[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 73/10 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02825767.7

[45] 授权公告日 2006 年 5 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1257207C

[22] 申请日 2002.10.4 [21] 申请号 02825767.7
[30] 优先权
[32] 2001.11.2 [33] US [31] 09/682,960
[86] 国际申请 PCT/US2002/031653 2002.10.4
[87] 国际公布 WO2003/040213 英 2003.5.15
[85] 进入国家阶段日期 2004.6.21
[71] 专利权人 通用电气公司
地址 美国纽约州
[72] 发明人 罗伯特·F·海斯
审查员 李 丽

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 黄益芬 巫肖南

权利要求书 5 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

高分子量聚(酰亚胺)及其合成方法

[57] 摘要

一种合成高分子量聚(酰亚胺)的方法，该方法包括使有互补官能团且重均分子量低于约 50000 道尔顿的聚(酰亚胺)前体进行偶合，从而形成重均分子量大于 50000 道尔顿的高分子量聚(酰亚胺)。

1. 一种制造高分子量聚(酰亚胺)的方法，该方法包括:

有第一官能团的重均分子量低于 50000 道尔顿的第一聚(酰亚胺)前体与有第二官能团的重均分子量低于50000道尔顿的第二聚(酰亚胺)前体进行偶合，从而形成重均分子量大于 50000 道尔顿的高分子量聚(酰亚胺)。

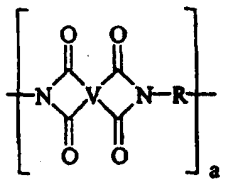
2. 权利要求 1 的方法，其中高分子量聚(酰亚胺)的重均分子量大于60000 道尔顿。

3. 权利要求 1 的方法，其中高分子量聚(酰亚胺)的重均分子量大于80000 道尔顿。

4. 权利要求 1 的方法，其中高分子量聚(酰亚胺)的重均分子量大于100000 道尔顿。

5. 权利要求 1 的方法，其中高分子量聚(酰亚胺)的重均分子量大于120000 道尔顿。

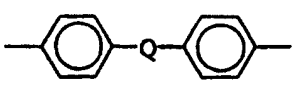
6. 权利要求 1 的方法，其中高分子量聚(酰亚胺)包含式(I)的结构单元



(I)

其中 V 是四价连接基，它选自(a)有 5 至 50 个碳原子的取代或未取代的、饱和的、不饱和的或芳族的单环和多环基团，(b)有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的、线型或支化的、饱和或不饱和的烷基基团，和(c)它们的组合物，其中取代物是醚、环氧化物、酰胺、酯或它们的组合物;

R 是取代或未取代的二价有机基团，它选自(a)有 6 至 20 个碳原子的芳烃基团或其卤代衍生物，(b)有 2 至 20 个碳原子的直链或支链亚烷基基团，(c)有 3 至 20 个碳原子的环亚烷基基团，和(d)式(IV)的二价基团



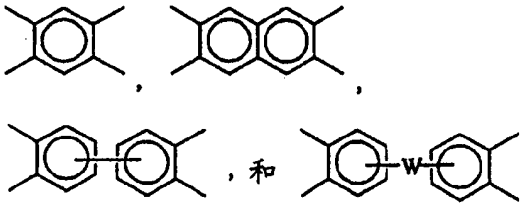
(IV)

其中 Q 是选自-O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、$C_yH_{2y}-$及其卤代衍生物的二价连接

基，其中 y 是 1 至 5 的整数；和

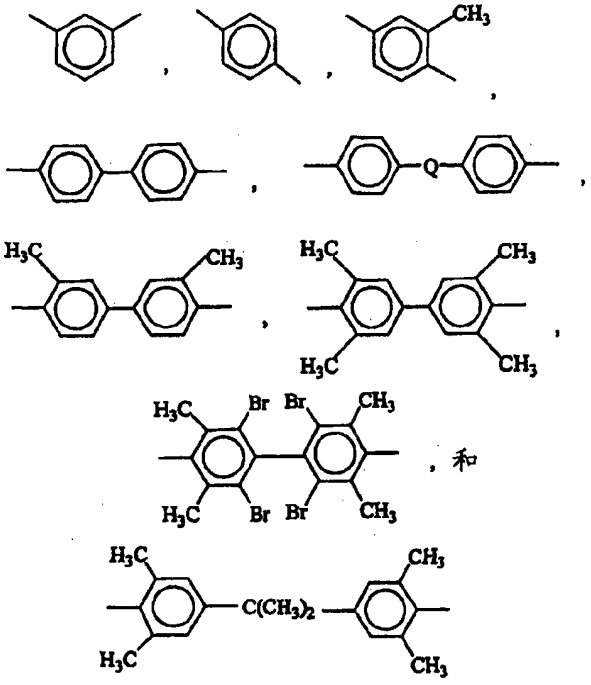
a 是足以导致聚酰亚胺的分子量大于 50000 道尔顿的整数。

7. 权利要求 6 的方法，其中 V 选自式(II)的四价芳族基团和式(II)所示四价芳族基团的卤代衍生物：



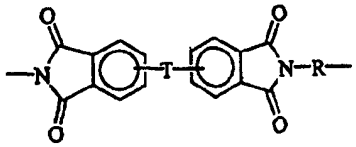
(II)

