

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 69/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98118957.1

[43]公开日 2000年3月15日

[11]公开号 CN 1247199A

[22]申请日 1998.9.10 [21]申请号 98118957.1
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街159号
[72]发明人 侯豪情 张春华 丁孟贤

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍

权利要求书2页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 高分子量聚酰胺酯的制备方法

[57]摘要

本发明提出一种制备高分子量聚酰胺酯的方法。该方法用芳香二元酸酐与一元醇反应得到的二酸二酯在高熔点的溶剂中酰氯化,并随之降温使形成二酯二酰氯的固体溶液。将这种以固体溶液形式存在的二酰氯与二胺的非质子极性溶剂的溶液在-5--10℃间进行液-固两相间的缩聚反应,控制了活性高的二酰氯进入反应体系的速度和有效地抑制水解副反应及“自动调整”反应单体的配比,产生特性粘度为0.6—1.4dL/g的高分子量的聚酰胺酯。

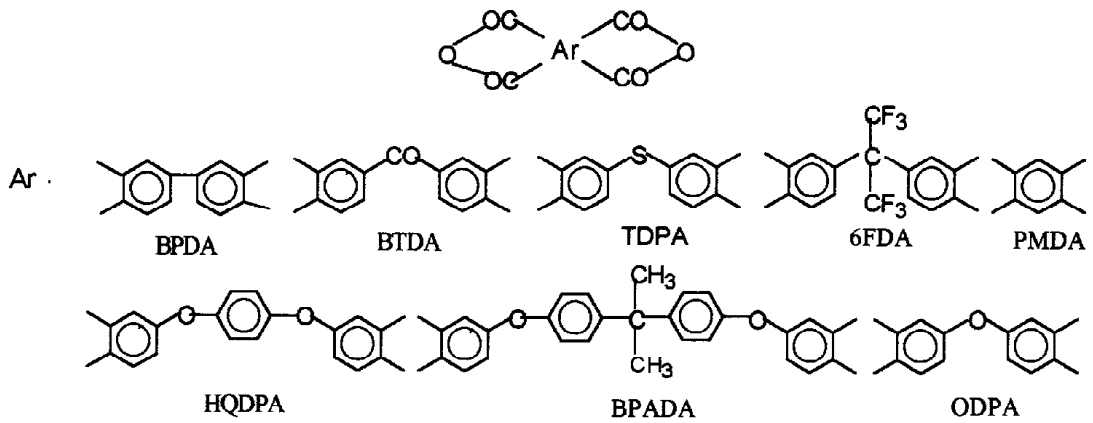
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

