



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111133017 A

(43)申请公布日 2020.05.08

(21)申请号 201880059466.5

(22)申请日 2018.09.07

(30)优先权数据

2017-177866 2017.09.15 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.03.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/033243 2018.09.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/054299 JA 2019.03.21

(71)申请人 日产化学株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 津田悠太郎

(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 11038

代理人 何杨

(51)Int.Cl.

C08G 12/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

酚醛清漆型聚合物的制造方法

(57)摘要

本发明提供酚醛清漆型聚合物的制造方法，其中，在催化剂存在下、有机溶剂中边将副产物的水除去边使芳族胺化合物和醛化合物聚合。



1. 酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,在催化剂的存在下、在有机溶剂中边将作为副产物的水除去边使芳族胺化合物和醛化合物聚合。
2. 根据权利要求1所述的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,通过共沸将水除去。
3. 根据权利要求1或2所述的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述有机溶剂能与水共沸,比重比水小,并且不与水混合。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述有机溶剂为甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯或它们的混合溶剂。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述催化剂为酸催化剂。
6. 根据权利要求5所述的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述酸催化剂为硫酸或磺酸。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述有机溶剂的使用量为相对于所述芳族胺化合物按质量比计为1~50的量。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述芳族胺化合物为三芳基胺化合物。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述醛化合物为芳族醛化合物。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述酚醛清漆型聚合物为超支化聚合物。

酚醛清漆型聚合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及酚醛清漆型聚合物的制造方法。

背景技术

[0002] 在酚醛清漆型聚合物的制造中,作为将其超高分子量化时的课题,可列举出凝胶化的危险性。本课题起因于存在未反应的醛化合物,调节芳族胺化合物和醛化合物的进料量以使进料的醛化合物完全地反应(即,减少未反应醛化合物)成为控制到适当的分子量、即、避免凝胶化的一般的方法。

[0003] 为了减少未反应的醛化合物,已知将醛化合物逐次添加到反应系统中、使反应系统高浓度化的方法。但是,在这些方法中,也是难以使醛化合物完全地反应,另外,高浓度化时不可避免反应系统的高粘度化,成为反应器搅拌桨破损的风险。另外,由于副产的水,也有聚合物在反应器内壁析出、固着的事例,这种情况下向反应器内的进入清洗等的作业性也成为问题。这些可以说是酚醛清漆型聚合物制造中的共同的课题。

发明内容

[0004] 发明要解决的课题

[0005] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供能够将凝胶化、高粘度化、壁固着物等制造上的课题全部避免的酚醛清漆型聚合物的制造方法。

[0006] 用于解决课题的手段

[0007] 本发明人为了实现上述目的而反复深入研究,结果发现如下条件:通过边将副产的水除去边进行聚合反应,从而不产生壁固着物,另外,通过将水从反应系统内除去,从而聚合迅速地进行,反应系统即使为低浓度也能够超高分子量化,并且不使也成为凝胶化的原因的未反应醛化合物残留在反应系统中,能够控制为适当的分子量,完成了本发明。

[0008] 即,本发明提供下述酚醛清漆型聚合物的制造方法。

[0009] 1.酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,在催化剂存在下在有机溶剂中边将作为副产物的水除去边使芳族胺化合物和醛化合物聚合。

[0010] 2.1的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,通过共沸将水除去。

[0011] 3.1或2的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述有机溶剂可与水共沸,比重比水小,并且不与水混合。

[0012] 4.1~3中任一项的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述有机溶剂为甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯或它们的混合溶剂。

[0013] 5.1~4中任一项的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述催化剂为酸催化剂。

[0014] 6.5的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述酸催化剂为硫酸或磷酸。

[0015] 7.1~6中任一项的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述有机溶剂的使用量为相对于所述芳族胺化合物按质量比计为1~50的量。

[0016] 8.1~7中任一项的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述芳族胺化合物为三

芳基胺化合物。

[0017] 9.1~8中任一项的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述醛化合物为芳族醛化合物。

[0018] 10.1~9中任一项的酚醛清漆型聚合物的制造方法,其中,所述酚醛清漆型聚合物为超支化聚合物。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明的酚醛清漆型聚合物的制造方法,能够将凝胶化、高粘度化、壁固着物等制造上的课题全部避免,能够制造高分子量的酚醛清漆型聚合物。

