



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98800437.2

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1188450C

[22] 申请日 1998.1.8 [21] 申请号 98800437.2
[30] 优先权
[32] 1997. 2.14 [33] US [31] 08/800,694
[86] 国际申请 PCT/US1998/000351 1998.1.8
[87] 国际公布 WO1998/036015 英 1998.8.20
[85] 进入国家阶段日期 1998.12.7
[71] 专利权人 通用电气公司
地址 美国纽约州
[72] 发明人 J·利斯卡 H·A·M·范埃尔特
G·德维特
审查员 李 丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邵 红 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 聚亚苯基醚的再分布和具有新的结构的聚亚苯基醚

[57] 摘要

本发明涉及通过聚亚苯基醚在溶液中与酚类化合物反应使聚亚苯基醚再分布的方法，其中使用了特定的酚类化合物。再分布反应可在甲苯或甲苯/醇的共混物中完成。反应可以在有催化剂或无催化剂存在下进行。通过应用使聚亚苯基醚在溶液中与酚类化合物反应的聚亚苯基醚再分布的方法，90%以上的酚类化合物可以被引入聚亚苯基醚中，其中聚亚苯基醚是与式 3 的酚类化合物反应，式 3 的酚类化合物中，酚环用甲基或乙基在邻位上双取代，且基团 X 与酚环至少相隔两个碳原子；和酚类化合物的分子量不大于 400g/mol，优选不大于 300g/mol，该再分布反应的条件是：以相转移催化剂如氯化三(C8-C10 烷基)甲铵作促进剂，于甲苯和甲醇的混合物，其中 1-30%(体积)为甲醇，或于甲苯中进行，并以二苯酚合苯醌，优选 3,3'，

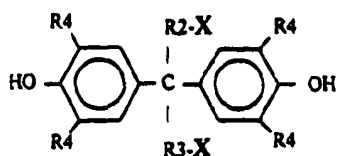
5,5'-四甲基-4,4'-二苯酚合苯醌作催化剂，该反应溶液中，酚类化合物的摩尔浓度选为聚亚苯基醚的单体单元摩尔量的 0.9-1.1 倍。

1. 一种通过聚亚苯基醚在溶液中与酚类化合物反应使聚亚苯基醚再分布的方法, 其中所述酚类化合物是选自以下的酚类化合物:

B)

5 式 3 的双酚化合物

3)



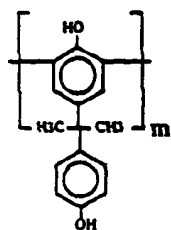
其中每个 X 与其他 X 相独立地代表氢原子、烯丙基、氨基、保护的氨基、羧基、羟基、酯基或硫醇基, 条件是, 有不多于一个 X 基代表氢原子, R2 和 R3 代表氢原子或 1-6 个碳原子的烷基, 且每个 R4 与其他 R4 独立地代表氢原子、甲基或乙基;

10

C)

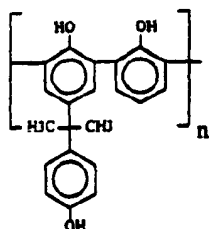
式 4 或 5 的酚类化合物

4)



15

5)

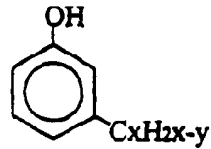


其中 m 和 n 的值为 2-20;

D)

式 6 的酚类化合物

6)



5 其中

x 的值为 12-20 和

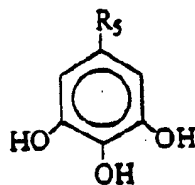
y 的值为 1-7

或其衍生物;

E)

10 式 7 的多官能的酚类化合物

7)

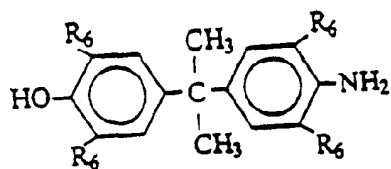


其中 R_3 代表氢原子、烷基、烯丙基、氨基、保护的氨基、羧基、羟基、酯基或硫醇基; 或

15 F)

式 8 的带氨基的酚类化合物

8)



其中 R_6 相互独立地代表氢原子、烷基或亚甲基酚基。

20 2. 权利要求 1 所述的方法, 其中所用的是式 3 的酚类化合物, 其中 R_2 和 R_3 代表不大于 4 个碳原子的烷基, R_4 代表甲基, X 代表羧

基或羟基。

3. 权利要求 1 所述的方法，其中再分布反应是在甲苯或甲苯/醇的共混物中进行的。

4. 权利要求 3 所述的方法，其中再分布反应是在二苯酚合苯醌
5 催化剂如 3, 3'-5, 5'-四甲基-4, 4'-二苯酚合苯醌的存在下进行的，其用量占聚亚苯基醚量的 0-10 重量%。

5. 权利要求 1 所述的方法，其中聚亚苯基醚在溶液中的浓度为 1-75 重量%。

6. 权利要求 1 所述的方法，其中溶剂是甲苯和甲醇的混合物，
10 甲苯与甲醇的体积比为 1: 0. 01-1: 0. 5。

7. 权利要求 1 所述的方法，其中再分布反应是在选自普通的相转移催化剂—选自氯化三 (C8-C10 烷基) 甲铵、磷盐、冠醚、空穴配体和聚亚烷基醚的促进剂存在下进行的。

