



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103958569 B

(45)授权公告日 2016.09.21

(21)申请号 201280058822.4

(22)申请日 2012.10.26

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103958569 A

(43)申请公布日 2014.07.30

(30)优先权数据  
13/283,965 2011.10.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.05.29

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2012/062225 2012.10.26

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/063470 EN 2013.05.02

(73)专利权人 沙特基础全球技术有限公司  
地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市

(72)发明人 M.库尔曼 G.M.哈拉勒

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240

代理人 余刚 张英

(51)Int.Cl.  
C08G 73/10(2006.01)  
C08G 65/40(2006.01)  
C08L 79/08(2006.01)

(56)对比文件  
CN 1867610 A,2006.11.22,  
US 2007/0043203 A1,2007.02.22,  
CN 1980881 A,2007.06.13,  
CN 101128426 A,2008.02.20,  
CN 1919894 A,2007.02.28,  
CN 101821338 A,2010.09.01, (续)  
审查员 刘铭霞

权利要求书18页 说明书50页 附图2页

(54)发明名称

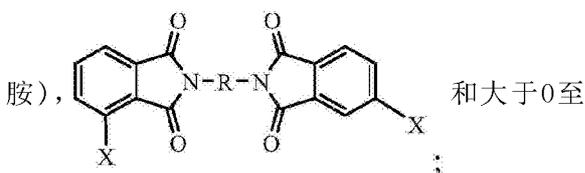
聚醚酰亚胺、其制备方法、以及由其形成的  
制品

(57)摘要

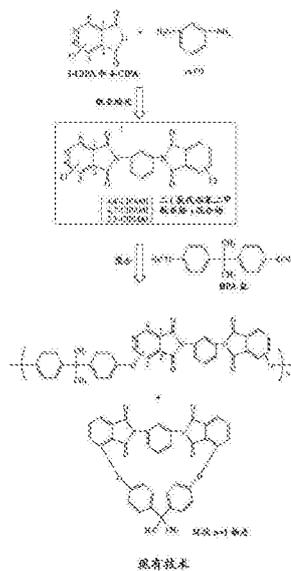
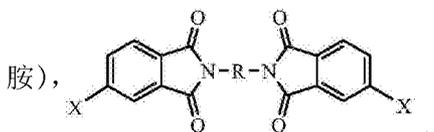
公开了聚醚酰亚胺组合物,其包含通过二羟  
基芳族化合物的碱金属盐与二(卤代邻苯二甲酰  
亚胺)组合物的反应制备的聚醚酰亚胺,所述二  
(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于其重量包含:  
至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚



小于85wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚



小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚



CN 103958569 B

[接上页]

(56)对比文件

GB 1485172 A,1977.09.08,  
D.M.WHITE等.Polyetherimides Via  
Nitro-Displacement Polymerization:Monomer

Synthesis and  $^{13}\text{C}$ -NMR Analysis of  
Monomers and polymers.《Journal of Polymer  
Science:Polymer Chemistry Edition》.1981,  
第19卷(第7期),1635-1658.

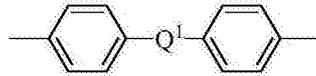
1. 聚合物组合物,其包含具有下式的聚醚酰亚胺



其中

$n$ 大于1,

$R$ 各自相同或不同,并且选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至10个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物



其中 $Q^1$ 选自 $-O-$ , $-S-$ , $-C(O)-$ , $-SO_2-$ , $-SO-$ ,和 $-C_yH_{2y}-$ ,其中 $y$ 为1至5,

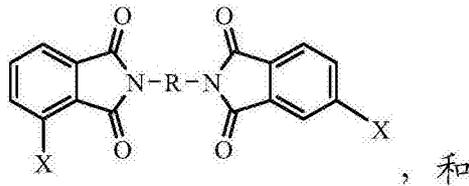
$Z$ 各自相同或不同,并且为任选取代有1至6个 $C_{1-18}$ 烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族 $C_{6-24}$ 单环或多环部分,和

$-O-Z-O-$ 基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位, $-O-Z-O-$ 基团和苯基取代基之间的二价键由二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备,所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



大于17wt%至小于85wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



大于0至小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



其中 $X$ 各自独立地为氟、氯、溴、或碘, $R$ 如上定义,

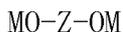
其中所述组合物包含小于1.5wt%的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物与下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐的单环加合物

$MO-Z-OM$

其中 $M$ 是碱金属且所述二羟基芳族化合物中的 $Z$ 与所述聚醚酰亚胺中的 $Z$ 相同;并且

其中所述聚醚酰亚胺具有大于 $180^{\circ}C$ 的玻璃化转变温度。

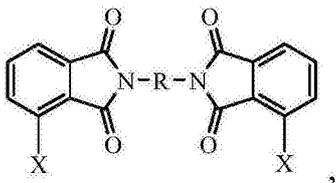
2. 制备权利要求1的组合物的方法,所述方法包括在催化活性量的相转移催化剂的存在下,使下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐与二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应,



其中M是碱金属,Z是任选取代有1至6个C<sub>1-18</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分,

所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

至少15wt%下式3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



大于17wt%至小于85wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)

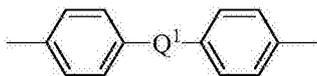


大于0至小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



其中

R各自选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至10个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物

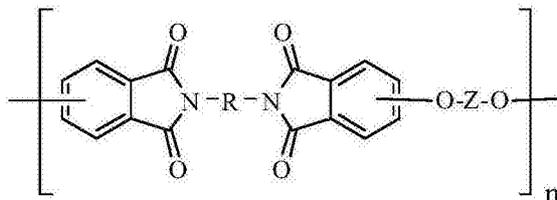


其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为1至5, 以及

X各自独立地为氟、氯、溴、或碘, 以及

进一步其中

所述聚醚酰亚胺具有下式



其中n大于1,R各自相同或不同,Z与所述二羟基芳族化合物的碱金属盐中的Z相同,-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位,

其中所述组合物包含小于1.5wt%的所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物与式MO-Z-

OM的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐的单环加合物；并且其中所述聚醚酰亚胺具有大于180°C的玻璃化转变温度。

3. 权利要求2的方法，其中第一部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐与所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应形成具有第一分子量的第一聚醚酰亚胺；将第二部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐添加到第一聚醚酰亚胺中形成具有高于第一分子量的第二分子量的第二聚醚酰亚胺。

4. 包括权利要求1的组合物的制品。

5. 权利要求4的制品，其选自片材，膜，模塑部件，挤出型材，涂布部件，和纤维。

6. 权利要求4的制品，其中所述制品是厚度为1至5毫米的模塑部件。

7. 权利要求4的制品，其选自反射器，光学透镜，纤维光学连接器，和粘合剂。

8. 权利要求4的制品，所述制品包括

(i) 具有第一表面的聚四氟乙烯基材，

(ii) 具有第二表面的金属基材，和

(iii) 位于所述聚四氟乙烯基材和所述金属基材之间的聚合物组合物。

9. 形成权利要求4的制品的方法，包括将所述组合物成型以形成制品。

10. 权利要求1的组合物，其中所述聚醚酰亚胺具有以下性能

热变形温度为至少218°C，根据ASTM 648在模塑样品上测定，

热变形温度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10°C，各自根据ASTM 648在0.455兆帕应力和在3.2毫米厚度在模塑样品上测定，

刚度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%，各自通过动态力学分析在30°C至210°C在模塑样品上测定，和

高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%，各自通过平行板流变测定法测定。

11. 权利要求1的组合物，其中

所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于47wt%至小于85wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)。

12. 权利要求11的组合物，其中所述聚醚酰亚胺包含以下组分，基于所述聚醚酰亚胺的份数，

各自小于100ppm的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、和4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)，

小于100ppm的下式的卤代(二邻苯二甲酰亚胺)



小于100ppm的下式的二邻苯二甲酰亚胺



总共小于200ppm的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、和卤代(二邻苯二甲酰亚胺)。

13. 权利要求11的组合物, 其中

所述聚醚酰亚胺的热变形温度为至少218°C, 根据ASTM 648在模塑样品上测定,

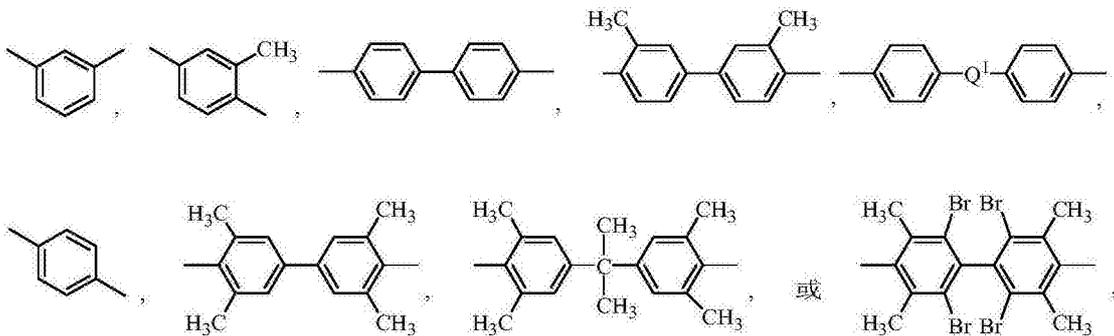
所述聚醚酰亚胺的热变形温度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10°C, 各自根据ASTM 648在0.455兆帕应力和在3.2毫米厚度在模塑样品上测定,

所述聚醚酰亚胺的刚度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%, 各自通过动态力学分析在30°C至210°C在模塑样品上测定, 和

所述聚醚酰亚胺的高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%, 各自通过平行板流变测定法测定。

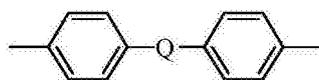
14. 权利要求1的组合物, 其中所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含15至小于85wt%的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺), 大于47至小于85wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺), 和大于0至小于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺); 以及其中

R为下式的二价基团及其卤化衍生物



其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是整数1至5; 以及

Z是下式的二价基团及其卤化衍生物



其中Q是-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 或-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5,

其中3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和4,4'-二(卤代

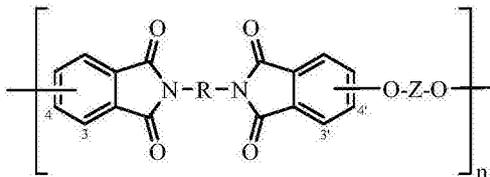
邻苯二甲酰亚胺)的重量百分数的总和为100%。

15. 权利要求1的组合物,其中Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉,R是间亚苯基、对-亚苯基二芳基砜、或其组合。

16. 权利要求1的组合物,其进一步包含选自以下的添加剂:抗冲改性剂,填料,增强剂,抗氧化剂,热稳定剂,光稳定剂,增塑剂,润滑剂,脱模剂,抗静电剂,着色剂,发泡剂,阻燃剂,防滴剂,和辐射稳定剂,及其组合。

17. 权利要求16的组合物,其中所述添加剂包括抗氧化剂,紫外线吸收剂,脱模剂,及其组合。

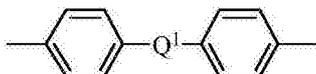
18. 聚合物组合物,其包含下式的聚醚酰亚胺



其中

n大于1,

R各自相同或不同,并且其中R选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至10个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物

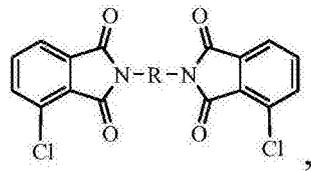


其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5,

Z各自相同或不同,并且为任选取代有1至6个C<sub>1-8</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分,和

-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位,-O-Z-O-基团与苯基取代基之间的二价键由二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备,所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

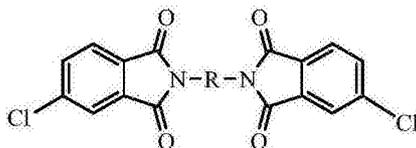
至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



大于17wt%至小于85wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)

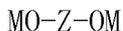


大于0至小于27wt%下式的(4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



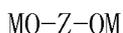
其中R如上定义，

其中所述组合物包含小于1.5wt%的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物与下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐的单环加合物

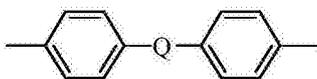


其中M是碱金属且所述二羟基芳族化合物中的Z与所述聚醚酰亚胺中的Z相同；并且其中所述聚醚酰亚胺具有大于180°C的玻璃化转变温度。

19. 制备权利要求18的组合物的方法，所述方法包括在催化活性量的相转移催化剂的存在下，使下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐与二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应，



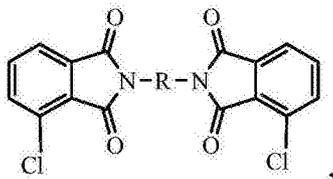
其中M是碱金属，Z是下式的二价基团及其卤化衍生物



其中Q选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5，

所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含：

至少15wt%下式的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)

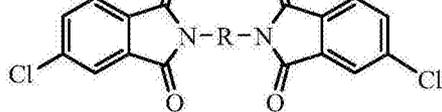


大于17wt%至小于85wt%下式的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)



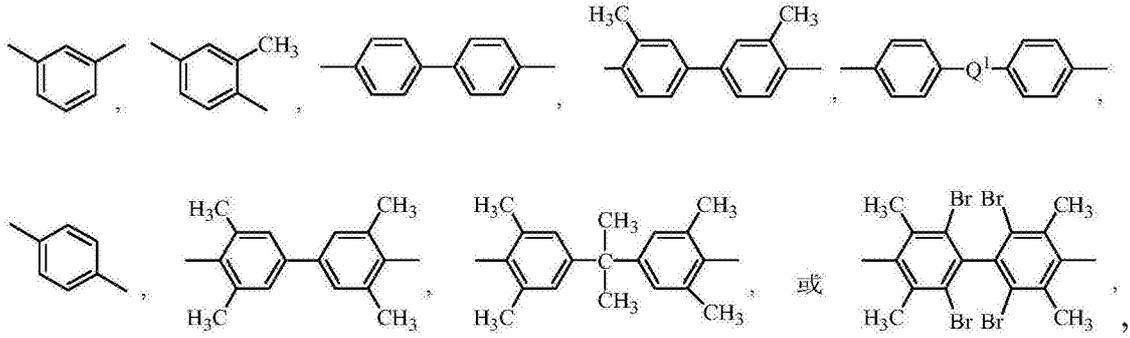
和

大于0至小于27wt%下式的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)



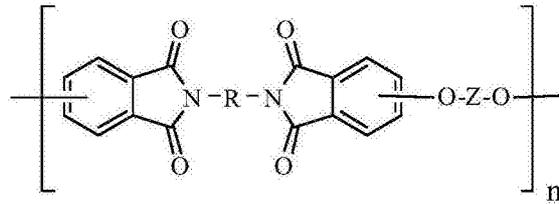
其中

R各自为下式的二价基团及其卤化衍生物



以及

Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5, 进一步其中所述聚酰亚胺具有下式



其中n大于1, R各自相同或不同, Z与所述二羟基芳族化合物的碱金属盐中的Z相同, -O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位, 3,4'位, 4,3'位, 和4,4'位,

其中所述组合物包含小于1.5wt%的所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物与式MO-Z-OM的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐的单环加合物; 并且其中所述聚酰亚胺具有大于180°C的玻璃化转变温度。

20. 权利要求19的方法, 其中第一部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐与所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应形成具有第一分子量的第一聚酰亚胺; 将第二部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐添加到第一聚酰亚胺中形成具有高于第一分子量的第二分子量的第二聚酰亚胺。

21. 包括权利要求10-18中任何一项的组合物的制品。

22. 权利要求21的制品, 其选自片材, 膜, 模塑部件, 挤出型材, 涂布部件, 和纤维。

23. 权利要求21的制品, 其中所述制品是厚度为1至5毫米的模塑部件。

24. 权利要求21的制品, 其选自反射器, 光学透镜, 纤维光学连接器, 和粘合剂。

25. 权利要求21的制品, 所述制品包括

(i) 具有第一表面的聚四氟乙烯基材,

(ii) 具有第二表面的金属基材, 和

(iii) 位于所述聚四氟乙烯基材和所述金属基材之间的聚合物组合物。

26. 形成权利要求21的制品的方法, 包括将所述组合物成型以形成制品。

27. 权利要求18的组合物, 其中

所述聚酰亚胺的热变形温度为至少218°C, 根据ASTM 648在模塑样品上测定,

所述聚酰亚胺的热变形温度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚酰亚胺的热变形温度高至少10°C, 各自根据ASTM 648在0.455兆帕应力和在3.2毫米厚度在模塑样品上测定,

所述聚酰亚胺的刚度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二

(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%，各自通过动态力学分析在30℃至210℃在模塑样品上测定，和

所述聚醚酰亚胺的高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%，各自通过平行板流变测定法测定。

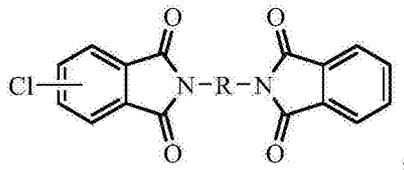
28. 权利要求18的组合物，其中

所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于47wt%至小于85wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)，和

所述聚醚酰亚胺基于所述聚醚酰亚胺的份数包含：

各自小于100ppm的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、和4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)，

小于100ppm下式的氯代(二邻苯二甲酰亚胺)



小于100ppm下式的二邻苯二甲酰亚胺



总共小于200ppm的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、和氯代(二邻苯二甲酰亚胺)。

29. 权利要求28的组合物，其中

所述聚醚酰亚胺的热变形温度为至少218℃，根据ASTM 648在模塑样品上测定；

所述聚醚酰亚胺的热变形温度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10℃，各自根据ASTM 648在0.455兆帕应力和在3.2毫米厚度在模塑样品上测定；

所述聚醚酰亚胺的刚度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%，各自通过动态力学分析在30℃至210℃在模塑样品上测定，和

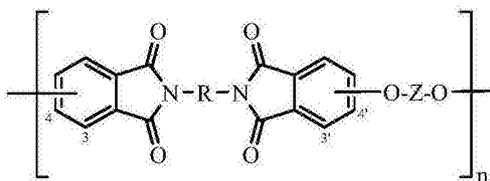
所述聚醚酰亚胺的高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%，各自通过平行板流变测定法测定。

30. 权利要求18的组合物，其中所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含

15至小于85wt%的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)，

47至小于85wt%的4,3-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),和  
 大于0至小于27wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),以及  
 其中Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉,R是间亚苯基、对-亚苯基二芳基砜、或其组合,  
 其中3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和4,4'-二(卤代  
 邻苯二甲酰亚胺)的重量百分数的总和为100%。

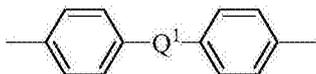
31. 聚合物组合物,其包含具有下式的聚醚酰亚胺



其中

n大于1,

R各自相同或不同,并且选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至10个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物

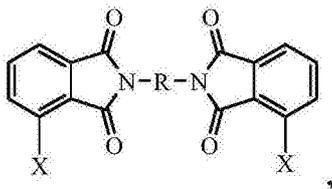


其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为1至5,

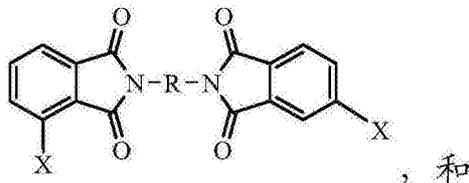
Z各自相同或不同,并且为任选取代有1至6个C<sub>1-18</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分,以及

-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位,-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键由二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备,所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



大于10wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)

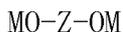


小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



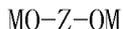
其中X各自独立地为氟、氯、溴、或碘,R如上定义,

其中所述组合物包含小于1.5wt%的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物与下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐的单环加合物



其中M是碱金属且所述二羟基芳族化合物中的Z与所述聚醚酰亚胺中的Z相同;并且其中所述聚醚酰亚胺具有大于180°C的玻璃化转变温度。

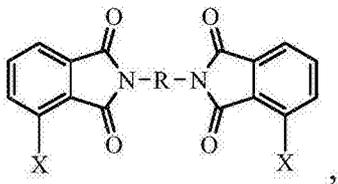
32. 制备权利要求31的组合物的方法,所述方法包括在催化活性量的相转移催化剂的存在下,使下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐与二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应,



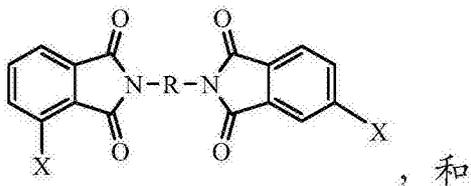
其中M是碱金属,Z是任选取代有1至6个C<sub>1-18</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分,

其中二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

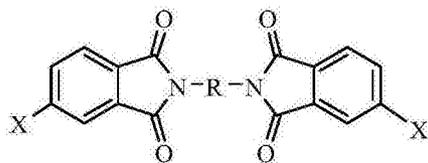
至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



大于10wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)

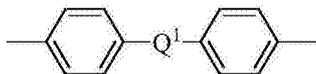


小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



其中

R各自选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至20个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至20个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物

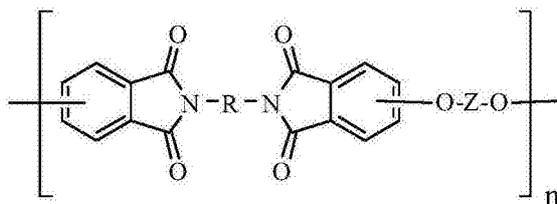


其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为1至5,

X各自独立地为氟、氯、溴、或碘,以及

进一步其中

所述聚醚酰亚胺具有下式



其中 $n$ 大于1,R各自相同或不同,Z与所述二羟基芳族化合物的碱金属盐中的Z相同,-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位,X各自独立地为氟、氯、溴、或碘,

其中所述组合物包含小于1.5wt%的所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物与式MO-Z-OM的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐的单环加合物;并且其中所述聚酰亚胺具有大于180°C的玻璃化转变温度。

33. 权利要求32的方法,其中第一部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐与所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应形成具有第一分子量的第一聚酰亚胺;将第二部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐添加到第一聚酰亚胺中形成具有高于第一分子量的第二分子量的第二聚酰亚胺。

34. 包括权利要求31的组合物的制品。

35. 权利要求34的制品,其选自片材,膜,模塑部件,挤出型材,涂布部件,和纤维。

36. 权利要求34的制品,其中所述制品是厚度为1至5毫米的模塑部件。

37. 权利要求34的制品,其选自反射器,光学透镜,纤维光学连接器,和粘合剂。

38. 权利要求34的制品,所述制品包括

(i) 具有第一表面的聚四氟乙烯基材,

(ii) 具有第二表面的金属基材,和

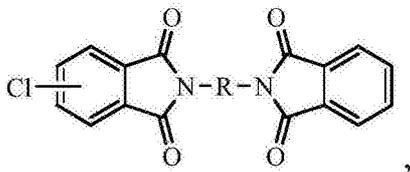
(iii) 位于所述聚四氟乙烯基材和所述金属基材之间的聚合物组合物。

39. 形成权利要求34的制品的方法,包括将所述组合物成型以形成制品。

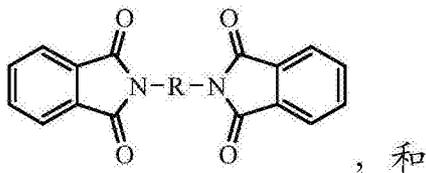
40. 权利要求31的组合物,其中所述聚酰亚胺基于所述聚酰亚胺的份数包含:

各自小于100ppm的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、和4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺),

小于100ppm下式的卤代(二邻苯二甲酰亚胺)



小于100ppm下式的二邻苯二甲酰亚胺



小于2000ppm的卤素离子。

41. 权利要求31的组合物,其中

所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于17wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和小于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),以及

所述聚醚酰亚胺的热变形温度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10°C,各自根据ASTM 648在0.455兆帕应力和在3.2毫米厚度在模塑样品上测定。

42. 权利要求31的组合物,其中

所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于17wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),和小于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),以及

所述聚醚酰亚胺的刚度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%,各自通过动态力学分析在30°C至210°C在模塑样品上测定。

