



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101544555 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200810161278. 1

C07C 45/78 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 09. 24

C08G 65/38 (2006. 01)

(30) 优先权数据

571/MUM/2008 2008. 03. 24 IN

(56) 对比文件

CN 1673254 A, 2005. 09. 28,

US 4952665 A, 1990. 08. 28,

(73) 专利权人 加尔达化学有限公司

地址 印度塔尼

盛寿日等. 4, 4"-二(β-萘氧基)二苯砜改性聚醚酮醚酮酮的研究. 《塑料工业》. 1999, 第27卷(第2期), 33-35.

(72) 发明人 凯基·霍尔穆斯吉·加拉达

阿肖克库马尔·M·马尔特

叙谢·S·马图尔 P·C·约瑟夫

马休·亚伯拉罕

贾纳丹·K·南布达里

桑贾伊·C·利马耶

谢卡尔·V·萨特 K·A·恰范

迪帕克·R·纳拉德卡尔

周丽云等. 二苯醚-对苯二甲酰氯-4, 4'-二苯氧基二苯砜三元共聚物的合成与性能. 《应用化学》. 1998, (第5期), 6-9.

审查员 崔义文

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 章社泉 李丙林

(51) Int. Cl.

C07C 49/83 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

聚醚酮、其单体以及其酚盐

(57) 摘要

本发明涉及聚醚酮、其单体以及其酚盐。本发明涉及一种用于制备 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的碱金属盐的方法, 包括以下步骤:(a) 通过包括在减压下蒸馏包含 4-氯-4'-羟基二苯甲酮和选自二苯砜、二亚苯砜、二苯甲酮以及二氯二苯甲酮的溶剂的液体的方法来制备纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮, 然后 (b) 通过纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮与化学计量过量的至少一种碱金属碱反应来制备由此纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的碱金属盐。还描述了一种使用碱金属盐来生产具有高特性粘度和改善的机械和热性能的 PEK 的聚合方法。

1. 一种用于制备纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的方法,包括在减压下蒸馏包含 4-氯-4'-羟基二苯甲酮和相容性溶剂的液体,所述相容性溶剂降低所述 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的沸点并且在所述降低的沸点下是热稳定的,其中,所述相容性溶剂是二苯砜。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述蒸馏压力小于 5mmHg。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述蒸馏液体中,4-氯-4'-羟基二苯甲酮与二苯砜的比率按体积计在 1 : 2 到 1 : 5 之间。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述蒸馏液体中,4-氯-4'-羟基二苯甲酮与二苯砜的比率按体积计为 1 : 2.6。

5. 一种用于制备 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的碱金属盐的方法,包括以下步骤:(a) 通过包括在减压下蒸馏包含 4-氯-4'-羟基二苯甲酮和降低所述 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的沸点并在所述降低的沸点下热稳定的相容性溶剂的液体的方法来制备纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮,然后 (b) 通过使所述纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮与化学计量过量的至少一种碱金属碱反应来制备由此纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的碱金属盐,其中,所述相容性溶剂是二苯砜。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,通过使所述纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮与化学计量过量的两种具有相同或不同的碱金属原子的碱的组合进行反应来制备所述纯化的二苯甲酮的碱金属盐。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,所述至少一种碱选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠以及碳酸氢钾组成的组。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中,所述至少一种碱选自氢氧化钠、碳酸钠以及碳酸氢钠组成的组。

9. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,使用两种碱的组合,并且当所述碱金属氢氧化物已经以化学计量比与所述纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮进行预反应或者测得其对于所述纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮不足时,使用所述碱金属碳酸盐或碳酸氢盐以提供过量的碱。

10. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,使用两种碱的组合,并且当氢氧化钠已经以化学计量比与纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮进行预反应或者测得其对于纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮不足时,使用碳酸钠以提供过量的碱。

11. 根据权利要求 5 所述的方法,包括使所述碱金属盐脱水的步骤,通过应用真空、通过对所述水溶液的喷雾干燥或通过使用氯化芳香族溶剂共沸蒸馏来进行。

12. 一种用于 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的碱金属盐的聚合反应的方法,包括步骤 (a) 通过包括在减压下蒸馏包含 4-氯-4'-羟基二苯甲酮和降低所述 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的沸点的相容性溶剂的液体的方法来制备纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮,以及 (b) 通过使所述纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮与化学计量过量的至少一种碱金属碱反应来制备由此纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的碱金属盐,以及 (c) 聚合由此纯化的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的所述碱金属盐以生产聚醚酮 (PEK),其中,所述相容性溶剂是二苯砜。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,控制所述聚合反应的条件以生产具有的特性粘度  $> 0.9\text{dl/g}$  的聚醚酮。

14. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述聚合反应可以以一批、半分批或者以连续的操作模式进行。

15. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,在存在二苯砜的情况下聚合所述纯化的二苯甲酮的碱金属盐。

16. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,在存在二苯甲酮的情况下聚合所述纯化的二苯甲酮的碱金属盐。

17. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,在达到所述聚合反应的温度以前,在高于 150°C 的温度下,施加 25 至 400 托的部分真空以去除保留在所述碱金属盐中的痕量水分。

18. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述聚合反应在 305-320°C 的温度下进行。

19. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,加入缓冲剂以将所述反应物料的 pH 维持在 9 到 11 之间。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,所述缓冲剂选自由氧化镁、氢氧化镁、氧化钙、氢氧化钙、碱金属碳酸盐、碳酸钙、碱金属铝硅酸盐、沸石、磷酸钾、磷酸氢钾、磷酸钠以及磷酸氢二钠组成的组。

21. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,所述缓冲剂的总量为 0.5-5 摩尔 / 重量%。

22. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,所述缓冲剂的总量为 1-3 摩尔 / 重量%。

## 聚醚酮、其单体以及其酚盐

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚醚酮、它们的单体以及它们的酚盐。

### 背景技术

[0002] 线性未取代的聚醚酮 (PEK) 和聚醚醚酮 (PEEK) 是结晶芳香族超耐热热塑性树脂。它们是高功能的工程塑料, 具有的性能远远超过过去的热塑性树脂, 并且它们具有优异的加工性能、连同在其他塑料中未曾发现的其他独特的性能。这些聚合物在经受高温或在高温下持续运转的机动车、航天以及工程部件中具有特别的应用。这些部件包括机动车机罩部件下面的前灯反射器 (反射镜)、飞机外部和飞机内部件、导线和电缆绝缘层、工业阀衬里以及热交换器零件。

