

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 283/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580006891.0

[43] 公开日 2007年4月11日

[11] 公开号 CN 1946754A

[22] 申请日 2005.3.4

[21] 申请号 200580006891.0

[30] 优先权

[32] 2004.3.4 [33] US [31] 60/550,595

[86] 国际申请 PCT/US2005/007210 2005.3.4

[87] 国际公布 WO2005/086727 英 2005.9.22

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.4

[71] 申请人 索维高级聚合物股份有限公司

地址 美国佐治亚州

[72] 发明人 马修·L·马罗科三世

马克·S·特里默 王颖

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书6页 说明书16页

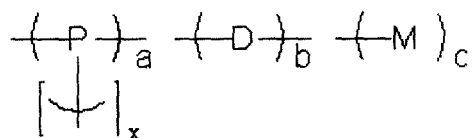
[54] 发明名称

支化的聚亚苯基聚合物

[57] 摘要

提供了包括单价封端剂，二价线性单元，和多价支化单元的支化聚亚芳基聚合物。通过调整三种单体的比例来控制所述聚合物的组成。

1. 具有以下通式的聚合物:



其中 P 是多价亚芳基支化重复单元, D 是二价亚芳基重复单元, M 是一价亚芳基封端单元, a,b 和 c 分别是 P,D 和 M 的相对摩尔份数, x 表示除了将 P 连接到聚合物上的两个键以外的键的数量, 其中 $x \geq 1$ 。

2. 权利要求 1 的聚合物, 进一步包括增溶性侧基。
3. 权利要求 1 的聚合物, 进一步包括反应性侧基。
4. 权利要求 1 的聚合物, 其中 P 包括 1, 3, 5-亚苯三基。
5. 权利要求 1 的聚合物, 其中 D 包括 1, 4-苯甲酰亚苯基。
6. 权利要求 1 的聚合物, 其中 D 包括 1, 3-苯甲酰亚苯基。
7. 权利要求 1 的聚合物, 其中 M 包括苯基。
8. 权利要求 1 的聚合物, 包括至少两种不同的单价重复单元。
9. 权利要求 1 的聚合物, 包括至少两种不同的二价重复单元。
10. 权利要求 1 的聚合物, 包括至少两种不同的多价重复单元。

11. 权利要求 1 的聚合物, 其中 P 为 1,3,5-亚苯三基, D 选自 1,3-亚苯基, 1,4-亚苯基, 1,3-苯甲酰亚苯基, 1,4-苯甲酰亚苯基, 及其混合物, M 选自亚苯基, 2-苯甲酰亚苯基, 3-苯甲酰亚苯基, 4-苯甲酰亚苯基及其混合物。

12. 权利要求 1 的聚合物, 其中 a 约为 0.04, b 约为 0.92, c 约为 0.04。

13. 权利要求 1 的聚合物, 其中 $b > 0.90$, $a = c$, 且 $a+b+c = 1$ 。

14. 权利要求 1 的聚合物, 其中 $b > 0.90$, $a < c$, 且 $a+b+c = 1$ 。

15. 权利要求 1 的聚合物, 其中 $b > 0.90$, $a > c$, 且 $a+b+c = 1$ 。

16. 权利要求 1 的聚合物, 其中 $b > 0.95$, $a = c$, 且 $a+b+c = 1$ 。

17. 权利要求 1 的聚合物, 其中 $b > 0.95$, $a < c$, 且 $a+b+c = 1$ 。

18. 权利要求 1 的聚合物, 其中 $b > 0.95$, $a > c$, 且 $a+b+c = 1$ 。

19. 权利要求 1 的聚合物, 其中 $0.001 < a < 0.4$ 且 $a+b+c=1$ 。

20. 权利要求 1 的聚合物, 其中 $0.005 < a < 0.3$ 且 $a+b+c=1$ 。

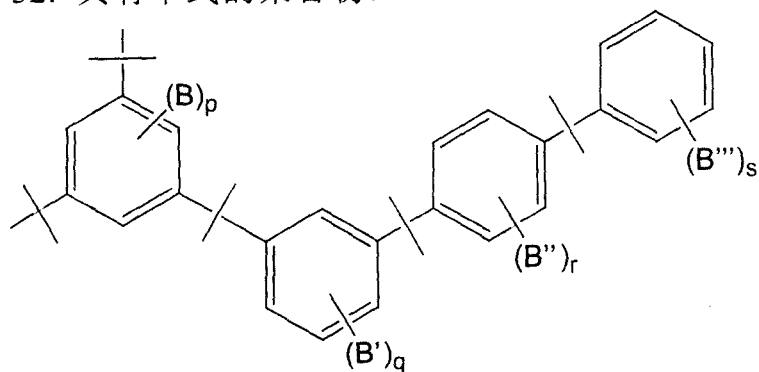
21. 权利要求 1 的聚合物, 其中 $0.01 < a < 0.25$ 且 $a+b+c=1$ 。

22. 包括权利要求 1 的聚合物的模塑化合物。

23. 包括权利要求 1 的聚合物的泡沫。

24. 包括权利要求 1 的聚合物的复合物。
25. 包括权利要求 1 的聚合物的涂料。
26. 包括权利要求 1 的聚合物的聚合物共混物。
27. 包括权利要求 1 的聚合物的光学或眼科透镜。
28. 包括权利要求 1 的聚合物的绝缘膜。
29. 包括权利要求 1 的聚合物的挤压件。
30. 包括权利要求 1 的聚合物的模制件。
31. 包括权利要求 1 的聚合物的溶液。

