

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 65/44 (2006.01)

C08G 65/46 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510066909.8

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1295267C

[22] 申请日 2001.5.22

[21] 申请号 200510066909.8

分案原申请号 01812807.6

[30] 优先权

[32] 2000. 7. 14 [33] US [31] 09/616737

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 A·J·F·M·布拉尔特

H·G·E·因格尔布雷希特

P·A·克诺普斯 R·特里安

[56] 参考文献

CA1063761A 1979.10.9 B29B1/00

US4263426A 1981.4.21 C08G65/44

审查员 贺 勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周 铁 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

聚(亚芳基醚)及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及基本上纯的聚(亚芳基醚), 例如纯度超过约 99%, 以及涉及其制备方法。消除了多次用试剂漂洗的该方法包括通过将聚合混合物与配合剂混合来从该聚合混合物中除去催化剂, 并液/液离心分离该多相混合物。然后在随后的液/液离心分离工艺之前在该聚合物相中加入水。一旦该催化剂已被充分除去, 便可通过在高压下将加热的聚合物相加入闪蒸容器中并快速降低该压力来在闪蒸容器(未被加热)中浓缩该聚合物。然后将该浓缩的聚合物加入挤出机中以制备高纯度聚合物。由于在该挤出机的进料区域中加入低分子量聚(亚芳基醚), 制出了高纯度聚合物。由于在该挤出机的进料区域中加入低分子量聚(亚芳基醚), 所以可以通过该工艺分离出基本上纯的聚(亚芳基醚)。通过挤出机工艺与水下造粒机结合(因此当聚合物

熔体离开该挤出机并与空气接触时可以使该聚合物熔体特别快地冷却)可以在最终产品中获得更好的颜色和更低数量的黑点。

1. 制备聚亚芳基醚的方法，其包括：
 - a. 将聚合物前体与催化剂混合以形成反应混合物，其中所述聚合物前体是取代或未取代的苯酚；
 - b. 向该反应混合物中加入至少一种极性溶液以形成至少两相的第一混合物，其中所述的至少两相的第一混合物中的一相是第一聚合物相；
 - c. 液体/液体离心所述的至少两相的第一混合物以分离各相；
 - d. 从所述的至少两相的第一混合物中除去所述的第一聚合物相；
 - e. 向所述的第一聚合物相中加入水以形成至少两相的第二混合物，其中所述至少两相的第二混合物中的一相是第二聚合物相；
 - f. 从所述至少两相的第二混合物中分离出所述的第二聚合物相；
 - g. 在 $35 \times 10^5 \text{Pa}$ 至 $45 \times 10^5 \text{Pa}$ 的第一压力下加热所述的第二聚合物相；
 - h. 将所述的第二聚合物相引入容器中，其中该容器为室温或冷却的；
 - i. 闪蒸经加热的聚合物相至第二压力，该第二压力低于所述的第一压力；
 - j. 将所述经闪蒸的聚合物相加入脱挥发份挤出机中；和
 - k. 挤出所述的聚合物相以分离所述聚亚芳基醚。
2. 权利要求 1 的方法，还包括液/液离心以从所述的至少两相的第二混合物中除去所述的第二聚合物相。
3. 权利要求 1 的方法，还包括在闪蒸的聚合物相的上游向脱挥发份挤出机中加入低分子量聚亚芳基醚。
4. 权利要求 3 的方法，其中所述的聚亚芳基醚纯度高于 99%。
5. 权利要求 4 的方法，还包括用所述聚合物形成制品。
6. 权利要求 4 的方法，其中聚亚芳基醚的泛黄指数率是 20，其中如下测定泛黄指数：将 0.3 克聚亚芳基醚溶解在 50 毫升甲苯中，在 445 纳米、555 纳米和 600 纳米下测定该溶液的透光率；然后使用下列公式计算泛黄指数：

