

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08G 65/40 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02824784.1

[45] 授权公告日 2006年7月5日

[11] 授权公告号 CN 1262573C

[22] 申请日 2002.12.10 [21] 申请号 02824784.1

[30] 优先权

[32] 2001.12.11 [33] JP [31] 377543/2001

[32] 2002.5.20 [33] JP [31] 145027/2002

[32] 2002.10.7 [33] JP [31] 293829/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/012914 2002.12.10

[87] 国际公布 WO2003/050163 日 2003.6.19

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.11

[71] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 鸟井田昌弘 黑木贵志 阿部贵春

长谷川在 高松邦幸 谷口义辉

原 烈 藤吉节子 升忠仁

玉井正司

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

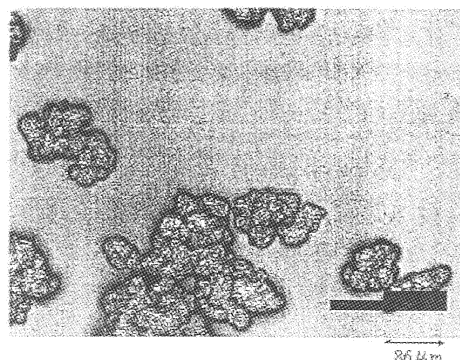
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

[54] 发明名称

聚醚酮及其生产方法

[57] 摘要

一种聚醚酮，其特征在于它的主要粒子尺寸为 $50\mu\text{m}$ 或更小；和一种生产所述聚醚酮的方法，其特征在于在聚合物沉积的条件下通过脱盐缩聚反应进行生产聚醚酮的聚合反应。该聚醚酮具有小粒度，高分子量和足够小含量的杂质如碱金属组分。



- 
1. 一种主要粒子尺寸为  $50\mu\text{m}$  或更小的聚醚酮，其中碱金属的含量是 20ppm 或更小。
- 5        2. 根据权利要求 1 所述的聚醚酮，其中由乌氏粘度计在  $35^\circ\text{C}$  下在溶液中测量的比浓粘度  $\eta_{\text{inh}}$  为  $0.5-2.0\text{dl/g}$ ，所述溶液通过在 90wt% 对氯苯酚和 10wt% 苯酚的 100ml 混合溶剂中溶解 0.5g 聚醚酮制备。
- 10       3. 一种由脱盐缩聚生产聚醚酮的方法，该方法包含在聚合物沉积的条件下进行聚合反应的步骤。
4. 根据权利要求 4 所述的生产聚醚酮的方法，其中在反应早期阶段溶解单体和/或低聚物，聚合物随反应的进展一起沉积，和甚至当反应溶液变成淤浆时在水存在下继续聚合反应。

15

## 聚醚酮及其生产方法

### 5 技术领域

本发明涉及细粉状聚醚酮，该聚醚酮具有小粒度，高分子量和足够小含量的杂质如碱金属，和例如适于作为涂料材料，此外，电气和电子组件材料或用于半导体和电气和电子组件生产的夹具材料；及其生产方法。

10

### 背景技术

芳族聚醚酮具有优异的耐热性，耐化学品性，模塑加工性能，机械性能和电性能，和广泛用于电子部件、半导体工艺用夹具、汽车和OA设备的机械部件。

15

生产芳族聚醚酮的方法粗略分成两种聚合途径。一种是芳族亲电取代反应，和另一种是芳族亲核取代反应。作为芳族亲电取代反应，例如存在通过使用硝基苯作为溶剂获得聚醚酮的方法(参见 US 专利 No.3,065,205)，和通过使用二氯甲烷作为溶剂的分子量轻微增加的报导(UK 专利 No.971,227)。然而，任何它们得到非常低的分子量。

20

US 专利 No.3,442,857 公开的是由芳族亲电取代反应，在 HF/BF<sub>3</sub> 体系中通过使用液体氟化氢作为溶剂，获得具有高分子量的聚醚酮。然而，在由芳族亲电取代反应生产聚醚酮的方法中，由于不容易获得具有高分子量的聚合物和不容易限制在芳族环上的反应位置，不容易获得直链聚合物，和因此，热物理性能差。甚至获得这样的聚合物，  
25 必须使用高毒性的强酸性溶剂，因此，工艺如中和及脱氧处理是不可避免的，和在工业观点来看它们不是优选的。

30

此外，也已知由直接脱水缩聚由芳族亲电取代反应，使用多磷酸作为溶剂获得具有低分子量的聚醚酮(参见 J.Polym.Sci.A-1,6,3345(1968))。然而，由于多磷酸用于此体系，磷组分在获得的聚醚酮中保留为杂质。因此不是优选的。

UK 专利 No.1,387,303 公开的是即使 HF/BF<sub>3</sub> 直接用于脱水缩聚方

法，同样获得具有高分子量的聚合物。然而，必须使用高毒性的强酸性溶剂。因此在工业使用中不是优选的。

另一方面，已知可以由芳族亲核取代反应通过如下方式进行聚醚酮的聚合：使用碱金属化合物作为催化剂生产芳族二醇的碱金属盐，  
5 和然后进行与卤代二苯酮化合物的缩聚反应（参见 J.Polym.Sci.A-1,5,2375(1967)）。因为在缩聚中释放卤代碱金属盐，上述芳族亲核取代反应称为脱盐缩聚方法。通常地，在此方法中，聚合由溶于溶剂的聚合物的反应而进行。然而，在溶剂中具有低溶解度的聚合物，例如，聚醚醚酮在低分子量阶段沉积且随后的聚合反应不进行。  
10 因此，不能获得具有高分子量的聚合物。

