



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110317322 B

(45) 授权公告日 2022.06.14

(21) 申请号 201910627763.1

(22) 申请日 2015.05.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110317322 A

(43) 申请公布日 2019.10.11

(30) 优先权数据
62/001709 2014.05.22 US

(62) 分案原申请数据
201580026450.0 2015.05.21

(73) 专利权人 塞特工业公司
地址 美国新泽西州
专利权人 科通纳斯有限公司

(72) 发明人 J.F. 普拉特 R.K. 马斯克尔
I.D.H. 托尔 K.J. 史密斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 林毅斌

(51) Int.Cl.
C08G 61/12 (2006.01)
C08G 65/40 (2006.01)
C08G 65/48 (2006.01)

(56) 对比文件
EP 2451858 A2, 1988.01.27
EP 2451858 A2, 1988.01.27
WO 2011004164 A2, 2011.01.13
US 4987171 A, 1991.01.22
CN 102875819 A, 2013.01.16

审查员 李娟

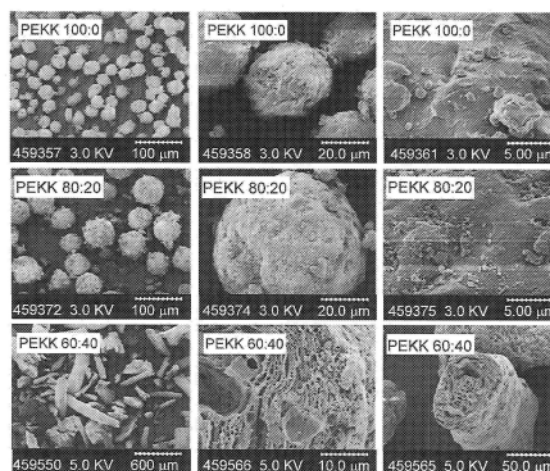
权利要求书2页 说明书34页 附图5页

(54) 发明名称

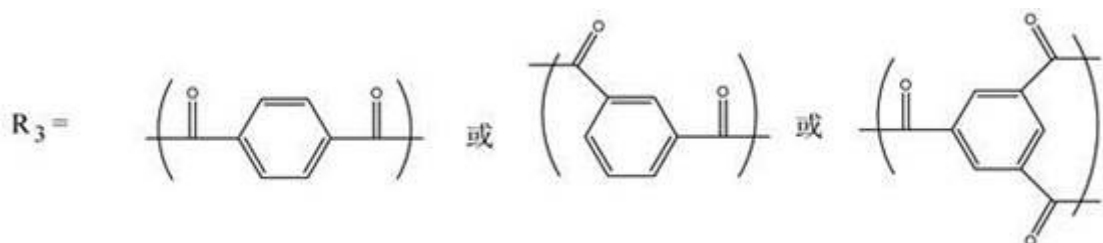
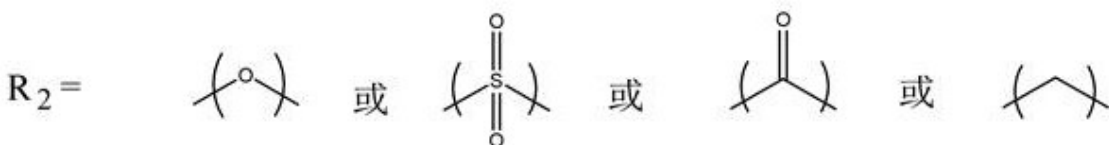
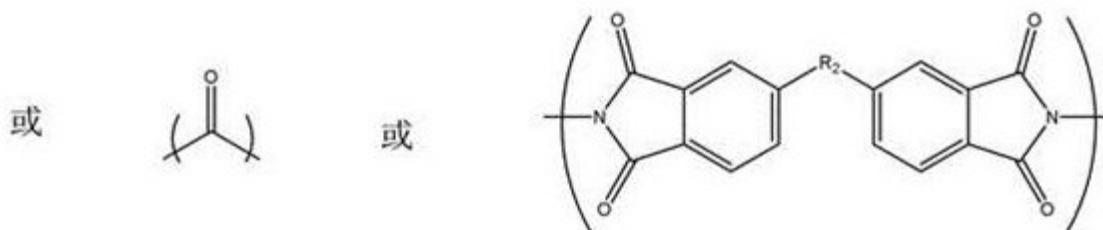
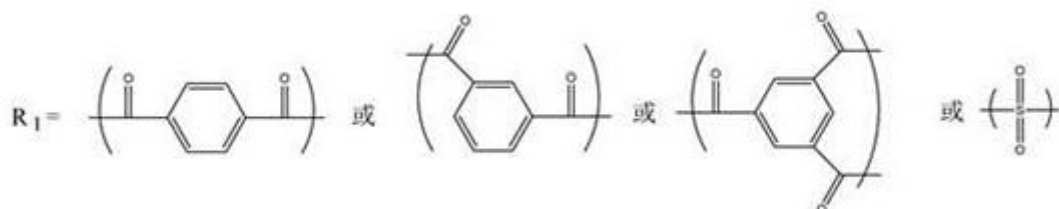
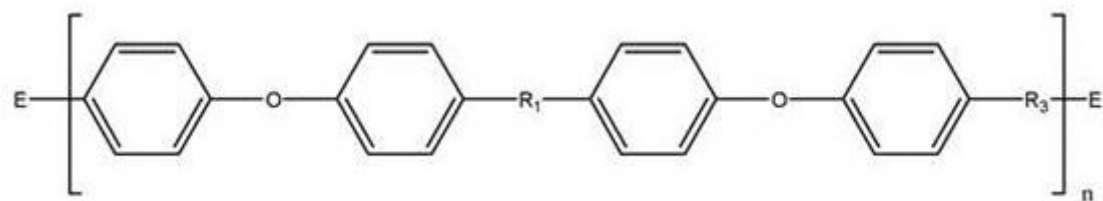
粒状胺-官能化聚芳基醚酮聚合物及其共聚物

(57) 摘要

胺-官能化聚芳基醚酮聚合物或其共聚物的颗粒。所述胺-官能化聚芳基醚酮聚合物或其共聚物选自：具有末端胺或受保护的胺官能团的聚芳基醚酮聚合物；具有末端胺或受保护的胺官能团的聚芳基醚酮-酰亚胺共聚物；和具有末端胺或受保护的胺官能团的聚芳基醚酮-砜共聚物。



1. 胺-官能化聚芳基醚酮聚合物或其共聚物的颗粒,其中所述聚合物或共聚物具有以下结构:



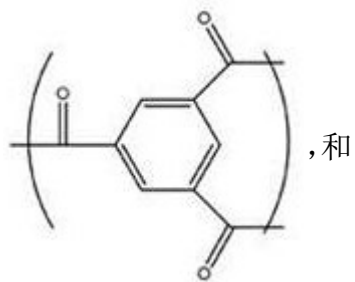
其中E为胺官能团或受保护的胺,n = 15-200,并且

其中所述颗粒为具有1-1.5的长径比(R)的球形颗粒。

2. 根据权利要求1的颗粒,其中所述颗粒为具有小于75μm的直径的球形颗粒。

3. 根据权利要求1的颗粒,其中所述胺-官能化聚芳基醚酮聚合物或其共聚物为具有-NH₂端基和T:I重量比率在100:0-60:40范围内的聚醚酮酮(PEKK)或其酰亚胺-共聚物或砜-共聚物。

4. 根据权利要求1的颗粒,其中R1和R3中的至少一个为支化单元:



所述支化单元以0.5%-25%的摩尔百分数存在。

粒状胺-官能化聚芳基醚酮聚合物及其共聚物

[0001] 本申请是以下申请的分案申请：申请日：2015年5月21日；申请号：2015800264500 (PCT/US2015/031876)；发明名称：“粒状胺-官能化聚芳基醚酮聚合物及其共聚物”。

[0002] 本公开涉及官能化(例如胺-官能化)聚芳基醚酮(PAEK或PEK)。具体而言,其涉及用于制备反应性PAEK的方法,例如使用亲电子方法,其中反应性端基(end-cap)在反应期间受保护且随后在最终后处理(work-up)期间脱保护。

[0003] 常见术语包括通过用种类提述重复单元的结构(在聚合物化学中是标准的)来命名这些聚合物,所述种类根据重复单元中的醚(通过“E”表示)和酮(通过“K”表示)键的顺序来命名。例如,基本上由重复单元-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-组成的聚合物将称为“PEKK”。

[0004] 聚芳基醚酮(或“PEK”)具有各种有用性质,例如高温下的优异电绝缘和机械性质、高强度、韧性和耐热性和对化学品的耐受性。这些聚合物可以为无定形或半结晶。两种类型常常呈现高玻璃转化温度(T_g),而半结晶形式还呈现高熔融温度(T_m)。在这些聚合物中,PEK、PEKK、PEEK、PEEKK和PEKEKK种类在制备生物医学植入物和植入材料中的使用特别受关注,由于其优异机械性质、化学惰性和耐应力开裂性。相同材料还在航天和许多其他广泛工业应用中有用,包括制备热塑性复合材料。

[0005] 产生氨基-封端的PEEK在Corfield等人(“Synthesis and Colorimetric curing study of Amino-terminated PEEK oligomers(氨基-封端的PEEK低聚物的合成和比色固化研究)”J.Polymer Sci. (1992) 30:845-849)中描述。这种聚合物经由亲核方法产生,其中间-氨基苯酚封端剂用于使线性聚合物链封端。产生这种聚合物的目的在于研究体系在固化时的行为。具体而言,发现热交联产生高度交联和无定形固体。Corfield中没有提及使用氨基-封端的PEEK将存在任何特别的益处或该方法可以推广到其他PAEK。

[0006] 用于产生PEKK的改进方法在WO 2011/004164 (Ketonex)中描述。这种方法为亲电子的(即Friedel-Crafts方法)且使用路易斯酸和控制剂,例如苯甲酸。这种分散方法可以产生具有均匀形状和可控尺寸分布的PEKK产物的颗粒。WO'164并没有记载使用除了具有苯基或氯苯基端基的那些之外的封端剂且没有提供对引入官能化封端剂到PEKK中的教导。

[0007] 如上所述,PAEK具有广泛用途,由于其优异的机械性质、化学惰性和耐应力开裂性。然而,所述聚合物的一些应用将受益于进一步官能性。因此需要官能化PAEK和其制备方法。

[0008] 本发明人出乎意料地发现胺-官能化(例如胺-封端的)PAEK可以使用一种方法产生,其中反应性胺端基在反应期间受保护且随后在最终后处理期间脱保护。本发明因此方便地允许在进行聚合反应时加入胺基团,即,为了获得胺官能化,不需要另外的步骤。使用保护基团在药物有机化学中是常见的,但在聚合物化学及其他工业应用中通常避免,由于其可以对方法造成额外成本和复杂性。

[0009] 因此,从第一方面来看,本公开提供采用粒状形式的胺-官能化(例如胺-封端)聚芳基醚酮聚合物,或其酰亚胺-或砜共聚物及其胺受保护类似物,即胺-官能化(例如胺-封端)聚芳基醚酮聚合物或其酰亚胺-或砜共聚物及其胺受保护类似物的颗粒。

[0010] 优选地,本公开的粒状聚合物为胺-官能化聚芳基醚酮聚合物或其共聚物的颗粒,所述聚合物或共聚物具有至少0.28dl/g、特别是0.4-1.7dl/g范围的固有粘度(IV),且在实施方案中,IV为0.6-1.5dl/g范围,

[0011] 其中所述胺-官能化聚芳基醚酮聚合物或其共聚物选自:具有末端胺或受保护的胺官能团的聚芳基醚酮聚合物;具有末端胺或受保护的胺官能团的聚芳基醚酮-酰亚胺共聚物;和具有末端胺或受保护的胺官能团的聚芳基醚酮-砜共聚物。所述颗粒可以为基本上球形形状或棒形状。

[0012] 在实施方案中,所述颗粒基本上为具有约1-1.5的长径比(R)的球形形状或具有1.5-10的长径比的棒形状(其中 $R=a/b$,“a”为最大尺寸,且“b”为最小尺寸)。

[0013] 从另一方面来看,本公开的粒状聚合物为胺-官能化聚芳基醚酮聚合物或其共聚物的颗粒,所述聚合物或共聚物具有至少8000、优选大于10000的重均分子量(M_w)、至少0.28dl/g的固有粘度和通过差示扫描量热仪(DSC)测量的至少140°C的玻璃转化温度,其中所述胺-官能化聚芳基醚酮聚合物或其共聚物选自:具有末端胺或受保护的胺官能团的聚芳基醚酮聚合物;具有末端胺或受保护的胺官能团的聚芳基醚酮-酰亚胺共聚物;和具有末端胺或受保护的胺官能团的聚芳基醚酮-砜共聚物,和其中所述颗粒基本上为具有约1-1.5的长径比(R)的球形形状或具有1.5-10的长径比的棒形状(其中 $R=a/b$,“a”为最大尺寸,且“b”为最小尺寸)。

[0014] 术语“官能化”旨在涵盖具有一个或多个胺官能团作为端基的聚合物。其还涵盖其中胺基团为聚合物链上的取代基(即侧悬于主链)的聚合物。优选地,所述聚合物在端基官能化。

[0015] 本公开的聚合物可以使用其中反应性(亲核)端基在反应期间受保护且随后在最终后处理期间脱保护的方法产生。

[0016] 本公开因此提供制备胺-官能化(例如胺-封端)聚芳基醚酮聚合物,或其酰亚胺-或砜-共聚物的方法,

[0017] 所述方法包括使反应介质中的单体体系聚合的步骤,所述反应介质含有包含 $-NR_2$ 、 $-NRH$ 或受保护的胺基团的封端剂。由于这方便地允许在进行聚合反应时加入胺基团,所述方法优选为单步反应,即,为了实现胺官能化,在聚合之前或之后不需要另外的步骤。

[0018] 优选地,所述方法包括使用路易斯酸。因此,从另一方面来看,本公开提供制备胺-官能化(例如胺-封端)聚芳基醚酮聚合物或其酰亚胺-或砜-共聚物的方法,

[0019] 所述方法包括使反应介质中的单体体系聚合的步骤,所述反应介质包含:

[0020] (a) 路易斯酸;和

[0021] (b) 含有 $-NR_2$ 、 $-NRH$ 或受保护的胺基团的封端剂。

[0022] 特别优选地,所述方法还包括控制剂。因此,从一方面来看,本公开提供制备胺-官能化(例如胺-封端)聚芳基醚酮聚合物或其酰亚胺-或砜-共聚物的方法,

[0023] 所述方法包括使反应介质中的单体体系聚合的步骤,所述反应介质包含:

[0024] (a) 路易斯酸;

[0025] (b) 控制剂和

[0026] (c) 含有 $-NR_2$ 、 $-NRH$ 或受保护的胺基团的封端剂。

[0027] “R”为脂族或芳族基团且在下文限定。

[0028] 优选地,所述控制剂包含芳族羧酸、芳族磺酸或其衍生物或路易斯碱。

[0029] 本公开的官能化聚芳基醚酮为含有单元-Ar-O-Ar-C(=O)-的聚合物。它们的特征在于经由醚、羰基(酮)、砜或酰亚胺基团连接的芳基且包括但不限于以下(及其组合):聚(醚酮),即PEK,基本上由以下重复单元组成的聚合物:-Ar-O-Ar-C(=O)-。

[0030] 聚(醚酮酮),即PEKK,基本上由以下重复单元组成的聚合物:-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-。

[0031] 聚(醚醚酮),即PEEK,基本上由以下重复单元组成的聚合物:-Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-。

[0032] 聚(醚醚酮酮),即PEEKK,基本上由以下重复单元组成的聚合物:-Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-。

[0033] 聚(醚酮醚酮酮),即PEKEKK,基本上由以下重复单元组成的聚合物:-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-。

[0034] 特别优选聚(醚酮酮),即PEKK。

[0035] 因此,优选地,本公开的聚芳基醚酮聚合物或共聚物含有以下芳基醚酮重复单元中的一种或多种:

[0036] -Ar-O-Ar-C(=O)-

[0037] -Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-

[0038] -Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-

[0039] -Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-

[0040] -Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-

[0041] 其中各个Ar独立为芳族部分。

[0042] 优选上述类型的均聚物,然而,还涵盖上述重复单元彼此(例如PEKK-PEKEKK-PEKK)和与酰亚胺或砜单元的共聚物。根据本公开的共聚物包括交替、周期、统计、无规和嵌段共聚物。

[0043] 对聚合物包含如文中所述的具体单元(例如芳基醚酮单元且任选还为酰亚胺单元和/或砜单元)的提述应当理解为涵盖含有所述单元或单元的组合中的一种或多种的聚合物,以及由所述单元或单元的组合组成或基本上由其组成的聚合物。

[0044] 如果需要,本公开的聚合物可以与另一种或与其他类型的聚合物共混以形成聚合物共混物。

[0045] 聚合物重复单元中的各个芳族部分(Ar)可以独立选自被取代和未被取代的单核芳族部分(例如亚苯基)和被取代和未被取代的多核芳族部分。认为术语“多核”涵盖稠合芳族环例如萘和非稠合环例如二联苯等。特别优选地,Ar为亚苯基(Ph),例如未被取代的亚苯基。

[0046] 所述亚苯基和多核芳族部分(即“Ar”)可以在芳族环上含有取代基。本领域技术人员应当易于理解这些取代基且不应当在任何显著程度上抑制或另外干扰聚合反应。典型的取代基可以包括,例如,苯基、卤素(例如F、Cl、Br、I)、酯、硝基、氰基等。

[0047] 在其中Ar被取代的情况下,所述取代基优选地侧悬于链,而不在主链中,即不连接到酮键的羰基碳原子或醚键的氧原子。因此,在特别优选方面中,酮键(即羰基的碳原子)直接连接到碳原子,尤其连接到相邻芳族的碳原子(即连接到芳族碳)。类似地,醚键的氧原子

优选连接到碳原子,尤其连接到相邻芳族基团的芳族碳原子。

[0048] 将文中公开的聚合物“官能化”,只要它们含有一个或多个胺基团作为端基(即在聚合物链的一个或多个端)和/或作为侧基(即在沿着聚合物主链的一个或多个位置)。关于本公开的粒状聚合物,术语“官能化”因此旨在涵盖颗粒上的胺基团,其至少一些具有与其他材料例如制剂中的其他单体连接的潜力。

[0049] 用于本公开的聚合物的官能团为胺,即 $-NR_2$ 、 $-NRH$ 或 $-NH_2$,优选 $-NRH$ 或 $-NH_2$,尤其 $-NH_2$,及其衍生物,其中“R”为脂族或芳族基团。其中R为芳族基团,优选如文中所述的Ar(尤其是苯基)。其中 $-NR_2$ 或 $-NRH$ 的R为脂族基团,优选选自烷基,例如 C_{1-6} 脂族基团,尤其是甲基或乙基。文中所述的其中官能团受保护的化合物,即通过文中所述的受保护的胺基团官能化的那些化合物,形成本公开的另一方面。