附图说明

[0021] 图1为实施例1中的反应结束后(聚合物的甲苯溶液)的反应容器的照片。

[0022] 图2为比较例1中的反应结束后(使用1当量以上的醛、在二噁烷溶剂中使其反应的情形)的反应容器的照片。

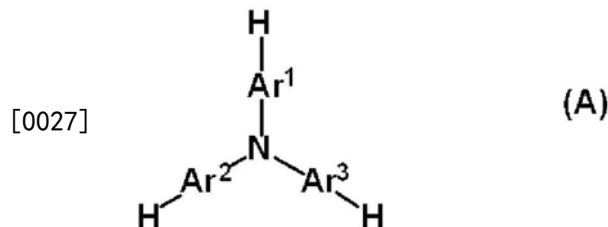
[0023] 图3为比较例2中的、高粘度化的反应溶液(高浓度化条件(二噁烷溶剂))中的反应容器的照片。

具体实施方式

[0024] 本发明的酚醛清漆型聚合物的制造方法是在催化剂存在下、有机溶剂中边将副产物的水除去边使芳族胺化合物和醛化合物聚合。

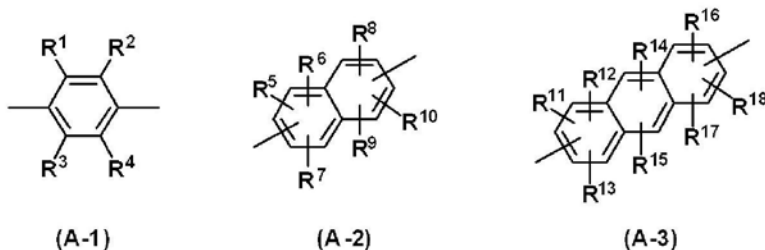
[0025] 在本发明的制造方法中,作为上述芳族胺化合物,并无特别限定,能够使用单芳基胺化合物、二芳基胺化合物和三芳基胺化合物,但优选三芳基胺化合物,特别优选由下述式(A)表示的三芳基胺化合物。

[0026] [化1]

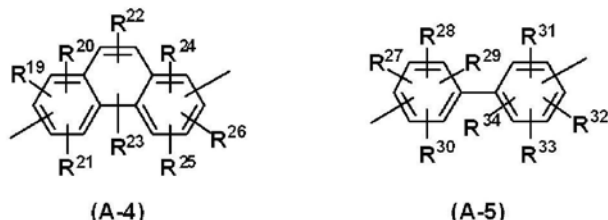


[0028] 式(A)中, $Ar^1 \sim Ar^3$ 各自独立地为由式(A-1)~(A-5)中的任一个表示的2价的有机基团,特别优选由式(A-1)表示的基团。

[0029] [化2]



[0030]



[0031] 式(A-1)~(A-5)中, $R^1 \sim R^{34}$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、碳原子数1~5的烷基或碳原子数1~5的烷氧基。

[0032] 其中,作为卤素原子,可列举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0033] 作为碳原子数1~5的烷基,优选直链状或分支状的烷基,例如可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基等。

[0034] 作为碳原子数1~5的烷氧基,优选直链状或分支状的烷氧基,例如可列举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基等。

[0035] 作为优选的三芳基胺化合物,可列举出三苯基胺及其衍生物等。

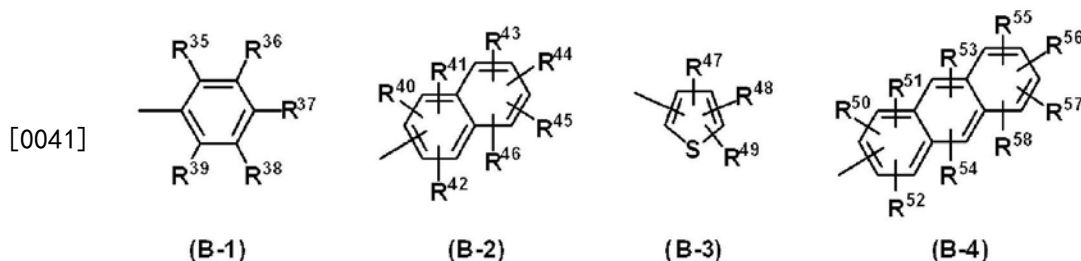
[0036] 作为本发明中使用的醛化合物,并无特别限定,优选由下述式(B)表示的醛化合物。

[0037] [化3]



[0039] 式(B)中,R各自独立地为氢原子、碳原子数1~5的烷基、或由下述式(B-1)~(B-4)中的任一个表示的1价的有机基团。

[0040] [化4]



