

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 75/23

C08J 3/07



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016655.9

[43] 公开日 2005年9月7日

[11] 公开号 CN 1663983A

[22] 申请日 2005.3.25

[21] 申请号 200510016655.9

[71] 申请人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前卫路10号

[72] 发明人 关绍巍 张守国 姜振华 朱强

[74] 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司

代理人 王恩远

权利要求书2页 说明书6页

[54] 发明名称 水基聚芳醚砜类分散液及其制备方法

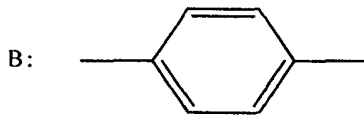
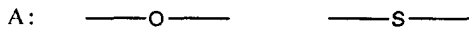
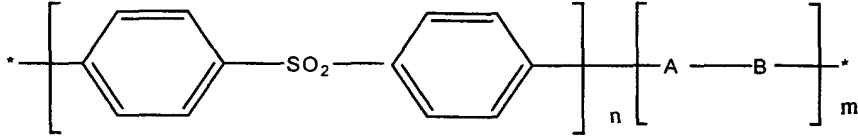
[57] 摘要

本发明的水基聚芳醚砜类分散液及其制备方法属高分子聚合物领域。基本成份是含重复单元的聚亚芳基醚砜或含重复单元的带有侧基的聚亚芳基醚砜，分散液中含表面活性剂十二烷基苯磺酸钠。制备过程是将聚芳醚砜溶于有机溶剂和助溶剂的混合溶液中，再经制备乳液和蒸去有机溶剂过程，得到水基聚芳醚砜类分散液。本发明可以制作耐热涂料或涂料聚合物用，并可以和氟树脂组合，制备涂料。本发明扩大了聚芳醚砜类聚合物工程材料的应用范围，制备中可以获得有机溶剂的回收，适应环保的要求。

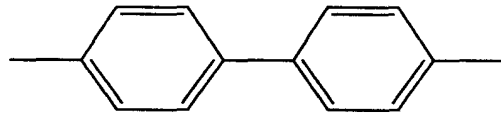
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种水基聚芳醚砜类分散液，其特征在于，基本成份是含重复单元的聚亚芳基醚砜或含重复单元的带有侧基的聚亚芳基醚砜，

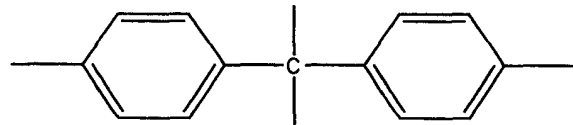
所说的含重复单元的聚亚芳基醚砜的结构是：



I



II



III

其中 A 为—O—或—S—；其中 B 为 I 或/和 II 或/和 III；其中 A 与 B 的关系是 A 或/和 B；

所说的含重复单元的带有侧基的聚亚芳基醚砜，其侧基为：羰基或羧酸盐或磺酸基或盐，氨基或羟基或环氧基或烯基或烃基或烷基或氰基；

水基聚芳醚砜类分散液中含表面活性剂十二烷基苯磺酸钠或十二烷基磺酸钠或壬基酚聚氧乙烯类。

2、按照权利要求 1 所述的水基聚芳醚砜类分散液，其特征在于，所说的表面活性剂是十二烷基苯磺酸钠，还含有聚乙烯吡咯烷酮。

3、按照权利要求 1 或 2 所述的水基聚芳醚砜类分散液，其特征在于，所述的水基聚芳醚砜类分散液其平均颗粒直径是：0.01~10μm，固体份的含量从 5~50%。

4、一种水基聚芳醚砜类分散液的制备方法，其特征在于，所说的聚芳醚砜类聚合物是含有重复单元的聚亚芳基醚砜或含有重复单元的带有侧基的聚亚芳

醚砜；所用的有机溶剂是二氯甲烷或三氯甲烷；助溶剂为甲醇或乙醇；所用的表面活性剂十二烷基苯磺酸钠或十二烷基磺酸钠或壬基酚聚氧乙烯类；制备过程有制备聚芳醚砜类聚合物溶液、制备乳液、蒸去有机溶剂；

