



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103958563 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201280058423. 8

(22) 申请日 2012. 10. 12

(30) 优先权数据

13/314616 2011. 12. 08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/060009 2012. 10. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/085619 EN 2013. 06. 13

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 N. E. 德赖斯达勒 F. 内德伯格

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08G 63/692(2006. 01)

C08G 63/181(2006. 01)

C08G 63/78(2006. 01)

C08L 67/03(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101805444 A, 2010. 08. 18, 说明书全文.

JP 2000265327 A, 2000. 09. 26, 说明书全文.

陈洪兵等. “侧基含磷聚对苯二甲酸丙二醇酯阻燃共聚酯的合成和性能研究”. 《2010 年中国阻燃学术会议论文集》. 2010, 第 34-38 页.

蔡哲等. “有机磷阻燃剂研究新进展”. 《精细化工中间体》. 2010, 第 40 卷(第 4 期), 第 6-13、45 页.

审查员 尹梦岩

权利要求书1页 说明书11页

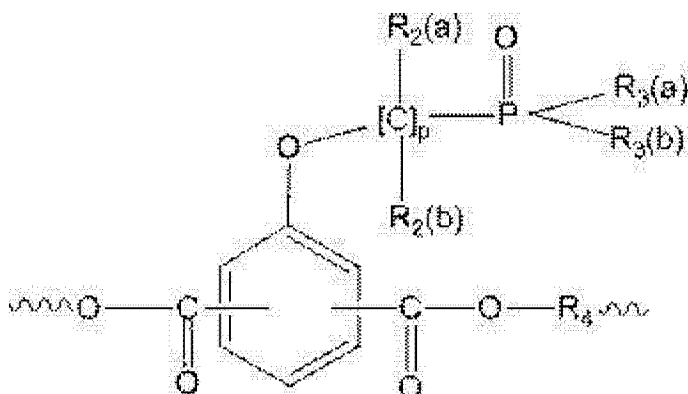
(54) 发明名称

(磷酰基) 芳族二酯和酸的均聚物和共聚物的制备

(57) 摘要

使用催化剂和二醇, 提供(磷酰基) 芳族二酯化合物的均聚物的组合物。此外, 使用催化剂、二醇和第二二酯, 提供(磷酰基) 芳族二酯化合物的共聚物的组合物。这些聚合物在多种聚合物材料合成期间可用作阻燃剂。

1. 聚合物, 包含由结构 IV 表示的重复单元



结构 IV

其中

$R_2(a)$ 和 $R_2(b)$ 各自独立地为 H、 C_nH_{2n+1} 、苯基或苄基

条件是不超过一个 $R_{2(a)}$ 和不超过一个 $R_{2(b)}$ 可以为苯基或苄基；

$R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 各自独立地为 C_nH_{2n+1} 、苯基或苄基；

R_4 为 C_1 - C_6 亚烷基基团；

n 为 1-10 的整数；

并且，

p 为 1-10 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合物, 其中 $R_2(a)$ 和 $R_2(b)$ 相同。

3. 根据权利要求 1 所述的聚合物, 其中 $R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 相同。

4. 根据权利要求 1 所述的聚合物, 其中 R_4 为亚丙基。

5. 根据权利要求 1 所述的聚合物, 其还包含由结构 VI 表示的重复单元



结构 VI

其中 Q 为苯基或亚乙基或四亚甲基或萘基或亚辛基。

6. 根据权利要求 5 所述的聚合物, 其中所述由结构 IV 表示的重复单元为 5-((二甲基磷酰基)-甲氧基)间苯二甲酸二甲酯, 并且所述由结构 VI 表示的重复单元为对苯二甲酸二甲酯。

(磷酰基) 芳族二酯和酸的均聚物和共聚物的制备

技术领域

[0001] 本发明涉及由(膦酰基)芳族二酯和酸化合物及其衍生物衍生的聚合物。具有(膦酰基)芳族二酯和酸的聚合物表现出阻燃性,并且可具有在多种应用中作为阻燃剂的实用性。

背景技术

[0002] 在始终高要求环境条件下,正越来越多地使用天然和合成聚合物。阻燃剂常用于降低聚合物材料诸如聚碳酸酯、聚酯和聚酰胺的可燃性,因此成为新型材料开发和应用的关键部分。(Chen, L. 和 Wang, Y., *Materials*, 3 :4746-4760, 2010, 和 W02010/132332A1)。

[0003] 已通过加入各种阻燃剂,实现了聚合物阻燃性的增加。例如,已使用有机磷化合物作为针对聚酯、聚酰胺和聚碳酸酯的阻燃剂(WO2010/132332A1)。芳基聚磷酸酯已被用作针对聚碳酸酯和聚酰胺的阻燃剂(Chen, L., 出处同上)。