32. 具有下式的聚合物：



其中 B, B', B'', 和 B''' 为侧基, 其可以相同或不同, 并独立地选自: 无, 烷基, 芳基, 烷芳基, 芳烷基, 烷基酰胺, 芳基酰胺, 烷基酯, 芳基酯, 烷氧基, 聚烯氧, 聚苯醚, 聚苯硫醚, 聚氯乙烯, 聚烷基甲基丙烯酸酯, 聚丙烯腈, 聚烷基乙烯基醚, 聚乙烯醇, 聚乙烯乙酸酯, 全氟烷基, 全氟烷氧基, 聚酯, 聚酰胺, 聚酰亚胺, 聚(苯氧基苯基酮), 酰胺, 酯, 醚, 砜, 芳基酮, 烷基酮, 杂芳基, 和 NRR', p 是 0, 1, 2 或 3, q 是 0, 1, 2, 3 或 4, r 是 0, 1, 2, 3 或 4, 且 s 是 0, 1, 2, 3, 4,

或 5。

33. 权利要求 32 的聚合物，其中一个或多个所述侧基，B, B', B'', 或 B''' 是反应性的。

34. 权利要求 33 的聚合物，其中：一个或多个所述侧基 B, B', B'', 或 B''' 选自：环氧基，乙炔基，苯乙炔基，乙缩醛，由乙基乙烯醚得的乙缩醛，乙炔，酸酐，丙烯酰胺，丙烯酸酯，醛，烷基醛，烷基卤，烷基氰，芳基醛，氨基烷基，氨基芳基，氨基苯氧基，氨基苯甲酰基，苯胺，叠氮化物，苯并环丁烯，亚联苯基，碳酸酯，羧酸及其盐，羧酸卤化物，氰酸酯，环氧化物，富烯，卤化物，杂芳基，肼，羟基，羟胺，单羟基烷基，羟芳基，羟苯氧基，羟基苯甲酰，酰胺，酯，胺，酰亚胺，亚胺，异氰酸酯，缩酮，酮，顺丁烯二酰亚胺，nadimides, 烯炔，苯酚，磷酸酯，膦酸酯，季铵，硅烷，硅酸盐，硅氧烷，磺酸及其盐，磺酰卤，四氢吡喃醚，硫醚，氨基甲酸乙酯，乙烯醚和乙烯。

35. 包括权利要求 32 的聚合物的模塑化合物。

36. 包括权利要求 32 的聚合物的泡沫。

37. 包括权利要求 32 的聚合物的复合物。

38. 包括权利要求 32 的聚合物的涂料。

39. 包括权利要求 32 的聚合物的聚合物共混物。

40. 包括权利要求 32 的聚合物的光学或眼科透镜。

41. 包括权利要求 32 的聚合物的绝缘膜。

42. 包括权利要求 32 的聚合物的挤压件。

43. 包括权利要求 32 的聚合物的模制件。

44. 包括权利要求 32 的聚合物的溶液。

45. 一种聚合物组合物，所述聚合物组合物通过至少一种具有一个 X 基团的芳香族单官能团单体（封端剂），至少一种具有两个 X 基团的芳香族二官能团单体（线性单体）和至少一种具有三个或更多 X 基团的芳香族多官能团单体（支化单体）的还原聚合而制得，其中 X 基团选自氯，溴，和磺酸酯 $-\text{SO}_3\text{R}$ ，其中 R 是烷基，芳基，氟代烷基，或氟代芳基。

46. 权利要求 45 的聚合物组合物，其中至少一种单体包括单环。

47. 权利要求 45 的聚合物组合物，其中至少一种单体包括多环。

48. 权利要求 45 的聚合物组合物，其中至少一种单体包括稠合环。

49. 包括权利要求 45 的聚合物组合物的模塑化合物。

50. 包括权利要求 45 的聚合物组合物的泡沫。

51. 包括权利要求 45 的聚合物组合物的复合物。

52. 包括权利要求 45 的聚合物组合物的涂料。

53. 包括权利要求 45 的聚合物组合物的聚合物共混物。

54. 包括权利要求 45 的聚合物组合物的光学或眼科透镜。

55. 包括权利要求 45 的聚合物组合物的绝缘膜。
56. 包括权利要求 45 的聚合物组合物的挤出件。
57. 包括权利要求 45 的聚合物组合物的模制件。
58. 包括权利要求 45 的聚合物组合物的溶液。

支化的聚亚苯基聚合物

发明领域

本发明涉及聚亚苯基聚合物，更具体地涉及通过选择单官能，二官能和多官能团单体来控制支化度的支化聚亚苯基组合物。

背景技术

已知各种结构类型的聚亚苯基聚合物。线性的聚亚苯基可以是如美国专利 5,227,457 中所公开的刚性棒状的，如美国专利 5,886,130 中所公开的为半刚性的，也可以具有如美国专利 5,625,010 中所公开的反应性侧基或如美国专利 5,670,564 所公开的端基，所述专利的全部内容在此引入作为参考。聚亚苯基也可以具有支化（Kovacic 等人，*Chem.Rev.*, 1987, 87, 357-379）或超支化（Kim 等人，*Macromol.*, 1992, 25, 5561-5572）的结构。

聚亚苯基聚合物的主链非常长并且是化学和热不活泼的。若引入聚亚苯基的其他重复单元或侧基也是强的和不活泼的，则聚合物整体将表现出这些特性。聚亚苯基主链还具有低的介电常数，低的亲水性和高的折射率。对广泛产品而言这些特征都是希望的，所述产品包括膜，纤维，模塑和挤压件，涂料，泡沫和复合物。