据称重要的是在脱盐缩聚方法中从反应体系足够除去水，其中水是芳族二醇碱盐生产中的副产物。例如，日本专利申请公开 (JP-B)No.42-7799 公开的是必需在反应之前和在聚合反应中的反应期间在无水条件下保持溶剂。为从反应体系除去水，使用由作为水共沸  
15 溶剂的苯或甲苯蒸馏的方法或由在分子筛上的吸附除去蒸馏水的方法。

关于在溶剂中具有低溶解度的聚醚醚酮，通过保持反应体系获得具有高分子量的聚合物，其中在特别高温下聚合物恒定溶解。然而，在此方法中，必须在特别高温下进行聚合反应，和特别复杂的工艺  
20 必须用于精制。Macromolecules,23,4029(1990)公开的是当在聚醚醚酮生产中二苯砜用作溶剂时，在不大于 280℃ 的聚合温度下分子量不增加，在该温度下生产的聚合物沉积。相似地，也存在其中二苯砜用作聚合溶剂的方法，逐渐增加温度用于保持生产的聚合物在溶解状态，和最终在 320℃ 下进行反应(参见 JP-B No.60-32642)。如上所述，在生产聚  
25 醚醚酮的常规方法中，已经必须在特别高温下进行聚合反应用于获得高分子量聚合物。

然而，由于如上所述对于溶液聚合在特别高温下进行反应，存在凝胶化和聚合物的分解反应以增大分子量分布的担心，和另外，经济和环境方面也差。此外，当在反应完成之后冷却反应液体时，生产的  
30 的聚合物与催化剂和碱金属盐凝结在一起，因此，必须细研磨的工艺用于聚合物的精制。

此外，特别难以精细机械研磨具有高分子量的聚合物，该聚合物足以获得作为模塑制品和涂层的优异机械强度，和即使较多地增强洗涤不能获得碱金属含量为 20ppm 或更少的聚合物。

在上述条件下，需要聚醚酮，该聚醚酮具有各种物理性能如等同于常规产物那些的分子量和机械物理性能，具有足够小于常规产物的聚合物粒度，和杂质如碱金属组分的含量足够小于常规产物，及其生产方法。

### 发明公开

10 本发明的目的是提供聚醚酮，该聚醚酮优异作为涂料材料和形式为细粉末，此外，优异作为电气和电子组件材料或用于半导体和电气和电子组件生产的夹具材料和具有高纯度。更具体地，本发明的目的是提供与在常规方法中获得的聚醚酮相比，具有更小粒度，更高分子量和足够更小杂质如碱金属组分含量的聚醚酮，及其生产方法。

15 本发明人进行深入研究以解决上述问题，和因此发现通过在脱盐缩聚中聚合物沉积的条件下进行聚合反应，优选通过甚至在水共存在下在反应早期阶段，在生产的聚合物沉积的条件下进行聚合反应，获得的聚醚酮具有足够小的平均粒度和主要粒子（particle）尺寸，和可以容易地除去杂质如碱金属组分和挥发性组分，完成本发明。

20 即，本发明涉及一种主要粒子尺寸为 50 $\mu\text{m}$  或更小的聚醚酮；和一种由脱盐缩聚生产聚醚酮的方法，该方法包含在聚合物沉积的条件下进行聚合反应的步骤。

由本发明获得的聚醚酮，由于非常小的粒度，在涂料应用中的涂敷性特别优异，和由于非常小的杂质含量和在高温下非常小的脱气产生数量，电气和电子组件和半导体应用要求的清洁性能优异。

### 附图简单说明

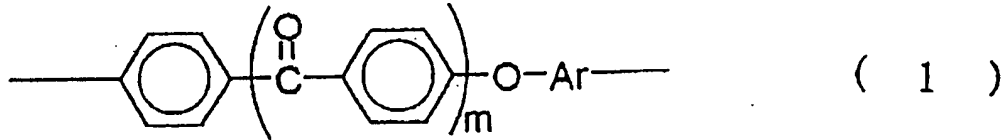
图 1 是由激光显微镜观察的实施例 1 中获得的聚合物粒子的图象视图。

30 图 2 是由激光显微镜观察的对比例中获得的聚合物粒子的图象视图。

### 实施本发明的最佳方式

本发明中的聚醚酮不特别限制，和是在重复单元结构中包含羰基键和醚键的聚合物，和优选，具有如下结构通式(1)的重复单元结构的

5 聚合物：

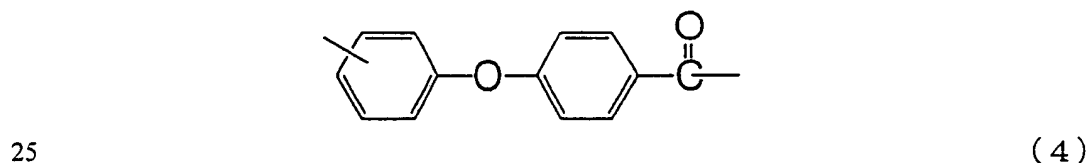
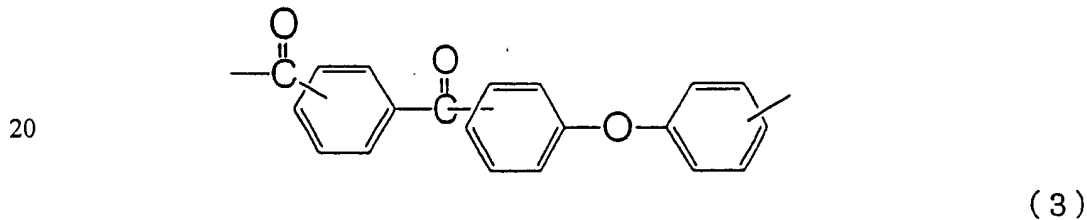