所说的制备聚芳醚砜类聚合物溶液过程是，将聚芳醚砜溶于有机溶剂和助溶剂的混合溶液中，其中，按质量比例聚芳醚砜类聚合物的含量为 4~30%；混合溶剂中助溶剂的含量为 12%或更小；

所说的制备乳液过程是，先将表面活性剂溶于水中倒入高速分散器中，按质量比例表面活性剂的含量为 2~12%；再将聚芳醚砜类聚合物溶液缓慢倒入分散，制备成聚芳醚砜类乳液；

所说的蒸去有机溶剂是，将聚芳醚砜类乳液倒入装有搅拌、回收的装置中，通入微量的压缩空气，控制温度 50℃~85℃带出有机溶剂。

5、按照权利要求 4 所述的水基聚芳醚砜类分散液的制备方法，其特征在于，所说的制备聚芳醚砜类聚合物溶液过程中，混合溶液是有机溶剂三氯甲烷与助溶剂甲醇相混合；溶液中含有表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮或聚乙烯醇或聚乙二醇。

6、按照权利要求 4 或 5 所述的水基聚芳醚砜类分散液的制备方法，其特征在于，所说的去除有机溶剂过程，先在 50~55℃恒温 2~3 小时时间后，再继续升温至 64~65℃，直到没有有机溶剂为止；再升温到 75~85℃，恒温 0.5~1 小时。

7、一种水基聚芳醚砜类分散液的应用，其特征在于；所说的聚芳醚砜类聚合物是，含重复单元的聚亚芳基醚砜或含重复单元的带有侧基的聚亚芳基醚砜；制作耐热涂料或涂料聚合物用，或与氟树脂组合，制备涂料。

## 水基聚芳醚砜类分散液及其制备方法

### 技术领域

本发明属于高分子聚合物领域,特别涉及用于耐热涂料或涂料聚合物的水基聚芳醚砜类分散液及其制备方法。

### 背景技术

与本发明相近的现有技术是 CN1116428,所公开的是聚醚砜的有机溶液或熔融态聚醚砜,聚醚砜微粉末是光滑球型的,是通过聚醚砜有机溶液或熔融态喷雾干燥制备的。

聚亚芳基醚砜的微粉末本身是已知的(W091/00876 公开),聚亚芳基醚砜的微粉末也可以通过用一种液体加工聚亚芳基醚砜给出一种膏状物,剧烈搅拌使后者在水中乳化,再使乳液干燥而获得微粉末。专利中提到了制备聚亚芳基醚砜乳液(含有有机溶剂N,N-二甲基甲酰胺),乳液中的聚亚芳基醚砜的含量很低。

背景技术的不足在于,由于是溶解在有机溶剂中,而且聚亚芳基醚砜的含量很低,不是完全水基的,不利于对环境保护。

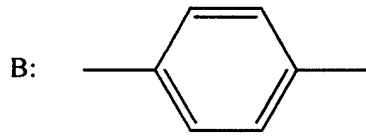
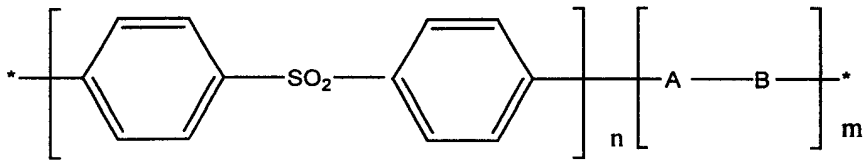
### 发明内容

