

[19] 中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1054080A



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91100916.7

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C08G 79/02

[43] 公开日 1991年8月28日

[22] 申请日 91.2.13

[30] 优先权

[32] 90.2.13 [33] FR [31] 9001689

[71] 申请人 阿托化学公司

地址 法国

[72] 发明人 让·保罗·尚布雷特

居伊·帕尼兹

菲利普·波坦

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 于燕生 卢新华

说明书页数: 8

附图页数:

[54] 发明名称 通过聚二氯腈的取代反应制备聚腈腈的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过在烃介质中用亲核试剂取代聚二氯腈制备聚腈腈的方法。根据该方法,反应在一种聚醚存在下进行。该方法可以得到高取代率。

<21>

(BJ)第1456号

## 权 利 要 求 书

---

1、一种通过在烃介质中操作用亲核试剂取代聚二氯膦腈的氯原子制备聚膦腈的方法，其特征在于该取代反应在一种聚醚存在下完全地或部分地进行。

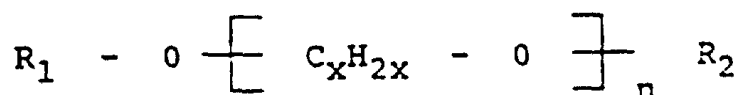
2、根据权利要求1的方法，其特征在于所述聚膦腈包含许多下式的结构单元：



其中符号R在同一结构单元中或一个结构单元与另一个结构单元中可以是相同的或不同的，可以代表烷基、芳基、烷氧基、氟代烷氧基、芳氧基、烷硫基或芳硫基、烷氨基或芳氨基。

3、根据权利要求1或2中任何一项的方法，其特征在于所述亲核试剂选自式XR的化合物，其中符号R代表氢原子或一种碱金属。

4、根据权利要求1至3中任何一项的方法，其特征在于所述聚醚符合下式：



其中n代表至少等于4的数，x代表2或3，符号R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可以是相同的或不同的并且可以代表氢原子、含有1~24个碳原子的烷基、

含有直至 18 个碳原子的单环或多环芳基或烷芳基或芳烷基，其中烷基和芳基部分具有上述定义。

5、根据权利要求 4 的方法，其特征在于  $n$  大于 20，最好为 50~200。

6、根据权利要求 4 或 5 中任何一项的方法，其特征在于符号  $R_1$  和  $R_2$  中的一个代表氢原子，而另一个代表含有 8~20 个碳原子的烷芳基。

7、根据权利要求 1 和 6 中任何一项的方法，其特征在于所述聚醚从该取代反应的开始就存在于反应介质中。

8、根据权利要求 1~6 中任何一项的方法，其特征在于所述聚醚在取代反应的过程中将聚醚加入反应介质中。

9、根据权利要求 1~8 中任何一项的方法，其特征在于所述取代反应介质包括一种芳族、环脂族或脂族烃或一种含有多种烃的混合物。

10、根据权利要求 9 的方法，其特征在于所述取代介质包括一种烃和醚的混合物。

11、用权利要求 1~10 中任何一项的方法制得的聚膦腓。

通过聚二氯磷腈的取代  
反应制备聚磷腈的方法

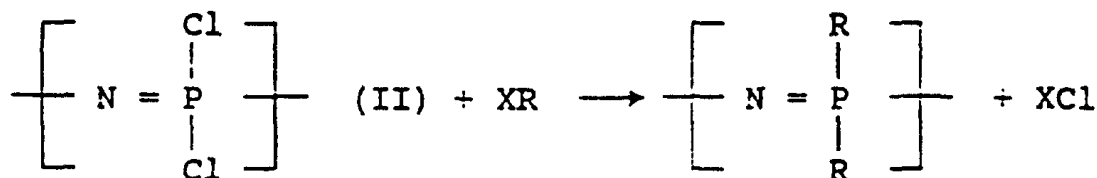
本发明目的是一种在烃介质中通过聚二氯磷腈的取代反应制备聚磷腈的方法。

聚磷腈代表一类由含磷-氮无机链、带有各种性质取代基的磷原子组成的聚合物。这些聚合物特别可以包含许多下式的结构单元：



其中符号 R 在同一结构单元中或一个结构单元与另一个结构单元中可以是相同的或不同的，可以代表选自烷基、芳基、烷氧基、氟代烷氧基、芳氧基、烷硫基或芳硫基、烷氨基或芳氨基的基团。