[0050] 还涵盖多胺官能化,例如其中苯基环在聚合物的末端具有多于一个,即1-5个在其上的胺基团。

[0051] 优选地,本公开的聚合物用胺基团封端,即发现胺基团在聚合物链的至少一端上。通常至少50%的端基,即聚合物链的末端被胺-官能化,优选地至少70%,尤其优选地至少85%,例如至少95%。优选地,基本上所有链端包含胺基团。特别优选胺-封端聚合物。

[0052] 在另一方面中,作为链的胺-末端的备选或补充,胺基团可以侧悬于聚合物链,即它们为聚合物的芳族部分的取代基。通常,0-100%的Ar基团,优选地25-75%,即约50%的Ar基团被胺基团取代。

[0053] 本公开的胺基团可以位于芳基上,芳基本身连接到聚合物的酮和/或醚键。在一个较不优选的方面中,在聚合物链的芳基和胺基团之间可以存在接头基团。

[0054] 优选线性聚合物,然而还涵盖交联聚合物。交联聚合物可以通过使用交联剂和/或含有多于两个(即3、4、5或6个)本公开方法中的醚或酰基(例如酰基)基团的合适单体产生。这些单体和试剂的实例包括苯-1,3,5-三羰基氯;1,3,5-三苯氧基苯;苯-2,3,5,6-四羰基氯;苯-1,2,3,4,5,6-六羰基氯;1,2,3,4,5,6-六苯氧基苯;萘-1,4,5,8-四羰基氯;三苯氧基苯;苯三甲酰氯;六苯基苯等。这些单体或试剂通常以相对低浓度使用,例如0.5M%-25M%,或0.5M%-25M%。

[0055] 尤其优选本公开的化合物为线性且用官能团封端。特别优选的化合物为根据下式的那些(及其酰亚胺-或砜-共聚物):

[0056] $E-[-Ar-O-Ar-C(=O)-]_n-E$

[0057] $E-[-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-]_n-E$

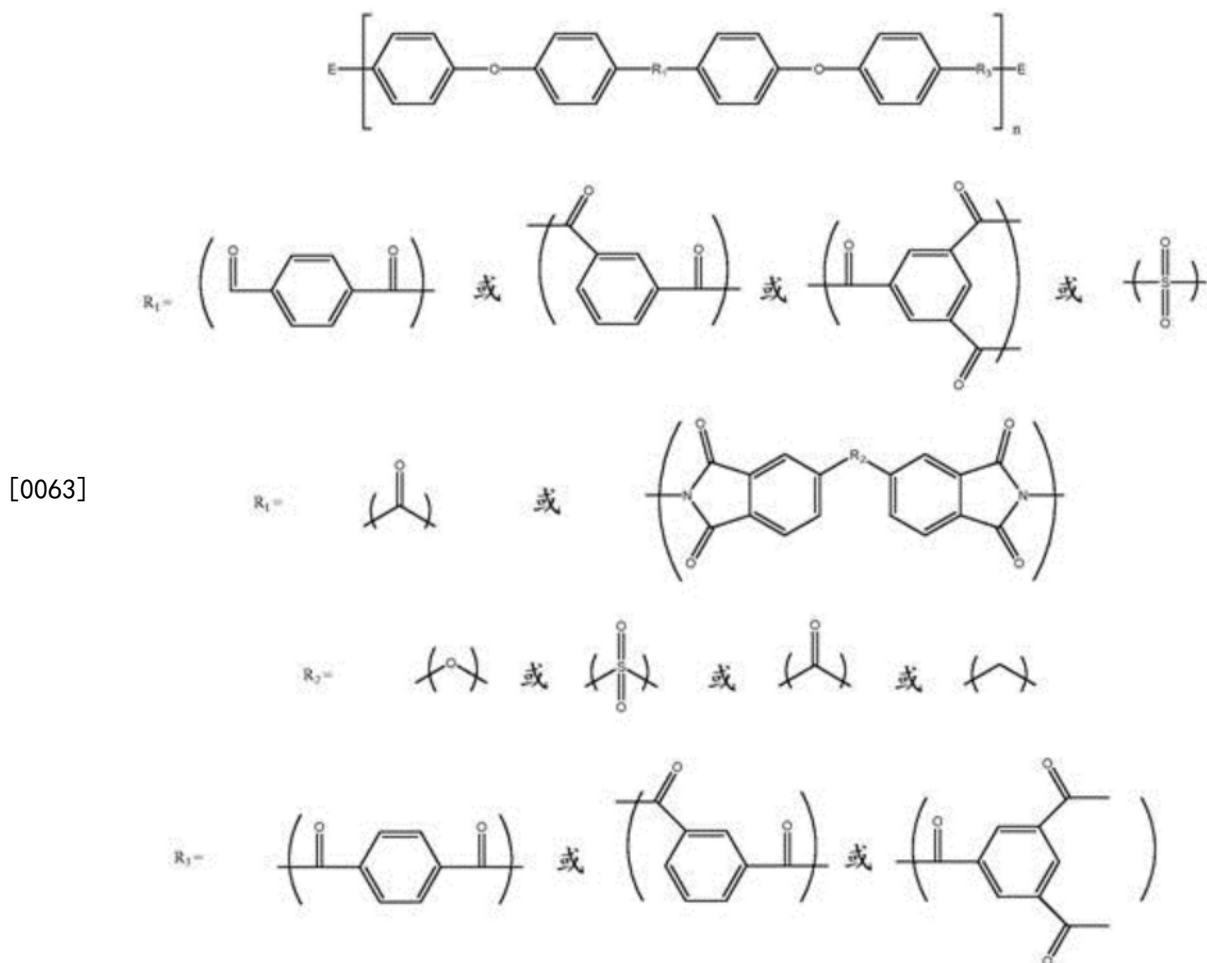
[0058] $E-[-Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-]_n-E$

[0059] $E-[-Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-]_n-E$

[0060] $E-[-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-]_n-E$

[0061] 其中n为1-200的整数,例如15-200或20-200,尤其是30-150,特别优选30-60,例如约40或50且E为文中所述的胺官能团,尤其是 $-NH_2$ 。

[0062] 在特别优选方面中,本公开的官能化聚合物或共聚物具有以下结构:



[0064] 其中E为胺官能团或受保护的胺,优选NH₂,如文中所述,且n如上所述,优选15-200。

[0065] 胺-官能化单体和低聚物形成本公开的另一方面。因此,从另一方面来看,本公开提供文中所述的聚合物和共聚物的低聚物衍生物,例如胺-官能化(例如胺-封端)芳基醚酮单体或低聚物,或其酰亚胺-或砜-衍生物。在存在多于一个醚-酮单元的情况下,所述化合物可以为单官能、双官能、三官能或多官能的。

[0066] 特别优选的单体/低聚物化合物为根据下式的那些(及其酰亚胺-或砜-衍生物):

[0067] E-[Ar-O-Ar-C(=O)]_n-E

[0068] E-[Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)]_n-E

[0069] E-[Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)]_n-E

[0070] E-[Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)]_n-E

[0071] E-[Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)]_n-E

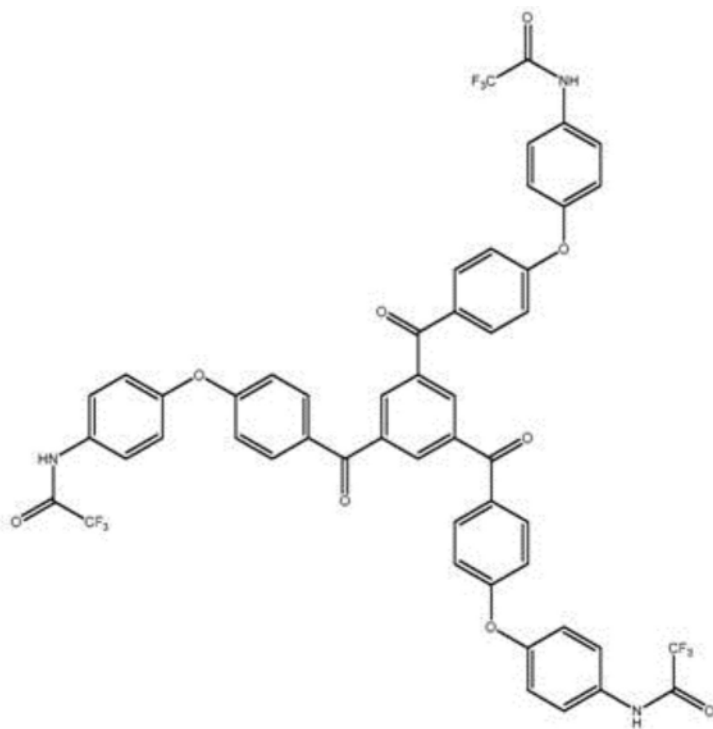
[0072] 其中n为1-20的整数,例如1-10,尤其是1-5,特别优选2-4,且E为文中所述的胺官能团或受保护的胺,尤其是-NH₂,尤其其中所述化合物通过包括使反应介质中的单体体系反应的步骤的方法获得或可获得,所述反应介质包含:

[0073] (i) 含有-NR₂、-NRH或受保护的胺基团的封端剂。

[0074] (ii) 路易斯酸和

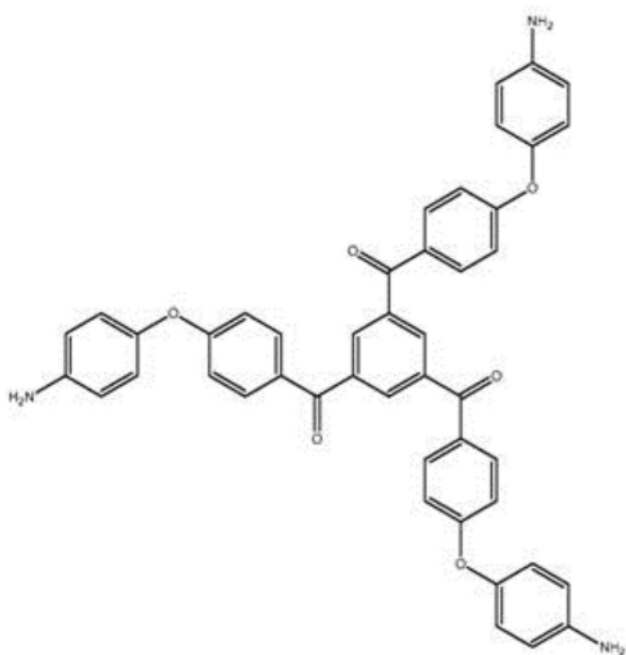
[0075] (iii) 和含有芳族羧酸、芳族磺酸或其衍生物的控制剂。

[0076] 尤其优选的根据本公开的单体/低聚物为以下：

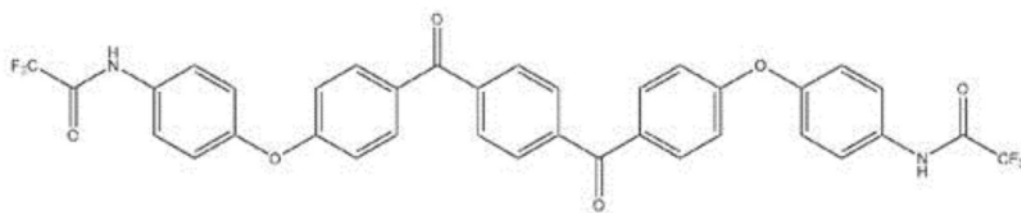


[0077]

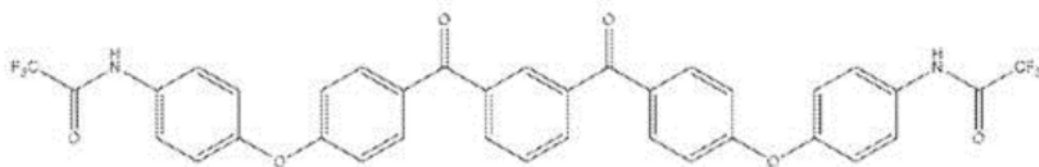
(1)



(2)

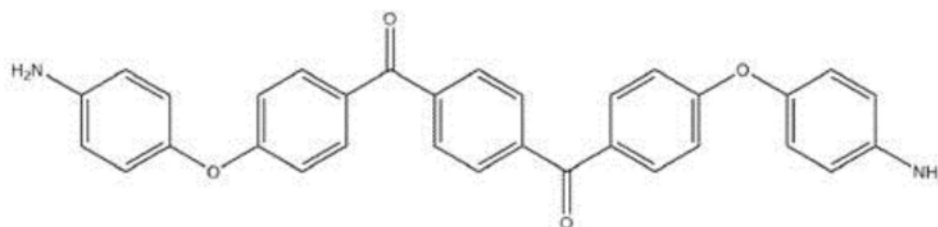


(3)

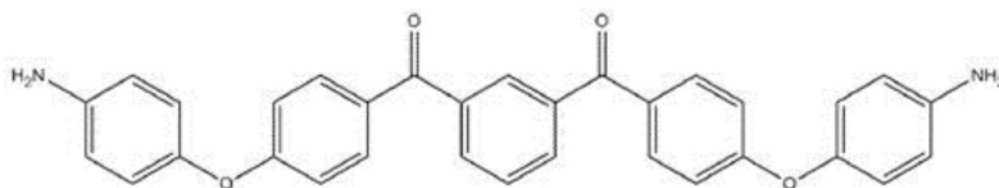


(4)

[0078]



(5)



(6)

[0079] 本公开的官能化化合物使用包括使用封端剂的方法产生。所述封端剂包含 $-NR_2$ 、 $-NRH$ 或受保护形式的胺基团,其旨在使聚合物、共聚物、单体或低聚物官能化。某些受保护的封端剂是新的且形成本公开的另一方面。优选地,所述封端剂包含受保护的胺基团。

[0080] 不期望受理论束缚,认为,如果不受保护,那么聚合反应中涉及的任何胺基团(尤其包含 $-NH_2$ 的那些)将与酰氯单体反应以给出聚合物链中的酰胺键,其与酮基团相比不稳定。本公开的封端剂因此包含,例如 $-NR_2$ 、 $-NRH$ 或受保护的胺官能团(优选受保护的胺基团),所述保护基团在聚合期间起到保护最终胺基团的作用。在产生文中所述的聚芳基醚酮及其共聚物、单体和低聚物类似物中使用含有 $-NR_2$ 、 $-NRH$ 或受保护的胺的封端剂是新的,且因此形成本公开的另一方面。尤其优选含有离去基团的封端剂(例如含有受保护的胺基团的那些)。含有羟基基团($-OH$)的封端剂较不优选。

[0081] 本公开的尤其合适的封端剂具有通式 $(Z)_a-Ar-(X)_b$,其中:

[0082] 各个 X 独立选自 $-O-Ar$ 、 $-C(=O)Cl$ 、 $-C(=O)-Ar-O-Ar$ 和 $-O-Ar-[-C(=O)-Ar-O-Ar-]_c-H$,其中各个 Ar 独立在文中限定;

[0083] c 为例如1-10、优选1-4的整数,

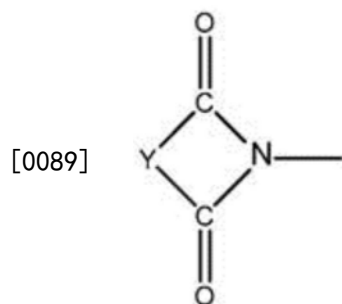
[0084] Z为 $-NR_2$ 、 $-NRH$ 或受保护的胺基团,例如各个Z独立选自 $-NR_2$ 、 $-NRH$ 、 $-NHL$ 、 $-NRL$ 或 $-NL_2$ (优选 $-NHL$)且L为离去基团,例如乙酰基、卤代乙酰基(例如三氟乙酰基)、碳酸酯(例如t-Boc)、磺酰基、卤代磺酰基、 $-SO_2-R$,例如 $-SO_2-CH_3$ 、 $-SO_2-CF_3$ 等(碳酸酯基团例如t-Boc较不优选);

[0085] 各个R基团独立如文中所限定,即脂族或芳族基团;

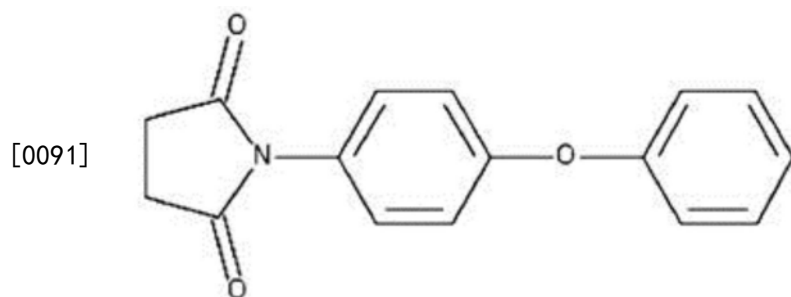
[0086] a为1-5,优选1、2或3,尤其是1,且

[0087] b为1-5,优选地1、2或3,尤其是1。

[0088] 在一个实施方案中,其中Z为 NL_2 ,两个离去基团可以连接以形成酰亚胺,例如Z具有以下结构:



[0090] 其中Y为接头基团,尤其是芳基(尤其苯基)、 $-(CH_2)_n-$ 或 $-(CF_2)_n-$,其中n为整数,优选2-6。这种类型的优选封端剂为以下,其得自Molport。



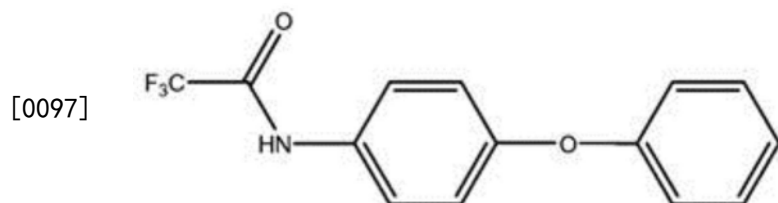
[0092] 其中R为芳族基团,优选文中所述的Ar(尤其是苯基)。其中R为脂族基团,优选选自烷基,例如 C_{1-6} 脂族基团,尤其是甲基或乙基。

[0093] 在其中所述封端剂包含 $-NR_2$ 或 $-NRH$ 的情况下,各个R基团独立如文中所限定,即R独立选自脂族或芳族(例如Ph)基团,优选脂族,例如烷基,例如 C_{1-6} 脂族基团,尤其是甲基或乙基。

[0094] 优选地,所述封端剂具有式Z-Ph-O-Ph。

[0095] 特别优选地,Z为卤代乙酰基保护的胺基团,例如 $-NH_nR$,尤其,三氟乙酰胺基团。

[0096] 优选的封端剂包括以下化合物及其乙酰基等价物,即上式的化合物,其中n为1,Ar为Ph且R为乙酰基或三氟乙酰基:



[0098] (称为 CF_3 -EC或2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基)乙酰胺)

[0099] 发现所述三氟乙酰基在酸/碱后处理期间特别易于除去。

[0100] 其他优选封端剂包括 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{H})\text{PhC}(=\text{O})\text{Cl}$, 受保护的3,5-二氨基二苯基醚及其衍生物。

