



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号

90103732.X

[51] Int.Cl⁵

C08G 79/02

[43] 公开日 1990年11月28日

申请日 90.5.19

优先权

[32]89.5.19 [33]FR [31]8906565

申请人 阿托化学公司

地址 法国普托

发明人 约埃尔·贝尔特兰德

菲利普·波丁

专利代理机构 中国专利代理有限公司

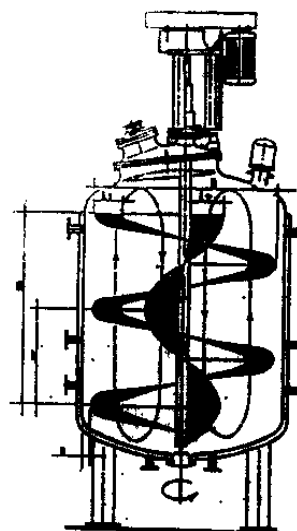
代理人 王景朝 卢新华

说明书页数: 8 附图页数: 3

发明名称 N-二氯磷酰基-P-三氯磷腈或 N-二氯
硫代磷酰基-P-三氯磷腈的自体缩聚
方法

摘要

本发明涉及 N-二氯磷酰基-P-三氯磷腈或 N-二氯硫代磷酰基-P-三氯磷腈自体缩聚的方法。本方法包括在装有防止缩聚产物在搅拌器上聚集的系统的反应器中,在搅拌下进行缩聚。如此可以得到未交联的特高分子量缩聚产物。



<21>

1、由 P_2NXCl_6 本体聚合制备聚氯磷腈的方法，式中 X 表示氧原子或硫原子，此方法的特征在于，至少 $PXCl_6$ 放出停止后的缩聚阶段（最后一步）是在一个其中缩聚区内有一搅拌系统和可以防止缩聚产物在所述搅拌系统上聚集的固定或活动部件的基本竖直的圆柱状反应器中进行。

2、根据权利要求 1 的方法，其特征在于至少最后缩聚阶段在包括如下部件的基本竖直的圆柱状反应器中进行：

A. 至少一个包括一个螺带的搅拌器，所述搅拌器的转轴基本上平行于构成反应器的圆柱的母线，所述螺带的几何形状及其转动方向使得在如下所述的反应器部分中形成的缩聚产物主要向下运动，这部分反应器由旋转圆柱体（一个或几个）构成，圆柱体的柱（一个或几个）由搅拌器（一个或几个）的轴形成，以及

B. 与在 A 中所述的一个或多个搅拌器相互联接或不联接的一个或多个活动部件，和/或与反应器相联接的一个或多个固定部件，它们的作用是使反应器其它部分中的缩聚产物主要向上运动，上述一个或几个旋转圆柱体所代表的体积基本上为缩聚物有效占据的反应器体积的一半。

3、根据权利要求 1 和 2 中任何一项的方法，其特征在于此方法在一竖直圆柱状反应器中实施，此反应器包括一个垂直搅拌器 (AV)，其转轴与前述圆柱状反应器的轴线相吻合，所述搅拌器 (AV) 包括一根主轴和一根卷绕在此主轴四周的螺带，螺带的卷绕方向相对于所述搅拌器 (AV) 转动的方向是固定的，目的是使得在搅拌器周围的物料主要由上而下地运动，所述反应器还包括使反应器壁附近物料主要向

上运动的第二搅拌系统。

4、根据权利要求3的方法，其特征在于，第二搅拌系统包括固定在与搅拌器(AV)同一根主轴上，并与所述主轴保持一定距离的一根螺带，其卷绕方向与构成所述搅拌器(AV)螺带的卷绕方向相反。

5、根据权利要求1至3中任何一项的方法，其特征在于第二搅拌系统是一种锚式搅拌器，其桨叶在反应器的对称面两侧倾斜。

6、根据权利要求4的方法，其特征在于，构成螺带的带的宽度为反应器内半径的10~40%，内螺带直接固定在搅拌主轴上，外螺带的内缘在一些部位与搅拌主轴相连，其间的距离约为所述反应器内半径的40~60%，所述螺带的螺距为反应器有效高度的10~100%。

7、按照权利要求5的方法，其特征在于，螺带宽度为所述反应器内半径的10~60%，和锚式搅拌器的桨叶沿反应器的圆柱形壁上升，其高度约为反应器有效高度的30~70%。

