



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112673049 A

(43) 申请公布日 2021.04.16

(21) 申请号 201980059270.0

(22) 申请日 2019.09.06

(30) 优先权数据

18193778.0 2018.09.11 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/073784 2019.09.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/053078 EN 2020.03.19

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 M·韦伯 C·马莱茨科

R·贝克斯

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 邹琴琴 侯婧

(51) Int.Cl.

*C08G 65/334* (2006.01)

*C08G 75/23* (2006.01)

*C09D 181/06* (2006.01)

*C08L 71/00* (2006.01)

*C08L 81/06* (2006.01)

*C08G 65/40* (2006.01)

*B01D 69/08* (2006.01)

*C09D 171/00* (2006.01)

*B01D 71/76* (2006.01)

*B01D 71/80* (2006.01)

*B01D 71/52* (2006.01)

*B01D 71/68* (2006.01)

权利要求书2页 说明书23页

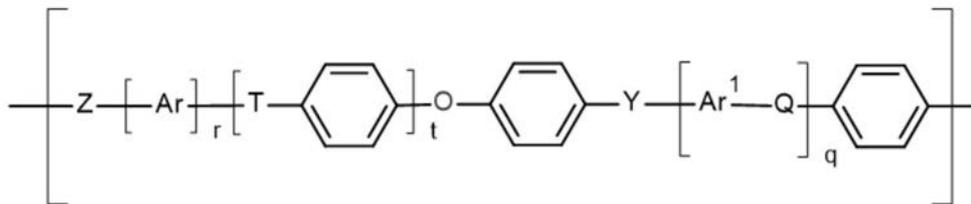
(54) 发明名称

聚亚芳基醚共聚物

(57) 摘要

一种聚亚芳基醚共聚物,其包含i)至少一个嵌段,其包含聚合形式的A)异山梨醇、异甘露醇、异艾杜醇或其混合物,和B)至少一个包含至少一种双官能化合物的单元,所述双官能化合物包括至少一种二氯二芳基砜、二氯二芳基酮或其混合物;和ii)至少一个嵌段,其包含聚合形式的C)至少一种聚环氧烷;其制备方法及其在制备涂层、薄膜、纤维、泡沫、膜或模制品中的用途。

1. 一种聚亚芳基醚共聚物,其包含
  - i) 至少一个嵌段,其包含聚合形式的
    - A) 异山梨醇、异甘露醇、异艾杜醇或其混合物,和
    - B) 至少一个包含至少一种双官能化合物的单元,所述双官能化合物包括至少一种二氯二芳基砜、二氯二芳基酮或其混合物,和
    - ii) 至少一个嵌段,其包含聚合形式的
      - C) 至少一种聚环氧烷。
  2. 根据权利要求1所述的聚亚芳基醚共聚物,其包含
    - A) 异山梨醇。
  3. 根据权利要求1或2所述的聚亚芳基醚嵌段共聚物,其包含
    - C) 至少一种聚环氧乙烷。
  4. 根据前述权利要求中任一项所述的聚亚芳基醚共聚物,其包含C),其中聚环氧烷的数均重量为200至20 000g/mol,其通过电位滴定法使用氢氧化钾溶液测定。
  5. 根据前述权利要求中任一项所述的聚亚芳基醚共聚物,其包含聚合形式的
    - E) 至少一种三官能或更高官能的单体。
  6. 根据权利要求5所述的聚亚芳基醚共聚物,其包含
    - E) 1,1,1-三羟基苯基乙烷。
  7. 根据前述权利要求中任一项所述的聚亚芳基醚共聚物,其包含
    - i) 至少一个嵌段,其包含聚合形式的至少一个通式I的单元,



## (I),

其中符号t、q、Q、T、Y、Ar和Ar<sup>1</sup>的定义如下:

r: 0或1

t、q: 彼此独立地为0或1或2或3,

Q、T、Y: 在每种情况下彼此独立地为化学键或选自 -O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、S=O、C=O、-N=N- 以及 -CRaRb- 的基团,其中Ra和Rb在每种情况下彼此独立地为氢原子或C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>-烷氧基、C<sub>3</sub>至C<sub>12</sub>-环烷基或C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>-芳基,并且其中Q、T和Y中的至少一个为-SO<sub>2</sub>-或-CO-,

Z: 衍生自 ISOSO、ISOMA或ISOID的基团

Ar和Ar<sup>1</sup>: 彼此独立地为具有6至18个碳原子的亚芳基。

8. 一种制备聚亚芳基醚共聚物的方法,其包括使以下物质进行反应:

a) 异山梨醇、异甘露醇、异艾杜醇或其混合物,和

b) 至少一种双官能化合物,其包括二氯二芳基砜、二氯二芳基酮或其混合物,与

c) 至少一种聚环氧烷。

9. 根据权利要求8所述的方法,其包括在至少一种极性非质子溶剂的存在下,在不存在形成共沸物的化合物的情况下,使单体反应。

10. 根据权利要求1至7中任一项所述的或由根据权利要求8或9的方法获得的聚亚芳基醚共聚物在制备涂层、薄膜、纤维、泡沫、膜或模制品中的用途。

11. 根据权利要求10所述的用途,用于制备膜。

12. 用于制备膜的涂料溶液,其包含至少一种根据权利要求1至7中任一项所述的或由根据权利要求8或9所述的方法获得的聚亚芳基醚共聚物。

13. 纤维,其包含至少一种根据权利要求1至7中任一项所述的或由根据权利要求8或9所述的方法获得的聚亚芳基醚共聚物。

14. 膜,其包含至少一种根据权利要求1至7中任一项所述的或由根据权利要求8或9所述的方法获得的聚亚芳基醚共聚物。

15. 制品,其包含至少一种根据权利要求13所述的膜。

16. 根据权利要求13所述的膜或根据权利要求14所述的制品在食品生产中与水、体液或液体接触中的用途。

17. 根据权利要求13所述的膜或根据权利要求14所述的制品用于气体分离的用途。

## 聚亚芳基醚共聚物

[0001] 本发明涉及聚亚芳基醚砜或聚亚芳基醚酮共聚物,其包含一个或多个基于衍生自脱水糖的二元醇的嵌段和一个或多个聚环氧烷嵌段。

[0002] 聚亚芳基醚砜和聚亚芳基醚酮被归类为高性能热塑性塑料。在一些科学出版物中,公开了衍生自生物基二醇的聚亚芳基醚砜和聚亚芳基醚酮的制备和性质(Kricheldorf等人,J Polm.Sci.Part A:Polymer Chemistry,第33卷,2667-2671(1995);Chatti等人,High Performance Polymers,21:105-118,2009;Abderrazak等人,Macromol.Chem.Phys.2013,214,1423-1433;Belgacem等人,Designed Monomers and Polymers,2016,第19卷,第3期,248-255)。衍生自1,4:3,6-二脱水己糖醇的聚亚芳基醚砜也公开于WO 2014/072473和US2017/0240708A1中。具有改进的熔体稳定性并且包含最高达20重量%(重量%)的聚亚芳基醚砜的组合物已知于US 7,163,987B2中,所述聚亚芳基醚砜含有最高达10重量%的衍生自1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷的单元。

[0003] 包含聚环氧烷单元的聚亚芳基醚砜例如已知于Hancock,Macromolecules 1996,29,7619和EP 2739668中。

[0004] 本公开内容解决的问题是提供一种新的聚亚芳基醚,其包含至少一个-SO<sub>2</sub>-或-CO-基团并且衍生自异山梨醇(isosorbide)、异甘露醇(isomannide)、异艾杜醇(isoidide)或其混合物。此外,所述聚亚芳基醚应具有高分子量以及高亲水性。一个动机是提供一种适用于制备膜的新的聚亚芳基醚。具有良好的分离性能和高渗透性的膜旨在特别是用于在食品生产中与水、体液或液体接触。此外,应提供一种在工业上可接受的反应时间内以良好的产率制备所述新的聚亚芳基醚的方法。

[0005] 在下文中,公开了一种聚亚芳基醚共聚物,其包含

[0006] i) 至少一个嵌段,其包含聚合形式的

[0007] A) 异山梨醇、异甘露醇、异艾杜醇或其混合物,和

[0008] B) 至少一种双官能化合物,其包含至少一种二氯二芳基砜或二氯二芳基酮或其混合物,和

[0009] ii) 至少一个嵌段,其包含聚合形式的

[0010] C) 至少一种聚环氧烷。

[0011] 此外,公开了一种制备聚亚芳基醚共聚物的方法,其包括使a) 异山梨醇、异甘露醇、异艾杜醇或其混合物和b) 至少一种包含二氯二芳基砜、二氯二芳基酮或其混合物的双官能化合物与c) 至少一种聚环氧烷反应。还公开了至少一种所述或如此获得的聚亚芳基醚共聚物在制备或用于制备涂层、纤维、薄膜、泡沫、膜或模制品中的用途,以及包含至少一种所述或如此获得的聚亚芳基醚共聚物的纤维或膜。另外,还公开了用于制备包含聚亚芳基醚共聚物的膜的涂料溶液(dope solution)。此外,还公开了包含所述聚亚芳基醚共聚物的纤维和膜。还公开了一种包含至少一种所述膜的制品。另外,还公开了所述膜在食品生产中与水、体液或液体接触的用途。

[0012] 在下文中,“至少一种”通常意指一种或两种或更多种,如三种或四种或五种或更多种,其中更多种可意指多种或不可计数的种类。例如,“至少一种”可以意指一种或两种或

更多种的混合物。如果与化合物结合使用,则“至少一种”在此意义上是指描述一种或两种或更多种其化学组成即化学性质不同的化合物。

[0013] 本领域技术人员应理解,任何聚合物,可以是均聚物或共聚物,本质上通常是其结构如链长、支化度或端基性质不同的聚合物个体的混合物。这个事实通常也称为分布。因此,在下文中,“至少一种”作为聚合物的前缀意指可以涵盖不同类型的聚合物,从而每种类型可以具有上述特定分布。

[0014] 本领域技术人员还应理解,任何聚合物均衍生自单体或低聚物或其混合物,然后,它们以反应的聚合形式包含在聚合物中。

[0015] 当在本文中提及嵌段或聚环氧烷包含环氧烷或四氢呋喃时,在此意义上应理解为所述聚环氧烷包含聚合形式,即开环形式的所述环氧烷或四氢呋喃。

[0016] 在下文中

[0017] 化合物A为异山梨醇、异甘露醇、异艾杜醇或其混合物;

