最后的洗涤水具有在 6 和 7 之间的 pH。然后将粉末从反应器中除去并且在 120°C 在真空下干燥 12 小时从而产生 66.95g 的白色粉末。

[0341] 比浓粘度 (RV) 在 25°C 下使用 1wt. /vol. % 的浓硫酸测量。对于高分子量,将目标设定在 0.70dl/g RV。如果可以达到大于 0.70dl/g 的 RV,则认为反应是成功的。

[0342] 提供了实例 11 和 12 用于对比,而实例 13 至 16 是根据本发明的。

[0343] 当对于粒度 D_{xx} 给予一个特定值时,是指在样品中所包含的颗粒的 xx% 具有所识别的或更小的尺寸。

[0344] 表 1. 实例中使用的颗粒 Na₂CO₃ 的说明

[0345]

实例	所使用的颗粒 Na_2CO_3 的说明
1至3	Aldrich ACS试剂, 99.95%-100.05%的 Na_2CO_3 , 具有如通过机械筛分测量的900 μm 的 $D_{99.5}$, 700 μm 的 D_{90} 以及258 μm 的 D_{50}
4	Aldrich ACS试剂的部分, 如实例1至3中使用的保留在250 μm 筛上的99.95%-100.05%的 Na_2CO_3 ; 实例4的 Na_2CO_3 具有如机械筛分测量的900 μm 的 $D_{99.5}$, 820 μm 的 D_{90} 以及395 μm 的 D_{50}
5	实例7、8、10以及13至16的SODASOLVAY [®] L碳酸钠, 是精细研磨的; 如此研磨的 Na_2CO_3 具有低于50 μm 的 $D_{99.5}$ 、 D_{90} 和 D_{50}
6	Aldrich ACS试剂的部分, 如实例1至3中使用的通过250 μm 筛的99.95%-100.05%的 Na_2CO_3 ; 实例6的 Na_2CO_3 具有如机械筛分测量的249 μm 的 $D_{99.5}$, 219 μm 的 D_{90} 以及141 μm 的 D_{50}
7、8、10以及13至16	从SOLVAY SA (Dombasle工厂) 可商购的选定批次的SODASOLVAY [®] L轻质苏打灰, 具有如通过机械筛分测量的335 μm 的 $D_{99.5}$ 、135 μm 的 D_{90} 以及43 μm 的 D_{50} ; 它包含27 ppm Ca、13 ppm Mg以及4 ppm Fe (所有的量以金属表达)
实例	所使用的颗粒 Na_2CO_3 的说明
9	从 SOLVAY SA (Dombasle 工厂) 可商 购 的 SODASOLVAY [®] IPH 药物级 Na_2CO_3 , 具有180 μm 的 $D_{99.5}$, 137 μm 的 D_{90} 以及98 μm 的 D_{50} ; 它包含119 ppm Ca、13 ppm Mg以及小于1 ppm的 Fe_2O_3 (所有的量以金属表达)

[0346]

实例	所使用的颗粒 Na_2CO_3 的说明
11	Aldrich ACS试剂的部分, 如实例1至3中使用的通过500 μm 筛的99.95%-100.05%的 Na_2CO_3 ; 实例11的 Na_2CO_3 具有如机械筛分测量的579 μm 的 $D_{99.5}$, 462 μm 的 D_{90} 以及298 μm 的 D_{50}
12	Aldrich ACS试剂的部分, 如实例1至3中使用的通过425 μm 筛的99.95%-100.05%的 Na_2CO_3 ; 实例12的 Na_2CO_3 具有如机械筛分测量的498 μm 的 $D_{99.5}$, 445 μm 的 D_{90} 以及239 μm 的 D_{50}

[0347] 表 2. 实例中使用的颗粒 K_2CO_3 的说明

[0348]

实例	所使用的颗粒 K_2CO_3 的说明
1至13	从Armand Products Company可商购的“超精细的玻璃级”EF-90 K_2CO_3 , 具有如使用Microtrac [®] S3500分析器(干模式, 55 psi氮气)通过动态光散射测量的75 μm 的 $D_{99.5}$, 28 μm 的 D_{90} 以及14 μm 的 D_{50}
14	从Armand Products Company可商购的研磨的EF-80 K_2CO_3 , 具有如使用Microtrac [®] S3500分析器(干模式, 55 psi氮气)通过动态光散射测量的194 μm 的 $D_{99.5}$, 84 μm 的 D_{90} 以及19 μm 的 D_{50}
15	Aldrich K_2CO_3 , ACS试剂, 具有如使用Microtrac [®] S3500分析器(干模式, 55 psi氮气)通过动态光散射测量的475 μm 的 $D_{99.5}$, 388 μm 的 D_{90} 以及300 μm 的 D_{50}
16	Aldrich K_2CO_3 , 试剂级别, 粉末-325筛目, 具有如使用Microtrac [®] S3500分析器(干模式, 55 psi氮气)通过动态光散射测量的65 μm 的 $D_{99.5}$, 42 μm 的 D_{90} 以及12 μm 的 D_{50}