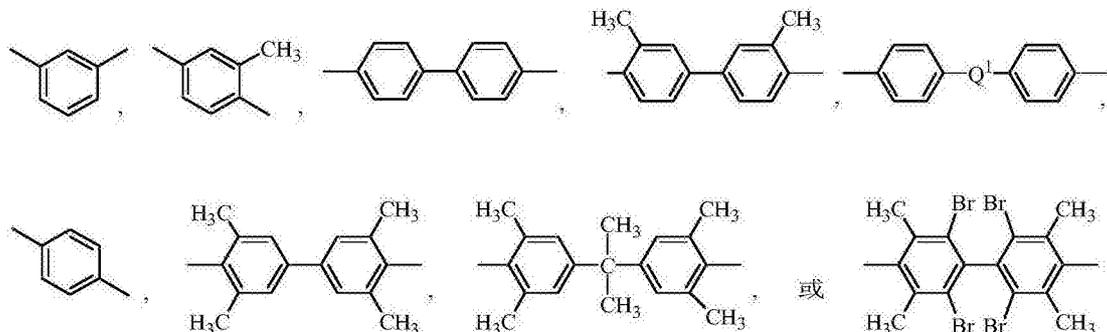
43. 权利要求31的组合物,其中

所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于17wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),和小于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),以及

所述聚醚酰亚胺的高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率比使用包含小于10wt%的一种或两种4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%,各自通过平行板流变测定法测定。

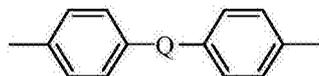
44. 权利要求31的组合物,其中

R是下式的二价基团及其卤化衍生物



其中Q选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5; 以及

Z是下式的二价基团及其卤化衍生物



其中Q是-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 或-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5。

45. 权利要求31的组合物,其中Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉,R是间亚苯基、对-亚苯基二芳基砜、或其组合。

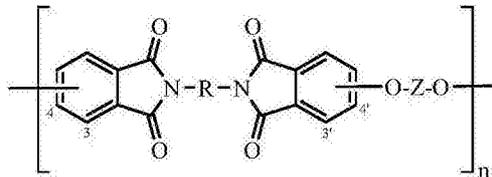
46. 权利要求31的组合物,其中所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含15至小于53wt%的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺),

47至小于85wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺),和大于0至小于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)。

47. 权利要求31的组合物,其进一步包含选自以下的添加剂:抗冲改性剂,填料,增强剂,抗氧化剂,热稳定剂,光稳定剂,增塑剂,润滑剂,脱模剂,抗静电剂,着色剂,发泡剂,阻燃剂,防滴剂,和辐射稳定剂,及其组合。

48. 权利要求31的组合物,其中添加剂是抗氧化剂,紫外线吸收剂,和脱模剂。

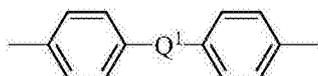
49. 聚合物组合物,其包含下式的聚醚酰亚胺



其中

n大于1,

R各自相同或不同,并且选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至10个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物

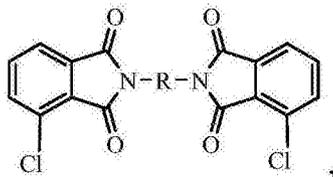


其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5,

Z各自相同或不同,并且为任选取代有1至6个C<sub>1-18</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分,以及

-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位,-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键由二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备,所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



大于10wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



其中R如上定义,

其中所述组合物包含小于1.5wt%的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物与下式的二羟基

芳族化合物的碱金属盐的单环加合物

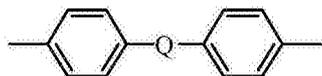
MO-Z-OM

其中M是碱金属且所述二羟基芳族化合物中的Z与所述聚醚酰亚胺中的Z相同；并且其中所述聚醚酰亚胺具有大于180°C的玻璃化转变温度。

50. 制备权利要求49的组合物的方法，所述方法包括在催化活性量的相转移催化剂的存在下，使下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐与二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应，

MO-Z-OM

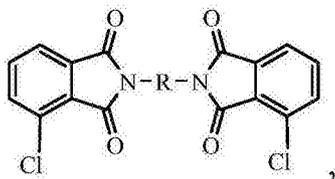
其中M是碱金属，Z是下式的二价基团及其卤化衍生物



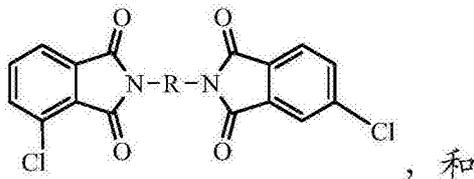
其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5，

所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含以下组分，基于二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量，

至少15wt%下式的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)



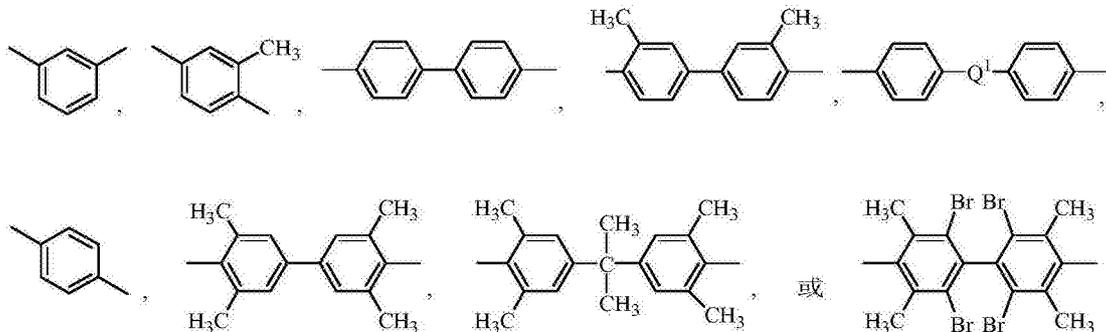
大于10wt%下式的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)



小于27wt%下式的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)



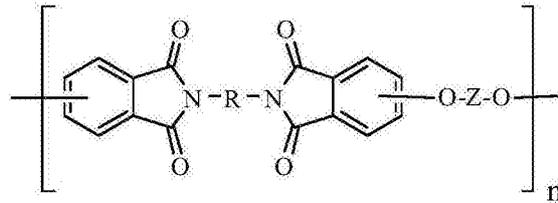
其中R各自为下式的二价基团及其卤化衍生物



其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5，

进一步其中

所述聚醚酰亚胺具有下式



其中 $n$ 大于1,R各自相同或不同,Z与所述二羟基芳族化合物的碱金属盐中的Z相同,-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位,

其中所述组合物包含小于1.5wt%的所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物与式M0-Z-OM的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐的单环加合物;并且其中所述聚醚酰亚胺具有大于180°C的玻璃化转变温度。

51. 权利要求50的方法,其中第一部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐与所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应形成具有第一分子量的第一聚醚酰亚胺;将第二部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐添加到第一聚醚酰亚胺中形成具有高于第一分子量的第二分子量的第二聚醚酰亚胺。

52. 包括权利要求49的组合物的制品。

53. 权利要求52的制品,其选自片材,膜,模塑部件,挤出型材,涂布部件,和纤维。

54. 权利要求52的制品,其中所述制品是厚度为1至5毫米的模塑部件。

55. 权利要求52的制品,其选自反射器,光学透镜,纤维光学连接器,和粘合剂。

56. 权利要求52的制品,所述制品包括

(i)具有第一表面的聚四氟乙烯基材,

(ii)具有第二表面的金属基材,和

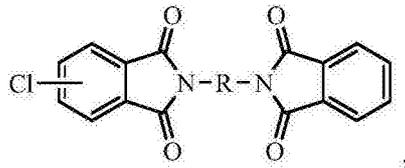
(iii)位于所述聚四氟乙烯基材和所述金属基材之间的所述聚合物组合物。

57. 形成权利要求52的制品的方法,包括将所述组合物成型以形成制品。

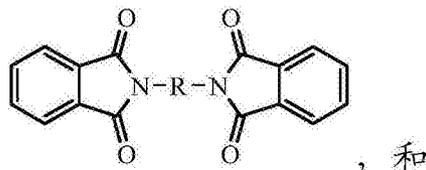
58. 权利要求49的组合物,其中所述聚醚酰亚胺基于所述聚醚酰亚胺的份数包含:

各自小于100ppm的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、和4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),

小于100ppm下式的氯代(二邻苯二甲酰亚胺)



小于100ppm下式的二邻苯二甲酰亚胺



小于2000ppm的氯离子。

59. 权利要求49的组合物,其中

所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于17wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和小于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),以及

所述聚醚酰亚胺的热变形温度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10℃,各自根据ASTM 648在0.455兆帕应力和在3.2毫米厚度在模塑样品上测定。

60. 权利要求49的组合物,其中

所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于17wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),和小于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),以及

所述聚醚酰亚胺的刚度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%,各自通过动态力学分析在30℃至210℃在模塑样品上测定。

61. 权利要求49的组合物,其中

所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于17wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),和小于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),以及

所述聚醚酰亚胺的高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率比使用包含小于10wt%的一种或两种4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%,各自通过平行板流变测定法测定。

62. 权利要求49的组合物,其中所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含

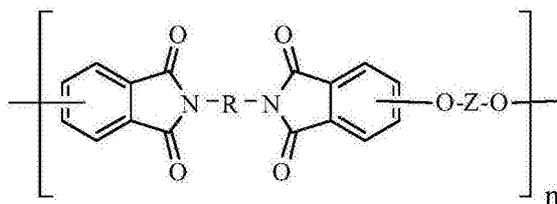
15至小于53wt%的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),

47至小于85wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和

大于0至小于27wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)。

63. 权利要求49的组合物,其中Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉,R是间亚苯基、对-亚苯基二芳基砜、或其组合。

64. 下式的聚醚酰亚胺



其中

基于所述聚醚酰亚胺中-O-Z-O-基团的总重量百分比,

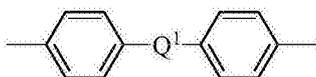
大于0至小于15摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于3,3'位,

大于17小于85摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于3,4'位,和4',3位,和

大于0至小于27摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于4,4'位;

n大于1;

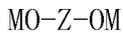
R各自独立地为具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至20个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物



其中 $Q^1$ 选自 $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ , 和 $-C_yH_{2y}-$ , 其中 $y$ 是1至5; 以及

Z各自独立地为任选取代有1至6个 $C_{1-8}$ 烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族 $C_{6-24}$ 单环或多环部分,

其中所述聚醚酰亚胺包含小于1.5wt%的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物与下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐的单环加合物



其中M是碱金属且所述二羟基芳族化合物中的Z与所述聚醚酰亚胺中的Z相同; 并且

其中所述聚醚酰亚胺具有大于 $180^\circ C$ 的玻璃化转变温度。

65. 权利要求64的聚醚酰亚胺, 其包含大于47wt%至小于85wt%位于3,4'位和4',3位的所述 $-O-Z-O-$ 基团。

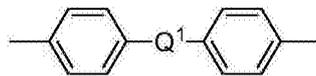
66. 权利要求64的聚醚酰亚胺, 其包含

15至小于85摩尔%位于3,3'位的所述 $-O-Z-O-$ 基团,

大于47至小于85摩尔%位于4,3'位和3,4'位的所述 $-O-Z-O-$ 基团, 和

大于0至小于27摩尔%位于4,4'位的所述 $-O-Z-O-$ 基团;

R是下式的二价基团

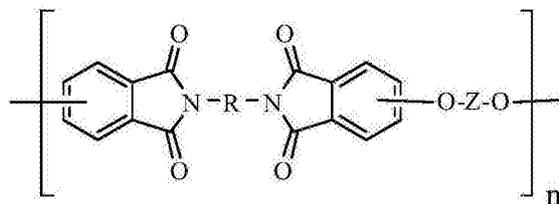


其中 $Q^1$ 是 $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ , 或 $-C_yH_{2y}-$ , 其中 $y$ 为整数1至5, 以及

Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉, R是间亚苯基、对-亚苯基、对-亚苯基二芳基砜、或其组合,

其中3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的重量百分数的总和为100%。

67. 下式的聚醚酰亚胺



其中

基于所述聚醚酰亚胺中 $-O-Z-O-$ 基团的总重量百分比,

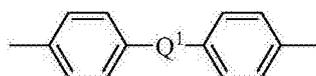
至少15摩尔%的所述 $-O-Z-O-$ 基团的二价键位于3,3'位,

大于10摩尔%的所述 $-O-Z-O-$ 基团位于3,4'位, 和4',3位, 和

小于27摩尔%的所述 $-O-Z-O-$ 基团位于4,4'位;

n大于1;

R各自独立地为具有6至30个碳原子的芳族烃基团, 其卤化衍生物, 具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基, 具有3至20个碳原子的环亚烷基基团, 或下式的二价基团及其卤化衍生物

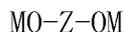


其中 $Q^1$ 选自 $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ , 和 $-C_yH_{2y}-$ , 其中 $y$ 是1至5; 以及

Z各自独立地为任选取代有1至6个 $C_{1-8}$ 烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族 $C_{6-24}$ 单环

或多环部分，

其中所述聚醚酰亚胺包含小于1.5wt%的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物与下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐的单环加合物



其中M是碱金属且所述二羟基芳族化合物中的Z与所述聚醚酰亚胺中的Z相同；并且其中所述聚醚酰亚胺具有大于180°C的玻璃化转变温度。

68. 权利要求67的聚醚酰亚胺，其包含

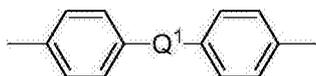
大于17摩尔%位于4,3'位和3,4'位的所述-O-Z-O-基团，和小于15摩尔%的位于4,4'位所述-O-Z-O-基团。

69. 权利要求67的聚醚酰亚胺，其包含

15至小于53摩尔%位于3,3'位的所述-O-Z-O-基团，大于47至小于85摩尔%位于4,3'位和3,4'位的所述-O-Z-O-基团，和大于0至小于27摩尔%位于4,4'位的所述-O-Z-O-基团，

其中

R是下式的二价基团



其中Q<sup>1</sup>是-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 或-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5, 以及Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉, R是间亚苯基、对-亚苯基、对-亚苯基二芳基砜、或其组合。

## 聚醚酰亚胺、其制备方法、以及由其形成的制品

### 背景技术

[0001] 本申请涉及聚醚酰亚胺和包含聚醚酰亚胺的组合物,以及它们的制造方法和由聚醚酰亚胺组合物形成的制品。

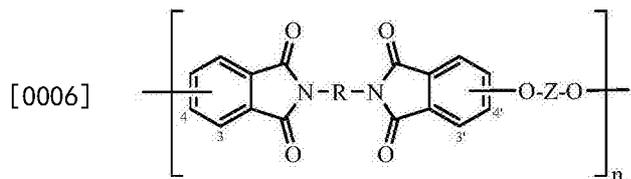
[0002] 聚醚酰亚胺(“PEIs”)是玻璃化转变温度(“Tg”)大于180°C的无定形、透明、高性能的聚合物。PEI还具有高强度、耐热性、和模量、以及宽的耐化学性,因此可广泛用于诸如汽车、电讯、航空、电力/电子学、运输、和卫生保健等应用。

[0003] 聚醚酰亚胺在工业上可以通过“卤素置换法(halo-displacement process)”制备。如图1所示,卤素取代的酞与二胺反应形成二卤代邻苯二甲酰亚胺。然后二卤代邻苯二甲酰亚胺与二羟基化合物的金属盐反应。尽管已经广泛研究使用卤素置换法制备聚醚酰亚胺,但是仍需要进一步的改进。例如,通常使用比率为95:5的卤代邻苯二甲酸酞的4-异构体与3-异构体制备一些聚醚酰亚胺,这会得到具有优越延性的产物。增加3-异构体的相对比率可以增强聚醚酰亚胺的流动性质和Tg,但是如果高于50%,则环状n=1副产物从不可检测量显著增加至1.5至15重量%。这些高含量可能是有害的,因为低分子量环状副产物可用作增塑剂,由此降低Tg。低分子量环状副产物也可以在剧烈的模塑条件下扩散出模塑部件,从而引起张开和其它问题。

[0004] 因此本领域仍需要制备具有改善性质的聚醚酰亚胺、特别是具有改善的Tg和流动性质的聚醚酰亚胺的方法,但是可得到减少含量的副产物,包括卤化副产物和环状副产物。进一步有利的是,可以在不会显著不利影响聚醚酰亚胺的其它所需性质(例如热变形温度、维卡温度、和高的屈服拉伸强度中的一种或多种)的情况下获得这些改善。

### 发明内容

[0005] 在一种实施方式中,聚合物组合物包含下式的聚醚酰亚胺

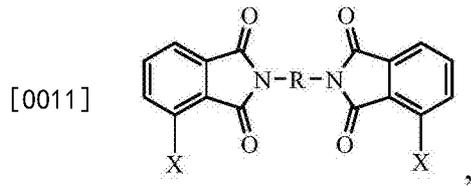


[0007] 其中n大于1,R各自相同或不同,并且选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至10个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物



[0009] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5,Z各自相同或不同,并且为任选取代有1至6个C<sub>1-18</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分,-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位,-O-Z-O-基团的二价键由二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备,所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

[0010] 至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0012] 大于17wt%至小于85wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0014] 大于0至小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



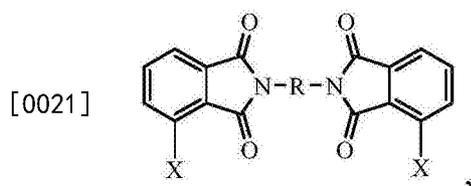
[0016] 其中X独立地为氟、氯、溴、或碘,R如上定义。

[0017] 再在另一种实施方式中,聚醚酰亚胺组合物包含通过下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐与二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的反应制备的聚醚酰亚胺

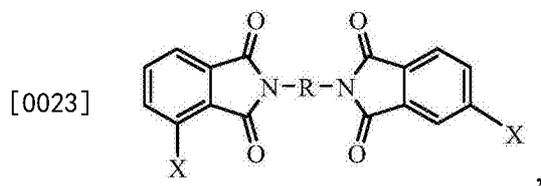
[0018] MO-Z-OM

[0019] 其中M是碱金属,Z是任选取代有1至6个C<sub>1-8</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分,其中所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

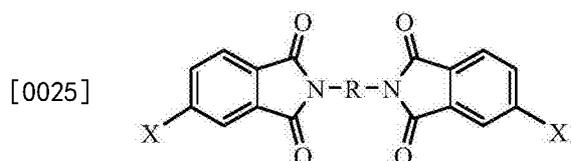
[0020] 至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0022] 大于17wt%至小于85wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0024] 和大于0至小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)

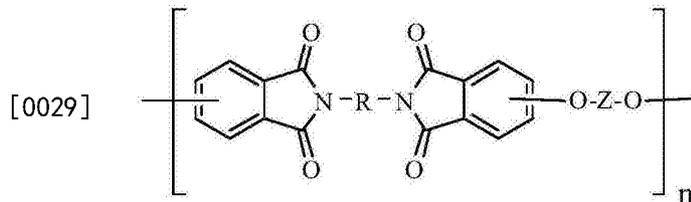


[0026] 其中R各自选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳

原子的直链或支链亚烷基,具有3至10个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物

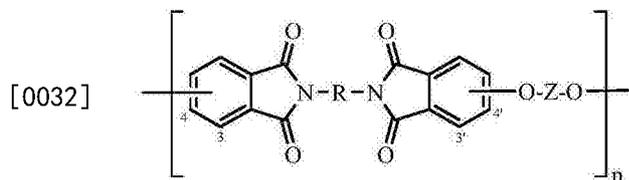


[0028] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5, X各自独立地为氟、氯、溴、或碘,进一步其中所述聚醚酰亚胺具有下式

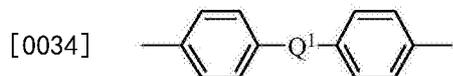


[0030] 其中n大于1, R各自相同或不同, Z各自相同或不同,并且如上定义, -O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位, 3,4'位, 4,3'位, 和4,4'位。

[0031] 在另一种实施方式中, 聚合物组合物包含下式的聚醚酰亚胺



[0033] 其中n大于1, R各自相同或不同, 并且其中R选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团, 其卤化衍生物, 具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基, 具有3至10个碳原子的环亚烷基基团, 或下式的二价基团及其卤化衍生物

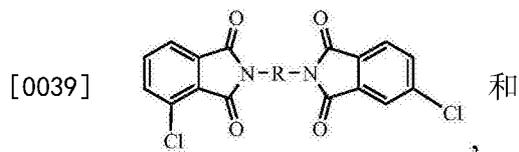


[0035] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5, Z各自相同或不同, 并且为任选取代有1至6个C<sub>1-8</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分; -O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位, 3,4'位, 4,3'位, 和4,4'位; -O-Z-O-基团的二价键由二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备, 所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

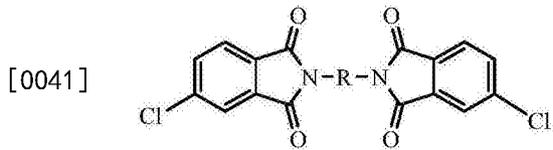
[0036] 至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0038] 大于17wt%至小于85wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0040] 大于0至小于27wt%下式的(4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)

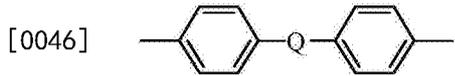


[0042] 其中R如上定义。

[0043] 也公开了聚醚酰亚胺组合物,其包含通过下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐与二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物的反应制备的聚醚酰亚胺

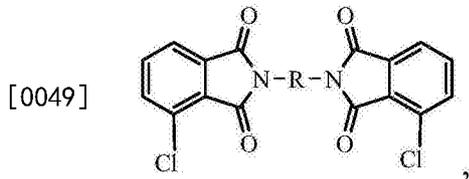
[0044] MO-Z-OM

[0045] 其中M是碱金属,Z是下式的二价基团及其卤化衍生物



[0047] 其中Q选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5,所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

[0048] 至少15wt%下式的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)



[0050] 大于17wt%至小于85wt%下式的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)

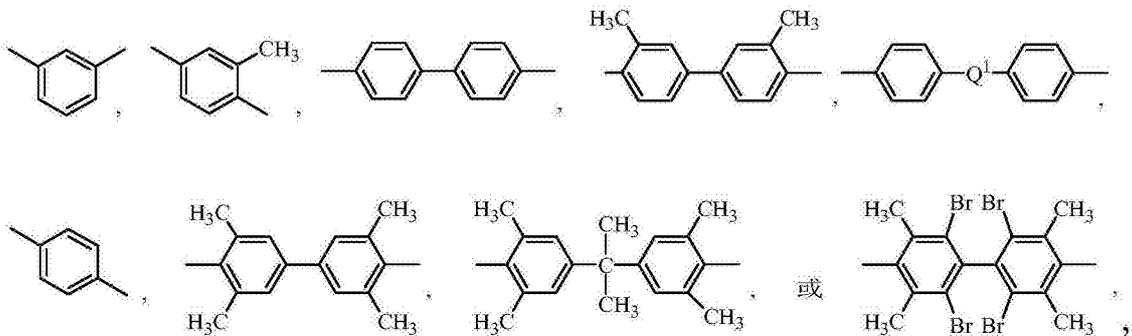


[0052] 大于0至小于27wt%下式的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)

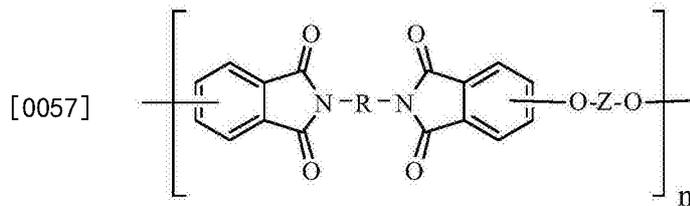


[0054] 其中R各自为下式的二价基团及其卤化衍生物

[0055]

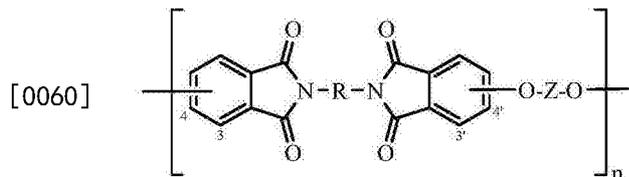


[0056] 且Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为1至5,进一步其中聚醚酰亚胺具有下式

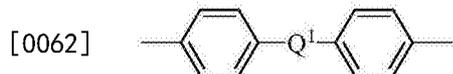


[0058] 其中n大于1,R各自相同或不同,Z各自相同或不同,并且如上定义,-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位。

