

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 5 月 31 日 (31.05.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/100409 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 73/16 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C09K 19/38 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/113219
- (22) 国际申请日: 2017 年 11 月 27 日 (27.11.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。
- (72) 发明人: 顾媛娟 (GU, Aijuan); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。黄婷 (HUANG, Ting); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。管清

宝 (GUAN, Qingbao); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。梁国正 (LIANG, Guozheng); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。袁莉 (YUAN, Li); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司 (SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路 93 号 5 楼陶海峰, Jiangsu 215002 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) **Title:** THERMOSETTING WHOLLY AROMATIC POLYESTER IMIDE LIQUID CRYSTAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶及其制备方法

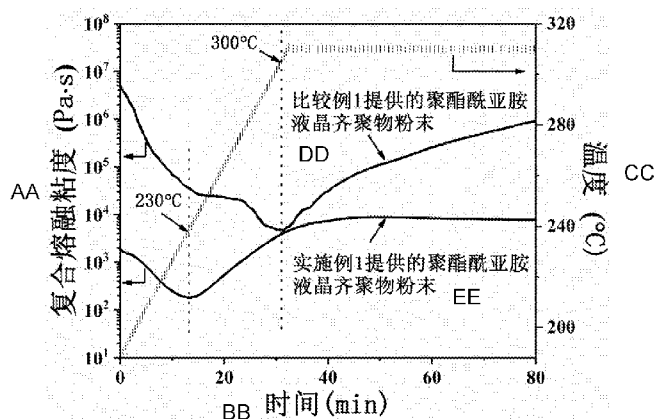


图 6

- AA Composite melt viscosity
BB Time
CC Temperature
DD Polyester imide liquid crystal oligomer powder provided in comparative example 1
EE Polyester imide liquid crystal oligomer powder provided in embodiment 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to a thermosetting wholly aromatic polyester imide liquid crystal and a preparation method therefor. The method comprises: uniformly mixing a phosphate condensing agent, a metal salt, an active end group, and a wholly aromatic monomer (X) R_1-Ar-R_2 with a wholly aromatic monomer (Y) containing an imide group in a polar solvent; introducing nitrogen for protection; and enabling direct esterification reaction of alcohol acid at a temperature of 100-150 ° C for 2-6 h, thereby obtaining the thermosetting wholly aromatic polyester imide liquid crystal with a molecular weight between 1000-7000 g/mol. The thermosetting wholly

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

aromatic polyester imide liquid crystal has the characteristics of low melting point, good machinability, and excellent thermal and mechanical properties.

(57) 摘要: 本发明涉及一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶及其制备方法。通过将磷酸酯缩合剂、金属盐、活性端基以及全芳香族单体 (X) $R_1\text{-Ar-R}_2$ 与含酰亚胺基团的全芳香族单体 (Y) 在极性溶剂中混合均匀, 通入氮气保护, 在温度为 $100\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下发生醇酸直接酯化反应, 反应进行 $2\sim 6\text{ h}$ 后, 制得分子量介于 $1000\sim 7000\text{ g/mol}$ 的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶; 该热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶具有熔点低、加工性优良、热力学性能优异的特点。

说明书

发明名称：一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶及其制备方法，属于高性能聚合物领域。

背景技术

[0002] 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶既具有一般全芳香族聚酯酰亚胺高的玻璃化转变温度、高的分解温度和耐化学性，又具有热致性液晶高分子材料的良好加工性能、尺寸稳定性及自增强性等优点，成为应用于航空航天和电子工业的一种综合性能优异的材料。

[0003] 目前制备热固性聚酯酰亚胺的方法主要分为熔融聚合法和溶液聚合法。熔融聚合法存在以下几个问题。首先，通常需要在250~320°C才能发生酯化和酯交换反应（参见文献：①Guan, Q.; Norder, B.; Chu, L.; Besseling, N. A. M.; Picken, S. J.; Dingemans, T. J., All-aromatic (AB)_n-multiblock copolymers via simple one-step melt condensation chemistry. *Macromolecules*, 2016, 49 (22), 8549–8562。②Knijnenberg, A.; Weiser, E. S.; StClair, T. L.; Mendes, E.; Dingemans, T. J., Synthesis and characterization of aryl ethynyl terminated liquid crystalline oligomers and their cured polymers. *Macromolecules*, 2006, 39 (20), 6936-6943），这就要求用于封端的活性端基在此温度区间不发生固化反应，因此可供选择的活性端基较少；其次，为促进聚合反应完全，在熔融缩聚后期反应需在高真空环境下进行，以便除尽醋酸或水等小分子产物，这对反应装置的密封性提出非常严格的要求；第三，还需在高真空环境下进行长时间的固相缩聚。

[0004] 溶液聚合法制备热固性聚酯酰亚胺通常分为两步。第一步，制备聚酰胺酸前驱体；第二步，进行聚酰胺酸的酰亚胺环化反应。但是，聚酰胺酸转化成聚酰亚胺的环化反应需要在高温（250~300°C）下完成。因此，迄今，如何利用低温溶液聚合法制备出可交联固化的全芳香族聚酯酰亚胺液晶依然是一个极具挑战且具有重大应用价值的课题。

技术问题

[0005] 为了克服现有材料和技术存在的不足，本发明的目的在于提供一种可交联固化的全芳香族聚酯酰亚胺液晶及其制备方法。

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 本发明采用如下技术方案：

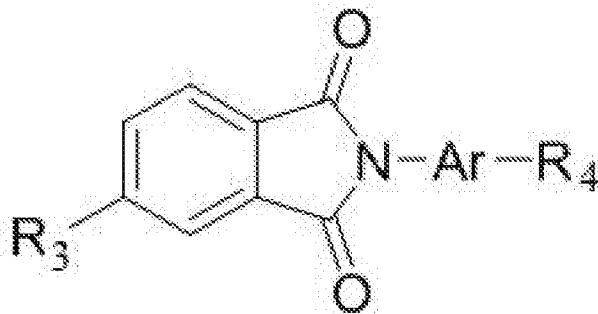
[0007] 一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶的制备方法，包括如下步骤：将含有磷酸酯缩合剂和金属盐的溶液滴加入预热的含有单体、活性端基、极性溶剂的混合液中，然后在氮气中，于100~150℃下反应2~6h，得到聚合物溶液；然后将聚合物溶液倒入有机溶剂中，经洗涤、干燥，得到热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶；

[0008] 所述单体为全芳香族单体和含酰亚胺基团的全芳香族单体；

[0009] 所述全芳香族单体的化学结构式为 $R_1-Ar_1-R_2$ ， Ar_1 为全芳香基团， R_1 、 R_2 为端基；

[0010] 所述含酰亚胺基团的全芳香族单体的化学结构式为：

□



[0011] Ar 为全芳香基团， R_3 、 R_4 为端基。

[0012] 本发明还公开了一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶前驱体溶液的制备方法，包括如下步骤：将含有磷酸酯缩合剂和金属盐的溶液滴加入预热的含有单体、活性端基、极性溶剂的混合液中，然后在氮气中，于100~150℃下反应2~6h，得到热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶前驱体溶液；

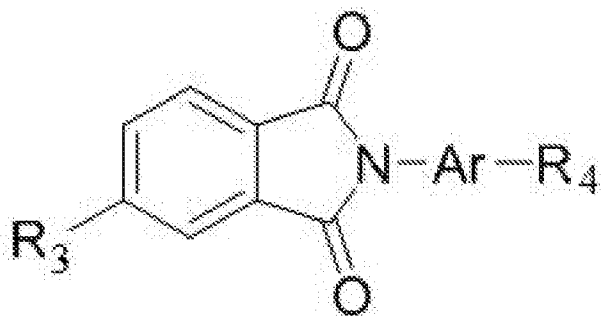
[0013] 所述单体为全芳香族单体和含酰亚胺基团的全芳香族单体；

[0014] 所述全芳香族单体的化学结构式为 $R_1-Ar_1-R_2$ ， Ar_1 为全芳香基团， R_1 、 R_2 为

端基；

[0015] 所述含酰亚胺基团的全芳香族单体的化学结构式为：

□

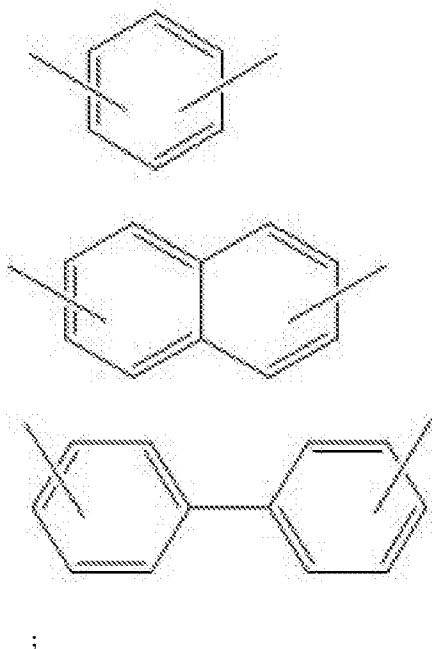


[0016] Ar为全芳香基团， R_3 、 R_4 为端基。

[0017] 上述技术方案中，所述磷酸酯缩合剂为氯磷酸苯酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三（4-氯苯基）酯、亚磷酸氢二苯酯中的一种或几种；所述金属盐为无水氯化锂、氯化镁、氯化钙、氯化锌中的一种或几种；所述活性端基为3-氨基苯乙炔、马来酸酐、5-（苯基乙炔基）异苯并呋喃-1,3-二酮中的一种或几种；所述有机溶剂为甲醇、乙酸乙酯、石油醚中的一种或几种；所述极性溶剂为吡啶、甲基吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺中的一种或几种；所述含有磷酸酯缩合剂和金属盐的溶液中，溶剂为吡啶、甲基吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺中的一种或几种。

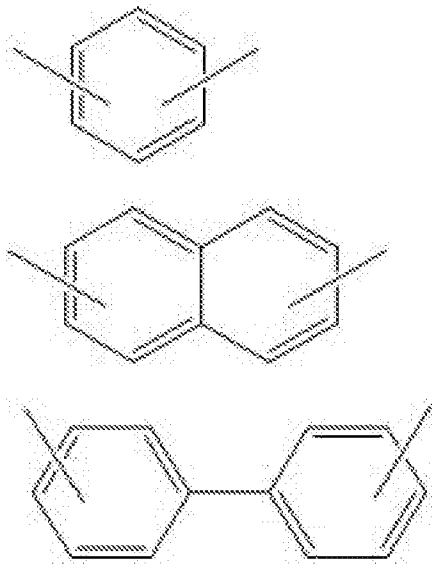
[0018] 上述技术方案中，所述 Ar_1 为以下三种结构之一：

[0019]



[0020] 所述Ar为以下三种结构之一：

[0021]



;

[0022] 所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的选自-COOH或者-OH。

[0023] 本发明中，全芳香族单体可以用X表示，含酰亚胺基团的全芳香族单体可以用Y表示，两者为不同的化学结构。

[0024] 上述技术方案中，所述单体中，全芳香族单体与含酰亚胺基团的全芳香族单体的摩尔比为 $n:(1-n)$ ，其中， $0 \leq n < 1$ ；所述磷酸酯缩合剂与单体的摩尔比为 $(1 \sim 5):1$ ；所述含有磷酸酯缩合剂和金属盐的溶液中，金属盐与溶剂的摩尔比为 $1:6 \sim 1:30$ ，金属盐的作用是增加溶剂的溶解性，提高反应均匀性。本发明的活性端基量根据预期合成的分子量和单体的摩尔量设计。[0025] 上述技术方案中，将磷酸酯缩合剂和金属盐加入到溶剂中，在 $10^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 下搅拌 $30 \sim 45\text{min}$ ，得到含有磷酸酯缩合剂和金属盐的溶液；所述预热为在氮气保护下，于 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 下预热 $5 \sim 10\text{min}$ ；所述滴加的时间为 $30 \sim 60\text{min}$ 。