其中 W 是选自-O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、C_yH_{2y}、$-C_yF_{2y}$ 的二价部分—其中 y 是选自 1 至 5 的整数—，和式-O-Z-O-的基团其中-O-或-O-Z-O-基团的二价键是在 3,3'、3,4'、4,3'或 4,4'位置，并且其中 Z 是式(III)所示的基团：



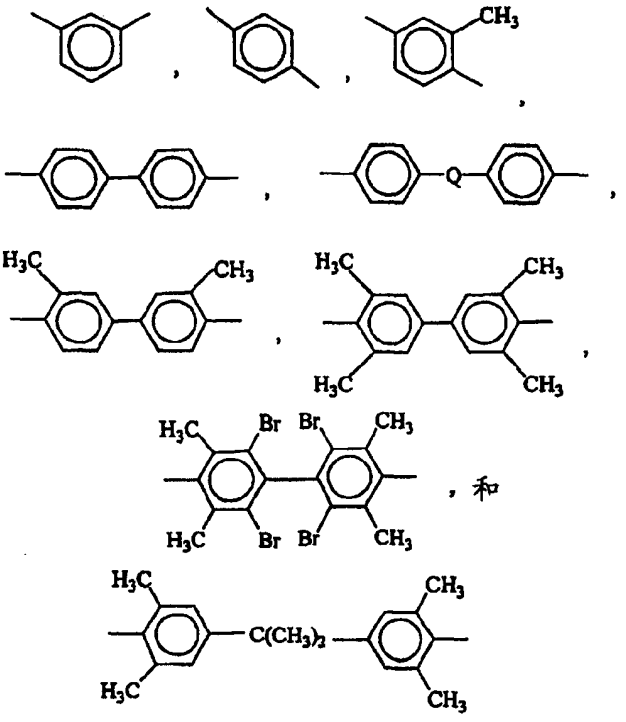
(III)

8. 权利要求 6 的方法，其中高分子量聚(酰亚胺)包含式(V)的结构单元



(V)

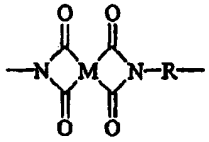
其中 T 是-O-或式-O-Z-O-的基团，其中-O-或-O-Z-O-基团的二价键是在 3,3'、3,4'、4,3'或 4,4'位置，并且其中 Z 选自式(III)中的一个或多个二价基团



(III)

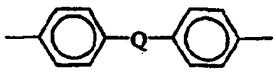
。

9. 权利要求 1 的方法，其中高分子量聚(酰亚胺)包含式(VI)的聚酰亚胺结构单元



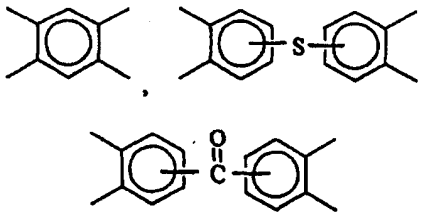
(VI)

其中 R 是取代或未取代的二价有机基团，它选自(a)有 6 至 20 个碳原子的芳烃基团或其卤代衍生物，(b)有 2 至 20 个碳原子的直链或支链亚烷基基团，(c)有 3 至 20 个碳原子的环亚烷基基团，和(d)式(IV)的二价基团



(IV)

其中 Q 是选自-O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、$C_yH_{2y}-$，及其卤代衍生物的二价部分，其中 y 是 1 至 5 的整数；并且 M 是一个或多个式(VII)的基团



(VII)

