(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101595162 B
(45)授权公告日 2013.03.27

(21)申请号 200780043447.5

(22)申请日 2007.08.13

(30)优先权数据
11/562,628 2006.11.22 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.05.22

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2007/075812 2007.08.13

(87)PCT申请的公布数据
WO2008/066974 EN 2008.06.05

(73)专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限公司
地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72)发明人 罗伯特·R·加卢奇 塔拉·马伦 罗伊·奥德尔 卡皮尔·C·谢思 詹姆斯·M·怀特

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 封新琴

(51)Int.Cl.
C08G 73/00(2006.01)
C08G 73/10(2006.01)
C08L 79/00(2006.01)
C08L 79/08(2006.01)

(56)对比文件
CA 2473824 A1,2005.01.14,
WO 2006091481 A1,2006.08.31,
US 2005070684 A1,2005.03.31,

审查员 蔡林歆

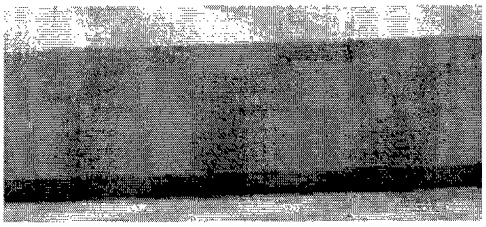
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54)发明名称

制造聚合物共混物组合物的方法

(57)摘要

公开了制造溶混性聚合物共混物和相容不溶混性聚合物共混物的方法。所述聚合物共混物具有聚酰亚胺组分。所述溶混性聚合物共混物具有单一的玻璃化转变温度。所述相容聚合物共混物具有两个玻璃化转变温度。



CN 101595162 B

1. 一种制造聚合物共混物的方法，包括：

将下列物质熔融混合：

(a) 预聚物，其是不完全酰亚胺化的低聚物，含有选自游离胺基、游离酐基、及其组合的组成部分，并且包含源自二酐和二胺的结构单元，和

(b) 聚合物，其包含选自结构基团、端基、及其组合的反应性单元，

其中所述反应性单元可与所述游离酐基、所述游离胺基、或其组合反应，并且其中所述聚合物共混物是非脱层的。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述二酐为氧联二邻苯二甲酸酐，并且所述二胺为二氨基二芳基砜。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述聚合物选自聚酰亚胺、聚芳酮、聚醚酮、液晶聚合物、聚酰胺、聚酯、聚砜、聚苯硫醚、聚苯并咪唑、聚亚苯基、以及前述物质中的两种或更多种的组合。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述聚合物选自聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚芳醚酮、聚醚醚酮、聚芳砜、液晶聚合物、聚酰胺、聚酯、聚苯硫醚、聚苯并咪唑、聚亚苯基、以及前述物质中的两种或更多种的组合。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述预聚物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 1 重量％～ 99 重量％，并且所述聚合物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 1 重量％～ 99 重量％。

6. 权利要求 5 的方法，其中所述预聚物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 10 重量％～ 90 重量％，并且所述聚合物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 10 重量％～ 90 重量％。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述预聚物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 20 重量％～ 80 重量％，并且所述聚合物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 20 重量％～ 80 重量％。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述预聚物具有 2.8 ～ 4.2 的碳原子 /（氮原子 + 氧原子 + 硫原子）的比。

9. 一种制造聚合物共混物的方法，包括：

将下列物质熔融混合：

(a) 预聚物，其是不完全酰亚胺化的低聚物，包含选自游离胺基、游离酐基、及其组合的组成部分，并且还包含源自第一二酐和第一二胺的结构单元；

(b) 聚合物，其包含选自结构基团、端基、及其组合的反应性单元，并且还包含源自第二二酐和第二二胺的结构单元；

其中所述第一二酐和所述第二二酐相同，或者所述第一二胺和所述第二二胺相同。

10. 权利要求 9 的方法，其中所述第一二酐或所述第二二酐选自氧联二邻苯二甲酸酐、双酚 A 二酐、及其组合。

11. 权利要求 9 的方法，其中所述第一二胺或所述第二二胺选自二氨基二芳基砜、间苯二胺、对苯二胺、及其组合。

12. 权利要求 9 的方法，其中所述预聚物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 1 重量％～ 99 重量％，并且所述聚合物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重

量计为 1 重量%～ 99 重量%。

13. 权利要求 9 的方法，其中所述预聚物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 10 重量%～ 90 重量%，并且所述聚合物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 10 重量%～ 90 重量%。

14. 权利要求 9 的方法，其中所述预聚物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 20 重量%～ 80 重量%，并且所述聚合物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 20 重量%～ 80 重量%。

15. 权利要求 9 的方法，其中所述预聚物包含源自氧联二邻苯二甲酸酐和二氨基二芳基砜的结构单元，并且所述聚合物包含源自双酚 A 二酐和二氨基二芳基砜的结构单元。

16. 权利要求 9 的方法，其中所述预聚物具有 2.8 ～ 4.2 的碳原子 /（氮原子 + 氧原子 + 硫原子）的比。

17. 一种制造聚合物共混物的方法，包括 ：

将下列物质熔融混合 ：

(a) 预聚物，其是不完全酰亚胺化的低聚物，包含选自游离胺基、游离酐基、及其组合的组成部分，并且还包含源自第一二酐和第一二胺的结构单元 ；

(b) 聚合物，其包含选自结构基团、端基、及其组合的反应性单元，并且还包含源自第二二酐和第二二胺的结构单元 ；和

其中所述第一二酐不同于所述第二二酐，并且所述第一二胺不同于所述第二二胺。

18. 权利要求 17 的方法，其中所述第一二酐或所述第二二酐选自氧联二邻苯二甲酸酐、双酚 A 二酐、及其组合。

19. 权利要求 17 的方法，其中所述第一二胺或所述第二二胺选自二氨基二芳基砜、间苯二胺、对苯二胺、及其组合。

20. 权利要求 17 的方法，其中所述预聚物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 1 重量%～ 99 重量%，并且所述聚合物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 1 重量%～ 99 重量%。

21. 权利要求 17 的方法，其中所述预聚物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 10 重量%～ 90 重量%，并且所述聚合物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 10 重量%～ 90 重量%。

22. 权利要求 17 的方法，其中所述预聚物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 20 重量%～ 80 重量%，并且所述聚合物的存在量按所述预聚物和所述聚合物的总重量计为 20 重量%～ 80 重量%。