[0018] 化合物B为至少一种双官能化合物,其包含至少一种二氯二芳基砷或二氯二芳基酮或其混合物;

[0019] 化合物C为至少一种聚环氧烷

[0020] 化合物D为至少一种具有两个羟基的化合物,并且不是化合物A或化合物C;

[0021] 化合物E为至少一种三官能或更高官能的化合物;

[0022] 化合物F为至少一种具有一个对聚合物链中包含的反应性基团具有反应性的官能团的化合物

[0023] 起始化合物为聚合之前的化合物A、B、C和如果存在,化合物D和/或化合物E

[0024] 溶剂L为至少一种溶剂

[0025] 本公开内容中有用的合适的聚亚芳基醚共聚物包含至少一个嵌段i),其包含化合物A和化合物B。

[0026] 化合物A

[0027] 化合物A为异山梨醇、异甘露醇、异艾杜醇或其混合物。化合物A是本领域技术人员已知的。异山梨醇、异甘露醇和异艾杜醇属于1,4:3,6-二脱水己糖醇家族,并且具有式I:



[0029] 取决于所需的性质如玻璃化转变温度及其调节(modulation),聚亚芳基醚共聚物在至少一个嵌段i)中可以包含作为化合物A的一种所述二脱水己糖醇或两种或全部三种所述二脱水己糖醇的混合物。因此,例如它可以包含异山梨醇和异甘露醇、异山梨醇和异艾杜醇或异甘露醇和异艾杜醇。可优选仅包含异山梨醇、异甘露醇或异艾杜醇。异山梨醇可为最优选的,例如,因为其是商购可得的,并且其可以赋予聚亚芳基醚共聚物热稳定性。异艾杜

醇在反应容易性方面可具有优势。

[0030] 聚亚芳基醚共聚物可以在至少一个嵌段i)中包含化合物A作为唯一的二元醇。另外,至少一个嵌段i)还可以衍生自至少一种另外的双官能且具有两个羟基的化合物,即不是化合物A或化合物C的二元醇(化合物D),并且其以聚合形式包含在聚亚芳基醚中。至少一个嵌段i)可以衍生自5至100mol%的化合物A,基于起始物质化合物A、C、D和E的总重量计。至少一个嵌段i)可更优选衍生自25至100mol%,最优选50至100mol%的化合物A,基于起始物质化合物A、C、D和E的总重量计。特别地,如果寻求聚亚芳基醚共聚物用于制备在食品生产或医药领域中与水、液体接触的产品,更具体地用于制备所述领域中的中空纤维或膜,可有利的是它在至少一个嵌段i)中包含化合物A作为唯一的二元醇。

[0031] 至少一个嵌段i)包含聚合形式的至少一种双官能化合物,所述双官能化合物包含二氯二芳基砜、二氯二芳基酮或其混合物(化合物B)。

[0032] 化合物B

[0033] 化合物B是已知的,或者如果其不是本身已知的,则可以通过本领域技术人员已知的方法制备。化合物B是双官能化合物。“双官能”意指它具有两个对化合物A、C和如果存在,化合物D和/或E具有反应性的官能团。通常,化合物B不受任何基本限制,条件是它在亲核芳族取代中具有足够的反应性即可。

[0034] 化合物B包含至少一种二氯二芳基砜或二氯二芳基酮或其混合物。另外,化合物B可以包含例如至少一种双官能化合物,该化合物能够制备包含-S-、S=O、-N=N-和/或-CR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>-基团的聚亚芳基醚砜共聚物或聚亚芳基醚酮共聚物。

[0035] 在聚亚芳基醚共聚物是聚亚芳基醚酮共聚物的情况下,化合物B可以是至少一种,例如一种或多种二氯二芳基酮,如1至3种二氯二芳基酮,由此可优选1或2种、特别是1种二氯二芳基酮。化合物B还可以是至少50mol%的至少一种二氯二芳基酮和小于50mol%的至少一种二氯二芳基砜的混合物。例如,化合物B可以是50mol%如60mol%至80mol%或更高,如90mol%的至少一种二氯二芳基酮以及余量为至少一种,例如1至3种二氯二芳基砜的混合物,由此1或2种,特别是一种可为优选的二氯二芳基砜。

[0036] 在聚亚芳基醚共聚物是聚亚芳基醚砜共聚物的情况下,化合物B可以是至少一种,例如一种或多种二氯二芳基砜,如1至3种二氯二芳基砜,从而可优选1或2种、特别是一种二氯二芳基砜。化合物B还可以是至少50mol%的至少一种二氯二芳基砜和小于50mol%的至少一种二氯二芳基酮的混合物。例如,化合物B可以是50mol%如60mol%至80mol%或更高,如90mol%的至少一种二氯二芳基砜以及余量为至少一种,例如1至3种二氯二芳基酮的混合物,从而可优选1或2种、特别是一种二氯二芳基砜。

[0037] 在聚亚芳基醚共聚物是聚亚芳基醚砜共聚物的情况下,合适的化合物B可以尤其是至少一种,从而可优选一种二氯二苯基砜,如4,4'-二氯二苯基砜、4,4'-二氟二苯基砜、4,4'-二溴二苯基砜、双(2-氯苯基)砜、2,2'-二氯二苯基砜、2,2'-二氟二苯基砜,可特别优选4,4'-二氯二苯基砜或4,4'-二氟二苯基砜。如果寻求PESU类型的聚亚芳基醚砜共聚物(见下文),则化合物B可为4,4'-二氯二苯基砜(DCDPS)。

[0038] 聚亚芳基醚共聚物除至少一个嵌段i)之外,还包含至少一个嵌段ii),所述嵌段ii)包含聚合形式的至少一种聚环氧烷(化合物C)。尽管至少一个嵌段ii)可包含聚合形式的两种或更多种聚环氧烷的混合物,但可优选其包含一种聚环氧烷。除化合物C之外,至少

一个嵌段ii)可包含其他成分。至少一个嵌段ii)可以典型地并且可以优选地基本上由聚合形式的化合物C组成。

[0039] 化合物C

[0040] 化合物C通常可为二元醇。化合物C通常可基本上由氧亚烷基单元组成。在下文中,氧亚烷基单元还可称为环氧烷单元。氧亚烷基单元原则上以已知的方式为通式 $-R^1-O-$ 的单元。在该式中, $R^1$ 是二价脂族烃基,其还可以任选地具有至少一个其他取代基。在基团 $R^1$ 上,所述至少一个取代基可以特别地包含一个或多个含O基团,如一个或多个OH基团。化合物C当然还可包含两个或更多个不同的氧亚烷基单元。

[0041] 氧亚烷基单元特别地可为 $-(CH_2)_2-O-$ 、 $-(CH_2)_3-O-$ 、 $-(CH_2)_4-O-$ 、 $-CH_2-CH(R^2)-O-$ 、 $-CH_2-CHOR^3-CH_2-O-$ ,其中 $R^2$ 是烷基,尤其是C1至C24烷基;或芳基,尤其是苯基;并且其中 $R^3$ 是选自氢或C1至C24烷基的基团。

[0042] 化合物C还可包含其他结构单元,例如酯基、碳酸酯基或氨基。它们可另外包含在聚环氧烷的聚合开始时使用的一种或多种起始剂分子,或其片段。实例包含端基 $R^2-O-$ ,其中 $R^2$ 如上所定义。

[0043] 可优选化合物C包含环氧乙烷单元 $-(CH_2)_2-O-$ 和/或环氧丙烷单元 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 作为主要成分,而高级环氧烷单元,即具有大于3个碳原子,特别是大于4个碳原子的那些仅以少量存在,以便调节性能。化合物C可为包含环氧乙烷和环氧丙烷单元的无规共聚物、梯度共聚物、交替或嵌段共聚物。高级环氧烷单元的量通常不超过10重量%,优选不超过5重量%,基于化合物C的分子量(Mn)计。可优选化合物C包含至少50重量%的环氧乙烷单元,基于化合物C的分子量(Mn)计,优选至少75重量%且更优选至少90重量%的环氧乙烷单元,基于化合物C的分子量(Mn)计。可非常特别优选化合物C为纯的聚环氧乙烷。

[0044] 化合物C可以原则上已知的方式获得或使用原则上已知的方法,例如通过聚合至少一种具有至少3个碳原子的环氧烷和/或环状醚以及任选地至少一种其他组分而获得。它们可以另外通过缩聚至少一种二元醇和/或多元醇、合适的起始剂以及任选地至少一种其他单体组分来制备。

[0045] 至少一种合适的环氧烷的实例包括环氧乙烷和环氧丙烷、1-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、2-甲基-1,2-环氧丙烷(环氧异丁烷)、1-环氧戊烷、2,3-环氧戊烷、2-甲基-1,2-环氧丁烷、3-甲基-1,2-环氧丁烷、2,3-环氧己烷、3,4-环氧己烷、2-甲基-1,2-环氧戊烷、2-乙基-1,2-环氧丁烷、3-甲基-1,2-环氧戊烷、环氧癸烷、4-甲基-1,2-环氧戊烷、氧化苯乙烯或由工业上可得到的提余液流(raffinate stream)的氧化物混合物形成。至少一种环状醚的实例包括四氢呋喃。技术人员分别根据化合物C以及由其获得的嵌段ii)和聚亚芳基醚共聚物的所需性能适当选择单体和其他组分。因此,化合物C的所需性能之一通常是其亲水性。

[0046] 化合物C还可为支链的或星形的。这种化合物C可以通过使用至少一种具有至少3个臂(arm)的起始剂分子来获得。合适的起始剂的实例包括丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇或乙二胺。

[0047] 化合物C可为具有低数均值的环氧烷单元的聚环氧烷。取决于所需性能,环氧烷单元的数均值还可为高的。可优选聚环氧烷的数均重量为200至20 000g/mol。聚环氧烷的数均分子量可以通过使用氢氧化钾溶液的电位滴定法来测定。

[0048] 聚亚芳基醚共聚物可以任选地包含化合物D,所述化合物D是至少一种具有两个羟

基的化合物,其不是化合物A或化合物C。

[0049] 化合物D

[0050] 化合物D可为不是聚环氧烷的脂族化合物,或者其可以为芳族化合物。通常,化合物D可优选为芳族化合物。例如,它可为二羟基亚芳基砜或二羟基亚芳基酮。以下化合物是可优选的化合物D的实例:

[0051] -二羟基苯,尤其是对苯二酚和间苯二酚;

[0052] -二羟基萘,尤其是1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,7-二羟基萘,以及2,7-二羟基萘;

