

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 65/44 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02826712.5

[45] 授权公告日 2009年6月3日

[11] 授权公告号 CN 100494249C

[22] 申请日 2002.10.28 [21] 申请号 02826712.5
[30] 优先权
 [32] 2001.11.12 [33] US [31] 09/683,037
[86] 国际申请 PCT/US2002/034507 2002.10.28
[87] 国际公布 WO2003/042282 英 2003.5.22
[85] 进入国家阶段日期 2004.7.2
[73] 专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限公司
 地址 荷兰贝亨奥普佐姆
[72] 发明人 乔普·伯萨克
 雨果·G·E·英格尔布雷克特
 戴维·帕里洛 穆孔德·帕塞萨拉西
 普罗布乔特·辛
[56] 参考文献
 EP0476270A 1992.3.25

US3306875A 1967.2.28
EP0153074A 1985.8.28
US4477651A 1984.10.16

审查员 贺勇

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 代理人 黄益芬 巫肖南

权利要求书3页 说明书19页 附图2页

[54] 发明名称

聚(亚芳基醚)的制备方法和由其制备的聚(亚芳基醚)

[57] 摘要

一种制备聚(亚芳基醚)的方法包括一元酚在反应溶液中在超过反应溶液浊化点的温度下进行氧化偶合。该氧化偶合在金属配位催化剂存在下发生,并且当催化剂包括胺配体时,该方法促进胺配体结合到聚(亚芳基醚)树脂中。由该方法制备的结合胺的聚(亚芳基醚)树脂可用于制备较高分子量的聚(亚芳基醚)树脂以及聚(亚芳基醚)树脂与其它热塑性塑料的增容共混物。

1. 一种制备聚(亚芳基醚)的方法, 它包括:

在溶剂和配位金属催化剂存在下, 在反应温度 T_{rxn} 下, 用含氧气体使一元酚进行氧化偶合产生含聚(亚芳基醚)树脂的反应混合物;

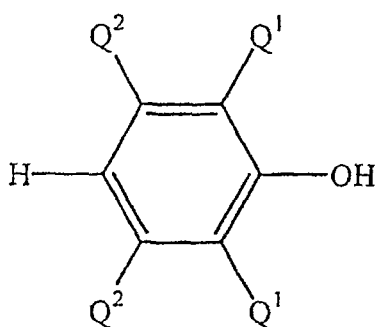
其中反应混合物具有浊化点 T_{cloud} ; 和

其中 T_{rxn} 大于 T_{cloud} ,

其中所述溶剂由 C_6 - C_{18} 芳族烃组成,

其中所述配位金属催化剂包括周期表第 VIB、第 VIIB 或第 IB 族的金属离子和 C_4 - C_{12} 仲单胺。

2. 权利要求 1 的方法, 其中一元酚包括下式的一元酚:



其中每个 Q^1 独立地为卤素、 C_1 - C_7 伯或仲烷基、苯基、 C_1 - C_7 卤代烷基、 C_1 - C_7 氨基烷基、 C_1 - C_7 炔氧基和至少有两个碳原子隔开卤素和氧原子的 C_2 - C_7 卤代炔氧基; 和每个 Q^2 独立地为氢、卤素、 C_1 - C_7 伯或仲烷基、苯基、 C_1 - C_7 卤代烷基、 C_1 - C_7 炔氧基和至少有两个碳原子隔开卤素和氧原子的 C_2 - C_7 卤代炔氧基。

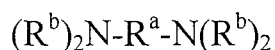
3. 权利要求 1 的方法, 其中一元酚包括 2,6-二甲基苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚。

4. 权利要求 1 的方法, 其中一元酚包括重量比为 1:1 到 20:1 的 2,6-二甲基苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚。

5. 权利要求 1 的方法, 其中配位金属催化剂包括铬、锰、钴、铜、或含至少一种前述金属的组合。

6. 权利要求 1 的方法, 其中配位金属催化剂包括具有下式的亚烷基二

胺配体:



其中 R^a 是未被取代的二价残基, 其中两个或三个脂族碳原子在两个二胺氮原子之间形成最紧密的键接, 和每个 R^b 独立地为氢或 C_1-C_8 烷基。

7. 权利要求 6 的方法, 其中各 R^a 为亚乙基或三亚甲基, 和每个 R^b 独立地为氢、异丙基、或 $C_4-C_8\alpha$ -叔烷基。

8. 权利要求 6 的方法, 其中亚烷基二胺配体是 N,N,N',N' -四甲基-1,3-二氨基丙烷。

9. 权利要求 6 的方法, 其中亚烷基二胺配体是 N,N' -二叔丁基亚乙基二胺。

10. 权利要求 1 的方法, 其中仲单胺包括二叔丁基胺。

11. 权利要求 1 的方法, 其中配位金属催化剂包括结构为 $(R^e)(R^f)(R^g)N$ 的叔单胺, 其中 R^e 和 R^f 和 R^g 各自独立地为 C_1-C_{16} 烷基, 条件是 R^e 和 R^f 和 R^g 一共总计具有 4-18 个碳原子。

12. 权利要求 11 的方法, 其中叔单胺包括二甲基正丁基胺。

13. 权利要求 1 的方法, 其中配位金属催化剂包括 C_3-C_{12} 伯烷胺。

14. 权利要求 13 的方法, 其中伯烷胺是正丁基胺。

15. 权利要求 1 的方法, 其中聚(亚芳基醚)树脂的结合胺含量为基于树脂总重量的至少为 0.35 重量%。

16. 权利要求 1 的方法, 其中在 25°C 下在氯仿中聚(亚芳基醚)树脂的特性粘数为 0.05-2.0dl/g。

17. 权利要求 1 的方法, 其中反应混合物包含至少 15 重量%的总单体浓度。

18. 一种制备聚(亚芳基醚)的方法, 它包括:

在甲苯和含二正丁基胺的配位铜催化剂存在下, 在反应温度 T_{rxn} 下, 用含氧气体使 2,6-二甲基苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚进行氧化偶合产生含聚(亚芳基醚)共聚物树脂的反应混合物; 其中 2,6-二甲基苯酚与 2,3,6-三甲基苯酚的重量比为 3:1 到 6:1;

其中反应混合物具有浊化点 T_{cloud} ; 和

其中 T_{rxn} 大于 T_{cloud} 。

19. 权利要求 18 的方法, 其中聚(亚芳基醚)共聚物树脂包括含量为至

少 0.35 重量% 结合的胺, 基于树脂的总重量。

20. 权利要求 18 的方法, 其中聚(亚芳基醚)共聚物树脂的结合胺含量为基于树脂总重量的至少 0.4 重量%-2 重量%。

21. 一种制备聚(亚芳基醚)的方法, 它包括:

在由甲苯组成的溶剂和含二正丁基胺的配位铜催化剂存在下, 用含氧气体使 2,6-二甲基苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚进行氧化偶合产生含聚(亚芳基醚)共聚物树脂的反应混合物, 该聚(亚芳基醚)共聚物树脂的结合胺含量为基于树脂总重量的 0.4 重量%-2 重量%; 其中 2,6-二甲基苯酚与 2,3,6-三甲基苯酚的重量比为 3:1 到 6:1;

