

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58084

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl.

39

65,20/32

Zgłoszono: 11.XI.1965 (P 111 569)

Pierwszeństwo: 13.XI.1964 Szwajcaria

MKP

C 08 g

20/32

Opublikowano: 31.I.1970

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Friedrich Grundschober, dr Joerg Sam-
beth

Właściciel patentu: Société Rhodiaceta, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania żywicy poliimidowej o budowie usieciowanej

1

Znane są sposoby wytwarzania poliimidów o budowie liniowej. Według jednego z tych sposobów poliimid wytwarza się w dwóch odrębnych stadiach. W pierwszym stadium przez polikondensację mieszaniny dwuaminy z dwubezwodnikiem kwasu czterokarboksylowego otrzymuje się kwas poliamidowy. Drugie stadium polega na wytworzeniu cykloimidu przez cyklizację tego kwasu poliamidowego i na usunięciu powstałej wody.

Poliimidy otrzymane tym sposobem dzięki swojej strukturze imidowej wykazują doskonałą odporność cieplną. Jednakże sposób ten jest niedoskonały bo nie pozwala na otrzymanie poliimidów w postaci uformowanej masy o określonej gęstości. Jest to spowodowane tym, że cyklizacja z jednoczesnym tworzeniem się wody następuje po polikondensacji i że usuwanie tej wody przeszkadza formowaniu. Nie można też stosować takiego poliimidu do wytwarzania wyrobów formowanych gdyż jest on nietopliwy i nierozpuszczalny.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywicy poliimidowej o budowie usieciowanej i to w postaci zarówno proszku czy też masy, zwłaszcza odpowiednio uformowanej. Sposób ten polega na tym, że co najmniej jeden N,N'-bis-imid kwasu dwukarboksylowego nienasyconego, o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ oznacza dwuwartościowy rodnik zawierający kilka atomów węgla i stanowi resztę alkilenową podstawioną lub niepodstawioną, albo resztę arylenową podstawio-

2

ną lub niepodstawioną, uwodornioną lub niewodornioną, albo reszty arylenowe podstawione lub niepodstawione, uwodornione lub niewodornione, połączone za pomocą jednego z następujących rodników: —CH₂—, —SO₂— i —O—, a R₂ oznacza dwuwartościowy rodnik zawierający co najmniej jedno podwójne wiązanie, ogrzewa się w temperaturze zawartej między 80° i 400°C przez okres czasu potrzebny do otrzymania żywicy o budowie usieciowanej. Najlepsze wyniki otrzymuje się w granicach temperatur 100°—300°C. W pewnych przypadkach korzystniej jest polikondensację prowadzić w obecności katalizatora zdolnego do dostarczania wolnych rodników.

Reakcję polikondensacji prowadzić bez lub w obecności obojętnego rozpuszczalnika. W pierwszym przypadku bis — imid lub mieszaninę jego z katalizatorem ogrzewa się w naczyniu pod normalnym ciśnieniem w okresie czasu potrzebnym do otrzymania żywicy poliimidowej w postaci masy stałej, w miarę jednorodnej, nietopliwej i nierozpuszczalnej. Bis — imid lub mieszaninę można ogrzewać także w formie pod ciśnieniem wyższym od normalnego, co pozwala na otrzymanie żywicy poliimidowej w postaci masy nietopliwej i nierozpuszczalnej o strukturze bardzo jednolitej.

W drugim przypadku bis — imid lub jego mieszaninę z katalizatorem rozpuszcza się w obojętnym rozpuszczalniku, po czym otrzymany roztwór ogrzewa do wrzenia. Żywicę poliimidową

otrzymuje się przez wytrącenie w postaci nietopliwego i nierozpuszczalnego proszku. Jako rozpuszczalnik można stosować na przykład ksylen, benzen, eter dwumetylowy glikolu trójetylenowego i tym podobne.

Jeżeli chodzi o dobór bis-imidu, to dobre wyniki otrzymuje się z bis-imidami, w których dwuwartościowy rodnik R_2 zawierający co najmniej jedno wiązanie podwójne ma wzór 2 lub 3, w których symbole R_3 do R_8 oznaczają wodory lub reszty alkilenowe podstawione lub niepodstawione, albo reszty arylenowe podstawione lub niepodstawione, uwodornione lub niewodornione, przy czym reszty te zawierają jeden lub kilka atomów węgla.

