



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102007162 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 24

(21) 申请号 200980113062. 0

C08G 65/38 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 02. 04

C08G 65/44 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/030, 336 2008. 02. 21 US

12/255, 694 2008. 10. 22 US

(56) 对比文件

JP 特开平 11-60700 A, 1999. 03. 02, 实施例 1.

JP 特开 2004-352988 A, 2004. 12. 16, 实施例 1-23.

WO 2006/030670 A1, 2006. 03. 23, 实施例

1-7.

JP 特开 2007-39668 A, 2007. 02. 15, 实施例

1-4.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2009/050454 2009. 02. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02009/104107 EN 2009. 08. 27

审查员 李洁

(73) 专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限
公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 埃里克·R·德尔斯曼
格特-简·舍恩马克斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 吴培善 封新琴

(51) Int. Cl.

C08G 65/00 (2006. 01)

C08G 65/34 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

高分子量聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)
及其制备方法

(57) 摘要

可以用以下方法制备具有高分子量和低的低
分子量物种含量的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基
醚),所述方法包括在特定条件下进行氧化聚合、
螯合和分离步骤。所述聚(2,6-二甲基-1,4-亚
苯基醚)特别适用于生产液体分离膜。

1. 一种制备聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的方法,包含:

在包含铜离子和N,N'-二叔丁基乙二胺的催化剂存在下,在甲苯溶剂中氧化聚合2,6-二甲基苯酚,形成包含溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、水和催化剂的反应混合物;

其中所述氧化聚合包括在不大于10重量% 2,6-二甲基苯酚的存在下引发氧化聚合;

其中在引发氧化聚合后和至少50分钟过程内,将至少95重量% 2,6-二甲基苯酚加入所述反应混合物;

其中所述氧化聚合包括以摩尔比例0.3:1至0.65:1,将分子氧和2,6-二甲基苯酚加入所述反应混合物;

终止所述氧化聚合,形成终止反应后混合物;

合并包含次氨基三乙酸碱金属盐的螯合剂与所述终止反应后混合物以形成螯合混合物,该混合物包括

包含螯合铜离子的水相,和

包含溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的有机相;

其中所述螯合混合物不包含二元酚和芳族胺;

保持所述螯合混合物在40至55℃温度下5至100分钟;

分离所述水相和有机相;其中在40至55℃温度下进行所述分离;和

从所述分离的有机相离析所述聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚);

其中终止氧化聚合和离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间经历的时间不大于200分钟;和

其中所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的数均分子量为至少18,000原子质量单位,并且小于30重量%的分子的分子量低于30,000原子质量单位。

2. 权利要求1所述的方法,其中所述螯合混合物进一步不包含弱还原剂,所述弱还原剂选自二氧化硫、亚硫酸、亚硫酸氢钠、连多硫酸钠、氯化锡(II)、硫酸铁(II)、硫酸铬(II)、氯化钛(III)、羟胺和其盐、磷酸盐、葡萄糖、和其混合物。

3. 权利要求1或2所述的方法,其中所述氧化聚合2,6-二甲基苯酚包括第一阶段,其中冷却所述反应混合物以保持温度10至35℃。

4. 权利要求3所述的方法,其中所述氧化聚合2,6-二甲基苯酚包括第二阶段,其中加热所述反应混合物,以保持温度20至50℃。

5. 权利要求1或2所述的方法,其中2,6-二甲基苯酚的总重量是5至10重量%,基于2,6-二甲基苯酚和甲苯溶剂的总重量。

6. 权利要求1或2所述的方法,其中所述合并混合螯合剂与终止反应后混合物以形成螯合混合物包括合并所述终止反应后混合物与螯合剂水溶液,调节所得混合物的温度至40至55℃,并合并所得温度调节过的混合物与水,形成螯合混合物。

7. 权利要求1或2所述的方法,在所述终止氧化聚合和所述离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间不包含溶剂除去步骤。

8. 权利要求1或2所述的方法,其中所述从分离的有机相离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)包括在第一搅拌罐中混合分离的有机相和第一部分反溶剂,产生第一聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)淤浆;和在第二搅拌罐中混合第一聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)

淤浆和第二部分反溶剂,产生第二聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)淤浆。

9. 权利要求8所述的方法,其中所述分离的有机相包括6至10重量%聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。

10. 权利要求8所述的方法,其中第一部分反溶剂和第二部分反溶剂各自独立包含75至85重量%甲醇和15至25重量%甲苯。

11. 权利要求8所述的方法,其中所述分离的有机相与第一部分反溶剂的重量比是1.5 : 1至2 : 1;其中第一聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)淤浆与第二部分反溶剂的重量比是0.9 : 1至1.2 : 1。

12. 权利要求8所述的方法,其中在45至55℃温度下各自独立进行第一搅拌罐中的混合和第二搅拌罐中的混合。

13. 权利要求8所述的方法,其中第一搅拌罐中的混合和第二搅拌罐中的混合的特征为总混合能小于或等于4千焦耳每千克。

14. 权利要求1或2所述的方法,其中所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的重均分子量为至少150,000原子质量单位。

15. 权利要求1或2所述的方法,其中所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的重均分子量为150,000至230,000原子质量单位。

16. 权利要求1或2所述的方法,其中在溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间观察到特性粘度的差异小于或等于25%。

17. 权利要求1或2所述的方法,其中在溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间观察到特性粘度的差异为10~25%。

18. 权利要求1或2所述的方法,其中在溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间观察到特性粘度的差异小于或等于0.30分升每克。

19. 权利要求1或2所述的方法,其中在溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间观察到分子量低于30,000原子质量单位的分子的重量百分比差异小于或等于25重量%。

20. 权利要求1或2所述的方法,其中在溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间观察到分子量低于30,000原子质量单位的分子的重量百分比差异为10至25重量%。

21. 权利要求1或2所述的方法,其中所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)具有小于或等于5ppm重量的铜浓度。

22. 权利要求1或2所述的方法,其中所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)具有0.5至5ppm重量的铜浓度。

23. 权利要求1或2所述的方法,其中所述催化剂进一步包括二甲基正丁胺、二正丁胺或其混合物。

24. 权利要求1或2所述的方法,其中所述催化剂进一步包括二甲基正丁胺和二正丁胺。

25. 权利要求1或2所述的方法,
其中所述催化剂进一步包括二甲基正丁胺和二正丁胺;

其中氧化聚合包括在 1 至 3 重量% 2,6- 二甲基苯酚的存在下引发氧化聚合；

其中引发氧化聚合后和 55 至 65 分钟过程内,将至少 97 重量% 2,6- 二甲基苯酚加入反应混合物；

其中所述氧化聚合包括以 0.3 : 1 至 0.5 : 1 的摩尔比例,将分子氧和 2,6- 二甲基苯酚加入反应混合物；

其中氧化聚合 2,6- 二甲基苯酚包括第一阶段,其中冷却反应混合物以保持温度为 20 至 30℃,和第二阶段,其中加热反应混合物以保持温度 30 至 40℃；

其中所述方法在终止氧化聚合和离析聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)之间不包含溶剂除去步骤；