。

10. 权利要求 1 的方法，其中前体聚(酰亚胺)是由 2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酸酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基醚二酸酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫二酸酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)苯甲酮二酸酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砜二酸酐、2,2-双[4-(2,3-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酸酐、4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基醚二酸酐、4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基硫二酸酐、4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)苯甲酮二酸酐、4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基砜二酸酐、4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基-2,2-丙烷二酸酐、4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基醚二酸酐、4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫二酸酐、4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯甲酮二酸酐、4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砜二酸酐或其混合物，与乙二胺、丙二胺、三亚甲基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、1,12-十二烷二胺、1,18-十八烷二胺、3-甲基七亚甲基二胺、4,4-二甲基七亚甲基二胺、4-甲基九亚甲基二胺、5-甲基九亚甲基二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺、2,5-二甲基七亚甲基二胺、2,2-二甲基亚丙基二胺、N-甲基-二(3-氨基丙基)胺、3-甲氧基六亚甲基二胺、1,2-二(3-氨基丙氧基)乙烷、二(3-氨基丙基)硫化物、1,4-环己烷二胺、二(4-氨基环己基)甲烷、间苯二胺、对苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、2-甲基-4,6-二乙基-1,3-亚苯基二胺、5-甲基-4,6-二乙基-1,3-亚苯基二胺、联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、1,5-二氨基萘、二(4-氨基苯基)甲烷、二(2-氯-4-氨基-3,5-二乙基苯基)甲烷、二(4-氨基苯基)丙烷、2,4-二(b-氨基-叔丁基)甲苯、二(p-b-氨基-叔丁基苯基)醚、二(p-b-甲基-邻-氨基戊基)苯、1,3-二氨基-4-异丙基苯、二(4-氨基苯基)硫化物、二(4-氨基苯基)砜、二(4-氨基苯基)醚、1,3-二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、或其混合物的反应制备的。

11. 权利要求 1 的方法，其中前体聚(酰亚胺)是由芳族二酸酐与二胺的反应制备，芳族二酸酐选自氟化芳族二酸酐、均苯四酸二酐、羟基二邻苯二甲酸酐、双酚 A 二酸酐、及其混合物，二胺选自脂肪族二胺六亚甲基二胺、γ-氨基丙基聚二甲基硅氧烷、间苯二胺、二乙基甲苯二胺、或其混合物。

12. 权利要求 1 的方法，其中第一官能团是胺，第二官能团是酸酐、羧酸或酰基氯。

13. 权利要求 1 的方法，其中第一官能团是酯，第二官能团是脂肪族胺。

14. 权利要求 1 的方法，其中第一官能团是富电子二烯，第二官能团是亲双烯体。

15. 权利要求 1 的方法，其中第一官能团是含有环丁烷的芳环体系，第二官能团包含三键。

16. 权利要求 1 的方法，其中第一官能团是胺，而第二官能团是酸酐。

17. 一种合成高分子量聚(酰亚胺)的方法，该方法包括:

重均分子量低于 50000 道尔顿的胺官能化的前体聚(酰亚胺)与重均分子量低于 50000 道尔顿酸的酐官能化的前体聚(酰亚胺)进行偶合，生成分子量大于 50000 道尔顿的聚(酰亚胺)。

高分子量聚(酰亚胺)及其合成方法

发明背景

本发明总体上涉及聚(酰亚胺)，更具体而言涉及高分子量聚酰亚胺及其合成方法。

聚(酰亚胺)的特殊应用是利用其独特的化学和物理性能，例如耐化学性、选择透气性、良好的热氧化稳定性、对金属的优异粘合性、高耐热性能和机械强度。聚(酰亚胺)尤其可用于某些特定应用，例如在纺织品、具有选择透气性的膜方面的应用，以及在航空航天、飞机、汽车和相关工业方面的应用。其中某些制品(特别是可选择性渗透气体的膜)的生产取决于聚(酰亚胺)的溶解性和溶液性能。因此，优选的是制造具有高粘度和低固含量的溶液。虽然现在使用的是分子量高达50000道尔顿的聚(酰亚胺)，但是分子量极高(尤其大于100000道尔顿)的聚(酰亚胺)将更为理想，因为高分子量聚(酰亚胺)具有高的特性粘度，在缩合(熔融)相一般具有高于约 0.75 分升/克的特性粘度。但是，由于这些极高的粘度，很难利用为较低分子量聚(酰亚胺)而开发的技术和设备来进行合成和分离。

发明概述

本发明通过一种合成高分子量聚(酰亚胺)的方法而克服了上述缺点和不足，该方法包括使带有第一官能团的重均分子量低于约 50000 道尔顿的第一聚(酰亚胺)前体与带有第二官能团的重均分子量低于约50000道尔顿的第二聚(酰亚胺)前体进行偶合，从而生成重均分子量大于50000道尔顿的高分子量聚(酰亚胺)。