8. 权利要求 1 所述的方法，其中聚亚苯基醚是通过单羟基芳族
15 化合物的氧化偶联以及包含至少一种重金属化合物的催化剂体系而制备的。

9. 权利要求 1 所述的方法，其中酚类化合物是 4, 4'-双 (4-羟苯基) 戊酸。

10. 一种通过聚亚苯基醚在溶液中与酚类化合物反应使聚亚苯基
20 醚再分布的方法，其中聚亚苯基醚与式 3 的酚类化合物反应，式 3 的酚类化合物中，酚环用甲基或乙基在邻位上双取代并且基团 X 与酚环至少相隔两个碳原子；酚类化合物的分子量不大于 400 g/mol；再分布反应的条件是：在选自氯化三 (C8-C10 烷基) 甲铵的相转移催化剂作为促进剂存在下，于甲苯和甲醇的混合物，其中 1-30% (体积) 为
25 甲醇，或于甲苯中进行，并用二苯酚合苯醌作为催化剂，在该反应溶液中，酚类化合物的摩尔浓度选为聚亚苯基醚的单体单元摩尔量的 0. 9-1. 1 倍。

11. 权利要求 10 所述的方法，其中再分布反应是在，相对于溶液中聚亚苯基醚重量计算，0. 8-1. 2 重量%的 3, 3', 5, 5'-四甲基-4, 4'-
30 二苯酚合苯醌存在下进行的。

聚亚苯基醚的再分布和具有新的结构的聚亚苯基醚

发明领域

- 5 本发明涉及通过聚亚苯基醚在溶液中与酚类化合物反应使聚亚苯基醚再分布的方法。本发明还涉及用本发明方法可以得到的具有新的结构的聚亚苯基醚。

发明背景

- 聚亚苯基醚通过使其与酚类化合物反应进行再分布的方法是众所周知的反应。

英国专利 1 119 914 描述了聚亚苯基醚与酚类化合物的再分布。在英国专利 1 119 914 中，再分布被称为平衡。在聚亚苯基醚与酚类化合物的再分布反应中，聚亚苯基醚聚合物通常分解成较短的单元。酚类化合物进入到聚亚苯基醚中。

- 15 已知在再分布反应中可以用各种酚类化合物。同样，在已知的再分布反应中也已采用各种反应条件、各种催化剂、各种聚亚苯基醚和各种溶剂。

发明概述

- 20 本发明涉及在聚亚苯基醚的再分布反应中应用以前没有用过的酚类化合物。使用本发明的酚类化合物得到新的聚合的或低聚的聚亚苯基醚，该聚亚苯基醚带有以前已知的其他端基或带有以前已知的引入聚亚苯基醚链中的其他基团。端基的性质取决于所用的酚类化合物的性质，特别是当应用单羟基酚类化合物时。当使用二羟基官能的或多羟基官能的酚类化合物时，可形成由两个或更多个彼此通过酚类化合物残基连接
- 25 在一起的聚亚苯基醚嵌段组成的新的聚合物。

本发明还涉及优化聚亚苯基醚再分布的反应条件。因为聚亚苯基醚在工业上是在有机溶剂如甲苯的存在下生产的，所以本发明重点放在在使用甲苯作溶剂的再分布反应的优化。已发现最优的条件，在该条件下，有可能使 90%（重量）以上的酚类化合物引入聚亚苯基醚中。

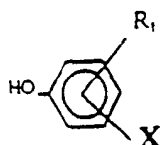
- 30 发明详述

在本发明的聚亚苯基醚的再分布方法中，聚亚苯基醚是在溶液中与选自以下的酚类化合物反应的：

A)

式 2 的酚类化合物

5 2)



10

其中 R_1 代表氢原子或烷基，X 代表烯丙基、氨基、保护的氨基（例如用碳酸叔丁酯保护）、羧基、羟基、酯基或硫醇基，其中当 X 代表羟基或酯基时， R_1 是烷基，其中 X 可通过烷基与酚环分开并且其中与酚环相连的烷基中的碳原子总数不大于 6；

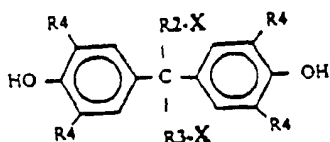
15

B)

式 3 的双酚化合物

3)

20



其中每个 X 与其他 X 相独立地代表氢原子、烯丙基、氨基、保护的氨基（例如用碳酸叔丁酯保护）、羧基、羟基、酯基或硫醇基，条件是有不多于一个 X 基代表氢原子，R2 和 R3 代表氢原子或 1-6 个碳原子的烷基并且每个 R4 与其他 R4 相独立地代表氢原子、甲基或乙基；

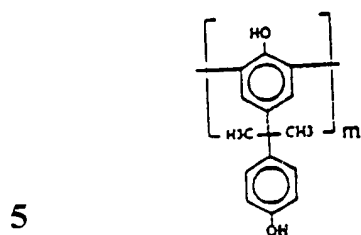
25

C)

