



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102307933 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201080006901. 1

(22) 申请日 2010. 01. 25

(30) 优先权数据

12/367, 125 2009. 02. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/021972 2010. 01. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/141106 EN 2010. 12. 09

(73) 专利权人 波音公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 T·K·措奇斯 N·R·伯德

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 赵蓉民 张全信

(51) Int. Cl.

C08G 73/10 (2006. 01)

C08J 5/04 (2006. 01)

C08J 5/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 2014636 A1, 2009. 01. 14, 说明书第 1-19 段, 权利要求 1-4, 实施例.

EP 0626412 A1, 1994. 11. 30, 说明书第 5 页 第 11 行至第 12 页第 5 行.

US 4331794 A, 1982. 05. 25, 说明书第 1 栏第 7 行至第 18 栏第 2 行, 权利要求 1-20, 实施例.

US 2004/0053033 A1, 2004. 03. 18, 说明书第 1-63 段, 权利要求 1-60, 实施例.

US 5654396 A, 1997. 08. 05, 说明书第 1 栏第 26 行至第 27 栏第 57 行, 权利要求 1-20, 实施例.

(54) 发明名称

具有二苯乙炔基封端化合物的低聚物

(57) 摘要

本发明公开了具有二苯乙炔基封端化合物的低聚物。该封端的低聚物具有式 :D-A-D, 其中 D 是二苯乙炔基封端化合物 ; 和 A 是低聚物, 其选自酰

US 2008/0300374 A1, 2008. 12. 04, 说明书第 1-32 段, 权利要求 1-21, 实施例.

US 5681967 A, 1997. 10. 28, 说明书第 1 栏第 19 行至第 14 栏第 46 行, 权利要求 1-2, 实施例.

US 6395907 B1, 2002. 05. 28, 说明书第 1 栏第 10 行至第 10 栏第 8 行, 权利要求 1-32, 实施例.

Jennifer J. Jensen et al.. Synthesis and characterization of diphenylethynyl terminated benzoxazole oligomers. 《Polymer Preprints》. 1996, 第 37 卷 (第 2 期), 第 313, 314 页.

Jennifer J. Jensen et al.. Synthesis and characterization of diphenylethynyl terminated benzoxazole oligomers. 《Polymer Preprints》. 1996, 第 37 卷 (第 2 期), 第 313, 314 页.

Alexander B. Morgan et al.. Synthesis and testing of nonhalogenated alkyne-containing flame-retarding polymer additives. 《Macromolecules》. 1998, 第 31 卷 (第 9 期), 第 2857-2865 页.

Jennifer J. Jensen et al.. Synthesis and characterization of diphenylethynyl terminated benzoxazole oligomers. 《Polymer Preprints》. 1997, 第 38 卷 (第 1 期), 第 180, 181 页.

Jennifer J. Jensen et al.. Synthesis and characterization of diphenylethynyl terminated benzoxazole oligomers. 《Polymer Preprints》. 1997, 第 38 卷 (第 1 期), 第 180, 181 页.

审查员 张旭

权利要求书 4 页 说明书 46 页

亚胺砜 ; 醚 ; 醚砜 ; 酰胺 ; 二酰亚胺 ; 酯 ; 酯砜 ; 醚酰亚胺 ; 酰胺酰亚胺 ; 噁唑 ; 噁唑砜 ; 噻唑 ; 噻唑砜 ; 咪唑 ; 和咪唑砜。

1. 先进的复合材料混合物,其包括:

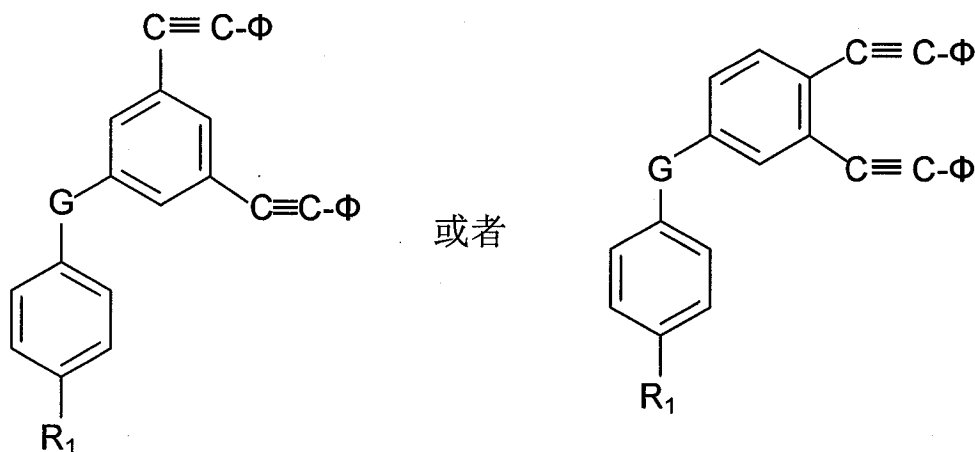
(i) 具有下式的二苯乙炔基封端的低聚物:

D-A-D

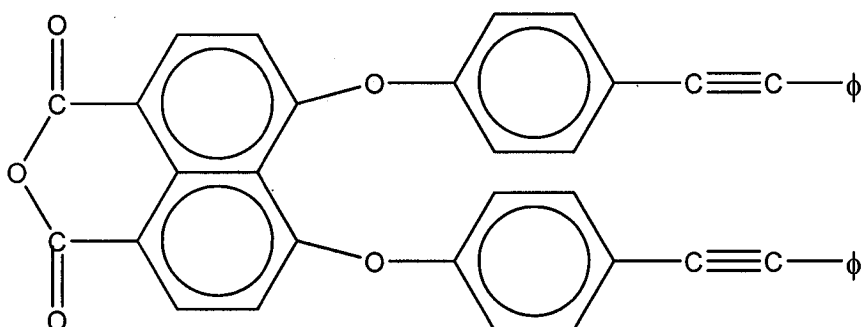
其中

A 是低聚物,其选自酰亚胺砜;醚;醚砜;酰胺;二酰亚胺;酯;酯砜;醚酰亚胺;酰胺酰亚胺;噁唑;噁唑砜;噻唑;噻唑砜;咪唑;和咪唑砜;和

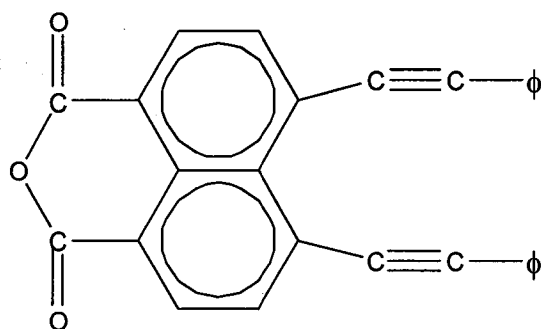
D 是具有下式的二苯乙炔基封端化合物:



或者



或者



其中

Φ = 苯基;

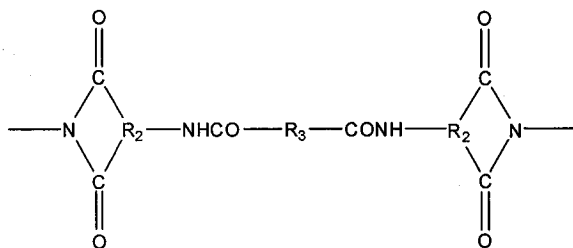
G = -SO₂-, -S-, -O-, -CH₂-, -CO-, -SO-, C₃F₆ 或者 NHCO; 和

R₁ = 胺、羟基、酰基氯或者酰, 其中 R₁ 是连接至 A 的点; 和

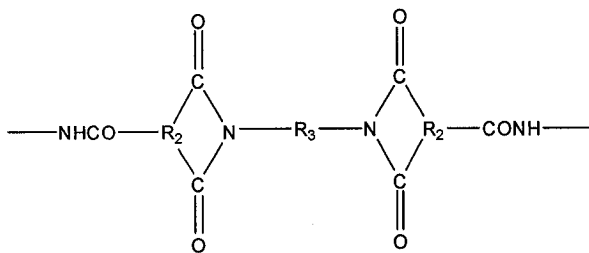
(ii) 来自与所述低聚物 (i) 不同的化学家族的至少一种相容的聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的先进的复合材料混合物, 其中 A 是酰胺酰亚胺, 所述酰胺酰亚

胺包括下式的重复单元：



或者

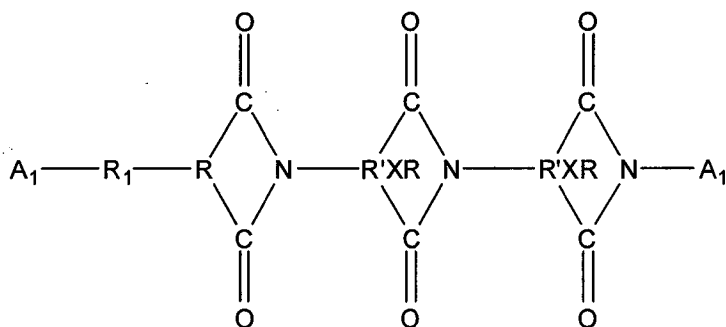


其中

R_3 = 芳香基、脂肪基或者脂环基；和

R_2 = 有机部分。

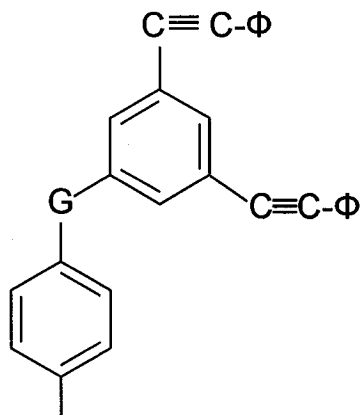
3. 根据权利要求 1 所述的先进的复合材料混合物，其中 A 是聚醚酰亚胺或者聚砜酰亚胺，并且所述低聚物 (i) 具有下式：



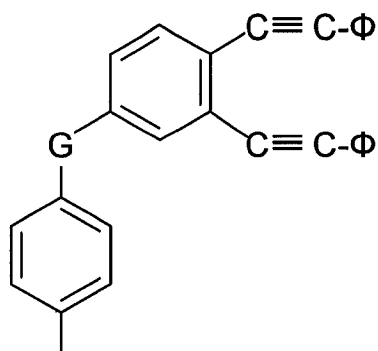
其中

X = -O- 或者 -S-；

A_1 =

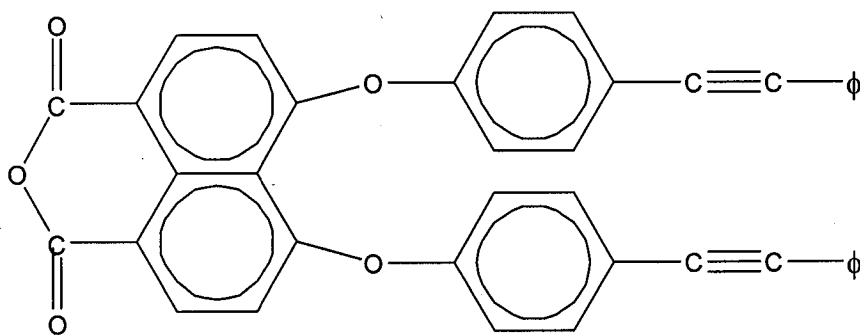


或者

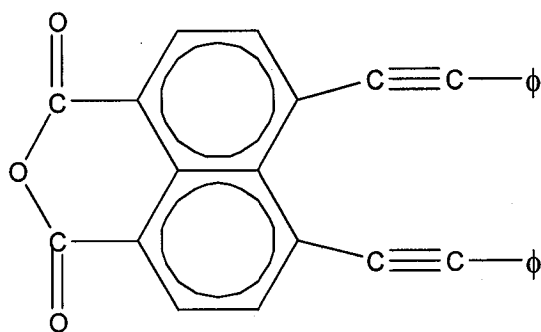


或

者



或者



Φ = 苯基；

R = 三价 $C_{(6-13)}$ 芳香有机基；

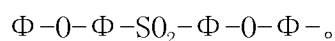
R_1 = 胺、二酰亚胺或者砜；

G = $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 C_3F_6 或者 $NHCO$ ；和

R' = 二价 $C_{(6-30)}$ 芳香有机基。

4. 根据权利要求1所述的先进的复合材料混合物，其中所述至少一种聚合物选自酰亚胺砜；醚；醚砜；酰胺；二酰亚胺；酯；酯砜；醚酰亚胺；酰胺酰亚胺；噁唑；噁唑砜；噻唑；噻唑砜；咪唑；和咪唑砜。

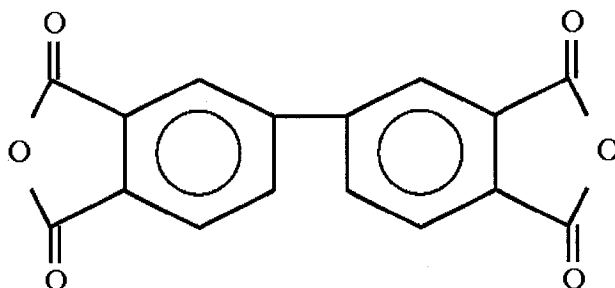
5. 根据权利要求1所述的先进的复合材料混合物，其中A是芳香的或者芳香/脂肪的二酰亚胺残基，其包括下式的至少一个片段：



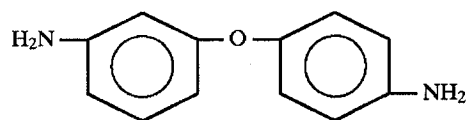
6. 根据权利要求5所述的先进的复合材料混合物，其中A是由二酐和双胺的缩合制得的交替的二酰亚胺。

7. 根据权利要求5所述的先进的复合材料混合物，其中A是芳香的。

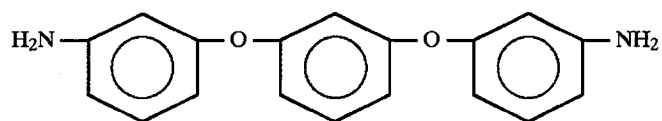
8. 根据权利要求1所述的先进的复合材料混合物，其中A是通过缩合二酐单体和双胺单体制得的二酰亚胺，所述二酐是：



和所述双胺是



或者



或其混合物。

具有二苯乙炔基封端化合物的低聚物

[0001] 发明背景

[0002] 本公开一般地涉及双官能封端的低聚物,以及更加具体地涉及具有二苯乙炔基封端化合物的低聚物。

[0003] 仅少数现今普遍用于纤维增强复合材料的热固性树脂通常可被用于高温应用中。在许多应用中这些高温热固性树脂是不被期望的,因为其通常形成具有相对低的热稳定性的易碎复合材料。

[0004] 最近,化学家已寻求合成低聚物,用于适合于航天航空应用的高性能的、高温的先进复合材料。高温聚合物基体复合材料的多数制剂具有单官能的封端化合物,其限制了可以获得的交联程度。高性能的复合材料需要具有耐溶剂性、坚韧、耐冲击性、坚固并且容易加工。也需要这样的低聚物和复合材料,其具有热氧化稳定性,并且可以在升高的温度下使用长时间。

[0005] 虽然环氧树脂基复合材料适合于许多应用,但其不适合用于需要热稳定的、坚韧的复合材料的应用,预期热稳定的、坚韧的复合材料在热的氧化环境中长时间存在。近来的研究集中在聚酰亚胺复合材料上以达到用于这些高性能应用的热稳定性、耐溶剂性和韧性之间的可接受的平衡。另外,使用聚酰亚胺复合材料诸如从 PMR-15 形成的那些的最高温度,仅可以用于低于大约 600–625 °F (315–330 °C) 的温度,因为其具有大约 690 °F (365 °C) 的玻璃化转变温度。在大约 350 °F (170 °C) 下 PMR 复合材料可用于长期使用 (50,000 小时)。其可以经受高达大约 600 °F (315 °C) 的温度高达大约五百小时。

[0006] 但是,PMR-15 预浸料受到阻碍其应用的显著的加工限制,因为在纤维增强织物上该预浸料具有未反应的单体反应物的混合物,使其对温度、湿度、和其他储存条件的变化敏感,这引起该预浸料处于固化的不同阶段。即使在控制的环境中老化这些 PMR 预浸料可能导致问题。通过保持其寒冷,在其反应中降低预浸料上的反应物,但是预浸料的质量取决于其绝对使用年限及其先前的储存和操作历史。并且,复合材料的质量直接地与预浸料的质量成比例。另外,对一些制剂如 PMR-15,PMR 单体可能是有毒的或者有危害的(尤其是 PMR-15 中的二苯氨基甲烷或者 MDA),引起劳动力的健康和安全问题。在 PMR 复合材料中实现稳定的二酰亚胺环的完全形成仍然是问题。这些和其他问题困扰 PMR-15 复合材料。

[0007] 商业的长链聚酰亚胺也表现显著的加工问题。AVIMID-N 和 AVIMID-KIII (E. I. duPont de Nemours 的商标) 树脂和预浸料不同于 PMR-15,因为其不包括脂肪链终止剂,PMR-15 使用该终止剂以在固结和固化期间控制分子量并且保持 PMR-15 中间体的溶解性。缺少链终止剂,AVIMID 可以链延伸至可观的分子量。但是,为达到这些分子量,AVIMID (及其 LaRC 类似物) 依赖于晶体粉末的熔融,以保持溶解性,或者至少以允许加工。已证明在航天航空部件中使用 AVIMID 是困难的,这是因为其晶体的熔融中间阶段。

[0008] 通过使用具有双官能封端的可溶低聚物,尤其是具有内亚甲基四氢化邻苯二甲酸 (nadix) 封端的那些,二酰亚胺和许多其他树脂骨架已表现惊人高的玻璃化转变温度、预浸料的合理加工参数和限制,以及复合材料的期望物理性质。该类型的线性低聚物在树脂链的每一个末端包括两个交联官能团以促进固化时的交联。当在每一个末端其具有一个交联

官能团时线性低聚物是“单官能的”。高温聚合物基体复合材料 (HTMPC) 的多数制剂具有单官能封端化合物,例外是在美国专利号 5,969,079 中所述的包含二-内亚甲基四氢化邻苯二甲酸 (dinadic) 封端化合物的化学物质。

[0009] 已知,与苯乙炔基-封端的材料相比,二-内亚甲基四氢化邻苯二甲酸和内亚甲基四氢化邻苯二甲酸封端的材料在更低的温度下反应,这可以限制一些对于 HTPMC 制剂是可能的化学物质,因为在接近最小粘度时其太快地反应,因此减小了制造部件的可用加工范围,其中液体成型方法诸如树脂传递成型、树脂膜浸渍 (film infusion) 和真空辅助树脂传递成型是期望的。

[0010] 所有目前可得的苯乙炔基-封端的材料具有单官能封端化合物。因此,交联的程度有限。已表明,与具有单官能封端化合物的那些相比,双官能封端化合物为聚合物提供显著地更高的机械性能,尤其在航空航天级别的环氧树脂中。提供苯乙炔基-封端的材料是期望的,其具有该多官能团,用于适合于高温复合材料的新的、更可加工的材料。

[0011] 发明简述

[0012] 一方面,提供具有二苯乙炔基封端化合物的低聚物。封端的低聚物具有下式:

[0013] D-A-D

[0014] 其中

[0015] D 是二苯乙炔基封端化合物;和

[0016] A 是低聚物,选自酰亚胺砜;醚;醚砜;酰胺;二酰亚胺;酯;酯砜;醚酰亚胺;酰胺酰亚胺;噁唑;噁唑砜;噻唑;噻唑砜;咪唑;和咪唑砜。

[0017] 另一方面,提供先进的复合材料混合物。该先进的复合材料混合物包括二苯乙炔基封端的低聚物,其具有下式:

[0018] D-A-D

[0019] 其中

[0020] D 是二苯乙炔基封端化合物;和

[0021] A 是低聚物,选自酰亚胺砜;醚;醚砜;酰胺;二酰亚胺;酯;酯砜;醚酰亚胺;酰胺酰亚胺;噁唑;噁唑砜;噻唑;噻唑砜;咪唑;和咪唑砜。该复合材料混合物也包括来自与该低聚物不同的化学家族 (chemical family) 的至少一种聚合物。

[0022] 发明详述

[0023] 在下面详细公开用于高温聚合物基体复合材料的二苯乙炔基封端的低聚物。与已知的单官能的封端化合物相比,二苯乙炔基封端化合物为复合材料提供显著更高的机械性能和增加的稳定性。二苯乙炔基封端化合物可以具有胺、酐、羟基或者酰基氯官能团以与各种不同官能团的骨架反应。例如,胺-官能的封端化合物可以与酐-官能的骨架反应;酰基氯-官能的封端化合物可以与胺-官能的骨架反应;等等。可以从几个路线制造封端化合物,包括,例如,以溴化的化合物作为溴开始,使用钯基催化剂将其与苯基乙炔反应,以用苯乙炔基部分取代溴。

[0024] 在示例性的实施方式中,使用混合物调节复合材料的机械性能同时保持容易加工。可以混合先进的复合材料混合物与一个化学家族诸如杂环的线性或者多维交联低聚物(一种或多种)和来自不同化学家族诸如醚砜的不可交联的相应的线性或者多维聚合物(一种或多种)的化学混合物。一般地,聚合物具有最初比低聚物的平均分子量更高的平均

