

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 75/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99803597.1

[43]公开日 2001 年 4 月 18 日

[11]公开号 CN 1292012A

[22]申请日 1999.3.5 [21]申请号 99803597.1

[30]优先权

[32]1998.3.5 [33]DE [31]19809254.7

[32]1998.7.10 [33]DE [31]19830916.3

[86]国际申请 PCT/EP99/01445 1999.3.5

[87]国际公布 WO99/45057 德 1999.9.10

[85]进入国家阶段日期 2000.9.4

[71]申请人 提克纳有限公司

地址 德国凯尔斯特巴赫

[72]发明人 M·豪伯斯 R·瓦吉纳 M·雷尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

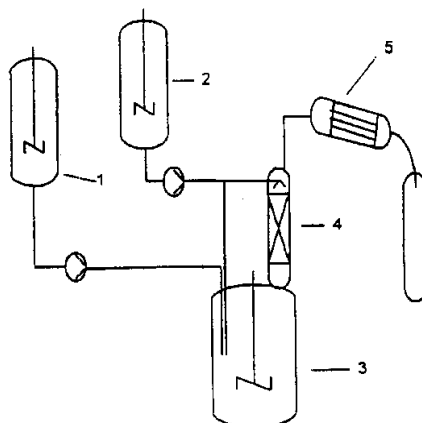
代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 制备含硫聚合物的方法

[57]摘要

本发明涉及一种在至少一种溶剂中由至少一种硫化物和至少一种芳族二卤素化合物生产含硫聚合物的方法。为此,(a)在第一反应容器中,制备出由硫化物和溶剂组成的混合物,(b)将硫化物和芳族二卤素化合物在第二反应容器中反应得到含硫聚合物,(c)将第二反应容器在反应过程中完全或部分释放压力,然后将散发的蒸汽混合物与步骤(a)中得到的混合物进行接触。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种在至少一种溶剂中由至少一种硫化物和至少一种芳族二卤素化合物制备含硫聚合物的方法，其中：

a) 在第一反应容器中，制备出由硫化物和溶剂得到的液体混合物，

b) 将步骤(a)中得到的溶液或混合物与芳族二卤素化合物一起放在第二反应容器中，然后

c) 在进行加料的同时，将硫化物和芳族二卤素化合物在第二反应容器中进行反应，形成含硫聚合物。

2. 在至少一种溶剂中由至少一种硫化物和至少一种芳族二卤素化合物制备含硫聚合物的方法，其中：

a) 在第一反应容器中，制备出由硫化物和溶剂得到的混合物，

b) 将硫化物和芳族二卤素化合物在第二反应容器中进行反应，形成含硫聚合物，

c) 在反应过程中，部分或完全释放第二反应容器中的压力，然后将散发的蒸汽混合物与步骤(a)中制成的混合物进行接触。

3. 根据权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中，以硫化物的化学计量为基，芳族二卤素化合物使用 3-100% 摩尔，优选 5-75% 摩尔，特别优选 10-50% 摩尔化学计量过量的二卤化芳烃。

4. 根据权利要求 1-3 中一项或多项所要求的方法，其中将在反应过程中散发的二卤化芳烃加料回到聚合反应体系中。

5. 根据权利要求 1-4 中一项或多项所要求的方法，其中由硫化物和溶剂得到的液体混合物或溶液是在 85-220℃，优选 130-210℃ 的温度下制成的。

6. 根据权利要求 1-5 中一项或多项所要求的方法，其中在由硫化物和溶剂得到的液体混合物或溶液中，硫化物与溶剂的摩尔比为硫化物/NMP=4-0.2，优选硫化物/NMP=2-0.5。

7. 根据权利要求 1-6 中一项或多项所要求的方法，其中在进入步骤(c)中的第二反应容器之前，将步骤(a)中得到的混合物与上升蒸汽

混合物在洗涤器中利用重力进行接触。

8. 根据权利要求 1-7 中一项或多项所要求的方法，其中使用塔作为洗涤器。

9. 根据权利要求 1-8 中一项或多项所要求的方法，其中使用塔的下部作为洗涤器且在该塔的上部从水中分离出溶剂。

10. 根据权利要求 1-9 中一项或多项所要求的方法，其中在步骤(c)中的溶剂与所用硫化物的摩尔比为 4-1，优选 3.5-1，或在步骤(c)中的溶剂与所用硫化物的重量比为 4-1，优选 3.5-1。

11. 一种预聚物，可通过根据权利要求 1-10 中一项或多项所要求的方法而得到。

12. 一种由根据权利要求 1-10 中一项或多项所要求制成的至少一种卤素封端预聚物和硫化物，制备含硫聚合物的方法，其中：

d) 以用于步骤(a)-(c)的硫化物的量为基，将低于 10% 摩尔的硫化物加入溶剂和预聚物中，

e) 将预聚物和硫化物进行聚合，得到含硫聚合物，然后

f) 分离出含硫聚合物。

13. 根据权利要求 12 所要求的方法，其中预聚物和硫化物在步骤(e)中在基本上均匀的溶液中反应得到含硫聚合物，以步骤(e)中反应混合物的总重为基，所述溶液包含不超过 5% 重量的盐、和优选低于 2% 重量的未溶固体物质。