23. 权利要求 17 的方法，其中所述预聚物具有 2.8 ～ 4.2 的碳原子 /（氮原子 + 氧原子 + 硫原子）的比。

24. 一种制造具有预定的玻璃化转变温度的聚酰亚胺聚合物共混物的方法，包括 ：

选定所述共混物的玻璃化转变温度 ；和

将预聚物和聚合物熔融混合，

其中所述预聚物和聚合物以足以提供具有选定的玻璃化转变温度的共混物的量存在，

其中所述预聚物是不完全酰亚胺化的低聚物，包含选自游离胺基、游离酐基、及其组合的组成部分，并且还包含源自第一二酐和第一二胺的结构单元，

其中所述聚合物包含选自结构基团、端基、及其组合的反应性单元，并且所述反应性单元可与所述游离酐基、所述游离胺基、或其组合反应，

其中所述聚合物包含源自第二二酐和第二二胺的结构单元，和

其中所述第一二酐和所述第二二酐相同，或者所述第一二胺和所述第二二胺相同。

25. 权利要求 24 的方法，其中所述预聚物具有 2.8 ～ 4.2 的碳原子 /（氮原子 + 氧原子 + 硫原子）的比。

26. 一种制造具有多于一个的预定玻璃化转变温度的聚酰亚胺聚合物共混物的方法，包括：

选定所述共混物的玻璃化转变温度；和

将预聚物和聚合物熔融混合，

其中所述预聚物是不完全酰亚胺化的低聚物，包含选自游离胺基、游离酐基、及其组合的组成部分，并且还包含源自第一二酐和第一二胺的结构单元，

其中所述聚合物包含选自结构基团、端基、及其组合的反应性单元，并且所述反应性单元可与所述游离酐基、所述游离胺基、或其组合反应，

其中所述聚合物包含源自第二二酐和第二二胺的结构单元，和

其中所述第一二酐不同于所述第二二酐，并且所述第一二胺不同于所述第二二胺。

27. 权利要求 26 的方法，其中所述预聚物具有 2.8 ～ 4.2 的碳原子 /（氮原子 + 氧原子 + 硫原子）的比。

28. 一种制备组合物的方法，包括：

通过将下列物质熔融混合而形成聚合物共混物：

(a) 预聚物，其是不完全酰亚胺化的低聚物，具有选自游离胺基、游离酐基、及其组合的组成部分，并且包含源自二酐和二胺的结构单元，和

(b) 聚合物，其包含选自结构基团、端基、及其组合的反应性单元，

其中所述反应性单元可与所述游离酐基、所述游离胺基、或其组合反应，并且其中所述聚合物共混物是非脱层的，以及

将所述聚合物共混物与额外组分熔融混合。

29. 权利要求 28 的方法，其中所述额外组分包括第二聚合物。

30. 权利要求 28 的方法，其中所述第二聚合物选自聚亚苯基砜、聚醚酰亚胺、聚砜、聚碳酸酯、聚苯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚氯乙烯、全氟烷氧烷烃聚合物、四氟乙烯和全氟乙烯基醚的共聚物、氟化乙烯丙烯聚合物、聚苯硫醚、聚（醚酮）、聚（醚 - 醚酮）、乙烯三氟氯乙烯聚合物、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚缩醛、聚酰胺、超高分子量聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚苯并咪唑、聚（酰胺 - 酰亚胺）、聚（醚砜）、聚（芳基砜）、聚亚苯基、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑、以及它们的共混物和共聚物。

31. 权利要求 28 的方法，其中所述额外组分包括填料、补强剂、添加剂、或其组合。

32. 权利要求 28 的方法，其中所述预聚物具有 2.8 ～ 4.2 的碳原子 /（氮原子 + 氧原子 + 硫原子）的比。

制造聚合物共混物组合物的方法

背景技术

[0001] 本文公开具有聚合物共混物的组合物以及制造它们的方法。

[0002] 聚合物共混物广泛用在各种应用中。例如，用塑性材料（聚合物组合物）制成的部件代替金属部件导致部件具有更轻重量以及相似或改善的性能特性。在许多应用中，例如用在汽车引擎罩下的部件，需要具有高的耐热性的塑性材料。然而，通常，具有高的耐热性的塑性材料难以模塑。将聚合物共混是获得具有所需的一组物理性质如高的耐热性和加工性能的塑性材料的一种途径。聚合物共混物可包括溶混性 (miscible) 聚合物、不溶混性聚合物、或者溶混性聚合物和不溶混性聚合物的组合。包含不溶混性聚合物的共混物具有两个或更多个相，并且这样的共混物可以是相容的 (compatible) 或不相容的。不溶混性聚合物的不相容共混物可以经历相分离，该相分离通过在聚合物加工操作尤其是注塑期间的脱层 (delamination) 或者皮 - 芯层状结构的形成而表明。当提及这样的材料时所使用的术语“脱层”描述的是视觉上观察到的表面层的分离，其产生片落或洋葱皮效应。不相容性还可导致差的机械性质和边缘表面外观（条纹、珠光等）。不溶混性聚合物的相容共混物通常不显示任何脱层并且可以导致可接受的最终用途性质。

[0003] 另一方面，溶混性聚合物共混物可提供所需的最终用途性质以及将产品性质调整为介于整个溶混性组合物范围内的单独组分之间的优点。溶混性共混物不经历脱层并且通常具有一致的物理性质。

[0004] 因此，尽管通常期望两种聚合物的溶混性共混物，但其可难以获得。相同或类似种类的两种聚合物的共混物可预期具有更好的溶混性可能性。然而，相同种类的聚合物经常是不溶混的并且形成多相组合物。例如，来自 Solvay 的 ACUDEL 2000 是两种聚砜 -PPSU 和 PSU 的不溶混性共混物。另外，文献中存在许多这样的相同种类聚合物的不溶混性共混物的实例。因而，聚合物溶混性难以预知，即使是在相同种类的聚合物中也是如此。

[0005] 由于前述原因，仍然存在对作为溶混性共混物或者不溶混的但仍相容的共混物的非脱层的 (non-delaminated) 聚合物共混物，即没有脱层的共混物的未被满足的需要。更具体而言，仍然存在对开发具有高的耐热性的共混物以及形成这样的聚合物共混物的方法的未被满足的需要。

发明内容

[0006] 本发明包括制造包含非脱层的聚合物共混物的热塑性组合物的方法。在一种实施方式中，制造聚合物共混物的方法包括将预聚物和聚合物熔融混合。所述预聚物具有选自游离胺基、游离酐基、及其组合的组成部分，并且包含源自二酐和二胺的结构单元。所述聚合物包含选自结构基团、端基、及其组合的反应性单元 (member)。所述反应性单元可与所述游离酐基、所述游离胺基、或其组合反应。所述聚合物共混物是非脱层的。

[0007] 在一些实施方式中，所述方法包括使用包含源自二酐和二胺的结构单元的聚合物。在一些实施方式中，所述预聚物和聚合物采用共同的二胺或二酐。当所述预聚物和聚合物采用共同的二胺或二酐时，所述聚合物共混物可具有预定的玻璃化转变温度，只要所

述预聚物和聚合物以足以提供具有选定玻璃化转变温度的共混物的量存在。

[0008] 在一些实施方式中，所述方法包括使用源自不同的二胺和二酐的预聚物和聚合物。当所述预聚物和聚合物源自不同的二胺和二酐时，所述聚合物共混物可具有多于一个的预定的玻璃化转变温度。

[0009] 在一些实施方式中，制造组合物的方法包括通过将预聚物和聚合物熔融混合而形成聚合物共混物，然后将该聚合物共混物与额外组分熔融混合。所述预聚物包含选自游离胺基、游离酐基、及其组合的组成部分，并且包含源自二酐和二胺的结构单元。所述聚合物包含选自结构基团、端基、及其组合的反应性单元。所述反应性单元可与所述游离酐基、所述游离胺基、或其组合反应。

附图说明

[0010] 图 1 是显示脱层的样品的照片。

[0011] 图 2 是基本上没有脱层的样品的照片。

具体实施方式

[0012] 本发明是基于出乎意料的发现，即现在可形成非脱层的组合物，其源自：(a) 具有游离胺基和 / 或游离酐基的预聚物；和 (b) 具有可与所述预聚物的游离酐基和 / 或游离胺基反应的结构基团和 / 或端基的聚合物。令人惊奇的是，所述组合物（以及源自该组合物的制品）可以克服不溶混性不相容共混物中常见的脱层问题。组合物（以及源自该组合物的制品）还可以呈现改善的溶混性并且扩大溶混性共混物组合物的范围。

[0013] 除了在操作实施例中，或者除非另外指出，否则，在本说明书和权利要求中所用的关于成分、反应条件等的量的所有数字或表述都应理解为在所有情况下用术语“约”修饰。本专利申请中公开了各种数值范围。因为这些范围是连续的，所以它们包括最小值和最大值之间的每一个值。除非明确地另外指出，否则，在本申请中指出的各种数值范围都是近似值。

[0014] 本文中所用的术语“第一”、“第二”等、“初级”、“次级”等、“(a)”、“(b)”等不表示任何顺序、量或重要性，而是用于将一个要素与另一要素区别开来。术语“一个”和“一种”不表示对数量的限制，而是表示存在至少一个（种）所提及的项目。“任选的”或“任选地”是指接下来描述的事件或情况可发生或可不发生，并且该描述包括该事件发生的情况和该事件不发生的情况。涉及相同组分或性质的所有范围的端点都包括端点，并且端点是可独立地相互组合的。说明书中从头到尾所提及的“一种实施方式”、“另一实施方式”、“实施方式”、“一些实施方式”等意指所描述的与该实施方式有关的特定要素（例如，特征、结构、性质和 / 或特性）包括在此处所述的至少一种实施方式中，并且可存在于其它实施方式中或者可不存在于其它实施方式中。另外，应理解，所述要素可以任何合适的方式组合在各种实施方式中。

[0015] 化合物使用标准命名法描述。例如，任何没有被任何指明的基团取代的位置都应理解为其化合价被指明的键或氢原子填补。不在两个字母或符号之间的破折号（“-”）用于表示取代基的连接点。例如，-CHO 通过羰基的碳连接。

