



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 10 357 T2** 2006.02.02

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 217 027 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 73/10** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 10 357.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 126 196.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **05.11.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.06.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.04.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.02.2006**

(30) Unionspriorität:

741943 21.12.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(72) Erfinder:

**Auman, Brian C., Pickerington, Ohio 43147, US;
Summers, John D., Chapel Hill, North Carolina
27514, US; Corcoran, William R., Jr., Kennett
Square, Pennsylvania 19348-1405, US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **Schmelzverarbeitbare thermoplastische statistische Copolyimide mit wiederherstellbarer Kristallinität und entsprechendes Verfahren**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf ausgewählte Copolyimidzusammensetzungen, von denen eine jede als eine Schmelze verarbeitet werden kann und welche eine wiederherstellbare Kristallinität beim Abkühlen aus der Schmelze aufweisen. In bevorzugten Ausführungen können diese Copolyimidzusammensetzungen auch in einer Schmelze über eine Schmelzpolymerisation hergestellt werden.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polyimide stellen eine Klasse von wertvollen Polymeren dar, welche unter anderen durch ihre thermische Stabilität, ihren inerten Charakter, ihre sogar in starken Lösungsmitteln gewöhnlich vorhandene Unlöslichkeit und durch ihre hohe Glasübergangstemperatur (T_g) gekennzeichnet sind. Der bisherige Stand der Technik offenbart, dass ihre Vorläuferprodukte bis jetzt Polysäureamide gewesen sind, welche die endgültige imidierte Form entweder durch eine thermische oder durch eine chemische Behandlung einnehmen.

[0003] Polyimide haben immer eine große Anzahl von Anwendungen gefunden, welche die zuvor erwähnten Eigenschaften in zahlreichen Industriezweigen erfordern, und gegenwärtig geht es so weiter, dass die Anwendungen in elektronischen Geräten dramatisch zunehmen, insbesondere als Dielektrika.

[0004] Verschiedene Aspekte bezüglich der Polyimide und der Copolyimide können in einer Anzahl von Veröffentlichungen gefunden werden, wie etwa zum Beispiel bei:

Sroog, C.E., J. Polymer Sci.: Part C, No. 16 1191 (1967).

Sroog, C.E., J. Polymer Sci.: Macromolecular Reviews, Vol. 11, 161 (1976).

[0005] Polyimides, herausgegeben von D. Wilson, H.D. Stenzenberger, und P.M. Hergenrother, Blackie, USA: Chapman and Hall, New York, 1990.

[0006] Nachstehend werden verschiedene Begriffe definiert, welche in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung über hochleistungsfähige Polyimide verwendet werden und die gleichzeitig die nachfolgenden wünschenswerten Eigenschaften besitzen: hohe thermische Stabilität, derart, dass sie in der Schmelze verarbeitet werden können, und sie zeigen eine wiederherstellbare Halbkristallinität nachdem sie aus der Schmelze heraus kristallisiert worden sind.

[0007] Der Begriff "schmelzverarbeitbares Polyimid" bedeutet, dass das Polyimid eine ausreichend hohe thermooxidative Stabilität aufweist und eine ausreichend niedrige Schmelzviskosität unter Temperaturen bei oder über dem Schmelzpunkt des Polyimids, derart dass das Polyimid in der Schmelze verarbeitet werden kann, um ein geformtes Objekt zu gestalten (z.B. zu Pellets usw. extrudiert wird), ohne dass das Polyimid dabei irgendeiner nennenswerten Degradierung unterliegt.

[0008] Der Begriff "schmelzpolymerisierbares Polyimid" bedeutet, dass das Polyimid in einer Schmelze bei Abwesenheit eines Lösungsmittels durch eine Reaktion seiner jeweiligen Monomere [z.B. Dianhydrid(e) und Diamin(e)] geformt werden kann, um anfänglich ein oder mehrere Polysäureamide zu bilden, welche nachfolgend zu dem Polyimid umgewandelt werden. Weiterhin weist das hergestellte Polyimid eine ausreichend hohe thermooxidative Stabilität auf und eine ausreichend niedrige Schmelzviskosität unter Temperaturen bei oder über dem Schmelzpunkt des Polyimids, derart dass das Polyimid in der Schmelze verarbeitet werden kann, um ein geformtes Objekt zu gestalten (z.B. zu Pellets usw. extrudiert wird), ohne dass das Polyimid dabei irgendeiner nennenswerten Degradation unterliegt.

[0009] Der Begriff "DSC" ist ein Acronym für Differential Scanning Calorimetry (Differentialabtastungskalorimetrie), eine thermische Analysetechnik, welche weit verbreitet für eine genaue Bestimmung verschiedener thermischer Eigenschaften von Proben verwendet wird, einschließlich des Schmelzpunktes, des Kristallisationspunktes und der Glasübergangstemperatur. Das Acronym "DSC" wird in dem Text, der unten folgt, verwendet. Die folgenden Definitionen von langsamen, intermediären und schnellen Kristallisationskinetiken und verwandte Ausdrücke beruhen auf dem Verhalten einer gegebenen Probe während der DSC Analyse bei den Abtastungsschritten im Verlauf einer langsamen Abkühlung, einer Abschreckungsabkühlung oder einer Wiedererwärmung während der DSC Analyse (siehe unten für weitere Details).

[0010] Der Ausdruck "langsame Kristallisationskinetiken" bedeutet, dass die Kristallisationskinetiken derart

sind, dass für eine gegebene Copolyimidprobe die Probe, wenn sie einer DSC Analyse unterzogen wird, im Wesentlichen keine Kristallisation zeigt im Verlaufe einer langsamen Abkühlung (d.h. Abkühlung um 10 °C/Minute) aus der Schmelze heraus, dass sie aber einen Scheitelwert der Kristallisation bei einer nachfolgenden Wiedererwärmung zeigt. Weiterhin tritt keine Kristallisation bei einer Abschreckungsabkühlung auf.

[0011] Der Ausdruck "mittlere Kristallisationskinetiken" bedeutet, dass die Kristallisationskinetiken derart sind, dass für eine gegebene Copolyimidprobe die Probe, wenn sie einer DSC Analyse unterzogen wird, eine gewisse Kristallisation bei einer langsamen Abkühlung zeigt und dass sie weiterhin etwas Kristallisation bei einer Wiedererwärmung nach einer langsamen Abkühlung zeigt. Weiterhin gibt es keinen strengen Beweis für eine Kristallisation, die nach einer Abschreckungsabkühlung auftritt.

[0012] Der Ausdruck "schnelle Kristallisationskinetiken" bedeutet, dass die Kristallisationskinetiken derart sind, dass für eine gegebene Copolyimidprobe diese Probe, wenn sie einer DSC Analyse unterzogen wird, Scheitelwerte der Kristallisation in beiden Fällen zeigt, sowohl bei einer langsamen Abkühlung als auch bei einer Abschreckungsabkühlung, und es wird weiterhin kein beobachtbarer Scheitelwert der Kristallisation festgestellt bei einer nachfolgenden Wiedererwärmung einer gegebenen Probe, anschließend an eine langsame Abkühlung. Nach der Abschreckungsabkühlung kann eine gewisse Kristallisation vorhanden sein, welche sich nach der Wiedererwärmung zeigt.

[0013] Der Ausdruck "Schmelze eines Polymers" bedeutet, dass das Polymer als die Schmelze in einem flüssigen oder in einem im Wesentlichen flüssigen Zustand existiert. Wenn das Polymer kristallin oder halbkristallin ist, dann befindet sich eine Schmelze des Polymers notwendigerweise bei einer Temperatur, die größer als dessen Schmelzpunkt (T_m) ist oder aber gleich groß wie derselbe ist.

[0014] Der Ausdruck "wiederherstellbare Halbkristallinität" und/oder "wiederherstellbare Kristallinität" bezieht sich auf ein Verhalten, welches in einem halbkristallinen oder kristallinen Polymer auftritt und spezifischer gesehen bedeutet es das Verhalten, welches auftritt, wenn das Polymer nach dem Erwärmen bis auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes und nach einer nachfolgenden langsamen Abkühlung bis auf eine Temperatur deutlich unterhalb seines Schmelzpunktes einen Schmelzpunkt bei einem DSC Scan unter Wiedererwärmung zeigt. (Wenn ein Schmelzpunkt während des DSC Scans bei einer Wiedererwärmung nicht beobachtet wird, dann zeigt das Polymer keine wiederherstellbare Kristallinität. Je länger sich eine Probe unterhalb von T_m befindet, aber oberhalb von T_g , desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sie kristallisieren muss.)

[0015] Der Ausdruck "halbkristallines Polymer" deutet hin auf ein Polymer, welches mindestens gewisse kristalline Eigenschaften aufweist und welches teilweise, aber nicht vollständig kristallin ist. Die meisten oder alle bekannten Polymere mit kristallinen Eigenschaften sind halbkristallin, aber nicht völlig kristallin, da sie auch mindestens einige amorphe Eigenschaften aufweisen. (Daher ist der Ausdruck kristallines Polymer technisch eine Missbenennung in den meisten oder allen Fällen, wo er verwendet wird, aber er wird nichtsdestotrotz oft verwendet.)

[0016] Der Schmelzindex eines Polymers ist definiert als die Anzahl Gramm des Polymers, welche bei einer spezifischen Temperatur und Belastung und durch eine Düse einer spezifizierten Länge und eines spezifizierten Durchmessers während einer Zeitdauer von 10 Minuten extrudiert werden. Einzelheiten zu der Geometrie und zu den Testverfahren sind in ASTM D1238 beschrieben. (ASTM = American Society for Testing and Materials).

[0017] Einige deutliche Vorteile der Schmelzverarbeitung von halbkristallinen Polyimiden mit einer wiederherstellbaren Kristallinität gemäß der Erfindung erstrecken sich auf das Verarbeiten ohne ein Lösungsmittel, derart dass ein mühseliges und kostenträchtiges Wiedergewinnen (recycling) des Lösungsmittels unnötig ist und entfallen kann. Eine hohe thermische Stabilität ist nicht nur wesentlich zur Verarbeitung in der Schmelze bei Temperaturen größer als oder gleich bis 350 °C, sondern sie ist auch erforderlich für Polyimide, welche in Hochtemperaturanwendungen eingesetzt werden. Halbkristalline Polyimide sind oft hoch erwünscht im Vergleich zu anderweitig vergleichbaren Polyimiden, welche amorph sind, da die ersteren in Bezug zu den letzteren oft überlegene Eigenschaften aufweisen, wie etwa bessere mechanische Eigenschaften (z.B. insbesondere einen hohen Modul), die Fähigkeit zur Verwendung bei höheren Temperaturen ohne Verschlechterung der Eigenschaften (z.B. besserer Löt widerstand, bessere Modulbeibehaltung), ein höherer Widerstand gegenüber Lösungsmitteln, höhere Kriechviskositäten (z.B. geringere Neigungen zur Störung eines Filmes oder einer anderen Struktur im Laufe der Zeit) und geringere Koeffizienten der thermischen Ausdehnung.

