

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 6/08

C08G 75/16



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00813703.X

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1166699C

[22] 申请日 2000.9.11 [21] 申请号 00813703.X

[30] 优先权

[32] 1999.9.13 [33] US [31] 09/394,489

[86] 国际申请 PCT/US2000/040869 2000.9.11

[87] 国际公布 WO2001/019908 英 2001.3.22

[85] 进入国家阶段日期 2002.4.1

[71] 专利权人 飞利浦石油公司

地址 美国俄克拉何马

[72] 发明人 J·S·佛多 J·F·盖贝尔

F·C·小维达里

审查员 寿建宏

[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 王 杰

权利要求书 4 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 从聚亚芳基硫醚循环混合物中回收
调节剂化合物和极性有机化合物

[57] 摘要

本发明提供一种从 P(AS) 循环混合物中回收至少一种调节剂化合物和至少一种极性有机化合物的方法。

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

1. 一种从 P(AS) 循环混合物中回收至少一种极性有机化合物和至少一种调节剂的方法，该方法包括将所述 P(AS) 循环混合物和水一起输送到分离区；和回收极性有机化合物和调节剂作为循环原料混合物；其中，所述 P(AS) 循环混合物包括所述至少一种调节剂、所述至少一种极性有机化合物和甲醇。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述 P(AS) 循环混合物由包括下述步骤的工艺生成：

1) 使骤冷工艺反应混合物与甲醇接触，生成富含甲醇的骤冷工艺混合物；

其中，所述骤冷工艺反应混合物包括高分子量聚亚芳基硫醚，低分子量聚亚芳基硫醚，环状和直链聚亚芳基硫醚低聚物，至少一种极性有机化合物，至少一种调节剂化合物和碱金属卤化物副产品；

2) 将所述富含甲醇的骤冷工艺混合物分离，从而生成含有高分子量聚亚芳基硫醚的产品混合物和所述聚亚芳基硫醚循环混合物；

其中，所述 P(AS) 循环混合物包括甲醇，所述极性有机化合物，和所述调节剂化合物。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述 P(AS) 循环混合物由包括下述步骤的工艺生成：

1) 使包括高分子量聚亚芳基硫醚、低分子量聚亚芳基硫醚、环状和直链聚亚芳基硫醚低聚物、至少一种 POC，至少一种调节剂和碱金属卤化物副产品的骤冷工艺反应混合物与至少一种极性有机化合物接触，从而溶解基本上所有的所述低分子量聚亚芳基硫醚和环状和直链低聚物，生成富含极性有机化合物的骤冷工艺混合物；

2) 将所述富含极性有机化合物的骤冷工艺混合物分离，生成骤冷工艺固体物流和骤冷工艺液体物流；

其中，所述骤冷工艺固体物流基本上是固体形式，其包括所述高分子量聚亚芳基硫醚、所述极性有机化合物、所述调节剂化合物和所述碱金属卤化物副产品；

其中，所述骤冷工艺液体物流基本上是液体形式，其包括基本上所有的所述低分子量聚亚芳基硫醚和环状和直链聚亚芳基硫醚低聚物，所述极性有机化合物和所述调节剂化合物；

3)使所述骤冷工艺固体物流与甲醇接触，生成富含甲醇的骤冷工艺聚亚芳基硫醚产品混合物；和

4)将所述富含甲醇的骤冷工艺聚亚芳基硫醚产品混合物分离，生成高分子量聚亚芳基硫醚产品和所述P(AS)循环混合物；

其中，所述循环混合物包括甲醇、所述极性有机化合物和所述调节剂化合物。

4.根据权利要求3的方法，其中所述P(AS)循环混合物是通过包括如下步骤的方法生成的：

1)使所述骤冷工艺液体物流与甲醇接触，生成富含甲醇的骤冷工艺低分子量聚亚芳基硫醚混合物；

2)将所述富含甲醇的骤冷工艺低分子量聚亚芳基硫醚混合物分离，生成低分子量聚亚芳基硫醚产品和第二种P(AS)循环混合物；

其中，所述第二种P(AS)循环混合物包括甲醇、所述极性有机化合物和所述调节剂化合物；和

其中，所述低分子量聚亚芳基硫醚产品包括所述低分子量聚亚芳基硫醚和环状和直链聚亚芳基硫醚低聚物。

5.根据权利要求1的方法，其中，所述P(AS)循环混合物由包括下述步骤的工艺生成：

1)使闪蒸工艺反应混合物与甲醇接触，生成富含甲醇的闪蒸工艺混合物；

其中，所述闪蒸工艺反应混合物包括高分子量聚亚芳基硫醚产品、低分子量聚亚芳基硫醚、环状和直链聚亚芳基硫醚低聚物、至少一种POC，至少一种调节剂和碱金属卤化物副产品；

