[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 81/06 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510106460.3

[43] 公开日 2006 年 4 月 19 日

[11] 公开号 CN 1760273A

[22] 申请日 2005.9.27
[21] 申请号 200510106460.3
[30] 优先权
[32] 2004. 9.27 [33] US [31] 10/951299
[71] 申请人 通用电气公司
地址 美国纽约州
[72] 发明人 D·J·布鲁内勒 D·施泰格

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘维升 王景朝

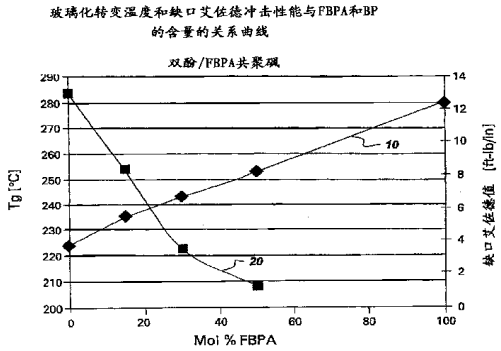
权利要求书 9 页 说明书 20 页 附图 1 页

[54] 发明名称

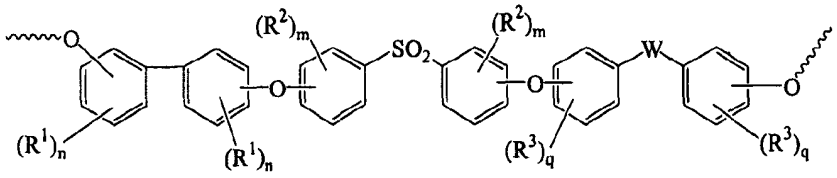
具有高耐热性和良好的抗冲击性的聚醚砜组合物

[57] 摘要

本发明公开了聚醚砜组合物，该组合物包括由含有亚芴基双酚 A 和基于双酚单体的总摩尔数的至少 50mol%的 4，4’－双酚的单体混合物衍生的结构单元，其中该聚醚砜具有 235 的最低玻璃化转变温度和用 ASTM D256 测定的 1ft－lb/in 的缺口艾佐德冲击值。

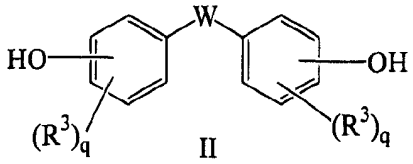


1. 包含结构单元 I 的聚醚砜组合物:



I

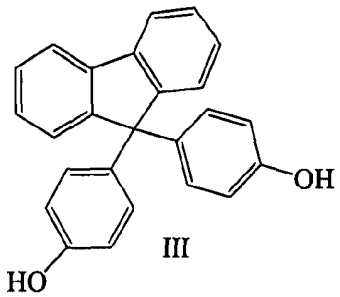
其中 R^1、R^2 和 R^3 在所有情况下独立地是卤素原子，硝基，氰基，C_1-C_{12} 脂族基团，C_3-C_{12} 环脂族基团，或 C_3-C_{12} 芳族基团；n，m，q 在所有情况下独立地是 0－4 的整数；W 是 C_3-C_{20} 环脂族基团或 C_3-C_{20} 芳族基团；和其中所述组合物包括高于 5mol%的由具有结构式 II 的至少一种双酚衍生的芳族醚结构单元:



II

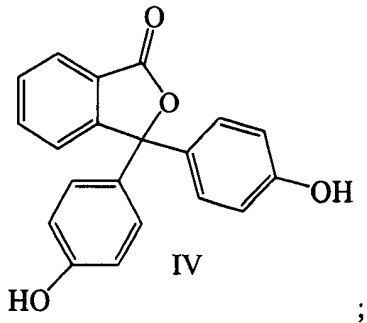
其中 R^3 在所有情况下独立地是卤素原子，硝基，氰基，C_1-C_{12} 脂族基团，C_3-C_{12} 环脂族基团，或 C_3-C_{12} 芳族基团；q 在所有情况下独立地是 0－4 的整数；W 是 C_3-C_{20} 环脂族基团或 C_3-C_{20} 芳族基团。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述至少一种双酚 II 选自具有结构式 III-IX 的双酚:



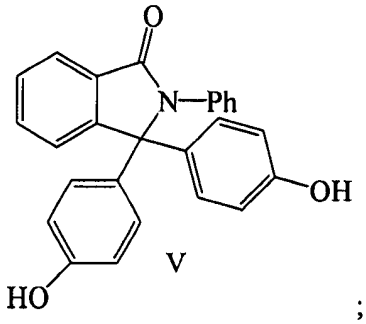
III

;



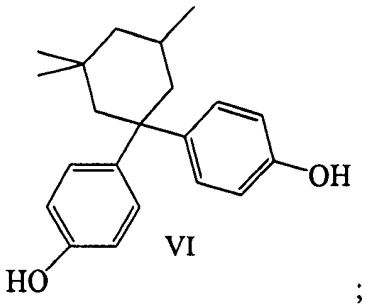
IV

;



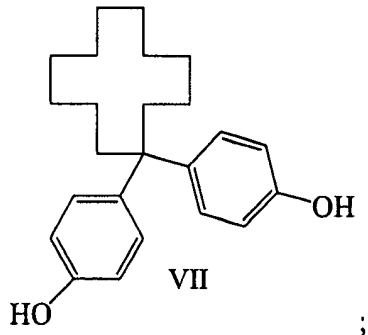
V

;



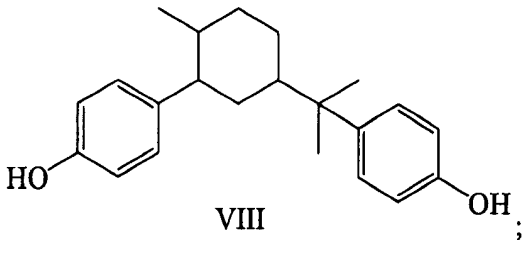
VI

;



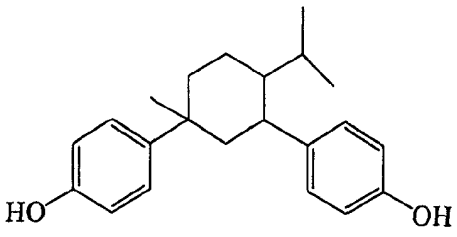
VII

;



VIII

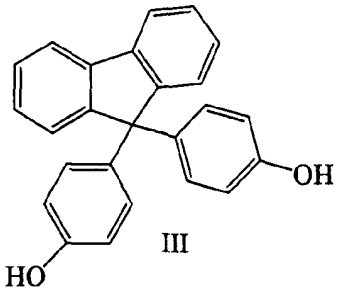
;和



IX

。

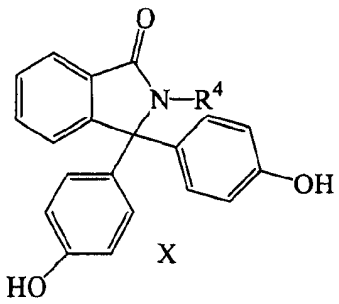
3. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述至少一种双酚 II 具有结构式 III:



III

。

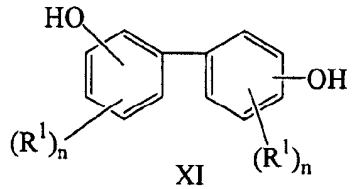
4. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述至少一种双酚 II 具有结构式 X:



X

其中 R^4 是 C_1-C_{20} 脂族基团，C_3-C_{20} 环脂族基团，或 C_3-C_{20} 芳族基团。

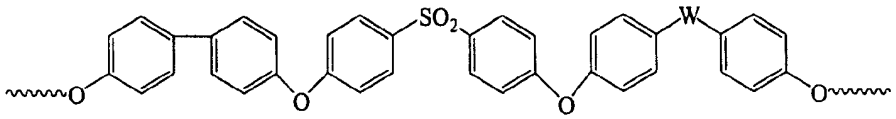
5. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述结构式 I 包括由至少一种双酚 XI 衍生的结构单元:



XI

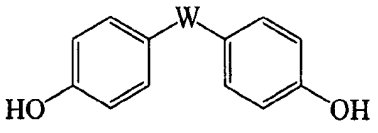
其中 R^1 在所有情况下独立地是卤素原子，硝基，氰基，C_1-C_{12} 脂族基团，C_3-C_{12} 环脂族基团，或 C_3-C_{12} 芳族基团；以及 n 在所有情况下独立地是 0－4 的整数。