分子量,但是在通过交联官能团之间加成聚合(即均聚)进行固化期间,混合物的低聚物部分的分子量显著地增加。可以改变低聚物与聚合物的比例以达到物理性质的期望结合。通常比例是这样的,以便在固化期间形成的加聚物构成不超过复合材料的大约 50mol%。虽然在下面主要描述两组分混合物,但是混合物可以是具有共反应物的低聚物或者聚合物的更复杂的混合物——如果期望的话。混合物甚至可以包括共反应的低聚物。低聚物指这样的任何分子量部分,其在其末端包括交联的官能团以允许其在低聚物固化以形成复合材料时反应以增加有效分子量。聚合物指这样的任何树脂,其不包括低聚物的交联官能团。

[0025] 示例性实施方式的先进复合材料(混合的化学品)混合物包括来自一个化学家族的交联低聚物和来自不同化学家族的非交联聚合物的混合物,所述交联低聚物一般地选自:酰亚胺砒;醚;醚砒;酰胺;二酰亚胺;酯;酯砒;醚酰亚胺;酰胺酰亚胺;噁唑;噁唑砒;噻唑;噻唑砒;咪唑;和咪唑砒,所述非交联聚合物作为增韧剂、增塑剂等起作用。共反应物可以包括在混合物中,或者其可以包括三种或者更多低聚物/聚合物的混合物。因为当固化时低聚物的平均分子量显著地增加,所以一般地,在未固化的混合物中聚合物的平均分子量大于低聚物的平均分子量。例如,线性低聚物可具有大约 500-5000 的平均分子量,而相应的聚合物具有大约 20,000-40,000 的平均分子量。当固化时,由于低聚物的加聚反应,低聚物和聚合物一般地具有更接近的平均分子量。因此,具有广泛地不同平均分子量的组分的混合物有时遇到的问题并不在由该先进复合材料混合物形成的复合材料中出现。

[0026] 先进的复合材料混合物允许调整高性能复合材料的性质。其允许对不同家族的树脂的性质平均以提供不具有如纯化合物的严重缺点的复合材料。例如,通过包括杂环低聚物和醚砒聚合物的先进复合材料混合物,可以减小杂环(噁唑、噻唑或者咪唑)的刚性性质。所得的复合材料具有高于纯醚砒的使用温度(热氧化稳定性)和高于纯杂环的柔韧性。因此,所得的复合材料具有物理性质的混合或者平均,这使其成为用于尤其苛刻条件的候选者。

[0027] 适当的低聚物/聚合物结合,包括,但不限于:酰胺酰亚胺/二酰亚胺;酰胺酰亚胺/酰亚胺砒;酰胺酰亚胺/杂环;酰胺酰亚胺/杂环砒;二酰亚胺/杂环;酰亚胺砒/杂环;二酰亚胺/杂环砒;二酰亚胺/酰胺;酰亚胺砒/酰胺;酯/酰胺;酯砒/酰胺;酯/二酰亚胺;酯/酰亚胺砒;酯砒/二酰亚胺;或者酯砒/酰亚胺砒。每种情况中,低聚物可以是混合物的任一组分。

[0028] 线性低聚物具有通式:

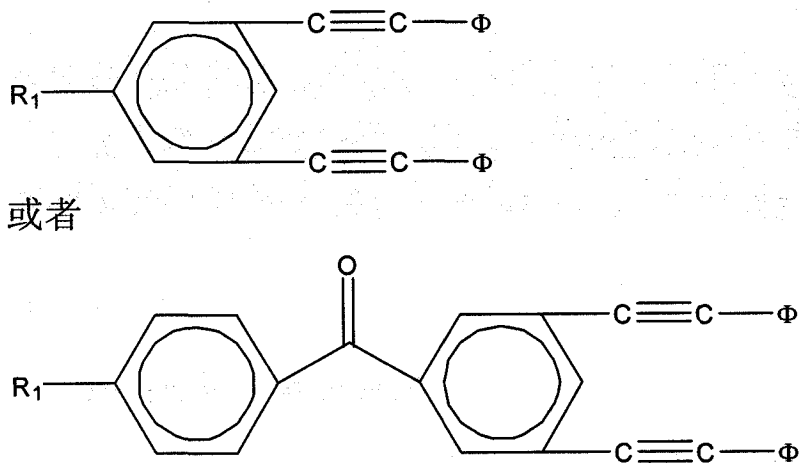
[0029] D-A-D

[0030] 其中

[0031] A = 烃残基,来自先前在上面描述的家族之一并且具有芳香骨架、脂肪骨架或者芳香和脂肪骨架;和

[0032] D 选自:

[0033]



[0034] 其中

[0035] Φ = 苯基

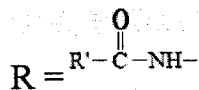
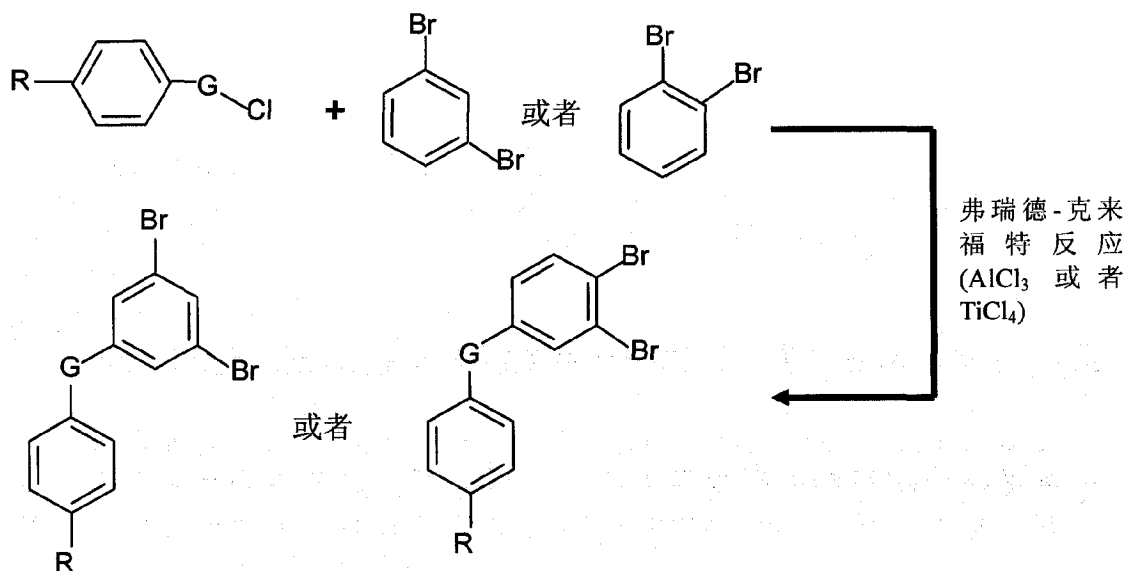
[0036] R_1 = 胺、羟基、酰基氯或者酐, 其中 R_1 是连接至 A 的点。

[0037] 在该情况下, 骨架 A 一般单独地选自: 酰亚胺砜; 醚砜; 酰胺; 醚; 酯; 酯砜; 二酰亚胺; 醚酰亚胺; 酰胺酰亚胺; 噁唑; 噻唑; 咪唑或者杂环 (即噁唑、噻唑、咪唑) 砜; 并且一般地仅包括键之间的芳香 (典型地是苯基) 基, 尽管其可以具有其他芳香、脂肪或者芳香和脂肪基。尽管该描述主要地描述这些骨架的对位异构体, 但可以使用其他异构体 (尤其是间位)。在一些情况中, 骨架中的芳香基也可以包括非反应性的取代基, 诸如芳基、低碳烷基、或者低碳烷氧基。

[0038] 通过使适当的封端单体与通常用于形成期望骨架的单体反应物 (聚合物前体) 反应制备通式 D-A-D 的低聚物。

[0039] 在一个实施方式中, 通过以溴化的化合物作为溴开始可以制备二苯乙炔基封端单体, 使用钯基催化剂使该溴化的化合物与苯基乙炔反应, 以用苯乙炔基取代溴。例如, 通过下列反应方案可以制备二苯乙炔基封端单体:

[0040]

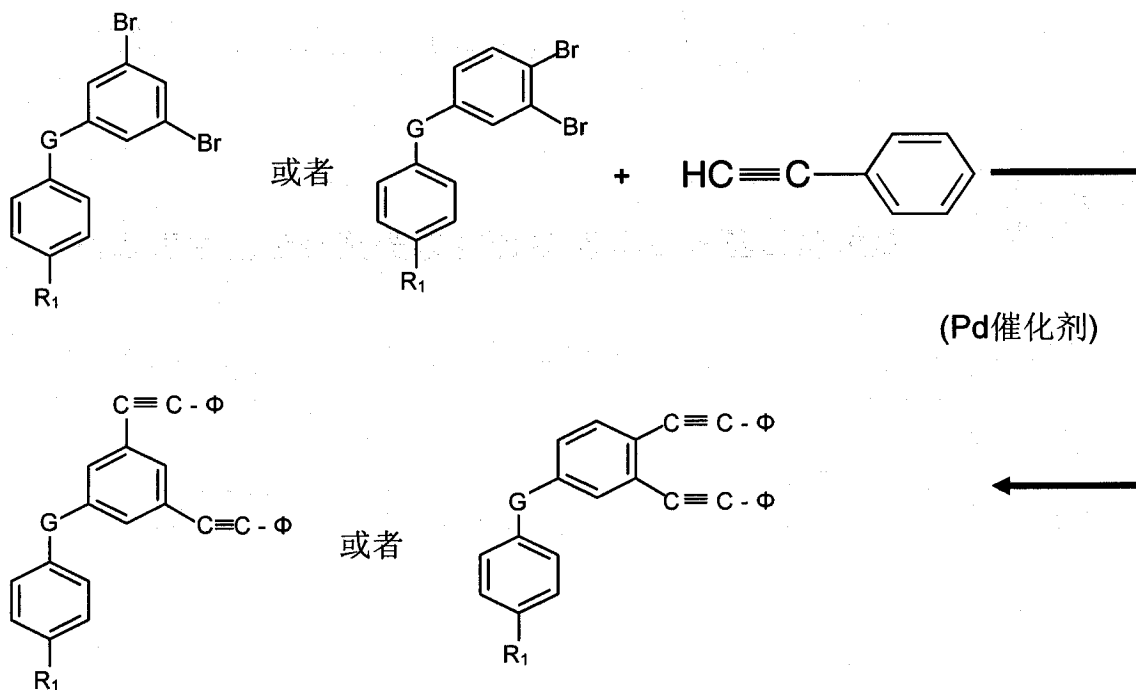


[0041] R' = 烷基、芳基, 例如 CH₃ 和苯基; 和

[0042] G = -SO₂-, -S-, -O-, -CH₂-, -CO-, -SO-, C₃F₆ 或者 NHC(=O)-

[0043] 然后使用钯催化剂使溴化合物与苯乙炔基乙炔反应:

[0044]



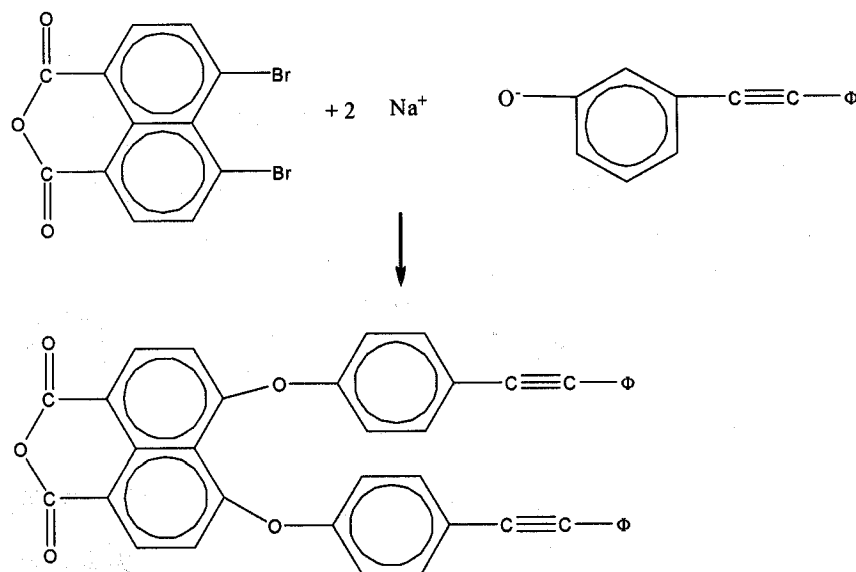
[0045] 其中

[0046] Φ = 苯基

[0047] R₁ = 胺、羟基、酰基氯或者酯。

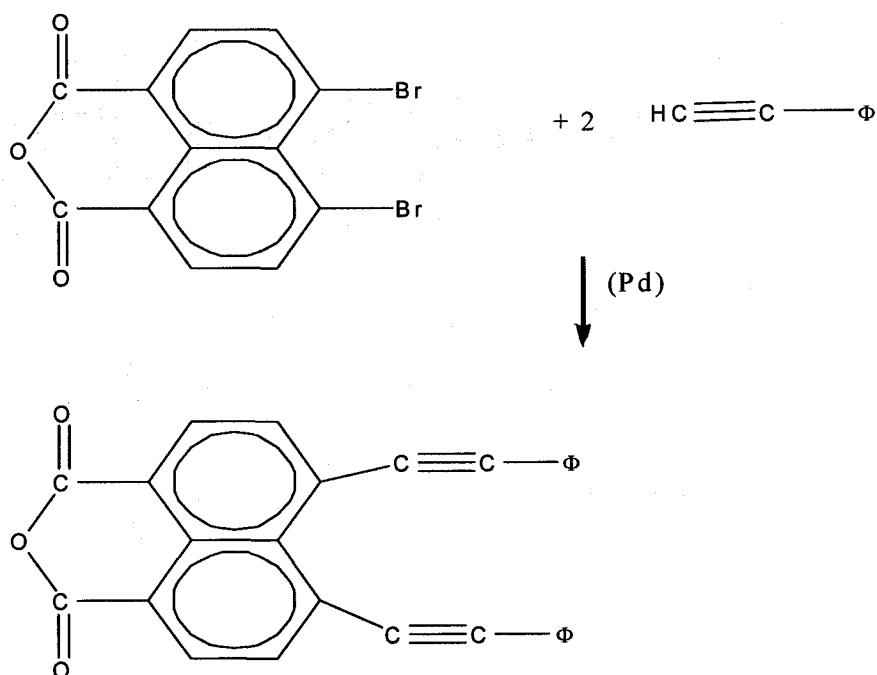
[0048] 在另一实施方式中, 可以使用下列反应方案。

[0049]



或者

[0050]



[0051] 用于使用炔部分 (acetylinic moiety) 取代有机部分的卤素原子的适当的钯催化剂包括但不限于： $\text{Pd}/(\text{PPh}_3)_2$ ； $\text{PdCl}_2/(\text{PPh}_3)_2$ ； $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{L}_1\text{Cl}$ ； $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3/\text{Et}_3\text{N}$ ； $\text{Pd}/(\text{PPh}_3)_4$ 。同样地，可以使用碳载钯 (5% Pd/C)；(30% Pd/C) 或者钯黑 (纯 Pd)。另外地，可以使用 $\text{Pd}0$ 或者 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /苯并咪唑鎓盐。在示例性的实施方式中，在碱例如三乙胺 (triethylamine)、 $\text{Cu}(1)$ 盐和溶剂例如极性溶剂如四氢呋喃的存在下，使用钯催化剂例如 $\text{Pd}/(\text{PPh}_3)_2$ 或者 $\text{PdCl}_2/(\text{PPh}_3)_2$ 。

[0052] 在大气压、65–85℃的温度下，在惰性气氛中进行乙炔芳基化反应，持续不同长度

的时间,范围从 6-48 小时,这取决于在反应中使用的具体的芳基溴。需要的时间和温度取决于芳基溴的芳香核上其他取代基的性质和位置。

[0053] 三乙胺既作为溶剂也作为在反应期间产生的溴化氢的清除剂。可以用于代替三乙胺的其他有用的胺是例如二乙胺、丁胺、吡啶及类似物。

[0054] 也可使用助溶剂诸如甲苯、二甲苯、二甲基甲酰胺或者二甲基乙酰胺以提高反应物和 / 或产物的溶解性。反应需要均匀的钯催化剂的存在,该均匀的钯催化剂例如可以是氯化二(三苯基膦)钯(II)或者四(三苯基膦)钯(0)。为提高钯催化剂的效用,使用过量的膦配体。此类膦配体的例子包括:三邻甲苯甲酰膦和三苯基膦,三苯基膦是优选的,因为其可得性和成本。使用钯络合物催化该类型反应在文献例如 F. R. Heck 和 H. A. Dieck, *J. Organometallic Chem.*, 93, p. 259-263(1975) 中描述。为进一步促进反应,也可使用助催化剂。

[0055] 适当的助催化剂包括亚铜盐,例如氯化亚铜、溴化亚铜和优选的碘化亚铜。通过气相色谱或者薄层色谱监控反应,监控反应物的消失和 / 或产物的出现。

[0056] 下列实例更加充分地阐明了本发明的实施方式,其包括制备代表用作封端反应物的许多苯乙炔基化合物的化合物的最佳方式。

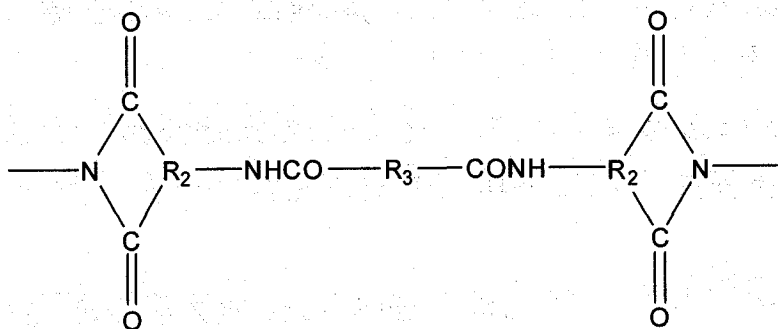
[0057] 在氮气的正压下吹扫安装有机械搅拌器、冷凝回流装置和温度计的多颈圆底烧瓶并且保持在该氮气的正压下。向烧瓶加入 356g (1.0mol) 4,5-二溴-1,8-萘二甲酸酐,1 升苯乙炔的干燥的、除气的三乙胺 215.2g (2.10mol),0.80g (1.01mmol) 的氯化二-三苯基膦钯 II,3.7g (14.1mmol) 的三苯基膦,和 0.15g (0.79mmol) 的碘化亚铜。使系统在温和的回流下并且保持在该温度下过夜。

[0058] 下列初期薄层色谱表示二溴萘二甲酸酐仅微量存在。冷却反应混合物至室温,随后加入 350ml 醚。通过过滤除去溴氢酸三乙胺 (triethylamine hydrobromide) 副产物。在旋转蒸发器上浓缩滤液,以得到 1,8-萘二甲酸酐的二苯乙炔基衍生物。

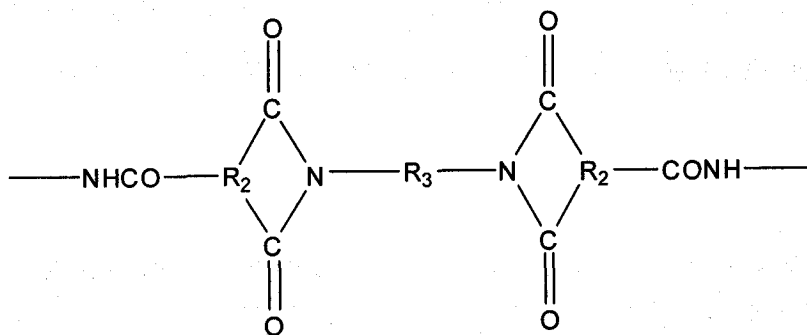
[0059] 通过使例如胺官能的二苯乙炔基封端化合物与 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧基二酐 (BTDA) 或者 2,2'-二-(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐 (6FDA);或者羟基 (OH) 官能的二苯乙炔基封端化合物与 4,4'-二氯二苯基砒或者 4,4'-二氯二苯基六氟丙烷;或者酰基氯官能的二苯乙炔基封端化合物与 4,4'-亚甲基双苯胺 (MDA)、3,4'-氧代双苯胺 (ODA) 或者 1,3-二氨基-2,4,5,6-四氟苯 (DTFBA) 反应,可以形成基于上述封端化合物的制剂。另外,无限制地,可以使用低聚物的骨架内不同基团的结合以给予不同的链劲度(为了机械性能和 / 或改进的可加工性,增加或者减小劲度)。在一个实施方式中,具有二苯乙炔基封端化合物的低聚物的分子量在大约 500 至大约 5000 的范围,以及在另一实施方式中,使用大约 1000 至大约 1500 的分子量。

[0060] 更详细地提供低聚物的合成和反应物的代表性种类。酰胺酰亚胺的特征在于两种普通类型的骨架,即:

[0061]