泛黄指数 = (600 纳米时的透射率 - 445 纳米时的透射率) × 100 / (555 纳米时的透射率)。

7. 权利要求 4 的方法，其中聚亚芳基醚的目测检查评价是 1，其中目测检查评价方法是对最终颗粒中黑点数目进行物理计数。

8. 权利要求 3 的方法，其中所述的低分子量聚亚芳基醚的特性粘度是 0.09dl/g 至 0.16dl/g。

9. 权利要求 3 的方法，其中所述的低分子量聚亚芳基醚的含量是 0.1 重量% 至 10 重量%。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述脱挥发份挤出机包括：共旋转互啮合螺杆、进料区域、回料能力、至少两个脱挥发份排气部分、和在第一和第二排气部分之间的进料口。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述的脱挥发份挤出机包括：

a. 进料区域，该进料区域包括进料口、第一捏合部分和第一真空排气口；

b. 溶液进料口；

c. 第二捏合部分；

d. 第二真空排气口；

e. 捏合排气口；

f. 第三真空排气口；

g. 第三捏合部分；和

h. 第四真空排气口。

聚（亚芳基醚）及其制备方法

本申请是申请号为 01812807.6(PCT/US01/40799)、申请日为 2001 年 5 月 22 日的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及制备聚（亚芳基醚）的方法，特别地涉及制备基本上纯的聚亚苯基醚的方法。

背景技术

聚（亚芳基醚）构成一大类在汽车工业、液体处理工业和电子工业中以纯物质或作为混合物广泛使用的聚合物。聚（亚芳基醚）是通过单体（溶解在有机溶剂中的苯酚或取代的苯酚）与氧在催化剂存在下反应而形成的。铜-胺配合物是这些反应中最为广泛使用的催化剂，虽然现有技术中还已知几种其它催化剂。催化剂通常包括至少一种重过渡金属化合物例如铜、锰或钴化合物，它们通常与各种不同的其它材料组合。催化剂化合物可以溶解在反应溶剂中或以固体形式存在，例如承载在固体基体例如二氧化硅、氧化铝或其它不溶载体材料上。这样的催化剂例如公开在美国专利号 3,306,875、3,306,875、3,914,266 和 4,028,341 中，它们在此引入以供参考。

该聚合反应的终点通过本领域已知的许多方法例如在线粘度测定法、分子量测定法、反应进行时间、端基含量或氧浓度或氧消耗量来控制。当达到终点时，通过中止加入氧反应剂或除去催化剂来停止该聚合反应。

除去催化剂的几种方法是本领域已知的，大部分包括使用配合剂的水溶液。当在聚合反应的有机溶液中加入该水溶液时，产生二相。该配合剂与催化剂反应，并使形成的配合物溶解在含水相中（催化剂相）。然后，必须分离该催化剂和聚（亚芳基醚）相，并对聚（亚芳基醚）相继续进行分离。

好的相分离是制备高质量聚（亚芳基醚）的根本。如果没有好的相分离，那么有机层保留明显量的铜。残余的铜对该聚合物的性能有不利影响，特别是影响对氧化的敏感性和固有的颜色。聚（亚芳基醚）氧化造成在大多数类型的聚（亚芳基醚）加工例如挤压或注模中出现

黑点 (black specs)。德国专利申请号 2,640,147 公开了一种通过使用含醇稀释剂而改进的相分离法。然而,该方法具有几个严重缺陷:配合反应和稀释剂的加入需要分开的混合装置,需要大量的醇以及形成的含铜溶液是非常稀的,这使废料处理复杂化。其它用于改善相分离的方法依赖于阴离子、阳离子或非离子表面活性剂和去乳化剂。去乳化剂是一种使乳化液丧失稳定性的物质,从而允许形成的相被分离。

正如在 US 4,654,418 中公开的一样,另一除去催化剂的方法包括一系列混合-澄清阶段。将该反应混合物在混合步骤中与配合剂水溶液混合,输送到澄清槽,在这里进行相分离,然后在添加配合剂水溶液的情况下重复该过程。将配合剂水溶液由第二步骤循环到第一步骤中,这改善了整个有机物与含水相的比例,其为 1.0:0.2 至 1.0:0.8,但是增加了设备的复杂性。获得的聚亚苯基醚溶液的铜含量低于 1 毫克/千克,并且可以采用现有技术中已知的方法例如喷雾干燥、蒸汽沉淀、与热水形成碎屑和多步骤脱挥发份来分离。