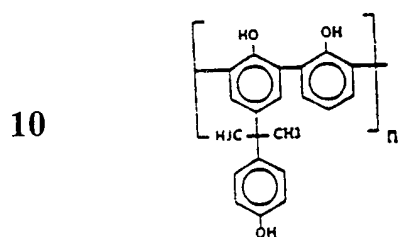
式 4 或 5 的酚类化合物

30

4)



5)

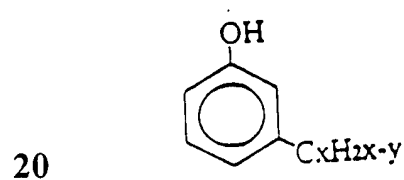


其中 m 和 n 的值为 2-20;

D)

15 式 6 的酚类化合物

6)



其中

x 的值为 12-20, 且

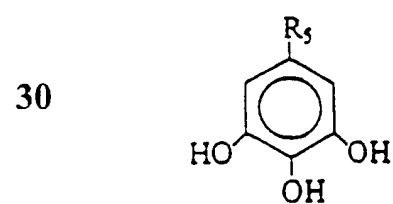
y 的值为 1-7

25 或其衍生物;

E)

式 7 的多官能的酚类化合物

7)



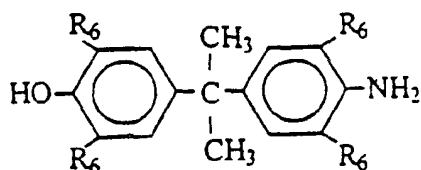
- 5 其中 R_5 代表氢原子、烷基、烯丙基、氨基、保护的氨基（例如用碳酸叔丁酯保护）、羧基、羟基、酯基或硫醇基；或

F)

式 8 的带氨基的酚类化合物

8)

10



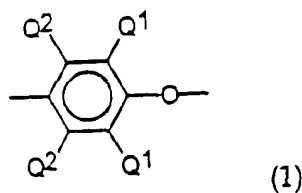
- 15 其中 R_6 相互独立地代表氢原子、烷基或亚甲基酚基。

再分布反应优选在甲苯或甲苯/醇混合溶剂中进行。再分布反应可以在有或没有催化剂的存在下进行。优选的催化剂是双苯酚合苯醌化合物如 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-双苯酚合苯醌。

聚亚苯基醚

- 20 本发明所用的聚亚苯基醚（PPE）是已知的含有多个式 1 的结构单元的聚合物

25



- 其中各结构单元是相互独立的，每个 Q^1 是独立地代表卤素、低级的伯或仲烷基（即含有最多 7 个碳原子的烷基）、苯基、卤代烷基、氨基烷基、
30 羟基或卤代羟基，其中卤素和氧原子至少被两个碳原子隔开； 每个 Q^2 ，如 Q^1 所定义那样，是独立地代表氢、卤素、低级的伯或仲烷基、

苯基、卤代烷基、炔氧基或卤代炔氧基。最经常的情况是，每个 Q^1 是烷基或苯基，特别是 C_{1-4} 的烷基，及每个 Q^2 是氢。

该 PPE 既包括均聚物又包括共聚物。优选的均聚物是那些含有 2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚单元的均聚物。合适的共聚物包括含有例如上述
5 单元与 2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚单元组合的无规共聚物。也包括含有通过用乙烯基单体或聚合物如聚苯乙烯和弹性体进行接枝而生成的部分的 PPE，以及偶联的 PPE，其中偶联剂如低分子量的聚碳酸酯、氢醌、杂环化合物等与两个 PPE 的羟基以已知的方式反应，产生高分子量的聚合物，但是大部分自由 OH 基仍然保留。

10 所述 PPE 通常的数均分子量为约 2,000-40,000，而重均分子量为约 3,000-80,000，分子量是通过凝胶渗透色谱测定的。PPE 的特性粘度，在 25℃ 的氯仿中测定，最经常为约 0.05-0.6 dl/g。但是，也可以采用更高分子量，例如最高为 300,000，的聚亚苯基醚。

PPE 典型地是通过至少一种单羟基的芳族化合物如 2,6-二甲苯酚或
15 2,3,6-三甲基苯酚的氧化偶联制备的。这种偶联反应通常要应用催化剤体系；它们典型地含有至少一种重金属化合物如铜、锰或钴的化合物，通常以与各种其他的材料组合的形式。

对很多场合都特别有用的 PPE 是那些含有至少一个含氮烷基端基的分子的 PPE。氮烷基通常位于羟基的邻位。含有这种端基的产物可以通过在将适当的伯的或仲的一元胺如二正丁胺或二甲胺作为成分之一加入
20 到氧化偶联反应的混合物中得到。还经常存在的是 4-羟基联苯端基，该端基通常由其中存在副产物二苯酚合苯醌的反应混合物中得到，特别是在铜-卤化物-仲或叔胺体系中。大部分聚合物分子，通常构成聚合物的约 90%（重量），可含有所述的含氮烷基和 4-羟基联苯的端基中的至少
25 一种。

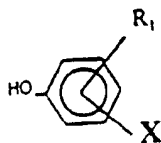
通过上述的讨论，本领域的技术人员将清楚，要用于本发明的聚亚苯基醚包括所有现在已知的聚亚苯基醚，而与这些聚亚苯基醚在结构单元或附属的化学特征上的变化无关。