[0018] Damit ein halbkristallines Polyimid als schmelzverarbeitbar betrachtet werden kann, muss das Polyimid einen Schmelzpunkt unter einer Temperatur von etwa 385 °C aufweisen, welche Temperatur eine praktische Grenze für die Schmelzverarbeitung darstellt und zwar sowohl auf Grund der Fähigkeiten und Begrenzungen bei den Ausrüstungen, als auch zum Vermeiden von irgendwelchen deutlichen thermischen Qualitätsverschlechterungen des Polyimids. Weiterhin muss das Polyimid auch eine ausreichend niedrige Schmelzviskosität aufweisen [d.h. kleiner als oder gleich groß wie ein Maximum von etwa 10^8 poise (was etwa 10^7 Pascal-Sekunden entspricht), aber vorzugsweise 10^4 poise (was etwa 10^3 Pascal-Sekunden entspricht) oder weniger], abhängig von der Temperatur der Polymerschmelze und von den Verhältnissen der Scherkräfte bei der Vorrichtung zu Schmelzverarbeitung. Eine Copolymerisation kann verwendet werden, um die Schmelztemperatur eines Polymers (z.B. eines Polyimids) zu erniedrigen, aber dies führt gewöhnlich zu einem Verlust an Kristallinität. Zusammensetzungen von Polyimiden nach dem bisherigen Stand der Technik sind nicht in der Lage gewesen, eine geeignete Verminderung der Schmelzpunkte (T_m s) der copolymeren Zusammensetzungen zu erzielen, dies bei einer gleichzeitigen Aufrechterhaltung von wesentlichen Graden an Halbkristallinität in den copolymeren Zusammensetzungen. In den Zusammensetzungen gemäß dieser Erfindung wird beides erreicht, sowohl geeignete Schmelztemperaturen als auch hohe Grade an Halbkristallinität, nämlich durch eine geeignete Wahl von Comonomeren und durch deren relative Mengen in den Zusammensetzungen.

[0019] Polyimide, welche bei einem anfänglichen DSC Wärmescan einen Schmelzpunkt zeigen und welche demnach die Eigenschaft zugeschrieben bekommen, kristalline Eigenschaften zu besitzen, sind offenbart worden von Kunimine in dem U.S. Patent, 4923968, von Chisso Corporation. Obwohl die in diesem Patent offenbarten Copolyimide so lange Kristallin oder halbkristallin sein können, bis sie auf Temperaturen oberhalb ihrer Schmelzpunkte erwärmt werden, haben die gegenwärtigen Erfinder nicht beobachtet, dass die in diesem Patent offenbarten Copolyimide eine wiederherstellbare Kristallinität zeigen. Tatsächlich sind diese Copolyimide wahrscheinlich im Wesentlichen amorph, wenn sie aus ihren Schmelzen abgekühlt werden. Weiterhin sind viele der in diesem Patent offenbarten Copolyimide nicht schmelzverarbeitbar, weil sie Schmelzpunkte, Molekulargewichte und/oder Schmelzviskositäten aufweisen, welche für eine Schmelzverarbeitbarkeit zu hoch liegen. Zusätzlich wird ein Endabschluss, um die Polymerisation zu mildern und um die Schmelzverarbeitbarkeit zu verbessern, nicht gelehrt.

[0020] Die ausgewählten, zufälligen (statistisch ungeordneten) Copolyimide dieser Erfindung überwinden die Nachteile der Zusammensetzungen nach dem bisherigen Stand der Technik dadurch, dass diese Copolyimide gleichzeitig diese wesentlichen Schlüsseleigenschaften aufweisen – nämlich hohe thermische Stabilität, Schmelzverarbeitbarkeit und eine wiederherstellbare Kristallinität. Die Copolyimide dieser Erfindung können daher in der Schmelze verarbeitet werden, um Artikel herzustellen, welche eine vorherbestimmte Form haben können, wie etwa Extrudate, Fasern, Filme und formgepresste Produkte, welche aus diesen halbkristallinen Copolyimiden bestehen. In vielen Fällen können die Copolyimide dieser Erfindung auch in der Schmelze hergestellt werden (über eine Schmelzpolymerisation).

[0021] Es gibt deutliche, lange gefühlte Bedürfnisse, welche von dem gegenwärtigen Stand der Polyimidtechnik nicht erfüllt werden, nach Hochleistungspolyimiden, welche über eine hohe thermische Stabilität verfügen, welche in der Schmelze verarbeitet werden können (schmelzverarbeitbar) und welche eine wiederherstellbare Halbkristallinität bei der Kristallisation aus der Schmelze heraus zeigen. Diese Erfindung liefert eine Lösung für diesen lange gefühlten Bedarf. Es gibt auch einen lange gefühlten Bedarf, welcher von dem gegenwärtigen Stand der Polyimidtechnik nicht erfüllt wird, nach Hochleistungspolyimiden, die durch eine Schmelzpolymerisation geeigneter Monomere in einer Schmelze hergestellt werden können. In vielen Ausführungen liefert diese Erfindung auch eine Lösung dieses letzteren, lange gefühlten Bedarfes.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0022] In einer Ausführung besteht die Erfindung aus einem schmelzverarbeitbaren, thermoplastischen Copolyimid, welches das Reaktionsprodukt von Komponenten umfasst, welche sich erstrecken auf:

- (I) eine aromatische Dianhydridkomponente, welche im Wesentlichen besteht aus 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid (BPDA) und Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) in Kombination;
 - (II) eine aromatische Diaminkomponente, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; aus 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; und aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; und
 - (III) eine Endabschlusskomponente;
- wobei das Copolyimid eine Stöchiometrie in dem Bereich von 93 % bis 98 % aufweist und wobei es ein molares

Verhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid/Pyromellitsäuredianhydrid (BPDA/PMDA) von mehr als oder von gleich 70/30 aufweist, aber von weniger als oder von gleich 95/5, und wobei es einen Schmelzpunkt in dem Bereich von 330 °C bis 385 °C besitzt und wobei es eine wiederherstellbare Kristallinität aufweist, so wie dieselbe durch eine Analyse per Differentialscanningkalorimetrie bestimmt wird.

[0023] So wie er hierin verwendet wird, bedeutet der als einen Prozentsatz ausgedrückte Begriff "Stöchiometrie" die gesamte Molanzahl des Dianhydrids bzw. der Dianhydride in Bezug auf die gesamten Mole des Diamins bzw. der Diamine, welche in ein gegebenes Polyimid mit eingebunden sind. Wenn die gesamte Molanzahl des Dianhydrids bzw. der Dianhydride die gleiche ist wie diejenige der gesamten Molanzahl des Diamins bzw. der Diamine, dann beträgt die Stöchiometrie 100 Prozent. Wenn diese zwei Zahlen nicht gleich sind, dann ist entweder die Gesamtheit an Diamin(en) oder die Gesamtheit an Dianhydrid(en) in einer höheren Menge vorhanden und die Stöchiometrie wird in diesem Fall ausgedrückt als Molprozentsatz der Komponente(n) an Diamin(en) oder Dianhydrid(en), welche in geringeren Mengen vorhanden ist/sind in Bezug auf jene(n) Komponente(n), welche in höheren Mengen vorhanden ist/sind. Als ein Beispiel, wenn eine Polyimidprobe abgeleitet ist aus einer Einverleibung von 0,98 Molen an Dianhydrid(en) und 1,00 Mol an Diamin(en), dann ist/sind Diamine) in einer höheren Menge vorhanden und die Stöchiometrie beträgt 98 %.

[0024] So wie hierin verwendet bezieht sich der Begriff "Endabschluss" auf das/die monofunktionale(n) Komponentenhilfsmittel, einschließlich, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Phthalsäureanhydrid, Naphthalinsäureanhydrid und Anilin, welche die Copolyimide mit einem Endabschluss versehen, um die Polymerisation zu mildern und um die Thermoplastizität des schmelzpolymerisierten Endproduktes zu vergrößern. Der Endabschluss wird im Allgemeinen bis zu 100 % bewerkstelligt, so dass der Umfang der gesamten Mole der Anhydridfunktionalität gleich ist mit dem Umfang der gesamten Mole der Aminfunktionalität. Phthalsäureanhydrid und Naphthalinsäureanhydrid sind geeignete Komponenten zum Endabschluss in solchen Fällen, in denen Diamine in größeren molaren Mengen vorhanden sind als die Dianhydride. Anilin ist eine geeignete Komponente für den Endabschluss in solchen Fällen, in denen die Dianhydride in größeren molaren Mengen vorhanden sind als die Diamine. Der Prozentsatz einer Komponente zum Endabschluss, welcher erforderlich ist, um einen 100 % Endabschluss zu erzielen, ist der gleiche wie der Zweifache Wert von $(1 - \text{Stöchiometrie})$ multipliziert mit 100. Als ein Beispiel: für ein 100 % mit Endgruppen abgeschlossenes Copolyimid mit 95 % Stöchiometrie (Diamin im Überschuss) müssen die gesamten Mole des Hilfsmittels für den Endabschluss 10 Molprozent der gesamten Mole der Diamine ausmachen, d.h. 10 Mole des Hilfsmittels für den Endabschluss zu 100 Molen der Diamine.

[0025] Ein gegebenes schmelzverarbeitbares Copolyimid gemäß der Erfindung kann in den meisten Fällen durch eine Schmelzpolymerisation oder, alternativ, in allen Fällen durch herkömmliche Lösungspolymerisationstechniken erzielt werden, wobei die letzteren nach dem Stand der Technik alle gut bekannt sind. Die Technik der Schmelzverarbeitung gemäß der Erfindung kann verwendet werden, um einen Artikel von einer vorherbestimmten Form herzustellen.

[0026] In der Technik der Schmelzpolymerisation umfasst das Verfahren gemäß der Erfindung die folgenden Schritte:

(a) ein Mischen, bis die Homogenität im Wesentlichen erreicht ist, von Komponenten, welche umfassen:

(I) 93 bis 98 Molteile einer aromatischen Dianhydridkomponente, welche im Wesentlichen besteht aus 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid (BPDA) und Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) in Kombination;

(II) 100 Molteile einer aromatischen Diaminkomponente, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134), 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; aus 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; und aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; und

(III) 4 bis 14 Molteile von mindestens einer Endabschlusskomponente;

wobei die Komponenten (I), (II) und (III) im Wesentlichen in einer lösungsmittelfreien Form vorliegen und der Verfahrensschritt des Mischens eine im Wesentlichen lösungsmittelfreie Komponentenmischung erzeugt;

wobei der Verfahrensschritt des Mischens bei einer Temperatur ausgeführt wird, welche unter dem Schmelzpunkt von irgendeiner der Komponenten (I), (II) und (III) liegt;

die Komponenten (I) und (II) in der Komponentenmischung in einem molaren Verhältnis von (I):(II) von 0,93 bis 0,98 vorliegen;

die Komponente (III) in der Komponentenmischung in einem molaren Verhältnis von (III):(II) von 0,04 bis 0,14 vorliegt;

(b) ein Erhitzen der im Wesentlichen lösungsmittelfreien, bei dem Schritt (a) hergestellten Komponentenmi-

schung auf eine im voraus bestimmte Schmelzverarbeitungs-temperatur, bei welcher die (I) aromatische Dianhydridkomponente und die (II) aromatische Diaminkomponente geschmolzen werden und bei der sie reagieren werden, um eine Schmelze eines Polyimids zu bilden; wobei die im voraus bestimmte Schmelzverarbeitungs-temperatur kleiner ist als die Temperatur, bei welcher sich die Polyimidschmelze chemisch zersetzt;
 (c) ein Mischen der Komponentenmischung und der Polyimidschmelze, welche während jenes Erhitzungsschrittes (b) aus der Komponentenmischung hergestellt worden ist;
 (d) ein Entfernen von Reaktionswasser aus der Komponentenmischung und der Polyimidschmelze, welche während jenes Erhitzungsschrittes (b) aus der Komponentenmischung hergestellt worden ist;
 (e) ein Formen der Polyimidschmelze zu einen Artikel mit einer vorherbestimmten Form; und
 (f) ein Abkühlen des Artikels mit der vorherbestimmten Form auf die Umgebungstemperatur;
 wobei die aromatische Dianhydridkomponente ein molares Verhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid/Pyromellitsäuredianhydrid (BPDA/PMDA) von mehr als oder von gleich 70/30 aufweist, aber von weniger als oder von gleich 95/5, und wobei das Polyimid einen Schmelzpunkt in dem Bereich von 330 °C bis 385 °C aufweist und wobei das Polyimid eine wiederherstellbare Kristallinität aufweist, so wie dieselbe durch eine DSC Analyse bestimmt wird.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0027] [Fig. 1](#) ist eine Seitenansicht eines Doppelschraubenextruders mit einer Vielzahl von in Längsrichtung verlaufenden Zylinderzonen und Lüftungsöffnungen.