8、按照权利要求1至7中任意一项的方法通过至少在停止放出 $PXCl_3$ 之后的 P_2NXCl_5 的自体缩聚得到的高分子量聚氯磷腈。

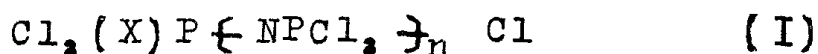
N—二氯磷酰基—P—三氯磷腈或N—二氯硫
代磷酰基—P—三氯磷腈的自体缩聚方法

本发明涉及通过N—二氯磷酰基—P—三氯磷腈或N—二氯硫代磷酰基—P—三氯磷腈(P_2NXCl_3)缩聚制备具有 $-PXCl_2$ 端基(此处X表示氧原子或硫原子)的线型聚氯磷腈的方法。

人们知道,在适于释放出 $PXCl_2$ 的压力和温度条件下加热通式为 P_2NXCl_3 的化合物就会生成具有 $-PXCl_2$ 端基的线型聚氯磷腈。

在法国专利79/24037(公布号2466435)中,叙述了一种制备具有通式为 $-POCl_2$ 的二氯磷酰基端基的线型聚氯磷腈的方法,即在为使 $POCl_2$ 释放所选定的压力和温度条件下加热实验式为 P_2NOCl_3 的N—二氯磷酰基—P—三氯单磷腈使之缩聚。而在法国专利83/11264(公布号2548652)中,叙述了具有通式为 $-PSCl_2$ 的二氯硫代磷酰基端基的线型聚氯磷腈的制法,即在适于 $PSCl_2$ 放出的压力及温度条件下,加热实验式为 P_2NSCl_3 的N—二氯硫代磷酰基—P—三氯单磷腈使之缩聚。

这些端基为 $-PXCl_2$ 的线型聚氯磷腈相应于如下的实验式:



式中,n是等于或大于4的数,n的最大值可达5000甚至更大。

尽管有不可否认的优点,其中特别应指出的是实施简便、单体转化率高和所述单体价格低。但是,通过加热使单体 P_2NXCl_3 缩聚而制备具有 $-PXCl_2$ 端基的线型聚氯磷腈的上述方法并不完全令人满意,因为它不能容易地重复得到高缩聚度。

实际上，当停止释放 $PXCl_3$ 时，生成的线型聚氯磷腈的平均缩聚度并不大，这就是说 n 约为 $20 \sim 30$ ，这意味着，所述聚氯磷腈是一类短链产物。为了得到缩聚度更高的缩聚物，这些短链产物之间应通过其端基进行反应从而生成长链产物，这就需要在 $PXCl_3$ 化合物放出停止后继续进行缩聚。此第二阶段缩聚反应难于控制，而且就是得到聚合度超过约 500 的非网状聚氯磷腈亦属偶然。实际上，随着聚合物链长增大，交联的危险也增加，而且一次实验与另一次实验，此现象的形式也不同。因此，当人们谋求达到高缩聚度时，就会得到不大好的重现性。这就为在工业上大批量实施此方法时造成了严重的障碍，因为线型聚氯磷腈的大多数用途要求具有高缩聚度的产物。

再者，这种缩聚技术一般在由壁加热容器和锚式搅拌构成的通用型带搅拌反应器中实施。对这种设备来讲，本体缩聚反应在进行到分子量最高达到约 100,000 时就应停止，否则会有交联的危险，得到不溶且无法使用的聚合物。

在法国专利 84/15892 (公布号 2571710) 中，提出了一种缩聚方法，在其全部过程或在其最后阶段是在溶液中进行的。这种改进使缩聚产物对交联现象的抵抗能力增强，并使得可以得到高分子量的线型聚氯磷腈。

然而，由于使用了溶剂，本方法也表现出某些不便。实际上，溶剂应有高纯度，而且是仔细脱水的。在缩聚反应得以进行的特高温下，溶剂的存在使操作不得不在压力下进行。高温、高压和强腐蚀性环境加在一起就提出了一些难以解决的设备问题。用溶液操作会导致反应器成本过高，因为反应器的尺寸要比较大，还要耐压。溶剂也需要与聚合物分离并经提纯循环使用。