10 其中，m 表示 1-4 的整数，和 Ar 表示如下通式(2)的部分中的一个：



15 其中 A 表示直接键、-O-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-或-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-，和 I 表示 0-4 的整数。

关于本发明中的聚醚酮，作为结构为上述结构以外的那些列出的是具有如下结构通式(3)和(4)的重复单元结构的聚合物。



30 本发明的聚醚酮的主要粒子尺寸为 50μm 或更小，优选 30μm 或更小，更优选 20μm 或更小。本发明中的主要粒子指示形成聚醚酮颗粒 (grain) 的球形粒子，和例如可以由颗粒的显微镜观察确认。主要粒子凝结以在一些情况下形成颗粒，然而，本发明中的主要粒子表示形成颗粒的单个粒子。

当主要粒子尺寸大于 50μm 时，难以除去用于本发明的催化剂和副产的碱金属盐，和不能获得具有高纯度的聚合物。在此，即使由主

要粒子的凝结形成颗粒，主要粒子仅在表面弱相互键合，和在它的界面存在间隙，因此，当主要粒子尺寸足够小时获得足够的精制效果。此外，也容易由电方式或机械方式分散它。主要粒子机械研磨获得的颗粒具有明显破裂的表面，因此，它可以清楚地与主要粒子区分开来。

5 此外，本发明聚醚酮的平均粒度优选为  $100\mu\text{m}$  或更小，优选  $80\mu\text{m}$  或更小，进一步优选  $50\mu\text{m}$  或更小。

在测量水中分散的粒子的粒度分布的情况下，本发明中的平均粒度表示由激光衍射散射方法，在 50% 累积频率下的粒度，条件是粒子的折光率是 1.65。当例如由显微镜放大观察聚醚酮粒子时，在由球形  
10 粒子的凝结形成更大粒子的情况下，平均粒度表示它的球形粒度。

不特别限制本发明生产聚醚酮的方法，和例如可以使用是芳族亲核取代反应的 Friedel-Craft 反应、直接脱水缩聚方法、或者是芳族亲核取代反应的脱盐缩聚反应。特别地，优选是脱盐缩聚反应，和更优选在由脱盐缩聚反应生产聚醚酮中，在聚合物沉积的条件下进行聚合反  
15 应。

本发明中的脱盐缩聚反应是这样的反应，其中在使用碱金属化合物作为催化剂生产芳族酚的碱金属盐之后，在与卤代芳族化合物的反应中，由卤代碱金属盐的释放而进行聚合，例如在 Polymer, 25, 1827 (1984) 中描述的那样。一般在芳族聚醚酮生产的情况下，芳族二醇用作芳族  
20 酚和卤代二苯酮用作卤代芳族化合物。

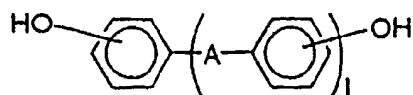
本发明中在聚合物条件下的聚合反应指示甚至在聚合物的沉积之后，增加它分子量的反应。作为典型的反应条件，例如提及这样的条件，其中在反应的早期阶段，溶解单体和/或低聚物以一次制备均匀的反应溶液，然后聚合物随反应的进行沉积在一起，和甚至当反应溶液  
25 转变成淤浆时，反应继续以得到与沉积物中相比增加的分子量。在此，尽管不特别限制在沉积之后分子量的增加程度，和与沉积物中的比浓粘度( $\eta_{inh}$ )相比，优选反应完成中聚合物的比浓粘度( $\eta_{inh}$ )增加  $0.1\text{dl/g}$  或更多，和更优选  $0.2\text{dl/g}$  或更多。

在常规脱盐缩聚反应中，据称沉积的聚合物具有特别低的反应性，  
30 和在沉积之后没有分子量的增加。然而，在芳族酚的碱金属盐形成中，该形成是脱水反应，当允许水优选在反应体系中存在时，促进芳族酚

和/或聚合物末端酚的碱金属盐的形成，和因此，聚合反应也在沉积之后进行，以增加聚合物的分子量。由反应体系中水的存在，可以抑制由交联反应进行的凝胶化物质产生，和倾向于改进聚合度的再现性。在此，不特别限制反应体系中水的存在数量，和基于使用的芳族酚约  
5 0.01-10 倍摩尔，优选 0.5-2 倍摩尔的数量是足够的。

作为向反应体系中加入水的方法，存在这样的方法，其中在反应早期阶段或在反应期间在装入的原材料中加入水，和由水分吸收包含在原材料和溶剂中的水按自身使用。另外，可以采用其中将由反应产生的所有或部分冷凝水返回到体系的方法，或其它方法。在反应的结  
10 束期间内，优选将由加成或缩合产生的水蒸馏出体系。

在本发明中，作为由脱盐缩聚反应可用于生产聚醚酮的芳族酚，例如提及如下通式的芳族二醇化合物：



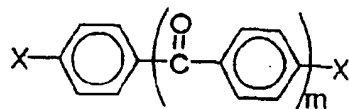
15

其中 A 表示直接键、-O-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-或 C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-，和 I 表示 0-4 的整数。

这些芳族二醇可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。芳族二醇的优选具体例子包括对苯二酚、间苯二酚、儿茶酚、4,4'-二羟基  
20 联苯、4,4'-二羟基二苯酮、2,2-双-(4-羟苯基)丙烷、双-(2-羟苯基)甲烷、双-(4-羟苯基)甲烷、1,1-双-(4-羟苯基)乙烷、1,2-双-(4-羟苯基)乙烷、双-(4-羟苯基)砜、双-(2-羟苯基)砜、双-(4-羟苯基)醚和双-(2-羟苯基)醚。其中，优选是对苯二酚、4,4'-二羟基联苯和 4,4'-二羟基二苯酮。