[0028] [Fig. 2](#) ist eine ebene Ansicht eines Doppelschraubenextruders.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0029] Die schmelzverarbeitbaren, thermoplastischen Copolyimide gemäß dieser Erfindung sind die Reaktionsprodukte von Komponenten, welche eine aromatische Dianhydridkomponente, eine aromatische Diaminkomponente und eine Endabschlusskomponente umfassen. Die aromatische Dianhydridkomponente besteht aus BPDA und PMDA in Kombination. Die aromatische Diaminkomponente ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus APB-134; 3,4'-ODA; 3,4'-ODA und 4,4'-ODA in Kombination; 3,4'-ODA und PPD in Kombination; APB-134 und 4,4'-ODA in Kombination; und APB-134 und PPD in Kombination. Wenn Diamine im Überschuss vorhanden ist/sind, dann schließen geeignete Endabschlusskomponenten Phthalsäureanhydrid und Naphthalinsäureanhydrid mit ein, sind aber nicht auf diese beschränkt. Eine geeignete Endabschlusskomponente schließt dann, wenn Dianhydrid(e) im Überschuss vorhanden ist/sind, Anilin mit ein, ist aber nicht auf dieses beschränkt. Ein gegebenes Copolyimid wird hergestellt durch eine Reaktion sowohl der Dianhydridkomponenten und der Diaminkomponenten als auch der Endabschlusskomponente, um anfänglich ein Poly(säureamid) herzustellen. Abhängig von den spezifischen Bedingungen kann das Poly(säureamid) entweder anschließend in ein Polyimid umgewandelt werden (wie es typisch ist, wenn das Poly(säureamid) in einer Lösung hergestellt wird) oder das Poly(säureamid) kann im Wesentlichen gleichzeitig, während es hergestellt wird, weiter zu einem Polyimid transformiert werden (wie dies unter den Bedingungen einer Schmelzpolymerisation typisch ist).

[0030] Die Copolyimide gemäß dieser Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, dass sie halbkristallin sind, dass sie eine wiederherstellbare Kristallinität aufweisen und dass sie über alle wesentlichen Eigenschaften verfügen, damit sie schmelzverarbeitbar sind. Es gibt kritische Werte für mehrere Parameter, welche diese Copolyimide definieren, damit sie alle diese drei Schlüsseleigenschaften gleichzeitig aufweisen. Kritische Parameter erstrecken sich auf die Wahl von Comonomeren [z.B. Dianhydrid(e) und Diamine], die Mengen an verschiedenen Comonomeren und auf die Stöchiometrie von Diaminen und Dianhydrid(en) in Beziehung zueinander. Das Abschließen von Endgruppen ist auch ein wichtiger Faktor, welcher in Betracht gezogen werden muss, um die Steuerung des Molekulargewichts und die Schmelzstabilität zu verbessern. Bei geeigneter Auswahl dieser kritischen Parameter verfügen die Copolyimide über wesentliche Eigenschaften für ihre Schmelzverarbeitbarkeit, einschließlich der Schmelzpunkte in dem Bereich von 330 °C bis 385 °C und ausreichend niedriger Schmelzviskositäten (d.h. kleiner als etwa 10^8 poise und vorzugsweise kleiner als etwa 10^4 poise), um eine Schmelzverarbeitbarkeit zu ermöglichen. Zusätzlich sind diese Copolyimide halbkristallin und sie zeigen auch eine wiederherstellbare Kristallinität, d.h. diese Copolyimide können kristallin sein oder sie können ihre Fähigkeit zum Kristallisieren aufrechterhalten, wenn sie unter ihre Schmelzpunkte aus ihren jeweiligen Schmelzen heraus abgekühlt werden. Die Wahl von einem oder von mehreren Comonomeren und die Verhältnisse derselben für diese Copolyimide sind besonders kritisch hinsichtlich der Halbkristallinität und des Besitzes einer wiederherstellbaren Kristallinität.

[0031] Die Stöchiometrie der erfindungsgemäßen Copolyimide ist ein anderer kritischer Parameter und sie muss in dem Bereich von 93 % bis 98 % liegen. Entweder können Dianhydride oder Diamine im Überschuss vorhanden sein, aber vorzugsweise sind Diamine im Überschuss vorhanden, und die Copolyimide werden mit einem Hilfsmittel für den Endabschluss (Endabschlusskomponente) abgeschlossen. In den Fällen, wo Diamin(e) im Überschuss vorhanden ist/sind, erstrecken sich geeignete Hilfsmittel für den Endabschluss auf Phthalsäureanhydrid und Naphthalinsäureanhydrid (z.B. 2,3-Naphthalinsäureanhydrid), aber sie sind nicht auf diese beschränkt; Phthalsäureanhydrid wird bevorzugt (wobei Diamine im Überschuss vorhanden sind). In den Fällen, wo Dianhydrid(e) im Überschuss vorhanden ist/sind, schließt das geeignete Hilfsmittel für den Endabschluss Anilin mit ein, ist aber nicht auf dasselbe beschränkt. Ein Copolyimid gemäß dieser Erfindung mit einer Stöchiometrie von größer als 98 % wird im Allgemeinen eine zu hohe Schmelzviskosität aufweisen, während ein Copolyimid mit einer Stöchiometrie von weniger als 93 % schlechte mechanische Eigenschaften aufweisen wird, insbesondere hinsichtlich Zähigkeit und Dauerbiegefestigkeit. Die Stöchiometrie wird auch zumindest bis zu einem gewissen Grad Auswirkungen auf die Kristallisationskinetiken haben. Eine größere Stöchiometrie kann im Allgemeinen Verschiebungen verursachen hin zu langsameren Kristallisationskinetiken und zu einer größeren Polymerviskosität (was zu einer geringeren Polymerkettenbeweglichkeit führt).

[0032] Copolyimide gemäß dieser Erfindung enthalten BPDA als ein Dianhydridcomonomer und sie enthalten auch PMDA als ein zweites Dianhydrid. Diese Copolyimide enthalten auch eine aromatische Diaminkomponente, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus APB-134; 3,4'-ODA; 3,4'-ODA und 4,4'-ODA in Kombination; 3,4'-ODA und PPD in Kombination; APB-134 und 4,4'-ODA in Kombination; und APB-134 und PPD in Kombination. Für Elemente der (Markush) Gruppe, welche einzelne Diamine sind, wird 3,4'-ODA bevorzugt, und für Elemente der (Markush) Gruppe, welche aus zwei verschiedenen Diaminen in Kombination bestehen, wird 3,4'-ODA und 4,4'-ODA in Kombination bevorzugt.

[0033] Für Copolyimide gemäß dieser Erfindung, bei denen die aromatische Dianhydridkomponente aus BPDA und PMDA besteht und die aromatische Diaminkomponente aus APB-134 besteht, liegt das molare Verhältnis von BPDA/PMDA in dem Bereich von 70/30 bis 95/5. Wenn das molare Verhältnis von BPDA/PMDA größer als 95/5 ist, dann sind die Copolyimide nicht schmelzverarbeitbar, weil ihre Schmelzpunkte zu hoch liegen. Wenn das molare Verhältnis von BPDA/PMDA kleiner als 70/30 ist, dann zeigen die Copolyimide geringere Grade einer wiederherstellbaren Kristallinität und sie können dann einen schlechten Schmelzfluss aufweisen wegen des Erscheinens einer hoch schmelzenden Phase auf Grund der wesentlichen PMDA/APB-134 Sequenz in dem Copolymer. Ein jedes dieser Copolyimide, bei denen das molare Verhältnis von BPDA/PMDA in dem Bereich von 70/30 bis 95/5 liegt, zeigt einen Scheitelwert der Kristallisation beim Abkühlen aus einer Schmelze des Copolyimids in einem Abkühlungsscanning-Verfahren mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 10 °C/Minute während der DSC Analyse. Scheitelwerte der Kristallisation werden beobachtet sowohl bei dem zweiten als auch bei dem dritten Wärmescanning unter dem standardmäßigen verwendeten DSC Testprotokoll (unten).

[0034] Für Copolyimide gemäß dieser Erfindung, bei denen die aromatische Dianhydridkomponente aus BPDA und PMDA besteht und die aromatische Diaminkomponente aus 3,4'-ODA besteht, liegt das molare Verhältnis von BPDA/PMDA in dem Bereich von 70/30 bis 95/5, vorzugsweise in dem Bereich von 75/ 25 bis 90/10, und am liebsten in dem Bereich von 80/20 bis 90/10. Wenn das molare Verhältnis von BPDA/PMDA kleiner als 70/30 ist, dann weist das Copolyimid einen zu geringen Grad an Kristallinität auf und/oder es kann dann amorph sein und/oder es kann einen schlechten Schmelzfluss zeigen wegen des Erscheinens einer hoch schmelzenden Phase (auf Grund des signifikanten Polymerverhältnisses PMDA/3,4'-ODA). Weiterhin kann der Schmelzpunkt zu niedrig sein, d.h. kleiner als 330 °C. Wenn das molare Verhältnis von BPDA/PMDA größer als 95/5 ist, dann ist das Copolyimid zu hoch schmelzend, um bequem schmelzverarbeitbar zu sein.

[0035] Für Copolyimide gemäß dieser Erfindung, bei denen die aromatische Dianhydridkomponente aus BPDA und PMDA besteht und die aromatische Diaminkomponente aus 3,4'-ODA und 4,4'-ODA in Kombination besteht, d.h. beide Diamine Comonomere sind, liegt das molare Verhältnis von BPDA/PMDA in dem Bereich von 70/30 bis 95/5, und das molare Verhältnis von 3,4'-ODA/4,4'-ODA liegt in dem Bereich von 75/25 bis 95/5. Vorzugsweise ist das molare Verhältnis von BPDA/PMDA größer als oder gleich groß wie 75/25 und das molare Verhältnis von 3,4'-ODA/4,4'-ODA ist größer als oder gleich groß wie 80/20.

[0036] Für Copolyimide gemäß dieser Erfindung, bei denen die aromatische Dianhydridkomponente aus BPDA und PMDA besteht und die aromatische Diaminkomponente aus 3,4'-ODA und PPD in Kombination besteht, d.h. beide Diamine Comonomere sind, liegt das molare Verhältnis von BPDA/PMDA in dem Bereich von 70/30 bis 95/5, vorzugsweise von 75/25 bis 90/10, und das molare Verhältnis von 3,4'-ODA/PPD liegt in dem Bereich von 90/10 bis 95/5.

[0037] Für Copolyimide gemäß dieser Erfindung, bei denen die aromatische Dianhydridkomponente aus BPDA und PMDA besteht und die aromatische Diaminkomponente aus APB-134 und 4,4'-ODA in Kombination besteht, liegt das molare Verhältnis von BPDA/PMDA in dem Bereich von 70/30 bis 95/5, und das molare Verhältnis von APB-134/4,4'-ODA liegt in dem Bereich von 85/15 bis 95/5. Vorzugsweise liegt das molare Verhältnis von BPDA/PMDA in dem Bereich von 75/25 bis 90/10, und stärker bevorzugt liegt es in dem Bereich von 80/20 bis 90/10. Wenn das molare Verhältnis von BPDA/PMDA größer als 95/5 ist, dann hat das Copolyimid einen zu hohen Schmelzpunkt, um bequem schmelzverarbeitbar zu sein. Wenn das molare Verhältnis von BPDA/PMDA kleiner als 70/30 ist, dann weist das Copolyimid einen zu geringen Grad an Kristallinität auf oder es kann sogar amorph sein oder eine hoch schmelzende Phase enthalten.