多阶段脱挥发份是最经济有利的分离方法,因为分离和挤出均在一个步骤中进行。然而,还存在许多困难。挤出机上通常的高溶剂负荷造成出口堵塞和降低操作稳定性。在该挤出机的喉部需要低粘度聚合物,例如聚苯乙烯,来形成熔体密封以便防止将甲苯排放到大气中。因此,所获得的聚(亚芳基醚)树脂包含降低玻璃转化温度和最终产品粘度的低粘度聚合物。该通过多阶段脱挥发份分离的聚(亚芳基醚)树脂常具有深的颜色和高的黑点发生率。高质量的聚(亚芳基醚)树脂具有浅的颜色(低泛黄指数(YI))和低的黑点发生率。颜色以及加工稳定性可以通过加入热稳定剂/氧化稳定剂例如受阻酚或亚磷酸盐来改善。使用稳定剂增加了制备方法中工艺步骤的数目和成本。虽然多步骤脱挥发份是经济有利的,但由于加工和颜色上的问题还不能充分发挥其潜能。

因此,现有技术中仍然还需要一种制备基本上纯的具有好的加工稳定性、浅的颜色和低黑点发生率的聚(亚芳基醚)的方法。

发明概述

上面讨论的现有技术中的缺陷和不足可以通过本发明的方法来克服或减轻。本发明涉及一种制备基本上纯的聚(亚芳基醚)的改进方

法，其包括：a.)从聚（亚芳基醚）聚合反应中除去催化剂的工艺，包括加入极性液体并离心，和 b.)从该反应混合物中分离出聚（亚芳基醚）聚合物，而无需加入除聚（亚芳基醚）之外的低粘度聚合物。聚（亚芳基醚）聚合物的分离包括任选的浓缩步骤和使用脱挥发份挤出机的方法。

发明详述

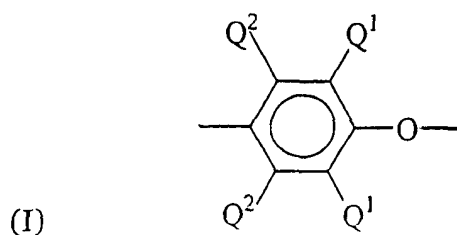
上面讨论的现有技术中的缺陷和不足可以通过本发明的方法来克服或减轻。本发明涉及一种制备基本上纯的聚（亚芳基醚）的改进方法，其包括：a.)从聚（亚芳基醚）聚合反应中除去催化剂的工艺，包括加入极性液体并离心，和 b.)从该反应混合物中分离出聚（亚芳基醚）聚合物，而无需加入除聚（亚芳基醚）之外的低粘度聚合物。聚（亚芳基醚）聚合物的分离包括任选的浓缩步骤和使用脱挥发份挤出机的方法。

从聚（亚芳基醚）聚合反应中除去催化剂的工艺包括：a)在该反应混合物中加入至少一种极性溶液以形成至少两相的第一混合物，其中所述的至少两相的第一混合物中的一相是聚合物相；b)液体/液体离心所述的至少两相的第一混合物以分离各相；c)从所述的至少两相的第一混合物中除去所述的聚合物相；d)在所述的聚合物相中加入水以形成至少两相的第二混合物，其中所述至少两相的第二混合物中的一相是第二聚合物相；e)从所述至少两相的第二混合物中分离出所述的第二聚合物。

本发明进一步涉及从该聚合物相中分离聚（亚芳基醚）的方法。该分离方法可以包括浓缩混合物的工艺，其包括：在第一压力下加热该混合物；将该混合物放入为室温或冷却的容器中；以及闪蒸该混合物至第二压力，该第二压力低于所述的第一压力并高于大气压。在该浓缩步骤之后或者紧接在除去催化剂之后，在脱挥发份挤出机中完成分离。

本发明进一步涉及使用脱挥发份挤出机的方法。将低分子量（低特性粘度）的聚（亚芳基醚）加入该挤出机的进料口（intake feed）以形成熔体密封。这点与现有技术中使用不同于聚（亚芳基醚）的低分子量聚合物例如聚苯乙烯的作法不同。

聚（亚芳基醚）是包括许多式（I）结构单元的已知聚合物：



其中对于每个结构单元，每一 Q^1 独立地是卤素、低级伯或仲烷基（例如包含最高达 7 个碳原子的烷基）、苯基、卤代烷基、氨基烷基、炔氧基或卤代炔氧基，该卤代炔氧基中至少二个碳原子将卤素和氧原子隔开；以及每一 Q^2 独立地是氢、卤素、低级伯或仲烷基、苯基、卤代烷基、炔氧基或如 Q^1 中定义的卤代炔氧基。优选地，每一 Q^1 是烷基或苯基，特别是 C_{1-4} 烷基，而每一 Q^2 是氢。