[0349] 表 3 总结了所示例的过程的某些重要技术特征, 以及所形成的 PEEK 的 RV

[0350] 表 3. 所示例的过程的技术特征以及 PEEK RV

实例	与水形成共沸混合物的共溶剂	K/Na (mol/mol)	Na_2CO_3 $D_{99.5}$ (μm)	Na_2CO_3 D_{90} (μm)	Na_2CO_3 D_{50} (μm)	RV (dl/g)
C1	对二甲苯	0.05	900	700	258	0.94
C2	对二甲苯	0.05	900	700	258	0.91

[0352]

C3	-	0.05	900	700	258	0.48
C4	-	0.05	900	820	395	0.38
C5	-	0.05	<45	<45	<45	2.36
6	-	0.05	249	219	141	0.82
7	-	0.05	335	135	43	1.60
8	-	0.05	335	135	43	1.86
9		0.05	180	137	98	1.08
10	-	0.02	335	135	43	0.99
C11	-	0.005	579	462	298	0.37
C12	-	0.005	498	445	239	0.35
13	-	0.005	335	135	43	0.89
14	-	0.005	335	135	43	1.18
15	-	0.005	335	135	43	1.19
16	-	0.005	335	135	43	1.23

[0353] 表 4 示出了粉末的颜色、颜色特征、残余共溶剂含量以及 RV。

[0354] 表 4. 根据实例 1 至 16 制备的 PEEK 的特征

[0355]

实例	粉末颜色	L*	a*	b*	最终粉末中的[对二甲苯] (ppm)	RV (dl/g)
C1	灰白色				> 10	0.94
C2	浅粉色	87.04	2.17	6.95	> 10	0.91
C3	灰白色				<10	0.48
C4	灰白色				<10	0.38
C5	灰白色	88.61	0.32	4.78	<10	2.36
6	灰白色				<10	0.82
7	白色	91.93	0.44	5.1	<10	1.60
8	灰白色	89.15	0.40	5.13	<10	1.86
9	灰白色	85.49	0.64	7.54	<10	1.08
10	白色	90.40	0.15	4.92	<10	0.99
C11	灰白色				<10	0.37
C12	灰白色				<10	0.35
13	白色	85.26	0.43	6.87	<10	0.89
14	白色	88.54	0.22	6.75	<10	1.18
15	白色	88.51	0.23	6.76	<10	1.19
16	白色	89.91	0.24	5.97	<10	1.23

[0356] 实例 C1 和 C2 示出了使用 Aldrich ACS 试剂, 99.95% -100.05% 的 Na_2CO_3 (不满足粒度要求) 以及一种与水形成共沸混合物的共溶剂可以获得高分子量的 PEEK, 但是检测出了残余的对二甲苯并且 20 粉末可以是粉色的 ($a^* > 2$)。

[0357] C3 和 C4 示出了使用 Aldrich ACS 试剂、99.95% -100.05% 的 Na_2CO_3 或使用它们的高尺寸部分 (不满足粒度要求) 并且在与水形成共沸混合物的共溶剂不存在时, 仅得到了低分子量。

[0358] C11 和 C12 示出了使用 Aldrich ACS 试剂、99.95% -100.05% 的 Na_2CO_3 或使用其用 500 μm 或 425 μm 筛分出的部分 (不满足粒度要求) 并且在与水形成共沸混合物的共溶剂不存在时, 仅得到了低分子量。

[0359] C5 示出了使用精细研磨的轻质苏打灰 (不满足粒度要求), 并且在与水形成共沸混合物的共溶剂不存在时, 该反应不能得到控制并且在非常短的时间内 (在 310°C 下约 5 分钟) 获得了非常高的分子量。

[0360] 实例 6 (使用筛分通过 250 μm 的筛子的 Aldrich ACS 试剂 Na_2CO_3 , 满足粒度要求) 以及实例 7 和 8 (使用还满足粒度要求的一个批次的商业未研磨的轻质苏打灰) 示出了对反应动力学的一个良好的控制是有可能的并且获得了良好质量 (颜色, 对二甲苯) 的聚合物。

[0361] 实例 13 至 16 示出了使用轻质 Na_2CO_3 (满足 PSD 要求的一个批次的商业未研磨的轻质苏打灰) 能够以低的 K_2CO_3 水平获得高分子量的、低颜色的 PEEK。使用了不同级别的 K_2CO_3 并且表明给出了类似的结果。

[0362] 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中提供了这种可实施性,这构成了原始说明书及其所包括内容的一部分。

[0363] 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。

[0364] 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。

[0365] 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,对优选实施方案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案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案,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案可能并未示出本发明的每项优点。