[0004] 聚酯诸如聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT)、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 可用于需要一定程度阻燃性的许多应用领域 (诸如地毯、家具、机动车部件和电子部件)。PTT 提供所期望的属性, 诸如地毯表面纤维所需的拉伸和恢复性、回弹力和耐污染性, 并且在此类应用中比 PET 和 PBT 优选。在一些地毯中, 不使用阻燃剂添加剂的 PTT 纤维构造没有通过某些标准可燃性测试。

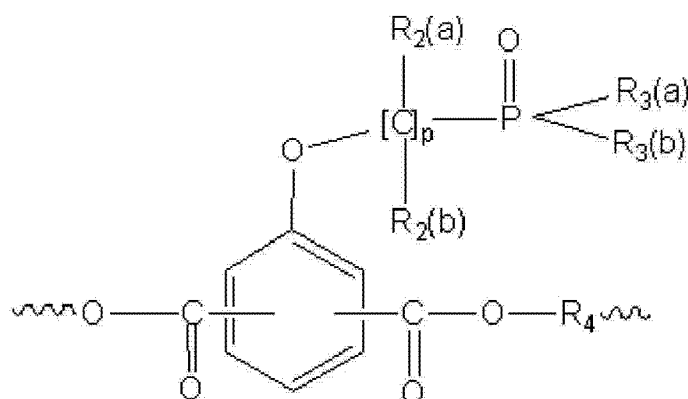
[0005] 许多当前可得的阻燃剂包含多种类型的环境不可取的卤素(美国专利4,131,594)。仍需要用于聚合物中的新型阻燃剂,尤其是非卤化阻燃剂。

发明内容

[0006] 本发明提供具有改善的阻燃性的新型（膦酰基）芳族化合物聚合物的组合物。

[0007] 在一个方面,本发明提供包含由结构 IV 表示的重复单元的聚合物

[0008]



[0009] 其中

[0010] $R_2(a)$ 和 $R_2(b)$ 各自独立地为 H、 C_nH_{2n+1} 、苯基或苄基，

[0011] 条件是不超过一个 $R_{2(a)}$ 和不超过一个 $R_{2(b)}$ 可以为苯基或苄基；

[0012] $R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 各自独立地为 C_nH_{2n+1} 、苯基或苄基；

[0013] R_4 为 C_1-C_6 亚烷基基团；

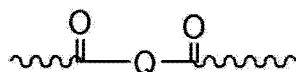
[0014] n 为 1-10 的整数；

[0015] 并且

[0016] p 为 1-10 的整数。

[0017] 在另一方面，本发明提供包含由结构 IV 表示的重复单元和由结构 VI 表示的另一种重复单元的聚合物

[0018]



[0019] 其中 Q 为苯基或亚乙基或四亚甲基或萘基或亚辛基。

具体实施方式

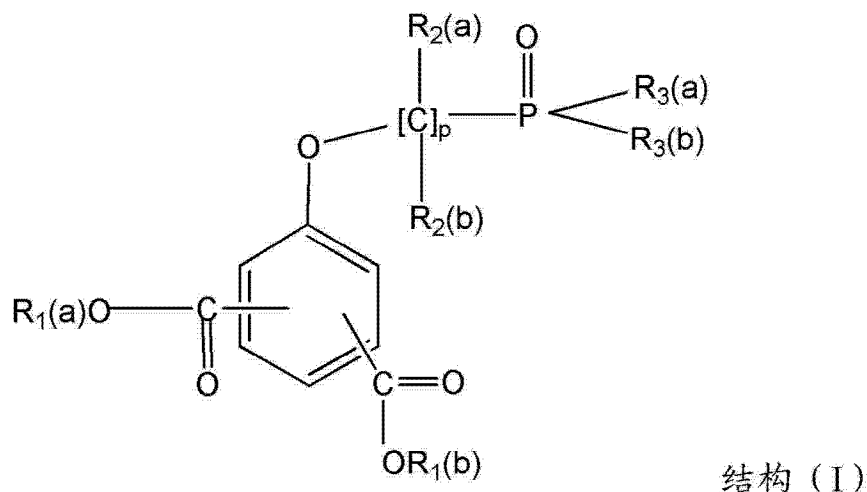
[0020] 除非另外特别说明，当本文提供数值范围时，它旨在涵盖范围的端点。本文所用数值具有提供的有效数字位数的精确度，其遵循 ASTM E29-08 部分 6 中所述的化学有效数字标准协定。例如，数字 40 涵盖 35.0 至 44.9 的范围，而数字 40.0 涵盖 39.50 至 40.49 的范围。

[0021] 如本文所用，术语“(苯氧基)芳族化合物”是指结构 (I) 的化合物。术语“卤化(磷酸基)化合物”是指结构 (II) 的化合物。术语“苯酚二酯化合物”是指结构 (III) 的化合物。