[0038] Für Copolyimide gemäß dieser Erfindung, bei denen die aromatische Dianhydridkomponente aus BPDA und PMDA besteht und die aromatische Diaminkomponente aus APB-134 und PPD in Kombination besteht, liegt das molare Verhältnis von BPDA/PMDA in dem Bereich von 70/30 bis 95/5, und das molare Verhältnis von APB-134/PPD liegt in dem Bereich von 90/10 bis 95/5. Vorzugsweise liegt das molare Verhältnis von BPDA/PMDA in dem Bereich von 75/25 bis 90/10, und stärker bevorzugt in dem Bereich von 80/20 bis 90/10. Wenn das molare Verhältnis von BPDA/PMDA größer als 95/5 ist, dann hat das Copolyimid einen zu hohen Schmelzpunkt, um bequem schmelzverarbeitbar zu sein. Wenn das molare Verhältnis von BPDA/PMDA kleiner als 70/30 ist, dann weist das Copolyimid einen zu geringen Grad an Kristallinität auf oder es kann sogar amorph sein oder eine hoch schmelzende Phase enthalten.

[0039] Die schmelzverarbeitbaren, halbkristallinen Copolyimide gemäß dieser Erfindung werden typischerweise hergestellt durch eine Reaktion zwischen der aromatischen Dianhydridkomponente, der aromatischen Diaminkomponente und der Endabschlusskomponente. Diese Reaktionen können in einer Lösung oder in einer Schmelze ausgeführt werden. Als ein illustratives, aber nicht beschränkendes Beispiel kann die aromatische Dianhydridkomponente aus BPDA und PMDA in Kombination bestehen, wobei das molare Verhältnis von BPDA/PMDA so gewählt ist, um größer als oder gleich 70/30 zu sein, aber kleiner als oder gleich 95/5, und die aromatische Diaminkomponente kann aus 3,4'-ODA bestehen und die Endabschlusskomponente kann Phthalsäureanhydrid sein.

[0040] Wie in vielen Textbüchern und in anderen Referenzen illustriert wird (zum Beispiel siehe Polyimides, herausgegeben von D. Wilson, H.D. Stenzenberger, und P.M. Hergenrother, Blackie, USA: Chapman and Hall, New York, 1990), liefert eine Reaktion von Dianhydrid(en) mit Diaminen in Lösung anfänglich ein Poly(säureamid). In typischer Weise, ohne aber einschränkend zu sein, liegen die Reaktionstemperaturen in dem Bereich zwischen der Umgebungstemperatur und etwa 100 °C. Das Poly(säureamid), welches daraus resultiert, kann anschließend in das entsprechende Polyimid (und Wasser) umgewandelt werden, und zwar entweder durch ein Erhitzen des Poly(säureamids) auf eine erhöhte Temperatur (z.B. etwa 250–400 °C) und/oder indem das Poly(säureamid) einer chemischen Imidierung unterzogen wird unter Verwendung von Reagenzien wie etwa Triethylamin in Verbindung mit Essigsäureanhydrid. Dies ist ein zwei-Schritte-Verfahren zur Erzielung eines Polyimids und sie erfordern die Beseitigung von Lösungsmittel zur Verarbeitung in verwendbare Formen, wie etwa zu dünnen Filmen und Folienprodukten.

[0041] Ein anderes Verfahren zur Herstellung eines Polyimids besteht darin, dieses direkt durch Mischen und durch Reagieren von Comonomeren [Dianhydrid(e) und Diamine) und Endabschlusshilfsmittel] bei erhöhten Temperaturen und in Abwesenheit eines Lösungsmittels herzustellen. Dieses Verfahren ist eine Schmelzpolymerisation. [Obwohl das bevorzugte Verfahren einer Schmelzpolymerisation Dianhydrid(e) als Comonomer(e) verwendet, können Tetracarboxylsäuren und deren Derivate (z.B. Ester der Tetracarboxylsäuren) auch geeignet sein.] In diesem Fall reagieren die Comonomere unter kontinuierlich ansteigenden Reaktionstemperaturen und sie bilden ein Poly(säureamid), welches innerhalb einer kurzen Zeitdauer im Wesentlichen vollständig in ein Polyimid und Wasser umgewandelt wird, derart, dass im Ergebnis kein wesentlicher Aufbau eines Poly(säureamids) in der Reaktionsmischung stattfindet. Dieses Verfahren kann unter chargenweisen oder unter kontinuierlichen Bedingungen ausgeführt werden, wobei die kontinuierlichen Bedingungen bei einem großen Volumen vorgezogen werden. Unter bevorzugten Bedingungen wird dieses Verfahren kontinuierlich mit Monomeren durchgeführt, welche in ein Einlassende eines kontinuierlichen Reaktors mit wachsenden Temperaturbereichen eingeführt werden, und welche bei erhöhten Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Polyimids, welches hergestellt wird, gehalten wird, und die Reaktion findet unter gleichzeitigem Entfernen des Nebenproduktes Wasser statt, derart, dass ein im Wesentlichen reines Polyimid als eine Schmelze an dem anderen (Ausgangs-)Ende des kontinuierlichen Reaktors vorhanden ist. Beim Verlassen des Reaktors können der eine und/oder der andere von verschiedenen Arbeitsschritten an der Schmelze des Polyimids vorgenommen werden, was zu einem geformten Objekt führen kann. Dies schließt mit ein, ohne aber darauf beschränkt zu sein, das Gießen des Polyimids zu einem Film, einer Faser, einer Folie, einem Rohr, einem extrudierten Strang, wel-

cher zu Pellets geschnitten wird, zu einer Beschichtung auf einem Draht, zu einem durch Kompression geformten Artikel und zu einem durch Blasen geformten Artikel.

ZUSÄTZLICHE EINZELHEITEN DER SCHMELZPOLYMERISATION

[0042] In einigen Ausführungsformen führt diese Erfindung über eine Schmelzpolymerisation zu der Herstellung von linearen Polyimiden durch eine Reaktion von gewissen aromatischen Diaminen mit gewissen aromatischen Dianhydriden, wobei eine Endabschlusskomponente auch vorhanden ist, bei einer erhöhten Temperatur in der Abwesenheit von irgendeinem Lösungsmittel. Die Schmelzpolymerisation, weitgehend ein lösungsmittelfreies Verfahren, stellt daher thermoplastische Polyimide her ohne die Notwendigkeit eines Lösungsmittels, wie dies für die herkömmlichen thermoplastischen Polyimide erforderlich ist, welche nach dem klassischen auf einem Lösungsmittel basierenden Zweistufenansatz beruhen oder, in dem Fall von löslichen Polyimiden, durch eine einstufige bei hoher Temperatur ablaufenden Lösungsmittelpolymerisation unter Verwendung eines Systems aus Lösungsmittel/aus azeotrop machendem Hilfsmittel. Mit dem Ausschluss von BTDA wird irgendeine erfindungsgemäße Kombination von Monomeren in irgendeiner Stöchiometrie, welche einen Schmelzindex größer als etwa drei (3) bei Temperaturen bis zu der Zersetzungstemperatur des Polymers ergibt, brauchbar für die Verwendung bei Ausführungsformen von Schmelzpolymerisationen gemäß dieser Erfindung. Ein Hilfsmittel für den Endabschluss (Endabschlusskomponente) kann wahlweise mit impliziert werden, um die Polymerisation zu mildern und um die Thermoplastizität des schmelzpolymerisierten Endproduktes herauf zu setzen.

[0043] Die Schmelzpolymerisation kann als ein Chargenverfahren in einem Reaktor stattfinden oder sie kann als ein kontinuierliches Verfahren in einem Extruder oder in einem kontinuierlichen Mischer ausgeführt werden, oder als irgendeine Kombination zum Vervollständigen der Schmelzpolymerisation in einem einzelnen Schritt oder in mehrfachen Schritten. Polyimide, welche durch irgend eines der Verfahren hergestellt werden, können amorphe, halbkristalline und kristallisierbare Zusammensetzungen sein, welche ebenfalls schmelzverarbeitbar sind und daher direkt verarbeitet werden können, um eine Vielfalt von nützlichen Artikeln zu ergeben, einschließlich von Filmen, Beschichtungen, Rohrleitungen, Klebmitteln, Laminaten, Fasern, verstärkten Verbundwerkstoffen, Klebebändern, gegossenen Teilen und von damit verbundenen Anwendungen einschließlich von elektronischen Verkapselungen, Drahtisolierungen und Lager. Oder das Verfahren kann ein Harz in Pelletform (auch ein geformter Artikel) erzeugen, welches an zweiter Stelle verarbeitet werden kann zu irgendeinem oder zu allen diesen selben Produkten auf denselben oder auf alternativen Einrichtungen. Diese Pellets können versandt, gelagert und gehandhabt werden, wie es bei irgendeinem anderen Polymer der Fall ist, ohne den Bedarf an speziellen Anforderungen hinsichtlich einiger herkömmlicher Polyimid Zwischenlösungen. Diese Erfindung ergibt auch ein Verfahren zur Polyimidherstellung, welches umweltfreundlicher ist ohne Nachteile wie Lösungsmittel und deren Handhabung, Einlagerung und Wiedergewinnung. Und auch die Eignung dieses Produkt zum Schmelzen, eröffnet die Möglichkeit einer leichten Wiedergewinnung, was gegenwärtig zwar auch möglich, aber sehr mühsam und nicht gebräuchlich ist.

[0044] Ein bevorzugtes Verfahren zur Schmelzpolymerisation ist ein kontinuierliches Verfahren unter Verwendung eines Extruders, entweder eines Doppelschraubenextruders oder eines Einschneckenextruders, obwohl ein Doppelschraubenextruder mit einer Vielzahl von in Längsrichtung verlaufenden Zylinderzonen bevorzugt wird. Geeignete Kombinationen (z.B. wie anderweitig in der Spezifikation offenbart und/oder wie in den Beispielen beispielhaft dargestellt) von aromatischem(n) Diaminen mit aromatischem(n) Dianhydrid(en) werden dem Extruder direkt und kontinuierlich zugeführt, wo sie geschmolzen, gemischt und in Reaktion versetzt werden, um ein geschmolzenes Polyimid zu ergeben. Diese Ingredienzien können in einer von mehreren Art und Weisen in den Extruder eingeführt werden; einzeln mit solchen den Gewichtsverlust messenden Zuführungsvorrichtungen an einem einzelnen Zuführungspunkt oder an getrennten Einführungspunkten als eine vorge-mischte einzelne Zuführung entweder von einer volumetrischen oder von einer den Gewichtsverlust messenden Zuführungsvorrichtungen und/oder als irgend eine Kombination von teilweise vorgemischten und einzelnen Ingredienzien in einem nur einen einzigen Schritt umfassenden Verfahren. Ein mehrstufiges Verfahren zur Vervollständigung der Schmelzpolymerisation ist auch möglich. Die Temperatur in den Zonen des Extruderzylinders wird zunehmend erhöht, um es dem Reaktionsverfahren zu ermöglichen, so lange sequentiell weiter zu verlaufen, bis das geschmolzene Polymer frei aus der Düse herausfließt. Extruderschnecken werden so ausgelegt, dass sie die notwendige Einspeisung und den Schmelztransport, das Schmelzen und das Mischen (wie etwa Knetblöcke oder Mischer) sowie das Pumpen bereitstellen, um das Verfahren und die Verweilzeit geeignet anzupassen. Entlüftungsöffnungen werden entlang der Wegstrecke eingesetzt, kombiniert mit geeignet angeordneten Abdichtungselementen (wie etwa von Gegenstromelementen) in der Schnecke, um teilweise gefüllte Zonen an diesen Entlüftungsöffnungen zu erzeugen und das Nebenprodukt, Reaktionswasser, kontinuierlich zu entfernen.

[0045] In illustrativer Weise stellt die [Fig. 1](#) in einer Seitenansicht schematisch einen typischen Doppelschraubenextruder mit einer Vielzahl von in Längsrichtung verlaufenden Zylinderzonen und Entlüftungsöffnungen dar, welche in einer von mehreren möglichen Anordnungen aufgestellt sind. Die [Fig. 2](#) stellt eine ebene Draufsicht der zwei Schnecken **4** des Doppelschraubenextruders dar.

