



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102197064 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 200980142463. 9

(22) 申请日 2009. 10. 23

(30) 优先权数据

61/108, 096 2008. 10. 24 US

61/108, 097 2008. 10. 24 US

61/140, 205 2008. 12. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 04. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/064008 2009. 10. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/046483 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 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 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08G 65/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3956240 A, 1976. 05. 11, 权利要求书和实

施例 .

US 3953400 A, 1976. 04. 27, 权利要求书和实
施例 .

US 2007/0142613 A1, 2007. 06. 21, 权利要求
书和实施例 .

W0 02/075835 A2, 2002. 09. 26, 权利要求书
和实施例 .

W0 01/19896 A1, 2001. 03. 22, 权利要求书和
实施例 .

US 5169923 A, 1992. 12. 08, 权利要求书和实
施例 .

EP 0323076 A2, 1989. 07. 05, 权利要求书和
实施例 .

EP 0275035 A2, 1988. 07. 20, 权利要求书和
实施例 .

CN 1482157 A, 2004. 03. 17, 说明书第 1-9
页, 实施例 .

EP 0211693 A1, 1987. 02. 25, 权利要求书和
实施例 .

审查员 王欢

(54) 发明名称

使用高纯度 4, 4' - 二氟二苯甲酮制备聚
(芳基醚酮) 的改进方法

(57) 摘要

本发明描述了通过使一种亲核体与
4, 4' - 二氟二苯甲酮 (4, 4' -DFBP) 进行反
应来制备聚 (芳基醚酮) 的一种方法, 该方法
通过使用满足了一项或多项特定的纯度条件的
4, 4' -DFBP 而得以改进。还描述了使用本发
明的 4, 4' -DFBP 所生产的改进的聚 (芳基醚
酮)。对于 4, 4' -DFBP 中 2, 4' - 二氟二苯甲酮
(2, 4' -DFBP)、4- 一氟二苯甲酮 (4-FBP)、氯以及
一氯一氟二苯甲酮的量进行了讨论。

权利要求书2页 说明书21页 附图1页

1. 通过使亲核体与 4,4'-二氟二苯甲酮进行反应来制造半晶质聚(芳基醚酮)的方法,其中所述 4,4'-二氟二苯甲酮满足以下杂质限度:

相对于 4,4'-二氟二苯甲酮和所有存在的杂质的总重量, [2,4'-二氟二苯甲酮]+[4-氟二苯甲酮] $\leq$ 1250ppm 重量,和

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

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述 4,4'-二氟二苯甲酮进一步满足以下杂质限度:

[2,4'-二氟二苯甲酮] $\leq$ 750ppm。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述 4,4'-二氟二苯甲酮进一步满足以下杂质限度:

[2,4'-二氟二苯甲酮] $\leq$ 750ppm, 并且

[4-氟二苯甲酮] $\leq$ 500ppm。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述 4,4'-二氟二苯甲酮进一步满足以下杂质限度:

[2,4'-二氟二苯甲酮] $\leq$ 300ppm, 并且

[4-氟二苯甲酮] $\leq$ 950ppm。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述 4,4'-二氟二苯甲酮进一步满足以下杂质限度:

[总氯含量] $\leq$ 0.075wt. %

其中所述总氯含量是通过燃烧接着进行微库仑滴定分析(TOX)而确定的。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述 4,4'-二氟二苯甲酮进一步满足以下杂质限度:

[氯氟二苯甲酮] $\leq$ 5000ppm。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述 4,4'-二氟二苯甲酮具有 $\leq$ 99.9 面积%的 GC 纯度。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述 4,4'-二氟二苯甲酮具有 $<$ 99.9 面积%的 GC 纯度。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述亲核体选自:对氢醌、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。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述聚(芳基醚酮)是聚(醚醚酮)(PEEK)。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述聚(芳基醚酮)是聚(醚酮)(PEK)。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述反应在二苯砷的存在下进行。

13. 根据以上权利要求中任一项所述的方法,其中使所述亲核体在颗粒碳酸钠的存在下与所述 4,4'-二氟二苯甲酮通过芳香族亲核取代进行反应,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 $D_{99.5} \leq 710 \mu m$ 。

14. 根据权利要求 1 所述的方法制得的聚(芳基醚酮),其中所获得的聚(芳基醚酮)具有以 J/g 计 $\geq 68.0-26.6 \times$ 比浓粘度的熔化热,其中所述比浓粘度以 dl/g 计,其中所述熔

化热是通过根据 ASTM D3418-03、E1356-03、E793-06、E794-06 在 TA 仪器 DSC2920 上进行的 DSC 测量的,和比浓粘度是根据 2007 年发布的 ASTM D2857-95 于 25℃以浓度 1wt. % /vol 在浓硫酸中测量的。

使用高纯度 4,4'-二氟二苯甲酮制备聚（芳基醚酮）的改进方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2008 年 10 月 24 日提交的美国临时申请号 61/108,096、于 2008 年 10 月 24 日提交的美国临时申请号 61/108,097、以及于 2008 年 12 月 23 日提交的美国临时申请号 61/140,205 的权益,为所有目的将这些申请的全部内容通过引用结合在此。

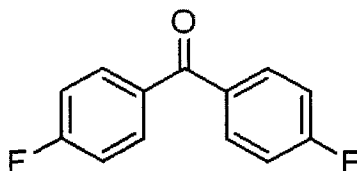
发明领域

[0003] 本发明涉及高纯的 4,4'-二氟二苯甲酮 (4,4'-DFBP)。还描述了这种高纯的 4,4'-DFBP 在制备聚（芳基醚酮）聚合物 (PAEK) 中的用途以及生成的 PAEK 聚合物。

[0004] 发明背景

[0005] 4,4'-二氟二苯甲酮 (4,4'-DFBP) 是一种具有以下化学式的熟知的化学中间体：

[0006]



[0007] 已知 4,4'-DFBP 在制备例如 PAEK 聚合物如 PEEK 和 PEK 中是有用的。PAEK 聚合物是在所致力不同领域中有一类熟知的工程聚合物。用于制备 PAEK 聚合物（包括使用 4,4'-DFBP 的那些）的方法可以在例如美国专利号 3,953,400、3,956,240、3,928,295 和 4,176,222 中找到,将这些全部通过引用结合在此。总体上,PAEK 聚合物是通过芳香族的亲核取代来制备的。例如,可以将对氢醌（常称为“氢醌”）、一种双酚等用作亲核的组分,该组分用一种碱如 NaOH、Na₂CO₃ 或 K₂CO₃ 去质子而形成了一种亲核体,该亲核体接着与例如一种二卤二苯甲酮如 4,4'-DFBP 进行反应而通过亲核取代形成一种 PAEK 聚合物,其中该 4,4'-DFBP 的氟原子作为离去基团起作用。

[0008] 普遍已知的是在复杂分子的化学合成中纯化过的起始材料是优选的,并且这对于在 PAEK 聚合物的合成中使用的单体而言是正确的。例如,W02007/144610 和 W02007/144615 描述了具有的纯度为至少 99.7 面积%、包括 99.9 面积%（如通过气相色谱测得的）的单体的用途,用于在产物聚合物中提供改进的熔体流动指数。应该注意的是,一种 99.9% 纯的材料包含 1000ppm 的一种或多种杂质。但是,这些文献对于要避免的具体杂质的性质和量没有透露。此外,这种按面积%计的测量值仅仅得出了这些单体的总体纯度水平、并且对于所要避免的具体杂质的类型和量是非特异性的。

[0009] 4,4'-二氟二苯甲酮的常见杂质是例如其他位置异构体（主要是 3,4' 和 2,4' 异构体）、有色杂质以及聚合物副产物,如 U.S. 5,777,172 所描述的。

[0010] 半晶质聚（芳基醚酮）与其非晶相的对应物相比展现出了有意义的特性,值得注意地包括：在大的温度范围上的优异的耐化学性以及良好的机械特性。半晶质树脂的极限

力学性能与结晶性水平特别相关。因此高水平的结晶性对于维持这些特性是重要的。PAEK 聚合物的另一个重要特性是它们的熔体稳定性。

[0011] 对于在大的温度范围上具有改进的耐化学性及机械特性的 PAEK 聚合物有着长期感觉到的需求,并且因此需要具有改进的结晶性和 / 或熔体稳定性的 PAEK 聚合物。

[0012] 发明概述

[0013] 尽管本领域普遍认识到 4,4'-DFBP 的纯度可以对由其得到的 PAEK 聚合物具有影响,但并没有鉴定出应该限制 4,4'-DFBP 中的哪些杂质以及限制到何种程度。对于半晶质 PAEK 聚合物尤其如此,这些 聚合物与非晶相 PAEK 具有不同的单体纯度要求。仅仅半晶质 PAEK 由于其增加的化学耐受性特性已经得到了广泛的接受。半晶质聚合物是一种在冷却时从熔体或溶液中结晶出的聚合物。结晶性的量可以通过不同的方法 (“Crystallinity Determination”, J. Runt, M. Kanchanasopa, “Encyclopaedia Of Polymer Science and Technology”, Online Ed, 2004) 进行确定,广角 X 射线衍射 (WAXD) 或差示扫描热量法 (DSC) 是用来确定结晶性的两种常见方法。通过 DSC, 参照情况 (Blundell et al., Polymer, 1983, V 24, P 953) 为 : 一种完全结晶的 PEEK 展现出了 130J/g 的熔化焓。如通过 WAXD 或通过 DSC 确定的,半晶质 PAEK 具有高于 5%、优选高于 10% 的结晶性水平。

[0014] 正如下面将详细解释的,本发明人现在已经发现,当如在此描述的对 4,4'-DFBP 中特定杂质 (即 2,4'-二氟二苯甲酮、4-一氟二苯甲酮以及氯化的有机物) 的量进行控制时,得到了一种具有改进的结晶性和 / 或熔体稳定性的 PAEK 聚合物。本发明人还已发现,氯端基的存在对于整个聚合物的稳定性具有不利的作用。