线性的聚亚苯基的缺点在于溶解度低并通常难以加工。选择合适的侧基，如美国专利 5,227,457，对于应用水平的溶解度和熔融加工性是重要的。包括支链也有助于溶解度和加工性；然而，之前的支化聚亚苯基或者是由昂贵的和/或不稳定的单体（例如二炔苯）制备的，或者具有无法控制的支化度。

超支化的聚亚苯基具有控制数量的支化；然而它们通过设计被最

大化地支化了。超支化聚合物具有一些令人感兴趣的特性，但是与线性和轻度支化的聚合物不同，它们不缠结，从而成膜性差并且通常在模制时是脆性的。

希望能使聚亚苯基聚合物具有以上提到的所有优点，包括高强度，低介电常数，低吸水性，化学和热稳定性，易加工成坚韧的膜，纤维，泡沫，模塑件等，同时具有低的成本。现有技术的改进将得到一种具有可控支化度的聚亚苯基材料，从而提供了改进溶解度和加工性的途径。

发明概述

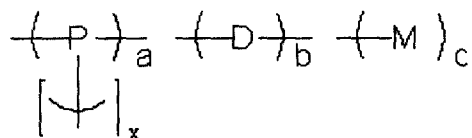
本发明涉及适度至轻度支化的聚亚苯基组合物，所具有的支化程度和类型可容易地通过选择起始单体来控制。

众所周知，未取代的聚亚苯基是不溶且不熔的。还知道通过在聚亚苯基主链上附加适当选择的增溶性侧基可同时赋予其溶解性和熔融性（例如，参见美国专利 5,227,457）。特定聚合物聚（苯甲酰-1, 4-亚苯基）是可溶的，熔融可加工的和刚性棒状聚亚苯基的一个例子。虽然侧基对于溶解性和熔融性是需要、它们也带来了一些不希望的特性，如增大了介电常数（相对于未取代的聚亚苯基），改变了光物理特性包括轻微黄光和荧光的淬灭，和类苯甲酮的化学反应。尝试通过制备共聚物来减少或消除不希望的特性，如聚（苯甲酰-1, 4-亚苯基-co-1, 4-亚苯基），其既包括取代的也包括未取代的聚亚苯基重复单元，这一尝试由于苯甲酰基团的移除所带来的溶解性迅速丧失而受到严重限制。例如，对于大多实际应用而言，其一半的重复单元未被取代的聚（苯甲酰-1, 4-亚苯基-co-1, 4-亚苯基）的溶解性太低。低的溶解性导致在分子量增长至有用程度之前聚合物的析出。

我们发现引入限制数量的分支可以增加聚亚苯基的溶解性。支化的聚亚苯基需要更少的增溶性侧基来赋予其在有机溶剂中的溶解性。

与成膜性差且为脆性的树状聚合物和超支化聚亚苯基不同，本发明的支化聚合物可形成自支撑膜。

从而，本发明的一个具体实施方式涉及具有以下通式的聚合物：

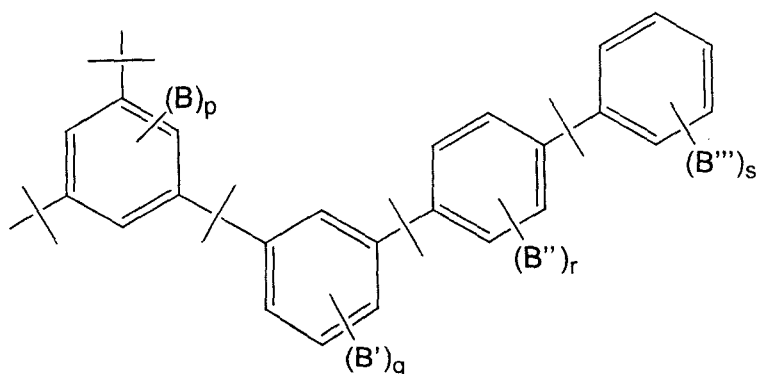


其中 P 是多价亚芳基支化重复单元，D 是二价亚芳基重复单元，M 是一价亚芳基封端单元，a,b 和 c 分别是 P,D 和 M 的相对摩尔份数，x 表示除了将 P 连接到聚合物链上的两个键以外的键的数量，其中 $x \geq 1$ 。

在一个具体实施方式中，这种聚合物可另外包括增溶性侧链和/或反应性侧链。

在另一个具体实施方式中，该聚合物包括至少两个不同的一价重复单元，至少两个不同的二价重复单元，和/或至少两个不同的多价重复单元。

在本发明的另一个具体实施方式涉及具有以下式的聚合物：



其中 B, B', B'', 和 B''' 为侧基，其可以相同或不同，并独立地选自：无，烷基，芳基，烷芳基，芳烷基，烷基酰胺，芳基酰胺，烷基酯，

芳基酯，烷氧基，聚烯氧 (polyalkeneoxy)，聚苯醚，聚苯硫醚，聚氯乙烯，聚烷基甲基丙烯酸酯，聚丙烯腈，聚烷基乙烯基醚，聚乙烯醇，聚乙烯乙酸酯，全氟烷基，全氟烷氧基，聚酯，聚酰胺，聚酰亚胺，聚(苯氧基苯基酮)，酰胺，酯，醚，砜，芳基酮，烷基酮，杂芳基，和 NRR' ， p 是 0, 1, 2 或 3， q 是 0, 1, 2, 3 或 4， r 是 0, 1, 2, 3 或 4，且 s 是 0, 1, 2, 3, 4, 或 5。