聚（亚芳基醚）均聚物和共聚物均被包括。优选的均聚物是那些包括 2,6-二甲基亚苯基醚单元的。适合的共聚物包括例如含有与 2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚单元相混的所述单元的无规共聚物或由 2,6-二甲基苯酚与 2,3,6-三甲基苯酚共聚反应衍生得到的共聚物。也包括含有通过接枝乙烯单体或聚合物例如聚苯乙烯而制备的部分的聚（亚芳基醚）以及偶合的聚（亚芳基醚），其中偶联剂例如低分子量聚碳酸酯类、醌类、杂环化合物类和缩甲醛类以已知方式与二个聚（亚芳基醚）链的羟基反应以制备更高分子量的聚合物，还包括所有化学改性的聚（亚芳基醚）例如端基改性或接枝改性的聚合物。聚（亚芳基醚）进一步包括上述任何的组合。

聚（亚芳基醚）是由前体、通常是单体，例如 2,6-二甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚、邻甲酚或任何其它取代的或未取代的苯酚形成的。通过上述描述，对本领域专业人员来说，显然打算在本发明中使用的聚（亚芳基醚）包括所有目前已知的那些，而不考虑结构单元的变化或附属的化学特征。

通过聚合反应形成聚（亚芳基醚）可以通过向含溶剂、所选择的一种或多种单体和催化剂的反应混合物中连续加入氧来进行。氧可以通过任何氧源提供，可以是例如空气、纯氧气或任何其它氧化性物质。

催化剂包括任何能有助于聚合反应并有助于该聚（亚芳基醚）形

成的常规催化剂，其中一般使用过渡金属配合物。一般过渡金属包括铜、锰或钴，其中优选铜。这样的催化剂例如公开在 US3,306,875、3,306,874、3,914,266 和 4,028,341 中，其在此引入以供参考。铜-胺配合物是特别优选的，并且是由铜盐溶液（优选溴化亚铜）和胺混合物就地形成的，胺混合物一般是仲和叔胺混合物，并且优选是二丁基亚乙基胺、二丁基胺、二甲基丁基胺、季铵盐、包括至少一种已知上述胺的混合物以及其它。

当通过本领域中已知方法测定所述一种或多种单体已经聚合到所需的程度，优选固体浓度大于约 20%，更优选大于约 22% 时，从该混合物中除去催化剂。

催化剂的除去是通过向所述混合物中加入极性液体以形成多相和进行液-液离心这种组合来完成的。当向聚（亚芳基醚）反应溶液中加入极性液体时，所述铜-胺催化剂失去活性，并中止进一步的氧化反应。该极性液体可以是水、已知配合剂（也称为螯合剂）的溶液或它们的组合。也可以使用许多不同的配合剂，例如硫酸、乙酸、铵盐、硫酸氢盐等以及包括至少一种所述配合剂的混合物，其中优选在 Bennett 等人的 US3,838,102 中公开的那些，该专利在此引入以供参考。一些优选的配合剂包括含多官能羧酸的化合物，例如酒石酸钠钾、氨三乙酸（NTA）、柠檬酸、甘氨酸等，其中优选聚亚烷基聚胺聚羧酸、氨基多元羧酸、氨基羧酸、氨基多元羧酸、氨基羧酸、多元羧酸和它们的碱金属、碱土金属或混合的碱金属-碱土金属盐等。其它优选的配合剂包括羟基乙二胺三乙酸、二亚乙基三胺五乙酸和它们的盐；以及乙二氨基四乙酸（EDTA）和其一-、二-、三-或四钠盐。同样有用的是包含至少一种任何上述配合剂的组合物。配合端基与铜催化剂的摩尔比优选是约 1:1 或更高。该配合端基是该配合剂中直接与催化剂反应的那部分。

优选在有利于相分离和催化剂除去的温度下混合该多相，并使之达到平衡（例如最长持续约 70 分钟）。虽然室温（例如约 25℃）是可接受的，但优选将这些相加热至约 50℃或更高。重要的是该温度优选低于各组分的沸点。在加入离心机之前，可以在该混合物中加入水。采用液体/液体离心机使相分离更简便。可以重复该离心步骤直至达到所需的除去作用。有用的离心机包括间歇和连续离心机这二者，而