[0015] W02007/144610 和 W02007/144615 中描述的方法并不允许在 4,4'-DFBP 中发现的 2,4'-二氟二苯甲酮和 4-一氟二苯甲酮杂质的基线分离 : 因此使用这种方法时这些关键杂质的定量测定是不明确的。事实上,这些不同的二氟二苯甲酮异构体的相当相似的结构及沸点导致了复杂的色谱图,其中这些异构体在使用常见的高压液相色谱法 (HPLC) 或气相色谱法 (GC) 时不能清楚地并且毫无疑义地彼此分开 (重叠或搭肩 (shouldering))。

[0016] 本发明的发明人已经发现, W02007/144610 和 W02007/144615 中描述的气相色谱法不适合于 DFBP 的纯度确定,因为它并不允许对特定杂质进行区分。本发明人已经发现 DFBP 的液相色谱分析是远远更加适当的并且允许检测其存在对于 PAEK 特性具有不利影响的特定杂质。

[0017] 附图简要说明

[0018] 为了本发明的详细说明,将参考以下附图,其中 :

[0019] 图 1 代表根据本发明的聚合物的熔化焓对比这些聚合物的比浓粘度 (RV) 的一个曲线图。

[0020] 优选实施方案的详细说明

[0021] PAEK 总体上通过芳香族的亲核取代来制备,即,一种基本类别的取代反应,其中一种“富电子”的亲核体选择性地连接或袭击一个附接到称为离去基团的基团或原子上的原子的正电或部分正电的电荷 ; 该正电的或部分正电的原子被称为亲电体。因此亲核体旨在表示通过贡献两个成键电子而与其反应配偶子 (该亲电体) 形成一个化学键的一种试剂。在 PAEK 的合成中常用的亲核单体是羟基化的单体,如对氢醌 (常称为“氢醌”)、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、等。另一方面,在PAEK的合成中常用的亲电子单体是: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、4,4'-双(对-氟苯甲酰基)联苯等等。4,4'-DFBP在制备PAEK聚合物如PEEK和PEK中时常用作亲电体。在研究4,4'-DFBP杂质的过程中,本发明人已经发现,2,4'-二氟二苯甲酮(2,4'-DFBP)、4-一氟二苯甲酮(4-FBP)、以及一氯一氟二苯甲酮(氯氟二苯甲酮,C1FBP)常存在于可商购的4,4'-DFBP中。此外,本发明人已经发现,2,4'-DFBP和4-FBP二者均对PAEK的结晶性具有不利的影响,如通过DSC的第二加热周期上的熔化热所确定的,并且氯氟二苯甲酮对PAEK树脂熔体稳定性具有不利的影响。

[0022] 本发明人在大量研究之后进一步发现,为了维持可接受的结晶性,4,4'-DFBP中2,4'-DFBP和4-FBP的水平应该服从一种关于其存在量值的特定关系。

[0023] 因此本发明的一个第一方面涉及一种通过使一种亲核体与4,4'-二氟二苯甲酮(4,4'-DFBP)进行反应来制备PAEK的方法,改进之处包括使用了满足以下杂质限度中的至少一项、并且优选这两项的一种4,4'-DFBP:

[0024] $[2,4'-\text{二氟二苯甲酮}] \leq 750\text{ppm}$,

[0025] $[2,4'-\text{二氟二苯甲酮}] + [4-\text{一氟二苯甲酮}] \leq 1250\text{ppm}$

[0026] 其中2,4'-二氟二苯甲酮和4-一氟二苯甲酮在4,4'-二氟二苯甲酮中的量通过液相色谱分析来确定,如以下实例中所描述的;

[0027] 其中这些表述是指:

[0028] ●该4,4'-DFBP中2,4'-DFBP的含量小于或等于750ppm,并且

[0029] ●该4,4'-DFBP中2,4'-DFBP的含量加上该4,4'-DFBP中4-FBP的含量总计小于或等于1250ppm。

[0030] 在说明书中,杂质水平在重量基础上表示,即,所涉及的杂质的重量/(4,4'-DFBP的重量+所有存在的杂质的重量),以每百万的份数或以wt.%表示。

[0031] 总体上,色谱数据是以检测器响应值(y轴)对停留时间(x轴)的一个图来表示的。这提供了一种样品的峰谱图,代表了在样品中存在的、在不同时刻自该柱中洗出的分析物。如果这些方法条件是恒定的则可以用停留时间来鉴定分析物。同样,峰的图案对于处于恒定条件下的样品而言将是恒定的并且可以鉴定分析物的复杂混合物。然而,在最现代的应用中,将GC或LC设备连接到一台质谱仪或能够鉴定峰所代表的分析物的类似检测器上。一个峰下的面积与存在的分析物的量是成比例的。通过使用数学积分函数来计算该峰的面积,可以确定原始样品中一种分析物的浓度。在最现代的系统中,使用计算机软件来绘图并对峰积分。

[0032] 在根据本发明的方法中,该4,4'-DFBP包含最多750ppm的2,4'-二氟二苯甲酮。

[0033] 优选地,该4,4'-DFBP满足以下杂质限度:

[0034] $[2,4'-\text{二氟二苯甲酮}] \leq 750\text{ppm}$ 、更优选地300ppm,并且

[0035] $[4-\text{一氟二苯甲酮}] \leq 950\text{ppm}$ 、最优选地500ppm。

[0036] 在一个优选实施方案中,该4,4'-DFBP满足以下杂质限度: $[2,4'-\text{二氟二苯甲酮}] \leq 750\text{ppm}$,并且 $[4-\text{一氟二苯甲酮}] \leq 500\text{ppm}$ 。

[0037] 在另一个优选实施方案中,该4,4'-DFBP满足以下杂质限度: $[2,4'-\text{二氟二苯甲酮}] \leq 300\text{ppm}$,并且 $[4-\text{一氟二苯甲酮}] \leq 950\text{ppm}$ 。

[0038] 在另一个优选实施方案中, $[2,4'-\text{DFBP}] \leq 750\text{ppm}$ (包括 $\leq 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50\text{ppm}$ 等, 当然包括 0ppm 、以及在如同清楚写出的所述值之间的所有值和子范围) 并且 $[4-\text{FBP}] \leq 500\text{ppm}$ (包括 $\leq 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50\text{ppm}$ 等, 当然包括 0ppm 、以及在如同所写出的所述值之间的所有值和子范围)。

[0039] 在另一个优选实施方案中, $[2,4'-\text{DFBP}] \leq 300\text{ppm}$ (包括 $\leq 250, 200, 150, 100, 50\text{ppm}$ 等, 当然包括 0ppm 、以及在如同清楚写出的所述值之间的所有值和子范围) 并且 $[4-\text{FBP}] \leq 950\text{ppm}$ (包括 $\leq 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50\text{ppm}$ 等, 当然包括 0ppm 、以及在如同清楚写出的所述值之间的所有值和子范围)。

[0040] 在另一个优选实施方案中, $[2,4'-\text{二氟二苯甲酮}] + [4-\text{一氟二苯甲酮}] \leq 1250\text{ppm}$ (包括 $\leq 1200, 1100, 1000, 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200, 100, 50\text{ppm}$ 等, 当然包括 0ppm 、以及在如同清楚写出的所述值之间的所有值和子范围)。

[0041] 在另一个优选实施方案中, $4,4'-\text{DFBP}$ 中的总氯含量 (代表氯化的有机物) 应该是 $0.075\text{wt}\%$ 或更小、优选地 $0.053\text{wt}\%$ 或更小 (包括 $0.05, 0.045, 0.040, 0.035, 0.030, 0.025, 0.020\text{wt}\%$ 或更小等等, 当然包括 $0\text{wt}\%$ 、以及在如同所写出的所述值之间的所有值和子范围), 该值表示为氯氟二苯甲酮是 $\leq 5000\text{ppm}, 3500\text{ppm}$ 或更小 (包括 $\leq 3400, 3300, 3200, 3100, 3000, 2750, 2500, 2250, 2000, 1750, 1500, 1250, 1000, 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50\text{ppm}$ 等等, 当然包括 0ppm 、以及在如同所写出的所述值之间的所有值和子范围)。氯氟二苯甲酮包含 15% 的氯元素; 所以 0.053% 的氯 = $530\text{ppm Cl} = (530/0.15)\text{ppm}$ 氯氟二苯甲酮 = 3530ppm 。

[0042] 该 $4,4'-\text{DFBP}$ 中的这种总氯含量 (代表氯化的有机物) 是通过总有机卤素分析 (TOX) (即, 通过燃烧接着进行微库仑滴定分析 (TOX)) 测定的, 如以下实例中所述。

[0043] 在一个具体实施方案中, 在根据本发明的方法中使用的 $4,4'-\text{二氟二苯甲酮}$ 可能具有 ≤ 99.9 面积%、并且甚至 < 99.9 面积% 的 GC 纯度, 因为一些杂质对 PAEK 特性不具有不利的影响。

[0044] 本发明的另一方面涉及一种满足以上描述的杂质限度、并且具体满足以下内容的 $4,4'-\text{DFBP}$:

[0045] $[2,4'-\text{二氟二苯甲酮}] \leq 750\text{ppm}$, 并且 $[2,4'-\text{二氟二苯甲酮}] + [4-\text{一氟二苯甲酮}] \leq 1250\text{ppm}$ 。

[0046] 优选地, 根据本发明的 $4,4'-\text{DFBP}$ 满足以下杂质限度:

[0047] $[2,4'-\text{二氟二苯甲酮}] \leq 750\text{ppm}$ 、更优选地 300ppm , 并且

[0048] $[4-\text{一氟二苯甲酮}] \leq 950\text{ppm}$ 、更优选地 500ppm 。

[0049] 在另一个优选实施方案中, 根据本发明的 $4,4'-\text{DFBP}$ 满足以上提及的杂质限度中的至少两项、优选地至少三项、并且更优选地满足全部。