或者



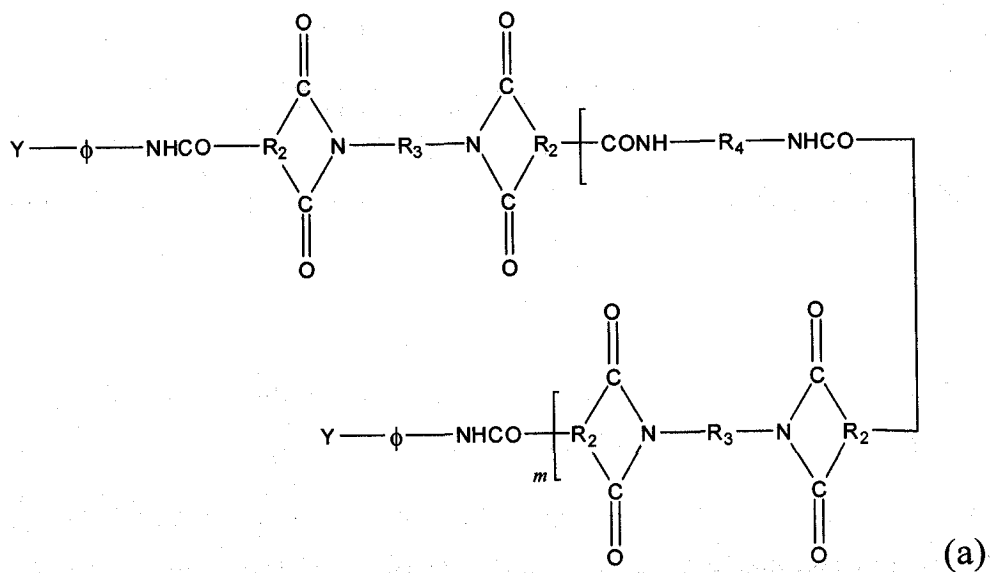
[0062] 其中

[0063] R_3 = 芳香基、脂肪基或者脂环基, 例如苯氧基苯基砜 ; 和

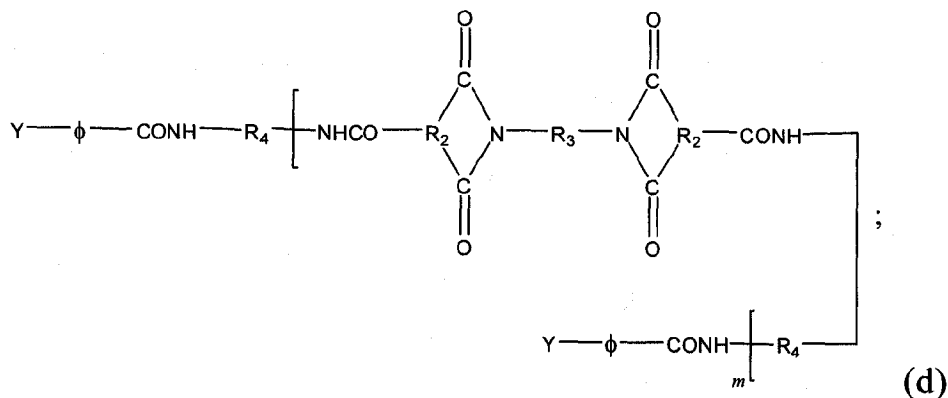
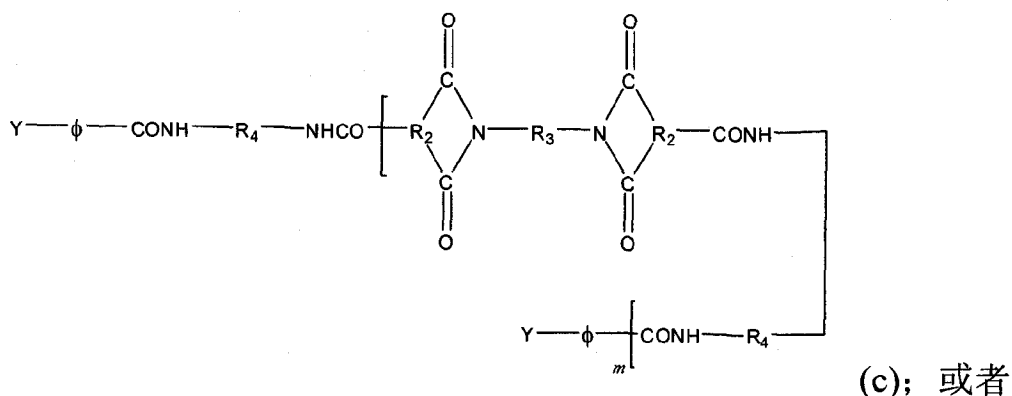
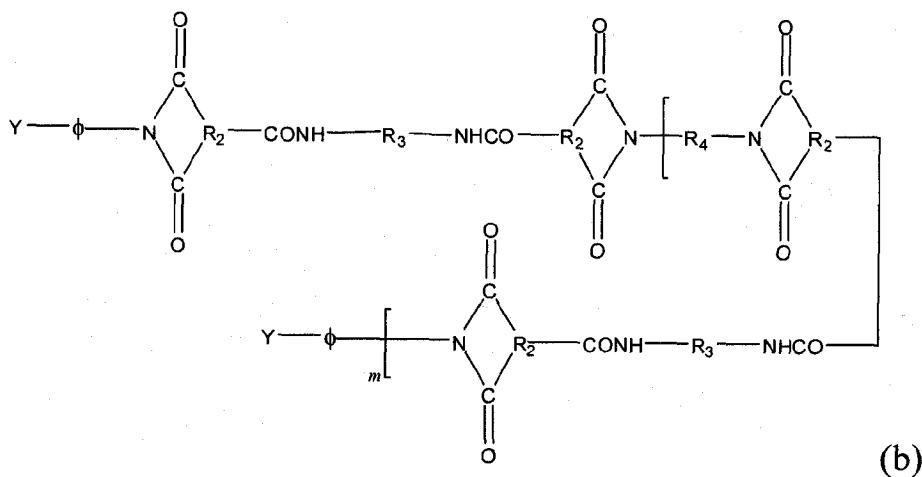
[0064] R_2 = 有机部分, 例如苯基或者萘基。

[0065] 因此, 线性聚酰胺酰亚胺包括下列通式的低聚物 :

[0066]



[0067]



[0068] 其中

[0069] Y = 如上所述的二苯基乙炔基封端残基；

[0070] R₂ = 三价有机基, 例如苯基；

[0071] R₃ = 芳香基、脂肪基或者脂环基, 例如, 苯氧基苯基砜。

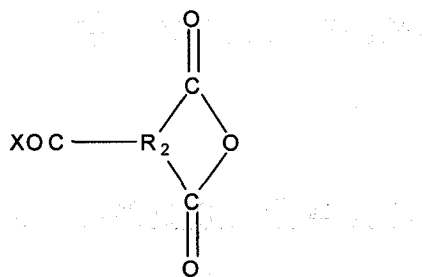
[0072] R₄ = 二价有机基；

[0073] m = 小的整数, 通常从 0-5, 但是一般地足够大以赋予低聚物热塑性性质；和

[0074] Φ = 苯基。

[0075] 通常通过缩合适当的封端单体、二酰基卤、双胺和二酐制得酰胺酰亚胺。通过使下式的 2 摩尔酰基卤酐：

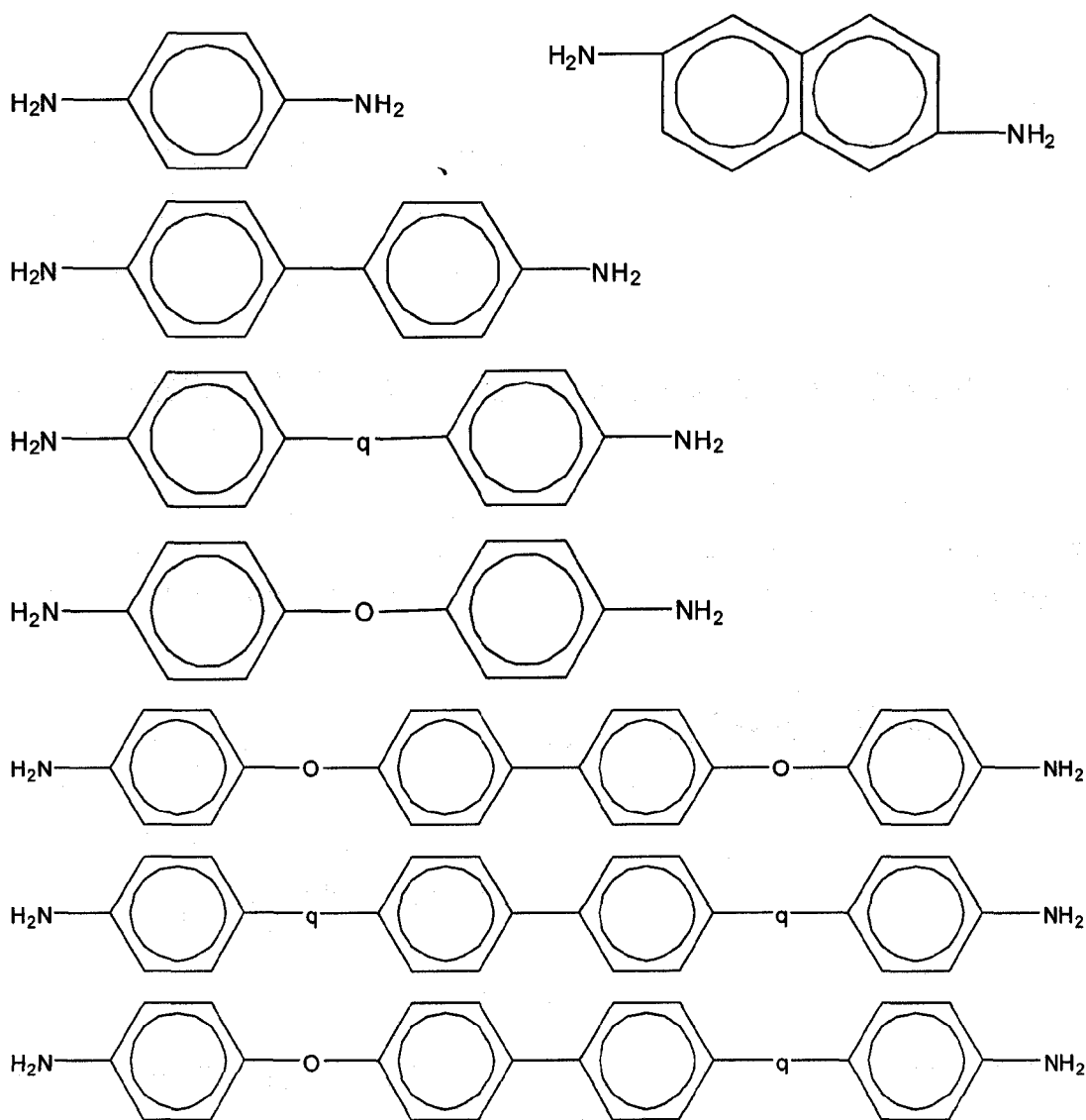
[0076]



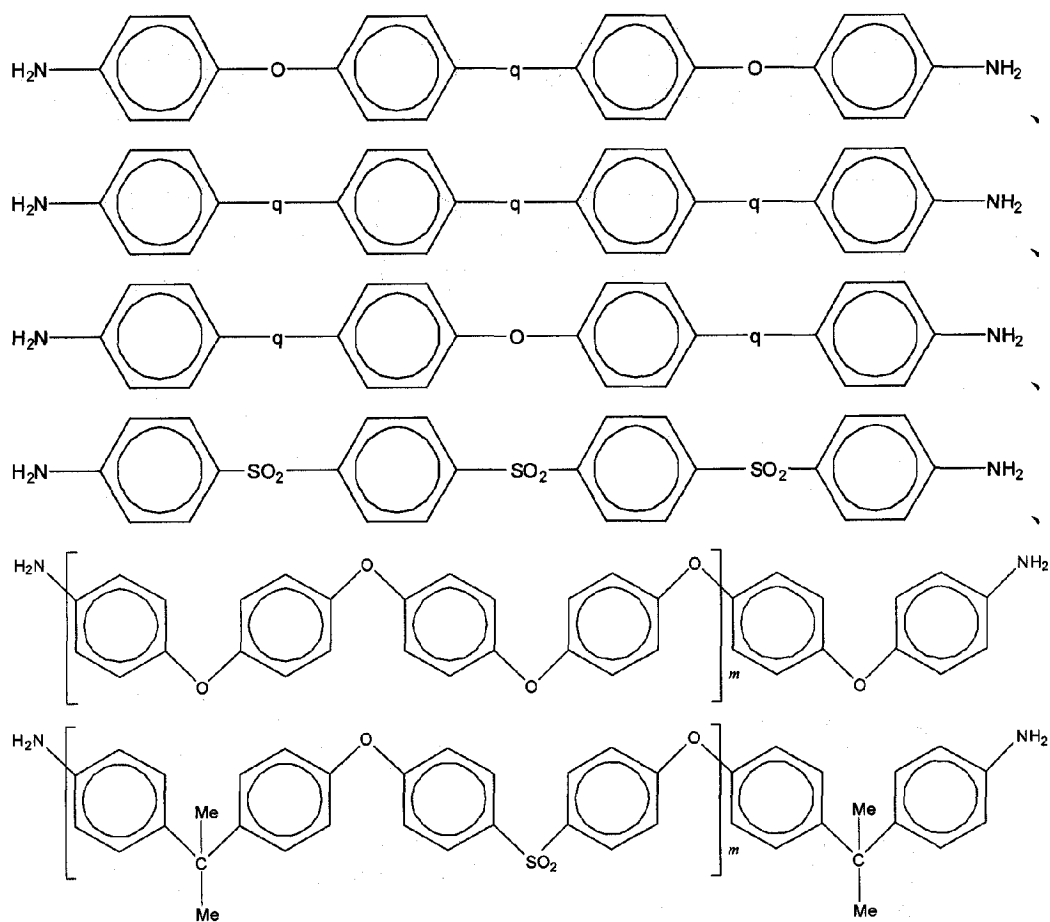
[0077] 其中 R_2 在上面限定和 X 是卤素；

[0078] 与式 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_3-\text{NH}_2$ 的双胺缩合，可以制备二酐。在该情况下，双胺可选自下列双胺的任一个。另外，可以使用下列表示的不同于对位双胺的异构体，例如 1,3 ; 3,3' ；和 3,4。

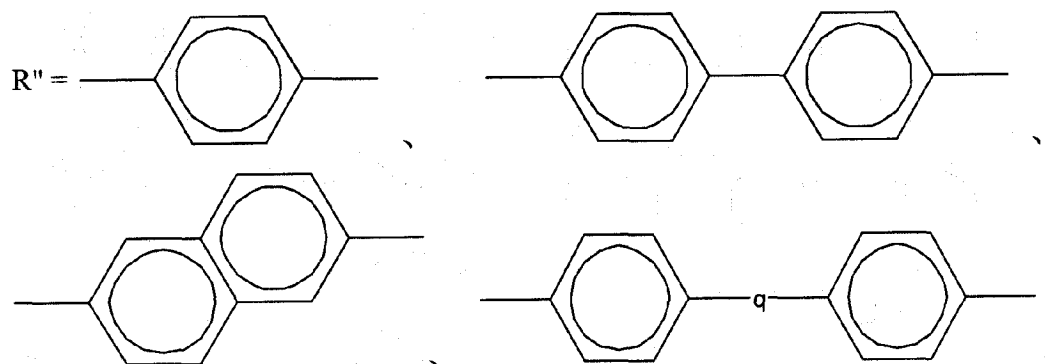
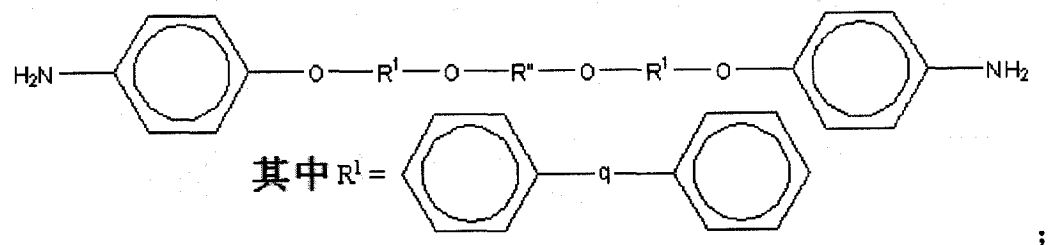
[0079]



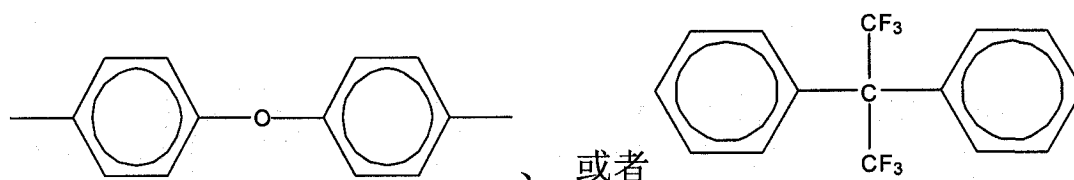
[0080]



或者



[0081]



[0082] $q = -\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 和 $-(\text{CF}_3)_2\text{C}-$;

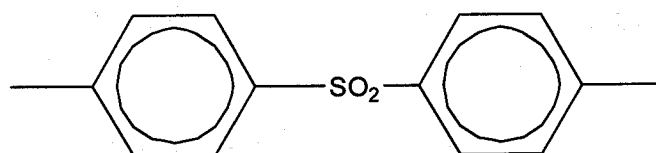
[0083] Me = 甲基 ; 和

[0084] m = 小的整数, 通常从 0-5, 但是一般地足够大以赋予低聚物热塑性性质。

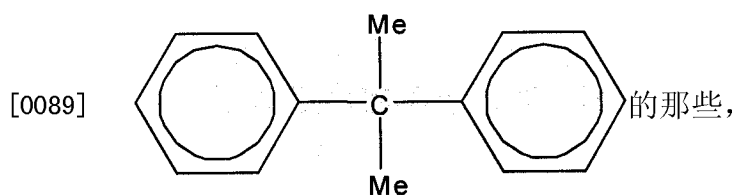
[0085] 可以使用的其他双胺, 其包括在美国专利号 4, 504, 632 ; 4, 058, 505 ; 4, 576, 857 ; 4, 251, 417 ; 和 4, 215, 418 中描述的那些。可以使用先前描述的芳基或者聚芳基“砜”双胺, 因为在常规的合成溶剂中这些双胺是可溶的, 并且为得到的低聚物和复合材料提供高的热稳定性。双胺可以包括“席夫碱”传导性键 (尤其是 $-\text{N}=\text{CH}-$), 类似于将描述的二酰基卤。

[0086] 醚砜 (即苯氧基苯基砜) 双胺是其中 R^1 是

[0087]

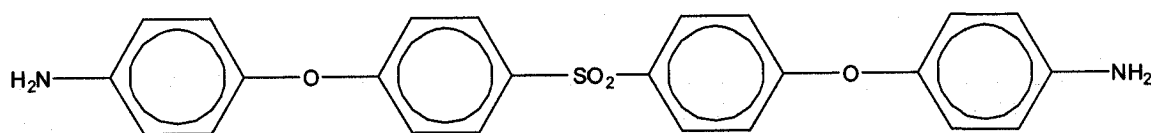


[0088] 和 R'' 是

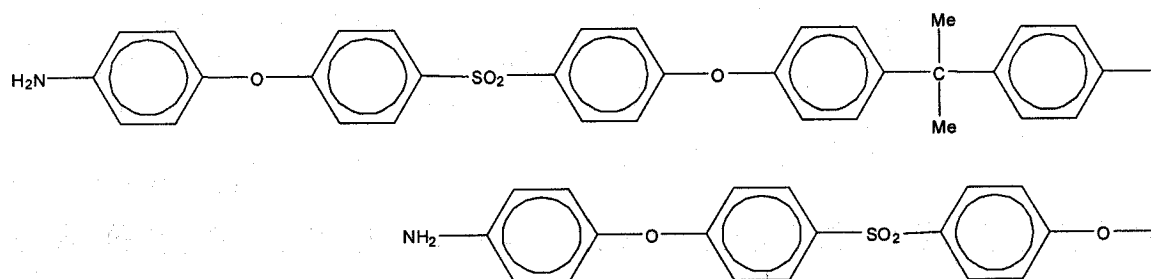


[0090] 所以苯氧基苯基砜双胺包括 :

[0091]



或者

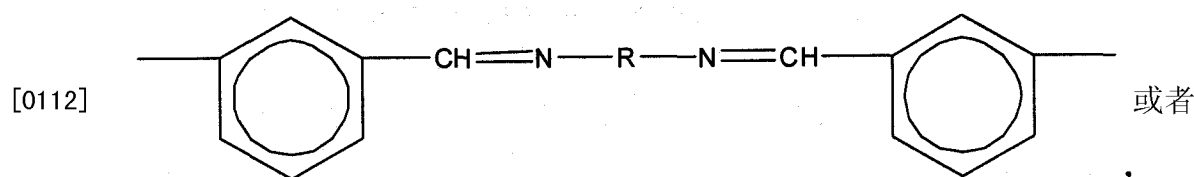


[0092] 这些双胺的分子量从大约 500 至大约 2000 变化。使用较低分子量双胺似乎增强双官能聚酰胺酰亚胺低聚物的机械性能, 该低聚物的每一个在骨架中具有交替的醚“砜”片段。

[0093] 通过使 2 摩尔的氨基酚与 $(n+1)$ 摩尔的芳基以及适当的双酚 (即, 二元醇、二羟酚或者二醇) 反应, 可以制备这种一般性质的苯氧基苯基砜双胺, 该芳基具有末端的、反应性

卤代官能团 (二卤代化合物 (dihalogen)), 诸如 4,4' - 二氯二苯基砷。双酚选自:

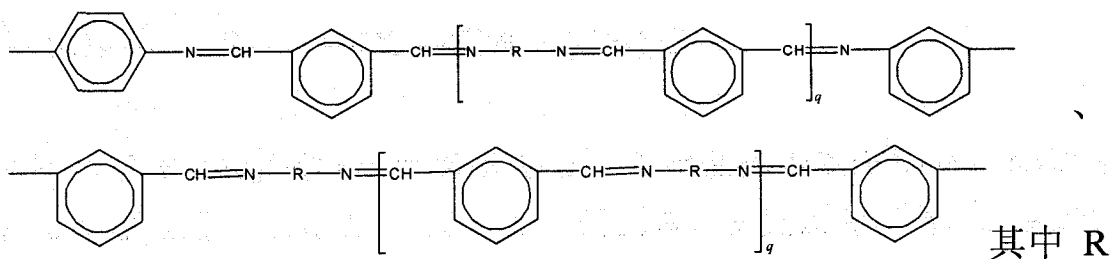
- [0094] 2,2-二-(4-羟苯基)-丙烷 (即, 双酚-A);
- [0095] 二-(2-羟苯基)-甲烷;
- [0096] 二-(4-羟苯基)-甲烷;
- [0097] 1,1-二-(4-羟苯基)-乙烷;
- [0098] 1,2-二-(4-羟苯基)-乙烷;
- [0099] 1,1-二-(3-氯-4-羟苯基)-乙烷;
- [0100] 1,1-二-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-乙烷;
- [0101] 2,2-二-(3-苯基-4-羟苯基)-丙烷;
- [0102] 2,2-二-(4-羟基萘基)-丙烷
- [0103] 2,2-二-(4-羟苯基)-戊烷;
- [0104] 2,2-二-(4-羟苯基)-己烷;
- [0105] 二-(4-羟苯基)-苯基甲烷;
- [0106] 二-(4-羟苯基)-环己基甲烷;
- [0107] 1,2-二-(4-羟苯基)-1,2-二-(苯基)-乙烷;
- [0108] 2,2-二-(4-羟苯基)-1-苯基丙烷;
- [0109] 二-(3-硝基-4-羟苯基)-甲烷;
- [0110] 二-(4-羟基-2,6-二甲基-3-甲氧基苯基)-甲烷;
- [0111] 2,2-二-(3,5-二氯-4-羟苯基)-丙烷;



[0113] 2,2-二-(3-溴-4-羟苯基)-丙烷;或其混合物。在一个实施方式中使用具有芳香特征 (即, 无脂肪片段) 的双酚, 诸如双酚-A。

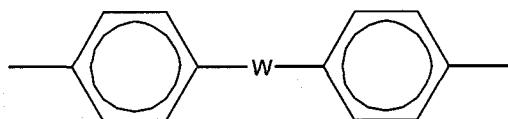
[0114] 在该情况下二卤代化合物选自:

[0115]



[0125] 选自：苯基；联苯基；萘基；或者下列通式的二价基：

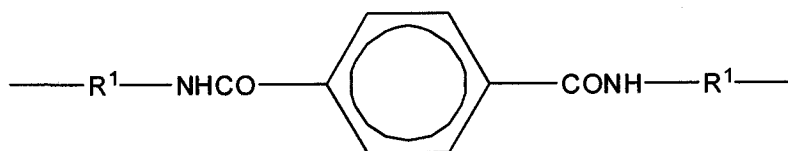
[0126]



[0127] 其中 W = -SO₂- 或者 -CH₂-；和 q = 0-4；或者

[0128] (f) 下列通式的二价基：

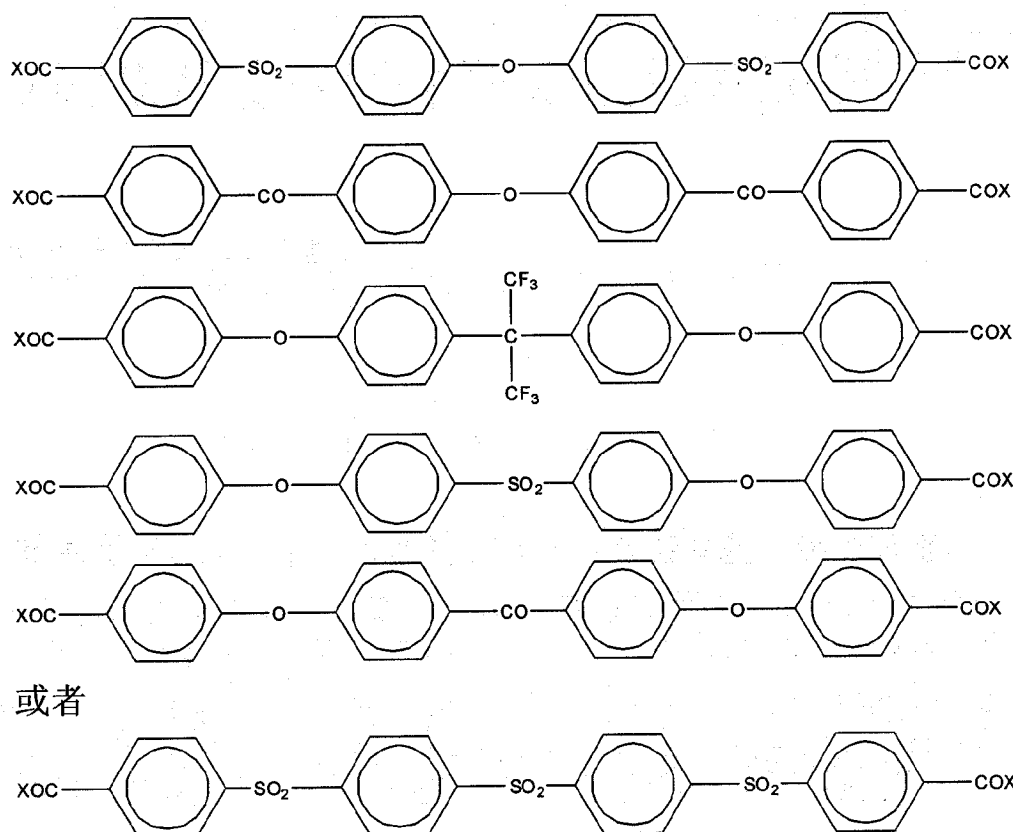
[0129]



[0130] 其中 R₁ = C₂ 至 C₁₂ 二价脂肪、脂环或者芳香基，例如苯基。

[0131] 噻唑、咪唑或者咪唑键，尤其在芳基基团之间，也可被用作传导性键以形成传导性或者半导体的低聚物。二酰基卤包括：

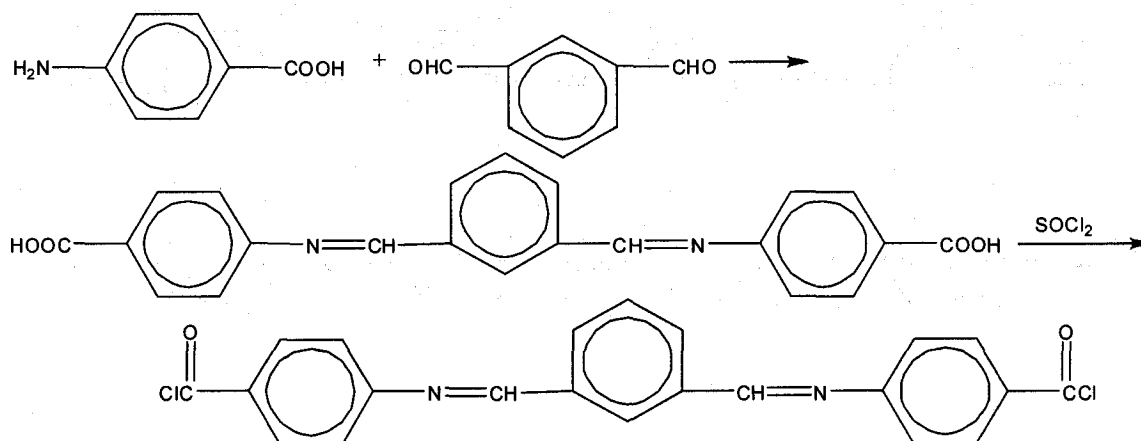
[0132]



[0133] 其中 X = 卤素。

[0134] 通过下列一般反应方案中的醛和氨基苯甲酸（或者其他胺酸）的缩合可以制备席夫碱二羧酸和二酰基卤：

[0135]

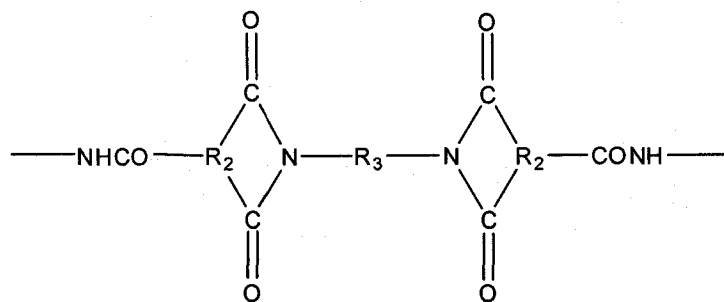


[0136] 或者类似的合成。

[0137] 聚芳基或者芳基二酰基卤可以实现在所得低聚物和复合材料中的高热稳定性，因为脂肪键不如芳香键热稳定。具体地，化合物可以包括带负电的中间（即“砜”）键，例如 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 和 $-(\text{CF}_3)_2\text{C}-$ 键，以提高所得低聚物的韧性。

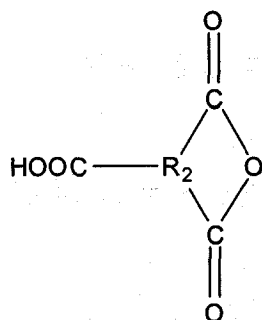
[0138] 可以制备具有下列骨架的相应酰胺酰亚胺：

[0139]



[0140] 如果使用酸酐：

[0141]



[0142] 代替酰基卤酐的话。所得中间产物是二羧酸而不是二酐。这些二羧酸（或者其二酰基卤）可以与先前描述的双胺一起使用。

[0143] 可用于合成酰胺酰亚胺的二酐也包括：

[0144] (a) 苯均四酸二酐，

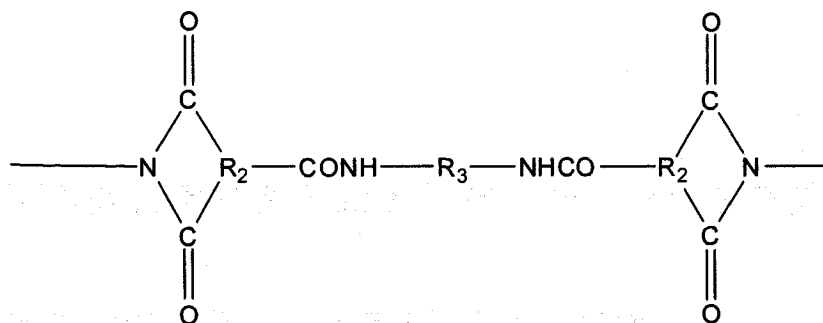
[0145] (b) 二苯甲酮四羧酸二酐 (BTDA)，和

[0146] (c) 5-(2,5-二酮四氢呋喃基)-3-甲基环己烯基-1,2-二羧酸酐 (MCTC) 并且可以是任意的芳香或者脂肪二酐，诸如在美国专利号 3,933,862 ; 4,504,632 ; 4,577,034 ; 4,197,397 ; 4,251,417 ; 4,251,418 ; 或者 4,251,420 中公开的那些。可以使用二酐的混合物。

[0147] 二酐也可包括由酰基卤酐与先前描述的双胺的任一个的缩合产生的那些中间体。类似地，二羧酸和二酰基卤包括通过酸酐与先前描述的双胺的任一个的缩合制备的那些中间体。在 SOCl_2 （即亚硫酰氯）存在下相应的二羧酸转化为二酰基卤（即氯化物）。

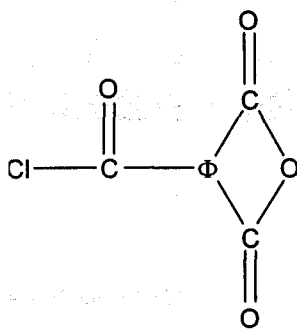
[0148] 如先前所述，通过许多方案可以合成酰胺酰亚胺。为获得下列通式的重复单元：

[0149]



[0150] 可以以 $n : n : 2$ 的比例将酰基卤酐，具体是

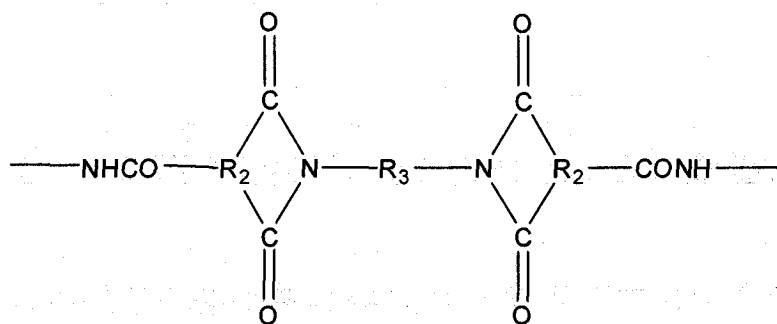
[0151]



[0152] 与双胺以及与胺官能封端化合物混合,其中n是大于或者等于1的整数。在该反应中,酰基卤酐与双胺反应以形成中间体二酐,该中间体二酐与双胺和胺-官能封端化合物缩合。可以以两个独立的阶段进行反应,在该两个阶段下,通过充分地混合计量量(或者过量双胺)的酰基卤酐和双胺,随后加入更多的双胺和封端化合物的混合物,首先制备二酐。用于形成二酐的双胺可以不同于在反应的第二阶段中使用的双胺,或者从一开始其可以是双胺的混合物。

[0153] 通过使酸酐与双胺反应以形成中间体二羧酸可以合成具有下列通式的重复单元的相关酰胺酰亚胺:

[0154]



[0155] 该中间体二羧酸然后可以与更多的双胺或者胺-官能的封端化合物反应,以完成低聚物。反应可以分为几个步骤。

[0156] 如果同时地而不是顺序地进行二酐/二羧酸与双胺和封端化合物的缩合,酰胺酰亚胺低聚物(与所有低聚物一样)似乎具有更好的耐溶剂性。

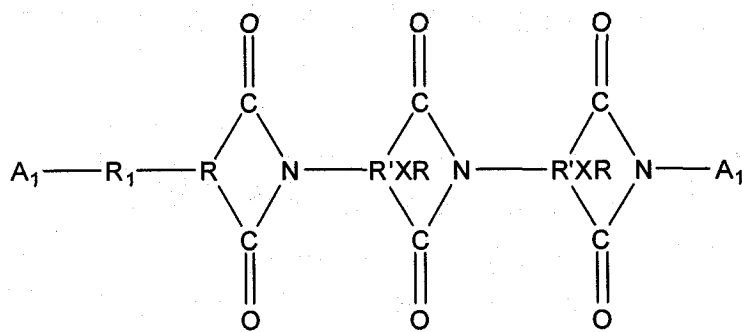
[0157] 虽然在上面已描述胺-官能的封端化合物的使用,但是如果过量地提供双胺,通过使用酰基卤-官能的封端化合物可以形成相应的低聚物。在该情况下,反应混合物一般地包括酰基卤酐或者酸酐、封端化合物和双胺,并且一般一步完成合成。

[0158] 如果需要提高反应速度,典型地在惰性气氛和升高的温度下进行反应。在整个合成过程中应当充分搅拌反应混合物。冷却反应混合物可以降低反应速度并且可以帮助控制低聚物产物。

[0159] 在一个实施方式中,如果期望,双胺可以是其前体 OCN-R-NCO 的形式。可以用交联单体封端在美国专利号 4,599,383;3,988,374;4,628,079;3,658,938;和 4,574,144 中描述的酰胺酰亚胺,以使聚合物转化为适合于形成先进的复合材料混合物的低聚物。

[0160] 封端聚酰亚胺和聚酰胺酰亚胺以形成适合用于共反应性低聚物混合物的低聚物。化合物具有通式:

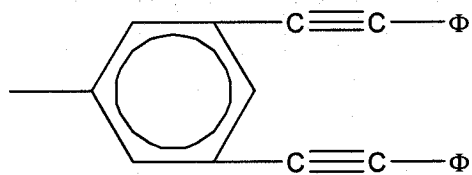
[0161]



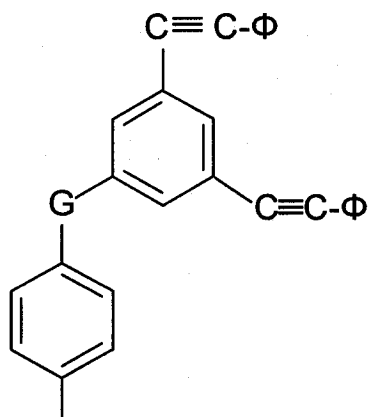
[0162] 其中

[0163] $X = -O-$ 或者 $-S-$;

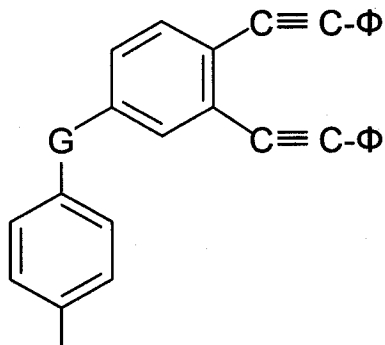
[0164]

A₁=

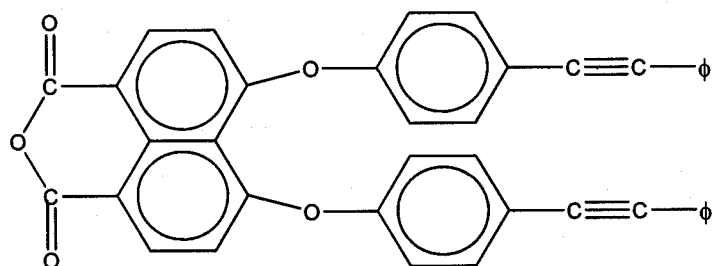
或者



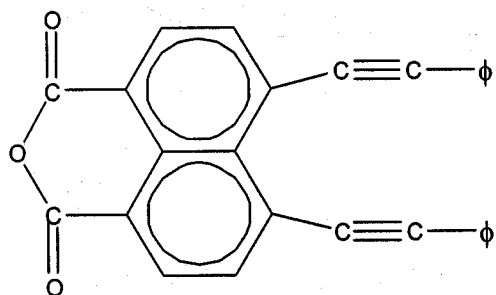
或者



或者



或者



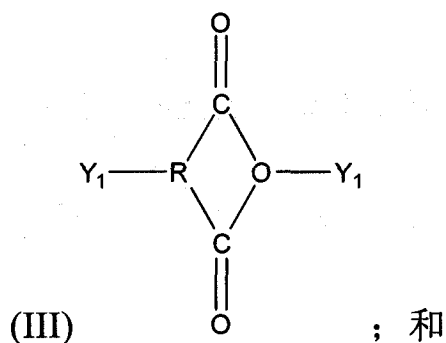
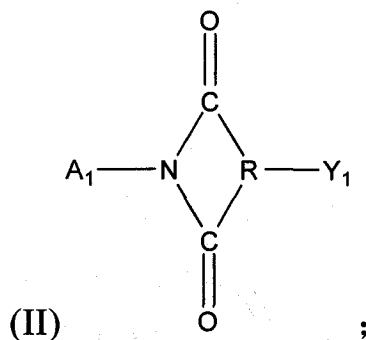
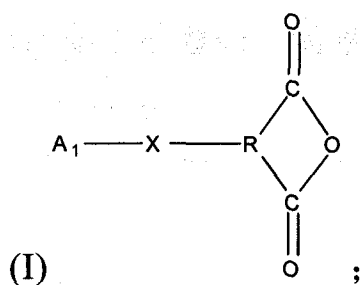
[0165] m = 是小的整数, 通常 1 至 4 ;

[0166] Φ = 苯基 ;

[0167] G = -SO₂-, -S-, -O-, -CH₂-, -CO-, -SO-, C₃F₆ 或者 NHC(=O) ;[0168] R = 三价 C₍₆₋₁₃₎ 芳香有机基 ;[0169] R₁ = 酰胺、二酰亚胺或者砜 ; 和[0170] R' = 二价 C₍₆₋₃₀₎ 芳香有机基。

[0171] 通过数个反应方案可以制备聚醚酰亚胺低聚物。一个这种方法包括同时缩合 :

[0172]

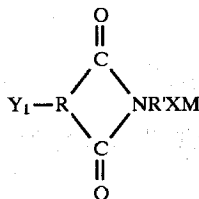


[0173] (IV) $\text{H}_2\text{N}-\text{R}'-\text{X}-\text{H}$

[0174] 比例为 I : II : III : IV = 1 : 1 : m : m+1, 其中 m 是大于或者等于 1 的整数, 和 Y_1 = 卤基 - 或者硝基 -。产物具有先前描述的通式。在惰性气氛下、适当的溶剂中发生反应。如有必要, 可以加热反应混合物以促进反应。反应条件一般地相当于在美国专利号 3,847,869 和 4,107,147 中描述的那些。