[0016] 苄型质子的定义在本领域中是公知的，本文中所用的苄型质子包括至少一个直接

化学键接到至少一个芳环（如苯基或苯环）上的脂肪族碳原子，其中所述脂肪族碳原子额外具有至少一个直接键接在其上的质子。

[0017] 本文中所用的“实质上不含苄型质子”或“基本上不含苄型质子”意指预聚物例如聚酰亚胺砜预聚物的源自含苄型质子的结构单元少于约 5 摩尔%，在一些实施方式中少于约 3 摩尔%，在其它实施方式中少于约 1 摩尔%。“不含苄型质子”（也称作苄型氢）意指预聚物含有 0 摩尔%的源自含有苄型质子或苄型氢的单体和封端剂的结构单元。苄型质子的量可以基于化学结构通过普通的化学分析测定。在一种实施方式中，聚合物共混物基本上不含苄型质子。

[0018] 术语“烷基”用于包括 C_{1-30} 的具有规定碳原子数的支链和直链的不饱和脂肪烃基团。烷基的实例包括，但不限于，甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、正己基和仲己基、正庚基和仲庚基、以及正辛基和仲辛基。术语“芳基”用于表示含有规定碳原子数的芳族部分，例如，但不限于，苯基、2,4,6- 环庚三烯 -1- 酮、茚满基或萘基。

[0019] 除非另外指出，否则，所有的 ASTM 试验都基于 2003 版的 Annual Bookof ASTM Standards。

[0020] 本文中所用的“聚合物共混物”意指两种或更多种不同聚合物的宏观均匀的混合物。术语“溶混性共混物”描述的是具有单一的玻璃化转变温度 (Tg) 和通过透射电子显微镜法以一万五千 (15000) 的放大倍率确定的单相树脂形态的聚合物共混物。“脱层”描述的是由聚合物组合物模塑的制品的表面层与该制品的主体的分离。脱层的存在与否可以通过下面更详细描述的以半 (1/2) 米的距离进行目测检查 (20/20 的视力）而确定。

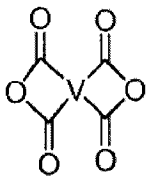
[0021] “相容的”聚合物共混物是其整个体积到处均呈现宏观均匀的物理性质、具有多于一个的玻璃化转变温度 (Tg)、并且在通过上述电子显微镜法观察时显示多相树脂形态但未显示脱层的不溶混性聚合物共混物。

[0022] 术语“非脱层的”是指组合物或源自该组合物的制品的性质，其中该制品或该组合物未呈现视觉观察到的显示片落或洋葱皮效应的表面层的分离。在本文中非脱层制品也可称为“基本上没有脱层”。

[0023] “基本上没有脱层”定义为通过目测检查未显示有脱层。在一种实施方式中，用于检查的试样为模塑条。显示脱层的试样示于图 1 中。基本上没有脱层的试样示于图 2 中。“目测检查”是由裸眼视力（例如，在不存在除正常视力所必需的矫正镜片外的任何放大装置的情况下的 20/20 的视力）以半 (1/2) 米的距离确定的。

[0024] 所述“预聚物”是包含源自二酐和二胺的结构单元的不完全酰亚胺化的低聚物。示例性二酐具有式 (I)，

[0025]

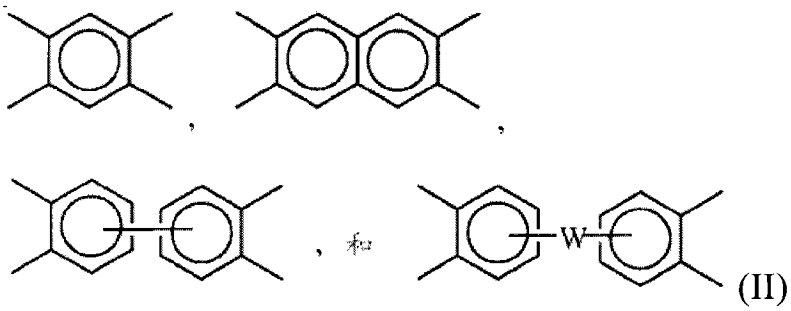


(I)

[0026] 其中 V 为选自以下的四价连接基团 (linker)：具有 5 ～ 50 个碳原子的取代或未取代的、饱和或不饱和的芳族单环和多环基团，具有 1 ～ 30 个碳原子的取代或未取代的烷

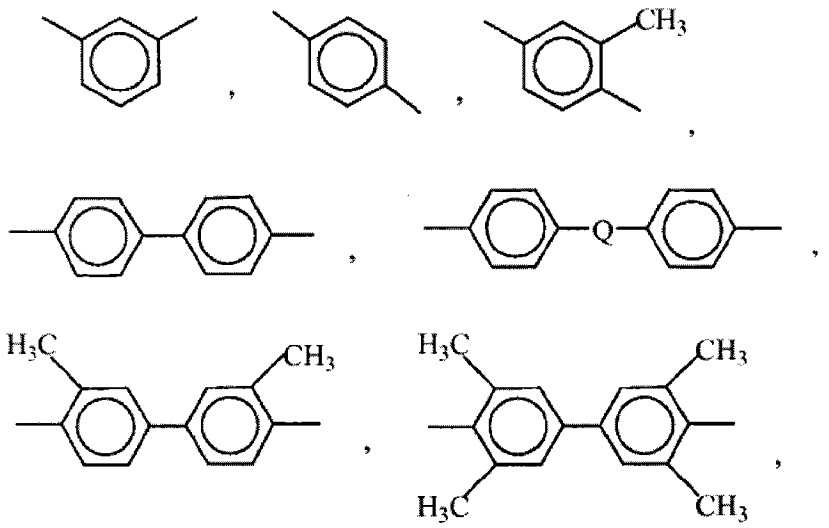
基，具有 2 ～ 30 个碳原子的取代或未取代的烯基，以及包含前述连接基团中的至少一种的组合。合适的取代基和 / 或连接基团包括，但不限于，碳环型基团、芳基、醚、砜、硫醚、酰胺、酯、以及包含前述的至少一种的组合。示例性连接基团包括，但不限于，式 (II) 的四价芳族基团，如：

[0027]

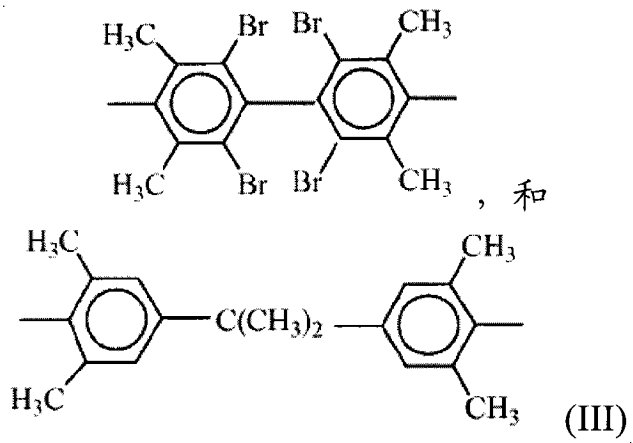


[0028] 其中 W 为二价部分如 -O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、-SO-、$-C_yH_{2y}-$(y 为 1 ～ 20 的整数）及其卤代衍生物（包括全氟亚烷基），或者式 -O-Z-O- 的基团，其中 -O- 或 -O-Z-O- 基团的二价键处于 3,3′ 、3,4′ 、4,3′ 或 4,4′ 位，并且其中 Z 包括但不限于式 (III) 的二价部分，

[0029]



[0030]



(III)

[0031] 其中 Q 包括但不限于二价部分，包括 -O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、-SO-、$-C_yH_{2y}-$(y 为 1 ～ 20 的整数）及其卤代衍生物（包括全氟亚烷基）。在一些实施方式中，该四价连接基团 V 不含卤素。在一些实施方式中，将不含苄型质子的基团用作所得预聚物（以及聚合物共混物）可以具有优越的熔体稳定性。