[0053] -二羟基联苯,尤其是4,4'-联苯酚和2,2'-联苯酚;

[0054] -双苯基醚,尤其是双(4-羟基苯基)醚和双(2-羟基苯基)醚;

[0055] -双苯基丙烷,尤其是2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷和2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷;

[0056] -双苯基甲烷,尤其是双(4-羟基苯基)甲烷;

[0057] -双苯基砜,尤其是双(4-羟基苯基)砜;

[0058] -双苯基硫醚,尤其是双(4-羟基苯基)硫醚;

[0059] -双苯基酮,尤其是双(4-羟基苯基)酮;

[0060] -双苯基六氟丙烷,尤其是2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)六氟丙烷;和

[0061] -双苯基苄,尤其是9,9-双(4-羟基苯基)苄。

[0062] 化合物D可优选为对苯二酚、间苯二酚、二羟基萘,尤其是2,7-二羟基萘、4,4'-联苯酚或其混合物。在某些方面,可有利的是化合物D为二羟基二苯基砜。

[0063] 尽管作为化合物D,在聚亚芳基醚共聚物中可以包含两种或更多种二元醇的混合物,但是可优选仅包含一种,其可最优选为对苯二酚或4,4'-联苯酚。

[0064] 聚亚芳基醚共聚物可包含至少一种三官能或更高官能的化合物(化合物E)。

[0065] 化合物E

[0066] 包含在聚亚芳基醚共聚物中的至少一种三官能或更高官能的化合物(化合物E)本身是已知的,或者如果不是本身已知的,则可以通过本领域技术人员已知的方法来制备。化合物E可产生支链的聚亚芳基醚共聚物。因此,它可为支化剂。尽管所公开的聚亚芳基醚共聚物可为支链的,但是它通常不是交联的。如果它是交联的,则大部分以较小的程度或非常小的程度交联。化合物E可为单体或低聚物。化合物E具有三个或更多个官能团。官能团的数量及其性质和化合物E的量可影响聚亚芳基醚共聚物的支化。通常优选至少一种化合物E具有3至6个这样的官能团。如果旨在获得更少支化的聚亚芳基醚共聚物,则更优选化合物E可具有3或4个官能团。如果需要较小的支化,则特别有利的是至少一种化合物E可为三官能化合物。借助于官能团并且取决于它们的性质,至少一种三官能或更高官能的化合物可以与化合物A、B、C以及如果存在,化合物D反应。

[0067] 典型的合适的官能团是羟基,并且其在聚亚芳基醚共聚物的制备条件下能够被取代。如果期望通过官能团的不同反应性来控制支化,则这可以是有利的。化合物E的所有官能团还可以是相同的。它们可以显示相同的反应性,但是根据化合物E的化学组成,所述官能团在聚合反应期间的反应性仍然可以是不同的。可优选羟基和/或氯。可最优选具有3至6个、特别是3或4个羟基和/或氯的化合物E。可非常优选化合物E具有三个羟基,因此它是三

元醇。

[0068] 化合物E可为芳族化合物。如果聚亚芳基醚共聚物旨在用于制备耐高温和/或可灭菌的涂层、薄膜、纤维、泡沫、膜或模制品,则可优选芳族化合物。

[0069] 作为含有三个或大于三个羟基的芳族化合物类型的化合物E,可以提及的是:间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基-5-苯基)-庚烯-2(三聚异丙烯基苯酚)、4,6-二甲基-2,4,6-(4-羟基苯基)-庚烷(氢化三聚异丙烯基苯酚)、1,3,5-三-(4-羟基苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羟基苯基)-乙烷、1,1,1-三-(4-羟基苯基)-丙烷、四-(4-羟基苯基)-甲烷、1,4-双-(4',4''-二羟基三苯基)-甲基]-苯和2,2-双-[4,4'-双-(4-羟基苯基)-环己基]-丙烷。还可合适的为可以通过具有未取代的邻位的对烷基取代的单酚与甲醛或产生甲醛的化合物的反应制得的三价或大于三价的酚,例如来自对甲酚和甲醛的三酚——2,6-双-(2'-羟基-5'-甲基苄基)-4-甲基苯酚。合适的芳族化合物的其他实例包括2,6-双-(2'-羟基-5'-异丙基-1-苄基)-4-异丙烯基1-苯酚和双-羟基-3-(2'-羟基-5'-甲基苄基-5-甲基苯基]-甲烷。

[0070] 从作为芳族化合物、其在聚亚芳基醚共聚物的制备条件下易于反应和工业可利用性的方面而言,1,1,1-三羟基苯基乙烷(THPE)可以是特别受关注的。THPE可以促进化合物A和化合物B之间的聚合反应的进展,因此可以是非常有利的。此外,在健康安全方面很重要的领域例如食品工业或医学领域中用于与水或液体接触的聚亚芳基醚共聚物中,可有利地使用THPE。

[0071] 为了改变支化质量,在聚亚芳基醚共聚物中可以包含不同的三官能或更高官能的化合物的混合物。因此,可以包含例如2至5种,如2至4种三官能或更高官能的化合物。可以优选包含2或3种三官能或更高官能的化合物。从工业生产的复杂性的方面而言,可分别更优选包含两种三官能或更高官能的化合物,特别是仅一种三官能或更高官能的化合物。

[0072] 化合物E的量可以变化。如果其含量太少,则总体上聚亚芳基醚共聚物的分子量保持在对于某些应用而言可能太低的范围内。另外,分子量积累会发生得不够快以进行有效的工业生产。太高的量可导致形成凝胶状的聚亚芳基醚共聚物。从聚亚芳基醚共聚物的应用范围的方面而言,这可也是不期望的。因此,如果存在化合物E,则聚亚芳基醚共聚物在至少一个嵌段i)中通常有利地包含0.5至5mol%的化合物E,如0.5mol%、1mol%、1.5mol%、2mol%、2.5mol%、3mol%、3.5mol%、4mol%、4.5mol%或5mol%的化合物E,基于聚亚芳基醚共聚物中包含的化合物A、C、D和E的总量计。因此,可优选其包含0.5至4mol%的化合物E,基于化合物A、C、D和E的总量计。最优选其可包含0.1至3mol%的化合物E,基于聚亚芳基醚共聚物中包含的化合物A、C、D和E的总量计。

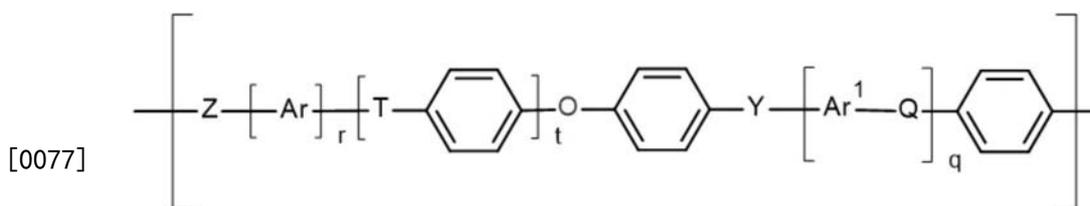
[0073] 聚亚芳基醚共聚物

[0074] 聚亚芳基醚共聚物是聚亚芳基醚酮共聚物或聚亚芳基醚砜共聚物。通常,聚亚芳基醚酮共聚物在至少一个嵌段i)中包含连接亚芳基的-O-和-CO-基团。聚亚芳基醚酮共聚物在至少一个嵌段i)中可以仅包含-O-和-CO-基团。其还可包含连接亚芳基的其他基团。此类连接亚芳基的其他基团的实例为-S-、-NN-或亚烷基。因此,包含一定量、优选少量的-SO<sub>2</sub>-基团或一定量、优选少量的-SO<sub>2</sub>-基团和至少一个其他基团的聚亚芳基醚酮共聚物涵盖在本公开内容中。在这种情况下,至少一个嵌段i)包含在至少一个嵌段i)中存在的小于50mol%的理论上可能的-CO-基团被-SO<sub>2</sub>-基团替代。通常,在至少一个嵌段i)中存在的不大于约30至40mol%的理论上可能的-CO-基团被-SO<sub>2</sub>-基团替代。如果存在于至少一个嵌段

i) 中,则通常在至少一个嵌段i)中存在的1mol%或更多、优选为5mol%或更多的理论上可能的-CO-基团可被-SO<sub>2</sub>-基团替代。因此,例如在聚亚芳基醚酮共聚物中在至少一个嵌段i)中存在的1至20mol%的理论上的-CO-基团可被-SO<sub>2</sub>-基团替代。

[0075] 同样,聚亚芳基醚砜共聚物可以在至少一个嵌段i)中仅包含连接亚芳基的-O-和-SO<sub>2</sub>-基团。其还可包含连接亚芳基的其他基团。作为其实例,可提及基团如-S-、-NN-或亚烷基。因此,在至少一个嵌段i)中包含一定量的-CO-基团或一定量的-SO<sub>2</sub>-基团和至少一个其他基团的聚亚芳基醚砜共聚物涵盖在本公开内容中。在这种情况下,在至少一个嵌段i)中存在的小于50mol%的理论上的-SO<sub>2</sub>-基团被-CO-基团替代。通常,在至少一个嵌段i)中存在的不大于约30至40%的理论上的-SO<sub>2</sub>-基团被-CO-基团替代。如果存在于至少一个嵌段i)中,则通常在聚亚芳基醚砜中存在的1mol%或更多、优选为5mol%或更多的理论上可能的-SO<sub>2</sub>-基团可被-CO-基团替代。因此,例如在聚亚芳基醚砜中在至少一个嵌段i)中存在的1至20mol%的理论上的-SO<sub>2</sub>-基团可被-CO-基团替代。

[0076] 可优选的是,聚亚芳基醚共聚物在至少一个嵌段i)中包含至少一个通式I的单元(单元U1)



(I),

[0078] 其中符号t、q、Q、T、Y、Ar和Ar<sup>1</sup>的定义如下:

[0079] r: 0或1

[0080] t、q: 彼此独立地为0或1或2或3,

[0081] Q、T、Y: 在每种情况下彼此独立地为化学键或选自-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、S=O、C=O、-N=N-以及-CR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>-的基团,其中R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>在每种情况下彼此独立地为氢原子或C1至C12-烷基、C1至C12-烷氧基、C3至C12-环烷基或C6至C18-芳基,并且其中Q、T和Y中的至少一个为-SO<sub>2</sub>-或-CO-,