酚类化合物

30 本发明涉及使用如下不同类型的酚类化合物：

A) 式 2 的酚类化合物

2)



5

其中 R_1 代表氢原子或烷基, X 代表烯丙基、氨基、保护的氨基 (例如用碳酸叔丁酯保护)、羧基、羟基、酯基或硫醇基, 其中当 X 代表羟基或酯基时, R_1 是烷基, 其中 X 可通过烷基与酚环分开并且其中与酚环相连的烷基中的碳原子总数不大于 6;

10

适合的 A 的组酚类化合物的例子是 (4-羟基苯基) 乙酸、(4-羟基苯基) 辛酸、(4-羟基苯基) 丙酸、上述酸的甲酯、酰胺或其氨基用碳酸叔丁酯保护的酰胺、4-羟基苄醇、(4-羟基苯基) 乙醇、2-烯丙基苯酚或 2-烯丙基-6-甲酚。

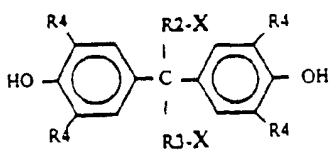
15

用这类酚类化合物有可能以简单的方法得到分子量适当的并且带有活性端基的新型聚亚苯基醚。这种聚亚苯基醚可以用作进一步的合成或与其他成分掺混。

B) 式 3 的双酚化合物

3)

20



5

25 其中每个 X 与其他 X 相独立地代表氢原子、烯丙基、氨基、保护的氨基 (例如用碳酸叔丁酯保护)、羧基、羟基、酯基或硫醇基, 条件是不多于一个 X 基代表氢原子, R_2 和 R_3 代表氢原子或 1-6 个碳原子的烷基, 且每个 R_4 与其他 R_4 相独立地代表氢原子、甲基或乙基;

适合的例子是 4, 4'-双(4-羟基苯基)戊酸; 上述戊酸的甲酯; 4, 4'-

30 双(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)戊酸。

优选所有的酚环在其酚羟基的邻位上用两个烷基, 优选为两个甲基

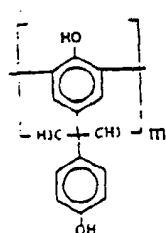
或两个乙基，进行双烷基化。这一点不仅对这个 B 组的双酚化合物有效，而且对所有其他类型的酚类化合物也有效。

应用这类酚类化合物产生的新的聚亚苯基醚可用于所有的应用场合。

5 C) 式 4 或 5 的酚类化合物

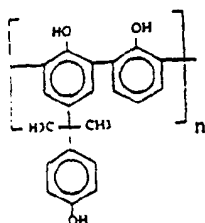
4)

10



5)

15



20

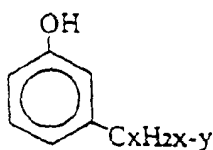
其中 m 和 n 的值为 2-20;

式 4 和 5 的酚类化合物是市售产品，它们可以环境友好的方法制备。用这组酚类化合物得到的新的聚亚苯基醚可以用作粘合剂、密封剂、热固性树脂、苯乙烯树脂、聚烯烃和含有标准 PPE 的树脂组合物的添加剂。

25 D) 式 6 的酚类化合物

6)

30



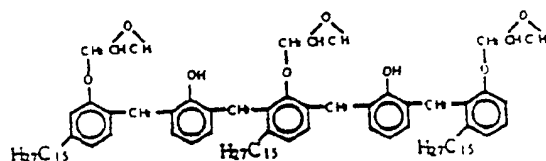
其中

x 的值为 12-20 和

5 y 的值为 1-7

或其衍生物;

这组酚类化合物的例子是市售的 CARDANOL®产品。Cardanol®酚类化合物的结构如式 6 所示, 其中 $x=15$ 和 $y \approx 3$ 。Cardanol 酚类化合物实际上是平均带有两个双键的异构体的混合物。Cardanol 酚类化合物连接到
10 PPE 上产生软链段 PPE, 由此改进了 PPE 材料的流动性以及与非极性组分如聚烯烃或橡胶组分的相容性。Cardanol 酚类衍生物 (Cardolite 公司生产) 的几个实例是活性稀释剂和柔性树脂 (例如 NC-513、NC-514、NC-514LV)、环氧线性酚醛树脂 (例如 NC-547) 和苯烷基胺固化剂 (例如 NC-540、NC-541、NC-556、NC-558、NC-559、NC-560)。下面例举了
15 一种环氧线性酚醛树脂的结构

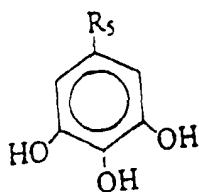


20

用这类酚类化合物官能化的 PPE 可以用于粘合剂、密封剂、热固性树脂、苯乙烯树脂、聚烯烃、聚合物共混物的多种场合, 以提高流动性、粘着性、反应性、氧化稳定性和热性能。

E) 式 7 的多官能的酚类化合物

25 7)