6. 包含结构单元 XII 的聚醚砜组合物：



XII

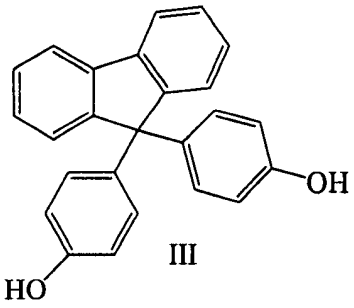
其中 W 是 C_3-C_{20} 环脂族基团或 C_3-C_{20} 芳族基团；和其中所述组合物包括高于 5mol%由至少一种具有结构式 XIII 的双酚衍生的芳族醚结构单元：



XIII

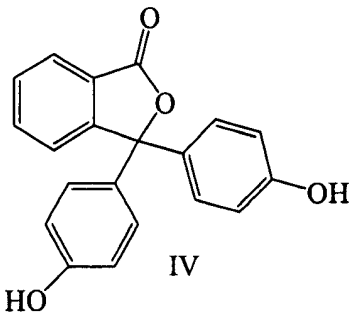
其中 W 是 C_3-C_{20} 环脂族基团或 C_3-C_{20} 芳族基团。

7. 根据权利要求 6 的组合物，其中所述至少一种双酚 XIII 选自具有结构式 III-IX 的双酚：



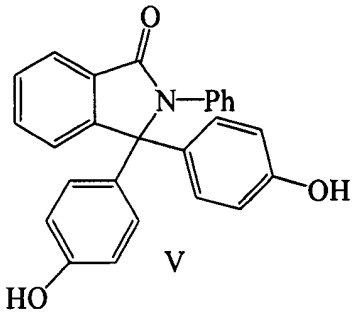
III

;



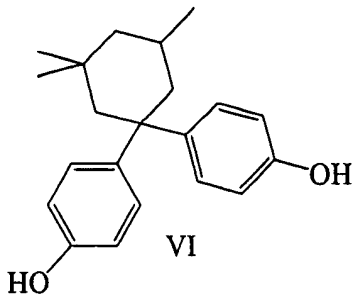
IV

;



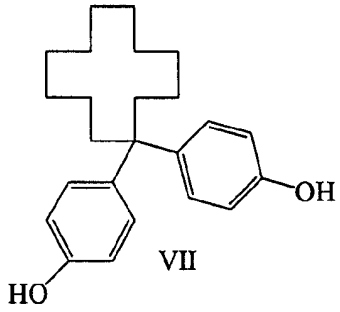
V

;



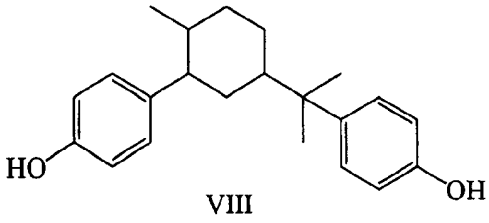
VI

;



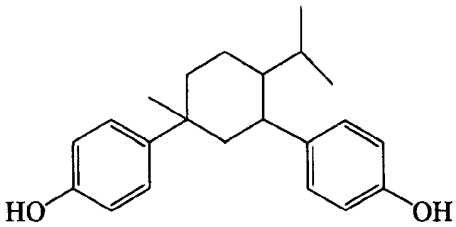
VII

;



VIII

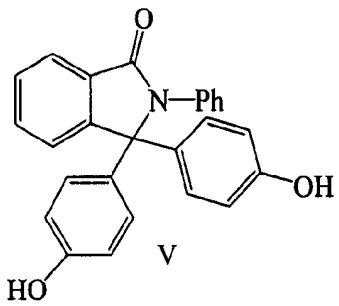
;和



IX

。

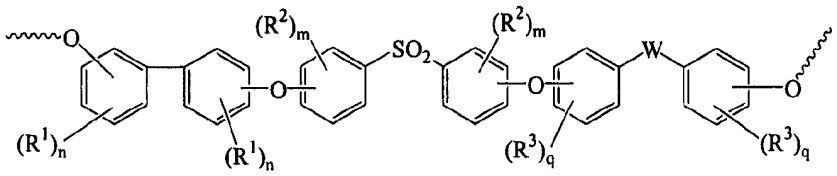
8. 根据权利要求 6 的组合物，其中所述至少一种双酚 XIII 具有结构式 V:



V

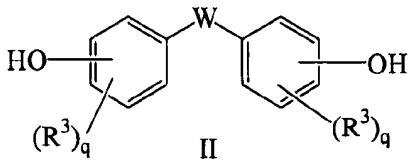
。

9. 包含结构单元 I 的聚醚砜组合物:



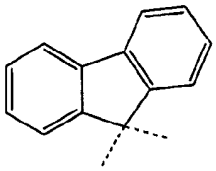
I

其中 R^1、R^2和 R^3在所有情况下独立地是卤素原子，硝基，氰基，C_1-C_{12}脂族基团，C_3-C_{12}环脂族基团，或 C_3-C_{12}芳族基团；n，m，q 在所有情况下独立地是 0－4 的整数；和其中所述组合物包括高于 5mol%的由具有结构式 II 的至少一种双酚衍生的芳族醚结构单元：

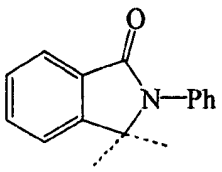


II

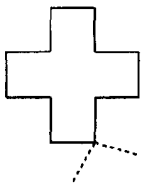
其中 R^3在所有情况下独立地是卤素原子，硝基，氰基，C_1-C_{12}脂族基团，C_3-C_{12}环脂族基团，或 C_3-C_{12}芳族基团；q 在所有情况下独立地是 0－4 的整数；W 选自下列结构式：



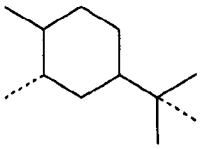
XIV ；



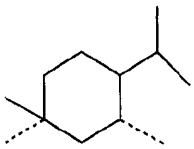
XV ；



XVI ;

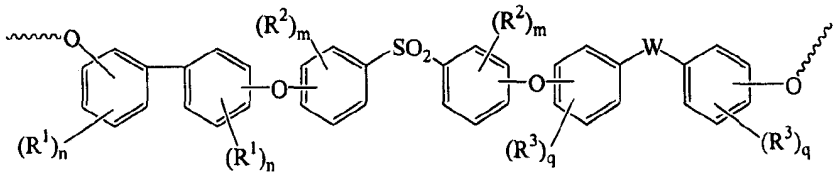


XVII ；和



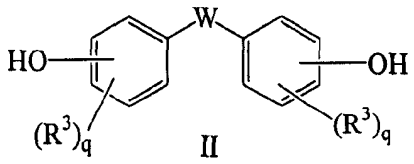
XVIII

10. 制备聚醚砜组合物的方法，所述组合物包括结构单元 I:



I

其中 R^1、R^2 和 R^3 在所有情况下独立地是卤素原子，硝基，氰基，C_1-C_{12} 脂族基团，C_3-C_{12} 环脂族基团，或 C_3-C_{12} 芳族基团；n，m，q 在所有情况下独立地是 0－4 的整数；W 是 C_3-C_{20} 环脂族基团或 C_3-C_{20} 芳族基团；和其中所述组合物包括高于 5mol%的由具有结构式 II 的至少一种双酚衍生的芳族醚结构单元:



II

其中 R^3 在所有情况下独立地是卤素原子，硝基，氰基，C_1-C_{12} 脂族基团，C_3-C_{12} 环脂族基团，或 C_3-C_{12} 芳族基团；q 在所有情况下独立地是 0－4 的整数；W 是 C_3-C_{20} 环脂族基团或 C_3-C_{20} 芳族基团；

所述方法包括：

(a) 让基本等摩尔量的至少一种具有结构式 II 的双酚的二碱金属盐与至少一种双卤代苯基砜在基本干燥的溶剂中，任选在相转移催化剂的存在下接触；和

(b) 用酸性猝灭剂猝灭该反应。

具有高耐热性和良好的抗冲击性的聚醚砜组合物

技术领域

本发明涉及聚醚砜组合物，合成聚醚砜组合物的方法和由该组合物制备的制品。

背景技术

聚醚砜是工业上高性能、耐高温的无定形热塑性材料的重要家族。这些聚合物对于许多工业具有重要意义，因为它们结合了在蒸汽和热水环境中的高耐热性、耐水解性以及良好的总体耐化学品性。这些聚合物具有重要工业意义的另一原因是因为除了提供所述高性能属性以外，它们也是透明的，不像也用于高温应用的大多数半结晶材料。

