

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.12.2006**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.12.2005**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2005/316278**
(33) Země priority: **US**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **22.10.2008**
(Věstník č. 43/2008)
(86) PCT číslo: **PCT/US2006/047418**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2007/078737**

(21) Číslo dokumentu:

2008-359

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C08L 79/08 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

GENERAL ELECTRIC COMPANY, Schenectady,
12345, NY, US

(72) Původce:

Donovan Michael Stephen, Evansville, 47712, IN, US
Gallucci Robert Russell, Mt. Vernon, 47620, IN, US
Odle Roy Ray, Mt. Vernon, 47620, IN, US
Sanner Mark A., Newburgh, 47630, IN, US
Sheth Kapil Chandrakant, Evansville, 47712, IN, US
Singh Rajendra Kashinath, Evansville, 47712, IN, US

(74) Zástupce:

Společná advokátní kancelář Všeťečka Zelený Švorčík
Kalenský a partneři, JUDr. Pavel Zelený, Hájkova 2,
Praha 2, 12000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Expandované a expandovatelné polymery s
vysokou teplotou přechodu ke zesklennění**

(57) Anotace:

Expandovatelná nebo expandovaná kompozice, která obsahuje buď a) nemísitelnou směs polymerů, která má více než jednu teplotu přechodu ke zesklennění, a jeden z polymerů má teplotu přechodu ke zesklennění vyšší než 180 °C; b) mísitelnou směs polymerů, která má jedinou teplotu přechodu ke zesklennění vyšší než 217 °C; nebo c) jediný dosud nepoužitý polymer, který má teplotu přechodu ke zesklennění vyšší než 247 °C.

Expandované a expandovatelné polymery s vysokou teplotou přechodu ke zesklennění

Dosavadní stav techniky

Tento popis se týká expandovaných a expandovatelných polymerních materiálů. Popis se zvláště týká expandovatelných a expandovaných materiálů obsahujících materiály s vysokou teplotou přechodu ke zesklennění.

Expandované termoplastické materiály, také známé jako termoplastické pěny, jsou termoplastické materiály, které obsahují prázdný prostor (také znám jako póry nebo buňky), který snižuje hustotu materiálu, pokud se provádí srovnávání se srovnatelným neexpandovaným termoplastickým materiálem. Termoplastická pěna může dále obsahovat plnivo, jako je částicové plnivo nebo vláknité plnivo. Expandovaný termoplastický materiál může být stlačitelný nebo tuhý, v závislosti na použití. Expandovatelné materiály jsou termoplastické materiály, které expandují do formy expandované kompozice, pokud se podrobí požadovaným podmínkám.

Expandované termoplastické materiály mají široké rozmezí použití včetně tlumení nárazů, zvukové izolace, tepelné izolace, strukturních aplikací a podobně. V některých případech, jako v zemské atmosféře a vesmíru, na ponorkách, u vysokorychlostních vlaků a při aplikacích, jako je termografické zobrazování, jsou zapotřebí pěny, které zpomalují hoření, mají odolnost proti teple a tepelnou stabilitu v širokém rozmezí teplot. V některých případech je také vyžadována mechanická pevnost. Expandované materiály mohou být popřípadě kombinovány s jinými materiály, jako filmy

nebo listy, v závislosti na vlastnostech požadovaných pro konečnou aplikaci.

Polyamidové pěny, jako jsou popsány v EP 0 373 402, US patentech č. 4 543 368, 4 683 247, 4 980 389, 5 064 867, 5 135 959, 5 234 966 a 6 057 379, se zabývají některými z těchto potřeb, ale jak pěny jsou používány při stále více přísných podmínkách, pokračuje potřeba najít pěny obsahující polymery s vysokými teplotami přechodu ke zesklnění.

Podstata vynálezu

Tento vynález je zaměřen na expandovatelnou nebo expandovanou kompozici, jako je pěna, která obsahuje buď a) nemísitelnou směs polymerů obsahující jeden nebo více polyetherimidů, která má více než jednu teplotu přechodu ke zesklnění, přičemž polyetherimid má teplotu přechodu ke zesklnění vyšší než 217 °C; b) mísitelnou směs polymerů obsahující jeden nebo více polyetherimidů, která má jedinou teplotu přechodu ke zesklnění vyšší než 180 °C; nebo c) jediný polyetherimid, který má teplotu přechodu ke zesklnění vyšší než 247 °C.

Expandovatelné kompozice mohou dále obsahovat nadouvací činidlo.

Podrobný popis tohoto vynálezu

Pokud se zde používá termín „číselný poměr atomů vodíku k atomům uhlíku“, jde o poměr počtu atomů vodíku k počtu atomů uhlíku v polymeru nebo opakující se jednotce (dále skupině) (monomeru), která vytváří polymer.

Definice benzylového protonu je dobře známa v oboru a v termínech z přítomného vynálezu je zahrnut alespoň jeden alifatický atom uhlíku chemicky vázaný přímo k alespoň jednomu aromatickému kruhu, jako je fenylový nebo benzenový kruh, přičemž uvedený alifatický atom uhlíku přídavně má alespoň jeden proton přímo na něm vázaný.

V předmětném kontextu v podstatě nebo v zásadě volné benzylové protony znamenají, že polymer, jako je například polyimidsulfonový produkt, má méně než asi 5 % molárních strukturních skupin, v některých ztělesněních méně než asi 3 % molární strukturních skupin a v jiných ztělesněních méně než asi 1 % molární strukturních skupin odvozených od protonů obsahujících benzyl. Volné benzylové protony, které jsou také známy jako benzylové vodíky, znamenají, že polyetherimidový předmět obsahuje 0 % molárních strukturních skupin odvozených od monomerů a koncových uzavíracích skupin, které obsahují benzylové protony neboli benzylové vodíky. Množství benzylových protonů se může stanovit běžnou chemickou analýzou založenou na chemické struktuře.

Expandovaná termoplastická kompozice popsaná zde má vynikající tepelnou stabilitu a odolnost vůči ohni, co způsobuje, že je vhodná v rozsahu aplikací, kde tepelná stabilita je obzvláště hodnotná.

Tento vynález je zaměřen na expandovatelnou nebo expandovanou kompozici, jako je pěna, která obsahuje buď a) nemísitelnou směs polymerů obsahující jeden nebo více polyetherimidů, která má více než jednu teplotu přechodu ke zeskelnění, přičemž polyetherimid má teplotu přechodu ke

zeskelnění vyšší než 217 °C; b) mísitelnou směs polymerů obsahující jeden nebo více polyetherimidů, která má jedinou teplotu přechodu ke zeskelnění vyšší než 180 °C; nebo c) jediný polyetherimid, který má teplotu přechodu ke zeskelnění vyšší než 247 °C.

V některých ztělesněních expandovaná kompozice má objemovou měrnou hmotnost od 20 do 200 kilogramů na metr kubický (kg/m^3) plus nebo minus 10 %. V tomto rozmezí objemová měrná hmotnost může být rovna nebo menší než 90 kg/m^3 nebo konkrétněji rovna nebo menší než 75 kg/m^3 nebo rovna nebo menší než 50 kg/m^3 nebo rovna nebo menší než 40, 35, 30, 25 nebo 20 kg/m^3 . Také v tomto rozmezí objemová měrná hmotnost je v podstatě rovnoměrná v celém materiálu.

Expandované termoplastické kompozice mohou mít otevřené buněčné struktury nebo uzavřené buněčné struktury. Kromě toho expandovaná termoplastická kompozice může být flexibilní nebo tuhá.

Pěny podle tohoto vynálezu mohou také přenášet radarové vlny. V tomto ohledu pěny podle tohoto vynálezu mohou být transparentní, to znamená, že dovolují v podstatě všem radarovým vlnám procházejícím polymerem, aby byly propouštěny polymerem; průsvitné, to znamená propouštění činí mezi 40 a 95 % radarových vln procházejících polymerem; nebo opakní, to znamená, že propouštění je menší než 40 % radarových vln procházejících polymerem.

Pěny podle tohoto vynálezu mohou mít dielektrickou konstantu mezi asi 0,75 a asi 2,00 nebo mezi 1,00 a 1,50 nebo mezi 1,05 a 1,11.

Další příklady výztuhových plniv zahrnují vložková plniva, která poskytují vyztužení, jako jsou skleněné vločky, karbid křemíku ve formě vloček, diborid hliníku, vločky z hliníku a z oceli. Mezi příklady výztuhových plniv se také zahrnují vláknenná plniva, jako jsou krátká anorganická vlákna, přírodní vláknenná plniva, jednotlivá krystalická vlákna, skleněná vlákna a plniva ve formě organické vláknenné výztuže. Mezi krátká anorganická vlákna se zahrnují vlákna pocházející ze

Další příklady výztuhových plniv zahrnují vložková plniva, která poskytují vyztužení, jako jsou skleněné vločky, karbid křemíku ve formě vloček, diborid hliníku, vločky z hliníku a z oceli. Mezi příklady výztuhových plniv se také zahrnují vláknenná plniva, jako jsou krátká anorganická vlákna, přírodní vláknenná plniva, jednotlivá krystalická vlákna, skleněná vlákna a plniva ve formě organické vláknenné výztuže. Mezi krátká anorganická vlákna se zahrnují vlákna pocházející ze

směsí, které obsahují alespoň jeden aluminosilikát, oxidy hliníku, oxidy hořčíku a hemihydrát síranu vápenatého. Mezi přírodní vláknenná plniva se zahrnuje dřevěná moučka získaná z rozmělněného dřeva a vláknenné produkty, jako je celulóza, bavlna, sisal, juta, škrob, korková moučka, lignin, umleté skořápky ořechů, kukuřice a obal rýžových zrn. Jednotlivá krystalická vlákna neboli „viskery“ zahrnují karbid křemíku, aluminu (oxid hlinitý), karbid křemíku, železo, nikl a měď jako jednotlivá krystalická vlákna. Mohou se také používat skleněná plniva, včetně textilních skleněných vláken, jako jsou skla E, A, C, ECR, R, S, D a NE a křemen a podobně. Kromě toho organická vláknenná plniva pro výztuž se mohou také používat, včetně organických polymerů schopných vytvářet vlákna. Ilustrativními příklady takových organických vláknenných plniv zahrnují například poly(etherketon), polyimid, polybenzoxazol, poly(fenylensulfid), polyestery, polyethylen, aromatické polyamidy, aromatické polyimidy nebo polyetherimidy, polytetrafluorethylen, akrylové pryskyřice a poly(vinyl-alkohol). Taková výztuhová plniva se mohou dostat ve formě monofilamentu nebo multifilamentových vláken a mohou se používat buď samotná nebo v kombinaci s jinými typy vláken, kvůli například konstrukci proplétáním nebo jádro / obal, „vedle sebe“ („side by side“), typu „pomeranč“ („orange“) nebo matrice a fibril, nebo jinými metodami známými odborníkovi v oboru výroby vláken. Typické proplétané struktury obsahují skleněná vlákna - uhlíková vlákna, uhlíková vlákna - vlákna z aromatického polyimidu (aramidu) a vlákna z aromatického polyimidu - skleněného vlákna. Vláknenná plniva mohou být dodávána například ve formě provazců, výztuže z tkaných vláken, jako jsou tkaniny 0 - 90 stupňů, výztuže z netkaných vláken, jako jsou rohože z kontinuálních provazců, nasekané

kontinuální provazce, hedvábný papír, papíry a plst a trojrozměrné tkané výztuže, výplně a pásy.

Případně elektricky vodivé přísady mohou zahrnovat elektricky vodivé saze, uhlík ve formě trubiček o rozměru v nanometrech (dále též nanotrubiček) (carbon nanotubes), uhlíkových vláken nebo kombinace dvou nebo více ze svrchu uvedených látek. Elektricky vodivé saze jsou komerčně dostupné a jsou prodávány pod různými ochrannými známkami, jako jsou S. C. F. (Super Conductive Furnace), E. C. F. (Electric Conductive Furnace), Ketjen Black EC (dostupné od firmy Akzo Co., Ltd.) nebo acetylenové saze, na které však výčet není omezen. V některých ztělesněních elektrický vodivé saze mají průměrnou velikost částic odpovídající 200 nanometrům (nm) nebo menší než je tato velikost, nebo konkrétněji odpovídající 100 nm nebo menší než je tato velikost nebo ještě konkrétněji odpovídající 50 nm nebo menší než je tato velikost. Elektricky vodivé saze mohou mít také plochu povrchu větší než 200 metrů čtverečních na gram (m^2/g) nebo konkrétněji větší než 400 m^2/g nebo ještě konkrétněji větší než 1 000 m^2/g . Elektricky vodivé saze mohou mít objem pórů rovný nebo větší než 40 krychlových centimetrů na jedno sto gramů ($\text{cm}^3/100 \text{ g}$) nebo konkrétněji rovný nebo větší než 100 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ nebo ještě konkrétněji rovný nebo větší než 150 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$, podle stanovení absorpcí dibutyltereftalátu.

Uhlík ve formě trubičky o rozměru v nanometrech, který se může používat, zahrnuje uhlík ve formě trubiček s jedinou stěnou o rozměru v nanometrech (SWNTs, single wall carbon nanotubes), uhlík ve formě trubiček s větším počtem stěn o rozměru v nanometrech (MWNTs, multiwall carbon nanotubes), uhlíková vlákna získaná růstem z parní fáze (VGCF, vapor grown

carbon fibers) a kombinace obsahující dva nebo více ze svrchu uvedených případů. Uhlík ve formě trubiček o rozměru v nanometrech může být také pokládán za výztuhové plnivo.

Uhlík ve formě trubiček s jedinou stěnou o rozměru v nanometrech (SWNTs) se může produkovat odpařováním grafitu laserem, syntézou v uhlíkovém oblouku nebo vysokotlakým procesem konverze oxidu uhelnatého (HIPCO). Tyto SWNTs obecně mají jedinou stěnu obsahující grafenové lístky s vnějším průměrem od 0,7 do 2,4 nanometrů (nm). SWNTs mohou obsahovat směs metalických SWNTs a polovodičových SWNTs. Metalické SWNTs jsou takové, které vykazují elektrické vlastnosti podobné kovům, zatímco polovodičové SWNTs jsou takové, které jsou elektricky polovodičové. V některých ztělesněních je žádoucí mít kompozici, která obsahuje tak velkou frakci metalického SWNTs, jak je možné. SWNTs může také mít aspekt poměrů roven nebo větší než 5 nebo konkrétněji roven nebo větší než 100 nebo ještě konkrétněji roven nebo větší než 1 000. I když SWNTs jsou obecně uzavřených struktur majících hemisferické uzávěry na každém konci příslušných trubiček, dá se představit, že se mohou také používat SWNTs mající jediný otevřený konec nebo oba otevřené konce. SWNTs zahrnují obecně centrální část, která je dutá, ale může být naplněna amorfním uhlíkem.

V jednom ztělesnění SWNTs obsahuje metalické trubičky o rozměru v nanometrech v množství rovném nebo větším než 1 % hmotnostní, nebo konkrétněji rovném nebo větším než 20 % hmotnostních nebo ještě konkrétněji rovném nebo větším než 30 % hmotnostních nebo ještě více konkrétně rovném nebo větším než 50 % hmotnostních nebo ještě konkrétněji rovném nebo větším než 99,9 % hmotnostních z celkové hmotnosti SWNTs.

V jednom ztělesnění SWNTs obsahují polovodičové nanotrubičky v množství rovném nebo větším než 1 % hmotnostní nebo konkrétněji rovném nebo větším než 20 % hmotnostních nebo konkrétněji rovném nebo větším než 30 % hmotnostních nebo ještě konkrétněji rovném nebo větším než 50 % hmotnostních nebo ještě konkrétněji rovném nebo větším než 99,9 % hmotnostních z celkové hmotnosti SWNTs.

MWNTs se mohou připravovat způsoby, jako je laserová ablace a syntéza v uhlíkovém oblouku. MWNTs mají alespoň dvě grafenové vrstvy vázané okolo vnitřního dutého jádra. Hemisférické uzávěry obecně uzavírají oba konce MWNTs, ale je také možné, že se používají MWNTs, které mají pouze jeden hemisférický uzávěr nebo MWNTs, které jsou zbaveny obou uzávěrů. MWNTs obecně mají průměr od 2 do 50 nm. V tomto rozmezí mohou mít střední průměr rovný nebo menší než 40 nebo konkrétněji rovný nebo menší než 30 nebo ještě konkrétněji rovný nebo menším než 20 nm. MWNTs mohou mít aspekt středního poměru rovný nebo větší než 5 nebo konkrétněji rovný nebo větší než 100 nebo ještě konkrétněji rovný nebo větší než 1 000.