Spośród tych bis-imidów najlepiej stosować N,N'-bis-imid kwasu maleinowego, taki jak na przykład N,N'-etyleno-bis-imid kwasu maleinowego, N,N'-sześciometyleno-bis-imid kwasu maleinowego, N,N'-m-fenyleno-bis-imid kwasu maleinowego, N,N'-p-fenyleno-bis-imid kwasu maleinowego, N,N'-p,p'-dwufenylometano-bis-imid kwasu maleinowego, N,N'-p,p'-fenoksybenzeno-bis-imid kwasu maleinowego, N,N'-dwufenylo-sulfono-bis-imid kwasu maleinowego, N,N'-dwucykloheksylometano-bis-imid kwasu maleinowego, N,N'- α,α' -p-dwumetyleno-cykloheksano-bis-imid kwasu maleinowego i N,N'-m-ksyleno-bis-imid kwasu maleinowego. Można także stosować N,N'-bis-imid kwasu cytrakonowego lub kwasu czterowodorofalowego.

Stosowanymi katalizatorami mogą być nadtlarki, na przykład nadtlarek kumylu i nadtlarek benzolu. Można także stosować pochodną azową, taką jak na przykład nitryl kwasu azo-bis-izomaleinowego. Ilości katalizatora dobiera się tak, aby stosunek molowy bis-imidu do katalizatora był zawarty w granicach od 1:0,001 do 1:0,05.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie żywic poliimidowych o bardzo wysokiej odporności na działanie wysokich temperatur. Ponadto wykazuje on tę zaletę w porównaniu ze znanymi metodami, że pozwala na otrzymywanie żywicy w postaci masy uformowanej.

Wytrzymałość mechaniczna tych żywicy uformowanych jest również bardzo dobra. Żywice takie znajdują zastosowanie zwłaszcza do izolacji elektrycznych, cieplnych i tym podobnych.

Sposób według wynalazku wyjaśniono w przytoczonych przykładach:

Przykład 1. 10 g N,N'-m-fenyleno-bis-imidu kwasu maleinowego ogrzewa się w temperaturze 210°C w ciągu 30 minut. Otrzymany produkt stanowi substancję stałą o gęstości 1,42, jednorodną, nietopliwą i nierozpuszczalną, która rozkłada się w temperaturze około 460°C. Po 88-godzinym ogrzewaniu w temperaturze 220°C produkt wykazuje następujące cechy charakterystyczne:

Badań konsystometrycznych według Vicat'a nie można było przeprowadzić w normalny sposób, tzn. dla zagłębienia igły o przekroju 1 mm² wynoszącego 1 mm pod ciśnieniem 5 kG/mm², ponieważ nie ma wyraźnego mięknięcia poniżej temperatury rozkładu. Zagłębienie igły w próbie według

	Temperatura 22°C	Temperatura 200°C	Temperatura 250°C
Stała dielektryczna (przy częstotliwości 50 Hz)	5,1	5,2	5,7
Tangens kąta stratności (przy częstotliwości 50 Hz)	2,10 ⁻³	2,10 ⁻³	8,5.10 ⁻³
Oporność właściwa (Ω cm)	1,15.10 ¹⁵		

Vicat'a wynosi 0,1 mm w temperaturze 375°C i 0,5 mm w 400°C.

Przykład II. 20 g N,N'-p-fenyleno-bis-imidu kwasu maleinowego ogrzewa się w odpowiedniej formie do kształtowania w ciągu 1 godziny pod ciśnieniem 100 kG/cm² w temperaturze 340°C. Otrzymany produkt stanowi uformowaną masę o gęstości 1,45, nietopliwą i nierozpuszczalną, która rozkłada się w temperaturze około 470°C. Zagłębienie igły penetracyjnej w próbie według Vicat'a wynosi 0,1 mm w temperaturze 350°C i 0,25 mm w 400°C.

Przykład III. 10 g N,N'-p-fenyleno-bis-imidu kwasu maleinowego rozpuszcza się w 100 cm³ eteru dwumetylowego glikolu trójetylenowego i roztwór ten ogrzewa w temperaturze 200°C w ciągu 1 godziny. Produkt otrzymany przez wytrącenie stanowi biały proszek nietopliwy i nierozpuszczalny. Rozkłada się on w temperaturze około 470°C.

Przykład IV. 10 g N,N'-etyleno-bis-imidu kwasu maleinowego miesza się z 0,2 g nadtlarku kumylu i ogrzewa się tę mieszaninę w temperaturze 180°C w ciągu 1 godziny. Otrzymany produkt stanowi masę stałą o gęstości 1,3 nietopliwą i nierozpuszczalną. Rozkłada się ona w temperaturze około 460°C.

Przykład V. 10 g N,N'-sześciometyleno-bis-imidu kwasu maleinowego miesza się z 0,02 g nadtlarku kumylu i mieszaninę tę ogrzewa w ciągu 1 godziny w temperaturze 150°C. Otrzymany produkt stanowi masę stałą o gęstości 1,34, nietopliwą i nierozpuszczalną. Rozkłada się on w temperaturze około 380°C. Zagłębienie igły penetracyjnej w próbie według Vicat'a wynosi 0,1 mm w temperaturze 350°C.