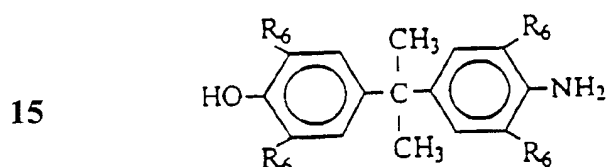
30

其中 R_5 代表氢原子、烷基、烯丙基、氨基、保护的氨基（例如用碳酸叔丁酯保护）、羧基、羟基、酯基或硫醇基。

在 PPE 再分布时用多官能的酚类化合物可得到支化的聚合物。例如 1, 2, 3-苯三酚和其衍生物如五倍子酸或 3, 4, 5-三羟甲基苯甲酸十二烷基酯，当在再分布时有效地引入后，可得到支化的 PPE。

有效的支化/链扩展可以通过分子量的增加来证明（实施例 10），这种情况与现有技术的再分布反应时所预期的完全相反。支化的 PPE 可以用作 PPE 材料的流动促进剂。当 R_5 是例如羧基时，也可用于粘合剂、密封剂、热固性树脂等。

10 F) 式 8 的带氨基的酚类化合物
8)



其中 R_6 相互独立地代表氢原子、烷基或亚甲基酚基。

20 用式 8 的酚类化合物可以得到带有活性氨基的新的聚亚苯基醚。这种新的聚亚苯基醚可以用作粘合剂、密封剂、热固性树脂的添加剂，或在含有 PPE 和其他聚合物的聚合物掺混物中作相容剂。

用例如碳酸叔丁酯保护氨基的方法可以改进这种酚类混合物的加入过程。

工艺条件和其他参数

25 催化剂

本发明的再分布可以用所有类型再分布适合的已知催化剂和/或引发剂。适合的催化剂和/或引发剂是过氧化物如过氧化苯甲酰、醌化合物如 3, 3', 5, 5'-四甲基-4, 4'-二苯酚合苯醌、含过渡金属和胺的络合物。

30 优选的催化剂是 3, 3', 5, 5'-四甲基-4, 4'-二苯酚合苯醌。也优选使用带有庞大基团的二苯酚合苯醌化合物，以避免催化剂引入聚亚苯

基醚中。

已令人惊奇地发现，不总是需要存在催化剂和/或引发剂的。特别是已经发现，用上述类型 B 的酚类化合物的试验就不需要催化剂存在。

该催化剂优选的用量，相对于聚亚苯基醚，约为 0-10%（重量）。

5 促进剂

已经发现，通常称为相转移催化剂的一类特定的化合物可以促进再分布反应。当极性酚类化合物用于再分布反应时尤其如此。权利要求 1 中除了 D 组所述的外，所有的酚类化合物都是极性酚类化合物。适合的促进剂是铵盐如氯化三（C8-C10 烷基）甲铵、磷盐、冠醚、空穴配体和聚亚烷基醚。

10 溶剂

所有已知用于聚亚苯基醚再分布的溶剂都可以应用。优选的溶剂是甲苯或甲苯和醇如甲醇的共混物。应用甲苯和甲醇的共混物作溶剂时，甲苯和甲醇的体积比选为 1:0.01-1:0.5。聚亚苯基醚的浓度通常选为 15 1-75%（重量），更优选为 10-40%（重量）。

有可能使用在制备 PPE 普遍采用的工业方法中生成的未经预处理（如分离和/或提纯）的聚亚苯基醚溶液。适合的方法描述于美国专利 3,306,874 和 3,306,875。

反应温度

20 反应温度选为 20-150℃，优选为 60-80℃。

反应气氛

一般地，在空气下的转化率要比在氮气氛下高约 20%（实施例 2 与 3b 相比）。这大概是酚类化合物与聚亚苯基醚的氧化偶联以及还原态的 TMDQ（双酚）回到氧化态（二苯酚合苯醌）的氧化反应同时存在的缘故。
25 当用含双键的酚类化合物如 2-烯丙基苯酚和/或过氧化物作催化剂时要避免空气的存在。

分离

聚亚苯基醚再分布后的产物分离任选用两种基本的方法：沉淀或溶剂混合物的蒸发。再分布后的反应产物可以在聚亚苯基醚的非溶剂（例如 30 如甲醇）中沉淀的方法分离。不过，溶于非溶剂中的官能化聚亚苯基醚低聚物，采用沉淀的方法可能造成损失。在极性酚类化合物和低分子量

的聚亚苯基醚用于再分布的情况下，蒸发的方法是更好的选择。当高分子量的聚亚苯基醚和低极性的酚类化合物用于再分布时，优选采用沉淀的方法。

最佳条件

- 5 在遵循所有下列的条件下，90%以上的酚类化合物可以被引入聚亚苯基醚中：

- 聚亚苯基醚与式 3 的酚类化合物反应，式 3 的酚类化合物中，酚环用甲基或乙基在邻位上双取代并且基团 X 与酚环至少相隔两个碳原子；和

- 10 •酚类化合物的分子量不大于 400 g/mol，优选不大于 300 g/mol；和

- 再分布反应在相转移催化剂如氯化三（C8-C10 烷基）甲铵作为促进剂存在下，于甲苯和甲醇的混合物，其中含 1-30%（体积）的甲醇，或于甲苯中进行；和

- 15 •用二苯酚合苯醌，优选 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二苯酚合苯醌作催化剂；和