聚醚砜可以通过多种方法来制备。例如，US 专利 Nos. 4,108,837 和 4,175,175 描述了制备聚芳基醚和尤其聚芳基醚砜的方法。US 专利 No.6,228,970 描述了具有改进的多分散性和较低量的低聚物的聚芳基醚砜的制备方法。英国专利 GB1,264,900 教导了制备包含由 4,4'-双酚，双酚-A（4,4'-异亚丙基二酚）和 4,4'-二氯二苯基砜衍生的结构单元的聚醚砜的方法。

聚芳基醚砜的透明性使它们适用于许多应用比如必须经受蒸汽高压釜灭菌的外科和牙科器械灭菌盘的盖子和外罩。在刚才提到的应用中，借助聚醚砜的透明性，灭菌盘的内容物可以不用使内容物暴露于环境，仅凭目测来清点。聚醚砜的其它用途和潜在用途包括宠物运输容器，以及乳品加工设备，尤其挤奶机组件。食品和饮料应用还包括诸如咖啡分配饮料瓶，微波炉炊具，炊具容器的外罩，以及电器比如烤肉架的门和窗之类的用途。聚醚砜的固有耐燃性和低烟雾释放特性，尤其聚醚苯基砜的那些提高了此类聚合物在诸如公共交通之类的应用中的功用，在这些应用中，在客舱中使用的组件的在燃烧时的低热释放和低毒性烟雾释放性能是关键问题。在飞机工业中，聚醚砜的低易燃性和低烟雾属性使此类材料适用于各种飞机机舱内部组件。

虽然目前可获得的聚醚砜一般具有中等耐热性，但希望改进它们

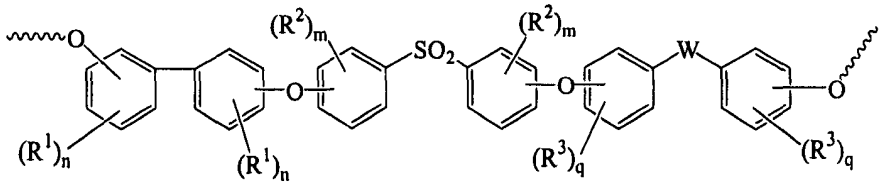
的耐热性，同时还保持或改进它们的冲击性能。这将改进这些聚合物在许多应用中，尤其在诸如汽车头灯反射镜、医用托盘、飞机机舱内部组件、以消费者为主的熟食或饮料服务物品比如餐具和婴儿用瓶、宠物运输容器、外科用托盘、咖啡分配饮料瓶、炊具容器之类的应用中的效用，其中改进在较高温度下的抗冲击性是非常希望的。不用说，忍受目前可获得的材料的这些缺陷是因为缺乏可行的替代物。用于使聚醚砜的功用最大化的关键改进领域是：在高温下的物理/机械完整性，耐热水性，耐清洁剂性，以及该树脂在使用条件下的化学惰性。

工业上重要的聚芳基醚砜包括聚砜（PSU），聚苯基砜（PPSU）和聚醚砜（PES）。PSU 是表现了大约 185℃的玻璃化转变温度（Tg），在大约-100℃到 150℃的温度范围内的高强度，劲度和韧性的公知高温无定形工程热塑性树脂。PSU 具有大约 69Jm^{-1}(1.3ft-lb/in)的艾佐德冲击强度值（Izod impact strength value）（缺口艾佐德值(Notched Izod value)）。PSU 在 1965 年由 the Union Carbide Corporation 在工业上引入，并且可以作为 UDEL® 聚砜从 Solvay Advanced Polymers LLC 购买到。另一通用的聚芳基醚砜聚合物是聚苯基砜(PPSU)。PPSU 可以 RADEL®的商标从 Solvay Advanced Polymers LLC 购买到。它具有 220℃的 Tg 和大约 700Jm^{-1}(13ft-lb/in)的艾佐德冲击强度值。

在许多应用中，非常希望生产比已知聚醚砜具有更高的玻璃化转变温度（即增高的耐热性），同时保持或改进通常由聚醚砜类所表现的高冲击强度的聚芳基醚砜。为了在具有优异的冲击强度的聚醚砜中获得较高的耐热性，在聚醚砜组成的设计中的改进是必要的。

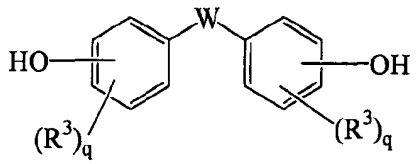
发明内容

本发明提供了包含结构单元 I 的聚醚砜组合物：



I

其中 R^1、R^2 和 R^3 在所有情况下独立地是卤素原子，硝基，氰基，C_1-C_{12} 脂族基团，C_3-C_{12} 环脂族基团，或 C_3-C_{12} 芳族基团；n，m，q 在所有情况下独立地是 0－4 的整数；W 是 C_3-C_{20} 环脂族基团或 C_3-C_{20} 芳族基团；和其中所述组合物包括高于 5mol%的由具有结构式 II 的至少一种双酚衍生的芳族醚结构单元：



II

其中 R^3 在所有情况下独立地是卤素原子，硝基，氰基，C_1-C_{12} 脂族基团，C_3-C_{12} 环脂族基团，或 C_3-C_{12} 芳族基团；q 在所有情况下独立地是 0－4 的整数；W 是 C_3-C_{20} 环脂族基团或 C_3-C_{20} 芳族基团。

附图说明

图 1 显示了共聚单体浓度对产物聚醚砜玻璃化转变温度和缺口艾佐德值的影响。

附图中的标记分别代表：

10 在共聚物中的 FBPA 的浓度与共聚物的玻璃化转变温度之间的相互关系。

20 在共聚物中的 FBPA 的浓度和共聚物的缺口艾佐德值之间的相互关系。

本发明的详细说明

参考以下本发明的优选实施方案和其中包含的实施例的详细说明，可以更容易理解本发明。在以下的说明书和权利要求书中，提到了许多术语，它们应该被定义为具有下列含义。

单数形式包括复数指示物，除非文中明显另有规定。

本文所使用的术语“任选的”或“任选地”是指后面所描述的事件和情况可以发生或不发生，以及该描述包括其中该事件发生的情况和该事件不发生的情况。

本文所使用的术语“整数”是指包括 0 的整数。例如，表述“n 是 0－4 的整数”是指“n”可以是 0－4 的任何整数，包括 0 在内。

本文所使用的术语“4,4'-双酚”和“4,4'-二羟基联苯基”，“4,4'-二羟基二苯基”（CAS No.92-88-6）预期具有相同的含义，并且可以互

换地使用。

本文所使用的术语“脂族基团”是指具有至少 1 的化合价的基团，包括非环状的线性或支化原子组。该组可以包括杂原子比如氮，硫，硅，硒和氧，或者可以仅由碳和氢组成。脂族基团可以是“取代的”或“未取代的”。取代的脂族基团被定义为包括至少一个取代基的脂族基团。取代脂族基团可以包括与在脂族基团上可供取代的位置一样多的取代基。可以存在于脂族基团上的取代基包括、但不限于卤素原子比如氟，氯，溴和碘。取代脂族基团包括三氟甲基，六氟异亚丙基，氯甲基，二氟亚乙烯基，三氯甲基，溴乙基，溴三亚甲基（例如-$CH_2CHBrCH_2$-）等。为了方便起见，术语“取代的脂族基团”在本文被定义为包括，作为包括未取代脂族基团的“非环状的线性或支化原子组”的一部分，各种各样的官能团。未取代脂族基团的实例包括烯丙基，氨基羰基（即-$CONH_2$），羰基，二氰基异亚丙基（即，-$CH_2C(CN)_2CH_2$-），甲基（即，-CH_3），亚甲基（即，-CH_2-），乙基，亚乙基，甲酰基，己基，六亚甲基，羟甲基（即-CH_2OH），巯基甲基（即-CH_2SH），甲硫基（-SCH_3），甲硫基甲基（即-CH_2SCH_3），甲氧基，甲氧基羰基，硝基甲基（即，-CH_2NO_2），硫羰基，三甲基硅烷基，叔丁基二甲基硅烷基，三甲氧基硅烷基丙基，乙烯基，偏乙烯基等。脂族基团被定义为包括至少一个碳原子。C_1-C_{10} 脂族基团包括含有至少一个、但不超过 10 个碳原子的取代脂族基团和未取代脂族基团。