[0082] Z: 为衍生自ISOSO、ISOMA或ISOID的基团

[0083] Ar和Ar<sup>1</sup>: 彼此独立地为具有6至18个碳原子的亚芳基。

[0084] 在上述前提下,如果Q、T或Y是化学键,则这意味着左侧的相邻基团和右侧的相邻基团通过化学键彼此直接相连而存在。

[0085] 然而,可优选的是,在式I中,Q、T和Y彼此独立地选自-O-和-SO<sub>2</sub>-,条件是Q、T和Y中的至少一个是-SO<sub>2</sub>-。

[0086] 如果Q、T或Y为-CR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>-,则R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>在每种情况下彼此独立地为氢原子或C1至C12-烷基、C1至C12-烷氧基或C6至C18-芳基。

[0087] 可优选的是,C1至C12-烷基包括具有1至12个碳原子的直链和支链的饱和烷基。特别是可提及以下部分:C1至C6-烷基部分,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、2-甲基戊基或3-甲基戊基,以及更长链部分,例如直链的庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、

月桂基, 以及其单支化或多支化的类似物。

[0088] 可以在上述C1至C12-烷氧基中使用的烷基部分是例如上文定义的具有1至12个碳原子的烷基部分。

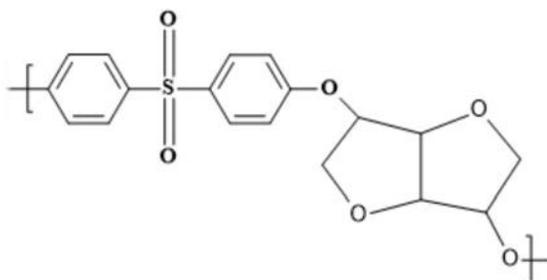
[0089] C3-C12-环烷基可以特别地包含C3至C8环烷基, 例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环丙基甲基、环丙基乙基、环丙基丙基、环丁基甲基、环丁基乙基、环戊基乙基、环戊基丙基、环戊基-丁基、环戊基戊基、环戊基己基、环己基甲基、环己基二甲基, 以及环己基三甲基。

[0090] Ar和Ar<sup>1</sup>彼此独立地为双官能的C6至C18-亚芳基。从上文或下文各描述的起始材料开始, Ar可优选衍生自非常易于进行亲电攻击的富电子芳族物质, 从而其可为对苯二酚、间苯二酚、二羟基萘, 特别地, 其可为2,7-二羟基萘或4,4'-联苯酚。Ar<sup>1</sup>可优选为未取代的双官能的C6-或C12-亚芳基。

[0091] 可特别优选的是, 双官能的C6至C18-亚芳基基团Ar和Ar<sup>1</sup>是亚苯基, 并且彼此独立地例如是1,2-亚苯基、1,3-亚苯基和1,4-亚苯基; 以及亚萘基, 例如1,6-亚萘基、1,7-亚萘基、2,6-亚萘基或2,7-亚萘基; 或衍生自蒽、菲或并四苯的双官能亚芳基。

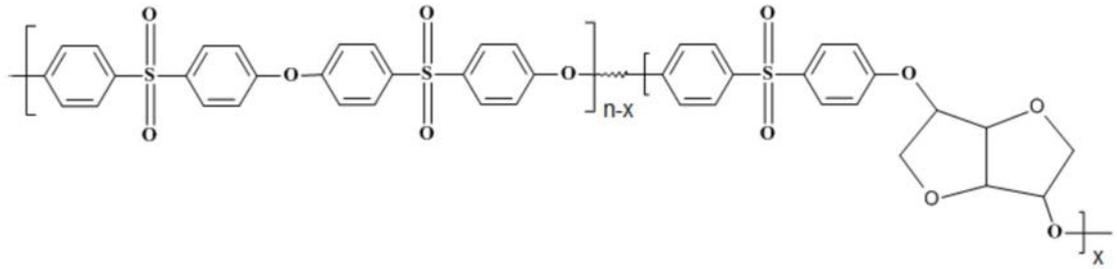
[0092] 可优选的是, Ar和Ar<sup>1</sup>彼此独立地是1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、亚萘基, 特别是2,7-二羟基亚萘基或4,4'-亚联苯基。

[0093] 可优选的是, 聚亚芳基醚共聚物在至少一个嵌段i) 中包含以下式Ia至Id的重复单元U1中的至少一个:



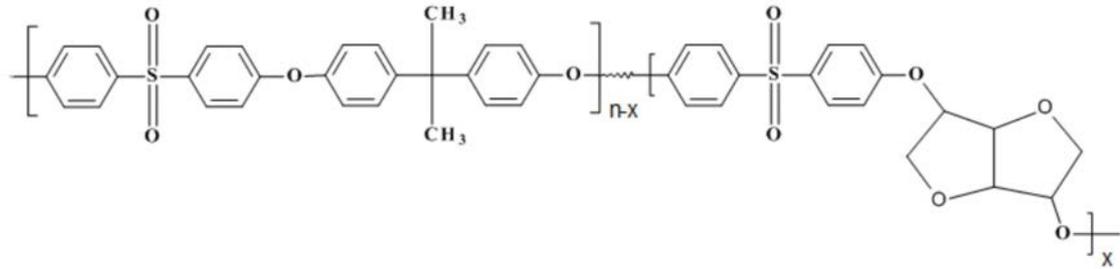
[0094]

(Ia)

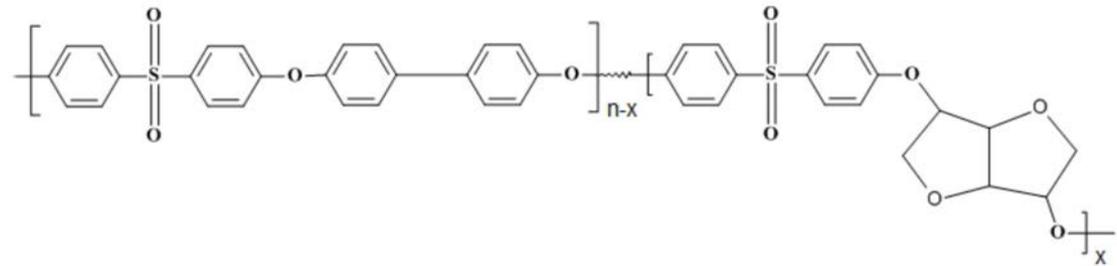


(Ib)

[0095]



(Ic)



(Id)

[0096] 其中 $x$ 为0.05至1, $n$ 为1。单元U1可以统计方式包含在嵌段i)中。

[0097] 聚亚芳基醚共聚物可特别优选在至少一个嵌段i)中具有重复单元U1,其中Ar是1,4-亚苯基, $t$ 是1, $q$ 是0,T和Y是 $\text{SO}_2$ 。这种聚亚芳基醚共聚物可以称为聚醚砜(PESU)型聚亚芳基醚(分别为式Ia或Ib)。

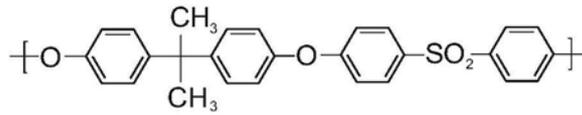
[0098] 聚亚芳基醚共聚物可特别优选在至少一个嵌段i)中具有重复单元U1,其中Ar是1,4-亚苯基, $t$ 是1, $q$ 是0,T是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,且Y是 $\text{SO}_2$ 。这种聚亚芳基醚共聚物可以称为聚砜(PSU)型聚亚芳基醚(式Ic)。

[0099] 聚亚芳基醚共聚物可特别优选在至少一个嵌段i)中具有重复单元U1,其中Ar是1,4-亚苯基, $t$ 是1, $q$ 是0,T是化学键,且Y是 $\text{SO}_2$ 。这种聚亚芳基醚共聚物可以称为聚苯砜(PPSU)型聚亚芳基醚(式Id)。

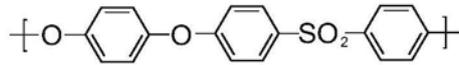
[0100] 针对本公开内容的目的,缩写如PPSU、PESU和PSU符合DIN EN ISO 1043-1:2001。

[0101] 任选地,聚亚芳基醚共聚物可以在至少一个嵌段i)中包含至少一个另外的重复单元U2。任选地,聚亚芳基醚共聚物还可以包含至少一个由至少一个重复单元U2组成的另外的嵌段iii)。所述至少一个重复单元U2可以优选为下式IIa至IIo:

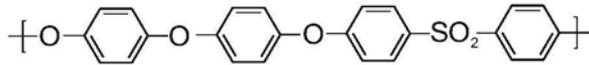
[0102]