这些聚合物均按照下式由聚二氯磷腈 (II) 出发，通过用具有亲核特性的化合物取代氯原子而制得：



X 特别代表氢原子或一种碱金属，R 具有上述所给的定义。

在文献中已描述了许多亲核化合物 XR。主要的是与钠离子相结合的酚盐和醇化物（更具体地是含氟的醇化物）。

为了进行该取代反应已提出了两类反应介质：

——可以进行均相操作的醚类（四氢呋喃、乙二醇的醚类、二噁烷）（H.R. Allcock 等人，*Inorg Chem.* 5 (10), 1709, 15, (1966)；Austin 等人，*Macromolecules*, 16 (5), 719 ~ 22 (1983)）。

——在其中酚盐和醇化物不溶解或者部分溶解的烃类（Austin 等人，*Macromolecules*, 16 (5), 719 ~ 22 (1983)；H.R. Penton，美国专利 4514550）。

在烃介质（苯、甲苯、二甲苯、环己烷等）中的取代反应比用醚介质有许多优点，其中可以列举出的优点是：花费省且毒性常常较小，易于干燥，在取代反应时聚合物降解少，易于或者通过用水洗涤反应介质或者通过简单的过滤而除去该取代反应的副产物氯化钠。

相反地，不论是什么烃，某些亲核试剂完全不溶在其中，因此不能达到超过某一定转化率的氟原子。聚膦腈保持高的残氟比例，结果当提取和洗涤时，聚合物的部分降解导致分子量较低。结果，取代的收率也相对较低。

另外，用醇化物取代聚二氟膦腈的氟原子也提出一些特殊的问题。人们知道，与该取代反应的同时还进行一种竞争的断链反应，它会导致平均分子量大量降低并且生成非常低分子量的部分。而这种有竞争性的降解反应用醇化物比用酚盐更加明显。而且含氟醇化物还提出了由于其氟原子受到醇化物本身作用的结果引起其降解的问题。因此，

文献表明，用含氟醇在含醚介质中进行该取代反应的收率很低（H. R. Allcock 等人，*Inorg. Chem.* 5 (10), 1709, 15, (1966) 或者 K. A. Reynard 等人，美国专利 3896058）。

通过在烃介质中和尽可能低的温度下进行该取代，以便降低亲核特性并因此降低醇化物阴离子的作用，可以将用醇化物进行取代的这些特殊问题减至最低程度。但在这些条件下进行反应，由于所述醇化物的不溶性而不可能达到氯原子的完全取代，而因为在较低的温度下操作，该不溶性会更加完全。

为了解决这些与溶解性不足有关的问题，还提出了某些酚盐及一些醇化物，（P. E. Austin 等人，*Macromolecules* 16 (5), 719 ~ 22 (1983)) 在季铵盐存在下进行取代反应。

在酚盐的情况下，这种方法不允许只在烃作为溶剂存在下操作，除非在转化率不充分下停止该取代反应，那么在最终聚合物中有高的残氯比例。季铵盐的热稳定性对于在用具有高度位阻的酚盐进行该取代反应所需的高温下长期操作实际上是非常有限的。当然，使用季铵盐能在纯烃介质中用醇化物进行该取代反应，但是其收率较低（P. E. Austin 等人 *Macromolecules*, 16 (5), 719 ~ 22 (1983))。

本发明因此提出一种通过聚二氯膦腴的氯原子的取代反应制备聚膦腴的方法。

它具体地提出一种能用酚盐和碱金属醇化物达到高取代率的方法。

它提出一种能得到高收率的被取代的聚合物的方法。

本发明方法的其它优点由下文可见。

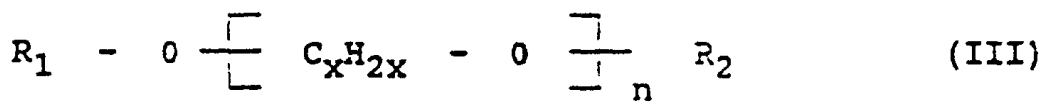
本发明的方法在于通过在烃介质中操作，用亲核试剂进行聚二氯

腈的氯原子的取代反应，该方法特征在于该取代反应在一种聚醚存在下完全地或部分地进行。

一般来说，聚醚的用量相对于亲核反应物来讲可为至少 0.1% (重量)。这个比例最好不超过 10%。

为了表现充分的效果，聚醚应当由醚官能团数至少等于 4 的链组成。该链在各端可以由一个羟基官能团或由一个醚官能团封端，或者一端由一个羟基官能团封端而另一端用醚官能团封端。