[0022] 在一个方面，本发明提供了组合物，所述组合物包含

[0023] 由结构 (I) 表示的(苯氧基)芳族化合物

[0024]



[0025] 其中，

[0026] $R_1(a)$ 和 $R_1(b)$ 独立地为 H 、 C_nH_{2n+1} 、苯基或苄基；

[0027] $R_2(a)$ 和 $R_2(b)$ 各自独立地为 H 、 C_nH_{2n+1} 、苯基或苄基

[0028] 条件是不超过一个 $R_2(a)$ 和不超过一个 $R_2(b)$ 可以为苯基或苄基；

[0029] $R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 独立地为 C_nH_{2n+1} 、苯基或苄基；

[0030] n 为 1-10 的整数；

[0031] 并且,

[0032] p 为 1-10 的整数。

[0033] 在一个实施例中, $R_1(a)$ 和 $R_1(b)$ 相同。

[0034] 在另一个实施例中, $R_2(a)$ 和 $R_2(b)$ 相同。

[0035] 在另一个实施例中, $R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 相同。

[0036] 在另一个实施例中, $R_1(a)$ 和 $R_1(b)$ 为 H 或 C_nH_{2n+1} 或甲基。

[0037] 在另一个实施例中, $R_1(a)$ 和 $R_1(b)$ 为 H, 并且 $R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 为甲基。

[0038] 在另一个实施例中, $R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 为甲基。

[0039] 在另一个实施例中, $R_1(a)$ 、 $R_1(b)$ 、 $R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 为甲基。

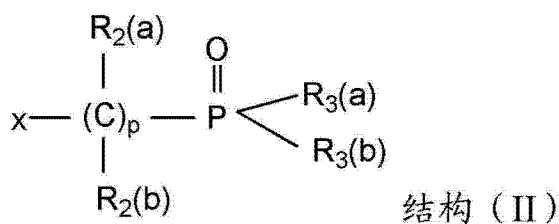
[0040] 在另一个实施例中, $R_2(a)$ 和 $R_2(b)$ 为 C_nH_{2n+1} 或 H。

[0041] 如上文结构所示, 取代基可连接到芳环任何位点, 因此使得可能具有如上定义的邻位、间位和对位取代基。

[0042] 在一个方面, 本发明提供用于制备 (苯氧基) 芳族化合物的方法。

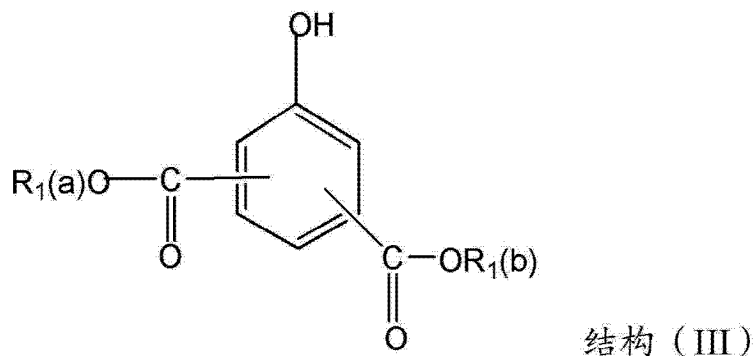
[0043] 在一个实施例中, 通过使结构 (II) 的卤化 (膦酰基) 化合物 (其中 p 、 $R_2(a)$ 、 $R_2(b)$ 、 $R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 如上定义并且 x 为 0),

[0044]



[0045] 与结构 (III) 的苯酚二酯化合物 (其中 $R_1(a)$ 和 $R_1(b)$ 如上定义)、

[0046]



[0047] 一种或多种溶剂以及碱在回流条件下接触, 同时搅拌, 之后将反应混合物在回流下保持 48 小时, 直至达到所期望的反应收率, 来制备 (苯氧基) 芳族化合物。

[0048] 在一个实施例中, 使反应在 25-250°C 的范围内的温度下进行。在另一个实施例中, 使反应在 25-100°C 的范围内的温度下进行。使反应混合物保持在反应温度下, 直至达到所期望的反应收率, 并且随后将反应混合物冷却。

[0049] 形成 (苯氧基) 芳族化合物的反应由一种或多种碱催化剂催化。可使用能够将苯酚去质子的任何催化剂。即适宜的催化剂是具有大于苯酚 pK_a (9.95, 在 25°C 下使用水作为参比) 的 pK_a 的任何催化剂。适宜的催化剂包括但不限于甲醇钠、氢化钙、金属钠、甲醇钾、

叔丁醇钾、碳酸钾、苄基三甲基氢氧化铵、和碳酸钠。优选叔丁醇钾、碳酸钾、碳酸钠和苄基三甲基氢氧化铵。

[0050] 形成(苯氧基)芳族化合物的反应可通过过滤除去催化剂,从而终止反应,而在任何所期望的时刻终止。

[0051] 可用于本发明方法的适宜溶剂包括但不限于:非质子溶剂诸如乙酸乙酯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃和 1,4- 二氧戊环。