14. 一种聚合物，可通过根据权利要求 1-10 和 12-13 中一项或多项所要求的方法而得到。

15. 根据权利要求 1-10 和 12-13 中一项或多项所要求的含硫聚合物在生产模塑品、膜、管、片材、膜或纤维中的应用。

说明书

制备含硫聚合物的方法

本发明涉及一种制备直链或支链含硫聚合物，如聚芳硫醚，尤其是聚苯硫醚(PPS)的方法。

聚芳硫醚的制备以及这些聚合物的性能本身是熟练技术人员已知的。所用单体包括二卤化芳烃，尤其是二氯苯(DCB)和硫化物，尤其是硫化钠。单体在高沸点极性非质子传递溶剂，如N-甲基吡咯烷酮(NMP)中进行反应。然后分离出聚合物。

通常，首先将含水硫化物与极性非质子传递溶剂进行反应，然后通过蒸馏将混合物基本上脱水，这导致溶剂损失及硫化氢损失。

但这些方法具有严重的空时收率缺陷。由于必须抑制发泡和要尽量减少非质子传递极性溶剂的损失，脱水往往很费时间。总体上，已知方法的周期时间为10小时或甚至更长，甚至使用采用高达280℃的反应温度时。由于硫化物或硫化物水合物在溶剂中全浓度时的起始加料容易在加入二卤化芳烃的过程中发生沉淀，因此对单体浓度也有限制。

还已知这样一些方法，其中将含水硫化物加入反应混合物中，然后在反应过程中蒸馏出与硫化物一起加入的水。 Na_2S 在该方法过程中容易沉淀并离开反应混合物。

EP-A-0737705描述了一种制备聚芳硫醚的两步法。它在第一反应阶段使用过量的二卤化芳烃，然后将带有卤素端基的所得预聚物与少量的硫化物在第二阶段进行反应。该申请令人满意地实现了缩短反应时间的目的，但按照已有技术的方式进行间歇脱水，缺陷如上所述。

EP-A-0374462描述了一种由二卤化芳烃和硫化物制备聚芳硫醚的方法。二卤化芳烃与极性溶剂构成了该方法的起始加料。硫化物部分连续地计量加入，无需预先脱水。所用的硫化物源包括66.6%摩尔硫化钠与33.4%摩尔氢硫化钠的混合物，其中每当量硫化物有5摩尔水。计量加入的氢硫化物的量是20%摩尔的化学计量过量，基于起始加料

的二芳族化合物，导致在加料阶段时散发出 H_2S 和水合水。尽管所公开的方法避免了将溶剂与硫化物的混合物间歇脱水的缺陷，但它带来溶剂损失和显著的单体损失。单步反应的空时收率也不令人满意，其中周期时间为 12 小时。

EP-A-0215259 描述了一种在 N-甲基己内酰胺中由二卤代芳族化合物和碱金属硫化物制备聚芳硫醚的方法。一半的反应混合物在温和回流下形成起始加料。然后计量加入另一半混合物。所用硫化物包括无水硫化钠与无水氢硫化钠的混合物。脱水在实际聚合反应之前。在搅拌级联反应器中的平均反应时间为 12.5 小时。硫化氢在该方法中也散发，且必须处理。

WO-A-97/47676 描述了一种在溶剂中由硫化物和芳族二卤素化合物，制备含硫聚合物，尤其是聚芳硫醚的方法，其中将由芳族二卤素化合物和硫化物制成的混合物进行聚合，将芳族二卤素化合物和硫化物加入聚合混合物中，然后将反应混合物进一步进行聚合。该方法在进一步加入单体之前需要一个附加聚合步骤。这增加了周期时间。

考虑到所述已有技术，本发明的基本目的是为了提供一种制备在宽摩尔质量范围(如， $M_w=10000-200000$ 克/摩尔)的含硫聚合物，尤其是聚芳硫醚的改进方法，它避免了将由极性溶剂和硫化物制成的混合物间歇脱水时的缺陷，并分别克服了在制备聚芳硫醚时对单体浓度的限制。

已经惊人地发现，含硫聚合物，尤其是聚芳硫醚可在不超过 $250^\circ C$ 的反应温度下，在短时间(小于 5 小时)内以高空时产率而制成，而且无需将由硫化物和有机溶剂制成的混合物进行间歇脱水。按照本发明，将硫化物连续或部分连续地加料到聚合反应器中，但不是以盐熔体或水溶液的形式，而是在极性溶剂中的溶液形式。