2) 将所述富含甲醇的闪蒸工艺混合物分离, 生成聚亚芳基硫醚产品和所述 P(AS) 循环混合物;

其中, 所述聚亚芳基硫醚产品包括高分子量聚亚芳基硫醚、低分子量聚亚芳基硫醚和环状和直链聚亚芳基硫醚低聚物;

其中, 所述 P(AS) 循环混合物包括甲醇、所述极性有机化合物和所述调节剂化合物。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述 P(AS) 循环混合物由包括下述步骤的工艺生成:

1) 使包括高分子量聚亚芳基硫醚、低分子量聚亚芳基硫醚、环状和直链聚亚芳基硫醚低聚物、至少一种 POC、至少一种调节剂和碱金属卤化物副产品的闪蒸工艺反应混合物与至少一种极性有机化合物接触, 从而溶解大部分所述低分子量聚亚芳基硫醚和环状和直链低聚物, 生成富含极性有机化合物的闪蒸工艺混合物;

2) 将所述富含极性有机化合物的闪蒸工艺混合物分离, 生成闪蒸工艺固体物流和闪蒸工艺液体物流;

其中, 所述闪蒸工艺固体物流基本上是固体形式, 其包括不溶性的聚亚芳基硫醚、所述极性有机化合物、所述调节剂化合物和所述碱金属卤化物副产品;

其中, 所述闪蒸工艺液体物流基本上是液体形式, 其包括可溶的聚亚芳基硫醚和所述极性有机化合物;

3) 使所述闪蒸工艺固体物流与甲醇接触, 生成富含甲醇的闪蒸工艺聚亚芳基硫醚产品混合物; 和

4) 将所述富含甲醇的闪蒸工艺聚亚芳基硫醚产品混合物分离, 生成高分子量聚亚芳基硫醚产品和所述 P(AS) 循环混合物;

其中, 所述 P(AS) 循环混合物包括甲醇、所述极性有机化合物和调节剂化合物。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其还包括将所述闪蒸工艺液体物流循环到聚亚芳基硫醚聚合工艺。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述循环原料混合物被作为液体

回收。

9. 根据权利要求 1 的方法，其中在所述分离区中所述水以足以形成所述至少一种调节剂化合物溶液的量加入。

10. 根据权利要求 1 的方法，其中所述水的加入量为每摩尔所述调节剂化合物加 2-10 摩尔所述水。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中所述水的加入量为每摩尔所述调节剂化合物加 3-8 摩尔所述水。

12. 根据权利要求 4 的方法，其中所述水的加入量为每摩尔所述调节剂化合物加 2-10 摩尔所述水。

13. 根据权利要求 5 的方法，其中所述水的加入量为每摩尔所述调节剂化合物加 2-10 摩尔所述水。

14. 根据权利要求 7 的方法，其中所述水的加入量为每摩尔所述调节剂化合物加 2-10 摩尔所述水。

15. 根据权利要求 14 的方法，其中所述 P(AS) 是聚亚苯基硫醚，所述极性有机化合物是 NMP。

16. 根据权利要求 1 的方法，其中所述 P(AS) 是聚亚苯基硫醚，所述极性有机化合物是 NMP。

从聚亚芳基硫醚循环混合物中回收调节剂 化合物和极性有机化合物

发明领域

本发明涉及的领域是从聚亚芳基硫醚循环混合物中回收至少一种调节剂化合物和至少一种极性有机化合物的方法。在本申请的说明书中，将至少一种极性有机化合物称为 POC，聚亚芳基硫醚称为 P(AS)。

发明背景

P(AS)的生产在工业和商业上的应用已有很长一段时间。可用如注模法和挤压成型技术将 P(AS)模塑成各种制品，这些制品包括但不限于零件，膜和纤维。这些制品能够用在各种需要耐热和耐化学腐蚀的领域。例如，P(AS)可用作制备电学零件和电子元件及汽车零件的材料。

一般来说，使包括至少一种二卤代芳香族化合物，至少一种 POC，至少一种硫源的反应试剂与至少一种碱在聚合反应条件下接触可以制备 P(AS)。加入分子量调节剂化合物可以生成高分子量 P(AS)，最优选的调节剂化合物是醋酸钠，这是因为其易于得到且有效。