本发明要解决的技术问题是,所制备的水基聚芳醚砜类分散液是不含有机溶剂的。制备中可以获得有机溶剂的回收。制备出的环保型的水基聚芳醚砜类分散液,适合于做涂料使用。

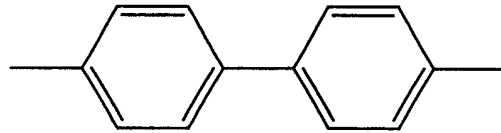
本发明的水基聚芳醚砜类分散液是一类聚芳醚砜类聚合物分散在水溶液中的分散液。

所述的水基聚芳醚砜类分散液含有的基本成份是,含重复单元的聚亚芳基醚砜或含重复单元的带有侧基的聚亚芳基醚砜。

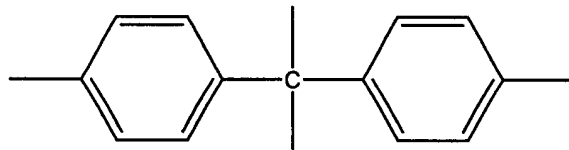
所说的含重复单元的聚亚芳基醚砜的结构是:



I



II



III

其中 A 为—O—或—S—；其中 B 为 I 或/和 II 或/和 III。其中 A 与 B 的关系是 A 或/和 B。

所说的含重复单元的带有侧基的聚亚芳醚砜，其侧基为：羰基或羧酸盐、磺酸基或磺酸盐，氨基或羟基或环氧基或烯基或烃基或烷基或氰基等。

所述的水基聚芳醚砜类分散液，其平均颗粒直径是：0.01~10 $\mu\text{m}$ ，水基聚芳醚砜类分散液的固体份含量从 10%~50%。

本发明的聚芳醚砜类分散液中含有表面活性剂十二烷基苯磺酸钠（DBS）或十二烷基磺酸钠（K12）或壬基酚聚氧乙烯类（OP 系列）。

表面活性剂优选十二烷基苯磺酸钠（DBS），还可以含有聚乙烯吡咯烷酮（PVP）。

本发明的水基聚芳醚砜类分散液的制备，所用的有机溶剂是不溶于水的，沸点低于水，适用的溶剂包括：二氯甲烷、三氯甲烷，优选的是三氯甲烷；助溶剂为溶于水且沸点低于水，主要有甲醇、乙醇，优选的是甲醇；所用的表面活性剂

是十二烷基苯磺酸钠或十二烷基磺酸钠或壬基酚聚氧乙烯类。

本发明通过乳化-溶媒挥发法制备水基聚芳醚砜类分散液，制备过程有制备聚芳醚砜类聚合物溶液、制备乳液、蒸去有机溶剂：

所说的制备聚芳醚砜类聚合物溶液过程是，将聚芳醚砜溶于有机溶剂和助溶剂的混合溶液中，其中，按质量比例聚芳醚砜类聚合物的含量为 4~30%或更小；混合溶剂中助溶剂的含量为 12% 或更小；

所说的制备乳液过程是，先将表面活性剂溶于水中倒入高速分散器（比如胶体磨）中，按质量比例表面活性剂的含量为 1~12%；再将聚芳醚砜类聚合物溶液缓慢倒入分散，制备成聚芳醚砜类乳液。

所说的蒸去有机溶剂是，将聚芳醚砜类乳液倒入装有搅拌、回收的装置（水浴）中，通入微量的压缩空气，控制温度 50℃~85℃带出有机溶剂。

在通入压缩空气带出有机溶剂时，有机溶剂可以用通常的方法得到回收。

溶解聚芳醚砜类聚合物的混合溶液是溶剂三氯甲烷或二氯甲烷，助溶剂是甲醇或乙醇。优选的是有机溶剂用三氯甲烷与助溶剂甲醇相混合。甲醇的加入起助溶的作用。甲醇的加入量不能过大。如果加入的助溶剂（优选甲醇）的量过多，就起不到助溶的作用，反而容易凝聚并沉淀下来，不易聚芳醚砜类聚合物的溶解。

在溶有聚芳醚砜类聚合物的混合溶液中，优选聚芳醚砜类聚合物的含量为 10~30%（质量比）或更小。如果聚芳醚砜类聚合物的含量超过 30%，由于粘度过大而容易结块，不易分散。