[0046] Eine allgemeine Beschreibung des reaktiven Extrusionsschmelz- und Polymerisationsverfahrens gemäß dieser Erfindung wird unmittelbar nachfolgend angegeben (für einen illustrativen, nicht beschränkenden Fall einer kontinuierlichen Reaktion in einem Extruder) und spezifische Fälle sind exemplarisch in einigen Beispielen dargestellt. Die Monomere, welche unter einer inerten Atmosphäre gehalten werden, werden kontinuierlich mit den vorgeschriebenen Geschwindigkeiten und Zusammensetzungsverhältnissen durch eine geschlossene Verbindung **1** in eine Extruderzuführungsöffnung **2** zugeführt. Heiz- und Kühlvorrichtungen (nicht gezeigt) sind entlang dem Zylinder **3** zur Steuerung der verschiedenen dargestellten Zonen vorgesehen, um den Reaktionsverlauf zu steuern, während er durch den Extruder hindurch abläuft. Die Zuführungszone **30** des Extruders wird bei oder unter der Raumtemperatur gehalten, während die unmittelbar benachbarte Zone **31** im Allgemeinen unter dem niedrigsten Schmelzpunkt der verschiedenen Formulationen der Ingredienzien liegt, so tief wie 50 °C, um so eine nachteilige Auswirkung auf die Zufuhr der Ingredienzien zu vermeiden. Die Temperaturen in den verbleibenden Bereichen werden dann progressive herauf gesetzt mit der Zunahme der ansteigenden Bereichsnummern (so wie in der [Fig. 1](#) gekennzeichnet), um die Schmelzpolymerisationstemperatur des besonderen Polyimids, welches hergestellt wird, zu erzielen und um den Transport der Mischung durch die Rest der Extruderbereiche zu bewerkstelligen und um den Schmelzpolymerfluss durch den Düsenausgang konstant zu gestalten. Die bei erhöhten Temperaturen gehaltenen Zonen (mit Ausnahme der Zonen **30** und **31**) können in einem Bereich von etwa 100 °C als unterer Wert bis zu etwa 380 °C als oberer Wert liegen. [Fig. 1](#) illustriert einen Extruder mit einer Zuführungszone **30** und mit sieben zusätzlichen Zonen (**31–37**). Die Temperatur der Düse **38** während der Schmelzpolymerisation kann so hoch sein wie 400 °C, aber sie wird vorzugsweise in dem Bereich von 340 °C bis 380 °C gehalten.

[0047] Die Extruderschnecken **4** werden mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit (gemessen als RPM = rotation per minute = Umdrehungen pro Minute) gedreht, welche so gewählt ist, dass sie eine ausreichend hohe Verweilzeit bietet, um den Reaktionsablauf der Polyimidbildung über den Weg einer Schmelzpolymerisation vollständig abzuschließen. Die Umdrehungsgeschwindigkeiten der Extruderschnecke können in einem Bereich liegen, dessen unterer Wert bei etwa 50 RPM liegt und dessen oberer Wert bei etwa 500 RPM liegt, obwohl eine Umdrehungsgeschwindigkeit in dem Bereich von etwa 100 RPM bis etwa 250 RPM bevorzugt wird. Wie ein Experte auf dem Gebiet der Extrusionstechnologie weiß, hängt die optimale Wahl der Geschwindigkeiten der Extruderschnecke auch ab sowohl von den Typen der Schneckenelemente und deren Anordnungen als auch von der Zusammensetzung der Ingredienzien und von den verwendeten Durchsatzgeschwindigkeiten, auch sind diese Extruderschnecken so ausgelegt, dass sie dazu in der Lage sind die Zufuhr und den Schmelztransport nach Notwendigkeit, wie unter **9** in den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) dargestellt, das Schmelzen und das Mischen (wie etwa Knetblöcke oder Mischer, **10**) und das Pumpen zu bewerkstelligen, um an das Verfahren und an die Verweilzeit angepasst zu sein.

[0048] Entlüftungsöffnungen (**5, 6, 7** und **8**, wie in der [Fig. 1](#) illustriert) werden entlang der Wegstrecke des Extruders eingesetzt, um kontinuierlich die wesentliche Menge an Wasser aus der Reaktion, welches als ein Co-produkt bei dem Verfahren der Schmelzpolymerisation hergestellt wird, zu entfernen. Dieses Wasser wird auf wirksame Weise entfernt durch eine kontinuierliche Entlüftung durch mehrere Entlüftungsöffnungen, welche entlang dem Extruder angeordnet sind. Normalerweise sind mindestens zwei Entlüftungsöffnungen erforderlich, aber es können zusätzliche Entlüftungsöffnungen vorhanden sein, d.h. vier oder sogar mehr können eingesetzt werden. Es ist auch gezeigt worden, dass die erste Öffnung oder zwei Öffnungen den überwiegenden Teil des Wassers aus der Reaktion unter einem geringen Vakuum oder sogar bei einem Atmosphärendruck entfernen. Die zusätzlichen Entlüftungsöffnungen werden vorzugsweise unter Vakuum betrieben, um irgendwelches zusätzliches Reaktionswasser und/oder Blasen, welche gebildet werden können, zu entfernen. Wie einem Experten auf dem Gebiet der Extrusionstechnologie ebenfalls bekannt sein wird, gibt es mehrere spezielle Extruderschneckenelemente, welche unmittelbar vor diesen Entlüftungsöffnungen angeordnet sind, um die Elemente vollständig zu füllen und dadurch eine Schmelzabdichtung zu erzeugen, um den Umfang des Polymerflusses unter der Öffnung zu begrenzen und die Wirksamkeit der Wasser- und/oder Blasenbeseitigung zu maximieren sowie ein Verstopfen der Öffnung zu verhindern. Diese Elemente schließen Knetblöcke **10** oder Gegenstromelemente mit ein, wie sie als **11** in der [Fig. 2](#) dargestellt sind, welche einen Gegendruck auf das Polymer erzeugen, um die Elemente zu füllen. Die Anordnung der Entlüftungsöffnungen wird durch die Formulierung und durch die verwendeten Geschwindigkeiten des Durchsatzes relativ zu den Schneckenelementen und zu der Schneckengeschwindigkeit bestimmt.

[0049] Dieses Verfahren kann dazu verwendet werden, um vorherbestimmte Formen einer Vielfalt von nützlichen Artikeln zu ergeben, einschließlich von Filmen, Beschichtungen, Rohrleitungen, Klebmitteln, Laminaten, Fasern, verstärkten Verbundstoffen, Klebebändern, geformten Teilen und von damit verbundenen Anwendungen, einschließlich von elektronischen Verkapselungen, Isolierdraht und Lager. Oder das Verfahren kann ein Harz in Pelletform erzeugen, welches an zweiter Stelle verarbeitet werden kann zu irgendeinem oder zu allen diesen selben Produkten auf denselben oder auf alternativen Einrichtungen.

[0050] In den meisten Fällen ist das Verfahren für die Schmelzpolymerisation gemäß dieser Erfindung ein Erstdurchgangsherstellungsverfahren. Alternativ kann das Schmelzpolymerisationsverfahren ein Mehrschrittverfahren sein, in welchem Fall das Verfahren vorzugsweise aus zwei Schritten besteht. In diesem letzteren Fall kann die Erstschruttpolymerisation ein Polymer mit einem geringen Molekulargewicht ergeben. Der zweite Schritt impliziert eine Schmelzpolymerisation einer Mischung aus diesem Polymer mit geringem Molekulargewicht mit der Zugabe einer ausreichend großen Menge von mindestens einem anderen Monomer, um die Stöchiometrie und das Molekulargewicht wunschgemäß zu erzeugen. Von der Konzeption her kann dieser zweite Schritt direkt an die erste Vorrichtung zur Schmelzpolymerisation gekoppelt sein oder er kann nicht daran gekoppelt sein und dann off-line zu einer späteren Zeitpunkt und/oder in einer anderen Einrichtung getätigt werden. Dieses Zweischrutverfahren kann vorteilhaft sein, und/oder bevorzugt werden, wenn jener zweite Schritt verwendet wird, um ein Endprodukt herzustellen, welches einem Verfahren vom Extrusionstyp förderlich ist, wie etwa bei einem Film, einem beschichteten Draht, einer Rohrleitung und einer Faser.

GLOSSAR

Diamine	
APB-134 –	1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (= RODA)
RODA –	1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (= APB 134)
3,4'-ODA –	3,4'-Oxydianilin
4,4'-ODA –	4,4'-Oxydianilin
PPD –	1,4-Diaminobenzol
Dianhydride	
BPDA –	3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxyldianhydrid
PMDA –	Pyromellitsäuredianhydrid
Allgemein	
AA –	Essigsäureanhydrid
CTE –	Koeffizient der thermischen Ausdehnung
DSC –	Differential Scanning Kalorimetrie
hrs –	Stunden
RPM –	Umdrehungen pro Minute (revolutions per minute)
TEA –	Triethylamin
g –	Gramm
GPa –	Gigapascal
GPC –	Gelpermeationschromatographie
J/g –	Joule pro Gramm
MI –	Schmelzindex (oder Schmelzflussindex oder Geschwindigkeit des Schmelzflusses)
M_n –	zahlenmäßiges Durchschnittsmolekulargewicht (bestimmt durch eine GPC, sofern nicht anderweitig angezeigt)
M_w –	gewichtsmäßiges Durchschnittsmolekulargewicht (bestimmt durch eine GPC, sofern nicht anderweitig angezeigt)
MPa –	Megapascal
T_g –	Glasübergangstemperatur (°C)
T_m –	Schmelzpunkt (°C, es sei denn, es ist anderweitig spezifiziert)
T_c –	Kristallisationstemperatur (°C, es sei denn, es ist anderweitig spezifiziert)

Polyimide

[0051] M/N/O/P w/x/y/z Polyimide die ein Reaktionsprodukt aus M mit w Teilen, aus N mit x Teilen, aus O mit y Teilen und aus P mit z Teilen, wobei M, N, O und P Monomere sind und alle Teile sind Molteile (es sei denn, es ist anderweitig angegeben)

Lösungsmittel

DMAC –

N,N-Dimethylacetamid

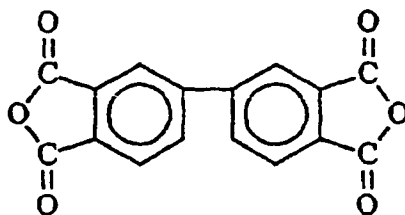
NMP –

N-Methyl-2-pyrrolidon

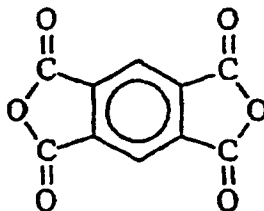
AUSGEWÄHLTE DIANHYDRID-STRUKTUREN

DianhydrideDianhydrid-Strukturen

BPDA



PMDA



BEISPIELE

[0052] Alle Prozentangaben sind in Molprozenten, es sei denn, es ist anderweitig angegeben. Alle Teile sind in Molteilen, es sei denn, es ist anderweitig angegeben. Alle Verhältnisse sind Molverhältnisse, es sei denn, es ist anderweitig angegeben. Alle Temperaturen sind angegeben in Zentigrad (°C), es sei denn, es ist anderweitig angegeben. Der Ausdruck "eine Schmelze eines Polyimids" ist gleichwertig zu dem Ausdruck "eine Polyimidschmelze".

[0053] Einstandard DSC Testprotokoll wurde verwendet, wie für spezifische Beispiele angezeigt. Eine Beschreibung dieses standard DSC Testprotokolls folgt:

Eine gegebene Pulverpolyimidprobe wurde einer DSC Analyse unterworfen, um den Schmelzpunkt, die Glasübergangstemperatur und die Kristallisationseigenschaften der Probe in Bezug auf ihre strukturellen Eigenschaften zu bestimmen. Sofern nicht anderweitig angegeben, wurde die für jede Probe eingesetzte DSC Analyse wie nachfolgend durchgeführt:

Eine anfängliche DSC Analyse wurde mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 20 °C/Minute ausgehend von der Umgebungstemperatur bis auf 500 °C durchgeführt, um die geeignete obere Temperaturgrenze (T_{ul}) (Index ul = upper limit = obere Grenze) für die Probe zu bestimmen, welche während der mehrfachen Scan DSC Analyse untersucht werden sollte. Diese T_{ul} wurde so gewählt, dass sie unter der Temperatur lag, oberhalb welcher eine nennenswerte Zersetzung stattfinden würde, aber dass sie oberhalb der Temperaturen) von allen deutlichen Übergängen lag (Schmelzübergang, Glasübergang, usw.).