本发明因此提供了一种在至少一种溶剂中由至少一种硫化物和至少一种芳族二卤素化合物制备含硫聚合物的方法，其中：

a)在第一反应容器中，制备出由硫化物和溶剂得到的混合物或溶液，

还已发现，如果将步骤(a)中制成的混合物与从第二反应容器中散发的蒸汽混合物进行接触，然后再将该混合物通入第二反应容器中，可基本上抑制反应过程中的硫化氢损失并降低溶剂损失。

这种新方法意味着明显提高了在 10000-200000 克/摩尔的宽摩尔质量范围内制备含硫聚合物，尤其是聚芳硫醚的方法的成本效率和环境相容性。在反应过程中，来自反应体系的单体和溶剂的损失得以避免或最小化。

a) 在第一反应容器中, 制备出由硫化物和溶剂得到的混合物,

c) 在反应过程中，部分或完全释放第二反应容器中的压力，然后将散发的蒸汽混合物与步骤(a)中制成的混合物进行接触。

在步骤(a)中制成的混合物可与芳族二卤素化合物, 而且如果需要, 与其它溶剂连续或部分连续同时计量到第二反应容器中。

在本发明的一个优选实施方案中，以硫化物的化学计量为基，将 3-100% 摩尔，优选 5-75% 摩尔，特别优选 10-50% 摩尔化学计量过量的二卤化芳烃计量加入第二反应容器中。这样得到一种卤素封端的预聚物。分离出该预聚物，然后在第二阶段与少量的硫化物进行反应，得到高分子量聚合物。

本发明的另一实施方案涉及一种由例如在步骤(a)-(c)中制成的至少一种卤素封端预聚物和少量的硫化物制备含硫高分子量聚合物的方法，其中：

d) 以用于步骤 (a)-(c) 的硫化物的量为基, 将低于 10% 摩尔的硫化

f) 分离出含硫聚合物。

优选的含硫聚合物是聚芳硫醚，尤其是聚苯硫醚。

合适的有机硫化物是具有有机阳离子的盐状硫化物。就本发明而言，有机硫化物包括能够在反应条件下释放硫化物阴离子或释放氢硫化物阴离子的有机硫化合物，例如硫代乙酰胺和硫代-N-甲基吡咯烷酮。

合适的芳族二卤素化合物是二卤化芳烃，尤其是二卤代苯如邻-、间-和对-二氯苯、取代二卤代苯如 2,5-二氯甲苯、3,5-二氯苯甲酸、2,5-二氯苯磺酸、3,5-二氯苯磺酸、及其盐。还可使用二卤代萘如 1,4-二溴萘、或二卤代二苯醚如 4,4'-二氯二苯醚。还可使用不同二卤化化合物的混合物。以二卤代芳族化合物为基，也可以使用 0.2-5% 摩尔的少量的多卤化芳烃以得到支化或交联的含硫聚合物。

适用于制备聚合物的溶剂是酰胺型偶极非质子溶剂，如二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基己内酰胺或 N-烷基化吡咯烷

酮，如 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、或这些物质的混合物。NMP 是特别优选的。

术语预聚物包括，含有芳硫醚单元的低聚物或聚合物。这些产品的表示为数均分子量 M_n 的摩尔质量为 500-20000 克/摩尔。它们可以是直链或支链的。还可使用取代的二卤代芳基化合物，如 2,5-二氯甲苯来制备取代预聚物。优选制备出具有卤素端基，尤其是氯端基的预聚物(卤素封端预聚物)。

以下使用由硫化钠和对二氯苯制备聚苯硫醚 (PPS) 作为例子来描述这种新方法，但并不局限于此。

将其一种水合物形式，例如三水合物形式的硫化钠与 NMP 进行混合。为了在第一反应容器中由硫化物和有机溶剂制备出溶液，硫化物与 NMP 的摩尔比为 $S/NMP=4-0.2$ ，优选 $S/NMP=2-0.5$ 。

水合硫化钠还可由氢硫化钠和氢氧化钠现场制成浓水溶液或盐水合物的形式。为了设定一个优选的 pH 值范围，可以使用非化学计量的 NaSH 和 NaOH，或将这两种组分之一加入硫化钠中。为了将由第二反应容器散发的蒸汽混合物与由溶剂和硫化物制成的混合物进行接触，可以使用 0.1-25% 摩尔的过量 NaOH。

由硫化物和 NMP 制成的起始两相混合物在惰性气体下，在第一反应容器中加热至约 85-220℃，优选 130-210℃，在弱放热反应中形成一种均匀的溶液。最简单的情形是，该反应容器由不锈钢组成，且镍基合金或钛产生较好的耐腐蚀性。可间歇或连续地由硫化物和溶剂制备出均匀溶液。

在一个优选实施方案中，首先将整个量或至少一部分的来自第一反应容器的由 NMP 和硫化物制成的溶液流与散发自第二反应容器的蒸汽进行接触。各种洗涤器都适用于此，而且还可具有塔的形式。通过加入合适的板和填充物，可合适地增加该洗涤器中的蒸汽-液体接触表面。适用于洗涤器及其内件的材料与用于第一反应容器的相同。耐腐蚀材质如钛的内件装置的高比表面积已证实特别成功。将由 NMP 和硫化物制成的溶液从洗涤器的底部，直接利用重力、或根据洗涤器和第