[0050] 本发明的又一方面涉及通过以上描述的方法可获得或根据其制得的一种 PAEK 聚合物。

[0051] 在这些条件下可以观察到改进的熔体稳定性和 / 或改进的结晶性。半晶质树脂的极限力学性能与结晶性水平相关。通过 DSC 测得的熔化焓提供了对该聚合物结晶性水平的

一种简单度量。可接受的结晶性取决于该聚合物 (PEEK 不同于 PEK) 并且取决于通过其比浓粘度 (RV) 测得的聚合物分子量。本发明人已经发现,对于 PEEK 和 PEK 而言可接受的范围 (即,导致良好的机械特性的那些) 如下:对于 PEEK,可接受的熔化焓 (也描述为目标熔化焓) 是 $\geq 68.0-26.6 \times RV$ (更优选地 $\geq 69.0-26.6 \times RV$) 其中 RV 是在 H_2SO_4 中测得的比浓粘度。对于 PEK,它是 $\geq 72.0-21.0 \times RV$;更优选地 $\geq 74.0-21.0 \times RV$ 。

[0052] 因此本发明的另一方面涉及一种聚 (芳基醚酮),其中,该聚 (芳基醚酮) 具有以 J/g 计 $\geq 68.0-26.6 \times RV$ (d1/g) 的熔化热的 PEEK,其中 RV 是于 25°C 在浓 H_2SO_4 中测得的该聚合物的比浓粘度,或者其中该聚 (芳基醚酮) 是 PEK。

[0053] 熔体稳定性可以通过在不同保持时间下测得的熔体流动指数之比来测量。对这些方法的详细内容进行了进一步的描述。熔体流动比 (MFR) 优选地在 0.5 与 1.5 之间、优选在 0.5 与 1.2 之间。

[0054] 所有这些杂质 (2,4'-DFBP、4-FBP、总氯含量、氯氟二苯甲酮) 的量可以在 4,4'-DFBP 中使用实例中描述的试验方法来测量。熔化焓可以如实例中所描述的通过 DSC 来确定。所有这些测量技术都在普通技术人员的技能之内。

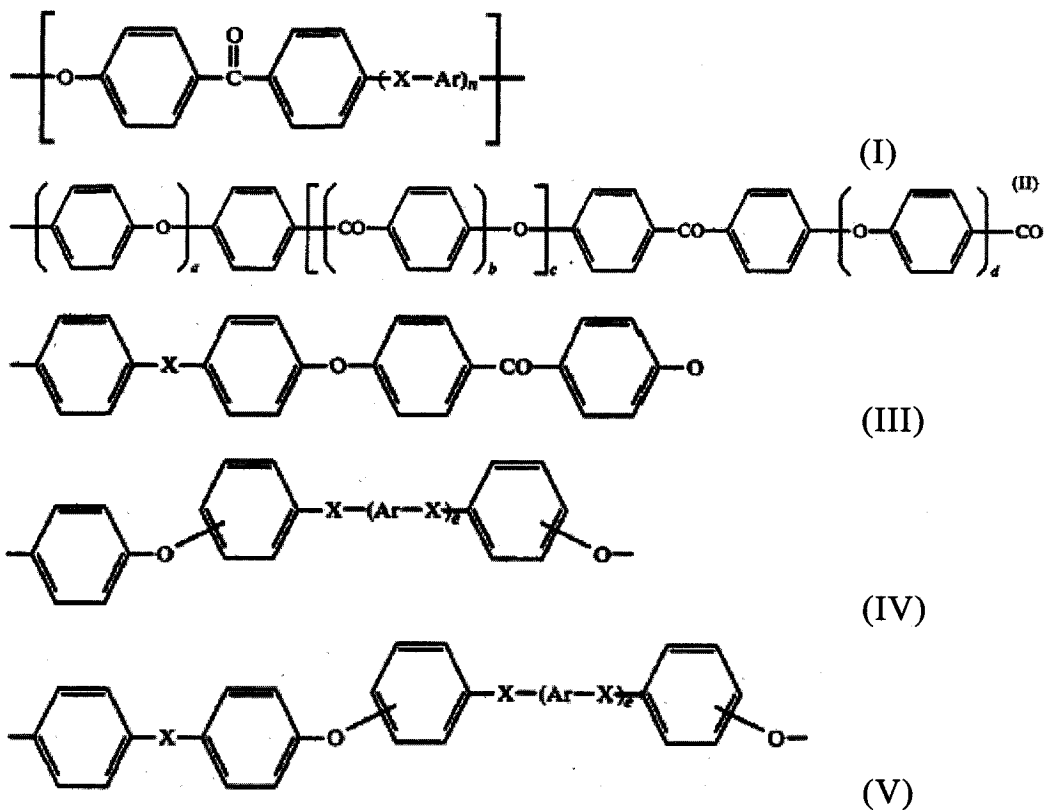
[0055] 在普通技术人员技能之内的是使用多种技术,例如像色谱法、用非溶剂洗涤、在高温下溶解在溶剂中以及低温下重结晶、任选在真空下蒸馏、离子交换等等来纯化 4,4'-DFBP 以便单独地并且共同地满足对于 2,4'-DFBP、4-FBP、总氯含量、以及氯氟二苯甲酮中所有各项的以上杂质限度。

[0056] 满足在此的杂质说明中一项或多项的 4,4'-DFBP 在聚 (芳基醚酮) (PAEK) 聚合物的制备中是特别有用的。

[0057] 如在此使用的术语“聚 (芳基醚酮)” (PAEK) 包括这样的任何聚合物:其多于 50wt% 的重复单元是包含至少一个亚芳基基团、至少一个醚基团 (-O-) 以及至少一个酮基团 [-C(=O)-] 的具有一种或多种化学式的重复单元 (R1)、并且它是使用 4,4'-DFBP 作为起始材料而制备的。

[0058] 优选地,重复单元 (R1) 是选自:

[0059]



[0060] 其中：

[0061] 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，

[0062] X 独立地是 O、C(=O)、或一个直接的键，

[0063] n 是从 0 至 3 的一个整数，

[0064] b、c、d、以及 e 是 0 或 1，

[0065] a 是从 1 至 4 的一个整数，并且

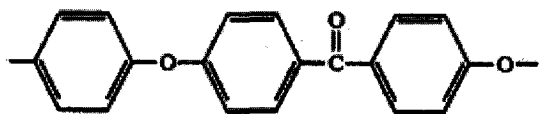
[0066] 优选地，当 b 是 1 时，d 是 0。

[0067] 更优选地，重复单元 (R1) 是选自：

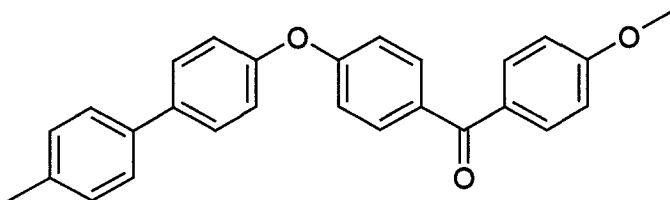
[0068]



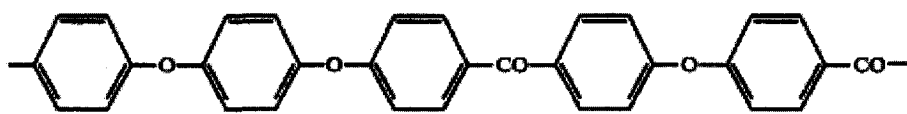
(VI)



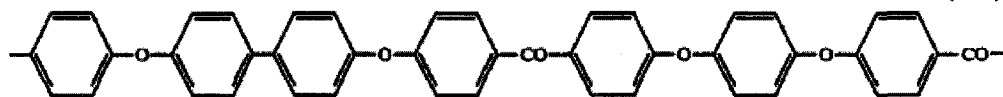
(VII)



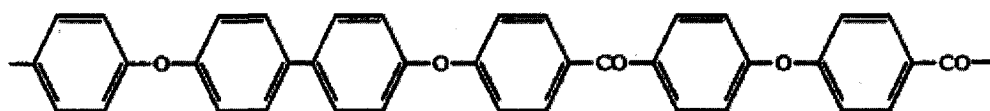
(VIII)



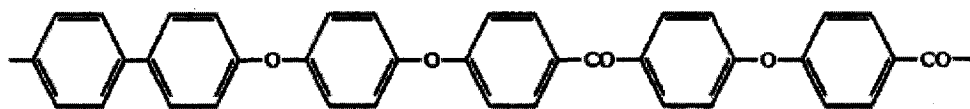
(IX)



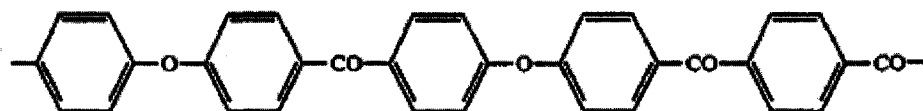
(X)



(XI)

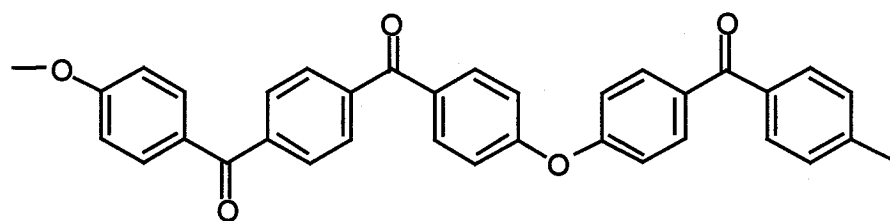


(XII)

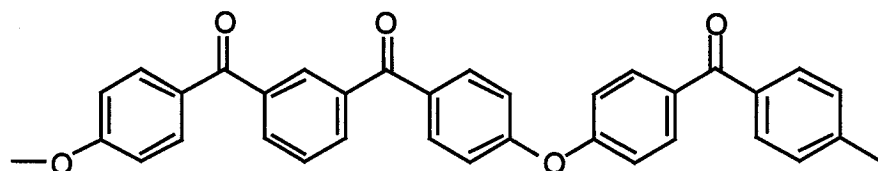


(XIII)