有几个与目前的 P(AS)合成法相关的问题使其生产费用很高。首先，在骤冷和闪蒸 P(AS)工艺中，用于合成高分子量 P(AS)的调节剂在这些工艺中只能使用一次，不能被捕获并用于后续工序。由于较高的原料和废物处理费用，这就构成了很高的 P(AS)的生产费用。第二，用在该工艺中的 POC 可以回收，但是成本高。例如，通常用正己醇提取 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)，NMP 是一种普通的 POC。运行己醇抽提系统时，每生产 1 磅 P(AS)，需要处理 30-40 磅正己醇，这就造成很高的设备和运行费用。

目前在 P(AS)工业中需要一种从各种物流中回收调节剂化合物和 POC 的有效方法。本发明提供一种这样的方法。

发明概述

本发明提供一种从 P(AS) 循环混合物中回收至少一种调节剂化合物和至少一种 POC 的方法。

本发明提供一种从 P(AS) 循环混合物中回收至少一种 POC 和至少一种调节剂的方法。该方法包括(或可以是“基本由……组成”或“由……组成”)：使所述 P(AS) 循环混合物在第一个分离区分离，生成甲醇和循环原料混合物，其中，所述循环原料混合物包括所述 POC 和所述调节剂化合物。

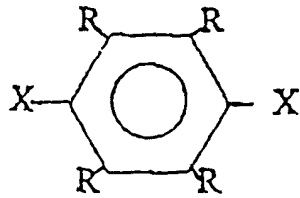
发明详述

本发明提供一种从 P(AS) 循环混合物中回收至少一种调节剂化合物和至少一种 POC 的方法。P(AS) 循环混合物包括甲醇，至少一种调节剂化合物和至少一种 POC。P(AS) 循环混合物是在本申请的说明书后面所述的各种不同工艺中 P(AS) 反应混合物与甲醇接触时得到的。用在本发明的 P(AS) 反应混合物可用任何本领域已知的方法制备。用在本发明的反应混合物的例子是根据美国专利 3,919,177; 4,038,261; 4,038,262; 4,116,947; 4,282,347 和 4,350,810 制备的那些混合物，此处引入这些专利均作为参考。

一般来说，用在本发明的 P(AS) 反应混合物可以通过使卤代芳香族化合物，至少一种 POC，至少一种硫源，至少一种碱和至少一种调节剂化合物在聚合生成高分子量 P(AS) 的反应条件下接触而制备。调节剂化合物在生产高分子量 P(AS) 的方法中的应用公开在美国专利 5,334,701 中，此处引入该专利作为参考。

本申请中使用的术语“高分子量”或“高分子量 P(AS)”的意思是所有的 P(AS) 分子的分子量足够高以满足商业需要，在未熟化条件下可以使用。一般来说，高分子量 P(AS) 的熔融流量低于约 3,000 克/10 分钟。本申请中使用的术语“低分子量”或“低分子量 P(AS)”的意思是所有的 P(AS) 分子的分子量太低，不能满足商业需要，因此在未熟化条件下不能使用。一般来说，低分子量 P(AS) 的熔融流量高于约 3,000 克/10 分钟。

适合生产用在本发明的反应混合物的卤代芳香族化合物可以用下式表示



其中，X 是卤素，R 选自氢，卤素，有约 6 至约 24 个碳原子的烷基，环烷基，芳基，烷芳基和芳烷基。卤代芳香族化合物的例子包括但不限定为对二氯苯 (DCB)，对二溴苯，对二碘苯，1-氯-4-溴苯，1-氯-4-碘苯，1-溴-4-碘苯，2,5-二氯甲苯，2,5-二氯对二甲苯，1-乙基-4-异丙基-2,5-二溴苯，1,2,4,5-四甲基-3,6-二氯苯，1-丁基-4-环己基-2,5-二溴苯，1-己基-3-十二烷基-2,5-二氯苯，1-十八烷基-2,4-二碘苯，1-氯-2-苯基-4-溴苯，1,4-二碘-2-对甲苯基苯，1,4-二溴-2-苯甲基苯，1-辛基-4-(3-甲基环戊基)-2,5-二氯苯，及其混合物。生产反应混合物的卤代芳香族化合物优选是 DCB，这是因为其易于得到，易于使用和高的聚合生产率。

生产该反应混合物必须至少使用一种 POC。POC 的例子包括但不限定为每一个分子中有约 1 至约 10 个碳原子的环状或无环有机酰胺。POC 的例子选自甲酰胺，乙酰胺，N-甲基甲酰胺，N,N-二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，N-乙基丙酰胺，N,N-二丙基丁酰胺，2-吡咯烷酮，N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)， ϵ -己内酰胺，N-甲基- ϵ -己内酰胺，N,N'-亚乙基二-2-吡咯烷酮，六甲基磷酰胺，四甲基脲，及其混合物。在生产该反应混合物中优选的 POC 是 NMP，这是因为其易于得到且易于使用。