该链特别可以由环氧乙烷、环氧丙烷或两者的组合的链段构成。这些聚醚下边将称之为“催化剂”，它们可以用下式表示：



其中  $n$  代表至少等于 4 的数， $x$  代表 2 或 3，符号  $R_1$  和  $R_2$  可以是相同的或不同的并且可以代表氢原子、含 1~24 个碳原子的烷基、含有直至 18 个碳原子的单环或多环芳基或烷芳基或芳烷基，其中烷基和芳基部分（例如）如上所述所定义。

在该式 (III) 中， $n$  通常大于 20，最好为 50~200。

在这些聚醚中，特别指出式 (III) 聚醚类，其中符号  $R_1$  或  $R_2$  中的一个代表氢原子，另一个代表烷芳基，特别是含有 8~20 个碳原子的烷芳基。

根据本发明，可以在该取代反应的过程中随时加入催化剂。可以从一开始在加入其他反应物的同时加入催化剂。同样也可以在没有该催化剂存在下反应一段足以达到尽可能完全的转化率的时间后加入催化

剂。

如前所述，该取代反应在烃介质中进行，而这种烃可以是芳烃、环脂肪族或脂肪族烃例如上述列举的烃中的一种或烃的混合物。

使用一种烃和醚的混合物作为取代介质的溶剂并不超出本发明范围，该醚类可以例如选自上述产品。含醚溶剂可以采取与烃的混合物形式最初加入或者在取代反应过程中加入介质中。

该取代反应特别根据使用的亲核试剂不同，通常在约  $0^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$  的温度下，在由溶剂的蒸汽压确定的压力下进行。

实施本发明的方法能得到聚磷腈，其聚合物收率高，而取代收率接近于  $100\%$ ，无论如何超过  $95\%$ ，所述高分子量聚合物是本发明的另一个目的。

#### 实例 1 (对比)

1a 在一个充氮压的反应器中通入  $18.13$  克 ( $0.193$  摩尔) 苯酚和  $225$  克二甲苯，蒸馏出  $50$  克二甲苯以保证介质脱水。因此湿度减少至  $10\text{ ppm}$  以下。在此溶液中加入  $5.15$  克 ( $0.172$  摩尔) 氢氧化钠。生成苯酚钠的反应于  $140^{\circ}\text{C}$ ，在搅拌下进行  $2$  小时。

1b 将苯酚钠在二甲苯中的悬浮液冷却到  $120^{\circ}\text{C}$ 。在此温度下通入  $9.06$  克 ( $0.156$  当量氯) 聚二氯磷腈在  $18$  克三氯联苯中的溶液。在  $140^{\circ}\text{C}$  下反应  $24$  小时。

然后将该反应混合物用在一层硅藻土上过滤的浓  $\text{HCl}$  中和。蒸发二甲苯直至得到一种浆，将余下的液体倒入  $500$  毫升甲醇中。脱水后，该聚合物再溶于最少量的四氢呋喃 ( $\text{THF}$ ) 中并且重新在  $500$  毫升甲醇中沉淀。将该最后一个操作再重复一次。最后，将最终的聚合物在  $80^{\circ}\text{C}$  下真空 (绝对压力达  $133.32$  巴) 干燥。得到