其中氧化偶合包括放热阶段和吸热阶段, 和其中偶合包括在吸热阶段过程中在至少 45°C 的温度下加热。

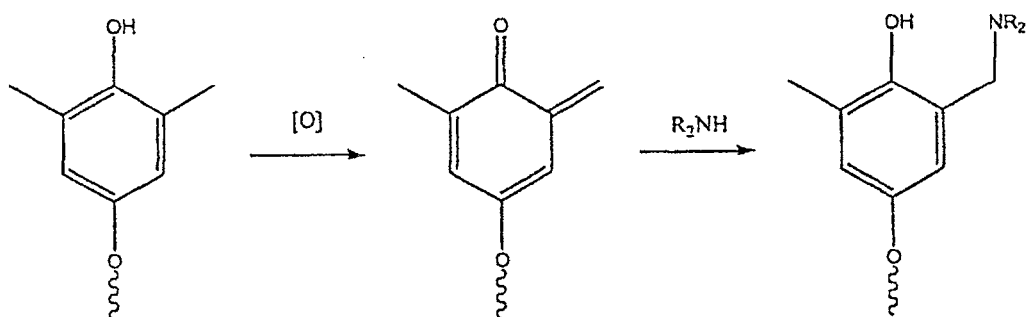
22. 权利要求 21 的方法, 其中 2,6-二甲基苯酚对 2,3,6-三甲基苯酚的重量比为至少 5:1。

23. 一种由权利要求 1 方法制备的并含有基于树脂总重量的至少 0.35 重量% 结合胺的聚(亚芳基醚)树脂。

聚(亚芳基醚)的制备方法和由其制备的聚(亚芳基醚)

背景技术

聚(亚芳基醚)树脂是一种众所周知的且广泛使用的热塑性塑料,由于其具有耐热性、刚性和高冲击强度等性能而受到人们重视。制备聚(亚芳基醚)均聚物和共聚物的各种方法是已知的,如在含氧气体和催化剂存在下单价酚的自缩合。当在反应过程中使用伯或仲胺时,胺可以以曼尼希端基形式结合到聚(亚芳基醚)内。参见例如, White 等的美国专利 No.4477651; Bennett, Jr 等的美国专利 No.4092294 和 D.M.White 和 S.A.Nye 的 *Macromolecules*(1990),vol.23, no.5,p318-1329。以下示出了在聚(亚芳基醚)中结合胺的一般反应流程:



结合的胺基可达到所需的功能。例如,胺基在加工或共混过程中可受热而失去,结果在聚合物上生成反应性官能团,如甲基化醌基。这些反应性官能团可彼此偶合,增加聚(亚芳基醚)的分子量。当聚(亚芳基醚)与另一树脂(例如橡胶、高抗冲聚苯乙烯、聚酰胺)共混时,该反应性官能团可与其它树脂反应生成一种接枝共聚物,该共聚物改进了树脂共混物的性能。这种接枝共聚物的形成特别有助于增容聚(亚芳基醚)与聚酰胺树脂的共混物。

目前生产聚(亚芳基醚)的方法包括溶液聚合和沉淀方法。沉淀方法的实例可参见 Kawaki 等的欧洲专利申请 No.153074A2,它概括地描述了一种生产聚(亚芳基醚)的方法,该方法是使用由亚铜盐和伯或仲胺组成的催化剂,在由 1 重量份所得聚(亚芳基醚)的良溶剂和 0.9-1.1 重量份所得聚(亚芳基醚)的不良溶剂组成的混合溶剂中进行聚合。在该聚合过程中聚(亚芳基醚)发生沉淀,并通过过滤与洗涤将其分离。该文献没有提及结合胺的量。

溶液聚合方法的实例包括 White 等的美国专利 No.4477651,其中概括

地描述了在催化剂存在下通过酚类化合物的氧化偶合来制备聚苯醚的方法，该催化剂包括铜化合物与 N,N-二取代的亚烷基二胺或环亚烷基二胺、叔胺、含溴化合物和二甲胺的铜配合物。该方法反应时间短，产品分子量大，并且在模塑之后产品中结合的氮显著降低。在模塑之前结合的胺的量最多 1040 ppm，这是根据原子氮测量的。

制备聚(亚芳基醚)的上述方法没有公开如何控制胺基结合到聚(亚芳基醚)中。现在仍需要有一种经济的、大规模地生产具有大量且可再生结合胺的聚(亚芳基醚)树脂的方法。

发明概述

通过下述制备聚(亚芳基醚)的方法，可减少现有技术的上述和其它缺点和不足，所述方法包括：在溶剂和配位金属催化剂存在下，在反应温度 T_{rxn} 下，用含氧气体使一元酚进行氧化偶合生产含聚(亚芳基醚)树脂的反应混合物，其中该反应混合物的浊化点为 T_{cloud} ；且 T_{rxn} 大于 T_{cloud} 。

在另一实施方案中，制备聚(亚芳基醚)的方法包括在甲苯和配位铜催化剂存在下，用含氧气体使 2,6-二甲基苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚进行氧化偶合，生产含聚(亚芳基醚)共聚物树脂的反应混合物；其中 T_{rxn} 满足不等式：

$$T_{rxn} > \left(\frac{\phi_s - (0.296 \times IV + 1.27 \times TMP - 35.7)}{1.97(1 - 0.00795 \times IV - 0.0249 \times TMP)} \right)$$

其中 ϕ_s 是共聚物的浓度(用重量百分数表达)，IV 是在 25°C 下在氯仿中共聚物的特性粘数(用 mL/g 表达)，和 TMP 是共聚物中的 2,3,6-三甲基苯酚的含量(用重量百分数表达)。

本发明人已发现，在反应混合物中聚(亚芳基醚)树脂的沉淀会干扰胺的结合反应。因此该方法特别有用于制备比均聚物聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)的溶解度低的聚(亚芳基醚)共聚物。该方法也可用于在混合溶剂体系中制备聚(亚芳基醚)均聚物，其中该均聚物比在单独的芳族溶剂中的溶解度要低。该方法还特别适用于工业规模的反应，在生产中若要求高产率，可规定使用高浓度聚(亚芳基醚)的反应混合物。

以下将描述包括该方法在内的制备聚(亚芳基醚)树脂的其它实施方案。

附图的简要说明

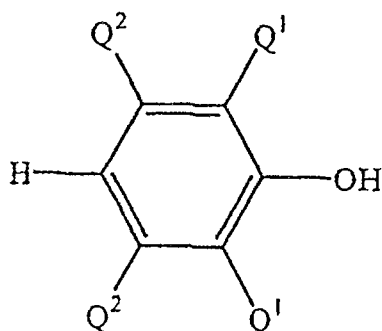
图 1 是相应于实施例 27 和对比例 1 与 2 的聚(亚芳基醚)共聚物反应混合物的温度对时间的曲线图。

图 2 是相应于实施例 28 和对比例 1 与 2 的聚(亚芳基醚)共聚物反应混合物的温度对时间的曲线图。

优选实施方案的详细说明

一个实施方案是制备聚(亚芳基醚)的方法,该方法包括在溶剂和配位金属催化剂存在下,在反应温度 T_{rxn} 下,用含氧气体使一元酚氧化偶合生产含聚(亚芳基醚)树脂的反应混合物,其中反应混合物的浊化点为 T_{cloud} ;且 T_{rxn} 大于 T_{cloud} 。

对聚(亚芳基醚)合成中使用的一元酚没有特别限制。合适的一元酚包括具有下式的那些:



其中每个 Q^1 独立地为卤素、 C_1 - C_7 伯或仲烷基、苯基、 C_1 - C_7 卤代烷基、 C_1 - C_7 氨基烷基、 C_1 - C_7 烃氧基、至少有两个碳原子隔开卤素和氧原子的 C_2 - C_7 卤代烃氧基、或类似物;和每个 Q^2 独立地为氢、卤素、 C_1 - C_7 伯或仲烷基、苯基、 C_1 - C_7 卤代烷基、 C_1 - C_7 烃氧基、至少有两个碳原子隔开卤素和氧原子的 C_2 - C_7 卤代烃氧基、或类似物。优选的是每个 Q^1 为烷基或苯基,特别是 C_{1-4} 烷基,和每个 Q^2 为氢或甲基。

在优选的实施方案中,一元酚包括 2,6-二甲基苯酚(此后“DMP”)和 2,3,6-三甲基苯酚(此后“TMP”)。在该实施方案中,可以使用重量比从 99:1 到 1:99 的任何比例的 DMP 和 TMP。在该范围内,可优选使用至少约 1:1,更优选至少约 3:1,和甚至更优选至少约 4:1 的 DMP:TMP 重量比。同样在该范围内,可优选使用最多约 20:1,更优选最多约 10:1,和甚至更优选最多约 6:1。

一元酚的氧化偶合使用含氧气体,该含氧气体典型地为氧气(O_2)或空气,其中优选氧气。

一元酚在溶剂和配位金属催化剂存在下被氧化偶合。合适的有机溶剂包括脂肪醇、酮、脂族烃和芳族烃、氯代烃、硝基烃、醚、酯、酰胺、混合醚-酯、砜等，和含至少一种前述有机溶剂的组合，条件是它们不干扰或进入氧化反应。在优选的实施方案中，溶剂包括 C₆-C₁₈ 芳族烃，包括例如甲苯、二甲苯等及其混合物。最优选的溶剂是甲苯。

溶剂除了 C₆-C₁₈ 芳族烃之外，还可包括 C₃-C₈ 脂肪醇(它是聚(亚芳基醚)的不良溶剂)，如正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、正戊醇等，和包括至少一种前述 C₃-C₈ 脂肪醇的组合。优选的 C₃-C₈ 脂肪醇是正丁醇。溶剂除了 C₆-C₁₈ 芳族烃和 C₃-C₈ 脂肪醇之外，还可进一步包括甲醇或乙醇，它们充当聚(亚芳基醚)的反溶剂(anti-solvent)。C₆-C₁₈ 芳族烃、C₃-C₈ 脂肪醇和甲醇或乙醇可按任何比例组合使用，但优选的是该溶剂包括至少约 50 重量%的 C₆-C₁₈ 芳族烃。

配位金属催化剂可包括金属离子。优选的金属离子包括周期表第 VIB、VIIB 或 IB 族的离子及其组合。其中，可优选铬、锰、钴、铜的离子和包括至少一种前述离子的组合，其中最优选铜离子(Cu⁺和 Cu⁺⁺)。

配位金属催化剂还可包括含氮配体。含氮配体可包括例如亚烷基二胺配体、伯单胺、仲单胺、叔单胺、氨基醇、脞、含至少一种前述含氮配体的组合等。

合适的亚烷基二胺配体包括具有下式的那些：



其中 R^a 是取代或未被取代的二价残基，其中两个或三个脂族碳原子在两个二胺氮原子之间形成最紧密的键接，和每个 R^b 独立地为氢或 C₁-C₈ 烷基。优选的亚烷基二胺配体包括其中 R^a 是亚乙基(-CH₂CH₂-)或三亚甲基(-CH₂CH₂CH₂-)的那些，和每个 R^b 独立地为氢、异丙基、或 C₄-C₈α-叔烷基。最优选的亚烷基二胺配体包括 N,N'-二叔丁基亚乙基二胺和 N,N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基丙烷。

合适的伯单胺包括 C₃-C₁₂ 伯烷胺，如正丙胺、异丙胺、正丁胺、仲丁胺、叔丁胺、正戊胺、正己胺、环己胺、含至少一种前述伯单胺的组合等。最优选的伯单胺是正丁胺。

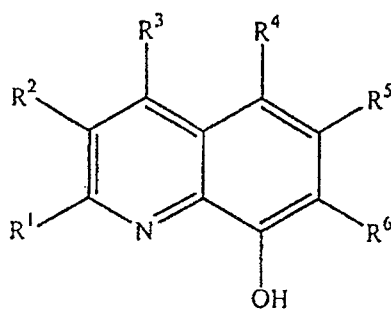
合适的仲单胺包括结构为(R^c)(R^d)NH 的仲单胺，其中 R^c 和 R^d 各自独立地为 C₁-C₁₁ 烷基，条件是 R^c 和 R^d 一共总计具有 4-12 个碳原子。仲单胺的

实例包括二正丙胺、正丙基正丁胺、二正丁基胺、二叔丁基胺、正丁基正戊基胺、二正己基胺等，其中优选二正丁基胺。

合适的叔单胺包括结构为 $(R^e)(R^f)(R^g)N$ 的叔单胺，其中 R^e 和 R^f 和 R^g 各自独立地为 C_1 - C_{16} 烷基，条件是 R^e 和 R^f 和 R^g 一共总计具有4-18个碳原子。叔单胺的实例包括三乙胺、三正丙基胺、三正丁基胺、二甲基正丁基胺、二甲基正戊基胺、二乙基正丁基胺、三环己基胺等。另外，可使用环状叔胺如吡啶、 α -可力丁、 γ -甲基吡啶等。高度优选的叔单胺包括二甲基正丁基胺。在Hay的美国专利Nos.3306874和3306875中披露了另外的伯、仲和叔胺。

合适的氨基醇包括具有一个氮原子和一个醇氧的 C_4 - C_{12} 氨基醇，其中至少两个碳原子隔开氨基氮和醇氧。氨基醇的实例包括N,N-二乙基乙醇胺、4-丁醇胺、N-甲基-4-丁醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-苯基-乙醇胺等，和含至少一种前述氨基醇的结合。高度优选的氨基醇包括三乙醇胺和N-苯基乙醇胺。

合适的脞包括具有下述的那些：



其中 R^1 - R^6 各自独立地为氢、卤素、羟基、硝基、氨基、 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 烷氧基。脞的实例包括脞、5-甲基脞、5-羟基脞、5-硝基脞、5-氨基脞、2-甲基脞等，和含至少一种前述脞的结合。最优选的脞包括脞和5-甲基脞。

可使用以每100mol一元酚计的约0.01-约25mol的亚烷基二胺配体、伯单胺、仲单胺、氨基醇和脞，若存在的话。可使用以每100mol一元酚计的约0.1-约1500mol的叔单胺。本领域的技术人员可在没有过多实验的情况下选择在这些范围内的合适浓度，且所选浓度可反映影响催化剂效率的其它反应组分或产物如水的存在。配位金属催化剂(以金属的摩尔数来测量)对酚的合适摩尔比为约1:50到约1:400，其中优选约1:100到约1:200。

配位金属催化剂可任选地还包括卤离子，如氯、溴或碘离子。当使用

时, 可将碱金属盐或碱土金属盐的形式的卤离子以每 100mol 酚单体计的约 0.1mol-约 150mol 的浓度加到反应混合物中。

在优选的实施方案中, 配位金属催化剂包括铜离子、仲亚烷基二胺配体、仲单胺、和叔单胺。在最优选的实施方案中, 配位金属催化剂包括铜离子、N,N'-二叔丁基亚乙基二胺、二正丁基胺、和二甲基正丁基胺。