[0032] 在一种实施方式中，二酐包括芳族双（醚酐）。具体的芳族双（醚酐）的实例公开在例如美国专利 No. 3972902 和 No. 4455410 中。芳族双（醚酐）的说明性实例包括 :2,2- 双 [4-(3,4- 二羧基苯氧基）苯基] 丙烷二酐（双酚 A 二酐）;4,4′ - 双 (3,4- 二羧基苯氧基）二苯醚二酐 ;4,4′ - 双 (3,4- 二羧基苯氧基）二苯硫醚二酐 ;4,4′ - 双 (3,4- 二羧基苯氧基）二苯甲酮二酐 ;4,4′ - 双 (3,4- 二羧基苯氧基）二苯砜二酐 ;2,2- 双 [4-(2,3- 二羧基苯氧基）苯基] 丙烷二酐 ;4,4′ - 双 (2,3- 二羧基苯氧基）二苯醚二酐 ;4,4′ - 双 (2,3- 二羧基苯氧基）二苯硫醚二酐 ;4,4′ - 双 (2,3- 二羧基苯氧基）二苯甲酮二酐 ;4,4′ - 双 (2,3- 二羧基苯氧基）二苯砜二酐 ;4-(2,3- 二羧基苯氧基)-4′ -(3,4- 二羧基苯氧基）二苯基 -2,2- 丙烷二酐 ;4-(2,3- 二羧基苯氧基)-4′ -(3,4- 二羧基苯氧基）二苯醚二酐 ;4-(2,3- 二羧基苯氧基)-4′ -(3,4- 二羧基苯氧基）二苯硫醚二酐 ;4-(2,3- 二羧基苯氧基)-4′ -(3,4- 二羧基苯氧基）二苯甲酮二酐和 4-(2,3- 二羧基苯氧基)-4′ -(3,4- 二羧基苯氧基）二苯砜二酐、以及包含前述物质中的至少两种的混合物。在一种实施方式中，二酐选自氧联二邻苯二甲酸酐、双酚 A 二酐、及其组合。

[0033] 双（醚酐）可以通过如下方法制备 :将硝基取代的苯基二腈与二元酚化合物的金属盐在偶极非质子溶剂存在下的反应产物进行水解，接着脱水。

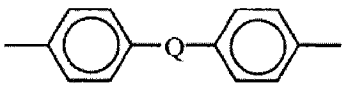
[0034] 也可使用二酐的化学等价物。二酐的化学等价物的实例包括能够形成二酐的四官能羧酸以及该四官能羧酸的酯或偏酯衍生物。也可使用混合的酐酸或酐酯作为二酐的等价物。说明书和权利要求书从头到尾所使用的“二酐”是指二酐以及它们的化学等价物。

[0035] 可用的二胺具有下式 :

[0036] $H_2N-R^{10}-NH_2$(IV)

[0037] 其中 R^{10} 为取代或未取代的二价有机部分，如 :具有 6 ～ 20 个碳的芳烃部分及其卤代衍生物 ;具有 2 ～ 20 个碳的直链或支链亚烷基部分 ;具有 3 ～ 20 个碳原子的亚环烷基部分 ;或具有通式 (V) 的二价部分，

[0038]



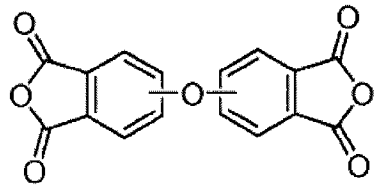
(V)

[0039] 其中 Q 如上所定义。具体的有机二胺的实例公开于例如美国专利 No. 3972902 和 No. 4455410 中。示例性二胺包括乙二胺、丙邻二胺、三亚甲基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、1,12- 十二烷二胺、1,18- 十八烷二胺、3- 甲基庚二胺、4,4- 二甲基庚二胺、4- 甲基壬二胺、5- 甲基壬二胺、2,5- 二甲基己二胺、2,5- 二甲基庚二胺、2,2- 二甲基 1,3- 丙二胺、N- 甲基 - 二 (3- 氨基丙基）胺、3- 甲氧基己二胺、1,2- 二 (3- 氨基丙氧基）乙烷、二 (3- 氨基丙基）硫醚、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(对-氨基-叔丁基)甲苯、二(对-氨基-叔丁基苯基)醚、二(对-甲基-邻-氨基苯基)苯、二(对-甲基-邻-氨基戊基)苯、1,3-二氨基J-异丙基苯、二(4-氨基苯基)硫醚、二(4-氨基苯基)砜、二(4-氨基苯基)醚、以及1,3-二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷。也可使用这些化合物的混合物。在一种实施方式中,二胺为芳族二胺,或者更具体地为间苯二胺、对苯二胺、磺酰基二苯胺、及其混合物。在一种实施方式中,二胺选自二氨基二芳基砜、间苯二胺、对苯二胺、及其组合。

[0040] 在一些实施方式中,预聚物为包含源自氧联二邻苯二甲酸酐(ODPA)和二氨基二芳基砜(DAS)的结构单元的聚醚酰亚胺预聚物。氧联二邻苯二甲酸酐具有通式(VI),其衍生物在下面进一步定义。

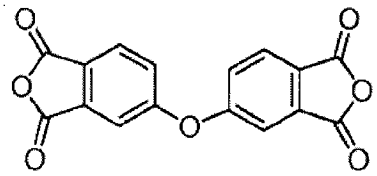
[0041]



(VI)

[0042] 式(VI)的氧联二邻苯二甲酸酐包括4,4′ -氧联二邻苯二甲酸酐、3,4′ -氧联二邻苯二甲酸酐、3,3′ -氧联二邻苯二甲酸酐、及其任何混合物。例如,式(VI)的氧联二邻苯二甲酸酐可为具有下式(VII)的4,4′ -氧联二邻苯二甲酸酐:

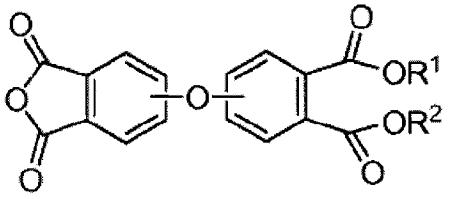
[0043]



(VII)。

[0044] 术语氧联二邻苯二甲酸酐包括同样可用于制备预聚物的氧联二邻苯二甲酸酐衍生物。可以在聚醚酰亚胺的形成反应中起氧联二邻苯二甲酸酐的化学等价物作用的氧联二邻苯二甲酸酐衍生物的实例包括式(VIII)的氧联二邻苯二甲酸酐衍生物:

[0045]

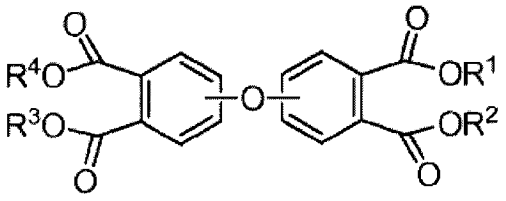


(VIII)

[0046] 其中式VIII的R^1和R^2可以在每次出现时独立地为以下的任一种:氢、C_1～C_8烷基、芳基。R^1和R^2可以相同或不同以产生氧联二邻苯二甲酸酐的酸、氧联二邻苯二甲酸酐的酯及氧联二邻苯二甲酸酐的酸酯。

[0047] 氧联二邻苯二甲酸酐衍生物还可具有下式(IX):

[0048]



(IX)

[0049] 其中式 (IX) 的 R^1、R^2、R^3 和 R^4 可以在每次出现时独立地为以下的任一种：氢、C_1 ～ C_8 烷基、芳基。R^1、R^2、R^3 和 R^4 可以相同或不同以产生氧联二邻苯二甲酸的酸、氧联二邻苯二甲酸的酯及氧联二邻苯二甲酸的酸酯。

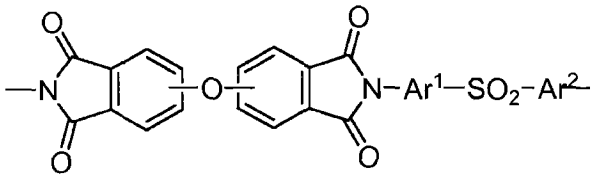
[0050] 二氨基二芳基砜 (DAS) 具有通式 (X)：

[0051] $H_2N-Ar^1-SO_2-Ar^2-NH_2$ (X)

[0052] 其中 Ar^1 和 Ar^2 独立地为含有一个或多个环的芳基。几个芳基环可连接在一起，例如通过醚键、砜键或多于一个的砜键连接在一起。芳基环也可稠合。在一种实施方式中，Ar^1 和 Ar^2 独立地包含 5 ～ 12 个碳原子。在一种实施方式中，Ar^1 和 Ar^2 两者均为苯基。