- 反应溶液中，酚类化合物的摩尔浓度选为聚亚苯基醚中的单体单元摩尔量的 0.9-1.1 倍。

- 20 二苯酚合苯醌在溶液中的浓度优选为聚亚苯基醚的 0.8-1.2%（重量）。

实施例

实施例 1

在本实施例和所有此后的实施例中采用具有不同分子量的聚（2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚）（PPE）。

- 25 将 30g PPE（ $M_w = 46300 \text{ g/mol}$ ，氯仿，GPC，聚苯乙烯标准物）在 60℃和搅拌下溶于 300 ml 甲苯中。另外，将 3.76g（按 PPE 的 5 mol% 计）4,4'-双（4-羟苯基）戊酸（13.15 mmol）溶于 30 ml 甲醇，并加入 PPE 溶液中。此后，加入 0.3g 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二苯酚合苯醌（1.25 mmol），混合物在 60℃和搅拌下反应 3 小时。然后，反应混合物用 10 倍的甲醇沉淀、过滤、洗涤，并将固体聚合物在 70℃真空干燥过夜。用 GPC 测定和用聚苯乙烯标准物表示的平均分子量为
- 30

18700g/mol。官能度含量基于 1H-NMR 的结果确定。计算实际引入聚亚苯基醚的苯酚的百分数。在本实施例的情况下为 27 %。

按照这种方法用下列的酚类化合物进行 PPE 的再分布： 4,4’ -双 (4-羟苯基) 戊酸 (按 PPE 的 5 mol % 计; 27 %); (4-羟苯基) 乙酸 (按 PPE 的 10mol % 计; 9 %); 上述戊酸的甲酯 (按 PPE 的 5 mol % 计; 29 %); 5 酪胺 (按 PPE 的 5 mol % 计; 22 %) 或碳酸叔丁酯保护的酪胺 (按 PPE 的 5 mol % 计; 27 %); (4-羟苯基) 乙醇 (按 PPE 的 5 mol % 计; 35 %)。酚类化合物的相对量和酚类化合物的引入程度示于上述各酚类化合物后的括弧中。甲苯对甲醇相对量的变动范围为 10:1-9.5:0.5。

10 作为比较, 试用 (4-羟苯基) 辛酸 (按 PPE 的 10 mol % 计; 甲苯与甲醇的比为 9.5:0.5) 进行 PPE 的再分布。未能测出这种酚类化合物引入 PPE 中。

用 (4-羟苯基) 乙醇 (按 PPE 的 10 mol % 计) 重复进行本实施例的试验。甲苯与甲醇的相对量为 9:1。在这个系列的每个试验中变动 15 3,3’ ,5,5’ -四甲基-4,4’ -二苯酚合苯醌 (TMDQ) 的相对量。测定生成物的引入百分数。结果如下所示。

	TMDQ 浓度 (克/10 克 PPE)	酚类化合物引入的 重量百分数 (%)
20	0.5	19
	1	26
	2	23
	5	27
	10	23

25 实施例 2

将 10g PPE (Mw = 56100g/mol) 在 60℃和搅拌下溶于 100ml 甲苯中。另外, 将 0.74g (按 PPE 的 5 mol % 计) 4,4’ -双 (3,5-二甲基-4-羟苯基) 戊酸 (2.14 mmol) 溶于 10ml 甲醇并加到 PPE 溶液中。此后, 加入 0.033g 3,3’ ,5,5’ -四甲基-4,4’ -二苯酚合苯醌 (0.14 mmol), 在 30 1 和 2 小时反应时间后再加入 0.033gTMDQ, 混合物在 60℃和搅拌下反应 3 小时。然后, 反应混合物用 10 倍的甲醇沉淀、过滤、洗涤, 并将固体

聚合物在 70℃真空干燥过夜。用 GPC 测定和用聚苯乙烯标准物表示的平均分子量为 15800g/mol。测出酚类化合物的引入率为 68% (重量)。

实施例 3a

仅用 1/3 的戊酸衍生物重复实施例 2 的程序。Mw (GPC) 为 17700 g/mol。测出酚类化合物的引入率为 99% (重量)。

实施例 3b

仅在氮气氛围而不是在空气下重复实施例 3a 的程序。测出酚类化合物的引入率为 80% (重量)。

实施例 3c (比较例)

只是不用甲醇作共溶剂, 重复实施例 2 的程序。未发生再分布反应, 即反应后在 PPE 中未发现戊酸衍生物。这表明, 在实施例 2 的反应条件下用溶剂共混物代替单独的溶剂显然是有利的。

然而, 下面很多的实施例表明, 不用共溶剂经常也能得到相当好的结果 (酚类化合物的引入百分数高)。

15 实施例 4

将 30g PPE (Mw = 56100g/mol, 氯仿, GPC, 聚苯乙烯标准物) 在 60℃和搅拌下溶于 300 ml 甲苯中。另外, 将 0.754 g (按 PPE 的 5 mol % 计) 4,4'-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)戊酸 (2.19mmol) 溶于 15ml 甲醇并加到 PPE 溶液中。此后, 加入 0.3 g 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二苯酚合苯醌 (1.25 mmol), 混合物在 60℃和搅拌下反应 8 小时。然后, 反应混合物分成两部分。第一部分: 在旋转蒸发器中蒸出溶剂并将固体聚合物在 70℃真空干燥过夜。第二部分: 反应混合物用 10 倍的甲醇沉淀并真空干燥。蒸发试样的引入率为 98% (重量), 沉淀试样为 90%。