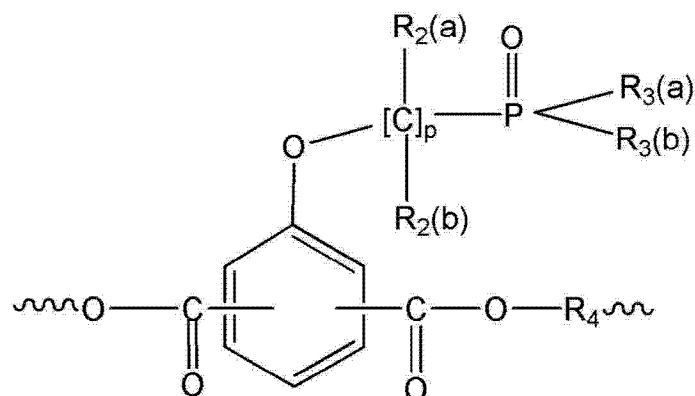
[0052] 在用于制备(苯氧基)芳族化合物的方法的实践中,在一种或多种适宜溶剂与一种或多种适宜碱的存在下,使适宜的卤化膦酰基化合物与适宜的苯酚二酯化合物接触,直至反应达到所期望的转化度。在一个实施例中,持续反应,直至在一段预先选定的时间范围内不再有产物生成。达到所期望的转化度所需的反应时间取决于反应温度、具体的反应混合物组分的化学反应性、和施加于反应混合物的混合程度,并且易于由本领域技术人员确定。可采用多种已建立的分析方法中的任何一种来监测反应进程,所述分析方法包括但不限于核磁共振光谱法、薄层色谱法、和气相色谱法。当达到所期望的转化度时,如上文所述终止反应混合物。在一个实施例中,将终止的反应混合物真空浓缩,并且用溶剂淋洗。由此制得的产物的分离可通过技术人员已知的任何方法来实现,例如蒸馏或柱层析。

[0053] 在一个实施例中,形成的(苯氧基)芳族二酯化合物可通过使(苯氧基)-芳族二酯化合物与一种或多种碱催化剂和水性溶液接触提供反应混合物,而转变成(苯氧基)芳族二酸。然后使反应混合物在回流下搅拌过夜。这些步骤后,接着将反应混合物用浓盐酸冷却,并且可滤出沉淀,并且真空干燥。

[0054] 本文所公开的(膦酰基)芳族二酯化合物可用作聚合物体系如聚酯、芳族聚酰胺和尼龙中的添加剂,以改善这些聚合物的阻燃性。

[0055] (膦酰基)芳族二酯化合物的均聚物包含由结构 IV 表示的重复单元

[0056]



[0057] 其中

[0058] $R_2(a)$ 和 $R_2(b)$ 各自独立地为 H、 C_nH_{2n+1} 、苯基或苄基

[0059] 条件是不超过一个 $R_2(a)$ 和不超过一个 $R_2(b)$ 可以为苯基或苄基;

[0060] $R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 各自独立地为 C_nH_{2n+1} 、苯基或苄基;

[0061] R_4 为 C_1 - C_6 亚烷基基团;

[0062] n 为 1-10 的整数;

[0063] 并且,

[0064] p 为 1-10 的整数。

[0065] 在一个实施例中, $R_1(a)$ 和 $R_1(b)$ 相同。

[0066] 在另一个实施例中, $R_2(a)$ 和 $R_2(b)$ 相同。

[0067] 在另一个实施例中, $R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 相同。

[0068] 在另一个实施例中, $R_1(a)$ 和 $R_1(b)$ 为 H 或 C_nH_{2n+1} 或甲基。

[0069] 在另一个实施例中, $R_1(a)$ 和 $R_1(b)$ 为 H, 并且 $R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 为甲基。

[0070] 在另一个实施例中, $R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 为甲基。

[0071] 在另一个实施例中, $R_1(a)$ 、 $R_1(b)$ 、 $R_3(a)$ 和 $R_3(b)$ 为甲基。

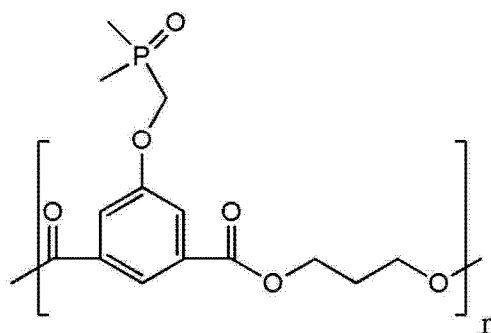
[0072] 在另一个实施例中, $R_2(a)$ 和 $R_2(b)$ 为 C_nH_{2n+1} 或 H。