[0026] 本发明的制备方法可举例如下：

[0027] (1) 将磷酸酯缩合剂和金属盐加入到溶剂中，在 $10^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 下搅拌 $30 \sim 45\text{min}$ ，混合均匀，得到澄清溶液A；[0028] (2) 将全芳香族单体(X) $R_1\text{-Ar}_1\text{-R}_2$ 、含酰亚胺基团的全芳香族单体(Y)、活性端基加入到极性溶剂中；在氮气保护下，于温度 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 下预热 $5 \sim 10\text{min}$ ，得到澄清溶液B；

[0029] (3) 将溶液A逐滴加入到溶液B中, 滴加用时为30~60min; 通入氮气流, 并在100~150°C内反应2~6h, 得到聚合物溶液C;

[0030] (4) 将步骤(3)得到的聚合物溶液C倒入有机溶剂中, 经洗涤干燥, 研磨后得到粉末即分子量介于1000~7000g/mol的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶。

[0031] 本发明还公开了按照上述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶的制备方法制备的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶; 所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶的分子量为1000~7000g/mol。

[0032] 本发明还公开了按照上述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶前驱体溶液的制备方法制备的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶前驱体溶液。

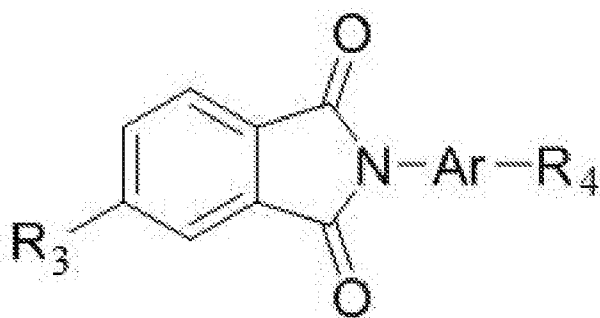
[0033] 本发明还公开了一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜及其制备方法, 包括如下步骤: 将含有磷酸酯缩合剂和金属盐的溶液滴加入预热的含有单体、活性端基、极性溶剂的混合液中, 然后在氮气中, 于100~150°C下反应2~6h, 得到聚合物溶液; 然后将聚合物溶液倒入有机溶剂中, 经洗涤、干燥、研磨后得到聚合物粉末; 最后将聚合物粉末经过预热压、固化得到热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜; 比如将得到的聚合物粉末平铺于模具中, 置于250°C下、2bar保压15min, 自然冷后脱模, 再经过多步固化工艺200°C/1h+230°C/1h+270°C/1h+300°C/1h得到热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜;

[0034] 所述单体为全芳香族单体和含酰亚胺基团的全芳香族单体;

[0035] 所述全芳香族单体的化学结构式为 $R_1-Ar_1-R_2$, Ar_1 为全芳香基团, R_1 、 R_2 为端基;

[0036] 所述含酰亚胺基团的全芳香族单体的化学结构式为:

[]



[0037] Ar 为全芳香基团, R_3 、 R_4 为端基。

[0038] 本发明还公开了上述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜在制备聚合物薄膜中

的应用。

[0039] 本发明还公开了上述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶前驱体溶液在制备热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶中的应用或者在制备聚合物液晶材料中的应用。

[0040] 本发明还公开了上述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶在制备聚合物液晶材料中的应用。

发明的有益效果

有益效果

[0041] 与现有技术相比，本发明取得的有益效果是：

[0042] 1.与熔融聚合法制备热固性聚酯酰亚胺液晶需在高温（250~320°C）下进行不同，本发明利用溶液法在100~150°C即可制备热固性聚酯酰亚胺液晶，因此可以拓展原料选择范围，比如现有技术认为无法使用的活性端基3-氨基苯乙炔、马来酸酐、5-（苯基乙炔基）异苯并呋喃-1,3-二酮，可以用于本发明并获得性能优异的产品。

[0043] 2.与传统溶液聚合法制备热固性聚酯酰亚胺液晶不同，本发明以酰亚胺芳香族单体为反应起始物，因此不需要在高温（250~320°C）下发生聚酰胺酸的酰亚胺环化反应。

[0044] 3.与熔融法制得的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶不同，本发明采用溶液聚合法制得的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶在获得高玻璃化转变温度和高热稳定性的同时，还具有更低的熔点和更好的加工性。

对附图的简要说明

附图说明

[0045] 图1本实施例1和实施例2提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末的核磁共振碳谱（¹³C-NMR）；

[0046] 图2是本实施例1和实施例2提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末的凝胶渗透色谱（GPC）；

[0047] 图3是本实施例1、2提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末和比较例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末在氮气氛围下，以20°C/min的升温速率得到的差示扫描量热（DSC）曲线；

- [0048] 图4是实施例1、2提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末和比较例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末经固化处理后得到的差示扫描量热 (DSC) 曲线;
- [0049] 图5是实施例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末和比较例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末的偏光显微 (POM) 照片;
- [0050] 图6是本实施例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末和比较例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末的流变 (Rheology) 图;
- [0051] 图7是本实施例1、2提供的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜和比较例1提供的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜在氮气氛围下, 以10°C/min的升温速率测得的热失重 (TG) -温度曲线;
- [0052] 图8是本实施例1、2提供的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜和比较例1提供的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的损耗因子 (Tan δ) -温度曲线;
- [0053] 图9是本实施例1、2提供的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶粉末和比较例1提供的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶粉末加入到氯仿和五氟苯酚混合溶剂 (体积比为1:1) 中的照片。

发明实施例

本发明的实施方式

[0054] 下面结合附图、实施例和比较例, 对本发明技术方案作进一步的描述。

[0055] 实施例1

[0056] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0057] 在一个1L的单口烧瓶中, 加入114.50g氯磷酸二苯酯、13.30g无水氯化锂、660 mL吡啶, 在25°C下搅拌30min, 得到澄清的A液。在一个1.5L的三口烧瓶中, 加入23.48g对羟基苯甲酸、16.94g 6-羟基-2-萘甲酸、20.77g N-(3'-羟基苯基) 偏苯三酰亚胺、1.33g 3-氨基苯乙炔、3.33g 2-(3-乙炔基苯基)-1,3-二氧代异二氢吡啶-5-羧酸和330mL吡啶, 在氮气保护下, 于120°C下预热5min, 得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中, 滴加用时为60min; 通入氮气流, 在120°C下冷凝回流3h。将最终的反应液直接倒入装有200mL甲醇的烧杯中, 抽滤

得到反应物。此后，再用热水、甲醇清洗干净，在100°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物；其碳谱、凝胶渗透色谱、偏光显微照片、差示扫描量热曲线、流变图、溶解性参见附图1、2、3、4、5、6、9。

[0058] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0059] 将步骤(1)得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中，置于250°C平板硫化仪保压(2bar) 15min，自然冷却至30°C，脱模。按照工艺200°C/1h+230°C/1h+270°C/1h+300°C/1h固化，得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜；其热失重-温度曲线、损耗因子(Tanδ)-温度曲线参见附图7、8。

[0060] 实施例2

[0061] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0062] 在一个1L的单口烧瓶中，加入114.50g氯磷酸二苯酯、13.30g无水氯化锂、660 mL吡啶，在25°C下搅拌30min，得到澄清的A液。在一个1.5L的三口烧瓶中，加入13.30g对羟基苯甲酸、16.94g 6-羟基-2-萘甲酸、20.77g N-(3'-羟基苯基) 偏苯三酰亚胺、3.99g 3-氨基苯乙炔、1.60g 2-(3-乙炔基苯基)-1,3-二氧代异二氢吡啶-5-羧酸和330mL吡啶，在氮气保护下，于120°C下预热5min，得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中，滴加用时为30min；通入适中的氮气流，在120°C下冷凝回流3h。将最终的反应液直接倒入到200mL甲醇中，得到粉末。此后，再用热水清洗干净，在110°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物；其碳谱、凝胶渗透色谱、差示扫描量热曲线、溶解性参见附图1、2、3、4、9。

[0063] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0064] 将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中，置于250°C平板硫化仪保压(2bar) 15min，自然冷却至30°C脱模，经过多步固化工艺200°C/1h+230°C/1h+270°C/1h+300°C/1h得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜；其热失重-温度曲线、损耗因子(Tanδ)-温度曲线参见附图7、8。

[0065] 参见附图1，它是本发明实施例1和实施例2制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐

聚物的核磁共振碳谱。在谱图上出现了活性端基苯乙炔上碳原子（81ppm）的信号和苯环上碳原子（112~138ppm）的信号，说明活性端基苯乙炔已成功地引入到了实施例1和实施例2的分子链上。

[0066] 参见附图2，它是本发明实施例1和实施例2制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的凝胶渗透色谱图（GPC）。从中可知，实施例1和实施例2制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的分子量分别为5195和4925，PDI分别为2.43和2.50，与预期值（5000）相一致。值得说明，现有熔融缩聚法制备的芳香族聚酯类高聚物分子量普遍较高，被公认为溶解性差，不仅难溶于普通溶剂，即使采用五氟苯酚、六氟异丙醇或两者的混合溶剂等鲜见的溶剂仍难以溶解（参见文献：H R Kricheldorf; V Linzer; C Bruhn. Eur. Polym. J., 1994, 30:549-556），因此无法对于利用熔融缩聚法制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物（比较例1）进行化学结构的表征，而本发明制备的产品可以优异的溶解。

[0067] 实施例3

[0068] （1）全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0069] 在一个150mL的单口烧瓶中，加入8.6g氯磷酸二苯酯、1.47g无水氯化锂、100mL甲基吡咯烷酮，在10°C下搅拌45min，得到澄清的A液。

[0070] 在一个500mL的三口烧瓶中，加入1.76g 3-羟基苯甲酸、1.27g 6-羟基-2-萘甲酸、1.55g N-（3'-羟苯基）偏苯三酰亚胺、0.10g 3-氨基苯乙炔、0.25g 2-（3-乙炔基苯基）-1,3-二氧化异二氢吡啶-5-羧酸和45mL甲基吡咯烷酮，在氮气保护下，于150°C下预热5min，得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中，滴加用时为45min；通入适中的氮气流，在150°C下冷凝回流2h。将最终的反应液直接倒入到200mL乙酸乙酯中，得到粉末。此后，再用热水清洗干净，在110°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0071] （2）热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0072] 将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶粉末平铺于模具中，置于245°C平板硫化仪保压（2bar）30min，自然冷却至30°C脱模，经过多步固化工艺：200°C/2h+230°C/2h+270°C/2h+300°C/2h得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0073] 实施例4

[0074] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0075] 在一个100mL的单口烧瓶中, 加入9.93g亚磷酸三苯酯、1.27g无水氯化锂、70mL N,N-二甲基乙酰胺, 在40°C下搅拌30min, 得到澄清的A液。

[0076] 在一个250mL的三口烧瓶中, 加入2.57g 4'-羟基-[1,1'-联苯]-4-羧酸、1.27g 6-羟基-2-萘甲酸、1.56g N-(3'-羟基苯基) 偏苯三酰亚胺、0.1g 3-氨基苯乙炔、0.25g 2-(3-乙炔基苯基)-1,3-二氧化异二氢吡啶-5-羧酸和30mL N,N-二甲基乙酰胺, 在氮气保护下, 于100°C下预热10min, 得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中, 滴加用时为30min; 通入适中的氮气流, 在100°C下冷凝回流6h。将最终的反应液直接倒入到200mL甲醇中, 得到粉末。此后, 再用热水清洗干净, 在100°C下干燥24h, 研磨得到精细粉末, 即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0077] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0078] 将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶粉末平铺于模具中, 置于235°C平板硫化仪保压(2bar) 15min, 自然冷却至30°C脱模, 经过多步固化: 200°C/1h+240°C/1h+270°C/1h+300°C/1h得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0079] 实施例5