Uhlíková vlákna získávaná růstem z parní fáze (VGCF) jsou obecně připravována chemickým procesem ukládání z parní fáze. VGCF mající strukturu „letokruhů“ nebo „rybí kosti“ mohou být narostlé z uhlovodíků v parní fázi, v přítomnosti částic katalyzátorů kovu při mírných teplotách, to jest od 800 do 1 500 °C. Ve struktuře „letokruhů“ větší počet v podstatě listů z grafitu je uspořádán koaxiálně okolo jádra. Ve struktuře „rybí kosti“ jsou vlákna charakterizována vrstvami z grafitu, které vystupují z osy otvoru jádra.

Mohou být použity VGCF mající průměr od 3,5 do 2000 nanometrů (nm) a aspekt poměru rovný nebo větší než 5. VGCF mohou mít průměr od 3,5 do 500 nm nebo konkrétněji od 3,5 do 100 nm nebo rovněž konkrétně od 3,5 do 50 nm. VGCF mohou mít aspekt středního poměru rovný nebo větší než 100 nebo konkrétněji rovný nebo větší než 1 000.

Různé typy vodivých uhlíkových vláken mohou také být používány v kompozici. Uhlíková vlákna jsou obecně klasifikována podle jejich průměru, morfologie a stupně grafitizace (morfologie a stupeň grafitizace jsou ve vzájemném vztahu). Tyto charakteristické vlastnosti jsou v současnosti stanovovány způsobem používaným při syntéze uhlíkových vláken. Například uhlíková vlákna mají průměr pod 5 mikrometrů a grafenová žebra paralelně k ose vlákna (v radiálním, rovinném nebo periferním uspořádání) jsou produkována průmyslově ve formě vlákna pyrolýzou z organických prekurzorů včetně fenolických látek, polyakrylonitrilu (PAN) nebo bitumenu (pitch).

Uhlíková vlákna obecně mají průměr rovný nebo větší než 1 000 nanometrů (1 mikrometr) až 30 mikrometrů. V tomto rozmezí se mohou používat vlákna mající velikost rovnou nebo větší než 2 nebo konkrétněji rovnou nebo větší než 3 nebo ještě konkrétněji rovnou nebo větší než 4 mikrometry. Mohou se používat také v tomto rozmezí vlákna mající průměr rovný nebo menší než 25 nebo konkrétněji rovný nebo menší než 15 nebo ještě konkrétněji rovný nebo menší než 11 mikrometrů.

Expandovaná termoplastická kompozice se dostává expanzí (nebo napětím) expandovatelné termoplastické kompozice.

Expandované termoplastické kompozice se mohou připravovat řadou způsobů. V prvním ztělesnění kompozice obsahující prekurzor polymeru nebo kombinaci prekurzorů polymerů se podrobuje působení mikrovlnné energie, působení tepla nebo kombinaci působení mikrovlnné energie a působení tepla k napěnění kompozice. Prekurzory polymerů jsou oligomery, pokud se podrobují působení mikrovlnné energie, působení tepla a/nebo další polymeraci. Další polymerace produkuje vedlejší produkt(y), který může být těkavý při teplotě a tlaku, za kterého nastává další polymerace. Tento vedlejší produkt působí jako nadouvací (neboli napěňovací) činidlo. Napěněná kompozice se může potom podrobit dalšímu působení tepla pro další polymeraci, například při 200 až 500 °C po dobu 0,5 až 4 hodin.

Příkladně prekurzory polymerů se mohou produkovat reakcí dianhydridu s alkoholem za vytvoření esteru. Dianhydrid a alkohol mohou reagovat ve vhodném rozpouštědle. V jednom ztělesnění je alkohol používán jako rozpouštědlo. Příklady alkoholů zahrnují alifatické alkoholy, které mají od 1 do 7 atomů uhlíku, a aromatické alkoholy. Obvykle malý přebytek alkoholu nad množství vyžadované pro rozpuštění dianhydridu poskytuje nejlepší výsledky. Reakce se provádí při zvýšených teplotách, například teplotách nad teplotou varu rozpouštědla. Ester se potom nechává reagovat s polyaminem, jako diaminem, za vzniku prekurzoru polymeru. V tomto okamžiku se může zamíchat do rozpouštědla případně plnivo. Rozpouštědlo se může odstranit zahuštěním nebo vysušením prekurzoru. Obvykle se může používat sprejové sušení, vakuové sušení nebo zahřívání na teplotu od 50 °C do 90 °C. V jednom ztělesnění případným plnivem je suchá směs s vysušeným prekurzorem.

V jednom ztělesnění se používá pro napěňování roztok nebo suspenze obsahující prekurzor polymeru, popřípadě plnivo a alespoň jednu polární protickou přísadu zvyšující napěnění. Protická přísada zvyšující napěnění má vzorec ROH, ve kterém R je vodík nebo C₁ až C₁₂ linerární nebo větvený alkylový nebo cykloalkylová radikál, který může být nesubstituován nebo substituován halogenem, arylem, alkoxy a hydroxy. Polární protická přísada zvyšující napěnění nepotřebuje být mísitelná s prekurzorem polymeru nebo působit jako rozpouštědlo pro jakékoli komponenty (dále též složky) kompozice za podmínek teploty okolí, tj. teploty místnosti. Použití polárních protických přísad zvyšujících napěnění je popsáno v US patentu č. 5 234 966.

Kompozice obsahující prekurzor polymeru může být předehřáta na teplotu pod teplotou napěňování po dobu dostatečnou pro získání v podstatě stejnoměrné teploty v kompozici před zvýšením teploty pro napěňování. V jednom ztělesnění kompozice obsahující prekurzor polymeru se podrobuje před napěněním snížení objemu.

V příkladném ztělesnění kompozice obsahující prekurzor polymeru se předehřívá 1 až 30 minut na 120 °C až 180 °C v obvyklé peci. Předehřívací teplota se volí tak, aby byla dostatečně vysoká pro dosažení tekutosti prekurzoru a dostatečně nízká tak, aby částice prekurzoru se neroztavily; obě z nich jsou důležité pro homogenní strukturu buněk.

Pokud expandovaná kompozice obsahuje nemísitelnou směs dvou fází polymeru, může být kokontinuální nebo jedna fáze polymeru může být dispergována v jiné fázi polymeru. Ve ztělesněních, kde expandovaná kompozice je produkována za

použití prekurzorů polymeru, prekurzory polymeru mohou být pro jednu nebo obě fáze polymeru. Ve ztělesněních, kde prekurzor polymeru je pouze jednou fází polymeru, prekurzor polymeru může být smísen s druhým polymerem před expanzí.

Když expandovaná kompozice obsahuje mísitelnou směs dvou polymerů, jeden nebo oba polymery se mohou připravovat za použití prekurzorů polymeru, jak je popsáno výše.

Alternativní přístup k přípravě expandované polymerní kompozice zahrnuje kombinování polymerní kompozice s nadouvacím činidlem. Vhodná nadouvací činidla jsou popsána například v US patentu 4 543 368, který je zahrnut odkazem ve svém celku. Mezi nadouvací činidla se mohou zahrnout chemická nadouvací činidla a/nebo fyzikální nadouvací činidla. Chemická nadouvací činidla jsou chemické sloučeniny, které se rozkládají s vysokým ziskem plynu za specifických podmínek, například v úzkém teplotním rozmezí. Rozkladné produkty vytvořené během rozkladného procesu jsou výhodně fyziologicky bezpečné a nemají signifikantně nepříznivý účinek na tepelnou stabilitu nebo na mechanické vlastnosti listu z napěněného polyurethanu. Kromě toho je výhodné, že rozkladné produkty nevykvétají nebo nemají odbarvovací účinek na pěnový produkt.

V jiném aspektu nadouvací činidlo je rozpustné v pryskyřici za teploty místnosti, stejně jako při výrobní teplotě v kroku začlenění a potom výstupu roztoku během kroku expandování prováděném při teplotě přechodu ke zesklnění nebo blízko teploty přechodu ke zesklnění v imbibované pryskyřici. Při jedné takové metodě nadouvací činidlo je vpraveno do pryskyřice expandováním pryskyřice až na nasycenou atmosféru nadouvacího činidla při teplotě pod teplotou přechodu ke

zeskelnění pryskyřice (při které nadouvací činidlo bude ještě rozpuštěno v pryskyřici) a při zvýšeném tlaku. Při jiné takové metodě se pryskyřice suspenduje ve směsi nadouvacího činidla a inertní nosičové kapaliny při zvýšené teplotě, ale opět při teplotě, při které nadouvací činidlo je dostatečně rozpustné v pryskyřici.

Jednou důležitou podmínkou, když se vybírá nadouvací činidlo je, že musí vytvářet tlak páry dostatečný pro expanzi stěn polymeru, jakmile polymer změkne v důsledku zahřívání. Výběr propelentu v tomto ohledu bude tak závislý na teplotě měknutí polymeru vybraného pro vytvoření obalů stěn mikročástic, stejně jako tlaku par nadouvacího činidla při této teplotě měknutí. Obvykle rozpouštědlo, které má teplotou varu při atmosférickém tlaku ne více než 10 stupňů nad teplotou měknutí (nebo teplotou přechodu ke zesklňování, T_g) polymeru poskytuje dostatečný tlak páry k expandování uvedených obalů stěn polymeru po zahřátí polymeru na teplotu varu nadouvacího činidla. Výhodněji teplota varu u kapalného propelentu při atmosférickém tlaku bude rovna nebo menší než teplotu přechodu ke zesklňování (T_g) polymeru a rovněž výhodněji teplota varu propelentu bude alespoň o 10 stupňů menší než teplotu přechodu ke zesklňování (T_g) polymeru.

Zvláště výhodná kapalná nadouvací činidla jsou uhlovodíky s malým řetězcem, protože jsou inertní vůči většině polymerů, mísitelná s většinou rozpouštědel a mají teplotou varu blízkou teplotám místnosti. Při kapalných nadouvacích činidlech, která mají teplotou varu pod teplotou místnosti, se způsob může výhodně provádět při nižších teplotách a/nebo pod atmosférou za zvýšeného tlaku.

Příklady kapalných propelentů, které mohou být používány se spojení s polymery a rozpouštědly uvedenými výše, zahrnují, aniž by byly na ně omezeny, uhlovodíky (n-butan, isobutan, n-pentan, isopentan, trimethyl-2-penten, hexan, heptan, n-oktan, isooktan, nonan, dekan, benzen, toluen atd.), ethery a ketony (ethylether, isopropylether, aceton, methylethylketon atd.), alkoholy (methanol, ethanol, isopropanol atd.), halogenované uhlovodíky (methylenchlorid, chloroform, chlorid uhličitý, dichlorethan, trichlorethan, tetrachlorethan, tetrachlorethylen, trichlorfluormethan, dichlordifluordimethan atd.), amoniak nebo kapaliny založené na amoniaku, silan nebo kapaliny založené na siloxanu (hexamethyldisilan, hexamethyldisiloxan), a voda a jiné vodné směsi. Neznamená to, že tyto příklady jsou vyčerpávající a pro odborníka v oboru bude známo mnoho kapalin, které budou projevovat mísitelnost s danou směsí polymer - rozpouštědlo, zatímco také projevují nekompatibilitu s čistým polymerem a současně mají tlak páry dostatečný pro expandování obalu stěn polymeru při teplotě měknutí polymeru nebo nad touto teplotou.

Fyzikální nadouvací činidla se mohou také používat, samotné nebo ve vzájemných směsích nebo s jedním nebo několika chemickými nadouvacími činidly. Fyzikální nadouvací činidla mají teplotou varu pod teplota přechodu ke zeskenění směsi pryskyřice / nadouvací činidlo nebo směsi, kterou tvoří směs pryskyřice a nadouvacího činidla (oba z nich jsou zde popisovány jako „imbibované pryskyřice“). Nadouvací činidlo má být relativně rozpustné v pryskyřici nebo směsi pryskyřic dobře pod teplotou přechodu ke zeskenění (T_g) imbibované pryskyřice (například při teplotě místnosti asi 20 °C) a ještě relativně nerozpustné při teplotu přechodu ke zeskenění (T_g) imbibované pryskyřice. Příklady fyzikálních nadouvacích

činidel zahrnují estery, zvláště nižší alkylestery, jako je ethylacetát, methylacetát a isopropylacetát, a jejich halogenované protějšky, stejně jako ketony, zvláště nižší alkylketony, jako je aceton a methylethylketon, stejně jako cyklohexanon, a jejich halogenované protějšky. „Relativně rozpustným“ se rozumí, že fyzikální nadouvací činidlo je dostatečně rozpustné v pryskyřici, aby poskytlo imbibovanou pryskyřici, která má v sobě rozpuštěno dostatečně účinné množství fyzikálního nadouvací činidla. „Relativně nerozpustným“ se rozumí, že dostatečné účinné množství fyzikálního nadouvací činidla odchází z roztoku do expandované pryskyřice. Tak nadouvací činidlo může být rozpuštěno v pryskyřici nebo směsi pryskyřic za vytvoření imbibované pryskyřice stabilní pro skladování (expandovatelná pryskyřice). Nadouvací činidlo odchází z roztoku k nadouvání pryskyřice, pokud se imbibovaná pryskyřice zahřívá na svou teplotu přechodu ke zesklnění (T_g) během následujícího kroku expandování. Množství nadouvací činidla rozpuštěného v pryskyřici má být dostatečné a účinné pro dosažení expanze (nadouvání) kompozice během následujícího kroku expandování. Expandovatelné pryskyřičné kompozice mohou být poskytnuty ve formě pelet nebo částic, pokud se obvykle expandují a současně tvarují na rozmanité použitelné předměty.

Odkazuje se na teplota přechodu ke zesklnění pryskyřice nebo směsi, kterou tvoří směs pryskyřic a fyzikálního nadouvacího činidla (tj. „imbibované pryskyřice“); to je proto, že přidáním nadouvacího činidla se může změnit (stlačit) teplotu přechodu ke zesklnění pryskyřice (T_g).

Jako chemická nadouvací činidla, fyzikální nadouvací činidla jsou používána v dostatečném množství, aby se dostala

výsledná pěna o požadované objemové měrné hmotnosti. Obvykle fyzikální nadouvací činidla se používají v množství od asi 5 do asi 50 % hmotnostních kompozice.

Fyzikální nadouvací činidla jsou nadouvací činidla, která vytvářejí páru změnou fáze po zahřívání. Je veliký počet chemikálií, které existují jako tuhé látky při teplotě místnosti, nicméně se odpařují po dosažení teplot obvykle používaných ke změknutí většiny polymerů. Některá tuhá nadouvací činidla tohoto typu vedou k bezprostředně kapalnému stavu po zahřátí, zatímco jiná sublimují přímo na plyn po zahřívání. Příklady vhodných fyzikálních nadouvacích činidel zahrnují, aniž by byla na ně omezena, neopentylalkohol, hexamethylethan, terc-butyl-karbazát, terc-butyldimethylsilyl-chlorid, terc-butyl-N-allylkarbamát a tetramethyl-1,3-cyklobutandion atd. Tento přehled není pokládán za vyčerpávající, a člověk zběhlý v oblasti chemie najde mnoho substancí, které splňují kritéria popsaná výše. Při výběru vhodného fyzikálního nadouvací činidla se musí brát v úvahu toxicita, kompatibilita polymeru, kompatibilita rozpouštědla, teplota tavení, teplotou varu, tlak par nebo jiné problémy, v závislosti na zvláštním systému polymer - rozpouštědlo.

Chemická nadouvací činidla, obvykle tuhá za okolního tlaku a teploty, se podrobují rozkladu nebo jiným chemickým reakcím, které vytvářejí páry (v plynné fázi) jako alespoň jeden z vedlejších produktů reakce. Tyto reakce jsou nejčastěji spouštěny teplem, ale mohou být alternativně spouštěny přítomností koreaktantu. Například chemické nadouvací činidlo může být aktivováno přítomností vody, přičemž voda je zaváděna do formulace, ale pouze se stává dostupnou pro reakci po zavedení tepla. (To by byl případ určité hydratované soli

Příklady chemických nadouvacích činidel zahrnují, aniž by byly na ně omezeny, hydrogenuhličitán sodný, hydrogenuhličitán draselný, borohydrid sodný (rozkládá se po přidání donoru protonů, jako je voda), polykarboxylové kyseliny, uhličitán amonný, karbamát amonný, octan amonný, diethyldithiokarbamát amonný, dinitrosopentamethylen-tetraamin, p-toluensulfonylhydrazid, 4,4'-oxybis(benzensulfonylhydrazid), azodikarbonamid, p-toluensulfonylsemikarbamid, 5-fenyltetrazol, diazoaminobenzen atd. Jednou z výhod chemických nadouvacích činidel je, že plynný oxid uhličitý nebo plynný dusík, které se obvykle vyvinou, je inertní, nehořlavý a netoxický. Jinou výhodou je, že anorganická nadouvací činidla mohou být sama velmi inertní a netoxická, což způsobuje, že jsou snadno a bezpečně zpracována během přípravy a konečného použití produktů.