该方法可任选地还包括采用水溶液回收配位金属催化剂。可使用许多不同的萃取剂或螯合剂在聚合反应终止之后与催化剂络合。例如可使用硫酸、醋酸、铵盐、硫酸氢盐和各种螯合剂。当将这些物质加入到聚(亚芳基醚)的反应溶液中时, 配位金属催化剂中毒, 和不会发生进一步的氧化。可使用许多不同的物质, 但优选使用在 Bennett 等的美国专利 No.3838102 中披露的那些螯合剂。有用的螯合剂包括含多官能团羧酸的化合物, 如聚亚烷基多胺多羧酸、氨基多羧酸、氨基羧酸、氨基多羧酸、氨基羧酸、多羧酸及其碱金属盐、碱土金属盐或混合的碱金属与碱土金属盐。螯合剂的具体实例包括, 例如酒石酸钠钾、次氨基三乙酸(NTA)、柠檬酸、甘氨酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、羟基乙二胺三乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、前述螯合剂的盐、含至少一种前述螯合剂的组合等。特别优选的螯合剂包括乙二胺四乙酸或它的单-、二-、三-和四钠盐。所得铜络合物可称为羧酸铜络合物。

螯合的金属催化剂组分可用经过液/液离心而在聚合反应中产生的水来加以萃取。或者, 可将额外的水加入到混合物中来改进混合与萃取效率。在任一情况下, 通过使用液/液离心, 将溶解在水相内的螯合金属催化剂组分可从聚(亚芳基醚)/甲苯溶液中分离。优选的萃取液体是低级烷醇的水溶液, 如水与具有 1 至约 4 个碳原子的烷醇的混合物。通常可使用约 1%-约 80% 体积的烷醇, 基于低级烷醇水溶液的总体积。含水液体萃取剂与分散有机相的体积比可从约 0.01:1 变化到约 10:1。

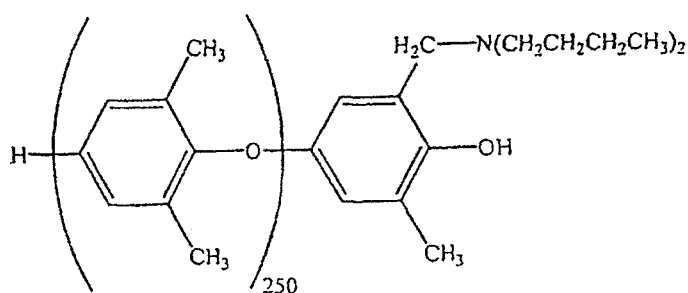
反应介质可包括含水环境。反溶剂也可与含水介质组合使用, 以有助于铜(I)物质的沉淀。合适的反溶剂的选择部分地基于进行沉淀的铜(I)物质的溶解度系数。卤化物高度不溶于水, CuCl、CuBr 和 CuI 在 25°C 下的 $\log(K_{sp})$ 值分别为 -4.49、-8.23 和 -11.96。存在过量卤离子, 由于形成例如 CuCl_2^- 、 CuCl_3^{2-} 和 CuCl_4^{3-} , 和其它配位物质, 会增加在水中的溶解度。反溶剂的实例包括低分子量脂族和芳族烃、酮、醇等, 它们本身在水溶液中具有一定的溶解度。若使用反溶剂, 本领域的技术人员将能够选择反溶剂的合适类

型与用量。

反应温度 T_{rxn} ，进行聚合阶段(偶合)的温度通常为约 0°C -约 95°C ，只要 T_{rxn} 高于浊化点 T_{cloud} 即可。以下将描述 T_{cloud} 的测定。在该反应温度范围内，优选采用至少约 $(T_{cloud}+3^{\circ}\text{C})$ ，更优选至少约 $(T_{cloud}+5^{\circ}\text{C})$ ，还更优选至少约 $(T_{cloud}+10^{\circ}\text{C})$ ，又更优选至少约 $(T_{cloud}+15^{\circ}\text{C})$ 的温度。在显著高于约 95°C 的温度下，可发生副反应，从而产生反应副产物，而在显著低于约 0°C 的温度下，可在溶液中形成冰晶。

浊化点 T_{cloud} 是反应混合物的一种性能。它相应于聚(亚芳基醚)溶液第一次出现混浊时的温度，影响它的因素包括聚(亚芳基醚)的单体组成和特性粘数和浓度以及溶剂的特性。以下在实施例 1-26 中将提供测定浊化点的详细方法。对于在给定溶剂内溶解的给定聚(亚芳基醚)， T_{cloud} 值可通过在其均质状态下制备溶液和逐渐降低温度一直到第一次出现浊度来测定。通过变化聚(亚芳基醚)的单体组成、特性粘数和浓度来测量 T_{cloud} ，有关 T_{cloud} 与各种聚(亚芳基醚)/溶剂体系的变量之间的关系，能导出一个等式。

在聚(亚芳基醚)链的端苯基中的羟基部分的邻位上可结合胺。这称为“外部”胺，和它可包括环化的产物，如在胺基上的烷基取代基与聚(亚芳基醚)链的端氧基之间形成环的产物。也可在树脂链内发生较小量“内部”胺基的结合。此处所用的胺结合是指内部和外部胺的组合，除非另有说明。胺结合的量可用重量百分数表示，以聚(亚芳基醚)树脂的总重量计，其中胺的重量包括直接键合到胺氮上且衍生于催化剂胺而不是聚(亚芳基醚)链上的任何取代基，例如具有下述结构的聚(亚芳基醚)



所结合的胺量为：

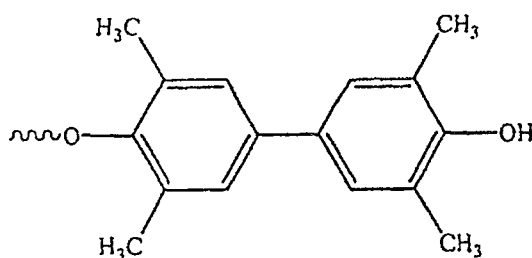
$$128.24/30287(100)=0.42\%$$

其中 128.24g/mol 是二丁基胺取代基的重量，和 30287g/mol 是聚(亚芳基醚)分子的总重量。实际上，可使用以上引用的 White 和 Nye 的文章中所述的 ^{13}C NMR 方法，以及 K.P.Chan, D.S.Argyropoulos, D.M.White, G.W.Yeager 和

A.S.Hay, *Macromolecules*(1994),vol.27,p6371-6375 中所述的 ^{13}C NMR 和 ^{31}P NMR 技术, 确定胺的结合程度。

在一个实施方案中, 在聚(亚芳基醚)中结合的胺量可以是基于树脂总重量的约 0.30-约 2.0 重量%。在该范围内, 可优选基于树脂总重量的至少约 0.40 重量%, 更优选至少约 0.50 重量%结合的胺。同样在该范围内, 可优选为基于树脂总重量的最多约 1.0 重量%, 更优选最多约 0.70 重量%结合的胺。

除了胺结合到聚(亚芳基醚)树脂中之外, 在聚(亚芳基醚)工艺过程中还可结合其它物质。例如, 在聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)(此后称为“PPE”)的生产过程中, 可能发生副反应, 结果形成 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二苯酚合苯醌(此后“TMDQ”)。如下所示, 这种副产物以其还原形式结合到 PPO 内。



假定在反应混合物内存在 TMDQ 可导致再分布反应, 使外部胺基重新位于树脂内的位置上, 形成内部胺基。参见 *Macromolecules* (1990), vol.23, no.5, p1324。