[0080] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0081] 在一个100mL的单口烧瓶中, 加入8.6g氯磷酸二苯酯、14.13g氯化锌、60mL N,N-二甲基乙酰胺, 在30°C下搅拌35min, 得到澄清的A液。

[0082] 在一个250mL的三口烧瓶中, 加入1.95g萘-2,7-二羧酸、1.08g萘-2,6-二醇、3.08g 2-(6-羟基萘-2-基)-1,3-二氧化异二氢吡啶-5-羧酸、0.37g 3-氨基苯乙炔、1.17g 4-(1,3-二氧化-5-(苯基乙炔基) 异二氢吡啶-2-基) 苯甲酸和25mL N,N-二甲基乙酰胺, 在氮气保护下, 于110°C下预热5min, 得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中, 滴加用时为60min; 通入适中的氮气流, 在110°C下冷凝回流4h。将最终的反应液直接倒入到200mL乙醚中, 得到粉末。此后, 再用热水清洗干净, 在110°C下干燥24h, 研磨得到精细粉末, 即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚

物。

[0083] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0084] 将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中，置于190°C平板硫化仪保压（2bar）45min，自然冷却至30°C脱模，经过多步固化：230°C/2h+270°C/2h+300°C/2h得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0085] 实施例6

[0086] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0087] 在一个150mL的单口烧瓶中，加入10g氯磷酸二苯酯、23g氯磷酸二苯酯、7.06g氯化锌、3.87g氯化钙、75mL甲基吡咯烷酮、25mL N,N-二甲基乙酰胺，在25°C下搅拌30min，得到澄清的A液。

[0088] 在一个500mL的三口烧瓶中，加入1.73g对羟基苯甲酸、3.54g N-（3'-羟苯基）偏苯三酰亚胺、0.57g 2-（6-羟基萘-2-基）-1,3-二氧代异二氢吡啶-5-羧酸、0.45g 2-（3-乙炔基苯基）-1,3-二氧代异二氢吡啶-5-羧酸和15mL N,N-二甲基乙酰胺，在氮气保护下，于120°C下预热5min，得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中，滴加用时为40min；通入适中的氮气流，在120°C下冷凝回流3h。将最终的反应液直接倒入到200mL甲醇中，得到粉末。此后，再用热水清洗干净，在110°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0089] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0090] 将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中，置于300°C平板硫化仪保压（2bar）30min，自然冷却至30°C脱模，经过多步固化：230°C/2h+270°C/2h+300°C/2h+330°C/2h+370°C/2h得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0091] 实施例7

[0092] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0093] 在一个150mL的单口烧瓶中，加入9.93g亚磷酸三苯酯、5.35g无水氯化锂、80mL吡啶，25mL N,N-二甲基乙酰胺，在40°C下搅拌30min，得到澄清的A液。

[0094] 在一个250mL的三口烧瓶中，加入1.0g对羟基苯甲酸、1.45g

4'-羟基-[1,1'-联苯]-4-羧酸、2.05g N-(3'-羟基苯基)偏苯三酰亚胺、0.32g 2-(3-乙炔基苯基)-5-羟基异-1,3-二酮、0.35g 2-(3-乙炔基苯基)-1,3-二氧代异二氢吡啶-5-羧酸和20mL N,N-二甲基乙酰胺,在氮气保护下,于100°C下预热5min,得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中,滴加用时为35min;通入适中的氮气流,在100°C下冷凝回流6h。将最终的反应液直接倒入到200mL甲醇中,得到粉末。此后,再用热水清洗干净,在100°C下干燥24h,研磨得到精细粉末,即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0095] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0096] 将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中,置于310°C平板硫化仪保压(2bar)45min,自然冷却至30°C脱模,经过多步固化:270°C/1.5h+300°C/1.5h+330°C/1.5h+370°C/1.5h得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0097] 实施例8

[0098] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0099] 在一个150mL的单口烧瓶中,加入6.7g氯磷酸二苯酯、7.2g亚磷酸三(4-氯苯基)酯、2.94g氯化钙、2.65g无水氯化锂、70mL N,N-二甲基乙酰胺,在25°C下搅拌30min,得到澄清的A液。

[0100] 在一个250mL的三口烧瓶中,加入1.72g环戊-3,5-二烯-1,3-二醇、2.12g N-(3'-羟基苯基)偏苯三酰亚胺、0.88g 2-(3-乙炔基苯基)-5-羟基异-1,3-二酮、0.97g 2-(3-乙炔基苯基)-1,3-二氧代异二氢吡啶-5-羧酸和30mL N,N-二甲基乙酰胺,在氮气保护下,于120°C下预热5min,得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中,滴加用时为60min;通入适中的氮气流,在120°C下冷凝回流3.5h。将最终的反应液直接倒入到200mL甲醇中,得到粉末。此后,再用盐酸清洗干净,在110°C下干燥24h,研磨得到精细粉末,即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0101] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0102] 将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中,置于300°C平板

硫化仪保压（2bar）60min，自然冷却至30°C脱模，经过多步固艺：200°C/1h+230°C/1h+270°C/1h+300°C/1h+330°C/1h+370°C/1h得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0103] 实施例9

[0104] （1）全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0105] 在一个100mL的单口烧瓶中，加入8.6g亚磷酸氢二苯酯、0.73g氯化镁、50mL甲基吡咯烷酮，在25°C下搅拌45min，得到澄清的A液。

[0106] 在一个250mL的三口烧瓶中，加入1.73g对羟基苯甲酸、3.54g N-（3'-羟苯基）偏苯三酰亚胺、0.57g 2-（6-羟基萘-2-基）-1,3-二氧代异二氢吡啶-5-羧酸、0.45g 2-（3-乙炔基苯基）-1,3-二氧代异二氢吡啶-5-羧酸和15mL甲基吡咯烷酮，在氮气保护下，于150°C下预热5min，得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中，滴加用时为35min；通入适中的氮气流，在140°C下冷凝回流2.5h。将最终的反应液直接倒入到200mL甲醇中，得到粉末。此后，再用热水清洗干净，在110°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0107] （2）热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0108] 将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中，置于250°C平板硫化仪保压（2bar）15min，自然冷却至30°C脱模，经过多步固化：200°C/1h+230°C/1h+270°C/1h+300°C/1h+330°C/1h+370°C/1h得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0109] 实施例10

[0110] （1）全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0111] 在一个100mL的单口烧瓶中，加入8.6g亚磷酸三（4-氯苯基）酯、2.63g无水氯化锂、50mL吡啶，在25°C下搅拌30min，得到澄清的A液。

[0112] 在一个250mL的三口烧瓶中，加入1.76g对羟基苯甲酸、1.27g 6-羟基-2-萘甲酸、1.56g N-（3'-羟苯基）偏苯三酰亚胺、0.10g 3-氨基苯乙炔、0.25g（3-乙炔基苯基）-1,3-二氧代异二氢吡啶-5-羧酸和25mL吡啶，在氮气保护下，于120°C下预热5min，得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入

口管。将A液滴加到B液中，滴加用时为30min；通入适中的氮气流，在130°C下冷凝回流5h。将最终的反应液直接倒入装有200mL甲醇的烧杯中，抽滤得到反应物。此后，再用热水、甲醇清洗干净，在100°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0113] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0114] 将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中，置于240°C平板硫化仪保压（2bar）15min，自然冷却至30°C脱模，经过多步固化工艺：220°C/2h+240°C/2h+280°C/2h+300°C/2h得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0115] 实施例11

[0116] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0117] 在一个150mL的单口烧瓶中，加33.6g氯磷酸二苯酯、1.76g无水氯化锂、100mL N,N-二甲基乙酰胺，在25°C下搅拌30min，得到澄清的A液。

[0118] 在一个250mL的三口烧瓶中，加入8.98g 4'-（5-羟基-1,3-二氧代异吲哚啉-2-基）-[1,1'-联苯]-4-羧酸、1.14g 4-（2,5-二氧代-2,5-二氢-1H-吡咯-1-基）苯甲酸、1.0g 2-1-（4-羟基苯基）-1H-吡咯-2,5-二酮和25mL N,N-二甲基乙酰胺，在氮气保护下，于150°C下预热5min，得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中，滴加用时为55min；通入适中的氮气流，在150°C下冷凝回流3h。将最终的反应液直接倒入装有200mL甲醇的烧杯中，抽滤得到反应物。此后，再用热水、甲醇清洗干净，在100°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0119] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0120] 将步骤（1）得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中，置于230°C平板硫化仪保压（2bar）15min，自然冷却至30°C，脱模。按照工艺200°C/2h+230°C/2h+270°C/2h+300°C/2h固化，得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0121] 实施例12

[0122] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0123] 在一个150mL的单口烧瓶中, 加入8.6g亚磷酸三苯酯、5.24g无水氯化锂、50mL N,N-二甲基乙酰胺, 50mL甲基吡咯烷酮, 在25°C下搅拌30min, 得到澄清的A液。

[0124] 在一个250mL的三口烧瓶中, 加入0.55g对苯二酚、1.08g萘-2,6-二羧酸、1.61g 3'-羟基-[1,1'-联苯]-4-羧酸、2.50g 6-(5-羟基-1,3-二氧代异吲哚啉-2-基)-2-萘甲酸和0.23g 2-(3-乙炔基苯基)-1,3-二氧代异二氢吲哚-5-羧酸、0.20g 2-(3-乙炔基苯基)-5-羟基异-1,3-二酮和50mL甲基吡咯烷酮, 在氮气保护下, 于130°C下预热7min, 得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中, 滴加用时为50min; 通入适中的氮气流, 在130°C下冷凝回流5h。将最终的反应液直接倒入装有200mL甲醇的烧杯中, 抽滤得到反应物。此后, 再用热水、石油醚、乙酸乙酯、甲醇清洗干净, 在100°C下干燥24h, 研磨得到精细粉末, 即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0125] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0126] 将步骤(1)得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中, 置于250°C平板硫化仪保压(2bar) 15min, 自然冷却至30°C, 脱模。按照工艺200°C/3h+230°C/3h+270°C/3h+300°C/3h固化, 得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0127] 实施例13

[0128] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0129] 在一个100mL的单口烧瓶中, 加入8.6g氯磷酸二苯酯、2.36g无水氯化锌、50mL N,N-二甲基乙酰胺, 在25°C下搅拌30min, 得到澄清的A液。

[0130] 在一个250mL的三口烧瓶中, 加入1.35g萘-1,7-二羧酸、1.0g萘-1,7-二醇、3.54g 2-(4-羟基苯基)-1,3-二氧代异二氢吲哚-5-羧酸、0.66g 2-(4-羟基苯基)-5-(苯基乙炔基)异吲哚啉-1,3-二酮、0.72g 4-(1,3-二氧代-5-(苯基乙炔基)异二氢吲哚-2-基)苯甲酸和25mL N,N-二甲基乙酰胺, 在氮气保护下, 于110°C下预热5min, 得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中, 滴加用时为30min; 通入适中的氮气流, 在110°C下冷凝回流5.5h。将最终的反应液直接倒入装有200mL甲醇的烧杯中, 抽滤得到反

应物。此后，再用热水、甲醇、石油醚清洗干净，在100°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0131] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0132] 将步骤(1)得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中，置于250°C平板硫化仪保压(2bar) 15min，自然冷却至30°C，脱模。按220°C/1h+240°C/1h+280°C/1h+320°C/1h+350°C/1h+370°C/1h固化工艺，得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0133] 实施例14

[0134] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0135] 在一个100mL的单口烧瓶中，加入8.6g氯磷酸二苯酯、1.46g无水氯化锂、50mL吡啶，在25°C下搅拌30min，得到澄清的A液。