[0073] 在另一个实施例中, R_4 为亚丙基。

[0074] 在一个实施例中, (磷酰基) 芳族二酯的均聚物 (结构 V) 可通过在催化剂存在下使二酯化合物与二醇反应而形成。该反应的适宜催化剂可为丁醇钛 (IV)、异丙醇钛 (IV)、三氧化锑、三碘化锑、乙酸钠、乙酸锰和二丁基氧化锡。用于该反应的适宜二醇可为乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、更长的脂肪族二醇、支化的多元醇、或支化的二醇。

[0075] 在用于制备所述均聚物的一个实施例中, (磷酰基) 芳族二酯为 5-((二甲基磷酰基) 甲氧基) 间苯二甲酸二甲酯, 所述催化剂为异丙醇钛 (IV), 并且所述二醇为 1,3- 丙二醇。

[0076]

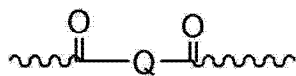


结构 V

[0077] 在另一个实施例中, 所述催化剂可为异丙醇钛 (IV)。在另一个实施例中, 所述醇可为 1,3- 丙二醇。可在室温 (20-25°C) 至反应混合物的回流温度的范围内的温度下, 优选至多 180 至 240°C, 使 (磷酰基) 芳族二酯、催化剂和二醇的混合物在氮气下熔融 (无溶剂) 搅拌 1-2 小时, 以冷凝甲醇。然后将混合物进一步加热, 优选 200 至 300°C 的范围内的温度, 并且在 2-4 小时内排空并且搅拌, 以除去过量的醇, 从而形成聚合物。

[0078] 在另一个实施例中, 包含由结构 IV 表示的重复单元的共聚物 (结构 VII) 可通过在催化剂的存在下, 使结构 IV 的化合物与二醇和由结构 VI 表示的第二二酯 / 二酸化合物反应而形成。

[0079]



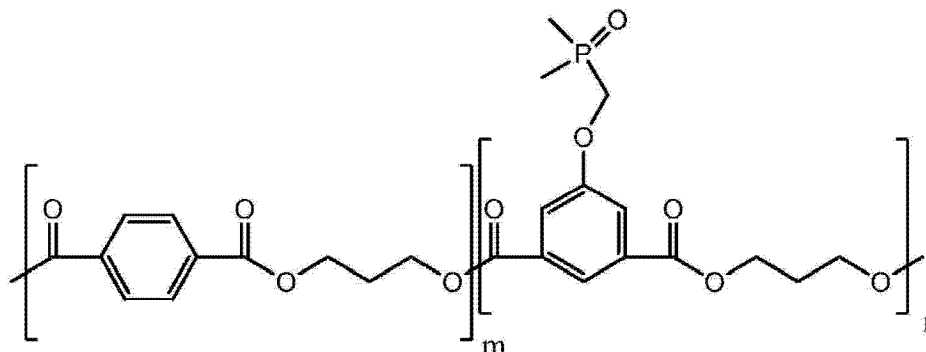
[0080] 其中

[0081] Q 为苯基或亚乙基或四亚甲基或萘基或亚辛基。

[0082] 适宜的二酯或二酸包括但不限于对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸、2,6- 萘二羧酸、

2,6- 萘二羧酸二甲酯、琥珀酸、己二酸、和癸二酸。该反应的适宜催化剂可为丁醇钛 (IV)、异丙醇钛 (IV)、三氧化锑、三碘化锑、乙酸钠、乙酸锰和二丁基氧化锡。用于该反应的适宜二醇可为乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、更长的脂肪族二醇、支化的多元醇、或支化的二醇。在另一个实施例中,所述催化剂可为异丙醇钛 (IV)。结构 VII 示于下文中。

[0083]



[0084] 在用于制备共聚物的一个实施例中,5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯可在作为催化剂的 Tyzor 存在下,与 1,3- 丙二醇和对苯二甲酸二甲酯反应。

[0085] 实例

[0086] 本发明还描述于以下具体的实施例中,但不受它们的限制。

[0087] 材料

[0088] 化学品与试剂均按收到的原样用于下列实例中:

[0089] 5- 羟基间苯二甲酸二甲酯购自 Aldrich。

[0090] (氯甲基)二甲基氧化磷购自 VeZerf Laborsynthesen (GmbH, Germany)。

[0091] (氯甲基)二苯基氧化磷由(羟甲基)-二甲基氧化磷(购自 VeZerf Laborsynthesen (GmbH, Germany))和亚硫酰氯(购自 Aldrich)制得,如 Qureshi, A. 等人 (J. Chem. Res., 1998, 355) 所述。