[0054] In jedem Fall, es sei denn dies wird anderweitig angegeben, wurde eine neue, frische Probe für die mehrfache Scan DSC Analyse verwendet, wobei die maximale Temperatur gehalten wurde, welche bei dem anfänglichen und bei dem zweiten Wärmescan bei oder unter der T_{ul} erreicht wurde. Die mehrfache Scan DSC Analyse wurde dann in der folgenden Art und Weise durchgeführt.

- 1) Ein anfänglicher Wärmescan von der Umgebungstemperatur bis zu T_{ul} bei 10 °C/Minute.
- 2) Ein langsamer Abkühlungsscan von T_{ul} bis auf die Umgebungstemperatur bei 10 °C/Minute.
- 3) Ein zweiter Wärmescan von der Umgebungstemperatur bis zu T_{ul} bei 10 °C/Minute.
- 4) Ein Abkühlungsscan zur Abschreckung von T_{ul} bis auf die Umgebungstemperatur. (Der Abschreckungsabkühlscan wurde durchgeführt, indem man ein Dewargefäß mit Trockeneis oben auf die DSC Zelle stellte, um ein Abkühlen mit einer schnellen, aber unkontrollierten Geschwindigkeit zu ermöglichen.)

5) Ein dritter Wärmescan von der Umgebungstemperatur bis auf 500 °C bei 10 °C/Minute. Alle DSC Messungen wurden auf einer DuPont 9900 DSC Geräteeinheit (E.I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, DE) erzielt. DuPont's ehemaliger DSC Geschäftszweig ist jetzt Eigentum von TA Instruments, Wilmington, DE.

[0055] Alle Schmelzindexzahlen, über die hier berichtet oder auf die hierin hingewiesen und Bezug genommen wird, wurden unter einer Belastung von 8.400 Gramm bei der spezifischen Temperatur bestimmt, d.h. entweder bei 350 °C oder bei 375 °C, und sie wurden auf einem kommerziellen, automatisierten Schmelzindextestgerät durchgeführt oder auf einem Plastometer, einem Tinius-Olsen-Extrusion Plastometer Modell MP-993.

BEISPIEL 1

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA//3,4'-ODA//PA 85,5/9,5//100//10 (Alles sind Molteile) – (90/10 BPDA/PMDA Verhältnis)–(95 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0056] In einen 250 ml fassenden Glasrundkolben mit einem mechanischen Umrührer und mit einer Stickstoffgasspülung wurden geladen 8,2259 g Diamin 3,4'-ODA und 60 ml NMP. Nach Auflösung des Diamins wurden 10,3341 g Dianhydrid BPDA, 0,8512 g Dianhydrid PMDA und 0,6085 g Phthalsäureanhydrid hinzugefügt, dies bei einem Umrühren unter Stickstoff, und es wurde mit 20 ml NMP eingespült. Am folgenden Tag wurden 14,46 ml (0,153 Mol) Essigsäureanhydrid (4 × Mole an Diamin) und 21,36 ml (1,53 Mol) Triethylamin (4 × Mole an Diamin) hinzugefügt zu der Poly(säureamid)lösung, um die Imidierung zu bewirken. Nach etwa 10 Minuten schied sich das Polymer ab, irgendwelche Klumpen wurden durch eine manuelle Behandlung mit dem mechanischen Umrührer zerkleinert und aufgebrochen, und das Umrühren wurde während einer Zeitdauer von 6 Stunden fortgesetzt. Die resultierende Polymeraufschlämmung wurde dann zu Methanol in einem Mischer hinzugefügt, um den Niederschlag zu vervollständigen und um das NMP zu entfernen. Das Polymer wurde durch Filtration getrennt, mit Methanol gewaschen und dann bei ca. 200 °C über Nacht unter einem Vakuum mit Stickstoffzulauf getrocknet. Die DSC Analyse (10 °C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt bei 382 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation nach der anschließenden Abkühlung bei 290 °C und einen Schmelzpunkt von 378 °C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

BEISPIEL 2

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA//3,4'-ODA//PA 80,75/14,25//100//10 (Alles sind Molteile) – (85/15 BPDA/PMDA Verhältnis)–(95 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0057] In einer ähnlichen Art wie in Beispiel 1 wurde ein Polyimid hergestellt mit 9,8232 g BPDA, 1,2851 g PMDA, 8,2792 g 3,4'-ODA und 0,6124 g Phthalsäureanhydrid. Die DSC Analyse (10 °C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt bei 375 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation bei der nachfolgenden Abkühlung bei 294 °C und einen Schmelzpunkt von 372 °C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

BEISPIEL 3

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA//3,4'-ODA//PA 76/19//100//10 (Alles sind Molteile) – (80/20 BPDA/PMDA Verhältnis)–(95 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0058] In einer ähnlichen Art wie in Beispiel 1 wurde ein Polyimid hergestellt mit 9,3150 g BPDA, 1,7264 g PMDA, 8,3416 g 3,4'-ODA und 0,6170 g Phthalsäureanhydrid. Die DSC Analyse (10 °C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt bei 364 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation bei der nachfolgenden Abkühlung bei 289 °C und einen Schmelzpunkt von 361 °C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

BEISPIEL 4

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA//3,4'-ODA//PA 71,25/23,75//100//10 (Alles sind Molteile) – (75/25 BPDA/PMDA Verhältnis)–(95 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0059] In einer ähnlichen Art wie in Beispiel 1 wurde ein Polyimid hergestellt mit 8,7990 g BPDA, 2,1744 g PMDA, 8,4048 g 3,4'-ODA und 0,6217 g Phthalsäureanhydrid. Die DSC Analyse (10 °C/Minute) des resultie-

renden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt bei 358 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation bei der nachfolgenden Abkühlung bei 290 °C und einen Schmelzpunkt von 351 °C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

BEISPIEL 5

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA//3,4'-ODA//PA 66,5/28,5//100//10 (Alles sind Molteile)
– (70/30 BPDA/PMDA Verhältnis)–(95 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0060] In einer ähnlichen Art wie in Beispiel 1 wurde ein Polyimid hergestellt mit 8,2752 g BPDA, 2,6292 g PMDA, 8,4691 g 3,4'-ODA und 0,6265 g Phthalsäureanhydrid. Die DSC Analyse (10 °C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt bei 353 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation bei der nachfolgenden Abkühlung bei 232 °C und einen Schmelzpunkt von 345 °C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

BEISPIEL 6

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA//3,4'-ODA/PPD//PA 85,5/9,5//90/10//10 (Alles sind Molteile) – (90/10 BPDA/PMDA Verhältnis)–(95 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0061] In einer ähnlichen Art wie in Beispiel 1 wurde ein Polyimid hergestellt mit 10,5334 g BPDA, 0,8677 g PMDA, 7,5461 g 3,4'-ODA, 0,4528 g PPD und 0,6202 g Phthalsäureanhydrid. Die DSC Analyse (10 °C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt bei 383 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation bei der nachfolgenden Abkühlung bei 299 °C und einen Schmelzpunkt von 382 °C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

BEISPIEL 7

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA//3,4'-ODA/MPD//PA 85,5/9,5//95/5//10 (Alles sind Molteile) – (90/10 BPDA/PMDA Verhältnis)–(95 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0062] In einer ähnlichen Art wie in Beispiel 1 wurde ein Polyimid hergestellt mit 10,4223 g BPDA, 0,8585 g PMDA, 7,8813 g 3,4'-ODA, 0,2240 g MPD und 0,6137 g Phthalsäureanhydrid. Die DSC Analyse (10 °C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt bei 367 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation bei der nachfolgenden Abkühlung bei 284 °C und einen Schmelzpunkt von 365 °C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

BEISPIEL 8

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA//3,4'-ODA/4,4'-ODA//PA 85,5/9,5//90/10//10 (Alles sind Molteile)–(90/10 BPDA/PMDA Verhältnis)–(95 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0063] In einer ähnlichen Art wie in Beispiel 1 wurde ein Polyimid hergestellt mit 10,3239 g BPDA, 0,8504 g PMDA, 7,3961 g 3,4'-ODA, 0,8218 g 4,4'-ODA und 0,6079 g Phthalsäureanhydrid. Die DSC Analyse (10 °C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt von 372 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation bei der nachfolgenden Abkühlung bei 310 °C und einen Schmelzpunkt von 371 °C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

BEISPIEL 9

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA//3,4'-ODA/4,4'-ODA//PA 85,5/9,5//80/20//10 (Alles sind Molteile) – (90/10 BPDA/PMDA Verhältnis)–(95 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0064] In einer ähnlichen Art wie in Beispiel 1 wurde ein Polyimid hergestellt mit 10,3239 g BPDA, 0,8504 g PMDA, 6,5743 g 3,4'-ODA, 1,6436 g 4,4'-ODA und 0,6079 g Phthalsäureanhydrid. Die DSC Analyse (10 °C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt von 367 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation bei der nachfolgenden Abkühlung bei 330 °C und einen Schmelzpunkt von 366

°C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

BEISPIEL 10

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA//3,4'-ODA/4,4'-ODA//PA 80,75/14,25//90/10//10 (Alles sind Molteile) – (85/15 BPDA/PMDA Verhältnis)–(95 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0065] In einer ähnlichen Art wie in Beispiel 1 wurde ein Polyimid hergestellt mit 9,8232 g BPDA, 1,2851 g PMDA, 7,4513 g 3,4'-ODA, 0,8279 g 4,4'-ODA und 0,6124 g Phthalsäureanhydrid. Die DSC Analyse (10 °C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt von 367 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation bei der nachfolgenden Abkühlung bei 298 °C und einen Schmelzpunkt von 361 °C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

BEISPIEL 11

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA//3,4'-ODA/4,4'-ODA//PA 80,75/14,25//80/20//10 (Alles sind Molteile) – (85/15 BPDA/PMDA Verhältnis)–(95 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0066] In einer ähnlichen Art wie in Beispiel 1 wurde ein Polyimid hergestellt mit 9,8232 g BPDA, 1,2851 g PMDA, 6,6234 g 3,4'-ODA, 1,6558 g 4,4'-ODA und 0,6124 g Phthalsäureanhydrid. Die DSC Analyse (10 °C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt von 364 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation bei der nachfolgenden Abkühlung bei 335 °C und einen Schmelzpunkt von 362 °C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

BEISPIEL 12

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA//3,4'-ODA/4,4'-ODA//PA 76/19//90/10//10 (Alles sind Molteile) – (80/20 BPDA/PMDA Verhältnis)–(95 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0067] In einer ähnlichen Art wie in Beispiel 1 wurde ein Polyimid hergestellt mit 9,3150 g BPDA, 1,7264 g PMDA, 7,5074 g 3,4'-ODA, 0,8342 g 4,4'-ODA und 0,6170 g Phthalsäureanhydrid. Die DSC Analyse (10 °C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt von 363 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation bei der nachfolgenden Abkühlung bei 320 °C und einen Schmelzpunkt von 362 °C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

BEISPIEL 13

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA//3,4'-ODA/4,4'-ODA//PA 71,25/23,75//90/10//10 (Alles sind Molteile) – (75/25 BPDA/PMDA Verhältnis)–(95 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0068] In einer ähnlichen Art wie in Beispiel 1 wurde ein Polyimid hergestellt mit 8,7990 g BPDA, 2,1744 g PMDA, 7,5644 g 3,4'-ODA, 0,8405 g 4,4'-ODA und 0,6217 g Phthalsäureanhydrid. Die DSC Analyse (10 °C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt von 350 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation bei der nachfolgenden Abkühlung bei 307 °C und einen Schmelzpunkt von 350 °C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

BEISPIEL 14 (VERGLEICHEND)

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA//3,4'-ODA//PA 93//100//14 (Alles sind Molteile)–(93 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0069] Das Diamin (3,4'-ODA), das Dianhydrid (BPDA) und das Phthalsäureanhydrid wurden direkt in einen mit Stickstoff gespülten Harzkessel von 3 Liter abgewogen, dies in den unten in der Tabelle aufgelisteten Mengen. Der Harzkessel wurde dann ausgestattet mit einem Dreihalsverschluss, einem oben stehenden mechanischen Umrührsystem (elektrischer Antrieb von Cole-Palmer Master Servodyne mit einem 50:1 Getriebeüber-

setzungsverhältnis und mit einem Hastelloy Flügelblatt zum Mischen) und einer Stickstoffspülung. Die Vorrichtung wurde aufgebaut und die feinen, pulverförmigen Monomere wurden in dem Gefäß gemischt, dies über eine Zeitdauer von einer Stunde bei Raumtemperatur unter einer Inertgasspülung.