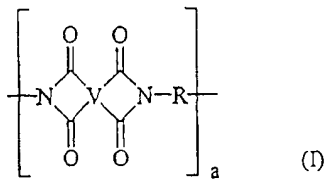
在另外的具体实施方案中，一种合成高分子量聚(酰亚胺)的方法包括，使重均分子量低于约50000道尔顿的胺官能化的前体聚(酰亚胺)与重均分子量低于约50000道尔顿的酸酐官能化的前体聚(酰亚胺)进行偶合，从而产生一种分子量大于50000道尔顿的聚(酰亚胺)。本领域熟练技术人员从以下详细的说明和所附的权利要求将能够领会和理解上述和其它的特征和优点。

发明详述

高分子量热塑性聚(酰亚胺)可以由较低分子量官能化的前体聚(酰亚胺)经过偶合而得到。此处所用的“高分子量聚(酰亚胺)”是指重均分子量(Mw)大于 50000 道尔顿的聚(酰亚胺),该重均分子量用凝胶渗透色谱法/激光光散射法/差示粘度测定法测得。该方法包括使带有互补官能团的重均分子量低于约 50000 道尔顿的前体聚(酰亚胺)进行偶合。优选地，该方法包括重均分子量低于约50000道尔顿的胺官能化的前体聚(酰亚胺)与重均分子量低于约50000 道尔顿的酸酐官能化的前体聚(酰亚胺)进行偶合。所生成的聚(酰亚胺)具有大于 50000 道尔顿的重均分子量，优选具有大于约 60000 道尔顿的重均分子量，更优选具有大于约 75000 道尔顿的重均分子量，进一步优选具有大于约 100000 道尔顿的重均分子量，最优选具有大于约 120000 道尔顿的重均分子量。

官能化的前体聚(酰亚胺)以及高分子量聚(酰亚胺)的特征在于存在通式为-C(O)NRC(O)-的酰亚胺基团。酰亚胺基团可以是在聚合物内无环或环状体系的一部分。优选的一类前体聚(酰亚胺)是芳族聚(酰亚胺)，其特征在于既有芳族基团又有酰亚胺基团；聚(酰胺酰亚胺)，其特征在于既有酰亚胺基团又有酰胺基团(-C(O)NH-)；以及聚(醚酰亚胺)，其特征在于既有醚基团又有酰亚胺基团。可用的前体聚(酰亚胺)包括现有技术已知的可进行熔融加工的那些聚酰亚胺，例如美国专利No.3803085 和 3905942 所公开的那些聚酰亚胺。

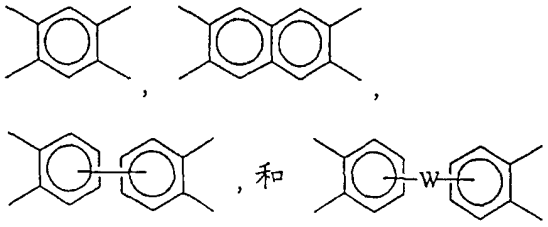
可用的前体聚酰亚胺具有通式(I)



(I)

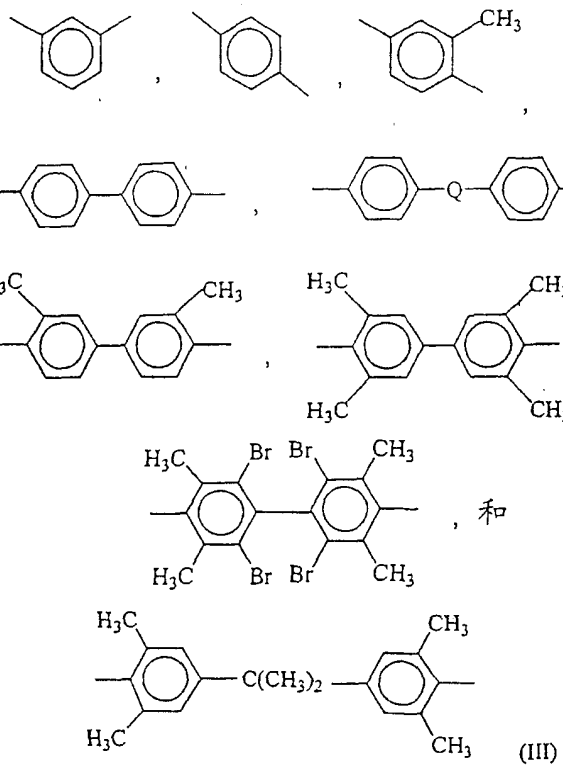
其中 V 是非限定性的四价连接基，只要该连接基不妨碍聚酰亚胺的合成或使用，a 大于 1，通常是约 4 至约 1000 或更大，更优选为约 4 至约 200。适宜的连接基包括但不限于：(a)有约 5 至约 50 个碳原子的取代或未取代的、饱和或不饱和的、或芳族的单环和多环基团，(b)有 1 至约 30 个碳原子的取代或未取代的、线型或支化的、饱和或不饱和的烷基基团；或者它们的组合物。适宜的取代物和/或连接基包括但不限于，醚、环氧化物、酰胺、酯