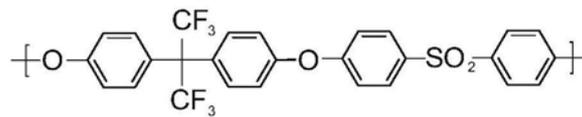
IIa



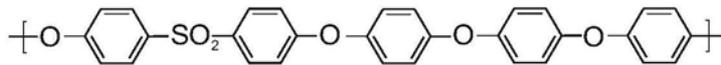
IIb



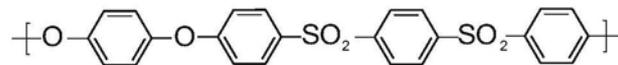
IIc



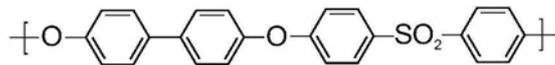
IId



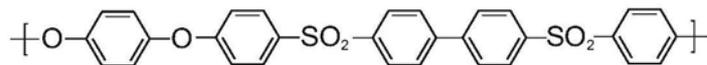
IIe



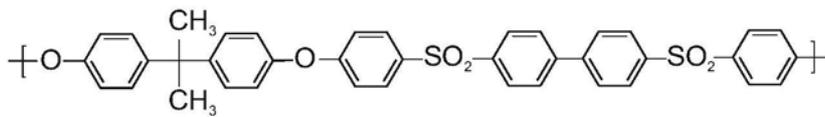
IIf



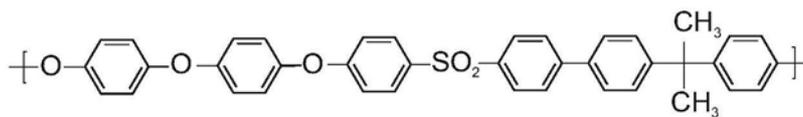
IIg



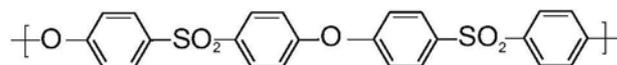
IIh



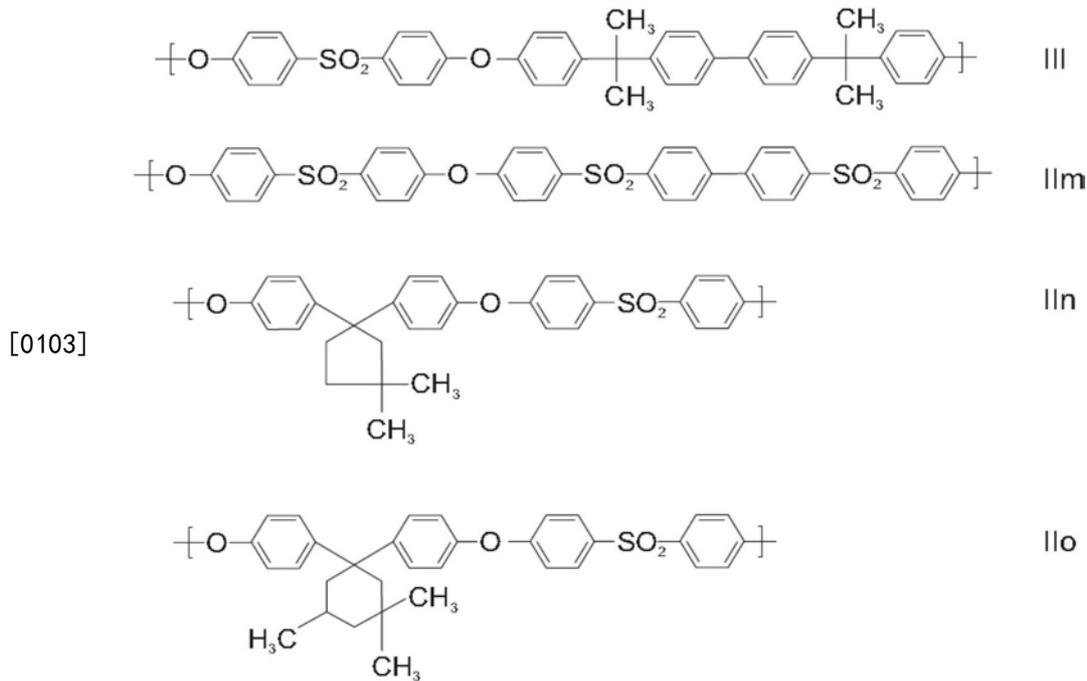
III



IIj



IIIk



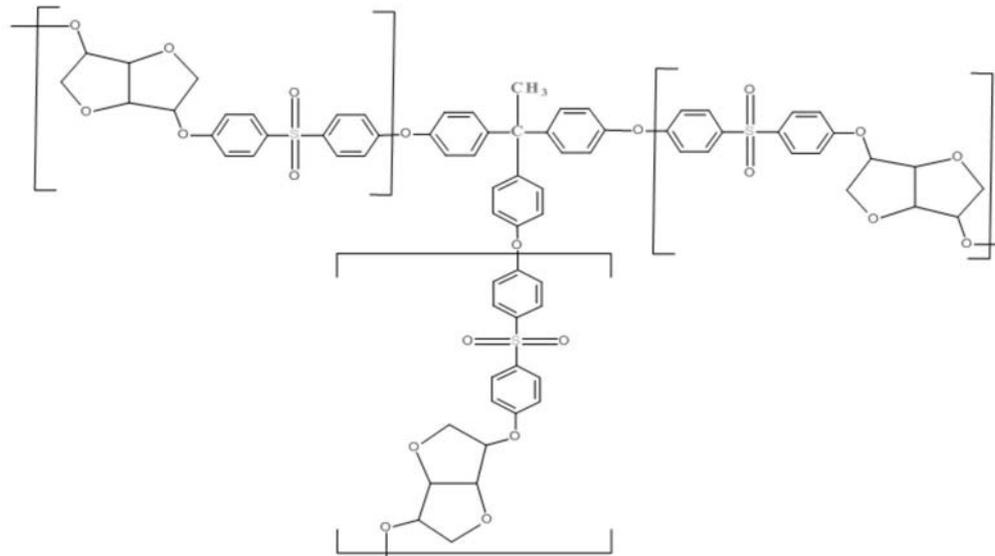
[0104] 可特别优选的通式II的单元U2是单元IIa、IIg和/或IIk。单元U2可以统计方式包含在嵌段i)中。

[0105] 优选至少一个嵌段i)的平均分子量 $M_n$ (数均)可为2000至70000g/mol,尤其优选5000至40000g/mol,且特别优选7000至30000g/mol。至少一个嵌段i)的平均分子量可以通过形成至少一个嵌段i)的单体的比率来控制 and 计算,如H.G.Elias在“An Introduction to Polymer Science”VCH Weinheim,1997,第125页中所述。

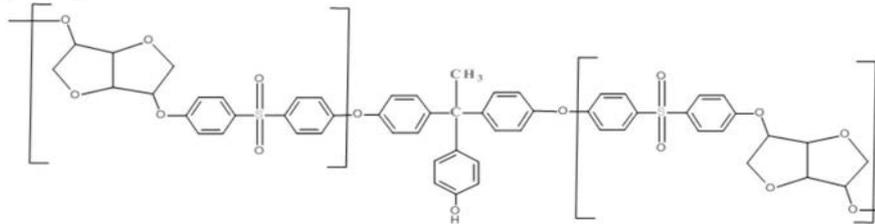
[0106] 包含化合物E的聚亚芳基醚共聚物包含至少一个单元U3。其可以——并且这可以是优选的——衍生自单元U1和化合物E。

[0107] 本领域技术人员应当理解,至少一个单元U3以其任意可能的组合在结构上与如上所述的单元U1以及如上所述的化合物E结合。

[0108] 因此,例如对于PESU型聚亚芳基醚共聚物,包含重复单元U3的聚亚芳基醚共聚物的分子结构可以示例性表示为在至少一个嵌段i)中包含式VIa和/或VIb的单元:



[0109]

**(VIa)****(VIb)**

[0110] 本领域技术人员应当理解,至少一个单元U1和至少一个单元U3的摩尔比取决于化合物E的量。单元U3可以统计方式包含在嵌段i)中。

[0111] 包含在聚亚芳基醚共聚物中的所有至少一个嵌段ii)可以由聚合形式的一种环氧乙烷的均聚物、优选聚环氧乙烷组成。

[0112] 全部或多个至少一个嵌段ii)还可以由聚合形式的化合物C组成,化合物C是包含环氧乙烷嵌段和至少一个环氧丙烷、环氧丁烷或四氢呋喃嵌段的嵌段共聚物。

[0113] 全部的至少一个嵌段ii)均可以在一侧用烷基或芳基封端,得到具有通用结构X-PAO或PAO-X-PAO的聚亚芳基醚共聚物,其中X表示嵌段i),并且PAO表示嵌段ii)。

[0114] 嵌段ii)可以在两个末端位置均带有OH基团,使得聚亚芳基醚共聚物可以在一个聚合物分子中包含多个嵌段ii)。

[0115] 可优选的是,至少一个嵌段ii)在末端位置包含聚环氧乙烷(PEO)嵌段,而不同于环氧乙烷的聚环氧烷嵌段,例如聚环氧丙烷(PPO)、聚环氧丁烷(PBO)和聚THF(pTHF)优选包含在中心位置。可优选的是至少一个,进而可优选的是,所有的嵌段ii)具有结构PEO-PPO-PEO、PEO-PBO-PEO或PEO-pTHF-PEO。

[0116] 至少一个嵌段ii)的链长可以在宽范围内变化,并且通常取决于聚亚芳基醚共聚物的亲水性与化合物C在缩聚反应中的反应性之间的平衡。

[0117] 至少一个嵌段ii)可以例如包含数均值为1.1至500个的环氧烷单元。可优选的是,至少一个嵌段ii)包含2至300个,更优选3至150个,甚至更优选5至100个,且特别优选10至80个环氧烷单元。

[0118] 聚亚芳基醚共聚物可例如优选包含至少一个通式(III)、(IV)或(V)的嵌段ii)或其混合物,其中混合物可以不是优选的:

[0119]  $R-(OCH_2-CH_2)_k-(OCH_2-CH_2-CH_2-CH_2)_m-(OCH_2-CH_2)_z-O-$  (III),

[0120]  $R-(OCH_2-CH_2)_k-(OCH_2-CH(CH_3))_m-(OCH_2-CH_2)_z-O-$  (IV),

[0121]  $R-(OCH_2-CH_2)_k-(OCH_2-CH(CH_2CH_3))_m-(OCH_2-CH_2)_z-O-$  (V),

[0122] 其中

[0123] R表示氢或脂族或芳族残基或化学键,

[0124] 其中在嵌段共聚物中存在的相应的式III、IV或V的且带有相同残基R的所有嵌段ii)中,k和z的数均值独立地为1.1至40;

[0125] 并且其中在聚亚芳基醚共聚物中存在的相应的式III、IV或V的且带有相同残基R的所有嵌段ii)中,m的数均值为10至500。

[0126] 可优选的是,在聚亚芳基醚共聚物中存在的全部至少一个嵌段ii)中,k和z的数均值相同或相差不大于0.5,或甚至更优选不大于0.1。

[0127] 聚亚芳基醚共聚物的端基的性质没有特别限制。通常,其可取决于是否需要反应性或非反应性端基作为端基。如果旨在使聚亚芳基醚共聚物与至少一种其他单体或聚合物聚合以产生共聚物,如嵌段共聚物或聚合物网络,则反应性端基可以例如是优选的。可能的端基是酚OH端基或酚酸酯基端基、酚烷氧基端基(其中可优选 $-OCH_3$ 端基)、氨基端基(其中可优选 $-NH_2$ ),或氯端基。端基还可为酚酸酐端基。端基可为一种类型或可以彼此不同。通常,可优选端基为 $C1-$ 、 $OH-$ 和/或 $-OCH_3$ 。惰性端基通常可以通过封端反应性端基来获得。在聚亚芳基醚共聚物旨在用于通过溶液的制备方法如溶液纺丝或溶液浇铸可获得的应用的情况下,可不需要进行封端。未封端的聚亚芳基醚共聚物可特别地与膜制备结合使用。在这种情况下,具有 $C1$ 和/或 $OH$ 端基的聚亚芳基醚共聚物可以是有利的。

[0128] 聚亚芳基醚共聚物的相对粘度可优选为0.20至1.30d1/g,尤其是0.30至0.95。根据聚亚芳基醚共聚物的溶解度,相对粘度可以分别在20°C或25°C下在1重量%的N-甲基吡咯烷酮溶液、苯酚和二氯苯的混合物中或在96%的硫酸中测量。