可用任何合适的硫源生产该反应混合物。硫源的例子选自硫代硫酸盐，取代和未取代的硫脲，环状和无环硫代酰胺，硫代氨基甲酸盐，硫代碳酸盐，三硫代碳酸盐，选自硫醇、硫醇盐和硫化物的有机含硫化合物、硫化氢、五硫化二磷、二硫化碳和氧硫化碳及碱金属硫化物和硫氢化物及其混合物。一般优选使用碱金属硫氢化物作为硫源，这

是因为其易于得到且易于使用，其中的碱金属选自钠、钾、锂、铷和铯。优选的碱金属硫化物是硫化钠(NaSH)，这是因为其易于得到且成本低。

生产该反应混合物的合适的碱是碱金属氢氧化物，其选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯、及其混合物。如果需要，可以现场由相应的氧化物和水反应生产碱。优选的碱是氢氧化钠(NaOH)，这是因为其易于得到且易于使用。

生产该反应混合物至少使用一种调节剂化合物。该调节剂化合物选自可溶于POC、水中的碱金属羧酸盐，碱金属卤化物及其混合物。

碱金属羧酸盐调节剂化合物可用分子式 R^1-COOM 表示，其中，该调节剂化合物中的 R^1 是有 1 至约 20 个碳原子的烃基，其选自烷基，环烷基和芳基及其结合的基团如烷芳基，烷基环烷基，环烷基烷基，芳烷基，芳基环烷基，烷基芳烷基和烷基环烷基烷基，M 是选自锂、钠、钾、铷和铯的碱金属。优选地是，为了更有效地进行聚合反应， R^3 是有 1 至约 6 个碳原子的烷基或苯基，M 是锂或钠。如果需要，该碱金属羧酸盐调节剂化合物可以水合物或在水中的溶液或分散体使用。如果需要，可以现场由相应的羧酸和碱金属氢氧化物或碳酸盐反应生产该碱金属羧酸盐调节剂化合物。

可用于生产该反应混合物的合适的碱金属羧酸盐调节剂化合物选自醋酸锂，醋酸钠，醋酸钾，丙酸锂，丙酸钠，2-甲基丙酸锂，丁酸铷，戊酸锂，戊酸钠，己酸铯，庚酸锂，2-甲基辛酸锂，十二烷酸钾，4-乙基十四烷酸铷，十八烷酸钠，二十一烷酸钠，环己烷羧酸锂，环十二烷羧酸铯，3-甲基环戊烷羧酸钠，环己基醋酸钾，苯甲酸钾，苯甲酸锂，苯甲酸钠，间甲苯甲酸钾，苯基醋酸锂，4-苯基环己烷羧酸钠，对甲苯基醋酸钾，4-乙基环己基醋酸锂，及其混合物。优选用在本发明中的碱金属羧酸盐调节剂化合物是醋酸钠(NaOAc)，这是因为其易于得到、低价且高效。

可用在本发明中的碱金属卤化物调节剂化合物是能溶于 POC 或可使其溶于 POC 和另一种调节剂化合物的混合物中的那些调节剂化合

物。例如，氯化锂可用作调节剂化合物，因为其可溶于某些 POC 如 NMP 中。

在该聚合反应结束时，反应混合物包括高分子量 P(AS)，低分子量 P(AS)，环状和直链 P(AS) 低聚物，至少一种 POC，至少一种调节剂化合物，碱金属副产品和水。在反应温度下该反应混合物基本上是液体形式。副产品碱金属卤化物作为沉淀物存在。

第一个分离区可以包括任何本领域已知的用于分离循环混合物的设备。优选在足够高的温度和压力下使用分馏塔，使基本上所有的甲醇回收在一个物流中，而循环原料混合物回收在另一个物流中。甲醇和循环原料混合物都可以再利用。

从循环混合物中脱除基本上所有的甲醇可以使调节剂化合物沉淀。例如，因为醋酸钠基本上不溶于 NMP，所以当甲醇被脱除时醋酸钠能够沉淀。该分离优选在水存在下进行，这是为了使调节剂化合物与水和 POC 一起形成溶液，使该溶液更易于处理。一般来说，每摩尔调节剂化合物加入约 2 至约 10 摩尔水就足以形成溶液。优选每摩尔调节剂化合物加入约 3 至约 8 摩尔水，最优选每摩尔调节剂化合物加入 4-6 摩尔水就足以形成溶液。