作为可用于本发明的二卤代二苯酮，例如列出如下通式的化合物：

25

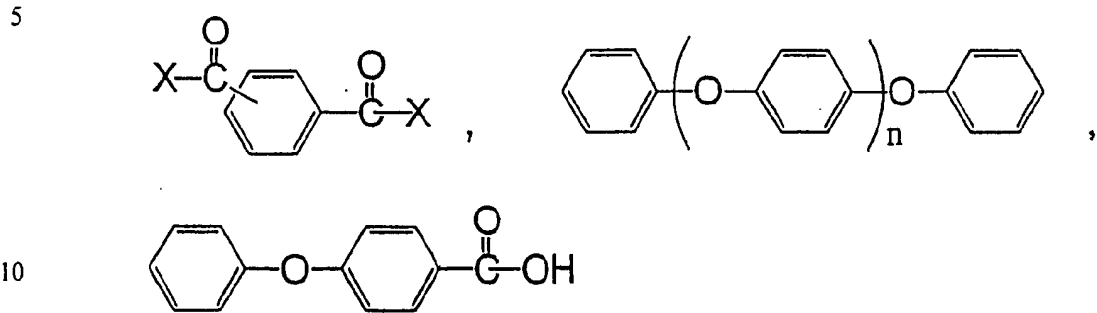


其中 X 表示氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，和 m 表示 1-4 的整数。

具体列出的是，例如，4,4'-二氟二苯酮、4,4'-二氯二苯酮和 4-氯-4'-  
30 氟二苯酮。

在相同分子中含有羟基和卤素基团两者的化合物也可以进行相似的缩聚。作为可用于此反应的化合物，例如列出 4-羟基-4'-氟二苯酮和 4-羟基-4'-氯二苯酮。

作为可用于本发明的其它单体，例如列出如下通式的化合物：

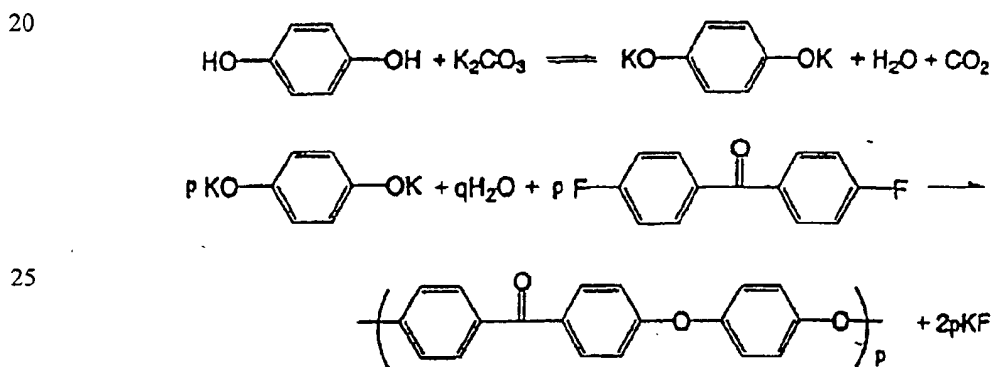


其中 X 表示氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，和 n 表示 1-4 的整数。

其具体例子包括间苯二甲酸二酰氯、对苯二甲酸二酰氯、二苯醚  
15 和对苯氧基苯甲酸。

在本发明中，二醇对二卤化物的摩尔比是确定聚合度的重要因素，  
和优选，二醇:二卤化物=0.8-1.2:1.2-0.8，进一步优选二醇:二卤化物  
=0.9-1.1:1.1-0.9。

例如，本发明中聚醚酮的反应工艺例如如下所示。



作为可用于本发明的碱金属化合物，例如列出碳酸盐如碳酸锂、  
碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷和碳酸铯；碳酸氢盐如碳酸氢钠、碳酸氢钾、  
30 碳酸氢铷和碳酸氢铯；氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、  
氢氧化铷和氢氧化铯。这些物质可以单独使用或以两种或多种的混合物  
使用。这些碱金属化合物的使用数量，在二价化合物的情况下基于

1mol 二醇化合物优选是 1-2mol, 和在一价化合物的情况下基于 1mol 二醇化合物优选是 2-4mol。这些优选的范围在如下各点中是显著的: 足够生产二醇化合物的碱金属盐以增加聚合度, 和防止过量碱金属化合物水解生成的聚合物, 以降低聚合度。

- 5 作为可用于本发明的溶剂, 例如列出环丁砜、二甲亚砜、二甲砜、二苯砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基咪唑啉酮和 1,3-二甲基咪唑-2-酮。这些化合物的使用数量不特别限制, 和优选为总单体重量的约 1-50 倍。

- 10 本发明中的反应温度优选为 150-250°C。在反应速度方面, 在防止反应在聚合物的溶解状态下进行以抑制凝胶化反应和分解反应方面, 进一步在反应完成之后的冷却中抑制聚合物与催化剂和碱金属盐凝结在一起以获得形式为细粉末的高纯度聚合物方面, 优选的范围是显著的。

- 15 关于反应气氛, 优选使用惰性气体气氛如氮气和氩气, 避免氧气以防止二醇碱金属盐的氧化。

- 为在本发明聚醚酮的生产中停止反应, 可以有利地冷却反应产物。在此, 当在聚合物末端存在酚盐基团时, 优选通过加入化合物如脂族卤化物和芳族卤化物稳定酚盐基团, 以免获得聚合物的热性能会劣化。这些卤化物的具体例子包括氯甲烷、氯乙烷、4,4'-二氟二苯酮、4-氟二苯酮、4,4'-二氯二苯酮、4-氯二苯酮、对氯硝基苯、4,4'-二氯二苯砜和 4-氯二苯砜。足够的情况是, 基于使用的芳族二醇, 用于停止反应的卤化物数量是 0.01-0.2 倍摩尔。