连续离心机是优选的。

例如，将氨三乙酸溶液加入催化剂-聚（亚芳基醚）混合物中。将该混合物加热至约 55℃，使其平衡 70 分钟，并以约 4500rpm 在连续离心机中进行液/液（L/L）离心。排出催化剂含水相，并将分离的有机聚（亚芳基醚）溶液相，优选混有水，加入以约 6000rpm 运转的第二连续液/液离心机中。再次除去聚合物相。使用液/液离心机和极性液体的组合出人意料地获得包含低于约 5ppm 催化剂、一般低于约 2ppm 催化剂、优选低于约 1.1ppm 催化剂的聚合物相。进一步发现，与常规催化剂除去技术相比，无需螯合剂的多次加入便可这样高效地从聚合物相中除去催化剂。采用与螯合剂的第一次离心和与水（优选蒸馏水）的第二次离心可以除去催化剂至其含量低于约 1.1ppm。

在除去催化剂之后，可以将该聚合物相浓缩以便提高聚合物相的固体含量并降低脱挥发份挤出机的溶剂负荷，从而提高挤出机的效率。浓缩包括将该聚合物相预热至一定温度，以便该聚合物相的显热含量足以给有机溶剂在足够高的压力下的蒸发提供所需的潜热，以防止在闪蒸阀和闪蒸容器前在热交换器或管线中闪蒸。聚合物相的显热是供给聚合物溶液以提高该相温度的热能；这与蒸发该溶剂所需的热量（其被称作蒸发潜热）不同。这二种形式的热或能量总计为聚合物相的总热含量。一旦该聚合物相已达到所需的温度和压力，其闪蒸至较低的压力，而无需加热闪蒸容器。该闪蒸容器中的压力决定相应的溶剂蒸汽/液体（V/L）平衡温度。在闪蒸容器前和后的温差决定蒸发的溶剂总量并因此决定闪蒸的溶液的残余聚（亚芳基醚）浓度。一般这样选择闪蒸容器的压力，使得该容器中存在微量过压，优选是约 $1.05 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至约 $1.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ （约 1.05 巴至约 1.4 巴），以便降低外部空气泄露到闪蒸容器中的危险性。

在优选的实施方案中，将该聚合物相浓缩以获得目标固体聚（亚芳基醚）含量。优选该目标固体聚（亚芳基醚）含量是约 55% 至约 75%，更优选是约 65% 至约 75%。在闪蒸前该聚合物相的温度优选是约 235℃ 至约 255℃，更优选是约 240℃ 至约 250℃。该聚合物相的压力在闪蒸前优选是约 $35 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至约 $45 \times 10^5 \text{ Pa}$ （约 35 巴至约 45 巴），更优选是约 $40 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至约 $45 \times 10^5 \text{ Pa}$ （约 40 至约 45 巴）。任选地，可将由该初始浓缩步骤获得的混合物送入缓冲箱中，并重复该浓缩步骤

以提高固体百分比。

将常规的闪蒸容器加热，并向所述聚合物相加入润滑剂（其降低最终聚合物的纯度）例如低分子量蜡，以防止闪蒸的浓缩物粘附在容器壁上。令人惊奇地发现，如果不加热或者甚至冷却该闪蒸容器并将该闪蒸容器的压力保持在略高于大气压、优选约 $1.05 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至约 $1.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ （约 1.05 巴至约 1.4 巴），则无需加入润滑剂。

分离优选在脱挥发份挤出机中进行，虽然其它方法例如刮板式薄膜蒸发器或薄膜蒸发器也是可接受的。可在催化剂除去和浓缩之后或直接在除去催化剂之后分离聚合物相。优选地，该脱挥发份挤出机包括共旋转互啮合螺杆、进入区域、回料能力（back-feed capability）、足够数量的脱挥发份排气部分（例如优选多于 2，其中特别优选约 4 或更多）和在至少二个排气部分之间的溶液进料。特别优选在第一和第二排气部分之间的进料。螺杆优选在约 250rpm 至 300rpm 的转速下运转，经输送元件（优选是自清理的）移动聚合物穿过该挤出机。该脱挥发份挤出机更优选包括进料区域，该进料区域包括进料口、捏合部分和真空排气口，随后是溶液进料口和三个真空排气口，捏合部分在它们之间。该脱挥发份挤出机可以加热至高于约 300°C 的温度，并能使该挤出机的不同部分保持不同的温度和压力。