本发明首先提出了一种制造高分子量(比如超过500,000)聚氯磷腈的方法。

本发明同样提出了一种能得到高缩聚度而又不发生缩聚物交联的方法。

本发明还提出了一种制备方法,它能使聚氯磷腈有良好的分子量分布,并且得到完全溶于聚氯磷腈适用的溶剂(如四氢呋喃)中的均匀聚合物。

本发明方法的其它目的和优点由下文中可以显现。

因此,本发明的目的是由 P_2NXCl_6 (式中X表示氧原子或硫原子)出发,大量地制备聚氯磷腈的一种方法,本方法的特征在于,至少在 $PXCl_3$ 放出停止后的缩聚阶段(最后一步)是在一个基本为竖直圆柱形的反应器中进行的,此反应器在缩聚区装有搅拌系统,还装有为阻碍缩聚产物在搅拌上聚集而使用的固定或者活动部件。

更详细地说,本发明的目的是这样一种方法,按照这种方法,在包括如下各部分的一个基本竖直的圆柱形反应器中进行最后一步缩聚:

A. 至少一个包括一个螺旋形带状物的搅拌器,所述搅拌器的转轴基本上平行于构成反应器的圆柱的母线,所述螺旋形带状物的几何形状及其转动方向使得在如下所述的反应器部分中形成的缩聚产物主要向下的运动,这部分反应器由一个或几个旋转圆柱体构成,圆柱体的轴(一个或几个)是由搅拌器(一个或几个)的轴(一个或几个)组成,以及

B. 与在A中所述的一个或多个搅拌器相互联接或不联接的一个或多个活动部件,和/或与反应器相联的一个或多个固定部件,它们的作用是使反应器的其它部分中缩聚产物主要是向上运动,上述一个或几个旋转圆柱体所表示的体积基本上为缩聚物有效地占据的反应器体积的一

半。

本发明非常具体地涉及一种通过 $P_2N_2Cl_5$ 的缩聚制备聚氯磷腈的方法，此方法在一竖直圆柱状反应器中实施，此反应器包括一个垂直搅拌器 (AV)，其转轴与前述圆柱状反应器的轴相吻合，所述搅拌器 (AV) 包括一个主轴和一根卷绕在此主轴四周的螺旋状带状物，相对于所述搅拌器转动的方向而言，带状物的卷绕方向是固定的，目的是使得所述搅拌器周围的物料主要由上向下运动，所述反应器还包括使反应器壁附近物料产生向上运动的第二搅拌系统。

第二搅拌系统可以与搅拌器 (AV) 相联或不相联。为了说明相联的这种系统，可举出一个例子，即在与搅拌器 (AV) 共同的轴上，与所述轴保持一定的距离所安装的螺带，所述螺带的卷绕方向与搅拌器 (AV) 上螺带的卷绕方向相反。还可以叙述一种与搅拌器 AV 的轴相联的锚式搅拌器，所述锚的桨叶最好与反应器对称平面相互倾斜一个角度，如 10 至 30° 。

当使用上述的具有双螺带的复杂系统时，所述螺带的带宽最好为反应器内半径的 10 至 40% ，构成搅拌器 AV 的内螺带最好直接固定在搅拌器轴上，外螺带（其作用是造成垂直向上运动）的内缘与搅拌器的轴在一些部位相联，联接点处的距离最好为反应器内半径的约 $40\sim$ 约 60% （即从搅拌器轴的中心线起算的距离）。在此双螺带系统中，螺带的螺距一般为反应器有效高度的 $10\sim 100\%$ （即 1 至 10 圈）。

当使用由具有螺带的搅拌器 AV 和锚式搅拌系统构成的系统时，螺带的宽度以是反应器的内半径的 $10\sim 60\%$ 为好，最好为 $15\sim 50\%$ ，锚式反应器的桨叶最好如上面指出的倾斜一个角度，基本与

反应器底部的形状相吻合，并且沿圆柱状壁上升，其高度大约为反应器有效高度的30~70%。

本文中使用的“反应器的有效高度”表示正在形成和/或已经形成的缩聚物所占据的那部分反应器的高度。

按照一种不同的方法，第二搅拌系统可以是与搅拌器(AV)不联接的。反向搅拌，也就是说造成由下向上的搅拌可通过使用与反应器本身器壁相联接的固定部件来得到，该部件涉及到侧壁，也就是圆柱状的壁，或者是涉及到所述圆柱的端部，或者涉及到如下的一种活动部件，比如装在与搅拌器AV的轴不相同的轴上的前述锚式搅拌器。