- 20 在本发明聚醚酮生产中反应完成时获得的聚醚酮的主要粒子尺寸为 50 $\mu\text{m}$  或更小, 因此可以容易地除去共存的催化剂, 碱金属盐和剩余单体。在本发明中, 不特别限制它的精制方法, 和例如可以通过使用纯水、盐酸水、醇或丙酮的精制处理获得高纯度的聚醚酮。

- 30 本发明中获得的聚醚酮中杂质(典型地碱金属组分)的含量优选为 20ppm 或更小, 更优选为 10ppm 或更小。当包含的碱金属数量更小时, 所需地, 甚至在使用的环境下不洗脱包含的金属组分, 击穿电压不下降, 和机械强度不降低。

采用本发明的聚醚酮, 按照甲苯, 在保持在 240°C 下 30 分钟中产

生的脱气数量优选为 100ppm 或更小，更优选为 70ppm 或更小。当产生的脱气数量更小时，不发生随时间过去的真空度降低，例如在真空气相沉积设备的涂敷和密封的用途中，和所需地不发生问题如沉积物质由产生气体的污染。

- 5       在 90wt%对氯苯酚/10wt%苯酚的 100ml 混合溶剂中溶解 0.5g 聚醚酮的情况下，和由乌氏粘度计在 35℃下测量，按照比浓粘度( $\eta_{inh}$ )，由本发明获得的聚醚酮的聚合度优选为 0.5-2.0dl/g，更优选 0.7-1.5dl/g。关于聚醚酮的聚合度，按照 GPC(凝胶渗透色谱)测量中由聚苯乙烯对比 (reduced) 的分子量，数均分子量( $M_n$ )优选为 30,000-80,000，更优选
- 10 30,000-50,000，和重均分子量( $M_w$ )优选为 150,000-350,000。当聚合度更高时，优选获得足以作为涂层或模塑制品的机械强度。

在常规聚醚酮经历的用途中，可以采用与常规聚醚酮相同的方式使用由本发明获得的聚醚酮。此外，由于小粒度和小杂质含量，由本发明获得的聚醚酮适于作为涂料材料，和可得到优异的涂层。在涂料

15 中，由于小的粒度，可以将聚醚酮经受，例如，粉沫涂漆、静电涂漆、溶剂中分散的淤浆涂漆。其中，在生产电气和电子组件和半导体的方法中，它适于作为管道、洗涤浴和气相沉积设备的涂料材料。

由于包含的碱金属组分和挥发性杂质的特别小数量，由本发明获得的聚醚酮适于作为电气和电子组件和半导体的材料、和生产它们的

20 设备和夹具，常规聚醚酮不能应用于该材料，设备和夹具。具体地，它适用于膜、带、IC 托盘、IC 座、晶片载体、显示器基板载体、连接件、插座、卷线轴、硬盘载体、晶体振荡器生产托盘、等离子体环、密封环和管道法兰。

进一步由如下实施例具体说明本发明，但本发明的范围不限于这

25 些实施例。

实施例中评价的测量方法如下所示。

比浓粘度( $\eta_{inh}$ ): 在 90wt%对氯苯酚/10wt%苯酚的 100ml 混合溶剂中溶解 0.5g 聚醚酮，和由乌氏粘度计在 35℃下测量其比浓粘度。

分子量(数均分子量  $M_n$ ，重均分子量  $M_w$ ): 在对氯苯酚/邻二氯苯

30 的 100ml 混合溶剂中溶解 0.5g 聚醚酮，使用对氯苯酚/邻二氯苯混合溶剂作为洗脱剂，在 40℃下由 GPC 测量由聚苯乙烯对比的分子量。

主要粒子尺寸：由在 20 倍放大率下使用激光显微镜观察的图象确认主要粒子的存在或不存在，和测量主要粒子的直径。

平均粒度：由激光衍射散射方法测量水中分散的粒子的粒度分布，条件是粒子的折光率为 1.65，然后，在 50%累积频率下的粒度用作平均粒度。

碱金属组分：在石英锥形烧杯中收集 2g 聚醚酮，向此物质中加入 10ml 硫酸和将混合物采用加热器过度加热以分解有机物质，此外逐渐加入硝酸以引起碳化以获得透明溶液，在由 ICP(离子色谱光发射方法)测量之前将该溶液的体积变恒定，和将测量值与碱金属标准溶液的测量值比较，以确定其含量。

脱气：将聚合物保持在 240°C 下 30 分钟，和将产生的气体在 -120°C 下冷捕集，在 10°C 每分钟的速率下将气体加热到 250°C 和由 GC-MS(气相色谱质谱)测量，和将获得的数值定量化为由甲苯对比的数值。

#### 15 <实施例 1>

向装配有搅拌器，氮气引入管，冷凝器和温度计的烧瓶中加入 43.64g(0.2mol)4,4'-二氟二苯酮，21.80g(0.198mol)对苯二酚，22.26g(0.21mol)无水碳酸钠和 660g N-甲基-2-吡咯烷酮。其后，将此溶液搅拌，和加热到 205°C 同时通入氮气。在加热开始之后，发生水与溶剂一起的蒸发，和将一部分此物质在冷凝器中冷凝和返回到反应体系，和由通过氮气将一部分此物质从冷却管的上部蒸馏出系统。然后在加热开始 3 小时之后，在溶液中沉积聚合物。在此阶段，将一部分反应物料取样。此外，在此条件下继续反应 5 小时，然后，冷却反应容器以停止聚合。采用释盐酸水，甲醇和丙酮洗涤由过滤回收的固体物质，以除去聚合催化剂和无机盐。然后，在 200°C 下在氮气流下干燥残余物 2 小时，以获得 56.29g 聚合物(收率:98%)。