在一个实施方案中, 在聚(亚芳基醚)中的 TMDQ 结合量可以是约 0.30-约 2.0 重量%, 基于树脂的总重量。在该范围内, 可优选具有基于树脂总重量的至少约 0.40 重量%, 更优选至少约 0.50 重量%结合的 TMDQ。同样在该范围内, 可优选基于树脂总重量的最多约 1.5 重量%, 更优选最多约 1.0 重量%结合的 TMDQ。

由该方法形成的聚(亚芳基醚)的特性粘数可以是约 0.05dl/g 到约 2.0dl/g。在该范围内, 可优选使用特性粘数为至少约 0.1dl/g, 更优选至少约 0.2dl/g, 还更优选至少约 0.25dl/g, 仍更优选至少约 0.30dl/g 的聚(亚芳基醚), 均在 25°C 下在氯仿中测量。同样在该范围内, 聚(亚芳基醚)的特性粘数最多约 1.6dl/g, 更优选最多约 1.0dl/g, 还更优选最多约 0.5dl/g, 和甚至更优选最多约 0.45dl/g。

在特别适合于大规模制造聚(亚芳基醚)的方法的一个实施方案中, 反应混合物内的总单体浓度可以是至少约 15 重量%, 优选至少约 20 重量%,

更优选至少约 23 重量%，基于反应混合物的总重量。

根据目标分子量和单体组成，可改变聚合的方法与反应条件，如反应时间、氧气流速等。聚合终点可采用在线粘度计方便地确定。也可使用其它方法如做分子量测定、运行到预定反应时间、控制到特定端基的浓度或溶液中的氧气浓度。

该方法可进一步包括通过添加反溶剂到反应混合物中，或浓缩反应混合物然后添加反溶剂从而沉淀聚(亚芳基醚)。这一浓缩步骤，有时称为预浓缩，例如可在除去卤化物金属催化剂之后进行。该预浓缩步骤可优选产生约 20-约 60 重量%的聚(亚芳基醚)的浓溶液。所需聚(亚芳基醚)的重量百分数的确定将取决于溶剂以及单体组成和聚(亚芳基醚)的特性粘数。

预浓缩的任何合适方法均可使用。例如，可通过在适度高于 1atm 的压力下，预热溶液到它的大气沸点以上(以便在换热器内不发生沸腾)，接着闪蒸溶液到较低的压力和温度，进行预浓缩，从而使大部分溶剂发生蒸发和由换热器内传递的热量作为溶液的显热来供应蒸发所需的热量。

合适的反溶剂包括具有 1-约 8 个碳原子的低级烷醇，如甲醇等；具有 3-约 10 个碳原子的酮，如丙酮等；和具有 5-约 10 个碳原子的烷烃，如己烷等；和含至少一种前述反溶剂的组合。优选的反溶剂包括甲醇。高度优选的反溶剂包括约 70-100%重量的甲醇，0-约 20%重量的甲苯，和 0-约 10%重量的水。相对于有机溶剂的用量，可在一定用量范围内使用反溶剂，其中最佳的用量取决于有机溶剂和反溶剂的特性，以及聚(亚芳基醚)产物的浓度、特性粘数和单体组成。例如，当聚(亚芳基醚)是特性粘数为 0.36dl/g 和组成为 82%重量的 2,6-二甲基-1,4-苯醚单元和 18%重量 2,3,6-三甲基-1,4-苯醚单元的无规共聚物，有机溶剂是甲苯，和反溶剂是甲醇时，甲苯:甲醇的重量比为 1:1.5 到约 1:5 可以是合适的。

该方法可任选地还包括使用任何常规的过滤或固/液分离技术分离沉淀的聚(亚芳基醚)。合适的过滤设备包括旋转过滤器、连续旋转真空过滤器、连续移动床过滤器、间歇过滤器等。合适的固/液分离装置包括连续的固/液离心机。应当注意，均聚物聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)在芳族溶剂如甲苯内的溶液一般不显示出浊化点。相反，当聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)的这种溶液浓缩时，它们可形成凝胶相，但此分散的固体颗粒没有浊化点的特征。

该方法可任选地进一步包括洗涤过滤的聚(亚芳基醚)。可例如在过滤器

上直接采用附加的反溶剂,或通过 在搅拌罐中混合来自过滤器或固/液分离装置中的“粉末湿饼”与附加的反溶剂,进行洗涤。洗涤过滤的聚(亚芳基醚)的优选方法使用两步重新打浆和固/液分离工艺流程。在该实施方案中,在搅拌罐中用反溶剂洗涤来自过滤器的湿饼;然后在固/液连续离心机内分离聚(亚芳基醚)/溶剂/反溶剂混合物,和在连续搅拌罐中,来自离心机的聚(亚芳基醚)湿饼可第二次与反溶剂混合,接着在第二个固/液离心机内进行第二次固/液分离。

有一个实施方案提出一种制备聚(亚芳基醚)的方法,它包括在甲苯和含二正丁基胺的配位铜催化剂存在下,在反应温度 T_{rxn} 下,用含氧气体使 2,6-二甲基苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚进行氧化偶合产生含聚(亚芳基醚)共聚物树脂的反应混合物;其中 2,6-二甲基苯酚与 2,3,6-三甲基苯酚的重量比为约 3:1 到约 6:1;其中反应混合物具有浊化点 T_{cloud} ;和其中 T_{rxn} 大于 T_{cloud} 。

另一实施方案提出一种制备聚(亚芳基醚)的方法,包括在甲苯和含二正丁基胺的配位铜催化剂存在下,用含氧气体使 2,6-二甲基苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚进行氧化偶合产生含聚(亚芳基醚)共聚物树脂的反应混合物,该聚(亚芳基醚)共聚物树脂具有基于树脂的总重量的约 0.4 重量%-约 2 重量%的结合胺含量;其中 2,6-二甲基苯酚与 2,3,6-三甲基苯酚的重量比为约 3:1 到约 6:1;其中氧化偶合包括放热阶段与吸热阶段;和其中偶合包括在吸热阶段过程中,在至少约 45°C 的温度下加热。

又一实施方案提出一种制备聚(亚芳基醚)的方法,它包括在甲苯和配位铜催化剂存在下,在反应温度 T_{rxn} 下,用含氧气体使 2,6-二甲基苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚进行氧化偶合产生含聚(亚芳基醚)共聚物树脂的反应混合物;其中 T_{rxn} 满足不等式:

$$T_{rxn} > \left(\frac{\phi_s - (0.296 \times IV + 1.27 \times TMP - 35.7)}{1.97(1 - 0.00795 \times IV - 0.0249 \times TMP)} \right)$$

其中 ϕ_s 是共聚物的浓度(用重量百分数表达),IV 是在 25°C 下在氯仿中共聚物的特性粘数(用 mL/g 表达),和 TMP 是共聚物中的 2,3,6-三甲基苯酚的含量(用重量百分数表达)。