[0003] 尽管 PEK 和 PEEK 在结构和性能上相似, 但 PEK 比 PEEK 具有更加优越的耐热性和耐化学性, 以及更高的机械性能。

[0004] 尽管 PEK 优越的性能, 但与 PEEK 相比, 由于其有限的可利用性和较高的价格, 商用 PEK 目前为止受到限制。因此, 仍然迫切需要一种获得 PEK 的经济途径, 而这也是驱使我们对其进行研究的目标和动机。

[0005] 虽然在文献中已经公开了关于 PEK 合成的多种途径, 但是我们的研究已经表明, 这些途径并不是经济上可行的制造方法。可以将制造 PEK 的途径概括地分类为亲电子途径和亲核途径。亲电子途径使用高度腐蚀性的质子酸或路易斯酸 (Lewis acid), 并且反应的选择性也不足以显著获得对位取代 (para substitution), 且具有通过生成邻位取代物质而获得的聚合物的低热稳定性问题。

[0006] 利用亲核途径可以获得具有高聚合度的聚合物。例如, Polymer1981, Vol122, 第 1096 页描述了通过在 335°C 下使 4,4' - 二氟二苯酮和 4,4' - 二羟基二苯酮的钾盐在二苯砜溶剂中反应来制备 PEK。这种途径采用昂贵的二羟基化合物以及另外昂贵的二氟化合物。由于 4,4' - 二羟基二苯酮的二钾盐在 DMSO<sub>2</sub> 溶剂中的低溶解性 (溶解度), 反应速率受到限制。并且羰基基团进一步降低了 4,4' - 二羟基二苯酮的二钾盐的亲核反应性。

[0007] 以上的参考文献还描述了使用单一单体, 即 4-氟-4' - 羟基二苯酮的钾盐的聚合反应 (聚合作用, polymerization)。然而, 作者已经观察到通过这种途径产生的聚合物中的分支, 这是由于芳香氟邻位的质子的去除以及碳负离子的产生。

[0008] Macromolecules, 1991, Vol. 24, 第 3838 页描述了通过在气相二氧化硅 (fumed silica) 存在下、由铜催化的 4,4' - 二氯代二苯甲酮和碳酸钠来制备 PEK。尽管使用廉价的原料, 但这种途径商业上可能无法实施, 这是由于存在额外的非反应物质 (惰性物质)/ 催化剂, 它们在随后的处理中难以被去除。

[0009] 为了克服与通过二氟二苯甲酮和二羟基二苯甲酮反应来生产 PEK 相关的成本问题, US4, 711, 945 描述了 4-氯-4' - 羟基二苯甲酮的使用。然而, 发明人“在使用这种单体而一致获得具有令人满意的性能的聚合物中已经体验到许多问题”。因此, 他们已经建议使用铜化合物来加速反应并获得高分子量的聚合物。然而, 已知在最终的聚合物中铜以痕

量存在,以在高温处理过程中加速聚合物的降解(Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Letters, Vol. 24, 641-644 (1986)),并且将铜从聚合物中完全去除呈现许多困难。

[0010] 日本未审查专利申请 H5-178983 描述了在 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的聚合反应过程中以 15wt. %浓度水平使用硫酸钠以获得 0.92dl/g 的特性粘度(IV)。然而,这是附加的反应物,在处理过程中必须被去除。

[0011] 日本未审查专利申请 JP5178984 描述了在 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的聚合反应过程中以 1-3 摩尔%的摩尔比使用磷酸钾以使分支减至最少。然而,它们获得的最大特性粘度为 0.74dl/g。

[0012] EP344688 教导了在不使用任何催化剂/非反应物质的情况下 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的聚合反应。优选的碱是氢氧化钾。然而,反应时间较长,在 320°C 下 12-14 小时,而获得的最大特性粘度为 0.88dl/g。已知在超过 300°C 的温度下对聚合反应物料进行延长的加热可导致副反应。

[0013] 鉴于以上所有内容,可清楚地感受到对于使用作为单体的 4-氯-4'-羟基二苯甲酮而不使用任何添加剂以促进聚合速度的方法的需求,并且其中聚合反应可在 300-320°C 范围内的温度下在 1-3 小时内完成。并且,获得的聚合物的特性粘度应该 >0.9dl/g。

## 发明内容

[0014] 为了实现这些目标,进行了非常认真的工作。结果,本发明的发明人已经发现,4-氯-4'-羟基二苯甲酮缓慢聚合的原因是由于在 4-氯-4'-羟基二苯甲酮中存在杂质,这些杂质难以通过常规溶剂结晶法而去除,除非进行大量的结晶,由此使该方法不经济。为了克服这一点,本发明的发明人已经找到一种方法,该方法通过直接蒸馏或更加巧妙地通过单体与相容性溶剂如二苯砜的共蒸馏来纯化单体。

[0015] 已经克服了获得所要求纯度的单体的问题,本发明的发明人进一步将他们的精力集中在聚合所述纯化单体的方法上。

[0016] 由于在本领域中的详尽的研究工作,我们现在已经发现,通过下述方法可以生产满足所有要求准则的聚合物,聚醚酮,通过这种方法聚合反应可以在 300-320°C 的温度下进行,聚合反应可在 1-3h 内完成并且特性粘度 >0.9dl/g、甚至特性粘度 >1.0dl/g 是可容易获得的。基础的方法记载在 EP1903024A 中。

[0017] 在我们的研究过程中,我们已经发现,4-氯-4'-羟基二苯甲酮的聚合反应速率很大程度上取决于制备 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的碱金属盐的方法。此外,已经发现,聚合物的性能也取决于制备聚合物 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的碱金属盐的方法。