[0070] Um die Schmelzpolymerisation einzuleiten, wurde der Kessel über eine hydraulische Laboratoriumswinde in ein flüssiges Metallbad (Patriot Alloys, Alloy-281) abgesenkt, welches mittels eines 220 V Heizbandes auf 280 °C vorgewärmt worden war. Der folgende thermische Zeitplan (Badtemperatur) lief während der Polymerisation wie folgt ab:

ZEIT (MIN)	TEMPERATUR (°C)
0	280
0-26	280-400
26-44	400
44-64	400-425
64-75	425

[0071] Es wurde beobachtet, wie die Polymerisation über das Schmelzen der Monomere fortschritt, und das Wasser der Imidierung wurde auf vorteilhafte Art und Weise aus dem Reaktor über eine Inertgasspülung entfernt. Die Schmelzviskosität wuchs im Laufe der Polymerisation dramatisch an. Die Zeitdauer der gesamten Polymerisation betrug 75 Minuten. Bei dem Abschluss der Polymerisation wurde die Wärmequelle entfernt und das viskose Polymer wurde manuell aus dem Reaktorgefäß entladen und es wurde dem Polymer ermöglicht, sich bis auf Raumtemperatur abzukühlen. Das Polymer zeigte gemäß DSC Analyse (10 °C/Minute) $T_g = 244$ °C, $T_c = 262$ °C, $\Delta H_c = 23$ J/g, $T_m = 391$ °C, $\Delta H_m = 27$ J/g.

Monomere	Abkürzung	Menge (g)	Mole
3,4'-Oxydianilin	(3,4'-ODA)	320,38	1600
3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxyldianhydrid	(BPDA)	437,77	1,488
Phthalsäureanhydrid	(PA)	33,18	0,224

[0072] Der beobachtete Schmelzpunkt (391 °C) liegt für dieses Copolyimid zu hoch, um ein lebensfähiger, schmelzverarbeitbarer/schmelzpolymerisierbarer Kandidat zu sein – daher ist dieses ein vergleichendes Beispiel.

BEISPIEL 15 (VERGLEICHEND)

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/APB-134/PA 98/100/4 (Alles sind Molteile) (98 % des stöchiometrischen Dianhydrids)

[0073] BPDA (14,414 g) und DMAC (175 ml) wurden zusammen gemischt, um eine Aufschlämmung herzustellen (die Löslichkeit von BPDA ist sehr niedrig in DMAC). Unter Umrühren wurde PA (0,296 g) zu der Aufschlämmung hinzugefügt und dann wurde APB-134 (14,617 g) zu der umgerührten Aufschlämmung hinzugefügt. Die resultierende Mischung wurde über Nacht bei Umgebungstemperatur umgerührt, um eine BPDA/APB-134/PA Polyamidsäurelösung zu liefern, die die folgenden Eigenschaften aufwies; inhärente Viskosität = $\eta_{inh} = 0,86$ g/dL.

[0074] Die obige Polyamidsäurelösung wurde chemisch zu einem BPDA/APB-134 Homopolyimid imidiert, welches mit PA als Endgruppe abgeschlossen wurde, unter Verwendung des Verfahrens, welches im Folgenden beschrieben wird. Zu der obigen Polyamidsäurelösung wurde unter Umrühren TEA (0,72 ml) und AA (1,08 ml) hinzu gegeben und die resultierende Mischung wurde bei 30 °C während einer Zeitdauer von 18 Stunden umgerührt, wobei eine Gelierung der Probe nach etwa 1 Stunde bei 30 °C festgestellt wurde. Das resultierende Polyimid wurde in Methanol in einem Waring Mischer isoliert unter Verwendung eines Verhältnisses von annähernd 10 g Polymerlösung zu 500 ml Methanol. Eine zusätzliche Behandlung in einem Waring Mischer mit 500

ml Methanol wurde durchgeführt nach der Filtration und vor dem Trocknen bei 200 °C unter Stickstoff und Vakuum bis zu einem konstanten Gewicht.

[0075] Das resultierende Polyimid wurde hinsichtlich seiner Eigenschaften durch DSC untersucht, wobei die folgende Methodologie angewandt wurde. Das DSC Testverfahren wurde durchgeführt mit drei Wärmescans, ausgehend von der Umgebungstemperatur bis auf mindestens 410 °C mit einem darauf folgenden Abkühlungsscan zwischen einem jeden Wärmescan. Die Glasübergangstemperatur (T_g), die Kristallisationstemperatur (T_c) und die Schmelztemperatur (T_m) wurden für einen jeden Scan bestimmt. Als die Kristallisationstemperatur wurde der Scheitelwert des DSC Ausgabewerts für den Kristallisationsübergang genommen und als die Schmelztemperatur wurde der Scheitelwert des DSC Ausgabewerts für den Schmelzübergang genommen. Für dieses BPDA/RODA Homopolyimid betrug die gemessene T_m 403 °C für die zweite Wärme und 404 °C für die erste Wärme. Die gemessenen T_g betrugen 200 °C (2^{te} Wärme) und 218 °C (3^{te} Wärme) und die T_c (2^{te} Wärme) wurde mit 222 °C gemessen. Der beobachtete Schmelzpunkt wird als zu hoch für ein schmelzverarbeitbares Polyimid betrachtet.

BEISPIEL 16 (PROPHETISCH)

Herstellung von Polyimid auf der Basis von BPDA/PMDA/APB-134/PA 80,75/14,25/100/10 (Alles sind Molteile) – (85/15 BPDA/PMDA molares Verhältnis) – (95 % des stöchiometrischen Dianhydrids) über eine Schmelzpolymerisation

[0076] Monomeringredienzen (wie oben angezeigt) werden einzeln aus vier getrennten den Gewichtsverlust messenden Zuführungsvorrichtungen über eine Einlassöffnung in einen Doppelschraubenextruder nach Berstorff (ZE-25) (25 mm) eingeführt. Die pulverförmigen Monomeringredienzen werden gleichzeitig und kontinuierlich zugeführt als eine Mischung in relativen Mengen von 100 Molen 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134), 80,75 Molen (3,4,3',4'-Biphenyltetracarboxyldianhydrid (BPDA), 14,25 Molen Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) und 10 Molen Phthalsäureanhydrid (PA) durch eine Einlassöffnung in die erste Zylinderzone des Doppelschraubenextruders, welche mittels zirkulierendem Kühlwasser bei einer Temperatur von 15 °C gehalten wird. Die Schnecken werden kontinuierlich bei 100 RPM (UpM) gedreht. Die Reaktionsmischung wird durch die gekühlte erste Zone transportiert und die nächsten drei Zylinderzonen werden bei einer Temperatur von jeweils 105 °C, 150 °C und 200 °C gehalten. Die Reaktionsmischung setzt dann ihre Bewegung durch den Extruder fort, durch eine fünfte Zone mit einer Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand in der eine Temperatur von 250 °C aufrechterhalten wird, wobei Wasser aus der Reaktion kontinuierlich durch die vorgesehene Öffnung entfernt wird. Die Reaktionsmischung wird dann weiter durch die Zone Nummer sechs transportiert, welche bei einer Temperatur von 300 °C gehalten wird, und weiter durch die Zone sieben bei 340 °C, wo eine zweite Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand bereitsteht für eine Entfernung von zusätzlichem Wasser aus der Reaktion und/oder von anfänglichen Blasen, welche sich in der Mischung gebildet haben können. Die Reaktionsmischung wird dann weiter durch die Zone Nummer acht transportiert, welche bei einer Temperatur von 350 °C gehalten wird, und weiter durch die Zone neun bei 350 °C mit einer vierten Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand, wo die restliche Abschlussmenge des Reaktionswassers und/oder der Blasen, welche sich in der Mischung gebildet haben können, entfernt werden. Eine zehnte Zone wird bei einer Temperatur von 350 °C gehalten, sie führt dann zu einer Entladungsdüse, wo das Polyimidprodukt kontinuierlich extrudiert wird.

[0077] Das resultierende Polyimid wird hinsichtlich seiner Eigenschaften durch DSC untersucht und es zeigt einen Schmelzpunkt innerhalb des Bereiches von 350–385 °C während des ersten Wärmescans, eine exotherme Kristallisation bei der nachfolgenden Abkühlung innerhalb des Bereiches von 250–300 °C und einen Schmelzpunkt innerhalb des Bereiches von 350–385 °C während der nachfolgenden Wiedererwärmung, was auf eine wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze hinweist.

Patentansprüche

1. Schmelzverarbeitbares, thermoplastisches Copolyimid, welches ein Reaktionsprodukt von Komponenten umfasst, welche sich erstrecken auf

(I) eine aromatische Dianhydridkomponente, welche im Wesentlichen besteht aus 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid (BPDA) und Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) in Kombination;

(II) eine aromatische Diaminkomponente, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; aus 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; und aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; und

(III) eine Endgruppenabschlusskomponente;

wobei das Copolyimid eine Stöchiometrie in dem Bereich von 93 % bis 98 % aufweist und wobei es ein molares Verhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid/Pyromellitsäuredianhydrid (BPDA/PMDA) von mehr als oder von gleich 70/30 aufweist, aber von weniger als oder von gleich 95/5, und wobei es einen Schmelzpunkt in dem Bereich von 330 °C bis 385 °C besitzt und wobei es eine wiederherstellbare Kristallinität aufweist, so wie dieselbe durch eine Analyse per Differentialscanningkalorimetrie bestimmt wird.

2. Copolyimid gemäß Anspruch 1, bei welchem die aromatische Diaminkomponente aus 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) besteht und das molare Verhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid/Pyromellitsäuredianhydrid (BPDA/PMDA) in dem Bereich von 75/25 bis 90/10 liegt.

3. Copolyimid gemäß Anspruch 2, bei welchem das molare Verhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid/Pyromellitsäuredianhydrid (BPDA/PMDA) in dem Bereich von 80/20 bis 90/10 liegt.

4. Copolyimid gemäß Anspruch 1, bei welchem die aromatische Diaminkomponente aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134) besteht und bei welchem das molare Verhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid/Pyromellitsäuredianhydrid (BPDA/PMDA) in dem Bereich von 75/25 bis 90/10 liegt.

5. Copolyimid gemäß Anspruch 4, bei welchem das molare Verhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid/Pyromellitsäuredianhydrid (BPDA/PMDA) in dem Bereich von 80/20 bis 90/10 liegt.

6. Copolyimid gemäß Anspruch 1, bei welchem die aromatische Diaminkomponente aus 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination besteht und bei welchem das molare Verhältnis von 3,4'-ODA/4,4'-ODA in dem Bereich von 75/25 bis 95/5 liegt.