[0101] 本公开的封端剂可以由易于得到的材料(例如氨基苯甲酸、二氨基苯甲酸和二苯基醚)制备。

[0102] 当本公开的官能团优选存在于化合物的链端时,侧悬于该链的官能团也为本公开的一方面。在这种情况下,使用官能化单体,而不是封端剂(其将官能团加到链端)。必须保护单体的胺官能团以便避免形成不稳定的酰胺键。合适的单体为含有如上所述的受保护的胺基团的间苯二甲酰氯或对苯二甲酰氯。例如,5-氨基间苯二甲酸的胺基团可以在将分子转化成酰氯之前受保护。这可以随后在制备本公开的PAEK时用于代替一些对苯二甲酰氯或间苯二甲酰氯单体。

[0103] 本公开的方法的有利特点为所述封端剂的离去基团(即L)在聚合之后的标准后处理程序期间除去。因此不需要分开的“脱保护”步骤。

[0104] 导致离去基团除去的典型后处理条件为使用水或酸性/碱性水溶液,例如HCl或NaOH溶液。水或溶液通常在0-100°C温度下在常压下,优选20-100°C,例如50-80°C。在一些方面中,后处理可以在加压条件下进行,例如在200kPa的压力下。

[0105] 在1升反应器中进行的PEKK聚合的代表性后处理程序如下:

[0106] • 在去离子水中静置过夜;

[0107] • 过滤且缓慢加到1.5升搅拌的热去离子水中以除去残留二氯甲烷

[0108] • 加入1.5升去离子水和100ml浓盐酸,沸腾1小时,过滤,用500ml去离子水洗涤,过滤;

[0109] • 1.5升去离子水,沸腾1小时,过滤,用500ml去离子水洗涤,过滤;

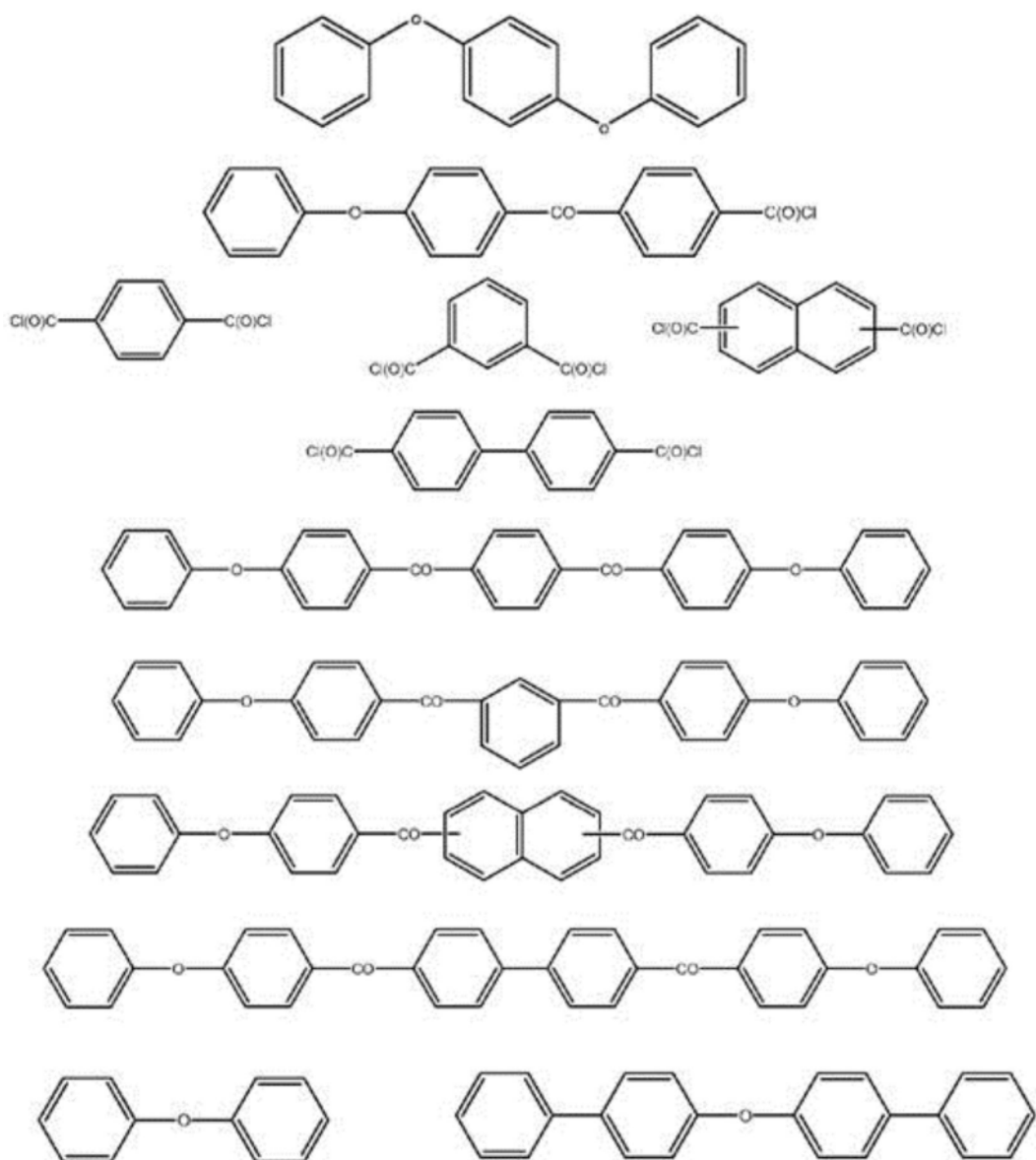
[0110] • 用氨水溶液(~30ml)使1.5升去离子水达到pH 13,沸腾1小时,过滤,用500ml去离子水洗涤,过滤;

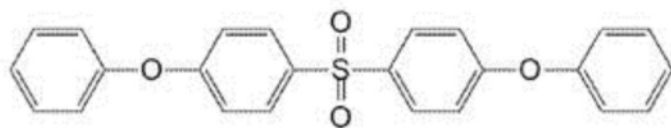
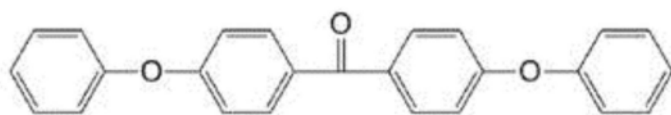
[0111] • 1.5升去离子水,沸腾1小时,过滤,用500ml去离子水洗涤,过滤;

[0112] • 分离灰白色PEKK粉末。

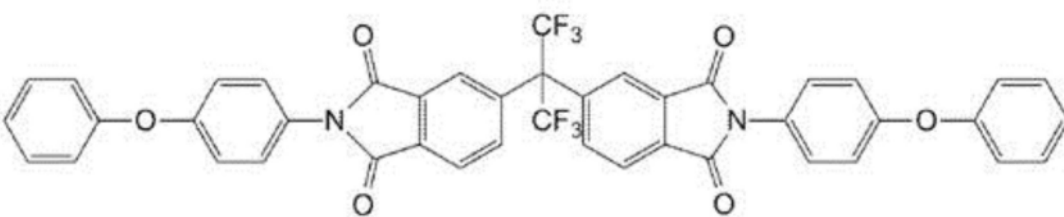
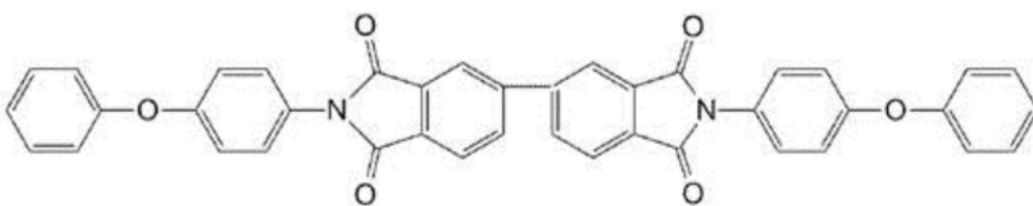
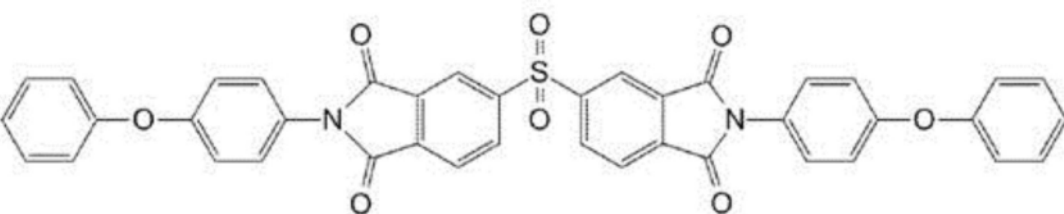
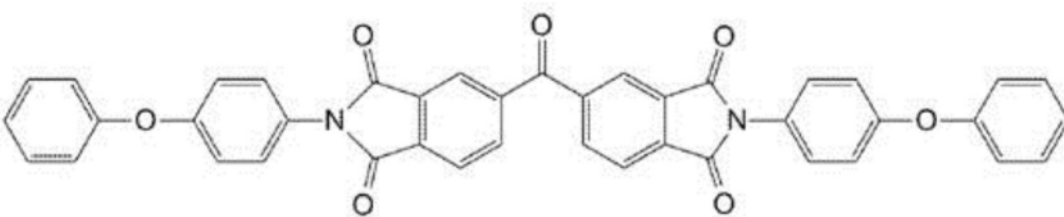
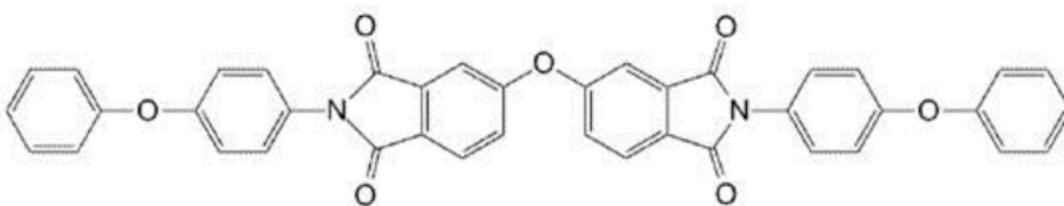
[0113] 用于文中所述的方法的单体体系包含适用于聚合或共聚的单体以便产生聚芳基醚酮,或其酰亚胺-或砜-共聚物。这种单体体系及组合将容易对本领域技术人员显而易见。

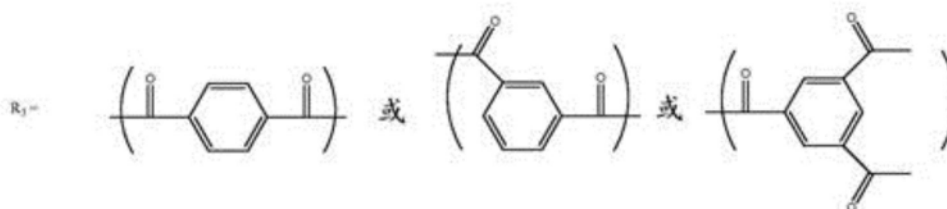
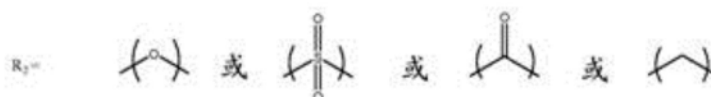
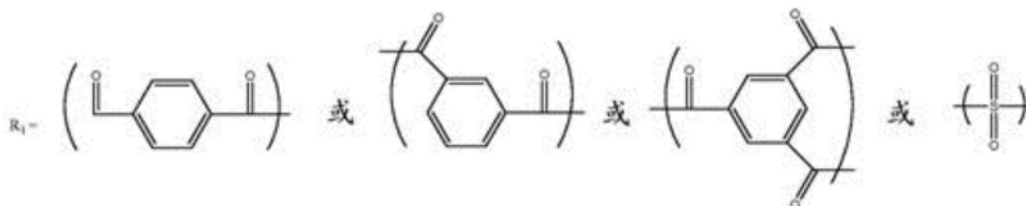
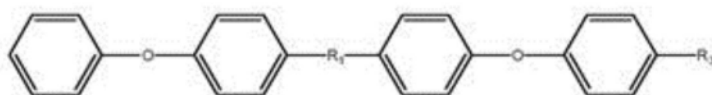
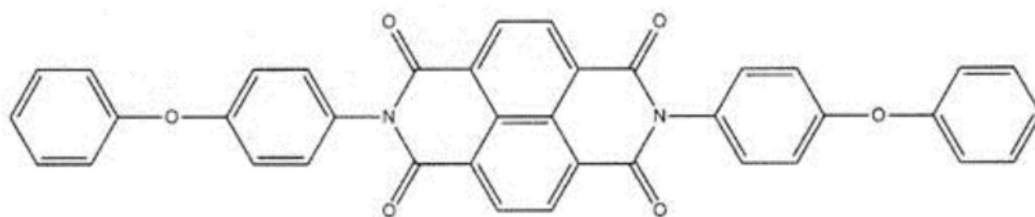
[0114] 优选的单体可以包括但不限于:



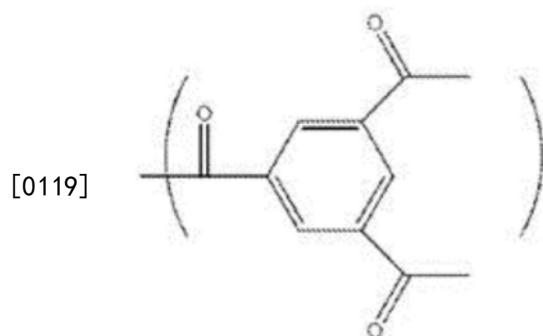


[0116]





[0118] 优选地, R1和R3中的至少一个为支化单元:

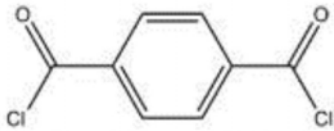
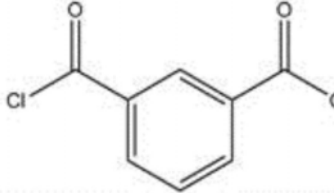
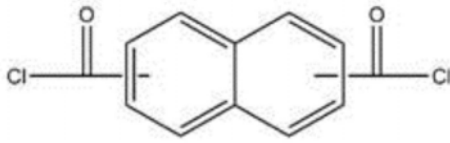
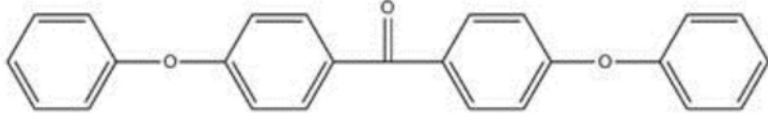
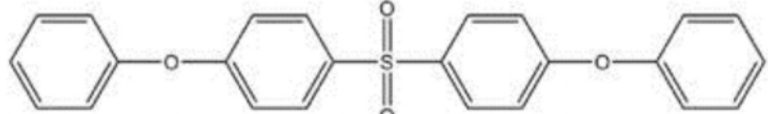

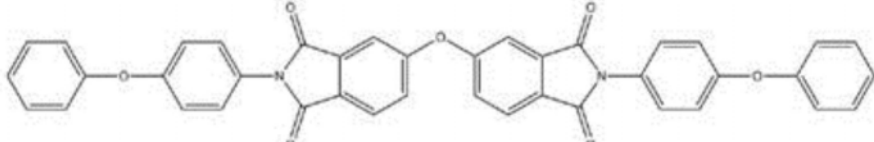
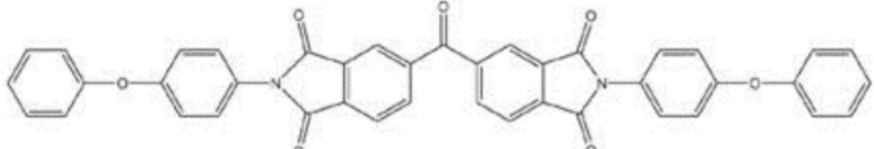


[0120] 在存在支化单元的情况下, 它们优选以0.5%-25%的摩尔百分数(即0.5-25M%)存在。

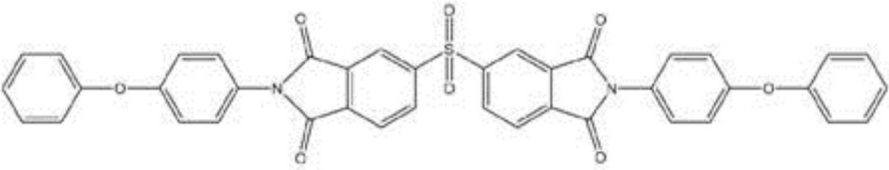
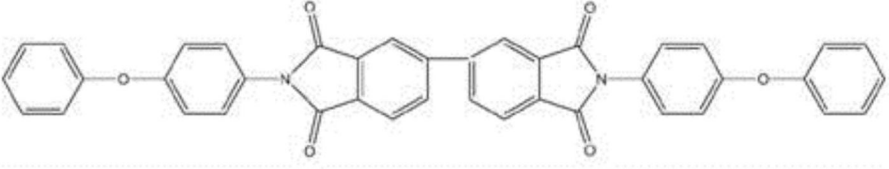
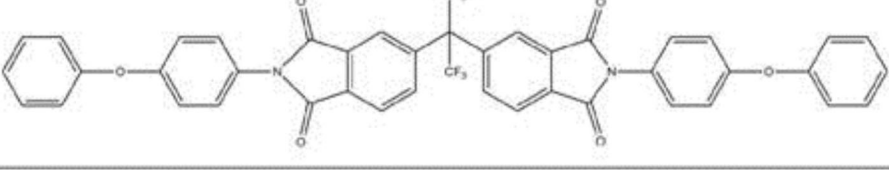
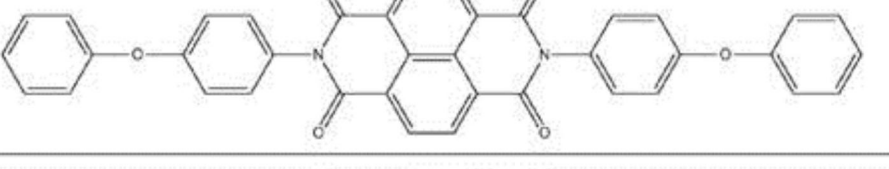
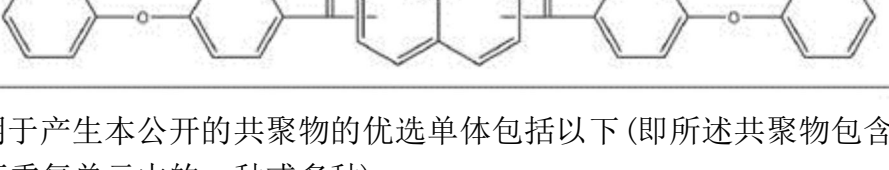
[0121] 优选的单体可以包括间苯二甲酰卤和对苯二甲酰卤以及邻苯二甲酰卤(即1,2取代形式), 优选间苯二甲酰卤和对苯二甲酰卤, 优选氯化物和1,4-双(4-苯氧基苯甲酰基)苯。