[0136] 在一个250mL的三口烧瓶中，加入0.62g间苯二甲酸、0.70g [1,1'-联苯]-2,4'-二醇、1.40g 萘-1,7-二醇、2.72g 2-(3-羧基苯基)-1,3-二氧化异二氢吡啶-5-羧酸、0.16g 3-氨基苯乙炔、0.29g 4-(2,5-二氧化-2,5-二氢-1H-吡咯-1-基)苯甲酸和25mL吡啶，在氮气保护下，于140°C下预热8min，得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中，滴加用时为60min；通入适中的氮气流，在140°C下冷凝回流4h。将最终的反应液直接倒入装有200mL甲醇的烧杯中，抽滤得到反应物。此后，再用热水、甲醇清洗干净，在100°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0137] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0138] 将步骤(1)得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中，置于230°C平板硫化仪保压(2bar) 15min，自然冷却至30°C，脱模。按照工艺200°C/1h+230°C/1h+270°C/1h+300°C/1h固化，得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0139] 实施例15

[0140] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0141] 在一个100mL的单口烧瓶中，加入8.6g氯磷酸二苯酯、8.35g无水氯化钙、40m

L-甲基吡咯烷酮，在25°C下搅拌30min，得到澄清的A液。

[0142] 在一个250mL的三口烧瓶中，加入2.33g [1,1'-联苯]-2,4'-二醇、4.84g 2-(4'-羧基-[1,1'-联苯]-4-基)-1,3-二氧代异二氢吡咯-5-羧酸、0.29g 3-氨基苯乙炔、0.71g 2-(3-乙炔基苯基)-1,3-二氧代异二氢吡咯-5-羧酸和50mL L-甲基吡咯烷酮，在氮气保护下，于100°C下预热5min，得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中，滴加用时为45min；通入适中的氮气流，在100°C下冷凝回流2h。将最终的反应液直接倒入装有200mL甲醇的烧杯中，抽滤得到反应物。此后，再用热水、甲醇清洗干净，在100°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0143] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0144] 将步骤(1)得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中，置于245°C平板硫化仪保压(2bar) 15min，自然冷却至30°C，脱模。按照工艺195°C/1h+225°C/1h+265°C/1h+315°C/1h固化，得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0145] 实施例16

[0146] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0147] 在一个100mL的单口烧瓶中，加入9.7g亚磷酸三(4-氯苯基)酯、3.33g无水氯化锌、50mL N,N-二甲基乙酰胺，在25°C下搅拌30min，得到澄清的A液。

[0148] 在一个250mL的三口烧瓶中，加入1.07g 3'-羟基-[1,1'-联苯]-4-羧酸、0.69g 2-羟基苯甲酸、1.82g [1,1'-联苯]-4,4'-二羧酸、1.91g 5-羟基-2-(3-羟基苯基)异二氢吡咯-1,3-二酮、0.12g 3-氨基苯乙炔、0.39g 4-(1,3-二氧代-5-(苯基乙炔基)异二氢吡咯-2-基)苯甲酸和25mL N,N-二甲基乙酰胺，25mL吡啶，在氮气保护下，于150°C下预热6min，得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中，滴加用时为60min；通入适中的氮气流，在150°C下冷凝回流2.5h。将最终的反应液直接倒入装有200mL甲醇的烧杯中，抽滤得到反应物。此后，再用热水、甲醇清洗干净，在100°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0149] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0150] 将步骤(1)得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中,置于240°C平板硫化仪保压(2bar)15min,自然冷却至30°C,脱模。按200°C/1h+230°C/1h+270°C/1h+300°C/1h+330°C/1h+370°C/1h固化工艺,得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0151] 实施例17

[0152] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0153] 在一个100mL的单口烧瓶中,加入8.6g氯磷酸二苯酯、2.19g无水氯化锂、50mL吡啶,30ml甲基吡咯烷酮,在25°C下搅拌30min,得到澄清的A液。

[0154] 在一个250mL的三口烧瓶中,加入3.24g萘-1,7-二羧酸、0.55g邻苯二酚、1.66g 5-羟基-2-(4'-羟基-[1,1'-联苯]-4-基)异吲哚-1,3-二酮、0.23g 4-(2,5-二氧化-2,5-二氢-1H-吡咯-1-基)苯甲酸、0.20g 1-(4-羟基苯基)-1H-吡咯-2,5-二酮和15mL甲基吡咯烷酮,25mL吡啶,在氮气保护下,于100°C下预热10min,得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中,滴加用时为30min;通入适中的氮气流,在120°C下冷凝回流4.5h。将最终的反应液直接倒入装有200mL甲醇的烧杯中,抽滤得到反应物。此后,再用热水、甲醇、乙酸乙酯清洗干净,在100°C下干燥24h,研磨得到精细粉末,即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0155] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0156] 将步骤(1)得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中,置于225°C平板硫化仪保压(2bar)15min,自然冷却至30°C,脱模。按照工艺200°C/1h+230°C/1h+270°C/1h+300°C/1h固化,得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0157] 实施例18

[0158] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0159] 在一个100mL的单口烧瓶中,加入8.6g氯磷酸二苯酯、0.99g无水氯化锂、50mL N,N-二甲基乙酰胺,在25°C下搅拌30min,得到澄清的A液。

[0160] 在一个250mL的三口烧瓶中,加入3.82g

5-羟基-2-(6-羟基萘-2-基)异吲哚-1,3-二酮、4.52g 2-(6-羧基萘-2-基)-1,3-二氧代异二氢吲哚-5-羧酸、0.40g 2-(3-乙炔基苯基)-1,3-二氧代异二氢吲哚-5-羧酸、0.36g 2-(3-乙炔基苯基)-5-羟基异-1,3-二酮和25mL N,N-二甲基乙酰胺,在氮气保护下,于130°C下预热5min,得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中,滴加用时为50min;通入适中的氮气流,在130°C下冷凝回流5h。将最终的反应液直接倒入装有200mL甲醇的烧杯中,抽滤得到反应物。此后,再用热水、甲醇清洗干净,在100°C下干燥24h,研磨得到精细粉末,即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0161] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0162] 将步骤(1)得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中,置于200°C平板硫化仪保压(2bar)15min,自然冷却至30°C,脱模。按照工艺210°C/1h+240°C/1h+280°C/1h+290°C/1h+300°C/1h固化,得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0163] 实施例19

[0164] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0165] 在一个100mL的单口烧瓶中,加入8.6g氯磷酸二苯酯、2.72g无水氯化锌、50mL N,N-二甲基乙酰胺,在25°C下搅拌30min,得到澄清的A液。

[0166] 在一个250mL的三口烧瓶中,加入1.04g邻苯二甲酸、4.14g 5-羟基-2-(4'-羟基-[1,1'-联苯]-4-基)异吲哚-1,3-二酮、2.42g 2-(4'-羧基-[1,1'-联苯]-4-基)-1,3-二氧代异二氢吲哚-5-羧酸、1.17g 3-氨基苯乙炔、2.91g 2-(3-乙炔基苯基)-1,3-二氧代异二氢吲哚-5-羧酸和35mL N,N-二甲基乙酰胺,在氮气保护下,于130°C下预热5min,得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中,滴加用时为37min;通入适中的氮气流,在130°C下冷凝回流4h。将最终的反应液直接倒入装有200mL甲醇的烧杯中,抽滤得到反应物。此后,再用热水、甲醇清洗干净,在100°C下干燥24h,研磨得到精细粉末,即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0167] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0168] 将步骤(1)得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中,置于2

20°C平板硫化仪保压（2bar）15min，自然冷却至30°C，脱模。按照工艺200°C/1h+230°C/1h+270°C/1h+300°C/1h固化，得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0169] 实施例20

[0170] （1）全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0171] 在一个150mL的单口烧瓶中，加入8.6g氯磷酸二苯酯、1.72g无水氯化锂、30mL吡啶，35mL甲基吡咯烷酮，在25°C下搅拌30min，得到澄清的A液。

[0172] 在一个250mL的三口烧瓶中，加入0.62g间苯二甲酸、0.70g [1,1'-联苯]-2,4'-二醇、1.40g萘-1,7-二醇、2.72g 2-（3-羧基苯基）-1,3-二氧化异二氢吡啶-5-羧酸、0.16g 3-氨基苯乙炔、0.29g 4-（2,5-二氧化-2,5-二氢-1H-吡咯-1-基）苯甲酸和30mL吡啶，35mL甲基吡咯烷酮，在氮气保护下，于140°C下预热8min，得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中，滴加用时为54min；通入适中的氮气流，在140°C下冷凝回流5.5h。将最终的反应液直接倒入装有200mL甲醇的烧杯中，抽滤得到反应物。此后，再用热水、甲醇清洗干净，在100°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0173] （2）热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0174] 将步骤（1）得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中，置于240°C平板硫化仪保压（2bar）15min，自然冷却至30°C，脱模。按照工艺210°C/2h+230°C/2h+270°C/2h+290°C/2h固化，得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0175] 实施例21

[0176] （1）全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0177] 在一个100mL的单口烧瓶中，加入8.6g氯磷酸二苯酯、7.62g氯化锌、60mL N,N-二甲基乙酰胺，20mL吡啶，在30°C下搅拌35min，得到澄清的A液。

[0178] 在一个250mL的三口烧瓶中，加入1.95g萘-2,7-二羧酸、1.08g萘-2,6-二醇、3.08g 2-（6-羟基萘-2-基）-1,3-二氧化异二氢吡啶-5-羧酸、0.37g 3-氨基苯乙炔、1.17g 4-（1,3-二氧化-5-（苯基乙炔基）异二氢吡啶-2-基）苯甲

酸和25mL N,N-二甲基乙酰胺, 在氮气保护下, 于110°C下预热5min, 得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中, 滴加用时为46min; 通入适中的氮气流, 在110°C下冷凝回流4.5h。将最终的反应液直接倒入到200mL乙醚中, 得到粉末。此后, 再用热水清洗干净, 在110°C下干燥24h, 研磨得到精细粉末, 即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0179] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0180] 将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中, 置于230°C平板硫化仪保压 (2bar) 45min, 自然冷却至30°C脱模, 经过多步固化: 200°C/1h+230°C/1h+260°C/1h+290°C/1h得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0181] 实施例22

[0182] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0183] 在一个150mL的单口烧瓶中, 加入10g氯磷酸二苯酯、23g氯磷酸二苯酯、14.83g氯化锌、12.08g氯化钙、50mL甲基吡咯烷酮、25mL N,N-二甲基乙酰胺, 10mL吡啶, 在25°C下搅拌30min, 得到澄清的A液。

[0184] 在一个500mL的三口烧瓶中, 加入1.73g对羟基苯甲酸、3.54g N-(3'-羟基苯基) 偏苯三酰亚胺、0.57g 2-(6-羟基萘-2-基)-1,3-二氧代异二氢吡啶-5-羧酸、0.45g 2-(3-乙炔基苯基)-1,3-二氧代异二氢吡啶-5-羧酸和15mL N,N-二甲基乙酰胺, 10mL吡啶, 在氮气保护下, 于120°C下预热5min, 得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中, 滴加用时为40min; 通入适中的氮气流, 在120°C下冷凝回流5h。将最终的反应液直接倒入到200mL甲醇中, 得到粉末。此后, 再用热水清洗干净, 在110°C下干燥24h, 研磨得到精细粉末, 即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0185] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0186] 将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中, 置于250°C平板硫化仪保压 (2bar) 30min, 自然冷却至30°C脱模, 经过多步固化: 210°C/1h+230°C/1h+270°C/1h+300°C/1h+330°C/1h+370°C/1h得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚

胺液晶薄膜。

[0187] 实施例23

[0188] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0189] 在一个150mL的单口烧瓶中，加入9.93g亚磷酸三苯酯、5.18g无水氯化锂、80mL甲基吡咯烷酮，25mL N,N-二甲基乙酰胺，在40°C下搅拌30min，得到澄清的A液。