[0069]



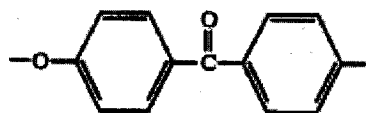
(XIV)



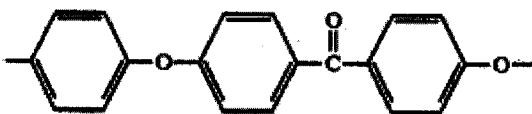
(XV)

[0070] 仍更优选地,重复单元 (R1) 是选自:

[0071]



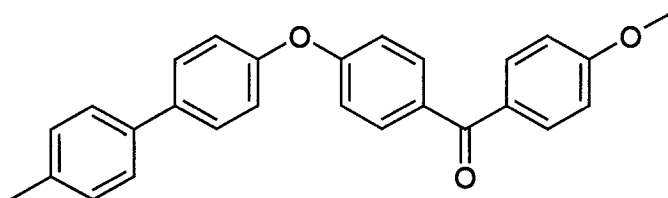
(VI)



(VII)

[0072] 以及

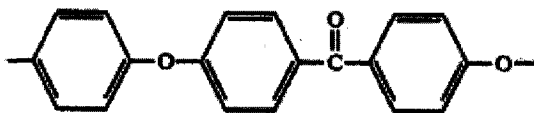
[0073]



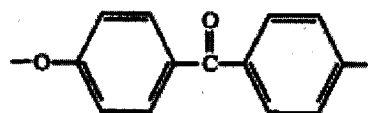
(VIII).

[0074] 最优选地,重复单元 (R1) 是:

[0075]



(VII)

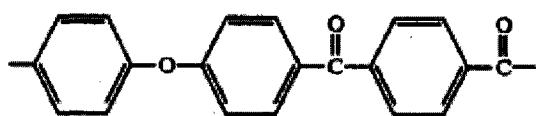


(VI)

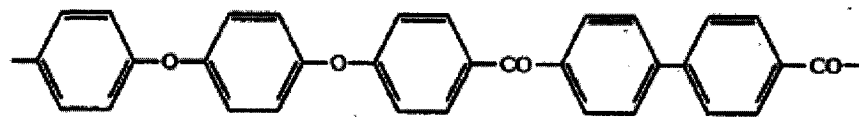
[0076] PEEK 聚合物旨在表示这样的任何聚合物:其大于 50wt% 的重复单元是具有化学式 (VII) 的重复单元 (R1)。PEK 聚合物旨在表示这样的任何聚合物:其大于 50wt% 的重复单元是具有化学式 (VI) 的重复单元 (R1)。

[0077] 该聚(芳基醚酮)可以特别地是一种均聚物,一种无规的、交替的或嵌段的共聚物。当聚(芳基醚酮)是一种共聚物时,它可以特别地包含 (i) 选自式 (VI) 至 (XV) 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 (XVI) 至 (XXV) 的重复单元 (R1) 以及不同于重复单元 (R1) 的重复单元 (R1*):

[0078]



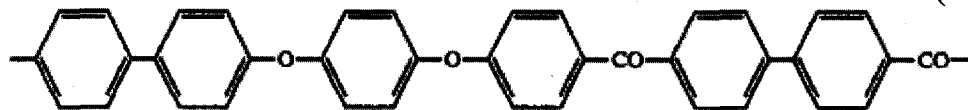
(XVI)



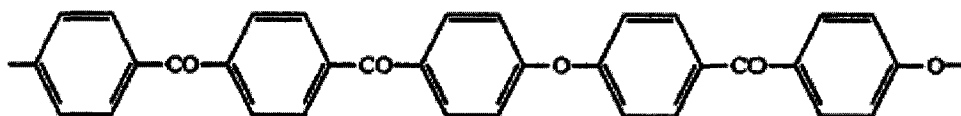
(XVII)



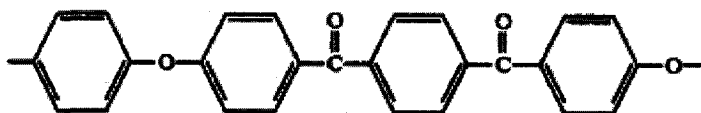
(XVIII)



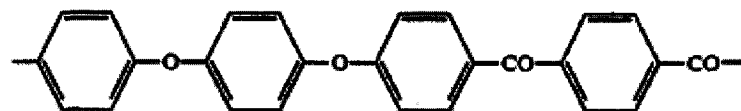
(XIX)



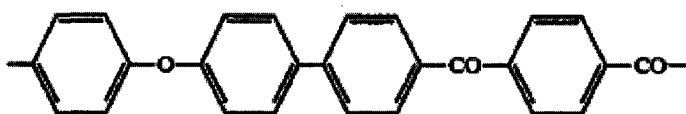
(XX)



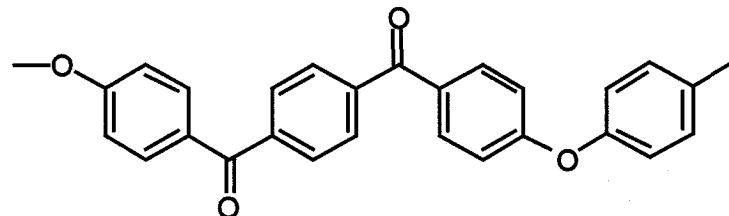
(XXI)



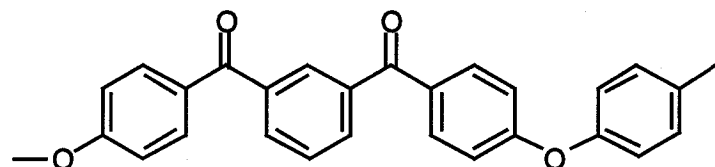
(XXII)



(XXIII)



(XXIV)



(XXV)

[0079] 优选地,聚(芳基醚酮)的大于 70wt%、更优选地大于 85wt% 的重复单元是重复单元 (R1)。还更优选地,聚(芳基醚酮)的基本上所有重复单元都是重复单元 (R1)。最优选地,聚(芳基醚酮)的所有重复单元都是重复单元 (R1)。

[0080] 根据本发明的 PAEK 是一种半晶质的 PAEK、优选地是半晶质的 PEEK。半晶质 PAEK 旨在表示具有结晶的分子结构的区域的特征、并且还具有非晶相区域的一种 PAEK。与完全非晶相的 PAEK 不同,半晶质 PAEK 一般具有一个熔点。非常经常地,检查到了熔点的存在并且该熔点的值是通过差示扫描热量法来测量的,例如在实例中所报告的。熔点有利地是通

过热流量曲线上的某种构建过程来确定的；在峰的任一边的拐点处与峰相切的两条线的交点定义了峰值温度，即熔点。根据本发明，该半晶质 PAEK 具有的熔点有利地大于 150℃、优选地大于 250℃、更优选大于 300℃并且还更优选大于 325℃。

[0081] 使用本发明的 4,4'-DFBP 制得的一种特别优选的 PAEK 聚合物是具有化学式为 (VII) 的重复单元 (R1) 的一种均聚物，即该聚（芳基醚酮）的所有重复单元都是具有化学式 (VII) 的重复单元 (R1) 的一种聚合物。

[0082] 这种 PEEK 均聚物优选地具有在 0.50 与 1.40 之间、更优选地在 0.60 与 1.30 之间的 RV，并且可以使用例如本发明的 4,4'-DFBP 以及对氢醌来制造。使用实例中详述的 DSC 条件，对于这种 PEEK 以 J/g 计的目标熔化热优选是 $\geq 68.0 - 26.6 \times RV$ (d1/g)，其中 RV 是于 25℃ 在浓 H₂SO₄ 中测得的该聚合物的比浓粘度，如在实例中详述的。

[0083] 美国专利号 3,953,400、3,956,240、3,928,295 和 4,176,222 以及 RE 34085（将这些全部通过引用结合在此）也披露了 PAEK 树脂以及用于其制备的方法。如以上指出的，PAEK 聚合物总体上是通过芳香族的亲核取代来制备的。例如，可以将一种双酚用一种碱如 NaOH、Na₂CO₃ 或 K₂CO₃ 来去质子，并且生成的双酚盐接着可以与例如一种二卤二苯甲酮（尤其是 4,4'-DFBP）通过亲核取代进行反应，其中该二卤二苯甲酮的卤素原子（尤其是 4,4'-二氟二苯甲酮（4,4'-DFBP）的氟原子）作为离去基团起作用。

[0084] 此类 PAEK 反应典型地是在一种溶剂中进行，该溶剂通常是、或者通常包含二苯砜。但是，可以使用其他溶剂：二苯甲酮、二苯并噻吩二氧化物等等。

[0085] 在根据本发明的方法中，通过使一种亲核体与满足了之前详述的一项或多项杂质限度的一种 4,4'-DFBP 进行反应而制备了一种半晶质 PAEK。

[0086] 在根据本发明的方法中，可以使用不同的亲核体。在本发明中使用的亲核体优选地选自下组，其组成为：对氢醌（常称为“氢醌”）、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)苯以及它们的混合物。更优选地，它是对氢醌。在根据本发明的方法中，该亲核体与 4,4'-二氟二苯甲酮的反应有利地通过在一种溶剂中的芳香族亲核取代而发生。该溶剂优选地包括满足了一项或多项在下文的实施方案 (D) 中指定的杂质限度的二苯砜。

[0087] 实施方案 (D)

[0088] 在本发明的一个优选实施方案 (D) 中，用于制备一种半晶质聚（芳基醚酮）的方法是这样一种方法：通过使一种亲核体与一种 4,4'-二氟二苯甲酮在一种溶剂中经由芳香族亲核取代来进行反应，其中所述二苯砜满足以下杂质限度中的至少一项：