获得的聚合物的平均粒度为 44 $\mu$ m，主要粒子尺寸为 18 $\mu$ m， $\eta_{inh}$  为 0.86dl/g，数均分子量  $M_n$  为 34,000，重均分子量  $M_w$  为 208,000，碱金属含量为 8ppm，和脱气数量为 65ppm。在图 1 中显示由激光显微镜观察的聚合物粒子图象。将在沉积中取样的反应物料以相似方式洗涤和干燥，以获得  $\eta_{inh}$  为 0.27dl/g 的聚合物。

### <实施例 2>

采用与实施例 1 相同的方式进行聚合，区别在于从加热开始到聚合停止是 9 小时，以获得聚合物。获得的聚合物的平均粒度为  $47\mu\text{m}$ ，主要粒子尺寸为  $20\mu\text{m}$ ， $\eta_{\text{inh}}$  为  $0.95\text{dl/g}$ ，数均分子量  $M_n$  为 36,000，  
5 重均分子量  $M_w$  为 221,000，碱金属含量为 8ppm，和脱气数量为 68ppm。将在沉积中取样的反应物料以相似方式洗涤和干燥，以获得  $\eta_{\text{inh}}$  为  $0.28\text{dl/g}$  的聚合物。

### <实施例 3>

采用与实施例 2 相同的方式进行聚合，区别在于使用 1,3-二甲基咪唑啉酮代替 N-甲基-2-吡咯烷酮，反应温度是  $220^\circ\text{C}$ ，和从加热开始到  
10 聚合停止是 4 小时，以获得聚合物。获得的聚合物的平均粒度为  $44\mu\text{m}$ ，主要粒子尺寸为  $18\mu\text{m}$ ， $\eta_{\text{inh}}$  为  $0.93\text{dl/g}$ ，数均分子量  $M_n$  为 35,000，重均分子量  $M_w$  为 181,000，碱金属含量为 7ppm，和脱气数量为 55ppm。将在沉积中取样的反应物料以相似方式洗涤和干燥，以获得  $\eta_{\text{inh}}$  为  
15  $0.28\text{dl/g}$  的聚合物。

### <实施例 4>

采用与实施例 2 相同的方式进行聚合，区别在于使用 4,4'-二羟基二苯酮代替对苯二酚，以获得聚合物。获得的聚合物的平均粒度为  $42\mu\text{m}$ ，主要粒子尺寸为  $18\mu\text{m}$ ， $\eta_{\text{inh}}$  为  $0.90\text{dl/g}$ ，数均分子量  $M_n$  为  
20 32,000，重均分子量  $M_w$  为 180,000，碱金属含量为 8ppm，和脱气数量为 50ppm。将在沉积中取样的反应物料以相似方式洗涤和干燥，以获得  $\eta_{\text{inh}}$  为  $0.28\text{dl/g}$  的聚合物。

### <实施例 5>

采用与实施例 2 相同的方式进行聚合，区别在于使用 4,4'-二羟基联苯代替对苯二酚，以获得聚合物。获得的聚合物的平均粒度为  $44\mu\text{m}$ ，主要粒子尺寸为  $17\mu\text{m}$ ， $\eta_{\text{inh}}$  为  $0.89\text{dl/g}$ ，数均分子量  $M_n$  为 32,000，  
25 重均分子量  $M_w$  为 180,000，碱金属含量为 8ppm，和脱气数量为 53ppm。将在沉积中取样的反应物料以相似方式洗涤和干燥，以获得  $\eta_{\text{inh}}$  为  $0.27\text{dl/g}$  的聚合物。

### <实施例 6>

向装配有搅拌器，氮气引入管，冷凝器和温度计的烧瓶中加入

43.64g(0.2mol)4-羟基-4'-氟二苯酮, 22.26g(0.21mol)无水碳酸钠和 405g N-甲基-2-吡咯烷酮。其后, 将此溶液搅拌, 和加热到 205°C同时通入氮气。在加热开始之后, 发生水与溶剂一起的蒸发, 和将一部分此物质在冷凝器中冷凝和返回到反应体系, 和由通过氮气将一部分此物质从冷却管的上部蒸馏出系统。然后在加热开始 3 小时之后, 在溶液中沉积聚合物。在此阶段, 将一部分反应物料取样。此外, 在此条件下继续反应 5 小时, 然后, 冷却反应容器以停止聚合。采用释盐酸水, 甲醇和丙酮洗涤由过滤回收的固体物质, 以除去聚合催化剂和无机盐。然后, 在 200°C下在氮气流下干燥残余物 2 小时, 以获得 34.54g 聚合物(收率:98%)。

获得的聚合物的平均粒度为 40 $\mu\text{m}$ , 主要粒子尺寸为 15 $\mu\text{m}$ ,  $\eta_{\text{inh}}$  为 0.87dl/g, 数均分子量  $M_n$  为 32,500, 重均分子量  $M_w$  为 204,000, 碱金属含量为 7ppm, 和脱气数量为 60ppm。将在沉积中取样的反应物料以相似方式洗涤和干燥, 以获得 $\eta_{\text{inh}}$  为 0.25dl/g 的聚合物。