其中保持所述整合混合物在 45 至 55℃温度下 40 至 70 分钟；

其中在 45 至 55℃温度下分离所述水相和有机相；

其中终止氧化聚合和离析聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)之间经历的时间是 30 至 60 分钟；

其中所述离析的聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)具有 20,000 至 35,000 原子质量单位的数均分子量,16 至 20 重量%的分子的分子量低于 30,000 原子质量单位；

其中所述离析的聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)具有 0.5 至 5ppm 重量的铜浓度。

26. 根据权利要求 1 所述的方法制备的一种聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)固体,其数均分子量为 20,000 至 40,000 原子质量单位,重均分子量为 150,000 至 400,000 原子质量单位,并且 10 至 30 重量%的分子的分子量低于 30,000 原子质量单位。

27. 权利要求 26 所述的聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)固体,其具有小于或等于 5ppm 重量的铜浓度。

28. 权利要求 26 或 27 所述的聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)固体,其数均分子量为 20,000 至 35,000 原子质量单位,16 至 20 重量%分子的分子量低于 30,000 原子质量单位,铜浓度为 0.5 至 5ppm 重量。

29. 一种纤维,包含权利要求 26-28 任一项所述的聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)固体。

30. 一种制品,包含权利要求 26-28 任一项所述的聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)固体。

31. 权利要求 30 所述的制品,其中所述制品是非对称性中空纤维膜。

32. 一种流体分离装置,包含权利要求 31 所述的非对称性中空纤维膜。

高分子量聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)及其制备方法

[0001] 发明背景

[0002] 聚苯醚树脂是一种塑料,已知其优异的防水性、尺寸稳定性和固有的阻燃性,以及高透氧性和氧气/氮气选择性。可以通过与多种其它塑料共混调整性质例如强度硬度、耐化学性和耐热性以满足多种消费品,例如管子附件(plumbing fixtures)、电气盒、汽车部件和线缆的绝缘材料的要求。

[0003] 最重要的商业化聚苯醚现在是聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚),其通过氧化聚合2,6-二甲基苯酚(亦称2,6-二甲酚)大规模制备。对于某些产品应用,特别是用于空心纤维薄膜,需要非常高分子量的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。不仅平均分子量必须很高,而且样品必须具有低的低分子量聚合物链重量百分比。因此需要聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)具有高数均分子量和较低的低分子量分子比例。

[0004] 文献包括多种制备高分子量聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的方法,但是这些方法因为某些原因不完善。例如,Cooper等人的美国专利4,110,311和4,116,939需要加入化合物,其妨碍环境上可接受的工业化生产所要求的溶剂再循环。特别地,美国专利4,110,311需要加入二元酚,并且在除铜步骤期间略微还原,美国专利4,116,939需要加入芳族胺。作为另一实例,Braat等人的美国专利6,472,499B1提供了一种商业上可行的生产高分子量聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的方法,但是本发明人注意到Braat等的方法的产品一旦分离,则具有较大含量的低分子量分子。另一参考文献提供了适用于实验室规模的方法,但出于并非总是能很好理解的原因,该方法难以或不能成功转变至工业规模。此外,应该注意到,许多参考文献对产物聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的表征为特性粘度而不是分子量,且没有办法从特性粘度值推导出具体的分子量分布。

[0005] 因此还需要具有高数均分子量和低含量低分子量分子(例如分子量低于30,000原子质量单位的聚合物链)的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。此外需要改善的、可商业规模生产的、环境上可接受的生产聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的方法。

[0006] 发明概述

[0007] 上述缺点和其它缺点通过一种制备高分子量聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的方法得到解决,该方法包括:在包含铜离子和N,N'-二叔丁基乙二胺的催化剂存在下,在甲苯溶剂中氧化聚合2,6-二甲基苯酚,形成包含溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、水和催化剂的反应混合物;其中所述氧化聚合包括在10重量% 2,6-二甲基苯酚的存在下引发氧化聚合;其中在引发氧化聚合后和至少50分钟的过程内,将至少95重量% 2,6-二甲基苯酚加入至反应混合物;其中所述氧化聚合包括以0.3:1至0.65:1的摩尔比例将分子氧和2,6-二甲基苯酚加入至反应混合物;终止氧化聚合,形成终止反应后混合物;混合包括次氨基三乙酸碱金属盐的螯合剂与终止反应后反应混合物,形成螯合混合物,其包括包含螯合铜离子的水相和包含溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的有机相;其中螯合混合物不包含二元酚和芳族胺;在40至55℃温度下保持螯合混合物5至100分钟;分离所述水相和有机相;其中在40至55℃温度下进行分离;并从分离的有机相中离析(isolate)聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚);其中终止氧化聚合和离析聚(2,6-二甲

基-1,4-亚苯基醚)之间的时间至多为200分钟;以及其中离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的数均分子量为至少18,000原子质量单位和小于30重量%的分子的分子量低于30,000原子质量单位。

[0008] 另一实施方式是聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)固体,其具有至少18,000原子质量单位数均分子量并且小于30重量%分子量低于30,000原子质量单位的分子。

[0009] 另一实施方式是纤维,其包含所述聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)固体。

[0010] 另一实施方式是制品,其包含所述聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)固体。

[0011] 另一实施方式是非对称性中空纤维膜,其包含所述聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)固体。

[0012] 另一实施方式是流体分离装置,其包括该非对称性中空纤维膜。

[0013] 以下详细描述这些和其它实施方式。

[0014] 发明详述

[0015] 如上所述,当以工业规模实施Braat等人的美国专利6,472,499 B1的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的合成方法时,本发明人注意到最终离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)具有较大含量的低分子量分子,但其重均分子量较高。通过深入研究该方法,本发明人获得非常特殊的工艺条件组合,可有效生产具有高数均分子量和低含量低分子量分子的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。因此,一种实施方式是制备高分子量聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的方法,包括:在包含铜离子和N,N'-二叔丁基乙二胺的催化剂存在下,在甲苯溶剂中氧化聚合2,6-二甲基苯酚,形成包含溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、水和催化剂的反应混合物;其中氧化聚合包括在不大于10重量% 2,6-二甲基苯酚的存在下引发氧化聚合(其中在引发氧化聚合后和至少50分钟过程内,将至少95重量% 2,6-二甲基苯酚加入反应混合物,并且其中氧化聚合包括以0.3:1至0.65:1的摩尔比例将分子氧和2,6-二甲基苯酚加入至反应混合物);终止所述氧化聚合,形成终止反应后混合物;混合包含次氨基三乙酸碱金属盐的螯合剂与终止反应后混合物,形成螯合混合物,其包括含有螯合铜离子的水相和含有溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的有机相(其中螯合混合物不包含二元酚和芳族胺);在40至55℃温度下保持螯合混合物5至100分钟;分离所述水相和有机相;其中在40至55℃温度下进行所述分离;并从分离的有机相离析所述聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚);其中终止氧化聚合和离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间的时间不大于200分钟;其中离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的数均分子量为至少18,000原子质量单位和小于30重量%的分子的分子量低于30,000原子质量单位。该方法的几个方面是令人惊讶的。首先,出乎意外的是在不向螯合混合物加入美国专利4,110,311要求的二元酚和弱还原,或美国专利4,116,939要求的芳族胺的情况下,在聚合反应和分离最终产物之间观察到的特性粘度降(intrinsic viscosity drop)可以显著减少。第二,出乎意外的是在不妨碍螯合步骤的主要目的,即铜回收的情况下,可以明显降低螯合步骤的时间和温度。第三,出乎意外的是通过保持分子氧与2,6-二甲基苯酚的具体的固定加入比例,可以减少特性粘度降(而不是使用调节氧气加入以保持反应器顶部空间中固定的氧气含量的常规方法)。第四,出乎意外的是该方法可以生产数均分子量为至少18,000原子质量单位和小于30重量%的分子的分子量低于30,000原子质量单位的离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。第五,出乎意外的是可以从该方法除去预浓缩