[0018] 作为我们工作的结果,我们也已经发现,将聚合反应物料的 pH 维持在 9-11 的碱性范围内是优选的。如果 pH 维持在该范围内,则聚合反应平稳地进行而随后的封端(反应)也是高效的。然而,如果 pH 降至 9 以下,则聚合反应变得缓慢,并且聚合物的封端效率不高且导致所得的聚合物较差的热稳定性。为了将 pH 维持在 9-11 之间,应当添加至少一种适合的缓冲剂。

[0019] 还出乎意料地发现,通过下述本发明的方法,可以进行(conduct)4-氯-4'-羟基二苯甲酮的连续聚合反应。使用这种连续聚合反应的方法,使得非常大量这种至今缺乏且昂贵的聚合物的生产现在变得实际上可行,从而进一步充分地降低了产品的成本并使其可

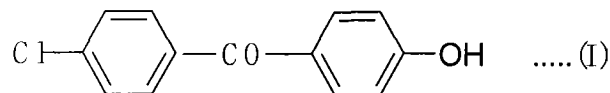
以大量用于商业用途中。现在将详细地描述本发明。

### 具体实施方式

[0020] 本发明涉及用于纯化单体,从而由其生产合适的酚盐的改进方法,并且涉及用于将其聚合为聚醚酮的方法。

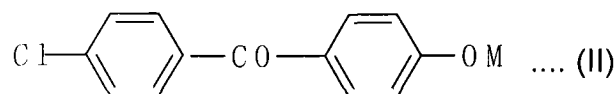
[0021] 本发明提供了用于纯化单体,4-氯-4'-羟基二苯甲酮 (I) (通常简称为 CHBP) 的方法,其结构式如下 (I) 所示。

[0022]



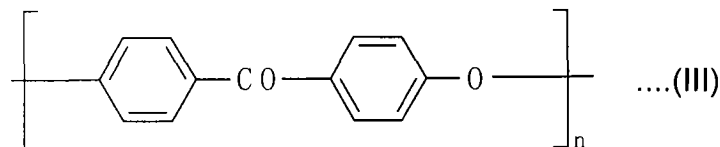
[0023] 本发明还提供了用于制备具有下式 (II) 的 CHBP 的金属酚盐

[0024]



[0025] 以及用于生产下式 (III) 的芳香族聚醚酮 (PEK) (其具有高聚合度并具有优异的热性能和机械性能) 的方法。

[0026]



[0027] A) 用于纯化单体的方法

[0028] 如以上提及的现有技术中所述,可获得的已公开文献表明,碱金属盐 (II) 的聚合反应是缓慢的,但我们已经发现,4-氯-4'-羟基二苯甲酮的碱金属盐 (II) 缓慢聚合的原因是 4-氟-4'-羟基二苯甲酮 (I) 中存在杂质,这些杂质难以通过常规的溶剂结晶法去除,除非进行大量的结晶,由此又使该方法不经济。

[0029] 我们对此的研究发现,用于纯化单体的优良方法是通过在真空下进行蒸馏,这种方法至今未见报道。4-氯-4'-羟基二苯甲酮 (CHBP),在其制造过程中保留难以通过普通的纯化方法去除的高分子量的杂质、铝盐等。在以下的表 1 中列出了一些相关的化合物和混合物的物理性能。

[0030] 表 1

[0031]

化合物	沸点°C	压力	熔点°C	热稳定性
		mmHg		DSC 方法
4-氯-4'-羟基二苯甲酮 (CHBP)	213 223	1 2	182	在 240°C 下开始分解
二苯砜 (DPSO <sub>2</sub> )	195 205	2.5 4.5	129	稳定高达 378°C (B.P)
CHBP+DPSO <sub>2</sub> (1:2.6) 的混合物	192- 205°C	2.5	115-120	-

[0032] 热不稳定性、高熔点以及高沸点引起 CHBP 蒸馏中的问题。

[0033] 然而,使用短接触蒸馏技术和特定的刮研表面冷凝器 (scrapesurface condenser),我们可成功完成蒸馏方法。CHBP 的沸点和熔点之间的较小差距使这种蒸馏方法成为高度熟练的工程操作。与经由结晶途径形成的单体相比,蒸馏产物在聚合步骤和更好的聚合物特性方面赋予了一致且优越的性能。

[0034] 为了克服蒸馏中的难题,试图使 CHBP 与其他具有邻近沸点的化合物共蒸馏。尝试减压蒸馏并发现对于相容性溶剂减压蒸馏是有效的,该溶剂降低 CHBP 的沸点且在降低的沸点下是热稳定的。蒸馏应优选在低于 5mmHg、更优选 3 至 1mmHg、并且为了使用方便在约 2.5mmHg 的减压下进行。由于二苯砜可以用作聚合步骤可能的溶剂,因此尝试将其作为与 CHBP 共蒸馏的化合物,并且出乎意料地发现,DPSO<sub>2</sub> 同样是特别适合于这种共蒸馏的化合物。此外,二苯砜在热学上是非常稳定的并且对于聚合步骤而言是单体的非常适合的溶剂。

[0035] 选择的用于共蒸馏的化合物应该是具有接近于 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的沸点和较低的熔点的化合物,并且也应该在热学上是非常稳定的。此外,选择的用于共蒸馏的溶剂应该优选使得共蒸馏的物质可以直接用于聚合反应中,而不必将单体从溶剂中分离出来。这意味着,溶剂对于随后的聚合反应应该是相容性的,并且使用这种溶剂的聚合反应应产生具有期望性能的聚合物。要添加的溶剂的量应能实现单体 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的蒸馏并且实现随后的聚合步骤。蒸馏或随后的聚合反应或其二者所需要的溶剂的量应当达到不会负面地影响该方法的经济效果的程度。考虑到所有这些对于适合的溶剂的限制,仅有少数溶剂满足上述所有标准。除 DPSO<sub>2</sub> 之外,目前商业上可获得且可以使用的化合物为二亚苯砜、二苯甲酮以及二氯代二苯甲酮。然而,发现这些其他的化合物不如二苯砜适用于共蒸馏步骤以及聚合步骤。