[0092] 下列化合物购自 Sigma-Aldrich:异丙醇钛 (IV);5- 羟基间苯二甲酸二甲酯和碳酸钾。

[0093] 下列化学品购自 DuPont Company (Wilmington, DE):生物基 1,3- 丙二醇 (Bio-PDO™) 和 Sorona® 聚(对苯二甲酸丙二醇酯) (PTT),光亮 1.02IV。

[0094] 用于测定阻燃性的方法

[0095] LOI (限氧指数) 是保持蜡烛状燃烧所需最少氧含量的量度。LOI 可采用下列公式,由用于限氧指数 (LOI) 预测的空气中热重分析 (TGA) 测定。

[0096] $LOI = 0.40 \times \delta + 17.5$, 其中 δ 为高于 700°C 的成炭率。

[0097] 成炭率为给定温度下热处理期间不挥发的样品残余 (Krevelen, Polymer, 16: 615, 1975; 和 Li 等人, Polym. Adv. Technol., 21: 229, 2010)。

[0098] 经由尺寸排阻色谱法测定的分子量

[0099] 尺寸排阻色谱法体系 (Alliance2695™, 得自 Waters Corporation (Milford, MA)) 配有 Waters414™ 示差折光率检测器、多角度光散射光度计 DAWN Heleos II (Wyatt Technologies (Santa Barbara, CA))、和 ViscoStar™ 差分毛细管粘度计检测器 (Wyatt)。用于数据采集和简化的软件为得自 Wyatt 的 Astra® 5.4 版。所用柱子为排阻限为 2×10^7 并

且理论塔板为 8,000/30cm 的两根 Shodex GPC HFIP-806M™ 苯乙烯-二乙烯基苯柱;和排阻限为 2×10^5 并且理论塔板为 10,000/30cm 的一根 Shodex GPC HFIP-804M™ 苯乙烯-二乙烯基苯柱。

[0100] 为进行分析,通过在 50℃ 下适度搅拌混合四小时,将样品溶于包含 0.01M 三氟乙酸钠的 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇 (HFIP) 中,然后过滤通过 0.45 μm PTFE 过滤器。溶液的浓度为大约 2mg/mL。

[0101] 将色谱仪设为 35℃,流量为 0.5mL/min,收集数据。注射体积为 100 微升 (μL)。运行时间为 80 分钟。从上述所有三个检测器导入数据,进行数据简化。光散射检测器采用 8 个散射角。数据处理中不涉及柱校正基准。

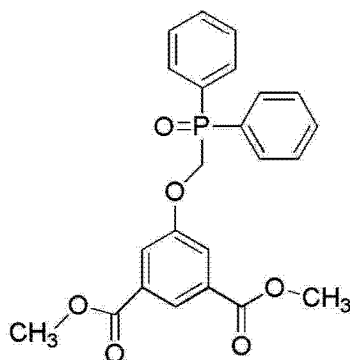
[0102] 热分析

[0103] 由根据 ASTM D3418-08 进行的差示扫描量热法 (DSC),测定玻璃化转变温度 (T_g) 和熔点 (T_m)。在购自 TA Instruments 的 TGA Q500 上进行热重分析 (TGA)。以 10℃/min 的升温速率将样品加热至 800℃。

[0104] 实例 1

[0105] 制备 5-((二苯基磷酰基)甲氧基)-间苯二甲酸二甲酯

[0106]

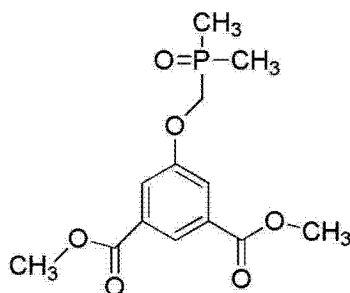


[0107] 在干箱操作手套箱中,将 5-羟基间苯二甲酸二甲酯 (0.525g, 0.0025mol)、(氯甲基)二苯基氧化膦 (0.625g, 0.0025mol)、碳酸钾 (0.345g, 0.00125mol) 和乙酸乙酯 (25.0mL) 加入到配备回流冷凝器和搅拌子的烘箱干燥过的圆底烧瓶中。将设备从干箱操作手套箱中取出,并且在氮气下将内容物回流搅拌 48 小时。将所得材料冷却并且过滤,并且将滤液减压浓缩。然后采用柱层析,在硅胶柱上使用己烷/四氢呋喃 (按体积计 1 : 1 至 100% THF) 纯化该浓缩物,并且使用己烷/THF (按体积计 1 : 1) 作为溶剂,通过薄层色谱法分析洗脱物。收集 R_f 为 ~ 0.22 的化合物,减压浓缩并且真空干燥,获得所期望的材料 5-((二苯基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯 (0.30g, 收率 29.71%)。采用质谱和核磁共振证实产物结构。

[0108] 实例 2

[0109] 制备 5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯

[0110]