[0059] 可替换地,聚合物组合物包含具有下式的聚醚酰亚胺

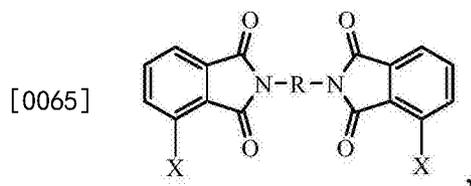


[0061] 其中n大于1,R各自相同或不同,并且选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至10个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物

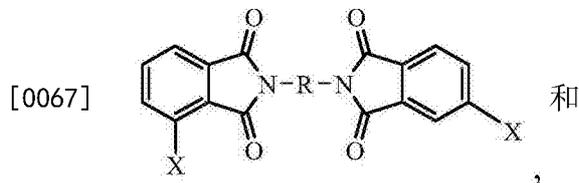


[0063] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为1至5,Z各自相同或不同,并且为任选取代有1至6个C<sub>1-18</sub>烷基,1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分,-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位,-O-Z-O-基团的二价键由二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备,所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

[0064] 至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0066] 大于10wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0068] 小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



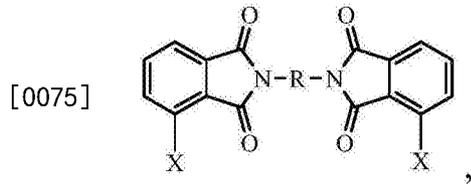
[0070] 其中X各自独立地为氟、氯、溴、或碘,R如上定义。

[0071] 也公开了聚醚酰亚胺组合物,其包含通过下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐与二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的反应制备的聚醚酰亚胺

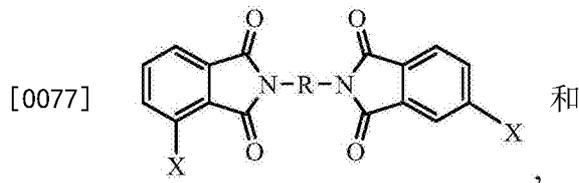
[0072] MO-Z-OM

[0073] 其中M是碱金属,Z是任选取代有1至6个C<sub>1-8</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分,所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

[0074] 至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



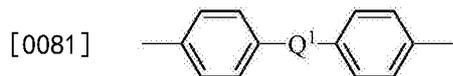
[0076] 大于10wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



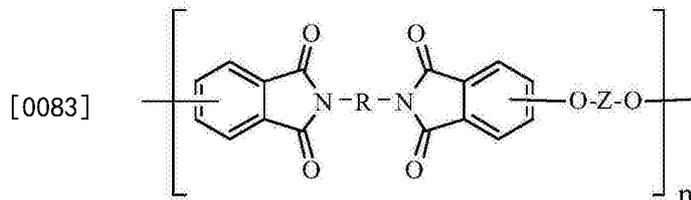
[0078] 小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0080] 其中R各自选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至20个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至10个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物



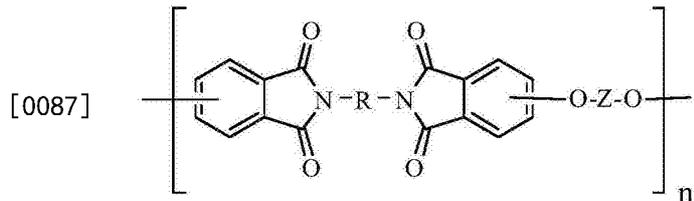
[0082] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5,X各自独立地为氟、氯、溴、或碘,仅一步其中聚醚酰亚胺具有下式



[0084] 其中n大于1,R各自相同或不同,Z各自相同或不同,并且如上定义,-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位,X各自独立地为氟、氯、溴、或碘。

[0085] 制备以上聚醚酰亚胺的方法包括在催化活性量的相转移催化剂的存在下,使二羟基芳族化合物的碱金属盐与二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应。

[0086] 在另一种实施方式中,聚醚酰亚胺具有下式



[0088] 其中基于所述聚醚酰亚胺中-O-Z-O-基团的总重量百分比,

[0089] 至少15摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于3,3'位,

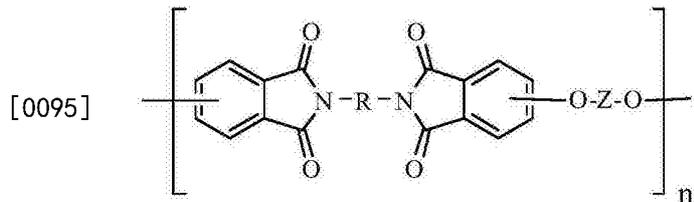
[0090] 大于17摩尔%至小于85重量%的所述-O-Z-O-基团位于3,4'位,和4',3位,和

[0091] 大于0至小于27摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于4,4'位;n大于1;R各自独立地为具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至20个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物



[0093] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为1至5;Z为任选取代有1至6个C<sub>1-8</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分。

[0094] 再在另一种实施方式中,聚醚酰亚胺具有下式

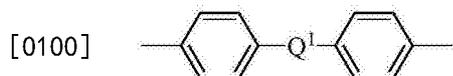


[0096] 其中基于所述聚醚酰亚胺中-O-Z-O-基团的总重量百分比,

[0097] 至少15摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于3,3'位,

[0098] 大于10摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于3,4'位,和4',3位,和

[0099] 小于27摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于4,4'位;n大于1;R各自独立地为具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至20个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物



[0101] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5;Z为任选取代有1至6个C<sub>1-8</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分。

[0102] 公开了包括以上聚醚酰亚胺的组合物。

[0103] 制备以上组合物的方法包括将上述聚醚酰亚胺的组合物熔融共混。

[0104] 也公开了包括以上组合物的制品。在一种实施方式中,制品选自反射器,光学透镜,纤维光学连接器,和粘合剂,特别是将金属粘附至含氟聚合物例如聚(四氟乙烯)的粘合剂。在另一种实施方式中,制品包括(i)具有第一表面的聚四氟乙烯基材,(ii)具有第二表面的金属基材,和(iii)权利要求1的聚合物组合物,其位于聚四氟乙烯基材和金属基材之间。

[0105] 形成以上制品的方法包括将上述组合物成型、挤出、吹塑、或注塑以形成制品。

[0106] 通过附图、具体实施方式、和实施例进一步说明本发明。

### 附图说明

[0107] 图1显示了反应方案,说明制备聚醚酰亚胺的卤素置换法。

[0108] 图2是显示聚合反应中固体的重量百分比对环状 $n=1$ 副产物浓度的影响的图。

[0109] 图3是显示碱金属盐的连续添加对环状 $n=1$ 、 $n=2$ 、和 $n=3$ 副产物浓度的影响的图。

### 具体实施方式

[0110] 发明人已经发现,精确控制用于通过卤素置换法制备聚醚酰亚胺的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)区域异构体可得到残留物和副产物含量降低、特别是 $n=1$ 环状副产物含量降低的聚醚酰亚胺。此外,聚醚酰亚胺可以具有改善的化学性质和物理性质,包括以下的一种或多种:高玻璃化转变温度,热变形温度,和维卡温度,以及改善的高的屈服拉伸强度。组合物的熔体流动性质也适用于制造多种制品。

[0111] 除了在操作实施例中或者其它指定的地方,用在说明书和权利要求书中表示组分的量、反应条件等的所有数目或表达应该理解为在所有情况下由术语“大约”所修饰。各种数字的范围披露于本专利申请。因为这些范围是连续的,它们包括最小值和最大值之间的每个数值。除非特别指出,本申请说明的各种数字的范围是近似值。表示相同组合物或性质的所有范围的端点包括端点并且可独立组合。

[0112] 除非另有所述,否则本申请中的所有分子量是指重均分子量,并且其参照聚苯乙烯标样。所有这样提及的分子量以amu表示。

[0113] 术语“一个”和“一种”不表示数量限制,而仅仅表示存在至少一种所指要素。本申请使用的“其组合”包括一个或多个所述要素,其任选与未陈述的同样要素一起使用。整个说明书中提及的“一种实施方式”、“另一种实施方式”、“实施方式”、“一些实施方式”等指的是参考该实施方式描述的具体要素(如特征、结构、性能和/或特性)包含在本申请描述的至少一种实施方式中,并且可能存或可能不存在于其它实施方式中。此外,应该理解的是所描述的要素可以在众多实施方式中以任何适宜的方式组合。

[0114] 使用标准命名法描述化合物。例如,没有被任何指定基团取代的任何位置理解为其化合价由指定键或氢原子所填充。不是在两个字母或符号之间的破折号(“-”)用来表示取代基的连接点。例如,-CHO通过羰基基团的碳连接。

[0115] 术语“烷基”包括具有指定数目碳原子的 $C_{1-30}$ 支化的和直链的不饱和脂族烃基团两者,例如,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。“烯基”表示具有至少一个碳-碳双键的直链的或支链的一价烃基团(例如,乙烯基(-HC=CH<sub>2</sub>))。“烷氧基”表示经氧连接的烷基(即,烷基-O-),例如甲氧基,乙氧基,和仲丁氧基基团。

[0116] 术语“芳基”表示包含指定数目碳原子的芳族部分,例如苯基,环庚三烯酮,茚满基,或萘基。“亚烷基”表示直链或支链的饱和二价脂族烃基团(例如,亚甲基(-CH<sub>2</sub>-)或亚丙基(-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-))。

[0117] “环亚烷基”表示二价环状亚烷基,-C<sub>n</sub>H<sub>2n-x</sub>,其中x表示通过环化作用取代的氢的数

目。“环烯基”表示具有一个或多个环且在环中具有一个或多个碳-碳双键的一价基团,其中所有环的成员是碳(例如,环戊基和环己基)。

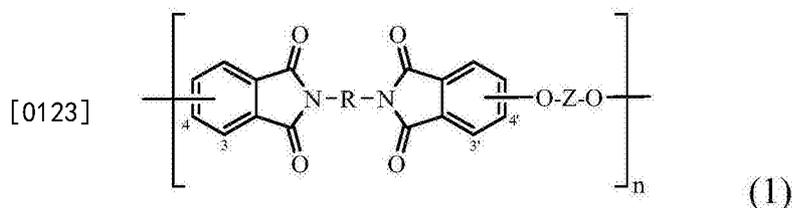
[0118] 前缀“卤代”表示包括氟、氯、溴、碘、和砷取代基中一种或多种的基团或化合物。可以存在不同卤素基团的组合(例如,溴和氟)。在一种实施方式中,仅存在氯基团。

[0119] 前缀“杂”表示化合物或基团包括至少一个含有杂原子(例如,含有1个、2个、或3个杂原子)的环,其中杂原子各自独立地为N、O、S、Si、或P。

[0120] “取代的”表示化合物或基团取代有至少一个(例如,1个,2个,3个,或4个)独立选自以下的取代基:C<sub>1-9</sub>烷氧基,C<sub>1-9</sub>卤代烷氧基,硝基(-NO<sub>2</sub>),氰基(-CN),C<sub>1-6</sub>烷基磺酰基(-S(=O)<sub>2</sub>-烷基),C<sub>6-12</sub>芳基磺酰基(-S(=O)<sub>2</sub>-芳基),硫醇(-SH),硫氰基(-SCN),甲苯磺酰基(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>-),C<sub>3</sub>至C<sub>12</sub>环烷基,C<sub>2</sub>至C<sub>12</sub>烯基,C<sub>5</sub>至C<sub>12</sub>环烯基,C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>芳基,C<sub>7</sub>至C<sub>13</sub>芳基亚烷基,C<sub>4</sub>至C<sub>12</sub>杂环烷基,和C<sub>3</sub>至C<sub>12</sub>杂芳基来代替氢,条件是没有超过取代的原子的正常价态。

[0121] 除非另有指出,否则所有的ASTM试验均基于ASTM标准的年刊书籍的2003版。

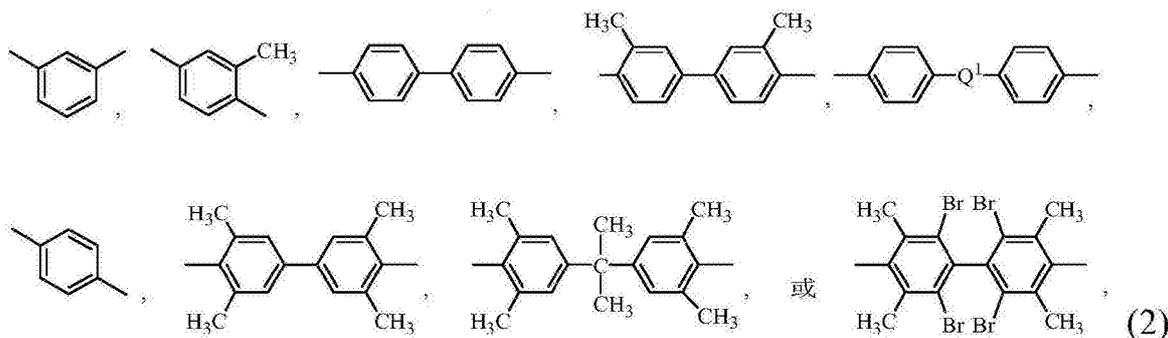
[0122] 聚醚酰亚胺具有式(1)



[0124] 其中n大于1,例如为10至1,000或更大,或更特别为10至500。

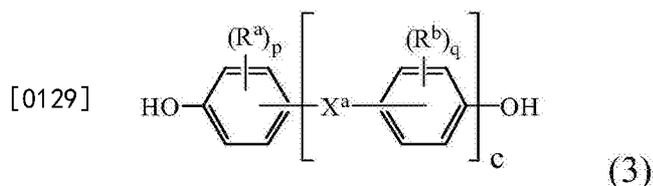
[0125] 式(1)中的基团R是取代或未取代的二价有机基团,例如C<sub>6-20</sub>芳族烃基团或其卤化衍生物,直链或支链C<sub>2-20</sub>亚烷基或其卤化衍生物,C<sub>3-8</sub>环亚烷基基团或其卤化衍生物,或式(2)的二价基团及其卤化衍生物

[0126]

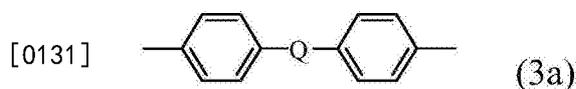


[0127] 其中Q<sup>1</sup>是-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- (其包括全氟亚烷基基团), 其中y为整数1至5。在一种具体的实施方式中,R是间亚苯基或对亚苯基。

[0128] 式(1)中的基团Z也是取代或未取代的二价有机基团,并且可以是任选取代有1至6个C<sub>1-8</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分,条件是未超过Z的化合价。示例性的基团Z包括源自式(3)的二羟基化合物的基团:



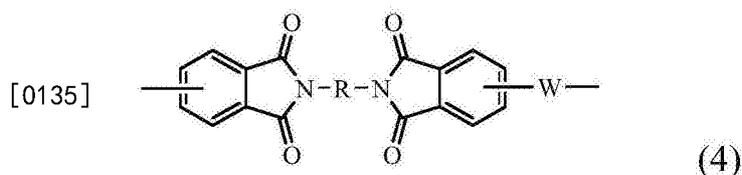
[0130] 其中 $R^a$ 和 $R^b$ 各自表示卤原子或一价烃基并且可以相同或不同； $p$ 和 $q$ 各自独立地为0至4的整数； $c$ 为0至4；及 $X^a$ 是连接羟基取代的芳族基团的桥接基团，其中每个 $C_6$ 亚芳基的桥接基团和羟基取代基在 $C_6$ 亚芳基上处于彼此的邻位、间位、或对位(特别是对位)。桥接基团 $X^a$ 可以是单键， $-O-$ ， $-S-$ ， $-S(O)-$ ， $-S(O)_2-$ ， $-C(O)-$ ，或 $C_{1-18}$ 有机基团。 $C_{1-18}$ 有机桥接基团可以为环状的或非环状的、芳族的或非芳族的，并且可以进一步包含杂原子，如卤素、氧、氮、硫、硅、或磷。 $C_{1-18}$ 有机基团的布置可以使得与其连接的 $C_6$ 亚芳基各自连接于 $C_{1-18}$ 有机桥接基团的共同烷叉碳或连接于不同碳。基团 $Z$ 的具体实例是式(3a)的二价基团及其卤化衍生物(包括全氟亚烷基)



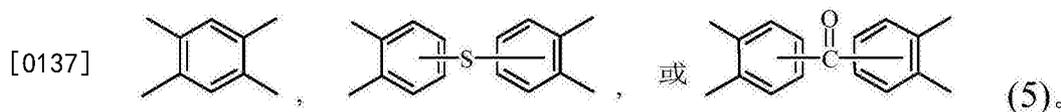
[0132] 其中 $Q$ 是 $-O-$ ， $-S-$ ， $-C(O)-$ ， $-SO_2-$ ， $-SO-$ ，和 $-C_yH_{2y}-$ ，其中 $y$ 为整数1至5。在一种具体的实施方式中， $Z$ 源自双酚A，其中 $Q$ 是2,2-异丙叉。

[0133] 在另一种具体的实施方式中，聚醚酰亚胺包括多于1个式(1)的结构单元，特别是10至1,000个式(1)的结构单元，或更特别为10至500个式(1)的结构单元，其中 $R$ 是式(2)的二价基团或其卤化衍生物，其中 $Q^1$ 是 $-C_yH_{2y}-$ ，其中 $y$ 为整数1至5， $Z$ 是式(3)的基团。在具体的实施方式中， $R$ 是间亚苯基、对亚苯基二苯基砵、或其组合， $Z$ 是2,2-(4-亚苯基)异丙叉。例如，聚醚酰亚胺砵包括式(1)的结构单元，其中至少50摩尔%的 $R$ 基团具有式(2)，其中 $Q^1$ 是 $-SO_2-$ ，剩余的 $R$ 基团独立地为对亚苯基或间亚苯基或包括至少一种前述基团的组合； $Z$ 是2,2-(4-亚苯基)异丙叉。

[0134] 聚醚酰亚胺可以是共聚物，可以使用聚醚酰亚胺的组合。在一种实施方式中，聚醚酰亚胺任选地包括另外的酰亚胺结构单元，例如式(4)的酰亚胺单元

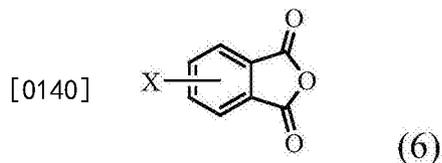


[0136] 其中 $R$ 在式(1)中描述， $W$ 是式(5)的连接基



[0138] 这些另外的酰亚胺结构单元的存在量可以为单元总数的0至10摩尔%，特别为0至5摩尔%，更特别为0至2摩尔%。在一种实施方式中，没有另外的酰亚胺单元存在于聚醚酰亚胺中。

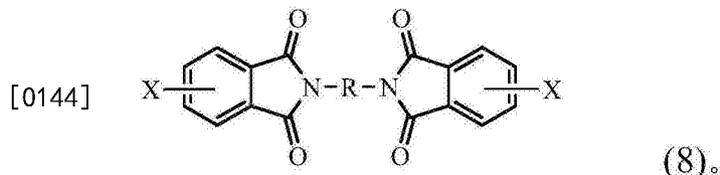
[0139] 聚醚酰亚胺通过所谓的“卤素置换”或“氯置换”方法制备。在该方法中，式(6)的卤代邻苯二甲酸酐与式(7)的有机二胺缩合形成式(8)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0141] 其中X是卤素,

[0142]  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$  (7)

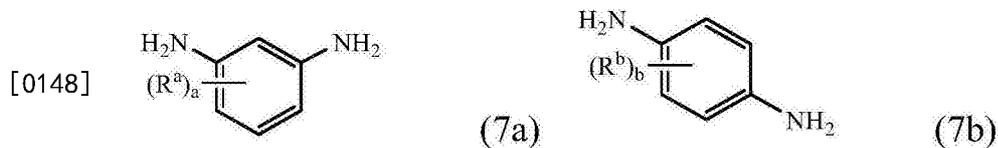
[0143] 其中R在式(1)中描述,



[0145] 在一种实施方式中,X是卤素,特别是氟、氯、溴、或碘,更特别为氯。可以使用不同卤素的组合。

[0146] 式(7)的胺化合物的说明性实例包括乙二胺、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、2,2-二甲基丙二胺、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)硫醚、1,4-环己二胺、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、间苯二甲胺、对苯二甲胺、2-甲基-4,6-二乙基-1,3-苯二胺、5-甲基-4,6-二乙基-1,3-苯二胺、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(对b-氨基-叔丁基苯基)醚、二(对b-甲基-邻氨基苯基)苯、二(对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)醚和1,3-二(3-氨基苯基)四甲基二硅氧烷。也可以使用这些胺的混合物。包含砜基团的式(7)的胺化合物的说明性实例包括二氨基二苯基砜(DDS)和二(氨基苯氧基苯基)砜(BAPS)。可以使用任何前述胺的组合。

[0147] 在一种具体的实施方式中,二胺(7)是间苯二胺(7a)或对苯二胺(7b)



[0149] 其中 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 各自独立地为卤素原子,硝基,氰基, $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 脂族基团, $\text{C}_2$ - $\text{C}_{40}$ 芳族基团,且a和b各自独立地为0至4。具体实例包括间苯二胺(mDA),对苯二胺(pDA),2,4-二氨基甲苯,2,6-二氨基甲苯,2-甲基-4,6-二乙基-1,3-苯二胺,5-甲基-4,6-二乙基-1,3-苯二胺,或1,3-二氨基-4-异丙基苯。可以使用任何前述胺的组合。

[0150] 卤代邻苯二甲酸酐(6)和胺(7)的缩合反应(酰亚胺化)可以在不存在或存在催化剂的情况下进行。示例性的用于酰亚胺化的相转移催化剂包括苯基次膦酸钠(SPP),乙酸,六乙基胍氯化物,苯甲酸,邻苯二甲酸,或其取代的衍生物。在一种实施方式中,苯基次

磷酸钠用作酰亚胺化催化剂。如果使用的话,催化剂的存在量可有效促进反应,例如为约0.1-0.3wt%,基于二胺的重量。

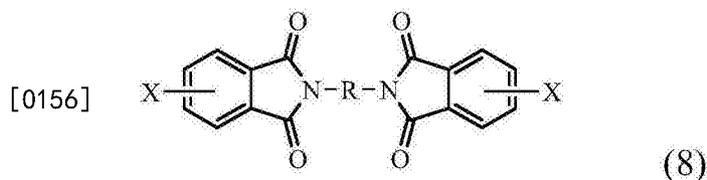
[0151] 反应通常在相对非极性的溶剂存在下进行,该溶剂优选具有的沸点高于约100℃、特别是高于约150℃,例如邻二氯苯,二氯甲苯,1,2,4-三氯苯,二苯基砒,单烷氧基苯例如苯甲醚,藜芦醚,二苯基醚,或苯乙醚。邻二氯苯和苯甲醚可以是特别提及的。

[0152] 二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8)通常在至少110℃、特别为150°至275℃、更特别为175至225℃进行。在低于110℃的温度,反应速率可能过慢而无法进行经济操作。可以使用大气压或高于大气压的压力,例如至多5个大气压,从而促进使用高温而又不会导致溶剂由于蒸发而损失。

[0153] 溶剂、二胺(7)、和卤代邻苯二甲酸酐(6)的总量可以使得在形成二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8)的反应过程中的总固体含量不超过约40wt%、25wt%、或约17wt%。“总固体含量”表示在任何给定时间存在于反应中的作为包含液体的总重量的百分比的反应物比例。