以及它们的组合物。优选的连接部分包括但不限于式(II)所示的四价芳族基团，例如



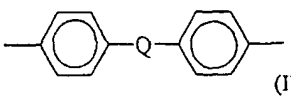
(II)

其中 W 是选自-O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、C_yH_{2y}-(y 是 1 至 5 的整数)，及其卤代衍生物的二价部分，包括全氟亚烷基基团在内，或者是式-O-Z-O-所示的基团，其中-O-或-O-Z-O-基团的二价键是在 3,3'、3,4'、4,3'或 4,4'位置，并且其中 Z 包括但不限于式(III)的二价基团。



(III)

式(I)中 R 包括但不限于取代或未取代的二价有机基团，例如：(a)有约 2 至约 20 个碳原子的芳烃基团及其卤代衍生物；(b)有约 2 至约 20 个碳原子的直链或支链亚烷基基团；(c)有约 3 至约 20 个碳原子的环亚烷基基团，或(d)通式(IV)的二价基团

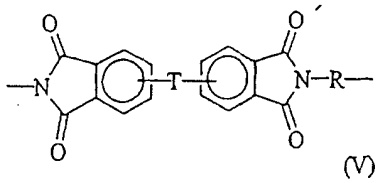


(IV)

其中 Q 包括但不限于选自-O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、C_yH_{2y}-(y 是 1 至 5 的整

数)及其卤代衍生物的二价部分，包括全氟亚烷基基团在内。

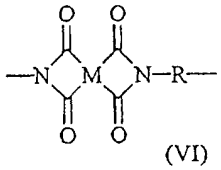
优选的聚(醚酰亚胺)前体树脂包含多于 1 个、一般约 4 至约 85 个或更多且更优选约 4 至约 75 个式(V)的结构单元，



(V)

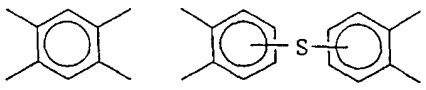
其中 T 是-O-或式-O-Z-O-的基团，其中-O-或-O-Z-O-基团的二价键是在 3,3'、3,4'、4,3'或 4,4'位置，并且其中 Z 包括但不限于如上所定义的式(III)所示的二价基团。

在一个具体实施方案中，聚醚酰亚胺可以是共聚物，除了上述醚酰亚胺单元之外，该共聚物还含有式(VI)的聚酰亚胺结构单元

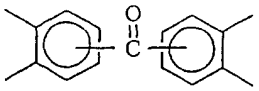


(VI)

其中 R 如前述式(I)中所定义，M 包括但不限于式(VII)的基团

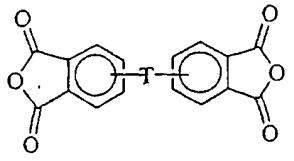


，和



(VII)

聚醚酰亚胺可以通过本领域熟练技术人员共知的任何方法来制备，这些方法包括式(VIII)的芳族双(醚酸酐)



(VIII)

与式(IX)的有机二胺之间的反应

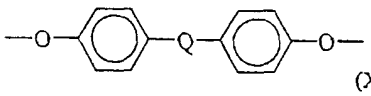
$$H_2N\text{-}R\text{-}NH_2 \qquad (IX)$$

其中 T 和 R 如以上式(I)和(IV)中所定义。

具体的芳族双(醚酸酐)和有机二胺的实例公开于，例如美国专利 No.3972902 和 4455410 中。式(VIII)所示芳族双(醚酸酐)的典型实例包括：2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酸酐； 4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基醚二酸酐; 4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫(diphenyl sulfide)二酸

酐；4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)苯甲酮二酸酐；4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砜二酸酐；2,2-双[4-(2,3-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酸酐；4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基醚二酸酐；4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基硫二酸酐；4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)苯甲酮二酸酐；4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基砜二酸酐；4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基-2,2-丙烷二酸酐；4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基醚二酸酐；4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫二酸酐；4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯甲酮二酸酐和 4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砜二酸酐；以及它们的各种混合物。

双(醚酸酐)可以是由硝基取代的苯基二腈与二羟基酚化合物的金属盐在偶极非质子溶剂的存在下的反应产物经水解接着进行脱水而制备。优选的一类上式(VIII)所包括的芳族双(醚酸酐)包括但不限于T是式(X)的化合物及其混合物。