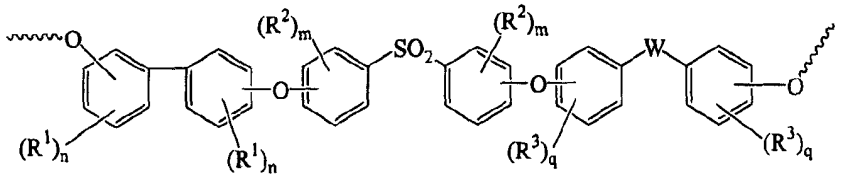
本文所使用的术语“芳族基团”是指包含至少一个芳基的具有至少 1 的化合价的原子组。包含至少一个芳基的具有至少 1 的化合价的原子组可以包括杂原子比如氮，硫，硒，硅和氧，或者可以仅仅由碳和氢组成。本文所使用的术语“芳族基团”包括、但不限于苯基，吡啶基，呋喃基，噻吩基，萘基，亚苯基以及联苯基。如上所述，芳族基团含有至少一个芳基。芳基总是具有 4n+2“离域”电子的环结构，其中“n”是等于或大于 1 的整数，如由苯基（n=1），噻吩基（n=1），呋喃基（n=1），萘基（n=2），甘菊环基（n=2），蒽基（n=3）等所举例说明。芳族基团还可以包括非芳族组分。例如，苄基是包含苯环（芳基）和亚甲基（非芳族组分）的芳族基团。类似地，四氢萘基是包含稠合于非芳族组分-$(CH_2)_4$-的芳基（C_6H_3）的芳族基团。芳族基团可

以是“取代的”或“未取代的”。取代的芳族基团被定义为包含至少一个取代基的芳族基团。取代芳族基团可以包括与在芳族基团上可供取代的位置一样多的取代基。可以存在于芳族基团上的取代基包括、但不限于卤素原子比如氟，氯，溴和碘。取代芳族基团包括三氟甲基苯基，六氟异亚丙基双(4-苯氧基)（即，-OPhC(CF_3)$_2$PhO-），氯甲基苯基，3-三氟乙烯基-2-噻吩基，3-三氯甲基苯基（即，3-CCl_3Ph-），溴丙基苯基（即 $BrCH_2CH_2CH_2$Ph-）等。为了方便起见，术语“未取代芳族基团”在本文被定义为包括，作为“包含至少一个芳基的具有至少 1 的化合价的原子组”的一部分，各种各样的官能团。未取代芳族基团的实例包括 4-烯丙氧基苯氧基，氨基苯基（即，H_2NPh），氨基羰基苯基（即，NH_2COPh-），4-苯甲酰基苯基，二氰基异亚丙基双(4-苯氧基)（即，-OPhC(CN)$_2$PhO-），3-甲基苯基，亚甲基双(4-苯氧基)（即，-OPhCH_2PhO-），乙基苯基，苯基乙烯基，3-甲酰基-2-噻吩基，2-己基-5-呋喃基，六亚甲基-1,6-双(4-苯氧基)（即，-OPh(CH_2)$_6$PhO-），4-羟甲基苯基（即，4-HOCH_2Ph-），4-巯基甲基苯基（即，4-HSCH_2Ph-），4-甲硫基苯基（即，4-CH_3SPh-），甲氧基苯基，甲氧基羰基苯氧基（例如甲基水杨基），硝基甲基苯基（即，-PhCH_2NO_2），三甲基硅烷基苯基，叔丁基二甲基硅烷基苯基，乙烯基苯基，亚乙烯基双（苯基）等。术语“C_3-C_{10} 芳族基团”包括含有至少三个、但不超过 10 个碳原子的取代芳族基团和未取代芳族基团。芳族基团 1-咪唑基（$C_3H_2N_2$-）代表 C_3 芳族基团。苄基（C_7H_8-）代表 C_7 芳族基团。

本文所使用的术语“环脂族基团”是指具有至少 1 的化合价，并且包含环状、但非芳族的原子组的基团。本文所定义的“环脂族基团”不含有芳基。“环脂族基团”可以包括一个或多个非环状组分。例如，环己基甲基（$C_6H_{11}CH_2$-）是包括环己基环（环状、但非芳族的原子组）和亚甲基（非环状组分）的环脂族基团。环脂族基团可以包括杂原子，比如氮，硫，硒，硅和氧，或者可以仅仅由碳和氢组成。环脂族基团可以是“取代的”或“未取代的”。取代环脂族基团被定义为包含至少一个取代基的环脂族基团。取代环脂族基团可以包括与在环脂族基团上可供取代的位置一样多的取代基。可以存在于环脂族基团上的取代基包括、但不限于卤素原子比如氟，氯，溴和碘。取代环脂

族基团包括三氟甲基环己基，六氟异亚丙基双(4-环己氧基)（即，-$OC_6H_{11}C(CF_3)_2C_6H_{11}O$-），氯甲基环己基，3-三氟乙烯基-2-环丙基，3-三氯甲基环己基（即，3-$CCl_3C_6H_{11}$-），溴丙基环己基（即，$BrCH_2CH_2CH_2C_6H_{11}$-）等。为了方便起见，术语“未取代环脂族基团”在本文被定义为包括各种官能团。未取代环脂族基团的实例包括 4-烯丙氧基环己基，氨基环己基（即，$H_2NC_6H_{11}$-），氨基羰基环戊基（即，$NH_2COC_5H_9$-），4-乙酰氧基环己基，二氰基异亚丙基双(4-环己氧基)（即，-$OC_6H_{11}C(CN)_2C_6H_{11}O$-），3-甲基环己基，亚甲基双(4-环己基氧基)(即，-$OC_6H_{11}CH_2C_6H_{11}O$-)，乙基环丁基，环丙基乙烯基，3-甲酰基-2-四氢呋喃基，2-己基-5-四氢呋喃基，六亚甲基-1,6-双(4-环己氧基)（即，-$OC_6H_{11}(CH_2)_6C_6H_{11}O$-），4-羟甲基环己基（即，4-$HOCH_2C_6H_{11}$-），4-巯基甲基环己基（即，4-$HSCH_2C_6H_{11}$-），4-甲硫基环己基（即，4-$CH_3SC_6H_{11}$-），4-甲氧基环己基，2-甲氧基羰基环己氧基（2-CH_3OCO $C_6H_{11}O$-），硝基甲基环己基（即，$NO_2CH_2C_6H_{10}$-），三甲基硅烷基环己基，叔丁基二甲基硅烷基环戊基，4-三甲氧基硅烷基乙基环己基（例如，$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C_6H_{10}$-），乙烯基环己烯基，亚乙烯基双（环己基）等。术语“C_3-C_{10} 环脂族基团”包括含有至少三个但不超过 10 个碳原子的取代环脂族基团和未取代环脂族基团。环脂族基团 2-四氢呋喃基（C_4H_7O-）代表了 C_4 环脂族基团。环己基甲基（$C_6H_{11}CH_2$-）代表了 C_7 环脂族基团。

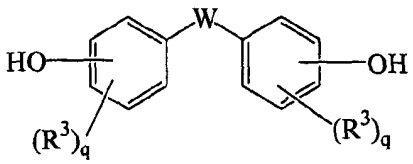
如上所述，本发明提供了包括下列结构单元 I 的聚醚砜:



I

其中 R^1、R^2 和 R^3 在所有情况下独立地是卤素原子，硝基，氰基，C_1-C_{12} 脂族基团，C_3-C_{12} 环脂族基团，或 C_3-C_{12} 芳族基团；n，m，q 在所有情况下独立地是 0－4 的整数；W 是 C_3-C_{20} 环脂族基团或 C_3-C_{20} 芳族基团；和其中所述组合物包括高于 5mol%的由具有结构式 II 的

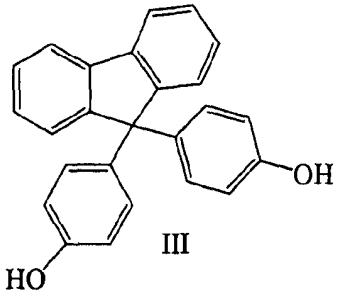
至少一种双酚衍生的芳族醚结构单元：



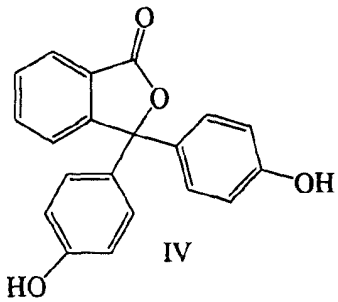
II

其中 R^3 在所有情况下独立地是卤素原子，硝基，氰基，C_1-C_{12} 脂族基团，C_3-C_{12} 环脂族基团，或 C_3-C_{12} 芳族基团；q 在所有情况下独立地是 0－4 的整数；W 是 C_3-C_{20} 环脂族基团或 C_3-C_{20} 芳族基团。本领域的技术人员理解，术语“包含结构单元 I 的聚醚砜”是指包含结构式 I 所示的结构单元的聚醚砜，以及该术语不是指示聚醚砜包括具有结构式 I 的“重复单元”。