[0190] 在一个250mL的三口烧瓶中，加入1.0g对羟基苯甲酸、1.45g 4'-羟基-[1,1'-联苯]-4-羧酸、2.05g N-(3'-羟苯基) 偏苯三酰亚胺、0.32g 2-(3-乙炔基苯基)-5-羟基异-1,3-二酮、0.35g 2-(3-乙炔基苯基)-1,3-二氧代异二氢吡啶-5-羧酸和20mL N,N-二甲基乙酰胺，在氮气保护下，于100°C下预热5min，得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中，滴加用时为45min；通入适中的氮气流，在100°C下冷凝回流6h。将最终的反应液直接倒入到200mL甲醇中，得到粉末。此后，再用热水清洗干净，在100°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0191] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0192] 将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中，置于250°C平板硫化仪保压（2bar）45min，自然冷却至30°C脱模，经过多步固化：200°C/2h+230°C/2h+270°C/2h+300°C/2h+330°C/2h+370°C/2h得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0193] 实施例24

[0194] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0195] 在一个150mL的单口烧瓶中，加入6.7g氯磷酸二苯酯、7.2g亚磷酸三（4-氯苯基）酯、3.41g氯化钙、1.34g无水氯化锂、70mL吡啶，在25°C下搅拌30min，得到澄清的A液。

[0196] 在一个250mL的三口烧瓶中，加入1.72g环戊-3,5-二烯-1,3-二醇、2.12g N-(3'-羟苯基) 偏苯三酰亚胺、0.88g 2-(3-乙炔基苯基)-5-羟基异-1,3-二酮、0.97g 2-(3-乙炔基苯基)-1,3-二氧代异二氢吡啶-5-羧酸和30mL吡啶，在氮气保护下，

于145°C下预热5min，得到澄清的B液。烧瓶配以一个回流冷凝管、一根温度计、一个氮气入口管。将A液滴加到B液中，滴加用时为60min；通入适中的氮气流，在145°C下冷凝回流3h。将最终的反应液直接倒入到200mL甲醇中，得到粉末。此后，再用盐酸清洗干净，在110°C下干燥24h，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物。

[0197] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0198] 将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末平铺于模具中，置于250°C平板硫化仪保压（2bar）60min，自然冷却至30°C脱模，经过多步固艺：210°C/2h+230°C/2h+270°C/2h+300°C/2h+330°C/2h+370°C/2h得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

[0199] 比较例1

[0200] (1) 全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的制备

[0201] 在一个250mL四口圆底烧瓶中，加入23.48g 4-羟基苯甲酸，16.94g 6-羟基-2-萘甲酸，20.77g N-（3'-羟基苯基）偏苯三酰亚胺，4.39g 2-（4-羟基苯基）-5-（苯基乙炔基）异吡啶啉-1,3-二酮，4.22g 4-（1,3-二氧代-5-（苯基乙炔基）异二氢吡啶-2-基）苯甲酸，50mL醋酸酐，20mg醋酸钾。烧瓶配以密封玻璃桨式搅拌器，一个氮气入口管，一个加热套温度传感器入口管和一个保温蒸馏头。通入适中的氮气流，在温度140°C下乙酰化反应30min。通入适中的氮气流，利用加热套将反应混合物加热4h，反应温度由140°C上升至310°C。此时，将反应体系缓慢地抽成真空，并保持30min。不透明的熔体冷却至室温，将产物由烧瓶中移出，研磨得到精细粉末，即得到一种全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物；其差示扫描量热曲线、偏光显微照片、流变图、溶解性参见附图3、4、5、6、9。

[0202] (2) 热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备

[0203] 在370°C下真空烘箱中后缩聚反应24h，即得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶粉末。将得到的全芳香族聚酯酰亚胺液晶粉末平铺于模具中，置于370°C平板硫化仪保压（2bar）15min，自然冷却至30°C脱模；再200°C/1h+230°C/1h+270°C/1h+300°C/1h+330°C/1h+370°C/1h进行，得到一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜；其热失重-温度曲线、损耗因子（Tanδ）-温度曲线参见附图7、8。

- [0204] 参见附图3，它是本发明实施例1、2制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物和比较例1制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的差示扫描量热（DSC）曲线。实施例1和2制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物在230°C–360°C温度区间内有一较宽的固化反应放热峰，其峰值在300°C左右。而比较例1制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的DSC曲线上需要升温至360°C才开始出现固化反应放热峰。
- [0205] 参见附图4，它是本发明实施例1、2制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物和比较例1制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物经固化处理后的差示扫描量热（DSC）曲线。可以发现，经固化处理后的实施例1、2制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物和比较例1制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的差示扫描量热（DSC）曲线不再显示固化反应放热峰，说明实施例1、2制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物和比较例1制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物在经过多步固化工艺之后已完成交联固化反应，但是实施例1、2制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的最高固化温度为300°C，而比较例1制备的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的最高固化温度高于360°C。因此，与熔融缩聚法相比，本发明的溶液缩聚法在较低温度下就能发生交联固化反应是一个突出优势，而且可以扩大活性端基等原料的选择。
- [0206] 参见附图5，它是本发明实施例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末和比较例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末的偏光显微（POM）照片，在分别达到一定温度后两种齐聚物均呈现了典型的液晶织构；由POM照片可知，实施例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末在200°C下就由晶体转变成液晶了，而比较例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末在280°C依旧是晶体颗粒状态，直到温度为300°C时才由晶体转变成液晶。因此，本发明提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物粉末具有更低的液晶转变温度，改善了工艺性，有利于材料的加工成型。
- [0207] 参见附图6，它是本发明实施例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物和比较例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的流变图。测试过程是在氮气的氛围下，以3°C/min的升温速率从180°C升至310°C，而后在310°C下恒温1h。随温度上升，聚合物分子链开始运动，其复合熔融粘度($\ln^*$)下降，当温度达到液晶相转

变附近时，复合熔融粘度下降的最快。温度为230°C时，实施例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物已经由晶体变为液晶，复合熔融粘度达到最低值184Pa·s，具有良好的加工性。而比较例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物在300°C时，达到的最低复合熔融粘度值为4695Pa·s，是实施例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物最低复合熔融粘度的25.5倍，由此可知实施例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的加工性明显优于比较例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的加工性。温度继续上升，由于反应性活性端基在高温固化过程中会发生链扩展和交联，使得复合熔融粘度增大。实施例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物在310°C恒温时，复合熔融粘度最后保持不变，说明实施例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物完成了交联固化反应。而比较例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的固化温度高达370°C，所以在310°C恒温时，端基只发生了部分交联，使得比较例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物的复合熔融粘度在后期呈上升趋势，但是交联反应未完成，所以不出现实施例1提供的全芳香族聚酯酰亚胺液晶齐聚物在310°C恒温时的复合熔融粘度平台。

[0208] 参见附图7，它是本发明实施例1、2制备的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜和比较例1制备的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜在氮气氛围下的质量损耗-温度曲线。一般用起始热分解温度（ T_{di} ，重量损失为5%时对应的温度）表征材料的热稳定性。实施例1和实施例2制备的热固性聚酯酰亚胺液晶薄膜的 T_{di} 大约为460°C，表明具有高的热稳定性。此外，薄膜的残炭率高达65wt%（600°C）。因此，本发明制备的热固性聚酯酰亚胺液晶具有与熔融法制备出的热固性聚酯酰亚胺液晶相似的热稳定性，但是本发明的制备温度更低、过程更可控、原料选择更广泛。

[0209] 参见附图8，它是本发明实施例1、2制备的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜和比较例1提供的热固全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的损耗因子（Tan δ ）-温度曲线。从图可知，实施例1和实施例2制备的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的玻璃化转变温度（ T_g ）分别为190°C和223°C，而比较例1制备的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜具有两个 T_g （ T_{g1} =127°C， T_{g2} =260°C）。如果高分子材料具有多个 T_g ，则其实际应用将受限于其中较低的 T_g ，因此比较例1制备的

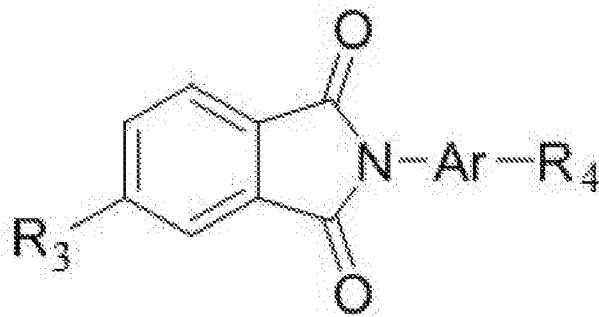
热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶在实际应用中的耐热性劣于本发明溶液法制备的热固性聚酯酰亚胺液晶。

[0210] 图9是本实施例1、2提供的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶粉末和比较例1提供的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶粉末等质量加入到氯仿和五氟苯酚混合溶剂（体积比为1:1）中溶解性的照片。从照片中可知，实施例1和实施例2提供的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶粉末能够溶解在氯仿和五氟苯酚的混合溶剂中，而比较例1提供的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶粉末不能溶解在氯仿和五氟苯酚的混合溶剂中。很好的说明了利用本发明方法制备的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶粉末克服了现有技术（熔融法）制备的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶粉末不溶的缺点，为工业化应用提供基础与便利。

[0211] 可以看出，本发明反应温度低（100~150℃），现有熔融法反应温度达310℃，本发明得到的聚合物粉末具有更低的液晶转变温度（200℃），而现有熔融法的液晶转变温度为300℃，尤其是本发明得到粉末固化温度低（300℃），现有技术需要370℃以上；而且本发明得到粉末的加工性很好，300℃即可，尤其可溶，本发明制备薄膜加工温度低、玻璃化转变温度高，取得了意想不到的技术效果。

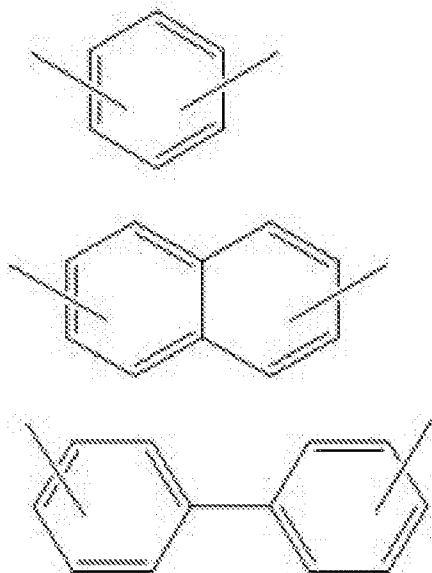
权利要求书

- [权利要求 1] 一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：将含有磷酸酯缩合剂和金属盐的溶液滴加入预热的含有单体、活性端基、极性溶剂的混合液中，然后在氮气中，于100~150℃下反应2~6h，得到聚合物溶液；然后将聚合物溶液倒入有机溶剂中，经洗涤、干燥，得到热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶；
- 所述单体为全芳香族单体和含酰亚胺基团的全芳香族单体；
- 所述全芳香族单体的化学结构式为 $R_1-Ar_1-R_2$ ， Ar_1 为全芳香基团， R_1 、 R_2 为端基；
- 所述含酰亚胺基团的全芳香族单体的化学结构式为：