[0089]

单甲基二苯砜含量（所有异构体总和）	小于 0.2 面积%
一氯二苯砜含量（所有异构体总和）	小于 0.08 面积%
钠含量	小于 55ppm
钾含量	小于 15ppm
铁含量	小于 5ppm
残余酸度含量	小于 2.0 μ eq/g
二苯硫醚含量	小于 2.0wt%
25℃下在 20wt% 丙酮溶液中的 APHA	小于 50
总的氯含量	小于 120ppm

[0090] 其中 ppm 和 wt% 是基于二苯砜的总重量并且面积%代表所涉及的杂质的 GC 峰面

积占该二苯砜的所有 GC 峰的总面积的比率。

[0091] 二苯砜中的残余酸度含量是如下确定的。将大致 3g 的二苯砜样品称重到最接近 0.1mg, 并且加入一个空的玻璃滴定容器中。添加 55ml 高纯度的二氯甲烷, 接着向同一滴定容器中添加 5.00ml 等分部份的掺加溶液, 该掺加溶液每升包含六滴的 37% 盐酸。然后将该容器连接到包含滴定管尖端、pH 电极、以及磁搅拌器的滴定计池组件中。然后将该容器用不含二氧化碳的氮气吹扫 5-7 分钟。在持续氮气吹扫的同时, 用 1 : 12 的甲醇 : 甲苯中 0.025N 氢氧化四丁基铵来滴定该容器内含物, 并且测量达到强酸终点所要求的滴定剂体积。使用这些相同参数进行一个空白滴定, 除了省略该样品之外。使用以下方程来计算结果 :

[0092] 酸度 = $((VS1 - VB1) * N * 100000) / W$, 单位是微当量 / 克样品

[0093] 其中 VS1 是在滴定样品溶液时达到强酸 / 碱等效点所要求的滴定剂的量 (以 ml 计) 并且 VB1 是在仅滴定空白溶液时达到强酸 / 碱等效点所要求的滴定剂的量 (以 ml 计), W 是样品重量, 并且 N 是该氢氧化四丁基铵滴定剂的当量浓度。如果酸度是负值, 则该样品包含碱性物种。

[0094] 二苯砜中钠、钾和铁的含量可以如下进行确定。通过该样品的灰化、之后通过电感耦合等离子体原子发射光谱而测量元素浓度来测量二苯砜中钠、钾和铁的浓度。用分析天平将近似 3g 的二苯砜样品称到铂坩埚中。对每个样品加入两滴浓缩的痕量金属等级的硫酸并将这些坩埚放在设定为 250°C 的马弗炉中。在该二苯砜蒸发之后, 将炉温升高至 525°C 持续 1 小时以便去除任何有机残余物。通过向坩埚中加入 1ml 的浓盐酸来溶解金属性残余物并在 50°C 下加温以溶解灰分。在加入 5ml 去离子水并且额外加温之后, 将坩埚内含物定量地转移到一个 25ml 的容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度并充分混合。然后对抗由确认的钠、钾、和铁标准溶液通过 ICP-AES 对这些稀释的溶液进行分析。在以下波长下监测感兴趣的元素的发射 : 钠 : 589.592nm ; 钾 : 766.490nm 并且铁 : 238.204nm。用于该分析的等离子体条件是 : 等离子体输入功率 : 1300 瓦, 等离子体氩气流速 : 15 升 / 分钟, 辅助氩气流速 : 0.5 升 / 分钟, 喷雾器流速 : 1.2 升 / 分钟, 并且样品流速 : 1.5 毫升 / 分钟。通过该 ICP 操作软件由这些元素发射线强度来计算这些样品中的元素浓度。

[0095] 二苯砜中的总氯含量可以如下进行确定。使用镊子, 将一个干净的干的燃烧皿放在一个微量天平上, 并将该天平归零。称量 1mg 的二苯砜样品加入该器皿中并将重量报告至 0.001mg。将该燃烧皿以及样品放在一台 Thermo Electron Corporation ECS 1200 卤素分析仪的引入端口, 并将该端口盖住。将样品重量输入该仪器计算机的样品重量区域。然后启动样品分析循环。样品在氩气与氧气的混合物中被烧掉并且这些燃烧产物被该燃烧气体流带入一个滴定池中。由这种燃烧产生的氯化氢被吸收到来自该气体流的池溶液中、并且用银离子来电量地滴定。滴定结束时显示总氯含量。

[0096] 二苯砜中的二苯硫醚含量可以如下面解释的通过液相色谱来确定。HPLC 分析在一台 Waters Alliance 2795 LC 仪器中使用 Supelco Discovery HS F5 25cm x 4.6mm 柱进行。分析条件为 :

[0097] 流动相 : 乙腈 / 去离子水。

[0098] 梯度 : 60/40 乙腈 / 水持续 5 分钟, 在另外 10 分钟内增大至 100% 乙腈、在 100% 乙腈下持续 5 分钟

[0099] 流速 :1ml/ 分钟

[0100] 注入体积 :10 μ l

[0101] 检测 :254nm 的 UV

[0102] 通过将 0.2g DPS 溶解在 10g 乙腈中来制备样品。使用一种低浓度的二苯硫醚作为外部校准标准物（可商购）来确定二苯硫醚的浓度。DPS 的保留时间典型地为 6.2 分钟并且二苯硫醚的保留时间典型地为 10.7 分钟。通过二苯硫醚峰 /DPS 加杂质的总峰面积来估算该 DPS 样品中的二苯硫醚浓度。

[0103] 二苯砷中的一氯二苯砷和单甲基二苯砷含量可以如下面解释的通过气相色谱来确定。GC 分析在一台 HP5890 系列 11 气相色谱仪上使用 Restek RTx-5MS 的 15m x 0.25mm 内径 x 0.25 μ m 薄膜厚度的柱来进行。使用以下 GC 条件：

[0104] 氦气流速 :1ml/ 分钟，

[0105] 注射器温度 :250 $^{\circ}$ C

[0106] FID 温度 :250 $^{\circ}$ C

[0107] 烘箱温度程序 :100 $^{\circ}$ C 保持 1 分钟, 30 $^{\circ}$ C / 分钟至 250 $^{\circ}$ C, 保持 1 分钟

[0108] 总运行时间 :14 分钟

[0109] 注入体积 :1 μ l

[0110] 分流 40 : 1

[0111] 通过将 0.2g DPS 溶解在 5ml 丙酮中来制备样品。单甲基二苯砷异构体的 GC 保留时间典型地为 8.0 和 8.1 分钟并且对于一氯二苯砷是 8.2 分钟。这些杂质的身份通过对相同溶液进行 GCMS 来确定。杂质浓度引述为面积%，由 GC FID 峰面积来计算。当存在几种异构体时，该 浓度包括这些异构体的总和。

[0112] 丙酮中 DPS 的颜色 (APHA) 可以如下进行确定。在 25 $^{\circ}$ C 将 20g 二苯砷溶解在 80g 丙酮中。所用的丙酮包含小于 0.5wt% 的水。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。所用的空白为蒸馏水。

[0113] 在根据本发明的实施方案 (D) 的方法中，所述二苯砷优选地满足对于单甲基二苯砷、一氯二苯砷以及残余酸度的杂质限度。

[0114] 另外地或者替代地，在根据本发明的实施方案 (D) 的方法中，所述二苯砷优选地满足对于钠、铁、二苯硫醚、以及 25 $^{\circ}$ C 下在 20wt% 丙酮溶液中的 APHA 的杂质限度。

[0115] 在根据本发明的实施方案 (D) 的方法，当满足如上列举的所有这些杂质限度时获得了优异的结果。

[0116] 在根据本发明的方法中，该亲核体与 4,4' - 二氟二苯甲酮的反应有利地在碱金属碳酸盐的存在下通过芳香族亲核取代而发生，通常是在一种惰性气氛下并且通常在接近该聚合物熔点的温度下。该碱金属碳酸盐优选地包括具有某一粒度分布的颗粒碳酸钠，如在下面的实施方案 (E) 中限定的。

[0117] 实施方案 (E)

[0118] 在本发明的一个优选实施方案 (E) 中，用于制备一种半晶质聚（芳基醚酮）的方法是这样一种方法：通过使一种亲核体与一种 4,4' - 二氟二苯甲酮在颗粒碳酸钠的存在下经由芳香族亲核取代来进行反应，其中，该 4,4' - 二氟二苯甲酮满足如上详述的一项或

多项杂质限度,并且所述颗粒碳酸钠具有如下的粒度分布:

[0119] $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$ 并且 $D_{90} \leq 250 \mu\text{m}$ 并且 $D_{99.5} \leq 710 \mu\text{m}$ 。

[0120] 如在此使用的,表示为 $D_{xx} \leq Y \mu\text{m}$ 的碳酸钠粒度分布是指直径小于或等于 $Y \mu\text{m}$ 的碳酸钠颗粒在样品中按重量计的百分比 ($xx\%$)。

[0121] 一方面,根据实施方案 (E),避免了“太细”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的产品以及难以控制的合成反应动力学。对此,本申请人发现具有 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$ 的 Na_2CO_3 是有益的。

[0122] 另一方面,根据实施方案 (E),还要避免包含某个量值的“大的”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减慢聚合速率、或者要求使用不希望的高量值的 K_2CO_3 或其他更高级的碱金属碳酸盐(以固定的 Na_2CO_3 量);包含某一量值的“大的”颗粒、尤其是“非常大的”颗粒的 Na_2CO_3 也可以导致具有差的运动稠度的聚合反应。对此,本申请人发现具有 $D_{90} \leq 250 \mu\text{m}$ 以及具有 $D_{99.5} \leq 710 \mu\text{m}$ 的 Na_2CO_3 也是有益的。