在有机溶剂中可以含有非离子型的表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮（PVP）或聚乙烯醇（PVA）或聚乙二醇（PEG），优选的表面活性剂是聚乙烯吡咯烷酮（PVP），非离子型的表面活性剂的用量按质量比例占有有机溶剂的 0~5%；溶解在水中的表面活性剂是十二烷基苯磺酸钠（DBS）或十二烷基磺酸钠（K12）或壬基酚聚氧乙烯类（OP 系列），优选溶于水的表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠（DBS）。

在蒸去有机溶剂过程，有机溶剂的去除温度范围控制在 50℃~85℃范围。可以先在 50~55℃恒温 2~3 小时时间后，再继续升温至 64~65℃，直到没有有机溶剂为止；再升温到 75~85℃，恒温 0.5~1 小时，停止加热，出料。在去除有机溶剂时，搅拌速度缓慢。

水基聚芳醚砜类分散液制备的分散设备可以使用各种高速粉碎、分散设备包

括有：胶体磨，沙磨机，匀质机等。优选胶体磨分散。

水基聚芳醚砜类分散液的粒子通过 SEM（或激光粒子分析仪）测量得到粒径 $\leq 8\mu\text{m}$ ，粒子的形貌是球形的，带有小孔。

这种水基聚芳醚砜类分散液可以制作耐热涂料或涂料聚合物用，并可以和氟树脂组合，制备各种涂料。例如，制备不粘锅涂料，将水基聚芳醚砜类分散液与聚四氟乙烯乳液及其它的添加剂混合，就可以制备不粘锅涂料。

水基聚芳醚砜类分散液扩大了聚芳醚砜类聚合物工程材料的应用范围，避免了溶剂型聚芳醚砜乳液对环境的污染，适应环保的要求。

### 具体实施方式

#### 实施例 1

三氯甲烷 240ml 与甲醇 30ml 充分混合，将聚乙烯吡咯烷酮（PVP）4g 溶解在上述溶液中，将聚醚砜 140g 溶于上述混合溶液配制成聚醚砜溶液。

将 8g 十二烷基苯磺酸钠溶于 280ml 去离子水中；将十二烷基苯磺酸钠水溶液倒入胶体磨中，再将聚醚砜溶液缓慢加入胶体磨中，分散，制得聚醚砜乳液。

将制备的含有有机溶剂的聚醚砜乳液倒入装有搅拌装置、冷凝装置的 1000 毫升三口烧瓶，在水浴锅中加热，温度控制范围在  $55^{\circ}\text{C}$  3 小时  $65^{\circ}\text{C}$  3 小时直到没有溶剂蒸出为止，再升温到  $85^{\circ}\text{C}$ ，30 分钟。停止搅拌停止加热得到水基聚醚砜分散液。

#### 实施例 2

三氯甲烷 240ml 与甲醇 20ml 充分混合，将聚醚砜 90g 溶于上述混合溶液，制成聚醚砜溶液。

将 8g 十二烷基苯磺酸钠溶于 280ml 去离子水中。将十二烷基苯磺酸钠水溶液倒入胶体磨中，再将聚醚砜溶液缓慢加入胶体磨中，分散，制得聚醚砜乳液。

将制备的含有有机溶剂的聚醚砜乳液倒入装有搅拌装置、冷凝装置的 1000 毫升三口烧瓶，在水浴锅中加热，温度控制范围在  $55^{\circ}\text{C}$  3 小时  $65^{\circ}\text{C}$  3 小时直到没有溶剂蒸出为止，再升温到  $85^{\circ}\text{C}$ ，30 分钟。停止搅拌停止加热得到水基聚醚砜分散液。