实施例 5

25 将 10g PPE (Mw = 23300g/mol, 氯仿, GPC, 聚苯乙烯标准物) 在 60℃和搅拌下溶于 46 ml 甲苯中。另外, 将 16.7g 双酚 A 聚合物树脂 (13.92 mmol) 溶于 6ml 甲醇并加到 PPE 溶液中。此后, 加入 0.1 g 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二苯酚合苯醌 (0.42 mmol), 混合物在 60℃和搅拌下反应 5 小时。然后, 在旋转蒸发器中蒸出溶剂并将固体聚合物在 70℃真空干燥过夜。用 GPC 测定和用聚苯乙烯标准物表示的平均分子量为 20300 g/mol。测出酚类化合物引入率为 25% (重量)。

实施例 6

将 10g PPE ($M_w = 46300 \text{ g/mol}$, 氯仿, GPC, 聚苯乙烯标准物) 在 60°C 和搅拌下溶于 46ml 甲苯中。然后, 将 1.2 g 3-(正戊基-8-癸烯基) 苯酚〔腰果酚酚类化合物〕(4 mmol) 加到 PPE 溶液中。此后, 加入 0.1 g 3, 3', 5, 5'-四甲基-4, 4'-二苯酚合苯醌 (0.42 mmol), 混合物在 60°C 和搅拌下反应 3 小时。然后, 反应混合物用 10 倍的甲醇沉淀、过滤、洗涤, 并将固体聚合物在 70°C 真空干燥过夜。测出酚类化合物引入率为 18% (重量)。

用下列大体积的酚类化合物在实施例 6 的反应条件下进行 PPE 再分布:

酚类化合物	引入率 %
4-己基间苯二酚	20
腰果酚酚类化合物	18
维生素 E*	0
15 N-(4-羟苯基)硬脂酰胺*	0
Irganox 3052*	0
Irganox 565*	0
*比较例	

20 实施例 7 和 8 证实了烯丙基官能度经由再分布反应的引入率和酚类化合物活性对环烷基化和 TMDQ 存在的依赖关系。

实施例 7

将 10g PPE ($M_w = 23300 \text{ g/mol}$, 氯仿, GPC, 聚苯乙烯标准物) 在 60°C 和搅拌下溶于 46ml 甲苯中。此后, 将 0.62 g 2-烯丙基-6-甲苯酚 (4.19 mmol) 和 0.1 g TMDQ (0.42 mmol) 加到 PPE 溶液中, 混合物于 60°C 在氮气氛和搅拌下反应 2 小时。然后, 混合物用 10 倍的甲醇沉淀、过滤、用甲醇洗涤和在 70°C 真空干燥过夜。用 GPC 测定和用聚苯乙烯标准物表示的平均分子量为 17000 g/mol 。测出酚类化合物引入率为 52% (重量)。

实施例 7a

30 仅将 2-烯丙基苯酚分成 3 份, 每份在 1 小时后加入, 其他重复实施例 7 的程序。 M_w (GPC) 为 17100 g/mol 。测出酚类化合物引入率为 43

% (重量)。

实施例 8

反应条件和分离方法同实施例 7, 仅用 2-烯丙基苯酚作酚类化合物。
用 GPC 测定和用聚苯乙烯标准物表示的平均分子量为 17300g/mol。测出
5 酚类化合物引入率为 48 % (重量)。

实施例 8a

仅将 2-烯丙基苯酚分成 3 份, 每份在 1 小时后加入, 其他重复实施
例 8 的程序。Mw (GPC) 为 18700 g/mol。测出酚类化合物引入率为 39
% (重量)。

10 实施例 7b 和 8b

重复实施例 7 和 8, 但是不用 TMDQ。无引入的酚类化合物测出。

实施例 9

将 10g PPE (Mw = 23300g/mol, 氯仿, GPC, 聚苯乙烯标准物) 在 60
℃和搅拌下溶于 46 ml 甲苯中。此后, 将 0.95 g 氨基 BPA (4.19 mmol)
15 和 0.1 g TMDQ (0.42 mmol) 加到 PPE 溶液中, 混合物于 60℃在氮气氛
和搅拌下反应 2 小时。然后, 混合物用 10 倍的甲醇沉淀、过滤、用甲
醇洗涤和在 70℃真空干燥过夜。用 GPC 测定和用聚苯乙烯标准物表示
的平均分子量为 18600g/mol。测出酚类化合物引入率为 23 % (重量)。

实施例 10

20 将 10g PPE (Mw = 23300g/mol, 氯仿, GPC, 聚苯乙烯标准物) 在 60
℃和搅拌下溶于 46 ml 甲苯中。此后, 将 0.15 g 五倍子酸-1-水合物 (0.80
mmol) 和 0.1 g TMDQ (0.42 mmol) 加到 PPE 溶液中, 混合物于 60℃在
氮气氛和搅拌下反应 2 小时。然后, 混合物用 10 倍的甲醇沉淀、过滤、
用甲醇洗涤和在 70℃真空干燥过夜。用 GPC 测定和用聚苯乙烯标准物表
25 示的平均分子量为 35000g/mol。测出酚类化合物引入率为 42 % (重量)。