#### 15 <实施例 7>

向装配有搅拌器, 氮气引入管, 冷凝器和温度计的烧瓶中加入 43.64g(0.2mol)4,4'-二氟二苯酮, 21.80g(0.198mol)对苯二酚, 22.26g(0.21mol)无水碳酸钠, 660g N-甲基-2-吡咯烷酮和 3.6g 水。其后, 将此溶液搅拌, 和加热到 205°C同时通入氮气。在加热开始之后, 发生水与溶剂一起的蒸发, 和将一部分此物质在冷凝器中冷凝和返回到反应体系, 和由通过氮气将一部分此物质从冷却管的上部蒸馏出系统。然后在加热开始 3 小时之后, 在溶液中沉积聚合物。在此阶段, 将一部分反应物料取样。此外, 在此条件下继续反应 5 小时, 然后, 冷却反应容器以停止聚合。采用释盐酸水, 甲醇和丙酮洗涤由过滤回收的固体物质, 以除去聚合催化剂和无机盐。然后, 在 200°C下在氮气流下干燥残余物 2 小时, 以获得 56.38g 聚合物(收率:98%)。

获得的聚合物的平均粒度为 42 $\mu\text{m}$ , 主要粒子尺寸为 16 $\mu\text{m}$ ,  $\eta_{\text{inh}}$  为 0.88dl/g, 数均分子量  $M_n$  为 34,500, 重均分子量  $M_w$  为 209,000, 碱金属含量为 7ppm, 和脱气数量为 66ppm。将在沉积中取样的反应物料以相似方式洗涤和干燥, 以获得 $\eta_{\text{inh}}$  为 0.28dl/g 的聚合物。

#### 30 <实施例 8>

向装配有搅拌器，氮气引入管，蒸馏物质分离器，冷凝器和温度计的 100ml 烧瓶中加入 3.277g(15.02mmol)4,4'-二氟二苯酮，1.652g(15.00mmol)对苯二酚，2.21g(16mmol)无水碳酸钠，和 50ml 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。其后，将此溶液搅拌，和加热到 230℃同时通入  
5 氮气。在加热开始之后，水和溶剂的蒸馏以及温度增加开始，将蒸馏的物质冷凝，然后通过分子筛以除去水，继续反应同时返回反应体系。然后在加热开始 1 小时之后，在溶液中沉积聚合物。在此阶段，将一部分反应物料取样。此外，在此条件下继续反应 6 小时，然后，冷却反应容器以停止聚合。采用释盐酸水，甲醇和丙酮洗涤由过滤回收的  
10 固体物质，以除去聚合催化剂和无机盐。然后，在 200℃下在氮气流下干燥残余物 2 小时，以获得 4.29g 聚合物(收率:99%)。

获得的聚合物的平均粒度为 41 $\mu\text{m}$ ，主要粒子尺寸为 17 $\mu\text{m}$ ， $\eta_{\text{inh}}$  为 0.91dl/g，数均分子量  $M_n$  为 32,000，重均分子量  $M_w$  为 180,000，碱金属含量为 8ppm，和脱气数量为 67ppm。将在沉积中取样的反应物  
15 料以相似方式洗涤和干燥，以获得 $\eta_{\text{inh}}$  为 0.26dl/g 的聚合物。

#### <实施例 9>

向装配有搅拌器，氮气引入管，冷凝器和温度计的烧瓶中加入 10.9100g(50mmol)4,4'-二氟二苯酮，5.5055g(50mmol)对苯二酚，7.2560g(52.5mmol)无水碳酸钠，和 130g 1,3-二甲基咪唑啉酮。其后，  
20 将此溶液搅拌，和加热到 224℃同时通入氮气。在加热开始之后，发生水与溶剂一起的蒸发，和将一部分此物质在冷凝器中冷凝和返回到反应体系，和由通过氮气将一部分此物质从冷却管的上部蒸馏出系统。然后在加热开始 1 小时之后，在溶液中沉积聚合物。在此阶段，将一部分反应物料取样。此外，在此条件下继续反应 1 小时，然后，冷却  
25 反应容器以停止聚合。采用释盐酸水，甲醇和丙酮洗涤由过滤回收的固体物质，以除去聚合催化剂和无机盐。然后，在 200℃下在氮气流下干燥残余物 2 小时，以获得 14.09g 聚合物(收率:99%)。

获得的聚合物的平均粒度为 40 $\mu\text{m}$ ，主要粒子尺寸为 17 $\mu\text{m}$ ， $\eta_{\text{inh}}$  为 0.87dl/g，数均分子量  $M_n$  为 32,500，重均分子量  $M_w$  为 204,000，  
30 碱金属含量为 8ppm，和脱气数量为 62ppm。将在沉积中取样的反应物料以相似方式洗涤和干燥，以获得 $\eta_{\text{inh}}$  为 0.26dl/g 的聚合物。

### <实施例 10>

采用与实施例 9 相同的方式进行聚合，区别在于反应时间是 4 小时。获得的聚合物的平均粒度为  $43\mu\text{m}$ ，主要粒子尺寸为  $19\mu\text{m}$ ， $\eta_{\text{inh}}$  为  $1.32\text{dl/g}$ ，数均分子量  $M_n$  为 49,000，重均分子量  $M_w$  为 298,000，  
5 碱金属含量为 7ppm，和脱气数量为 65ppm。将在沉积中取样的反应物料以相似方式洗涤和干燥，以获得  $\eta_{\text{inh}}$  为  $0.32\text{dl/g}$  的聚合物。

### <实施例 11>

采用与实施例 9 相同的方式进行聚合，区别在于使用 N-甲基-2-吡咯烷酮代替 1,3-二甲基咪唑啉酮，反应温度是  $204^\circ\text{C}$ ，以获得聚合物。  
10 获得的聚合物的平均粒度为  $41\mu\text{m}$ ，主要粒子尺寸为  $19\mu\text{m}$ ， $\eta_{\text{inh}}$  为  $1.05\text{dl/g}$ ，数均分子量  $M_n$  为 40,000，重均分子量  $M_w$  为 242,000，碱金属含量为 7ppm，和脱气数量为 60ppm。将在沉积中取样的反应物料以相似方式洗涤和干燥，以获得  $\eta_{\text{inh}}$  为  $0.29\text{dl/g}$  的聚合物。