(除去溶剂)步骤,而没有对聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的离析产生不利影响。

[0016] 该方法包括氧化聚合 2,6-二甲基苯酚的步骤。在包含铜离子和 N,N'-二叔丁基乙二胺的催化剂存在下进行所述氧化聚合,形成包含溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、水和催化剂的反应混合物。在一些实施方式中,该催化剂进一步包含二甲基正丁胺、二正丁胺或其混合物。通过将氧气引入反应容器引发所述氧化聚合。引发聚合时,反应混合物中存在不大于 10 重量%的全部 2,6-二甲基苯酚。具体地,反应容器中最初存在的 2,6-二甲基苯酚量可以是 1 至 10 重量%,更具体为 1 至 5 重量%,更加具体为 1 至 3 重量%,基于 2,6-二甲基苯酚的总重量。引发氧化聚合后和至少 50 分钟过程内,具体为 50 至 80 分钟,更具体为 55 至 65 分钟,将对应于至少 95 重量% 2,6-二甲基苯酚的其余 2,6-二甲基苯酚加入反应混合物。氧化聚合期间,以 0.3 : 1 至 0.65 : 1 的摩尔比例将分子氧和 2,6-二甲基苯酚加入至反应混合物,该比例具体为 0.3 : 1 至 0.6 : 1,更具体为 0.3 : 1 至 0.5 : 1。据信固定比率的使用和该比率值有助于最终聚合物产物所需的分子量性质。

[0017] 在一些实施方式中,2,6-二甲基苯酚的总重量是 5 至 10 重量%,具体为 6 至 9 重量%,更具体为 6 至 8 重量%,基于 2,6-二甲基苯酚和甲苯溶剂的总重量。

[0018] 在一些实施方式中,所述氧化聚合反应的特征为包括两个阶段:第一(放热)阶段,期间冷却反应容器以保持所需温度,第二(“构建”)阶段,期间加热反应容器以保持所需温度。第一(放热)阶段期间,可以冷却所述反应混合物以保持温度 10 至 35℃,具体为 20 至 30℃。第二(“构建”)阶段期间,可以加热所述反应混合物以保持温度 20 至 50℃,具体为 25 至 46℃,更具体为 30 至 40℃。

[0019] 根据选择的准确反应条件,可以改变总的聚合反应时间——即引发氧化聚合和终止氧化聚合之间的时间,但是通常为 120 至 250 分钟,具体为 145 至 210 分钟。

[0020] 所述方法进一步包括终止氧化聚合以形成终止反应后混合物的步骤。停止反应容器的氧气流时终止所述反应。通过用不含氧的气体例如氮气冲洗,除去反应容器顶部空间中剩余的氧气。

[0021] 终止聚合反应后,从所述反应混合物分离聚合催化剂的铜离子。这伴随着螯合剂与终止反应后混合物的混合以形成螯合混合物。螯合剂包括次氨基三乙酸的碱金属盐。在一些实施方式中,所述螯合剂是次氨基三乙酸的钠盐或钾盐,特别是次氨基三乙酸三钠。搅拌所述螯合混合物后,该混合物包括含有螯合铜离子的水相和含有溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的有机相。所述螯合混合物不包含 Cooper 等人的美国专利 4,110,311 要求的二元酚。此外所述螯合混合物不包含 Cooper 等人的美国专利 4,116,939 要求的芳族胺。在一些实施方式中,所述螯合混合物进一步不包含 Cooper 等人的美国专利 4,110,311 的弱还原剂,其包括二氧化硫、亚硫酸、亚硫酸氢钠、连多硫酸钠(sodium thionite)、氯化锡(II)、硫酸铁(II)、硫酸铬(II)、氯化钛(III)、羟胺及其盐,磷酸盐、葡萄糖和其混合物。将所述螯合混合物保持在温度 40 至 55℃,具体为 45 至 50℃下 5 至 100 分钟,具体为 10 至 60 分钟,更具体为 15 至 30 分钟。本发明人注意到该温度和时间的组合对于铜的多价螯合是有效的,同时使聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的分子量降解最小化。所述螯合步骤包括(和结束于)分离所述螯合混合物的水相和有机相。该分离步骤在 40 至 55℃,具体为 45 至 50℃的温度下进行。在 40 至 55℃保持螯合混合物的时段 5 至 100 分钟是从第一次混合螯合剂与终止反应后混合物时到完成水相和有机相的分离时测量的

[0022] 在一些实施方式中,混合螯合剂与终止反应后混合物,形成螯合混合物包括混合终止反应后混合物与螯合剂水溶液,调节所得混合物的温度至 40 至 55℃,具体为 40 至 50℃,更具体为 45 至 50℃,并混合所得温度调节过的混合物与水,形成螯合混合物。

[0023] 为了减少终止氧化聚合反应和分离聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间经历的时间,期望的是终止氧化聚合和分离聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间排除除去溶剂步骤(有时称为“预浓缩”步骤)。作为该排除的结果,从螯合步骤得到的分离的有机相可以直接用于离析步骤。因此,在一些实施方式中,对聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)溶液进行离析,其中聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)存在的浓度为 5 至 10 重量%,具体为 6 至 9 重量%,更具体为 6 至 8 重量%,基于所述聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)溶液的总重量。

[0024] 除了聚合和螯合步骤,所述方法包括从分离的有机相离析所述聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。优选避免将分离的有机相暴露于高温的分离方法,例如沉淀。在一些实施方式中,所述方法不包含将聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)暴露至高于其玻璃化转变温度的温度的任何步骤例如排气挤出。当离析方法包括沉淀时,将分离的有机相与反溶剂混合。合适的反溶剂包括 C_1 - C_{10} 链烷醇、 C_3 - C_{10} 酮、 C_5 - C_{12} 烷烃和其混合物。所述反溶剂可以任选进一步包括水、 C_6 - C_{12} 芳烃(例如苯、甲苯或二甲苯)或两者。