[0053] 在一种实施方式中，预聚物为包含多于 1 个，具体地为 10 ～ 1000 个，或者更具体地为 30 ～ 500 个式 (XI) 的结构单元的 ODPA/DAS 聚醚酰亚胺：

[0054]



(XI)

[0055] 其中 Ar^1 和 Ar^2 如上所定义。

[0056] 在一种实施方式中，预聚物具有 0.5 ～ 20 摩尔％树脂的总的反应性端基浓度。反应性端基定义为酐和它们的化学等价物以及胺。在一些实施方式中，当通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量时，预聚物具有 1000 ～ 100000 克 / 摩尔 (g/mol) 的重均分子量。

[0057] 预聚物可以具有不同的碳 (C) 原子与非碳原子 (如氮 (N)、氧 (O) 和硫 (S)) 的比。例如，在一种实施方式中，预聚物可以具有 2.8 ～ 4.2 的 C 原子 /(N 原子 +O 原子 +S 原子) 的比。在一种实施方式中，氧原子数大于或等于氮原子数的 2.5 倍。在另一实施方式中，氧原子数是氮原子数的 2.5 ～ 5.0 倍。在另一实施方式中，氧原子数大于或等于硫原子数的 7 倍。在另一实施方式中，氧原子数是硫原子数的 7 ～ 10 倍。

[0058] 预聚物可通过任何合适的方法如描述于美国专利 No. 4835249 中的方法制备。在该方法中，将反应物单体溶解在溶剂中，然后使其聚合至聚合物从溶液中沉淀出来并且可以通过过滤或其它相关分离方法最终得以分离的程度。

[0059] 当预聚物为 ODPA/DAS 预聚物时，使用浆料 / 沉淀方法制备该预聚物，所述浆料 / 沉淀方法包括：搅拌在溶剂中的二胺和二酐以形成浆料；将该浆料加热至足以使该二胺和二酐反应的温度，其中该温度低于该二酐的熔点、低于该二胺的熔点、或者低于该二酐和二胺的熔点；以及使该二胺与二酐反应以形成具有足够分子量以从溶剂中沉淀出来的聚醚酰亚胺。

[0060] 在上述方法中，保持反应温度低于极微溶 (minimally soluble) 单体的熔点以使聚合物作为细粉末从容易搅拌的浆料中沉淀出来是重要的。通过蒸馏或其它手段从反应混

合物中除去水或其它挥发性副产物也可以是有益的。在一种实施方式中，采用水的共沸蒸馏。在一些实施方式中，可以使用例如分子筛通过化学吸附除去水。在其它情况下，可以使用从反应混合物上面经过或穿过反应混合物的气体流例如氮气流除去水。另外，可采用两种或更多种除水方法的组合。

[0061] 在一种实施方式中，聚合完全在低于极微溶单体的熔点下进行。这在溶剂的沸点温度和极微溶单体的熔点大于 100℃时可以是有益的，以容许在大气压下从聚合反应除去水。

[0062] 在压力例如 1 ～ 300 磅每平方英寸 (psi)(21.1 千克力每平方厘米 (kgf/cm^2))，或者更具体地为 1psi(0.070kgf/cm^2) 至 100psi(7.0kgf/cm^2) 的压力下进行聚合可以是有益的。这可以是由于各种原因，一个原因是提高了反应温度并增加了酰亚胺化的速率。为了防止沉淀的聚合物的粘附或团集，即使在压力增加时保持温度低于极微溶单体的熔点也仍是重要的。在一些实施方式中，在将压力保持在大气压下的同时从反应中除去水可以是有益的。在一些实施方式中，采用大于或等于大气压的压力以分步方法除去水可以是有益的。

[0063] 在消耗等于或大于单体的初始加料量的 50 重量％后，在一些实施方式中，分离沉淀的聚合物可以是有益的。在其它实施方式中，当消耗了等于或大于单体的初始加料量的 90 重量％时，可分离沉淀的聚合物。这可以使用各种方法完成，例如，过滤、离心分离、浮选、冷冻干燥、以及包括前述方法中的一种或多种的组合。在一些实施方式中，以分离的沉淀聚醚酰亚胺的总重量计，等于或大于 95 重量％的分离的沉淀聚醚酰亚胺可通过 2 毫米 (mm) 的网孔。在一些实施方式中，分离的沉淀聚醚酰亚胺为平均粒度为 10 ～ 5000 微米的自由流动的粉末。

[0064] 选择用于形成浆料的溶剂，使得初始单体的一种或多种是极微溶的。“极微溶”定义为在反应开始时（在初始反应条件下），1 ～ 50 重量％的单体是不溶解的。另外，应当选择溶剂，使得所得聚合物大部分是不溶的，也就是说，聚合物溶解度小于或等于 10 重量％，或者甚至更具体地为小于或等于 5 重量％，或者甚至更具体地为小于或等于 1 重量％。在一些实施方式中，溶剂包括非质子极性溶剂。在一些实施方式中，溶剂不溶于水中，即以溶剂的总量计，少于或等于 5 重量％，或者更具体地为少于或等于 1 重量％的溶剂在室温下溶解于等量的水中。在一些实施方式中，溶剂具有高的自燃温度，例如大于或等于 70℃的自燃温度，从而在该过程期间和在任何后续分离期间减少潜在的火灾。

[0065] 另外，在一些实施方式中，不含氮原子、磷原子、硫原子的溶剂或不含包括前述原子中的两种或更多种的组合的溶剂可以是有益的。没有这些极性原子的溶剂可更易于从聚合物中除去，并且作为效力较弱的溶剂，其更有可能使得单体和聚合物是极微溶的或不溶的。

[0066] 可用于形成预聚物的溶剂的实例包括卤代芳烃，如氯苯、二氯苯、三氯苯和溴苯；芳基醚，如苯乙醚、苯甲醚和藜芦醚；烷基芳烃，如二甲苯和甲苯；硝基芳烃如硝基苯；多芳基物类，如萘、以及烷基取代的稠合芳族体系；芳基砜；高分子量烷烃化合物如矿物油；以及包括前述溶剂中的一种或多种的组合。在一些实施方式中，溶剂或溶剂的组合具有 150 ～ 250℃的常压沸点。

[0067] 形成预聚物的反应可以在任何水平的反应物与溶剂之比下进行。在一些情况下，在聚合反应开始时，固体物重量百分比可以是 5 ～ 50 重量％的反应物对溶剂比。在其它情

况下，15 ～ 40 重量％的浓度可以是有益的。在还有的其它情况下，更高的反应物比溶剂浓度可用于增加反应器效率。

[0068] 聚醚酰亚胺预聚物可通过近乎等摩尔量的二酐（或二酐的化学等价物）与二胺的反应使用沉淀法制备。在一些实施方式中，二酐和二胺的量相差少于 5 摩尔％；这有助于提供具有足够分子量 (Mw，例如大于或等于 1000g/mol) 的聚合物，从而使聚合物从反应介质中沉淀出来，并且具有有益的机械性质如刚性、冲击强度和抗撕裂或开裂性。

[0069] 取决于聚合反应中所使用的二胺和二酐的量以及聚合反应的完成程度，聚醚酰亚胺聚合物和预聚物可具有不同含量的胺和酐端基。各种胺、酐、以及酐衍生物（如羧酸、羧酸盐、酰胺－酸和酰胺－羧酸盐）是可能的端基的实例。如本文中所使用的，应理解术语“胺端基”包括作为胺的端基、以及源自胺端基的任何相关端基。如本文中所使用的，应理解“酐端基”包括作为酐、以及酐衍生物（如羧酸、羧酸盐、酰胺－酸和酰胺－羧酸盐）的端基。可存在这些端基中的所有类型、多于一种类型、或基本上一种类型。通常，聚醚酰亚胺的总的反应性端基浓度可以为 0.05 ～ 0.3 摩尔％树脂。相反，预聚物的总的反应性端基浓度可以为 0.5 ～ 20 摩尔％。本文中所用的术语“反应性端基”是指可以在熔融加工期间产生挥发性物类的各种可能的端基中的任一种。大部分反应性端基为胺或酐。在一种实施方式中，预聚物具有 1 ～ 10 摩尔％，或者更具体地为 5 ～ 10 摩尔％的总的反应性端基含量。