### <实施例 12>

15 向装配有搅拌器，氮气引入管，冷凝器，滴液漏斗和温度计的烧瓶中加入 50ml 硝基苯和 10g 氯化铝。其后，在搅拌的同时滴加通过在 25ml 硝基苯中溶解 4.25g 二苯醚和 5.07g 间苯二甲酰氯制备的溶液。将这些物质反应 14 小时同时保持反应溶液在  $65^\circ\text{C}$ ，然后，将此溶液放入 200ml 甲醇中。将通过过滤回收的白色固体采用稀盐酸水和甲醇洗涤，  
20 然后，在减压下在  $65^\circ\text{C}$  下干燥，以获得 6.9g 聚合物(收率:93%)。

获得的聚合物的平均粒度为  $48\mu\text{m}$ ，主要粒子尺寸为  $19\mu\text{m}$ ， $\eta_{\text{inh}}$  为  $0.20\text{dl/g}$ ，碱金属含量为 1ppm 或更小，和脱气数量为 105ppm。

### <实施例 13>

25 在干燥气氛下向管子中加入 14.15g 对苯氧基苯甲酸和冷却到  $-80^\circ\text{C}$ ，然后，向此物质中加入 13.2g 氟化氢和 26.6g 氟化硼。将这些物质在  $20^\circ\text{C}$  下反应 2 小时和在  $40^\circ\text{C}$  下反应 2 小时。将获得的固体采用甲醇洗涤，然后，在减压下在室温下干燥以获得 11.67g 聚合物(收率:90%)。

获得的聚合物的平均粒度为  $43\mu\text{m}$ ，主要粒子尺寸为  $16\mu\text{m}$ ， $\eta_{\text{inh}}$  为  $0.53\text{dl/g}$ ，碱金属含量为 1ppm 或更小，和脱气数量为 78ppm。

### <对比例>

30 向装配有搅拌器，氮气引入管，蒸馏物质分离器，具有捕集器的

冷凝器和温度计的烧瓶中加入 10.91g(50mmol)4,4'-二氟二苯酮, 5.51g(50mmol)对苯二酚, 7.26g(52.5mmol)无水碳酸钾和 130g 二苯砜。将此溶液搅拌, 和逐渐加热到 320℃同时通入氮气, 以发现原材料的完全溶解。通过在具有捕集器的冷凝器中冷凝将产生的水从系统除去。

- 5 在反应 3 小时之后, 冷却反应容器以停止反应。将获得的固体研磨, 然后, 采用水和丙酮洗涤, 以除去溶剂和无机盐。其后, 在 200℃下在氮气流下干燥残余物 2 小时, 以获得 13.52g 聚合物(收率:94%)。

获得的聚合物的平均粒度为 80 $\mu\text{m}$ , 和采用显微镜观察的结果是, 由研磨获得的颗粒锐利和不是球形, 和不是球形粒子凝结的形式。在  
10 图 2 中显示由激光显微镜观察的聚合物粒子图象。获得的聚合物的 $\eta_{\text{inh}}$ 为 0.90dl/g, 数均分子量 Mn 为 39,000, 重均分子量 Mw 为 254,000, 碱金属含量为 130ppm, 和脱气数量为 380ppm。

如上所述, 在本发明此实施例中获得的聚醚酮是平均粒度为  
15 100 $\mu\text{m}$  或更小, 主要粒子尺寸为 50 $\mu\text{m}$  或更小, 碱金属含量为 20ppm 或更小, 脱气数量为 100ppm 或更小, 比浓粘度为 0.5-2.0dl/g, 数均分子量(Mn)为 30,000-80,000, 重均分子量(Mw)为 150,000-350,000 的聚醚酮。这些物质可合适地用于电气和电子组件和半导体用途和涂料用途, 在常规方法中生产的聚醚酮不能用于该用途。

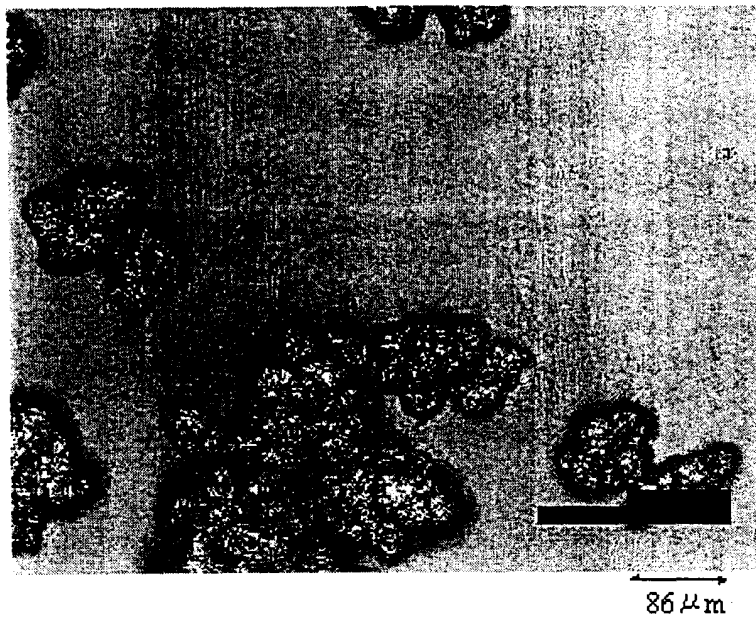


图 1



图 2