专利文献出版社出版

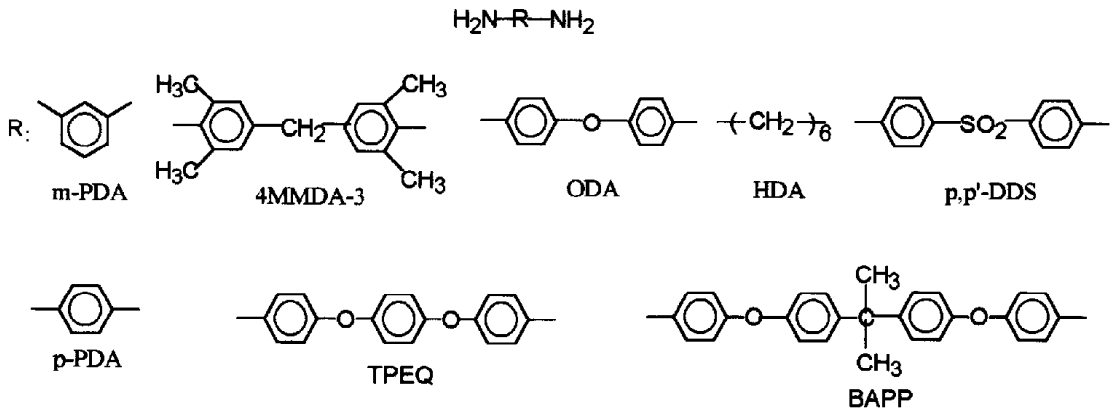
权利要求书

1. 一种高分子量聚酰胺酯的制备方法，其特征在于采用下列组份合成：

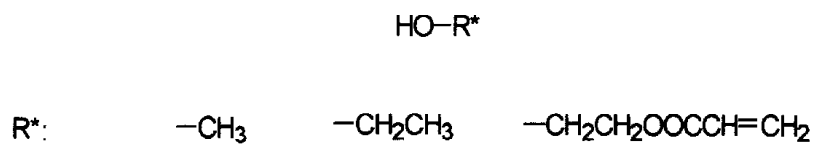
(1) 芳香性四酸二酐：



(2) 二元胺：



(3) 一元醇：



本发明中使用的溶剂为：

(1) 高熔点溶剂：环丁砜和均三甲苯

(2) 非质子极性溶剂：N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、六甲基磷酰三胺

本发明中使用的氯化氢吸收剂为：吡啶和三乙胺

具体合成步骤如下：

将芳香二酐和一元醇按一比二的摩尔量加到高熔点的溶剂中，在 50--65°C 反应 6—12 小时，获得二酸二酯的高熔点溶剂的溶液；在 10--25°C 下向该溶液里滴加适量的 SOCl_2 后，维持该温度下反应 2—3.5 小时，并在室温下用两小时高真空去除残留在系统中的氯化氢和二氧化硫废气及过剩的 SOCl_2 ，获得二酯二酰氯的高熔点溶剂的溶液；将温度降至-15°C 以下，使该溶液凝固，获得含二酯二酰氯的固体溶液；将与二酐相等摩尔量的二胺的 DMAc 溶液加到上述固体溶液上，维持-5— -10°C 之间搅拌反应 2-3 小时，用乙醇、水沉淀出产物，所得聚酰胺酯的特性粘度在 0.60—1.42dL/g。

说明书

高分子量聚酰胺酯的制备方法

本发明属于高分子量聚酰胺酯的制备方法。

聚酰胺酯(PAE)是聚酰亚胺(PI)的一种重要前体(precursor)形式。与聚酰胺酸(PAA)相比, PAE 可以配制更高固含量的溶液, 有更好的储存稳定性, 且在酰亚胺化时, 一般不发生分子链间的酰亚胺化。用柔性链的 PAE 溶液与刚性链的 PAE 溶液共混, 酰亚胺化时, 不会发生分子间的转酰氨化作用(transamidation), 能够很好地形成分子水平上的柔性链 PI 与刚性链 PI 的复合材料, 而改善两种 PI 的性能; PAE 的另一重要应用是酯型光敏聚酰亚胺(ester-type PSPI), ester-type PSPI 储存性能好、固含量高, 易于形成厚胶膜, 不仅广泛地应用于微电子制造行业, 而且被应用在微机械制造行业中, 形成微型电铸模具, 是非常重要的高性能光刻胶之一。

PAE 的合成一般是通过二酐的酯化、酰氯化与二胺缩聚三步来完成。中国专利 97105274.3 公开了一种酯型光敏聚酰亚胺的制备方法, 该方法通过有机相中的二酐二酰氯和水相中的二胺进行液-液界面缩聚反应, 获得聚酰胺酯。但可用作缩聚反应原料的水溶性二胺很有限, 常用的只有间苯二胺和对苯二胺, 限制了该方法的使用; Pukun Zhu et al.发表在应用聚合物科学杂志 (J of Applied Polymer Science, Vol.55:1111(1995)) 上的“负性光敏聚硅氧酰亚胺的制备和特性”论文描述了一种一釜三步的溶液缩聚反应方法, 由于二酰氯与二胺之间的反应太激烈, 或由于二酰氯易发生水解反应, 或由于二酰氯单体不易被提纯, 配料时, 难做到二种单体的等摩尔比, 使得所获产物 PAE 分子量非常低, 衡量分子量标准的聚合物特性粘度低于 0.16dL/g。虽然也有些方法可以用来合成 PAE,