[0042] 式(B-1)~(B-4)中, $R^{35} \sim R^{58}$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的卤代烷基、苯基、 $-OR^{59}$ 、 $-COR^{60}$ 、 $-NR^{61}R^{62}$ 或 $-COOR^{63}$, $R^{59} \sim R^{62}$ 各自独立地为氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的卤代烷基或苯基, R^{63} 为碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的卤代烷基或苯基。

[0043] 作为碳原子数1~5的卤代烷基,优选直链状或分支状的卤代烷基,例如可列举出

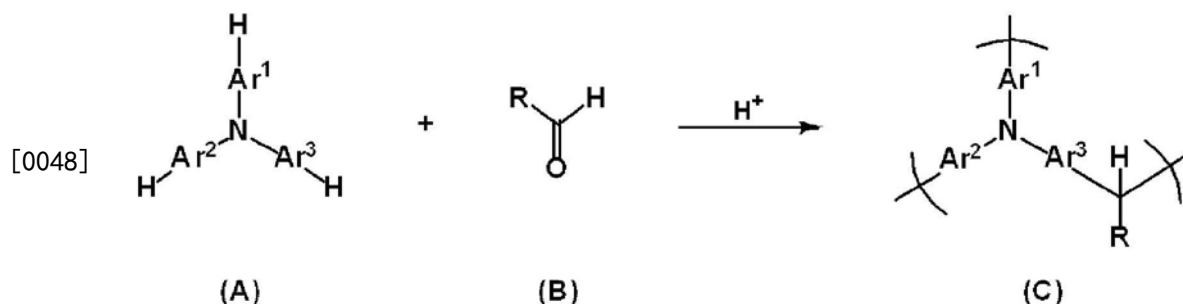
二氟甲基、三氟甲基、溴二氟甲基、2-氯乙基、2-溴乙基、1,1-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2-四氟乙基、2-氯-1,1,2-三氟乙基、五氟乙基、3-溴丙基、2,2,3,3-四氟丙基、1,1,2,3,3,3-六氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基、3-溴-2-甲基丙基、4-溴丁基、全氟戊基等。应予说明,作为卤素原子和碳原子数1~5的烷基,可列举出与上述的基团相同的基团。

[0044] 作为上述醛化合物,优选芳族醛化合物。具体地,在由式(B)表示的醛化合物中,优选R为由式(B-1)~(B-4)中的任一个表示的基团的醛化合物,优选R为2-或3-噻吩基、或由式(B-1)表示的基团的醛化合物,更优选R为2-或3-噻吩基、或由式(B-1)表示的基团中R³⁷为苯基或甲氧基的醛化合物,进一步优选R为2-或3-噻吩基、或由式(B-1)表示的基团中R³⁷为苯基的醛化合物。

[0045] 作为优选的醛化合物,可列举出苯甲醛、4-甲基苯甲醛、3-三氟甲基苯甲醛、4-三氟甲基苯甲醛、3-苯基苯甲醛、4-苯基苯甲醛、水杨醛、茴香醛、4-乙酰氧基苯甲醛、4-乙酰基苯甲醛、2-甲酰基苯甲酸、3-甲酰基苯甲酸、4-甲酰基苯甲酸、2-甲酰基苯甲酸甲酯、3-甲酰基苯甲酸甲酯、4-甲酰基苯甲酸甲酯、4-氨基苯甲醛、4-二甲基氨基苯甲醛、4-二苯基氨基苯甲醛、1-萘甲醛、2-萘甲醛、2-噻吩甲醛、3-噻吩甲醛、9-蒽甲醛等芳族醛化合物。

[0046] 通过在酸催化剂存在下使由式(A)表示的芳族胺化合物与由式(B)表示的醛化合物聚合,从而能够合成含有由下述式(C)表示的重复单元的酚醛清漆型超支化聚合物。

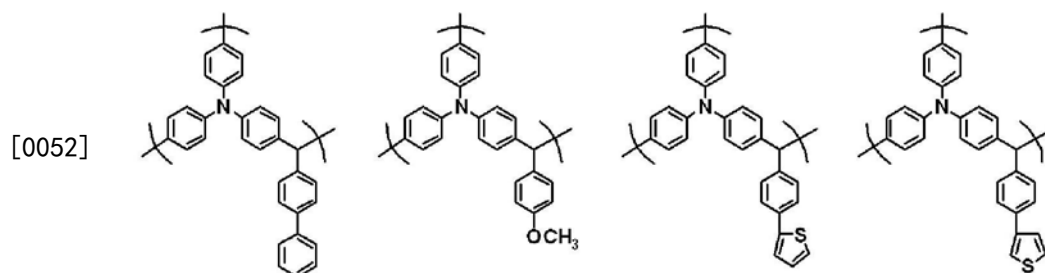
[0047] [化5]