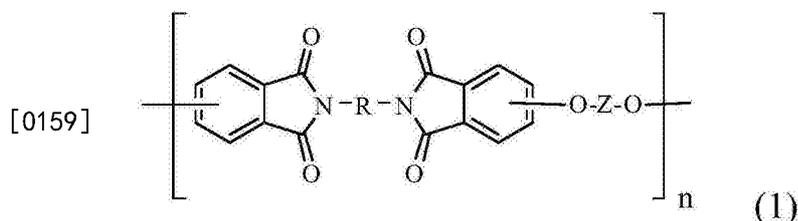
[0154] 可以使用的卤代邻苯二甲酸酐(6)与二胺(7)的摩尔比为1.98:1至2.04:1,特别为2:1。尽管可以使用其它比率,但是可能期望酐或二胺稍微过量。保持卤代邻苯二甲酸酐(6)和二胺(7)之间适当的化学计量平衡以防止产生不期望的副产物,该副产物可限制聚合物的分子量,和/或得到具有胺端基的聚合物。因此,在一种实施方式中,酰亚胺化如下进行,将二胺(7)添加到卤代邻苯二甲酸酐(6)和溶剂的混合物中,形成具有卤代邻苯二甲酸酐与二胺的目标初始摩尔比的反应混合物;将反应混合物加热到至少100℃的温度(任选在酰亚胺化催化剂的存在下);分析加热的反应混合物的摩尔比以确定卤代邻苯二甲酸酐(6)与二胺(7)的实际初始摩尔比;以及,如果必要,将卤代邻苯二甲酸酐(6)或二胺(7)添加到分析的反应混合物中,以将卤代邻苯二甲酸酐(6)与二胺(7)的摩尔比调节到2.01至2.3。

[0155] 在酰亚胺化之后,二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8)的卤素基团X通过与式(9)的二羟基芳族化合物的碱金属盐的反应被置换,得到式(1)的聚醚酰亚胺



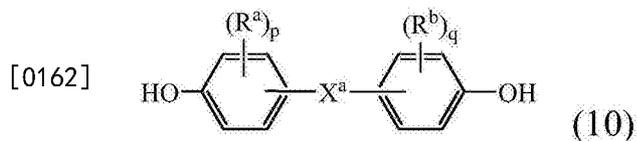
[0157] MO-Z-OM (9)

[0158] 其中M是碱金属,Z在式(1)中描述,



[0160] 其中n、R、和Z如上定义。

[0161] 碱金属M可以是任何碱金属,并且通常为钾或钠。碱金属盐可以通过金属与下述物质的反应获得:任选取代有1至6个C<sub>1-8</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环二羟基化合物,例如为式(3)的化合物,更特别为对应于式(3a)的基团之一的二羟基化合物,仍更特别为式(10)的双酚化合物:



[0163] 其中 $R^a$ 、 $R^b$ 、和 $X^a$ 在式(3)中所述。例如,可以使用2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(“双酚A”或“BPA”)。

[0164] 通过二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8)与碱金属盐(9)的反应进行的聚合可以在相转移催化剂存在或不存在的条件下进行,该相转移催化剂在使用的反应条件(特别是温度)下是充分稳定的。示例性的用于聚合的相转移催化剂包括六烷基胍盐和 $\alpha, \omega$ -二(五烷基胍)链烷盐。两种类型的盐都可在本申请称为“胍盐”。

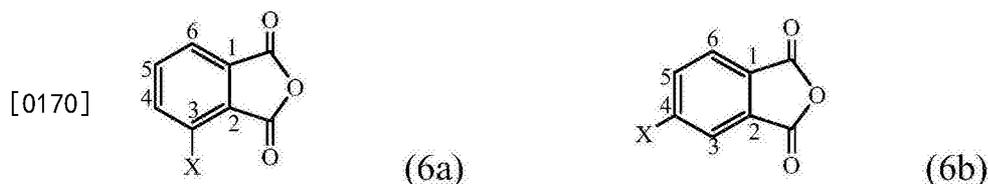
[0165] 聚合反应通常在相对非极性的溶剂存在下进行,该溶剂优选具有的沸点高于约 $100^\circ\text{C}$ 、特别是高于约 $150^\circ\text{C}$ ,例如邻二氯苯,二氯甲苯,1,2,4-三氯苯,二苯基砜,单烷氧基苯例如苯甲醚,藜芦醚,二苯基醚,或苯乙醚。邻二氯苯和苯甲醚可以是特别提及的。或者可以使用极性非质子溶剂,其说明性实例包括二甲基甲酰胺(DMF),二甲基乙酰胺(DMAc),二甲基亚砜(DMSO),和N-甲基吡咯烷酮(NMP)。可以使用包括至少一种前述溶剂的组合。

[0166] 聚合反应可以在至少 $110^\circ\text{C}$ 、特别为 $150^\circ$ 至 $275^\circ\text{C}$ 、更特别为 $175$ 至 $225^\circ\text{C}$ 进行。在低于 $110^\circ\text{C}$ 的温度,反应速率可能过慢而无法进行经济操作。可以使用大气压或高于大气压的压力,例如至多5个大气压,从而促进使用高温而又不会导致溶剂由于蒸发而损失。

[0167] 在一种实施方式中,将碱金属盐(9)添加到有机溶剂中,从混合物中除去水,例如作为其共沸物。然后添加二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8),从混合物中除去水,例如作为其共沸物,然后添加催化剂在有机溶剂中的预干燥的溶液。从系统中移除水可以在间歇法、半连续法或连续法中使用本领域已知的装置例如与一个或多个反应器相连的蒸馏柱完成。在一种实施方式中,将从反应器蒸馏的水和非极性有机液体的混合物送至蒸馏柱,在那里水在顶部离开,而溶剂循环回到反应器,其循环回到反应器的速率可保持或增加所需的固体浓度。移除水的其它方法包括使冷凝的蒸馏物穿过用于化学或物理吸附水的干燥床。

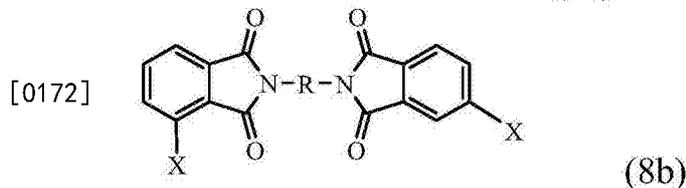
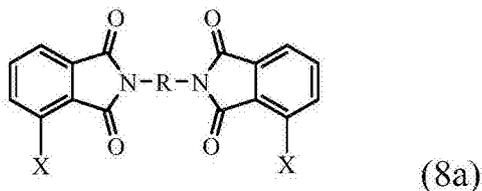
[0168] 二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8)与碱金属盐(9)的摩尔比可以为约 $1.0:0.9$ 至 $0.9:1.0$ 。聚合反应中二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8)的固体含量可以为 $15$ 至 $60\text{wt}\%$ ,基于聚合混合物的总重量。

[0169] 因此,由二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备聚醚酰亚胺的方法包括在催化活性量的相转移催化剂存在下,使碱金属盐(9)与二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8)反应。关于此发明人已经发现,聚醚酰亚胺的所需性质可以如下获得,小心选择用于制备聚醚酰亚胺的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8)的区域异构体。特别地,二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8)可以由3-卤代邻苯二甲酸酐(6a)和/或4-卤代邻苯二甲酸酐(6b)形成



[0171] 得到3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8a)、3,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8b)、

和/或4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8c)。



[0173] 从式(8b)可以看出,当R是对称的(例如,1,3-亚苯基或1,4-亚苯基)时,3,4'-异构体和4,3'-异构体相同,但是当R不对称(例如,1-甲基-2,3-亚苯基)时,3,4'-区域异构体和4,3'-区域异构体不相同。本申请和在权利要求中对3,4'异构体的提及特别包括4,3'异构体,而不管R是否为对称的。在具体的实施方式中,3-氯邻苯二甲酸酐(3-C1PA)、4-氯邻苯二甲酸酐(4-C1PA)和二胺(7)(例如,图中所示的间苯二胺)的组合反应,制得二(氯代邻苯二甲酰亚胺)(C1PAMI)组合物,作为3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)(3,3'-C1PAMI)(在图1中,为1,3-二[N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯)、3,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)(3,4'-C1PAMI)(在图1中,为1,3-二[N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基,4-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯)、和4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)(4,4'-C1PAMI)(在图1中,为1,3-二[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯)的混合物。

[0174] 不受理论限制,认为3,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8b)(例如,3,4-C1PAMI异构体)的溶解度约为3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(包括3,3'-和4,4'-C1PAMI异构体)的溶解度的十倍。增加3,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8b)的浓度使得反应固体的重量百分比从30wt%增至60wt%。如图2所示,当固体的重量百分比从30wt%增至45wt%时,环状n=1副产物从1.5wt%降至0.75wt%。增加聚醚酰亚胺产物中3,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8b)的量可不利地影响聚醚酰亚胺产品的模量和延性,但是这由此可通过增加聚合物的分子量补救。增加聚合物的分子量通常可导致加工问题,但是此处可避免这些问题,因为聚合物产品具有改善的流动性质。

[0175] 因此,聚醚酰亚胺由二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物、特别是二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备,所述组合物包含3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8a)、特别是3,3'-C1PAMI,其含量为至少15wt%,特别为15至小于85wt%,更特别为17至80wt%,或为19至75wt%,基于二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的总重量。在另一种实施方式中,二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含15至小于53wt%、特别是17至51wt%、更特别为19至49wt%的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8a)、特别是3,3'-C1PAMI,基于二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量。

[0176] 二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物,特别是二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物,也进

一步包含4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8b)、特别是3,4'-C1PAMI,其含量为大于10wt%,特别是大于10wt%至小于85wt%,或为大于17wt%至小于85wt%,或18至84wt%,或19至82wt%,或25至80wt%,或30至78wt%,基于二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的总重量。或者,二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含50至85wt%、或68至85wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8b)、特别是3,4'-C1PAMI,基于二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的总重量。在另一种实施方式中,二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于47至小于85wt%、或49至80wt%、或51至75wt%的式(8b)的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、特别是3,4'-C1PAMI,基于二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量。

[0177] 同样,二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物、特别是二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物,包含4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8c)、特别是4,4'-C1PAMI,其含量为大于0至小于27wt%,特别为1至26wt%,或为2至24wt%,或为3至20wt%,基于二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量。

[0178] 如下可以进一步减少环状n=1副产物、获得较高分子量聚合物产物:首先以低分子量为目标,然后进行至少一次、至少两次、或至少三次碱金属盐(例如,Na<sub>2</sub>BPA)的“修正”,如图3所示。当反应以38%固体进行时,环状n=1副产物为约1%。当添加两次碱金属盐以调节至所需分子量时,环状n=1副产物的量进一步降至0.6%,但是环状副产物n=2和n=3的量没有降低。不受理论影响,认为环状n=1副产物减少了,因为它是当存在高浓度3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)异构体(8a)时在聚合早期形成的动力学产物,但是当3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)异构体(8a)的浓度通过形成聚醚酰亚胺主链的反应降低时,环状n=1副产物经历生成3,3'-异构体的可逆反应,然后该3,3'-异构体经反应进入聚醚酰亚胺的主链。

[0179] 因此,在制备聚醚酰亚胺的方法中,使第一部分二羟基芳族化合物的碱金属盐与二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应形成具有第一分子量的第一聚醚酰亚胺;将第二部分二羟基芳族化合物的碱金属盐添加到第一聚醚酰亚胺中,形成具有高于第一分子量的第二分子量的第二聚醚酰亚胺。在另一种实施方式中,将第三部分二羟基芳族化合物的碱金属盐添加到第二聚醚酰亚胺中,形成具有高于第二分子量的第三分子量的第三聚醚酰亚胺。再在另一种实施方式中,将第四部分二羟基芳族化合物的碱金属盐添加到第三聚醚酰亚胺,形成具有高于第三分子量的第四分子量的第四聚醚酰亚胺。为了使环状n=1副产物的浓度最低,选择反应物和反应条件(特别是分别为26wt%、50wt%和24wt%的3,3'-C1PAMI、3,4'-C1PAMI、和4,4'-C1PAMI,以及盐与C1PAMI的比率为0.94至0.95),从而最初制备M<sub>w</sub>为25,000至35,000amu的聚合物产物。然后通过添加另外的碱金属盐,使包含该产物的反应混合物经历1至5次、特别是1至3次、或1至2次修正,以便于制备M<sub>w</sub>为50,000至60,000amu的聚合物。

[0180] 使用上述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的聚醚酰亚胺的热变形温度可以为至少218°C,特别是至少22335°C,更特别是230°C,根据ASTM648在模塑样品上测定。

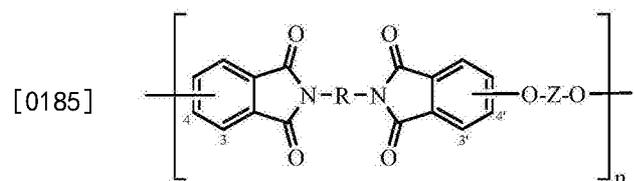
[0181] 同样,聚醚酰亚胺的热变形温度可以比使用包含大于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10°C,特别是高至少12°C,更特别是高至少14°C,各自根据ASTM648在0.455兆帕(mPa)应力和在3.2毫米(mm)厚度在模塑样品上测定。在具体的实施方式中,聚醚酰亚胺的热变形温

度可以比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10℃,特别是高至少12℃,更特别是高至少14℃,各自根据ASTM648在0.455mPa应力和在3.2mm厚度在模塑样品上测定。在另一种具体的实施方式中,聚醚酰亚胺的热变形温度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10℃,特别是高至少12℃,更特别是高至少14℃,各自根据ASTM648在0.455mPa应力和在3.2mm厚度在模塑样品上测定。

[0182] 而且,聚醚酰亚胺的刚度可以比使用包含大于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%,特别是高至少15%,更特别是高至少20%,各自通过动态力学分析(DMA)在30℃至210℃在模塑样品上测定。在特定的实施方式中,聚醚酰亚胺的刚度可以比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%,特别是高至少15%,更特别是高至少20%,各自通过DMA在30℃至210℃在模塑样品上测定。在另一种特定的实施方式中,聚醚酰亚胺的刚度可以比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%,特别是高至少15%,更特别是高至少20%,各自通过DMA在30℃至210℃在模塑样品上测定。

[0183] 同样,聚醚酰亚胺的高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率可以比使用包含大于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%,特别是高至少35%,更特别是高至少40%,各自通过平行板流变测定法测定。在具体的实施方式中,聚醚酰亚胺的高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率可以比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%,特别是高至少35%,更特别是高至少40%,各自通过平行板流变测定法测定。在另一种具体的实施方式中,聚醚酰亚胺的高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率可以比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%,特别是高至少35%,更特别是高至少40%,各自通过平行板流变测定法测定。

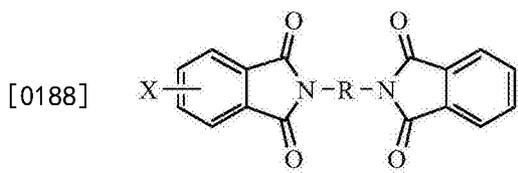
[0184] 使用上述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的聚醚酰亚胺具有的在3,3'位、3,4'位、4,3'位、和4,4'位的聚醚酰亚胺中的-O-Z-O-基团与其在二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物中的比率相同或基本相同。在一种实施方式中,聚醚酰亚胺具有式(1)



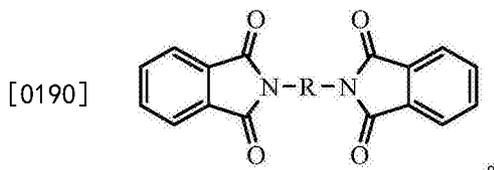
[0186] 其中n、R、和Z如上定义。而且,基于所述聚醚酰亚胺中-O-Z-O-基团的总摩尔%,聚

醚酰亚胺具有大于0至小于15摩尔%位于3,3'位的所述-O-Z-O-基团,大于17摩尔%至小于85摩尔%位于3,4'位和4,3'位的所述-O-Z-O-基团、特别是大于47wt%至小于85wt%位于3,4'位和4,3'位的所述-O-Z-O-基团,和大于0至小于27摩尔%位于4,4'位的所述-O-Z-O-基团的二价键。在一种实施方式中,聚醚酰亚胺具有15至小于85摩尔%位于3,3'位的所述-O-Z-O-基团,大于47至小于85摩尔%位于4,3'位和3,4'位的所述-O-Z-O-基团,和大于0至小于27摩尔%位于4,4'位的所述-O-Z-O-基团。在另一种实施方式中,基于所述聚醚酰亚胺中-O-Z-O-基团的总摩尔%,聚醚酰亚胺具有:至少15摩尔%的所述-O-Z-O-基团的二价键位于3,3'位,大于10摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于3,4'位和4',3位,和小于27摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于4,4'位。可以使用反映本申请公开的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量百分比的其它摩尔%。当然,这些聚醚酰亚胺可以具有本申请所述性质和特征中的任何一种或多种。

[0187] 基于聚醚酰亚胺的重量份,使用上述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的聚醚酰亚胺可以包含各自小于100份每一百万份(ppm)、特别是小于80ppm、更特别是小于60ppm的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、和4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)。而且,基于聚醚酰亚胺的重量份,聚醚酰亚胺可以包含小于100ppm、特别是小于80ppm、更特别是小于60ppm下式的卤代(二邻苯二甲酰亚胺)



[0189] 而且,基于聚醚酰亚胺的份数,聚醚酰亚胺可以包含小于100ppm、特别是小于80ppm、更特别是小于60ppm下式的二邻苯二甲酰亚胺



[0191] 同样,基于聚醚酰亚胺的份数,聚醚酰亚胺可以包含总共小于200ppm、特别是小于180ppm、更特别是小于160ppm的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、和卤代(二邻苯二甲酰亚胺)。

[0192] 在进一步有利的特征中,聚醚酰亚胺具有降低含量的环状n=1副产物,这源自碱金属盐(9)和二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8)的分子内反应。在一种实施方式中,基于聚醚酰亚胺的份数,按上述制备的聚醚酰亚胺包含小于1.5wt%、特别是小于1.1wt%、更特别是小于0.6wt%碱金属盐(9)和二(卤代邻苯二甲酰亚胺)(8)(特别是3,3'二(卤代邻苯二甲酰亚胺))的环状n=1加合物。在其中X是Cl的一种具体的实施方式中,基于聚醚酰亚胺的份数,聚醚酰亚胺包含小于1.5wt%、特别是小于1.1wt%、更特别是小于0.6wt%碱金属盐(9)和二(氯代邻苯二甲酰亚胺)(8)的环状n=1加合物。

[0193] 聚醚酰亚胺的重均分子量(Mw)可以为5,000至100,000克每摩尔(g/摩尔),通过凝胶渗透色谱(GPC)测得。在一些实施方式中,Mw可以为10,000至80,000。本申请使用的分子量是指聚苯乙烯标样重均的分子量(Mw)。

[0194] 聚醚酰亚胺的特性粘度可以大于或等于0.2分升每克(dl/g),在间甲酚在在25℃测得。在该范围内,特性粘度可以为0.35至1.0dl/g,在间甲酚中在25℃测定。

[0195] 聚醚酰亚胺的玻璃化转变温度可以大于180℃,特别为200℃至315℃,使用差示扫描量热法(DSC)根据ASTM试验D3418测得。在一种实施方式中,聚醚酰亚胺的玻璃化转变温度为220至240℃。

[0196] 聚醚酰亚胺的熔体指数可以为0.1至10克每分钟(g/min),通过美国材料与试验协会标准(American Society for Testing Materials)(ASTM)DI238在320至370℃、更特别在337℃使用6.1千克(kg)重量测得。

[0197] 组合物可以进一步任选地包含增强填料,例如平坦的片状填料和/或纤维填料。通常,平坦的片状填料的长度和宽度比其厚度大,并且是其厚度的至少十倍,其中所述厚度为1至1000微米( $\mu\text{m}$ )。示例性的该类型的增强填料包括玻璃片,云母,薄片碳化硅,二硼化铝,铝薄片,和钢薄片;硅灰石,包括表面处理的硅灰石;碳酸钙,包括白垩、石灰石、大理石,合成沉淀的碳酸钙,通常的形式为磨细颗粒;滑石,包括纤维状、模块状(modular)、针状、薄片状滑石;高岭土,包括硬高岭土、软高岭土、煅烧高岭土、包括本领域已知的各种涂层以促进与聚合物基质树脂的相容性的高岭土;云母;和长石。

[0198] 示例性的增强填料也包括纤维填料,例如短无机纤维,天然矿物纤维填料,单晶纤维,玻璃纤维,陶瓷纤维,和有机增强纤维填料。短无机纤维包括,硼硅酸盐玻璃,碳纤维,以及源自包含至少一种以下物质的共混物的那些:硅酸铝,氧化铝,氧化镁,和硫酸钙半水合物。单晶纤维或“晶须”包括碳化硅、氧化铝、碳化硼、铁、镍或铜单晶纤维。也可以使用玻璃纤维包括如E、ECR、S和NE玻璃和石英等玻璃纤维。

[0199] 这样的增强填料可以以单丝或复丝纤维形式来提供,且可以单独地或者与其它类型纤维通过以下例举的方法组合地使用:共编织或芯/皮、并列(side-by-side)、橙型或矩阵和原纤维结构,或纤维制造技术领域的技术人员已知的其他方法。典型的共编织结构包括,玻璃纤维-碳纤维、碳纤维-芳族聚醚酰亚胺(芳族聚酰胺)纤维、和芳族聚醚酰亚胺纤维-玻璃纤维。纤维填料可以提供为以下形式,例如,粗纱,织造纤维增强材料,例如0-90度织物,非织造纤维增强材料例如连续原丝片(continuous strand mat)、短切原丝片(chopped strand mat)、绢纱(tissue)、纸和毡,和三维增强材料,网孔(perform)和编织物。

[0200] 增强纤维的直径可以为5至25微米,特别为9至15微米。在制备模塑组合物中,可以便利地使用增强纤维,例如形式为长3毫米至15毫米的短切线料的玻璃纤维。另一方面,在由组合物模塑形成的制品中,由于在混配过程中会发生相当多的破碎,因此典型地会遇到较短长度。可以使用刚性纤维填料与平坦的片状填料的组合,例如从而减少模塑制品的翘曲。

[0201] 在一些应用中,可以期望地使用化学偶联剂处理填料的表面,从而改善与组合物中热塑性树脂的粘合性。有用的偶联剂的实例是烷氧基硅烷和烷氧基锆酸盐(酯)。氨基、环氧、酰胺、或硫官能的烷氧基硅烷是特别有用的。具有高热稳定性的纤维涂料优选地用于防止涂料分解,其可导致在使组合物形成模塑部件所需的高熔体温度加工的过程中发泡或产生气体。

[0202] 用于聚醚酰亚胺组合物的增强填料的量可以广泛变化,并且该量可有效提供所需的物理性质和阻燃性。在一些情况下,增强填料的存在量为大于10至60wt%,更特别为15至

40wt%，甚至更特别为20至35wt%，各自基于组合物的总重量。

[0203] 聚醚酰亚胺组合物可以任选地进一步包含一种或多种其它类型的颗粒状填料。示例性的颗粒状填料包括二氧化硅粉末，例如蒸气沉积二氧化硅和结晶二氧化硅；硼-氮化物粉末和硼-硅酸盐粉末；氧化铝和氧化镁(或镁氧)；硅酸盐球；烟尘；空心微球；硅铝酸盐(armospheres)；天然硅砂；石英；石英岩；珍珠岩；硅藻石；硅藻土；合成二氧化硅；及其组合。所有以上的填料可以用硅烷进行表面处理来改进与聚合物基质树脂的粘合力 and 分散性。当存在时，另外的颗粒状填料在聚醚酰亚胺组合物中的量可以广泛变化，并且该量可有效提供所需的物理性质和阻燃性。在一些情况下，颗粒状填料的存在量为1至80wt%，特别为5至30wt%，更特别为5至20wt%，各自基于组合物的总重量。

[0204] 聚醚酰亚胺组合物可以包括通常添加到该类型聚合物组合物中的各种添加剂，条件是选择任何添加剂以致于不会显著地不利影响组合物的所需性质。示例性的添加剂包括催化剂(例如，以促进抗冲改性剂和聚酯之间的反应)，抗氧化剂，热稳定剂，光稳定剂，紫外光(UV)吸收添加剂，淬灭剂，增塑剂，润滑剂，脱模剂，防静电剂，视觉效果添加剂例如染料、颜料，和光效果添加剂，阻燃剂，防滴剂，和辐射稳定剂。可以使用添加剂的组合。前述添加剂(除了任何填料)的存在量通常为0.005至20wt%，特别是0.01至10wt%，基于所述组合物的总重量。