在本发明优选的实施方案中，将约 0.1 重量%至约 10 重量%的丸状低分子量聚（亚芳基醚）加入该脱挥发份挤出机的进料区域。该低分子量的聚（亚芳基醚）的特性粘度优选是约 0.09dl/g 至约 0.16 dl/g。该低分子量的聚（亚芳基醚）形成熔体密封，其抑制溶剂排放到大气中并防止粘附在所述挤出机的第一区域中，而不会降低聚（亚芳基醚）的纯度。将该聚分子量的聚（亚芳基醚）熔化、混合并脱气。然后加入聚合物相，优选在浓缩之后，然后该聚合物相与低分子量的聚（亚芳基醚）充分混合，并通过逐渐提高温度和逐渐降低压力来除去溶剂。该挤出机的温度是约 240°C 至约 300°C 。最低压力是能合理达到的最低压力，优选是约 $0.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至约 $0.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ （约 0.1 巴至约 0.4 巴）。本领域普通技术人员无需过多实验便可容易地确定该脱挥发份挤出机的操作条件。

温度逐渐升高与压力逐渐降低的组合通常被称作多阶脱挥发份。令人惊奇的是，浓缩和随后的多阶脱挥发份的组合产生了具有非常低

的溶剂含量的聚合物，溶剂含量通常低于约 1000ppm，优选低于约 800ppm，特别优选低于约 600ppm。

获得的聚合物可以通过本领域中已知的任何方法来处理，例如模面造粒、刨片、拉条造粒、“振动滴落”造粒、片材成型、卷材成型以及其它常规方法。优选地，该挤出的聚合物是水下造粒的。便利地以本领域已知的几种方式（包括离心干燥机、间歇或连续烘干机、流化床干燥机等）将该粒料干燥至低的湿含量。

在另一优选的实施方案中，将该聚合物相浓缩至固体含量为约 55 % 至约 75 %，然后在脱挥发份挤出机中进一步分离。在另一实施方案中，将该聚合物相部分或者全部闪蒸到挤出机中。在加入挤出机之前，在约 $30 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至约 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ （约 30 巴至约 50 巴）、优选约 $35 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至约 $45 \times 10^5 \text{ Pa}$ （约 35 巴至约 45 巴）、和更优选约 $40 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至约 $45 \times 10^5 \text{ Pa}$ （约 40 巴至约 45 巴）下，将该聚合物相加热至约 230°C 至约 260°C ，优选约 235°C 至约 255°C ，更优选约 240°C 至约 250°C 。在加入挤出机时，压力改变，一般至少是约 $30 \times 10^5 \text{ Pa}$ （约 30 巴），闪蒸该聚合物相，从而将固体含量提高至约 55 % 或更高。

通过下面的非限制性实施例进一步说明本发明。

实施例

通过由原子吸收光谱得到的 VIR（目测检查评价）铜含量评价获得的产物的黑点和通过泛黄指数评价颜色。该目测检查评价方法是对最终颗粒中黑点数目进行物理计数。该 VIR 基本上从通常的 20 至 40 额定值降低至 1。通过将 0.3 克聚（亚芳基醚）溶解在 50 毫升甲苯中来测定泛黄指数。在 445 纳米（nm）、555 纳米和 600 纳米下测定该溶液的透光率。然后使用下列公式计算泛黄指数：

$$\text{泛黄指数} = (\text{600 纳米时的透射率} - \text{445 纳米时的透射率}) \times 100 / \text{555 纳米时的透射率}$$

使用下面的实施例制备基本上纯的聚（亚芳基醚）：在反应容器中，将 500 千克 2,6-二甲苯酚溶解在 21440 千克甲苯中。在该二甲苯酚溶液中加入 55 千克于 48 % HBr 水溶液中的溴化亚铜、11 千克二丁基乙二胺、3 千克于 29 千克甲苯和 60 千克二丁基胺中的季铵盐。以半间歇方式通过在 45 分钟内以 140 千克/分钟的速度连续加入 2,6-二甲苯酚和以约 $570 \text{ Nm}^3/\text{小时}$ 的初始速度连续加入氧来进行该反应。氧