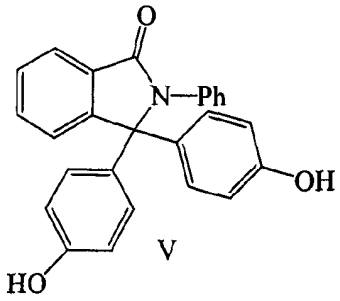
适合的具有结构式 II 的双酚包括具有结构式 III-IX 的双酚。



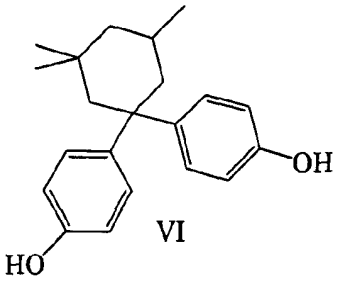
III



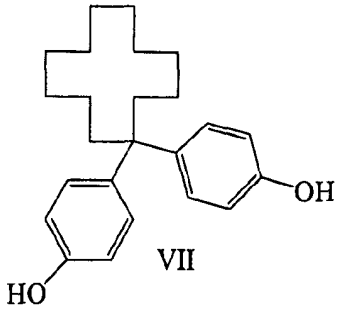
IV



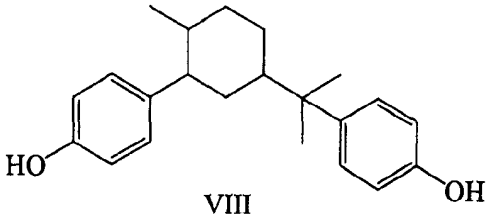
V



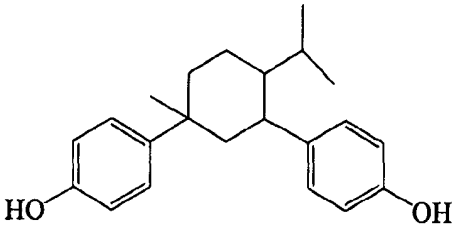
VI



VII



VIII

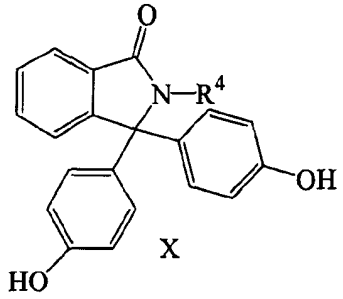


IX

双酚 III-IX 和类似双酚可以市购或者可以使用本领域技术人员公

知的方法来制备。

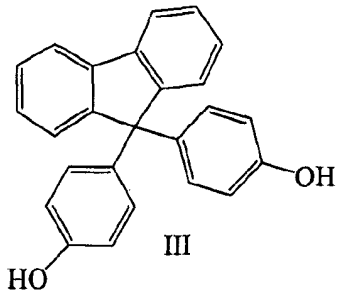
在一个实施方案中，聚醚砜包括由具有结构式 X 的至少一种双酚衍生的结构单元：



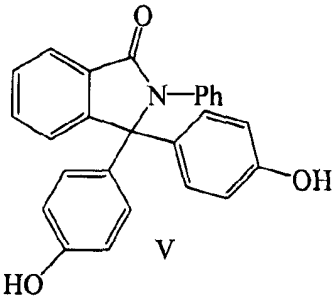
X

其中 R^4 是 C_1-C_{20} 脂族基团，C_3-C_{20} 环脂族基团，或 C_3-C_{20} 芳族基团。具有结构式 X 的双酚可以用 2,3-二氢-3,3-双(4-羟苯基)-2-甲基-1H-异吲哚-1-酮（CAS No. 22749-77-5）；2,3-二氢-3,3-双(4-羟苯基)-2-环己基-1H-异吲哚-1-酮；2,3-二氢-3,3-双(4-羟苯基)-2-苯基-1H-异吲哚-1-酮；2,3-二氢-3,3-双(4-羟苯基)-2-(4-氟苯基)-1H-异吲哚-1-酮等来举例说明。

在一个实施方案中，本发明提供了包含由选自双酚 III 和 V 中的双酚衍生的至少一个结构单元的聚醚砜 I。

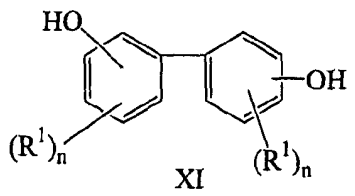


III



V

本发明的聚醚砜 I 包括由至少一种双酚 XI 衍生的结构单元：



XI

其中 R^1 如在结构式 I 中所定义，在所有情况下独立地是卤素原子，硝基，氰基，C_1-C_{12} 脂族基团，C_3-C_{12} 环脂族基团，或 C_3-C_{12} 芳族基团；以及 n 在所有情况下独立地是 0－4 的整数。

双酚 XI 可以市购，或者可以通过本领域技术人员已知的方法来制备。双酚 4,4'-二羟基联苯是优选的双酚，并且可以从 ALDRICH Chemical Co.购买。

由本发明提供的优选聚醚砜组合物典型地包括其量对应于存在于组合物中的芳族醚结构单元总量的大约 5mol%到大约 95mol%，更优选大约 35mol%到大约 95mol%，还更优选大约 50mol%到大约 95mol%的由 4,4'-双酚衍生的结构单元。

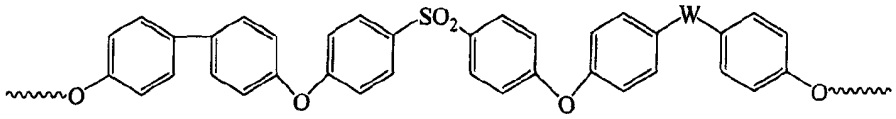
本发明的聚醚砜组合物表现了高玻璃化转变温度，这使它们成为要求耐热性的应用的有用原料。通常，本发明的聚醚砜组合物表现了高于大约 225℃，更优选高于大约 235℃，还更优选高于大约 250℃的玻璃化转变温度。

本发明的聚醚砜组合物表现了优异的抗冲击性（即，高于 1 ft-lb/in 的缺口艾佐德值）。聚合物材料的抗冲击性方便地使用美国标准试验方法 D256（ASTM D256）来测定。通常，本发明的聚醚砜组合物表现了使用 ASTM D256 测定的高于 1 ft-lb/in，优选高于 3 ft-lb/in，还更优选高于 8 ft-lb/in 的缺口艾佐德试验值。

如上所述，本发明的聚醚砜组合物表现了优异的抗冲击性（即，高于 1 ft-lb/in 的缺口艾佐德值）。抗冲击性取决于分子量．在一个实施方案中，本发明的聚醚砜组合物具有超过 45,000g/mol 的重均（Mw）分子量，通过使用聚苯乙烯分子量标准在氯仿流动相中通过凝胶渗透色谱法测定。在另一个实施方案中，本发明的聚醚砜组合物具有超过 55,000g/mol 的重均（Mw）分子量，通过使用聚苯乙烯分子量标准通

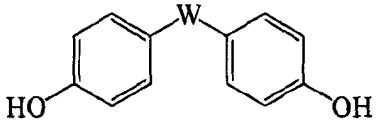
过凝胶渗透色谱法测定。

在一个实施方案中，本发明提供了包括结构单元 XII 的聚醚砜组合物：



XII

其中 W 是 C_3-C_{20} 环脂族基团或 C_3-C_{20} 芳族基团；和其中所述组合物包括高于 5mol%由至少一种具有结构式 XIII 的双酚衍生的芳族醚结构单元：



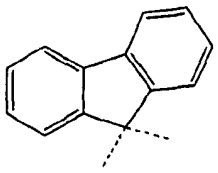
XIII

其中 W 是 C_3-C_{20} 环脂族基团或 C_3-C_{20} 芳族基团。

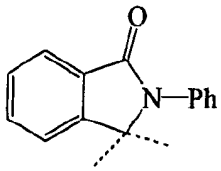
适合的双酚 XIII 包括具有结构式 III-IX 的双酚。

在一个实施方案中，本发明提供了包含由选自双酚 III 和 V 中的双酚衍生的至少一个结构单元的聚醚砜 XII。

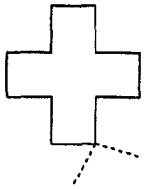
在一个实施方案中，本发明提供了聚醚砜 I，其中所述组合物包括高于 5mol% 由具有结构式 II 的至少一种双酚衍生的芳族醚结构单元，其中 W 是选自结构式 XIV-XVIII 中的二价脂族或二价芳族基团：