Przykład VI. Postępuje się jak w przykładzie IV z tym, że jako bis-imid stosuje się 10 g N,N'-dwufenylosulfono-bis-imidu kwasu maleinowego. Otrzymany stały produkt jest nietopliwy i nierozpuszczalny i rozkłada się w temperaturze około 400°C.

Przykład VII. Postępuje się jak w przykładzie IV z tym, że jako bis-imid stosuje się 10 g N,N'-dwucykloheksylometano-bis-imidu kwasu maleinowego. Otrzymany produkt stały, nietopliwy i nierozpuszczalny rozkłada się w temperaturze około 340°C.

Przykład VIII. Postępuje się jak w przykładzie IV z tym, że jako bis-imid stosuje się 10 g N,N'-p- α,α' -dwumetylenocykloheksano-bis-imidu kwasu maleinowego. Otrzymany produkt stały,

nietopliwy i nierozpuszczalny rozkłada się w temperaturze około 460°C.

Przykład IX. Postępuje się jak w przykładzie IV z tym, że jako bis-imid stosuje się 10 g N,N'-m-ksyleno-bis-imidu kwasu maleinowego. Otrzymany stały produkt, nietopliwy i nierozpuszczalny rozkłada się w temperaturze około 460°C.

Przykład X. 10 g N,N'-p-fenyleno-bis-imidu kwasu maleinowego miesza się z 0,02 g nadtlenu benzoilu i mieszaninę tę ogrzewa w odpowiedniej formie do kształtowania. W temperaturze 340°C w ciągu 1 godziny pod ciśnieniem 100 kG/cm². Otrzymany produkt stanowi uformowaną masę, nietopliwą i nierozpuszczalną. Rozkłada się on w temperaturze około 470°C.

Przykład XI. 10 g N,N'-p-fenyleno-bis-imidu kwasu maleinowego i 0,1 g nitylu kwasu azo-bis-izomasłowego rozpuszcza się w 100 cm³ ksyleny i roztwór ten ogrzewa w temperaturze wrzenia w ciągu 3 godzin. Otrzymuje się osad w postaci białego proszku nietopliwego i nierozpuszczalnego. Produkt rozkłada się w temperaturze około 470°C.

Przykład XII. 10 g N,N'-p,p'-dwufenylo-metano-bis-imidu kwasu maleinowego miesza się z 0,1 g nadtlenu kumylu i mieszaninę tę ogrzewa w formie w temperaturze 160°C w ciągu 2 godzin pod ciśnieniem 100 kG/cm². Otrzymany produkt stanowi masę przezroczystą o gęstości 1,30, nierozpuszczalną i nietopliwą, która rozkłada się w temperaturze około 420°C. Zagłębienie igły penetracyjnej w próbie według Vicat'a wynosi 0,1 mm w temperaturze 350°C i 0,5 mm w temperaturze 400°C.

Przykład XIII. 10 g N,N'-p,p'-fenoksybenzeno-bis-imidu kwasu maleinowego ogrzewa się do całkowitego stopnia, po czym dodaje 6 g tlenku krzemu. Po odgazowaniu mieszaniny wlewa się ją do formy o żądanym kształcie i ogrzewa w temperaturze 200°C w ciągu 3 dni. Uzyskany odlew jest nietopliwy i nierozpuszczalny, rozkłada się on w temperaturze 470°C. Jego charakterystyka elektryczna jest następująca:

	Temperatura 22°C	Temperatura 200°C	Temperatura 250°C
Stała dielektryczna (50 Hz)	5,4	5,5	5,8
Tangens kąta stratności (50 Hz)	2.10 ⁻³	2.10 ⁻³	5.10 ⁻³
Oporność właściwa (Ω cm)	8.10 ¹⁴		

Zagłębienie igły penetracyjnej w próbie według Vicat'a wynosi 0,1 mm w temperaturze 400°C.

Przykład XIV. Mieszaninę 5 g N,N'-m-fenyleno-bis-imidu kwasu maleinowego i 5 g N,N'-p,p'-fenoksybenzeno-bis-imidu kwasu maleinowego ogrzewa się w temperaturze 190°C do całkowitego stopienia, po czym po odgazowaniu odlewa się ją do formy o żądanym kształcie i ogrzewa w temperaturze 200°C w ciągu 3 dni. Uzyskany odlew

jest nietopliwy i nierozpuszczalny. Rozkłada się on w temperaturze 470°C. Zagłębienie igły penetracyjnej w próbie według Vicat'a wynosi 0,18 mm w temperaturze 350°C i 0,5 mm w temperaturze 400°C.