本发明的第一个实施方案提供的方法是通过使甲醇与包括高分子量 P(AS)，低分子量 P(AS)，环状和直链 P(AS) 低聚物，至少一种 POC，至少一种调节剂化合物和碱金属卤化物副产品的骤冷工艺反应混合物接触生产 P(AS) 循环混合物。在骤冷工艺中，将反应混合物冷却到约 240°C 以下的温度，优选 100-240°C。骤冷回收工艺公开在美国专利 4,414,729 和 5,128,445 中。

第一个实施方案的第一个步骤包括使骤冷工艺反应混合物与甲醇接触，生成富含甲醇的骤冷工艺混合物。必须用甲醇脱除骤冷工艺反应混合物中的大部分 POC 和调节剂化合物。

一般来说，骤冷工艺反应混合物与甲醇在足以脱除大部分调节剂化合物和 POC 的温度下接触。优选地是，骤冷工艺反应混合物与甲醇在约 20°C 至约 50°C 的温度下接触。在该温度范围内，甲醇的损失最小。

一般来说，每磅 P(AS) 用约 1.5 至约 15 磅甲醇回收调节剂化合物和 POC。优选地是，每磅 P(AS) 用约 7 至约 11 磅甲醇，最优选地是，每磅 P(AS) 用 8-10 磅甲醇。设计的该优选范围能够充分和经济地脱除骤冷工艺反应混合物中的调节剂化合物和 POC。

一般来说，骤冷工艺反应混合物与甲醇应接触足够多的次数，以充分脱除大部分调节剂化合物和 POC。优选地是，骤冷工艺反应混合物与甲醇至少重复接触三次。可以用本领域公知的任何方法使骤冷工艺反应混合物与甲醇接触。例如，可以使用逆流洗涤技术。在逆流洗涤技术中，骤冷工艺反应混合物以一个方向流动，而甲醇以相反的方向流动。

本发明的第一个实施方案的第二个步骤包括将富含甲醇的骤冷工艺混合物分离，生成高分子量 P(AS) 产品、循环混合物和可有可无的低分子量 P(AS) 物流。循环混合物包括甲醇，POC 和调节剂化合物。低分子量 P(AS) 物流包括低分子量 P(AS) 和环状及直链 P(AS) 低聚物。

可以用本领域已知的任何工艺进行分离。例如，这些工艺可以包括但不限定为筛分、离心分离和过滤。

高分子量 P(AS) 产品可以与水接触，生成水洗高分子量 P(AS) 产品和碱金属卤化物副产品物流。碱金属卤化物副产品物流包括水，甲醇和碱金属卤化物副产品。然后可以用本领域已知的任何工艺将水洗高分子量 P(AS) 产品和碱金属卤化物副产品分离。例如，这些工艺可以包括但不限定为离心分离和过滤。

各种添加剂可以与本发明得到的高分子量 P(AS) 产品混合。常见的添加剂包括但不限定为无机填料(如，玻璃纤维，碳纤维，二氧化钛，碳酸钙等)，抗氧化剂，热稳定剂，紫外线吸收剂，着色剂，及其混合物。

如果需要，还可以加入其它聚合物，如聚酰胺，聚砜，聚碳酸酯，聚醚砜，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚对苯二甲酸丁二醇酯，聚乙烯，聚丙烯，聚四氟乙烯，聚醚酯弹性体和聚醚酰胺弹性体。

如果需要，还可以通过将其在高达约 480℃ 的温度加热使高分子量

P(AS)产品熟化,以产生具有改进性能和高热稳定性和良好的耐化学腐蚀性的熟化产品。

然后使循环混合物在上述第一个分离区分离。

碱金属卤化物副产品物流可以在第二个分离区分离,生成甲醇和盐水物流。其中,盐水物流包括水和碱金属卤化物副产品。第二个分离区可以包括任何本领域已知的用于分离碱金属卤化物副产品物流的设备。优选在足够高的温度和压力下使用分馏塔,使甲醇回收在一个物流中,而盐水回收在另一个物流中。甲醇可以再利用。

本发明的第二个实施方案提供另一种生产所述 P(AS)循环混合物的方法。第二个实施方案的第一个步骤包括使骤冷工艺反应混合物与至少一种 POC 在足以将基本上所有的低分子量 P(AS)和环状及直链低聚物溶解的温度下接触,生成富含 POC 的骤冷工艺混合物。