Tuhá nadouvací činidla, jak fyzikální, tak chemická (organická nebo anorganická) se vyvarují skrytého nebezpečí spojeného s těkavými hořlavými kapalinami. Jiná výhoda, která má být dosažena s tuhými propelenty spočívá v tom, že teplota, při které nastává expanze mikročástic, se může měnit nezávisle na polymeru použitém pro přípravu obalu stěn mikročástic. U obvyklých mikročástic teplota, při které nastává expanze, je

určena teplotou měknutí polymeru. To znamená, že expanze nastává, když obal stěn polymeru změkne, co dovoluje tlak par těkavé kapaliny pro roztažení stěny směrem ven.

Při použití tuhých propelentů popsaných výše a podle tohoto vynálezu však kombinace polymer - propelent se může volit tak, že teplota expanze je řízena rozkladnou teplotou tuhého propelentu spíše než teplotou měknutí polymeru. To nastane, pokud teplota měknutí polymeru je pod rozkladnou teplotou propelentu. Jak se mikročástice zahřívají, polymer může měknout, ale pokud se nevyvine plyn, nedojde k expanzi. Pouze po dalším zahřívání, na rozkladnou teplotu propelentu, se vytvoří tlak par dostatečný pro expandování obalu stěn polymeru. Tak za použití nadouvacího činidla v tuhé fázi, které se uplatňuje ve skutečnosti, nedochází ke vzniku tlaku par před začátkem rozkladu; teplota, při které nastává expanze mikrokuliček, se může řídit výběrem propelentu spíše než teplotou měknutí polymeru. Tento znak může poskytnout přídatnou flexibilitu při navrhování zvyšování teplotního cyklu během procesů tvarování používaných k přípravě konečných produktů.

Chemická nadouvací činidla poskytují další výhody oproti fyzikálním nadouvací činidlům (kapalným nebo tuhým) v tom, že jsou schopné vytvářet vyšší tlak expanze než jejich protějšky, fyzikální nadouvací činidla. Tomu je tak proto, že fyzikální nadouvací činidla budou vždy ve stavu vratné rovnováhy mezi kapalnou a parní fází. Naproti tomu chemická nadouvací činidla se rozkládají za vzniku inertních plynů při v podstatě nevratném procesu. Protože rozklad je ve skutečnosti nevratný a produkované plyny se obtížně kondenzují, chemická nadouvací činidla jsou schopna vytvářet mnohem vyšší tlaky než jsou

tlaky vytvářené i nejtěkavějšími fyzikálními nadouvacími činidly.

Rozpustnost propelentu ve směsi polymer - rozpouštědlo, množství vzniklého plynu, vytvořený tlak par a teplota, při které nastává vývoj par jsou každý parametrem, který bude ovlivňovat výběr příslušného tuhého propelentu pro použití podle tohoto vynálezu.

Chemické nadouvací činidla se volí se zvažováním teploty přechodu ke zesklnění nebo teploty měknutí polymeru nebo směsi polymerů. Obvykle se chemické nadouvací činidlo rozkládá při teplotě, která je nad teplotou měknutí nebo teplotou přechodu ke zesklnění polymeru nebo směsi polymerů. Příklady chemických nadouvací činidel zahrnují azosloučeniny, například azoisobutyronitril, azodikarboxamid (tj. azo-bis-formamid) a azodikarboxylát barnatý; substituované hydraziny, například difenylsulfon-3,3'-disulfohydrazid, 4,4'-hydroxy-bis-(benzensulfohydrazid), trihydrazinotriazin nebo aryl-bis-(sulfohydrazid); semikarbazidy, například p-tolylensulfonyl-semikarbazid nebo 4,4'-hydroxy-bis-(benzensulfonyl-semikarbazid); triazoly, například 5-morfolyl-1,2,3,4-thiatriazol; a N-nitrososloučeniny, například N,N'-dinitroso-pentamethylentetramin nebo N,N-dimethyl-N,N'-dinitrosoftalmid; benzoxaziny, například anhydrid isatonové kyseliny; nebo směsi, jako jsou například směsi uhličitanu sodného a citrónové kyseliny, 5-fenyltetrazol, šťavelan vápenatý, trihydrazino-sym-triazin, 5-fenyl-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on a 3,6-dihydro-5,6-difenyl-1,3,4-oxadiazin-2-on. Množství výše uvedených nadouvací činidel se bude měnit v závislosti na činidlu a požadované objemové měrné hmotnosti a je snadno stanovitelné odborníkem v oboru. Obecně tato nadouvací činidla se používají

v množství asi od 0,1 asi do 10 % hmotnostních, vztaženo na celkovou kompozici.

V jednom ztělesnění chemické nadouvací činidlo obsahuje dihydrooxadiazinon. Dihydrooxadiazinony jsou popsány v dále uvedených US patentech č.: 4 097 425, 4 097 671, 4 158 094, 4 160 088 a 4 163 037. Některými příklady dihydrooxadiazinonů jsou například: 5,6-dimethyl-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on, 5,6,6-trimethyl-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on, 5-ethyl-6-methoxy-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on, 5-fenyl-3,6-dihydro-1,3,4-oxidiazine-2-on, 5,6-difenyl-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on, 5-(p-bromfenyl)-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on, 5-fenyl-6-methyl-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on, 5,6-bis(p-methoxyfenyl)-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on, 5-naftyl-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on, 5-(o,o,p-tribromfenyl)-6-propyl-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on, 5-(p-hydroxyfenyl)-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on, 5-fenyl-6,6-cyklopentylen-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on a kombinace jedné nebo několika z výše uvedených sloučenin.

Při přípravě expandovatelné kompozice se mohou používat různé způsoby pro kombinování směsi polymerů nebo polymeru a chemického nadouvací činidla. Polymer nebo směs polymerů se může uvést do styku kontaktováním s nadouvacím činidlem, zatímco nadouvací činidlo je v roztaveném stavu, ale pod teplotou rozkladu. Například polymer nebo směs polymerů a chemického nadouvací činidla se může uvést do styku a zahřívat na takovou teplotu, že nadouvací činidlo je v roztaveném stavu a tak je vpraveno do pryskyřice nebo směsi. Potom se zpracovaná pryskyřice nebo směs může ochladit a může se skladovat až do doby jejího použití.

Jiný způsob kombinování polymeru nebo směsi polymerů a roztaveného nadouvacího činidla spočívá v přehřátí polymeru nebo směsi polymerů na teplotu pod teplotou rozkladu nadouvacího činidla a přidání nadouvacího činidla v roztavené formě, míchání a ochazování, a poté je expandovatelná kompozice připravena pro použití.

Při způsobu podle tohoto vynálezu je například nadouvací činidlo napouštěno za tlaku do kuliček výsledné termoplastické pryskyřice ve vodné suspenzi. Suspendační činidlo je výhodné přidávat k vodné suspenzi, aby se zabránilo vázání nebo splývání kuliček termoplastické pryskyřice během napouštění nadouvací činidlem. Příklady suspendačních činidel jsou organické sloučeniny, jako je polyvinylalkohol, soli polyakrylové kyseliny, polyvinylpyrrolidon, karboxymethylcelulóza, stearát vápenatý a ethylen-bis-stearamid, a za šetrných podmínek jemné prášky anorganických sloučenin rozpustných ve vodě, jako je pyrofosforečnan vápenatý, fosforečnan vápenatý, uhličitán vápenatý, uhličitán hořečnatý, fosforečnan hořečnatý, pyrofosforečnan hořečnatý a oxid hořečnatý. Pokud se používá anorganická sloučenina jako suspendační činidlo při způsobu podle tohoto vynálezu, má být s výhodou používána dohromady s povrchově aktivní látkou, jako je dodecylbenzensulfonát sodný.

Při způsobu podle tohoto vynálezu se používají snadno těkavá nadouvací činidla. Příklady nadouvací činidel zahrnují alifatické uhlovodíky, jako je propan, n-butan, isobutan, n-pentan, isopentan a n-hexan; cykloalifatické uhlovodíky, jako je cyklopentan a cyklohexan; a halogenované uhlovodíky, jako je methylchlorid, ethylchlorid, dichlordifluormethan, chlor-difluormethan a trichlorfluormethan. Tato nadouvací činidla se

používají v množství obecně v rozmezí od 1 do 40, s výhodou až do 30 dílů hmotnostních, vztaženo na 100 dílů hmotnostních kuliček termoplastické interpolymerní pryskyřice a nadouvacího činidla. Mohou být používány dohromady s malým množstvím, například 1 až 5 % hmotnostními, organického rozpouštědla, jako je toluen nebo xylén.

Napouštění nadouvacím činidlem je prováděno například suspendováním polymerovatelných složek ve vodě obsahující suspenzační činidlo v autoklávu, zahříváním suspenze a zaváděním nadouvacího činidla, například za tlaku, před nebo poté co se vytvoří kuličky interpolymerního. Tento způsob poskytuje expandovatelné kuličky termoplastické pryskyřice.

Různé jiné modifikace zahrnují postřík polymeru nebo směsi polymerů roztokem nadouvacího činidla a poté mžikové odpaření rozpouštědla, pomocí kterého se povléklo nadouvací činidlo na polymer nebo směs polymerů. Jinou alternativou je vést provazce pryskyřice roztokem roztaveného nadouvacího činidla a poté nasekat provazce za vzniku peletované expandovatelné kompozice. Alternativně se dá popřípadě používat prášková forma nadouvacího činidla, pokud je v podstatě rovnoměrně distribuováno v pryskyřici.

Z ekonomických důvodů je někdy výhodné vpravit chemické nadouvací činidlo do polymeru nebo směsi polymerů v relativně vysokých koncentracích pro přípravu koncentráту. Taková chemická nadouvací činidla, například 5-fenyl-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on, působí jako plastifikátory. Při využití výhody plynoucí z této vlastnosti, teplota přechodu ke zesílení polymeru nebo směsi polymerů může být snížena, aby se dovolilo polymeru určenému pro zpracování nebo směsi

polymerů určené pro zpracování takové zpracování při nižších teplotách. Proto se mohou připravovat koncentráty, které obsahují od asi 15 do 50 % hmotnostních nadouvacího činidla v polymeru nebo směsi polymerů bez rozkladu nadouvacího činidla. Takové koncentráty mohou být míseny s polymerem nebo směsí polymerů obvyklými technickými postupy za vzniku homogenní expandovatelné kompozice.

Poté co je zpracována expandovatelná kompozice, je připravena expandovaná kompozice při teplotách vhodných k rozkladu nadouvacího činidla a ještě při teplotách, které odpovídají nebo jsou nad teplota přechodu ke zesklnění polymeru nebo směsi polymerů.

Jak je uvedeno výše, expandovatelná kompozice, v některých ztělesněních, jsou skladovány a expandovány později. Alternativně kompozice může být expandována, když opouští extrudér. V jakémkoli případě expandovaná kompozice může být expandována za zisku požadovaného tvaru. Alternativně se expandovaná kompozice může upravovat do formy požadovaného tvaru. Dvě nebo více sekcí expandovaného materiálu mohou přilnout do formy jediného kusu, popřípadě za použití lepidla, jak je uvedeno například v US patentu č. 5 798 160. Expandovaná kompozice může být laminována s listem nebo filmem za vytvoření kompozitního materiálu.

V jiném ztělesnění přítomného vynálezu se může do termoplastického materiálu vpravit porogen tak, že když se porogen vypálí z termoplastického materiálu, v termoplastickém materiálu je obecně sféricky tvarován volný prostor, který má střední velikost distribuce mezi 1 a 150 nm nebo při jiném ztělesnění mezi asi 1 a 50 nm. I když toto není vázáno na

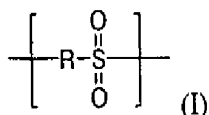
Jsou zde popsány elektrické konektory obsahující směs polymerů, ve kterých některý nebo všechny povrchy směsi polymerů jsou povlečeny povlakem, přičemž povlečený materiál je odlišného složení než směs polymerů a kde směs polymerů obsahuje a) první pryskyřici vybranou ze skupiny polysulfonů (PSu), poly(ethersulfon)ů (PES) a poly(fenyleneethersulfon)ů (PPSU), které mají vysokou teplotu přechodu ke zesklnění (T_g vyšší než 180 °C), b) silikonový kopolymer, například silikonový polyimid nebo silikonový polykarbonát a popřípadě c) polyarylát na bázi resorcinolu, kde směs má překvapivě nízkou hodnotu uvolňování tepla.

1. Polysulfonová, poly(ethersulfon)ová a poly(fenyleneethersulfon)ová složka směsi

Polysulfony, poly(ethersulfon)y a poly(fenyleneethersulfon)y, které jsou použitelné v předmětech zde popsaných, jsou termoplastické pryskyřice popsané například v US patentech č. 3 634 355, 4 008 203, 4 108 837 a 4 175 175.

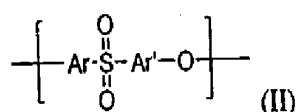
Polysulfony, poly(ethersulfon)y a poly(fenyleneethersulfon)y jsou lineární termoplastické polymery, které mají řadu atraktivních znaků, jako je vysoká tepelná odolnost (temperature resistance), dobré elektrické vlastnosti a dobrá stabilita vůči hydrolýze.

Polysulfony obsahují opakující se skupiny (jednotky), které mají strukturu vzorce I

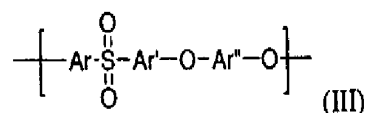


ve kterém R je aromatická silikonový a obsahující jednoduché vazby uhlík - uhlík, vazby uhlík - kyslík - uhlík nebo jednoduché vazby uhlík - uhlík a uhlík - kyslík - uhlík a jednoduché vazby tvoří část polymerní základní kostry.

Poly(ethersulfon)y obsahují opakující se silikonové skupiny, které mají jak etherovou vazbu, tak sulfonovou vazbu v základní kostře polymeru, jak je znázorněno ve vzorci II



ve kterém Ar a Ar' jsou aromatické skupiny, které mohou být stejné nebo rozdílné. Pokud Ar a Ar' jsou oba fenylene, polymer je znám jako poly(fenyleneethersulfon). Pokud Ar a Ar' jsou oba aryleny, polymer je znám jako poly(aryleneethersulfon). Počet sulfonových vazeb a počet etherových vazeb může být stejný nebo rozdílný. Příkladná struktura, ukazující když počet sulfonových vazeb se odlišuje od počtu etherových vazeb je znázorněna ve vzorci III



ve kterém Ar, Ar' a Ar'' jsou aromatické skupiny, které mohou být stejné nebo rozdílné. Ar, Ar' a Ar'' mohou být buď stejné nebo rozdílné, například Ar a Ar' mohou být oba fenylene a Ar'' může být bis(1,4-fenylene)isopropyllová skupina.

Různé druhy polysulfonů a poly(ethersulfon)ů jsou komerčně dostupné, včetně polykondenzačního produktu dihydrodifenylsulfonu s dichlordifenylsulfonem a polykondenzačního produktu bisfenolu A nebo bifenolu s dichlordifenylsulfonem. Příklady komerčně dostupných

pryskyřic zahrnují RADEL R, RADEL A a UDEL, které jsou dostupné od Solvay, Inc., a ULTRASON E, který je dostupný od BASF Co.

Způsoby pro přípravu polysulfonů a poly(ethersulfonů) jsou široce známy a v oboru bylo dobře popsáno několik vhodných metod. Dvě metody, karbonátová metoda a metoda na bázi hydroxidu alkalického kovu, jsou známy odbornému pracovníkovi. Při metodě na bázi hydroxidu alkalického kovu se uvádí do styku podvojná sůl dvojmocného fenolu s alkalickým kovem a dihalogenbenzenoidová sloučenina v přítomnosti dipolárního aprotického rozpouštědla za v podstatě bezvodých podmínek. Karbonátová metoda, při které se zahřívá dvojmocný fenol a dihalogenbenzenoidová sloučenina, například s uhličitanem nebo hydrogenuhličitanem sodným a druhým uhličitanem nebo hydrogenuhličitanem alkalického kovu, je také popsána v oboru, například v US patentu 4 176 222. Alternativně se může připravovat polysulfon a poly(ethersulfon) jakýmkoli obměnami metod známých v oboru.

Molekulová hmotnost polysulfonu nebo poly(ethersulfonu), jak ukazují snížené hodnoty viskozity ve vhodném rozpouštědle, jako je methylenchlorid, chloroform, N-methylpyrrolidon nebo podobně, může být větší než nebo rovna asi 0,3 dl/g, nebo konkrétněji větší než nebo rovna asi 0,4 dl/g a obvykle nepřekračuje asi 1,5 dl/g.