的加入速度基于氧的浓度控制。当在线粘度读数是 48 毫升/克时达到反应终点。在该反应混合物中加入 34 升 40% 的次氨基乙酸（水溶液）。将获得的多相溶液在 55℃ 下混合 70 分钟，然后以 10 立方米/小时的进料速度加入第一连续液/液离心机中；以约 0.1 立方米/小时的进料速度在该第一离心机中加入水。

在离心机中分离之后，以 0.7 立方米/小时的速度将有机聚合物溶液相加入第二连续液/液离心机中；以 0.1-0.15 立方米/小时的速度加入水。然后，将分离的聚合物相在 $40 \times 10^5 \text{ Pa}$ （40 巴）压力下加热至高于 240℃，并闪蒸至较低的压力，约 $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ （1.2 巴）。然后以 150 千克/小时的速度将该聚合物相加入挤出机的溶液进料口。在该挤出机的进料区域加入特性粘度是 0.10 至 0.14 dl/g 的 17 千克的低分子量聚亚苯基醚。采用下面所示的温度和压力范围操作该挤出机。

T 区域 1	270-275℃
T 区域 2	255-260℃
T 区域 3	约 250℃
T 区域 4	250-260℃
T 区域 5	270-280℃
T 区域 6	约 275℃
T 区域 7	290-300℃
T 区域 8	280-290℃
T 区域 9	约 300℃
P 后排气口	约 $0.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ （0.8 巴）
P 第一真空排气口	$0.7-0.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ （0.7-0.8 巴）
P 第二真空排气口	$0.4-0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ （0.4-0.5 巴）
P 第三真空排气口	$0.1-0.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ （0.1-0.4 巴）
螺杆转速 rpm	250-300

然后通过水下造粒加工该分离的聚合物。

该实施例的聚（亚芳基醚）的铜含量是 1.1 ppm，以聚（亚芳基醚）的重量计。在该实施例中制备的聚（亚芳基醚）的泛黄指数是 20，与

一般在聚(亚芳基醚)树脂中看到的 50 至 60 的泛黄指数相比其显著提高。该实施例的聚合物的 VIR 评价是 1, 与常规制备的聚(亚芳基醚)的 20 至 40 的 VIR 评价相比是令人满意的。聚(亚芳基醚)的纯度是 99.9%。远远超过本领域中的一般 95% 的纯度。

本发明在几个方面优于现有技术, 其中最引入注目的是制备基本上纯的具有浅的颜色和低黑点发生率的聚(亚芳基醚)。因为根据随后该产物的用途, 颜色和黑点的数量是分离的聚(亚芳基醚)的重要质量。具有浅颜色 and 低黑点发生率的聚合物可以更有效地染色或着色。这些聚合物在模制之后将表现出更好的表面修饰, 在透明应用中具有更低的光散射, 并且在具有窄模头的挤出设备例如泡沫挤出机中将具有更好的加工性能。

在现有技术中, 聚(亚芳基醚)一般包含显著量的其它聚合物, 例如在分离工艺中作为润滑剂使用的聚苯乙烯。其它聚合物例如聚苯乙烯的存在改变了所获得的产品的特性。因为本发明的产物基本上是纯的, 因此它保留了聚(亚芳基醚)的所有有利的性能。

本发明通过几个新颖的改进获得了更高质量的产品。对催化剂的除去工艺进行了极大的改进, 从而可以更完全地除去金属组分以及具有仅使用少量水或水和螯合剂溶液的附加优势。实际上催化剂的完全除去直接影响颜色和黑点数量。

此外, 该浓缩步骤无需使用润滑剂, 这可提高所获得的产品的总纯度, 而且无需加热闪蒸容器, 这可降低成本和提高能效。具有自清理输送元件的挤出机的使用(特别是当随后在水下造粒时)与作为排出口密封的低分子量聚亚苯基醚的使用相结合允许制备高纯度的、具有好的颜色、低的黑点数量和非常低的铜含量的聚(亚芳基醚)。

尽管已经列出并描述了优选的实施方案, 但是可以进行各种改进和替换, 而不会偏离本发明的宗旨和范围。相应地, 显然是已经通过实例而不是限制性说明描述了本发明。