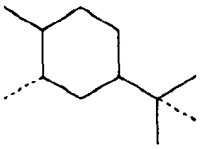
XIV



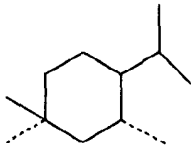
XV



XVI



XVII



XVIII

在结构式 XIV-XVIII 中，虚线表示二价基团连接于双酚 II 的羟基亚苯基的位置。

在本发明的一个特定实施方案中，聚醚砜 I 包括由包括亚芴基双酚 A（FBPA）（结构式 III），4,4'-双酚和至少一种二卤代二芳基砜单体的单体混合物衍生的结构单元。包括亚芴基双酚 A 单体 III 和 4,4'-双酚单体的单体混合物在本文被称为“双酚单体的混合物”。

在一个特定实施方案中，本发明的聚醚砜具有由包含至少 50mol% 的 4,4'-双酚和对应于低于或等于 50mol%的量的亚芴基双酚 A 的双酚单体混合物衍生的结构单元，以双酚单体的总摩尔数为基准计。在其它实施方案中，聚醚砜包括由包含基于双酚单体总摩尔数的至少 70mol%的 4,4'-双酚的双酚单体混合物衍生的结构单元。在还有一些实施方案中，聚醚砜具有由包含基于双酚单体的总摩尔数的 50－95mol%，优选 60－95mol%或 65－85mol%或 70－85mol%的 4,4'-双酚的双酚单体混合物衍生的结构单元。

在一个实施方案中，除了由 4,4'-双酚和亚芴基双酚 A 单体衍生的结构单元以外，本发明的聚醚砜包括至少一种其它二羟基联苯单体。该其它二羟基联苯单体可以是除了 4,4'-双酚以外的任何二羟基联苯，包括、但不限于 4,4'-双酚的取代衍生物。在其它二羟基联苯单体的一个或多个芳环上的适合取代基包括碘，溴，氯，氟，烷基，尤其 C_1-C_{10} 烷基，烯丙基，链烯基，烷基醚，氰基等。其它双酚单体可以是对称或非对称的。

在一个替代的实施方案中，除了由 4,4'-双酚和亚芴基双酚 A 单体衍生的结构单元以外，本发明的聚醚砜还包括至少一种由通式（II）表示的其它双酚单体。

芳族聚醚砜是已知的（例如 GB 专利 1,078,234，US 专利 4,010,147）。它们例如可以由双酚的二碱金属盐与二卤代二芳基砜在溶剂中的反应来制备。双酚的二碱金属盐还可以就地产生，或者可以在单独的反应中产生。该溶剂优选是芳族溶剂比如二氯苯（o-DCB），氯苯，二甲苯，甲苯，1,3,5-三甲苯；或者极性非质子溶剂比如 N-C_1-C_5-烷基己内酰胺（例如 N-甲基己内酰胺，N-乙基己内酰胺，N-正丙基己内酰胺，N-异丙基己内酰胺），N-C_1-C_5-烷基吡咯烷酮（例如 N-甲基吡咯烷酮），N,N-二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，二甲亚砜，二苯基砜，环丁砜，四甲基脲和它们的混合物。当所用溶剂是相对非极性的溶剂比如二氯苯，氯苯，二甲苯，甲苯或 1,3,5-三甲苯时，可以使用至少一种相转移催化剂，以便获得合成有效的反应速率。适合的相转移催化剂包括氯化六烷基胍鎓，对-二烷基氨基吡啶鎓盐，双-胍鎓盐，双-二烷基氨基吡啶鎓盐，四烷基磷鎓盐，和它们的混合物。当使用极性非质子溶剂时，相转移催化剂的使用可以是任选的。

本发明的芳族聚醚砜一般在 130－320℃的温度，优选在 145－280℃的温度，在 0.8－10 巴的压力，还更优选在 1－3 巴的压力下，最优选在大气压下制备。

溶剂的用量一般是大约 0.5 到大约 50 重量份，优选 5－35 重量份，按所生产的聚合物的总重量为基准计。

由本发明所提供的聚醚砜可以使用普通技术来回收。

根据本发明的聚醚砜是结合了高耐热性与优异的抗冲击性和出众的阻燃性的热塑性材料。它们例如可以通过挤出、注塑、烧结或压塑来加工。

可以生产任何类型的模制品。这些模制品可以用于要求聚醚砜具有高尺寸稳定性和优异的抗冲击性的任何应用，例如用于印刷电路板，飞机构造，微波炉的烤箱器皿，可灭菌的医用器械，咖啡机的部件，蛋煮器，热水槽，管和泵，干发器等。然而，根据本发明的聚醚砜尤其适合于要求显示高耐热性、高阻燃性和抗冲击性的薄膜和膜。

可以将标准的添加剂加入到本发明的聚醚砜中，优选以大约 0.00001 到大约 80wt%的量，更优选以大约 0 到大约 60wt%的量，以存在于包括添加剂的组合物中的聚醚砜的重量为基准计。这些添加剂包括诸如热稳定剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、增塑剂、视觉效应增强剂，增量剂，抗静电剂，催化剂猝灭剂，脱模剂，阻燃剂，起泡剂，冲击改性剂和加工助剂之类的材料。可以引入到本发明的聚醚砜的不同添加剂通常用于树脂配混，并且是本领域的技术人员所已知的。

视觉效应增强剂，有时称为视觉效应添加剂或颜料，可以以包囊形式，非包囊形式存在，或者层压于包括聚合物树脂的颗粒。视觉效应添加剂的一些非限制性实例是铝，金，银，铜，镍，钛，不锈钢，硫化镍，硫化钴，硫化锰，金属氧化物，白云母，黑云母，珍珠云母，合成云母，用二氧化钛涂布的云母，金属涂布的玻璃薄片，以及着色剂，包括、但不限于苝红。视觉效应添加剂可以具有高或低的纵横比，并且可以包括一个以上的面。可以使用染料比如溶剂蓝 35，溶剂蓝 36，分散紫 26，溶剂绿 3，Anaplast Orange LFP，苝红和 Morplas Red 36。还可以使用荧光染料，包括、但不限于永久粉红 R（染料索引颜料红 181，出自 Clariant Corporation），Hostasol Red 5B（染料索引# 73300，CAS# 522-75-8，出自 Clariant Corporation）和 Macrolex Fluorescent

Yellow 10GN（染料索引溶剂黄 160:1，出自 Bayer Corporation）。可以使用颜料比如二氧化钛，硫化锌，碳黑，铬酸钴，钛酸钴，硫化镉，氧化铁，磺基硅酸铝钠(sodium aluminum sulfosilicate)，磺基硅酸钠(sodium sulfosilicate)，铬锑钛金红石，镍锑钛金红石，以及氧化锌。包囊形式的视觉效应添加剂通常包括视觉效应材料比如高纵横比材料比如用聚合物包囊的铝薄片。包囊的视觉效应添加剂具有珠粒的形状。

抗氧化剂的非限制性实例包括三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯；3,9-二(2,4-二叔丁基苯氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷；3,9-二(2,4-二枯基苯氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷；三(对壬基苯基)亚磷酸酯；2,2',2''-次氮基[三乙基-三[3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2'-二基]亚磷酸酯]；3,9-二硬脂氧基-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷；亚磷酸二月桂基酯；3,9-二[2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基]-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷；四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-双(二亚苯基)亚膦酸酯；二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯；二异癸基 季戊四醇 二亚磷酸酯；2,4,6-三叔丁基苯基-2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇 亚磷酸酯；三硬脂基 山梨醇 三亚磷酸酯；四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚膦酸酯；(2,4,6-三叔丁基苯基)-2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇亚磷酸酯；亚磷酸三异癸基酯；以及含有上述至少一种的亚磷酸酯混合物。亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯；2,4,6-三叔丁基苯基-2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇亚磷酸酯；双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇 二亚磷酸酯是特别优选的，还有含有上述亚磷酸酯的至少一种的亚磷酸酯混合物等。

本发明的聚醚砜可以任选包含冲击改性剂。该冲击改性剂树脂可以对应于大约 1 到大约 30wt%的量加入到聚醚砜中，以组合物的总重量为基准计。适合的冲击改性剂包括具有几种不同橡胶改性剂比如接枝或芯壳橡胶之一或这些改性剂的两种或多种的结合物的那些。冲击改性剂的实例是丙烯酸橡胶，ASA 橡胶，二烯橡胶，有机硅氧烷橡胶，乙烯-丙烯-二烯单体（EPDM）橡胶，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（SBS）橡胶，苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯（SEBS）橡胶，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）橡胶，甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯（MBS）橡胶，苯乙烯丙烯腈共聚物和缩水甘油酯冲击改性剂。