然后将反应物按照所述比例量，计量加入处于反应温度下的第二反应容器。该反应温度一般为 180-250℃，优选 215-240℃。如果反应部分连续进行，那么某些 NMP 适合在受控温度下在第二反应容器中形成一种起始加料。如果反应完全连续进行，那么第二反应容器中就存在恒定量的反应混合物。其它 NMP 可由加料容器或以两种单体的溶液形式加料到第二反应容器中。所用 NMP 与所用硫化物的摩尔比为 10:1，优选 4:1，特别优选 3.5:1。术语“所用 NMP”是指来自第二反应容器中的起始加料以及用于单体的溶剂的整个量。

在一个优选实施方案中，将散发的蒸汽混合物在洗涤器中与待加料到第二反应容器中且由 NMP 和硫化物制成的溶液进行接触。在本发明的一个优选实施方案中，这是逆流进行的，例如将洗涤溶液在重力下滴过上升蒸汽。原则上对洗涤器的操作压力没有任何限制。该压力合适地在第二反应容器的操作压力与大气压之间。

6

在本发明的另一优选实施方案中，来自第二反应容器的蒸汽混合物的压力通过保压阀释放到洗涤器中，而且这是在 0.8-1.5 巴的压力下操作的。在通入洗涤器之后，将 NMP 和硫化物制成的溶液从洗涤器的底部取出，然后活动抽吸到第二反应容器中。洗涤后的蒸汽混合物在洗涤器顶部于大气压下，如果需要，在通入另一保压阀之后进行冷凝，然后出料。洗涤器底部液体的操作温度为 150-250℃。洗涤器顶部的操作温度由操作压力和蒸汽混合器的组成确定。该值为 90-220℃，优选 95-180℃。

在一个优选实施方案中，将作为蒸汽从洗涤器中散发的除水以外的组分加料回到工艺中。在将散发蒸汽，例如在 50-80℃ 下，在大气压下冷凝之后，冷凝物在典型反应条件下分离出较重的富含 DCB 的相和较轻的富含水的相。两相中都存在一些溶剂。富含 DCB 的相可直接抽吸回到反应混合物中或在纯化 DCB 之后再利用。

可以例如通过蒸馏回收富含水的相中的任何溶剂，然后再利用。溶剂还可直接分离出来，无需冷凝来自洗涤器的蒸汽混合物。为此，可例如将来自洗涤器的蒸汽混合物加料到蒸馏塔中。

在一个优选实施方案中，洗涤器以及随后蒸馏塔的作用还可在单个装置中，通过操作塔的下部作为洗涤器并操作其上部作为精馏塔而实现。为此，将硫化物-溶剂混合物施加到塔的中部附近，然后将液体(优选水)施加到塔的顶部。在塔的下部，硫化氢被吸收且一部分溶剂蒸汽开始冷凝，伴随硫化物-溶剂混合物中的一些水进行蒸发。在塔的上部，剩余溶剂蒸汽几乎完全被冷凝，伴随被施加到塔顶部的水部分或完全蒸发。离开该塔的蒸汽混合物几乎仅由二氯苯和水蒸气组成。

可有利地用稀强碱或碱替代水施加到塔的顶部，以吸收硫化氢最终残余物。碱的浓度为 0.01-10 摩尔/升。

如果第一反应容器中硫化物与 NMP 的摩尔比在 $S/NMP > 1$ 的范围内，可在塔中进行过量硫化物与 H_2S 或 NMP 的反应。为此，化学吸附可从蒸发平衡中去除 H_2S 和 NMP，因此单体损失和溶剂损失进一步最小化。如果由硫化物和溶剂在第一反应容器中制成的混合物在进入洗涤器或

第二反应容器之前要部分进行脱水，那么单体损失还可进一步降低。

如果反应部分连续进行，那么计量阶段持续 15-240 分钟，优选 30-120 分钟。这样，反应混合物在反应温度下搅拌 30-90 分钟。反应第一阶段的周期时间小于 5 小时，优选小于 3 小时。反应第一阶段包括部分连续的计量加入、以及连续的搅拌时间。对于加工处理，可有利地在反应已结束之后去除某些或所有的残余反应水。如果需要，反应器内容物可通过在加工处理之前加入酸而调节至中性或弱酸性。合适的酸为乙酸、氢氯酸或二氧化碳。

如果反应完全连续进行，将反应混合物在反应过程中从第二反应容器中出料，这样第二反应容器中的填充水平随着时间保持恒定。该连续搅拌罐反应器的停留时间为 10-180 分钟，优选 30-120 分钟。

以 DCB 为基，在生成预聚物的反应中的转化率为 10-98% 摩尔，优选 30-95% 摩尔，特别优选 50-90% 摩尔。以重均 M_w 表示，该预聚物的平均摩尔质量为 1000-30000 克/摩尔，优选 2000-20000 克/摩尔，特别优选 3000-15000 克/摩尔。