POC 可以是本说明书的前面讨论的任何一种 POC,优选是 NMP,这是因为其易于得到且易于使用。POC 的温度一般是约 100℃ 至约 220℃。POC 的温度优选是约 135℃ 至约 200℃,最优选是 150℃-175℃。其温度低于约 135℃ 时,低分子量 P(AS)在 POC 中的溶解度非常低。其温度高于 200℃ 时,如果用 NMP 作为 POC, NMP 的蒸气压要求在压力容器中进行接触。反应混合物与 POC 的接触温度越高,可从反应混合物中脱除的低分子量 P(AS)和环状和直链低聚物的量越大。

为了生成充分溶解低分子量 P(AS)和直链和环状低聚物的富含 POC 的混合物,在接触的过程中优选加入足量的 POC。这就能够将基本上所有的低分子量 P(AS)和直链和环状低聚物从骤冷工艺反应混合物中脱除,生成更高纯度的高分子量 P(AS)产品。为了充分脱除,优选每摩尔 P(AS)加入约 2 至约 7 摩尔 POC。最优选每摩尔 P(AS)用 3-6 摩尔 POC。

一般来说,骤冷工艺反应混合物与 POC 在足以将基本上所有的低分子量 P(AS)和环状和直链低聚物溶解的温度下接触,骤冷工艺反应混合物可以与 POC 接触多次,以进一步脱除低分子量 P(AS)和直链和环状低聚物。

骤冷工艺反应混合物与 POC 的接触时间应当足以将基本上所有的低分子量 P(AS)和环状和直链低聚物溶解。短至 1 分钟的接触时间可能足以将低分子量 P(AS)和直链和环状低聚物从骤冷工艺反应混合物中脱除。

第二个实施方案的第二个步骤包括将富含 POC 的骤冷工艺混合物分离，生成骤冷工艺固体物流和骤冷工艺液体物流。骤冷工艺固体物流基本上是固体形式，其包括高分子量 P(AS)，POC，调节剂化合物和碱金属卤化物副产品，高分子量 P(AS)基本上是颗粒形式，骤冷工艺液体物流基本上是液体形式，其包括 POC、调节剂化合物和基本上所有的低分子量 P(AS)和环状和直链 P(AS)低聚物，低分子量 P(AS)是微细固体形式。

分离应当在类似于 POC 与骤冷工艺反应混合物的接触温度的温度下完成。如果富含 POC 的骤冷工艺混合物被冷却，则低分子量 P(AS)和直链和环状低聚物将沉淀在高分子量 P(AS)产品上，这将降低脱除效率。可以用本领域已知的任何工艺进行分离。例如，可以使用筛分。

第二个实施方案的第三个步骤包括使骤冷工艺固体物流与甲醇接触，生成富含甲醇的骤冷工艺 P(AS)产品混合物。必须用甲醇脱除骤冷工艺固体物流中的大部分 POC 和调节剂化合物。

一般来说，骤冷工艺固体物流与甲醇在足以脱除大部分调节剂化合物和 POC 的温度下接触。优选地是，骤冷工艺固体物流与甲醇在约 20℃ 至约 50℃ 的温度下接触。在该温度范围内，甲醇的损失最小。一般来说，每磅 P(AS) 用约 1.5 至约 15 磅甲醇回收调节剂化合物和 POC。优选地是，每磅 P(AS) 用约 7 至约 11 磅甲醇，最优选地是，每磅 P(AS) 用 8-10 磅甲醇。设计的该优选范围能够充分和经济地脱除骤冷工艺固体物流中的调节剂化合物和 POC。

一般来说，骤冷工艺固体物流与甲醇应接触足够多的次数，以充分脱除大部分调节剂化合物和 POC。优选地是，骤冷工艺固体物流与甲醇至少重复接触三次。可以用本领域公知的任何方法使骤冷工艺固体物流与甲醇接触。例如，可以使用逆流洗涤技术。在逆流洗涤技术

中，骤冷工艺固体物流以一个方向流动，而甲醇以相反的方向流动。

第二个实施方案的第四个步骤包括将富含甲醇的骤冷工艺 P(AS) 产品混合物分离，生成高分子量 P(AS) 产品和循环混合物。循环混合物包括甲醇、POC 和调节剂化合物。

循环混合物可以在本说明书的前面讨论的第一个分离区中分离。

高分子量 P(AS) 产品可以与水接触，生成水洗高分子量 P(AS) 产品和碱金属卤化物副产品物流。碱金属卤化物副产品物流可以在本说明书的前面讨论的第二个分离区中处理。