完全是为了进行说明而给出的图1至3表示适用于本发明方法的一些系统。

图1表示一种包括两个与相同的轴相连的螺带的系统。该轴的转动将通过内螺带使反应物垂直向下运动，所述反应物再被外螺带推动做主要是垂直向上的运动。

在图2中，用锚式搅拌器取代了外螺带。

在图3中，表示出锚式搅拌器桨叶的各自最佳位置，也就是说，这些桨叶与螺带构成的搅拌器转轴所通过的平面彼此之间构成一个角度。

不言而喻，如果使用其它搅拌系统，只要它能让形成的聚氯磷腈物料运动，避免聚氯磷腈在搅拌系统上聚集，就不超出本发明的范围。

根据前面叙述过的几种技术，本发明的方法可用来制备聚氯磷腈，这些技术如在前面所引法国专利2,466,435和2,548,652中所叙述过的技术，其内容在此引作参考文献。

聚氯磷腈本身可以进一步进行取代，特别是苯氧基或氟代烷氧基

取代，这可按照比如在美国专利 3,515,688; 4,514,550;
3,970,553; 4,576,806 或者法国专利申请 87/14,215 中
所述的技术进行。

以下各实例用来说明本发明。

实例 1

使用装有如图 1 所示的双螺带搅拌器的反应器。此图上的符号采
取以下数值 (单位: 毫米)

$$D = 290$$

$$H = 180$$

$$h = 90$$

$$L_1 = 43.5$$

$$L_2 = 54$$

$$e = 5$$

在此反应器中加入 20 千克 (74.2 摩尔) 二氯磷酰基三氯磷腈
(P_2NOCl_5)。在氮气氛下加热到 $280^\circ C$ ，搅拌器转速 30 转/分。

在反应 4.42 小时以后，当磷酰氯的放出量相当于理论值的 95%，
即 8.5 千克时磷酰氯放出停止，继续进行缩聚反应，并测量特
性粘度和时间的关系。可以观察到如下的进程：

时间 (小时)	$[\eta]$ 四氢呋喃 $30^\circ C$ (毫升/克)
12.8	28.8
19.3	36.9
26.3	56.2

反应器冷却到 $100^\circ C$ 。加入 10 升甲苯。搅拌 4 小时以后得到无
不溶成份的聚二氯磷腈溶液。

用 400 毫升甲苯稀释 100 克此溶液 (0.859 当量氯)，并倒入在 1 升二乙二醇二甲醚中溶有 109.6 克酚钠 (0.945 摩尔) 的溶液中。将此混合液在惰性气体下于 120 °C 搅拌 24 小时。将反应混合物浓缩至体积为原来的 $\frac{1}{4}$ ，并倒入 3 升甲醇中。将沉淀的聚合物溶于尽可能少的四氢呋喃中，并在水中再沉淀。干燥后得到 8.2 克聚合物，其性能如下：

$$[\eta]_{30^{\circ}\text{C}}^{\text{四氢呋喃}} = 6.9 \text{ 毫升/克}$$

$$M_w = 625,000$$

分子量是在 30 °C 的四氢呋喃聚合物溶液中用光散射法测定的，每升溶液含 LiBr 0.1 摩尔。

实例 2

在同样的反应器中进行与实例 1 相同的实验，只是用相当于图 2 和图 3 中的搅拌部件取代实例 1 中的搅拌部件，其参数如下 (毫米)：

$$H = 180$$

$$h = 90$$

$$D = 290$$

$$L = 54$$

$$R = 150$$

$$\alpha = 15^{\circ}$$

在此反应器中加入与实例 1 所用的相同数量的 P_2NOCl_5 ，在同样的条件下加热。在反应 6.15 小时后，当放出的磷酰氯的数量达到理论值的 95%，即 8.5 千克时磷酰氯放出停止。在同样条件下保

持该缩聚物，其进程与时间有以下关系：

时间 (小时)	$[\eta]$ 四氢呋喃 30°C (毫升/克)
33.5	48.2
38.7	55.3

再将此反应器冷却至 100°C。加入 10 升甲苯。在搅拌 4 小时后，得到无不溶成份的聚二氯磷腈溶液。

将此溶液用与实例 1 中所述相同的方法进行处理。如此得到具有以下性能的聚二苯氧基磷腈：

$$[\eta]_{30^{\circ}\text{C}}^{\text{四氢呋喃}} = 67.5 \text{ 毫升/克}$$

$$M_w = 605,000$$

实例 3 (对照例)