该预聚物在反应混合物中处于溶液，附近是基本上结晶盐沉淀物，然后通过合适的方法进行分离。该预聚物可通过冷却而沉淀，然后与盐一起过滤。过滤残余物最好用溶剂进行洗涤以去除母液的粘附残余物。这种分离可得到固体的聚合物和盐、以及母液。母液可再次直接用于制备其它聚合物。该预聚物从还可事先进行干燥的固体用水煮沸，然后过滤得到。

所得悬浮液还可通过闪蒸或喷雾干燥进行处理。这时作为蒸汽取出的主组分是溶剂和其它低分子量物质。聚合物和盐以基本上无水的固体而得到。该固体预聚物是在水洗和干燥之后得到的。

盐还可通过压滤在这样一种温度下分离出，这时反应混合物中的预聚物以液体或溶液形式存在。这些温度一般为 100-300℃，优选 180-280℃。但除了压滤法，还可使用其它方法从液体中分离出固体，例如离心处理或倾析。这时，唯一的残余物是盐，且预聚物已再次溶解在滤液中，从中可通过喷雾干燥或通过结晶并随后过滤而分离出预聚物。

还可将预聚物直接转移到以下的反应阶段(d)-(e)。

在加入基于步骤(a)-(c)硫化物用量的不超过10%摩尔的硫化物(d)之后,可进一步在步骤(e)中聚合该卤素封端预聚物。在本发明的一个优选实施方案中,溶剂与用于步骤(e)的预聚物的重量比小于5,优选1-2.5。

在步骤(e)中进一步聚合反应的反应条件可在较宽限度内变化。例如,反应温度可以是180-290℃,优选230-270℃。在本发明一个特别优选的实施方案中,反应温度小于250℃。反应时间可以是20-180分钟,优选30-120分钟。对于步骤(e)中聚合反应的连续性,可根据需要采取附加措施以实现最高的可能摩尔质量。这些包括加入促进剂。这些促进剂是低级羧酸的碱金属和碱土金属盐,尤其是乙酸钠。还可在步骤(e)中加入特定量的水或聚合物的其它非溶剂,这样可在两步反应体系中进行进一步聚合反应。最后,可以加入其它添加剂,如乙酸或硫化氢或二氧化碳以调节该体系的碱性强度。

在本发明的一个优选实施方案中,步骤(e)的聚合物均匀溶解在溶剂中。因此该反应混合物是一种透明且粘稠的溶液。它包含作为未溶固体物质的不超过5%重量的盐,优选低于2%重量的盐,以步骤(e)反应混合物的总重为基。在步骤(e)中,预聚物和硫化物可在几乎均匀的溶液中聚合反应生成含硫聚合物。

在本发明的一个优选实施方案中,在不高于250℃的反应温度下的总反应时间不超过5小时。

所有的聚合物制备阶段都可间歇或连续地进行。例如,可利用级联搅拌罐、在流动管中、或结合这两种装置而连续进行反应。

步骤(f)中的聚合物可例如通过结晶或压滤法而分离。还可使用其它方法从液体中分离出固体,例如离心处理或倾析。还可通过闪蒸或喷雾干燥将所得悬浮液进行处理。这时,作为蒸汽取出的主组分是溶剂和其它的低分子量物质。聚合物和盐副产物以基本上无水的固体混合物而得到。在上述处理步骤之前,该混合物可首先在聚合物处于均匀溶液的反应温度或附近温度下进行澄清以取出残余量的盐。

聚苯硫醚的熔点为 270-305℃，通常为 280-295℃。熔体粘度为 5000-500000mPas (厘泊)，优选 50000-250000mPas(厘泊)。熔体粘度在没有添加剂时稳定。它在 300℃下 1 小时内变化小于 10%。

通过该新方法制成的含硫聚合物，如聚芳硫醚，尤其是聚苯硫醚的特征在于高纯度和高质量。这些聚合物的特别显著的性能在于，它们几乎无味且无变色。这些聚合物还具有良好的热暴露性能。