[0129] 聚亚芳基醚共聚物的平均分子量 $M_n$ (数均)可优选为2000至75000g/mol,尤其是5000至45000g/mol,其通过GPC测定。

[0130] 聚亚芳基醚共聚物的重均摩尔质量 $M_w$ 可优选为10000至200000g/mol,特别地其可为15000至150000g/mol,且其可特别优选为18000至100000g/mol,通过凝胶渗透色谱法如下测定:在作为溶剂的二甲基乙酰胺中,相对于作为标准品的窄分布的聚甲基丙烯酸甲酯(校准在800至1820000g/mol),使用4根色谱柱(预色谱柱、基于聚酯共聚物的3根分离柱),在80°C下进行操作。流速设置为1ml/分钟,进样体积为100 $\mu$ l。使用RI-检测器进行检测。

[0131] 所公开的聚亚芳基醚共聚物可以有利地通过以下方法进行制备,所述方法包括使以下化合物反应:

[0132] a) 异山梨醇、异甘露醇、异艾杜醇或其混合物(化合物A),和

[0133] b) 至少一种双官能化合物,其包括二氯二芳基砜、二氯二芳基酮或其混合物(化合物B),

[0134] 与

[0135] c) 至少一种聚环氧烷(化合物C)。

[0136] 所公开的方法还可以包括使化合物A、B和D与化合物C反应。所述方法还可包括使化合物A、B和E与化合物C反应。此外,所述方法还可包括使化合物A、B、D和E与化合物C反应。最优选包括使化合物A和B与C反应的方法,或包括使化合物A、B和E与化合物C反应的方法。

[0137] 通常,将单体化合物A、B和如果存在,D和/或E用作起始化合物,这意味着反应通常不从化合物A、B和如果存在,D和/或E的预聚物开始。在方法中,化合物C用作低聚或聚合的起始化合物。

[0138] 起始化合物进行缩聚反应以得到聚亚芳基醚共聚物,其通常可在至少催化量的碱的存在下进行。其可在不存在溶剂L的情况下进行,或可以优选在溶剂L的存在下进行。形成反应混合物。反应混合物的组分通常同时进行反应。各个组分可以在上游步骤中混合,并随后进行反应。还可以将各个组分进料到反应器中,在其中将这些组分混合,然后进行反应。优选反应可以一步进行。这意味着带有OH基团的化合物A和如果存在,化合物D以及化合物B和如果存在,E的去质子化以及它们与化合物C的缩合反应在单一的反应阶段中进行,而无需分离中间体产物。

[0139] 同时控制端基的聚亚芳基醚的制备通常是本领域技术人员已知的,并且在下文中更详细地描述。对于聚亚芳基醚共聚物,例如可以通过在聚合之前控制化合物A、B、C以及如果存在,D和/或E(即作为起始化合物)的官能团的量来实现。所使用的起始化合物的比率原则上源自缩聚反应的化学计量,该缩合反应随着理论上消除卤化氢如氯化氢而进行,并且由本领域技术人员以已知方式确定。

[0140] 通常优选的是,控制或调节彼此呈反应性的起始化合物的官能团的摩尔比。因此,根据多种因素如端基的控制或反应速率和分子量的控制,氯和对氯具有反应性的官能团——如在许多情况下为羟基——的摩尔比可以变化。其可为等摩尔的。或者,氯的摩尔比可以高于对氯具有反应性的官能团——如在许多情况下为羟基——的摩尔比,或反之亦然。因此,例如可以使用所定义的起始化合物A和C与化合物B的化学计量比的偏移来调节聚亚芳基醚共聚物的分子量,所述聚亚芳基醚共聚物是包含酚酸酯端基的聚亚芳基醚共聚物。通常,摩尔比不大于约3:1至约1:3,如约2:1至约1:2。为了获得更高的分子量,摩尔比大多更接近于相等的分子比。

[0141] 如上所述,化合物E和D可以具有对氯具有反应性的官能团。化合物E还可以具有氯官能团。同样,化合物B具有两个氯或可以具有一个氯和一个对氯具有反应性的基团。因此,必须相应地选择起始化合物的比率以及其中那些官能团的比率。

[0142] 例如,为了增加酚OH端基的数量,优选过量的OH端基。可以优选地的是,通过可控地建立过量的具有羟基官能团的起始化合物来调节氯端基与酚OH端基的比率。在这种情况下,以摩尔计,OH基团与氯基团的比率可为1.005至1.2,尤其是1.01至1.15,最优选1.02至1.1。

[0143] 在寻求更稳定的端基的情况下,可以优选增加氯端基的数量,特别是苯基氯的数量,从而优选过量的氯端基。在一个优选的实施方案中,通过可控地建立过量的含氯化合物来调节官能团和基团(如在许多情况下优选的羟基)与氯端基的比率。优选地,在这种情况下,以摩尔计,氯与OH基的比率可以为1.005至1.2,尤其是1.01至1.15,最优选1.02至1.1。

[0144] 优选地,缩聚中的转化率至少为0.95,这确保了足够高的分子量。

[0145] 原则上,方法可以在不存在溶剂的情况下进行。特别地,如果旨在获得非常浅色的

聚亚芳基醚共聚物,则方法可在大部分情况下更有利地在至少一种溶剂(溶剂L)的存在下进行。

[0146] 在本发明的上下文中,可优选的溶剂L为有机的、尤其是非质子极性溶剂。合适的溶剂L还可具有80至320℃、尤其是100至280℃、优选150至250℃的沸点。合适的非质子极性溶剂是例如高沸点的醚、酯、酮、不对称卤代烃、苯甲醚、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、环丁砜、二甲基乙酰胺(DMAC)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或N-乙基-2-吡咯烷酮(NEP)或其任意组合。为了提高溶解度,溶剂L可以例如是2至3种溶剂的混合物。在大多数情况下,使用两种或更多种、优选仅一种溶剂就足够了。

[0147] 溶剂L尤其可为DMAC、NMP或NEP或其任意混合物。

[0148] 优选地,方法包括使化合物A、B、C以及如果存在,D和/或E在至少一种所述非质子极性溶剂中进行反应,例如在DMAC、NMP或NEP或其任意混合物中进行反应,其中特别是可优选N-甲基-2-吡咯烷酮。因此,可优选由起始化合物A、B、C以及如果存在,D和/或E的混合物开始进行。为了改造在聚亚芳基醚共聚物中的嵌段的形成,当然还可以在反应期间的不同时间加入特定的化合物A、B、C以及如果存在,D和/或E。特别地,可优选的是从一种化合物A、一种化合物B和一种化合物C的混合物开始,或以一种化合物A、一种化合物B、一种化合物C和一种化合物E的混合物开始,在至少一种非质子极性溶剂中,例如在DMAC、NMP或NEP或其任意混合物中进行,其中NMP可以是尤其优选的。

[0149] 为了分离在反应期间释放的水,可以使用形成共沸物的共溶剂,例如甲苯或氯苯。通常,可以优选不使用这种形成共沸物的共溶剂。通常可优选在加热过程中分离水以及溶剂L。溶剂L的损失可以通过例如以大量的溶剂L开始或在反应期间加入溶剂L来弥补。控制反应期间的粘度增加还可为控制聚亚芳基醚共聚物的分子量的手段。

[0150] 所公开的方法通常可以包括使化合物A、B、C以及如果存在,D和/或E在至少一种碱的存在下反应。本领域技术人员应知晓,官能团如OH基团,例如酚OH基团优选在至少一种碱的存在下反应,以便增加对化合物B的氯取代基的反应性。

[0151] 所述至少一种碱通常可为氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐。因此,它可为至少一种氢氧化物和至少一种碳酸盐的混合物,或者是至少一种碳酸盐与至少一种碳酸氢盐的混合物。因此,可以优选至少一种无水碱金属碳酸盐。例如,还可以使用不同的氢氧化物或不同的碳酸盐或不同的碳酸氢盐的混合物。可优选使用一种碱。可优选一种碱是一种碱金属碳酸盐。特别地,可以优选碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙或其混合物,可非常特别优选使用碳酸钾作为碱。从反应速率方面而言,并且如果特别是旨在获得非常浅色的聚亚芳基醚共聚物,则碳酸钾的体积加权平均粒径小于100微米,例如5至80 $\mu\text{m}$ ,优选10至60 $\mu\text{m}$ ,例如20 $\mu\text{m}$ 、25 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$ 、35 $\mu\text{m}$ 、40 $\mu\text{m}$ 、45 $\mu\text{m}$ 、50 $\mu\text{m}$ 或55 $\mu\text{m}$ 或者在5至100 $\mu\text{m}$ 之间的任意不均匀 $\mu\text{m}$ 尺寸,其使用Malvern Mastersizer 2000仪器以固体在氯苯/环丁砜60/40中的悬浮液进行测定。

[0152] 可特别优选的组合是DMAC、NMP或NEP或其任意混合物作为溶剂且碳酸钾作为碱,尤其是尺寸小于100 $\mu\text{m}$ 的碳酸钾。可特别优选的一种组合是NMP作为溶剂且碳酸钾作为碱,尤其是尺寸小于100 $\mu\text{m}$ ,例如5至80 $\mu\text{m}$ ,优选10至60 $\mu\text{m}$ ,例如20 $\mu\text{m}$ 、25 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$ 、35 $\mu\text{m}$ 、40 $\mu\text{m}$ 、45 $\mu\text{m}$ 、50 $\mu\text{m}$ 或55 $\mu\text{m}$ 或在5至100 $\mu\text{m}$ 之间的任何不均匀 $\mu\text{m}$ 尺寸的碳酸钾,如上所述进行测定。

[0153] 化合物A、B、C以及如果存在,D和/或E的反应可以在这样的温度下进行:反应以可接受的速率进行,并且以可接受的品质如具有所需的分子量和分子量分布获得聚亚芳基醚

共聚物。通常,方法可以在80至250℃、优选100至220℃的温度下进行。当方法在溶剂L的存在下以及在环境压力下进行,温度上限通常由溶剂L的沸点确定。特别地,当方法在不存在溶剂的情况下进行时,反应物的稳定性可以是限制反应温度的因素。

[0154] 尽管本领域技术人员可以使反应温度和时间适应于待制备的特定聚亚芳基醚共聚物,但是180至205℃的反应温度可以是适用的,并且可优选185至195℃的温度。在185至195℃的温度下,反应可进行2至20小时,例如3至18小时,例如5到15小时。特别地,如果方法在溶剂L如NMP中进行,则所述条件可为优选的条件。