使用只包括锚式搅拌器的反应器重复实例 2，此搅拌器桨叶高度 (相当于实例 2 中的 H) 为 180 毫米。

在此反应器中加入 20 千克 (74.2 摩尔) 二氯磷酰三氯磷腈 (P_2NOCl_5)。在惰性气氛及搅拌下将反应器加热至 280°C。在反应 4.5 小时后，发现放出了相当于理论值 95% 的磷酰氯，即 10.8 千克。继续进行缩聚，在 5 小时之后取样测量特性粘度 (在四氢呋喃中 30°C)。粘度为 22 毫升/克。在 6 小时后，可看到沿着搅拌轴有聚合物聚集，10 分钟以后全部缩聚产物和锚连在一起了。

这时将反应器重新冷却至 100°C 加入 10 升甲苯。在此温度下搅拌 24 小时，只有极少量的聚二氯磷腈进入溶液中。绝大部分缩聚物呈被溶剂溶胀的不溶凝胶形式。

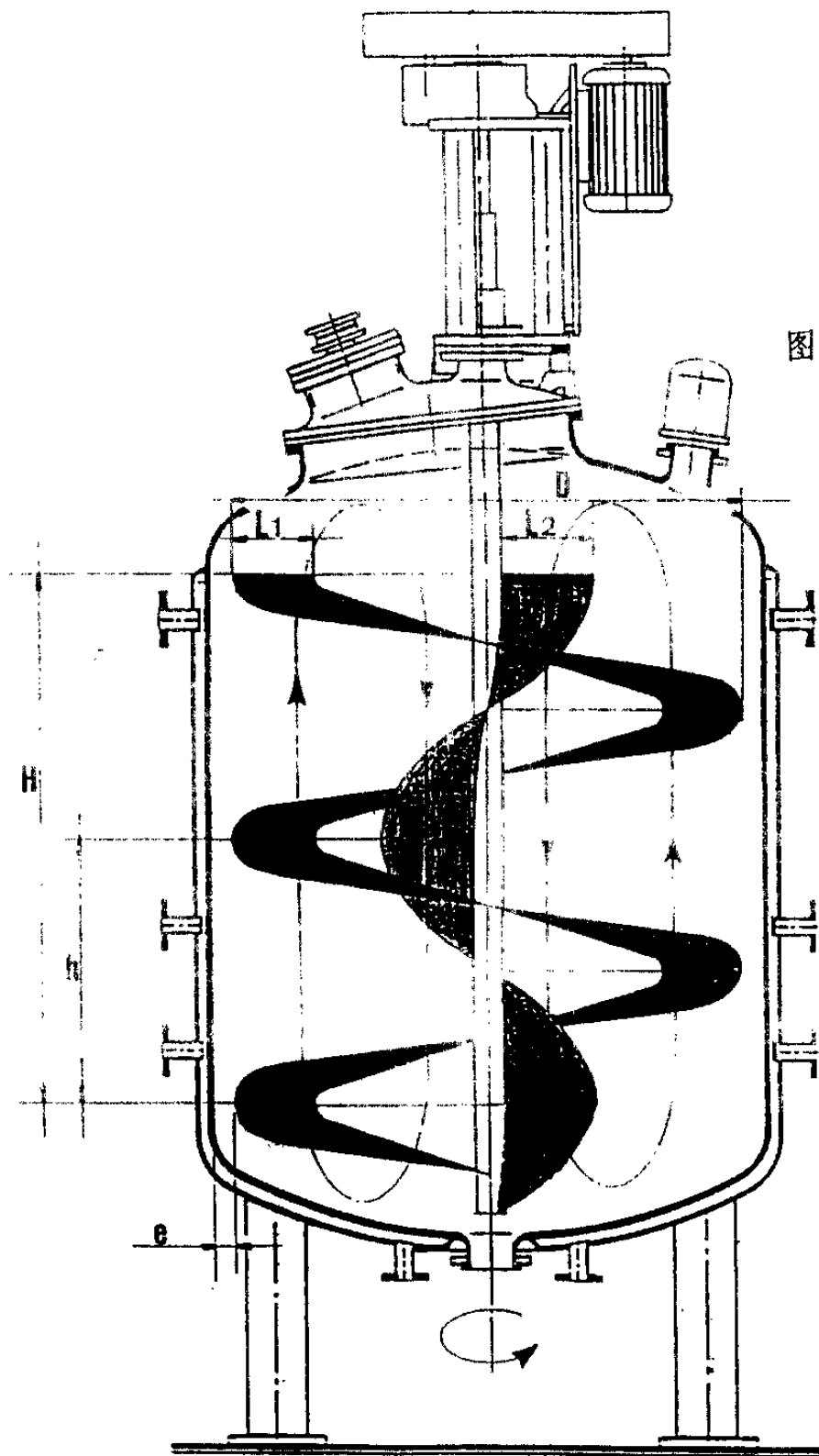


图 1

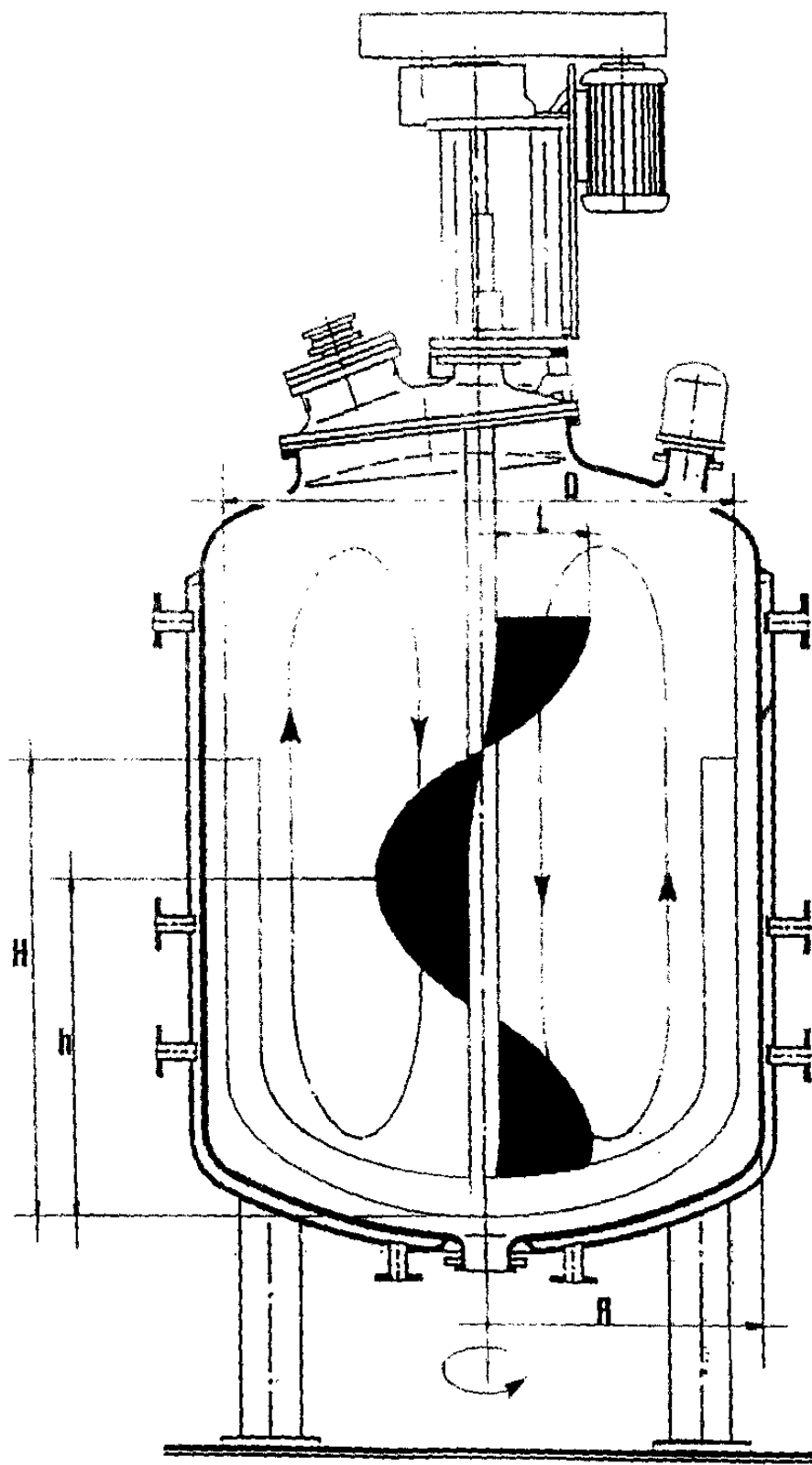


图 2

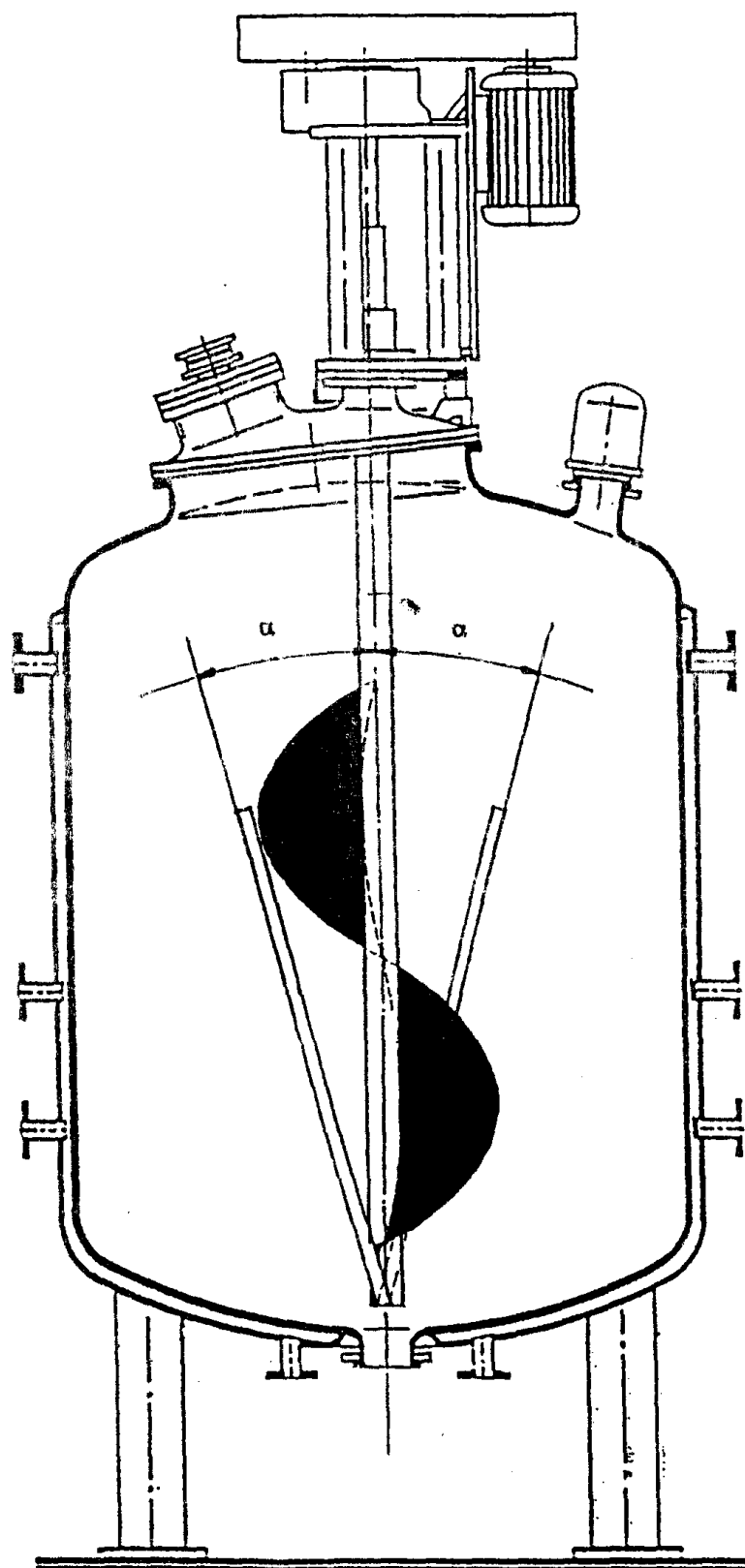


图 3