[0036] CHBP:DPSO<sub>2</sub> 为 1:2.6 体积份的混合物(其是用于聚合反应的最佳组合物)的熔点降至 115°C。这解决了在 CHBP 单独蒸馏过程中与高熔点相关的工程问题。我们的实验给出的结果表明 CHBP+DPSO<sub>2</sub> 的混合物在低于单独组分的温度下蒸馏(参见上面的表 1)并且蒸馏可平稳地进行。这可能归因于 CHBP 和 DPSO<sub>2</sub> 之间共沸混合物的形成。CHBP: 共蒸馏溶剂的通常优选的范围是 1:2 至 1:5 体积份。

[0037] 已经克服了获得要求纯度的单体的问题,本发明的发明人进一步将他们的精力集中在聚合所述纯化单体的方法上。

[0038] 由于在本领域中的详尽的研究工作,我们现在已经发现,通过下述方法可以生产满足所有要求准则(required specifications)的聚合物,聚醚酮,通过这种方法聚合反应可在 300-320°C 的温度下进行,聚合反应可在 1-3h 内完成并且特性粘度 >0.9dl/g、并且甚至特性粘度 >1.0dl/g 是可容易获得的。

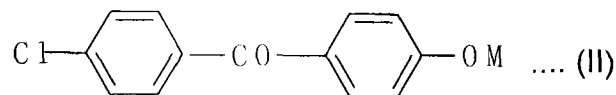
[0039] 在我们的研究过程中,我们已经发现,4-氯-4'-羟基二苯甲酮的聚合反应速率很大程度上取决于制备 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的碱金属盐的方法。此外,已经发现,聚合物的性能也取决于制备聚合物 4-氯-4'-羟基二苯甲酮的碱金属盐的方法。

[0040] 并且由于我们广泛的研究,我们已经发现,虽然可以生产 >0.9dl/g 的高特性粘度、甚至 >1.0dl/g 的特性粘度的聚合物,但该聚合物的性能,例如热性能、流动性能、机械性能等,也取决于生产其的方法。

[0041] B) 用于生产适合的酚盐的方法

[0042] 一种以下化学式的酚盐

[0043]



[0044] 其中, M 是碱金属,这种酚盐可通过 CHBP(I) 与至少一种碱、或两种碱的组合(其中碱金属原子相同或不同)反应而非常容易地制备。作为碱性化合物,可以使用碱金属的氢氧化物,例如氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂,碱金属的碳酸盐,例如碳酸钠或碳酸钾,或者碱金属的碳酸氢盐,例如碳酸氢钠或碳酸氢钾。

[0045] 作为其中至少一种碱的碱金属氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐通常以比相对于酚基团更大的化学计量比使用。如果碱金属氢氧化物已经以化学计量比与 CHBP(I) 进行预反应或者测得其对于 CHBP(I) 不足,则可以使用多于一种的碱并且甚至可以使用不同的碱,例如碱金属碳酸盐或碳酸氢盐,以提供额外的碱。

[0046] 在广泛研究之后,已经出乎意料地发现,与其中氢氧化钾被描述为优选的碱的已公开信息(EP344688、JP5178984、H5-178983)相反,单独使用氢氧化钠或单独使用碳酸钠或使用这二者的混合物(其中,当氢氧化钠已经以化学计量比与(I)进行预反应或测得其对于(I)不足时,使用碳酸钠以提供额外的碱),我们已获得一致良好的效果。后者中,当氢氧化钠已经以化学计量比与(I)进行预反应或测得其对于(I)不足时,使用碳酸钠以提供额外的碱是最优选的方法。

[0047] 我们已经发现,虽然通过使用钾作为碱金属能够生产具有 >0.9dl/g 的特性粘度、甚至特性粘度 >1.0dl/g 的 PEK,但该聚合物的性能,例如流动性能、热性能、机械性能等,并不令人满意。然而,当使用钠作为碱金属时,不仅能够生产具有 >0.9dl/g 的特性粘度、甚至特性粘度 >1.0dl/g 的 PEK,而且生产出的聚合物的性能也是优异的。

[0048] 在水溶液或甲醇溶液中很容易形成盐。然而,由于聚合反应受到含 -OH 化合物,如水和醇的存在的影响,因而在进行聚合反应之前去除这些化合物(包括任何以结晶水存在的水)是高度期望的。在碱金属盐(II)制备后,从碱金属盐(II)中完全去除水是重要的,原因是为了防止氯的水解(氯的水解速率在高温下升高,并且这种水解作用扰乱氯与酚盐基团之间的化学计量比)并防止分子量增加。大部分水可从盐中蒸馏掉。然而,为了去除最后的痕量,常常必需在聚合步骤中应用真空。

[0049] CHBP 的碱金属盐可通过在适合的溶剂中将 CHBP 溶解于碱金属氢氧化物的溶液中而轻易地制得。适合的溶剂可以是水或甲醇或按体积计为 90:10 的甲醇和水的混合物。小心调节 CHBP 的量和使用的碱金属氢氧化物的量,使得对于 1 摩尔的 CHBP 具有最多 1 摩尔的氢氧化物以及更加优选最多 0.99 摩尔的氢氧化物。加入额外的作为碳酸盐或碳酸氢盐的碱。碱的超出量按摩尔计优选为在 1-7% 范围内以及特别在 1-5% 范围内并且尤其在 2-3% 范围内的超出量。在溶剂中搅拌碱金属氢氧化物和碳酸盐与 CHBP 的混合物直到 CHBP 溶解,然后,例如通过简单的蒸馏法,将溶剂蒸发掉。可替换地,去除溶剂并获得碱金属盐的其他方法,例如通过喷雾干燥、使溶液通过搅动的薄层干燥器、等等,是可能的。获得的 CHBP(II) 的碱金属盐可能是水合形式的。水合盐可通过在真空下加热盐,或还通过在高于 150°C、优选高于 200°C 的温度下、并且优选在部分真空如 25 至 400 托下加热该盐与二苯砜的浆液而被脱水。在通过去除所有水而对盐进行脱水后,即可将温度增加至聚合温度。