12.86 克聚二苯氧基膦腈，即收率为 71.3%。这种聚合物具有如下特性：

残氯比例 : 0.64% (重量)  
特性粘度 : 64.3 毫升/克  
 $M_w$  (用光散射法测定) : 530000

### 实例 2

根据 1 a 的操作方法，由 18.24 克 (0.194 摩尔) 苯酚、22.5 克二甲苯和 5.16 克 (0.172 摩尔) 氯化钠出发制备苯酚钠。

根据 1 b，用 8.88 克 (0.153 当量氯) 同样的聚二氯膦腈进行取代反应。将该反应混合物在 140°C 下保持 20 小时。

然后加入 0.44 克乙氧基化的壬基苯酚 (每摩尔壬基苯酚用 100 分子环氧乙烷乙氧基化) (相对于苯酚钠的重量而言为 2.2%)。该反应混合物在 120°C 下保持 20 小时。

按照 1 b 所述的方法分离并纯化该聚二氯膦腈。得到 14.78 克聚合物 (收率: 83.6%)，其分析特性如下：

残氯比例 : 0.062% (重量)  
特性粘度 : 83.6 毫升/克  
 $M_w$  (用光散射法测定) : 809000

### 实例 3

在一个装有涡轮搅拌器和充氮压的 30 升反应器中，通入 4445 克甲苯、14504 克二甲苯和一种含有 49.94 克丁子香酚 (0.304 摩尔)、496 克苯酚 (5.271 摩尔) 和 815 克对乙基酚 (6.671 摩尔) 的酚类混合物。这种溶液通过蒸馏 5266 克溶剂进

干燥(湿度达到10 ppm 以下)。然后通入253克钠(11摩尔)。使介质达到回流,并使搅拌速度逐步提高到3000转/分。在40分钟后完全停止排氢,将全部操作条件再保持2小时。

将反应混合物冷却至110°C,再在其中加入571.83克聚二氯磷腈(9.86当量氯)在1235克三氯苯中的溶液。将全部混合物在120°C下保持20小时,结束时加入32克乙氧基化的壬基苯酚(用100分子环氧乙烷乙氧基化)。该反应混合物在120°C下再保持20小时。

冷却之后,该介质通过加入在一个涂有一层硅藻土的过滤器上过滤的浓HCl 稍微酸化。然后浓缩至约为其体积的三分之一,并在60升甲醇中沉淀。经沉淀收集的树脂然后在混合器中用7升异丙醇、1.5升异丙醇洗涤2次,再用7升乙二醇、1.5升异丙醇和最后用7升异丙醇洗涤3次。洗涤过的树脂在一个干燥器中在80°C下进行真空(绝压66.6巴)干燥。得到1019克聚合物(相当于收率77.4%),其特性如下:

残氯比例	:	99 ppm
特性粘度	:	77毫升/克
M <sub>w</sub> (用光散射法测定)	:	880000

#### 实例4

在一个充氮压的反应器中,加入含16.10克NaH 在油中的58.5%分散液(相当于9.42克或0.392摩尔纯NaH)和201.30克苯的悬浮液。保持反应器温度为4°C,然后通入含29.40克(0.294摩尔)三氟乙醇、30.53克(0.151摩尔)式H(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.4 CH<sub>2</sub>OH 的醇和106.54克苯的溶液。这个加入过

程进行 2 小时。将该反应混合物在 4℃ 的温度下再搅拌 4 小时。

然后加入 19.72 克聚二氯磷腈（相当于 0.340 当量氯）在 75.98 克苯中的溶液。在 10 分钟内进行该加入，同时保持反应器的温度为 6~7℃。在 30 分钟后，使该反应混合物回到环境温度，并加入含 1.4 克乙氧基化的壬基苯酚（用 100 分子环氧乙烷乙氧基化）和 360 克四氢呋喃的溶液。将该反应混合物在 30℃ 下保持 1.5 小时。在 2 小时之内逐渐升温至 47℃。最后将该反应混合物在环境温度下放置 18 小时。

然后，将该反应混合物通过加入 HCl-N 进行中和，蒸干，溶于丙酮中并过滤以除去 NaCl。将滤液浓缩至约 70 毫升并在 500 毫升己烷中沉淀。沉淀物重新两次溶于丙酮，浓缩并在己烷中沉淀，然后在 80℃ 下真空（绝压 133.32 巴）干燥。

这样得到 47.45 克聚合物（收率 90.7%），其特性如下：

残氯比例	:	222 ppm
特性粘度	:	65.6 毫升/克
M <sub>w</sub> （用光散射法测定）	:	1000000