本发明还提供了可通过该新方法而得到的含硫聚合物，如聚芳硫醚。

按照本发明制成的含硫聚合物可通过熔体挤塑而加工成模塑品。还可得到具有良好机械性能的电影和纤维。

该新方法具有以下优点：

- 所用溶剂的量低于 350 克溶剂/摩尔所用硫化物，因此可实现良好的空时收率。

- 总反应时间低于 5 小时。

- 反应温度小于 250℃或甚至基本上更低，抑制了可造成聚合物毒性污染的副反应。

- 所得聚合物的收率至少为 90%，通常为 95%，以用于总反应中的硫化物的量为基。

- 基本上抑制了在蒸发水合水的同时，在加入单体的过程中的硫化氢损失。用于废气纯化和在实际反应装置之外回收硫化氢的技术措施得以简化和减少。

- 在蒸发水合水的同时，在加入单体的过程中的溶剂损失最小化。这减少了用于在实际反应装置之外回收溶剂的技术成本。

本发明通过附图和实施例进行更详细解释。

附图

图 1 和 2 给出了在新方法一个优选实施方案中的装置的结构。

图 1 给出了一种装置，包括加料容器(1)、第一反应容器(2)、第二反应容器(3)、洗涤器(4)和冷凝器(5)。

图 2 给出了一种装置，包括加料容器(1)、第一反应容器(2)、第二

反应容器(3)、结合蒸馏塔的洗涤器(4')、冷凝器(5)和水进料口(6)。

实施例

实施例 1

搅拌下, 将 35 千克硫化钠(61%, 273 摩尔)和 2.25 千克氢硫化钠(28 摩尔)与 35 千克 NMP 在 100 升不锈钢搅拌罐中用氮气进行惰性处理并加热。在 150-170℃下, 形成硫化物在 NMP 中的均匀溶液。将 48 千克 DCB(327 摩尔)和 16 千克 NMP 放在受热加料容器中。搅拌下, 将 45 千克 NMP 放在 200 升钛搅拌罐反应器中并加热至 210℃。在该温度下, 开始将 DCB/NMP 溶液以及硫化物在 NMP 中的溶液抽吸到反应器中。

在该方法中, 进一步加热该反应器, 达到反应温度 230℃。反应器中的压力通过保压阀而保持恒定在 6 巴。将散发的蒸汽混合物冷凝。它分离成富含 DCB 的下相和富含水的上相。将重相抽吸回到钛反应器。在 1.5 小时之后完成单体的计量加入。在第二反应容器中, NMP 与所用硫化物的摩尔比为 3.22。然后在 230-235℃下继续搅拌 1 小时。然后冷却该反应混合物, 预聚物沉淀, 然后在 80℃下将反应器倒空到吸滤漏斗。从包含 NMP 作为主组分以及过量 DCB 的母液中过滤出产物。然后用水洗涤至无盐, 然后干燥。有机键接氯在该预聚物中的重量比例为 1.5%。该预聚物的收率为 30.0 千克(理论值的 93%)。

实施例 2

将 25 千克来自实施例 1 的预聚物与 60 千克 NMP 中的 500 克三水合硫化钠和 300 克水一起加热至 250℃。在 235℃下形成一种透明的溶液。将反应温度在 250℃下保持 90 分钟。随后用 25 千克 NMP 稀释该溶液并冷却至约 80℃, 然后过滤出沉淀的聚合物。该聚合物在 85℃下用 50 升水洗涤 3 次, 然后干燥。收率为 24.5 千克(理论值的 98%)。该聚合物在 310℃和 1000 秒⁻¹下测定的熔体粘度为 52Pas。它在 1 小时内变化低于 10%。

实施例 3

将 40 千克硫化钠(60-62%, 307.7 摩尔)和 2.4 千克氢硫化钠 70%(30 摩尔)与 40 千克 NMP 在 100 升不锈钢搅拌罐中形成一种起始加料,

用氮气进行惰性处理并搅拌下加热。在 150-170℃ 下, 形成硫化物在 NMP 中的均匀溶液。将 60 千克 DCB(408 摩尔)和 10 千克 NMP 放在受热加料容器中。搅拌下, 将 50 千克 NMP 放在 200 升钛搅拌罐反应器中并加热至 210℃。在该温度下, 开始以 40 千克/小时的速率将 DCB/NMP 溶液抽吸到反应器中。由硫化物和 NMP 制成的溶液由第一不锈钢反应容器抽吸到钛塔的顶部。

在该工艺过程中，进一步加热该反应器，达到反应温度 234℃。反应器中的压力通过保压阀而保持恒定在 5.5 巴。将散发的蒸汽混合物冷凝。它分离成富含 DCB 的下相和富含水的上相。将重相抽吸回到钛反应器。NMP 与所用硫化物的摩尔比为 2.7。在 230-235℃ 下继续搅拌 1.5 小时。然后冷却该反应混合物，预聚物沉淀，然后在 80℃ 下将反应器倒空到真空吸滤过滤器。从包含 NMP 作为主组分以及过量 DCB 的母液中过滤出产物。然后用水洗涤至无盐，然后干燥。有机键接氯在该预聚物中的重量比例为 1.5%。该预聚物的收率为 33.4 千克(理论值的 92%)。