[0025] 在一些实施方式中,从所述分离的有机相离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)包括在第一搅拌罐中混合所述分离的有机相和第一部分反溶剂,产生第一聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)淤浆;和在第二搅拌罐中混合第一聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)淤浆和第二部分反溶剂,产生第二聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)淤浆。所述分离的有机相可以任选包括 6 至 10 重量%聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。在一些实施方式中,第一部分反溶剂和第二部分反溶剂各自独立包括 75 至 85 重量%甲醇和 15 至 25 重量%甲苯。在一些实施方式中,所述分离的有机相与第一部分反溶剂的重量比为 1.5 : 1 至 2 : 1;其中第一聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)淤浆与第二部分反溶剂的重量比是 0.9 : 1 至 1.2 : 1。在一些实施方式中,在 45 至 55℃温度下各自独立进行第一搅拌罐中的混合和第二搅拌罐中的混合。在一些实施方式中,第一搅拌罐中的混合和第二搅拌罐中的混合的特征为总混合能小于或等于 4 千焦耳每千克,具体为 0.1 至 4 千焦耳每千克,更具体为 0.2 至 3 千焦耳每千克,更加具体为 0.2 至 2 千焦耳每千克,更加具体为 0.2 至 1 千焦耳每千克,更具体为 0.3 至 0.5 千焦耳每千克。可以通过测量搅拌装置的能量消耗并用该能量消耗量除以相应材料处理量,确定总混合能。

[0026] 在非常具体的实施方式中,在两个串联搅拌罐中进行沉淀。在第一搅拌罐中混合所述分离的有机相(6-10 重量%聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚))与第一部分反溶剂(75-85 重量%甲醇和 15-25 重量%甲苯),产生第一淤浆。在第二罐中混合第一淤浆与其它部分反溶剂(75-85 重量%甲醇和 15-25 重量%甲苯)。第一搅拌罐可以包含具有三组 4-叶轮涡轮机的搅拌器,搅拌功率 3.7 千瓦,停留时间约 30 分钟(因此搅拌能输入为 6.7 兆焦耳),甲醇浓度约 30%。第二搅拌罐可以包含具有一个 4-叶轮涡轮机的搅拌器,搅拌功率 2.2 千瓦,停留时间约 15 分钟(因此搅拌能输入为 2.0 兆焦耳),甲醇浓度约 55 重量%。第一和第二搅拌罐各自可以保持在约 50℃的温度。

[0027] 该方法要求在终止氧化聚合和离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间经历的

时间不大于 200 分钟。在一些实施方式中,该时间为 30 至 200 分钟,具体为 30 至 100 分钟,更具体为 30 至 60 分钟。

[0028] 该方法的一个重要优点是产生数均分子量为至少 18,000 原子质量单位的离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)固体。在一些实施方式中,该数均分子量是 18,000 至 100,000 原子质量单位,具体为 19,000 至 70,000 原子质量单位,更具体为 20,000 至 40,000 原子质量单位,更加具体为 20,000 至 35,000 原子质量单位。

[0029] 在一些实施方式中,离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的重均分子量为至少 150,000 原子质量单位,具体为 150,000 至 400,000 原子质量单位,更具体为 170,000 至 300,000 原子质量单位,更加具体为 200,000 至 250,000 原子质量单位,更具体为 200,000 至 230,000 原子质量单位。

[0030] 该方法另一重要的优点是产生的离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)具有分子量低于 30,000 原子质量单位的小于 30 重量%的分子。在一些实施方式中,分子量小于 30,000 原子质量单位的分子的重重量百分比是 10 至 30 重量%,具体为 15 至 27 重量%,更具体为 16 至 20 重量%。

[0031] 所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)期望的分子量分布部分因为减少了常规方法整合和预浓缩步骤中存在的分子量分布变化所导致的。因此,在一些实施方式中,在溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间观察到的特性粘度差异(降低)小于或等于 25%。具体地,特性粘度差异可以是 10~25%,更具体为 10 至 20%,更加具体为 11 至 15%。按照绝对项,溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间特性粘度的差异可以小于或等于 0.30 分升每克。特性粘度的差异值列于表 1 标注为“IV 降(%)”的行中。例如,实施例 2 显示出 $100 \times (1.84 - 1.64) / 1.84 = 11\%$ 的特性粘度差异。

[0032] 类似地,在一些实施方式中,在溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间观察到分子量低于 30,000 原子质量单位的分子的重重量百分比差异小于或等于 25 重量%。具体地,分子的重重量百分比差异可以是 5 至 25 重量%,更具体为 8 至 20 重量%,更加具体为 9 至 15 重量%。作为该度量说明,参考以下表 1 实施例 2 数据。对于溶解的(“反应终止”)聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚),分子量低于 30,000 原子质量单位的分子的重重量百分比是 5.9%,对于离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚),分子量低于 30,000 原子质量单位的分子的重重量百分比是 16.2%,因此所述差异是 $16.2\% - 5.9\% = 10.3\%$ 。

[0033] 该方法一个出乎意外的优点是所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)具有低残留铜浓度,但与传统工业方法相比,整合步骤的时间和温度显著减少。因此,在一些实施方式中,离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)具有小于或等于 5ppm 重量的铜浓度,具体为 0.1 至 5ppm 重量,更具体为 0.5 至 5ppm 重量,更加具体为 0.5 至 3ppm 重量,还更具体为 1 至 3ppm 重量。

[0034] 在一些实施方式中,所述氧化聚合包括在 1 至 3 重量% 2,6-二甲基苯酚的存在下引发氧化聚合;引发氧化聚合后和 55 至 65 分钟过程内,将至少 97 重量% 2,6-二甲基苯酚加入反应混合物;所述氧化聚合包括以 0.3 : 1 至 0.5 : 1 摩尔比例,将分子氧和 2,6-二甲基苯酚加入反应混合物;氧化聚合 2,6-二甲基苯酚包括第一阶段,其中冷却反应混合物

以保持温度 20 至 30℃, 和第二阶段, 其中加热反应混合物以保持温度 30 至 40℃; 该方法进一步包括在终止氧化聚合后和混合螯合剂与终止反应后混合物之前, 保持反应混合物在 45 至 50℃ 温度下; 该方法在终止氧化聚合和离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间不包含溶剂除去步骤; 保持所述螯合混合物在 45 至 55℃ 温度下 40 至 70 分钟; 在 45 至 55℃ 温度下进行水相和有机相的分离; 终止氧化聚合和离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间经历的时间是 30 至 60 分钟; 所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)具有 20,000 至 35,000 原子质量单位的数均分子量, 16 至 20 重量% 的分子的分子量低于 30,000 原子质量单位; 所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)具有 0.5 至 5ppm 重量的铜浓度。

[0035] 一种实施方式是聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)固体, 其数均分子量为至少 18,000 原子质量单位, 并且小于 30 重量% 的分子的分子量低于 30,000 原子质量单位。具体地, 所述数均分子量可以是 18,000 至 100,000 原子质量单位, 更具体为 19,000 至 70,000 原子质量单位, 更加具体为 20,000 至 40,000 原子质量单位, 更具体为 20,000 至 35,000 原子质量单位。另外分子量小于 30,000 原子质量单位的分子的重量百分比可以是 10 至 30 重量%, 具体为 15 至 27 重量%, 更加具体为 16 至 20 重量%。在一些实施方式中, 该聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)固体具有小于或等于 5ppm 重量的铜浓度, 具体为 0.1 至 5ppm 重量, 更具体为 0.5 至 5ppm 重量, 更加具体为 0.5 至 3ppm 重量, 更具体为 1 至 3ppm 重量。