在本发明的另一个具体实施方式中，这种聚合物可另外包括增溶性侧链和/或反应性侧链。

在本发明的另一个具体实施方式中，一个或多个所述侧基 B ， B' ， B'' ，或 B''' 选自以下基团：环氧基，乙炔基，苯基乙炔基，乙缩醛，由乙基乙烯醚 (ethylvinylether) 得的乙缩醛，乙炔，酸酐，丙烯酰胺，丙烯酸酯，醛，烷基醛，烷基卤，烷基氰，芳基醛，氨基烷基，氨基芳基，氨基苯氧基，氨基苯甲酰基，苯胺，叠氮化物，苯并环丁烯，亚联苯基，碳酸酯，羧酸及其盐，羧酸卤化物，氰酸酯，环氧化物，富烯，卤化物，杂芳基，肼，羟基，羟胺，单羟基烷基，羟芳基，羟苯氧基，羟基苯甲酰，酰胺，酯，胺，酰亚胺，亚胺，异氰酸酯，缩酮，酮，顺丁烯二酰亚胺，nadimides，烯烃，苯酚，磷酸酯，磷酸酯，季铵，硅烷，硅酸盐，硅氧烷，磺酸及其盐，磺酰卤，四氢吡喃醚，硫醚，氨基甲酸乙酯，乙烯醚和乙烯。

本发明的另一个具体实施方式涉及一种聚合物组合物，所述聚合物组合物通过还原聚合至少一种具有一个 X 基团的芳香族单官能团单体 (封端剂)，至少一种具有两个 X 基团的芳香族二官能团单体 (线性单体) 和至少一种具有三个或更多 X 基团的芳香族多官能团单体 (支化单体) 而制得，其中 X 基团选自氯，溴，和磺酸酯 $-\text{SO}_3\text{R}$ ，其中 R 是烷基，芳基，氟代烷基，或氟代芳基。

仍在另一个具体实施方式中，本发明涉及模塑化合物，泡沫，复

合物，涂料，聚合物共混物，光学和眼科（*ophthalmic*）透镜，绝缘膜，挤压件，模塑件和/或包括所公开的聚合物和聚合物组合物的溶液。

发明详述

为说明和公开目的，本文所提到的所有出版物在此处引入作为参考，例如，可与所描述的本发明一起使用的在出版物中所描述的组合物，材料和方法类。在上文中和整个本文中所讨论的出版物仅提供其在本申请提交日前所公布的内容。本文中的任何内容都不应解释为确认本发明人由在先发明无权预知所述公开。

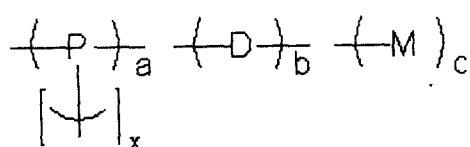
除另外定义，本文所用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域普通技术人员通常所理解的含义相同的含义。

如全文所用的，多价和多官能认为是等同的术语并且可以互换使用，一如二价和二官能及一价和单官能。

“P-型单体”或“多官能单体”是多价或多官能 P 重复单元的前体。类似的，“D-型单体”或“二官能单体”是二价或二官能 D 重复单元的前体并且“M-型单体”或“单官能单体”是一价或单官能封端单元的前体。

虽然任何与本文所述类似或等同的方法，装置和材料可用于本发明的实践或试验，但是下文给出优选的方法，装置和材料。

在本发明的一个具体实施方案中所述聚合物具有如下所示的组成：



结构 I

其中，P 为多价支化重复单元，D 为二价重复单元，M 为一价封端单元，a,b 和 c 分别为 P, D 和 M 的相对摩尔份数，并且 x 为一或更大，其中 x 代表除了将 P 连接到聚合物链上的两个键以外的键的数量。在一个优选的具体实施方式中，P, D 和 M 均为芳基单元，并且可以由单个芳环，多个芳环或多于一个的稠环组成。

在结构 I 的一个示例性具体实施方式中，使用 1, 3, 5-三氯苯作为 P, 1, 3-二氯苯和 2, 5-二氯苯甲酮作为 D, 4-氯苯甲酮作为 M 合成基于轻度支化的聚亚苯基的可溶可加工的共聚物， $a=0.02$ ， $b=0.96$ ， $c=0.02$ ，和 $x=1$ 。该共聚物的详细合成过程见下文实施例 15。

在结构 I 的另一个示例性具体实施方式中，使用 1, 3, 5-三氯苯作为 P, 1, 3-二氯苯和 2, 5-二氯苯甲酮作为 D, 和氯苯作为 M 合成基于轻度支化的聚亚苯基的可溶可加工的共聚物， $a=0.06$ ， $b=0.88$ ， $c=0.06$ ，和 $x=1$ 。该共聚物的详细合成过程见下文实施例 16。

“增溶性基团”或“增溶性侧基”是指当作为侧链连接到所述聚合物上时将使其可溶于适当的溶剂体系中的官能团。应当了解，在为特定聚合物和溶剂选择增溶性基团时必须考虑各种因素，并且在其他条件相同的情况下，较大或较高分子量的增溶性基团将产生较高的溶解度。相反，对于较小的增溶性基团，与溶剂和增溶性基团的特性匹配更关键，则可能需要另外其他聚合物结构中内在的有利的相互作用来帮助溶解。

某些或全部的 P 单元，某些或全部的 D 单元，和某些或全部的 M 单元可独立地带有增溶性侧基，包括但不限于：烷基，芳基，烷基酮，芳基酮，酰胺，胺，酯，醚，氟代烷基，氟代芳基，杂芳基，砜和硫醚。芳基酮侧基的非限制性实施例有苯甲酰，2-萘酰，2-甲基苯甲酰（2-甲苯酰）， $-\text{CO}-$ （1, 4-亚苯基-O-1, 4-亚苯基-CO-） $_x$ -苯基，和 4-苯