[0205] 适宜的抗氧化剂可以是诸如亚磷酸酯、亚膦酸酯和受阻酚或其混合物等化合物。含磷的稳定剂是有用的添加剂，其包括亚磷酸三芳基酯和膦酸芳基酯。二官能含磷化合物也可以是未接种的。优选的稳定剂的分子量可以大于或等于300。一些示例性化合物是作为IRGAPHOS168商购自Ciba Chemical Co.的三-二叔丁基苯基亚磷酸酯和作为DOVERPHOS S-9228商购自Dover Chemical Co.的二(2,4-二叔基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

[0206] 亚磷酸酯和亚膦酸酯的实例包括：亚磷酸三苯基酯，亚磷酸二苯基烷基酯，亚磷酸苯基二烷基酯，亚磷酸三(壬基苯基)酯，亚磷酸三月桂基酯，亚磷酸三(十八烷基)酯，二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯，亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯，二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯，二(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯，二(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯，二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯，二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯，二(2,4,6-三(叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯，三硬脂基山梨糖醇三亚磷酸酯，四(2,4-二-叔丁基苯基)4,4'-联苯撑二亚膦酸酯，亚磷酸二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯，二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯，2,2',2''-次氨基[三乙基三(3,3',5,5'-四-叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯]，2-乙基己基(3,3',5,5'-四-叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯和5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三-叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷(dioxaphosphirane)。

[0207] 可以使用包括多于一种有机磷化合物的组合。当以组合形式使用时，有机磷化合物可以具有相同类型或不同类型。例如，组合可以包括两种亚磷酸酯，或者组合可以包括一种亚磷酸酯和一种亚膦酸酯。在一些实施方式中，使用分子量大于或等于300的含磷的稳定剂。含磷的稳定剂例如亚磷酸芳基酯在组合物中的存在量可以为0.005至3wt%，特别为0.01至1.0wt%，基于组合物的总重量。

[0208] 受阻酚也可以用作抗氧化剂，例如烷基化的一元酚，和烷基化的双酚或多元酚。示例性的烷基化的一元酚包括2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚；2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚；2,6-

二-叔丁基-4-乙基苯酚;2,6-二-叔丁基-4-正丁基苯酚;2,6-二-叔丁基-4-异丁基苯酚;2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚;2-( $\alpha$ -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚;2,6-二(十八烷基)-4-甲基苯酚;2,4,6-三环己基苯酚;2,6-二-叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚;在侧链为线性或支化的壬基苯酚,例如,2,6-二-壬基-4-甲基苯酚;2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)苯酚;2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)苯酚;2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)苯酚及其混合物。示例性的烷叉双酚包括2,2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-乙基苯酚),2,2'-亚甲基二[4-甲基-6-( $\alpha$ -甲基环己基)-苯酚],2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-环己基苯酚),2,2'-亚甲基二(6-壬基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基二(4,6-二-叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基二(4,6-二-叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基二(6-叔丁基-4-异丁基苯酚),2,2'-亚甲基二[6-( $\alpha$ -甲基苄基)-4-壬基苯酚],2,2'-亚甲基二[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基)-4-壬基苯酚],4,4'-亚甲基二-(2,6-二-叔丁基苯酚),4,4'-亚甲基二(6-叔丁基-2-甲基苯酚),1,1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,2,6-二(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚,1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,1,1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基-苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷,乙二醇二[3,3-二(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)丁酸酯],二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯,二[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯,1,1-二-(3,5-二甲基-2-羟基苄基)丁烷,2,2-二-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙烷,2,2-二-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷,1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷及其混合物。

[0209] 受阻酚化合物的分子量可以大于或等于300g/摩尔。高分子量可以有助于在高加工温度例如大于或等于300°C保留聚合物熔体中的受阻酚部分。受阻酚稳定剂在组合物中的存在量通常为0.005至2wt%,特别为0.01至1.0wt%,基于组合物的总重量。

[0210] 脱模剂的实例包括脂族羧酸和芳族羧酸两者以及它们的烷基酯,例如,硬脂酸,山萘酸,季戊四醇四硬脂酸酯,甘油三硬脂酸酯,和乙二醇二硬脂酸酯。聚烯烃也可以用作脱模剂,例如高密度聚乙烯,线性低密度聚乙烯,低密度聚乙烯和类似的聚烯烃均聚物和共聚物。脱模剂在组合物中的存在量通常为0.05至10wt%,基于组合物的总重量,特别为0.1至5wt%。优选的脱模剂具有高分子量,通常大于300,从而防止在熔体加工过程中从熔融的聚合物中损失脱模剂。

[0211] 特别地,可以添加任选的聚烯烃以改善组合物的耐化学性特征和脱模特征。均聚物例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯可以单独使用或组合使用。聚乙烯可以作为高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)或支化聚乙烯添加。聚烯烃也可以按与含碳酸基团的化合物(例如为马来酸或柠檬酸或它们的酐)、包含丙烯酸基团的酸化合物(例如丙烯酸酯)等、以及包括至少一种前述物质的组合的共聚形式使用。当存在时,聚烯烃、特别是HDPET的用量为大于0至10wt%,特别为0.1至8wt%,更特别为0.5至5wt%,全部基于组合物的总重量。

[0212] 在一些实施方式中,组合物可以进一步包括至少一种另外的聚合物。这种另外的聚合物的实例包括且不限于PPSU(聚亚苯基砜),聚醚酰亚胺,PSU(聚砜),PPET(聚苯醚),PFA(全氟烷氧基烷烃),MFA(TFE四氟乙烯和PFVE全氟化乙烯基醚的共聚物),FEP(氟化的乙烯丙烯聚合物),PPS(聚(苯硫醚)),PTFE(聚四氟乙烯),PA(聚酰胺),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,以及其共

混物和共聚物。当存在时,聚合物的用量为大于0至20wt%,特别为0.1至15wt%,更特别为0.5至10wt%,全部基于组合物的总重量。在一种实施方式中,没有除本申请所述的聚醚酰亚胺之外的聚合物存在于组合物中。

[0213] 着色剂例如颜料和/或染料添加剂也可以任选地存在。有用的颜料可以包括例如无机颜料,例如金属氧化物和混合的金属氧化物如氧化锌、二氧化钛、氧化铁等;硫化物,如硫化锌等;铝酸盐;硫代硅酸硫酸钠、铬酸盐等;炭黑;铁酸锌;群青蓝;有机颜料,如偶氮、重氮、喹吡啶酮、茈、萘四羧酸、黄烷土酮、异吲哚啉酮、四氯异吲哚啉酮、葱醌、葱嵌葱二醌、二噁嗪、酞菁、和偶氮色淀;颜料红101、颜料红122、颜料红149、颜料红177、颜料红179、颜料红202、颜料紫29、颜料蓝15、颜料蓝60、颜料绿7、颜料黄119、颜料黄147、颜料黄150、和颜料棕24;或包含至少一种前述颜料的组合。颜料的用量通常为0至10wt%,特别为0至5wt%,基于组合物的总重量。在一些情况下,当需要改善的冲击性质时,颜料例如二氧化钛的平均粒度为小于5 $\mu\text{m}$ 。

[0214] 组合物也可以任选地包括含氟聚合物,其量可有效为树脂组合物提供防滴性质或其它有益的性质。在一种情况下,含氟聚合物的存在量为组合物的0.01至5.0wt%。适宜的含氟聚合物的实例及其制备方法陈述于,例如,美国专利3,671,487,3,723,373,和3,383,092。适宜的含氟聚合物包括包含源自一种或多种氟化 $\alpha$ -烯烃单体的结构单元的均聚物和共聚物,所述单体例如为, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ , $\text{CHF}=\text{CF}_2$ , $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 和氟代丙烯,例如, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ , $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ , $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ , $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ , $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ , $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 。

[0215] 也可以使用包含源自两种或更多种氟化的 $\alpha$ -烯烃单体的结构单元的共聚物,例如聚(四氟乙烯-六氟乙烯),以及包含源自一种或多种氟化的单体和一种或多种非氟化的单烯键式不饱和单体(其可与氟化单体共聚)的结构单元的共聚物,例如聚(四氟乙烯-乙烯-丙烯)共聚物。适宜的非氟化的单烯键式不饱和单体包括,例如, $\alpha$ -烯烃单体如乙烯、丙烯、丁烯,丙烯酸酯单体如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等,其中聚(四氟乙烯)均聚物(PTFE)是优选的。

[0216] 含氟聚合物可以按一定方式与聚合物例如芳族聚碳酸酯或聚醚酰亚胺树脂预共混。例如,可以将含氟聚合物和聚碳酸酯树脂的含水分散体蒸气沉淀以形成含氟聚合物浓缩物,从而在热塑性树脂组合物中用作抑制滴落添加剂,如公开于,美国专利5,521,230。可替换地,含氟聚合物可以是包封的。

[0217] 在一些情况下,期望聚醚酰亚胺组合物基本上不含溴和氯。“基本上不含”溴和氯表示组合物含有小于3wt%的溴和氯,在其它实施方式中包含小于1wt%溴和氯,基于组合物的重量。在其它实施方式中,组合物是无卤素的。“无卤素”定义为卤素含量(氟、溴、氯和碘的总量)小于或等于1000重量份卤素每一百万重量份整个组合物(ppm)。卤素的量可以通过常规化学分析例如原子吸收确定。

[0218] 聚醚酰亚胺组合物可以通过在用于形成均匀共混物的条件下将各组分共混而制备。这样的条件通常包括在单螺杆或双螺杆挤出机、混合槽、或可以施加剪切于组分的类似混合装置中熔体混合。双螺杆挤出机通常是优选的,因为它们与单螺杆挤出机相比具有较强烈的混合能力和自擦拭能力。通常有利的是,通过挤出机中的至少一个排气口施加真空于共混物,从而除去组合物中的挥发性杂质。通常有利的是,在熔融之前干燥聚醚酰亚胺聚合物。熔体加工通常在290至370 $^{\circ}\text{C}$ 进行,从而避免过多的聚合物降解,同时又仍容许足够的

熔融,从而得到不含任何未混合(unbelted)组分的均匀的聚合物混合物。聚合物共混物也可以使用40至100微米烛形过滤器或网式过滤器熔体过滤,从而除去不期望的黑斑或其它异类污染物。

[0219] 在示例性的方法中,将各种组分放进挤出混配机中,制得连续线料,将其冷却然后切成粒料。在另一过程中,通过干燥共混混合各组分,然后在研磨机上熔融并将其粉碎,或者挤出并短切。也可以将组合物 and 任何任选组分混合并通过例如注塑或转移模塑技术直接模塑。优选地,所有组分含尽可能少的水。而且,进行混配以确保在机器中的停留时间短;仔细控制温度;利用摩擦热;获得各组分之间的均匀共混物。

[0220] 组合物然后可以在常规用于热塑性组合物的任何设备中使用在320°C至420°C的常规机筒温度和100°C至170°C的常规模具温度模塑,所述设备例如为Newbury或van Dorn类型注塑机器。

[0221] 聚醚酰亚胺组合物的物理性质可以变化,以实现所需的性能性质。在一些实施方式中,当在蒸气下和在压力下将聚醚酰亚胺组合物暴露于温度110°C达10天时,该组合物的熔体流动速率增加,比在0天蒸气和压力暴露的组合物的熔体流动速率大小于100%,任选地其中组合物基于其重量含有小于100ppm芳基次磷酸钠盐。熔体流动性质可以根据ASTM D1238在337°C使用6.7Kg测量。

[0222] 在另一种实施方式中,在暴露于110°C蒸气达20天之后,聚醚酰亚胺组合物保留在组合物屈服时初始拉伸强度的至少60%,任选地其中组合物按照重量包含小于100ppm的芳基次磷酸钠盐,基于组合物的重量。组合物在屈服时的初始拉伸强度可以为0至120MPa。

[0223] 可以改变组合物的物理性质以实现所需的性能性质。在一些实施方式中,聚醚酰亚胺组合物的熔体粘度为50至20,000帕-秒,100至15,000帕-秒,或更特别为50至10,000帕-秒,在380°C通过ASTM方法D3835使用毛细管流变仪以100至10,0001/sec的剪切速率测得。

[0224] 在另一种实施方式中,聚醚酰亚胺组合物的热变形温度(HDT)可以大于或等于190°C,特别为200°C至230°C,根据ASTM D648在3.2mm试条上在0.46MPa(66psi)测得。

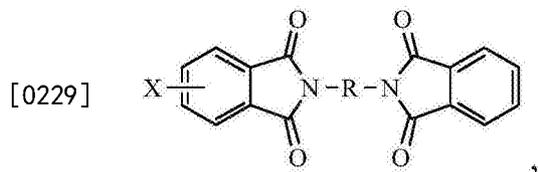
[0225] 组合物的拉伸强度可以大于或等于100MPa,特别为100至120MPa,根据ASTM D648测得。

[0226] 聚醚酰亚胺组合物在337°C的熔体流动速率(MFR)可以大于10克/10分钟,根据ASTM D1238在295°C使用6.7Kg重量测得。

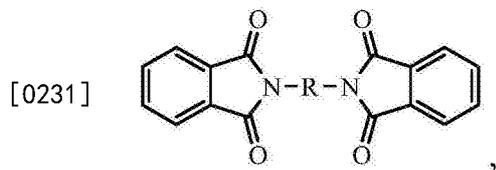
[0227] 在具体的实施方式中,其中二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含至少15wt%的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺),大于17wt%至小于85wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺),和大于0至小于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺);由该组合物制备的聚醚酰亚胺的热变形温度可以为至少218°C,根据ASTM648在模塑样品上测定;热变形温度比使用包含大于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10°C,各自根据ASTM648在0.455兆帕应力和在3.2毫米厚度在模塑样品上测定;刚度可以比使用包含大于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%,各自通过动态力学分析在30°C至210°C在模塑样品上测定;以及高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率比使用包含大于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰

亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%，各自通过平行板流变测定法测定。在进一步的实施方式中，卤素基团各自为氯基团。

[0228] 此外，当二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于47wt%至小于85wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)时，基于聚醚酰亚胺的份数，聚醚酰亚胺包含各自小于100ppm的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、和4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)，小于100ppm下式的单卤代(二邻苯二甲酰亚胺)

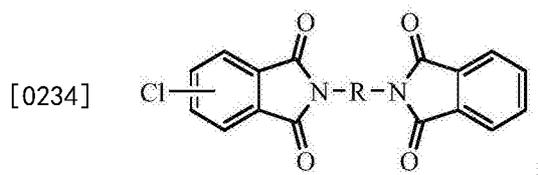


[0230] 小于100ppm下式的未取代的二邻苯二甲酰亚胺



[0232] 以及总共小于200ppm的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)，和单卤代(二邻苯二甲酰亚胺)。在进一步的实施方式中，卤素基团各自为氯基团。再在进一步的实施方式中，当X为卤素、更特别为氯时，聚醚酰亚胺包含小于2000ppm卤素(特别是氯)离子；和小于1.5wt%二羟基芳族化合物和二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的环状加合物。

[0233] 在具体的实施方式中，其中所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含至少15wt%的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)，大于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)，和大于0至小于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)，基于聚醚酰亚胺的份数，聚醚酰亚胺包括各自小于100ppm的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、和4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)，小于100ppm下式的卤代(二邻苯二甲酰亚胺)



[0235] 小于100ppm下式的二邻苯二甲酰亚胺



[0237] 小于2000ppm的卤素离子；和小于4.7wt%、或小于4wt%二羟基芳族化合物和二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的环状加合物。在进一步的实施方式中，卤素基团各自为氯基团。

[0238] 也公开了包括上述聚醚酰亚胺组合物的制品。制品可以是片材，膜，多层片材，多层膜，模塑部件，挤出型材，涂布部件，或纤维。同样，制品可以是厚度为0.1至100mm、特别为1至10mm、更特别为1至5mm的模塑部件。

[0239] 聚醚酰亚胺组合物可以通过多种方法形成为制品,例如,成型,挤出(包括型材挤出),热成型,或模塑,包括注塑,压塑,气辅模塑,结构泡沫模塑,和吹塑。在一种实施方式中,形成制品的方法包括将所述组合物成型、挤出、吹塑、或注塑以形成制品。聚醚酰亚胺组合物也可以使用热塑性法形成为制品,所述热塑性法例如为膜和片材挤出,例如熔体流延,吹制膜挤出和压延。共挤出和层压法可以用于形成多层复合膜或片材。

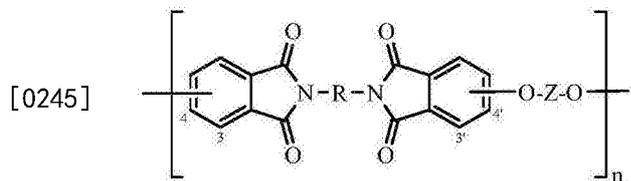
[0240] 应用的实例包括:食品,医药,照明,透镜,窥镜,窗,外壳,安全防护物等。高熔体流动性使得可将组合物模塑成具有复杂形状和/或薄断面和长的流动长度的复杂部件。其它制品的实例包括但不限于,炊具,医学设备,碟子,盘子,把手,头盔,动物笼,电连接件,电力设备的外壳,发动机部件,汽车发动机部件,照明插座和反射器,电动机部件,配电设备,通信设备,计算机等,包括在掀亚连接器中模塑的装置。也可以将聚醚酰亚胺组合物制成膜和片材以及层压体系的组成。其它制品包括,例如,纤维,片材,膜,多层片材,多层膜,模塑部件,挤出型材,涂布的部件和泡沫体:窗,行李架,护墙板,椅子部件,照明板,散射体,遮光物,隔离物,透镜,天窗,照明装置,反射器,管道系统,缆线槽(cable trays),导管,管子,缆线扎结(cable ties),线材涂层,电连接件,空气处理设备,通风设备,天窗,绝缘件,箱(bins),储存容器,门,合叶,把手,水槽,镜子外壳,镜子,盥洗室座位,衣架,衣服吊钩,棚架,梯子,扶手,台阶,推车,碟子,炊具,食品设备,通信设备和仪表板。

[0241] 组合物特别用于制品,例如反射器如汽车反射镜,光学透镜,纤维光学连接器,和粘合剂。

[0242] 当组合物用作粘合剂时,制品包括:具有第一表面的第一基材,具有第二表面的第二基材,和位于第一表面和第二表面之间的包含聚醚酰亚胺的粘合剂组合物的层。例如,粘合剂可以用于粘附两个聚合物基材,两个金属基材,或金属基材和聚合物基材。对于基材中金属或聚合物的类型没有特别限制。在一种实施方式中,粘合剂特别用于下述制品,该制品具有金属基材和含氟聚合物基材(例如聚四氟乙烯(PTFE)基材),以及置于金属基材表面和含氟聚合物基材表面之间的包含聚(醚酰亚胺)的粘合剂组合物。在具体的实施方式中,制品包括(i)具有第一表面的聚四氟乙烯基材,(ii)具有第二表面的金属基材,和(iii)位于所述聚四氟乙烯基材和所述金属基材之间的权利要求1的聚合物组合物。包含聚合物组合物的粘合剂层可以与被粘物的表面直接接触,或者可以存在另外的层例如打底层。

[0243] 本申请特别包括以下实施方式。

[0244] 实施方式1是聚合物组合物,其包含具有下式的聚醚酰亚胺



[0246] 其中

[0247] n大于1,

[0248] R各自相同或不同,并且选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至10个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物

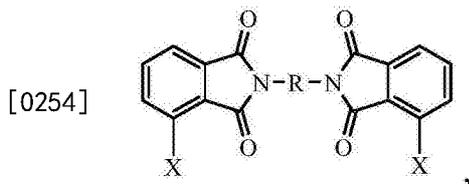


[0250] 其中 $Q^1$ 选自 $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ , 和 $-C_yH_{2y}-$ , 其中 $y$ 为1至5,

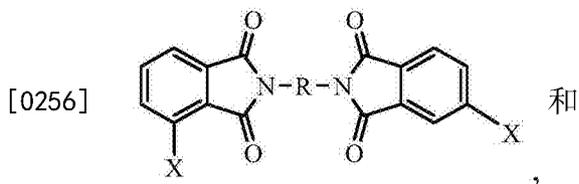
[0251]  $Z$ 各自相同或不同, 并且为任选取代有1至6个 $C_{1-18}$ 烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族 $C_{6-24}$ 单环或多环部分, 和

[0252]  $-O-Z-O-$ 基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位, 3,4'位, 4,3'位, 和4,4'位,  $-O-Z-O-$ 基团的二价键由二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备, 所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

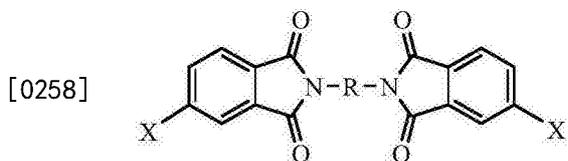
[0253] 至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0255] 大于17wt%至小于85wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0257] 大于0至小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0259] 其中 $X$ 各自独立地为氟、氯、溴、或碘,  $R$ 如上定义。

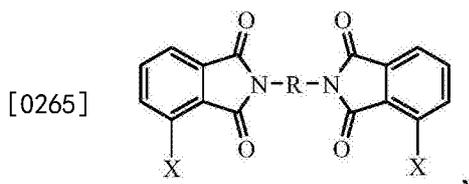
[0260] 实施方式2是制备实施方式1的聚醚酰亚胺组合物的方法, 所述方法包括在催化活性量的相转移催化剂的存在下, 使下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐与二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应,

[0261]  $MO-Z-OM$

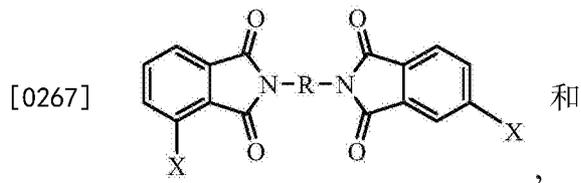
[0262] 其中 $M$ 是碱金属,  $Z$ 是任选取代有1至6个 $C_{1-8}$ 烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族 $C_{6-24}$ 单环或多环部分,

[0263] 所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

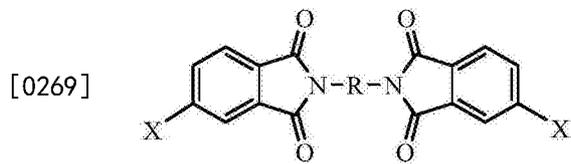
[0264] 至少15wt%下式3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0266] 大于17wt%至小于85wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)

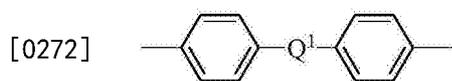


[0268] 大于0至小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0270] 其中

[0271] R各自选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至10个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物

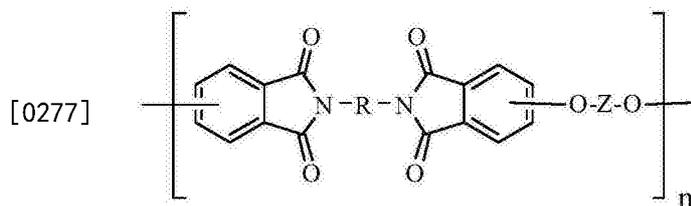


[0273] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为1至5, 以及

[0274] X各自独立地为氟、氯、溴、或碘, 以及

[0275] 进一步其中

[0276] 所述聚醚酰亚胺具有下式



[0278] 其中n大于1, R各自相同或不同, Z各自相同或不同, 并且如上定义, -O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位, 3,4'位, 4,3'位, 和4,4'位。

[0279] 实施方式3是实施方式2的方法, 其中第一部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐与所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应形成具有第一分子量的第一聚醚酰亚胺; 将第二部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐添加到第一聚醚酰亚胺中形成具有高于第一分子量的第二分子量的第二聚醚酰亚胺。