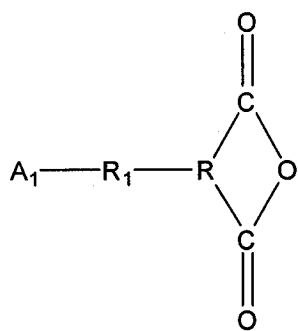
[0175] 可选地, 通过使聚醚酰亚胺聚合物与交联封端化合物部分反应, 可以制备聚醚酰亚胺, 由下式的邻苯二甲酰亚胺盐衍生物的自缩合制得该聚醚酰亚胺聚合物:

[0176]

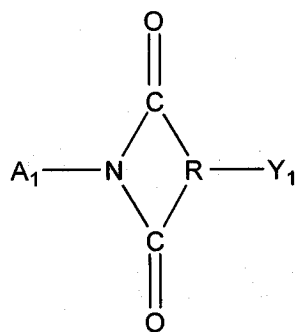


[0177] 该交联封端化合物部分具有下式:

[0178]



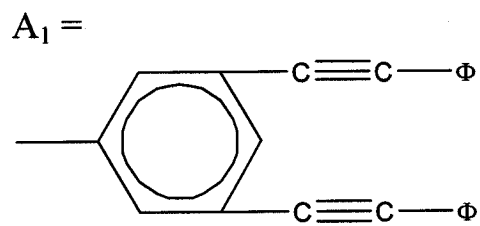
和



[0179] 其中

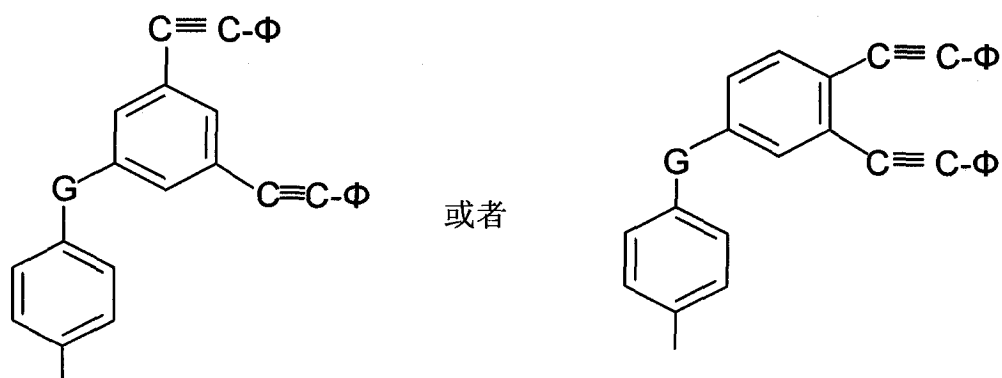
[0180] $\text{X} = -\text{O}-$ 或者 $-\text{S}-$;

[0181]

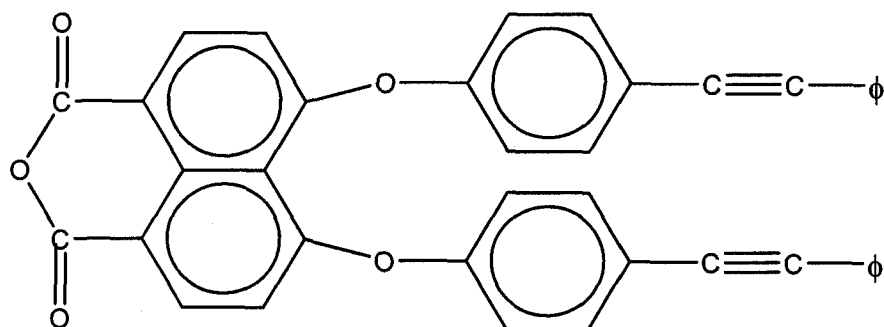


[0182] 或者

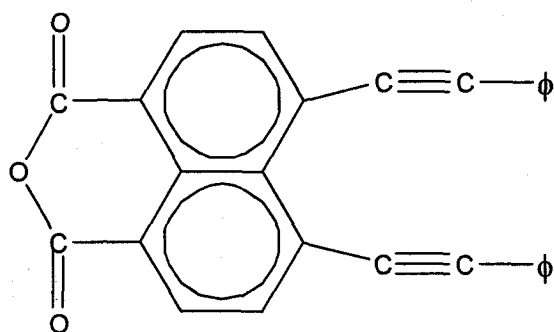
[0183]



或者



或者



[0184] Φ = 苯基；

[0185] Y_1 = 卤基 - 或者硝基 -；

[0186] G = $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 C_3F_6 或者 NHCO ；

[0187] R_1 = 酰胺、二酰亚胺或者砜；

[0188] R' = 二价 $\text{C}_{(6-30)}$ 芳香有机基；和

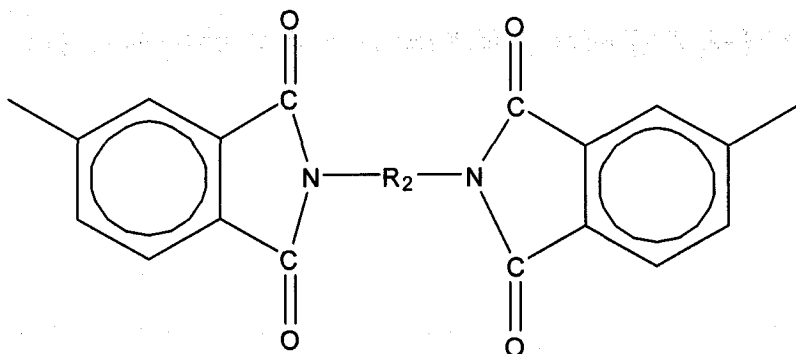
[0189] M = 碱金属离子或者铵盐。

[0190] 如在美国专利号 4, 297, 474 中所述, 在偶极非质子溶剂中进行自缩合。在自缩合期间可以引入封端化合物部分以猝灭聚合反应, 或者可在聚合反应的完成和从甲醇回收聚醚酰亚胺聚合物之后, 加入封端化合物部分。但是, 最好地, 通过猝灭顺序而不是聚合之后的封端顺序, 在固化复合材料中获得提高的耐溶剂性。

[0191] 合成聚醚酰亚胺的另一方法涉及在惰性气氛下适当的溶剂中, 同时缩合大约 $2m+2$ 摩尔的硝基邻苯二甲酸酐与大约 $m+1$ 摩尔的双胺、大约 m 摩尔的二元醇 (即, 双酚、二醇或者二羟酚) 和 2 摩尔具有 $-\text{OH}$ 官能团的 A_1 的。在此, 二元醇可以以酚盐的形式。

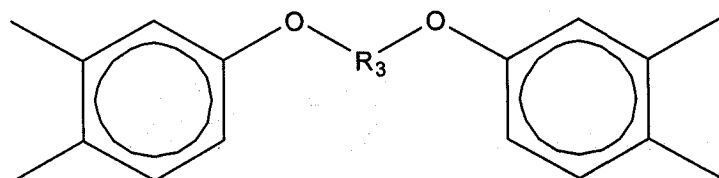
[0192] 在该反应中,双胺(其可具有芳香醚砜骨架)与酞反应以形成下列骨架属性的中间体:

[0193]



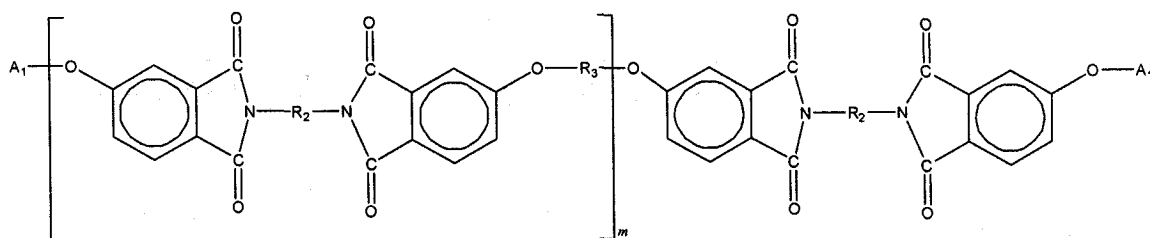
[0194] 其中 R_2 是双胺的残基。类似地,二元醇与硝基-官能团反应以形成下列通式的醚键:

[0195]



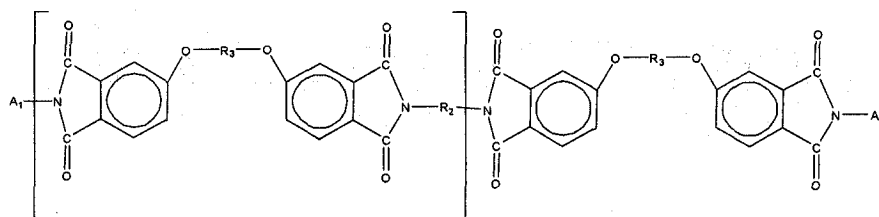
[0196] 其中 R_3 是二元醇的残基。具有 $-OH$ 官能团的 A_1 封端化合物猝灭聚合反应。所得聚醚酰亚胺具有下列通式:

[0197]



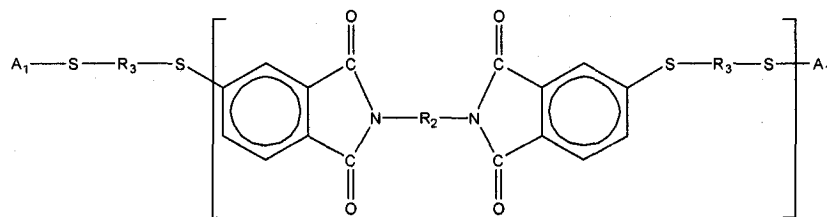
[0198] 另一合成包括在惰性气氛下适当的溶剂中,同时缩合大约 $2m+2$ 摩尔的硝基邻苯二甲酸酐与大约 $m+1$ 摩尔的二元醇、 m 摩尔的双胺和 2 摩尔具有 $-NH_2$ 官能团的 A_1 。同样,二元醇可以以酚盐的形式。所得低聚物具有通式:

[0199]



[0200] 另一合成包括在惰性气氛下适当的溶剂中,同时缩合 $2m$ 摩尔的硝基邻苯二甲酸酐与大约 $m+1$ 摩尔的二元醇、 m 摩尔的双胺、和 2 摩尔具有 $-NO_2$ 官能团的 A_1 的。二元醇可以以酚盐的形式或者可以使用相应的巯基(硫代)以形成硫醚。所得的低聚物具有通式:

[0201]



[0202] 在任何的合成中,可以用具有通式:HS-R₂-SH的相应的二巯基化合物(disulfhydryl)代替二元醇。可以使用二元醇或者二巯基化合物的混合物。

[0203] 尽管可以使用先前描述的双酚,但对于醚酰亚胺,二元醇一般是聚芳基化合物并且优选地选自:

[0204] HO-Ar-OH;

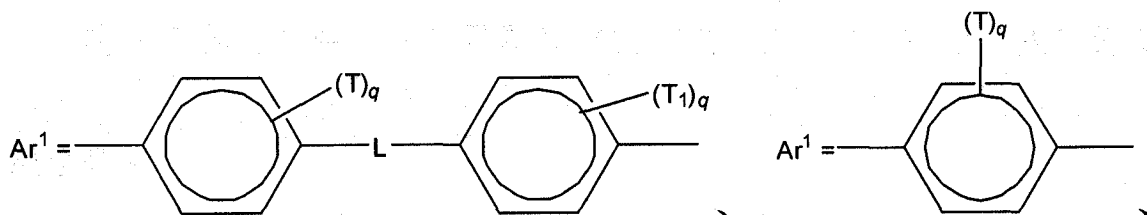
[0205] HO-Ar-L-Ar' -L-Ar-OH

[0206] HO-Ar' -L-Ar-L-Ar' -OH

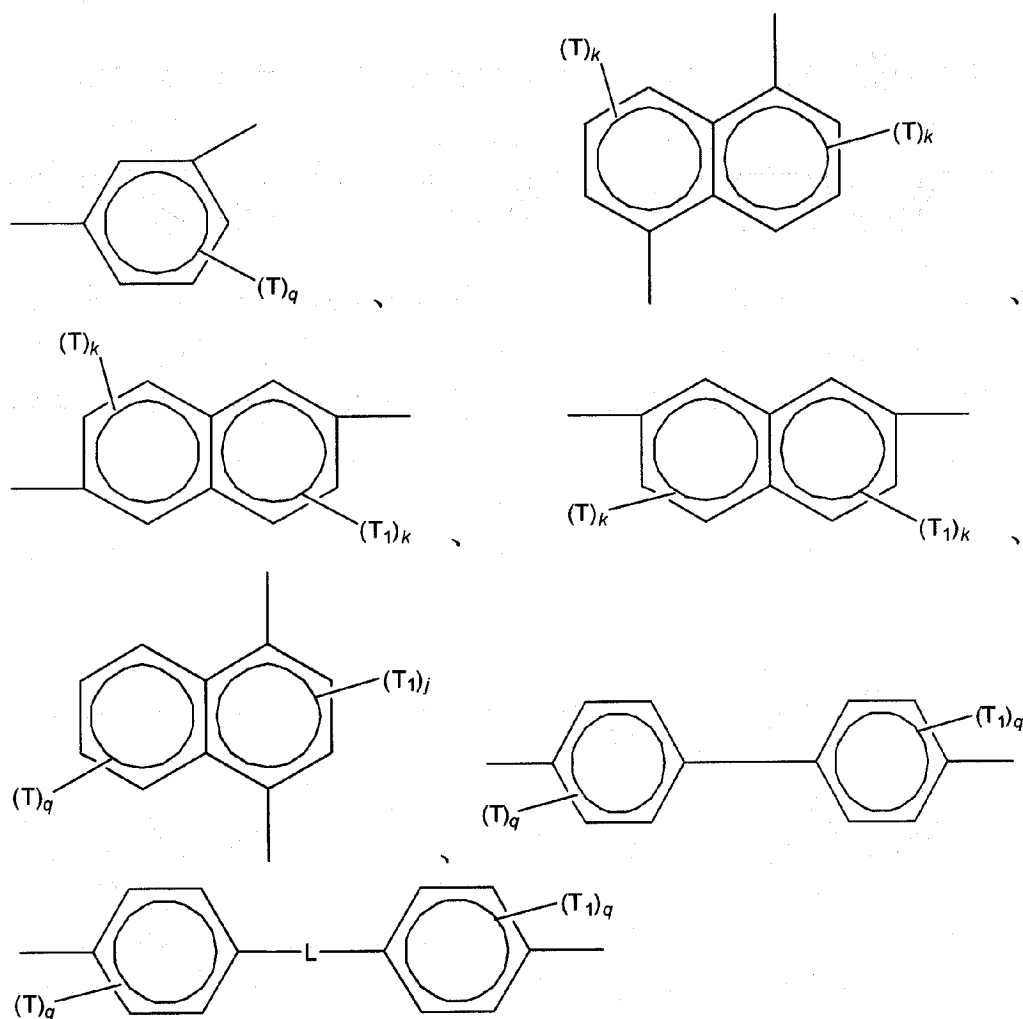
[0207] 其中

[0208] L = -CH₂-、-(CH₃)₂C-、-(CF₃)₂C-、-O-、-S-、-SO₂- 或者 -CO-;

[0209]



[0210]



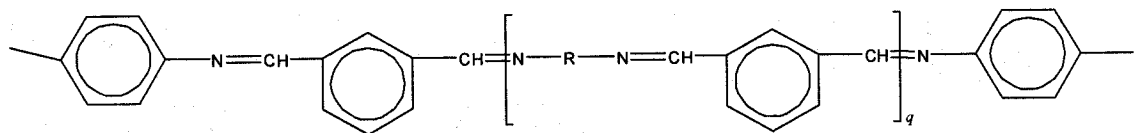
[0211] T 和 T_1 = 低碳烷基、低碳烷氧基、芳基、芳氧基、取代的烷基、取代的芳基、卤素或其混合物；

[0212] $q = 0-4$ ；和

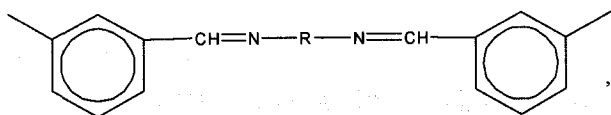
[0213] $k = 0-3$ 。

[0214] 二元醇也包括氢醌；双酚-A；p, p' - 双酚；4,4' - 二羟基二苯硫；4,4' - 二羟基二苯基醚；4,4' - 二羟基二苯基异丙烷；4,4' - 二羟基二苯基六氟丙烷；具有席夫碱片段的二元醇，基团选自：

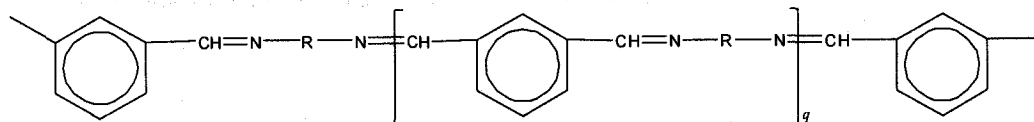
[0215]



[0216]

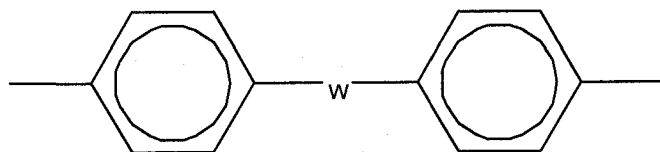


或者



[0217] 其中 R 选自：苯基；联苯基；萘基；或者下列通式的基团：

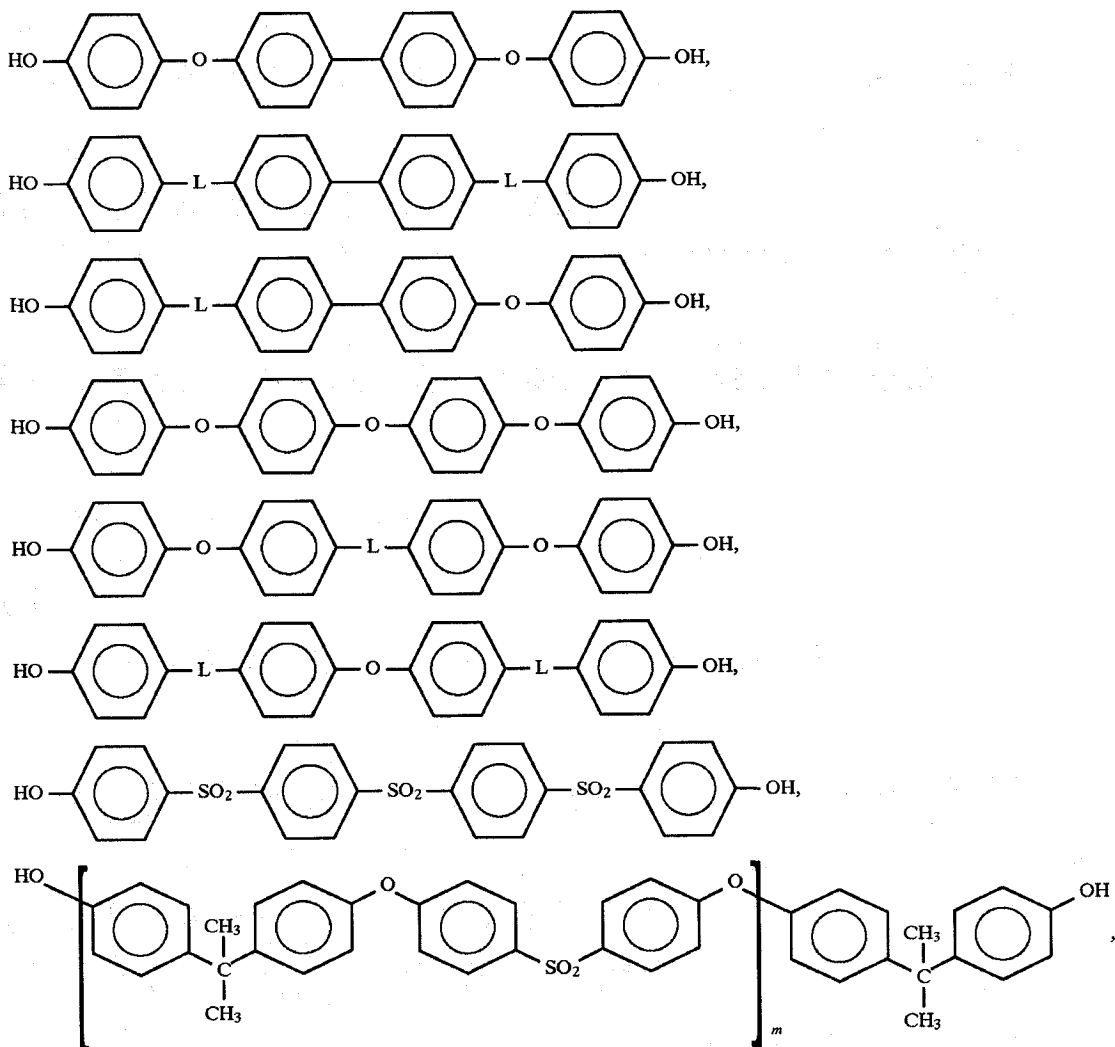
[0218]



[0219] 其中

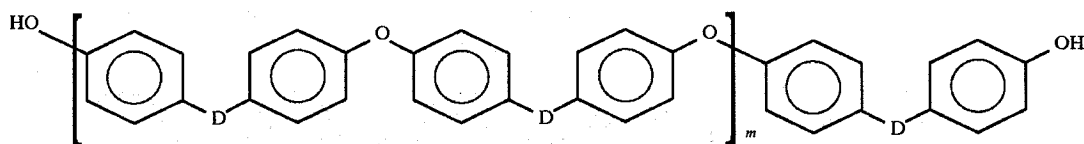
[0220] W = -CH₂- 或者 -SO₂-；或者选自下列的二元醇：

[0221]