[0049] (式中,Ar¹~Ar³和R与上述相同。)

[0050] 作为上述酚醛清漆型超支化聚合物,优选地,可列举出具有由下述式表示的重复单元的酚醛清漆型超支化聚合物,但并不限于这些。

[0051] [化6]



[0053] 本发明的制造方法中,就由式(B)表示的醛化合物的使用量而言,相对于由式(A)表示的芳族胺化合物1当量,优选0.1~1.0当量,更优选0.7~0.95当量。

[0054] 对上述酚醛清漆型聚合物的平均分子量并无特别限定,重均分子量(M_w)优选1,000~2,000,000,更优选2,000~200,000。应予说明,本发明中,M_w为采用凝胶渗透色谱(GPC)得到的聚苯乙烯换算测定值。

[0055] 作为上述酸催化剂,能够使用硫酸、磷酸、高氯酸等无机酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、樟脑磺酸等磺酸、甲酸、草酸等羧酸等有机酸,优选硫酸、磺酸等。酸催化剂的使用量根据其种类适当地设定,通常,相对于芳族胺化合物1当量,优选0.01~0.5当量,更优选0.02~0.2当量。

[0056] 上述酚醛清漆型聚合物通过上述芳族胺化合物与醛化合物的缩聚而合成,由于此时发生脱水,因此作为副产物产生水。在本发明的制造方法中,边将该副产的水从反应系统内除去边进行聚合反应。

[0057] 作为将上述副产物的水除去的方法,并无特别限定,从大量制造的方面出发,优选采用共沸除去的方法。作为通过共沸将水除去的方法,例如可列举出使用Dean-Stark装置将副产的水除去的方法。

[0058] 此时,作为有机溶剂,优选可与水共沸、比重比水小、并且不与水混合的有机溶剂。应予说明,本发明中,所谓“不与水混合”,是指溶解的水分量不到5.0质量%的有机溶剂。作为这样的有机溶剂,可列举出甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯等芳族烃类、庚烷、己烷、环己烷等脂肪族烃类、二乙基醚、环戊基甲基醚等醚类、2-甲基四氢呋喃、4-甲基四氢吡喃、甲基异丁基酮等酮类等。这些中,优选甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯或它们的混合物。上述有机溶剂的使用量优选相对于芳族胺化合物、质量比成为1~50的量,更优选质量比成为2~10的量。

[0059] 聚合反应时的温度可根据使用的原料、溶剂适当地设定,通常为40~200℃。另外,在如上所述使用Dean-Stark装置通过共沸进行水的除去的情况下,在回流温度下使其反应,此时为了充分地使其回流,优选将外温设定得比内温(回流温度)高1℃以上,优选设定得比内温高10℃以上。对外温的上限并无特别限定,通常为内温+20℃左右。反应时间根据反应温度适当地选择,通常为1~30小时左右。

[0060] 实施例

[0061] 以下列举合成例和实施例对本发明更详细地说明,但本发明并不限定于这些实施例。应予说明,GPC测定采用以下的条件进行。

[0062] 装置:(株)岛津制作所制SCL-10Avp系列

[0063] 柱:Shodex KF-805+KF-804+KF-803

[0064] 洗脱液:THF

[0065] 流量:1.3mL/分钟

[0066] 柱温度:40℃

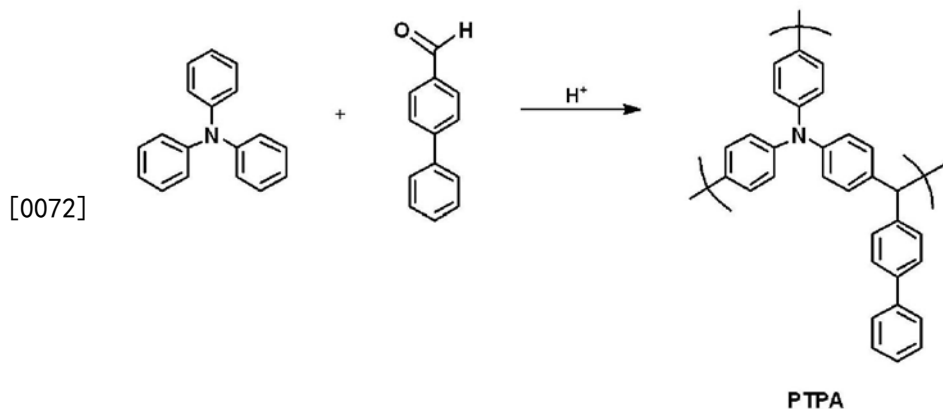
[0067] 检测器:UV (271nm)