[0122] 尤其优选单体为以下：

[0123]

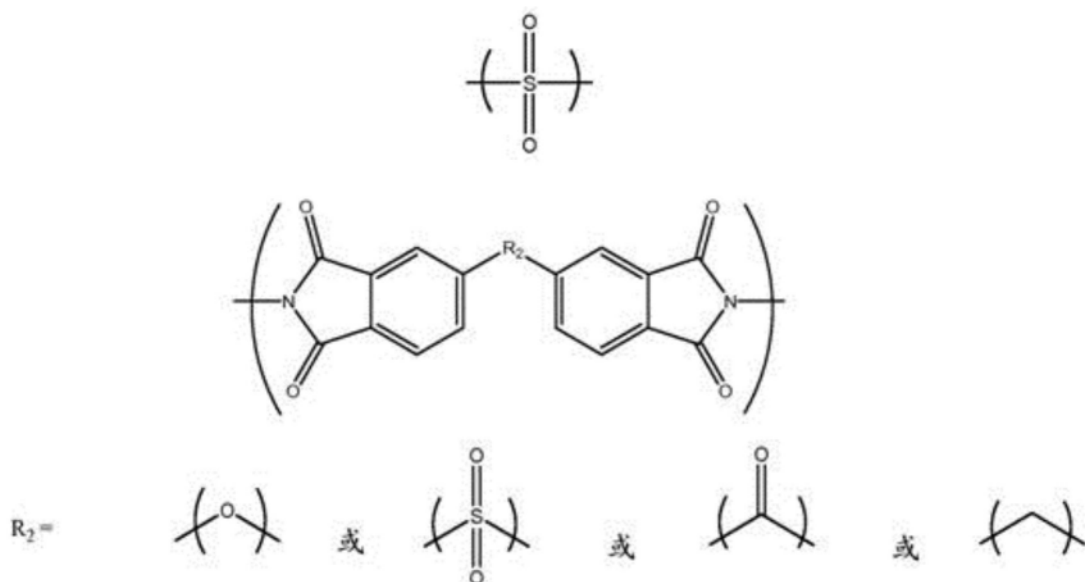
	TPC
	IPC
	NAC (数字将给出取代基的位置, 例如 2,6 或 1,4)
	EKE
	ESE
	EKKE
	EIEIE
	EIKIE

[0124]

	EISIE
	EI-IE
	EI6FIE
	EINIE
	EKNKE

[0125] 用于产生本公开的共聚物的优选单体包括以下(即所述共聚物包含芳基醚酮重复单元和以下重复单元中的一种或多种):

[0126]

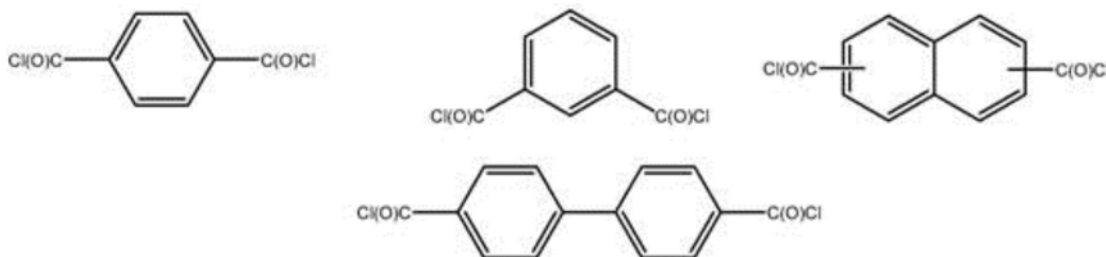


[0127] 或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 。

[0128] 发现具有在酰亚胺单元 $(-\text{C}(=\text{O})-$ 和 $-\text{SO}_2-$) 之间的吸电子基团的那些PEK-酰亚胺共聚物可以导致产物熔融,在某些加工温度下不稳定。这还可以为其中酰亚胺单元为-酰亚

胺- C_6H_2 -酰亚胺-形式的情况。优选上式中的 R_2 因此为供电子或电子中性,例如键、醚,或- $C(CF_3)_2$ -,由于发现这些最稳定。

[0129] 在用于制备共聚物的本公开的方法的尤其优选方面中,所述反应介质除了路易斯酸之外还包含控制剂和封端剂、含有芳族部分和大于一个反应性羰基(例如大于一个酰卤基团)的化合物。在一些方面中,这种化合物可以用作适用于形成芳基醚酮键的单体体系的备选物。这种化合物利于共聚物的芳基醚酮和非芳基醚酮组分之间的反应且尤其优选其中一种或多种单体不自聚。合适的化合物包括多官能(尤其双官能或三官能)芳族酰卤,尤其芳族二甲酰卤或三酰卤,例如以下中的一种或多种(其中优选C1但可以被任何其他卤化物替代):



[0130]

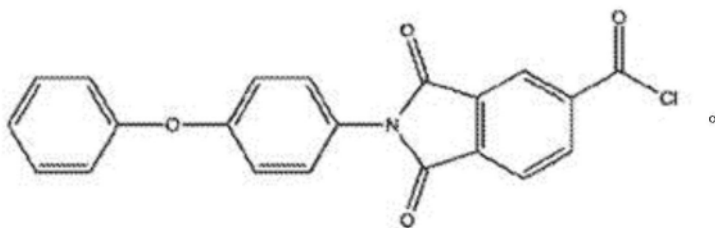
[0131] 这方面的特别优选的化合物为间苯二甲酰卤和对苯二甲酰卤,优选氯化物。在单体的酮基团参与反应时一种或多种单体不自聚的情况下,本公开的这方面尤其优选。

[0132] 虽然优选以上列出的氯化物,还可以使用其他酰卤,特别是氟化物和溴化物。通常,优选氯化物,由于其可得性和反应性。还可以使用在Friedel-Crafts条件下潜在可替换的其他基团。这些可能包括基团例如-OR,其中R为甲基、乙基、异丙基或其他低级烷基。

[0133] 适用于产生文中所述的聚合物材料的单体的组合容易对本领域技术人员将显而易见,单体的相对比例同样如此。

[0134] 自缩合单体例如 $Ph-O-Ph-C(=O)-Cl$ (4-苯氧基苯甲酰氯) 和 $Ph-O-Ph-N(C=O)_2Ph-C(=O)Cl$ 也是适合的,即:

[0135]



[0136] 例如,具有重复单元“EKK”的单体可以单独聚合,即没有共聚单体,以产生PEKK。

[0137] 聚芳基醚酮中的1,4-连接芳族(例如苯基)环的比例显著影响所得聚合物的特征和形成的颗粒的尺寸(例如其可加工性、玻璃转化温度及其结晶熔点,甚至达到产生无定形PEKK的程度等)。取决于产生的聚合物的预期用途,可以通过改变聚合物中的1,4-连接芳族环的比例来改变特征。这可以通过使用含有1,3-取代的芳族环的单体实现。例如,间苯二甲酰卤例如间苯二甲酰氯可以用作单体且针对其他单体来选择量以便产生具有期望特征的聚合物。优选地,选择单体使得所得聚合物的1,3-连接芳族环的比例为0-100%,更尤其是0-50%或0-40%,例如5-50%,特别20-40%,例如约30%。所有百分数和比率以重量计,除非另有规定。所得聚合物中的1,4(对-,或“T”)与1,3(间-,或“I”)连接的芳族环的比例还可以表示为对-:间-,或“T:I”比率,且优选地在100:0-60:40范围中。

[0138] 特别优选地,所述单体体系包含1:1重量比的双1,4-(4-苯氧基苯甲酰基)苯和对苯二甲酰卤和间苯二甲酰卤(例如对-和间-邻苯二甲酰氯的60:40混合物)。这将产生80:20PEKK聚合物,即间-连接的单元将以20%重量存在于最终聚合物材料中。

[0139] 本公开的共聚物和低聚物中的芳基醚酮单元与非芳基醚酮单元(即砜或酰亚胺基团)的比率(例如摩尔比)在1:99-99:1范围中,例如20:80-80:20,尤其30:70-70:30、40:60-60:40或50:50。最优选比率为30:70和70:30。

[0140] 进行反应的温度可以为约-50℃至约+150℃。优选在较低温度下开始反应,例如在约-50℃至约-10℃下,特别是如果单体体系包含高反应性单体。在聚合开始之后,如果需要,温度可以升高,例如,以提高反应速率。通常优选在约-30℃与+25℃之间(特别是+20℃)范围内的温度下进行反应。

[0141] 本公开的方法可以在相对低温下进行的事实使得本公开对产生嵌段共聚物特别有用,因为一旦第一组分已反应,两种(或更多种)类型的单体可以通过打开反应器序贯地加入。亲核方法所需要的高温(例如350℃)使得这样打开反应器有问题(例如出于安全原因),本公开的低温方法解决这个问题。在已计算所需要的嵌段长度的单体比率(例如对于PEKK嵌段,EKKE单体与KK单体比率)时,第一单体体系聚合(优选在路易斯酸和控制剂的存在下)。在给出合适的时间聚合,使用可以在+20℃下进行的本公开的方法之后,可以加入其他单体(在任选冷却到例如+5℃之后)。其他单体的加入理想地缓慢进行,从而避免反应温度过分升高。

[0142] 为了产生共聚物,适用于形成芳基醚酮单元的单体体系在共聚单体(即形成本公开的共聚物的非芳基醚酮单元的一个或多个单元)之前、之后或同时聚合。而且,适用于形成芳基醚酮单元的单体体系可以在相同容器或不同容器中聚合以聚合共聚单体。为了形成无规共聚物,所有类型的单体可以一起加入和/或聚合,即它们同时在相同容器中聚合。为了形成嵌段共聚物,使所述类型的单体单独聚合,例如在不同时间和/或在不同容器中。例如,至少一种类型的单体在至少一种其他单体已聚合之后加入,例如适用于形成芳基醚酮单元的单体体系在共聚单体之前或之后聚合(或反之亦然)。或者,在一个尤其适合形成嵌段共聚物的实施方案中,用于形成芳基醚酮单元的单体和用于形成非芳基醚酮单元共聚单体(即酰亚胺和/或砜单体)的那些在不同容器中聚合且随后混合在一起以形成本公开的共聚物。

[0143] 因此,在一个优选方面中,适用于形成芳基醚酮单元的单体体系在共聚单体(即酰亚胺和/或砜单体)加到反应介质之前聚合,或共聚单体在适用于形成芳基醚酮单元的单体体系加到反应介质中之前聚合。在另一方面中,所述单体在混合之前在不同容器中聚合以形成本公开的共聚物。

[0144] 在本公开的一方面中(特别是用于产生共聚物),适用于形成芳基醚酮单元的单体体系可以被一种或多种单体替代,所述一种或多种单体基本上由芳基和酮基团组成或基本上由芳基和醚基团组成,优选地由芳基和酮基团组成的单体,尤其是“KK”单元例如文中所述的邻苯二甲酰卤。在这一方面中,包含非芳基醚酮单元的共聚单体应当含有醚键,使得最终共聚物包含醚和酮键两者。

[0145] 优选地,本公开的方法采用控制剂。优选地,所述控制剂为路易斯碱或芳族羧酸、芳族磺酸或其衍生物。

[0146] 在所述控制剂为芳族羧酸、芳族磺酸或其衍生物的情况下,这些酸可以在芳族环上包含1、2或3个羧酸或磺酸基团(即这些可以为单酸、二酸或三酸)。这些酸的衍生物包括金属盐和酯。

[0147] 用于本公开的方法的优选控制剂包括以下:

[0148] (i) $\text{Ar}'(\text{COOX})_y$;

[0149] (ii) $\text{Ar}'(\text{SO}_3\text{X})_y$;

[0150] (iii) $(\text{Ar}'\text{COO}^-)_z\text{M}^{z+}$;或

[0151] (iv) $(\text{Ar}'\text{SO}_3^-)_z\text{M}^{z+}$

[0152] 其中 Ar' 为与反应介质的剩余组分相容的芳族基团;

[0153] 各个X独立为氢原子或有机基团(R);

[0154] 各个y独立为1、2或3;

[0155] 各个M独立为金属离子,和

[0156] 各个z独立为等于金属离子(M^{z+})上的电荷的整数。

[0157] 控制剂的芳族基团(即 Ar')可以选自被取代和未被取代的单核(例如苯基)和被取代和未被取代的多核芳族部分。优选地,控制剂的芳族基团任选为被取代苯基。优选取代基可以包括卤素(例如F、Cl、Br、I)、硝基、氰基、烷基(例如 C_{1-6} 烷基)等。烷基取代基优选为,例如甲基、乙基等。在存在取代基的情况下,这些优选为吸电子基团,其使环对亲电子攻击失活。

[0158] 当 $\text{X}=\text{R}$ 时,有机基团R优选为直链或支链 C_{1-6} 烷基,即所述控制剂为芳族羧酸或芳族磺酸的烷基酯。更优选地,R为 C_{1-4} 烷基,例如甲基。

[0159] 用于本公开的尤其优选的控制剂包括苯甲酸、氯苯甲酸(例如4-氯苯甲酸)、甲基苯甲酸(例如4-甲基苯甲酸)、苯甲酸钠、苯甲酸镁、苯甲酸铝、苯甲酸甲酯和苯磺酸。特别优选地,所述控制剂为苯甲酸。

[0160] 还可以使用两种或更多种控制剂的混合物,如果需要。

[0161] 在本公开的一些方面中,所述控制剂为路易斯碱。术语“路易斯碱”是指能够将未共享电子对提供到路易斯酸的物质。可以使用两种或更多种路易斯碱的混合物,如果需要。

[0162] 可以采用的典型路易斯碱包括,酰胺、胺、酯、醚、酮、腈、硝基化合物、膦、膦氧化物、磷酰胺、硫化物、砷、磺酰胺、亚砷和卤盐。更具体而言,所述路易斯碱可以选自丙酮、苯甲酮、环己酮、乙酸甲酯、碳酸乙烯酯、N-甲基甲酰胺、乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、脲、四甲基脲、N-乙酰基吗啉、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、二苯基砷、N,N-二甲基甲磺酰胺、磷酰基氯、苯基磷酰基氯、嘧啶-N-氧化物、三苯基氧化膦、三辛基氧化膦、硝基丙烷、硝基苯、苯甲腈、正丁腈、甲基醚、四氢呋喃、二甲基硫醚、三甲基胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N-二甲基十二烷基胺、咪唑、嘧啶、喹啉、异喹啉、苯并咪唑、2,2'-二嘧啶、邻二氮杂菲、4-二甲基氨基嘧啶等。除了共价有机化合物之外,合适的路易斯碱包括无机盐,其可以与路易斯酸形成复合物,例如,氯化物,例如三甲基氯化铵、四甲基氯化铵、氯化钠或氯化锂、过氯酸盐、三氟甲磺酸盐等。

[0163] 特别优选的路易斯碱为二甲基砷、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、四亚甲基砷(还称为环丁砷)、正丁腈、二甲基硫醚、咪唑、丙酮、苯甲酮、三甲基胺、三甲基胺盐酸盐、四甲基氯化铵、嘧啶-N-氧化物、1-乙基氯化吡啶

鎔、氯化锂、溴化锂、氯化钠、溴化钠、氯化钾、溴化钾及其混合物。

[0164] 存在的控制/分散剂的量优选为0.1-6当量/当量单体体系中存在酰基。控制剂的摩尔量与单体体系中存在酰基的摩尔量的比率的典型范围为0.1-10, 优选0.5-7, 尤其0.7-5, 特别优选1.5-2。可以采用大于5当量的量, 如果需要, 例如至多10当量, 例如7当量。然而, 通过加入更大量常常无法实现另外的控制或分散效果, 且这通常表示还需要更多的路易斯酸。因此, 优选使用不大于5当量, 更优选0.5-4当量且尤其为1-3或0.5-2或2-4 (例如2-3) 当量/当量酰基。路易斯碱控制剂的特别优选的量为1当量/当量酰基, 然而对于羧酸/磺酸类型控制剂, 尤其优选2当量/当量酰基。

[0165] 加入的控制剂的实际量尤其取决于所用的具体控制剂、存在的单体的性质和所用的路易斯酸的类型和量。给定的范围特别适用于含有一个酸或碱官能团的控制剂, 例如上文(i)-(iv)列出的那些, 其中y或z等于1。对于每分子含有大于一个酸或碱基团的那些控制剂, 例如在y或z不为1的情况下, 可以相应地调节控制剂对于单体体系中的酰基的当量。

[0166] 在无法预测是否将产生复合凝胶或分散体的程度上, 采用控制剂的许多现有技术聚合方法不可靠。使用混合溶剂体系以便凝胶形成时的分散。虽然这些体系可以用于文中所述的方法, 但其对实现期望的效果并不必要。本发明的方法因此允许使用单一溶剂 (例如二氯甲烷), 其使得溶剂除去更容易; 液滴的分散更易于控制, 例如苯甲酸可以得到纯二氯甲烷中的聚合物PEKK的分散体, 而不需要其他稀释剂, 例如环己烷。不需要溶剂混合物的事实使溶剂除去更容易 (例如二氯甲烷可以在41 °C下以极高回收率蒸馏去除)。因此优选在本公开的方法中使用单一溶剂。

[0167] 而且, 当进行本公开的方法时, 控制剂例如苯甲酸还可以易于回收以便未来使用。通过酸在冷水中具有非常低溶解度但在热水中具有高溶解度的事实促进控制剂苯甲酸的回收。因此在解复合后在加热水中的聚合物浆料之后, 聚合物可以通过过滤回收, 且使滤液冷却结晶出苯甲酸, 促进其回收以便未来使用。回收苯甲酸的备选方法将为加入足够的氢氧化钠以形成水溶性苯甲酸钠 (2mL水中1g), 过滤且分离聚合物且随后将酸例如盐酸加到滤液中以重新形成苯甲酸, 其将从滤液沉淀。

[0168] 本公开的另一个优点为与使用凝胶和管式方法所必须的相比, 除去催化剂残留物和控制剂所必须的水的量减少。在复合凝胶和管式方法中, 在解复合之后聚合物具有非常低的体积密度, 有时低至0.08g/mL, 因此需要使用大的后处理容器和大量的水以提供可流动浆料。使用本公开的分散方法 (即包括芳族羧酸或芳族磺酸或其衍生物作为控制剂的那些), 分离的聚合物的体积密度高得多, 因此允许使用体积小得多的后处理容器且显著降低纯化分离的聚合物所需要的水的量。

[0169] 在该方法中回收溶剂和控制剂的能力和减少需要的水量提供比现有技术方法更可持续和成本有效的方法, 现有技术方法需要溶剂混合物、难以除去的控制剂和大量的水。