[0280] 实施方式4是包括实施方式1-2中任何一项或多项的组合物的制品。

[0281] 实施方式5是实施方式4的制品, 其选自片材, 膜, 多层片材, 多层膜, 模塑部件, 挤出型材, 涂布部件, 和纤维。

[0282] 实施方式6是实施方式4-5中任何一项或多项的制品, 其中所述制品是厚度为1至5毫米的模塑部件。

[0283] 实施方式7是实施方式4-6中任何一项或多项的制品, 其选自反射器, 光学透镜, 纤维光学连接器, 和粘合剂。

[0284] 实施方式8是实施方式4-7中任何一项或多项的制品, 所述制品包括(i)具有第一表面的聚四氟乙烯基材, (ii)具有第二表面的金属基材, 和(iii)位于所述聚四氟乙烯基材

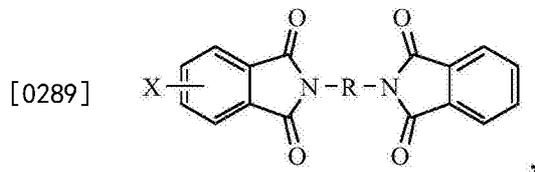
和所述金属基材之间的聚合物组合物。

[0285] 实施方式9是形成实施方式4-8中任何一项或多项的制品的方法,包括将所述组合物成型、挤出、吹塑、或模塑以形成制品。

[0286] 实施方式10是实施方式1-9中任何一项或多项的组合物,其中所述聚醚酰亚胺具有以下性能:所述聚醚酰亚胺的热变形温度为至少218°C,根据ASTM648在模塑样品上测定;热变形温度比使用包含大于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10°C,各自根据ASTM648在0.455兆帕应力和在3.2毫米厚度在模塑样品上测定;刚度比使用包含大于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%,各自通过动态力学分析在30°C至210°C在模塑样品上测定;和高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率比使用包含大于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%,各自通过平行板流变测定法测定。

[0287] 实施方式11是实施方式1-10中任何一项或多项的组合物,其中所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于47wt%至小于85wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)。

[0288] 实施方式12是实施方式11的组合物,其中所述聚醚酰亚胺包含以下组分,基于所述聚醚酰亚胺的份数:各自小于100ppm的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、和4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺);小于100ppm的下式的卤代(二邻苯二甲酰亚胺)



[0290] 小于100ppm的下式的二邻苯二甲酰亚胺



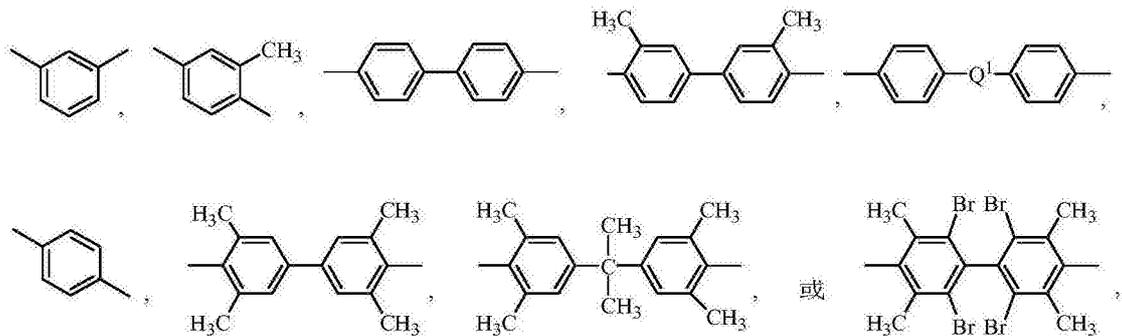
[0292] 总共小于200ppm的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、和卤代(二邻苯二甲酰亚胺)。

[0293] 实施方式13是实施方式11-12中任何一项或多项的组合物,其中所述聚醚酰亚胺的热变形温度为至少218°C,根据ASTM648在模塑样品上测定;所述聚醚酰亚胺的热变形温度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10°C,各自根据ASTM648在0.455兆帕应力和在3.2毫米厚度在模塑样品上测定;所述聚醚酰亚胺的刚度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%,各自通过动态力学分析在30°C至210°C在模塑样品上测定至少10%;和所述聚醚酰亚胺的高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率比使用包含小于10wt%的

4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%，各自通过平行板流变测定法测定。

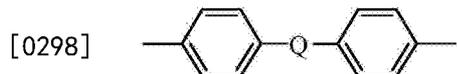
[0294] 实施方式14是实施方式1-13中任何一项或多项的组合物,其中所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含15至小于85wt%的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺),大于47至小于85wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺),和大于0至小于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺);以及其中R是下式的二价基团及其卤化衍生物

[0295]



[0296] 其中 $Q^1$ 选自-0-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是整数1至5; 以及

[0297] Z是下式的二价基团及其卤化衍生物



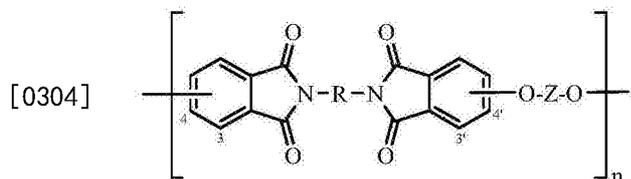
[0299] 其中Q是-0-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 或-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5。

[0300] 实施方式15是实施方式1-14中任何一项或多项的组合物,其中Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉,R是间亚苯基、对-亚苯基二芳基砜、或其组合。

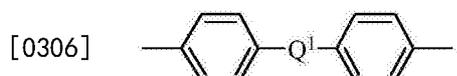
[0301] 实施方式16是实施方式1-15中任何一项或多项的组合物,其进一步包含选自以下的添加剂:抗冲改性剂,填料,增强剂,抗氧化剂,热稳定剂,光稳定剂,紫外线吸收剂,增塑剂,润滑剂,脱模剂,抗静电剂,着色剂,发泡剂,阻燃剂,防滴剂,和辐射稳定剂,及其组合。

[0302] 实施方式17是实施方式16的组合物,其中所述添加剂包括抗氧化剂,紫外线吸收剂和脱模剂。

[0303] 在实施方式18中,聚合物组合物包含下式的聚醚酰亚胺



[0305] 其中n大于1,R各自相同或不同,并且其中R选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至10个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物

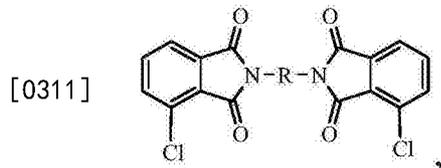


[0307] 其中 $Q^1$ 选自-0-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5,

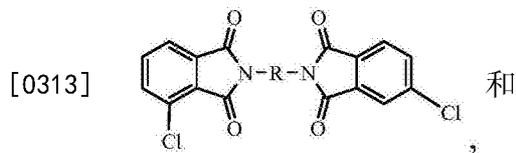
[0308] Z各自相同或不同,并且为任选取代有1至6个C<sub>1-8</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分,和

[0309] -O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位,-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键由二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备,所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

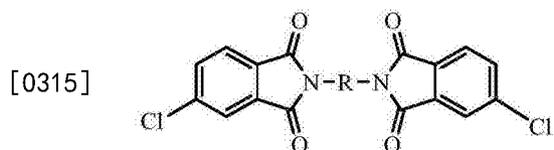
[0310] 至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0312] 大于17wt%至小于85wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0314] 大于0至小于27wt%下式的(4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)

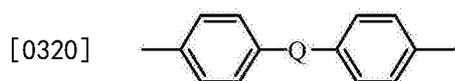


[0316] 其中R如上定义。

[0317] 在实施方式19中,制备实施方式18的聚酰亚胺组合物方法包括在催化活性量的相转移催化剂的存在下,使下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐与二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应,

[0318] MO-Z-OM

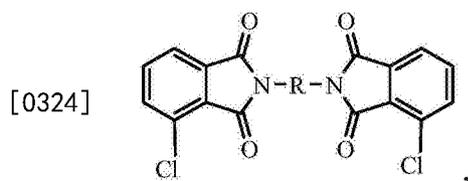
[0319] 其中M是碱金属,Z是下式的二价基团及其卤化衍生物



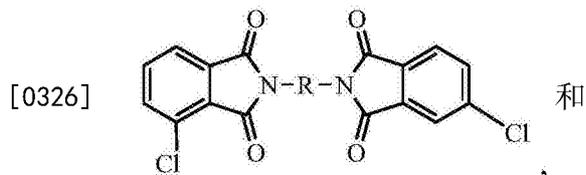
[0321] 其中Q选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5,

[0322] 所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含以下组分,基于二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量,

[0323] 至少15wt%下式的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)



[0325] 大于17wt%至小于85wt%下式的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)



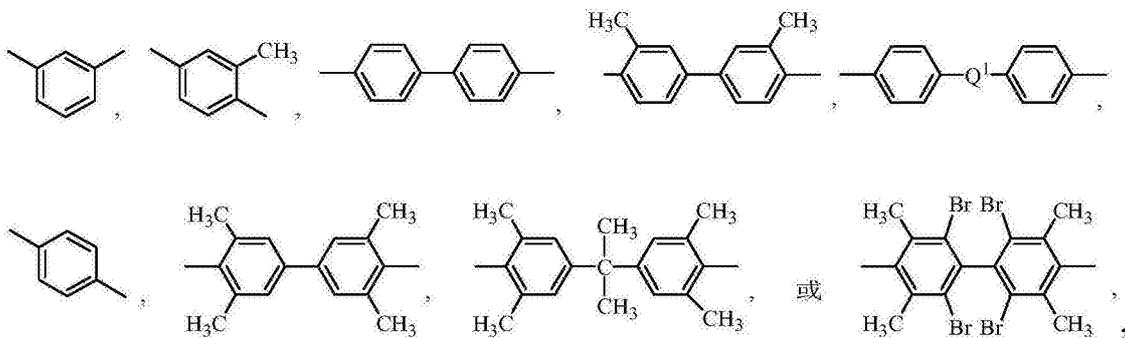
[0327] 大于0至小于27wt%下式的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)



[0329] 其中

[0330] R各自为下式的二价基团及其卤化衍生物

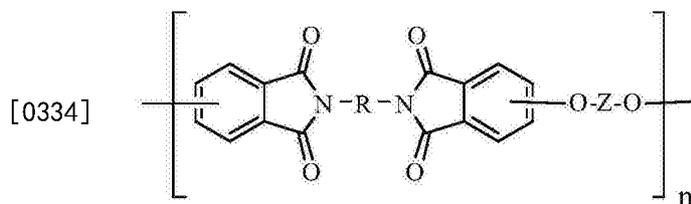
[0331]



以及

[0332]  $Q^1$ 选自 $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ ,  $-C_yH_{2y}-$ , 其中 $y$ 是1至5, 进一步其中

[0333] 所述聚醚酰亚胺具有下式



[0335] 其中 $n$ 大于1, R各自相同或不同, Z各自相同或不同, 并且如上定义,  $-O-Z-O-$ 基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位, 3,4'位, 4,3'位, 和4,4'位。

[0336] 实施方式20是实施方式21的方法, 其中第一部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐与所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应形成具有第一分子量的第一聚醚酰亚胺; 将第二部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐添加到第一聚醚酰亚胺中形成具有高于第一分子量的第二分子量的第二聚醚酰亚胺。

[0337] 实施方式21是包括实施方式18-20中任何一项或多项的组合物的制品。

[0338] 实施方式22是实施方式21的制品, 其选自片材, 膜, 多层片材, 多层膜, 模塑部件, 挤出型材, 涂布部件, 和纤维。

[0339] 实施方式23是实施方式21-22中任何一项或多项的制品, 其中所述制品是厚度为1至5毫米的模塑部件。

[0340] 实施方式24是实施方式21-23中任何一项或多项的制品, 其选自反射器, 光学透

镜,纤维光学连接器,和粘合剂。

[0341] 实施方式25是实施方式21-24中任何一项或多项的制品,所述制品包括(i)具有第一表面的聚四氟乙烯基材,(ii)具有第二表面的金属基材,和(iii)位于所述聚四氟乙烯基材和所述金属基材之间的聚合物组合物。

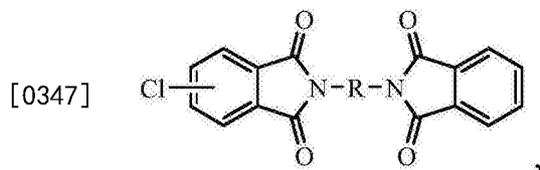
[0342] 实施方式26是形成实施方式21-25中任何一项或多项的制品的方法,包括将所述组合物成型、挤出、吹塑、或模塑以形成制品。

[0343] 实施方式27是实施方式18-26中任何一项或多项的组合物,其中所述聚醚酰亚胺的热变形温度为至少218°C,根据ASTM648在模塑样品上测定;所述聚醚酰亚胺的热变形温度比使用包含大于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10°C,各自根据ASTM648在0.455兆帕应力和在3.2毫米厚度在模塑样品上测定;所述聚醚酰亚胺的刚度比使用包含大于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度至少10%,各自通过动态力学分析在30°C至210°C在模塑样品上测定;和所述聚醚酰亚胺的高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率比使用包含大于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率至少30%,各自通过平行板流变测定法测定。

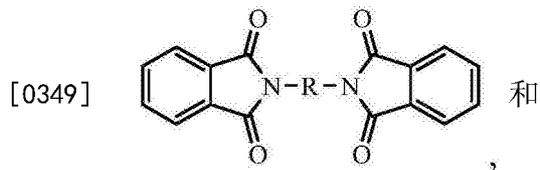
[0344] 实施方式28是实施方式18-27中任何一项或多项的组合物,其中所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于47wt%至小于85wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),所述聚醚酰亚胺基于所述聚醚酰亚胺的份数包含:

[0345] 各自小于100ppm的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、和4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺);

[0346] 小于100ppm下式的氯代(二邻苯二甲酰亚胺)



[0348] 小于100ppm下式的二邻苯二甲酰亚胺



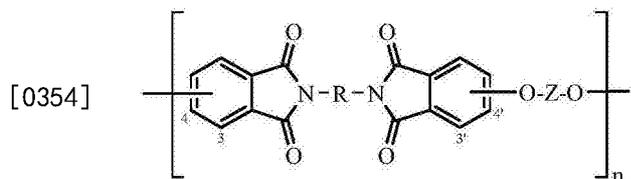
[0350] 总共小于200ppm的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、和氯代(二邻苯二甲酰亚胺)。

[0351] 实施方式29是实施方式28的组合物,其中所述聚醚酰亚胺的热变形温度为至少218°C,根据ASTM648在模塑样品上测定;所述聚醚酰亚胺的热变形温度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10°C,各自根据ASTM648在0.455兆帕应力和在3.2毫米厚度在模塑样品上测定;所述聚醚酰亚胺的刚度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(氯代

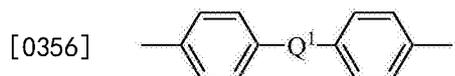
邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%，各自通过动态力学分析在30℃至210℃在模塑样品上测定；以及所述聚醚酰亚胺的高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于27wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%，各自通过平行板流变测定法测定。

[0352] 实施方式30是实施方式18-29中任何一项或多项的组合物，其中所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含15至小于85wt%的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)，47至小于85wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)，和大于0至小于27wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)，其中Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉，R是间亚苯基、对-亚苯基二芳基砜、或其组合。

[0353] 在实施方式31中，聚合物组合物包含具有下式的聚醚酰亚胺

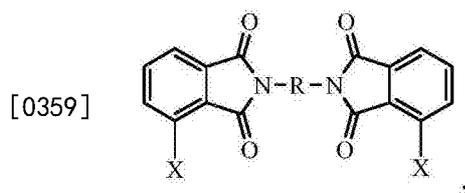


[0355] 其中n大于1，R各自相同或不同，并且选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团，其卤化衍生物，具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基，具有3至10个碳原子的环亚烷基基团，或下式的二价基团及其卤化衍生物

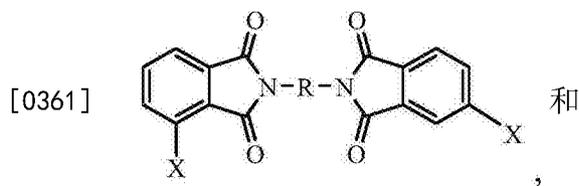


[0357] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-，-S-，-C(O)-，-SO<sub>2</sub>-，-SO-，和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-，其中y为1至5，Z各自相同或不同，并且为任选取代有1至6个C<sub>1-18</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分，以及-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位，3,4'位，4,3'位，和4,4'位，-O-Z-O-基团的二价键由包含以下组分的二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备，基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量：

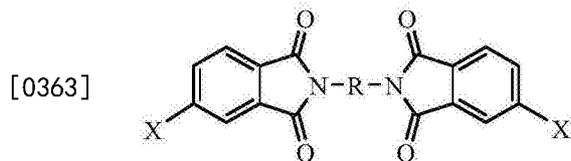
[0358] 至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0360] 大于10wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0362] 小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0364] 其中X各自独立地为氟、氯、溴、或碘,R如上定义。

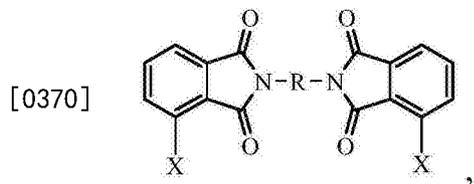
[0365] 在实施方式32中,制备实施方式31的聚醚酰亚胺组合物的方法包括在催化活性量的相转移催化剂的存在下,使下式的二羟基芳族化合物与二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应,

[0366] MO-Z-OM

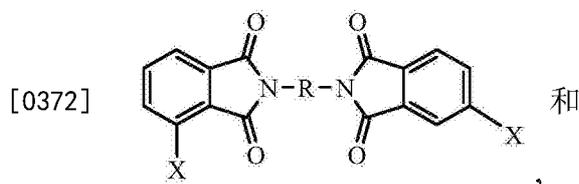
[0367] 其中M是碱金属,Z是任选取代有1至6个C<sub>1-8</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分,

[0368] 其中二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含以下组分,基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量,

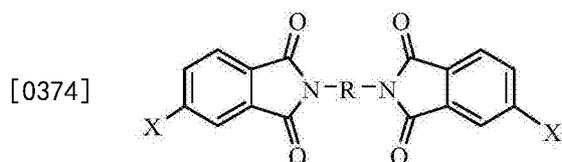
[0369] 至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0371] 大于10wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0373] 小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0375] 其中

[0376] R各自选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至20个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至20个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物

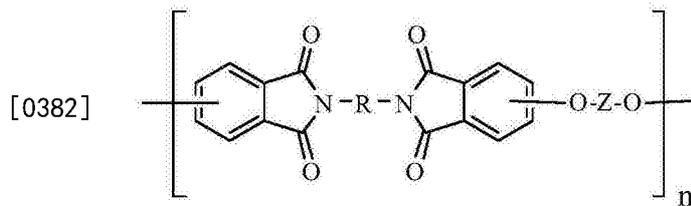


[0378] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为1至5,

[0379] X各自独立地为氟、氯、溴、或碘,以及

[0380] 进一步其中

[0381] 所述聚醚酰亚胺具有下式



[0383] 其中n大于1,R各自相同或不同,Z各自相同或不同,并且如上定义,-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位,X各自独立地为氟、氯、溴、或碘。

[0384] 实施方式33是实施方式32的方法,其中第一部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐与所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应形成具有第一分子量的第一聚醚酰亚胺;将第二部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐添加到第一聚醚酰亚胺中形成具有高于第一分子量的第二分子量的第二聚醚酰亚胺。

[0385] 实施方式34是包括实施方式31-33中任何一项或多项的组合物的制品。

[0386] 实施方式35是实施方式34的制品,其选自片材,膜,多层片材,多层膜,模塑部件,挤出型材,涂布部件,和纤维。

[0387] 实施方式36是实施方式34-35中任何一项或多项的制品,其中所述制品是厚度为1至5毫米的模塑部件。

[0388] 实施方式37是实施方式34-36中任何一项或多项的制品,其选自反射器,光学透镜,

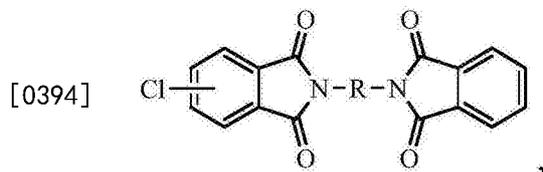
[0389] 实施方式38是实施方式34-37中任何一项或多项的制品,所述制品包括(i)具有第一表面的聚四氟乙烯基材,(ii)具有第二表面的金属基材,和(iii)位于所述聚四氟乙烯基材和所述金属基材之间的聚合物组合物。

[0390] 在实施方式39中,形成实施方式34-38中任何一项或多项的制品的方法包括将所述组合物成型、挤出、吹塑、或模塑以形成制品。

[0391] 实施方式40是实施方式31-39中任何一项或多项的组合物,其中所述聚醚酰亚胺基于所述聚醚酰亚胺的份数包含:

[0392] 各自小于100ppm的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)、和4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺),

[0393] 小于100ppm下式的卤代(二邻苯二甲酰亚胺)



[0395] 小于100ppm下式的二邻苯二甲酰亚胺



[0397] 小于2000ppm的卤素离子;和

[0398] 小于4.7wt%所述二羟基化合物和所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的环状加合物。

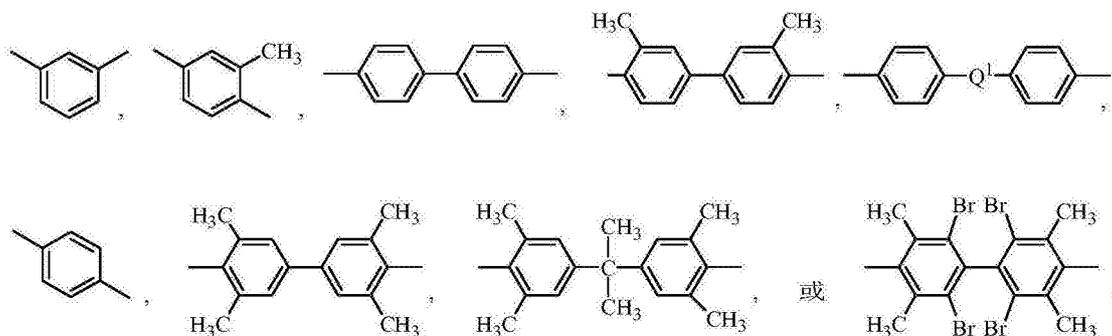
[0399] 实施方式41是实施方式31-40和实施方式51中任何一项或多项的组合物,其中所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于17wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和小于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),并且所述聚醚酰亚胺的热变形温度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10℃,各自根据ASTM648在0.455兆帕应力和在3.2毫米厚度在模塑样品上测定。

[0400] 实施方式42是实施方式31-41中任何一项或多项的组合物,其中所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于17wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),和小于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),并且所述聚醚酰亚胺的刚度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度至少10%,各自通过动态力学分析在30℃至210℃在模塑样品上测定。

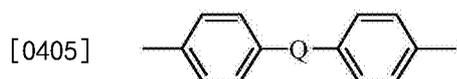
[0401] 实施方式43是实施方式31-42中任何一项或多项的组合物,其中所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于17wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),和小于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),并且所述聚醚酰亚胺的高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率比使用包含小于10wt%的一种或两种4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%,各自通过平行板流变测定法测定。

[0402] 实施方式44是实施方式31-43中任何一项或多项的组合物,其中R是下式的二价基团及其卤化衍生物

[0403]



[0404] 其中Q选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5;以及Z是下式的二价基团及其卤化衍生物



[0406] 其中Q是-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 或-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5。

[0407] 实施方式45是实施方式31-44中任何一项或多项的组合物,其中Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉,R是间亚苯基、对-亚苯基二芳基砜、或其组合。

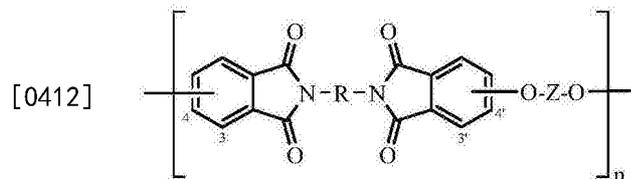
[0408] 实施方式46是实施方式31-45中任何一项或多项的组合物,其中所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含15至小于53wt%的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺),47至小于85wt%的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)和大于0至小于27wt%的4,4'-二(卤代邻苯二甲