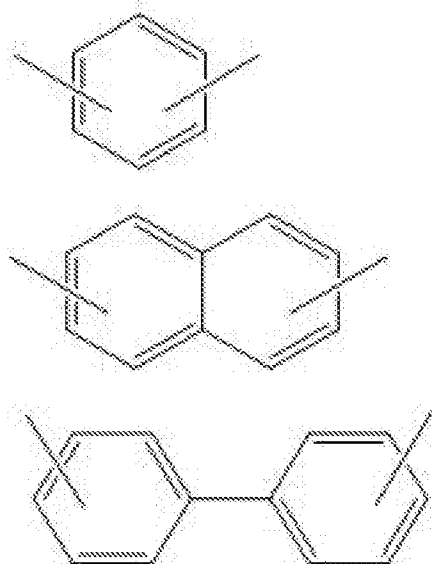
Ar 为全芳香基团， R_3 、 R_4 为端基。

- [权利要求 2] 按照权利要求1所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶的制备方法，其特征在于：所述磷酸酯缩合剂为氯磷酸苯酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三（4-氯苯基）酯、亚磷酸氢二苯酯中的一种或几种；所述金属盐为无水氯化锂、氯化镁、氯化钙、氯化锌中的一种或几种；所述活性端基为3-氨基苯乙炔、马来酸酐、5-（苯基乙炔基）异苯并呋喃-1,3-二酮中的一种或几种；所述有机溶剂为甲醇、乙酸乙酯、石油醚中的一种或几种；所述极性溶剂为吡啶、甲基吡咯烷酮、 N,N -二甲基乙酰胺的一种或几种；所述含有磷酸酯缩合剂和金属盐的溶液中，溶剂为吡啶、甲基吡咯烷酮、 N,N -二甲基乙酰胺中的一种或几种；所述 Ar_1 为以下三种结构之一：



;

所述Ar为以下三种结构之一：



;

所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的选自-COOH或者-OH。

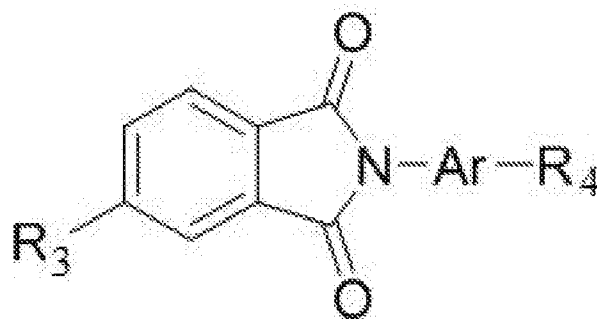
[权利要求 3]

按照权利要求1所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶的制备方法，其特征在于：所述单体中，全芳香族单体与含酰亚胺基团的全芳香族单体的摩尔比为 $n:(1-n)$ ，其中， $0 \leq n < 1$ ；所述磷酸酯缩合剂与单体的摩尔比为 $(1 \sim 5):1$ ；所述含有磷酸酯缩合剂和金属盐的溶液中，金属盐与溶剂的摩尔比为 $1:(6 \sim 30)$ 。

[权利要求 4] 按照权利要求1所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶的制备方法，其特征在于：将磷酸酯缩合剂和金属盐加入到溶剂中，在 $10^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 $30\sim 45\text{min}$ ，得到含有磷酸酯缩合剂和金属盐的溶液；所述预热为在氮气保护下，于 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下预热 $5\sim 10\text{min}$ ；所述滴加的时间为 $30\sim 60\text{min}$ 。

[权利要求 5] 按照权利要求1所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶的制备方法制备的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶；所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶的分子量为 $1000\sim 7000\text{g/mol}$ 。

[权利要求 6] 一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备方法，包括如下步骤：
将含有磷酸酯缩合剂和金属盐的溶液滴加入预热的含有单体、活性端基、极性溶剂的混合液中，然后在氮气中，于 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下反应 $2\sim 6\text{h}$ ，得到聚合物溶液；然后将聚合物溶液倒入有机溶剂中，经洗涤、干燥、研磨后得到聚合物粉末；最后将聚合物粉末经过预热压、固化得到热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜；
所述单体为全芳香族单体和含酰亚胺基团的全芳香族单体；
所述全芳香族单体的化学结构式为 $\text{R}_1\text{-Ar}_1\text{-R}_2$ ， Ar_1 为全芳香基团， R_1 、 R_2 为端基；
所述含酰亚胺基团的全芳香族单体的化学结构式为：



Ar 为全芳香基团， R_3 、 R_4 为端基。

[权利要求 7] 根据权利要求6所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜的制备方法制备的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜。

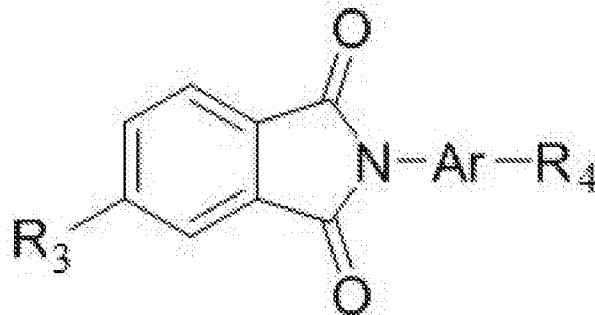
[权利要求 8] 一种热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶前驱体溶液的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：将含有磷酸酯缩合剂和金属盐的溶液滴加入预

热的含有单体、活性端基、极性溶剂的混合液中，然后在氮气中，于100~150°C下反应2~6h，得到热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶前驱体溶液；

所述单体为全芳香族单体和含酰亚胺基团的全芳香族单体；

所述全芳香族单体的化学结构式为 $R_1-Ar_1-R_2$ ， Ar_1 为全芳香基团， R_1 、 R_2 为端基；

所述含酰亚胺基团的全芳香族单体的化学结构式为：



Ar 为全芳香基团， R_3 、 R_4 为端基。

[权利要求 9] 按照权利要求8所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶前驱体溶液的制备方法制备的热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶前驱体溶液。

[权利要求 10] 权利要求9所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶前驱体溶液在制备热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶中的应用；权利要求9所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶前驱体溶液在制备聚合物液晶材料中的应用；权利要求9所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶前驱体溶液在制备热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜中的应用；权利要求6所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶在制备聚合物液晶材料中的应用；权利要求6所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶在制备热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜中的应用或者权利要求7所述热固性全芳香族聚酯酰亚胺液晶薄膜在制备聚合物薄膜中的应用。