[0170] 还可以使用聚合试剂例如对苯二甲酰氯 (TPC) 和间苯二甲酰氯 (IPC)。如果使用自聚单体, 聚合试剂为任选的。

[0171] 路易斯酸用作催化剂。术语“路易斯酸”用于指可以从另一个分子接受共用电子对的物质。用于本公开的方法的合适催化剂包括三氯化铝、三溴化铝、五氯化锑、五氟化锑, 三氯化铟、三氯化镓、三氯化硼、三氟化硼、氯化锌、氯化铁、氯化锡、四氯化钛和五氯化钼。优

选地,所述催化剂为基本上无水的三氯化铝。

[0172] 所用的路易斯酸催化剂的量将随具体单体和所选择的反应介质而变化。通常,所需要的路易斯酸的量基于以下来计算:对于每个酮单元一个路易斯酸,加上与路易斯碱或控制剂等摩尔的量,加上至多20%过量。可以使用更大过量,但不提供显著优点。

[0173] 用于亲电子方法的备选催化剂体系包括使用具有和不具有 P_2O_5 的三氟甲烷磺酸,和使用具有和不具有 P_2O_5 的 CF_3-COOH 和 CF_3-SO_3H 的混合物的那些。对苯二甲酸和间苯二甲酸可以在这些超强酸混合物中使用。例如,PEKK可以由EKKE加上 CF_3-SO_3H 中的对苯二甲酸和间苯二甲酸产生,其中 CF_3-SO_3H 用作溶剂。 CF_3-SO_3H 与对/间酸反应以得到混合的羧酸-磺酸酐 $CF_3-SO_2-O-CO-Ph-CO-O-SO_2-CF_3$,其在富电子-H基团的存在下,如在EKKE中,随后消除 CF_3-SO_3H 且形成酮单元。作为 CF_3-SO_3H 的备选物,可以使用 CF_3-COOH 连同一些 CF_3-SO_3H 加上 P_2O_5 以除去所产生的水。

[0174] 如果有必要,不含有(受保护的或其他)胺基团的封端剂可以加到聚合反应介质中或在聚合物链的至少一端上封端聚合物。这终止该链的持续生长且控制所得的聚合物分子量。使用这些封端剂可以因此用于产生在所选择的窄分子量范围内的聚合物。在这方面中,亲核和亲电子封端剂两者可以用于在链的各端封端聚合物。除了用于产生本公开的官能化化合物的包含 $-NR_2$ 、 $-NRH$ 或受保护的胺的封端剂以外,还将这些封端剂(如果使用的话)。这种类型的优选亲核封端剂为4-氯联苯、4-苯氧基苯甲酮、4-(4-苯氧基苯氧基)苯甲酮、联苯基4-苯磺酰基苯基苯基醚等。典型的亲电子封端剂包括苯甲酰基氯、苯磺酰基氯等。

[0175] 用于亲电子聚合反应的优选溶剂为卤化烃(例如四氯乙烯、1,2,4-三氯苯、邻二氟苯、2-二氯乙烷二氯苯、1,1,2,2-四氯乙烷,特别是邻二氯苯、二氯甲烷等)。另外,或可替代地,可以使用非氯化稀释剂,例如环己烷、二硫化碳、硝基甲烷、硝基苯、HF。二氯甲烷(DCM)特别优选用于本公开。

[0176] 还可以采用非质子稀释剂,如果需要。有利地,所述稀释剂应当对Friedel-Crafts反应惰性。其他稀释剂例如包括二氯甲烷、二硫化碳、邻二氯苯(即邻-或1,2-二氯苯)、1,2,4-三氯苯、邻二氟苯、1,2-二氯乙烷、环己烷、1,1,2,2-四氯乙烷及其混合物。虽然可以使用这些另外的稀释剂,但它们不向所述方法赋予显著优点且会导致难以分开用于进一步使用的稀释剂。基本上不含共溶剂的方法因此为本公开的优选方面。

[0177] 所用的任何稀释剂的量最优选在10ml-400ml范围中,尤其是对10g聚合物50ml-200ml的稀释剂。如果需要,可以使用较高和较低浓度两者(优选较高)。

[0178] 当亲电子聚合完成时,所述聚合物包含复合到任何羰基基团(且还可能复合到醚基团)的路易斯酸催化剂。必须除去所述催化剂残留物,即路易斯酸必须从聚合物解复合并除去。解复合可以在聚合完成之后通过用解复合碱处理聚合反应混合物来实现。解复合碱必须至少对作为聚合物链上的碱性基团的路易斯酸呈碱性。

[0179] 所用的解复合碱的量应当超过反应混合物中存在的结合(复合)和未结合的路易斯酸的总量且优选为路易斯酸的总量的至少两倍。可以使用的典型解复合碱包括水、稀盐酸水溶液、甲醇、乙醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、嘧啶、二甲基醚、二乙基醚、四氢呋喃、三甲基胺、三甲基胺盐酸盐、二甲基硫醚、四亚甲基砷、苯甲酮、四甲基氯化铵、异丙醇、乙酸等。冰水或冷却的稀盐酸优选用于本公开。

[0180] 亲电子方法可以以类似于标准悬浮聚合反应的方式进行。该反应通常在干燥和/

或惰性气氛中进行,优选干燥气氛,尤其是干燥和惰性气氛,例如反应容器可以用干燥空气、氮气、氩气或CO₂吹扫。通常,将催化剂(例如AlCl₃)加到冷却溶剂(优选二氯甲烷,优选冷却到显著低于室温,例如-20℃)中,接着加入控制剂(优选苯甲酸),接着单体和封端剂。如果需要,其他单体或单体混合物可以随后加到相同溶剂的溶液中或作为固体加入。控制剂可以在加入顺序中较早或较晚加入,优选在催化剂之后且在单体之前,前提是浆料的温度在加入期间保持低于-10℃,优选低于-20℃。还通常在该阶段加入另外的反应组分,例如封端剂、另外的稀释剂等。所述封端剂可以较晚加入,甚至在温热混合物之后。这具有改变分子量分布的作用,在一些情形中这会是有益的。

[0181] 当要产生共聚物时,适用于形成芳基醚酮单元的单体体系在共聚单体之前、之后或同时聚合。为了形成无规共聚物,所有类型的单体可以一起加入和/或聚合。为了形成嵌段共聚物,至少一种类型的单体在至少一种其他单体已聚合之后加入,例如适用于形成芳基醚酮单元的单体体系在共聚单体之前或之后聚合。

[0182] 随后通常让所得的反应物质温热到室温,同时在合适的挡板反应器中剧烈搅拌。在聚合期间,任何副产物(例如缩合产物)(例如氯化氢)可被捕获和处理。在室温下搅拌合适的时长(通常4-8小时,优选6小时)之后,可以通过结合全部反应物质与解复合碱(例如冰水)开始后处理/解复合。必须小心以避免解复合混合物的温度升到高于室温(+25℃)。在解复合之前,反应物质通常为橙色浆料且在完全解复合之后,该物质常常为雪白/灰白色浆料。随后通常在室温或低于室温下搅拌该物质以产生最终的聚合物产物。

[0183] 从这种产物除去溶剂可以通过任何常规方法进行,尽管通常这将通过蒸馏进行。进一步纯化可以通过已知方法实现,例如将悬浮液热过滤以产生聚合物产物,通常作为雪白/灰白色残留物。冷却该合并滤液,包括任何酸洗涤液(例如到5℃),导致用作控制剂的任何苯甲酸通过结晶回收。使用这些方法,可以回收至多95%的溶剂,常常为二氯甲烷,连同至多90%的控制剂(例如当控制剂为苯甲酸或苯甲酸衍生物时)。

[0184] 认为通过文中所述方法产生的聚合物形成本公开的另一方面。

[0185] 因此,在另一方面中,本公开提供通过文中所述的任何方法可获得的胺-官能化(例如胺-封端)聚芳基醚酮聚合物,或其酰亚胺-或砜-共聚物(优选粒状形式)。

[0186] 在一方面中,本公开提供通过包括使反应介质中的单体体系聚合的步骤的方法获得或可获得的胺-官能化(例如胺-封端)聚芳基醚酮聚合物或其酰亚胺-或砜-共聚物及其胺-受保护的类似物的颗粒,所述反应介质包含:

[0187] (i) 含有-NR₂、-NRH或受保护的胺基团的封端剂,

[0188] (ii) 路易斯酸和

[0189] (iii) 和含有芳族羧酸、芳族磺酸或其衍生物的控制剂。

[0190] 本公开的另一优点在于当用文中所述的基于羧酸或磺酸的控制剂进行时,所述方法可以产生聚合物颗粒,即粒状形式的聚合物,例如官能化聚芳基醚酮及其酰亚胺或砜-共聚物(例如PEKK)的球。直接由聚合物产生方法提供球形颗粒特别有利,因为这意味着不需要昂贵的进一步加工步骤例如研磨和筛分。相反,所述方法直接得到球形颗粒。而且,根据本公开产生的球形颗粒形状更均匀,而不是通过研磨产生的粗糙微粒。

[0191] 迄今为止未能获得官能化聚芳基醚酮的颗粒,且因此形成本公开的优选方面。因此,本公开提供本公开的胺-官能化聚合物的颗粒,例如球形或基本上球形的颗粒。

[0192] 对于不直接产生颗粒的方法,如果需要,所得的聚合物材料可以研磨成颗粒。

[0193] 所述颗粒形状可以为不规则的,例如菱形形状、纤维或棒形状,优选具有长径比1.5-10(其中 $R=a/b$,“a”为最大尺寸,和“b”为最小尺寸),然而,在优选实施方案中,所述聚合物颗粒主要,即基本上,为球形,优选基本上具有约1-1.5的长径比(R)的球形形状。所述聚合物形态为具有大于5%的结晶度的半结晶态以赋予良好耐化学性和低水分吸收。颗粒物理结构的范围可以为实心(高密度;例如1.3g/cc或更大的密度)到多孔(<1g/cc的密度)结构,或两者的组合。

[0194] “粒度”表示颗粒直径。根据本公开的颗粒有利地具有0.1-3000 μm 的粒度(例如用Malvern Mastersizer粒度分析仪测量),优选1-500 μm ,尤其优选1-100 μm ,特别是10-200 μm ,例如50-100 μm 。优选地,所述颗粒具有75 μm 或更小的一个尺寸,例如10-50 μm 。

[0195] 尤其优选地,所述颗粒基本上为具有小于75 μm 的直径的球形颗粒。

[0196] 优选地,所述颗粒基本上为具有约1-1.5的长径比(R)的球形形状。

[0197] 通常,至少25%(体积)的颗粒的直径小于100 μm ,优选至少50%,例如至少75%。或者,或另外,至少20%的颗粒小于70 μm ,优选至少40%,例如至少60%。

[0198] 所述颗粒优选具有小于20%、例如小于10%、更优选小于5%、仍更优选小于2%的变动系数(CV)。CV以百分数确定, $CV=100 \times \text{标准偏差}/\text{平均值}$,其中平均值为颗粒直径平均值,而标准偏差为粒度的标准偏差。CV优选以主模式计算,即通过将单峰分布曲线拟合到检测的粒度分布。因此低于或高于模式尺寸的一些颗粒在计算中可以不计算在内,该计算可以例如基于(可检测颗粒的)颗粒总数的约90%。这样测定CV可在Malvern Mastersizer粒度分析仪上进行。

[0199] 优选地,本公开的聚合物或共聚物具有至少8000、优选大于9000、尤其大于10000的重均分子量(M_w),更具体而言,在8000-162000、更优选26000-162000的范围中。如文中公开的 M_w 可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)确定。

[0200] 优选地,本公开的聚合物或共聚物具有至少0.2d1/g、优选至少0.28d1/g、尤其优选至少0.4d1/g、特别优选至少0.5d1/g的固有粘度(IV)。优选范围为0.4-1.7d1/g,例如0.6-1.5d1/g。如文中所述的IV可以通过使用常规粘度计测量。

[0201] 优选地,本公开的聚合物或共聚物具有如通过差示扫描量热法(DSC)测量的至少140 $^{\circ}\text{C}$ 的玻璃转化温度(T_g),更具体而言,在140-178范围中,尤其至少144 $^{\circ}\text{C}$,特别优选至少148 $^{\circ}\text{C}$,例如158-178 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0202] 聚合物颗粒的尺寸可以通过改变所加入的分散剂的量、每单位体积溶剂的聚合物的量、搅拌器速度、搅拌器桨叶设计、温度坡道速率、反应器设计和/或加入挡板以形成湍流来控制。可以采用分散聚合物化学中公知的其他技术。然而,本发明人出乎意料地发现本公开不仅可以首次提供PAEK的球形颗粒,而且本方法允许通过改变所用的控制剂(优选苯甲酸)的量控制粒度(例如分布和/或平均值)。

[0203] 发现提高基于羧酸/磺酸控制剂相对于单体量的量导致平均粒度降低。在文中描述控制剂的摩尔量与单体体系中存在的酰基基团的摩尔量的比率的典型范围。

[0204] 所加入的控制剂的实际量尤其取决于所用的具体控制剂、存在的单体的性质以及所采用的路易斯酸的类型和量。如上所述,所给出的范围特别适用于含有一个羧酸或磺酸官能团的控制剂,例如,上文(i)-(iv)所列出的那些,其中y或z等于1。对于每个分子含有大

于一个酸基团的那些控制剂,例如其中 y 或 z 不为1,可以相应地调节控制剂与单体体系中的酰卤基团的当量。

[0205] 比起较低量的控制剂,较高相对量的控制剂可以产生较小模式粒度的颗粒。发现控制粒度特别适用于其中1,4-连接单元以50%重量或更多存在的PAEK。

[0206] 除了降低所产生的颗粒的尺寸之外,提高所用的控制剂的相对量也可以导致形成极其小的颗粒。例如,已记录到小于1微米的颗粒,即小至 $0.275\mu\text{m}$ 。如果需要非常小的颗粒,可以选择控制剂的量(和/或已知影响聚合反应的粒度的其他因素)以优化较小颗粒和从产物混合物除去的最小颗粒的量,最小颗粒例如通过使用常规技术例如筛分、空气分级(例如空气淘析)、光分析、光学计数方法、电阻计数方法、沉降技术、激光衍射方法、声谱、超声衰减谱等去除。

[0207] 通过改变控制剂的量和基于其尺寸分离颗粒,本公开允许产生分级粒度的PAEK。这使得聚合物有各种不同应用,由于颗粒的尺寸范围可以控制以适合最终用途。例如,非常小的(例如亚微米颗粒)可以用于复合材料的粉末浸渍。

[0208] 因此,本公开提供用于产生具有选择粒度分布的文中所述的胺官能化聚芳基醚酮的方法,所述方法包括以下步骤:

[0209] (i) 使反应介质中的单体体系聚合,所述反应介质包含:

[0210] (a) 路易斯酸;

[0211] (b) 含有芳族羧酸、芳族磺酸或其衍生物的控制剂;和

[0212] (c) 含有 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NRH}$ 或受保护的胺官能团的封端剂

[0213] 和

[0214] (ii) 调节控制剂与单体体系中的单体的比率,由此控制粒度分布。

[0215] 优选地,所述粒度通过调节羧酸/磺酸类型控制剂的摩尔量与单体体系中存在的酰卤基团的摩尔量的比率来选择。控制剂的摩尔量与单体体系中存在的酰卤基团的摩尔量的典型比率为0.1-10,优选0.5-7,尤其0.7-5,特别优选1.5-2。

[0216] 从另一方面来看,本公开提供胺-官能化(例如胺-封端)聚芳基醚酮-酰亚胺共聚物或聚芳基醚酮-砜共聚物,及其胺-受保护的类似物。

[0217] 上述聚合物和聚合物的球形颗粒形成本公开的另一方面,其用途和包含它们的制品/复合材料也如此。本公开因此提供文中所述的胺-官能化(例如胺-封端)聚芳基醚酮聚合物或其酰亚胺-或砜-共聚物的颗粒,例如基本上球形颗粒。

[0218] 含有文中所述的官能化PAEK,尤其是胺-官能化PAEK的球形颗粒的组合物可以含有或包含合适的基质(例如另一种聚合物,例如热塑性或热固性)中的胺-官能化PAEK的颗粒(例如球形颗粒)。所述颗粒还可以用作粉末浸渍的纤维复合材料中的粉末。

[0219] 所述聚合物颗粒可以为实心、中空或多孔结构,例如具有外壳的多孔结构。在其中形成多孔或中空颗粒的情况下,这些可以用于包封或支撑材料,例如活性剂,以便赋予聚合物额外的官能性。例如,本公开的颗粒的多孔结构可以允许渗透液体热固性树脂以灌注和反应以在制品表面形成渗透网络。

[0220] 本公开的材料官能团可以用于共价连接聚合物(例如聚合物颗粒)到其他材料,例如其他聚合物,且例如可以用于产生增韧聚合物材料。

[0221] 本公开的聚合物可以与其他聚合物共混以便产生适用于各种目的的聚合物共混

物。而且,含有本公开的聚合物的制品形成本公开的另一方面。

[0222] 现在将通过以下非限制性实施例和附图进一步描述本公开。

[0223] 图1显示根据实施例1 (100:0)、2 (80:20) 和4 (60:40) 产生的具有不同的对:间 (T:I) 比率的所产生官能化PEKK颗粒。图2显示不同放大倍数的根据实施例9和5产生的共聚物主链PEKK酰亚胺和交联形式,显示尺寸、形状和表面特征。

[0224] 图3和4为根据实施例2以80:20的T:I比率产生的胺反应性封端PEKK聚合物颗粒分别在500X和2000X放大倍数的扫描电子显微镜 (SEM) 图。这些图显示直径平均为50-60 μm 的球形颗粒与如图3中所示的一些颗粒团聚体。图4中所示的球形颗粒的表面特征的特点类似于“葡萄干”,裂缝和起皱可能由于在从溶液沉淀之后颗粒收缩而形成。

[0225] 表1显示未官能化 (即不具有胺封端,根据W0 2011/004164的方法制备) 和根据本公开的实施方案获得的胺封端官能化PEKK颗粒的关键信息。两种聚合物的固有粘度类似,指示类似的分子量。官能化PEKK颗粒使用三氟乙酰基保护途径,其通过用强碱处理颗粒除去,以除去三氟乙酰基保护基团,获得反应性胺端基。

[0226] 表1

[0227]	颗粒ID	固有粘度 (dl/g)	封端剂
	未官能化	0.31	没有
	官能化	0.28	CF ₃ -EC

[0228] 实施例1:用于产生具有末端NH₂官能团的所有1,4- (100:0) PEKK (5%不足量 (out of balance)) 的方法

[0229] 反应容器为具有底部出口和四个挡板的玻璃圆底夹套5升反应容器。将二氯甲烷 (2500ml) 放在反应容器中,该反应容器安装有顶部搅拌器,具有锚头加上两个90°设置的中型桨、固体入口、氮气入口和热电偶。容器的温度通过Julabo外部冷却器/加热器单元控制并使用Julabo EasyTemp软件记录。