酰亚胺)。

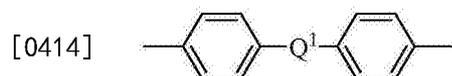
[0409] 实施方式47是实施方式31-46中任何一项或多项的组合物,其进一步包含选自以下的添加剂:抗冲改性剂,填料,增强剂,抗氧化剂,热稳定剂,光稳定剂,紫外线吸收剂,增塑剂,润滑剂,脱模剂,抗静电剂,着色剂,发泡剂,阻燃剂,防滴剂,和辐射稳定剂,及其组合。

[0410] 实施方式48是实施方式31-47中任何一项或多项的组合物,其中所述添加剂是抗氧化剂,紫外线吸收剂,和脱模剂。

[0411] 在实施方式49中,聚合物组合物包含下式的聚酰亚胺



[0413] 其中n大于1,R各自相同或不同,并且选自具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至10个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物

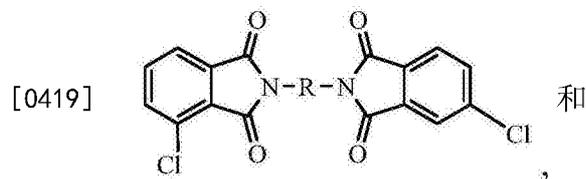


[0415] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5,Z各自相同或不同,并且为任选取代有1至6个C<sub>1-18</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分,-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位,以及-O-Z-O-基团的二价键由二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备,所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物基于所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量包含:

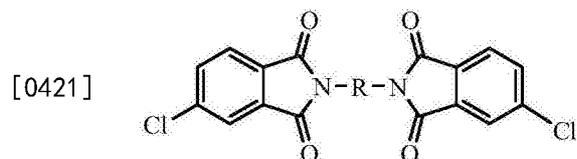
[0416] 至少15wt%下式的3,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0418] 大于10wt%下式的4,3'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



[0420] 小于27wt%下式的4,4'-二(卤代邻苯二甲酰亚胺)



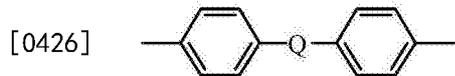
[0422] 其中X各自独立地为氟、氯、溴、或碘,R如上定义。

[0423] 在实施方式50中,实施方式51的制备聚酰亚胺组合物的方法,所述方法包括在

催化活性量的相转移催化剂的存在下,使下式的二羟基芳族化合物的碱金属盐与二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应,

[0424] MO-Z-OM

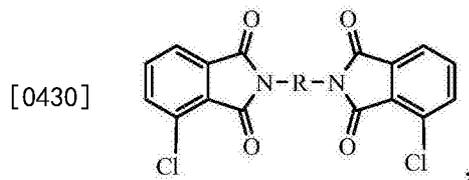
[0425] 其中M是碱金属,Z是下式的二价基团及其卤化衍生物



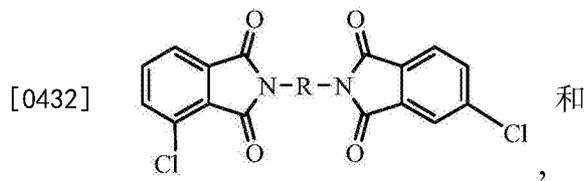
[0427] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5,

[0428] 所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含以下组分,基于二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物的重量,

[0429] 至少15wt%下式的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)



[0431] 大于10wt%下式的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)

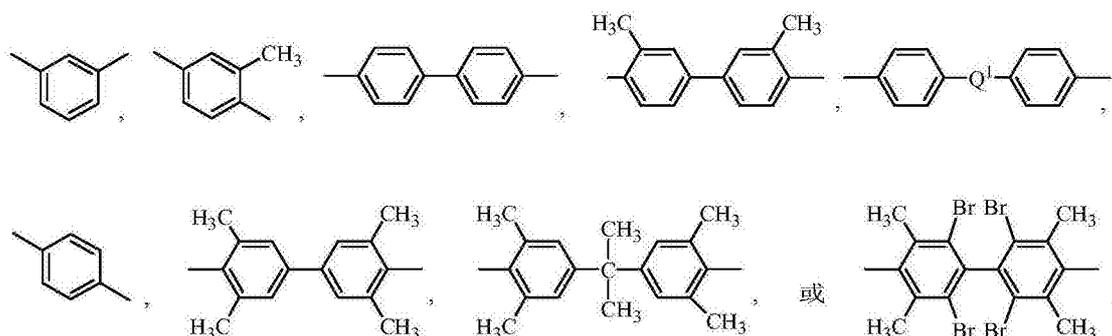


[0433] 小于27wt%下式的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)



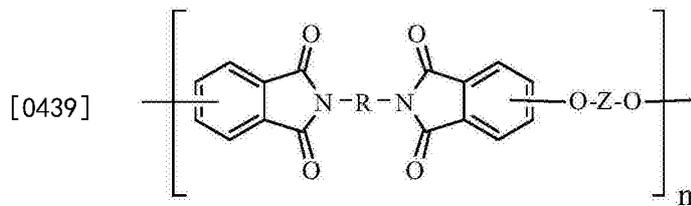
[0435] 其中R各自为下式的二价基团及其卤化衍生物

[0436]



[0437] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5,进一步其中

[0438] 所述聚醚酰亚胺具有下式



[0440] 其中n大于1,R各自相同或不同,Z各自相同或不同,并且如上定义,-O-Z-O-基团和苯基取代基之间的二价键位于3,3'位,3,4'位,4,3'位,和4,4'位。

[0441] 实施方式51是实施方式50的方法,其中第一部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐与所述二(卤代邻苯二甲酰亚胺)组合物反应形成具有第一分子量的第一聚酰亚胺;将第二部分的所述二羟基芳族化合物的碱金属盐添加到第一聚酰亚胺中形成具有高于第一分子量的第二分子量的第二聚酰亚胺。

[0442] 在实施方式52中,制品包括实施方式49-51中任何一项或多项的组合物。

[0443] 实施方式53是实施方式52的制品,其选自片材,膜,多层片材,多层膜,模塑部件,挤出型材,涂布部件,和纤维。

[0444] 实施方式54是实施方式52-53中任何一项或多项的制品,其中所述制品是厚度为1至5毫米的模塑部件。

[0445] 实施方式55是实施方式52-54中任何一项或多项的制品,其选自反射器,光学透镜,纤维光学连接器,和粘合剂。

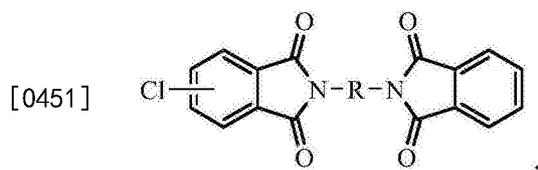
[0446] 实施方式56是实施方式52-55中任何一项或多项的制品,所述制品包括(i)具有第一表面的聚四氟乙烯基材,(ii)具有第二表面的金属基材,和(iii)位于所述聚四氟乙烯基材和所述金属基材之间的聚合物组合物。

[0447] 在实施方式57中,形成实施方式52-56中任何一项或多项的制品的方法包括将所述组合物成型、挤出、吹塑、或模塑以形成制品。

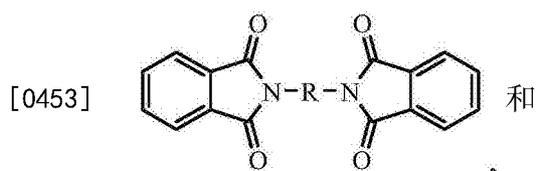
[0448] 实施方式58是实施方式49-57中任何一项或多项的组合物,其中所述聚酰亚胺基于所述聚酰亚胺的份数包含:

[0449] 各自小于100ppm的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)、和4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),

[0450] 小于100ppm下式的氯代(二邻苯二甲酰亚胺)



[0452] 小于100ppm下式的二邻苯二甲酰亚胺



[0454] 小于2000ppm的氯离子;和

[0455] 小于4.7wt%所述二羟基芳族化合物和所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的环状加合

物。

[0456] 实施方式59是实施方式49-58中任何一项或多项的组合物,其中所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于17wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和小于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),并且所述聚醚酰亚胺的热变形温度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的热变形温度高至少10°C,各自根据ASTM648在0.455兆帕应力和在3.2毫米厚度在模塑样品上测定。

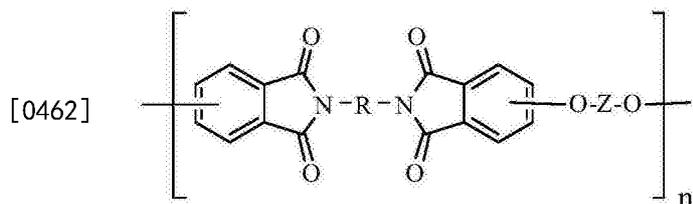
[0457] 实施方式60是实施方式49-59中任何一项或多项的组合物,其中所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于17wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),和小于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),并且所述聚醚酰亚胺的刚度比使用包含小于10wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的刚度高至少10%,各自通过动态力学分析在30°C至210°C在模塑样品上测定。

[0458] 实施方式61是实施方式49-60中任何一项或多项的组合物,其中所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含大于17wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),和小于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),并且所述聚醚酰亚胺的高剪切速率粘度与低剪切速率粘度的比率比使用包含小于10wt%的一种或两种4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于15wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)的二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物制备的相同聚醚酰亚胺的该比率高至少30%,各自通过平行板流变测定法测定。

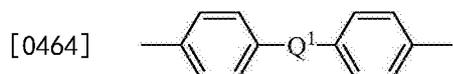
[0459] 实施方式62是实施方式49-61中任何一项或多项的组合物,其中所述二(氯代邻苯二甲酰亚胺)组合物包含15至小于53wt%的3,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺),47至小于85wt%的4,3'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)和大于0至小于27wt%的4,4'-二(氯代邻苯二甲酰亚胺)。

[0460] 实施方式63是实施方式49-62中任何一项或多项的组合物,其中Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉,R是间亚苯基、对-亚苯基二芳基砜、或其组合。

[0461] 在实施方式64中,聚醚酰亚胺具有下式



[0463] 其中基于所述聚醚酰亚胺中-O-Z-O-基团的总重量百分比,大于0至小于15摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于3,3'位,大于17小于85摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于3,4'位,和4',3位,和大于0至小于27摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于4,4'位;n大于1;R各自独立地为具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至20个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物



[0465] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5;Z各自独立地为

任选取代有1至6个C<sub>1-8</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分。

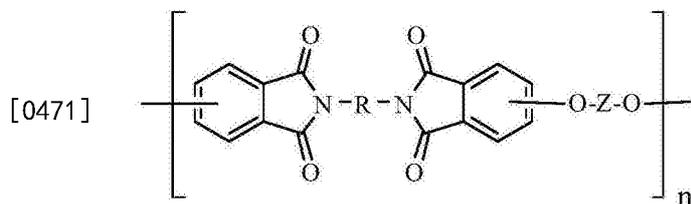
[0466] 实施方式65是实施方式64的聚醚酰亚胺,其包含大于47wt%至小于85wt%位于3,4'位和4',3位的所述-O-Z-O-基团。

[0467] 实施方式66是实施方式64-65中任何一项或多项的聚醚酰亚胺,其包含:15至小于85摩尔%位于3,3'位的所述-O-Z-O-基团,大于47至小于85摩尔%位于4,3'位和3,4'位的所述-O-Z-O-基团,和大于0至小于27摩尔%位于4,4'位的所述-O-Z-O-基团;R是下式的二价基团

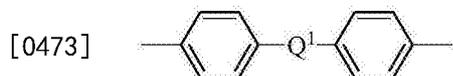


[0469] 其中Q<sup>1</sup>是-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 或-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5,Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉,R是间亚苯基、对-亚苯基、对-亚苯基二芳基砜、或其组合。

[0470] 在实施方式67中,聚醚酰亚胺具有下式



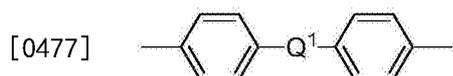
[0472] 其中基于所述聚醚酰亚胺中-O-Z-O-基团的总重量百分比,至少15摩尔%的所述-O-Z-O-基团的二价键位于3,3'位,大于10摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于3,4'位和4',3位,和小于27摩尔%的所述-O-Z-O-基团位于4,4'位;n大于1;R各自独立地为具有6至30个碳原子的芳族烃基团,其卤化衍生物,具有2至10个碳原子的直链或支链亚烷基,具有3至20个碳原子的环亚烷基基团,或下式的二价基团及其卤化衍生物



[0474] 其中Q<sup>1</sup>选自-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 和-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y是1至5;以及Z各自独立地为任选取代有1至6个C<sub>1-8</sub>烷基、1至8个卤素原子、或其组合的芳族C<sub>6-24</sub>单环或多环部分。

[0475] 实施方式68是实施方式67的聚醚酰亚胺,其包含大于17摩尔%位于4,3'位和3,4'位的所述-O-Z-O-基团,和小于15摩尔%位于4,4'位的所述-O-Z-O-基团。

[0476] 实施方式69是实施方式67-68中任何一项或多项的聚醚酰亚胺,其包含15至小于53摩尔%位于3,3'位的所述-O-Z-O-基团,大于47至小于85摩尔%位于4,3'位和3,4'位的所述-O-Z-O-基团,和大于0至小于27摩尔%位于4,4'位的所述-O-Z-O-基团,其中R是下式的二价基团



[0478] 其中Q<sup>1</sup>是-O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 或-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, 其中y为整数1至5,Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉,R是间亚苯基、对-亚苯基、对-亚苯基二芳基砜、或其组合。

[0479] 无需进一步阐述,认为本领域技术人员在使用本申请描述的情况下可以利用本发明。引入以下实施例来为实践权利要求的本领域技术人员提供另外的指导。因此,这些实施例不意图以任何方式限制本发明。

[0480] 实施例

[0481] 用于实施例的材料列于表1。实施例中列出的量以基于组合物总重量的重量百分比(wt%)计。

[0482] 表1

[0483]

材料	化学品描述	来源
CIPAMI 混合物 1		SABIC INNOVATIVE PLASTICS
64 wt% 3,3'-CIPAMI	1,3-二[N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯	
18 wt% 4,4'-CIPAMI	1,3-二[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯	
18 wt% 3,4'-CIPAMI	1,3-[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)][N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯	
CIPAMI 混合物 2		SABIC INNOVATIVE PLASTICS
25 wt% 3,3'-CIPAMI	1,3-二[N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯	
25 wt% 4,4'-CIPAMI	1,3-二[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯	
50 wt% 3,4'-CIPAMI	1,3-[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)][N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯	

[0484]

<p>CIPAMI 混合物 3</p> <p>1 wt% 3,3'-CIPAMI</p> <p>90 wt% 4,4'-CIPAMI</p> <p>9 wt% 3,4'-CIPAMI,</p>	<p>1,3-二[N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯</p> <p>1,3-二[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯</p> <p>1,3-[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)][N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯</p>	<p>SABIC INNOVATIVE PLASTICS</p>
<p>CIPAMI 混合物 4</p> <p>95 wt% 3,3'-CIPAMI</p> <p>1 wt% 4,4'-CIPAMI</p> <p>4 wt% 3,4'-CIPAMI</p>	<p>1,3-二[N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯</p> <p>1,3-二[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯</p> <p>1,3-[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)][N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯</p>	<p>SABIC INNOVATIVE PLASTICS</p>
<p>mPD</p>	<p>间苯二胺</p>	<p>DuPont</p>
<p>4-CIPA</p>	<p>4-氯邻苯二甲酸酐</p>	<p>SABIC INNOVATIVE PLASTICS</p>
<p>3-CIPA</p>	<p>3-氯邻苯二甲酸酐</p>	<p>SABIC INNOVATIVE PLASTICS</p>
<p>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></p>	<p>磷酸</p>	<p>Fischer</p>
<p>Na<sub>2</sub>BPA</p>	<p>双酚 A 二钠</p>	<p>Sabic</p>

[0485]

oDCB	邻-二氯苯	Fischer
HEGCl	六乙基胍氯化物	Atul
SPP	苯基次膦酸钠	Fisher
NaPCP	对-枯基苯酚钠	SABIC INNOVATIVE PLASTICS

[0486] 技术和过程

[0487] GPC测试过程

[0488] GPC样品通过将5-10毫克(mg)样品溶解于10毫升(mL)二氯甲烷中制备。将三到五滴聚合物溶液添加到10mL含有乙酸(1-2滴)的二氯甲烷溶液中。然后将样品溶液过滤,进行测试,通过将聚合物峰与oDCB峰对照进行分析。该仪器为Waters2695分离模件,其用得自Aldrich chemical company的聚苯乙烯标样校准。通过切分 $n=2$ 和3环状物质的GPC踪迹分析环状物质,但是充分足够地解析了环状 $n=1$ ,其可以单独积分。

[0489] 3,3'-CIPAMI、3,4'-CIPAMI、和4,4'-CIPAMI的混合物的制备过程。

[0490] 在装备有塞子和气体阀的250-mL三颈烧瓶中装入3.0克(0.0275摩尔)的mPD, 5.052克(0.0275摩尔)的4-CIPA, 5.052克(0.0275摩尔)的3-CIPA, 0.011克(0.1毫摩尔)的SPP, 和60克oDCB。然后将烧瓶装备有搅拌杆和轴承, 氮气接头, 和顶部装有回流冷凝器的Dean Stark分水器接收器。确定氮气温和掠过容器的顶部空间。然后将反应加热至100℃, 然后缓慢斜升至200℃。使温度斜升至150℃, 180℃, 和200℃。从混合物中除去oDCB, 直到混合物达到20-50wt%固体(约20克oDCB)。CIPA的无规混合物分别产生比率为1:2:1的3,3'-CIPAMI、3,4'-CIPAMI、和4,4'-CIPAMI。较高浓度的3,4'-CIPAMI可实现较高重量百分比的固体, 与在20wt%固体的4,4'-CIPAMI反应所实现的相比, 因为3,4'-异构体的溶解度优于另外两种异构体。在实验室规模可以实现高达50wt%固体的反应。在2至3小时之后, 取样: 30mg在20mL乙腈中(超声15分钟并过滤), 并在针对一元胺(一元胺是卤代邻苯二甲酸酐与二胺MPD的一元酰亚胺)、4-CIPA、和mPD校准的HPLC上分析。一旦得知被分析物的量, 则使用mPD或4-CIPA进行适当修正。重复该过程, 直到3-一元胺、4-一元胺、3-CIPA、和4-CIPA在反应的规格界限内, 即0.2摩尔%。然后冷却反应, 并使其保持在静止的氮气氛围下。

[0491] 类似过程可以用于分别制备CIPAMI异构体。

[0492] 聚合过程

[0493] 如下制备聚醚酰亚胺。一旦制得3,3'-CIPAMI、3,4'-CIPAMI、和4,4'-CIPAMI异构体的混合物, 则将反应容器转移至干燥箱内, 该干燥箱中已经添加了7.35克(0.0270摩尔)盐 $\text{Na}_2\text{BPA}$ 。然后在氮气温和的掠过下将反应加热至200℃, 从而移除一些oDCB, 将混合物干燥。从混合物中进一步移除oDCB, 直到混合物达到30-50wt%固体(约20-40克oDCB)。在通过

Karl Fischer分析干燥顶部馏出物(小于50ppm)之后,将71mg(1摩尔%)的HEGC1添加到溶液中;在30分钟内,溶液变为褐色,最后在90分钟后变为金色溶液。在2小时之后采样混合物以测量Mw,每小时重复一次Mw分析,直到反应达到稳定状态(稳定状态=3个样品在300amu内)。如果Mw低于45,000amu,则进行Na<sub>2</sub>BPA的修正。然后用134mg(相对于聚合物为1摩尔%)浓H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(85%水溶液)淬灭反应。一旦添加酸,则加入氮气吹洗以除去任何水(5分钟)。将反应加热另外一小时。然后将反应冷却并用oDCB(约70mL)稀释至10wt%。然后在Buchner漏斗上使用Whatman1微米玻璃滤片过滤混合物。然后将金色溶液转移至1-升分离漏斗中并剧烈震荡,该漏斗中含有等体积的酸的水溶液。一旦金色聚合物溶液产生相分离,则将其转移至含有等体积己烷的共混机中并共混。将混合物过滤并在真空下在165℃干燥24小时。

[0494] 用于性质测试的样品制备

[0495] 试验部件在设定的熔融温度为约360至380℃和设定的模具温度为150℃的180吨模塑机器上注塑。在注塑之前,将粒料在强制空气循环烘箱中在120℃干燥3至4小时。

[0496] 测试过程

[0497] 如下测试制备的样品。

[0498] 热变形温度(HDT)在三个尺寸为5x0.5x0.125英寸(127x12.7x3.2mm)的试条上使用ASTM方法D648测试。

[0499] 玻璃化转变温度(Tg)在10mg样品上以20℃/min的加热速率测量。

[0500] 维卡温度根据ASTM D1525标准测量。

[0501] DMA根据以下过程测定。将膜样品安装在夹具上,并在拉伸模式下以1Hz频率和使用2℃/min斜升速率使用氮气氛围进行试验。记录储能模量与温度的关系。

[0502] 残留物测试过程

[0503] 通过HPLC分析由来自聚合物的分馏的低含量物(fractionated lows)分析C1PAMI和PAMI的残留量。通过将1克PEI溶解于二氯甲烷制备分馏的低含量物。然后将5mL乙腈添加到PEI溶液中,然后用0.6微米过滤器过滤该溶液。然后通过LC在Waters2695分离模块HPLC仪器上分析过滤的液体,该仪器已经用PAMI和C1PAMI异构体校准。

[0504] 流变学测试过程

[0505] 实施例4的粘度数据使用平行板流变测定法测量,在350℃测量在1弧度/秒的粘度与在100弧度/秒的粘度的比率。该粘度比率给出对剪切变稀或改善的流动性质的量度。粘度比率越高,剪切变稀越高,由此流动性能改善。

[0506] 实施例1-4

[0507] 实施例1-4的目的是评价使用包含大于25wt%的3,4'-C1PAMI的C1PAMI异构体混合物制备聚醚酰亚胺(PEI)的效果,与由包含小于25wt%的3,4'-氯代PAMI的C1PAMI混合物制备的PEI相比。C1PAMI混合物各自使用至少50%的3-C1PA制备。

[0508] 因此,实施例1-4的PEI根据以上过程,使用表2所示的C1PAMI组合物制备。

[0509] 制备的聚合物的目标重均分子量为55,000原子重量单位(amu)(聚苯乙烯标样用于校准)。表2显示通过GPC测得的实施例1-4的PEI的分子量的总结。

[0510] 也使用上述方法测试所得PEI的Tg、HDT、维卡温度、刚度(通过储能模量指示)和流动性质(通过流变学比率指示)中的一种或多种。结果显示于表2。

[0511] 表2.