7. Copolyimid gemäß Anspruch 6, bei welchem das molare Verhältnis von (BPDA/PMDA) größer als oder gleich 75/25 ist und bei welchem das molare Verhältnis von 3,4'-ODA/4,4'-ODA größer als oder gleich 80/20 ist.

8. Copolyimid gemäß Anspruch 1, bei welchem die aromatische Diaminkomponente aus 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination besteht und bei welchem das molare Verhältnis von BPDA/PMDA in dem Bereich von 75/25 bis 90/10 liegt.

9. Copolyimid gemäß Anspruch 8, bei welchem das molare Verhältnis von 3,4'-ODA/PPD in dem Bereich von 90/10 bis 95/5 liegt.

10. Copolyimid gemäß Anspruch 1, bei welchem die aromatische Diaminkomponente aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination besteht und bei welchem das molare Verhältnis von APB-134/4,4'-ODA in dem Bereich von 85/15 bis 95/5 liegt.

11. Copolyimid gemäß Anspruch 10, bei welchem das molare Verhältnis von BPDA/PMDA in dem Bereich von 75/25 bis 90/10 liegt.

12. Copolyimid gemäß Anspruch 1, bei welchem die aromatische Diaminkomponente aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination besteht und bei welchem das molare Verhältnis von APB-134/PPD in dem Bereich von 90/10 bis 95/5 liegt.

13. Copolyimid gemäß Anspruch 12, bei welchem das molare Verhältnis von BPDA/PMDA in dem Bereich von 75/25 bis 90/10 liegt.

14. Copolyimid gemäß Anspruch 1, bei welchem das Reaktionsprodukt durch eine Lösungspolymerisation erhalten wird.

15. Copolyimid gemäß Anspruch 1, bei welchem das Reaktionsprodukt durch eine Schmelzpolymerisation erhalten wird.

16. Verfahren zum Herstellen einer schmelzverarbeitbaren Polyimidzusammensetzung durch eine Schmelzpolymerisation, welche die folgenden Schritte umfasst:

(a) ein Mischen, bis die Homogenität im Wesentlichen erreicht ist, von Komponenten, welche umfassen:

(i) 93 bis 98 Molteile einer aromatischen Dianhydridkomponente, welche im Wesentlichen besteht aus 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid (BPDA) und Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) in Kombinati-

on;

(II) 100 Molteile einer aromatischen Diaminkomponente, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134), 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; aus 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; und aus 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol (APB-134) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; und

(III) 4 bis 14 Molteile von mindestens einer Endgruppenabschlusskomponente;

wobei die Dianhydridkomponente entweder ein molares Verhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid/Pyromellitsäuredianhydrid (BPDA/PMDA) von größer als oder von gleich 70/30 aufweist, aber von weniger als oder von gleich 95/5;

die Komponenten (I), (II) und (III) im Wesentlichen in einer lösungsmittelfreien Form vorliegen und der Verfahrensschritt des Mischens eine im Wesentlichen lösungsmittelfreie Komponentenmischung erzeugt;

der Verfahrensschritt des Mischens bei einer Temperatur ausgeführt wird, welche unter dem Schmelzpunkt von irgendeiner der Komponenten (I), (II) und (III) liegt;

die Komponenten (I) und (II) in der Komponentenmischung in einem molaren Verhältnis von (I):(II) von 0,93 bis 0,98 vorliegen;

die Komponente (III) in der Komponentenmischung in einem molaren Verhältnis von (III):(II) von 0,04 bis 0,14 vorliegt;

(b) ein Erhitzen der im Wesentlichen lösungsmittelfreien, bei dem Schritt (a) hergestellten Komponentenmischung auf eine im voraus bestimmte Schmelzverarbeitungstemperatur, bei welcher die (I) aromatische Dianhydridkomponente und die (II) aromatische Diaminkomponente geschmolzen werden und bei der sie reagieren werden, um eine Schmelze eines Polyimids zu bilden; wobei die im voraus bestimmte Schmelzverarbeitungstemperatur kleiner ist als die Temperatur, bei welcher die Polyimidschmelze chemisch zerfällt;

(c) ein Mischen der Komponentenmischung und der Polyimidschmelze, welche während jenes Erhitzungsschrittes (b) aus der Komponentenmischung hergestellt worden ist;

(d) ein Entfernen von Reaktionswasser aus der Komponentenmischung und der Polyimidschmelze, welche während jenes Erhitzungsschrittes (b) aus der Komponentenmischung hergestellt worden ist;

(e) ein Formen der Polyimidschmelze zu einen Artikel mit einer vorherbestimmten Form; und

(f) ein Abkühlen des Artikels mit der vorherbestimmten Form auf die Umgebungstemperatur;

wobei das Polyimid einen Schmelzpunkt in dem Bereich von 330 °C bis 385 °C aufweist und wobei das Polyimid eine wiederherstellbare Kristallinität aufweist, so wie dieselbe durch eine Analyse per Differentialscanningkalorimetrie bestimmt wird.

17. Verfahren gemäß Anspruch 16, bei welchem die aromatische Diaminkomponente aus 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) besteht und bei welchem das molare Verhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid/Pyromellitsäuredianhydrid (BPDA/PMDA) in dem Bereich von 75/25 bis 90/10 liegt.

18. Verfahren gemäß Anspruch 16, bei welchem die aromatische Diaminkomponente aus 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und aus 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination besteht und bei welchem das molare Verhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid/Pyromellitsäuredianhydrid (BPDA/PMDA) größer als oder gleich 75/25 ist.

19. Verfahren gemäß Anspruch 16, bei welchem die aromatische Diaminkomponente aus 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und aus 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination besteht und bei welchem das molare Verhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäuredianhydrid/Pyromellitsäuredianhydrid (BPDA/PMDA) in dem Bereich von 75/25 bis 90/10 liegt.

20. Verfahren gemäß Anspruch 16, bei welchem die Endgruppenabschlusskomponente ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phthalsäureanhydrid, Naphthalinsäureanhydrid und Anilin.

21. Verfahren gemäß Anspruch 16, bei welchem der Artikel mit der vorherbestimmten Form ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Film, einer Faser, einem Extrudat, einem Pellet, einem formgepressten Artikel und aus einem durch Blasen geformten Artikel.

22. Verfahren gemäß Anspruch 16, bei welchem die Schritte (a) – (e) in einem Extruder ausgeführt werden.

23. Verfahren gemäß Anspruch 22, bei welchem der Extruder aufeinander folgende Zonen 1 bis x aufweist, wobei x eine Zahl von etwa 2 bis etwa 10 ist, und bei welchem die Komponentenmischung und die daraus hergestellte Polyimidschmelze durch die aufeinander folgenden Zonen hindurchgeleitet werden, wobei eine jede

der Zonen auf eine Temperatur erhitzt wird, welche kleiner als die vorherbestimmte Schmelzverarbeitungstemperatur ist, und wobei der Mischungsschritt (a) in der Zone 1 bei einer Temperatur ausgeführt wird, welche kleiner als die Schmelztemperatur von einer jeden der Komponenten (I), (II) und (III) ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

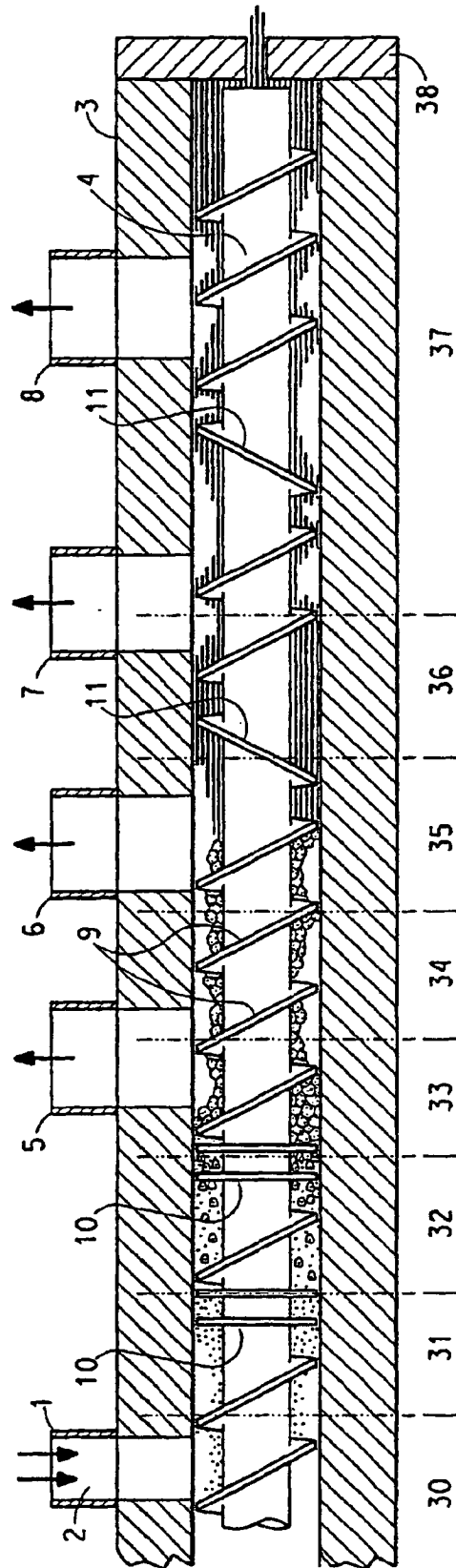


FIG. 1

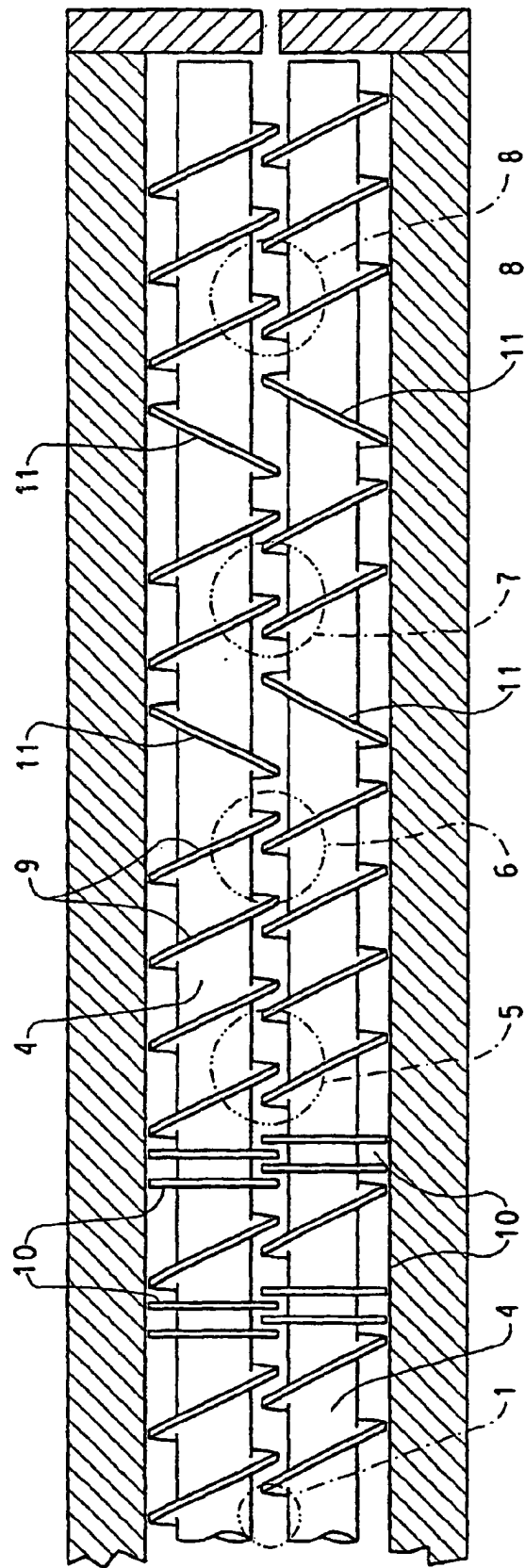


FIG. 2