[0222] 或者

[0223]



[0224] 其中

[0225] L 如上述定义；

[0226] Me = 甲基；

[0227] m = 整数, 一般小于 5, 并且优选的是 0 或者 1 ; 和

[0228] D = -CO-, -SO₂- 或者 -(CF₃)₂C- 中的任一个。

[0229] 虽然在醚酰亚胺合成中使用双酚 -A, 但可以使用其他二元醇, 以为低聚物增加刚性而不显著增加平均分子量, 并且, 因此可以增加耐溶剂性。无规或者嵌段共聚物是可能的。

[0230] 此外, 二元醇也可以选自在美国专利号 4, 584, 364 ; 3, 262, 914 ; 或者 4, 611, 048 中描述的那些。美国专利号 4, 611, 048 的羟基 - 终端的醚酰亚胺可以与具有 -NO₂ 官能团的 A₁ 反应, 以提供本发明的交联醚酰亚胺。

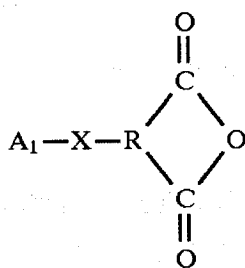
[0231] 这种性质的二元醇是商业可得的。通过使卤化物中间体与二酚盐反应, 诸如通过 4, 4' - 二氯二苯基砵与二(二酚二钠 (disodium biphenolate)) 反应, 一些可以容易地进行合成。

[0232] 可以在均相反应方案中合成低聚物, 其中所有的反应物 (并且该方案是优选的) 一次混合, 或者以逐步的反应混合。可以混合双胺和二元醇, 例如, 随后加入硝基邻苯二甲酸酐以开始聚合反应并且其后加入封端化合物将其猝灭。本领域技术人员知道可以使用的方法。尽可能地, 应当通过控制反应步骤 (即, 反应物的加入) 和反应条件, 使不期望的竞争反应最小化。

[0233] 适当的双胺包括关于酰胺酰亚胺合成所描述的那些双胺。

[0234] 下式的酐：

[0235]

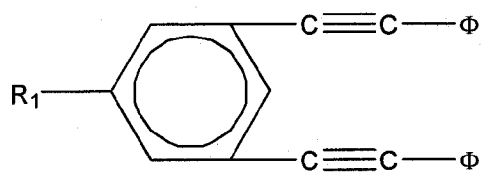


[0236] 其中

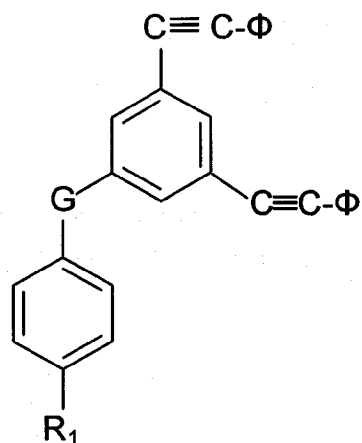
[0237] X = -O- 或者 -S-；

[0238] R = 三价 C₍₆₋₁₃₎ 芳香有机基；

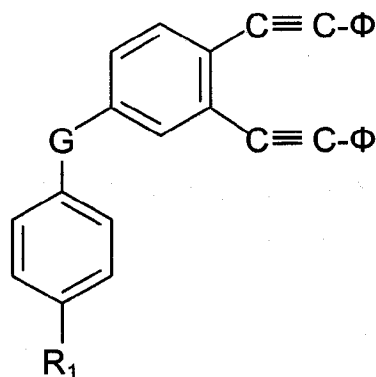
[0239]

A₁=

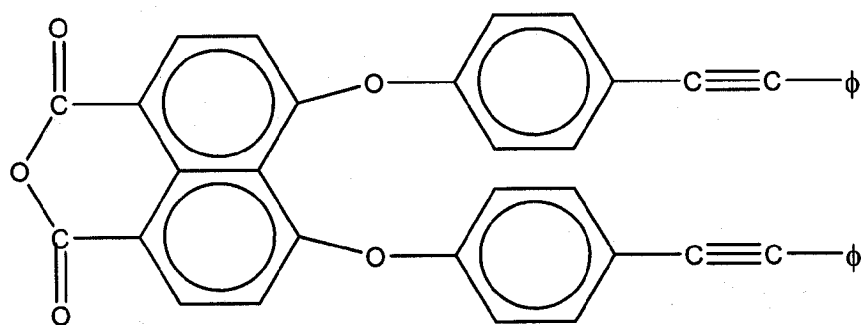
或者



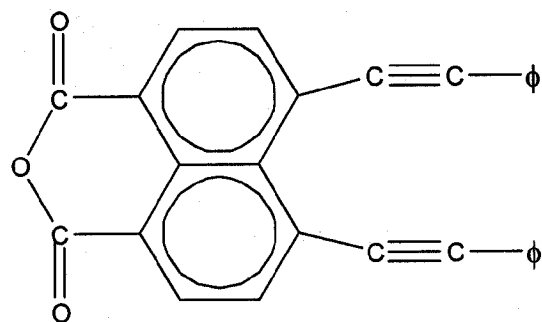
或者



或者



或者



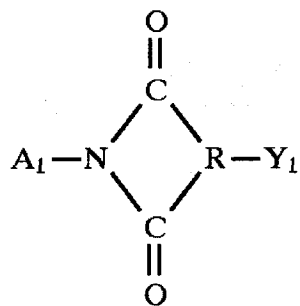
[0240] Φ = 苯基 ;

[0241] G = -SO₂-, -S-, -O-, -CH₂-, -CO-, -SO-, C₃F₆ 或者 NHCO ;和[0242] R¹- 胺、羟基、酰基氯或者酐,

[0243] 在醚酰亚胺的合成中是有用的,并且通过将相应的封端酚或者硫醇 (—XH) 与包含 R 部分的硝基或者卤基酐缩合进行制备。

[0244] 在醚酰亚胺的至少一种合成中,下式的化合物 :

[0245]

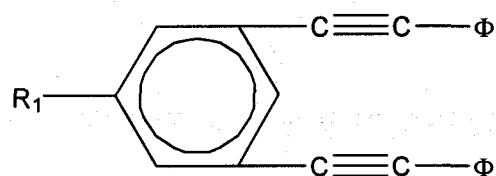


[0246] 是中间体或者反应物, 其中:

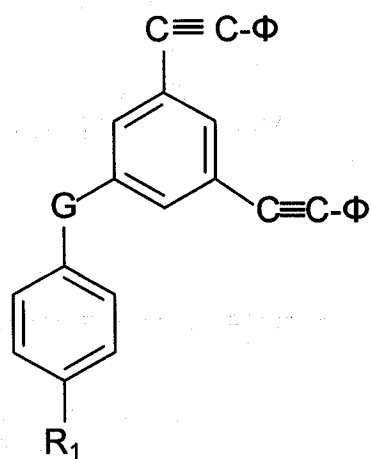
[0247] R = 三价 $\text{C}_{(6-13)}$ 芳香有机基;

[0248]

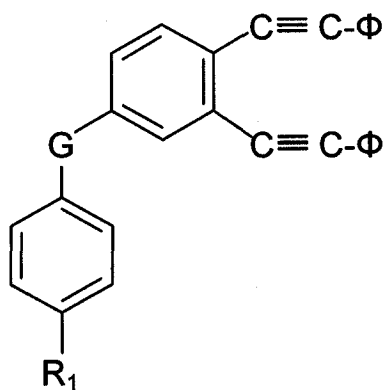
$\text{A}_1 =$



或者

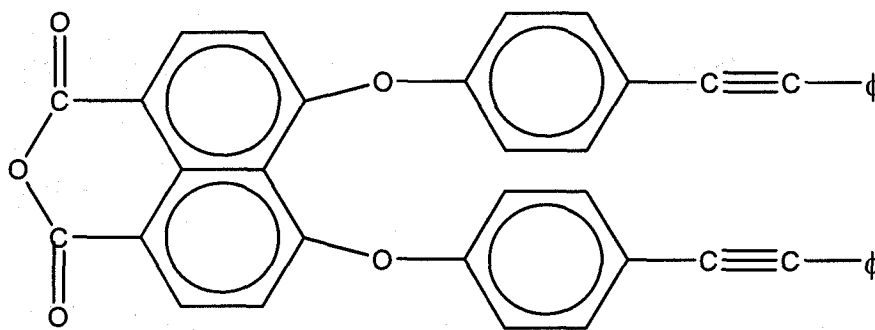


或者

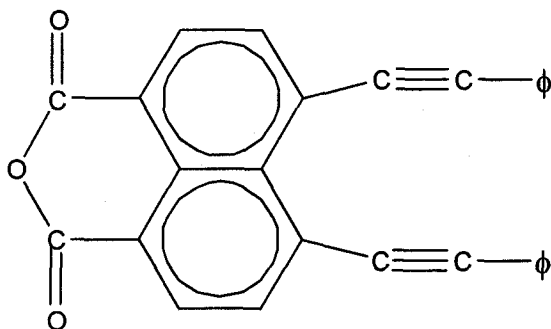


或者

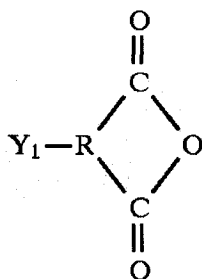
[0249]



或者

[0250] Φ = 苯基；[0251] $G = -SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 C_3F_6 或者 $NHCO$ ；[0252] R_1 - 胺、羟基、酰基氯、或者酐；[0253] Y_1 = 卤基或者硝基。[0254] 通过使具有 $-NH_2$ 官能团的 A_1 与下式的取代的邻苯二甲酸酐反应形成该中间体：

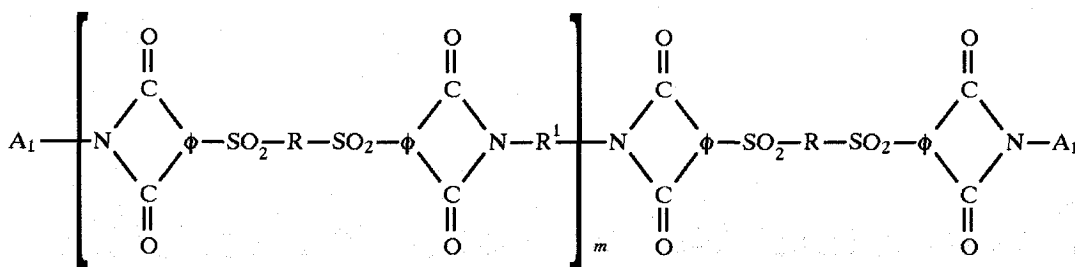
[0255]



[0256] 在美国专利号 4, 297, 474 和 3, 847, 869 中描述了这些取代的酐。

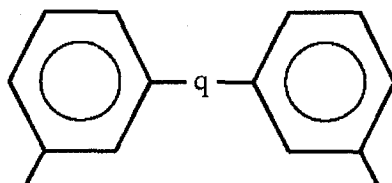
[0257] 通过使大约 $m+1$ 摩尔的二酐与大约 m 摩尔的双胺和大约 2 摩尔的胺官能的封端化合物 (A_1-NH_2) 反应, 可以制备相应于醚酰亚胺的聚醚酰亚胺低聚物。所得的低聚物具有通式：

[0258]



[0259] 其中 R 和 R' 是具有从 6-20 个碳原子的二价芳香有机基。R 和 R' 可以包括卤化的芳香 $C_{(6-20)}$ 烃衍生物；具有 2-20 个碳原子的亚烷基和环亚烷基； $C_{(2-8)}$ 亚烷基终端的聚二有机硅氧烷；和下式的基团：

[0260]



[0261] 其中

[0262] $q = -C_yH_{2y}-, -CO-, -SO_2-, -O-, -S-, -SiXX' -$ 或者 $-SiXX' -O-SiXX' -$ ；

[0263] $y = 1$ 至 5 ；和

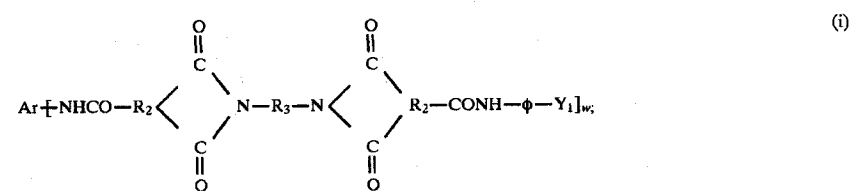
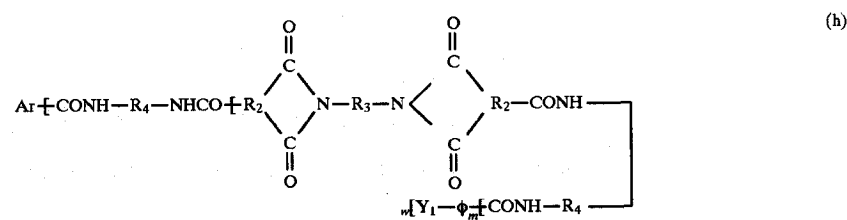
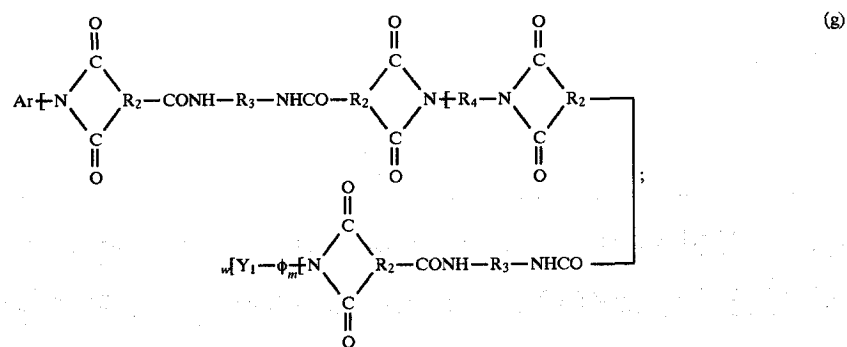
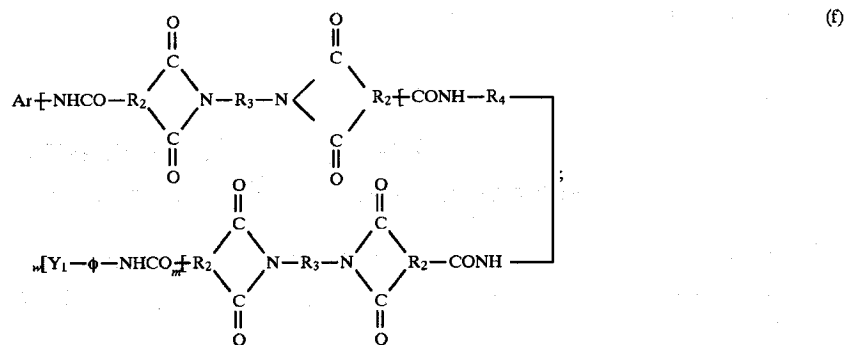
[0264] $XX' =$ 脂肪、芳香或者氢。

[0265] 尽管先进的复合材料混合物的概念可能最适合于线性形态，但本发明的先进的复合材料混合物也包括多维低聚物和聚合物。多维低聚物包括芳香中心和三个或者更多放射状的链或者臂，每个链终止于交联的封端片段。每个链包括先前描述的树脂键。每个链基本上相同。例如，通过间苯三酚与二卤代化合物和封端单体的同时缩合可以制备多维醚。

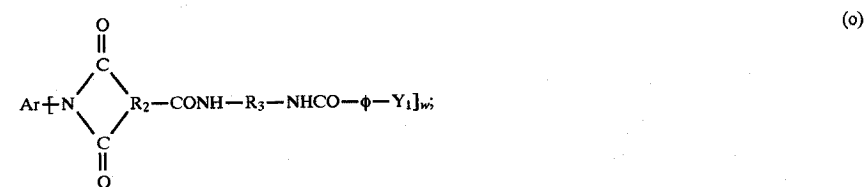
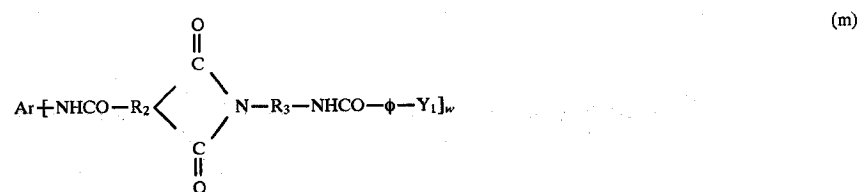
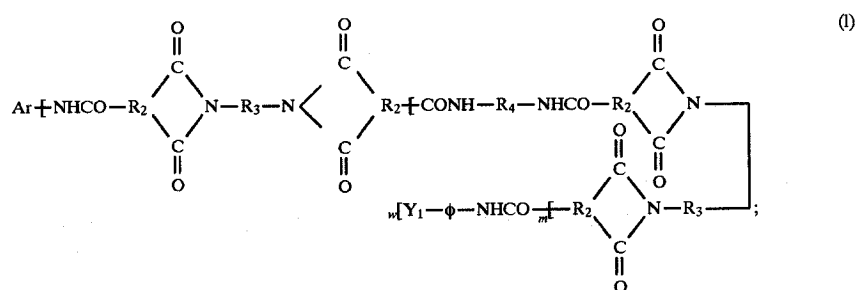
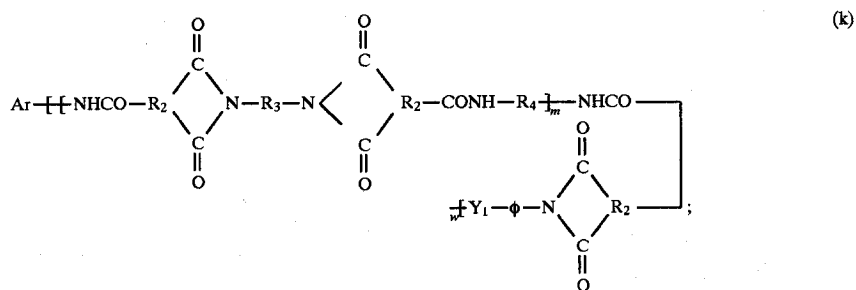
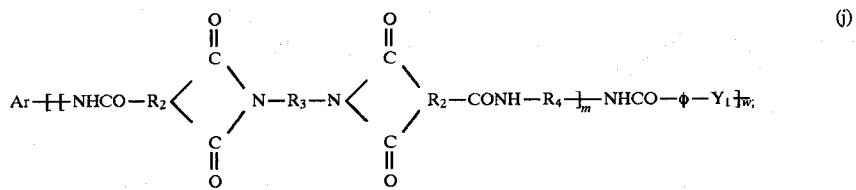
[0266] 多维低聚物中，多维排列中较高的交联官能团密度为固化的复合材料提供增加的热氧化稳定性。通常，中心具有三个放射状的链以形成“Y”型。在一些情况下，可以使用四个链。包括更多链导致位阻，因为中心太小不能容纳放射状的链。三取代的苯基中心是高度优选的，其中链关于中心对称地放置。联苯基、萘基、吡嗪 (azaline)（例如，三聚氰胺）或者其他芳香部分也可被用作中心基团。