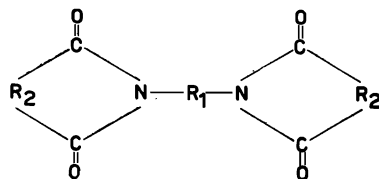
Oporność właściwa wynosi 0,85 · 10¹⁴ Ωcm.

Zastrzeżenia patentowe

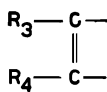
1. Sposób wytwarzania żywicy poliimidowej o budowie usieciowanej, **znamienny tym**, że co najmniej jeden N,N'-bis-imid kwasu dwukarboksylowego nienasyconego, o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ oznacza dwuwartościowy rodnik zawierający kilka atomów węgla i stanowi resztę alkilenową podstawioną lub niepodstawioną, lub resztę arylenową podstawioną lub niepodstawioną, uwodornioną lub nieuwodornioną, albo reszty arylenowe podstawione lub niepodstawione, uwodornione lub nieuwodornione, związane za pomocą co najmniej jednego z następujących rodników: —CH₂—, —SO₂— i —O—, a R₂ oznacza dwuwartościowy rodnik zawierający co najmniej jedno wiązanie podwójne, ogrzewa się w temperaturze zawartej między 80° i 400°C w ciągu okresu czasu potrzebnego do otrzymania usieciowanej żywicy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że N,N'-bis-imid ogrzewa się w obecności katalizatora rodnikowego.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że N,N'-bis-imid ogrzewa się w obecności obojętnego rozpuszczalnika.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że N,N'-bis-imid ogrzewa się w formie pod ciśnieniem wyższym od normalnego.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że N,N'-bis-imid ogrzewa się w temperaturze zawartej między 100° a 300°C.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że katalizator dodaje się do N,N'-bis-imidu w stosunku molowym bis-imidu do katalizatora wynoszącym od 1:0,001 do 1:0,05.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid kwasu dwukarboksylowego stosuje się N,N'-bis-imid, w którym dwuwartościowy rodnik, zawierający co najmniej jedno wiązanie podwójne, ma wzór 2 lub 3, w którym symbole R₃ do R₄ oznaczają wodory lub reszty alkilenowe podstawione lub niepodstawione, albo reszty arylenowe podstawione lub niepodstawione, uwodornione lub nieuwodornione, przy czym reszty te zawierają jeden lub kilka atomów węgla.
8. Sposób według zastrz. 1 i 7, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid stosuje się N,N'-bis-imid kwasu maleinowego.
9. Sposób według zastrz. 1 i 7, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid stosuje się N,N'-bis-imid kwasu cytrakonowego.
10. Sposób według zastrz. 1 i 7, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid stosuje się N,N'-bis-imid kwasu czterowodoroftalowego.

11. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid kwasu maleinowego stosuje się N,N'-etyleno-bis-imid kwasu maleinowego.
12. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid kwasu maleinowego stosuje się N,N'-sześciometyleno-bis-imid kwasu maleinowego.
13. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid kwasu maleinowego stosuje się N,N'-m-ksyleno-bis-imid kwasu maleinowego.
14. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid kwasu maleinowego stosuje się N,N'-p,p'-dwufenylo-metano-bis-imid kwasu maleinowego.
15. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid kwasu maleinowego stosuje się N,N'-p,p'-fenoksybenzeno-bis-imid kwasu maleinowego.
16. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid kwasu maleinowego stosuje się N,N'-dwufenylosulfono-bis-imid kwasu maleinowego.
17. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid kwasu maleinowego stosuje się N,N'-dwucykloheksylo-metano-bis-imid kwasu maleinowego.
18. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid kwasu maleinowego sto-

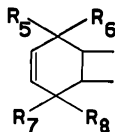
- suje się N,N'-p- α,α' -dwumetyleno-cykloheksano-bis-imid kwasu maleinowego.
19. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid kwasu maleinowego stosuje się N,N'-p-fenyleno-bis-imid kwasu maleinowego.
20. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako N,N'-bis-imid kwasu maleinowego stosuje się N,N'-m-fenyleno-bis-imid kwasu maleinowego.
21. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się nadtlének.
22. Sposób według zastrz. 1 i 21, **znamienny tym**, że jako nadtlének stosuje się nadtlének kumylu.
23. Sposób według zastrz. 1, 2 i 21, **znamienny tym**, że jako nadtlének stosuje się nadtlének benzoiłu.
24. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się pochodną azową.
25. Sposób według zastrz. 1, 2 i 24, **znamienny tym**, że jako pochodną azową stosuje się nityl kwasu azo-bis-izomasłowego.
26. Sposób według zastrz. 1 i 3, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się ksylen.
27. Sposób według zastrz. 1 i 3 **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się eter dwumetylowy glikolu trójetylenowego.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3