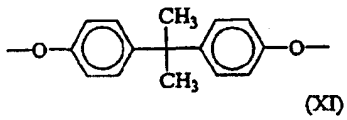
(X)

并且醚键优选的是在例如 3,3'、3,4'、4,3'或 4,4'位置，其中 Q 如上所定义。

任何二氨基化合物都可以用于本发明方法。适宜的化合物的实例是乙二胺、丙二胺、三亚甲基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、1,12-十二烷二胺、1,18-十八烷二胺、3-甲基七亚甲基二胺、4,4-二甲基七亚甲基二胺、4-甲基九亚甲基二胺、5-甲基九亚甲基二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺、2,5-二甲基七亚甲基二胺、2,2-二甲基亚丙基二胺、N-甲基-二(3-氨基丙基)胺、3-甲氧基六亚甲基二胺、1,2-二(3-氨基丙氧基)乙烷、二(3-氨基丙基)硫化物、1,4-环己烷二胺、二(4-氨基环己基)甲烷、间苯二胺、对苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、2-甲基-4,6-二乙基-1,3-亚苯基二胺、5-甲基-4,6-二乙基-1,3-亚苯基二胺、联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、1,5-二氨基萘、二(4-氨基苯基)甲烷、二(2-氯-4-氨基-3,5-二乙基苯基)甲烷、二(4-氨基苯基)丙烷、2,4-二(b-氨基-叔丁基)甲苯、二(p-b-氨基-叔丁基苯基)醚、二(p-b-甲基-邻-氨基戊基)苯、1,3-

二氨基-4-异丙基苯、二(4-氨基苯基)硫化物、二(4-氨基苯基)砜、二(4-氨基苯基)醚和 1,3-二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷．也可以使用这些化合物的混合物．优选的二氨基化合物是芳族二胺，特别是间苯二胺和对苯二胺及其混合物．

在特别优选的实施方案中，聚醚酰亚胺包括式(IV)的结构单元，其中每个 R 各自独立为对亚苯基或间亚苯基或其混合物， T 是式(XI)的二价基团



(XI)

在制造聚酰亚胺(尤其聚醚酰亚胺)的许多方法中包括的有美国专利 Nos.3,847,867、3,814,869、3,850,885、3,852,242、3,855,178、3,983,093 和 4,443,591 所公开的那些方法．此处引入这些专利是为了用举例说明的方式来指示制备聚酰亚胺的通用方法和专用方法。

通常采用广为人知的溶剂如邻二氯苯、间甲酚/甲苯等等在约 100 ℃至约 250 ℃温度下进行反应，使反应在式(VIII)的酸酐和式(IX)的二胺之间进行。或者换之，聚醚酰亚胺也可在搅拌下加热原料混合物至高温使芳族双(醚酸酐)(VIII)与二胺(IX)的熔融聚合来制备．一般而言，熔融聚合采用约 200 ℃至约 400 ℃的温度．链终止剂和支化剂也可用于反应中．若使用聚醚酰亚胺/聚酰亚胺共聚物，则将二酸酐(例如均苯四酸酐)与双(醚酸酐)结合使用。

优选地，前体聚(酰亚胺)的重均分子量(Mw)为 3400 至 49000 克/摩尔(“ g/mol ”)，该重均分子量借助凝胶渗透色谱法/激光光散射法测得． 25 ℃下在间甲酚中测得这种聚(酰亚胺)的特性粘度通常大于约 0.2 分升/克，优选约 0.35 至约 0.7 分升/克。

为了起到前体聚(酰亚胺)的作用，上述聚合物必须用互补官能团使之官能化，互补官能团也就是能够使前体聚酰亚胺反应而形成更高分子量产物的官能团．上述聚合物可以用两种方式中之一种进行官能化，这取决于所希望的官能团．如果所希望的官能团是酸酐或胺用于制备聚合物本身，那么制备前体聚(酰亚胺)只需要在聚合反应中包含摩尔量过量的酸酐或胺．如果所希望的官能团不是聚合物合成中所用的酸酐或胺，那么必须使用封端剂．封端剂的使用是本领域众所周知的．封端剂除了包含所希望的官能团之外，通常要么有酸酐官能度，要么有胺官能度．封端剂的选择可影响高分子量聚(酰亚

胺)的最后性能. 可用的互补官能团包括所有能够彼此反应从而在前体之间形成至少一个键合并由此使前体偶合而得到高分子量聚(酰亚胺)的官能团。可用的几组互补官能团包括但不限于酯和脂肪胺、羧酸和胺、酰基氯和胺、酸酐和胺、富电子二烯和亲双烯体、以及含有环丁烷的芳环体系和含有三键的官能团。优选的一组互补官能团是胺和酸酐.