V některých případech hmotnostní průměrná molekulová hmotnost polysulfonu nebo poly(ethersulfonu) může být asi od 10 000 do asi 100 000, jak se stanoví gelovou permeační chromatografií za použití ASTM, metoda D 5296. Polysulfony a poly(ethersulfony) mohou mít v některých případech teplotu

přechodu ke zesklennění od asi 180 °C do asi 250 °C. Pokud polysulfony, poly(ethersulfon)y a poly(fenyleneethersulfon)y jsou smíseny s pryskyřicemi zde popsány; polysulfon, poly(ethersulfon) a poly(fenyleneether)sulfon bude mít teplotu přechodu ke zesklennění (T_g) větší než nebo rovnou asi 180 °C. Polysulfonové pryskyřice jsou dále popsány v ASTM, metoda D 6394, Standard Specification for Sulfone Plastics.

V některých případech polysulfony, poly(ethersulfon)y a poly(fenyleneethersulfon)y a jejich směsi budou mít poměr atomů vodíku k atomům uhlíku (H/C) menší než nebo roven asi 0,85. Aniž by se vázalo na teorii, polymery s vyšším obsahem uhlíku vzhledem k obsahu vodíku, to znamená s nízkým poměrem atomů vodíku k atomům uhlíku, často nabízejí zlepšenou výkonnost proti hoření (FR). Tyto polymery mají nižší palivovou hodnotu a mohou poskytovat méně energie, pokud hoří. Mohou být také odolné proti hoření kvůli sklonu k vytváření izolující uhlenné vrstvy mezi polymerovým palivem a zdrojem způsobujícím vznícení. Nezávisle na jakémkoli specifickém mechanismu nebo způsobu účinku bylo pozorováno, že takové polymery s nízkým poměrem H/C mají vynikající odolnost proti hoření. V některých případech poměr H/C může být menší než nebo rovný 0,75 nebo menší než 0,65. V jiných případech poměr H/C větší než nebo rovný asi 0,4 je výhodný pro dosažení polymerních struktur s dostatečnými flexibilními vazbami pro dosažení zpracovatelnosti v tavenině. Poměr H/C daného polymeru nebo kopolymeru se může určit ze své chemické struktury spočítáním atomů uhlíku a atomů vodíku nezávisle na jiných atomech přítomných v chemických opakujících se skupinách.

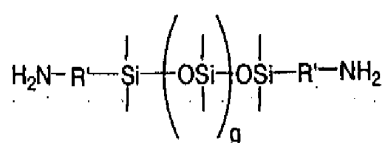
Ve směsích polymeru tvořené polysulfony, poly(ethersulfon)y a poly(fenyleneethersulfon)y a jejich směsi mohou být přítomny v množství od asi 1 do asi 99 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost směsi polymerů. V tomto rozmezí množství polysulfonů, poly(ethersulfon)ů a poly(fenyleneethersulfon)ů a jejich směsi může být rovno nebo větší než asi 20 % hmotnostních, konkrétněji může být rovno nebo větší než asi 50 % hmotnostních, nebo rovněž ještě konkrétněji rovno nebo větší než asi 70 % hmotnostních. Odborný pracovník uzná, že polysulfony, poly(ethersulfon)y a poly(fenyleneethersulfon)y a jejich směsi mohou být přítomny, vyjádřeno v procentech hmotnostních z celkové směsi polymerů, v jakémkoli reálném množství mezi asi 1 a asi 99 % hmotnostními a zvláště od 1 do 70 % hmotnostních.

2. Silikonová složka směsi

Silikonový kopolymer obsahuje jakýkoli siloxanový kopolymer, který je účinný pro zlepšení výkonnosti při uvolňování tepla z kompozice. V některých případech se mohou používat siloxanové kopolymery z polyetherimidů, polyetherimidsulfonů, polysulfonů, poly(fenyleneethersulfon)ů, poly(ethersulfon)ů nebo poly(fenyleneether)ů. V některých případech siloxanové polyetherimidové kopolymery nebo siloxan polykarbonátové kopolymery mohou být účinné při snižování uvolňování tepla a zlepšení výkonnosti v rychlosti tečení. Směsi různých typů siloxanových kopolymerů jsou také zvažovány. V jednom ztělesnění siloxanový kopolymer obsahuje asi od 5 do 70 % hmotnostních a v jiných případech od 20 do 50 % hmotnostních obsahu siloxanu, s ohledem na celkovou hmotnostních kopolymeru.

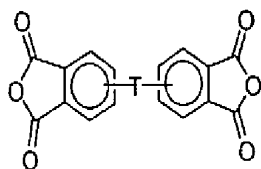
Délka bloku siloxanového segmentu kopolymeru může být jakékoli účinné délky. V některých případech může délka bloku činit asi od 2 asi do 50 siloxanových opakujících se skupin. V jiných případech délka siloxanového bloku může být asi od 5 asi do 50 opakujících se skupin. V mnoha případech může být používáno dimethylsiloxanů.

Siloxan polyetherimidové pryskyřice jsou specifickým ztělesnění siloxanového kopolymeru, který může být používán ve směsi polymerů. Příklady takových siloxan polyetherimidových kopolymerů jsou uvedeny v US patentech č. 4 404 350, 4 808 686 a 4 690 997. V jednom případě siloxan polyetherimidové kopolymery se mohou připravovat způsobem podobným způsobu, který je používán pro polyetherimidy s tím rozdílem, že všechna organická diaminová reakční činidla se nahrazují organosiloxanem zakončeným aminem, například vzorce IV, ve kterém g je celé číslo s hodnotou od 1 do asi 50 nebo konkrétněji od asi 5 do asi 30 a R' je arylová, alkylová nebo arylalkylová skupina obsahující od 2 do asi 20 atomů uhlíku.



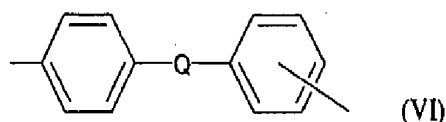
(vzorec IV)

Siloxan polyetherimidový kopolymer se může připravovat jakýmkoli způsoby, které jsou dobře známy odborníkovi v oboru, mezi které se zahrnuje reakce aromatického bis(etheranhydridu) vzorce V



(V)

ve kterém T je -O-, -S-, -SO₂- nebo -O-Z-O- skupina, kde divalentní vazby -O- nebo -O-Z-O- skupina jsou ve 3,3', 3,4', 4,3' nebo 4,4' polohách, a kde Z zahrnuje, aniž by byl na ně omezen, substituované nebo nesubstituované divalentní organické radikály, jako jsou (a) aromatické uhlovodíkové radikály, které mají od asi 6 do asi 20 atomů uhlíku a jejich halogenované deriváty, (b) alkylenové radikály mající přímé nebo větvené řetězce, které obsahují od asi 2 do asi 20 atomů uhlíku, (c) cykloalkylenové radikály, které mají od asi 3 do asi 20 atomů uhlíku nebo (d) divalentní radikály obecného vzorce VI



ve kterém Q zahrnuje, aniž by byl na ně omezen, divalentní zbytek vybraný ze souboru sestávajícího z -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂ -, -SO-, -C_yH_{2y}- (y je celé číslo od 1 do 8) a jejich fluorovaných derivátů, včetně perfluoralkylenových skupin, s organickým diaminem vzorce VII



ve kterém R¹ ve vzorci VII zahrnuje, aniž by byl na ně omezen, substituované nebo nesubstituované divalentní organické radikály, jako jsou (a) aromatické uhlovodíkové radikály, které mají od asi 6 do asi 24 atomů uhlíku a jejich halogenované deriváty, (b) alkylenové radikály mající přímé nebo větvené řetězce, které obsahují od asi 2 do asi 20 atomů uhlíku, (c) cykloalkylenové radikály, které mají od asi 3 do

asi 20 atomů uhlíku nebo (d) divalentní radikály obecného vzorce VI.

Příklady konkrétních aromatických bis-anhydridů a organických diaminů jsou popsány například v US patentech č. 3 972 902 a 4 455 410. Ilustrativní příklady aromatického bis-anhydridu vzorce XIV zahrnují:

3,3-bis[4-(3,4-dikarboxyfenoxy)fenyl]propandianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dikarboxyfenoxy)difenyletherdianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dikarboxyfenoxy)difenylsulfiddianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dikarboxyfenoxy)benzofenondianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dikarboxyfenoxy)difenylsulfondianhydrid;
 2,2-bis[4-(2,3-dikarboxyfenoxy)fenyl]propandianhydrid;
 4,4'-bis(2,3-dikarboxyfenoxy)difenyletherdianhydrid;
 4,4'-bis(2,3-dikarboxyfenoxy)difenylsulfiddianhydrid;
 4,4'-bis(2,3-dikarboxyfenoxy)benzofenondianhydrid;
 4,4'-bis(2,3-dikarboxyfenoxy)difenylsulfondianhydrid;
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)difenyl-2,2-propandianhydrid;
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)difenyletherdianhydrid;
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)difenylsulfiddianhydrid;
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)benzofenondianhydrid; and
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)difenylsulfondianhydrid,
 stejně jako jejich směsi.

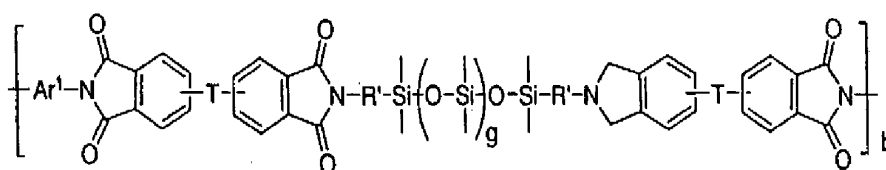
Příklady vhodných diaminů, kromě siloxandiaminů popsaných výše, zahrnují ethylendiamin, propylendiamin, trimethylen-

diamin, diethylentriamin, triethylentetramin, hexamethylen-
diamin, heptamethylendiamin, oktamethylendiamin, nona-
methylendiamin, dekamethylendiamin, 1,12-dodekandiamin, 1,18-
oktadekandiamin, 3-methylheptamethylendiamin, 4,4-dimethyl-
heptamethylendiamin, 4-methylnonamethylendiamin, 5-methyl-
nonamethylendiamin, 2,5-dimethylhexamethylendiamin, 2,5-
dimethylheptamethylendiamin, 2,2-dimethylpropylendiamin, N-
methyl-bis(3-aminopropyl)amin, 3-methoxyhexamethylendiamin,
1,2-bis(3-aminopropoxy)ethan, bis(3-aminopropyl)sulfid, 1,4-
cyclohexandiamin, bis-(4-aminocyclohexyl)methan, m-fenylen-
diamin, p-fenylendiamin, 2,4-diaminotoluen, 2,6-diaminotoluen,
m-xylylendiamin, p-xylylendiamin, 2-methyl-4,6-diethyl-1,3-
fenylendiamin, 5-methyl-4,6-diethyl-1,3-fenylendiamin,
benzidin, 3,3'-dimethylbenzidin, 3,3'-dimethoxybenzidin, 1,5-
diaminonaftalen, bis(4-aminofenyl)methan, bis(2-chlor-4-amino-
3,5-diethylfenyl)methan, bis(4-aminofenyl)propan, 2,4-bis-
(amino-terc-butyl)toluen, bis(p-amino-terc-butylfenyl)ether,
bis(p-methyl-o-aminofenyl)benzen, bis(p-methyl-o-aminopentyl)-
benzen, 1,3-diamino-4-isopropylbenzen, bis(4-aminofenyl)-
sulfid, bis(4-aminofenyl)sulfon, bis(4-aminofenyl)ether a
kombinace obsahující dvě nebo více svrchu uvedených sloučenin.
Specifickým příkladem siloxandiaminu je 1,3-bis(3-amino-
propyl)tetramethyldisiloxan. V jednom ztělesnění diamino-
sloučenin, používaných se spojení se siloxandiaminem, jsou
aromatické diaminy, zvláště m- a p-fenylendiamin, sulfonyl-
dianilin a jejich směsi.

Některé siloxan polyetherimidové kopolymery mohou vznikat
reakcí organického diaminu, nebo směsi diaminů, vzorce VII s
organosiloxanem zakončeným aminem vzorce IV, jak je uvedeno
výše. Diaminové složky mohou být fyzicky smíšeny před reakcí
s bis-anhydridem (bis-anhydridy) a tak vytvořit kopolymer

v podstatě s nahodilým uspořádáním. Alternativně blokové nebo alternující kopolymery mohou být vytvořeny selektivní reakcí VII a IV s dianhydridy, například těmi, které mají vzorec V, za vzniku polyimidových bloků, které se následně nechají reagovat dohromady. V jiném případě siloxan používaný pro přípravu polyetherimidového kopolymeru může mít anhydridové spíše než aminové funkční koncové skupiny.

V jednom případě siloxan polyetherimidový kopolymer může mít vzorec VIII, ve kterém T, R' a g jsou jak je popsáno výše, b má hodnotu od asi 5 do asi 100 a Ar' je arylová nebo alkylarylová skupina obsahující od 6 do asi 36 uhlíků.



(vzorec VIII)

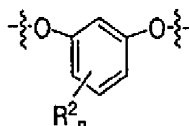
V některých siloxan polyetherimidových kopolymerech diaminová složka siloxan polyetherimidových kopolymerů může obsahovat od asi 20 do 50 % molárních organosiloxanu zakončeného aminem vzorce IV a od asi 50 do 80 % molárních organického diaminu vzorce VII. V některých siloxanových kopolymerech siloxanová komponenta pochází z asi 25 až asi 40 % molárních organosiloxanu zakončeného aminem nebo anhydridem.

Komponenta siloxanového kopolymeru ze směsi polymerů může být přítomna v množství od asi 0,1 do asi 40 % hmotnostních nebo alternativně od asi 0,1 do asi 20 % hmotnostních s ohledem na celkovou hmotnostních směsi polymerů. V tomto

rozmezí siloxanový kopolymer může být také přítomen v množství od 0,1 do asi 10 %, dále od 0,5 do asi 5,0 %.

3. Polyarylátová komponenta na bázi resorcinolu směsi

Polyakrylátem na bázi resorcinolu je polymer, který obsahuje arylát polyesterové strukturní skupiny, které jsou reakčním produktem difenolu a aromatické dikarboxylové kyseliny. Alespoň část arylát polyesterových strukturních skupin obsahuje 1,3-dihydroxybenzenovou skupinu, jak je ilustrováno na vzorci I, obecně označovaném v tomto popisu jako resorcinol nebo resorcinolová skupina. Resorcinolu nebo resorcinolové skupině, jak se zde používá, má být rozuměno tak, že zahrnuje jak nesubstituované 1,3-dihydroxybenzeny, tak substituované 1,3-dihydroxybenzeny, pokud není výslovně uvedeno jinak.



(Vzorec IX)

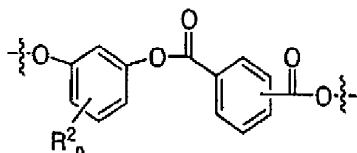
Ve vzorci IX R^2 je nezávisle při každém výskytu C_{1-12} alkyl, C_6-C_{24} aryl, C_7-C_{24} alkylaryl, alkoxy nebo halogen a n je 0 až 4.

V jednom ztělesnění polyarylátová pryskyřice na bázi resorcinolu obsahuje více než nebo je rovna asi 50 % molárním skupin pocházejících z reakčního produktu resorcinolu s aryldikarboxylovou kyselinou nebo derivátem aryldikarboxylové kyseliny vhodným pro vytvoření ary-lesterových vazeb, jako jsou

například halogenidy karboxylových kyselin, estery karboxylových kyselin a soli karboxylových kyselin.

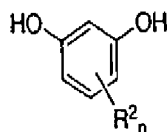
Vhodné dikarboxylové kyseliny zahrnují monocyklické a polycyklické aromatické dikarboxylové kyseliny. Příklady monocyklických dikarboxylových kyselin zahrnují isoftalovou kyselinu, tereftalovou kyselinu nebo směsi isoftalové kyseliny a tereftalové kyseliny. Polycyklické dikarboxylové kyseliny zahrnují difenyldikarboxylovou kyselinu, difenylether dikarboxylové kyseliny a naftalendikarboxylovou kyselinu, například naftalen-2,6-dikarboxylovou kyselinu.