实施例 4

将 38.5 千克硫化钠 (61%, 301 摩尔) 和 25 千克 NMP (253 摩尔) 在 100 升不锈钢搅拌罐中形成一种起始加料。搅拌下, 将该混合物用氮气进行惰性处理并加热。在第一反应容器中, 硫化物与 NMP 的摩尔比为 1.19 (S/NMP)。在 150-170℃ 下, 形成硫化物在 NMP 中的均匀溶液。将 48 千克 DCB (327 摩尔) 和 16 千克 NMP 放在受热加料容器中。将 55 千克 NMP 放在 200 升钛搅拌罐反应器中并搅拌下加热至 210℃。在该温度下, 开始将 DCB/NMP 溶液经由浸入的管路直接抽吸到反应器中。由硫化物和 NMP 制成的溶液由第一不锈钢反应容器抽吸到钛塔的顶部。该钛塔已具有由异型钛片材制成的填充物。该塔的底部是打开的且已直接凸出到钛反应器的顶部。反应器和洗涤塔中的压力通过保压阀而保持恒定在 4 巴。在该工艺过程中, 进一步加热该反应器, 最后在 234℃ 下将反应器温度保持恒定。将散发的蒸汽混合物冷凝。它分离成富含 DCB 的下相和富含水的上相。将重相抽吸回到钛反应器。将冷凝蒸

汽混合物的轻下相在实验之后称重并进行分析。它包含 12.2 千克水和 6.2 千克 NMP。

1.5 小时之后结束单体的计量加入。在第二反应容器中，NMP 与所用硫化物的摩尔比为 3.22。然后在 234℃ 下继续搅拌 1 小时。然后冷却该反应混合物，且预聚物沉淀，然后在 80℃ 下将反应器倒空到吸滤漏斗。从包含 NMP 作为主组分以及过量 DCB 的母液中过滤出产物。然后用水洗涤至无盐，然后干燥。有机键接氯在该预聚物中的重量比例为 1.4%。该预聚物的收率为 31.5 千克(理论值的 97%)。

将精确称重量的含 NMP 母液滤液用特定量的水进行稀释，且其氢氧根离子浓度通过滴定来测定。母液滤液的氢氧根离子浓度通过硫化钠水解平衡而与反应过程中散发的气态硫化氢的量有关。



滴定的评估结果是散发出 2.8 摩尔的 H_2S ，对应于 0.9% 的硫化物和氢硫化物的总用量。

实施例 1 和 4 的结果在下表中给出。

表

参数	实施例 1	实施例 4
搅拌罐 (2)		
硫化钠	35 千克 (61%, 301 摩尔)	38.5 千克 (61%, 301 摩尔)
氢硫化钠	2.25 千克 (70%, 28 摩尔)	-
NMP	25 千克 (253 摩尔)	25 千克 (253 摩尔)
S/NMP	1.19	1.19
加料容器 (1)		
DCB	48 千克 (327 摩尔)	48 千克 (327 摩尔)
NMP	16 千克	16 千克
钛搅拌罐 (3)		
NMP	55 千克	55 千克
加入反应器		
DCB/NMP 溶液	通过浸入材料中的管路	通过浸入材料中的管路
硫化物和 NMP 溶液	通过浸入材料中的管路	通过钛塔
压力	4 巴	4 巴
S/NMP	3.22	3.22
反应温度	234℃	234℃
上相		
H ₂ O	12.1 千克	12.2 千克
NMP	12.8 千克	6.2 千克
预聚物		
键接氯	1.5%	1.4%
收率	30.0 千克 (理论值的 92%)	31.5 千克 (理论值的 97%)
H ₂ S 损失	6.9% 摩尔	0.9% 摩尔