#### 实施例 3

三氯甲烷 240ml 与甲醇 10ml 充分混合，将聚醚砜 90g 溶于上述混合溶液。

将 6g 十二烷基苯磺酸钠溶于 280ml 去离子水中。将十二烷基苯磺酸钠水溶液倒入胶体磨中，再将聚醚砜溶液缓慢加入胶体磨中，分散。

将制备的含有有机溶剂的聚醚砜乳液倒入装有搅拌装置、冷凝装置的 1000 毫升三口烧瓶，在水浴锅中加热，温度控制范围在 55℃ 2 小时，65℃ 3 小时直到没有溶剂蒸出为止，再升温到 80℃，30 分钟。停止搅拌，停止加热得到水基聚醚砜分散液。

#### 实施例 4

三氯甲烷 240ml 与甲醇 15ml 充分混合，将聚醚砜 60g 溶于上述混合溶液。

将 4g 十二烷基苯磺酸钠溶于 280ml 去离子水中。将上述水溶液倒入胶体磨中，再将聚醚砜溶液缓慢加入胶体磨中，分散。

将制备的含有有机溶剂的聚醚砜乳液倒入装有搅拌装置、冷凝装置的 1000 毫升三口烧瓶，在水浴锅中加热，温度控制范围在 55℃ 2 小时 65℃ 3 小时直到没有溶剂蒸出为止，再升温到 85℃，30 分钟。停止搅拌，停止加热得到水基聚醚砜分散液。

#### 实施例 5

三氯甲烷 240ml 与甲醇 20ml 充分混合，将聚乙烯吡咯烷酮（PVP）4g 溶于上述混合溶液，溶解完全后在将聚醚砜 90g 溶于上述混合溶液。

将 8g 十二烷基苯磺酸钠溶于 280ml 去离子水中。将十二烷基苯磺酸钠水溶液倒入胶体磨中，再将聚醚砜溶液缓慢加入胶体磨中，分散。

将制备的含有有机溶剂的聚醚砜乳液倒入装有搅拌装置、冷凝装置的 1000 毫升三口烧瓶，在水浴锅中加热，温度控制范围在 55℃ 2 小时 65℃ 3 小时直到没有溶剂蒸出为止，再升温到 85℃，30 分钟。停止搅拌、加热得到水基聚醚砜分散液。

#### 实施例 6

三氯甲烷 240ml，将聚乙烯吡咯烷酮（PVP）4g 溶于上述溶液中，溶解完全后在将聚醚砜 90g 溶于上述混合溶液。

将 8g 十二烷基苯磺酸钠溶于 280ml 去离子水中。将十二烷基苯磺酸钠水溶液倒入胶体磨中，再将聚醚砜溶液缓慢加入胶体磨中，分散。

将制备的含有有机溶剂的聚醚砜乳液倒入装有搅拌装置、冷凝装置的 1000



毫升三口烧瓶，在水浴锅中加热，温度控制范围在 55℃ 2 小时 65℃ 3 小时直到没有溶剂蒸出为止，再升温到 85℃，30 分钟。停止搅拌、加热得到水基聚醚砜分散液。

#### 实施例 7

用任何一种聚亚芳基醚砜或带有侧基的聚亚芳基醚砜替代实施例 1~6 中的聚醚砜，都可以制得相应的水基分散液。

#### 实施例 8

用二氯甲烷替代实施例 1~6 中的三氯甲烷作聚芳醚砜类聚合物的溶剂，或者用己醇替代实施例 1~6 中的甲醇作聚芳醚砜类聚合物的助溶剂，所得产品的效果与实施例 1~6 基本相同。

#### 实施例 9 水基聚芳醚砜类分散液的制备

用聚乙烯醇（PVA）或聚乙二醇（PEG）替代实施例 1、5、6 中的聚乙烯吡咯烷酮（PVP）作表面活性剂，或者用十二烷基磺酸钠（K12）或壬基酚聚氧乙烯类（OP 系列）替代实施例 1~6 中的十二烷基苯磺酸钠（DBS）作表面活性剂，所得产品的效果与实施例 1~6 基本相同。