Proto v jednom ztělesnění polymerní směsi zahrnují tepelně stabilní polymery obsahující členy s resorcinol arylát polyesterovými skupinami, jak je ilustrováno na vzorci X, kde R^2 a n mají dříve definovaný význam:



(Vzorec X)

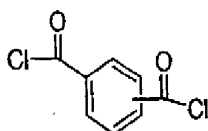
Polymery obsahující resorcinol akrylát polyesterové skupiny se mohou připravovat polymeračním způsobem na rozhraní. Pro přípravu polymerů obsahujících resorcinol arylát polyesterové skupiny v podstatě prosté anhydridových vazeb, tento způsob může být použit, přičemž v prvním kroku se kombinuje resorcinolová skupina a katalyzátor ve směsi vody a organického rozpouštědla, které je v podstatě nemísitelné s vodou. Vhodné resorcinolové sloučeniny jsou vzorce XI



(Vzorec XI)

ve kterém R^2 je nezávisle při každém výskytu C_{1-12} alkyl, C_6-C_{24} aryl, C_7-C_{24} alkylaryl, alkoxy skupina nebo halogen a n je 0 až 4. Alkylové skupiny, pokud jsou přítomny, jsou obvykle alkylové skupiny s přímým řetězcem, větvené nebo cyklické a jsou nejčastěji umístěné v poloze orto k oběma atomům kyslíku, ačkoli se dá předpokládat i jiné umístění na kruhu. Vhodné C_{1-12} alkylové skupiny zahrnují, aniž by byly na ně omezeny, methyl, ethyl, *n*-propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, *terc*-butyl, hexyl, cyklohexyl, nonyl, decyl a arylem substituovaný alkyl, včetně benzylu. Zvláštním ztělesněním alkylové skupiny je methyl. Vhodné halogenové skupiny jsou brom, chlor a fluor. Hodnota n v různých ztělesněních může být od 0 do 3, v některých ztělesněních od 0 do 2 a v ještě jiných ztělesněních 0 nebo 1. V jednom ztělesnění resorcinolovou skupinou je 2-methylresorcinol. V jiném ztělesnění resorcinolovou skupinou je nesubstituovaná resorcinolová skupina, kde n je nula. Způsob dále zahrnuje kombinování jednoho katalyzátoru s reakční směsí. V různých ztělesněních uvedený katalyzátor může být přítomen v celkové úrovni od 0,01 do 10 % molárních a v některých ztělesněních v celkové úrovni od 0,2 do 6 % molárních, vztaženo na celkové molární množství kyselých chloridových skupin. Vhodné katalyzátory zahrnují terciární aminy, kvartérní amoniové soli, kvartérní fosfoniové soli, hexaalkylguanidiniové soli a jejich směsi.

Vhodné dihalogenidy dikarboxylových kyselin mohou zahrnovat dichloridy aromatických dikarboxylových kyselin odvozené od monocyklických částí, jejichž ilustrativní příklady zahrnují isoftaloyldichlorid, tereftaloyldichlorid nebo směsi isoftaloyldichloridu a tereftaloyldichloridu. Vhodné dihalogenidy dikarboxylových kyselin mohou také zahrnovat dichloridy aromatických dikarboxylových kyselin odvozené od polycyklických částí, jejichž ilustrativní příklady zahrnují dichlorid difenyldikarboxylové kyseliny, dichlorid difenyletheru dikarboxylové kyseliny a dichlorid naftalendikarboxylové kyseliny, obzvláště dichlorid naftalen-2,6-dikarboxylové kyseliny nebo směsi dichloridů monocyklických a polycyklických aromatických dikarboxylových kyselin. V jednom ztělesnění dichloridy dikarboxylových kyselin zahrnují směsi isoftaloyldichloridu a/nebo tereftaloyldichloridu, které typicky ilustruje vzorec XII



(Vzorec XII)

Může být přítomen libovolný isoftaloyldichlorid a tereftaloyldichlorid nebo obě tyto sloučeniny. V určitém ztělesnění dichloridy dikarboxylových kyselin zahrnují směsi isoftaloyldichloridu a tereftaloyldichloridu v molárním poměru isoftaloylu k tereftaloylu asi od 0,25 do 4,0 : 1, v jiném ztělesnění molární poměr je asi od 0,4 do 2,5 : 1 a při ještě jiném ztělesnění molární poměr je asi od 0,67 do 1,5 : 1.

Halogenidy dikarboxylových kyselin skýtají pouze jeden způsob přípravy polymerů zde zmíněných. Jinou cestou pro

dosažení vazeb resorcinol arylát jsou také zvažovaná použití například dikarboxylové kyseliny, esteru dikarboxylové kyseliny, zvláště aktivovaného esteru nebo soli nebo parciální soli dikarboxylátu.

Alespoň jedna látka zastavující růst řetězce (také zde někdy označována jako uzavírací činidlo) může být také přítomna. Účelem přidávání alespoň jedné látky zastavující růst řetězce je omezit molekulovou hmotnost polymeru obsahujícího členy řetězce resorcinol arylát polyester, a tak dostat polymer s řízenou molekulovou hmotností a výhodnou zpracovatelností. Obvykle se přidává alespoň jedna látka zastavující růst řetězce, když není požadováno, aby polymer obsahující resorcinol arylát měl reaktivní koncové skupiny pro další aplikaci. V nepřítomnosti látky zastavující růst řetězce polymer obsahující resorcinol arylát může být buď použit v roztoku nebo získáván z roztoku pro následující použití, jako pro tvorbu kopolymeru, u kterého může být vyžadována přítomnost reaktivních koncových skupin, obvykle hydroxylové skupiny na resorcinol arylát polyesterových segmentech. Látkou zastavující růst řetězce může být monofenolová sloučenina, chlorid monokarboxylové kyseliny, monochlorformiáty nebo kombinace dvou nebo více ze svrchu uvedených. Obvykle může být přítomna látka zastavující růst řetězce v množství od 0,05 do 10 % molárních, vztaženo na resorcinol v případě monofenolových sloučenin a vztaženo na dichloridy kyselin v případě chloridů monokarboxylových kyselin a/nebo monochlorformiátů.

Vhodné monofenolové sloučeniny zahrnují monocyklické fenoly, jako je fenol, C₁-C₂₂ alkylem substituované fenoly, p-kumylfenol, p-terc-butylfenol, hydroxydifenyl; monoethery

difenolů, jako je p-methoxyfenol. Alkylem substituované fenoly zahrnují fenoly s alkylovými substituenty s větveným řetězcem, které mají 8 až 9 atomů uhlíku, jak jsou popsány v US patentu 4 334 053. V některých ztělesněních monofenolovou látkou zastavující růst řetězce je fenol, p-kumylfenol a resorcinol monobenzoát.

Vhodné chloridy monokarboxylových kyselin zahrnují chloridy monocyklických, monokarboxylových kyselin, jako je benzoylchlorid, C_1 - C_{22} alkylem substituovaný benzoylchlorid, toluoylchlorid, halogenem substituovaný benzoylchlorid, brombenzoylchlorid, cinnamoylchlorid, 4-nadimidobenzoylchlorid a jejich směsi; chloridy polycyklických monokarboxylových kyselin, jako je trimellitanyhydridchlorid a naftoylchlorid; a směsi chloridů monocyklických a polycyklických monokarboxylových kyselin. Vhodné jsou také chloridy alifatických monokarboxylových kyselin s až 22 atomy uhlíku. Jsou také vhodné funkcionalizované chloridy alifatických monokarboxylových kyselin, jako je akryloylchlorid a methakryloylchlorid. Vhodné monochlor-formiáty zahrnují monocyklické monochlorformiáty, jako je fenylchlorformiát, alkylem substituovaný fenylchlorformiát, p-kumylfenylchlorformiát, toluenchlorformiát a jejich směsi.

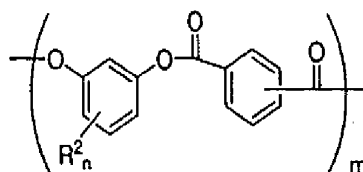
Látka zastavující růst řetězce může být kombinována dohromady s resorcinolem, může být obsažena v roztoku dichloridů dikarboxylových kyselin nebo může být přidávána k reakční směsi po přípravě prekondenzátu. Pokud chloridy monokarboxylových kyselin a/nebo monochlorformiáty jsou používány jako látka zastavující růst řetězce, jsou často zaváděny dohromady s dichloridy dikarboxylových kyselin. Tyto látky zastavující růst řetězce mohou být také přidávány

k reakční směsi v okamžiku, kdy chloridy dikarboxylových kyselin již v podstatě nebo kvantitativně zreagovaly. Pokud fenolové sloučeniny jsou používány jako látka zastavující růst řetězce, v jednom ztělesnění mohou být přidávány k reakční směsi během reakce, nebo v jiném ztělesnění před začátkem reakce mezi resorcinolem a dichloridem kyseliny. Pokud je připravován prekondenzát obsahující resorcinol arylát zakončený hydroxylem nebo oligomery, potom látka zastavující růst řetězce může být nepřítomna nebo může být přítomna pouze v malém množství, aby se pomohlo řízení molekulové hmotnosti oligomeru.

V jiném ztělesnění tento vynález může zahrnovat začlenění rozvětřujícího činidla, jako je chlorid trojsytné (trojfunkční) nebo vícesytné (vícefunkční) karboxylové kyseliny a/nebo trojmocný (trojfunkční) nebo vícemocný (vícefunkční) fenol. Taková rozvětřující činidla, pokud jsou zahrnuta, mohou být obvykle používána v množství od 0,005 do 1% molárního, vztaženo na použité dichloridy dikarboxylové kyseliny nebo resorcinol. Vhodná rozvětřující činidla zahrnují například chloridy trojsytných nebo vyšších karboxylových kyselin, jako je trichlorid trimesinové kyseliny, tetrachlorid 3,3',4,4'-benzofenontetrakarboxylové kyseliny, tetrachlorid 1,4,5,8-naftalentetrakarboxylové kyseliny nebo tetrachlorid pyromellitové kyseliny, a trojmocné nebo vyšší fenoly, jako je 4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyfenyl)-2-hepten, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyfenyl)heptan, 1,3,5-tri-(4-hydroxyfenyl)benzen, 1,1,1-tri-(4-hydroxyfenyl)ethan, tri-(4-hydroxyfenyl)fenylmethan, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hydroxyfenyl)cyklohexyl]propan, 2,4-bis-(4-hydroxyfenylisopropyl)-fenol, tetra-(4-hydroxyfenyl)methan, 2,6-bis-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylfenol, 2-(4-hydroxyfenyl)-2-(2,4-

dihydroxyfenyl)propan, tetra-(4-[4-hydroxyfenylisopropyl]-fenoxy)methan, 1,4-bis-[(4,4-dihydroxytrifenyl)methyl]benzen. Fenolová rozvětřující činidla mohou být zahrnuta především s resorcinolovými částmi, zatímco rozvětřující činidla na bázi chloridu kyseliny mohou být zavedena dohromady s dichloridy kyselin.

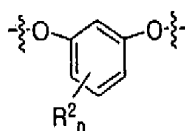
V jednom ze svých ztělesnění vyrobené předměty zahrnují tepelně stabilní resorcinol arylát polyestery připravené popsáním způsobem a v podstatě zbavené anhydridových vazeb vázající alespoň dva mery polyesterového řetězce. Při zvláštním ztělesnění uvedené polyestery zahrnují zbytky dikarboxylových kyselin odvozené od směsi isoftalové kyseliny a tereftalové kyseliny, jak je ilustrováno na vzorci XIII



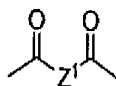
(Vzorec XIII)

ve kterém R^2 je nezávisle při každém výskytu C_{1-12} alkyl, C_6-C_{24} aryl, alkylaryl, alkoxykupina nebo halogen, n je 0 až 4 a m je větší než nebo roven asi 5. V různých ztělesněních n je nula a m je mezi asi 10 a asi 300. Molární poměr isoftalátu k tereftalátu v jednom ztělesnění je asi od 0,25 do 4,0 : 1, v jiném ztělesnění je asi od 0,4 do 2,5 : 1 a v ještě jiném ztělesnění je asi od 0,67 do 1,5 : 1. V podstatě zbaven anhydridových vazeb znamená, že uvedené polyestery projevují pokles molekulové hmotnosti v jednom ztělesnění o méně než 30 % a v jiném ztělesnění o méně než 10 %, po zahřátí uvedeného polymeru na teplotu asi 280 až 290 °C po dobu 5 minut.

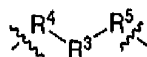
Jsou také zahrnuty předměty obsahující resorcinol arylátové kopolyestery obsahující měkké blokové segmenty, jak jsou popsány v US patentu č. 5 916 997, který je v obecném vlastnictví. Termín měkký segment, jak se zde používá, ukazuje, že některé segmenty polymerů jsou připraveny z nearomatických monomerních skupin. Takové nearomatické monomerní skupiny jsou obecně alifatické a je o nich známo, že propůjčují flexibilitu polymerům obsahujícím měkké bloky. Mezi tyto kopolymery se zahrnují takové kopolymery, které obsahují strukturní skupiny vzorců IX, XIV a XV:



(Vzorec IX)



(Vzorec XIV)



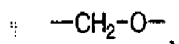
(Vzorec XV)

ve kterých R^2 a n jsou jak je definováno výše, Z^1 je divalentní aromatický radikál, R^3 je C_{3-20} alkylenová skupina s přímým řetězcem, C_{3-10} větvená alkylenová skupina nebo C_{4-10} cyklo- nebo bicykloalkylenová skupina a R^4 a R^5 každý nezávisle představuje

x



nebo



ve kterém vzorec XV přispívá z asi 1 až asi 45 % molárních k esterovým vazbám polyesteru. Další ztělesnění skýtá kompozici, kde vzorec XV přispívá v různých ztělesněních od asi 5 do asi 40 % molárních k esterovým vazbám polyesteru, a v jiných ztělesněních od asi 5 do asi 20 % molárních k esterovým vazbám polyesteru. Jiné ztělesnění skýtá kompozici, kde R^3 představuje v jednom ztělesnění C_{3-14} alkylen s přímým řetězcem nebo C_{5-6} cykloalkylen a v jiném ztělesnění R^3 představuje C_{3-10} alkylen s přímým řetězcem nebo C_6 cykloalkylen. Vzorec XIV představuje zbytek aromatické dikarboxylové kyseliny. Divalentní aromatický radikál Z^1 ve vzorci XIV může být odvozen v různých ztělesněních od vhodných zbytků dikarboxylové kyseliny, jak je definováno zde výše, a v některých ztělesněních obsahuje 1,3-fenylene, 1,4-fenylene nebo 2,6-naftylen nebo kombinace dvou nebo více ze svrchu uvedených. V různých ztělesněních Z^1 je větší než nebo roven asi 40 % molárním 1,3-fenylenů. V různých ztělesněních kopolymerů obsahujících členy měkkého blokového řetězce n ve vzorci IX je nula.

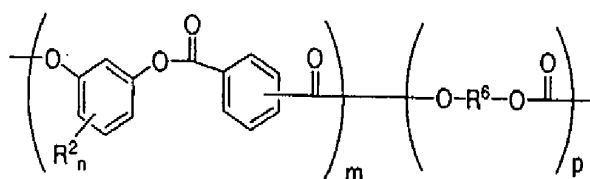
V jiném ze svých ztělesnění polyakrylát na bázi resorcinolu zahrnuje blokové kopolyesterkarbonáty zahrnující blokové segmenty obsahující resorcinol arylát v kombinaci s blokovými segmenty organického karbonátu. Tyto segmenty obsahující členy resorcinol arylátového řetězce v takových kopolymerech jsou v podstatě zbaveny anhydridových vazeb. Výrazem v podstatě zbavený anhydridových vazeb se míní, že

kopolyesterkarbonáty ukazují pokles molekulové hmotnosti v jednom ztělesnění o méně než 10 % a v jiném ztělesnění o méně než 5 %, po zahřívání uvedeného kopolyesterkarbonátu na teplotu asi 280 až 290 °C během 5 minut.

Karbonátové blokové segmenty obsahují karbonátové vazby získané z reakce bisfenolu a látek vytvářejících karbonát, jako je fosgen, za zisku polyester karbonátového kopolymeru. Například resorcinol polyarylát karbonátové kopolymery mohou obsahovat reakční produkty isoftalové kyseliny a tereftalové kyseliny, resorcinolu a bisfenolu A a fosgenu. Resorcinol polyester karbonátové kopolymery mohou být připraveny takovým způsobem, že se minimalizuje počet vazeb esteru dikarboxylové kyseliny s bisfenolem, například předchozí reakcí resorcinolu s dikarboxylovou kyselinou pro vytvoření aryl polyesterového bloku a potom se nechává reagovat tento blok s bisfenolem a karbonátem za vytvoření polykarbonátové části kopolymeru.

Pro nejlepší účinek obsah esteru resorcinolu (REC = resorcinol ester content) v resorcinol polyester karbonátu má být větší než nebo roven asi 50 % molárním polymerních vazeb odvozených od resorcinolu. V některých případech může být žádoucí REC větší než nebo rovno asi 75 % molárním nebo rovněž větší než asi 90 nebo 100 % molárních vazeb odvozených od resorcinolu, v závislosti na použití.