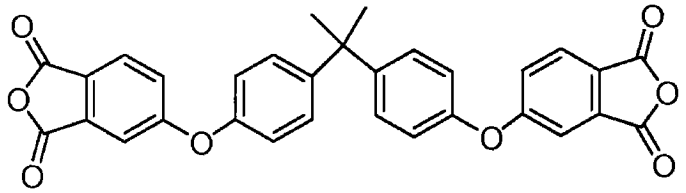
[0070] 胺、酐和相关端基的浓度可以通过本领域中公知的各种滴定和光谱方法进行分析。光谱方法包括红外、核磁共振、拉曼光谱和荧光。红外方法的实例描述于 J.A.Kreuz 等人的 J.Poly.Sci.Part A-1，vol.4，pp.2067 ～ 2616(1996) 中。滴定方法的实例描述于 Y.J.Kim 等人的 Macromolecules，vol.26，pp.1344 ～ 1358(1993) 中。使用例如描述于 K.P.Chan 等人的 Macromolecules，vol.27，p.6371(1994) 和 J.S.Chao，Polymer Bull.，vol.17，p.397(1987) 中的各种方法使聚合物端基的衍生物增强测量灵敏度可以是有利的。

[0071] 预聚物的分子量可以通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量。此处所使用的分子量是指重均分子量 (Mw)。在一种实施方式中，当用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量时，预聚物具有 1000 ～ 100000 克／摩尔 (g/mol) 的重均分子量。在一些实施方式中，Mw 可以为 2000 ～ 20000。

[0072] 聚合物包含可在熔融混合条件下与酐、胺、或其组合进行反应的端基。示例性端基包括但不限于胺、酐、羟基、醇、酰胺、环氧基、酯、硫醇、酸、以及活化的芳族卤化物、及其组合。示例性聚合物包括聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚芳醚酮、聚芳酮、聚醚酮、聚醚醚酮、聚芳砜、液晶聚合物、聚酰胺、聚酯、聚砜、聚苯硫醚、聚苯并咪唑、聚亚苯基、及其组合。前述示例性聚合物是商业上可得到的，例如，Aurum 聚酰亚胺 (Mitsui)、ULTEM 聚醚酰亚胺 (GE)、PEEK(Victrex)、Radel 聚砜 (Solvay) 和 FortronPPS(Ticona)。

[0073] 聚合物可为源自上述二酐和二胺的聚醚酰亚胺。在一些实施方式中，用于制备预聚物和／或聚合物的二酐选自氧联二邻苯二甲酸酐、双酚 A 二酐、及其组合。在一些实施方式中，用于制备预聚物和／或聚合物的二胺选自二氨基二芳基砜、间苯二胺、对苯二胺、及其组合。在一些实施方式中，聚合物为包含源自双酚 A 二酐 (BPADA) 和二氨基二芳基砜 (DAS) 的结构单元的聚醚酰亚胺。双酚 A 二酐具有下式 (XII)：

[0074]



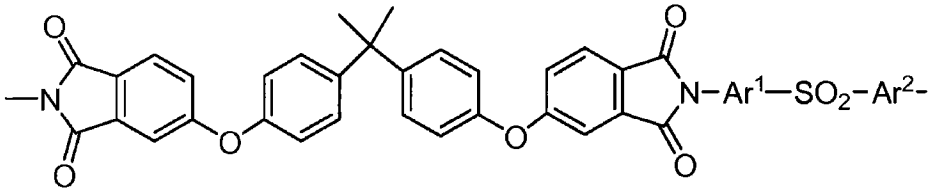
(XII)。

[0075] 与以上关于氧联二邻苯二甲酸酐的描述类似，术语“双酚 A 二酐”包括可以在形成聚醚酰亚胺的反应中起双酚 A 二酐的化学等价物作用的该酐官能团的化学衍生物。

[0076] 在一种实施方式中，二氨基二芳基砜为二氨基二苯基砜。

[0077] 在一种实施方式中，聚合物为包含多于 1 个，或者具体地为 10 ～ 1000 个，或者更具体地为 30 ～ 500 个式 (XIII) 的结构单元的 BPADA/DAS 聚醚酰亚胺：

[0078]



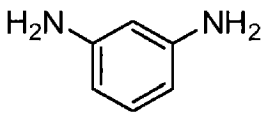
(XIII)。

[0079] 当通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量时，聚醚酰亚胺可以具有 5000 ～ 100000 克每摩尔 (g/mol) 的重均分子量 (Mw)。在一些实施方式中，Mw 可以为 10000 ～ 80000。

[0080] 在一些实施方式中，聚合物为源自双酚 A 二酐 (BPADA) 和苯二胺 (PD) 的聚醚酰亚胺 (BPADA/PD 聚醚酰亚胺)。更具体地，结构单元可以源自双酚 A 二酐 (BPADA) 和间苯二胺 (MPD)、BPADA 和对苯二胺 (PPD)、或其组合。

[0081] 间苯二胺 (MPD) 具有下式 (IX)：

[0082]



(IX)

[0083] 对苯二胺 (PPD) 具有下式 (XI)：

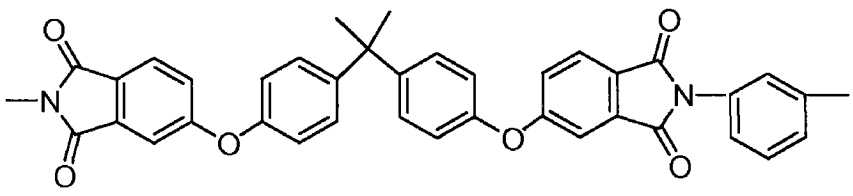
[0084]



(XI)

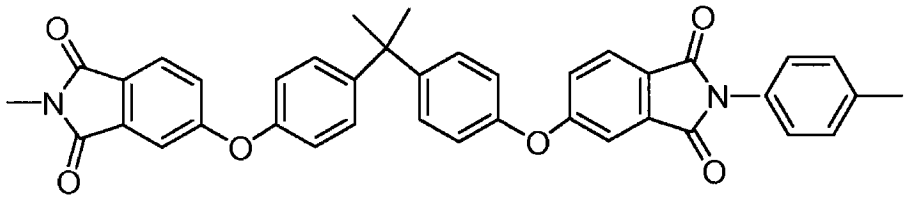
[0085] BPADA/PD 聚醚酰亚胺包含多于 1 个，或者具体地为 10 ～ 1000 个，或者更具体地为 30 ～ 500 个式 (X)、式 (XII)、或其组合的结构单元：

[0086]



(X)

[0087]



(XII)。

[0088] 在其中聚合物为聚醚酰亚胺的实施方式中，聚醚酰亚胺可使用本领域中任何合适的方法制备。在一种实施方式中，可以采用使用能溶解反应物单体和所得聚合物两者的高极性溶剂。溶剂如二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMAC)、N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)、六甲基磷酰胺 (HMPA) 和二甲基亚砜 (DMSO) 可以用在该方法中。所得聚合物完全溶解，并且可以通过作为薄膜流延或其它蒸发方法的一部分而除去溶剂、或者通过使用抗溶剂如甲醇进行沉淀而从溶液中分离出来。

[0089] 本文中所述的组合物可进一步含有填料、补强剂、添加剂、及其组合。示例性的填料和补强剂包括玻璃纤维、碎玻璃、玻璃珠、薄片等。可添加矿物，如滑石、硅灰石、云母、高岭土或蒙脱粘土、二氧化硅、石英、重晶石、以及前述物质中的两种或更多种的组合。组合物可以包含无机填料，例如，碳纤维和纳米管、金属纤维、金属粉末、导电的碳、以及包括纳米尺度补强剂以及无机填料的组合在内的其它添加剂。

[0090] 其它添加剂包括 :UV 吸收剂 ;稳定剂如光稳定剂等 ;润滑剂 ;增塑剂 ;颜料 ;染料 ;着色剂 ;抗静电剂 ;起泡剂 ;发泡剂 ;金属去活化剂、以及包括前述添加剂中的一种或多种的组合。抗氧化剂可以为化合物如亚磷酸酯（盐）、亚膦酸酯（盐）和受阻酚、或其混合物。作为可用的添加剂，包括三芳基亚磷酸酯和芳基膦酸酯在内的含磷稳定剂是有名的。也可以采用二官能的含磷化合物。稳定剂可具有大于或等于 300 的分子量。在一些实施方式中，可使用分子量大于或等于 500 的含磷稳定剂。含磷稳定剂通常以配方的 0.05 ～ 0.5 重量％存在于组合物中。流动助剂和脱模剂化合物也是可以的。