氧基苯甲酰。杂芳基侧基的非限制性实施例有：2-吡啶基，2-苯并噁唑基，和2-咪啶基。醚侧基的非限制性实施例有：己氧基，环己氧基，苯氧基， $-OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ ，聚亚苯基氧， $-O-(1,4\text{-亚苯基-氧})_x-$ 苯基，聚乙烯氧基， $-O-(CH_2CH_2O)_x-CH_2CH_3$ ，和 $-OCH_2CF_3$ 。侧基可以为低聚的或聚合的。

为防止交联成不溶的聚合物，应调整封端剂 M 的量以平衡支链的数量。数量 c 应近似等于 x 和 a 的乘积，或 xa。优选 c 在 xa 的 50% 内，更优选为在 xa 的 25% 内，且最优选在 xa 的 10% 内。

本领域技术人员应认识到除 M 外，可以存在另外的封端剂也对分子量进行限制。在这种情况下，c 应小于 xa。若 M 型单体的反应性低于 P 和 D 型单体，则 c 大于 xa 可能是有利的。

为确定 c/a 的最佳比例，可改变 M 的量（即变动 c）制备系列的聚合物。所得到的聚合物的 MW 可通过例如凝胶渗透色谱测量，并在不同溶剂中测试溶解性。若 MW 过高，或溶解性过低，则 M 的摩尔份数 c 应相对于 P 的摩尔份数 a 增加。

也可以通过带有增溶性侧基的重复单元的相对数量来控制溶解性和加工性。如上讨论，希望限制侧基的数量。可制备系列的试验聚合物组合物，其中固定 a, b, c, 和 x, 改变带有侧基的重复单元的份数。例如，可制备一系列 5 个聚合物，其中 $a=0.1$, $b=0.8$, $c=0.1$, $x=1$ ，且其中 90%, 85%, 80%, 75%, 和 70% 的 D 重复单元带有增溶性侧基，所有其他单体单元是未取代的。可基于第一系列的溶解性制备第二系列的聚合物，例如，若第一系列中具有 85% 侧基的聚合物有足够的溶解性，而 80% 的没有，则将制备具有 85%, 84%, 83%, 82%, 和 81% 取代的新的系列并进行试验。若具有 70% 侧基的聚合物有足够的溶解性，则将制备具有 65%, 60%, 55%, 且 50% 侧基的新的系列并进行试验。这些例子仅用于说明目的。可以试验测试具有不同 a, b, c, 和 x 的数值的任意

数量的聚合物以确定所希望特性的最优的支化度、溶解性、和分子量。

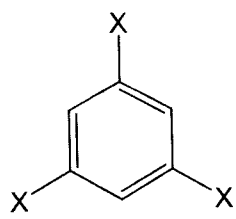
100%的 D 重复单元被增溶性侧基取代是希望的。100%的 P, D, 和/或 M 重复单元被增溶性侧基取代也是希望的。

侧基也可以是反应性侧基或增溶反应性侧基, 如上面提到的美国专利 5, 625, 010 和 5, 670, 564 中对线性聚亚苯基公开的那样。在本具体实施方式中支化的聚合物可进一步反应, 例如, 应用热固化或加入与反应性侧基反应的单体或聚合物以形成接枝共聚物。

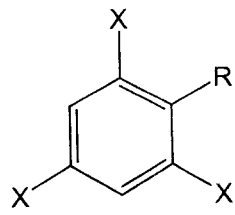
非限制性的反应性侧基的例子包括: 乙缩醛, 由乙基乙烯醚得的乙缩醛, 乙炔, 乙酰基, 酸酐, 酸, 丙烯酰胺, 丙烯酸酯, 醇, 醛, 烷醇, 烷基醛, 烷基酮, 酰胺, 胺, 烷基卤, 苯胺, 芳醛, 芳酮, 叠氮化物, 苯并环丁烯, 亚联苯基, 碳酸酯, 羧酸酯, 羧酸及其盐, 羧酸卤化物, 羧酸酐, 氰酸酯, 氰化物, 环氧化物, 酯, 醚, 甲酰, 富烯, 卤化物, 杂芳基, 肼, 羟胺, 酰亚胺, 亚胺, 异氰酸酯, 缩酮, 酮烷基(ketoalkyls), 酮芳基(ketoaryls), 酮, 顺丁烯二酰亚胺, nadimides, 腈, 烯炔, 苯酚, 磷酸酯, 膦酸酯, 季铵, 硅烷, 硅酸盐, 硅氧烷, 甲硅烷醚, 苯乙烯, 氨磺酰, 砒, 磺酸及其盐, 磺酰卤, 亚砒, 四氢吡喃醚, 硫醚, 氨基甲酸乙酯, 乙烯醚, 乙烯等。在某些情况下, 官能侧基能相互反应。