可用作互补官能团的酯包括所有拥有四个或更少碳的酯，也就是甲基、乙基、丙基和丁基酯. 与较高级的酯例如丁基酯相比，甲基酯将会更快地与给定的脂肪胺反应，这是本领域普通技术人员很容易理解的。另外，酯与胺的偶合生成相应于酯的醇作为副产物。低级醇(例如甲醇)具有较低的沸点因而易于除去。

可用作与酯互补的官能团的胺是脂肪族胺并且可以是伯或仲脂肪胺。对脂肪胺本身并无特别限制.

带有羧酸或酰基氯官能团的前体聚(酰亚胺)可以由具有酯官能度的聚(酰亚胺)通过任何本领域已知的方法而制得。带有羧酸或酰基氯官能团的前体聚(酰亚胺)可以与带有胺官能团的前体聚(酰亚胺)偶合。在该情形下胺可以是伯或仲脂肪胺或者芳香胺。

带有富电子二烯官能团的前体聚(酰亚胺)可以利用 Diels-Alder 反应与带有亲双烯体型官能团的前体聚(酰亚胺)偶合在一起。可用的富电子二烯包括但不限于蒽和糠基。可用的亲双烯体包括但不限于马来酸酐以及缺电子烯烃和炔烃。特别重要的是，采用 Diels-Alder 反应进行前体聚(酰亚胺)的偶合不会产生任何副产物。

包括含有芳环体系和环丁烷的官能团在内的前体聚(酰亚胺)可以与包括含有三键的官能团在内的前体聚(酰亚胺)偶合，所述三键可位于末端或非末端。可用的带有环丁烷的芳环体系是其中环丁烷稠合在两个芳环之间的那些芳环体系。此处芳环的定义包括杂芳多环和单环体系，例如嘧啶、呋喃、吡咯、噻吩、吡唑、喹啉，以及稠环体系，例如萘和蒽。环丁烷环(张力环体系)与三键反应形成六元芳环，但不会生成副产物。

在优选的实施方案中，第一前体聚(酰亚胺)包括至少一个胺基团，优选为端(封端)胺基. 典型的胺官能化前体聚醚酰亚胺可以由芳族双(醚酸酐)与有机二胺的反应而制得，其中二胺以过量至少约 2.0mol%的摩尔量存在。用于合成胺封端的聚(醚酰亚胺)的优选的胺包括但不限于脂肪族二胺(特别是六亚

甲基二胺)、γ-氨基丙基聚二甲基硅氧烷、间苯二胺、对苯二胺、二乙基甲苯二胺或包含至少一种前述胺的混合物。

第二前体聚(酰亚胺)包含酸酐基团，优选为端酸酐基团。用酸酐基团封端的聚(酰亚胺)可从上述聚(酰亚胺)的合成而获得，相对于胺而言采用摩尔量过量至少约 2.0mol%的酸酐。用于合成酸酐封端的聚(酰亚胺)的其他方法也是已知的，例如公开于美国专利 Nos.3972902 和 4011198 中。优选用于合成酸酐封端聚(酰亚胺)的酸酐包括但不限于，芳族二酸酐、氟化芳族二酸酐、均苯四酸二酐、羟基二邻苯二甲酸酐(oxydiphthalic anhydride)、双酚 A 二酸酐以及包含至少一种前述酸酐的混合物。

封端的程度可通过变换过量胺或过量酸酐的量来进行调节。这些用量对于本领域普通技术人员来说是很容易确定的。摩尔量过量的范围约 2.0mol%至约 6.0mol%(基于其他反应物的摩尔数)通常是有效的。在这样的条件下，每克可酸滴定的基团(在胺封端的情形下，采用氯仿溶液滴定，该氯仿溶液含有 33%氢溴酸的冰醋酸溶液)或可碱滴定的基团(在酸酐封端的情形下，采用氯仿溶液滴定，该氯仿溶液含有 0.1 摩尔在乙醇中的乙醇钠溶液)有 95 至 150 微当量的聚(酰亚胺)树脂。