[0050] 从水溶液中去掉水的另一种方法是通过与适合的能够与水形成共沸混合物的有机溶剂进行共沸蒸馏。适合的溶剂是指通过与水形成共沸混合物能够去除所有水分并且不影响随后的聚合反应的有机溶剂。我们的研究已使我们发现,氯代芳香族溶剂(芳烃溶剂)如氯苯、二氯苯以及三氯苯(其为失活分子)是最适合的溶剂,并且比活性芳香族溶剂,例如甲苯、二甲苯、三甲基苯以及其他烷基化芳香烃更加有效,活性芳香族溶剂尽管能够去除水分,但却影响随后的聚合反应。

[0051] C) 用于将其聚合为聚醚酮的方法

[0052] 聚合反应是在存在适合的溶剂的情况下、在高温下、通过下面详细描述的方法而进行的。二苯砒是优选的溶剂,由于其热稳定性及其在高温下可溶解聚合物PEK的能力。二苯砒可以400g/mol(gm/mol)的CHBP至2000g/mol的CHBP的范围加入。更加优选的范围是500g/mol至1000g/mol的CHBP。

[0053] 聚合反应优选在250-350°C并且更优选280-330°C的高温下进行。如众所周知的,反应温度的增加导致更短的反应时间,但却带来产物分解和/或副反应的风险,而反应温度的降低导致更长的反应时间但产物却较少分解。因此,期望尽可能低地维持温度。另一方面,重要的是使用这样的温度,在该温度下聚合材料处于溶解状态,并且在PEK的情况下,要求超过300°C的温度以维持其溶解在二苯砒中。PEK在二苯砒中的溶解性随温度而增加。因此,最佳温度范围是300-330°C并且在305到320°C之间进行反应甚至是更加优选的。

[0054] 还高度期望的是,在基本上不存在含-OH化合物,例如水和醇的情况下进行聚合反应。这是为了防止氯的水解(水解速率在高温下增加,并且这样的水解扰乱氯与酚盐基团之间的化学计量比)并且防止分子量增加。尽管在其制备阶段中大部分水可以从盐中蒸馏掉,但为了去除最后的痕量,通常必需在聚合步骤中应用真空。水合盐可通过在真空下加热盐、或还通过在高于150°C、更加优选高于200°C的温度下、并且优选在部分真空如25至400托下加热盐与二苯砒的浆液而被脱水。在通过去除优选地所有水而对该盐进行脱水后,即可将温度增加至聚合温度。

[0055] 由于我们的研究,我们已经出乎意料地发现,使用CHPB的碱金属盐的聚合速率甚至比通过二氟二苯甲酮与二羟基二苯甲酮的碱金属盐之间的反应可获得的聚合速率还要快。这种结果是完全未预料到的,因为已知,对于亲核的芳香族取代(aromaticsubstitution),芳基氟的反应性远高于相应的芳基氯。与氯酚盐(chlorophenoxide)的反应的这种较高速率的原因是,氯酚盐在超过300°C的温度下在二苯砒中的完全溶解性。反应速率取决于反应性以及反应物的浓度。当与双酚盐(Polymer, 1981, Vol. 22, 第1096页)在其与二氟二苯甲酮的反应中的稀疏溶解性(0.1%)相比时,氯酚盐的完全溶解性可远远补偿减少的反应性,从而与二氟二苯甲酮和双酚盐相比,导致总体上增加的反应速率。

[0056] 虽然氟酚盐也可完全溶解于二苯砒中,但在由这种途径制成的聚合物中发现有分支,该分支是由与芳香族氟原子邻位的质子的去除以及碳负离子的产生而导致的。在氯酚盐的情况下,由于氯的非常低的电负性,这是不可能的。

[0057] 聚合反应优选在惰性气氛,如氩气或氮气下进行。

[0058] 反应容器优选由不锈钢制成,其中该不锈钢在反应温度下在碱金属卤化物如氯化钠存在下不倾向发生腐蚀,或者由钛、镍或它们的合金(如哈斯特洛依合金C(Hastelloy

C)、哈斯特洛依合金 B(Hastelloy B)、蒙乃尔合金 (Mone1) 或铬镍铁合金 (Inconel)) 制成或用它们加衬。普通的不锈钢, 例如 SS304, 316 和 316L 是不适合的, 因为它们经受碱金属卤化物的严重腐蚀。事实上, 在 SS304/316 反应器中的聚合反应由于金属催化的副反应可导致交联和凝胶形成。不同结构材料 (“MOC”) 的腐蚀速率列在以下的表 2 中:

[0059] 表 2

[0060]

物质序号	MOC	腐蚀速率, mmpy
1	SS316	2
2	镍	0.2
3	铬镍铁合金 (Inconel)	0.2
4	蒙乃尔合金 (Mone1)	0.3
5	哈斯特洛依合金 C (Hastelloy C)	0.03
6	哈斯特洛依合金 B (Hastelloy B)	0.03
7	钛	0.02

[0061] 优选的结构材料是 5 号物质, Hastelloy C<sup>RTM</sup>。

[0062] 在聚合反应的最后, 为了中和活性 (反应性) 的酚盐末端基团, 引入至少一种活性单官能卤化物如氯代甲烷 (甲基氯), 或活性芳香族卤化物如 4- 氟二苯甲酮, 以对反应进行封端。

[0063] 由于我们的工作, 我们已经发现, 将聚合反应物料的 pH 维持在 9-11 的碱性范围内是高度期望的。如果 pH 维持在这个范围内, 则聚合反应平稳地进行并且随后的封端也是高效的。然而, 如果 pH 降至 9 以下, 则聚合反应变得缓慢, 并且聚合物的封端效率不高且导致所得的聚合物随后较差的热稳定性。为了将 pH 维持在 9-11 之间, 期望添加至少一种适合的缓冲剂。适合的缓冲剂包括氧化镁和氢氧化镁、氧化钙和氢氧化钙、碱金属碳酸盐、碳酸钙、碱金属铝硅酸盐 (有时称为沸石)、磷酸钾和磷酸氢钾、磷酸钠和磷酸氢二钠等。也可以使用缓冲剂的混合物。单独或组合的碱金属铝硅酸盐、磷酸钾、磷酸钠、碳酸钾以及碳酸钠是优选的缓冲剂。