[0267] 多维聚酰胺酰亚胺低聚物包括下列通式的低聚物：

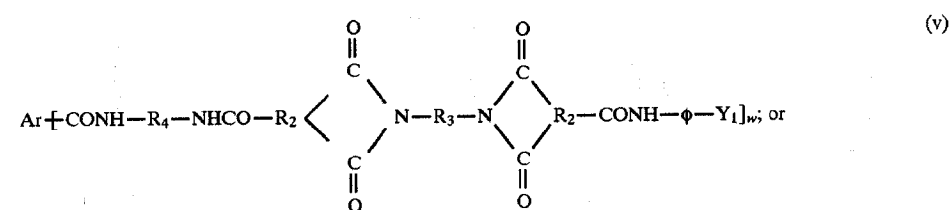
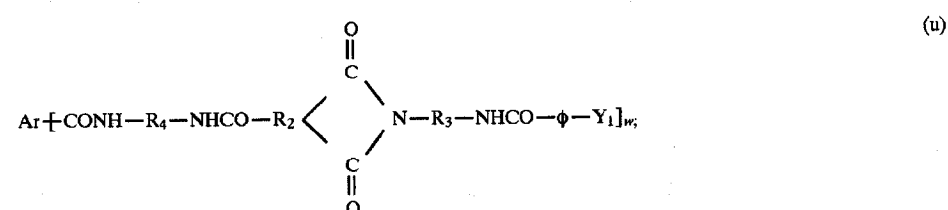
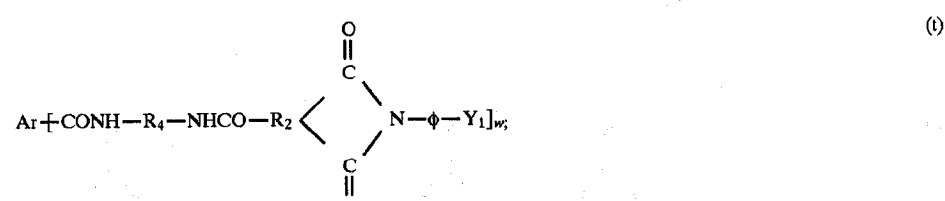
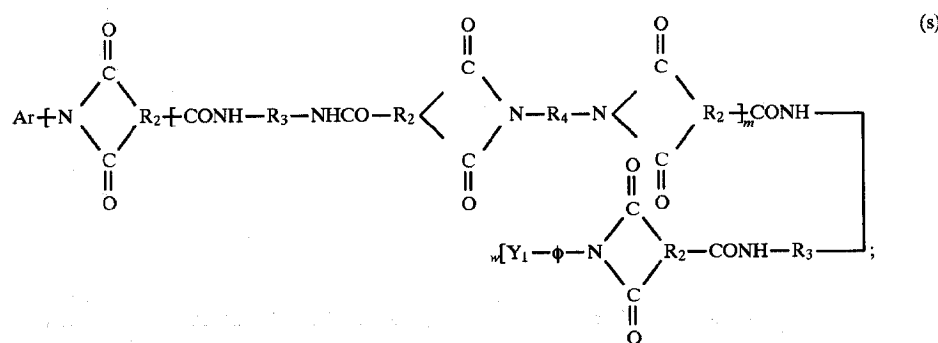
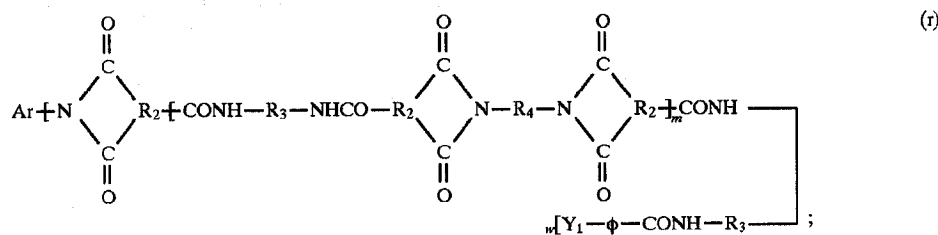
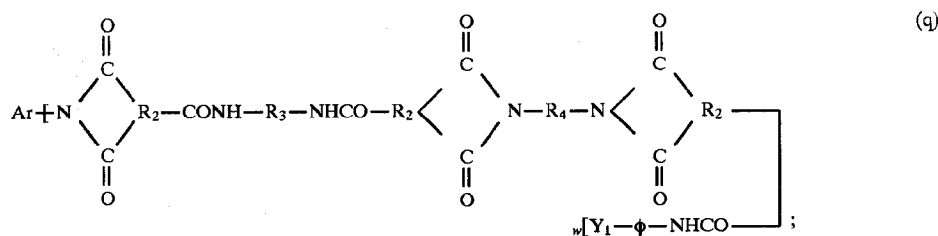
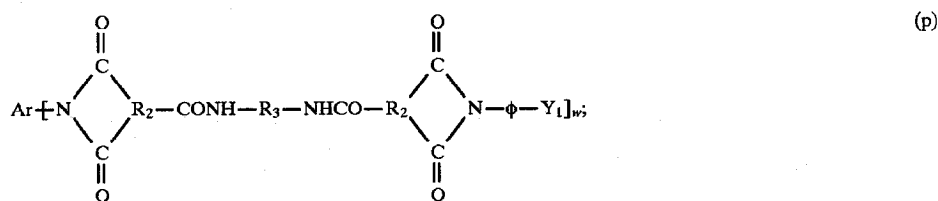
[0268]



[0269]



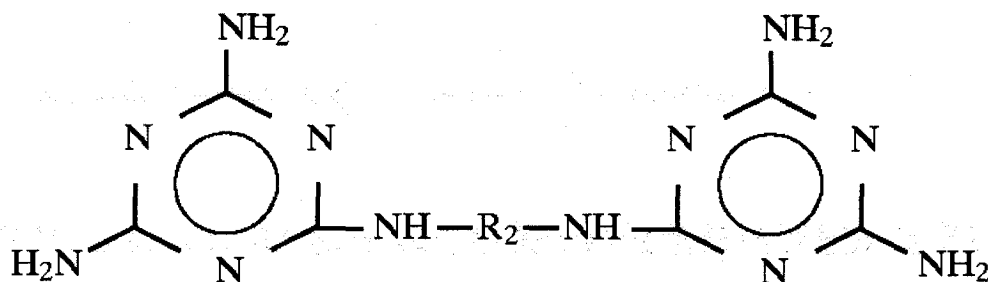
[0270]



[0271] 其中 Y、R₂、R₃、R₄ 和 m 如先前关于线性酰胺酰亚胺所定义的，Ar = 化合价 w 的有机基；Φ = 苯基和 w = 3 或者 4。优选地，Ar 是芳香基（一般地是苯基），通常选自苯基、萘

基、二苯基、吡嗪基 (azaliny1) (诸如三聚氰胺), 或者下列通式的三嗪衍生物:

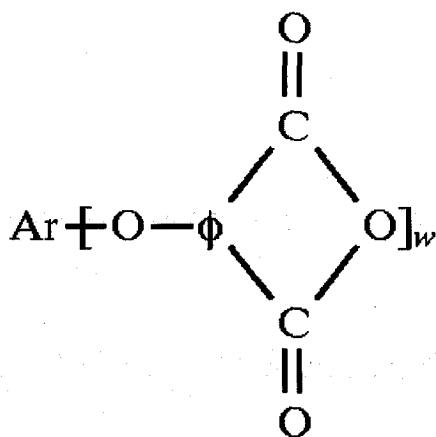
[0272]



[0273] 其中 R_2 = 包含 1-12 个碳原子的二价烃残基, 如在美国专利号 4, 574, 154 中描述的。

[0274] 中心也可以是下式的醚酐的残基:

[0275]



[0276] 或者下式的醚胺:

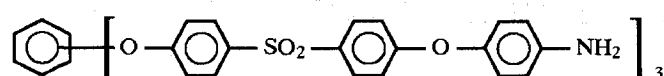
[0277] $Ar-[-O-\phi-NH_2]_w$

[0278] 当低聚物的臂长尽可能短 (以允许容易加工) 并且低聚物具有六个交联位置 (以允许最高密度的交联) 时, 可能出现最好的结果。在一个实施方式中, 中心包括苯基, 因为这些化合物相对廉价, 更容易获得, 并且提供具有高热稳定性的低聚物。

[0279] 低聚物的链包括提高固化复合材料的耐溶剂性的交联封端化合物。在固化步骤期间, 可以热活化或者化学地活化这些封端化合物, 以提供坚固交联的、复杂的、多维排列的互相连接的低聚物。

[0280] 通过连接臂至中心, 然后进行链增长和链终止, 可以形成低聚物。例如, 可以混合三羟基苯与对-氨基酚和 4,4'-二溴二苯基醚, 并且在惰性气氛下在升高的温度反应, 以获得下列通式的氨基终端的“星形化合物 (star)”:

[0281]



[0282] 其可以与适当的二酰基卤、双胺和封端化合物反应以产生聚酰胺酰亚胺低聚物。

[0283] 通过使硝基邻苯二甲酸酐或者卤代邻苯二甲酸酐与 $Ar(-OH)_w$ 在适当的溶剂中在

惰性气氛下反应,可以合成醚酐中心,如在美国专利号 3,933,862 和 4,851,495(含硫类似物)中一般地描述的。

[0284] 当然,通过使硝基邻苯二甲酸酐与胺官能的封端化合物反应,随后与羟基中心缩合或者以本领域普通技术人员理解的相似反应方案,可以制得低聚物。

[0285] 可以以均相反应方案合成低聚物,其中一次混合所有的反应物,或者以逐步的反应方案合成低聚物,其中放射状的链被固定至中心,并且第一反应的产物随后与封端基团反应。当然,中心可以与封端的臂反应,该封端的臂包括一个反应性的、连接臂至中心的终端官能团。均相反应是优选的,因为反应的复杂性其毫无疑问地产生低聚物的混合物。过程的产物(甚至没有蒸馏或者分离出单独的种类)是低聚物混合物,其可以不经进一步分离用以形成期望的先进复合材料。

[0286] 可以从四种或者更多反应物的混合物合成线性或者多维低聚物,以便可以形成延长的链。但是,加入组分增加了反应及其控制的复杂性。不期望的竞争的竞争的反应可产生,或者可形成具有广泛不同性质的大分子的复杂混合物,因为增链剂和链终止剂被混合,并且彼此竞争。

[0287] 通过使醚酐中心与先前描述的式 II、III 和 IV 的化合物反应,可以制得多维醚酐亚胺。

[0288] 通过将硝基、胺或者酰基卤中心与适当的双胺、二羧基酰基卤(dicarboxylic acid halide)和胺或者酰基卤封端单体缩合以形成下列通式的低聚物,制备多维酰胺:

[0289] $\text{Ar}-[-\text{CONH}-\text{P}-\text{NHCO}-\text{Q}-\text{CONH}-\Phi-\text{D}_i]_w$;

[0290] $\text{Ar}-[-\text{NHCO}-\text{Q}-\text{CONH}-\text{P}-\text{NHCO}-\Phi-\text{D}_i]_w$;

[0291] $\text{Ar}-[-\text{CONH}-\Phi-\text{D}_i]_w$;

[0292] $\text{Ar}-[-\text{NHCO}-\Phi-\text{D}_i]_w$;

[0293] $\text{Ar}-[-\text{CONH}-\text{P}-\text{NHCO}-\Phi-\text{D}_i]_w$;

[0294] 或者

[0295] $\text{Ar}-[-\text{NHCO}-\text{Q}-\text{CONH}-\Phi-\text{D}_i]_w$,

[0296] 其中 Ar、w、 $-\Phi-$ 、i 和 D 如先前所定义的,P = 双胺的残基,和 Q = 二羧基酰基卤的残基。

[0297] 使用胺、醚酐或者醚胺中心与适当的二酐和胺或者酐封端化合物,可以制得多维二酐亚胺。尤其优选的多维二酐亚胺包括将酐封端化合物直接与胺中心缩合获得。

[0298] 使用羟基或者羧酸中心(尤其是三氰酸(cyranic))与适当的二醇和二酰基卤,可以制得多维聚酯。羧酸中心包括在美国专利号 4,617,390 中描述的那些化合物,和通过使多羟基化合物诸如间苯三酚与硝基苯甲酸或者硝基邻苯二甲酸反应以形成醚键和活性的终端羧酸官能团制备的化合物。硝基苯甲酸产物具有三个活性位,硝基邻苯二甲酸产物具有六个;每一个具有各自的通式:

[0299] $\Phi-[-\text{O}-\Phi-\text{COOH}]_3$

[0300] 或者

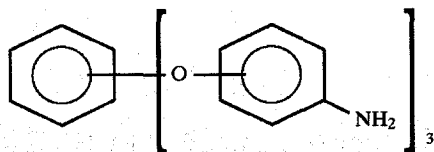
[0301] $\Phi-[-\text{O}-\Phi-(\text{COOH})_2]_3$

[0302] 其中 Φ = 苯基。当然,可以使用其他硝基/酸。

[0303] 也可如下形成中心:使相应的卤代中心(诸如三溴苯)与氨基酐反应以形成下式

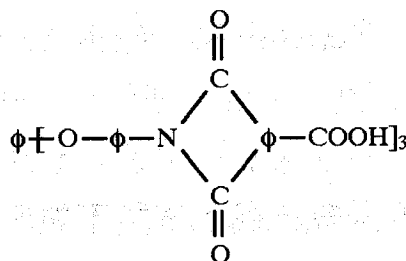
表示的三胺化合物：

[0304]



[0305] 然后其可以与酸酐反应以形成下式的聚羧酸：

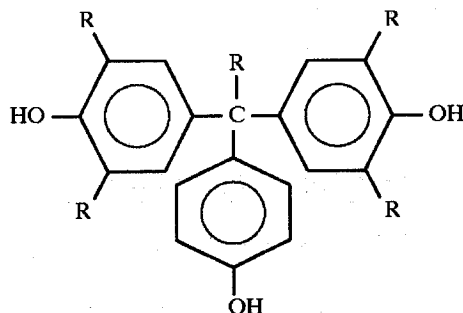
[0306]



[0307] 其中 Φ = 苯基；该中心的特征在于连接芳香基团的中间醚和二酰亚胺键。根据美国专利号 3,933,862 也考虑含硫类似物。

[0308] 中心也可以是多羟基化合物，诸如在美国专利号 4,709,008 中对下式的三（羟苯基）烷烃描述的那些：

[0309]



[0310] 其中 R = 氢或者甲基并且可以相同或者不同。通过使例如 4-羟基苯甲醛或者 4-羟基苯乙酮与过量的苯酚在酸性条件下反应（如在美国专利号 4,709,008 ; 3,579,542 ; 和 4,394,469 中所描述的），制得多羟基化合物。

[0311] 多羟基化合物也可与硝基邻苯二甲酸酐、硝基苯胺、硝基酚或者硝基苯甲酸反应，以形成适合作为中心的其他化合物，如本领域普通技术人员所理解。

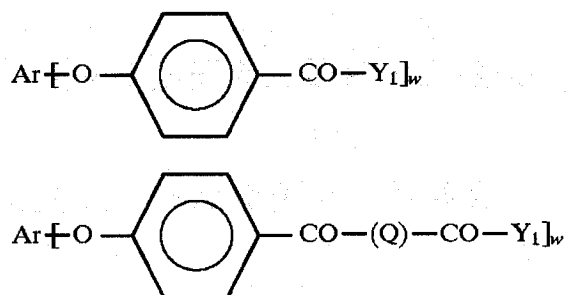
[0312] 从具有终端胺、羧酸或者羟基的中心放射的苯氧基苯基砜臂也是制造本发明的多维聚酯低聚物的前体。

[0313] 当中心是间苯三酚或者三氰酸 (cyranic) 时，可能出现最好的结果。在任一情况中，适当的封端单体（酚或者酰基卤）可以与中心反应以形成“短臂的”多维低聚物，其具有三个或者六个交联位置。这些化合物是最简单的多维低聚物，并且合成相对廉价。

[0314] 使用这些羧酸中心，可以制备多维的酰胺、酰胺酰亚胺、杂环和杂环砜，如本领域普通技术人员所理解的。

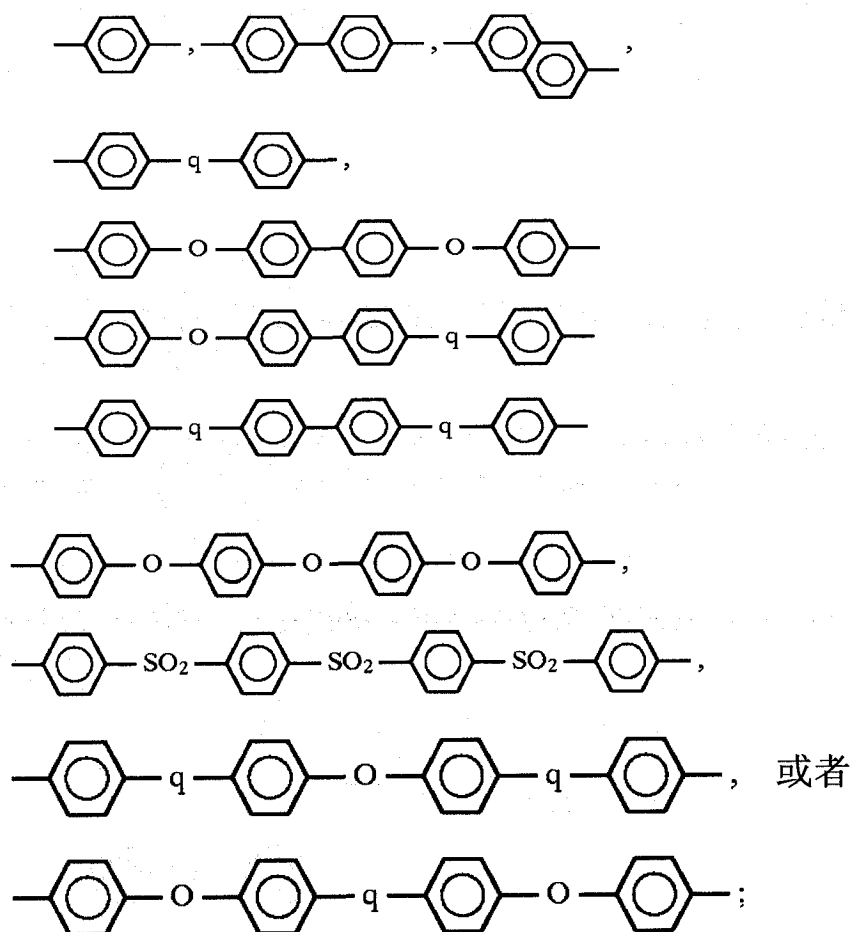
[0315] 也可合成下式的多维低聚物：

[0316]



[0317] 其利用厄尔曼 (Ullmann) 芳香醚合成、随后是弗瑞德 - 克来福特反应。其中, Q =

[0318]



[0319] q = -SO₂-, -CO-, -S- 或者 -(CF₃)₂C-, 并且优选地是 -SO₂- 或者 -CO-; 和

[0320] Y₁ = 如先前所定义的二联封端化合物 (即 Di-Φ-)。

[0321] 为形成 Ar—O—Φ—CO—Y₁] _w 低聚物, 使卤素取代的中心与苯酚在具有碱 (NaOH) 的 DMAC 中、在 Cu 厄尔曼催化剂上反应, 以产生具有在醚键对位的活性氢的醚“星形化合物”。例如, 可以使 1 摩尔的三氯苯与大约 3 摩尔的苯酚在厄尔曼醚反应中反应以产生下列通式的中间体: Φ-(—O—Φ)₃, 其可以与大约 3 摩尔的 (Y₁)—COCl 反应以产生最后的、可交联的醚 / 羰基低聚物。

[0322] 混合物可以提高纯低聚物复合材料的抗冲击性, 不引起耐溶剂性的显著损失。本发明的先进的复合材料 (即混合的化学品) 混合物包括一种或者更多可交联的低聚物和来

自不同化学家族的一种或者更多聚合物的混合物。聚合物不能交联。通过混合每一种的互相可溶的溶液,可交联的低聚物和相容的聚合物可被混合在一起。虽然在低聚物和聚合物中,混合物通常是等克分子的,但可以调整低聚物和聚合物的比例以获得期望的物理性质。通过改变聚合物和低聚物的分子量的比例,可以调整由先进的复合材料混合物形成的复合材料的性质。

[0323] 在合成聚合物中,如果期望,可以采用猝灭化合物以控制相当的聚合物的聚合反应,因此,尤其对于线性系统,聚合物具有最初显著大于可交联低聚物的平均分子量。对于热稳定性,芳香猝灭化合物,诸如苯胺、苯酚或者苯甲酰氯是优选的。通过与低聚物相同的合成方法,用猝灭封端化合物代替交联封端化合物,可以制得非交联的聚合物。

[0324] 虽然最好的先进的复合材料混合物或许是适度分子量的那些,和在其中低聚物和聚合物是等克分子的比例的那些,但可以制备其他组合物,如本领域普通技术人员所认识的。

[0325] 如果在混合物中提供聚合物大大超过低聚物,固化复合材料的耐溶剂性可显著降低。

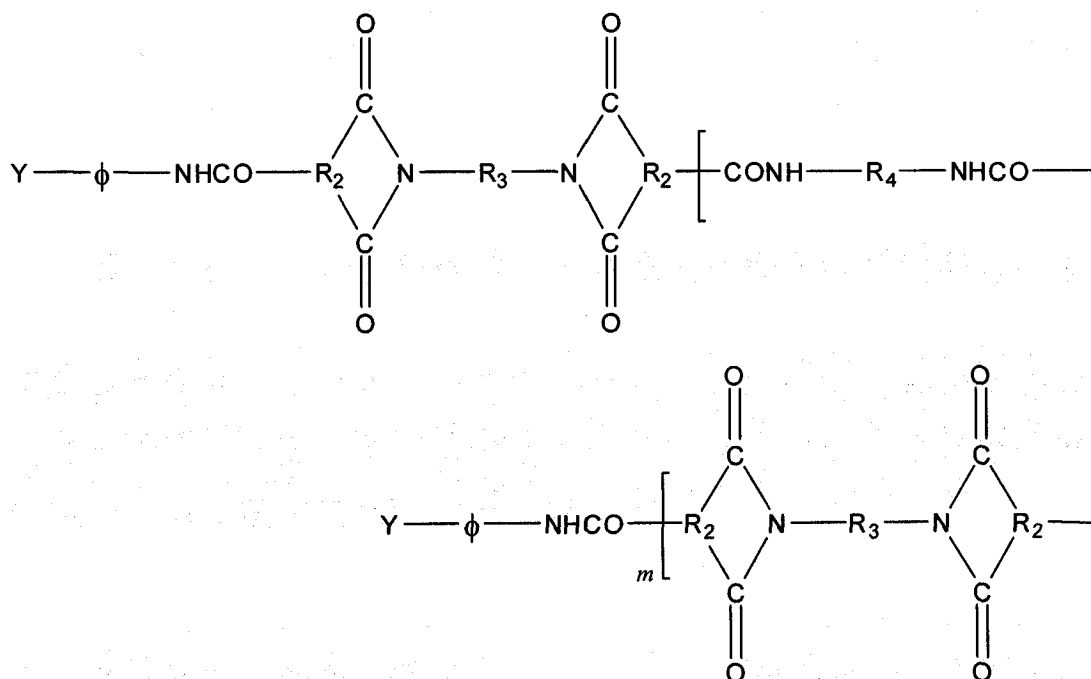
[0326] 在共反应性低聚物的情况中和在其他情况中,先进的复合材料混合物可以包括多种低聚物或者多种聚合物,诸如酰胺酰亚胺低聚物、酰胺低聚物和二酰亚胺聚合物的混合物,或者酰胺酰亚胺低聚物、酰胺酰亚胺聚合物和二酰亚胺聚合物的混合物(即混合的酰胺酰亚胺与二酰亚胺进一步混合)。当使用聚酰亚胺低聚物时,先进的复合材料混合物可以包括共反应物,诸如对-亚苯基二胺、联苯胺或者4,4'-亚甲基-双苯胺。醚砜低聚物可以包括这些二酰亚胺共反应物或者酞或者酞衍生物共反应物,如在美国专利号4,414,269中所描述的。可以使用低聚物、聚合物和共反应物的其他结合,如本领域普通技术人员所知晓的。