前体优选在溶液中进行偶合，因为这可降低体系的粘度并且能够使前体混合均匀，由此使得反应更加均衡。使用适当的溶剂也能促进偶合反应本身。适宜的溶剂是非反应性溶剂并且能够溶解前体聚(酰亚胺)。适用于胺官能化和酸酐官能化聚(醚酰亚胺)的反应的典型溶剂包括但不限于邻二氯苯、三氯苯、 N-甲基吡嗪(NMP)及其混合物，优选邻二氯苯和 N-甲基吡嗪。生成的水作为反应副产物的情况下，偶合优选在高于约 100 ℃的温度下进行， 优选约 100 ℃至约 350 ℃，最优选约 100 ℃至约 180 ℃，以便帮助除去所生成的水。不过，反应温度优选低于溶剂的沸点。或者换之，包括酸酐(诸如乙酸酐)和碳化二亚胺(诸如二环己基碳化二亚胺)在内的化学干燥剂也可用来除去副产物水。通过测量分子量和/或特性粘度(IV)的变化，可以监控反应进程。

偶合也可以采用熔融混合技术来实施，虽然优选的是溶液偶合，因为由前体制得的高分子量产物具有高的粘度，致使熔融混合难于进行。

产品高分子量聚(酰亚胺)的分子量可以通过直接测量分子量而确定。还可以由特性粘度的测量而推断出分子量，或者当至少一个前体的封端百分比是已知时，可通过监控封端浓度的变化而推断出分子量，封端浓度则例如由

红外光谱或滴定来确定。

高分子量聚(酰亚胺)可以借助常规技术进行分离，例如溶剂蒸发法或反-溶剂沉淀法。不过，采用现有的技术和设备来分离高分子量聚(酰亚胺) 并且由纯净的熔融聚(酰亚胺)制造制品则很困难，这些现有的技术和设备都是为较低分子量聚合物的使用而开发的。因此，优选的是直接使用所生成的聚(酰亚胺)，直到在最终制品的生产制造期间和/或之后，再通过蒸发或反-溶剂沉淀而除去溶剂。

所有引证的专利此处均引入作为参考。

给出下列实施例是举例说明，而并不是作为限制。

实施例

通过以下实施例来说明高分子量聚(醚酰亚胺)的合成。相对于双酚 A 二酸酐而言过量3.0%摩尔的间苯二胺在邻二氯苯中于120℃下反应两小时，从而合成出胺官能化的聚(醚酰亚胺)。还加入了少量邻苯二甲酸酐(1.1%摩尔当量的双酚 A 二酸酐官能团)以限制最终聚合物的最后分子量。借助溶剂蒸发而分离出胺官能化的聚(醚酰亚胺)，并且用凝胶渗透色谱法/激光光散射/差示粘度测定法测得其数均分子量为 15100 道尔顿，其重均分子量为25500道尔顿。

在类似的条件下合成和分离出酸酐官能化的聚(醚酰亚胺)，相对于间苯二胺而言使用过量2.7%摩尔的双酚 A 二酸酐。还加入了少量邻苯二甲酸酐(1.1%摩尔当量的双酚 A 二酸酐官能团)以限制最终聚合物的最后分子量。通过凝胶渗透色谱法/激光光散射/差示粘度测定法测得酸酐官能化的聚(醚酰亚胺)具有20200道尔顿的数均分子量和42500道尔顿的重均分子量。

将前体溶解在邻二氯苯中并在约120℃下搅拌约4小时，借助恒沸作用除去水，从而使胺官能化的聚(醚酰亚胺)和酸酐官能化的聚(醚酰亚胺)的混合物(重量比分别是43.7:56.3)发生偶合。通过溶剂蒸发而分离出所得产物。产品聚合物具有过量 0.006%摩尔的酸酐(相对于胺而言)，借助凝胶渗透色谱法/激光光散射/差示粘度测定法测得其具有48200道尔顿的数均分子量和104500道尔顿的重均分子量。这些结果以表格形式列于以下：

	数均分子量	重均分子量
胺官能化的聚(醚酰亚胺)	15100	25500
酸酐官能化的聚(醚酰亚胺)	20200	42500
产品聚(醚酰亚胺)	48200	104500

虽然以上每一实施例只是该实施例方法所能制备的许多聚醚酰亚胺中之一种，但该方法当然也适用于在这些实施例之前的说明书中所广泛提到的高分子量热塑性聚(酰亚胺)的制造和使用。高分子量聚(酰亚胺)的这种制造方法提供的高粘度、低固含量的溶液特别适用于生产高强度膜(film)(包括薄膜(membrane))、纤维和涂料。

当然，本领域熟练技术人员可以对这里所指出的优选实施方案在权利要求目的和范围内作出改进。现已对实施本发明的一种具体方案作了说明，但这并不是由此要对本发明进行限制，而是要使本发明较宽地覆盖在权利要求的范围和构思之内。