[0036] 一种实施方式是聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)固体, 具有 20,000 至 35,000 原子质量单位的数均分子量, 16 至 20 重量% 分子的分子量低于 30,000 原子质量单位, 铜浓度为 0.5 至 5ppm 重量。

[0037] 所述聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)固体特别可用于形成纤维, 特别是用于非对称性中空纤维膜的中空纤维。制备包含聚苯醚的非对称性中空纤维膜的技术是本领域已知的, 例如公开于 J. Smid, J. H. M. Albers 和 A. P. M. Kusters, *Journal of Membrane Science* (薄膜科学期刊), 64 卷, 121-128 页 (1991), 和美国专利 Kimura 的 3,852,388, Malon 等人的 4,486,202, Hayes 的 4,944,775, Bikson 的 5,181,940, Kramer 等人的 5,215,554 和 Yuan 的 7,229,580。另一实施方式是包含非对称性中空纤维膜的流体分离装置, 该纤维膜包含聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)固体。例如, 流体分离装置可用于从空气分离氧气。本领域已知用于构成包含非对称性中空纤维膜的流体分离装置的技术, 并且公开于例如美国专利 Mo11 等人的 5,679,133, 和 Kalthod 等人的 5,779,897。

[0038] 聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)也可用于形成其它制品, 例如管、导管和用于建筑物内部结构的其它挤出型材。除了聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚), 用于形成该制品的组合物可以包括聚(链烯基芳族化合物)、聚烯烃、聚酰胺、聚酯或其组合, 以及热塑性材料领域已知的多种添加剂。可以使用本领域已知的生产方法制备制品, 包括例如单层和多层泡沫挤出、单层和多层片材挤出、注塑、吹塑、挤出、挤出成膜、型材挤出、拉挤成型、压塑、热成型、压力成型、液压成型 (hydroforming)、真空成型、泡沫成型等。可以使用上述制品生产方法的组合。

[0039] 本发明包括至少下列实施方式。

[0040] 实施方式 1: 制备聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的方法, 包括: 在包含铜离子和 N,N'-二叔丁基乙二胺的催化剂存在下, 在甲苯溶剂中氧化聚合 2,6-二甲基苯酚, 形成包含溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、水和催化剂的反应混合物; 其中氧化聚合包

括在不大于 10 重量% 2,6- 二甲基苯酚的存在下引发氧化聚合 ;其中引发氧化聚合后和至少 50 分钟过程内,将至少 95 重量%的 2,6- 二甲基苯酚加入反应混合物 ;其中氧化聚合包括以 0.3 : 1 至 0.65 : 1 的摩尔比例,将分子氧和 2,6- 二甲基苯酚加入反应混合物 ;终止氧化聚合,形成终止反应后混合物 ;混合包含次氨基三乙酸碱金属盐的螯合剂与终止反应后混合物以形成螯合混合物,该螯合混合物包括包含螯合铜离子的水相,和包含溶解的聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)的有机相 ;其中螯合混合物不包含二元酚和芳族胺 ;保持螯合混合物在 40 至 55℃温度下 5 至 100 分钟 ;分离所述水相和有机相 ;其中在 40 至 55℃温度下进行分离 ;从分离的有机相离析聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚) ;其中终止氧化聚合和离析聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)之间经历的时间不大于 200 分钟 ;其中离析的聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)的数均分子量为至少 18,000 原子质量单位,小于 30 重量%的分子的分子量低于 30,000 原子质量单位。

[0041] 实施方式 2 :实施方式 1 的方法,其中所述螯合混合物进一步不包含选自二氧化硫、亚硫酸、亚硫酸氢钠、连多硫酸钠、氯化锡(II)、硫酸铁(II)、硫酸铬(II)、氯化钛(III)、羟胺和其盐、磷酸盐、葡萄糖和其混合物的弱还原剂。

[0042] 实施方式 3 :实施方式 1 或 2 的方法,其中氧化聚合 2,6- 二甲基苯酚包括第一阶段,其中冷却反应混合物以保持温度 10 至 35℃。

[0043] 实施方式 4 :实施方式 3 的方法,其中氧化聚合 2,6- 二甲基苯酚包括第二阶段,其中加热反应混合物,以保持温度 20 至 50℃。

[0044] 实施方式 5 :任何实施方式 1-4 的方法,其中 2,6- 二甲基苯酚的总重量是 5 至 10 重量%,基于 2,6- 二甲基苯酚和甲苯溶剂的总重量。

[0045] 实施方式 6 :任何实施方式 1-5 的方法,其中混合螯合剂与终止反应后混合物形成螯合混合物包括混合终止反应后混合物与螯合剂水溶液,调节所得混合物的温度至 40 至 55℃,并混合所得温度调节过的混合物与水,形成螯合混合物。

[0046] 实施方式 7 :任何实施方式 1-6 的方法,在终止氧化聚合和离析聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)之间不包含溶剂除去步骤。

[0047] 实施方式 8 :任何实施方式 1-7 的方法,其中从分离的有机相离析聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)包括在第一搅拌罐中混合分离的有机相和第一部分反溶剂,产生第一聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)淤浆 ;和在第二搅拌罐中混合第一聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)淤浆和第二部分反溶剂,产生第二聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)淤浆。

[0048] 实施方式 9 :实施方式 8 的方法,其中所述分离的有机相包括 6 至 10 重量%聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)。

[0049] 实施方式 10 :实施方式 8 或 9 的方法,其中第一部分反溶剂和第二部分反溶剂各自独立包含 75 至 85 重量%甲醇和 15 至 25 重量%甲苯。

[0050] 实施方式 11 :任何实施方式 8-10 的方法,其中分离的有机相与第一部分反溶剂的重量比是 1.5 : 1 至 2 : 1 ;其中第一聚(2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)淤浆与第二部分反溶剂的重量比是 0.9 : 1 至 1.2 : 1。

[0051] 实施方式 12 :任何实施方式 8-11 的方法,其中在 45 至 55℃温度下各自独立进行第一搅拌罐中的混合和第二搅拌罐中的混合。

[0052] 实施方式 13 :任何实施方式 8-12 的方法,其中第一搅拌罐中的混合和第二搅拌罐

中的混合的特征为总混合能小于或等于 4 千焦耳每千克。

[0053] 实施方式 14 :任何实施方式 1-13 的方法,其中所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的重均分子量为至少 150,000 原子质量单位。

[0054] 实施方式 15 :任何实施方式 1-14 的方法,其中所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的重均分子量为 150,000 至 230,000 原子质量单位。

[0055] 实施方式 16 :任何实施方式 1-15 的方法,其中在溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间观察到特性粘度的差异小于或等于 25%。

[0056] 实施方式 17 :任何实施方式 1-16 的方法,其中在溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间观察到特性粘度的差异为 10 ~ 25%。

[0057] 实施方式 18 :任何实施方式 1-17 的方法,其中在溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间观察到特性粘度的差异小于或等于 0.30 分升每克。