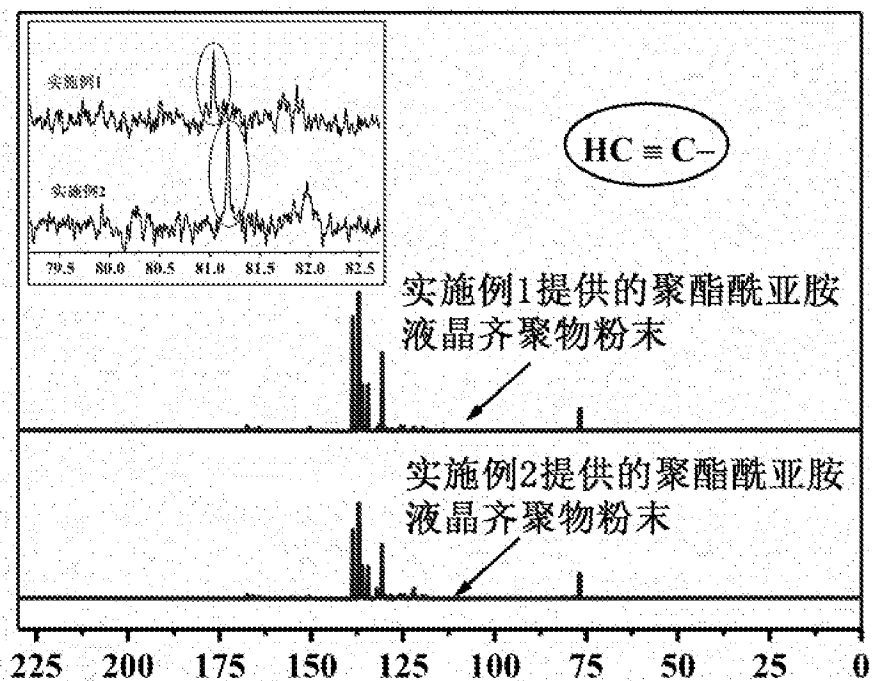


图 1

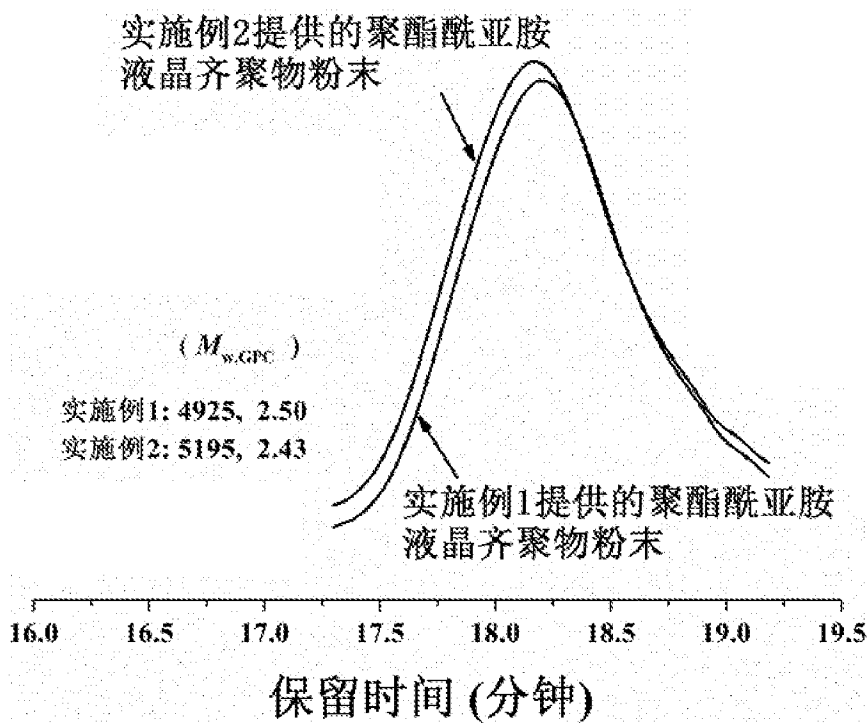


图 2

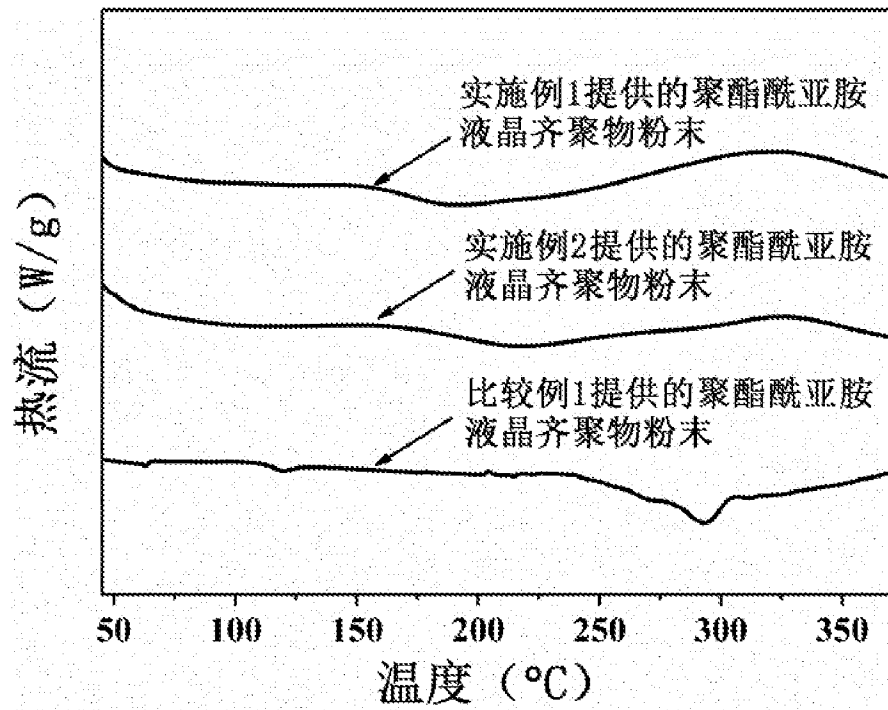


图 3

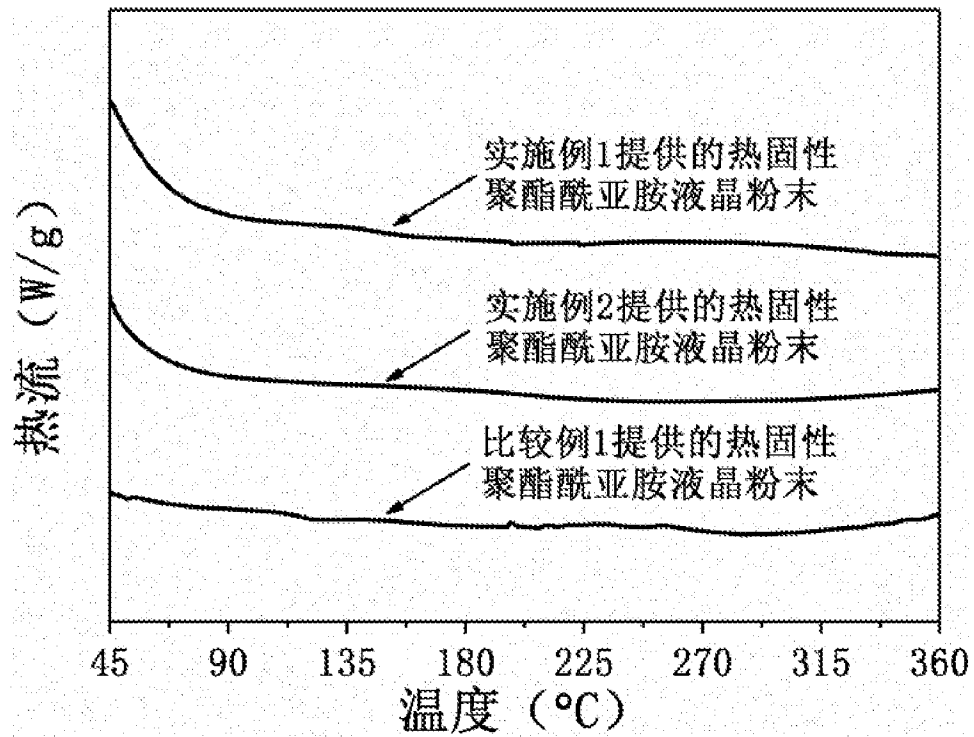


图 4

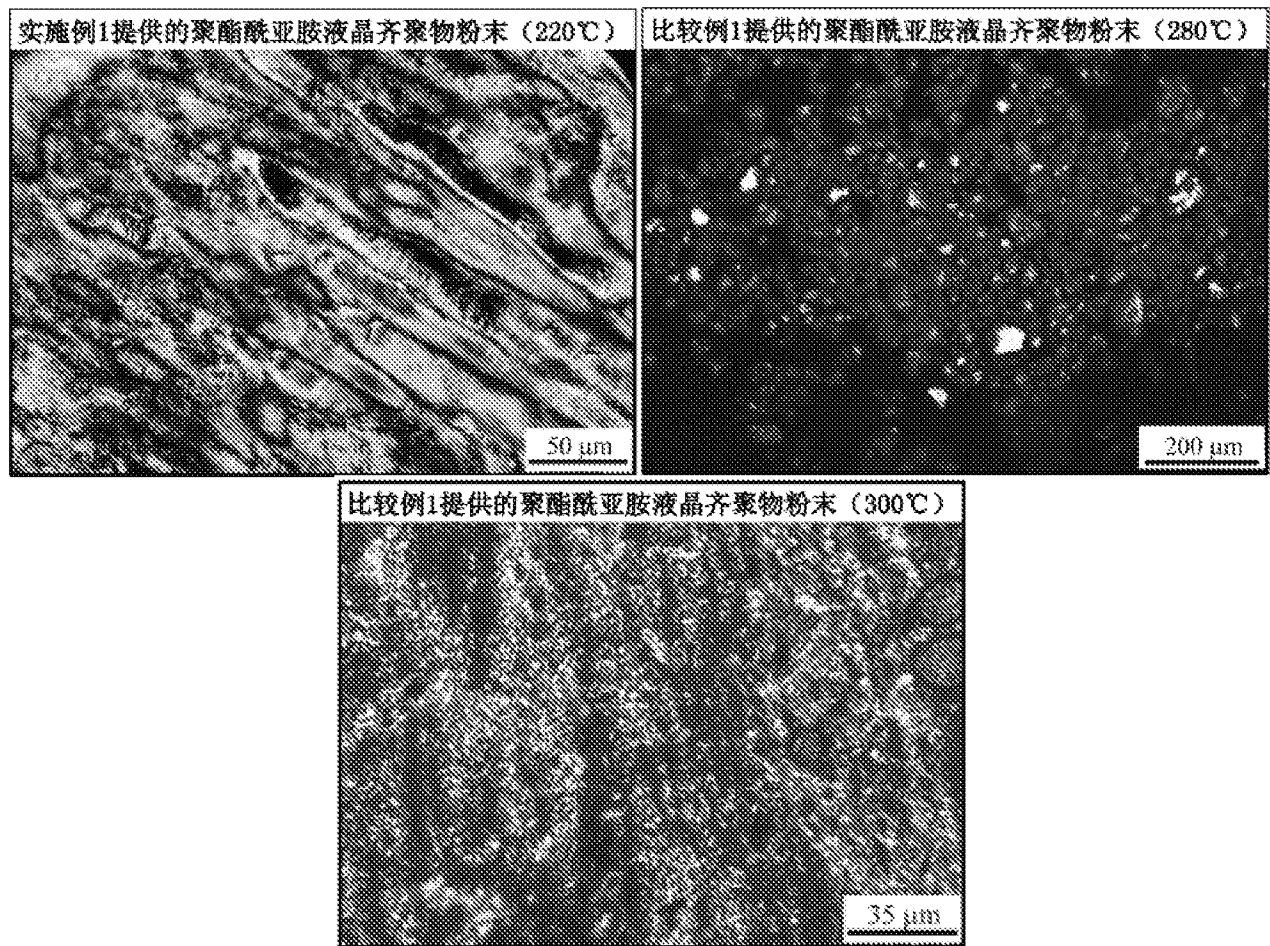


图 5

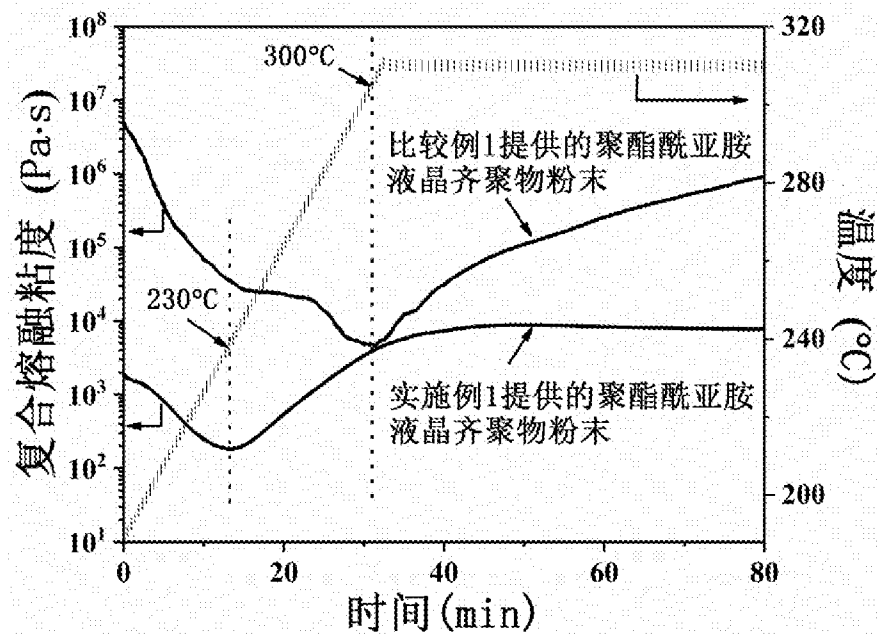


图 6

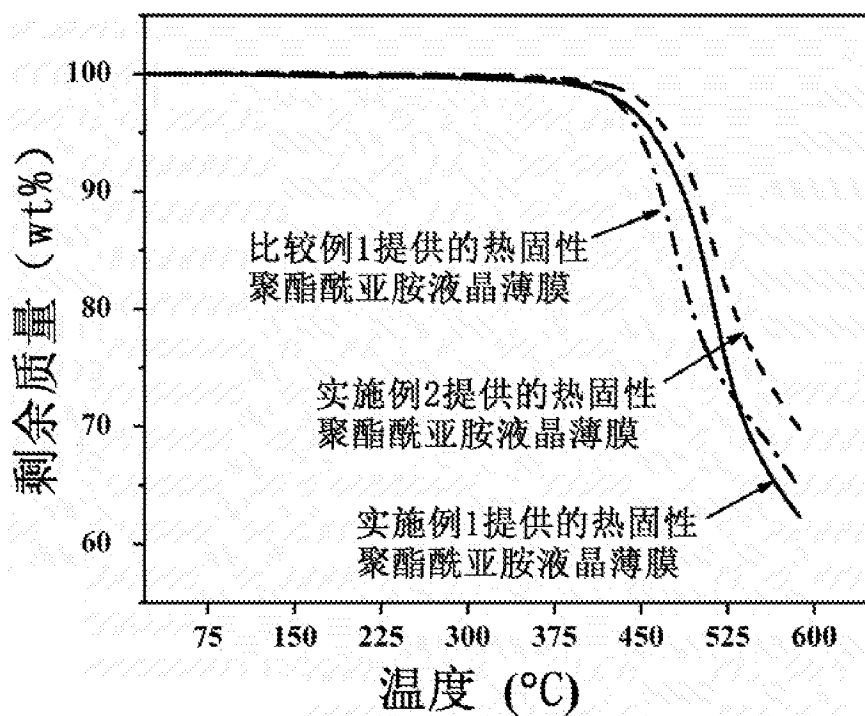


图 7

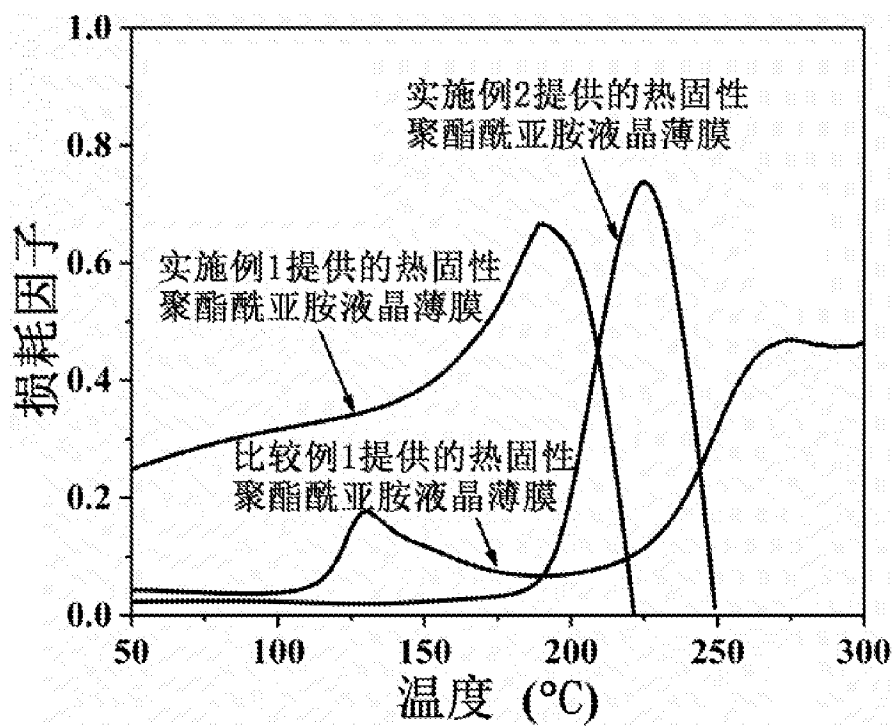


图 8

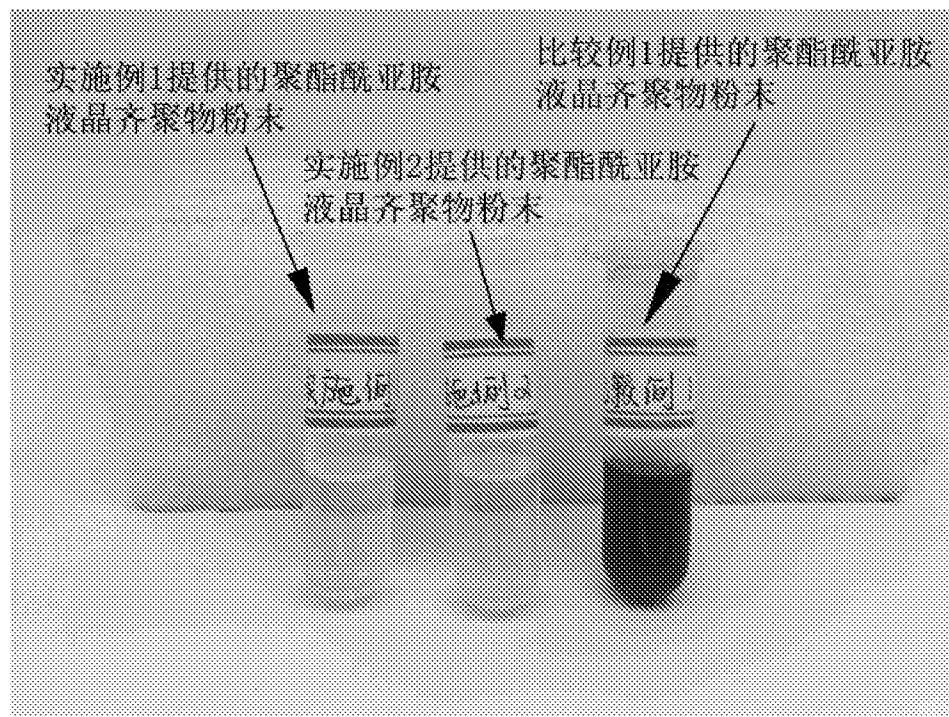


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/113219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/16 (2006.01) i; C09K 19/38 (2006.01) i; C08L 79/08 (2006.01) i; C08J 5/18 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G; C09L; C08L; C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; DWPI; SIPOABS; ISI Web of Science: 聚酰亚胺, 聚酯, 液晶, 酰亚胺, 磷酸, 乙炔, 马来酸酐, 缩合剂, polyimide, PI, polyester, LC, liquid crystal, imide, phosphate, ethynyl, MAH, maleic anhydride, condensation reagent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CN 107674205 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 09 February 2018 (09.02.2018), claims 1-10	1-10
X	CN 105377992 A (ALLOTROPICA TECHNOLOGIES INC.) 02 March 2016 (02.03.2016), claims 12-17	5
A	CN 105377992 A (ALLOTROPICA TECHNOLOGIES INC.) 02 March 2016 (02.03.2016), entire document	1-4, 6-10
X	CN 1455792 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE ADMINISTRATOR OF THE NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE) 12 November 2003 (12.11.2003), claims 1-9	5
A	CN 1455792 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE ADMINISTRATOR OF THE NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE) 12 November 2003 (12.11.2003), entire document	1-4, 6-10
A	CN 101508897 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 19 August 2009 (19.08.2009), entire document	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 April 2018	Date of mailing of the international search report 03 May 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Jinfeng Telephone No. (86-10) 62084498

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/113219

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1385456 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 18 December 2002 (18.12.2002), entire document	1-10
A	US 5843541 A (OPTATECH CORPORATION) 01 December 1998 (01.12.1998), entire document	1-10
A	US 2017002147 A1 (AIRBUS DEFENCE & SPACE GMBH) 05 January 2017 (05.01.2017), entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/113219

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 107674205 A	09 February 2018	None	
CN 105377992 A	02 March 2016	KR 20150143787 A	23 December 2015
		US 9598574 B2	21 March 2017
		WO 2014171822 A1	23 October 2014
		JP 2016515664 A	30 May 2016
		US 2016068680 A1	10 March 2016
		EP 2986674 A1	24 February 2016
CN 1455792 A	12 November 2003	KR 100786659 B1	21 December 2007
		CA 2422251 A1	21 March 2002
		AU 5290501 A	26 March 2002
		AT 417879 T	15 January 2009
		CN 100448914 C	07 January 2009
		WO 0222706 A1	21 March 2002
		EP 1320567 B1	17 December 2008
		US 2005209429 A1	22 September 2005
		JP 2004509190 A	25 March 2004
		US 7507784 B2	24 March 2009
		KR 20030045804 A	11 June 2003
		US 6939940 B2	06 September 2005
		US 2002132933 A1	19 September 2002
		EP 1320567 A1	25 June 2003
		DE 60137059 D1	29 January 2009
CN 101508897 A	19 August 2009	CN 101508897 B	09 November 2011
CN 1385456 A	18 December 2002	CN 1164653 C	01 September 2004
US 5843541 A	01 December 1998	WO 9601284 A1	18 January 1996
		EP 0771337 B1	18 September 2002
		DE 69528271 D1	24 October 2002
		IL 114414 D0	31 October 1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/113219

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2017002147 A1	05 January 2017	FI 943188 A0	01 July 1994
		FI 101308 B	29 May 1998
		EP 0771337 A1	07 May 1997
		FI 101308 B1	29 May 1998
		KR 100358714 B1	29 January 2003
		FI 943188 A	02 January 1996
		DE 69528271 T2	12 June 2003
		JP H10502404 A	03 March 1998
		JP 3708120 B2	19 October 2005
		JP 2017061673 A	30 March 2017
		DE 102015008496 A1	05 January 2017
		EP 3115396 A1	11 January 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/113219