[0064] 用以将 pH 维持在 9 到 11 之间的缓冲剂的量可在 0.5-5 摩尔 / 重量 % (mole/weight%) 以及更优选在 1-3% 摩尔 / 重量 % 的范围内变化。

[0065] 还出乎意料地发现, 通过下述的本发明的方法, 可以引导 4- 氯 -4' - 羟基二苯甲酮的连续聚合反应。目前商业上可行的用于制备 PEEK 和 PEK 的亲核途径使用两种单体, 在 PEK 的情况下的二氟二苯甲酮和二羟基二苯甲酮之间的所谓的 AA-BB 聚合反应, 以及在 PEEK 的情况下的二氟二苯甲酮和对苯二酚盐之间的所谓的 AABB 聚合反应。如本领域中的技术人员已熟知的, 对于两种单体系统, 分子量取决于两种单体的化学计量比。维持两种单体之间精确的化学计量在实践上是不可能的。因此, 二卤代苯型化合物以稍微过量地添加。但是, 维持二氢苯型化合物的稍微过量导致所得的聚合物较差的热稳定性。在 AA-BB 聚合反应系统中, 一种反应物比另一种反应物的超出量影响聚合反应的速率和可实现的聚合度。由于这种局限性, 用 AA-BB 聚合反应很难实现连续的聚合系统。

[0066] 然而, 通过使用 4- 氯 -4' - 羟基二苯甲酮的聚合方法 (其为所谓的 AB 型单体),

卤素和酚部分之间的化学计量比固有地且精确地等于 1。因此,维持稳定的反应速率以及实现非常大的分子量形成,在理论上和实践上都是可能的。由于这种可能性,设计和运行连续的聚合系统在实践中是可行的。

[0067] 现在,将在下文中通过列举特定的实施例来进一步详细地说明本发明。然而,应当理解,本发明绝不局限于下文给出的特定实施例。

[0068] 实施例 1

[0069] 将 100g 的粗 CHBP 进行真空蒸馏用于进一步纯化以去除非挥发性物质。装置包括由燃料油 Therminol<sup>RTM</sup> 加热的烧瓶、外部电加热的蒸汽管线、固体刮板冷凝器、以及固体接收器。在可替换的安排(布置)中,蒸汽管线可直接通向接收罐(该接收罐被保持冷却),然后可通过熔化并投入分馏塔盘中而将产物移除。

[0070] 粗产物在至少 200 °C 下在烧瓶中熔化然后施加真空以将烧瓶中的压力降低至 1-2mmHg。蒸馏在 210-225 °C 的蒸汽温度范围内发生。蒸馏进行约 1h。馏出物重量为 86g,即 86% 的回收率,并且其纯度通过气液色谱法发现为 99.5%。它是高纯度的白色物质(whitematerial)。产物直接用于聚合反应。

[0071] 实施例 2

[0072] 在 1000ml 的蒸馏烧瓶中,将实施例 1 中获得的 100g 产物与 260g 的纯二苯砜混合。在真空下,使该混合物直接在 192-205 °C 的蒸汽温度下、在 2mmHg 的压力下熔化并蒸馏。产物比 CHBP 本身具有更低的熔点和沸腾范围。通过气液色谱分析对蒸馏产物进行分析。分析表明,96g 的 CHBP 连同 DPSO<sub>2</sub> 溶剂已被蒸馏出来。蒸馏残渣重 3.5g,表明在蒸馏过程中非常低的降解。将蒸馏产物连同共蒸馏的 DPSO<sub>2</sub> 一起用于聚合反应。

[0073] 实施例 3

[0074] 在由 Hastelloy C<sup>RTM</sup> 制成的聚合反应器中,将 116.3g 的由实施例 2 获得的蒸馏 CHBP 与 300g 的二苯砜混合。反应器由具有油加热套装置的 3 " 直径的圆筒状容器构成。搅拌器具有门框型构造。搅拌器发动机设置有传感器装置,用于测量聚合反应过程中产生的转矩并用以指示反应混合物的粘度水平。在反应器中存在热电偶温度指示器以测量反应混合物的温度。并且为反应器的 N<sub>2</sub> 气体排放预先采取了措施。

[0075] 在 135 °C 下,向反应混合物中加入 0.2625 摩尔的可通过 200 目筛的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (36.30g)。将混合物加热至 200 °C 并在 N<sub>2</sub> 氛围下保持 1 小时以促进混合物的脱水。然后将温度升至 250 °C 并在该温度下维持 1 小时。然后经 1.5h 将温度升至 300 °C 并维持 2h。然后经 1h 将温度进一步升高至 330 °C 并在此温度下维持 3 小时,此时获得所需的反应混合物粘度。分析反应物料的 pH 并发现为 6.7。通过加入 1 摩尔%的 4-氟二苯甲酮并维持 0.5h 对聚合物进行封端。

[0076] 将反应混合物冷却至 300 °C 并排入另一个容器中,该容器包含 2L 氯苯溶剂并在 130 °C 下持续搅拌。在 130 °C 下过滤该混合物并用氯苯对滤饼进行回流并过滤。重复该步骤 4 或 5 次直到所有的 DPSO<sub>2</sub> 溶剂被浸出。用水对滤饼进一步回流以去除矿物盐,并进行干燥从而给出 93g 的固体 -95% 的 PEK 聚合物产率。固体作为在 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的 0.25% 的溶液具有 0.92dl/g 的特性粘度。然而,当在 400 °C 下挤压该聚合物时,获得的股(线束, strands) 并不非常强,股的颜色也较暗,并且聚合物具有较差的热稳定性。

[0077] 实施例 4

[0078] 除了分析蒸馏混合物中 CHBP 的含量后直接使用由实施例 2 获得的 CHBP 和  $\text{DPSO}_2$  的蒸馏混合物之外,重复实施例 3 的实验程序。如实施例 3 中,将批量大小调整为 0.5 摩尔 (116.3g) CHBP,并以相同方式持续该过程。