Blokové kopolyester karbonáty zahrnují tyto obsahující alternující arylátové bloky a organické karbonátové bloky, obvykle jak je ilustrováno ve vzorci XVI, kde R^1 a n jsou jak je definováno dříve a R^6 je divalentní organický radikál



(Vzorec XVI)

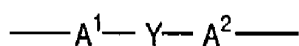
Arylátové bloky mají stupeň polymerace (DP - degree of polymerization), představovaný symbolem m , v jednom ztělesnění větší než nebo roven asi 4, v jiném ztělesnění větší než nebo roven asi 10 a v dalším ztělesnění větší než nebo roven asi 20 a v ještě jiném ztělesnění asi 30 až asi 150. Stupeň polymerace (DP) organických karbonátových bloků, představovaný symbolem p , v jednom ztělesnění je větší než nebo roven asi 2, v jiném ztělesnění je asi 10 až asi 20 a v ještě jiném ztělesnění je asi 2 až asi 200. Distribuce bloků může být taková, že poskytuje kopolymer mající jakýkoli požadovaný hmotnostní podíl arylátových bloků ve vztahu ke karbonátovým blokům. Obecně uvedeno, obsah arylátových bloků v jednom ztělesnění tvoří asi 10 až asi 95 % hmotnostních a v jiném ztělesnění tvoří asi 50 až asi 95 % hmotnostních, s ohledem na celkovou hmotnostních polymeru.

I když směs isoftalátu a tereftalátu je ilustrována na vzorci XVI, zbytky dikarboxylové kyseliny v arylátových blocích mohou být odvozeny od jakéhokoli vhodného zbytku dikarboxylové kyseliny, jak je definován výše, nebo směsi vhodných zbytků dikarboxylových kyselin včetně těch, které jsou odvozeny od dichloridů alifatických dikyselin (tak zvané „měkké blokové“ segmenty). V různých ztělesněních n je nula a arylátové bloky obsahují zbytky dikarboxylové kyseliny

odvozené od směsi zbytků isoftalové kyseliny a tereftalové kyseliny, kde molární poměr isoftalátu k tereftalátu je v jednom ztělesnění asi od 0,25 do 4,0 : 1, v jiném ztělesnění je asi od 0,4 do 2,5 : 1 a v ještě jiném ztělesnění je asi od 0,67 do 1,5 : 1.

V organických karbonátových blocích každým R^6 je nezávisle při každém výskytu divalentní organický radikál. V různých ztělesněních uvedený radikál zahrnuje dihydroxysubstituovaný aromatický uhlovodík a v polymeru aromatické organické radikály odpovídají více než nebo jsou rovny asi 60 % celkového počtu R^6 skupin, a zbytek polymeru tvoří alifatické, alicyklické nebo aromatické radikály. Mezi vhodné radikály R^6 se zahrnuje m-fenylen, p-fenylen, 4,4'-bifenylen, 4,4'-bi(3,5-dimethyl)fenylen, 2,2-bis(4-fenylen)propan, 6,6'-(3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi[1H-indan]) a podobné radikály, jako jsou radikály, které korespondují s dihydroxysubstituovanými aromatickými uhlovodíky popsány názvem nebo vzorcem (uvedeno genericky nebo specificky) v US patentu 4 217 438.

V některých ztělesněních každý R^6 je aromatický organický radikál a v jiných ztělesněních jde o radikál vzorce XVII



(Vzorec XVII)

ve kterém každý A^1 a A^2 je monocyklický divalentní arylový radikál a Y je můstkový radikál, ve kterém jeden nebo dva atomy uhlíku oddělují A^1 a A^2 . Volné valence vazeb ve vzorci XVII jsou obvykle v polohách meta nebo para A^1 a A^2 ve vztahu k Y. Sloučeniny, ve kterých R^6 má vzorec XVII, jsou bisfenoly,

a pro účel stručnosti termín „bisfenol“ je někdy zde používán k označování dihydroxysubstituovaných aromatických uhlovodíků. Mělo by se však porozumět tomu, že ne-bisfenolové sloučeniny tohoto typu mohou být také používány, pokud je to vhodné.

Ve vzorci XVII A^1 a A^2 obvykle představují nesubstituovaný fenylen nebo jeho substituované deriváty, ilustrativními substituenty (jedním nebo více) je alkyl, alkenyl a halogen (zvláště brom). V jednom ztělesnění jsou výhodné fenylenové radikály, které jsou nesubstituované. Jak A^1 , tak A^2 , jsou často p-fenylen, třebaže oběma mohou být o- nebo p-fenylen nebo jeden je o- nebo m-fenylen a další je p-fenylen.

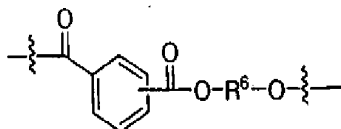
Můstkový radikál Y je radikál, ve kterém jeden nebo dva atomy oddělují A^1 od A^2 . Ve zvláštním ztělesnění jeden atom odděluje A^1 od A^2 . Ilustrativními radikály tohoto typu jsou -O-, -S-, -SO- nebo -SO₂ -, methylen, cyklohexylmethylen, 2-[2.2.1]-bicykloheptylmethylen, ethylen, isopropyliden, neopentyliden, cyklohexyliden, cyklopentadecyliden, cyklododecyliden, adamantyliden a podobné radikály.

V některých ztělesněních jsou výhodné gem-alkylenové (obecně známé jako „alkylidenové“) radikály. Avšak také jsou zahrnuty nenasycené radikály. V některých ztělesněních bisfenolem je 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan (bisfenol A neboli BPA), ve kterém Y je isopropyliden a A^1 a A^2 jsou každý p-fenylen. V závislosti na molárním přebytku resorcinolu přítomného v reakční směsi, R^6 v karbonátových blocích mohou alespoň částečně zahrnovat resorcinolovou skupinu. Uvedeno jinými slovy, v některých ztělesněních karbonátové bloky vzorce X mohou obsahovat resorcinolovou skupinu v kombinaci

s alespoň jedním jiným dihydroxysubstituovaným aromatickým uhlovodíkem.

Dvojblokové, trojblokové a víceblokované kopolyester karbonáty jsou zahrnuty do tohoto vynálezu. Chemické vazby mezi bloky zahrnují členy resorcinol arylátového řetězce a bloky obsahující členy organického karbonátového řetězce mohou obsahovat alespoň jednu

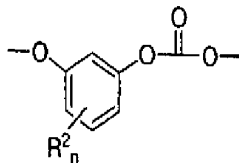
a) esterovou vazbu mezi vhodným zbytkem dikarboxylové kyseliny z arylátové skupiny a $-O-R^6-O-$ skupiny organické karbonátové skupiny, například jak je typicky ilustrováno na vzorci XVIII, ve kterém R^6 je definován jako výše:



(Vzorec XVIII)

a

b) karbonátovou vazbu mezi difenolovým zbytkem resorcinol arylátové skupiny a $-(C=O)-O-$ skupinou organické karbonátové skupiny, jak je uvedeno ve vzorci XIX, kde R^2 a n jsou definovány jako výše:



(Vzorec XIX)

V jednom ztělesnění kopolyesterkarbonát je v podstatě obsažen v dvojblokovém kopolymeru s karbonátovou vazbou mezi resorcinol arylátovým blokem a organickým karbonátovým blokem. V jiném ztělesnění kopolyesterkarbonát obsahuje v podstatě trojblokový kopolymer karbonát - ester - karbonát s karbonátovými vazbami mezi resorcinol arylátovým blokem a organickými karbonátovými koncovými bloky.

Kopolyesterkarbonáty s karbonátovou vazbou mezi tepelně stabilním resorcinol arylátovým blokem a organickým karbonátovým blokem jsou obvykle připravovány z oligomerů obsahujících resorcinol arylát a obsahují v jednom ztělesnění alespoň jedno a v jiném ztělesnění alespoň dvě místa zakončená hydroxyskupinou. Uvedené oligomery obvykle mají hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost v jednom ztělesnění od asi 10 000 do asi 40 000 a v jiném ztělesnění od asi 15 000 do asi 30 000. Tepelně stabilizované kopolyesterkarbonáty mohou být připravovány reakcí uvedených oligomerů obsahujících resorcinol arylát s fosgenem, látkou zastavující růst řetězce a aromatickým uhlovodíkem substituovaným dihydroxyskupinou v přítomnosti katalyzátoru, jako je terciární amin.

V jednom případě předmět může obsahovat směs pryskyřice vybrané ze souboru sestávajícího z polysulfonů, poly(ether-sulfon)ů a poly(fenyleneethersulfon)ů a jejich směsí, silikonového kopolymeru a polyarylátové pryskyřice založené na resorcinolu, ve kterém aryl polyesterové vazby odvozené od resorcinolu jsou rovny nebo tvoří více než 50 % molárních.

Množství polyarylát na bázi resorcinolu používané v polymerních směsích používaných pro přípravu předmětů se může široce měnit v závislosti na konečném použití předmětu.

Například pokud předmět bude používán při konečném použití, kde uvolňování tepla nebo zvyšování doby do vrcholného uvolňování tepla je důležité, množství polymeru obsahujícího ester resorcinolu může být maximalizováno, pro snížení uvolňování tepla a prodloužení časového období pro dosažení vrcholu tepla. V některých případech polyarylát na bázi resorcinolu může být přítomen od asi 1 do asi 50 % hmotnostních z polymerní směsi. Některé významné kompozice budou obsahovat od asi 10 do asi 50 % polyarylátu na bázi resorcinolu, s ohledem na celkovou hmotnostních polymerní směsi.

V jiném ztělesnění je zvažován předmět obsahující směs polymerů, která obsahuje

a) od asi 1 do asi 99 % hmotnostních polysulfonů, poly(ethersulfon)ů a poly(fenyleneethersulfon)ů nebo jejich směsí,

b) od asi 0,1 do asi 30 % hmotnostních silikonového kopolymeru,

c) od asi 99 do asi 1 % hmotnostního polyarylátu na bázi resorcinolu, který obsahuje více než nebo má rovno 50 % molárním vazeb odvozených od resorcinolu,

d) od 0 do asi 20 % hmotnostních jednoho nebo více oxidů kovů,

kde % hmotnostní jsou uvedena s ohledem na celkovou hmotnostních polymerní směsi.

V jiném aspektu je zvažován předmět obsahující směs polymerů z

od asi 50 do asi 99 % hmotnostních polysulfonu, poly(ethersulfon)u a poly(fenyleneethersulfon)u nebo jejich směsi,

od asi 0,1 do asi 10 % hmotnostních silikonového kopolymeru,

od asi 1 do asi 50 % hmotnostního polyarylátové pryskyřice na bázi resorcinolu, která obsahuje více než nebo má rovno asi 50 % molárním vazeb odvozených od resorcinolu,

od 0 do asi 20 % hmotnostních oxidu kovu, a

od do asi 2 % hmotnostních stabilizátoru obsahujícího fosfor.

B. Směsi s vysokým T_g , které tvoří PEI, PI, PEIS a jejich směsi, silikonový kopolymer a aryl polyesterová pryskyřice na bázi resorcinolu

Kombinace silikonových polymerů, například silikon polyesterimidových kopolymerů nebo silikon polykarbonátových kopolymerů, s vysokou teplotou přechodu ke zesklnění (T_g), z polyimidových (PI), polyetherimidových (PEI) a polyetherimid-sulfonových (PEIS) pryskyřic s polyaryláty na bázi resorcinolu mají překvapivě nízké hodnoty uvolňování tepla a zlepšenou odolnost proti rozpouštědlům.

Aryl polyestery odvozenými od resorcinolu mohou také být kopolymery obsahující vazby na bázi ne-resorcinu, jako je například resorcinol - bisfenol A kopolyester karbonát. Pro nejlepší účinek obsah esteru resorcinolu (REC) má být větší než asi 50 % molárních polymerních vazeb, které jsou odvozeny od resorcinolu. Vyšší obsah esteru resorcinolu (REC) může být výhodný. V některých případech může být žádoucí obsah esteru resorcinolu (REC) větší než 75 % molárních nebo rovněž tak

vysoký, jako je 90 nebo 100 % molárních vazeb odvozených od resorcinolu.

Množství polymeru obsahujícího ester resorcinolu, používané ve směsi zabraňující hoření, se může široce používat v jakémkoli účinném množství ke snížení uvolňování tepla, zvýšení doby do vrcholného uvolňování tepla nebo pro zlepšení odolnosti proti rozpouštědlům. V některých případech polymer obsahující ester resorcinolu může tvořit od asi 1 % hmotnostního do asi 80 % hmotnostních polymerní směsi. Některé významné kompozice budou obsahovat 10 až 50 % polyesteru na bázi resorcinolu. V jiných případech směsi polyetherimidu nebo polyetherimidsulfonu s vysokými obsahem esteru resorcinolu (REC) v kopolymeru budou mít teplotu přechodu ke zesklnění (T_g) asi 150 až asi 210 °C.

Polyarylátové pryskyřice na bázi resorcinolu mají obsahovat více než nebo mít rovno asi 50 % molárních skupin odvozených od reakčního produktu resorcinolu nebo funkčně obměněného resorcinolu s aryldikarboxylovou kyselinou nebo deriváty dikarboxylové kyseliny vhodným pro vytvoření arylesterových vazeb, například halogenidů karboxylové kyseliny, esterů karboxylové kyseliny a solí karboxylové kyseliny.

Polyaryláty na bázi resorcinolu, který mohou být používány podle tohoto vynálezu, jsou dále v podrobnostech uvedeny pro jiné směsi polymerů.

Kopolyesterkarbonáty s alespoň jednou karbonátovou vazbou mezi tepelně stabilním resorcinol arylátovým blokem a organickým karbonátovým blokem jsou obvykle připravovány

z oligomerů obsahujících resorcinol arylát různými ztělesněními tohoto vynálezu a obsahující v jednom ztělesnění alespoň jedno a v jiném ztělesnění alespoň dvě místa zakončená hydroxyskupinou. Uvedené oligomery obvykle mají hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost v jednom ztělesnění od asi 10 000 do asi 40 000 a v jiném ztělesnění od asi 15 000 do asi 30 000. Tepelně stabilizované kopolyesterkarbonáty mohou být připravovány reakcí uvedených oligomerů obsahujících resorcinol arylát s fosgenem, alespoň jednou látkou zastavující růst řetězce a alespoň jedním aromatickým uhlovodíkem substituovaným dihydroxyskupinou v přítomnosti katalyzátoru, jako je terciární amin.

V jednom případě polymerní směs se zlepšeným zabráněním hoření obsahuje pryskyřici vybranou ze souboru sestávajícího z polyimidů, polyetherimidů, polyetherimidsulfonů a jejich směsí, silikonového kopolymeru a aryl polyesterové pryskyřice na bázi resorcinolu, kde je rovno nebo více než 50 % molárních aryl polyesterových vazeb aryl esterovým vazbám odvozeným od resorcinolu. Termín „polymerní vazba“ neboli „vazba polymeru“ je definován jako reakční produkt z alespoň dvou monomerů, které tvoří polymer.

V některých případech polyimidy, polyetherimidy, polyetherimidsulfony a jejich směsi budou mít poměr atomů vodíku k atomům uhlíku (H/C) menší než nebo roven asi 0,85. Polymery s vyšším obsahem uhlíku vzhledem k obsahu vodíku, to znamená s nízkým poměrem atomů vodíku k atomům uhlíku, často nabízí zlepšenou výkonnost proti hoření (FR). Tyto polymery mají nižší palivovou hodnotu a mohou poskytovat méně energie, pokud hoří. Mohou být také odolné proti hoření kvůli sklonu k vytváření izolující zuhelnělé vrstvy mezi polymerovým

palivem a zdrojem způsobujícím vznícení. Nezávisle na jakémkoli specifickém mechanismu nebo způsobu účinku bylo pozorováno, že takové polymery s nízkým poměrem H/C mají vynikající odolnost proti hoření. V nějakých případech poměr H/C může být menší než 0,85. V jiných případech poměr H/C větší než asi 0,4 je výhodný pro dosažení polymerních struktur s dostatečnou flexibilní vazbou pro dosažení zpracovatelnosti za tepla. Poměr H/C daného polymeru nebo kopolymeru se může určit z chemické struktury spočítáním atomů uhlíku a atomů vodíku nezávisle na jiných atomech přítomných v chemických opakujících se skupinách.

V některých případech směsi polymerů zabraňující hoření a předměty z nich zhotovené budou uvolňovat teplo během 2 minut v rozsahu menším než asi 65 kW.min/m². V jiných případech vrchol uvolňovaného tepla bude menší než asi 65 kW/m². Doba do vrcholu uvolňování tepla za více než asi 2 minuty je také příznivým aspektem určitých kompozic a předmětů z nich zhotovených. V jiných případech se může dosáhnout doby pro dosažení vrcholu uvolňování tepla větší než asi 4 minuty.