[0068] 校正曲线:标准聚苯乙烯

[0069] [实施例1]

[0070] 按照下述合成路线中所示的反应,合成了聚合物PTPA。

[0071] [化7]



[0073] 在连接有Dean-Stark装置的200mL烧杯中装入三苯胺(Zhenjiang Haitong Chemical Industry公司制造)10g、4-苯基苯甲醛(Beijing Odyssey Chemicals公司制造)6.5g(0.87eq.)、对甲苯磺酸(关东化学(株)制造)0.388g(0.05eq.)和甲苯60g,升温以致成为回流状态(内温110~115℃)。将外温维持在回流温度(内温110~115℃)+20℃以使反应系统内时常为回流状态,边通过共沸将副产的水从反应系统内除去,边使其反应3小时。经过3小时后,采用GPC确认聚合物的Mw到达了35,000~45,000附近,确认了4-苯基苯甲醛全部消失、聚合已停止。在得到的聚合物的甲苯溶液中加入三乙胺(东京化成工业(株)制造)0.25g(0.06eq.)以猝灭。将猝灭后的聚合物溶液投入作为不良溶剂的丙酮30g和水270g的混合溶剂中,使其沉淀。将沉淀物过滤分离,采用丙酮反复进行滤物通液清洗后,采用干燥器在100℃下干燥,得到了目标的聚合物PTPA。

[0074] 在图1中示出反应结束后(聚合物的甲苯溶液)的反应容器的照片。没有发现聚合物的凝胶化、反应溶液的高粘度化和在反应容器内壁的固着物的产生。

[0075] [比较例1]

[0076] 在连接有戴氏冷凝器(Dimroth condenser)的200mL烧杯中装入三苯胺(Zhenjiang Haitong Chemical Industry公司制造)10g、4-苯基苯甲醛(Beijing Odyssey Chemicals公司制造)14.9g(2.0eq.)、对甲苯磺酸(关东化学(株)制造)1.55g(0.2eq.)和1,4-二噁烷20g,升温以致内温成为85℃。采用GPC确认了聚合物的Mw的经时变化,结果在第3.5小时增大为Mw=4,350,在第5小时增大为Mw=14,200,在第6小时增大为Mw=48,900,在第7小时凝胶化。由GPC能够确认在第6小时的反应液中残存有大量的未反应4-苯基苯甲醛。

[0077] 在图2中示出反应结束后的反应容器的照片。在反应结束时凝胶化。

[0078] [比较例2]

[0079] 在连接有戴氏冷凝器的200mL烧杯中装入三苯胺(Zhenjiang Haitong Chemical Industry公司制造)10g、4-苯基苯甲醛(Beijing Odyssey Chemicals公司制造)3.7g(0.5eq.)、对甲苯磺酸(关东化学(株)制造)1.55g(0.2eq.)和1,4-二噁烷10g,升温以致成为回流状态(内温100~106℃)。将外温维持在回流温度(内温100~106℃)+20℃以使反应系统内时常为回流状态。从回流开始起2小时后逐次添加4-苯基苯甲醛1.9g(0.25eq.)和1,4-二噁烷5g,进而从回流开始起5小时后逐次添加4-苯基苯甲醛1.1g(0.15eq.)和1,4-二噁烷5g。在回流开始后第22小时采用GPC确认了聚合物的Mw,结果为Mw=30,000,大量的未反应4-苯基苯甲醛残存。另外,由于为高浓度的反应溶液,因此高粘度化。

[0080] 在图3中示出回流时的照片。反应溶液高粘度化,观察到鼓起的样子。

[0081] [比较例3]

[0082] 在连接有戴氏冷凝器的200mL烧杯中装入三苯胺(Zhenjiang Haitong Chemical Industry公司制造)10g、4-苯基苯甲醛(Beijing Odyssey Chemical公司制造)6.5g (0.87eq.)、对甲苯磺酸(关东化学(株)制造)0.388g (0.05eq.)和甲苯60g,升温以致成为回流状态(内温110~115°C)。将外温维持在回流温度(内温110~115°C)+20°C以使反应系统内时常为回流状态,使其反应。采用GPC确认了聚合物的M_w的经时变化,结果在第4小时为M_w=33,900,在第9小时为M_w=40,300,启示与Dean-Stark使用时相比,聚合缓慢地进行。另外副产的水从戴氏冷凝器返回到系统内时,在反应液面剧烈地发生突沸,是非常危险的状态。



图1



图2



图3