[0230] 容器用氮气吹扫,且将二氯甲烷在200rpm的搅拌下冷却到-20°C,该搅拌速率在加入所有反应剂期间使用。氮气吹扫在固体加入期间除去,但在较长冷却时间期间重新连接。将氯化铝 (AlCl₃) (764.8g;5.74M) 加到冷却的二氯甲烷中,导致小的温度提高。在冷却回到-20°C时,将苯甲酸 (292.96g;2.399M) 缓慢加到AlCl₃浆料中,例如保持浆料温度低于-10°C。二氯甲烷浆料由于氯化铝而呈现黄色;其大部分保持在容器底部。使反应混合物随后冷却回到-20°C。

[0231] 保持反应混合物低于-5°C,小心地分部分加入1,4-双 (4-苯氧基苯甲酰基) 苯 (EKKE) 265.99g;0.5653M)。在这时,该混合物变成不透明亮橙色。剩余的单体通过用约4x50ml (200ml) 部分的二氯甲烷洗涤转移。在一定速率下小心加入对苯二甲酰氯 (TPC) (120.81g;0.5951M),使得不让混合物升高到高于-10°C。通过以三部分使用约200ml二氯甲烷洗涤将对苯二甲酰氯残留物转移到容器中。

[0232] 最后,加入可由Chem Bridge Corporation, San Diego, USA获得且在使用之前纯化的封端剂 (“CF₃-EC”) 2,2,2-三氟-N- (4-苯氧基苯基) 乙酰胺 (16.69g;0.0596M) 与其洗涤液,以及剩余的100ml二氯甲烷。将搅拌器速度提高到500rpm并在反应时间中保持。将反应混合物缓慢温热到5°C,随后在10分钟之后温热到20°C,其中在整个反应时间中保持其恒定。在约30分钟之后,所有固体溶解,形成橙红溶液。之后,分散的聚合物颗粒开始形成。快

速搅拌反应混合物5小时。有时有必要加入另外的500ml二氯甲烷来替代在反应期间蒸发的材料。如果反应在加压容器中进行,这将是多余的。在该阶段期间,氮气吹扫用捕获器替代以收集和中和在反应期间释放的氯化氢。

[0233] 反应混合物经由底部出口从容器去除。

[0234] 反应混合物从反应容器去除并通过真空过滤经烧结物分离。将橙色固体转移到约3升冰冷的去离子水中并在搅拌下解复合以产生白色粒状产物。在解复合期间,该混合物不应当达到大于5℃。还将滤液倾注到冰冷水中以解复合和处理。聚合物保持在去离子水中直到后处理。在后处理之前,聚合物颗粒应当完全为白色,没有橙色残留物。

[0235] 后处理程序通常使用搅拌器热板进行。恒速搅拌用大的磁性搅棒实现。在1升反应器中进行的PEKK聚合的代表性后处理程序如下:

[0236] • 在室温下在去离子水中静置/搅拌过夜。

[0237] • 过滤且缓慢加到1.5升搅拌的热去离子水中以除去残留二氯甲烷。

[0238] • 加入100ml浓盐酸,沸腾1小时,过滤,用500ml去离子水洗涤,过滤。

[0239] • 使2升去离子水中的浆料沸腾1小时,过滤,用500ml去离子水洗涤,过滤。

[0240] 重复以上

[0241] • 用氨水溶液(~30ml)使2升去离子水中的浆料达到pH 13,沸腾1小时,过滤,用500ml去离子水洗涤,过滤

[0242] • 使2升去离子水中的浆料沸腾1小时,过滤,用500ml去离子水洗涤,过滤

[0243] • 分离灰白色膏状PEKK粉末。

[0244] 在该过程期间,将三氟乙酰基保护基团从封端剂除去,留下游离的末端胺官能团。

[0245] 粉末首先在空气烘箱中在120℃下干燥过夜,或直到干燥。随后在200℃下将粉末在真空烘箱中再干燥过夜,其中将烘箱连续抽空。

[0246] 干燥产率~270g:80%产率。该方法产生合理量的很细颗粒,且其很多在过滤步骤期间损失。

[0247] 所得聚合物的固有粘度(IV)为0.85dl/g。 T_g 为182℃; T_m (熔融温度)为396℃。通过使用Nihydrin试验和图5的红外光谱确定存在伯胺基团。

[0248] 实施例1a:官能化和未官能化聚合物的IV值的比较

[0249] 如上表1中,发现实施例1的聚合物的IV值(0.85dl/g)可与对于未官能化(即非胺封端)类似物发现的IV值相当,后者使用苯甲酰基基团封端且具有0.91dl/g的IV值。未官能化聚合物根据类似于W0 2011/004164的实施例2的方法制备(这种方法为3.5%不足量,然而W02011/004164的实施例2为2.24%不足量)。

[0250] 用于产生未官能化PEKK的试剂为:

[0251] 1,4-双(4-苯氧基苯甲酰基)苯-0.1063M-50g

[0252] 对苯二甲酰氯-0.08204M-16.655g

[0253] 间苯二甲酰氯-0.02051M-4.163g

[0254] 苯甲酸-0.41M-50g

[0255] 三氯化铝-1.002M-133.64g

[0256] 苯甲酰氯-0.003754M-0.5277g

[0257] 二氯甲烷450ml

[0258] 向装备有机械搅拌器、已用干燥氮气吹扫的700ml反应烧瓶中,加入1,4-双(4-苯氧基苯甲酰基)苯连同300ml二氯甲烷。在将浆料冷却到-20℃之后,缓慢加入无水三氯化铝以便不提高浆料的温度到高于-10℃且使反应器的壁上的任何喷溅最小化。在冷却回到-20℃之后,将间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的混合物连同另外100ml二氯甲烷加到浆料中。还在-20℃下,加入苯甲酸,接着加入苯甲酰氯作为封端剂。

[0259] 在100rpm下搅拌的同时,让反应物质在不另外加热的情况下温热到室温。在该时间段期间,反应物质的颜色从黄色变成浅橙色。当该物质显示相分离的信号时,使搅拌器的速度提高到350rpm且在合成的持续时间中保持这种速度。在聚合期间,释放氯化氢,其被捕获且安全处理。

[0260] 在室温下搅拌6小时之后,将反应物质倾注到5升冰水中(必须小心以避免解复合混合物的温度升高到高于室温)。随后在室温下搅拌水性物质4小时或直到所有橙色消失,留下雪白的物质。

[0261] 在转移该白色物质到合适的容器之后,加热容器且蒸馏去除二氯甲烷。在除去所有二氯甲烷之后,使该物质回流并回流1小时,由此在加热同时过滤悬浮液。当使滤液冷却时,将白色聚合物固体加到另外3升去离子水中且使其回流。这再重复两次,且在各种情况下,将滤液加到起始滤液中并使之冷却。随后在150℃下在部分真空下将聚合物粉末干燥过夜。在冷却时,苯甲酸由结合的滤液结晶。苯甲酸的产率通过使滤液冷却到5℃而提高。

[0262] 实施例2:用于产生具有末端NH₂官能团的1,4;1,3-(80:20) PEKK (5%不足量)的方法这以正好与实施例1相同的方式进行,但其中对苯二甲酰氯(TPC)和间苯二甲酰氯(IPC)的量分别为73.69g、0.3630M和47.12g、0.2321M。

[0263] 所得聚合物的IV为0.81dl/g;T_g为165℃;T_m为355℃。

[0264] 实施例3:用于产生具有末端NH₂官能团的1,4;1,3-(70:30) PEKK (5%不足量)的方法

[0265] 这以正好与实施例1相同的方式进行,但其中TPC和IPC氯化物的量分别为50.13g、0.2470M和70.68g、0.3481M。

[0266] 所得聚合物的IV为0.79dl/g。T_g为160℃;T_m为338℃。

[0267] 实施例4:用于产生具有末端NH₂官能团的1,4;1,3-(60:40) PEKK (5%不足量)的方法这以正好与实施例1相同的方式进行,但其中TPC和IPC氯化物的量分别为26.58g、0.1309M和94.23g、0.4642M。

[0268] 所得聚合物的IV为0.83dl/g。T_g为158℃。

[0269] 实施例5:用于产生具有末端NH₂官能团的1,4;1,3-(80:20) PEKK (5%交联,5%不足量)的方法

[0270] 这使用实施例1中的程序使用以下试剂进行:

EKKE	267.88g (0.5693M)
TPC	68.39g (0.3369M)
IPC	45.67g (0.2249M)
[0271] 1,3,5 苯三羰基氯	5.25g (0.025M)
苯甲酸	289.16g (2.37M)
三氯化铝	750.43g (5.63M)
CF ₃ -EC	16.84g (0.0599M)

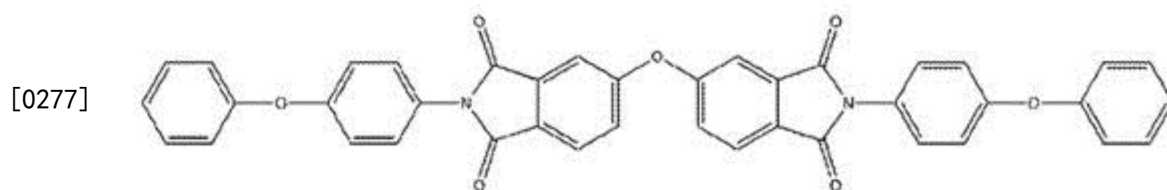
[0272] 注意到:这基于端基浓度。

[0273] 酰氯端基总浓度为 $(0.3369+0.2249) \times 2 + 0.025 \times 3 = 1.1986$, 5% 不足量为 $0.95 \times 1.1986 = 1.1387$ 或 0.5693M 的 EKKE = 267.88g。需要的 CF₃-EC 为 $1.1986 - 1.1387 = 0.0599\text{M} = 16.85\text{g}$ 。

[0274] 所得聚合物的 IV 为 1.5dl/g。T_g 为 166℃; T_m 为 352℃。

[0275] 实施例6:用于产生 PEKK-酰亚胺 (70:30)、具有末端 NH₂ 官能团的所有对苯二甲酰 (5% 不足量) 的方法

[0276] 这使用实施例1中的程序进行,其中一些 EKKE 被双-酰亚胺单体 5,5'-氧基双(2-(4-苯氧基苯基)异吲哚啉-1,3-二酮)“EIEIE”替代。



[0278] EIEIE

[0279] 所述试剂为:

EKKE	139.64g, (0.2968)
EIEIE	81.99g, (0.1272M)
TPC	90.62g, (0.4463M)
[0280] 苯甲酸	218g, (1.785M)
三氯化铝	612.38g, (4.593M)
CF ₃ -EC	12.54g, (0.0446M)

[0281] 所得聚合物的 IV 为 0.78dl/g。T_g 为 178℃; T_m 为 342℃。

[0282] 实施例7:用于产生 NH₂ 封端的 80:20 PEKK (5% 不足量) 的方法

[0283] 反应容器为玻璃圆底夹套 2 升反应容器。将二氯甲烷放在安装有顶部搅拌器的反应容器中,具有锚头、固体入口、氮气入口和温度计。

[0284] 在 200rpm 的搅拌下将二氯甲烷 (500mL) 加到用冷却到 -20℃ 的干燥氮气吹扫的容器中。在以下加入期间在约 200rpm 的速率下恒速搅拌反应容器中的混合物。氮气吹扫在加入期间除去,但在较长的冷却时间期间重新连接。加入氯化铝 (80.56g; 0.6042M), 接着加入

二甲基砷 (15.25g;0.162M), 不让混合物由于放热升高到高于-10℃。二氯甲烷由于氯化铝而呈现黄色, 其大部分保持在容器的底部。随后让反应混合物冷却回到-20℃。

[0285] 在一定速率下小心加入对苯二甲酰氯 (9.6657g;0.0476M) 和间苯二甲酰氯 (6.7305g;0.03315M) 的混合物, 使得不让混合物升高到高于-10℃。剩余的酰氯通过用约 50ml 二氯甲烷分三部分洗涤转移。在一定速率下小心加入 1,4-双(4-苯氧基苯甲酰基苯) (40g;0.085M), 使得不让混合物升高到高于-5℃。在这时混合物转变成不透明亮橙色。剩余的单体通过用约 50ml 二氯甲烷分三部分洗涤转移。

[0286] 最后, 加入 (CF₃-EC) 2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基) 乙酰胺 (2.3849g;0.00848M) 与其二氯甲烷的洗涤液 (50ml)。搅拌器速度保持在 200rpm 下且在反应时间中保持。将反应混合物缓慢温热到 5℃, 接着在 10 分钟之后温热到 20℃, 其中在整个反应时间中保持其恒定。在温热之后, 除去氮气吹扫且释放的氯化氢使用碳酸氢钠的水溶液捕获。在约 30 分钟之后, 所有固体溶解形成橙红色溶液。之后, 反应混合物相分离且最终形成凝胶。在完全凝胶化之后, 停止搅拌器且将混合物保持在 +20℃ 下 4-5 小时。在反应时间结束时, 从容器除去凝胶。将聚合物复合物在冰水中使用 4L Waring 共混器解复合, 得到雪白色固体。当完全解复合之后, 将聚合物过滤出且用 1.5L 去离子水洗涤。将聚合物绒块 (fluff) 在 2L 去离子水中重新制浆且在过滤空气流下搅拌过夜以除去大部分二氯甲烷。

[0287] 在后处理之后, 聚合物颗粒应当完全为白色, 没有剩余橙色部分。

[0288] 后处理程序:

[0289] • 在去离子水中静置过夜

[0290] • 过滤且缓慢加到 1.5 升搅拌的热去离子水中以除去残留二氯甲烷

[0291] • 加入 100ml 浓盐酸, 沸腾 1 小时, 过滤, 用 500ml 去离子水洗涤, 过滤

[0292] • 1.5 升去离子水, 沸腾 1 小时, 过滤, 用 500ml 去离子水洗涤, 过滤

[0293] • 1.5 升去离子水, 沸腾 1 小时, 过滤, 用 500ml 去离子水洗涤, 过滤

[0294] • 用氨水溶液 (~30ml) 使 1.5 升去离子水达到 pH 13, 沸腾 1 小时, 过滤, 用 500ml 去离子水洗涤, 过滤

[0295] • 1.5 升去离子水, 沸腾 1 小时, 过滤, 用 500ml 去离子水洗涤, 过滤

[0296] • 分离灰白色 PEKK 粉末

[0297] 在真空下在 125℃ 下将聚合物干燥过夜, 接着还在 200℃ 下在真空下进一步干燥过夜。

[0298] 所得的聚合物具有 0.6dl/g 的 IV。通过 ¹H、¹³C NMR 和 FT-IR 光谱确定聚合物结构和游离 (未保护的) 仲胺基团的存在。仲胺基团还使用茚三酮指示。DSC 研究显示聚合物具有 160℃ 的 T_g 和 355-362℃ 的 T_m。

[0299] 3%、4% 和 7% 不足量的其他实施例与其中对苯二甲酰基与间苯二甲酰基比率为 100:0、90:10、70:30 和 60:40 的实施例一起类似地制备和表征。

[0300] 类似结果使用 N-乙酰基-4-苯氧基苯胺替换 2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基) 乙酰胺 (CF₃-EC) 获得。然而需要延长后处理时间以确保完全除去反应性较差的保护基团。

[0301] 实施例 8-胺封端 70:30PEKK 的合成

[0302] H₂N-Ph-O-Ph-[-CO-Ph-CO-Ph-O-Ph-]_n-NH₂

[0303] 将含有 1L 无水二氯甲烷的安装有高效搅拌器、温度计、氮气入口和气体出口的 2L

夹套反应容器在氮气吹扫下冷却到-20℃。向冷的搅拌二氯甲烷中加入113.6g (0.852摩尔) 无水三氯化铝。在这种加入期间,二氯甲烷的温度提高到-12℃。在重新冷却到-15℃之后,将20.19g (0.2145摩尔) 二甲基砷缓慢加到浆料中,保持浆料的温度低于-5℃。在-10℃下,将9.65g (0.0475摩尔) 间苯二甲酰氯和6.0779g (0.0299摩尔) 对苯二甲酰氯加到反应混合物中。小心确保两种酰氯残留物来自烧杯且在加料漏斗上捕获的残留物使用100cc新鲜二氯甲烷完全洗涤到反应容器中。在这样加入期间温度提高最小。再次在-15℃下,将38.3686g (0.0816摩尔) 1,4-双(4-苯氧基苯甲酰基) 苯(EKKE) 缓慢加到浆料中,同时保持反应温度低于-10℃。使用100cc新鲜二氯甲烷将残留EKKE小心洗涤到反应容器中。在将反应容器连接到酸气体清除器之后,经45分钟将反应混合物的温度提高到+20℃。最后将受保护的封端剂N-乙酰基-4-苯氧基苯胺1.9316g (0.00851摩尔) 加到反应混合物中且用50cc新鲜二氯甲烷将任何残留物洗涤到反应容器中。在该时间期间,将所有反应固体溶解以得到澄清的橙色溶液且发现氯化氢释放。将反应容器的温度保持在+20℃下6小时。在首先1.5小时期间,提高橙色溶液的粘度直到形成凝胶停止搅拌器。在这时,关闭搅拌器。

[0304] 该聚合物复合物通过在Waring共混器中在冰和水的存在下共混橙色橡胶物质解复合,所述共混混合物保持在低于+20℃。在这种方法期间,该聚合物从橙色转变成显示白色。将白色聚合物绒块过滤并在过滤器上用2x1L去离子水洗涤。在通过真空过滤除去大部分水之后,使聚合物在4L去离子水中在室温下制浆过夜。在过滤之后,将绒块缓慢地分部分加到3L热(70℃) 去离子水以在除去二氯甲烷时使发泡最小化。随后向热浆料中加入150ml浓盐酸且浆料回流3小时以确保完全除去二氯甲烷和除去保护基团。随后再次过滤绒块且在过滤器上用2x2L去离子水洗涤绒块。随后重复这种方法。在重复之后,使绒块在含有100ml的0.88氨水的4L去离子水中进一步回流1小时。在过滤和用2x2L去离子水洗涤之后,最后再次在4L去离子水中使绒块回流、过滤和洗涤。

[0305] 在100℃下将聚合物绒块干燥过夜(16小时),接着在200℃下在真空下进一步干燥8小时。

[0306] 任选地,所述聚合物可以使用三氟乙酰基保护的封端剂CF₃-EC(2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基) 乙酰胺) 替代N-乙酰基-4-苯氧基苯胺(CH₃-CO-NH-Ph-O-Ph) 来封端。

[0307] 聚合物的IV为0.85dl/g,作为浓硫酸中的0.1%溶液测量。T_g为164℃,T_m为338℃。

[0308] 实施例9-用于产生NH₂封端的100:0PEKK-EIEIEKK 10%无规共聚物的方法:

[0309] 反应容器为具有底部出口和四个挡板的玻璃圆底夹套5升反应容器。将二氯甲烷(DCM) 放在反应容器中,所述反应容器安装有顶部搅拌器,具有锚头和在搅拌器轴的长度上的另外的搅拌叶片、固体入口、氮气入口和热电偶。容器的温度通过Julabo外部冷却器/加热器单元控制且使用Julabo EasyTemp软件记录。