通过下述非限制性实施例进一步阐述本发明。

实施例 1

该实施例阐述了聚(亚芳基醚)共聚物的合成与分离,该共聚物具有 18

%重量衍生于2,3,6-三甲基苯酚的重复单元和82%重量衍生于2,6-二甲基苯酚的单元。在反应器中混合溶解在氢溴酸(0.423kg, 48%的水溶液, CAS登记号10035-10-6, 从Great Lakes处获得)中的氧化亚铜(Cu_2O ; 0.027kg, 从American Chemet获得的紫铜形式)、N,N'-二叔丁基亚乙基二胺(0.119kg, DBEDA, CAS登记号4062-60-6, 从Celanese处获得)、二正丁基胺(1.616kg, DBA, CAS登记号111-92-2, 从Celanese处获得)、N,N-二甲基丁基胺(2.675kg, DMBA, CAS登记号927-62-8, 从Celanese处获得)、四烷基氯化铵表面活性剂(0.059kg, CAS登记号5137-55-3, 从Cognis处以Aliquat形式获得)、2,6-二甲基苯酚(5.361kg)和甲苯溶剂(140.06 kg)。在聚合反应过程中, 与2,3,6-三甲基苯酚(7.845kg)一起添加另外的2,6-二甲基苯酚(30.377kg)。在聚合过程中, 氮气流速为61.3L/min, 氧气流速为46.2L/min, 和温度从29.4°C逐渐升到55.0°C。在聚合反应完成之后, 通过混合反应器洗脱剂与次氨基三乙酸水溶液(0.871kg, 在水中60%的溶液存在, CAS登记号139-13-9, 从Solutia处获得), 从聚合物中分离铜催化剂。使用液-液离心机分离两相溶液。通过在大气压下闪蒸甲苯, 浓缩聚合物相到38%重量的聚合物。在搅拌罐容器内, 以1:2的聚合物溶液:甲醇的重量/重量比, 混合该溶液(88°C)与甲醇(15°C), 由此从浓缩的聚合物溶液中沉淀产物共聚物。所得淤浆流过循环真空过滤器并用甲醇将湿饼重新打浆。离心该淤浆并在旋转浆式干燥器内干燥分离出的固体颗粒。

实施例 2-26

这些实施例阐述了测量聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚-共-2,3,6-三甲基-1,4-苯醚)的甲苯溶液的浊化点随共聚物浓度、共聚物特性粘数和共聚物组成变化的函数。根据实施例1的方法合成特性粘数为35.3ml/g到41.6ml/g, 并且15、18和21重量%单元衍生于2,3,6-三甲基苯酚(TMP)的共聚物。对于给定的共聚物溶解度的测量来说, 在90°C下, 在甲苯中, 溶解10-30重量%分离出的聚(亚芳基醚)共聚物。以约1°C/分钟的速度降低溶液的温度, 和记录最初出现混浊的温度为浊化点 T_{cloud} 。结果见表1。

表 1

	共聚物中 TMP 的 含量(wt%)	I.V.(ml/g)	共聚物浓度 (wt%)	观察到的 $T_{cloud}(^{\circ}C)$
实施例 2	15	35.3	10	21.5
实施例 3	15	35.3	15	33.0
实施例 4	15	35.3	20	38.5
实施例 5	15	35.3	25	47.0
实施例 6	15	35.3	30	55.0
实施例 7	18	35.3	10	30.5
实施例 8	18	35.3	15	36.0
实施例 9	18	35.3	20	41.5
实施例 10	18	35.3	25	46.0
实施例 11	18	35.3	30	54.0
实施例 12	18	41.0	10	32.0
实施例 13	18	41.0	15	38.0
实施例 14	18	41.0	20	43.5
实施例 15	18	41.0	25	50.0
实施例 16	18	41.0	30	62.5
实施例 17	21	35.8	10	35.0
实施例 18	21	35.8	15	39.5
实施例 19	21	35.8	20	46.0
实施例 20	21	35.8	25	52.0
实施例 21	21	35.8	30	82.0
实施例 22	21	41.6	10	35.5
实施例 23	21	41.6	15	41.5
实施例 24	21	41.6	20	49.0
实施例 25	21	41.6	25	95.0
实施例 26	21	41.6	30	99.0

使用线性回归技术, 利用该数据, 得到方程式(I):

$$\phi_s = (0.30 \pm 0.15)IV + (1.27 \pm 0.31)TMP - (35.7 \pm 6.1) + (1.97 \pm 0.41)T_{cloud} (1 - (0.0080 \pm 0.0013)IV - (0.0249 \pm 0.0026) * TMP) \quad (I)$$

其中 ϕ_s 是共聚物的浓度(用重量百分数表达), IV 是在 25°C 下在氯仿中共聚物的特性粘数(用 mL/g 表达), TMP 是共聚物中的衍生于 TMP 的单元的重量百分数(用重量百分数表达), 和 T_{cloud} 是浊化点(用°C表达)。各系数和截距所表达的误差代表 95% 的置信区间。为求出 T_{cloud} , 可解方程式(I)得到等方程式(II):

$$T_{\text{cloud}} = [\phi_s - (0.296IV + 1.27TMP - 35.7)] / [1.97(1 - 0.00795IV - 0.0249TMP)] \quad (\text{II})$$

这些实施例证明使用共聚物 TMP 含量、特性粘数和溶液浓度的受控变量, 得到计算浊化点作为这些变量函数的方程式。尽管该实施例使用甲苯作为溶剂, 但可将该方法应用到在其它溶剂的溶液上。

实施例 27 和 28、对比例 1 和 2

这些实施例表明反应温度对时间所作曲线对结合胺量的影响。通过类似于实施例 1 中所述的那些方法制备所有实施例和对比例。实施例 27 列出的数据代表的 25 次中试批次平均值。在实施例 27 中, 在 190 升中试规模的反应器中, 使用图 1 的实线表示且标记为“Ex.27”的反应温度曲线, 由 82 重量% 2,6-二甲基苯酚和 18 重量% 2,3,6-三甲基苯酚制备共聚物。同实施例 1 中一样, 2,6-二甲基苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚一共代表 23.1 重量% 实施例 27 的全部反应混合物。产物共聚物的特性粘数为约 0.40dl/g, TMP 含量为约 18 重量%, 和反应混合物的浓度为约 23 重量%。使用实施例 2-26 导出的关于 T_{cloud} 的方程式, 预计反应混合物的浊化点温度为约 52.0°C (125.6°F)。

通过类似于实施例 27 所使用的方法制备对比例 1 和 2, 所不同的是在 19000 升制造规模的反应器中制备对比例 1 和 2, 并使用图 1 的虚线表示且标记为“Comp. Exs.1,2”的反应温度曲线。注意对比例 1 和 2 产生与实施例 27 生产的共聚物具有标称上相同的特性粘数、TMP 含量和浓度的聚(亚芳基醚)共聚物, 结果预计浊化点温度为约 52.0°C (125.6°F)。

如上所述, 图 1 是实施例 27(实线)和对比例 1 与 2(虚线)的反应温度对时间所作曲线的图。对于这两条线来说, 在约 30 至 70 分钟之间观察到的平台代表过程的放热阶段, 在此通过反应产生热量, 和使用冷凝器体系维持反应混合物的温度。认为在这一放热阶段形成二聚体和三聚体。放热阶段之后接着聚合阶段或“增长(build)阶段”, 在此反应被加热, 逐渐升高反应混合物的温度。就是在该增长阶段树脂的特性粘数增加且大量的胺被结合到聚(苯醚)树脂内。实施例 27 的温度曲线包括比对比例 1 与 2 的温度曲线高的增长阶段温度。特别是, 在实施例 27 的温度曲线的最后, 反应温度超

过了 125.6⁰F 的预计浊化点，而对比例 1 与 2 的反应温度维持在比预计的浊化点温度低至少 10⁰F。

表 2 提供了聚(亚芳基醚)树脂的性能。全部通过质子核磁共振谱法(¹H NMR)测量结合的 TMP 的百分数、结合的 TMDQ 的百分数和结合的外部与内部胺的百分数。结果表明，实施例 27 的共聚物所结合的胺的浓度比对比例 1 和 2 的共聚物高得多。