实施例 11

将 10g PPE (Mw = 46300g/mol, 氯仿, GPC, 聚苯乙烯标准物) 和 0.3
g (4-羟苯基) 苄醇 (2.42 mmol) 在 20℃和搅拌下溶于 250ml 甲苯中。
此后, 加入 0.3g 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二苯酚合苯醌 (1.25
30 mmol), 混合物在 20℃和搅拌下反应 24 小时。然后, 混合物用 10 倍的
甲醇沉淀、过滤、洗涤和固体聚合物在 70℃真空干燥过夜。测出酚类化

合物引入率为 27% (重量)。

实施例 12

在 110℃下重复实施例 11 同样的试验。测出酚类化合物引入率为 20%。在实施例 12 的情况下,发现得到较低的分子量,所以大部分低分子量的官能化 PPE 低聚物通过沉淀而损失。

实施例 13

将 10g PPE ($M_w = 46300 \text{ g/mol}$, 氯仿, GPC, 聚苯乙烯标准物) 和 0.3 g (4-羟苯基) 苄醇 (2.42 mmol) 在 110℃和搅拌下溶于 250ml 甲苯中。此后,加入 0.3g 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二苯酚合苯醌 (1.25 mmol), 混合物在 110℃和搅拌下反应 24 小时。然后,混合物用 10 倍的甲醇沉淀、过滤、洗涤和固体聚合物在 70℃真空干燥过夜。测出酚类化合物引入率为 4% (重量), 相比较 24 小时后的引入率为 20% (重量)。

实施例 14a

将 10g PPE ($M_w = 23300 \text{ g/mol}$, 氯仿, GPC, 聚苯乙烯标准物) 在 80℃和搅拌下溶于 46ml 甲苯中。此后,将 0.31 g 4,4'-双(3,5-二甲基-4-羟苯基) 戊酸 (0.90 mmol) 加到 PPE 溶液中, 混合物于 80℃在氮气氛围和搅拌下反应 6 小时。然后,在旋转蒸发器中蒸出溶剂并将固体聚合物在 70℃真空干燥过夜。用 GPC 测定和用聚苯乙烯标准物表示的平均分子量为 29900g/mol。测出酚类化合物引入率为 56% (重量)。

本实施例证明了可以在无催化剂的情况下进行再分布反应。

实施例 14b

将 20g PPE ($M_w = 23300 \text{ g/mol}$, 氯仿, GPC, 聚苯乙烯标准物) 在 80℃和搅拌下溶于 46ml 甲苯中。此后,将 0.6 g 4,4'-双(3,5-二甲基-4-羟苯基) 戊酸 (1.73 mmol) 和 0.2 g TMDQ (0.84 mmol) 加入 PPE 溶液中, 混合物于 80℃在氮气氛围和搅拌下反应 6 小时。然后,在旋转蒸发器中蒸出溶剂并将固体聚合物在 70℃真空干燥过夜。用 GPC 测定和用聚苯乙烯标准物表示的平均分子量为 19200 g/mol。测出酚类化合物引入率为 71% (重量)。

实施例 14c

将 20g PPE ($M_w = 23300 \text{ g/mol}$, 氯仿, GPC, 聚苯乙烯标准物) 在 80℃和搅拌下溶于 46ml 甲苯中。此后,将 0.6 g 4,4'-双(3,5-二甲

基-4-羟苯基)戊酸(1.73 mmol)、0.2 g 氯化三(C8-C10 烷基)甲铵和 0.2 g TMDQ(0.84 mmol)加到 PPE 溶液中,混合物于 80℃在氮气氛和搅拌下反应 6 小时。然后,在旋转蒸发器中蒸出溶剂并将固体聚合物在 70℃真空干燥过夜。用 GPC 测定和用聚苯乙烯标准物表示的平均分子量 5 为 17800g/mol。测出酚类化合物引入率为 94% (重量)。

本实施例证明了可以用相转移催化剂如氯化三(C8-C10 烷基)甲铵代替 TMDQ。

实施例 15

按照通常已知的方法,在氧的存在下通过铜/胺络合物的催化由甲 10 苯中的 2,6-二甲基苯酚聚合成 PPE。得到的混合物含有 20% (重量)的 PPE 聚合物、1% (重量)的 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二苯酚合苯醌和水(副产物)以及催化剂体系的成分。将占 PPE 的 1% (摩尔)的 4,4'-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)戊酸加到反应混合物中,并在 80℃和氮气下反应 5 小时。然后,反应混合物用 10 倍的甲醇沉淀、过滤、洗涤, 15 固体聚合物在 70℃下真空干燥过夜。酚类化合物的引入率为 94% (重量)。

本实施例证明了可以应用由工业反应得到的,未经任何预处理或 PPE 分离的形式的 PPE 溶液。

在本专利申请中所述的所有专利均在此引入作为参考。