[0058] 实施方式 19 :任何实施方式 1-18 的方法,其中在溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间观察到分子量低于 30,000 原子质量单位的分子的重量百分比差异小于或等于 25 重量%。

[0059] 实施方式 20 :任何实施方式 1-19 的方法,其中在溶解的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间观察到分子量低于 30,000 原子质量单位的分子的重量百分比差异为 10 至 25 重量%。

[0060] 实施方式 21 :任何实施方式 1-20 的方法,其中所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)具有小于或等于 5ppm 重量的铜浓度。

[0061] 实施方式 22 :任何实施方式 1-21 的方法,其中所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)具有 0.5 至 5ppm 重量的铜浓度。

[0062] 实施方式 23 :任何实施方式 1-22 的方法,其中所述催化剂进一步包括二甲基正丁胺、二正丁胺或其混合物。

[0063] 实施方式 24 :任何实施方式 1-23 的方法,其中所述催化剂进一步包括二甲基正丁胺和二正丁胺。

[0064] 实施方式 25 :实施方式 1 的方法,其中所述催化剂进一步包括二甲基正丁胺和二正丁胺;其中氧化聚合包括在 1 至 3 重量% 2,6-二甲基苯酚的存在下引发氧化聚合;其中引发氧化聚合后和 55 至 65 分钟过程内,将至少 97 重量% 2,6-二甲基苯酚加入反应混合物;其中所述氧化聚合包括以 0.3 : 1 至 0.5 : 1 的摩尔比例,将分子氧和 2,6-二甲基苯酚加入反应混合物;其中氧化聚合 2,6-二甲基苯酚包括第一阶段,其中冷却反应混合物以保持温度为 20 至 30℃,和第二阶段,其中加热反应混合物以保持温度 30 至 40℃;其中所述方法在终止氧化聚合和离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间不包含溶剂除去步骤;其中保持所述整合混合物在 45 至 55℃温度下 40 至 70 分钟;其中在 45 至 55℃温度下分离所述水相和有机相;其中终止氧化聚合和离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)之间经历的时间是 30 至 60 分钟;其中所述离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)具有 20,000 至 35,000 原子质量单位的数均分子量,16 至 20 重量%的分子的分子量低于 30,000 原子质量

单位 ;其中所述离析的聚 (2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚) 具有 0.5 至 5ppm 重量的铜浓度。

[0065] 实施方式 26 :一种用任何实施方式 1-25 方法生产的聚 (2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚)。

[0066] 实施方式 27 :一种纤维,包含实施方式 26 的聚 (2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚) 固体。

[0067] 实施方式 28 :一种制品,包含实施方式 26 的聚 (2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚) 固体。

[0068] 实施方式 29 :聚 (2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚) 固体,其数均分子量为至少 18,000 原子质量单位,并且小于 30 重量%的分子的分子量低于 30,000 原子质量单位。。

[0069] 实施方式 30 :实施方式 29 所述聚 (2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚) 固体,具有小于或等于 5ppm 重量的铜浓度。

[0070] 实施方式 31 :实施方式 29 或 30 所述聚 (2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚) 固体,具有 20,000 至 35,000 原子质量单位的数均分子量,16 至 20 重量%分子的分子量低于 30,000 原子质量单位,铜浓度为 0.5 至 5ppm 重量。

[0071] 实施方式 32 :一种纤维,包含实施方式 29-31 任何一项的聚 (2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚) 固体。

[0072] 实施方式 33 :一种制品,包含实施方式 29-31 任何一项的聚 (2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚) 固体。

[0073] 实施方式 34 :实施方式 33 所述的制品,其中所述制品是非对称性中空纤维膜。

[0074] 实施方式 35 :一种流体分离装置,包含实施方式 34 所述非对称性中空纤维膜。

[0075] 用下列非限定实施例进一步说明本发明。

[0076] 实施例 1-2, 对比例 1-3

[0077] 这些实施例举例说明了聚 (2,6- 二甲基 -1,4- 亚苯基醚) 方法中可变的变量,包括引发聚合时反应混合物中存在的全部 2,6- 二甲基苯酚百分比,将其余 2,6- 二甲基苯酚加入反应混合物经历的时间,2,6- 二甲基苯酚与反应混合物中催化剂金属的摩尔比率,送入反应混合物的氧气与 2,6- 二甲基苯酚的摩尔比率,构建和泵出阶段反应混合物的温度,总反应时间,结束聚合反应和开始沉淀之间的时间以及结束聚合反应和完成沉淀之间的时间。

[0078] 一般反应程序如下所述。在反应容器中的甲苯中溶解如表 1 规定的百分数的全部 2,6- 二甲基苯酚 (具有 99.86% 的纯度)。向得到的 2,6- 二甲基苯酚溶液加入在 48 重量% HBr 水溶液中的氧化亚铜 (含 6.5 重量%铜的溶液)、N,N' 二丁基乙二胺 (DBEDA ;以大约 25-28 重量%甲苯溶液加入)、二甲基丁胺 (DMBA)、二正丁胺 (DBA)、和二癸基二甲基氯化铵。表 1 规定了全部 2,6- 二甲酚与铜的摩尔比率,相当于 DBEDA 与铜的摩尔比率。以半间歇方法进行反应,在一段时间期间内连续加入 2,6- 二甲基苯酚,以相对于 2,6- 二甲基苯酚加入速度固定的速度 (表 1 中规定) 加入氧气。(保持该氧气的固定加入速度,直至反应接近完成,如顶部空间氧浓度的逐渐增加所证实的,到那时,降低氧气加入速度,以保持顶部空间氧浓度不大于 17 体积%)。“引发氧化聚合”的时间是第一次将氧气引入反应混合物的时间。全部反应混合物具有 7.1 重量%的固体总量,其中固体总量是全部 2,6 二甲基苯酚相对于全部 2,6- 二甲基苯酚和甲苯溶剂总量的重量%。反应的初始阶段是发热的,

进行冷却以保持反应混合物温度为约 30℃。当反应完成放热阶段时,开始所谓的反应“构建”阶段,并加热升高反应混合物温度至表 1 中规定值。当在线粘度读数表明没有出现分子量增加时,在固定反应时间例如 130 分钟达到反应终点。此时,停止反应器的氧气流(终止聚合反应),除去顶部空间中的氧气(冲洗掉),将螯合剂次氨基三乙酸三钠(Na_3NTA)的水溶液加入反应器,并将所得混合物的温度调节至所谓的“泵出”温度。此时,移出少量反应混合物样品。稀释少量反应混合物样品,并通过凝胶渗透色谱分析测定其特性粘度(“反应结束 IV”)。如下所述使用凝胶渗透色谱测定反应结束的特性粘度,利用预先在氯仿中在 25℃用 Ubbelohde 测量具有已知特性粘度的不同聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)样品作为校准标样。