加工助剂的非限制性实例包括 Doverlube® FL-599（由 Dover Chemical Corporation 供应），Polyoxyter®（由 Polychem Alloy Inc. 供应），Glycolube P（由 Lonza Chemical Company 供应），季戊四醇四硬脂酸酯，Metablen A-3000（由 Mitsubishi Rayon 供应），新戊二醇二苯甲酸酯等。

UV 稳定剂的非限制性实例包括 2-(2'-羟苯基)-苯并三唑类，例如 5'-甲基-；3',5'-二叔丁基-；5'-叔丁基-；5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-；5-氯-3',5'-二叔丁基-；5-氯-3'-叔丁基-5'-甲基-；3'-仲丁基-5'-叔丁基-；3'-α-甲基苄基-5'-甲基-；3'-α-甲基苄基-5'-甲基-5-氯-；4'-羟基-；4'-甲氧基-；4'-辛氧基-；3',5'-二叔戊基-；3'-甲基-5'-甲酯基乙基-；5-氯-3',5'-二叔戊基-衍生物；以及 Tinuvin® 234（由 Ciba Specialty Chemicals 供应）。还适合的是 2,4-双-(2'-羟苯基)-6-烷基-s-三嗪类，例如 6-乙基-；6-十七烷基-或 6-十一烷基-衍生物；2-羟基二苯甲酮类，例如 4-羟基-；4-甲氧基-；4-辛氧基-；4-癸氧基-；4-十二烷氧基-；4-苄氧基-；4,2',4'-三羟基-；2,2',4,4'-四羟基-或 2'-羟基-4,4'-二甲氧基-衍生物。还可以使用 1,3-双-(2'-羟基苯甲酰基)-苯类，例如 1,3-双-(2'-羟基-4'-己氧基-苯甲酰基)-苯；1,3-双-(2'-羟基-4'-辛氧基-苯甲酰基)-苯或 1,3-双-(2'-羟基-4'-十二烷氧基苯甲酰基)-苯。同样可以使用任选取代的苯甲酸的酯，例如水杨酸苯酯；水杨酸辛基苯基酯；二苯甲酰基间苯二酚；双-(4-叔丁基苯甲酰基)-间苯二酚；苯甲酰基间苯二酚；3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸-2,4-二叔丁基苯基酯或-十八烷基酯或-2-甲基-4,6-二叔丁基酯。同样可以使用丙烯酸酯，例如α-氰基-β,β-二苯基丙烯酸-乙酯或异辛酯，α-甲酯基-肉桂酸甲酯，α-氰基-β-甲基-对甲氧基-肉桂酸甲酯或丁酯或 N-(β-甲酯基乙烯基)-2-甲基-吲哚啉。草酸二酰胺，例如 4,4'-二辛氧基-N,N'-草酰二苯胺；2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺；2,2'-双十二烷氧基-5,5-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺；2-乙氧基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺；N,N'-双-(3-二甲基-氨基丙基)-N,N'-草酰二苯胺；2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺及其与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺的混合物；或者邻-和对-甲氧基-以及邻-和对-乙氧基-二取代-N,N'-草酰二苯胺的混合物也适合作为 UV 稳定剂。优选，在组合物中使用的紫外线吸收剂是 2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑；2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)-

2H-苯并三唑；2-[2-羟基-3,5-二-(α,α-二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑；2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑；2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮；双(O-乙基 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯)镍；2,4-二羟基二苯甲酮；2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑；丁基胺与 2,2'-硫代双(4-叔丁基苯酚)的配合物；2-乙氧基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺；2-乙氧基-2'-乙基-5,5'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺或它们的混合物。

阻燃剂的非限制性实例包括九氟丁基磺酸钾，二苯基砜磺酸钾，以及多元酚比如间苯二酚和双酚 A 的亚磷酸酯。

脱模组合物的非限制性实例包括长链脂族酸和醇比如季戊四醇的酯，guerbet 醇，长链酮，硅氧烷，α-烯烃聚合物，长链链烷烃和具有 15－600 个碳原子的烃。

根据本发明的聚醚砜还可以按已知方式与其它已知的聚合物混合，例如形成聚合物共混物，聚合物混合物和聚合物合金。

具体实施方式

给出以下实施例来为本领域的普通技术人员提供如何评价本文所要求的方法的详细说明，并且不用来限制发明人所认为的他们的发明的范围。除非另有规定，份按重量计，温度按℃计。测定缺口艾佐德值来评价抗冲击性，并且根据 ASTM D256 标准方法来测定。

分子量作为数均（Mn）或重均（Mw）分子量报告，并且通过凝胶渗透色谱法（GPC）分析来测定，使用聚苯乙烯分子量标准来构建测定聚合物分子量的宽标准校准曲线。凝胶渗透柱的温度是 40℃，流动相是具有 3.75%v/v 异丙醇的氯仿。

在以下实施例中，通过差示扫描量热法（DSC）以 20℃/分钟的加热速度来测定玻璃化转变温度值。

实施例 1

250ML-规模 FBPA/BP 共聚（30/70 组成）:

亚芴基双酚 A（FBPA）的二钠盐的合成：在氩气氛围下，将 9,9-双(4-羟苯基)芴（亚芴基双酚 A(FBPA)）(50.6318g, 0.14449mol）溶于氩气脱气的甲醇（MeOH）(120mL)。在室温下，向该微黄色溶液滴加氢氧化钠水溶液（50.55%）(22.8659g, 0.28899mol)。该溶液的颜色

轻微地变成橙色，并且发生了沉淀。添加另外 60mL 的 MeOH 再溶解该沉淀。所得橙黄色溶液用蠕动泵以 2mL/min 的恒定流速转移到另一反应器，该反应器含有机械搅拌的热（170℃）1,2-二氯苯（o-DCB）（150mL）。利用短程蒸馏设备，蒸馏出 MeOH/水混合物。当蒸馏出大约 190mL 时，将温度升高到 210℃。随后，添加 50mL 的 o-DCB，将温度升高到 225℃。继续蒸馏，直到测定的馏出物的水含量为 20ppm 为止。然后，该混合物用干燥 o-DCB(50mL)稀释，并在氩气下冷却到室温。所得悬浮液在氮气下过滤。滤饼用氩气脱气的庚烷洗涤。该灰白色粉末在 130℃和真空下干燥 2 天，获得 52g（91％）的 FBPA 的二钠盐（FBPA Na_2-盐）。该盐直接用于聚合。

聚合：在氮气氛围下，将亚芴基双酚 A 的二钠盐（FBPA Na_2）（10.2065g, 25.8799mmol）和双酚的二钠盐（$BPNa_2$）（13.9275g, 60.5086mmol）称量到反应烧瓶内，并悬浮于邻二氯苯（o-DCB）（100mL）。用短程蒸馏设备蒸馏出一些 o-DCB（~33g），以干燥该混合物，然后添加二氯二苯基砜（DCDPS）（24.8075g, 86.3874mmol）和干燥 o-DCB（33g）。再次，蒸馏出 o-DCB(38g)，以干燥该混合物。通过卡尔-费歇尔滴定（Karl Fischer titration），测得馏出物的水含量是 10－20ppm。在 180℃下添加氯化六乙基胍鎓（HEGCl）（3.6ml, 0.96M 的 o-DCB 溶液），开始聚合。取等分试样，以监控聚合物的分子量。当获得目标分子量时，用 10 滴 H_3PO_4（85％）在 180℃下猝灭该蜂蜜样褐色溶液。在 15 分钟后，添加 o-DCB（155mL），将该猝灭的产物混合物稀释至大约 10％固体。

后处理工序 A：将该混合物冷却到 85℃，并在 350rpm 下搅拌的同时，添加 1.7mL 的水，以使氯化钠附聚。然后将该混合物加热到 120℃，煮沸除水。当冒泡停止时，用致密填充的塞力特硅藻土（~3－5mm 厚）热过滤该混合物。将所得透明聚合物溶液冷却到室温，使用掺合器在 MeOH 中沉淀，过滤，再用烘箱干燥，提供了作为灰白色松散粉末（30.2g, 78％）的产物共聚物。将后者再溶于氯仿（190mL），以及在 MeOH 中沉淀。

后处理工序 B：在替代工序中，通过在非溶剂比如甲醇中直接沉淀来除去催化剂，不添加 1.7mL 的水。在直接沉淀之后，进行在后处理工序 A 中所述的其余步骤，获得了产物聚合物。