本发明的第三个实施方案是提供另一种生产 P(AS) 循环混合物的方法。第三个实施方案的第一个步骤包括使骤冷工艺液体物流与甲醇接触，生成富含甲醇的骤冷工艺低分子量 P(AS) 混合物。可以用与骤冷工艺固体物流与甲醇接触中使用的相同的条件。

第三个实施方案的第二个步骤包括将富含甲醇的骤冷工艺低分子量 P(AS) 混合物分离，生成低分子量 P(AS) 产品和 P(AS) 循环混合物。P(AS) 循环混合物包括甲醇、POC 和调节剂化合物。低分子量 P(AS) 产品包括低分子量 P(AS) 和环状和直链 P(AS) 低聚物。可以用本领域已知的任何工艺进行分离。例如，这些工艺可以包括但不限定为离心分离和过滤。

循环混合物可以在本说明书的前面讨论的第一个分离区中分离。

低分子量 P(AS) 产品可以与水接触，生成水洗低分子量 P(AS) 产品和碱金属卤化物副产品物流。碱金属卤化物副产品物流可以在本说明书的前面讨论的第二个分离区中处理。

本发明的第四个实施方案提供的方法是通过使闪蒸工艺反应混合物与甲醇接触生产 P(AS) 循环混合物。在闪蒸回收工艺中，使反应混合物进行低压蒸发以脱除大部分 POC。如果需要，可以将 POC 冷凝后循环用于后续聚合反应。闪蒸回收后，生成的闪蒸工艺反应混合物包括高分子量 PAS，低分子量 P(AS)，环状和直链 P(AS) 低聚物，碱金属卤化物副产品，调节剂化合物和 POC。

闪蒸回收的工艺条件可以变化很大，但优选在减压下运行。一般

来说，闪蒸回收工艺中的压力应当足以蒸发约 30%至约 90%的 POC，一般需要约 200psig 的减压。虽然压力一般不低于 1psig，但是，低至 0.05psig 的压力也可以使用。从反应器出来的反应混合物的温度通常是约 200℃至约 325℃。减压后闪蒸回收容器中的温度一般是约 90℃至约 200℃，这取决于闪蒸回收容器中的压力。

闪蒸回收 P(AS)的各种方法在本领域是已知的，其文献包括美国专利 3,478,000 和 3,956,060。

第四个实施方案的第一个步骤包括使闪蒸工艺反应混合物与甲醇接触，生成富含甲醇的闪蒸工艺混合物。闪蒸工艺反应混合物与甲醇接触的工序与上述对于骤冷工艺反应混合物的相同。

第四个实施方案的第二个步骤包括将富含甲醇的闪蒸工艺混合物分离，生成 P(AS)产品和循环混合物。循环混合物包括甲醇，POC 和调节剂化合物。P(AS)产品包括高分子量 P(AS)，低分子量 P(AS)，环状和直链 P(AS)低聚物。可以用本领域已知的任何工艺进行分离。例如，这些工艺可以包括但不限定为离心分离和过滤。

循环混合物可以在本说明书的前面讨论的第一个分离区中分离。

P(AS)产品可以与水接触，生成水洗 P(AS)产品和碱金属卤化物副产品物流。碱金属卤化物副产品物流可以在本说明书的前面讨论的第二个分离区中处理。

本发明的第五个实施方案是提供另一种从闪蒸工艺反应混合物生产 P(AS)循环混合物的方法。第五个实施方案的第一个步骤包括使闪蒸工艺反应混合物与至少一种 POC 在足以将大部分低分子量 P(AS)和环状和直链低聚物溶解的温度下接触，生成富含 POC 的闪蒸工艺混合物。闪蒸工艺反应混合物与 POC 接触的方法与上述对于骤冷工艺反应混合物的相同。

第五个实施方案的第二个步骤包括将富含 POC 的闪蒸工艺混合物分离，生成闪蒸工艺固体物流和闪蒸工艺液体物流。闪蒸工艺固体物流基本上是固体形式，其包括不溶性 P(AS)，POC，调节剂化合物和碱金属卤化物副产品。闪蒸工艺液体物流基本上是液体形式，其包括可

溶的 P(AS) 和 POC。可以用本领域已知的任何工艺进行分离。例如，这些工艺可以包括但不限定为离心分离和过滤。

第五个实施方案的第三个步骤包括使闪蒸工艺固体物流与甲醇接触，生成富含甲醇的闪蒸工艺 P(AS) 产品混合物。闪蒸工艺固体物流与甲醇接触的方法与上述对于骤冷工艺固体物流的相同。