[0310] 容器用氮气吹扫且让二氯甲烷(DCM) 在200rpm的搅拌下冷却到-20℃。在以下加入期间在约200rpm的中速下恒速搅拌反应容器中的混合物。在加入期间除去氮气吹扫,但在较长的冷却时间期间重新连接。加入氯化铝(609.64g,4.572M),接着加入苯甲酸(218.24g,1.787M),不让混合物由于放热升高到高于-10℃。二氯甲烷(DCM) 由于氯化铝而呈现黄色,其大部分保持在容器的底部。随后让反应混合物冷却回到-20℃。

[0311] 在一定速率下小心加入对苯二甲酰氯(90.60g),使得不让混合物升高到高于-10℃。剩余的酰氯通过用约100ml二氯甲烷(DCM) 分三部分洗涤而转移。在一定速率下小心加

入(EIEIE) (82.20g),使得不让混合物升高到高于-10℃,导致混合物转变成不透明亮橙色。剩余的单体通过用约50ml二氯甲烷(DCM)分三部分洗涤而转移。在一定速率下小心加入EKKE(1,4-双(4-苯氧基苯甲酰基苯)(140.00g,0.2975M),使得不让混合物升高到高于-5℃。剩余的单体通过用约50ml二氯甲烷(DCM)分三部分洗涤而转移。

[0312] 最后,加入CF₃-EC(2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基)乙酰胺)(11.96g,0.0426M)与其洗涤液,以及剩余的二氯甲烷(DCM)。将搅拌器速度提高到500rpm且在反应时间中保持。除去氮气吹扫且用安装有空气通风孔的水泵替代,使得不将反应体系放在真空中。这是要捕获和除去从聚合释放的氯化氢。将反应混合物缓慢温热到5℃,随后在10分钟之后温热到20℃,其中在整个反应时间中保持其恒定。在约30分钟之后,所有固体溶解,形成橙红色溶液。之后,分散聚合物颗粒开始形成。快速搅拌反应混合物5小时。从容器经由底部出口去除反应混合物。

[0313] 从反应容器去除反应混合物且通过真空过滤经烧结物分离。在搅拌下将橙色固体在约3升冰冷的去离子水中解复合以产生白色粒状产物。在解复合期间,混合物应当不达到大于5℃。还将滤液倾注到冰水中以解复合和处理。聚合物保持在去离子水中直到后处理。在后处理之前,聚合物颗粒应当完全为白色,没有剩余橙色部分。

[0314] 在1升反应器中进行的用于PEKK聚合的代表性后处理程序如下:

[0315] • 在去离子水中静置过夜

[0316] • 过滤且缓慢加到1.5升搅拌的热去离子水以除去残留二氯甲烷(DCM)

[0317] • 用热去离子水制备至5L,加入100ml浓盐酸,沸腾1小时,过滤,用1L去离子水洗涤,过滤

[0318] • 用氢氧化钠丸剂使5升去离子水到达pH 13,沸腾1小时,过滤,用1L去离子水洗涤,过滤

[0319] • 5升去离子水,沸腾1小时,过滤,用1L去离子水洗涤,过滤

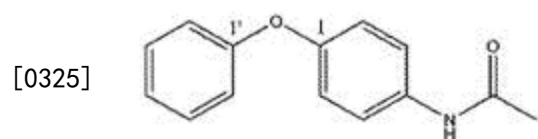
[0320] • 5升去离子水,沸腾1小时,过滤,用1L去离子水洗涤,过滤

[0321] • 5升去离子水,沸腾1小时,过滤,用1L去离子水洗涤,过滤

[0322] • 分离灰白色PEKK粉末

[0323] 所得聚合物的IV为0.75dl/g。

[0324] 实施例10-制备封端剂-N-(4-苯氧基苯基)乙酰胺

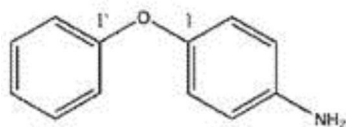


[0326] 在搅拌下将4-苯氧基苯胺(20.4g,0.110mol)溶解在冰乙酸(200ml)中。向非常深棕色的溶液中加入脱色的炭(3g)且搅拌所得的悬浮液15分钟。悬浮液通过Soxhlet套管过滤到圆锥烧瓶中。在套管排出时,经由套管将冰乙酸(200ml)进一步过滤到圆锥烧瓶中。在将冰浴中的圆锥烧瓶冷却到5℃之后,将乙酸酐(11.1cm³,0.109mol)加到苯胺溶液中。放热反应出现,提高温度到30℃。在搅拌30分钟之后,将溶液倾注到水(1000ml)中且搅拌10分钟。在通过过滤收集产物之后,粗制产物在空气中在80℃下干燥过夜。粗制产物通过从热的甲基环己烷(300ml)结晶纯化且使用活性炭脱色。浅粉红色产物通过过滤收集,用50ml甲醇洗涤且在真空下在80℃下干燥过夜。产物N-(4-苯氧基苯基)乙酰胺作为粉红结晶固体

(21.0g, 85%) 分离; 纯度99.99mol% (DSC); m.p. 131.2°C {lit. 130-131°C}。结构通过FT-IR、¹H NMR、¹³C NMR和质谱确定。

[0327] 实施例11-通过水解CF₃-EC、2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基)乙酰胺得到4-苯氧基苯胺

[0328]

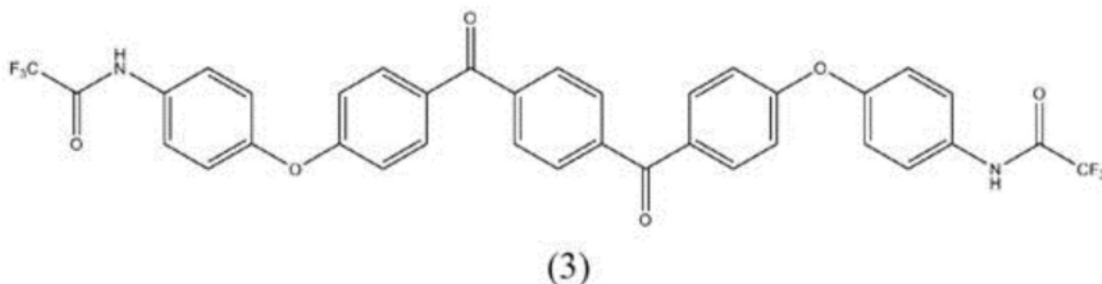


[0329] 将在使用之前纯化的一部分CF₃-EC (2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基)乙酰胺) (100mg, 0.36mmol) 放在具有去离子水 (25ml) 和IPA (25ml) 的烧杯中, 和用单一氢氧化钠丸粒调节到pH 13, 这导致CF₃-EC (2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基)乙酰胺) 溶解。在85°C下加热混合物1.5小时, 在该时间期间, 产生白色悬浮液。固体通过过滤分离且用去离子水洗涤, 且在空气烘箱中干燥以产生作为白色结晶固体的4-苯氧基苯胺 (47mg, 71%), mp 85.1°C {lit. 85-86°C}; 纯度99.95mol% (DSC)。结构通过FT-IR、¹H NMR、¹³C NMR和质谱确定。

[0330] 模型化合物-线性

[0331] 实施例12-合成模型化合物3

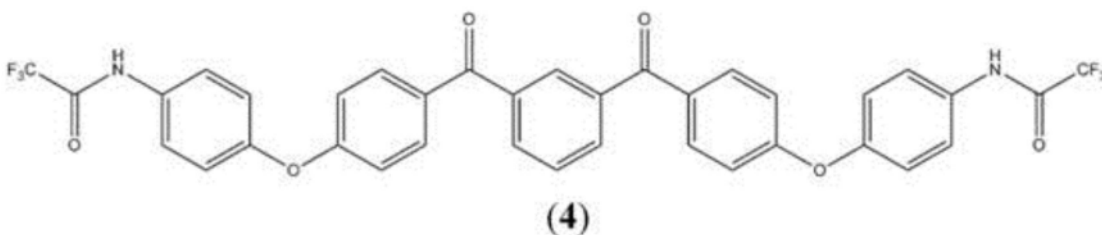
[0332]



[0333] 将DCM (50ml) 加到具有磁力搅拌器的圆锥烧瓶中, 且在冰中冷却到5°C。在搅拌下加入氯化铝 (5.03g, 37.7mmol), 以及DCM洗涤液。在随后的加入和洗涤各自之间, 在冰中在搅拌下将混合物冷却到低于室温。接下来, 加入CF₃-EC (2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基)乙酰胺) (4.17g, 14.8mmol), 接着加入TPC (1.51g, 7.44mmol), 包括DCM洗涤液 (总共100ml)。在室温下搅拌混合物1.5小时, 在该时间期间橙棕色溶液变成黄色。将反应混合物倾注到搅拌冰水中, 在DCM层中产生白色沉淀物。在热板上加热这种混合物以除去DCM。膏状沉淀物3通过过滤分离, 用去离子水 (3x 50ml) 洗涤且在空气烘箱中干燥。使膏状产物在二甲基乙酰胺中重结晶, 用丙酮洗涤且在空气烘箱中干燥, 产生5, 为灰色固体 (4.72g, 92%); mp 325.0°C; 纯度98.85mol% (DSC)。结构通过FT-IR、¹H NMR、¹³C NMR和质谱确定。

[0334] 实施例13-合成模型化合物4

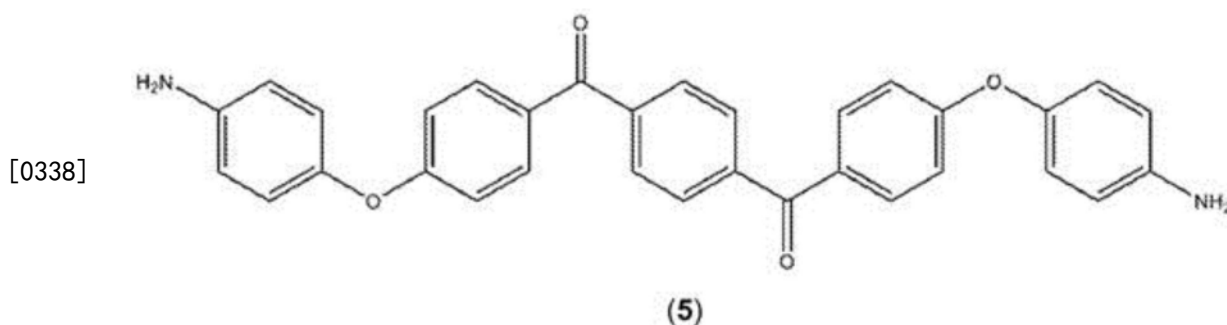
[0335]



[0336] 将DCM (50ml) 加到具有磁力搅拌器的圆锥烧瓶中且在冰中冷却到5°C。在搅拌下加入氯化铝 (4.84g, 36.3mmol), 以及DCM洗涤液。在随后的加入和洗涤各自之间, 在冰中在搅

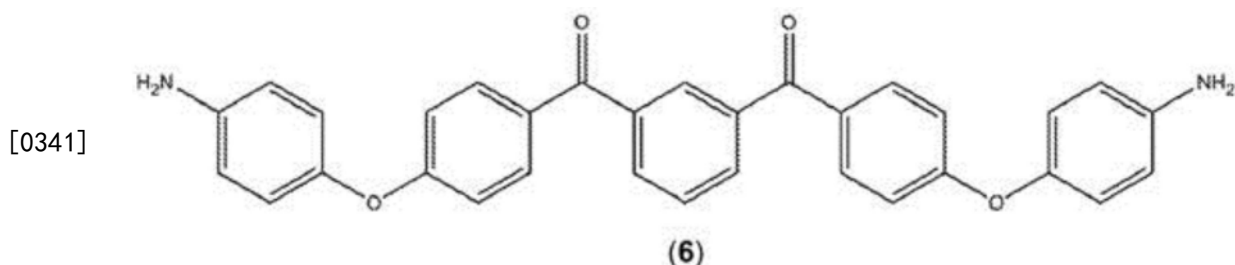
拌下将混合物冷却到低于室温。接下来,加入 $\text{CF}_3\text{-EC}$ (2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基)乙酰胺) (4.16g, 14.8mmol), 接着加入TPC (1.51g, 7.44mmol), 包括DCM洗涤液(总共100ml)。在室温下搅拌混合物1.5小时,在该时间期间橙棕色溶液变成亮橙色。将反应混合物倾注到搅拌冰水中,在DCM层中产生白色沉淀物。在热板上加热这种混合物以除去DCM。通过过滤分离膏状沉淀物4,用去离子水(3x 50ml)洗涤且在空气烘箱中干燥。将膏状产物在二甲基乙酰胺中重结晶,用丙酮洗涤且在空气烘箱中干燥,产生4,为灰色固体(4.76g, 92%); m.p. 231.0 °C; 纯度97.42mol% (DSC)。结构通过FT-IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR和质谱确定。

[0337] 实施例14-通过3的脱保护合成模型化合物5



[0339] 将一部分3 (130mg, 0.188mmol) 放在具有去离子水 (25ml) 和丙-2-醇 (25ml) 的烧杯中,且用单一氢氧化钠丸粒调节到pH 13,这导致3溶解。在85°C下加热混合物1.5小时,在该时间期间产生膏状悬浮液。通过过滤分离固体,用去离子水洗涤且在空气烘箱中干燥以产生5,为浅褐色结晶固体 (76mg, 85%); mp 199.5°C; 纯度97.63mol% (DSC)。结构通过FT-IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR和质谱确定。

[0340] 实施例15-通过4的脱保护合成模型化合物6

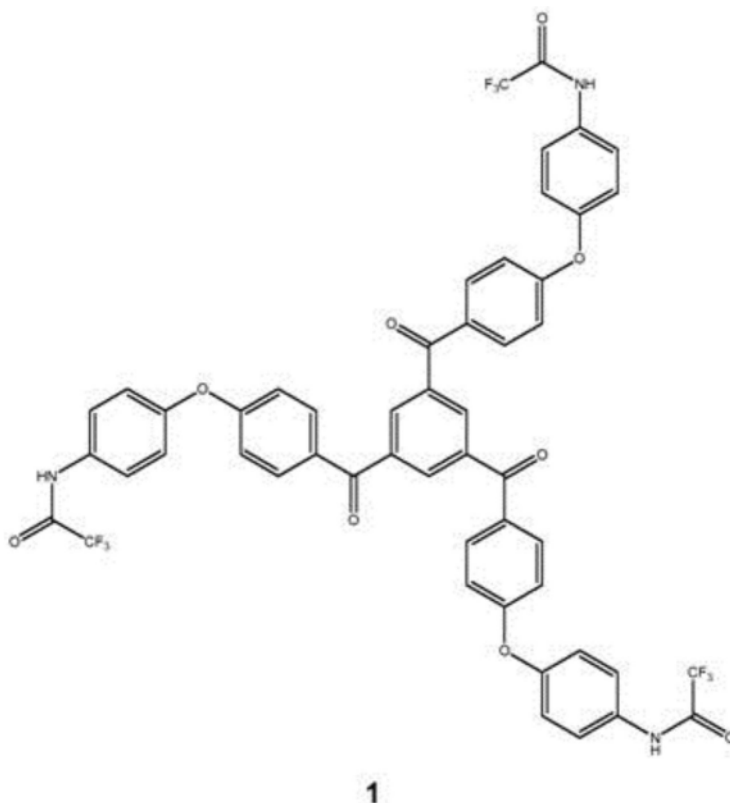


[0342] 将一部分4 (113mg, 0.164mmol) 放在具有去离子水 (25ml) 和IPA (25ml) 的烧杯中,且用单一氢氧化钠丸粒调节到pH 13,这导致4溶解。在85°C下加热混合物1.5小时,在该时间期间产生白色悬浮液。通过过滤分离固体,用去离子水洗涤且在空气烘箱中干燥以产生6,为白色结晶固体 (62mg, 80%); m.p. 165.2°C; 纯度98.74mol% (DSC)。结构通过FT-IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR和质谱确定。

[0343] 模型化合物-三官能

[0344] 实施例16-合成模型化合物1

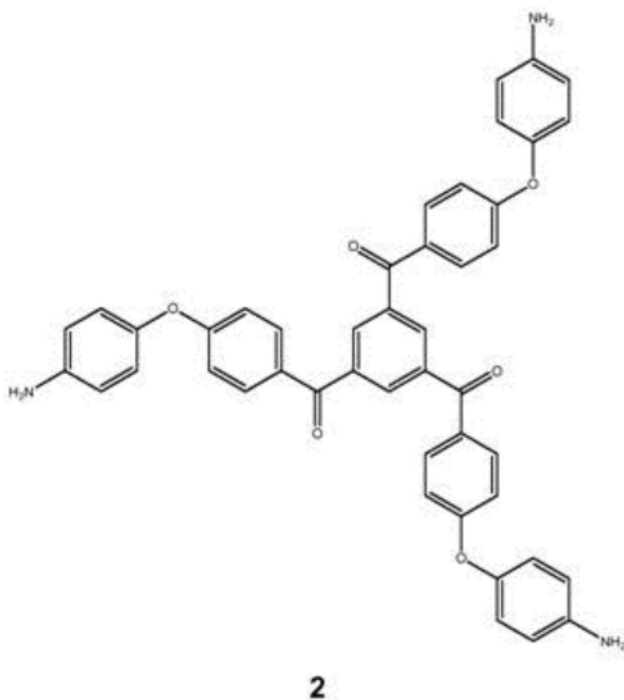
[0345]



[0346] 将DCM(100ml)加到具有磁力搅拌器的圆锥烧瓶且在冰中冷却到5℃。在搅拌下加入氯化铝(5.11g,38.3mmol),以及DCM洗涤液。在随后的加入和洗涤各自之间,在冰中在搅拌下将混合物冷却到低于室温。接下来,加入1,3,5-苯三羰基氯(1.52g,5.73mmol),接着加入2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基)乙酰胺(6.00g,21.3mmol),包括DCM洗涤液(总共100ml)。加入2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基)乙酰胺导致溶液变成绿色。在室温下搅拌混合物1.5小时。在5分钟之后,溶液变成橙色,随后在另外15分钟之后,在烧瓶的底部形成深色粘稠液体。将所得的橙色溶液和深橙色粘稠固体倾注到冰水中,且在中速下搅拌1小时,在水层和橙色有机层中产生少量的白色沉淀物。在热板上加热这种混合物以除去DCM。通过倾析水层分离绿色粘性固体。将这种固体溶解在丙酮(100ml)中且加入脱色的炭(~1g)。在搅拌10分钟之后,将溶液过滤,产生浅棕色溶液。在蒸发丙酮之后,剩余棕色粘性固体。在甲醇(100ml)中搅拌这种固体,导致白色固体沉淀。通过过滤分离固体且在空气烘箱中干燥,产生1,为浅灰色固体(0.78g,32%);m.p.172.3℃;纯度97.82mol%(DSC)。结构通过FT-IR、¹HNMR、¹³C NMR和质谱确定。