[0155] 在方法中,可以使用至少一种具有一个对聚合物链中包含的反应性基团具有反应性的官能团的化合物(化合物F)。

[0156] 化合物F

[0157] 可以优选使用一种化合物F。因此,可以控制聚亚芳基醚共聚物的链长。通常,在缩聚反应之后,例如在达到至少0.9的转化率之后,可优选与化合物F的反应。可优选的是化合物F为至少一种脂族有机卤化物。结果是反应性基团进一步反应,所述反应性基团可为端基,特别是羟基端基。

[0158] 然后,聚亚芳基醚共聚物包含反应形式的化合物F。在进一步加工的过程中,这种聚亚芳基醚共聚物通常是稳定的,以尤其防止聚合物链的进一步延伸。

[0159] 优选的至少一种脂族有机卤化物是至少一种具有直链或支链的1至10个碳原子的烷基的烷基卤化物,特别是烷基氯化物,其可以特别是伯烷基氯化物,特别优选卤代甲基,特别是氯甲烷。

[0160] 与化合物F的反应可以优选在90℃至160℃、特别是100℃至150℃的温度下进行。时间可以宽泛变化,通常为至少5分钟,特别是至少15分钟。反应时间可通常优选为15分钟至8小时,特别是30分钟至4小时。

[0161] 各种方法可以用于化合物F、更具体地至少一种脂族有机卤化物的反应。此外,化合物F、更具体地至少一种脂族有机卤化物的用量可为化学计量的或表示为过量的,其中过量例如可以最高达5倍过量。例如,可优选至少一种脂族有机卤化物连续地加入,特别是通过以气流的形式连续地引入。

[0162] 与化合物F的反应可以在单独的处理单元中进行,或者优选可以直接在缩聚反应器中进行。

[0163] 如果方法是在溶剂L的存在下进行的,并且在反应完成之后,则通常加入其他溶剂L以冷却反应混合物,所述溶剂L可为例如其中进行反应的溶剂L,如DMAC、NMP、NEP或其任意混合物,其中可优选NMP。例如,可以将反应混合物冷却至在如上所述的单独的处理单元或缩聚反应器中化合物F可与聚亚芳基醚共聚物反应的温度范围内。此后,如果需要,可以将反应混合物进一步冷却,从而可优选约80℃。如果聚亚芳基醚共聚物不与化合物F反应,则可以优选将反应混合物冷却至约80℃。在该温度下,将通常为分散体的反应混合物从通常包括反应容器的各个处理单元中取出,并转移至至少一个分离单元中。所述分离单元可优选包括过滤单元以从反应混合物中分离在反应期间形成的盐,例如氯化钾。根据分散体的粘度,方法可需要数分钟或数小时,如30min至24h。在此时间内,还可使滤液冷却至环境温度(23℃)。然后,可分离产物,例如通过由于加入非溶剂而沉淀进行。非溶剂例如可为水和至少一种极性非质子溶剂的混合物。可以优选使用水和溶剂L的混合物,所述溶剂L为例如

DMAC、NMP、NEP或其任意混合物,其中可优选NMP。因此,通常可以以大于溶剂L的比率使用水,所述溶剂L例如为DMAC、NMP、NEP或其任意混合物,其中可优选NMP。可最优选在水/NMP混合物(例如,重量比为约80/20)中进行沉淀。沉淀还可以在酸性介质中进行,例如在包含酸的水/NMP混合物中进行。合适的酸为例如有机酸或无机酸,例如羧酸如乙酸、丙酸、琥珀酸或柠檬酸,以及无机酸如盐酸、硫酸或磷酸。将所获得的粉末收集,通常进行过滤,然后通常进行洗涤并最后进行干燥,其中可以使用真空下80至150℃的温度。

[0164] 除了以上公开内容之外,本领域技术人员可以使用可通过应用其常识而获得的方法。产生聚亚芳基醚砜的制备方法记载于例如Herman F.Mark的“Encyclopedia of Polymer Science and Technology”,第三版,第4卷,2003,“Polysulfones”章节中第2至8页,以及Hans R.Kricheldorf的Handbook of Polymer Synthesis,第二版,2005,第427至443页中的“Aromatic Polyethers”。关于OH-封端的聚亚芳基醚砜的合成的更多细节例如在R.Viswanathan,B.C.Johnson,J.E.McGrath,Polymer 25(1984)1827中给出。关于控制分子量的信息例如公开于A.Noshay,M.Matzner,C.N.Merriam,J.Polym.Sci.A-19(1971)3147。

[0165] 本文公开的方法的一般优点是化合物A向聚亚芳基醚共聚物中的掺入率高或非常高。而且,无需使用含氟单体即可获得高分子量的聚亚芳基醚共聚物。因此,可以更加环境友好且更便宜地制备高分子量的聚亚芳基醚共聚物。另外,方法非常有效,因为高分子量的聚亚芳基醚共聚物的建立比类似聚合物的建立更快。本文公开的聚亚芳基醚共聚物可以特别地用于膜的制备,即用作涂料溶液。对于膜制备的工业生产而言,优点例如在于,溶解聚亚芳基醚共聚物以用于制备包含聚亚芳基醚共聚物的涂料溶液的时间较短。

[0166] 在本公开内容中并且可以根据上述方法制备并且其中可为优选的聚亚芳基醚砜共聚物和聚亚芳基醚酮共聚物的一些实例在下表1中给出。

[0167]

表 1

聚亚芳基醚共聚物的类型	化合物 A ISOSO [mol%]	化合物 B [mol%]	化合物 C [mol%]	化合物 D [mol%]	化合物 E [mol%]
PPSU	5 至 98	98 至 102	1 至 10	BP 1 至 94	无
PPSU	5 至 90.5	98 至 102	1 至 10	BP 1 至 93.25	0.5 至 5
PESU-ISOSO	90 至 99	98 至 102	1 至 10	无	无
PESU-ISOSO	82.5 至 98.25	98 至 102	1 至 10	无	0.5 至 5
PESU	5 至 98	98 至 102	1 至 10	DHDPS 1 至 94	无
PESU	5 至 90.5	98 至 102	1 至 10	DHDPS 1 至 93.25	0.5 至 5
PSU	5 至 98	98 至 102	1 至 10	Bis A 1 至 94	无
PSU	5 至 90.5	98 至 102	1 至 10	Bis A 1 至 93.25	0.5 至 5

[0168] 本文还公开了至少一种本文公开的或可通过本文公开的方法获得的聚亚芳基醚共聚物——例如PPSU、PESU或PSU类型,其中最优选的是聚亚芳基醚共聚物可包含聚合形式

的异山梨醇和DCDPS——用于制备涂层、纤维、薄膜、泡沫、模制品和/或膜的用途。具有大于5重量%的PAEO的共聚物通常适用于膜的制备或适用作膜的添加剂。

[0169] 纤维例如是相对于长度而言较薄的或多或少的柔性结构。纤维可为致密的或中空的。纤维可为圆形的或近乎圆形的,或者可以具有不同的横截面形状。例如,它可为平坦的。纤维还可为管状的。纤维可以具有平滑的表面,或其可以具有孔或洞。纤维可以例如通过挤出的方法获得。可更优选的是,通过纺丝法由至少一种聚亚芳基醚共聚物——从而通常优选一种聚亚芳基醚共聚物——获得纤维。如果涉及在至少一种聚亚芳基醚共聚物上的热应力,则从溶液中进行纺丝可以是有利的。在许多情况下,可有利地使用用于纺丝的溶剂,所述溶剂包括溶剂L或由溶剂L组成,所述溶剂L例如为DMAC、NMP、NEP或其任意混合物。如果方法在溶剂L的存在下进行,则纺丝例如可以在将聚亚芳基醚共聚物与盐分离之后直接进行。还可以首先分离聚亚芳基醚共聚物,然后将其溶解在待用于纺丝的溶剂中。为了改进纤维的机械性能,可有利地通过包括电磁静电纺丝的静电纺丝法对溶液中的至少一种聚亚芳基醚共聚物进行纺丝,其中通常优选一种聚亚芳基醚共聚物,其可为优选的。例如,在制备纤维为纳米纤维的情况下,静电纺丝法可为最优选的。电磁静电纺丝法可用于由至少一种聚亚芳基醚共聚物——其中通常优选一种聚亚芳基醚共聚物——制备非织造物。由于静电纺丝法要求熔体或可优选溶液为导电的,因此在反应后可不需要从反应混合物中分离出盐,所有或基本上所有的盐。对于通过静电纺丝法制备纤维而言,可优选聚亚芳基醚共聚物除了化合物C,还包含化合物A作为唯一的二元醇。

[0170] 膜例如是单独的层。膜可以理解为意指不可渗透、部分不可渗透或可选择性渗透的膜,或在一个方向上可渗透的膜或可渗透的膜。膜的类型通常不受限制。膜可为基本上不含孔的致密膜,并且尤其是其可以用于气体分离。膜可为包含直径为1至10000nm的孔的多孔膜,并且其主要用于微滤、超滤和纳滤。因此,膜可以例如是反渗透(RO)膜、正渗透(FO)膜、纳滤(NF)膜、超滤(UF)膜或微滤(MF)膜。在许多情况下,可优选膜为UF、NF或MF膜。

[0171] 本文公开的聚亚芳基醚共聚物可用于不同的滤膜几何体。例如,它可以用于平坦的膜和/或毛细管状中空纤维膜。朝向这些膜的流动可以采取终端流动(dead-end flow)或错流的形式。

[0172] 膜可以使用至少一种聚亚芳基醚共聚物来制备,其中可优选其由一种聚亚芳基醚共聚物来制备。通常,膜可以根据本领域技术人员已知的方法来制备。膜例如可以通过溶液浇注来制备。由此,可以制备至少一种聚亚芳基醚共聚物在溶剂L(例如DMAC、NMP、NEP或其任意混合物,其中可以优选NMP)中的铸膜液。还可以优选二甲基乳酰胺作为溶剂L。所述铸膜液通常含有至少一种、在许多情况下优选一种可以通过洗涤从膜上除去的化合物。所述化合物通常也称为成孔剂。为了由至少一种聚亚芳基醚共聚物制备膜,聚乙烯吡咯烷酮和/或聚乙二醇(PEG)通常可以用作铸膜液中的成孔剂。