在本发明的另一个具体实施方案中, 通过单体的共聚形成支化的聚亚苯基, 所述单体至少一种选自以下所示的组 P, 组 D 和组 M 三组中的每一组。

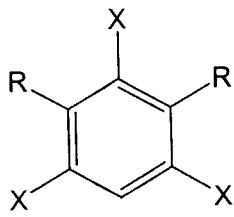
组 P



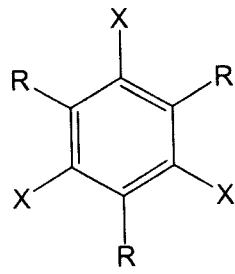
P1



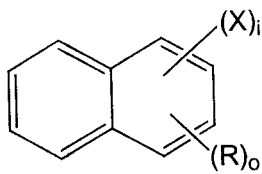
P2



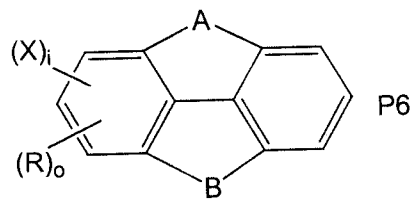
P3



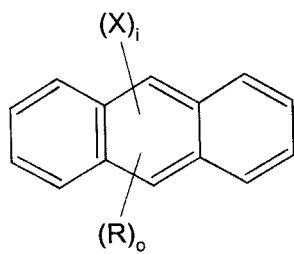
P4



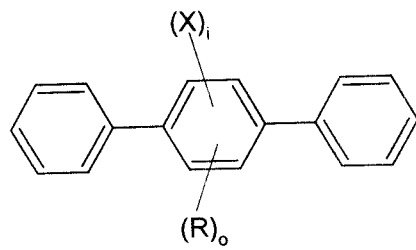
P5



P6

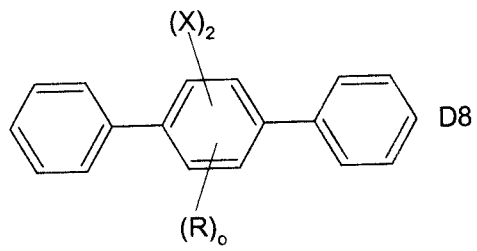
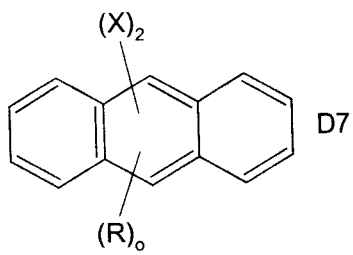
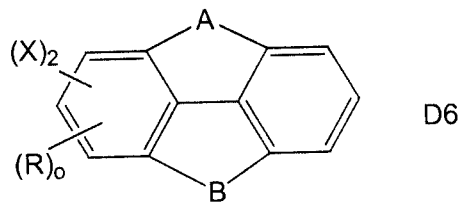
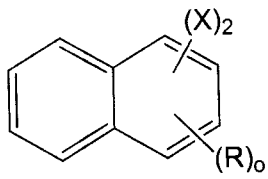
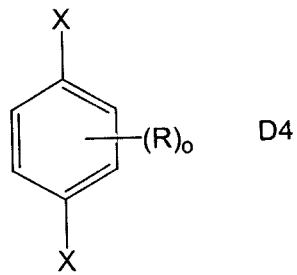
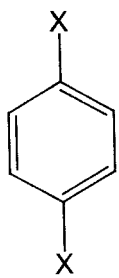
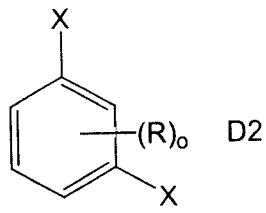
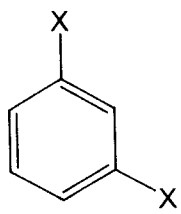


P7

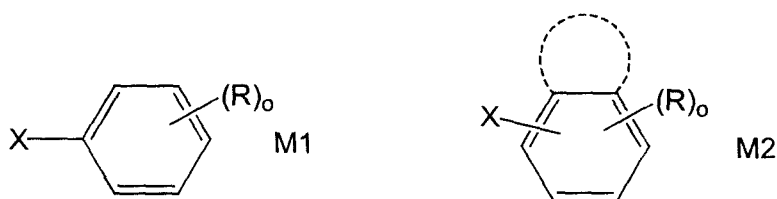


P8

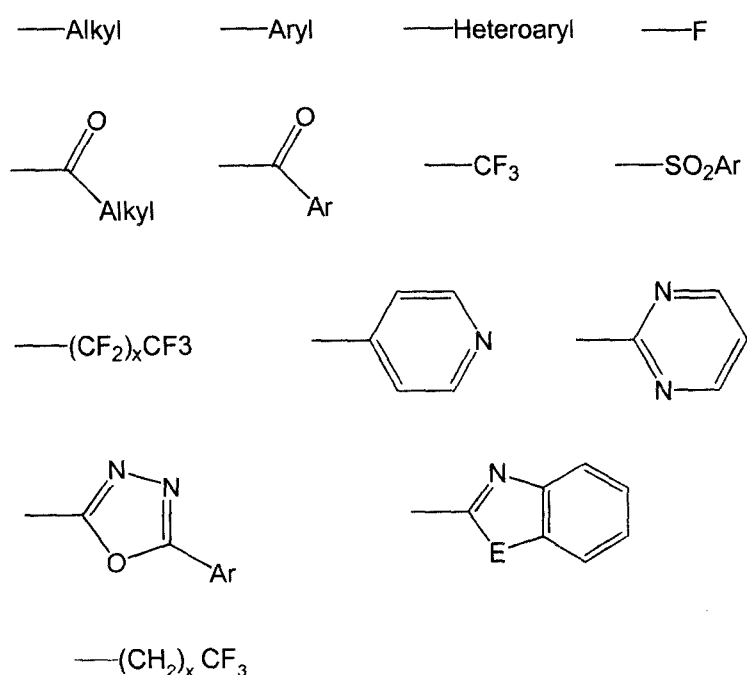
组 D



组 M



其中, X 选自 -Cl, -Br, 和磺酸酯, 其中的磺酸酯优选为 triflate(三氟甲基磺酸)酯, i 为 3 或更大, X 可在环或稠合环上或多环体系上的任何环上的任何位置, 除了 X 不可以在另一个 X 的邻位外, R 独立选自以下:



芳基醚, 和烷基醚, o 是 0 (无侧基) 或 1 或更大, 这样环上的每个氢可被 R 基团代替, Ar 是 C₆ 到 C₂₄ 的芳基或杂芳基, E 是二价的 -O-, -S- 或 >NR', 点线半圆表示一个或多个稠合芳环, A 和 B 独立为零, 或二价基团 >CR'R', -O-, >NR', -S-, >CO, -CR'R'CR'R'-, 或 >CF₂, 且 R' 独立为 H、烷基或芳基。或者在相同的重复单元上或在相邻近的重复单元上的邻近的环可被所述侧基桥接。侧基也可选自列于美国专利 5,227,457, 5,565,543, 5,625,010, 5,654,392, 5,670,564, 和 5,886,130 中的那些, 其在此处全文引入作为参考。

注意多于一种的重复单元可包括组 P, D, 和 M 中的任意或全部。具有多于一种 D 型重复单元的组合物的非限制性的例子是上面提到的聚(苯甲酰-1, 4-亚苯基-co-1, 4-亚苯基)聚合物, 其可根据本发明制成包括 P 型支化单体。另一个具体实施方式中, 本发明的聚合物包括多于一种的 P 型重复单元。每一 P 单体无需具有等值的 x, 例如, 聚合物可含有第一部分的有三个连到主链上的键的 P 型单体 (x=1) 和第二部分的有四个连到主链上的键的 P 型单体 (x=2)。

可以在聚合后加入或调整侧基。例如, 可溴化苯氧侧基得到溴化苯氧侧基。注意并非需要溴化所有的苯氧侧基; 聚合物可被部分溴化。可用苯乙酰和 Pd/Cu 催化剂处理溴化苯氧侧基, 得到苯基乙炔基苯氧基侧基。苯基乙炔基苯氧基侧基为反应型侧基并且加热固化以交联聚合物。本发明的聚合物可通过卤代芳烃的还原偶联制备, 所述的卤代芳烃选自取代或未取代的 1,3,5-三卤代苯, 1,3-二卤代苯, 1,4-二卤代苯, 和单卤代苯。用于术语卤代芳烃中的卤指 Cl, Br, I, 甲苯磺酰基, 甲磺酰基, 三氟甲基磺酸, 硫酸酯, 优选为 Cl。

优选的聚合方法为上述美国专利 5,227,457, 5,565,543, 和 5,654,392 中所公开的以锌粉为还原剂并使用镍催化剂的还原聚合。

尽管可使用其他镍配合物, 可由氯化镍或溴化镍和单齿配位体, 优选为三苯基膦 (TPP), 得到镍催化剂。在通过镍催化偶联制备本发明的聚合物时, 优选在带有侧基的单体上的至少一种侧基为吸电子基团。

本发明的聚合物也可通过单、二、和多卤代单体与二硼酸或酯单体, 与选择性的单或多硼酸或酯单体的 Suzuki 偶联制备。也可以使单、二、和多硼酸或酯单体与二卤代单体, 与选择性的单或多卤代单体进行 Suzuki 偶联。芳基偶联的其他方法, 如 Stille 偶联, Miyura 偶联, 和 Negishi 偶联也可用于制备本发明的支化聚亚芳基。与镍偶联不同,

Suzuki 和类似的方法不需要吸电子侧基。

本发明的聚合物可用于需要低介电常数，低吸湿，熔融和溶剂加工性和优异的化学和热稳定性的特性应用。这样的应用包括纤维、膜、涂料、模制品、泡沫、粘合剂，树脂基复合材料，用于其他聚合物的添加剂等。特殊的应用包括印制电路板，用于集成电路的绝缘材料，用于电连接器的模塑化合物，导线架，开关等，用于汽车应用的模塑化合物，用于整形外科固定、管、导管和其他用于生物医药或牙科应用的装置的模塑化合物，光学聚合物，眼科用聚合物，用于航行器、船、卡车和火车的蜂巢材料，用于窗户，玻璃制品和显示器的抗磨损涂层，用于工业设备和消费应用的齿轮、轴承、联动装置和机械部件和用于一般生产的电子、管线、管、棒和轮廓的模塑化合物，及调整其他聚合物和树脂的玻璃化转变温度、硬度、耐溶剂性，刚度，模数，可燃性，和韧性的添加剂。

本发明的聚合物一般还具有作为用于电致发光装置的材料和作为发光材料的用途。因其具有延长的聚亚苯基链，除非选择了具有荧光淬灭特性的侧基，本发明公开的组合物将发荧光。支化的聚亚苯基将是良好的电子和空穴传递聚合物。通过选择容易且可逆还原的侧基可增强电子的传递，所述基团包括但不限于：如噁二唑，全氟苯基，吡啶基，吡嗪基，苯并噁唑，苯并噻唑，苯并三唑，苯并噻二唑。通过选择容易并可逆氧化的侧基可增强空穴的传递，所述基团包括但不限于：如呋唑，三芳胺，萘胺，和噻吩。电子和空穴传递聚合物可用于有机发光二极管（OLEDs）和高分子有机发光二极管（POLEDs）的电子和空穴传递层。由于其荧光性，本发明的聚合物可用于 OLEDs 和 POLEDs 中的发光层。它们可作为纯聚合物或与其他荧光或磷光材料掺杂使用。