[0347] 实施例17-合成模型化合物2

[0348]



[0349] 将一部分1 (153mg, 0.153mmol) 放在具有去离子水 (25ml) 和丙-2-醇 (25ml) 的烧杯中, 且用单一氢氧化钠丸粒调节到pH 13, 这导致1溶解。在85℃下加热混合物1.5小时, 在该时间期间产生黄色悬浮液。通过过滤分离固体, 用去离子水洗涤且在空气烘箱中干燥以产生2, 为浅黄色固体 (0.0771g, 71%); mp 167.4℃; 纯度97.72mol% (DSC)。结构通过FT-IR、¹H NMR、¹³C NMR和质谱确定。受保护的胺已脱保护。

[0350] 实施例18-砒共聚物(无规)

[0351] 如实施例1中, 其中所用的试剂为:

4,4'-二苯氧基苯甲酮 (EKE) 22.7547g (0.0621M)

[0352] 4,4'-二苯氧基二苯基砒(ESE) 24.9934g (0.0621M)

对苯二甲酰氯(TPC) 26g (0.1281M)

CF₃-EC 2.1936g (7.8x10⁻³M)

[0353]

二甲基砒(路易斯碱) 23.17g (0.2462M)

[0354] 三氯化铝(路易斯酸)

[0355] 二氯甲烷(DCM)

[0356] 反应以3%不足量进行, 得到无规共聚物。

[0357] 使用Waring共混器使聚合物凝胶在冰/水中解复合。如在实施例1中将聚合物绒块后处理。

[0358] 所得聚合物的IV为1.13dl/g。T_g为183℃, 聚合物为无定形的。

[0359] 实施例19-砒共聚物(嵌段)

[0360] 如在实施例18中, 但所得聚合物为嵌段共聚物。

[0361] 在这种情形下, 首先使ESE与9.4556g (0.04657M) TPC反应且在1小时之后, 在20℃下加入剩余的TPC加上EKE, 接着加入CF₃-EC。如实施例18中将聚合物凝胶后处理。

[0362] 所得聚合物的IV为1.08dl/g。产物的 T_g 为180℃且 T_m 为362℃。所述聚合物为半结晶的。

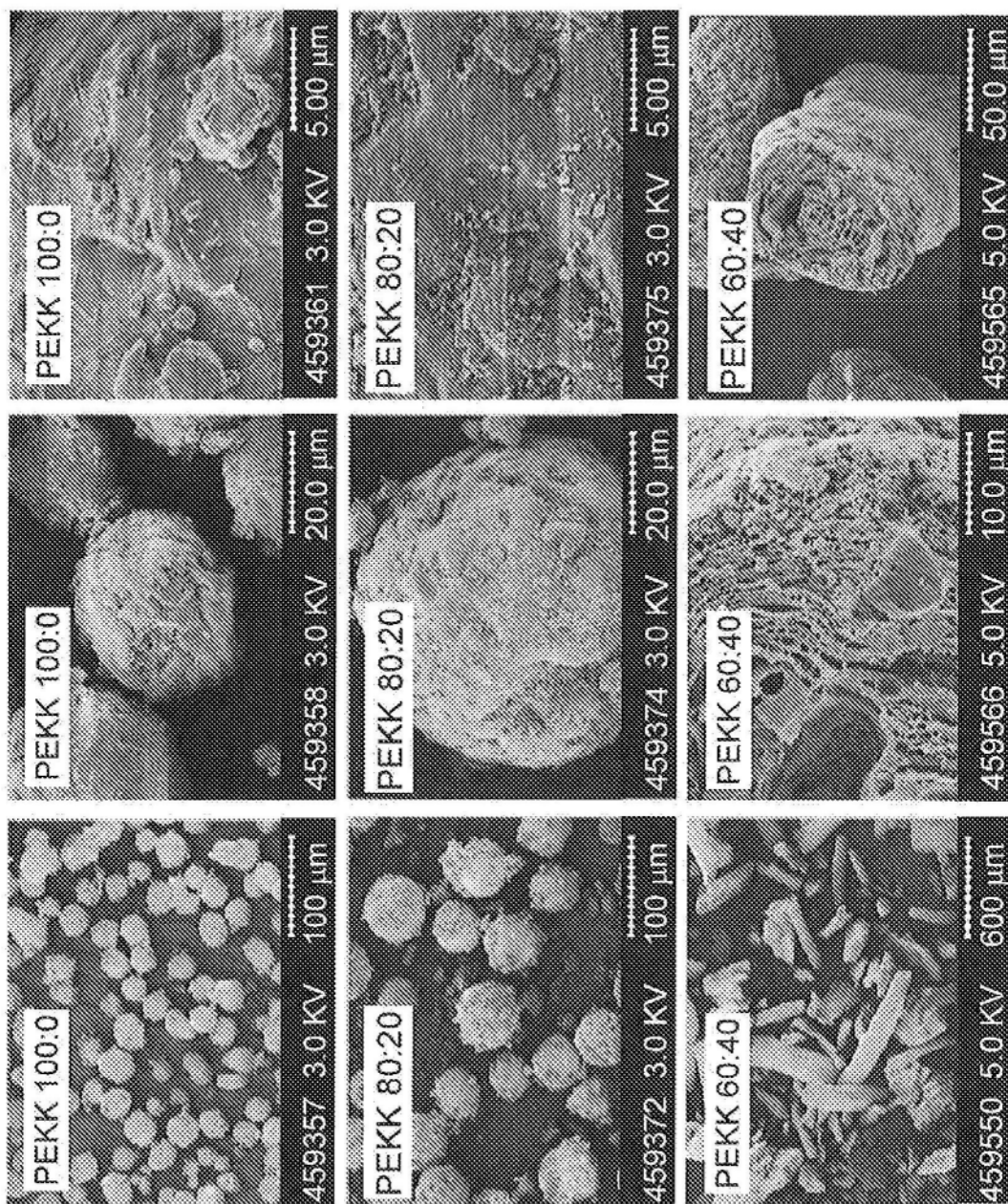


图1

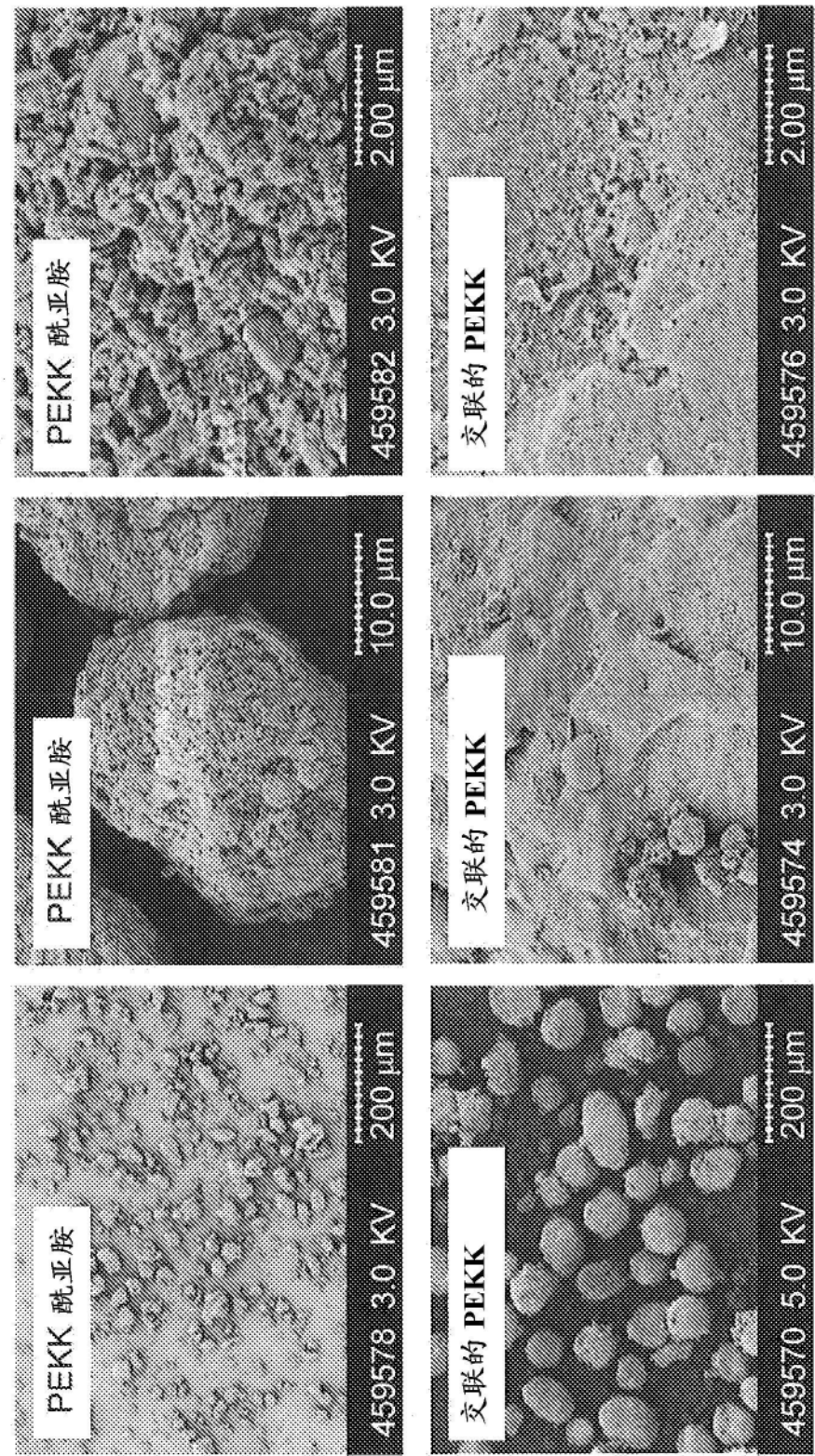
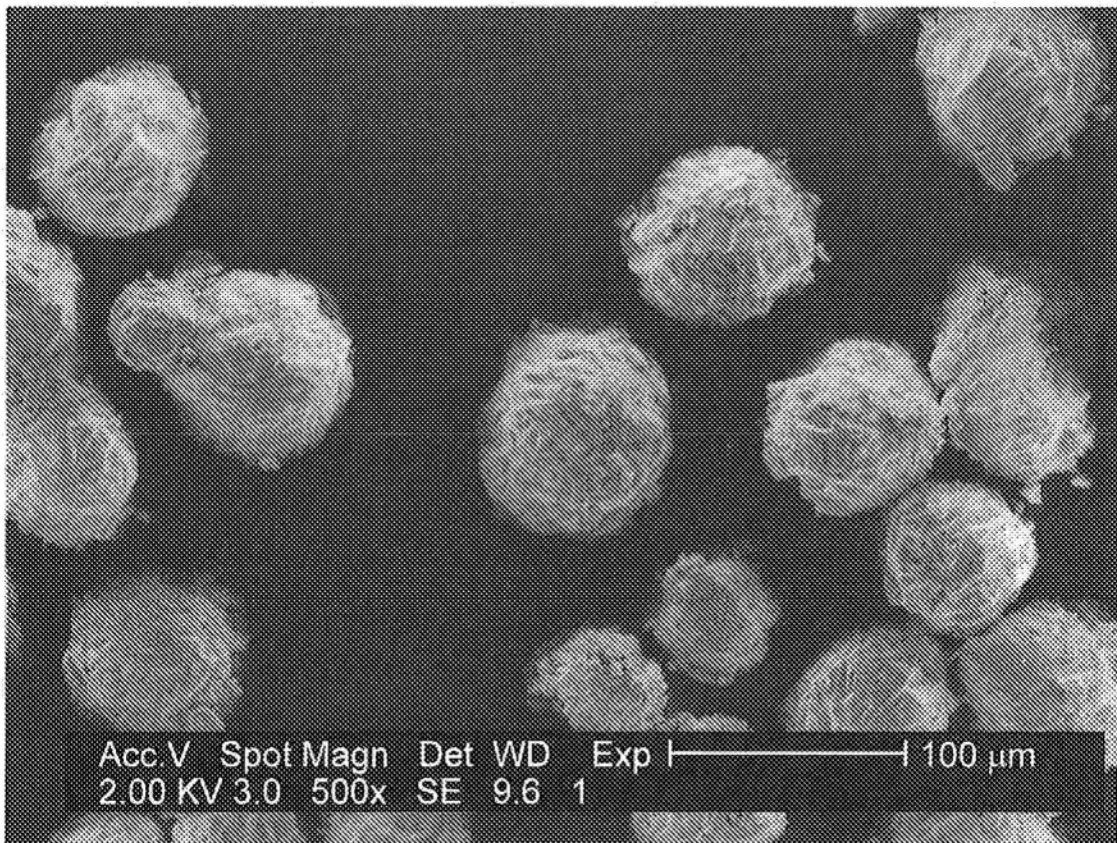
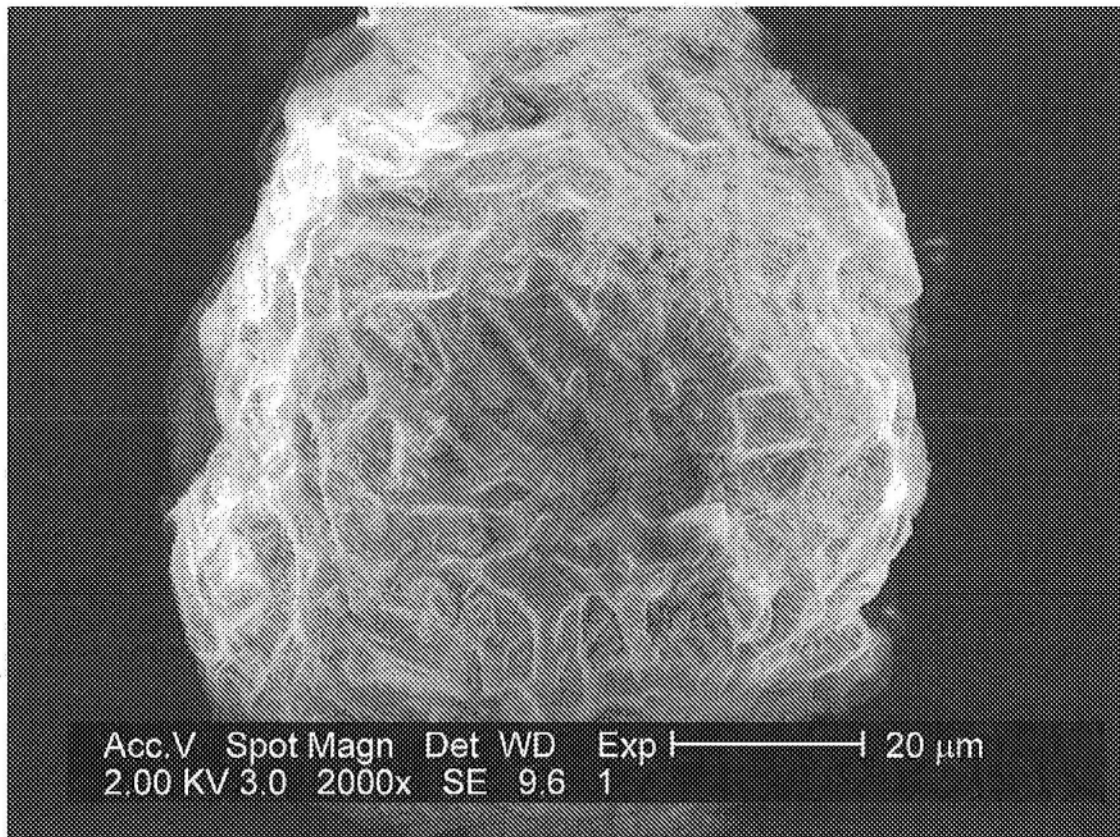


图2



500X 放大倍数的 SEM

图3



2000X 放大倍数的 SEM

图4

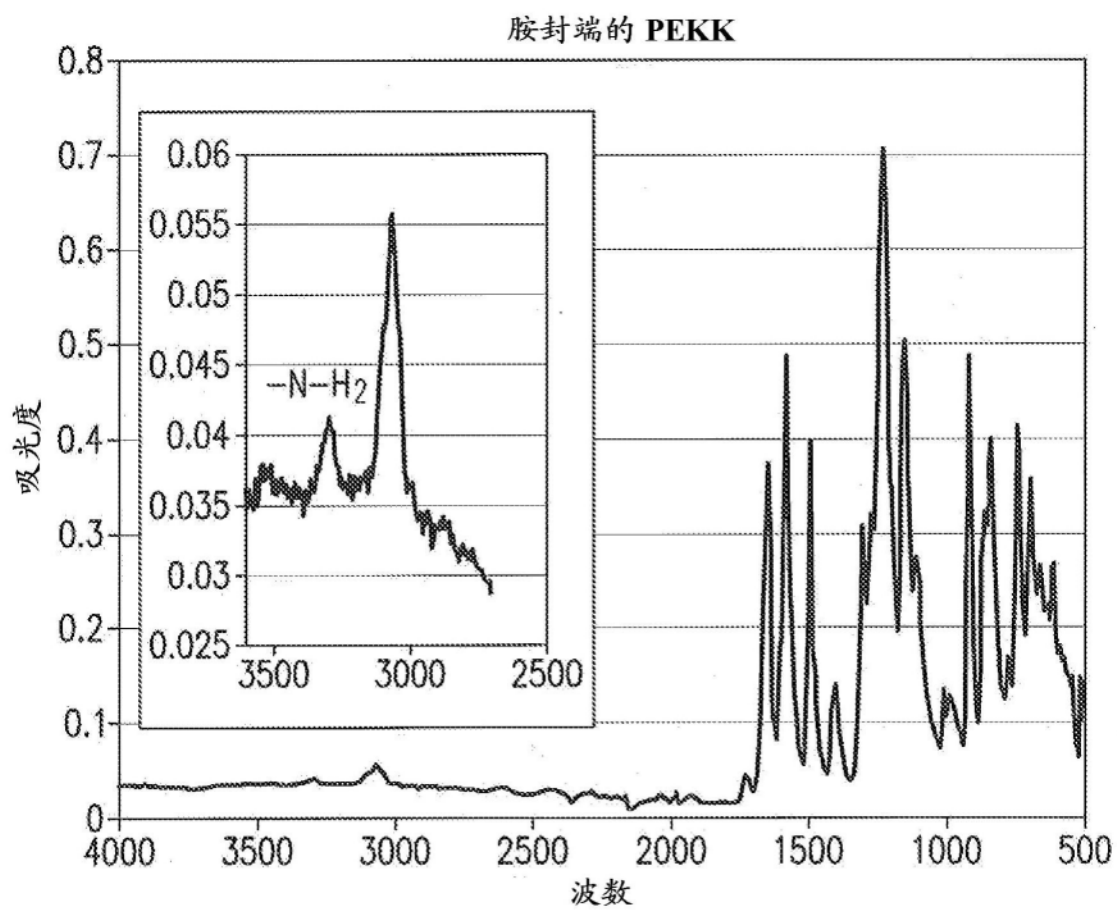


图5