V některých kompozicích budou transparentní směsi polyimidů, polyetherimidů, polyetherimidsulfonů a jejich směsí se silikonovým kopolymerem a aryl polyesterovou pryskyřicí obsahující více než nebo mající rovno 50 % molárních vazeb odvozených od resorcinolu. V jednom ztělesnění směs má procento transmitance při tloušťce 2 mm větší než asi 50 %, jak se změří pomocí ASTM, metoda D 1003. V jiných případech procento zákalu těchto transparentních kompozic, jak se změří pomocí ASTM, metoda D 1003, bude menší než asi 25 %. V jiných ztělesněních procento transmitance bude větší než asi 60 % a procento zákalu menší než asi 20 %. V ještě jiných případech

kompozice a předmět z ní zhotovený bude mít transmitanci větší než asi 50 % a hodnotu zákalu pod asi 25 %, s vrcholem uvolňování tepla rovným nebo menším než 50 kW/m².

Ve předmětných směsích zabraňujících hoření polyimidy, polyetherimidy, polyetherimidsulfony nebo jejich směsích mohou být přítomny v množství asi od 1 do asi 99 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice. V tomto rozmezí množství polyimidů, polyetherimidů, polyetherimidsulfonů nebo jejich směsi může být rovno nebo větší než asi 20, konkrétněji může být rovno nebo větší než asi 50, nebo rovněž ještě konkrétněji rovno nebo větší než asi 70 % hmotnostních.

V jiném ztělesnění je zvažována kompozice obsahující směs polymerů zabraňujících hoření, která obsahuje:

a) od asi 1 do asi 99 % hmotnostních polyetherimidu, polyetherimidsulfonu a jejich směsích,

b) od asi 99 do asi 1 % hmotnostního aryl polyesterové pryskyřice obsahující více než nebo rovno 50 % molárních vazeb odvozených od resorcinolu,

c) od asi 0,1 do asi 30 % hmotnostních silikonového kopolymeru,

d) od 0 do asi 20 % hmotnostních oxidu kovu,

kde % hmotnostní jsou uvedena s ohledem na celkovou hmotnostních polymerní směsi.

V jiném aspektu je zvažována kompozice obsahující směs polymerů zabraňujících hoření, z

od asi 50 do asi 99 % hmotnostních jednoho nebo více polyetherimidových nebo polyetherimidsulfonových pryskyřic,

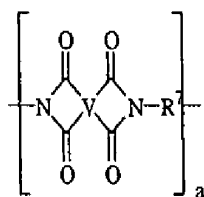
od asi 1 do asi 50 % hmotnostních polyarylátu na bázi resorcinolu, která obsahuje více než nebo má rovno asi 50 % molárních vazeb odvozených od resorcinolu,

od asi 0,1 do asi 10 % hmotnostních silikonového kopolymeru,

od asi 0 do asi 20 % hmotnostních oxidu kovu, a

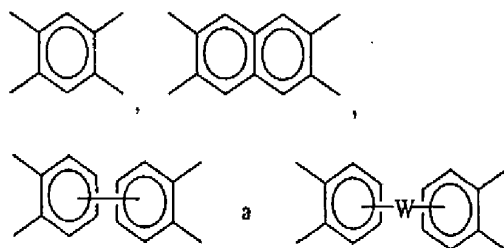
od 0 do asi 2 % hmotnostních jednoho nebo více stabilizátoru obsahujícího fosfor.

Polyimidy mají obecný vzorec XX



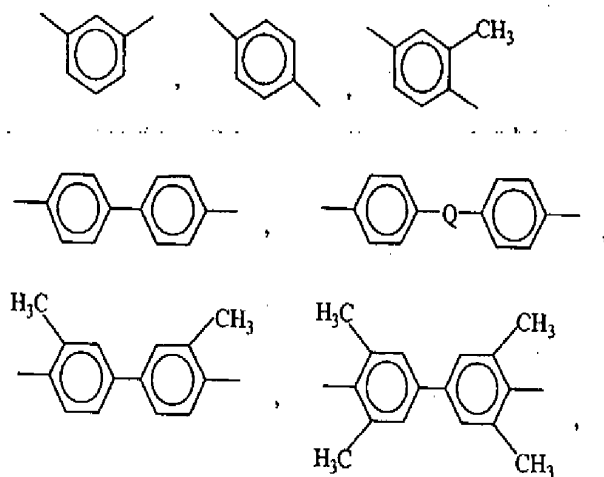
(Vzorec XX)

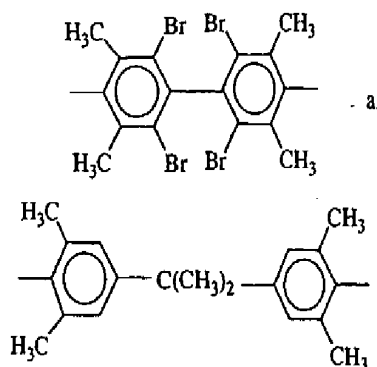
ve kterém a je větší než 1, obvykle od asi 10 do asi 1 000 nebo více, a výhodněji od asi 10 do asi 500 a kde V je tetra-valentní linker (neboli spojovník) bez omezení, pokud linker nebrání syntéze nebo použití polyimidu. Vhodné linkery zahrnují, aniž by byly na ně omezeny, (a) substituované nebo nesubstituované, nasycené, nenasyčené nebo aromatické monocyklické nebo polycyklické skupiny, které mají asi 5 až asi 50 atomů uhlíku, (b) substituované nebo nesubstituované, linární nebo větvené, nasycené nebo nenasyčené alkylové skupiny, které mají 1 až asi 30 atomů uhlíku, nebo jejich kombinace. Vhodné linkery zahrnují, aniž by byly na ně omezeny, tetravalentní aromatické radikály vzorce XXI, jako jsou



(vzorec XXI)

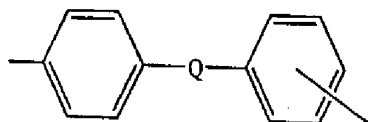
ve kterém W je divalentní skupina vybraná ze souboru sestávajícího z $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, SO_2- , $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$ (y je celé číslo, které má hodnotu od 1 do asi 8) a jejich fluorované deriváty, včetně perfluoralkylenových skupin, nebo skupiny vzorce $-O-Z-O-$, ve kterém divalentní vazby $-W-$ nebo $-O-Z-O-$ skupiny jsou v 3,3', 3,4', 4,3' nebo 4,4' polohách, a kde Z je definován, jako je uvedeno výše. Z může zahrnovat například divalentní radikály vzorce XXII





(Vzorec XXII)

R^7 ve vzorci XX zahrnuje, aniž by byl na ně omezen, substituované nebo nesubstituované divalentní organické radikály, jako jsou (a) aromatické uhlovodíkové radikály, které mají asi 6 až asi 24 atomů uhlíku a jejich halogenované deriváty, (b) alkylenové radikály mající přímé nebo větvené řetězce, které obsahují asi 2 až asi 20 atomů uhlíku, (c) cykloalkylenové radikály, které mají asi 3 až asi 24 atomů uhlíku nebo (d) divalentní radikály obecného vzorce VI

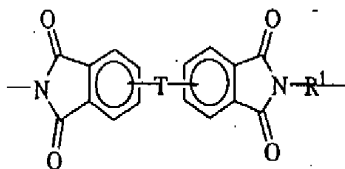


(vzorec VI)

ve kterém Q je definován, jako je uvedeno výše.

Některé třídy polyimidů zahrnují polyamidimidy, polyetherimidsulfony a polyetherimidy, obzvláště ty polyetherimidy, které jsou známe v oboru, a které jsou zpracovatelné za tepla (tedy v tavenině), jako ty, jejichž příprava a vlastnosti jsou popsány v US patentech 3 803 085 a 3 905 942.

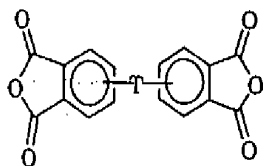
Polyetherimidové pryskyřice mohou obsahovat více než 1, obvykle od asi 10 do asi 1 000 nebo více nebo konkrétně od asi 10 do asi 500 strukturních skupin vzorce XXIII



(vzorec XXIII)

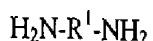
ve kterém T je -O- nebo skupina vzorce -O-Z-O-, ve kterém divalentní vazby skupiny -O- nebo skupiny -O-Z-O- jsou v polohách 3,3', 3,4', 4,3' nebo 4,4' a kde Z je definován výše. V jednom ztělesnění polyimidem, polyetherimidem nebo polyetherimidsulfonem může být kopolymer. Směsi polyimidu, polyetherimidu nebo polyetherimidsulfonu se mohou také používat.

Polyetherimid může být připraven jakoukoli z metod dobře známých odborníkovi v oboru, včetně reakce aromatického bis(etheranhydridu)u vzorce XVIII



(vzorec XVIII)

s organickým diaminem vzorce VII



(vzorec VII)

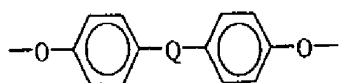
ve kterých T a R¹ jsou definovány, jako je popsáno výše.

Příklady zvláštních aromatických bis-anhydridů a organických diaminů jsou popsány například v US patentech 3 972 902 a 4 455 410. Ilustrativní příklady aromatických bis-anhydridů zahrnují:

3,3-bis[4-(3,4-dikarboxyfenoxy)fenyl]propandianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dikarboxyfenoxy)difenyletherdianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dikarboxyfenoxy)difenylsulfididianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dikarboxyfenoxy)benzofenondianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dikarboxyfenoxy)difenylsulfondianhydrid;
 2,2-bis[4-(2,3-dikarboxyfenoxy)fenyl]propandianhydrid;
 4,4'-bis(2,3-dikarboxyfenoxy)difenyletherdianhydrid;
 4,4'-bis(2,3-dikarboxyfenoxy)difenylsulfididianhydrid;
 4,4'-bis(2,3-dikarboxyfenoxy)benzofenondianhydrid;
 4,4'-bis(2,3-dikarboxyfenoxy)difenylsulfondianhydrid;
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)difenyl-
 2,2-propandianhydrid;
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)difenyl-
 etherdianhydrid;
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)difenyl-
 sulfididianhydrid;
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)benzo-
 fenondianhydrid; a
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)difenyl-
 sulfondianhydrid,

stejně jako jejich různé směsi.

Jiná třída aromatických bis(etheranhydrid)ů zahrnutých do vzorce XVIII uvedeného výše, zahrnuje, aniž by byly na ně omezeny, sloučeniny, kde T má vzorec XXIV



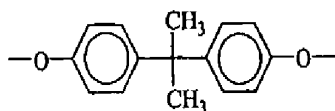
(vzorec XXIV)

a etherové vazby jsou například s výhodou v polohách 3,3', 3,4', 4,3' nebo 4,4', a jejich směsi, a kde Q je jak je definováno výše.

Mohou se používat jakékoli diaminosloučeniny. Příklady vhodných sloučenin jsou ethylendiamin, propylendiamin, trimethylendiamin, diethylentriamin, triethylentetramin, hexamethylendiamin, heptamethylendiamin, oktamethylendiamin, nonamethylendiamin, dekamethylendiamin, 1,12-dodekandiamin, 1,18-oktadekandiamin, 3-methylheptamethylendiamin, 4,4-dimethylheptamethylendiamin, 4-methylnonamethylendiamin, 5-methylnonamethylendiamin, 2,5-dimethylhexamethylendiamin, 2,5-dimethylheptamethylendiamin, 2,2-dimethylpropylendiamin, N-methyl-bis(3-aminopropyl)amin, 3-methoxyhexamethylendiamin, 1,2-bis(3-aminopropoxy)ethan, bis(3-aminopropyl)sulfid, 1,4-cyklohexandiamin, bis-(4-aminocyklohexyl)methan, m-fenylendiamin, p-fenylendiamin, 2,4-diaminotoluen, 2,6-diaminotoluen, m-xylylendiamin, p-xylylendiamin, 2-methyl-4,6-diethyl-1,3-fenylendiamin, 5-methyl-4,6-diethyl-1,3-fenylendiamin, benzidin, 3,3'-dimethylbenzidin, 3,3'-dimethoxybenzidin, 1,5-diaminonaftalen, bis(4-aminofenyl)methan, bis(2-chloro-4-amino-3,5-diethylfenyl)methan, bis(4-aminofenyl)propan, 2,4-bis(p-amino-terc-butyl)toluen, bis(p-amino-terc-butylfenyl)-ether, bis(p-methyl-o-aminofenyl)benzen, bis(p-methyl-o-aminopentyl)benzen, 1,3-diamino-4-isopropylbenzen, bis(4-aminofenyl)sulfid, bis(4-aminofenyl)sulfon a bis(4-amino-

fenyl)ether. Směsi těchto sloučenin se mohou také používat. Výhodnými diaminosloučeninami jsou aromatické diaminy, obzvláště m- a p-fenylendiamin, sulfonyldianilin a jejich směsi.

V jednom ztělesnění polyetherimidová pryskyřice obsahuje strukturní skupiny vzorce XVII, ve kterém každý R je nezávisle p-fenylene nebo m-fenylene nebo jejich směs a T je divalentní radikál vzorce XXV



(Vzorec XXV)

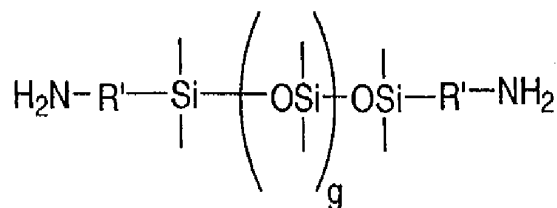
Mezi řadu metod pro přípravu polyimidů, zvláště polyetherimidů, jsou zahrnuty mnohé metody, které jsou popsány v US patentech 3 847 867, 3 852 242, 3 803 085, 3 905 942, 3 983 093 a 4 443 591. Tyto patenty jsou zmíněny kvůli poučení, cestou ilustrace, o obecných a specifických metodách pro přípravu polyimidů.

Polyimidy, polyetherimidy a polyetherimidsulfony mohou mít index toku taveniny od asi 0,1 do asi 10 g za minutu (g/min), měřeno podle Americké společnosti pro testování materiálů (ASTM = American Society for Testing Materials), metoda D 1238, při 340 až asi 370 °C, za použití hmotnosti 6,6 kilogramů (kg). V jednom ztělesnění polyetherimidová pryskyřice má hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost (M_w = weight average molecular weight) od asi 10 000 do asi 150 000 gramů na molárních (g/mol), měřeno gelovou permeační chromatografií, za použití polystyrenu jako standardu. V jiném ztělesnění polyetherimid má hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost

(Mw) od 20 000 do 60 000. Takové polyetherimidové pryskyřice mají obvykle vnitřní viskozitu větší než asi 0,2 decilitru na gram (dl/g) nebo výhodněji od asi 0,35 do asi 0,7 dl/g, měřeno v m-kresolu při 25 °C. Příklady některých polyetherimidů, které jsou vhodné ve směsích zde popsaných, jsou uvedeny v přehledu v ASTM D 5205 „Standard Classification System for Polyetherimide (PEI) Materials“.

Délka bloku siloxanového segmentu kopolymeru může být jakékoli účinné délky. V některých případech může být od 2 do 70 siloxanových opakujících se skupin. V jiných případech délka siloxanového bloku může být od asi 5 do asi 30 opakujících se skupin. V mnoha případech může být používáno dimethylsiloxanů.

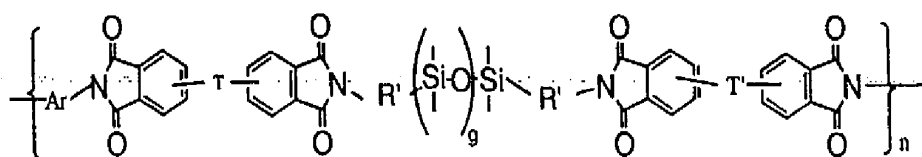
Siloxan polyetherimidové pryskyřice jsou specifickým ztělesnění siloxanového kopolymeru, který může být používán. Příklady takových siloxan polyetherimidů jsou uvedeny v US patentech 4 404 350, 4 808 686 a 4 690 997. V jednom případě polyetherimidsiloxany se mohou připravovat způsobem podobným způsobu, který je používán pro polyetherimidy s tím rozdílem, že všechna organická diaminová reakční činidla se nahrazují organosiloxanem zakončeným aminem, například vzorce XXII, ve kterém g je celé číslo od 1 do asi 50, v některých jiných případech g může být od asi 5 do asi 30 a R' je aryllová, alkylová nebo arylalkylová skupina obsahující od 2 asi do asi 20 atomů uhlíku.