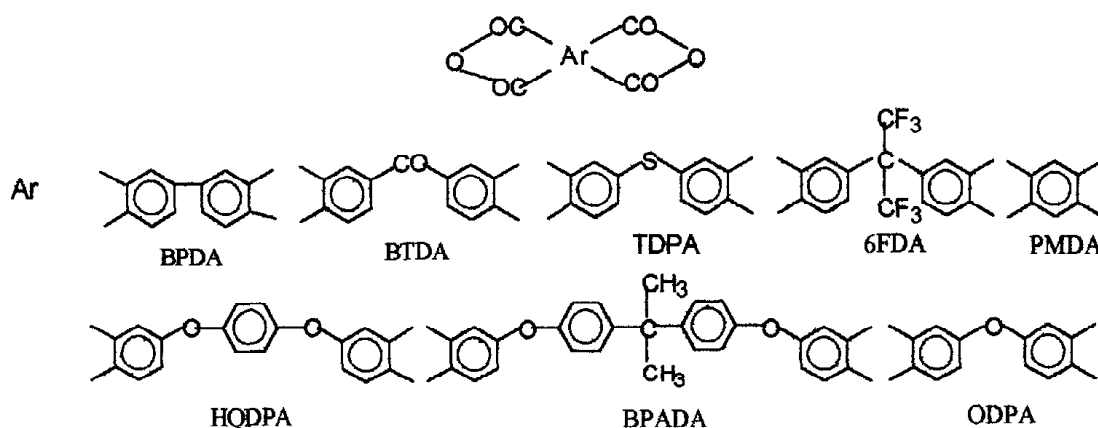
但不是有局限性问题，就是有合成成本高等不利因素。例如用双环己基碳二亚胺（DCC），diphenyl(2,3-dihydro-2-thioxo-3-benzoxazolyl)phosphonate（DDTBP）之类的缩合剂使二酸二酯和二胺缩合成 PAE 其特性粘度一般不超过 0.65dL/g，且缩合剂太昂贵，不宜用于生产。

本发明的目的是提供一种高分子量聚酰胺酯的制备方法。该方法通过控制反应速度、抑制水解副反应和“自动调整”反应单体配比的功能来合成高分子量的 PAE。

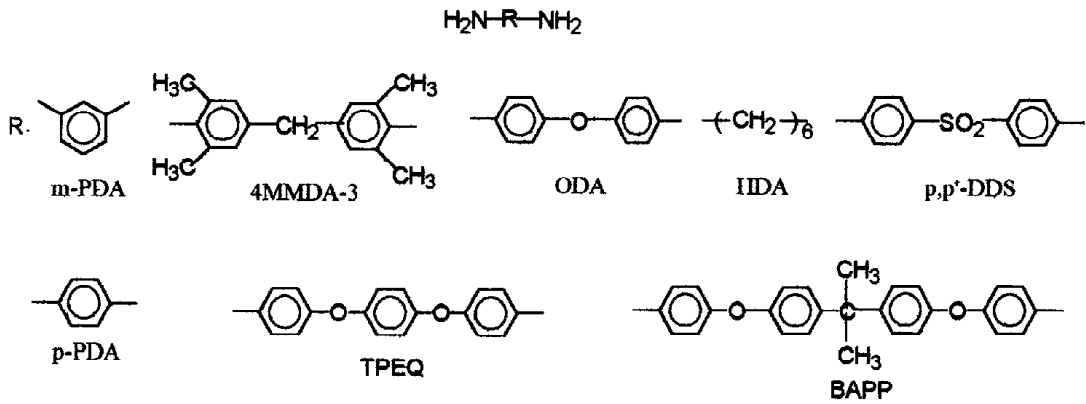
本发明的目的是这样实现的，将活泼的二酯二酰氯单体分散在有较高熔点的溶剂(如环丁砜)中，在低温下形成固体溶液，当这种以固体溶液形式存在的二酯二酰氯与二胺的 N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）或其它非质子极性溶剂的溶液进行液---固两相间的溶液缩聚反应时，反应是随着固体溶液在 DMAc 中的渐渐溶解而渐渐进行，有效地控制活性高的组份进入反应系统的速度，而减缓反应进行的速度和抑制水解副反应；另一方面，由于二酰氯是逐渐进入反应体系的，而且一经进入反应体系，便立刻与二胺反应完全。因此，反应体系中有一段时间二种单体的比例会处在等当量附近，即自动调节单体的配比。故能获得高分子量的产物。

本发明采用下列组份合成聚酰胺酯。

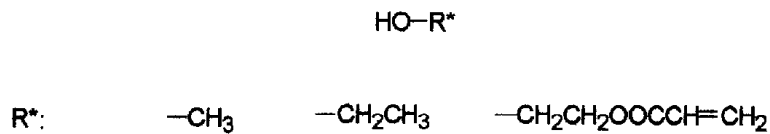
(1) 芳香性四酸二酐：



(2) 二元胺:



(3) 一元醇:



本发明中使用的溶剂为:

- (1) 高熔点溶剂: 环丁砜和均三甲苯
- (2) 非质子极性溶剂: N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、六甲基磷酰三胺

本发明中使用的氯化氢吸收剂为: 吡啶和三乙胺

具体合成步骤如下:

将芳香二酐和一元醇按一比二的摩尔量加到高熔点的溶剂中, 在 50--65°C 反应 6—12 小时, 获得二酸二酯的高熔点溶剂的溶液; 在 10--25°C 下向该溶液里滴加适量的 $SOCl_2$ 后, 维持该温度下反应 2—3.5 小时, 并在室温下用两小时高真空去除残留在系统中的氯化氢和二氧化硫废气及过剩的 $SOCl_2$, 获得二酯二酰氯的高熔点溶剂的溶液; 将温度降至 -15°C 以下, 使该溶液凝固, 获得含二酯二酰氯的固体溶液; 将与二酐相等摩

尔量的二胺的 DMAc 溶液加到上述固体溶液上，维持-5—— -10°C 之间搅拌反应 2-3 小时，用乙醇、水沉淀出产物，所得聚酰胺酯的特性粘度在 0.60—1.42dL/g。

由于本发明采用了将反应活性强的二酯二酰氯分散成固体溶液，使二酰氯与二胺的缩聚反应发生在它们的液、固两相溶液之间，并随固体溶液的逐步溶解而渐渐进行，有效地控制了反应的激烈程度和抑制了二酰氯的水解付反应，获得了高分子量的 PAE。特别是一些二酸二酯或二酯二酰氯不易分离纯化时，采用该方法，进行一釜三步的缩聚反应，更显示出其优势，产物 PAE 的特性粘度一般在 0.6—1.42dL/g。

本发明提供的实施例如下：

实 施 例 1：

20.1160g(0.05mol)三苯二醚四酸二酐 (HQDPA)，10.11ml(0.25mol)甲醇和 45ml 环丁砜加到 350ml 管式反应器中，在搅拌下，于 65°C 反应 4h；真空除清过剩的甲醇后，滴加 10.92ml (0.15mol)SOCl₂，室温下搅拌 2.5h；室温下，真空 2h，除净残余气体 SO₂ 和 HCl 及没有反应的 SOCl₂。将体系降温至-15°C 以下，使反应混合物凝固后，缓缓加入 10.0070g(0.05mol)醚二胺 (ODA) 与 160ml N,N-二甲基甲酰胺和 8ml 吡啶的溶液，保持温度在~ -8°C 搅拌反应 2h；将粘稠的反应混合物呈细流倒入 2500ml 蒸馏水中，减压抽滤收集沉淀，经酒精、甲醇浸泡、洗涤多次，抽干，并在 40°C 真空干燥 24h。得产品 37.73g(产率 97.5)，特性粘度为 0.92dL/g(30°C，0.5g/dL，DMAc)。

实 施 例 2：

由联苯二酐 (BPDA) 在甲醇中开环得到的联苯二酸二甲酯 17.9152g (0.05mol)加到 40ml 环丁砜中，于 25°C 下滴加 10.92ml (0.15mol)SOCl₂ 并维持 25°C 反应 2h；室温下，真空 2h，除净残留气体 SO₂ 和 HCl 及没有

反应的 SOCl_2 ；将体系温度降至 -15°C 以下，使反应混合物凝结成固体后，缓缓加入 5.4070g 对苯二胺(p,p'-PDA)与 120ml N-甲基-2-吡咯烷酮和 8ml 吡啶组成的溶液，保持 $\sim -5^\circ\text{C}$ 搅拌反应 3h；将粘稠的反应混合物呈细流倒入 2000ml 蒸馏水中，减压抽滤，收集沉淀，经酒精、甲醇充分浸泡、洗涤后抽干，并于 40°C 真空干燥 24h。得 20.85g(产率 96%)特性粘度为 0.75dL/g(30°C , 0.5g/dL, DMAc)的刚性链结构的聚酰胺酯。

实 施 例 3:

14.7112g(0.05mol)联苯四酸二酐(BPDA), 11.6120g(0.1mol) β -丙稀酸羟乙酯加到 35 g 均三甲苯和 10ml N,N-二甲基乙酰胺的混合溶剂中，在 60°C 搅拌反应 12h 后，于 15°C 下滴加 7.48ml SOCl_2 (0.103mol)，并维持 15°C 反应 3.5h；室温下，真空 2h，除尽残余气体 SO_2 和 HCl 及没有反应的 SOCl_2 后，将反应系统降温至 -15°C 以下，使反应混合物凝结成固体；缓缓加入 5.4070g 间苯二胺(m-PDA)和 230ml N,N-二甲基乙酰胺及 8ml 吡啶组成的溶液，并保持 $\sim -10^\circ\text{C}$ 反应 2.5h；然后将粘稠的反应混合物呈细流倒入 2000ml 甲醇中，减压收集沉淀，经甲醇、丙酮和去离子水充分浸泡、洗涤后，抽干， 40°C 真空干燥 24h。得 28.2g(产率 94%)特性粘度为 0.67dL/g(30°C , 0.5g/dL, DMAc)的光敏聚酰胺酯。

实 施 例 4:

22.2129g(0.05mol)六氟四酸二酐, 11.6120g(0.1mol) β -丙稀酸羟乙酯加到 45 g 均三甲苯和 10ml N,N-二甲乙酰胺的混合溶剂中，于 50°C 下搅拌反应 6h 后，降至室温，滴加 7.48ml SOCl_2 (0.103mol)，并保持 10°C 下反应 2.5h；室温下，真空 2h，抽尽残留在反应系统中的 HCl、 SO_2 及没有反应的 SOCl_2 等气体。将体系温度降至 -15°C 以下，使反应混合物凝固；缓缓加入 10.0070g 醚二胺(ODA)与 250ml N,N-二甲乙酰胺和 8ml 吡啶组成的溶液，维持体系温度在 $\sim -5^\circ\text{C}$ ，继续反应 2h。然后将粘稠的反应混

合物呈细流倒入 2000ml 甲醇中，并在搅拌中用甲醇、去离子水浸泡、抽干、洗涤数次，抽滤收集产品，在 40℃真空干燥 24h。得 41.42g(产率 98%) 光敏聚酰胺酯，特性粘度为 0.78dL/g(30℃, 0.5g/dL, DMAc)。

实 施 例 5:

由二苯甲酮二酐 (BTDA) 在乙醇中开环获得的二苯甲酮二酸二乙酯 20.7180g (0.05mol) 加到 45ml 环丁砜中，20℃下滴加 7.48ml SOCl_2 (0.103mol)，保持 20℃下搅拌反应 2.5h；室温下，真空 2h，抽尽残余气体 SO_2 、 HCl 及没有反应的 SOCl_2 。将反应体系温度降至-15℃以下，使反应混合物凝固成固体溶液后，缓缓加入 20.5253g 二苯双酚 A 二醚二胺 (BAPP) 与 240ml N,N -二甲基乙酰胺和 8ml 吡啶组成的溶液，维持在~ -10℃继续搅拌 2h。然后将粘稠的反应混合物呈细流倒入 2500ml 蒸馏水中，在搅拌中用甲醇、蒸馏水多次浸泡、抽干和洗涤后，抽滤收集产品，40℃真空 24h 干燥。得特性粘度为 1.25dL/g(30℃, 0.5g/dL, DMAc) 的聚酰胺酯 37.7g(产率 99%)。

实 施 例 6:

26.0251g(0.05mol)二苯双酚 A 二醚四酸二酐 (BPADA)，12.14ml 甲醇(0.3mol)加到 55ml 环丁砜中，在回流温度下反应 4h；真空抽尽多余的甲醇，降至室温，滴加 10.92ml (0.15mol) SOCl_2 ，维持 15℃反应 2.5h；室温下，真空 2h，抽尽残余气体 SO_2 、 HCl 和没有反应的 SOCl_2 。将系统降至-15℃以下，使反应混合物凝结成固体，缓缓加入 5.8097g 己二胺 (HAD) 与 170ml N,N -二甲基乙酰胺和 8ml 吡啶组成的溶液，维持在-8℃搅拌反应 2h。然后将粘稠的反应混合物呈细流倒入 2000ml 蒸馏水中，在搅拌中用蒸馏水充分浸泡、抽干、洗涤数次后，抽滤收集产品，40℃真空干燥 24h。得特性粘度为 0.93L/g(30℃, 0.5g/dL, DMAc)的柔性链聚酰胺酯 34.15g(产率 98%)。