第五个实施方案的第四个步骤包括将富含甲醇的闪蒸工艺 P(AS) 产品混合物分离，生成高分子量 P(AS) 产品和循环混合物。循环混合物包括甲醇、POC 和调节剂化合物。可以用本领域已知的任何工艺进行分离。例如，这些工艺可以包括但不限定为离心分离和过滤。

循环混合物可以在本说明书的前面讨论的第一个分离区中分离。

高分子量 P(AS) 产品可以与水接触，生成水洗高分子量 P(AS) 产品和碱金属卤化物副产品物流。碱金属卤化物副产品物流可以在本说明书的前面讨论的第二个分离区中处理。

实施例

实施例 1

下面的实施例说明用分馏法可以将甲醇和 NMP 分离。

将 75 克甲醇和 75 克 NMP (Fisher 纯度级) 加入 250 毫升含有均沸碎片的圆底烧瓶。烧瓶与真空夹套分馏塔相连。用加热罩对该圆底烧瓶加热，由于内回流而使真空夹套分馏塔慢慢加热。蒸汽开始流经冷凝器进入接收器，产生塔顶液体物流。蒸汽的流速很慢，直到随着对圆底烧瓶进一步加热，分馏塔的温度升高。一旦达到 NMP 的沸点，塔顶液体物流的流动又继续。然后将真空夹套分馏塔冷却至室温。然后停止对圆底烧瓶加热。

将塔顶液体物流的馏份收集在小瓶中。用气相色谱对这些馏份和残留在圆底烧瓶中的液体样品进行分析。这些馏份的分析结果是：收集的塔顶液体物流重量的 99.547% 是甲醇，0.453% 是 NMP。在圆底烧瓶中的液体样品的分析结果是：100% 是 NMP。

因此，甲醇可以有效地从 NMP 中脱除。

实施例 2

该实施例说明可以将循环混合物分离生成甲醇和循环原料混合物。

以 $504.20\text{cm}^3/\text{hr}$ 的连续速度将含有 78.03wt%NMP, 15.90wt%甲醇和 6.07wt%醋酸钠的循环混合物加入实验室用的连续蒸馏器。开始时在蒸馏器中加入少量 NMP。加热蒸馏器直到该循环混合物开始回流, 此时的蒸馏器温度约为 210°C , 整个塔的温度约为 $66\text{--}208^\circ\text{C}$ 。使塔顶物流通过塔顶导流板进入塔顶冷凝器, 然后进入塔顶接收器回收甲醇物流。设计的塔顶导流板是收集 0.2 分钟, 往塔顶接收器排放 5 秒钟。将循环原料混合物以 $87.40\text{cm}^3/\text{hr}$ 的速度从蒸馏器泵出。约 1 小时后, 收集甲醇物流样品, 并在蒸馏器底部收集循环原料混合物。

用气相色谱对循环原料混合物和甲醇物流进行分析。循环原料混合物含有 99.50wt%的 NMP, 0.29wt%的甲醇和 0.21wt%的其它化合物。甲醇物流含有 99.73wt%的甲醇, 0.08wt%的 NMP 和 0.19wt%的其它化合物。

在实验过程中, 可以目测到醋酸钠积聚在蒸馏器和塔的底部。

该实施例说明甲醇可以有效地从醋酸钠和 NMP 中脱除。

实施例 3

该实施例说明在循环混合物中加入水有助于防止醋酸钠在蒸馏器底部的积聚。

使用与实施例 2 同样的工序步骤, 不同之处是该循环混合物含有 14.60wt%的甲醇, 72.00wt%的 NMP, 4.60wt%的醋酸钠和 8.8wt%的水。蒸馏器温度约为 $190\text{--}198^\circ\text{C}$, 整个塔的温度约为 $68\text{--}102^\circ\text{C}$ 。设计的塔顶导流板是收集 0.3 分钟, 往塔顶接收器排放 5 秒钟。

蒸馏 8.66 小时后收集甲醇物流和循环原料混合物样品, 并用气相色谱分析。循环原料混合物含有 97.53wt%的 NMP, 0.00wt%的甲醇, 1.63wt%的水和 0.16wt%的其它化合物。甲醇物流含有 97.36wt%的甲醇, 0.03wt%的 NMP, 2.60wt%的水和 0.02wt%的其它化合物。观察到的醋酸钠在蒸馏器底部的沉淀量可忽略不计。用离子色谱测定循环原料混合物中的醋酸钠的量, 发现有 0.69wt%的醋酸钠。

该实验说明在循环混合物中加入水基本上可以防止醋酸钠在蒸馏

器底部的积聚。因为蒸馏没有进行足够长的时间，所以该实验没有达到醋酸钠的精确质量平衡。