说明书附图

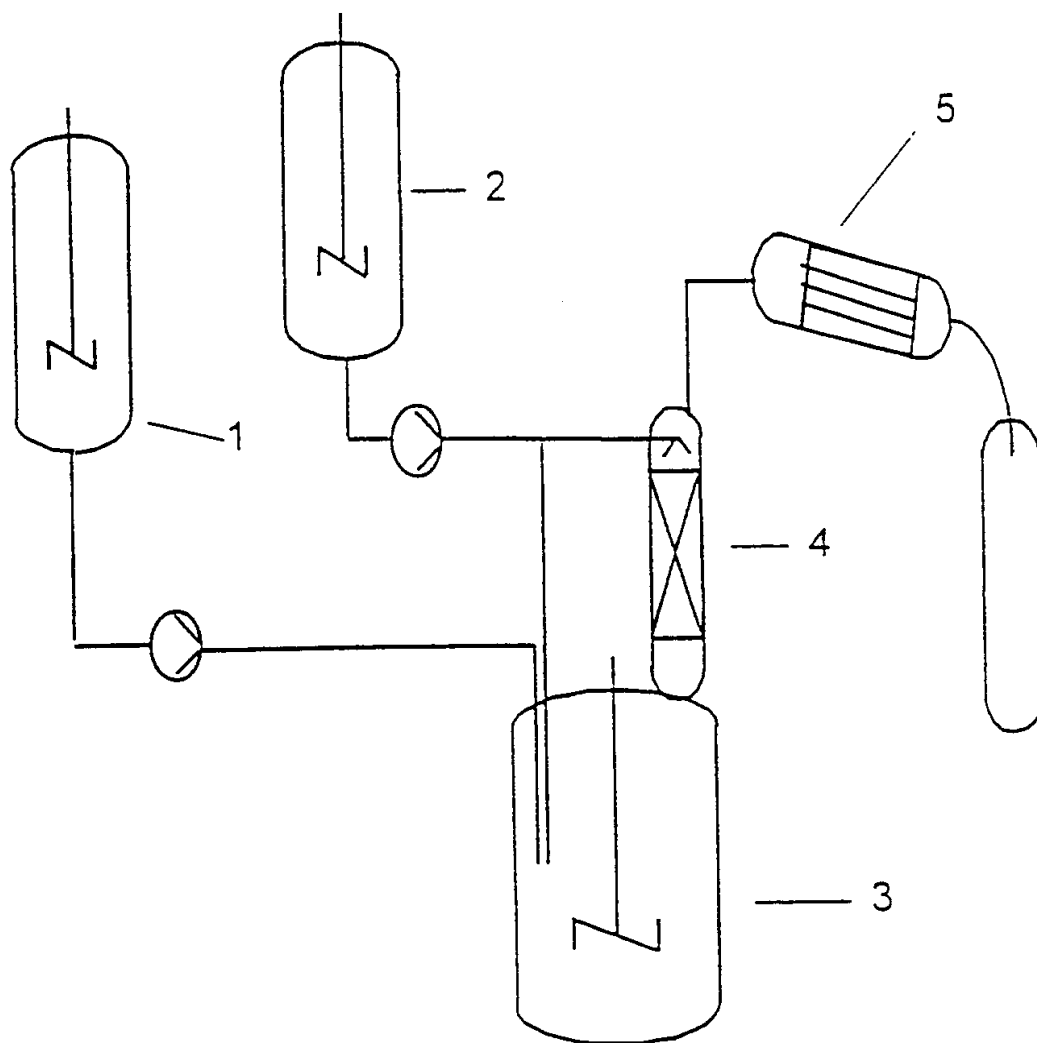


图 1

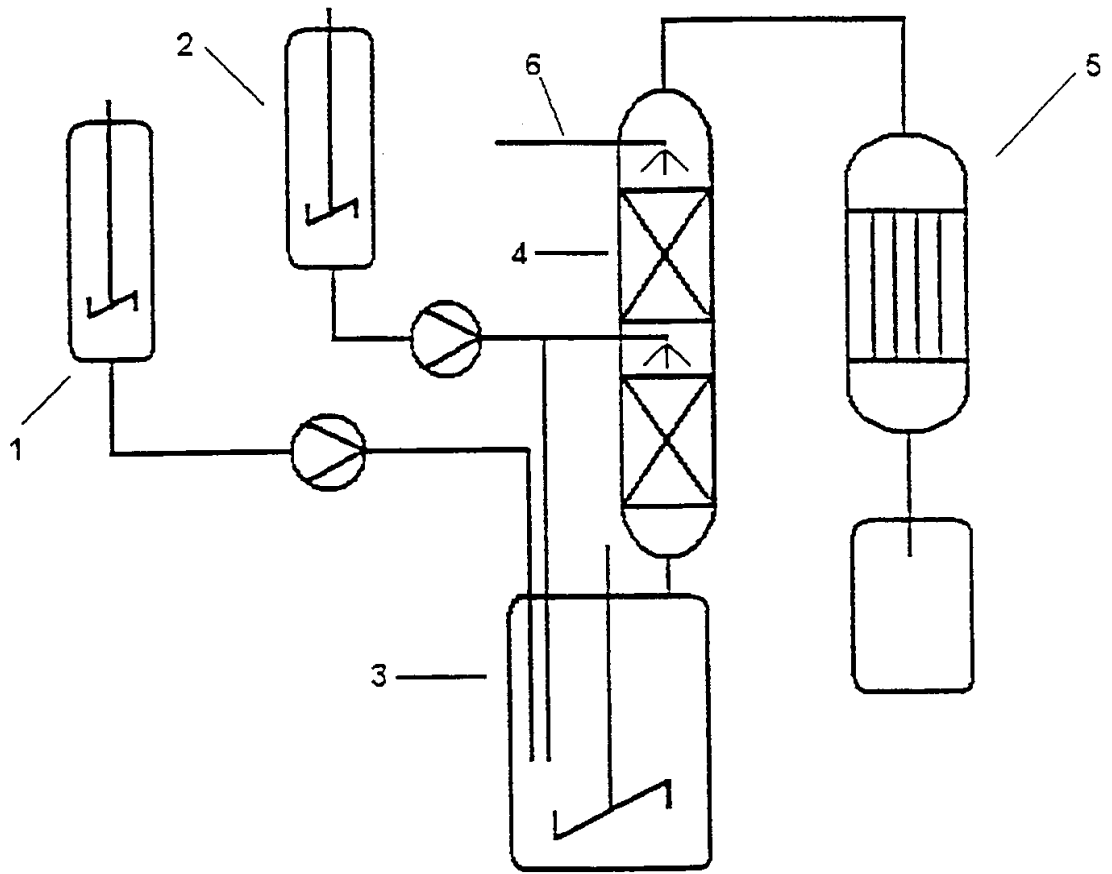


图 2