[0079] 然后将反应混合物泵出反应容器进入包含附加水的容器。混合得到的混合物指定时间,然后通过液液离心分离产生聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)溶液和水相。混合如此得到的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)溶液和反溶剂,以沉淀出聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚),为粉末形式。通常沉淀条件包括使用聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)浓度为 5-10 重量%的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)溶液,第一沉淀罐中反溶剂与聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)溶液的重量比为 0.5 : 1 至 0.6 : 1,第二沉淀罐中为 1.7 : 1 至 2 : 1。通过过滤离析沉淀的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)粉末,随后是用反溶剂浆化粉末和用固体/液体离心分离粉末的两个周期。开始沉淀是混合第一部分聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)溶液与第一部分反溶剂时的时间。沉淀结束是混合最后一部分聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)溶液与最后一部分反溶剂时的时间。记录下反应结束和沉淀开始之间经历的时间,并记录反应结束和沉淀结束之间经历的时间。在 180℃和大气压下,干燥离析的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)粉末 60-90 分钟,使用蒸汽和氮气冲洗去甲苯蒸汽。通过在甲苯中溶解离析粉末样品,测量离析粉末(“粉末 IV”)的特性粘度,并如溶解的(“反应结束”)样品所述的,用凝胶渗透色谱法分析。

[0080] 如下所述用凝胶渗透色谱测定数均分子量和重均分子量。使用八个聚苯乙烯标准样品校准凝胶渗透色谱仪,每个样品分子量狭窄,并且共同跨过 3,000 至 1,000,000 克/摩尔的分子量范围。使用的柱是 1e3 和 1e5 埃 Plgel 柱和 5 微升 100 埃 PLgel 保护柱。在 25℃进行色谱分析。洗脱液是具有 100ppm 重量二正丁胺的氯仿。洗脱液流量是 1.2 毫升每分钟。检测器波长是 254 纳米(对于聚苯乙烯标准样品)和 280 纳米(对于聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚))。通过校正点拟合三次多项式函数。在 45 毫升甲苯中溶解 0.27 克聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)固体,制备聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)样品。将 50 微升得到的溶液样品注入色谱仪。使用聚苯乙烯校准线,根据测定信号计算数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)的数值。使用公式: $M(\text{PPO}) = 0.3122 \times M(\text{PS})^{1.073}$,将聚苯乙烯分子量数值转变为真实聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)分子量。

[0081] 方法变量概括于表 1。表 1 中“初始 2,6-二甲基苯酚(wt%)”是反应混合物中最初存在的全部 2,6-二甲基苯酚的重量%;“加入时间(分钟)”是加入剩余 2,6-二甲基苯酚所需时间,以分钟计;“2,6-二甲基苯酚: Cu 摩尔比例”是全部 2,6-二甲基苯酚与铜的摩尔比率;“DBEDA : Cu 摩尔比例”是 N,N'-二叔丁基乙二胺与铜的摩尔比率;“氧气: 2,6-二甲基苯酚进料摩尔比例”是加入剩余 2,6-二甲基苯酚期间送到反应混合物的分子氧与 2,6-二甲基苯酚的摩尔比率;“构建温度(℃)”是反应构建阶段期间反应混合物保持的温

度,以摄氏度计;“总计反应时间(分钟)”是开始聚合反应(将氧气引入反应容器)和结束聚合反应(结束加入氧气至反应容器)之间经历的时间,以分钟计;“泵出温度($^{\circ}\text{C}$)”是泵出反应器进入含有额外水的容器之前,混合的反应混合物和螯合剂溶液升高的温度,以摄氏度计;“总计螯合时间(分钟)”是开始加入螯合剂溶液至终止反应后混合物和完成将混合反应混合物、螯合剂溶液和附加水分离为聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)溶液和水相之间经历的时间;“开始沉淀时间(分钟)”是聚合反应结束和混合第一部分聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)溶液与第一部分反溶剂时之间经历的时间,以分钟计;“沉淀结束时间(分钟)”是沉淀结束和混合最后一部分聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)溶液与最后一部分反溶剂时之间经历的时间,以分钟计;“反应结束 IV(dL/g)是以分升每克表达的聚合反应结束时聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的特性粘度;“粉末 IV(分升/克)”是以分升每克表达的最终离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)粉末(即工艺结束时的产品)的特性粘度;“IV降(%)”是聚合反应结束和最终分离之间特性粘度改变的百分比;“反应结束 Mn(AMU)”是以原子质量单位(AMU)表达的聚合反应结束时聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的数均分子量;“离析粉末 Mn(AMU)”是以原子质量单位表达的最终离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)粉末的数均分子量;“反应结束 Mw/Mn”是聚合反应结束时聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的多分散指数(重均分子量除以数均分子量);“离析粉末 Mw/Mn”是离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)粉末的多分散指数(重均分子量除以数均分子量);“反应结束 wt% < 30,000(%)”是反应结束时具有小于 30,000 原子质量单位分子量的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的重量%;“离析粉末 wt% < 30,000(%)”是分子量低于 30,000 原子质量单位的最终离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的重量%。

[0082] 表 1 结果表明,相对于对比例 1 至 3,实施例 1 和 2 表现出在反应结束和离析之间的特性粘度降少得多并且小于 30,000 原子质量单位的重量分数增加少很多。实施例 1 和 2 比对比例具有较低的泵出温度和较短的在反应结束和沉淀之间经历的时间。

[0083] 表 1

[0084]

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	实施例 1	实施例 2
初始 2,6-二甲基苯酚 (wt%)	10	10	10	2.5	2.5
加入时间(分钟)	45	45	45	58	58
2,6-二甲基苯酚:Cu 摩尔比例	114:1	108:1	108:1	101:1	101:1
DBEDA:Cu 摩尔比例	1.83	1.74	1.74	1.74	1.78
氧气:2,6-二甲基苯酚进料摩尔比例	0.39:1	0.39:1	0.39:1	0.57:1	0.57:1
构建温度(°C)	46	46	46	46	40
总计反应时间(分钟)	130	130	130	145	207
泵出温度(°C)	60	60	60	50	50
总计整合时间(分钟)	80	80	80	<30	<30
开始沉淀时间(分钟)	650	420	360	200	60
结束沉淀时间(分钟)	800	580	540	410	240
反应结束 IV(dL/g)	1.68	2.05	2.05	1.91	1.84
离析粉末 IV(dL/g)	1.05	1.42	1.37	1.55	1.64
IV 降(%)	38	31	33	21	11
反应结束 M_n (AMU)	88,000	--	--	93,000	75,000
离析粉末 M_n (AMU)	14,000	--	--	19,000	33,000
离析粉末 M_w (AMU)	133,000	--	--	209,000	228,000
反应结束 M_w/M_n	2.5	--	--	2.9	3.4
离析粉末 M_w/M_n	9.5	--	--	11.0	6.9
反应结束 wt% <30,000(%)	5.2	--	--	5.0	5.9
离析粉末 wt% <30,000(%)	42.1	--	--	26.4	16.2

[0085] 对比例 4-18

[0086] 以实验室规模进行这些实验,并意图用于隔离出单个工艺变量的效果。全部反应混合物包括 270 克 2,6-二甲基苯酚和 3,200 克甲苯。2,6-二甲基苯酚的加入时间始终是 45 分钟。反应构建阶段,氧浓度保持为 10 体积%。反应 130 分钟后(在构建阶段结尾),停止反应器的氧气流。然后,将反应混合物的温度升至 60°C,并加入次氨基三乙酸三钠溶液,以螯合铜催化剂。在 60°C 搅拌 90 分钟后,在 70°C 离心所述混合物 50 分钟,以分离水相和有机相。通过混合所述有机相与甲醇反溶剂沉淀聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚),并过滤得到的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)粉末,在 135°C 干燥过夜。