本发明的聚合物还可用作用于质子交换膜（PEMs）的材料。PEMs 应用于燃料电池中。

实施例

实施例 1. 锌的活化

氮气气氛下，使用高架搅拌器在 100ml 甲醇中搅拌市售的 325 目数的锌粉(100 g)。在约 20 分钟内缓慢加入 2ml 浓盐酸在 18ml 甲醇中的溶液至悬浮锌的暗灰色开始变亮。之后将混合物在玻璃烧结滤器上过滤，氮气流下干燥。使用前应对所述的活化锌粉进行筛滤以除去任何块状物。

实施例 2. 聚(1,4-(苯甲酰亚苯基)_{0.92}-co-1,3,5 亚苯基_{0.4}-co-亚苯基_{0.4})

在惰性气氛箱内，将双(三苯基膦)二氯化镍(0.593 g, 0.906 mmol)，三苯基膦(3.21 g, 14.04 mmol)，活化锌粉(3.00 g, 45.92 mmol)，碘化钠(0.73 g, 4.86 mmol)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP) (45.33 ml)加入 100ml 圆底烧瓶。将烧瓶密封去取出惰性气氛箱。保持烧瓶在惰性气氛下，加入以下量的单体：8.09 g (32.2 mmol) 的 2,5-二氯苯甲酮，0.254 g (1.4 mmol)的 1,3,5-三氯苯，和 0.158 g (1.4 mmol) 的氯苯。使混合物放热并冷却保持温度低于 92℃。在约 10 分钟内该混合物开始变粘。放热完毕将烧瓶加热到 65℃搅拌 2 小时。将混合物冷却至室温，用乙醇盐酸搅拌，用热乙醇洗涤之后用热丙酮洗涤。将所得到的白色固体过滤并干燥。凝胶渗透色谱法(GPC)表明，相对于聚苯乙烯校准的标准，重均分子量 $M_w=296,156$ ，数均分子量 $M_n=89,251$ ，且多分散性=3.3。。

实施例 3-14

用与实施例 2 相同的步骤制备以下组合物，其中单体 D1 为 1,3-二氯苯，单体 D3 为 1,4-二氯苯，单体 D4 为 2,5-二氯苯甲酮，单体 P1 为 1,3,5-三氯苯，且单体 M1 为氯苯。

在热的 NMP 中测试溶解性。表的 2-6 列中的值表明加入到反应烧瓶中的特定单体的摩尔百分数。保持单体的总量接近常数，变动相关

单体的量。

Ex.	D1	D3	D4	P1	M1	注释
3			96	4		不溶
4	90			5	5	溶解, 熔融, M_w 75,386
5	60	30		5	5	不溶
6	80			10	10	溶解, 熔融, M_w 71,469
7	70			15	15	溶解, M_w 237,599 polymodal PDI 29
8	90			5	5	溶解, 熔融 M_w 5,574
9	50			25	25	溶解, M_w 371,154,脆性膜
10	30			35	35	不溶
11	10	30		30	30	不溶, 出现熔融
12	20			40	40	不溶
13	10			45	45	不溶
14	80			8	12	溶解, M_w 85,162

实施例 15

在惰性气氛箱内, 将双(三苯基膦)二氯化镍(1.05 g), 三苯基膦(6.35 g), 活化锌粉(5.7 g), 溴化钠(0.85 g)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP) (120 ml)加入 250ml 圆底烧瓶中。将烧瓶密封取出惰性气氛箱。保持烧瓶在惰性气氛下, 加入 1,3-二氯苯 (2.3 g), 2,5-二氯苯甲酮 (19.7 g), 1,3,5-三氯苯 (0.36 g), 和 4-氯苯甲酮 (0.43 g)。充分冷却以保持放热反应的温度约为 80°C-85°C。约 15 分钟后该混合物开始变粘。当放热完毕将烧瓶加热到 65°C 搅拌 2 小时。将混合物冷却至室温, 用乙醇盐酸搅拌, 并用热乙醇洗涤之后用热丙酮洗涤。将所得到的白色固体过滤并干燥。产物为可溶可加工的基于轻度支化的聚亚苯基的共聚物。

实施例 16

在惰性气氛箱内, 将双(三苯基膦)二氯化镍(1.02 g), 三苯基膦(6.40 g), 活化锌粉(5.38 g), 溴化钠(0.84 g)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)

(120 ml)加入 250ml 圆底烧瓶中。将烧瓶密封取出惰性气氛箱。保持烧瓶在惰性气氛下，加入 1,3-二氯苯(1.40 g), 2,5-二氯苯甲酮(18.6 g), 1,3,5-三氯苯 (1.03 g), 和氯苯(0.64 g)。充分冷却以保持放热反应的温度约为 80°C-85°C。约 15 分钟后该混合物开始变粘。当放热完毕将烧瓶加热到 65°C 搅拌 2 小时。将混合物冷却至室温，用乙醇盐酸搅拌，并用热乙醇洗涤之后用热丙酮洗涤。将所得到的白色固体过滤并干燥。产物为可溶可加工的基于轻度支化的聚亚苯基的共聚物。

虽然参考某些优选具体实施方式来描述本发明，应理解本发明并不局限于那些明确的具体实施方式。此外，考虑到本文描述了实践本发明现有的最佳方式，本领域技术人员将可以不背离本发明的范围和精神得知其许多变化和变换方式。特别的，应理解正如本领域技术人员可以了解的那样，本发明不限于所述的可以变化的具体方法、方案和试剂。从而本发明的范围是由下文权利要求而不是前面的说明书来表明。所有等同于所述权利要求的含义和范围的改变，变换和变化将认为是在其范围内的。