[0123] 根据实施方案 (E) 使用颗粒碳酸钠提供了几项益处,包括:能够在不存在与水形成共沸混合物的共溶剂(如对二甲苯)时简单地合成 PAEK、并且由此制备不具有痕量残余共溶剂(此类共溶剂如对二甲苯一般是毒性的)的 PAEK。在 PAEK 树脂的合成中与水形成共沸混合物的共溶剂是本领域普通技术人员已知的、并且除了对二甲苯之外还包括氯苯、甲苯等等。根据实施方案 (E) 使用颗粒碳酸钠还使之有可能制造出更低颜色的、更白的 PAEK 树脂。根据实施方案 (E) 使用颗粒碳酸钠还有益地产生了改进的运动稠度。

[0124] 优选地,根据实施方案 (E) 的这些碳酸钠颗粒的 $D_{99.5}$ 为最多 $630 \mu\text{m}$;更优选地它是最多 $500 \mu\text{m}$;还更优选地它是最多 $425 \mu\text{m}$;最优选地它是最多 $355 \mu\text{m}$ 。

[0125] 优选地,根据实施方案 (E) 的这些碳酸钠颗粒的 D_{90} 为至少 $63 \mu\text{m}$;更优选地它是至少 $90 \mu\text{m}$;还更优选地它是至少 $112 \mu\text{m}$ 。

[0126] 优选地,根据实施方案 (E) 的这些碳酸钠颗粒的 D_{90} 为最多 $212 \mu\text{m}$;更优选地它是最多 $180 \mu\text{m}$;还更优选地它是最多 $150 \mu\text{m}$ 。

[0127] 在实施方案 (E) 的某些优选的子实施方案中,该碳酸钠具有以下粒度分布:

[0128] $-D_{99.5} \leq 630 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 、并且 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$;或

[0129] $-D_{99.5} \leq 500 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 、并且 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$;或

[0130] $-D_{99.5} \leq 425 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 、并且 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$;或

[0131] $-D_{99.5} \leq 630 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 180 \mu\text{m}$ 、并且 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$;或

[0132] $-D_{99.5} \leq 500 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 180 \mu\text{m}$ 、并且 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$;或

[0133] $-D_{99.5} \leq 425 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 180 \mu\text{m}$ 、并且 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$;或

[0134] $-D_{99.5} \leq 630 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 、并且 $D_{90} \geq 63 \mu\text{m}$;或

[0135] $-D_{99.5} \leq 500 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 、并且 $D_{90} \geq 63 \mu\text{m}$;或

[0136] $-D_{99.5} \leq 425 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 、并且 $D_{90} \geq 63 \mu\text{m}$;或

[0137] $-D_{99.5} \leq 630 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 、并且 $D_{90} \geq 90 \mu\text{m}$;或

[0138] $-D_{99.5} \leq 500 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 、并且 $D_{90} \geq 90 \mu\text{m}$;或

[0139] $-D_{99.5} \leq 425 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 212 \mu\text{m}$ 、并且 $D_{90} \geq 90 \mu\text{m}$ 。

[0140] 根据实施方案 (E) 的碳酸钠的粒度分布可以通过机械筛分来确定。这种方法由于

其简单性、宽泛的可得性、以及优异的可重复性而受到青睐。机械筛分总体上是基于在一系列重叠的筛子上对这些不同部分的机械分离。这种分析可以部分地或完全地根据 ASTM E 359-00 (2005 重审版)^{ε1} 进行, 将其全部内容通过引用结合在此。ASTM E 359-00 (2005 重审版)^{ε1} 涉及确切地在碳酸钠上进行的测量, 值得注意地是筛分析。该粒度分布有利地是用一种自动机械式筛分装置来测定的, 如 Ro-Tap RX-29 摇筛机 (如 W. S. Tyler Company 出售的)。安装在该摇筛机上的这些筛有利的是符合标准 ISO 3310-1 或 ASTM E-11, 优选符合具有方筛孔的金属丝不锈钢圆形筛, 其中金属以 200mm 的直径安装。有利的是定期使用一种参照粉末对该装置及其筛子进行检查; 控制频率应该令人希望地尽可能地高以便及早检测任何偏差, 如对于受损的筛孔有可能产生的。典型地, 它是如下进行的: 将这些筛子按从开口筛目上到下递减的顺序进行重叠并组装; 用分析天平对有待研究的粉末的固定重量值进行称重并且将其放在最宽的筛子的顶部; 通过摇动该筛分机器, 将该粉末材料传输通过这些不同的筛子; 将这个筛分操作运行固定的时间; 用分析天平对这些筛子上的残余物称重并将其算术地与材料的初始重量相关联。值得注意地 D_{90} 和 $D_{99.5}$ 值可以由残余重量计算出。这种计算一般是如下进行:

[0141] 1) 计算每个筛子上残留的试验样品的重量百分比。

[0142] 2) 表示出穿过各个筛子的重量百分比并进行累计。

[0143] 可以将这些结果显示在一个图上, 其中 Y 坐标代表一个特定筛子上残留的累积重量百分比。X 坐标对应于筛子尺寸。一个特定筛子的 Y 值可以如下计算: 用该筛子上残留的颗粒重量加上它上面的所有更大筛子上残留的颗粒重量并用这个总和除以该样品的总重量。

[0144] 这些筛子可以是具有 200mm 直径的 ISO 3310-1 或 ASTM E-11 试验筛子, 值得注意地由 LAVAL LAB Inc 出售。适当的某一组筛子由八个具有 200mm 直径、具有以下开口尺寸或 ASTM 开孔名称的 ISO 3310-1 或 ASTM E-11 试验筛子构成: 1000 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)。

[0145] 在该筛分分析结束时, 可以计算出在各个筛网上获取的重量分数。因此尺寸为 x_i 的 i 号筛上的分量 ϕ_i 为:

$$[0146] \quad \phi_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

[0147] 其中 w_i 是在 i 号筛样品重量上收集的粉末的重量

[0148] 因此尺寸 x_t 以下的百分比 P_t 定义为:

$$[0149] \quad P_t = \sum_{i=1}^{t-1} \phi_i$$

[0150] 要得到累积的曲线, 可以将尺寸 x_t 以下的百分比 P_t 对比 x_t 绘制成曲线图。该曲线可以通过在各个点中考虑以下斜率来建立:

$$[0151] \quad \left(\frac{dP}{dx} \right)_{x=x_t} = \frac{\phi_t}{x_{t+1} - x_t}$$

[0152] 3) 测定 D_z 值 ($0 < z < 100$), 例如测定 D_{90} 和 $D_{99.5}$ 。

[0153] D_z 定义为对于 $P = z/100$ (即该样品的 z wt% 位于尺寸 D_z 以下) 的曲线的横坐标。

[0154] D_{90} 定义为对于 $P = 0.90$ (即该样品的 90wt% 位于尺寸 D_{90} 以下) 的曲线的横坐标。

[0155] $D_{99.5}$ 定义为对于 $P = 0.995$ (即该样品的 99.5wt% 位于尺寸 $D_{99.5}$ 以下) 的曲线的横坐标。

[0156] 用于测量颗粒 Na_2CO_3 的粒度分布、特别是 D_{90} 和 $D_{99.5}$ 的示例性方法

[0157] 装置：

[0158] - 能够将水平面内的组合移动以及沿着垂直轴上的振动传递给一堆重叠筛子的机械筛分装置 (所用装置：R0-TAP RX-29Model 或等效物，每分钟 278 次水平旋转以及 150 次敲打)

[0159] - 多个系列的圆形筛子，具有方筛孔的金属丝不锈钢，金属以直径 200mm 安装，符合 NF ISO 3310-1 标准并且使用参照粉末定期检查。

[0160] 筛子按开口筛目递减的顺序重叠 (尺寸以 μm 计)：1000 μm 、500 μm 、250 μm 、180 μm 、125 μm 、90 μm 、63 μm 以及 45 μm 。

[0161] - 分析天平，精确度 0.01g。

[0162] 方法：

[0163] - 试验样品：70g 粉末，称重到 0.01g。

[0164] - 转移这堆筛子上的试验样品并将其放在该装置中

[0165] - 筛分 15 分钟。

[0166] - 称重各个筛子的含量，至 0.01g。

[0167] 计算：

[0168] 计算每个筛子上残留的试验样品的重量百分比。

[0169] 表示出穿过各个筛子的重量百分比并进行累计。

[0170] 通过图形内插来确定相对于 90% 以及 99.5% 累积重量百分比 (D_{90} , $D_{99.5}$) 的筛目开口。

[0171] 根据实施方案 (E) 使用的碳酸钠的粒度分布有利的是在这样一种样品上测定的：该样品代表了在所述方法中使用的全部碳酸钠。为了实现适当的取样，普通技术人员将有利地依赖于所有以下那些取样建议：它是常识的一部分并且在不同的百科全书中广泛地进行了描述，包括但不限于“Sampling”，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，所以优选将使用适合于储存的自由流动粉末的取样程序。

[0172] 碳酸钠是广泛可商购的，或者以致密碳酸钠或者以轻质碳酸钠的形式。轻质碳酸钠、也称为轻质苏打灰，如根据 ISO 903 标准测量的，总体上具有在 0.48kg/dm³ 与 0.65kg/dm³ 之间的自由流动的密度。致密碳酸钠、常称为致密苏打灰，如根据 ISO 903 标准测量的，总体上具有从 0.90kg/dm³ 到 1.20kg/dm³ 的自由流动的密度。总体上，这些可商购的致密碳酸钠或可商购的轻质碳酸钠均不具有实施方案 (E) 所要求的粒度分布。而且，如下面将解释的，寻求获得一种具有适当粒度要求的碳酸钠的普通技术人员很容易得到它。