使用图 2 所示的温度曲线，在制造规模(19000 升的反应器)上进行实施例 28 的操作，所述温度曲线类似于实施例 27 中所使用的，而在增长阶段显著高于对比例 1 与 2 的温度曲线。获得特性粘数为 0.41dl/g 的聚(亚芳基醚)共聚物。表 2 列出了共聚物的其它性能。结果非常类似于实施例 27 的那些，这表明在中试规模与生产规模均获得本发明的优点。实施例 27 和 28 一起表明维持反应混合物的反应温度高于浊化点温度，能生产具有高胺含量的聚(亚芳基醚)。

表 2

	实施例 27	实施例 28	对比例 1	对比例 2
结合的 TMP %	17.8	18.1	17.4	17.5
结合的 TMDQ %	0.67	0.71	0.65	0.66
结合的外部胺 %	0.62	0.63	0.33	0.38
结合的内部胺 %	0.15	0.17	0.02	0.02

实施例 29 和对比例 3-6

这些实施例和对比例证明在增长阶段变化反应温度对胺结合的影响。使用与实施例 1 相类似的步骤制备聚(亚芳基醚)共聚物。在各实施例中，一元酚由 82 重量% 2,6-二甲基苯酚和 18 重量% 2,3,6-三甲基苯酚组成，反应混合物含有 23.7 重量% 的固体。表 3 给出了制备各共聚物所使用的反应温度对时间所作的曲线。产物共聚物的 TMP 含量为约 18 重量%，和在反应混合物中的浓度为约 23 重量%。表 4 表明各种共聚物性能随反应温度曲线变化的函数。“EPM-压力”相应于在反应器的循环回路上所测量的压降。EPM-压力是涉及聚合物特性粘数的在线监控工具，和它能使反应器的操作者在达到所需的聚(亚芳基醚)特性粘数时终止反应。换句话说，EPM-压力是能在全程时间内制造特性粘数均匀的聚合物的监控工具。在反应过程中聚合物的沉淀影响

EPM-压力与聚合物特性粘数之间的关系，从而导致 EPM-压力不能准确预计聚合物的特性粘数。这负面影响产物特性粘数的一致性。本发明的一个优点是使用根据本发明的反应温度能可靠地用 EPM-压力预计特性粘数。二丁基胺的结合(“DBA incorp.”)与外部二丁基胺相应，这根据如上所述的来确定。使用肉眼检测以确定颗粒是否存在于反应混合物中。对于每一实施例，表示为 EOR 的反应时间相应于达到 0.40dl/g 的目标特性粘数时的内推时间。如上所述，特性粘数为约 0.40dl/g、TMP 含量为约 18 重量%和反应混合物内浓度为 23 重量%的共聚物，预计其浊化点为 52.0°C(125.6°F)。在相同条件下进行实施例 29 和 30，并分别具有 54.41°C和 54.16°C的反应温度终点。所得树脂含有优良质量的结合胺(分别为 0.673 和 0.636 质量%)。另外，几乎没有树脂从反应混合物中沉淀出，这表明不存在肉眼可观察到的颗粒。在较低温度下的反应没有显示出高含量的胺结合。当终点为或反应混合物的反应温度降低到 51.17°C(对比例 3)、47.94°C(对比例 5)、47.88°C(对比例 4)和 43.36°C(对比例 6)时，结合的胺量因此降低。尽管不希望被任何特定的假设束缚，但本发明人认为当反应温度落在浊化点温度以下时，在胺基能以所需用量结合之前，树脂就从反应混合物中沉淀出来。

表 3

	反应时间(min)	反应温度(°C)
实施例 29	1	26.21
	15	32.25
	30	33.23
	45	31.82
	70	31.82
	75	34.57
	105	54.59
	EOR	54.41
实施例 30	1	25.42
	15	31.40
	30	32.98
	45	31.70
	70	31.82
	75	34.63
	105	54.53
	EOR	54.16
对比例 3	1	25.35
	15	31.95
	30	33.11
	45	31.82
	70	31.95
	75	35.00
	105	51.60
	EOR	51.17
对比例 4	1	26.33
	15	32.68
	30	33.23
	45	32.25

	70	32.01
	75	34.08
	105	48.12
	EOR	47.94
对比例 5	1	25.60
	15	31.70
	30	32.23
	45	32.25
	70	31.95
	75	35.06
	105	47.94
	EOR	47.88
对比例 6	1	25.84
	15	32.31
	30	33.17
	45	31.95
	70	31.88
	75	34.75
	105	44.52
	EOR	43.36

表 4

	反应温度 的终点(°C)	反应时 间(min)	IV(dl/g)	结合的 DBA(wt%)	结合的 TMDQ(wt%)	EPM-压 力(bar)	温度 (°C)	观察到颗 粒?
实施例 29	54.41	80	0.107	-	-	-	-	-
		85	0.141	-	-	-	-	-
		90	0.209	0.372	0.42	0.38	54.5	否
		95	0.269	0.528	0.45	1.81	54.8	否
		100	0.334	0.585	0.49	1.56	54.7	否
		105	0.373	0.678	0.44	2.40	54.6	否
		110	0.397	0.667	0.53	2.82	54.5	否
		115	0.434	0.673	0.59	3.15	54.4	否
实施例 30	54.16	80	0.102	-	-	-	-	-
		85.5	0.142	-	-	-	-	-
		90.5	0.21	0.408	0.48	0.38	54.8	否
		95	0.261	0.505	0.54	0.73	54.9	否
		100	0.305	0.601	0.62	1.38	54.6	否
		105.2	0.354	0.640	0.67	2.31	54.5	否
		111	0.388	0.636	0.72	2.86	54.4	否
		115	0.406	0.636	0.74	3.13	54.4	否
		120	-	-	-	3.55	54.2	在 117 分 钟时出现
对比例 3	51.17	90	0.210	-	-	0.27	52.8	否
		95	-	-	-	0.44	52.5	否
		100	0.298	0.538	0.39	0.94	51.9	否
		105	0.342	0.626	0.41	1.90	51.6	否
		110	0.367	0.6615	0.60	2.59	51.5	是
		115	0.388	0.6675	0.68	2.80	51.3	是
		120	0.410	-	-	2.87	51.2	是
对比例 4	47.94	90	0.210	-	-	-	-	-
		100	0.352	0.459	0.50	2.16	48.2	是
		101.5	0.386	0.462	0.49	2.26	48.2	是

		105	0.411	0.4705	0.53	2.34	48.1	是
对比例 5	47.88	90	0.210	-	-	-	-	-
		100	0.386	0.496	0.45	1.98	48.2	是
		102.5	0.419	0.498	0.44	2.10	48.1	是
		105.5	0.424	0.511	0.45	2.10	47.9	是
对比例 6	43.36	90	0.200	0.330	0.41	0.40	45.7	否
		95	0.264	0.443	0.45	0.96	45	在 97 分钟 时出现
		100	0.356	0.464	0.54	1.38	44.6	是
		105	0.421	0.468	0.53	1.66	44.5	是
		110	0.469	0.453	0.51	1.89	44	是
		115	0.476	0.439	0.57	2.05	43.8	是
		120	0.493	0.422	0.44	2.23	43.5	是
		125	0.508	0.467	0.50	2.37	43.4	是