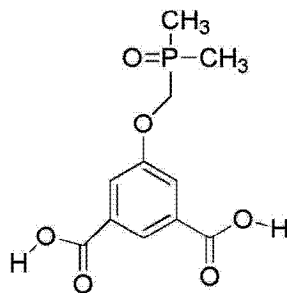


[0111] 在干箱操作手套箱中,将5-羟基间苯二甲酸二甲酯(1.05g,0.005mol)、(氯甲基)二甲基氧化膦(0.315g,0.0025mol)、碳酸钾(0.690g,0.005mol)和乙酸乙酯(50.0mL)加入到配备回流冷凝器和搅拌子的烘箱干燥过的圆底烧瓶中。将设备从干箱操作手套箱中取出,并且在氮气下回流搅拌24小时。将所得的冷却的材料过滤,并且将滤液减压浓缩。使该浓缩物通过硅胶柱,使用5%甲醇/四氢呋喃作为溶剂。将收集的组分合并,并且减压浓缩,并且真空干燥,获得所期望的材料5-((二甲基磷酰基)甲氧基)-间苯二甲酸二甲酯(0.30g,收率~40.0%)。采用质谱和核磁共振证实产物结构。

[0112] 实例3

[0113] 制备5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸

[0114]

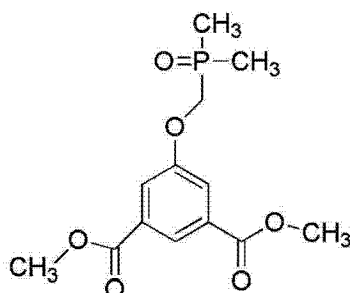


[0115] 将5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯(0.60g,0.002mol)、氢氧化钾(1.11g,0.7mol)和水(28.6mL)加入到配备回流冷凝器和搅拌子的圆底烧瓶中。将所得混合物在回流下搅拌过夜。然后用浓HCl将冷却的反应混合物变成强酸性。滤出沉淀的酸,并且真空干燥,获得0.40g(收率69.32%)所期望的材料5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸。

[0116] 实例4

[0117] 制备5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯

[0118]



[0119] 在干箱操作手套箱中,将5-羟基间苯二甲酸二甲酯(21.00g,0.10mol)、(氯甲基)二甲基氧化膦(6.3g,0.05mol)、碳酸钾(13.8g,0.10mol)和甲苯(1.00L)加入到配备回流

冷凝器和搅拌子的烘箱干燥过的圆底烧瓶中。将设备从干箱操作手套箱中取出,并且氮气下回流~13天。将所得的冷却的材料过滤,并且将滤液减压浓缩。然后使用5%甲醇/四氢呋喃,将该浓缩物柱层析。将收集的组分合并,并且减压浓缩,并且真空干燥,获得5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯(8.75g,收率58.30%)。采用质谱和核磁共振证实产物结构。

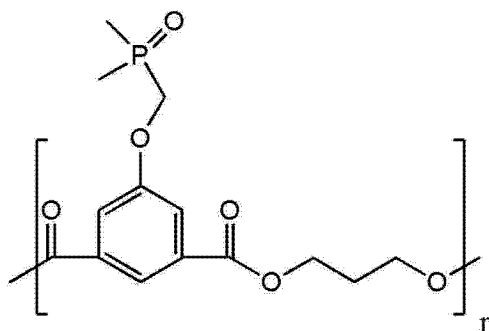
[0120] 实例 5

[0121] 得自 1,3- 丙二醇和 5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯的均聚物的成炭率

[0122] 如实例 4 中所述制备 5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯。

[0123] 制备 1,3- 丙二醇与 5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯的共聚物:

[0124]



[0125] 将5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯(72.9g,0.24mol)和1,3-丙二醇(33.3g,0.43mol)加入到预干燥的250mL三颈圆底烧瓶中。连接置顶式搅拌器和蒸馏冷凝器。使反应物以10转/分钟(rpm)的速率搅拌,并且将反应物料保持在氮气(g)(N₂)吹扫气氛下,将冷凝器保持在23℃下。通过排空至500毫托并且用N₂气体回填,将内容物脱气三次。第一次排空后,加入异丙醇钛(IV)催化剂(88mg)。将烧瓶浸入设至160℃的预热金属浴中。使固体在160℃下完全熔融20分钟,并且使搅拌器速率缓慢增至180rpm。将温度升至210℃,并且保持90分钟,以蒸馏出大部分所形成的甲醇。关闭氮气吹扫,并且开始施加梯度真空,约60分钟后,真空值达到50-60毫托,并且将反应保持3小时。关闭置顶式搅拌器,并且从反应容器底部提起,之后关闭真空,并且用N₂气体吹扫系统。使形成的产物冷却至环境温度,并且取出反应容器,并且用锤小心地击碎玻璃后回收产物。收率:~65g(86%)。M_n(SEC)~1400D,PDI~1.39。将上文制得的(b)中形成的5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯的共聚物的成炭率与Sorona[®]光亮1.02IV(CE-A)进行比较,并且将结果示于下表1中。