[0173] 具有本实施方案 (E) 所要求的粒度分布的致密碳酸钠值得注意地可以通过对所

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

[0174] 具有实施方案 (E) 所要求的粒度分布的轻质碳酸钠也可以通过对粒度分布不符合实施方案 (E) 的轻质碳酸钠进行适当研磨和 / 或筛分来得到。然而,就轻质碳酸钠而言,不含任何研磨步骤的方法是优选的;此类方法可以包括或不包括一个筛分步骤。用于获得粒度分布不符合实施方案 (E) 的轻质碳酸钠的一种特别优选的方法包括在以下详细列出的不同批次的一个或多个等级的可商购轻质碳酸钠之中选择所述轻质碳酸钠。本申请人确定了来自不同来源的众多批次的可商购的(未研磨的)轻质碳酸钠的粒度分布,并且观察到在所有这些批次之中没有一种具有低于 $45\text{ }\mu\text{m}$ 的 D_{90} ;事实上,它们的 D_{90} 的通常范围经常是从约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $250\text{ }\mu\text{m}$,即,这些批次通常符合根据本发明的实施方案 (E) 对于 D_{90} 所列出的要求。关于这些可商购的轻质碳酸钠的 $D_{99.5}$,本申请人出人意料地观察到,它从一个批次到另一个批次的可变性是非常高的,包括在考虑以较短的时间间隔由同一制造商在相同工厂中生产的这些批次;由此明智地推论出,这种可变性可以就其自身利益加以利用,因为在所生产的这些批次之中,某些具有适当的粒度要求,而同一商品级的某些其他批次具有高于 $710\text{ }\mu\text{m}$ 的 $D_{99.5}$ 、不符合本发明的实施方案 (E)。在所测试的碳酸钠之中,值得注意地在 Dombasle 或 Rosignano 工厂中生产的 SODASOLVAY®L 碳酸钠是特别有吸引力的,因为这一商品级的相当高的部分是由符合本发明的批次所形成的;因此,本申请人可以非常容易地识别出适合于根据本发明的实施方案 (E) 使用的适当批次。

[0175] 由满足实施方案 (E) 的要求的碳酸钠粉末的使用而产生的一个重要的且出人意外的益处是它允许人们限制有待在 PAEK 的制备中使用的碳酸钾、以及更概括地说是任何其他更高级碱金属碳酸盐的量。作为除碳酸钾之外的更高级的碱金属碳酸盐,特别地可以提及碳酸铷和碳酸铯。

[0176] 因此,根据实施方案 (E),A/Na 的摩尔比(其中 A 代表 K、Cs 或 Rb 或它们的任何组合)可以是最多 0.050mol A/mol Na 、优选地最多 0.020mol A/mol Na 、并且更优选地最多 0.010mol A/mol Na 。在一个尤其出人意料的具体子实施方案中,A/Na 的摩尔比等于 0(即,该亲核取代在不存在 K、Cs 和 Rb 时发生)。在另一个子实施方案中,A/Na 的摩尔比尽管被维持在低水平(例如,符合以上列出的具体上限)是高于 0、优选为至少 0.001mol A/mol Na 、更优选至少 0.002mol A/mol Na 并且还更优选地至少 0.003mol A/mol Na 。不像该碳酸钠的粒度分布,碳酸钾(当存在时)的粒度分布是不重要的,但当使用一种非常精细研磨的碳酸钾时可能观察到就聚合动力学而言稍有另外的改进。

[0177] 在实施方案 (E) 的一个具体的子实施方案中,该用于制备聚(芳基醚酮)的方法进一步满足根据之前描述的实施方案 (D) 得到满足的技术限制。

[0178] 实例

[0179] 分析方法

[0180] DSC 条件

[0181] DSC 测量是根据 ASTM D3418-03、E1356-03、E793-06、E794-06 在 TA 仪器 DSC 2920 上以氮气作为载气 (99.998% 的纯度, 50ml/min) 来进行的。温度和热流量校准使用铟进行。样品尺寸为 5 至 7mg。重量记录为 $\pm 0.01\text{mg}$ 。

[0182] 加热周期为：

[0183] 第 1 个加热周期：以 $20.00^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 50.00°C 至 380.00°C ，在 380.00°C 下等温 1min。

[0184] 第 1 个冷却周期：以 $20.00^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 380.00°C 至 50.00°C ，等温 1min。

[0185] 第 2 个加热周期：以 $20.00^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 50.00°C 至 380.00°C ，在 380.00°C 等温 1min。

[0186] 对第 2 次加热扫描测定熔化焓。PEEK 的融化选取为在从 220°C 延伸至高于最后吸热的一个温度（典型地 370°C - 380°C ）的一条线性基线以上的面积。

[0187] 熔体流动指数测量条件

[0188] 熔体流动指数是根据 ASTM D1238-04 在 400°C 以 2.16kg 荷载来测量的。模口具有以下尺寸：2.0955mm 直径以及 8.000mm 长度。使用了 3g 干聚合物（在 170°C 下干燥了 4 小时）的加料。 MF_{10} 是在将聚合物于机筒中保持 10 分钟后测得的熔体流动指数。 MF_{30} 是在相同条件下但是在将聚合物于 400°C 下在机筒中保持 30 分钟后测得的熔体流动指数。MFR（熔体流动比）是 $\text{MF}_{30}/\text{MF}_{10}$ 之比并且反映了该聚合物的稳定性。 $\text{MFR} < 1$ 表示粘度随着时间的增大。

[0189] RV 测量条件

[0190] 比浓粘度 (RV) 是根据 ASTM D2857-95(2007) 于 25°C 在浓硫酸 (1wt. % /vol) 中测量的。粘度计管是编号 50 的 Cannon Fenske。所用的溶液是通过将 $1.0000 \pm 0.0004\text{g}$ 树脂溶解在 $100\text{ml} \pm 0.3\text{ml}$ 浓硫酸 (95% - 98%，密度 = 1.84) 中而制备的。以 g/dl 计的浓度 C 等于聚合物重量 (g) 除以体积 (dl) ($100\text{ml} = 1\text{dl}$)。为了促进这种溶解，使用了研磨过的粉末（近似平均粒度 200-600 μm ）。将该样品在室温下溶解（不加热）。

[0191] 将溶液在使用前于玻璃料（中级孔隙率）上过滤。按如下计算 RV：

[0192]

$$RV = \frac{t_{\text{溶液}} - t_{\text{溶剂}}}{t_{\text{溶剂}} * C}$$

[0193] 其中， $t_{\text{溶液}}$ 和 $t_{\text{溶剂}}$ 是分别对该溶液和空白溶剂测得的流出时间。对于流出时间使用了至少 3 次测量结果的平均值。在这些条件下，流出时间应该长于 200s 并且不对动能进行校正。

[0194] 因为在浓硫酸中可能发生该聚合物的磺化反应，所以必须在溶液制备后 3 小时内对该溶液的流出时间进行测量。

[0195] 通过液相色谱分析来确定 4,4' - 二氟二苯甲酮中的 2,4' -DFBP 和 4- 一氟二苯甲酮

[0196] HPLC 方法在一台 Agilent 1100 LC 仪器上使用 Supelco Discovery HS F5 的 $5\mu\text{m}$ 、25cm x 4.6mm 的柱进行。分析条件为：

[0197] 流动相：乙腈 / 去离子水

[0198] 梯度：60/40 乙腈 / 水持续 5 分钟，在另外 10 分钟内增大至 100% 乙腈。

[0199] 流速：1ml / 分钟

[0200] 检测 :UV 254nm

[0201] 温度 :50℃

[0202] 注入体积 :5 μ l

[0203] 通过将约 0.01g 的 4,4'-DFBP 溶解在 100ml 丙酮中来制备样品。

[0204] 2,4'-二氟二苯甲酮和 4-一氟二苯甲酮在 4,4'-二氟二苯甲酮中的量值是通过用这些可商购化合物的具有不同浓度的三个外部标准物来产生一条校准曲线进行校准而确定的。

[0205] 2,4'-DFBP 的保留时间为约 7.4 分钟,并且对于 4-一氟二苯甲酮为 7.1 分钟。4,4'-DFBP 的保留时间为约 7.7 分钟。

[0206] 结果以份 / 百万的这两种杂质来表示。

[0207] 通过气相色谱法确定 4,4'-二氟二苯甲酮的纯度并且通过气相色谱法确定 4,4'-二氟二苯甲酮中氯氟二苯甲酮的纯度

[0208] 气相色谱分析在一台 Agilent HP6890 Gas Chromatograph 上使用一个 HP 柱 (HP-5, 15m x 0.25mm 直径, 0.25 微米薄膜厚度) 来进行, 并且运行条件为 :

[0209] 注射器温度 :290℃

[0210] 检测器温度 (FID) :300℃

[0211] 烘干斜坡 :60℃ 保持 1 分钟, 然后以 30℃ / 分钟至 325℃; 在 325℃ 下保持 5 分钟。

[0212] 分流比 :60 : 1

[0213] 注入体积 :0.2 μ l

[0214] 载气流速 (氦气) :1ml / 分钟

[0215] 通过将 150mg 4,4'-二氟二苯甲酮溶解在 5ml 丙酮中来制备样品。

[0216] 4,4'-二氟二苯甲酮的 GC 保留时间在 5.7 分钟左右并且对于单 -Cl, F- 二苯甲酮是约 7.0 分钟。

[0217] 4,4'-DFBP 纯度引述为面积%, 由面积%表格中的 GC 峰面积来计算。氯氟二苯甲酮杂质峰通过 GCMS 分析来鉴定并且它们的量值由其 GC 峰面积来估算, 通过使用可商购化合物的外部标准物并且假定异构体具有相同的响应因子。

[0218] 4,4'-二氟二苯甲酮中氯含量的确定

[0219] 使用镊子, 将一个干净的干的燃烧皿放在一个微量天平上, 并将该天平归零。称量 1mg 的 4,4'-二氟二苯甲酮样品加入该舟皿中并将重量报告至 0.001mg。将该燃烧皿以及样品放在一台 Thermo Electron Corporation ECS 1200 卤素分析仪的引入端口, 并将该端口盖住。将样品重量输入该仪器计算机的样品重量区域。然后启动样品分析循环。样品在氩气与氧气的混合物中被烧掉并且这些燃烧产物被该燃烧气体流带入一个滴定池中。由这种燃烧产生的氯化氢被吸收到来自该气体流的池溶液中、并且用银离子来电量地滴定。滴定结束时显示总氯含量。