[0091] 在另一实施方式中，组合物可进一步包含第二聚合物。这样的聚合物的实例包括但不限于 PPSU（聚亚苯基砜）、PEI（聚（醚酰亚胺））、PSU（聚砜）、PC（聚碳酸酯）、PPE（聚苯醚）、PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）、ABS（丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物）、PS（聚苯乙烯）、PVC（聚氯乙烯）、PFA（全氟烷氧烷烃）、MFA(TFE 四氟乙烯和 PFVE 全氟乙烯基醚的共聚物）、FEP（氟化乙烯丙烯聚合物）、PPS（聚苯硫醚）、PEK（聚（醚酮））、PEEK（聚（醚 - 醚酮））、ECTFE（乙烯 - 三氟氯乙烯共聚物）、PVDF（聚偏二氟乙烯）、PTFE（聚四氟乙烯）、PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）、POM（聚缩醛）、PA（聚酰胺）、UHMW-PE（超高分子量聚乙烯）、PP（聚丙烯）、PE（聚乙烯）、HDPE（高密度聚乙烯）、LDPE（低密度聚乙烯）、PBI（聚苯并咪唑）和 PAI（聚（酰胺 - 酰亚胺））、聚（醚砜）、聚（芳基砜）、聚亚苯基、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑、以及它们的共混物和共聚物。

[0092] 组合物可通过任何合适的方法制备。例如，组合物可以通过将预聚物、聚合物和任选的添加剂在合适的设备如双螺杆挤出机中在合适的温度例如 250℃～ 450℃时熔融混合（配混）而制备。通过将组合物的组分在足以使预聚物和聚合物保持在熔融状态下的温度下混合而进行熔融混合。该温度低于预聚物和聚合物的降解温度。在一些实施方式中，使用挤出机进行熔融混合。任选地，挤出机可具有真空口。在一些实施方式中，将预聚物和聚合物熔融混合以形成聚合物共混物并将额外组分添加到聚合物共混物中。可将聚合物共混

物造粒，然后将聚合物共混物粒料与额外组分熔融混合，或者可将额外组分添加到聚合物共混物中而无需造粒步骤。

[0093] 基于预聚物和聚合物的总重量，预聚物可以 1 重量％～ 99 重量％，或者更具体地为 10 重量％～ 90 重量％，或者甚至更具体地为 20 重量％～ 80 重量％的量存在。基于预聚物和聚合物的总重量，聚合物可以 1 重量％～ 99 重量％，或者更具体地为 10 重量％～ 90 重量％，或者甚至更具体地为 20 重量％～ 80 重量％的量存在。

[0094] 本发明的组合物可通过任意数量的方法成型为制品。优选的方法包括，例如，注塑、吹塑、压塑、型材挤塑、片材或薄膜挤出、烧结、气体辅助成型、结构泡沫塑料成型和热成型。薄膜和片材挤出方法可包括但不限于熔融流延 (melt casting)、吹胀薄膜挤塑和压延。这样的制品的实例包括，但不限于，薄膜、膜、管、复合物 (composite)、半导体加工工具、线缆涂层和封套、流体操纵部件、炊具、餐饮用品、医疗器械、盘 (tray)、板 (plate)、把手、头盔、动物笼子、电气接插件、电气设备外壳、发动机部件、汽车发动机部件、轴承、照明插座和反射罩、电动部件、配电设备、通信设备、计算机等，具有内成型的卡进连接件 (molded in snap fit connector) 的装置。共混物还可以用作纤维。另外，共混物可以用作涂料，例如粉末涂料。

[0095] 在一些情况下，薄膜可具有 0.1 ～ 1000 微米的厚度。可采用共挤出和层压方法形成复合多层薄膜或片材。还可将单层或多层涂层施涂到单层或多层基材上，以赋予额外的性质例如抗刮性、耐紫外光性、美学吸引力等。涂层可通过标准施涂方法例如辊涂、喷涂、滴涂、刷涂或流涂来施涂。可供选择地，薄膜和片材可通过将组合物在合适溶剂中的溶液或悬浮液流延到基材、带或辊上，接着除去溶剂而制备。薄膜还可使用标准方法如溅射、真空沉积和用箔层压而金属化。

[0096] 通过吹胀薄膜挤塑，或者通过利用常规的拉伸方法在热变形温度附近对流延或压延的薄膜进行拉伸，可制备取向薄膜。例如，可采用径向拉伸缩放仪进行多轴同时拉伸；可以使用 x-y 方向拉伸缩放仪在平面的 x-y 方向上同时或相继地拉伸。还可以使用具有相继的同轴向拉伸部件的设备，以实现单轴和双轴拉伸，所述设备例如装有用于在机器方向上拉伸的差速辊部件和用于横向拉伸的拉幅机部件的机器。

[0097] 本文所述的组合物可转化成多壁片材，其包括具有第一侧和第二侧的第一片材，其中所述第一片材包括热塑性聚合物，并且其中第一片材的第一侧置于多个肋的第一侧上；和具有第一侧和第二侧的第二片材，其中所述第二片材包括热塑性聚合物，其中第二片材的第一侧置于该多个肋的第二侧上，以及其中所述多个肋的第一侧与所述多个肋的第二侧相对。

[0098] 还可将上述薄膜和片材通过成型和模塑方法进一步热塑加工为成型制品，所述成型和模塑方法包括但不限于热成型、真空成型、加压成型、注塑和压塑。多层成型制品也可通过将热塑性树脂注塑到单层或多层薄膜或片状基材上而形成，如下所述：

[0099] 1) 例如利用转印染料 (transfer dye) 的丝网印刷来提供在表面上具有任选的一种或多种颜色的单层或多层热塑性基材。

[0100] 2) 例如通过将基材成型和修整成三维形状，并将该基材适配到具有与该基材的三维形状相匹配的表面的模具中，来使基材与模具结构相符合。

[0101] 3) 将热塑性树脂注入到基材后面的模腔中，从而 (i) 产生一体的永久结合的三维

产品或(ii)将来自印刷基材的图案或美学效果转印到注入的树脂上,除去印刷基材,由此给模塑的树脂赋予美学效果。

[0102] 本领域技术人员还应理解,可将常用的固化和表面改性方法应用到上述制品上,以改变表面外观并赋予该制品额外的功能,所述常用的固化和表面改性方法包括但不限于热固化、纹理化、压花、电晕处理、火焰处理、等离子体处理和真空沉积。因而,本发明的另一实施方式涉及由上述组合物制备的制品、片材和薄膜。

[0103] 组合物以及源自该组合物的制品的物理性质是有益的并且可以不同。例如,在其中预聚物和聚合物包含共同的二胺的实施方式中,聚合物共混物可以具有单一的树脂玻璃化转变温度。

[0104] 当聚合物共混物具有单一的玻璃化转变温度时,该玻璃化转变温度可以大于或等于100℃,或者更具体地为大于或等于125℃,或者甚至更具体地为大于或等于150℃。该玻璃化转变温度可以小于或等于600℃。

[0105] 在其中预聚物和聚合物不具有共同的单体的实施方式中,相容聚合物共混物具有多于一个的玻璃化转变温度。在一些实施方式中,组合物具有两个玻璃化转变温度。在一些实施方式中,最低的玻璃化转变温度大于或等于50℃,或者更具体地为大于或等于75℃,或者甚至更具体地为大于或等于100℃。最低的玻璃化转变温度可以小于或等于600℃。

[0106] 在一些实施方式中,当通过ASTM方法D3835使用毛细管流变仪以100～100001/s的剪切速率测量时,聚合物共混物在380℃时具有50～20000Pa·s的熔体粘度。在该范围内,熔体粘度可以大于或等于100Pa·s,或者更具体地为大于或等于200Pa·s。同样在该范围内,熔体粘度可以小于或等于15000Pa·s,或者更具体地为小于或等于10000Pa·s。