A. 主题的分类 C08G 73/16(2006.01)i; C09K 19/38(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08G; C09L; C08L; C08J 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS;CNTXT;CNKI;DWPI;SIPOABS;ISI Web of Science; 聚酰亚胺, 聚酯, 液晶, 酰亚胺, 磷酸, 乙炔, 马来酸酐, 缩合剂, polyimide, PI, polyester, LC, liquid crystal, imide, phosphate, ethynyl, MAH, maleic anhydride, condensation reagent																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>E</td> <td>CN 107674205 A (苏州大学) 2018年 2月 9日 (2018 - 02 - 09) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105377992 A (阿罗特罗皮卡科技公司) 2016年 3月 2日 (2016 - 03 - 02) 权利要求12-17</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105377992 A (阿罗特罗皮卡科技公司) 2016年 3月 2日 (2016 - 03 - 02) 全文</td> <td>1-4, 6-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 1455792 A (美国政府美国国家宇航管理局管理者代表) 2003年 11月 12日 (2003 - 11 - 12) 权利要求1-9</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1455792 A (美国政府美国国家宇航管理局管理者代表) 2003年 11月 12日 (2003 - 11 - 12) 全文</td> <td>1-4, 6-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101508897 A (中山大学) 2009年 8月 19日 (2009 - 08 - 19) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1385456 A (中山大学) 2002年 12月 18日 (2002 - 12 - 18) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	E	CN 107674205 A (苏州大学) 2018年 2月 9日 (2018 - 02 - 09) 权利要求1-10	1-10	X	CN 105377992 A (阿罗特罗皮卡科技公司) 2016年 3月 2日 (2016 - 03 - 02) 权利要求12-17	5	A	CN 105377992 A (阿罗特罗皮卡科技公司) 2016年 3月 2日 (2016 - 03 - 02) 全文	1-4, 6-10	X	CN 1455792 A (美国政府美国国家宇航管理局管理者代表) 2003年 11月 12日 (2003 - 11 - 12) 权利要求1-9	5	A	CN 1455792 A (美国政府美国国家宇航管理局管理者代表) 2003年 11月 12日 (2003 - 11 - 12) 全文	1-4, 6-10	A	CN 101508897 A (中山大学) 2009年 8月 19日 (2009 - 08 - 19) 全文	1-10	A	CN 1385456 A (中山大学) 2002年 12月 18日 (2002 - 12 - 18) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
E	CN 107674205 A (苏州大学) 2018年 2月 9日 (2018 - 02 - 09) 权利要求1-10	1-10																								
X	CN 105377992 A (阿罗特罗皮卡科技公司) 2016年 3月 2日 (2016 - 03 - 02) 权利要求12-17	5																								
A	CN 105377992 A (阿罗特罗皮卡科技公司) 2016年 3月 2日 (2016 - 03 - 02) 全文	1-4, 6-10																								
X	CN 1455792 A (美国政府美国国家宇航管理局管理者代表) 2003年 11月 12日 (2003 - 11 - 12) 权利要求1-9	5																								
A	CN 1455792 A (美国政府美国国家宇航管理局管理者代表) 2003年 11月 12日 (2003 - 11 - 12) 全文	1-4, 6-10																								
A	CN 101508897 A (中山大学) 2009年 8月 19日 (2009 - 08 - 19) 全文	1-10																								
A	CN 1385456 A (中山大学) 2002年 12月 18日 (2002 - 12 - 18) 全文	1-10																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																										
国际检索实际完成的日期 2018年 4月 8日		国际检索报告邮寄日期 2018年 5月 3日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 王进锋 电话号码 (86-10)62084498																								

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 5843541 A (OPTATECH CORP) 1998年 12月 1日 (1998 - 12 - 01) 全文	1-10
A	US 2017002147 A1 (AIRBUS DEFENCE & SPACE GMBH) 2017年 1月 5日 (2017 - 01 - 05) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/113219

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107674205	A	2018年 2月 9日	无			
CN	105377992	A	2016年 3月 2日	KR	20150143787	A	2015年 12月 23日
				US	9598574	B2	2017年 3月 21日
				WO	2014171822	A1	2014年 10月 23日
				JP	2016515664	A	2016年 5月 30日
				US	2016068680	A1	2016年 3月 10日
				EP	2986674	A1	2016年 2月 24日
CN	1455792	A	2003年 11月 12日	KR	100786659	B1	2007年 12月 21日
				CA	2422251	A1	2002年 3月 21日
				AU	5290501	A	2002年 3月 26日
				AT	417879	T	2009年 1月 15日
				CN	100448914	C	2009年 1月 7日
				WO	0222706	A1	2002年 3月 21日
				EP	1320567	B1	2008年 12月 17日
				US	2005209429	A1	2005年 9月 22日
				JP	2004509190	A	2004年 3月 25日
				US	7507784	B2	2009年 3月 24日
				KR	20030045804	A	2003年 6月 11日
				US	6939940	B2	2005年 9月 6日
				US	2002132933	A1	2002年 9月 19日
				EP	1320567	A1	2003年 6月 25日
				DE	60137059	D1	2009年 1月 29日
CN	101508897	A	2009年 8月 19日	CN	101508897	B	2011年 11月 9日
CN	1385456	A	2002年 12月 18日	CN	1164653	C	2004年 9月 1日
US	5843541	A	1998年 12月 1日	WO	9601284	A1	1996年 1月 18日
				EP	0771337	B1	2002年 9月 18日
				DE	69528271	D1	2002年 10月 24日
				IL	114414	D0	1995年 10月 31日
				FI	943188	A0	1994年 7月 1日
				FI	101308	B	1998年 5月 29日
				EP	0771337	A1	1997年 5月 7日
				FI	101308	B1	1998年 5月 29日
				KR	100358714	B1	2003年 1月 29日
				FI	943188	A	1996年 1月 2日
				DE	69528271	T2	2003年 6月 12日
				JP	H10502404	A	1998年 3月 3日
				JP	3708120	B2	2005年 10月 19日
US	2017002147	A1	2017年 1月 5日	JP	2017061673	A	2017年 3月 30日
				DE	102015008496	A1	2017年 1月 5日
				EP	3115396	A1	2017年 1月 11日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)