[0173] 膜可用于在食品生产中与水、体液或液体接触。同样,膜可用于气体分离。

[0174] 因此,膜可以与水处理如固体分离或医学技术结合使用。在医药或工业领域中,膜可用于例如从发酵液中回收疫苗或抗生素、实验室级水纯化、水消毒(包括除去病毒、除去激素(endocrin)或农药)。膜可以例如与血液处理如透析结合使用。它可以例如用于制备血液处理设备。

[0175] 食品生产中的液体例如可为可通过本文公开的膜净化的饮料,如含酒精或不含酒

精的饮料,例如果汁或啤酒。同样,膜可用于乳或源自乳的产品的加工。

[0176] 聚亚芳基醚共聚物可用于制备用于膜制备的涂料溶液。涂料溶液通常用于膜的制备中以控制或影响膜的性能,如亲水性或结构。因此,其例如可以少量使用或非常有针对性的量使用。这种涂料溶液可以包含至少一种聚亚芳基醚共聚物。通常,涂料溶液仅包含一种或两种、优选一种聚亚芳基醚共聚物。涂料溶液可以包含本文公开的或可通过本文公开的方法获得的任意聚亚芳基醚共聚物,例如PPSU、PESU或PSU类型,其中可最优选的是聚亚芳基醚共聚物包含聚合形式的异山梨醇和DCDPS。因此,通常优选具有大于5重量%的PAEO的共聚物。涂料溶液通常包含能够溶解聚亚芳基醚共聚物且不干扰或有目的地干扰膜制备的溶剂。溶剂L,如DMAC、NMP、NEP或其任意混合物,进而NMP可为优选的。

[0177] 包含至少一种膜的制品可例如是过滤系统,如透析过滤器设备、模件阵列(module row)或模件架(module rack)。

[0178] 模塑制品基本上可为实心几何体,其可例如通过模塑法、注塑、挤出、压延、旋转注膜、发泡、吹塑法、成型法或连接法来制备。

## 实施例

[0179] 以下实施例提供了对本发明的进一步解释,但不限制本发明。

[0180] 定义和缩写:

[0181] 反应时间:将反应混合物保持在190°C的时间

[0182] CA 接触角

[0183] DCDPS: 4,4'-二氯二苯基砜

[0184] DMAC: 二甲基乙酰胺

[0185] ISOSO: 异山梨醇

[0186] NMP: N-甲基-2-吡咯烷酮

[0187] PEO 聚环氧乙烷

[0188] PESU 1 聚亚芳基醚砜聚合物,粘度值为84.0ml/g, Tg为226°C, Mw为75 000 GPC g/mol (在DMAC中,聚甲基丙烯酸甲酯标准品) (**Ultrason®E 6020 BASF SE**)

[0189] PVP: 聚乙烯吡咯烷酮

[0190] PEG: 聚乙二醇

[0191] PWP 纯水渗透

[0192] MWC0 截留分子量

[0193] 碳酸钾的粒径使用Malvern Mastersizer 2000仪器,以固体在氯苯/环丁砜60/40中的悬浮液进行测定。

[0194] 共聚物的分离和测试

[0195] 将获得的共聚物通过使经过滤的反应混合物分成液滴并使液滴转移至沉淀浴中进行分离。沉淀溶剂为室温下的脱盐水。沉淀高度为0.5m。通量为约2.5l/h。然后将如此获得的珠粒在85°C下用水萃取20h(水通量160l/h)。随后将珠粒在减压下在低于玻璃化转变温度(Tg)的温度下干燥至残留水分小于0.5重量%。

[0196] 溶液粘度(V.N.)使用0.01g/ml聚合物于NMP中的溶液在25°C下测定(DIN EN ISO 1628-1(2012年10月))。

[0197] 聚亚芳基醚共聚物中的异山梨醇和聚环氧乙烷的含量通过<sup>1</sup>H-NMR分析在CDCl<sub>3</sub>溶液中来测定。

[0198] 共聚物的T<sub>g</sub>通过DSC测量在第二加热过程中使用10k/分钟的加热速率来测定。

[0199] 聚合物相对于水的接触角(CA)以相应的聚合物薄膜——其由25重量%的NMP溶液制备——进行测量。将薄膜在80°C下在减压下干燥48小时。测量使用DSA 100分析仪(购自Krüss GmbH)在23°C下进行。表2中给出的值为10次测量的平均值。

[0200] 本发明的实施例1至4——聚亚芳基醚共聚物的制备和比较实施例C1——聚亚芳基醚的制备

[0201] 通用方法:

[0202] 在配备有搅拌器、Dean-Stark捕集器(trap)、氮气入口和温度控制装置的容器中,在氮气气氛下将DCDPS、ISOSO、(如果存在)PEO和碳酸钾(体积平均粒径为9.5μm)悬浮于NMP中。在搅拌下,将混合物在一小时内加热至最高达190°C。将反应中形成的水通过蒸馏连续除去。监测待弥补的潜在溶剂损失。将氮气吹扫通过混合物,并将混合物在反应时间内保持在190°C。在此时间之后,在氮气下加入1950ml的NMP以将混合物冷却至室温(一小时内)。为了除去形成的氯化钾,将反应混合物过滤。然后将获得的聚合物溶液在水中沉淀,将所得的聚合物珠粒分离,然后用热水(85°C)萃取20h。然后将珠粒在减压(<100毫巴)下在120°C下干燥24h。

[0203] 所用的量和物质以及性能在下表2中给出:

[0204] 表2

实施例	1	2	3	4	C1
DCDPS					
[g]	580.063	580.063	580.063	580.063	435.047
[mol]	2.02	2.02	2.02	2.02	1.515
ISOSO					
[g]	283.43	283.50	286.43	283.50	219.21
[mol]	1.96	1.94	1.96	1.94	1.50
PEO					
Mn [g/mol]	998	998	2010	2010	未使用
[g]	39.92	59.88	80.04	120.60	
[mol]	0.04	0.06	0.04	0.06	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>					
[g]	304.052	304.052	304.052	304.052	269.51
[mol]	2.20	2.20	2.20	2.20	1.95
NMP					
[ml]	1050	1050	1050	1050	790
反应时间[h]	9	9	9	9	14
性能					
V.N. [ml/g]	35.2	37.2	36.6	38.1	33.6
理论异山梨醇的含量 [重量%]	38.1	36.5	35.8	33.8	40.2
ISOSO <sup>a)</sup> 的量 [重量%]	36.9	35.8	35.3	33.3	37.4
ISOSO 的掺入率	96.9	98.1	98.7	98.4	93.0
PEO <sup>a)</sup> 的量 [重量%]	5.0	7.4	9.8	13.9	-
Tg [°C]	235	226	221	217	243
CA [°]	69	65	61	57	76

[0206] a) 以在聚亚芳基醚共聚物中发现的计

[0207] 本公开内容的包含ISOSO的聚亚芳基共聚物具有比在对照条件下制备的包含ISOSO的聚亚芳基醚C1更高的粘度值和更低的接触角。对于本公开内容的包含ISOSO的聚亚芳基共聚物,反应进行得更快。另外,ISOSO的掺入率更高。

[0208] 实施例:膜的制备

[0209] 铸膜液和膜的制备:

[0210] 向配备有搅拌器、氮气入口和温度计的容器中,加入390ml的NMP、25g的PVP (**Luvitec**®K40)和50g的PESU 1以及35g本发明的各聚亚芳基醚共聚物1至4或聚合物C1。

[0211] 将混合物在温和搅拌下于60°C加热,直至获得均匀的澄清粘稠溶液。监测获得澄清溶液的时间(参见表3)。

[0212] 然后将溶液在室温下脱气过夜。之后,将膜溶液在60°C下再加热2小时,并使用Erichsen Coating设备以5mm/min的速率运行在60°C下用流延刀(300微米)将其在玻璃板上铸膜。使膜静置30秒,然后将其在25°C下浸入水浴中,保持10分钟。

[0213] 在膜从玻璃板上剥离后,将膜小心地转移到水浴中,保持12h。然后,将膜转移到50°C的含有2500ppm NaOCl的浴中,保持4.5h以除去PVP。在该步骤之后,将膜在60°C下用水洗涤,并且用0.5重量%的亚硫酸氢钠溶液洗涤一次以除去活性氯。在用水进行数次洗涤步骤后,将膜保存湿润直至开始表征。

[0214] 在大多数情况下,获得了尺寸为至少10x15cm的具有UF膜的微观结构特征的平板

连续薄膜。膜具有顶部薄皮层(1-3微米)和下方的多孔层(厚度:100-150微米)。

[0215] 膜表征

[0216] 使用直径为60mm的压力室,使用超纯水(无盐水,通过Millipore UF系统过滤)测试膜的PWP。在随后的测试中,在0.15巴的压力下,过滤分子量(Mw)为1000至1,000,000g/mol、PEG/PEO在水中的浓度为0.1重量%的不同PEG标准品溶液。通过进料和渗透物的GPC测量,测定截留分子量。对于GPC-测量,使用获得/制备的溶液。GPC测量在35°C下进行,使用两根以羟基化PMMA为固定相的色谱柱和RI检测系统,流速为0.8ml/min。

[0217] 溶液的组成和结果在表3中给出。

[0218] 表3

	MC1*	M1**	M2**	M3**	M4**	MC2*
<b>量 [重量%]</b>						
<b>PESU 1</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>17</b>
[0219] <b>共聚物 1</b>		7				
<b>共聚物 2</b>			7			
<b>共聚物 3</b>				7		
<b>共聚物 4</b>					7	
<b>聚合物 C1</b>	7					-
<b>PVP</b>	5	5	5	5	5	5
<b>NMP</b>	<b>78</b>	<b>78</b>	<b>78</b>	<b>78</b>	<b>78</b>	<b>78</b>
[0220] <b>溶解时间[h]</b>	<b>3.95</b>	<b>3.2</b>	<b>3.0</b>	<b>2.86</b>	<b>2.75</b>	<b>4.25</b>
<b>PWP [l/m<sup>2</sup>*h*巴]</b>	<b>530</b>	<b>680</b>	<b>720</b>	<b>780</b>	<b>880</b>	<b>510</b>
<b>MWCO [kD]</b>	<b>57</b>	<b>56</b>	<b>53</b>	<b>56</b>	<b>59</b>	<b>59</b>

[0221] \* 比较膜

[0222] \*\* 本公开内容的膜

[0223] 通过比较分离性能,由包含ISOSO的聚亚芳基醚共聚物制备的膜表现出比聚亚芳基醚C1的那些更高的渗透性。本公开内容的包含聚亚芳基醚共聚物的涂料溶液可以在更短的时间内制备。