[0512]

异构体(Wt%)	实施例1	实施例2	实施例3(对比)	实施例4(对比)
3,3'-CIPAMI	64	24	1	95
3,4'-CIPAMI	18	50	9	4
4,4'-CIPAMI	18	26	90	1
性质				
Mw	55481	54027	55000	51902
Mn	19886	19837	24000	16955
多分散性指数(PDI)	2.79	2.72	2.40	3.06
Tg(°C)	230	229	219	232
HDT(°C)(0.44MPa)	222	218	207	223
HDT(°C)(1.8MPa)	NA	202	192	NA
维卡温度(°C)	229	226	216	231
残留的CIPAMI(Wt%)	300	190	550	450
环状n=1(Wt%)	4.7	1.2	0.1	15.75
流变学比率	3	3	2	3
在以下温度的储能模量(MPa):				
30°C	2666	2159	1916	-
40°C	2639	2137	1888	-
50°C	2600	2097	1845	-
60°C	2561	2059	1802	-
70°C	2525	2028	1762	-
80°C	2489	2001	1723	-
90°C	2450	1971	1675	-
100°C	2390	1926	1610	-
110°C	2282	1849	1435	-

[0513] 从表2可以看出,四个实施例的分子量类似。富含3,3'-CIPAMI的聚合物的PDI高于对比实施例3的PDI,因为环状n=1产物(一个BPA和3,3'-CIPAMI的加合物)相对较高,这是由于较高浓度的3,3'-CIPAMI。

[0514] 本发明实施例1的PEI的Tg为230°C,HDT为至少222°C,和维卡温度为229°C。

[0515] 本发明实施例2的PEI的Tg为至少229°C,HDT为至少218°C,和维卡温度为226°C。

[0516] 对比实施例3的PEI的Tg为至少219°C,HDT为至少207°C,和维卡温度为216°C。与本发明实施例1和2的PEI相比,实施例3的Tg低至少10°C,HDT低至少11°C,维卡温度低至少10°C。因此,由包含小于2wt%的3,3'-CIPAMI和小于10wt%的3,4'-CIPAMI的CIPAMI混合物制备的PEI的Tg小于219°C,HDT小于218°C,维卡温度小于216°C。

[0517] 对比实施例4的PEI的Tg为232°C,HDT为至少223°C,维卡温度为231°C。因此,由包含大于90wt%的3,3'-CIPAMI和小于10wt%的3,4'-CIPAMI的CIPAMI混合物制备的PEI的Tg可以为232°C,HDT为至少229°C,和维卡温度为至少230°C。

[0518] 这些结果表明,当PEI由包含至少15wt%的3,3'-CIPAMI、至少15wt%的3,4'-

C1PAMI、和最多27wt%的4,4'-C1PAMI的C1PAMI混合物制备时,所得PEI的T<sub>g</sub>为至少230°C和HDT为至少222°C。可替换地,由包含至少15wt%的3,3'-C1PAMI和15-85wt%的3,4'-C1PAMI的C1PAMI混合物制备的PEI的T<sub>g</sub>为至少229°C和HDT为至少218°C。

[0519] 结果进一步表明,在30至110°C,本发明实施例1和2的刚度各自比对比实施例3高。因此,在30°C至110°C的温度,由包含至少15wt%的3,3'-C1PAMI、至少15wt%的3,4'-C1PAMI、和最多27wt%的4,4'-C1PAMI的C1PAMI混合物制备的PEI保持比下述样品的刚度高至少10%,所述样品由含有小于10wt%的3,4'-氯代PAMI的C1PAMI混合物、或由含有小于10wt%的3,4'-C1PAMI和90wt%或更多4,4'-C1PAMI的C1PAMI混合物制备。

[0520] 此外,本发明实施例1和2的PEI的流变学比率(流动)为3,而对比实施例3(由含有小于10wt%3,4'-C1PAMI的C1PAMI混合物制备)的PEI的流变学比率为2。因此,由包含至少15wt%的3,3'-C1PAMI、17-75wt%的3,4'-C1PAMI、和大于0至小于27wt%的4,4'-C1PAMI的C1PAMI混合物制备的PEI具有的流动性能比下述PEI的流动性能高至少30%:由包含小于10wt%的3,4'-C1PAMI的C1PAMI混合物制备的PEI,或由包含小于10wt%的3,4'-C1PAMI和90wt%或更多的4,4-C1PAMI的C1PAMI混合物制备的PEI。

[0521] 表2中的结果也表明,本发明实施例1和2(由至少15wt%的3,3'-C1PAMI和17-85wt%的3,4'-C1PAMI制备)的PEI含有小于400ppm的总残留C1-PAMI和小于5wt%的环状n=1物质。本发明实施例2(由至少15wt%的3,3'-C1PAMI和47-85wt%的3,4'-C1PAMI制备)的PEI含有小于200ppm的总残留C1-PAMI,以及环状n=1副产物小于1.3wt%,基于聚合物的总重量。对比实施例4的残留总C1PAMI含量为至少450ppm,残留环状n=1物质含量为15.75wt%。因此,尽管本发明实施例1-2的T<sub>g</sub>、HDT、维卡温度、和流变学非常类似于对比实施例4,但是本发明实施例1和2具有显著较低的残留C1-PAMI和环状n=1物质。

[0522] 总之,本发明实施例1和2证明,相对于对比实施例3,增加的HDT为至少218°C,刚度增加至少10%,流动性增强。与对比实施例4相比,本发明实施例1和2也具有显著的总残留含量C1PAMI和环状n=1物质。

[0523] 实施例5

[0524] 实施例5的目的是观察增加3,4'-C1PAMI比率的量对PEI的环状副产物含量的影响。遵循实施例1-4的过程,所不同的是C1PAMI异构体wt%使用表3所示的量,且相继添加3-C1PA和4-C1PA(50:50比率)与mPD。

[0525] 使用上述方法测试所得PEI的T<sub>g</sub>,残留的C1PAMI和环状物质,以及流变学比率。结果显示于表3。

[0526] 表3.

[0527]

异构体(Wt%)	实施例5
3,3'-C1PAMI	16
3,4'-C1PAMI	68
4,4'-C1PAMI	16
性质	
T <sub>g</sub> (°C)	229
残留的C1PAMI(Wt%)	155

环状n=1(Wt%)	0.9
------------	-----

[0528]

流变学比率(粘度比率)	3.0
-------------	-----

[0529] 环状n=1物质由3,3'-CIPAMI和BPA部分产生。期望对于给定量的用于制剂的3-C1PA可降低3,3'-CIPAMI浓度或者最大化3,4'-CIPAMI浓度。当在一锅反应中添加50:50比率的3和4-C1PA以及mPD时,几乎观察到预计的统计学结果,即25wt%的3,3'-CIPAMI。如果进行3-C1PA和4-C1PA(50:50比率)与mPD的相继添加,则3,3'-CIPAMI的浓度可降至16wt%(增加3,4'-CIPAMI浓度),3,4'-CIPAMI浓度为68wt%,4,4'-CIPAMI为16wt%。3,3'-CIPAMI降至16wt%可得到含有0.9wt%环状n=1物质的产物,与含有1.2wt%环状n=1物质的实施例2相比,如表3所示。

[0530] 结果进一步表明,当PEI使用包含大于47wt%但小于85wt%的3,4'-CIPAMI和至少15wt%的3,3'-CIPAMI的混合物制备时,所得PEI的T<sub>g</sub>为至少229°C和流变学比率(流动)为3。

[0531] 另外,用包含大于47wt%但小于85wt%的3,4'-CIPAMI和至少15wt%的3,3'-CIPAMI的混合物制备的PEI具有小于200ppm的总Cl-PAMI。环状n=1副产物小于1wt%,基于聚合物的总重量,与实施例2相比。这些结果表明,增加3,4'-CIPAMI的量会降低环状副产物的量。

[0532] 实施例6-9

[0533] 实施例6-9的目的是观察反应中固体百分比对环状物质含量的影响。聚醚酰亚胺根据以上过程,使用表3所示的CIPAMI组合物制备。

[0534] 依照上述方法测试所得PEI的关于环状n=1,2和3物质含量与反应的固体的重量百分比的关系。结果以及得自对比实施例4的数据显示于表4。

[0535] 表4.

[0536]

Ex.	3,4'-CIPAMI (Wt%)	3,3'-CIPAMI (Wt%)	4,4'-CIPAMI (Wt%)	固 体 (Wt%)	环状 n=2,3 (Wt%)	环状 n=1 (Wt%)
6	50	24	26	12	2.07	2.87
7	50	24	26	27	0.93	1.52
8	50	24	26	34	0.79	1.18
9	50	24	26	38	0.6	1.01
Comp. 4	4	95	1	28*	1.5	15.70

[0537] \*表示可达到的最大wt%固体

[0538] 为降低聚合物中环状物质含量、特别是环状n=1物质含量,聚合反应的固体的重量百分比从30wt%增到至多50wt%。在实施例4中,最大固体量仅为28wt%,这是由于在反应器中的混合效果差(反应介质变得过稠),但是当3,4'-CIPAMI的浓度增至45至70wt%(实施例6-9)时,反应的固体重量百分比可以增到至多50wt%。使用比率为50:50的4-C1PA:3-C1PA制备的聚合物在12wt%固体进行试验,对于环状n=1物质,环状物质含量为2.9wt%,对于环状n=2和3物质,环状物质含量为2.1wt%。在另一个极值端,使用比率为50:50的4-C1PA:3-C1PA进行的反应在38wt%固体进行试验,对于环状n=1物质,环状物质含量为

1.01wt%，对于环状n=2和3物质，环状物质含量为0.5wt%。

[0539] 结果表明，当PEI使用包含大于47wt%但小于85wt%的3,4'-CIPAMI和至少15wt%的3,3'-CIPAMI的混合物制备时，对于聚合反应PEI可实现较高的固体重量百分比(38wt%)，与仅可实现约30wt%固体的实施例3和4相比。增加的固体重量百分比使环状n=1副产物从1.52wt%降至1.03wt%，基于聚合物的总重量。另外，所得PEI与实施例2在Tg、HDT、维卡温度、流变学比率和CIPAMI残留物方面的增加相同。

[0540] 实施例10-13

[0541] 实施例10-13的目的是观察反应的固体百分比对环状物质含量的影响。

[0542] 遵循实施例1-4的过程，所不同的是以下CIPAMI异构体wt%使用显示于5的量。依照上述方法测试所得PEI的关于环状n=1,2和3物质含量相对于反应的固体重量百分比的关系。结果显示于表5。

[0543] 表5.

[0544]

Ex.	3,4'-CIPAMI (Wt%)	3,3'-CIPAMI (Wt%)	4,4'-CIPAMI (Wt%)	固体 (Wt%)	环状 n=2 和 3 (Wt%)	环状 n=1 (Wt%)
10	64	18	18	25	1.5	5.9
11	64	18	18	28	1.4	5.4
12	64	18	18	32	1.3	4.9
13	64	18	18	38*	0.98	4.2
Comp. 4	4	95	1	28*	1.5	15.70

[0545] \*表示可达到的最大wt%固体

[0546] 为降低聚合物中环状物质含量、特别是环状n=1物质含量，聚合反应的固体的重量百分比从30wt%增到至多40wt%。实施例4中的最大固体重量百分比仅为28wt%，这是由于在反应器中的混合效果差(反应介质变得过稠)，但是当3,4'-CIPAMI的浓度增至18wt%(实施例10-13)时，最大固体重量百分比可以增到至多38wt%。

[0547] 使用比率为25:75的4-CIPA:3-CIPA制备的PEI在25wt%固体进行试验，对于环状n=1物质，环状物质含量为5.9wt%，对于环状n=2和3物质，环状物质含量为1.5wt%。在另一个极值端，使用比率为25:75的4-CIPA:3-CIPA制备的PEI在38wt%固体进行试验，对于环状n=1物质，环状物质含量为4.2wt%，对于环状n=2和3物质，环状物质含量为0.98wt%。

[0548] 结果表明，当PEI使用包含大于18wt%但小于85wt%的3,4'-CIPAMI和至少15wt%的3,3'-CIPAMI的混合物制备时，对于聚合反应PEI可实现较高的固体重量百分比(38wt%)，与仅可实现最大约30wt%固体的实施例3和4相比。增加的固体重量百分比使环状n=1副产物从5.4重量%降至4.2重量%，基于聚合物的总重量。另外，所得PEI与实施例1在Tg、HDT、流变学比率和CIPAMI残留物方面的增加相同。

[0549] 实施例14-15

[0550] 实施例14-15的目的是观察Na<sub>2</sub>BPA添加次数对聚合反应的影响。遵循实施例2的过程，所不同的是以下CIPAMI异构体wt%使用表6所示的量。

[0551] 依照上述方法测试所得PEI的关于环状n=1,2和3物质含量相对于反应的固体重量百分比的关系。表6显示了结果。

[0552] 表6.

[0553]

Ex.	3,4'-CIPAMI (Wt%)	3,3'-CIPAMI (Wt%)	4,4'-CIPAMI (Wt%)	盐修正次数	环状 n=2,3 (Wt%)	环状 n=1 (Wt%)
14	50	24	26	3	0.48	0.55
15	50	24	26	0	0.88	1.12

[0554] 环状n=1物质含量可以通过将低分子量作为目标然后进行至少两次修正(添加)Na<sub>2</sub>BPA而进一步降低。当聚合反应在38wt%固体进行时,环状n=1物质为约1.1wt%,当进行三次添加以调整至修正Mw时,环状n=1物质进一步降至0.6wt%,而环状n=2,3物质不减少(通过GPC测定)。

[0555] 结果表明,当PEI使用具有38wt%固体的包含大于47wt%但小于85wt%的3,4'-CIPAMI和至少15wt%的3,3'-CIPAMI的混合物制备时,通过使用多次Na<sub>2</sub>BPA添加,聚合反应可以实现较低的环状n=1物质含量,与一次添加全部的Na<sub>2</sub>BPA相比。Na<sub>2</sub>BPA添加次数的增加可将环状n=1副产物含量从1.22wt%降至0.55wt%,基于聚合物的总重量。另外,所得PEI与实施例2在Tg、HDT、流变学比率和CIPAMI残留物方面的增加相同。

[0556] 实施例16-18

[0557] 实施例16-18的目的是观察在聚合反应中使用NaPCP的影响。遵循实施例2的过程,所不同的是以下CIPAMI异构体wt%使用表7所示的量。

[0558] 依照上述方法测试所得PEI的关于环状n=1和n=2,3物质含量与如何将NaPCP添加到反应的关系。同样,依照上述方法测试所得PEI的关于残留氯含量与如何将NaPCP添加到反应的关系。表7显示了结果。

[0559] 表7.

[0560]

Ex.	3,4 CIPAMI (Wt%)	3,3'-CIPAMI (Wt%)	4,4'-CIPAMI (Wt%)	Na <sub>2</sub> PCP 的 添加方式	环状 n=2,3 (Wt%)	环状 n=1 (Wt%)	残留的 Cl (ppm)
16	50	24	26	前期	0.92	1.12	1700
17	50	24	26	后期	0.58	0.51	920
18	50	24	26	无	0.9	1.22	2500
1				无	1.45	NA	2000

[0561] 出乎意料地,在聚合反应前期(20g,0.0457摩尔CIPAMI,和12.25g,0.0450摩尔Na<sub>2</sub>BPA)添加单苯氧化物(0.419g,1.77mmol)对环状n=1物质含量(环状n=1=1.12)具有极小影响;而在反应后期(一旦反应达到稳定状态)添加单苯氧化物(0.524g,2.21mmol)得到的环状n=1物质含量为0.55wt%。残留的CIPAMI和氯含量也降低了,相比于不含NaPCP和甚至进一步在之后添加NaPCP的对比实施例。

[0562] 结果表明,当PEI用含有38wt%固体的包含大于47wt%但小于85wt%的3,4'-CIPAMI和至少15wt%的3,3'-CIPAMI的混合物制备时,通过在聚合反应后期加入NaPCP可得到较低的环状n=1物质含量。聚合物中的总氯含量也通过使用NaPCP降低,通过在后期添加NaPCP甚至进一步降低总氯含量。

[0563] 实施例19

[0564] 使用75Ton Sumitomo注塑机器使用具有实施例2的性质的PEI模塑投影仪反射器制品。使用以下参数：温度设定值为670-710F，注射压力为14500psi至17500psi。制品的尺寸为约64mm高和100mm宽，壁厚为3至4mm。

[0565] 制品具有品质上良好的表面美观，即，在注塑部件的过程中没有张开，没有开裂。制品可以直接用铝金属化，使得当其镀金属时，制品表现出的反射比为至少90%。

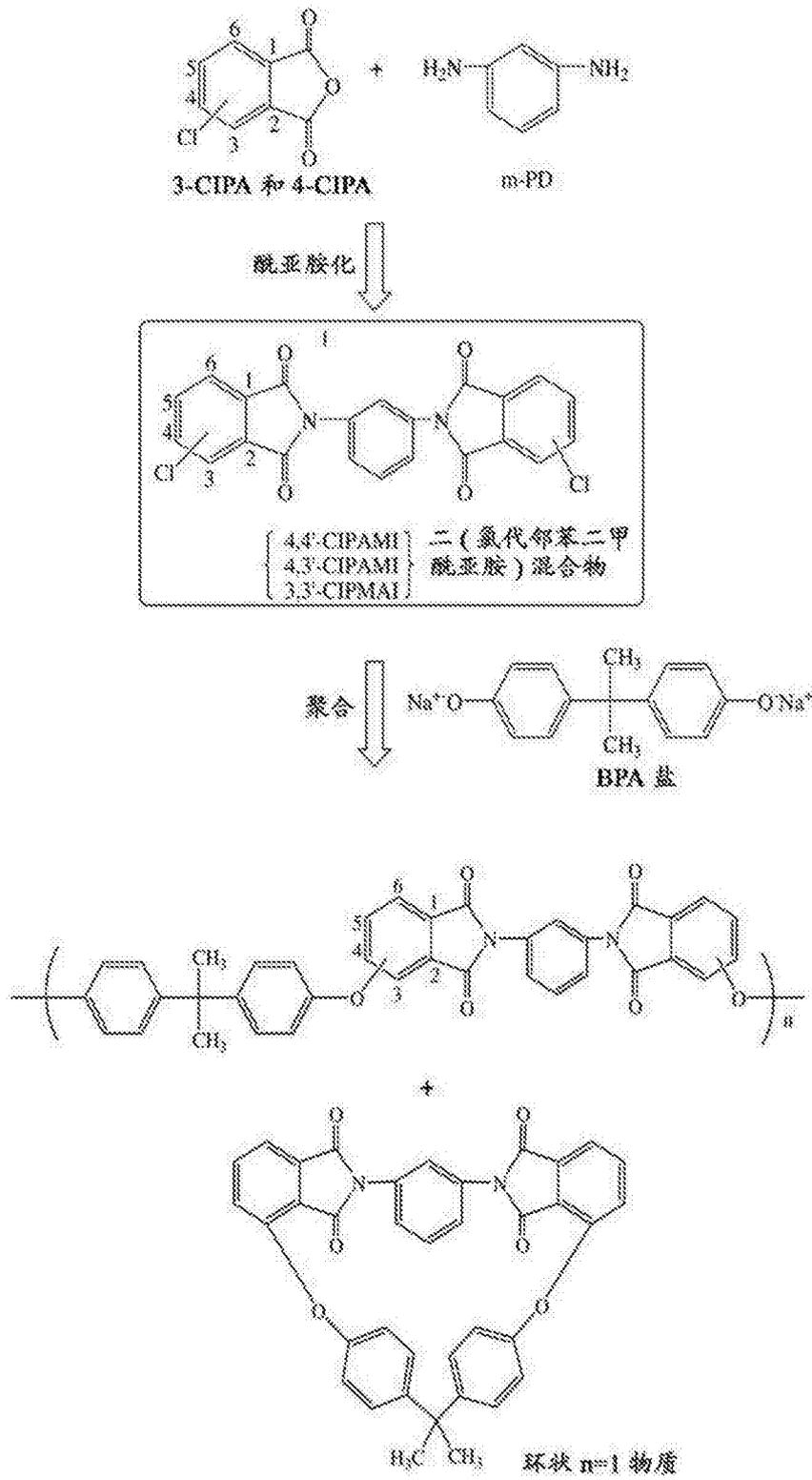
[0566] 实施例20

[0567] 使用75Ton Sumitomo注塑机器使用具有实施例4的性质的PEI模塑投影仪反射器制品。使用以下参数：温度设定值为670-710F，注射压力为14500psi至17500psi。制品的尺寸为约64mm高和100mm宽，壁厚为3至4mm。

[0568] 制品具有品质上差的表面美观，特别是制品的表面表现出张开。当用铝金属化时，制品表现出差的反射比性质，特别是小于90%。

[0569] 本申请引用的所有专利和参考文献通过参考并入本申请。

[0570] 尽管已经针对说明的目的陈述了典型的实施方式，但是不应该认为前述说明限制本申请的范围。因此，在不背离本发明的精神和范围的情况下，本领域技术人员可以想到各种修改、改编、和替换。



现有技术

图1

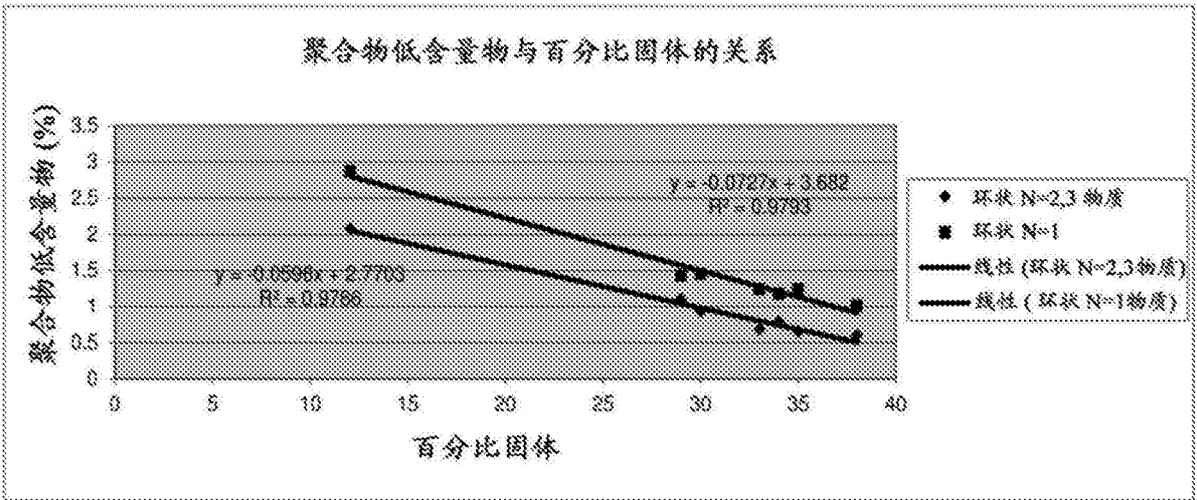


图2

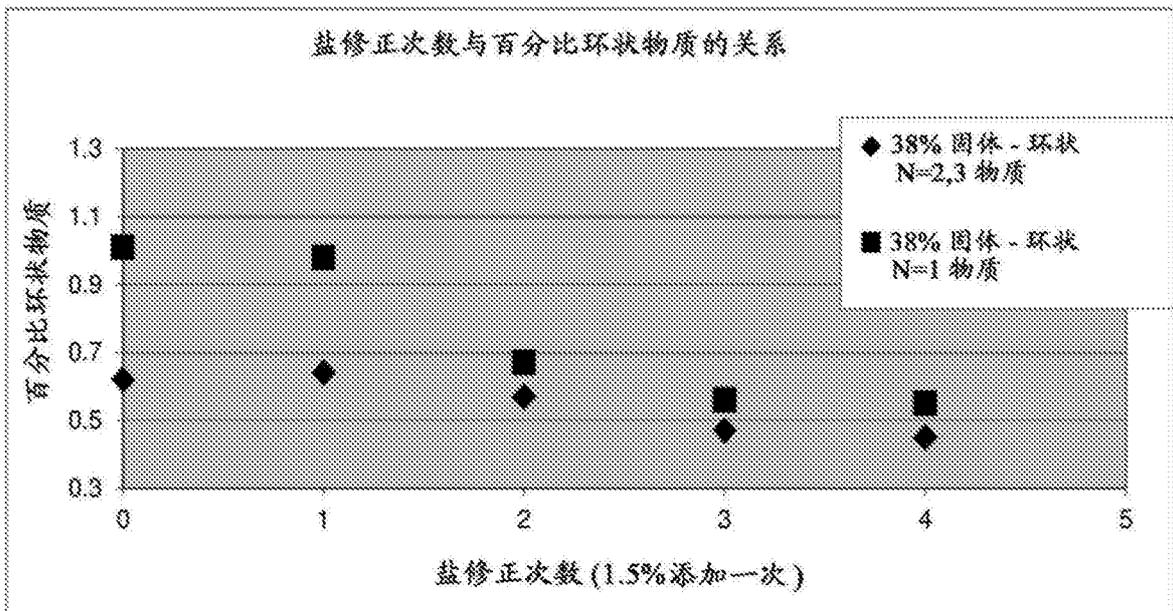


图3