[0079] 获得的产物的重量为 94g,即,96%的重量产率。在 25°C 下作为在 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的 0.20% 溶液所测量到的特性粘度为 0.93dl/g。

[0080] 实施例 5

[0081] 将 CHBP244.2g(1.05mol) 和 5N NaOH-200ml(1.0mol) 以 10 批、经 5h 加入到 119g 水中,同时搅拌物料,保持 CHBP 过量直到最后。过滤物料,并且经干燥后固体总计 8.9g。分析滤液并显示 NaCHBP-0.975mol 和 CHBP-0.042mol。在加入另外的 0.0328mol 的 NaOH 后,对溶液进行再分析。没有游离的碱和游离的 CHBP 并且 NaCHBP 含量为 0.97mol。

[0082] 将水溶液转移至一个 2Hastelloy C 反应器中。向该溶液中加入 1 摩尔%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 1 摩尔%的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  作为缓冲剂。开始在大气压下将水蒸馏掉并且随后,共沸地,通过加入 MCB 且使用迪安 (Dean) 和斯塔克 (Stark) 装置以去除最后痕量的水。在去除所有水之后,在氮气气氛下将 MCB 蒸馏掉,同时供入 800g/mol 的  $\text{DPSO}_2$  并将温度升高至 200°C。然后,在 0.5h 内将物料加热至 250°C,并经 45min 将压力减至 100mmHg,维持 1h,然后用氮气释放真空。然后在接下来的 2h 将物料加热至 302°C 并在 300°C 下维持两小时,然后升温至 315°C 并维持 3.0h 以获得 IV(特性粘度)为 0.94dl/g 的反应物料。通过加入氯代甲烷对反应物料进行封端,并且在以下的表 3 中列出聚合物的详情:

[0083] 表 3

[0084]

时间、温度分布	pH	特性粘度 dl/g	Mw	Mn	Mw/Mn
3h 在 315°C	10.7	0.94	65000	25000	2.6

[0085] 在 400°C 下挤压聚合物后,获得的股粘度非常强,股的颜色较浅,并且该聚合物具有优异的热稳定性。

[0086] 实施例 6

[0087] 在  $\text{N}_2$  下向 500ml 的甲醇和 1 摩尔的 CHBP 中混合 0.98m/m 的甲醇 NaOH0.94N。在加入甲醇 NaOH 后,加入 0.04 当量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固体和 0.01 摩尔  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (作为缓冲剂) 并在室温下搅拌反应混合物 30min。然后,在  $\text{N}_2$  下将甲醇蒸馏掉以分离 Na-CHBP。

[0088] 在 5L/h 的  $\text{N}_2$  流速下,将 0.48 摩尔 NaCHBP 和  $\text{DPSO}_2$ 1000g/mol 装载入 1L Hastelloy C<sup>RTM</sup> 反应器中。经 3h 加热达到 250°C 然后将此温度维持 2h。在达到 250°C 后,将压力减至 100mmHg 并维持 1h。然后用氮气释放真空并在 1.5h 内将反应物料加热至 320°C。在达到期望的粘度后,通过与氯代甲烷反应对反应物料进行封端。在以下的表 4 中列出了聚合物的详情:

[0089] 表 4

[0090]

时间、温度分布	pH	特性粘度 dl/g	Mw	Mn	Mw/Mn
2h 在 320°C	10.4	0.94	65000	25000	2.6

[0091] 在 400°C 下挤压聚合物后,获得的股粘度非常强,股的颜色较浅,并且该聚合物具有优异的热稳定性。

[0092] 实施例 7

[0093] 在 N<sub>2</sub> 气氛下向 500ml 甲醇中的 1 摩尔 CHBP 的溶液中混合 0.95m/m 的甲醇 (methanolic) KOH1.0036N。然后,加入 0.07 当量的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 固体和 2.4g 的沸石 (Zeolite) MS4A (作为缓冲剂) 并在室温下搅拌反应混合物 30min。然后在 N<sub>2</sub> 下将甲醇蒸馏掉以分离 K-CHBP。

[0094] 在 5L/h 的 N<sub>2</sub> 流速下,将 0.35 摩尔 K-CHBP 和 1000g/mol 的 DPSO<sub>2</sub> 装载入 1LHastelloy C<sup>RTM</sup> 反应器中。经 3h 加热达到 250°C 然后维持此温度 2h。在达到 250°C 后,将压力减至 100mmHg 并维持 1h。然后用氮气释放真空并在 1h 内将反应物料加热至 305°C。在达到期望的粘度后,通过与氯代甲烷反应对反应物料进行封端。在以下的表 5 中列出了聚合物的详情:

[0095] 表 5

[0096]

时间、温度分布	pH	特性粘度 dl/g	Mw	Mn	Mw/Mn
2h 在 305°C	10.4	1.10	77560	27700	2.80
4h 在 305°C	10.0	1.35	93500	31100	3.00

[0097] 在 400°C 下挤压聚合物后,获得的股粘度非常强,股的颜色较深,并且该聚合物不具有较好的热稳定性。

[0098] 实施例 8

[0099] 向 500ml 甲醇中装载 CHBP540g (2.3217 摩尔)。在室温下经 30min 向该浆液中加入 1.500L 的 1.4704N 甲醇 NaOH2.2056 (摩尔) (相当于 0.95m/m)。用 200ml 甲醇漂洗浆液并在室温下搅拌 15min。然后,加入 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>9.5g (相当于 0.09 当量 / 摩尔) 连同 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>4.9g 作为缓冲剂 (相当于 3 摩尔%)。在 N<sub>2</sub> 下从溶液中蒸馏掉甲醇以分离 NaCHBP。

[0100] 将 1000g 的 DPSO<sub>2</sub> 连同相当于 2 摩尔的 509.2g 的 NaCHBP 载入 5L Hastelloy C<sup>RTM</sup> 反应器中。然后,加入 1000g 的 DPSO<sub>2</sub> 并在 1.75h 内将反应物料加热至 150°C,在 1.25h 内进一步加热至 250°C,然后在 250°C 下维持 2h。在达到 250°C 后,将压力减至 100mmHg 并维持 1h。然后用氮气释放真空并在 1h 内将反应物料加热至 305°C,在 2.25h 内加热至 315-320°C 并维持在 315-320°C。在达到期望的粘度后,用氯代甲烷对反应物料进行封端。在以下的表 6 中列出了聚合物的详情:

[0101] 表 6

[0102]

时间、温度分布	pH	特性粘度 dl/g	Mw	Mn	Mw/Mn
1h 在 315-320°C	10.1	1.04	67600	26000	2.60
在 315-320°C 封端后	9.6	1.11	72900	27000	2.70

[0103] 在 400°C 下挤压聚合物后, 获得的股粘度非常强, 股的颜色较浅, 并且该聚合物具有优异的热稳定性。

[0104] 实施例 9

[0105] 在氮气气氛下将 1000g 的  $\text{DPSO}_2$ 、465g 蒸馏的 CHBP、106g 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 2.76g 的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (作为缓冲剂) 装载入 5L Hastelloy C<sup>TM</sup> 反应器中。将整个物料缓慢加热至 100°C, 如果可以, 一边进行搅拌。此后, 经 4 小时将温度缓慢升高至 150°C。随后, 经 2h 将温度升高至 250°C, 并维持 2h。在达到 250°C 后, 将压力减至 100mmHg 并维持 1h。用氮气释放真空然后在 1h 内将反应物料加热至 305°C, 在 300°C 下维持 2 小时然后经 2 小时升高至 320°C。在以下的表 7 中列出了聚合物的详情:

[0106] 表 7

[0107]

时间、温度分布	pH	特性粘度 dl/g	Mw	Mn	Mw/Mn
1.5h 在 315-320°C	10.2	0.83	52800	22000	2.4
在 315-320°C 封端后	9.6	1.02	65000	25000	2.6

[0108] 在 400°C 下挤压聚合物后, 获得的股粘度非常强, 股的颜色较浅, 并且该聚合物具有优异的热稳定性。

[0109] 实施例 10

[0110] 在  $\text{N}_2$  气氛下, 在 160°C 下, 在搅拌下, 由 5L SS316 给料反应器, 向具有在 5LHastelloy C<sup>TM</sup> 反应器中的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (108.12g) 和  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (3.28g) 的熔化  $\text{DPSO}_2$  (400g) 的浆液中, 缓慢加入  $\text{DPSO}_2$  (700g) 和蒸馏的 CHBP (465.2g) 的混合物。100g  $\text{DPSO}_2$  用于漂洗给料反应器。

[0111] 将反应物料在 160°C 下维持 2h, 在 1h 内加热至 200°C, 在 200°C 下维持 1h, 然后在 1.5h 内进一步加热至 250°C。在 250°C 下经 1h 将压力缓慢减至 100mmHg 并维持 1h。然后用  $\text{N}_2$  释放真空并在 2h 内将反应物料加热至 315°C, 在以下的表 8 中列出了聚合物的详情:

[0112] 表 8

[0113]

时间、温度分布	pH	特性粘度 dl/g	Mw	Mn	Mw/Mn
1.0h 在 315-320°C	10.3	0.82	53000	22000	2.4
在 315-320°C 封端后	9.6	0.94	62000	25000	2.5

[0114] 在 400°C 下挤压聚合物后,获得的股粘度非常强,股的颜色较浅,并且该聚合物具有优异的热稳定性。

[0115] 实施例 11

[0116] 在 N<sub>2</sub> 下向 500ml 的甲醇和 1 摩尔的 CHBP 中加入 0.98m/m 的甲醇 NaOH0.94N。然后加入 0.04 当量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 固体并在室温下搅拌反应物料 30min。在 N<sub>2</sub> 下将甲醇蒸馏掉以分离 Na-CHBP。

[0117] 将 210g 的 DPSO<sub>2</sub> 装载入 1L Hastelloy C<sup>RTM</sup> 反应器中,然后通过用 N<sub>2</sub> 吹洗使反应器中的 O<sub>2</sub> 含量减少至 0%。在搅拌下将反应物料加热至 150°C,然后在 1h 内加热至 315°C。一起加入 0.483gK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 89.1g(0.35 摩尔)的干 Na-CHBP 的混合物并维持反应物料 1h。此后,移除样品并分析特性粘度。在以下的表 9 中列出了聚合物的详情:

[0118] 表 9

[0119]

时间、温度分布	pH	特性粘度 dl/g	Mw	Mn	Mw/Mn
1.0h 在 315°C	10.3	1.05	67600	26000	2.6

[0120] 在 400°C 下挤压聚合物后,获得的股粘度非常强并且股的颜色较浅,且该聚合物具有优异的热稳定性。

[0121] 实施例 12

[0122] 连续的聚合系统

[0123] 设置连续的聚合系统,其由两个串联安排的 5L Hastelloy CR<sup>TM</sup> 连续搅拌的管状反应器构成,随后是由具有 200 目尺寸的镍过滤器构成的过滤系统,然后是挤压装置。

[0124] 在氮气气氛下,在 5Kg/cm<sup>2</sup> 压力下,在搅拌下通过螺杆混合器向保持在 310°C 下的第一 Hastelloy C<sup>RTM</sup> 中供入 891g/h 的干 NaCHBP 和 9g/h 的沸石 (Zeolite)MS4A (作为缓冲剂)的固体加热混合物。同时向这个反应器中供入 2100g/h 的加热至 330°C 的 DPSO<sub>2</sub>。在第一反应器中经历聚合反应后,在 315°C 的温度下将聚合反应物料以 3000g/h 的速率供入第二反应器中。同时向通过氯代甲烷气体的压力保持在 4Kg/cm<sup>2</sup> 的第二聚合反应器中,供入 1400g/h 加热至 315°C 的熔化 DPSO<sub>2</sub>。从第二反应器,使 4400g/h 的封端反应物料通过过滤系统以去除 NaCl。然后,使过滤的反应物料通过特别设计的 400°C 下的挤出机,其中在真空下将溶剂二苯砜蒸馏掉并获得 680g/h 作为压出物的聚合物 PEK 颗粒。这种压出物 PEK 具有高分子量和良好的热稳定性,以及非常优良的机械性能。