实 施 例 7:

16.3112g(0.05mol)二苯硫醚四酸二酐 (TDPA), 11.6120g(0.1mol) β -丙稀酸羟乙酯加到 40ml 环丁砜中, 于 55°C 搅拌反应 12h; 降至室温, 滴加 7.48ml (0.103mol) SOCl_2 , 保持在 25°C 反应 2h; 室温下, 真空 2h, 抽尽残留在反应体系中的 HCl 、 SO_2 等气体及没有反应的 SOCl_2 。将温度降至 -15°C 以下, 使反应混合物凝结成固体。然后缓缓加入 10.0070g 醚二胺 (ODA) 与 200ml 六甲基磷酰三胺和 8ml 三乙胺组成的溶液, 并维持在 -5°C 反应 2h。将反应混合物呈细流倒入 2000ml 工业酒精中, 在搅拌中浸泡、抽干、洗涤数次, 再用去离子水浸泡、抽干, 40°C 真空干燥 24h。得特性粘度为 0.95dL/g(30°C, 0.5g/dL, DMAc)的光敏聚酰胺酯 35.95g(产率 99%)。

实 施 例 8:

由均苯二酐 (PMDA) 在甲醇中开环获得的均苯二酸二甲酯 14.3080g(0.05mol)加到 40ml 环丁砜中, 滴加 10.92ml (0.15mol) SOCl_2 , 18°C 下搅拌反应 2.5h; 室温下, 真空 2h, 除尽体系中的残留气体 SO_2 、 HCl 及没有反应的 SOCl_2 。将温度降至 -15°C 以下, 使反应混合物凝结成固体后, 缓缓加入 14.6163g 三苯二醚二胺 (TPEQ) 与 250ml N,N -二甲基乙酰胺和 8ml 吡啶组成的溶液, 维持温度在 -10°C 搅拌反应 2h。然后将粘稠的反应混合物呈细流倒入 2000ml 工业酒精中, 在搅拌下用甲醇、蒸馏水浸泡、洗涤数次, 抽干, 40°C 真空干燥 24h。得特性粘度为 1.15dL/g(30°C, 0.5g/dL, DMAc)的聚酰胺酯 26.92g(产率 98.5%)

实 施 例 9:

15.5112g(0.05mol)二苯醚四酸二酐 (HQDPA) 和 17.52ml 乙醇(0.3mol)加到 45ml 环丁砜中, 在回流温度下反应 4h; 高真空抽尽过剩的乙醇, 降至室温, 滴加 10.92ml (0.15mol) SOCl_2 , 并维持 25°C 搅拌反应 2h。真

空抽尽残余气体 SO_2 、 HCl 及没有反应的 SOCl_2 后，将温度降至 -15°C 以下，使反应混合物凝结成固体，缓缓加入 11.3154g 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 (4MMDA3) 与 180ml N,N-二甲基乙酰胺和 8ml 吡啶组成的溶液，维持在 $\sim -10^\circ\text{C}$ 搅拌反应 2h。将粘稠的反应混合物呈细流倒入工业酒精中，在搅拌中用甲醇、蒸馏水充分浸泡、洗涤、抽干， 40°C 真空干燥 24h。得特性粘度为 0.89dL/g(30°C , 0.5g/dL, DMAc)的聚酰胺酯 28.79g(产率 96.5%)。

实 施 例 10:

由三苯二醚二酐 (HQDPA) 在甲醇中开环得到的三苯二醚二酸二甲酯 23.3200g (0.05mol)，加到 50ml 中，滴加 10.92ml (0.15mol) SOCl_2 在室温下反应 2h。真空抽尽体系中残余的气体 SO_2 、 HCl 及没有反应的 SOCl_2 后，将温度降至 -15°C 以下，缓缓加入 12.4070g 4,4'-二苯砒二胺 (p,p'-DDS) 与 200 N,N-二甲基乙酰胺和 8ml 吡啶组成的溶液，维持在 $\sim -10^\circ\text{C}$ 搅拌反应 2.5h。将粘稠的反应混合物呈细流倒入 2000ml 工业酒精中，在搅拌中用甲醇、蒸馏水充分浸泡、洗涤、抽干， 40°C 真空干燥 24h。得特性粘度为 1.42dL/g(30°C , 0.5g/dL, DMAc)的聚酰胺酯 33.79g(产率 99%)。