[0087] 表 2 中“催化剂(g)”是指如上所述氧化亚铜溶液的重量克数,“DBEDA(g)”是指 N,N'-二丁基乙二胺的重量克数;“DBA(g)”是指二正丁胺的重量克数;“DMBA(g)”是指二甲基正丁胺的重量克数;“氧气流(SLM)”是指反应放热阶段期间进入反应容器的氧气流量,以标准升每分钟计;“放热温度(°C)”是反应放热阶段期间反应混合物保持(通过冷却)的温度;“离析粉末 M_w/M_n ”是离析聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)粉末的多分散指数(重均分子量除以数均分子量)。

[0088] 概括于表 2 第一部分的对实施例组的分析结果表明,反应结束时特性粘度较高与

放热阶段期间较低的氧气流量和较低的温度有关。概括于表 2 第二部分（第一部分之后）的实施例组的分析表明，反应结束时特性粘度较高与较高的催化剂浓度有关。概括于表 2 第三部分（第二部分之后）的实施例组的分析表明，反应结束时特性粘度与二正丁胺浓度之间在统计学上无明显关系。

[0089] 表 2

[0090]

	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9	对比例 10
催化剂(g)	27.3	34.1	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3
DBEDA(g)	8.4	10.5	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
DBA(g)	11	11	11	11	11	11	11
DMBA(g)	87	87	115	87	87	87	87
初始 2,6-二甲基苯酚 (wt%)	10	10	10	10	0	10	10
氧气流 (SLM)	0.66	0.66	0.66	0.66	0.40	0.40	0.66
放热温度 (°C)	25	25	25	10	25	25	25
反应结束 IV(dL/g)	1.58	1.65	1.67	2.05	1.92	1.98	1.34
离析粉末 IV(dL/g)	1.60	1.68	1.69	1.92	1.87	1.61	1.36
离析粉末 M_w/M_n	3.3	3.9	4.0	4.4	4.3	7.1	3.7

[0091] 表 2(续)

[0092]

	对比例 11	对比例 12	对比例 13	对比例 14
催化剂 (g)	21.9	14.6	21.9	14.6
DBEDA (g)	6.7	4.5	6.7	4.5
DBA (g)	11	11	11	11
DMBA (g)	87	87	87	87
初始 2,6-二甲基苯酚 (wt%)	10	10	10	10
氧气流 (SLM)	0.53	0.40	0.40	0.53
放热温度 (°C)	15	15	15	15
反应结束 IV(dL/g)	2.15	1.78	2.18	1.72
离析粉末 IV(dL/g)	1.93	1.25	1.70	1.31
离析粉末 M_w/M_n	5.0	6.1	6.4	5.3

[0093] 表 2(续)

[0094]

	对比例 15	对比例 16	对比例 17	对比例 18
催化剂 (g)	42.3	29.6	29.6	29.6
DBEDA (g)	13.0	9.1	9.1	9.2
DBA (g)	0	0	2.8	5.5
DMBA (g)	87	87	87	87
初始 2,6-二甲基苯酚 (wt%)	10	10	10	10
氧气流 (SLM)	0.40	0.40	0.40	0.40
放热温度 (°C)	25	25	25	25
反应结束 IV (dL/g)	2.48	2.03	1.82	2.11
离析粉末 IV (dL/g)	2.73	2.12	1.78	2.00
离析粉末 M_w/M_n	5.8	4.5	5.6	5.5

[0095] 对比例 19-32

[0096] 这些实施例举例说明螯合温度和时间对于聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)特性粘度的影响。在实验室规模反应器中使用 17.3 克催化剂、5.33 克二叔丁基乙二胺、9.86 克二正丁胺、32.1 克二甲基正丁胺、5 重量%最初存在的全部 2,6-二甲基苯酚生产聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚),氧气流量为 0.30 标准升/分种,放热温度 30°C。停止氧气输入后,将得到的溶液分入两个夹套式容器,并加入次氨基三乙酸三钠和水。一个容器保持在 50°C,另一个容器保持在 60°C。此时,从所述容器取出样品并(用甲苯稀释后)注入凝胶浸透色谱仪,以测定聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的特性粘度。表 3 中示出的结果表明当螯合温度是 50°C 时,聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)特性粘度以约 5% 每小时的速度下降,当螯合温度是 60°C 时,下降速度为约 11% 每小时。

[0097] 表 3

[0098]

	螯合温度 (°C)	螯合时间 (小时)	特性粘度 (dL/g)	特性粘度变化(%)	M_w/M_n
对比例 19	50	0	1.755	0	2.80
对比例 20	50	1	1.721	2	2.65
对比例 21	50	2	1.656	6	3.29
对比例 22	50	3	1.555	11	3.54
对比例 23	50	4	1.431	18	3.88
对比例 24	50	20	0.641	63	5.03
对比例 25	50	24	0.607	65	5.14

[0099] 表 3(续)

[0100]

	螯合温度 (°C)	螯合时间 (小时)	特性粘度 (dL/g)	特性粘度 变化(%)	M _w /M _n
对比例 26	60	0	1.755	0	2.80
对比例 27	60	1	1.616	8	3.66
对比例 28	60	2	1.349	23	4.86
对比例 29	60	3	1.153	34	5.64
对比例 30	60	4	0.996	43	6.18
对比例 31	60	20	0.552	69	5.45
对比例 32	60	24	0.531	70	5.73

[0101] 书面描述使用实施例公开了本发明,包括最佳模式,也使得任何本领域技术人员能够实现和利用本发明。本发明可专利保护的范围由权利要求限定,并且可以包括本领域技术人员想到的其它实施例。这些其它实施例如果具有没有不同于权利要求的文字语言的构成要素,或者如果它们包括与权利要求的文字语言无实质性差异的等同构成要素,则意指它们在权利要求的范围内。

[0102] 将所有引用的专利、专利申请和其它参考文献的全部内容通过参考并入本申请。但是,如果本申请的术语与所引用的参考文献的术语相互矛盾或者相冲突,那么本申请的术语优于与引用的参考文献相冲突的术语。

[0103] 本申请所披露的所有的范围都包括端点,并且端点可以与其它端点彼此独立结合。

[0104] 除非在本申请中另外指出或者明显与说明书冲突,否则,在本发明所描述的说明书中(尤其是在所附权利要求中)使用的术语“一个”和“一种”以及“该/所述”(“a” and “an” and “the”)和类似的表述应该理解为涵盖单数和复数。另外,应该进一步指出,术语“第一”、“第二”等在本申请中不指代任何顺序、数量或重要性,而是用于要素之间的彼此区分。与数量联用的修饰语“约”包括所提及的值并且具有说明书所指出的含义(例如,它包括与特定量的测量相关的误差等级)。