[0107] 在另一实施方式中,根据ASTM D648,组合物(以及由该组合物制造的制品)可以具有大于或等于100℃的热挠曲温度(HDT)。在一种实施方式中,根据ASTM D648,组合物可以具有100℃～400℃的HDT。在另一实施方式中,根据ASTM D638,组合物和源自该组合物的制品可以具有大于或等于70兆帕(MPa)的拉伸强度。在一种实施方式中,组合物和制品可以具有70MPa～500MPa的拉伸强度。组合物的热膨胀系数可以不同。在一种实施方式中,当通过热机械分析以5℃/分钟的升温速度(thermal ramp rate)测量时,在30℃到200℃的热膨胀系数小于100ppm/℃。在另一实施方式中,当通过热机械分析以5℃/分钟的升温速度测量时,在30℃到200℃的热膨胀系数为5～100ppm/℃。

[0108] 组合物和源自该组合物的制品还可以呈现有利的热老化性能特性。例如,在一种实施方式中,组合物(和源自该组合物的制品)可以具有大于或等于150℃或以上的连续使用温度。组合物可以具有150℃～400℃的连续使用温度。

[0109] 有利地,本文所述的组合物现在提供以前得不到的组合物和制品。例如,该组合物可以克服不溶混的不相容共混物中的脱层问题并且呈现具有非常有益应用的不溶混但相容的共混物特征。该组合物可以提供宽得多范围的溶混性共混物组合物。本发明的组合物可以呈现改善的视觉透明外观。扩大这种共混物中的溶混性的范围具有重大的实践意义。现在可制备各种各样的具有单一的玻璃化转变温度(Tg)和预定透明性的共混物组合物。

[0110] 包括以下实施例以向本领域技术人员提供额外的引导。所提供的实施例仅是代表性的,并不意图以任何方式限制如所附权利要求中所限定的本发明。

[0111] 实施例

[0112] 用在实施例中的材料列于表 1 中。实施例中所列出的量是基于所使用的第一和第二聚合物的总重量的重量百分比。

[0113] 表 1

[0114]

PEI 1 (ODPA/DAS)	聚醚酰亚胺,其包含源自氧联二邻苯二甲酸酐和二氨基二苯基砜的结构单元并具有 30000g/mol 的分子量
PEI 2 (BPADA/DDS)	聚醚酰亚胺,其包含源自双酚 A 二酐和二氨基二苯基砜的结构单元并具有 38000g/mol 的分子量。该聚合物可以商品名 ULTEM XH6050 从 GE Plastics 商购得到。
PEI 3 (BPADA/MPD)	聚醚酰亚胺,其包含源自双酚 A 二酐和间苯二胺的结构单元并具有 38000g/mol 的分子量。该聚合物可以商品名 ULTEM 1000 从 GE Plastics 商购得到。
预聚物 (ODPA/DAS)	聚醚酰亚胺,其包含源自氧联二邻苯二甲酸酐和二氨基二苯基砜的结构单元,具有 15000g/mol 的重均分子量和 14 摩尔%的总的反应性端基含量。

[0115] 实施例 1 ～ 9

[0116] 这些实施例的目的在于表明与反应性预聚物共混可以克服不溶混性不相容共混物中的脱层问题。这些实施例还表明与反应性预聚物共混可以改善不溶混的但相容的共混物中的溶混性,并且导致宽得多的范围的溶混性共混物组合物。所述实施例也表明还可以如何改善视觉外观。

[0117] 制备方法

[0118] 表 2 中所示组合物通过将各组分在双螺杆挤出机中在 300℃～ 430℃的温度时在真空排气下熔融混合而制备。螺杆转速通常为 100 ～ 350 转每分 (RPM)。

[0119] 测试方法

[0120] 使用差示扫描量热法 (DSC) 测试组合物的玻璃化转变温度。形态是使用 ASTM 拉伸样条通过目测检查确定的。将拉伸样条在 280℃老化 240 小时并通过目测检查来检查脱层。目测检查是通过正常视力 (例如,在不存在除正常视力所必需的矫正镜片外的任何放大装置的情况下的 20/20 的视力) 以半 (1/2) 米的距离进行确定的。结果示于表 2 和 3 中。

[0121] 结果

[0122] 表 2

[0123]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4*
预聚物 (ODPA/DDS)	85	75	60	-
PEI 1 (ODPA/DDS)	-	-	-	85
PEI 3 (BPADA/MPD)	15	25	40	15
Tg	2 个	2 个	2 个	2 个
形态	两相	两相	两相	两相
外观	不透明	不透明	不透明	不透明
热老化时的脱层	没有	没有	没有	有

[0124] *对比例

[0125] 表 3

[0126]

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8*	实施例 9*
预聚物 (ODPA/DDS)	85	75	60	-	-
PEI 1 (ODPA/DDS)	-	-	-	85	60
PEI 2 (BPADA/DDS)	15	25	40	15	40
Tg	1 个	1 个	1 个	2 个	2 个
形态	单相	单相	单相	两相	两相
外观	透明	透明	透明	半透明	半透明
热老化时的脱层	没有	没有	没有	没有	没有

[0127] *对比例

[0128] 讨论

[0129] 当与对比例 4(其不是基于预聚物)比较时,实施例 1 ～ 3(其基于预聚物)在使用预聚物制造共混物时显示出聚醚酰亚胺共混物的出乎意料的性质。PEI 1 和 PEI 3 的共混物即使在低的 PEI 3 含量(15 重量%)下也呈现两相形态和脱层。相反,尽管预聚物和

PEI 3(即使在为40重量%时)的共混物的树脂形态是两相的,但其在280℃热老化240小时后并未显示脱层。令人惊奇地,与反应性预聚物熔融混合克服了不溶混性不相容共混物中的脱层问题并且导致具有实践意义的不混容性的但相容的共混物。

[0130] 当与对比例8和9(其不是基于预聚物)比较时,实施例5～7(其基于预聚物)说明了在使用预聚物制造共混物时聚醚酰亚胺共混物的出乎意料的性质。PEI 1和PEI 2的共混物在低的PEI 2含量(15重量%)下显示两相形态。尽管PEI 1和PEI 2的共混物的树脂形态是多相的,但其并未显示任何脱层。相反,预聚物和PEI 2的共混物在相同的PEI 2含量(15重量%)下并且甚至在高的PEI 2含量(40重量%)下显示具有单一Tg的单相形态。在280℃热老化240小时后,在这些共混物中均未观察到脱层。

[0131] 实施例7的共混物也显示优异的性质。更具体而言,实施例7的共混物呈现120MPa的拉伸强度、170MPa的挠曲强度、在1.8MPa负荷下的240℃的HDT、以及在30℃到200℃时45ppm/℃的热膨胀系数。

[0132] 因而,实施例5～7表明:与反应性预聚物共混改善了不溶混的但相容的共混物中的溶混性,并且导致宽得多的范围的溶混性共混物组合物。视觉外观也由半透明改善为透明。扩大这种共混物中的溶混性的范围具有重大的实践意义,因为现在可以设计各种各样的具有单一的Tg和透明性的共混物组合物。

[0133] 虽然参照几种实施方式描述了本发明,但是本领域技术人员将理解,可进行各种改变且可用等价物代替其要素,而不背离本发明的范围。另外,可进行多种改进,以使特定情形或材料适应于本发明的教导,而不背离本发明的基本范围。因此,这意指本发明并不限于作为预期实施本发明的最佳方式而公开的特定实施方式,而是本发明将包括落入所附权利要求范围之内的全部实施方式。将本文中以号码标记的所有专利的全部内容引入作为参考。

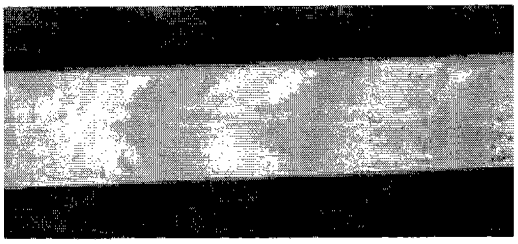


图 1

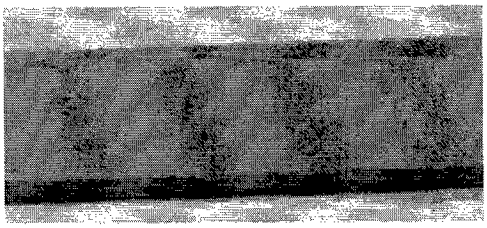


图 2