总之，这些实施例与对比例表明当反应温度维持在浊化点温度以上时，获得结合胺含量高的聚(亚芳基醚)树脂。

尽管本发明用优选的实施方案作了描述，但本领域的技术人员应当理解，对于其中的要素可作出不脱离本发明范围的各种改变和等同替代。另外，可以作出许多修饰以使具体的情况或材料适合于本发明的构思而不脱离本发明基本的范围。因此，所披露的具体实施方案并不是要将本发明限制到为实施发明而预期的最佳模式方式上，而是本发明应当包括在所附权利要求范围内的全部实施方案。

所有引用的专利和其它文献在此均以整篇引入作为参考文献。

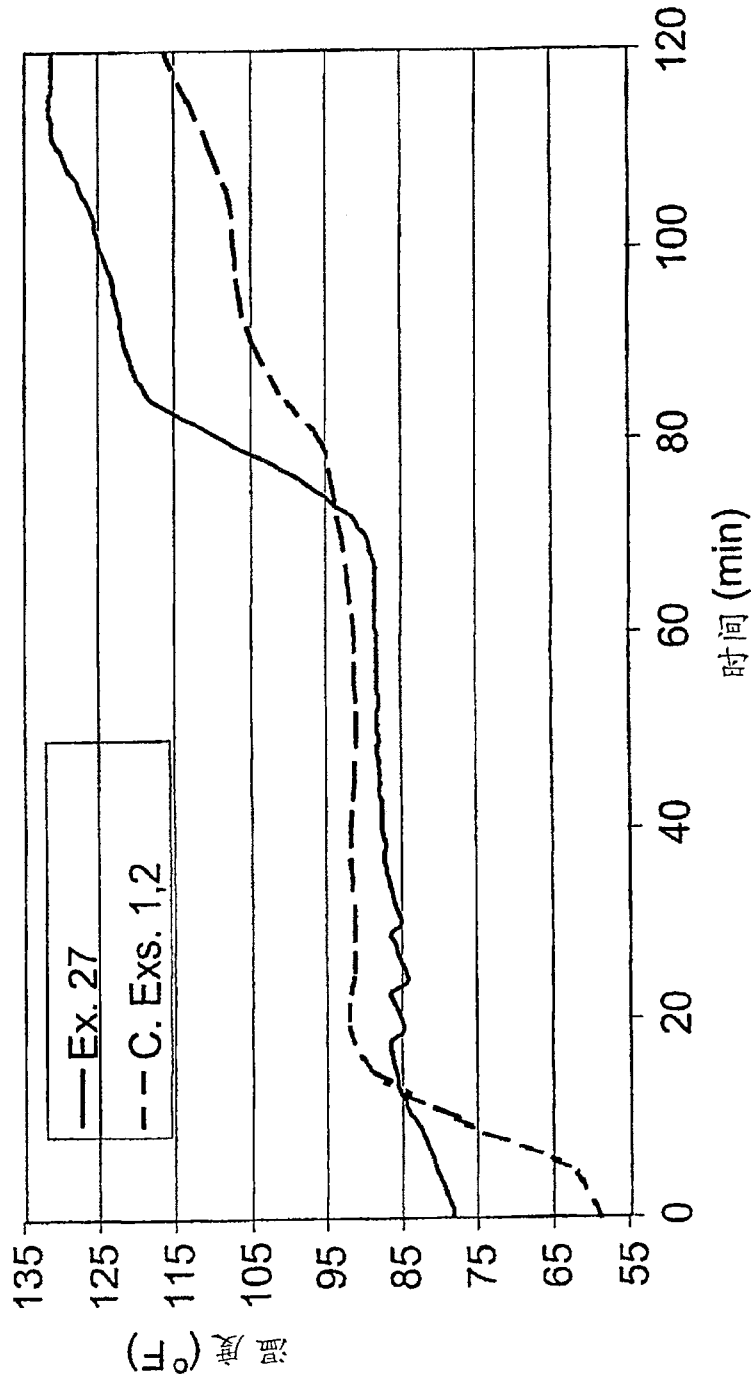


图 1

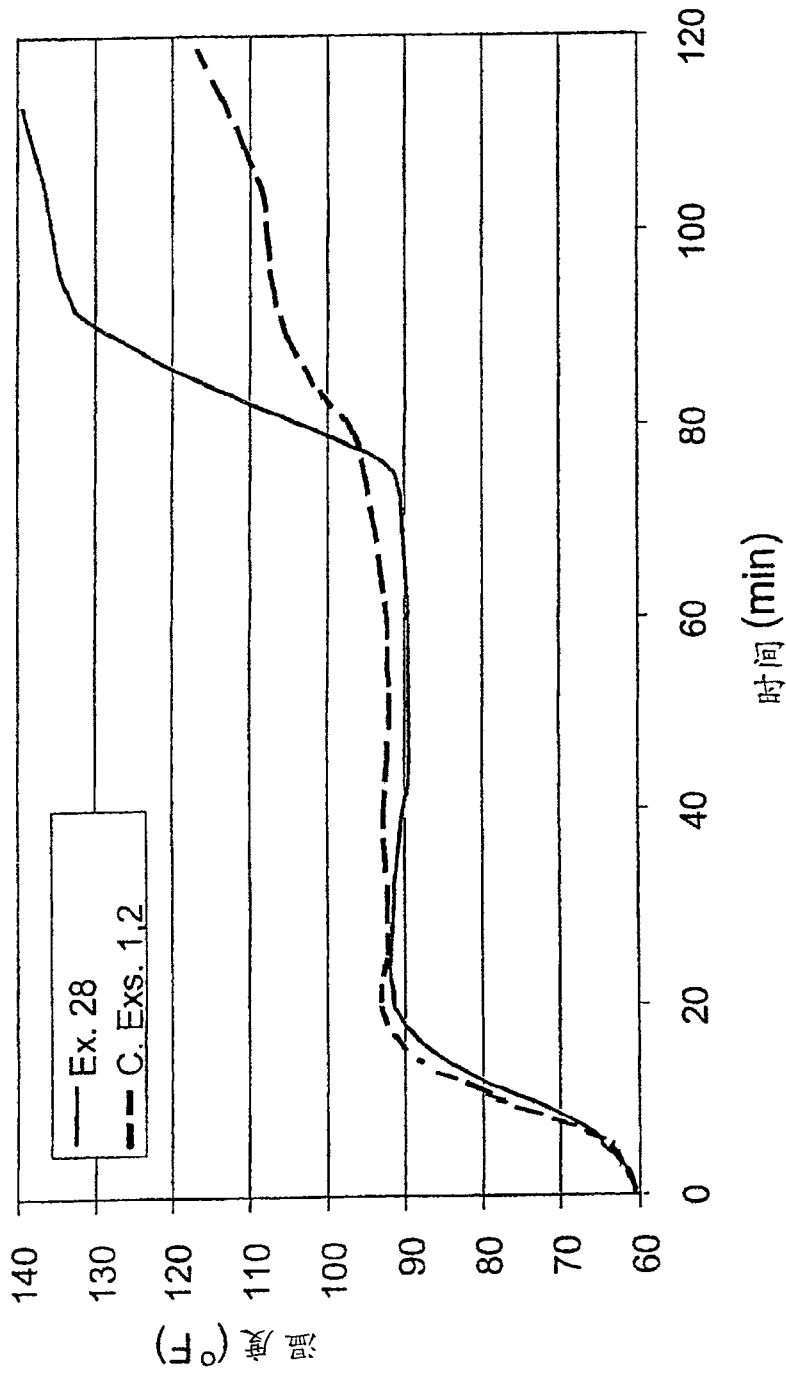


图 2