[0220] 本发明将通过以下非限制性的实例进一步说明。除非另有说明, 在这些实例中量值表示为按重量计的百分比。

[0221] 实例 1

[0222] 在一个 500ml 的 4 颈反应烧瓶中, 该烧瓶装配有搅拌器、N₂ 进气探管、带有一个插入反应介质中的热电偶的克莱森接头、以及带有冷凝器和干冰阱的一个迪安 - 斯达克分水

器,引入 175.00g 二苯砜 [满足实施方案 (D) 的全部杂质限度]、28.00g 对氢醌、含 780ppm 4-FBP 以及小于 40ppm 的 2,4'-DFBP 的 57.12g 4,4'-DFBP (通过 LC 测得) (由金坛市春风化工有限公司供应、并且不经进一步纯化即使用)、26.77g 的 Na_2CO_3 (具有的 $D_{90} \geq 45 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 250 \mu\text{m}$ 并且 $D_{99.5} \leq 710 \mu\text{m}$) 以及 1.80g 非常精细研磨的 K_2CO_3 ($D_{50} < 45 \mu\text{m}$)。使用一个 Firestone 阀门在真空下将该烧瓶的内含物排空并且用自制氮气 (house nitrogen) 填充 4 次然后置于氮气吹扫下 (30ml/min)。然后将 80.00g 二甲苯引入该反应器中并将反应混合物缓慢加热至 200°C (1 小时加热期)。二甲苯 / 水共沸混合物在 163°C -170°C 下开始蒸馏掉。将反应混合物在 200°C 保持 30 分钟并且之后加热至 250°C、在 250°C 保持 30 分钟、加热至 310°C、并在此温度下保持 3 小时。通过向反应混合物中加入 1.42g 的 4,4'-DFBP (具有以上提及的纯度) 以及 2.21g 的 LiCl 并将该反应混合物在 310°C 下保持另外 30 分钟来进行终止。然后将反应器内含物从该反应器中倒入一个 SS 平锅中并进行冷却。将该固体打碎并研磨穿过一个 2mm 的筛网。用丙酮与水以及酸性水的混合物 ($\text{pH} = 1$) 将 DPS 和盐从该混合物中萃取出。最终的洗涤水的 pH 是 ≥ 5 。将聚合物在真空下于 120°C 进行干燥。该聚合物在 25°C 下在浓 H_2SO_4 中具有 1.17 的比浓粘度。在 DSC 的第 2 个加热周期上测得的熔化焓 (如以下说明 而确定的) 为 43.8J/g。

[0223] 实例 2 至 8

[0224] 实例 2 至 8 是使用与实例 1 相同的程序进行的,但是用具有不同水平的 2,4'-DFBP 和 4-FBP 的 4,4'-DFBP (由金坛市春风化工有限公司或 Navin Fluorine 供应并且不经进一步纯化即使用) 代替所使用的 4,4'-DFBP。在不同的反应时刻停止该反应,以便获得具有不同分子量的聚合物样品。

[0225] 实例 1 至 4 证明,使用具有小于 750ppm 2,4'-DFBP 的 4,4'-DFBP,可以制造出具有良好结晶性的聚合物。

[0226] 对比实例 5 至 8 表明,使用具有大于 750ppm 2,4'-DFBP 的 4,4'-DFBP,得到了具有减小的结晶性水平的聚合物。

[0227] 表 1

[0228]

实例#	GC 纯度 (面积%)	4FBP (ppm)	2,4'DFB P (ppm)	RV(dl/g)	ΔH , 第二加热周 期的熔化焓(J/g)	目标 ΔH , 第二加热周 期的熔化焓 ($68.0-26.6*RV$)(J/g)
1	99.8	780	< 40	1.17	43.8	36.88
2	99.8	1089	< 40	0.84	47.7	45.66
3	99.8	780	307	1.13	38.8	37.94
4	99.8	780	323	0.70	51.1	49.38
C5	99.8	1512	788	0.80	44.7	46.72
C6	99.9	780	870	0.67	34.8	50.18
C7	99.8	780	1004	0.97	41.5	42.20
C8	99.8	780	1208	0.71	45.3	49.11

[0229] 出人意料地,实例 1-4 虽然具有更低 GC 纯度水平的特征,但给出了与实例 C6 相比更好的结果。换言之,与 4FBP 和 2,4'-DFBP(在这些实例中确切地检测到的)不同的杂质对于所产生的聚合物的特性、并且特别是对于它们的熔化焓具有极小影响或根本没有影响。

[0230] 来自 DSC 中第 2 个加热周期的熔化焓在图 1 中示出,该图代表了以 J/g 表示的熔化焓对比以 dl/g 表示的比浓粘度(RV)的曲线图,并且其中实例 1-4 是根据本发明的实例,实例 5-8 是对比实例,并且所呈现的直线对应于目标熔化焓。

[0231] 实例 10 和 11

[0232] 实例 10 和 11 是使用与实例 1 相同的程序进行的,但用不同的、包含添加的 2-氯-4'-氟二苯甲酮(由 DSL Chemicals, Shanghai 供应)的 4,4'-DFBP(由金坛市春风化工有限公司供应)代替所使用的 4,4'-DFBP,如表 2 中指出的。熔体稳定性是通过 30 分钟后在 400°C 的熔体流动占 10 分钟后测得的熔体流动的比率来测量的。如所示的,当该单体包含多于 5000ppm 的氯氟二苯甲酮时,该聚合物展现出不可接受的熔体稳定性(MFR 0.05)。优选的 MFR 值包括从 0.50 至 1.20。

[0233] 预期 2-氯-4'-氟二苯甲酮的异构体将对熔体稳定性具有类似的影响。

[0234] 实例 11(对比)显示,高水平的氯氟二苯甲酮对熔体稳定性具有不利的影响(MFR 太低)。

[0235] 表 2

[0236]

实例#	GC 纯度 (面积%)	4FBP (ppm)	24'DFBP (ppm)	2-氯-4'-氟 二苯甲酮 (ppm)	[Cl] (wt%)	RV (dL/g)	MF10 (g/10 min)	MFR
1	99.8	780	< 40	50	0.0008	1.17	3.28	0.66
2	99.9	1089	< 40	50	0.0008	0.84	23.05	1.02
10	99.5	780	< 40	3450	0.052	0.93	9.47	1.02
C11	99.2	780	< 40	6650	0.101	0.83	19.86	0.05

[0237] 如以上描述的,本发明具有许多方面。在一方面,描述了一种进步,该进步在于:通过使一种亲核体与 4,4'-二氟二苯甲酮(4,4'-DFBP)进行反应来制备 PAEK 聚合物的方法通过使用满足了一项或多项以上纯度条件的 4,4'-DFBP 而得以改进。在另一方面,使用本发明的 4,4'-DFBP 生产了改进的 PAEK 聚合物。

[0238] 本发明的另外的方面和其他特征将部分地在以下说明中给出并且对于本领域的普通技术人员而言将部分地通过检验下文而变得清楚或从实施本发明中而得知。本发明的优点可以如在所附权利要求中具体地指出的方式得以实现和获得。如应理解的,本发明能够有其他和不同的实施方案,并且其多个细节在不同的显而易见的方面能够进行变更,而所有这些均不背离本发明。本说明书在本质上应被认为是说明性的、而非限制性的。

[0239] 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的一部分。

[0240] 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。

[0241] 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。

[0242] 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。

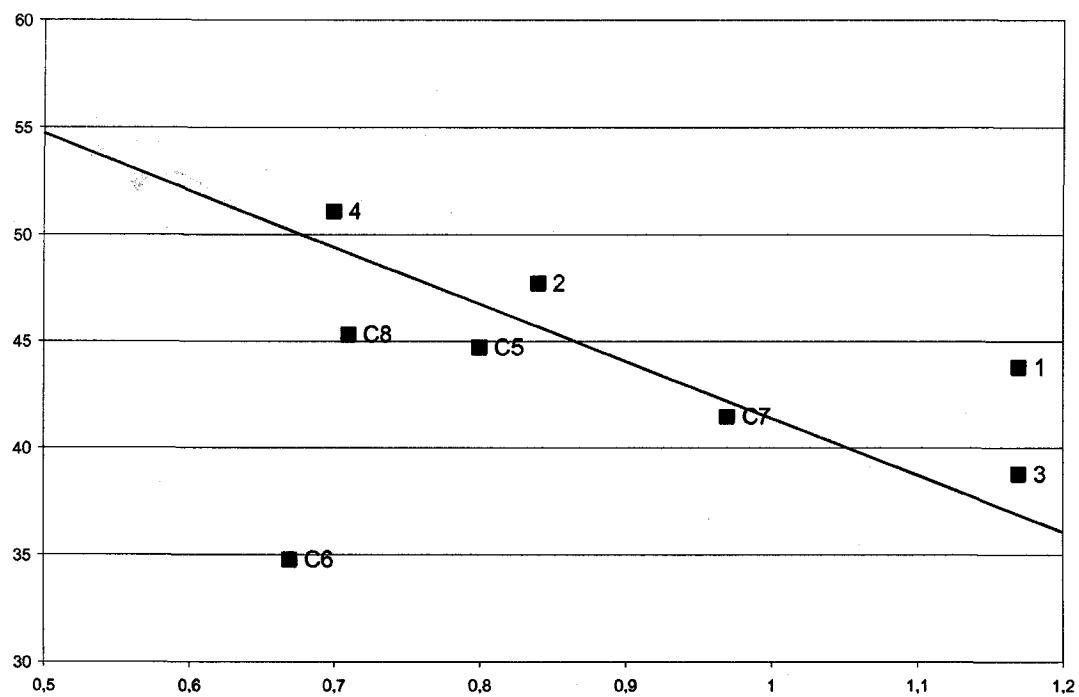


图 1