[0327] 如上所述,先进的复合材料混合物的低聚物组分自身可以是低聚物和来自相同化学家族的相容聚合物的混合物、与来自不同家族的相容聚合物进一步混合。同样地,先进的复合材料混合物可以简单地由三种或者更多种低聚物或者聚合物组分制得。其通常仅包括一种低聚物组分,除非使用共反应性低聚物。

[0328] 假设实施例

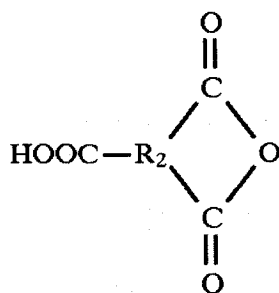
[0329] 1. 上述化合物(a)的合成:

[0330]



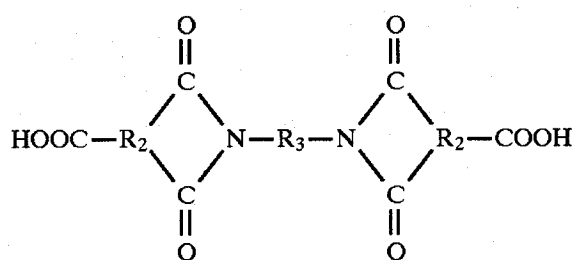
[0331] 使式 $H_2N-R_3-NH_2$ 的双胺与下式的 2 摩尔酸酐反应：

[0332]



[0333] 以形成下式的二羧酸中间体：

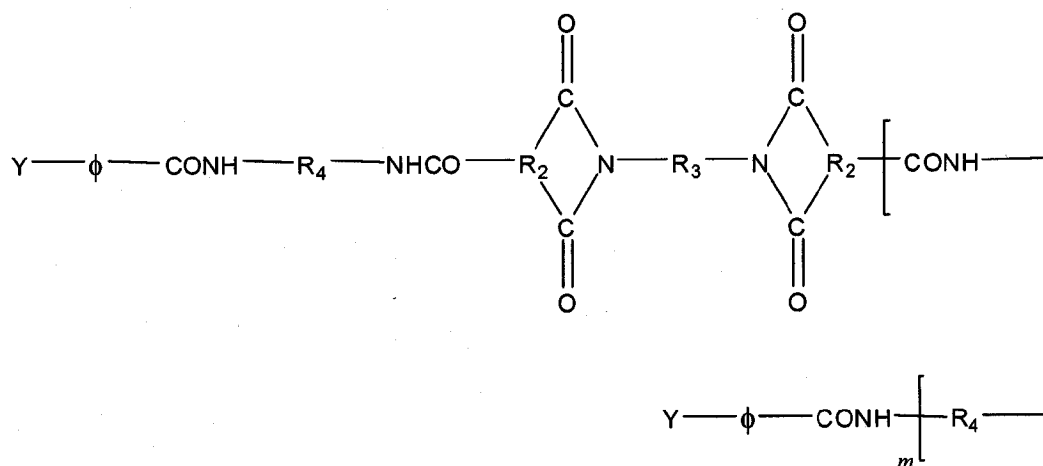
[0334]



[0335] 在 $SOCl_2$ 存在下,该中间体被转化为相应的二酰基氯,该酰基氯然后与 1 摩尔的式 $H_2N-R_4-NH_2$ 的双胺和 2 摩尔的式 $Y-\phi-NH_2$ 的胺封端化合物缩合,以产生期望的产物。

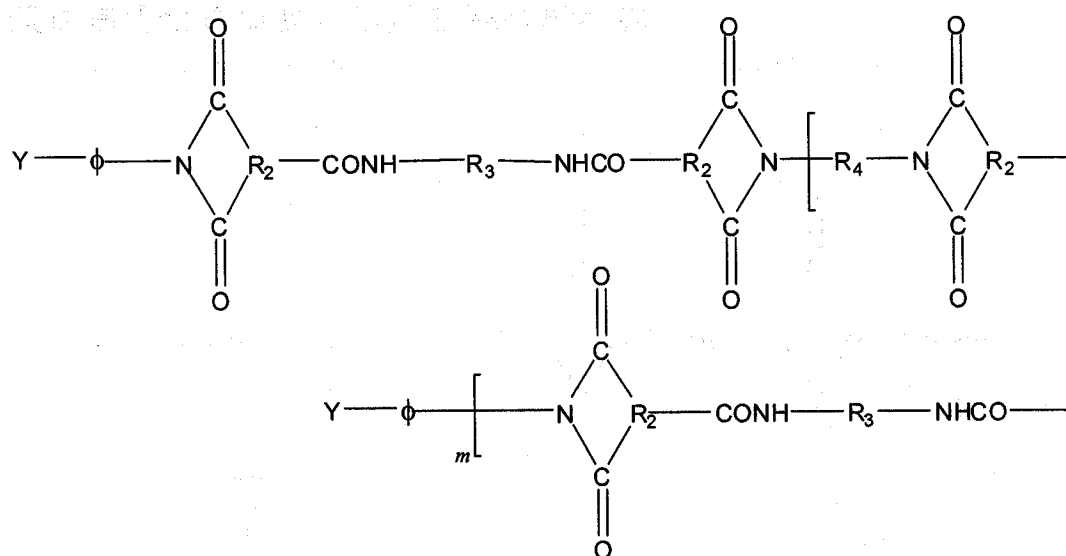
[0336] 如果使用过量的式 $H_2N-R_4-NH_2$ 的双胺连同式 $Y-\phi-COX$ 的酰基卤封端化合物,产物可以具有下式：

[0337]



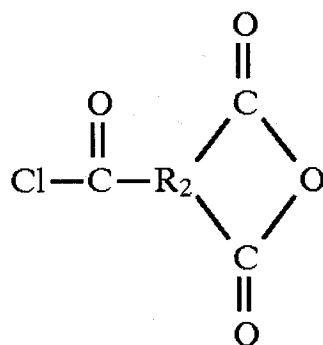
[0338] 2. 上述化合物 (b) 的合成：

[0339]



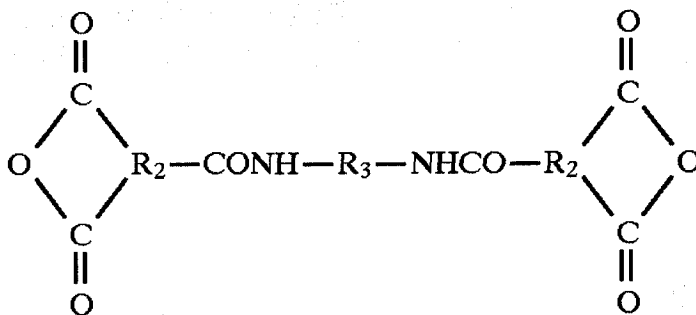
[0340] 式 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_3-\text{NH}_2$ 的双胺与

[0341]



[0342] 反应以产生下式的二酐中间体：

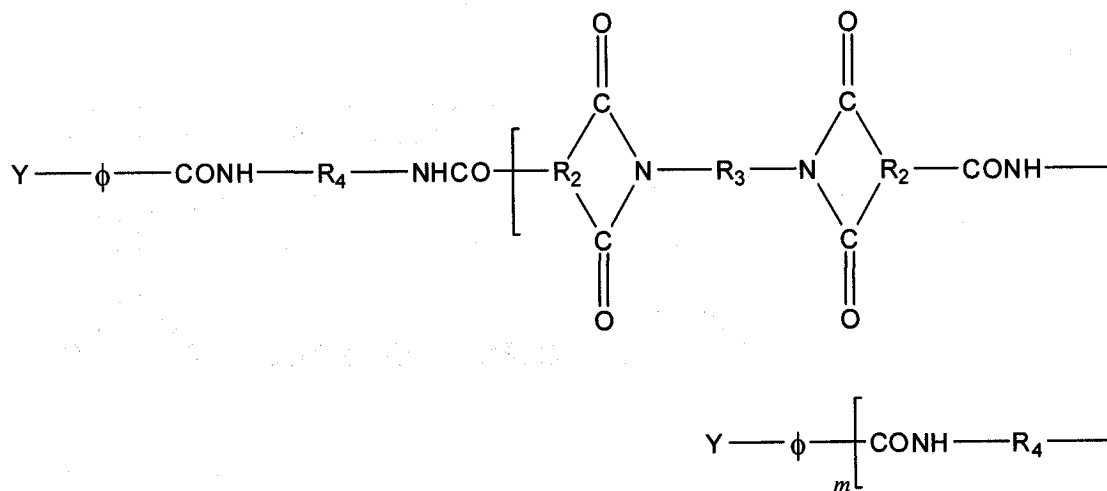
[0343]



[0344] 然后中间体与 $Y-\Phi-COCl$ 和式 $H_2N-R_4-NH_2$ 的双胺缩合以产生期望的产物。

[0345] 3. 上述化合物 (d) 的合成：

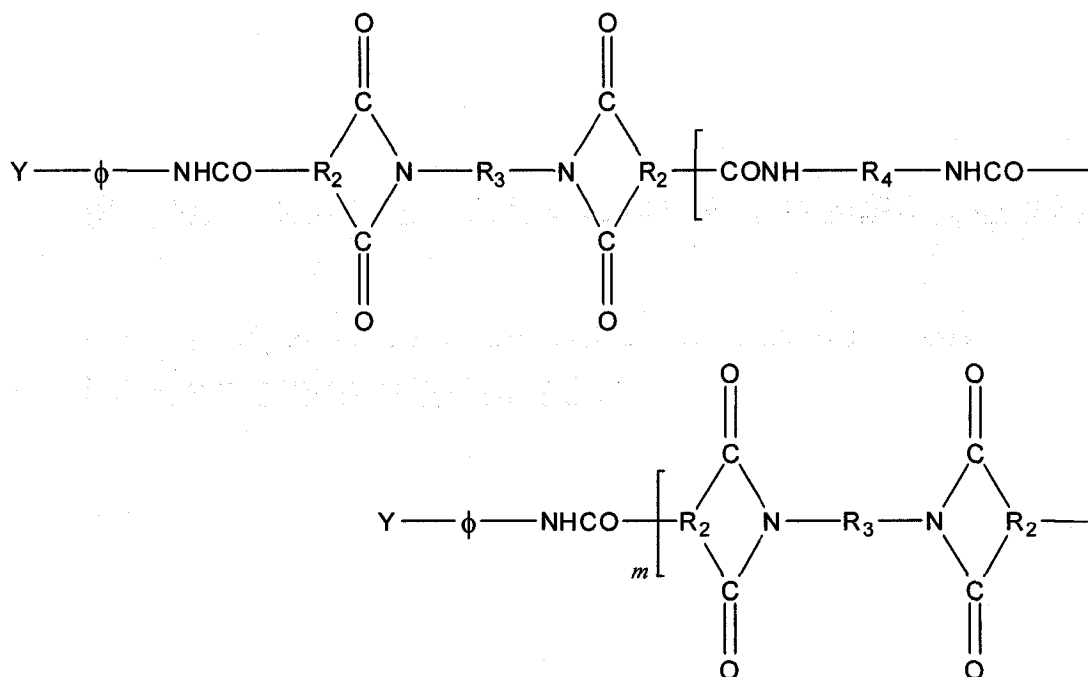
[0346]



[0347] 使式 $H_2N-R_3-NH_2$ 的双胺与如实施例 1 中的酸酐反应以形成二羧酸中间体, 该中间体可以与式 $H_2N-R_4-NH_2$ 的另一双胺和式 $Y-\Phi-COCl$ 的酰基卤封端化合物反应以产生期望的产物。

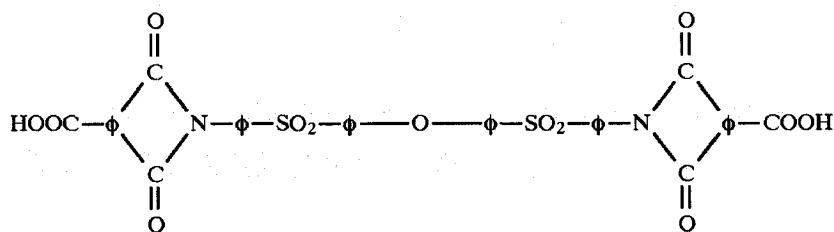
[0348] 4. 具有一个双胺的酰胺酰亚胺的合成

[0349]



[0350] 使 2 摩尔的胺封端化合物与大约 $(m+2)$ 摩尔的酸酐, 诸如邻苯二甲酸酐, 和大约 $(2m+1)$ 摩尔的双胺, 诸如 $\text{H}_2\text{N}-\Phi-\text{SO}_2-\Phi-\text{O}-\Phi-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ 反应以产生期望的产物。为避免副反应或者竞争反应, 如下制备下式的二羧酸中间体可能是期望的:

[0351]

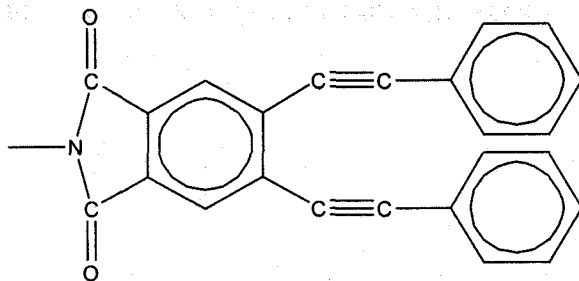


[0352] 在加入剩余反应物以同时缩合成低聚物之前, 以大约 2 摩尔酸酐: 1 摩尔双胺的比例混合酸酐和双胺。

[0353] 5. 先进的复合材料混合物的制备

[0354] 实施例 1 的聚酰胺酰亚胺低聚物, 其中 $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{苯基}$, $m = 1$, $i = 2$, 和 $\text{Y} =$

[0355]



[0356] 被溶解在适当的溶剂中。

[0357] 通过在惰性气氛下, 在与聚酰胺酰亚胺使用的相同的溶剂中或者与聚酰胺酰亚胺的溶剂易混合的另一溶剂中, 将下列通式的二元醇与 $\text{Cl}-\Phi-\text{Cl}$ 和苯酚 (以猝灭聚合反应) 缩合, 制得相对高平均分子量的聚醚聚合物

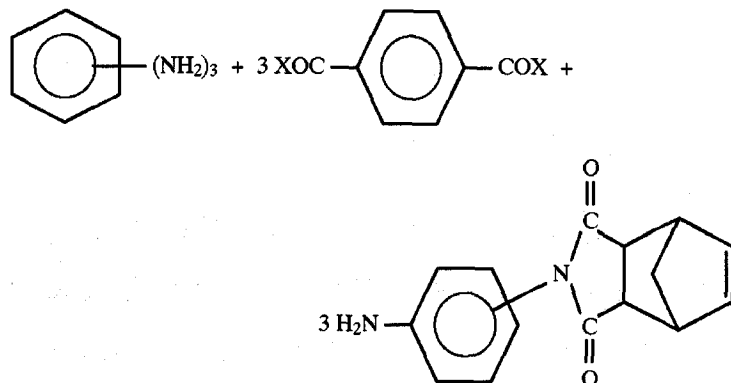
[0358] $\text{HO}-\phi-\text{O}-\phi-\text{O}-\phi-\text{O}-\phi-\text{OH}$

[0359] 混合两种溶液以形成先进的复合材料混合物,该混合物可以被预浸渍或者干燥,然后固化为先进的酰胺酰亚胺/醚复合材料。

[0360] 6. 多维聚酰胺的合成。

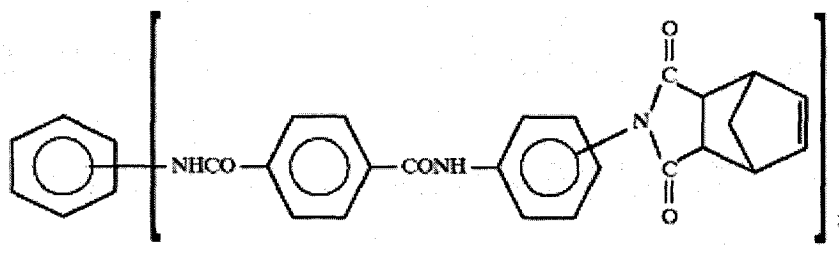
[0361] 通过在惰性气氛下如下反应制备低聚物:

[0362]



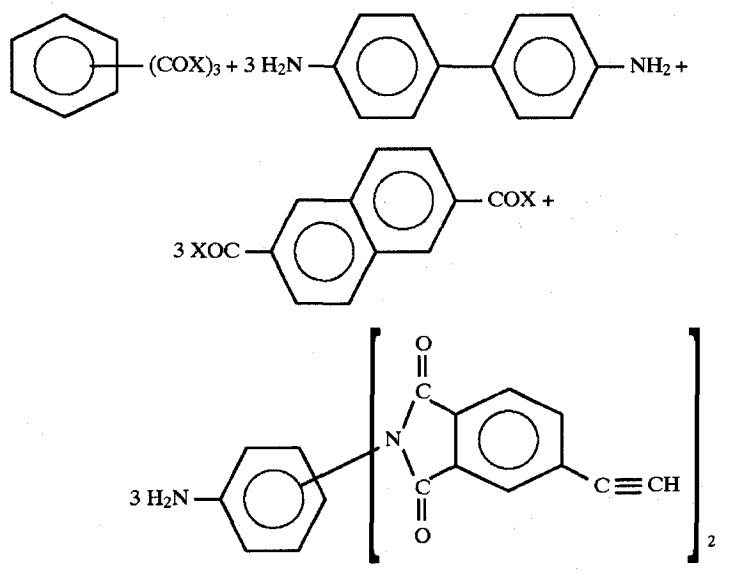
[0363] 以产生:

[0364]



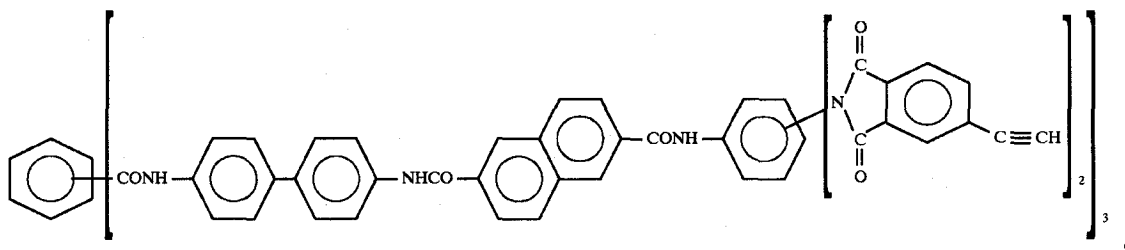
[0365] 7. 双官能的多维聚酰胺的合成。通过在惰性气氛下如下反应制备低聚物:

[0366]



[0367] 以产生:

[0368]

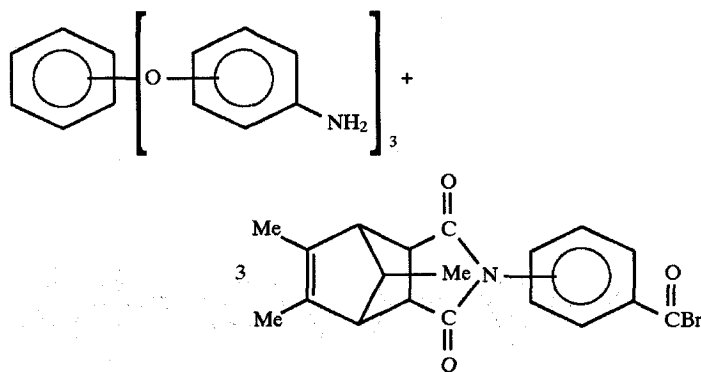


[0369] 实施例 7 中反应物之间的竞争副反应有可能干扰该产物的产率并且使得产物的分离困难。通过连续地加入反应物可以提高产率,但是可能损害所得低聚物的物理性质。

[0370] 8. 使用醚胺中心的合成：

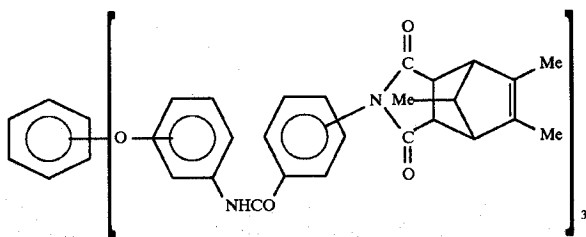
[0371] 通过在惰性气氛下如下反应制备另一多维低聚物：

[0372]



[0373] 以产生：

[0374]



[0375] 虽然根据各种具体的实施方式已描述了本公开,但本领域技术人员知道,在权利要求的精神和范围内可以通过修改实施本发明。