[0126] 表 1

[0127] B中形成的共聚物的成炭率与 Sorona[®]光亮 1.02IV(CE-A) 的比较

[0128]

样品	700℃下的残余炭(%) ¹	估计的 LOI ²
5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯的共聚物	~13	~22.7
为上述 Sorona 光亮对照物的 CE-A 比较例 1	0	~17.5

[0129] 1 得自空气中 TGA 分析。

[0130] 2 得自公式： $LOI = 0.40 \times \delta + 17.5^*$ ，其中 δ 为高于 700℃ 的成炭率。

[0131] 如表 1 中所示，5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯的共聚物在 700℃ 下的成炭率为 ~13%，表明聚合物的成炭能力。

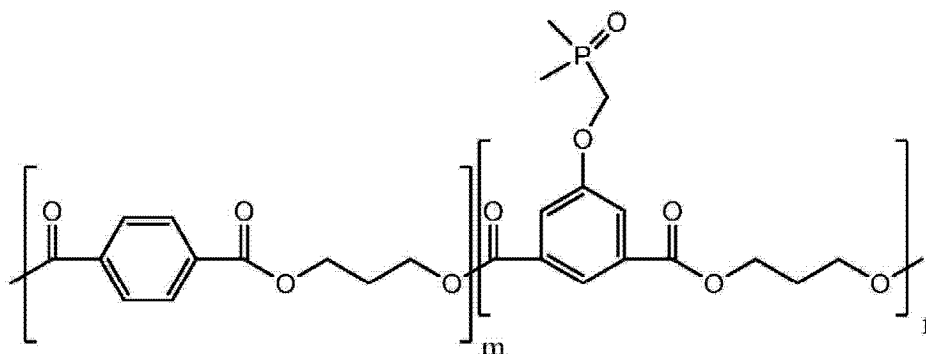
[0132] 实例 6

[0133] 得自 1,3-丙二醇、对苯二甲酸二甲酯和 5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯的共聚物

[0134] 如实例 4 中所述制备 5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯。

[0135] 制备 1,3-丙二醇、对苯二甲酸二甲酯与 5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯的共聚物：

[0136]



[0137] 将对苯二甲酸二甲酯 (DMT, 60g, 0.309mmol)、5-((二甲基磷酰基)甲氧基)间苯二甲酸二甲酯 (3g, 0.01mol, 相对于 DMT 5 重量%) 和 1,3-丙二醇 (42.4g, 0.55mol) 加入到预先干燥的 500mL 三颈圆底烧瓶中。连接置顶式搅拌器和蒸馏冷凝器。使反应物以 50 转/分钟 (rpm) 的速率搅拌, 并且将反应物料保持在氮气 (N_2) 吹扫气氛下, 将冷凝器保持在 23℃ 下。通过排空至 100 托并且用 N_2 气体回填, 将内容物脱气三次。第一次排空后, 加入异丙醇钛 (IV) (20mg)。将烧瓶浸入设至 160℃ 的预热金属浴中。使固体在 160℃ 下完全熔融 20 分钟, 之后使搅拌速率缓慢增加至 180rpm。使温度升至 210℃, 并且保持 60 分钟, 以蒸馏出形成的甲醇。使温度升至 250℃, 之后关闭氮气吹扫, 并且开始施加梯度真空, 约 60 分钟后, 真空值达到 50-60 毫托。使反应保持 3 小时, 然后通过移除热源, 使聚合终止。关闭置顶式搅拌器, 并且从反应容器底部提起, 之后关闭真空, 并且用 N_2 气体吹扫系统。使形成的产物冷却至环境温度, 并且取出反应容器, 并且用锤小心地击碎玻璃后回收产物。收率 ~90% 灰白色固体。产物由 1H 和 ^{31}P NMR 表征, 提供下列详情: 1H -NMR (tce-d₂) δ : 8.30 (s, ArH, 1H), 8.20-7.90 (m, ArH, 4H), 7.80 (s, ArH, 2H), 7.65 (s, ArH, 环状二聚体), 4.65-4.40 (m, $-CH_2-COO-$, 4H), 4.30 (m, 2H, $-O-CH_2-P$), 4.80 (m, 2H, $-CH_2-OH$), 4.60 (m, DPG,

4H), 2.30-2.15 (m, $-\text{CH}_2-$, 2H), 2.05 (m, DPG, 4H), 1.5 (m, 6H, $-\text{CH}_3$)。 ^{31}P -NMR (tce-d₂) δ ppm : 39。 M_n (SEC) $\sim$ 22400D, PDI $\sim$ 2.02。 T_m (DSC) $\sim$ 226°C, T_g $\sim$ 57°C。