后处理工序 C：在另一替代工序中，通过使用硅胶吸附来除去催化剂。进行在后处理工序 A 中所述的其余步骤，获得了产物聚合物。

分析：产物聚合物的差示扫描量热法显示了 240℃的单一玻璃化转变温度。

实施例 2

5L 规模 FBPA/BP 共聚（30/70 组成）：混合盐合成：在安装了 250mL 加料漏斗的磁力搅拌 2000mL 三颈圆底烧瓶内，将 FBPA（79.9672g, 0.22821mol）溶于氩气脱气的 MeOH（400mL）。在惰性气氛下，先后添加双酚（99.1534g, 0.53248mol）和另外的 MeOH（350mL）。使用加料漏斗将氢氧化钠水溶液（123.5549g, 49.25wt%, 1.52138mol）滴加到淤浆中，并用 MeOH（30mL）冲洗。所得橙红色溶液用蠕动泵以～6mL/min 的速度转移到机械搅拌（200rpm）的热（165℃）o-DCB（1480mL）中。在大约 135 分钟之后添加结束，此时，蒸馏出大约 880mL 的溶剂（MeOH/水/o-DCB）。蒸馏在 185－190℃下持续到所有水被蒸馏掉为止。o-DCB 的蒸馏持续到大约 200mL 的透明 o-DCB 被除去为止。最后级分的水含量测得为 17ppm。在 o-DCB 中的该混合盐淤浆的颜色几乎是白色的。

聚合：向 FBPA Na_2 和 $BPNa_2$ 在 o-DCB 中的白色淤浆先后添加 DCDPS（220.62g, 0.76827mol）和另外的 o-DCB（100mL）。将该混合物加热，蒸馏出 o-DCB（940mL），直到固体含量是大约 29％（29.2％）为止。当蒸馏出大约 840mL 的 o-DCB 时，测定的馏出物的水含量是 9ppm。然后在 185℃的罐温度下将催化剂（32mL，0.96M）加入到反应混合物中。观察到了强烈的回流。让聚合继续进行。在达到最终分子量后，该溶液在 180℃下用磷酸（7.1g 的 85％H_3PO_4）猝灭。在另外 13 分钟之后，该混合物用 o-DCB(1735mL)稀释至 10％固体。使溶液达到 90℃的温度，添加水（11mL），同时在 350rpm 下搅拌。在不到 1 分钟内观察到了盐晶体。在 15 分钟后，将该悬浮液加热到 135℃，以通过煮沸除掉水。然后，排出热混合物，用适合的过滤设备过滤。过滤花费不到 15 分钟。将透明溶液冷却到环境温度，发生了一些沉淀。将该混合物加热到 90℃，将所得溶液在 MeOH 中沉淀。将该松散的产物聚合物溶于氯仿（10％固体），在 MeOH 中沉淀，获得

315g(92%)的作为松散固体的最终产物聚合物。DSC：一个 Tg：243℃。用十件模塑试件进行缺口艾佐德冲击测试（ASTM D 256），显示了 3.19 ft-lb/in 的平均值和 0.48ft-lb/in 的标准偏差。

实施例 3

5L 规模 FBPA/BP 共聚（50/50 组成）：该组合物如实施例 2 所述合成。产物聚合物显示了 253.7℃的单一玻璃化转变温度（Tg）。用十件模塑试件进行缺口艾佐德冲击测试（ASTM D 256），显示了 1.16 ft-lb/in 的平均值和 0.48ft-lb/in 的标准偏差。

实施例 4

5L 规模 FBPA/BP 共聚（15/85 组成）：该组合物如实施例 2 所述合成。产物聚合物显示了 234.8℃的单一玻璃化转变温度（Tg）。用十件模塑试件进行缺口艾佐德冲击测试（ASTM D 256），显示了 8.44 ft-lb/in 的平均值和 1.63 ft-lb/in 的标准偏差。

实施例 1－4 中提供的数据证明了在本发明的组合物中的非常高的 Tg 与优异的延展性（在 1ft-lb/in 以上的缺口艾佐德值）的令人惊奇的结合。图 1 图示了实施例 1－4 的聚醚砜组合物的玻璃化转变温度和缺口艾佐德数据。在图 1 中，10 显示了在共聚物中的 FBPA 的浓度与共聚物的玻璃化转变温度之间的相互关系。在图 1 中，20 显示了在共聚物中的 FBPA 的浓度和共聚物的缺口艾佐德值之间的相互关系。应该指出的是，当相对于双酚衍生的结构单元的浓度，FBPA 衍生的结构单元的浓度增加时，所观察到的组合物的缺口艾佐德值下降（图 1）。参见实施例 3（50％FBPA 聚砜），它在缺口艾佐德试验中表现了非常低劣的性能。

已经具体参照优选实施方案详细描述了本发明，但本领域的技术人员理解，在本发明的精神和范围内可以进行改造和变动。

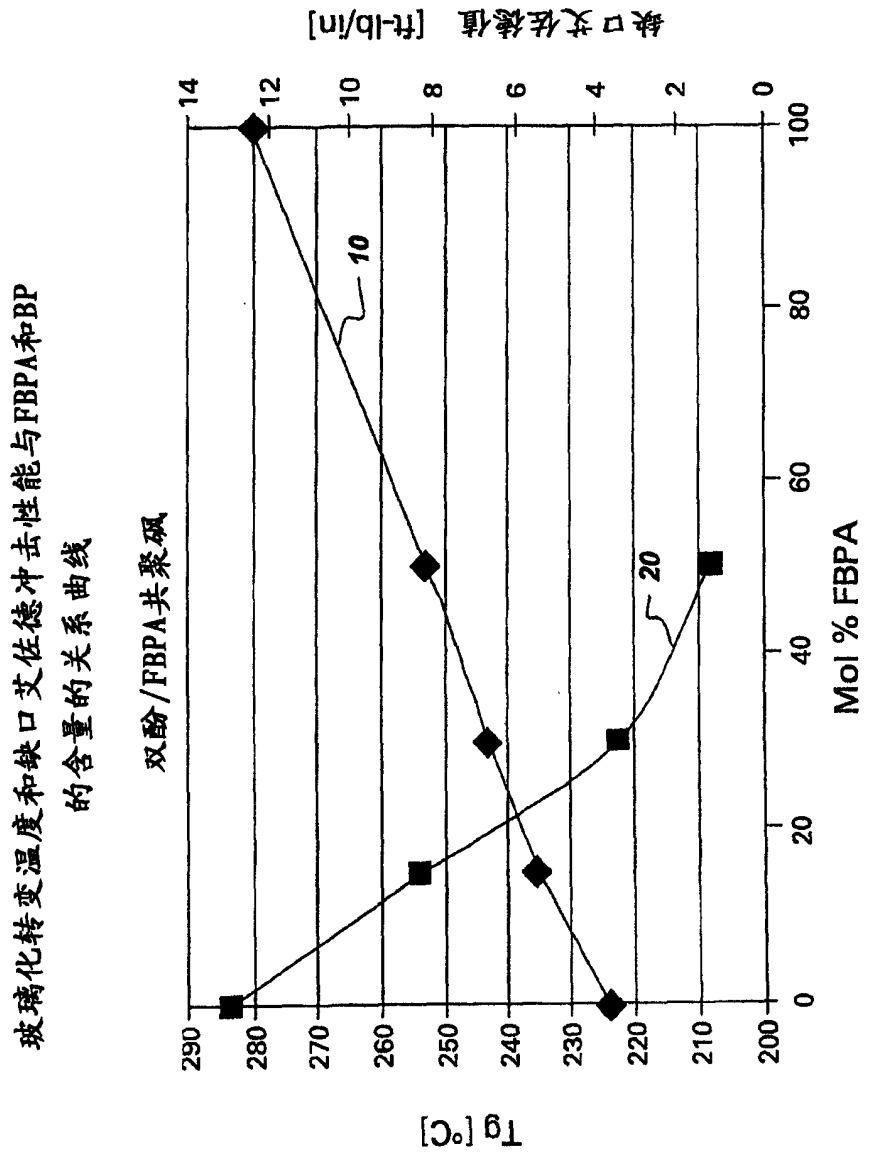

玻璃化转变温度和缺口艾佐德冲击性能与FBPA和BP
的含量的关系曲线
双酚/FBPA共聚碳
缺口艾佐德值 [ft-lb/in]
Tg [°C]
Mol % FBPA
10
20
290
280
270
260
250
240
230
220
210
200
14
12
10
8
6
4
2
0
0
20
40
60
80
100

图 1