(vzorec XXII)

Některé polyetherimidsiloxany se mohou připravovat reakcí organického diaminu, nebo směsi diaminů, vzorce XIX s organosiloxanem zakončeným aminem vzorce XXII a jedním nebo několika dianhydridy vzorce XVIII. Diaminové složky mohou být fyzicky smíseny před reakcí s bis-anhydridem (bis-anhydridy) a tak vytvářejí kopolymer v podstatě s nahodilým uspořádáním. Alternativně blokové nebo alternující kopolymery mohou být vytvořeny selektivní reakcí XIX a XXII s dianhydridy za vzniku polyimidových bloků, které se následně nechají reagovat dohromady. V jiném případě siloxan používaný pro přípravu polyetherimidového kopolymeru může mít anhydridové spíše než aminové funkční koncové skupiny, například jak je popsáno v US patentu 4 404 350.

V jednom případě siloxan polyetherimidový kopolymer může mít vzorec XXIII, ve kterém T, R' a g jsou jak je popsáno výše, n má hodnotu od asi 5 do asi 100 a Ar je arylová nebo alkylarylová skupina se 6 až asi 36 uhlíky.



(vzorec XXIII)

V některých siloxan polyetherimidech diaminová složka siloxan polyetherimidových kopolymerů může obsahovat od asi 20 % molárních do asi 50 % molárních organosiloxanu zakončeného aminem vzorce XXII a od asi 50 do asi 80 % molárních organického diaminu vzorce XIX. V některých siloxanových

kopolymerech siloxanová složka obsahuje od asi 25 do asi 40 % molárních organosiloxanu zakončeného aminem nebo anhydridem.

C. Polymerní směs oddělené fáze s vysokou T_g

Jak zde bylo popsáno, polymerní směsi oddělené fáze obsahují směs a) polyaryletherketonu (PAEK) vybraného ze souboru zahrnujícího polyaryletherketony, polyarylketony, polyetherketony a polyetheretherketony, a jejich kombinace s b) polyetherimidsulfonem (PEIS), který má více než nebo má rovno 50 % molárních vazeb, jež obsahují arylsulfonové skupiny.

Oddělená fáze znamená, že PAEK a PEIS pryskyřice existují ve směsi jako oddělené chemické entity, které mohou být rozlišeny za použití standardních analytických technických postupů, jako je například mikroskopie, diferenciální skanovací kalorimetrie nebo dynamicko mechanická analýza, k ukázání alespoň dvou oddělených polymerních fází, z nichž jedna obsahuje PAEK pryskyřici a druhá z nich obsahuje PEIS pryskyřici. V některých případech každá fáze bude obsahovat více než asi 80 % hmotnostních příslušné pryskyřice. V jiných případech směsi budou tvořit oddělené odlišitelné oblasti o velikosti od asi 0,1 do asi 50 mikrometrů, v jiných případech oblasti budou v rozmezí od asi 0,1 do asi 20 mikrometrů. Velikost oblasti se vztahuje k nejdelší přímé velikosti, která se ukáže při mikroskopii. Směsi oddělené fáze mohou být zcela nemísitelné nebo mohou projevovat částečnou mísitelnost, ale musí se chovat tak, že alespoň v pevném stavu směs má dvě nebo více odlišných polymerních fází.

Poměr PAEK k PEIS může být jakýkoli, který má za výsledek směs, jež má zlepšené vlastnosti, tj. lepší nebo horší závislost na konečném použití než libovolná samotná pryskyřice. Poměr, v dílech hmotnostních, může být v jakémkoli rozmezí od 1 : 99 do 99 : 1, v závislosti na konečném použití a požadované vlastnosti, která má být zlepšena. Rozmezí poměru může být od 15 : 85 do 85 : 15 nebo rovněž od 25 : 75 do 75 : 25. V závislosti na použití poměr může být také od 40 : 60 do 60 : 40. Odborník v oboru ocení, že měnící se poměry PAEK k PEIS bude spadat do libovolného reálného číselného poměru ve zmíněných poměrech, v závislosti na požadovaném výsledku.

Vlastnosti konečné směsi, která se může upravovat změnou poměru složek, zahrnují teplotu tepelné deformace a schopnost nést zatížení. Například v jednom ztělesnění polyetherimid-sulfonová pryskyřice může být přítomna v jakémkoli množství účinném pro změnu, to znamená pro zlepšení schopnosti zvýšit zatížení PAEK směsí vůči samotným jednotlivým komponentám. V některých případech PAEK může být přítomen od asi 30 do asi 70 % hmotnostních z celkové směsi, zatímco množství PEIS může být od asi 70 do asi 30 % hmotnostních, ve kterých procenta hmotnostních jsou uvedena s ohledem na kombinovanou hmotnost PAEK a PEIS.

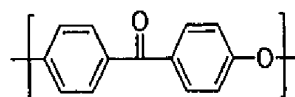
V některých ztělesnění polymerní směs oddělené fáze bude mít teplotu tepelné deformace (HDT), měřeno za použití ASTM, metoda D 5418, na 3,2mm tyčince při 0,46 MPa (66 psi) větší než nebo rovnou asi 170 °C. V jiných případech HDT při 0,46 MPa (66 psi) bude větší než nebo rovna 200 °C. V ještě jiných případech schopnost nést zatížení u PAEK - PEIS bude ukázána na teplotě podle Vicata větší než nebo rovné asi 200 °C, měřeno podle ASTM, metoda D 1525, při 50 newton (N).

Při ještě jiném případě schopnost nést zatížení polymerní směsi oddělené fáze se ukáže na modulu ohybu rovném nebo větším než asi 200 megapascalů (MPa), měřeno na 3,2mm tyčince, například při měření podle ASTM, metoda D 5418, při 200 °C.

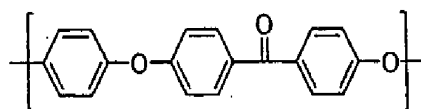
Polymerní směsi oddělené fáze se mohou připravovat mísením v roztaveném stavu v určitém množství PAEK s určitým množstvím PEIS. Obě komponenty mohou být smíchány libovolnou metodou známou odborníkovi v oboru tak, že výsledkem bude směs oddělené fáze. Mezi takové metody je zahrnuto vytlačování (extrudování), slinování atd.

Pokud se zde používá termín polyaryletherketon (PAEK), zahrnuje několik typů polymerů, které obsahují aromatické kruhy, obvykle fenylové kruhy, vázané primárně ketonovou a etherovou skupinou v rozdílných pořadích. Příklady PAEK pryskyřic jsou polyetherketony (PEK), polyetheretherketony (PEEK), polyetherketonetherketonketony (PEKEKK) a polyetherketonketony (PEKK), a kopolymery obsahující takové skupiny, stejně jako jejich směsi. PAEK polymery mohou obsahovat monomerní skupiny s obsahem aromatického kruhu, obvykle fenylového kruhu, ketoskupiny a etherové skupiny v libovolném pořadí. Nižší hodnoty, například méně než 10 % molárních, dodatkových vazacích skupin mohou být přítomny, pokud nemění od základu vlastnosti PAEK pryskyřice.

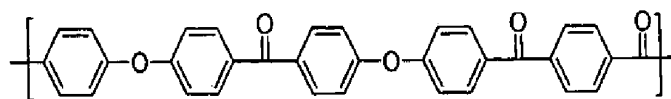
Například v oddělených směsích fáze se mohou používat různé polyaryletherketony, které jsou vysoce krystalické, s teplotou tavení nad 300 °C. Příklady těchto krystalických polyaryletherketonů jsou znázorněny strukturami XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX a XXX.



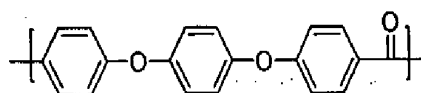
(XXVI)



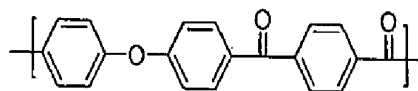
(XXVII)



(XXVIII)



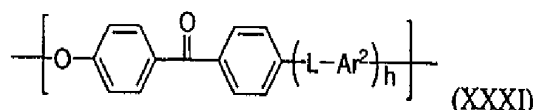
(XXIX)



(XXX)

Jiné příklady krystalických polyaryletherketonů, které jsou vhodné pro použití zde popisované, se mohou genericky

charakterizovat jako látky obsahující opakující se skupiny dále uvedeného vzorce XXXI



ve kterém Ar^2 je nezávisle divalentní aromatický radikál vybraný z fenylenu, bifenylenu nebo naftylenu, L je nezávisle $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$ nebo přímá vazba a h je celé číslo mající hodnotu od 0 do asi 10.

Odborník v oboru bude vědět, že je dobře ujasněnou a podstatnou částí patentu a jiné literatury zaměřené na formace a vlastnosti polyaryletherketonů. Například některé z časných prací, jako US patent 3 065 205, obsahuje elektrofilní aromatickou substituční reakci (například katalyzovanou podle Friedel-Craftse) aromatických diacylhalogenidů s nesubstituovanými aromatickými sloučeninami, jako je difenylether. Ohodnocení této třídy je uvedeno v US patentu 4 175 175, který ukazuje, že lze formovat širokou paletu pryskyřic, například nukleofilní aromatickou substituční reakcí aktivovaného aromatického dihalogenidu a aromatického diolu nebo jeho soli.

Jeden takový způsob přípravy polyarylketonu zahrnuje zahřívání v podstatě ekvimolární směsi bisfenolu, který je často podrobován reakci jako bisfenolátová sůl, a dihalogenbenzoidové sloučeniny nebo v jiných případech halogenfenolové sloučeniny. V jiných případech se mohou používat směsi těchto sloučenin. Například hydrochinon se může nechat reagovat s dihalogenarylketonem, jako je dichlorbenzofenon nebo difluorbenzofenon, za vzniku polyaryletherketonu. V jiných

případech se dihydroxyaryylketon, jako dihydroxybenzofenon, může polymerovat s aryldihalogenidy, jako je dichlorbenzen, za vzniku PAEK pryskyřic. V ještě jiných případech se dihydroxyarylethery, jako je dihydroxydifenylether, mohou nechat reagovat s dihalogenaryylketony, jako je difluorbenzofenon. V jiných variantách dihydroxysloučeniny bez etherových vazeb, jako je dihydroxybifenyl nebo hydrochinon, se mohou nechat reagovat s dihalogenovými sloučeninami, které mohou mít jak etherovou, tak ketonovou vazbu, například s bis(dichlorfenyl)-benzofenonem. V dalších případech diarylethery karboxylových kyselin nebo halogenidy karboxylových kyselin mohou být polymerovány za vzniku polyaryletherketonů. Příklady takových sloučenin jsou difenylether karboxylové kyseliny, chlorid difenyletheru karboxylové kyseliny, fenoxi-fenoxibenzoová kyselina nebo jejich směsi. V ještě dalších případech dikarboxylové kyseliny nebo halogenidy dikarboxylových kyselin mohou být kondenzovány s diarylethery, například isoftaloylchlorid nebo tereftaloylchlorid (nebo jejich směsi) se mohou nechat reagovat s difenyletherem za vzniku PAEK pryskyřic.

Tento způsob je například popsán v US patentu 4 176 222. Tento způsob zahrnuje zahřívání na teplotní rozmezí od 100 do 400 °C (i) v podstatě ekvimolární směsi (a) bisfenolu a (b.i) dihalogenbenzenoidové sloučeniny a/nebo (b.ii) halogenfenolu, přičemž v dihalogenbenzenoidové sloučenině nebo halogenfenolu jsou atomy halogenu aktivovány $-C=O-$ skupinami v poloze orto nebo para, se směsí uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu sodného a druhého uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu alkalického kovu; alkalický kov uvedeného druhého uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu alkalického kovu má vyšší atomové číslo než má sodík, a množství uvedeného druhého uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu alkalického kovu je takové, že činí 0,001 až 0,2

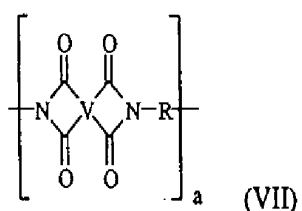
gramatomu tohoto alkalického kovu s vyšším atomovým číslem na gramatom sodíku, celkové množství uhličitanu nebo hydrogen-uhličitanu alkalického kovu je takové, že je přítomen alespoň jeden atom alkalického kovu na každou fenolovou skupinu, a potom se oddělí polymer od halogenidu alkalického kovu.

Ještě jiné polyaryletherketony se mohou připravovat podle způsobu, který je popsán například v US patentu 4 396 755. Při takových způsobech se nechávají reagovat reaktanty, jako je (a) dikarboxylová kyselina; (b) divalentní aromatický radikál a monoaromatická dikarboxylová kyselina a (c) kombinace (a) a (b), v přítomnosti fluoralkansulfonové kyseliny, obzvláště trifluormethansulfonové kyseliny.

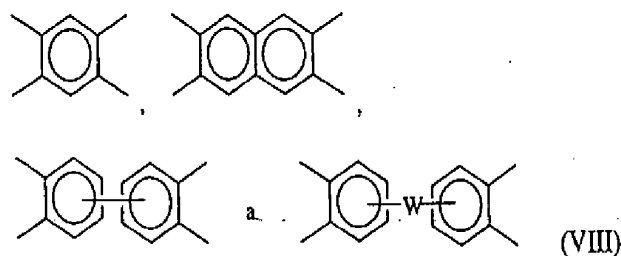
Další polyaryletherketony mohou být připraveny podle způsobu, jaký je popsán například v US patentu 4 398 020, kde aromatické diacylové sloučeniny se polymerují s aromatickou sloučeninou a monoacylhalogenidem.

Polyaryletherketony mohou mít sníženou viskozitu rovnou nebo větší než asi 0,4 až asi 5,0 dl/g, měřeno v koncentrované kyselině sírové při 25 °C. Hmotnostních průměrná molekulová hmotnost (Mw) PEAK může být od asi 5 000 do asi 150 000 g/mol. V jiných případech Mw může být od asi 10 000 do asi 80 000 g/mol.

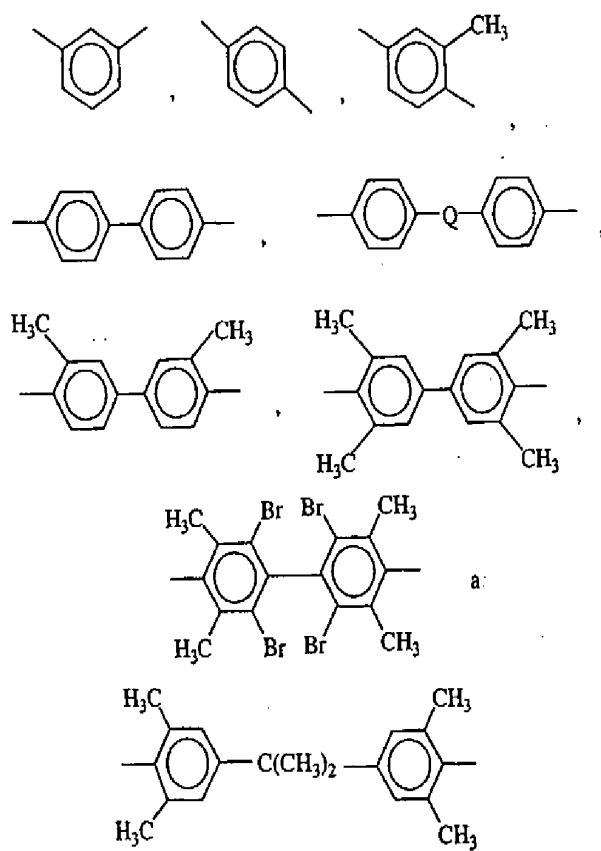
Druhou pryskyřičnou komponentou je polyetherimidsulfonová (PEIS) pryskyřice. Jak se zde používá, PEIS zahrnuje strukturní skupiny, které mají obecný vzorec VII, kde je rovno nebo více než asi 50% molárních polymerních vazeb, které obsahují arylsulfonovou skupinu a



a kde a je větší než 1, obvykle od asi 10 do asi 1 000 nebo více a konkrétněji od asi 10 do asi 500; a V je tetravalentní linker (spojovník) bez omezení, pokud linker nebrání syntéze nebo použití polysulfonetherimidu. Vhodné linkery zahrnují, aniž by na ně byly omezeny, (a) substituované nebo nesubstituované, nasycené, nenasyčené nebo aromatické monocyklické nebo polycyklické skupiny mající od asi 5 do asi 50 atomů uhlíku; (b) substituované nebo nesubstituované, lineární nebo větvené, nasycené nebo nenasyčené alkylové skupiny mající od 1 do asi 30 atomů uhlíku; nebo (c) jejich kombinace. Výhodné linkery zahrnují, aniž by byly na ně omezeny, tetravalentní aromatické radikály vzorce VIII, jako je



ve kterém W je v některých ztělesněních divalentní skupina vybraná ze souboru sestávajícího z $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $\text{C}_y\text{H}_{2y}-$ (y je celé číslo od 1 do 5) a jejich halogenovaných derivátů včetně perfluoralkylenových skupin, nebo skupiny vzorce $-\text{O}-\text{D}-\text{O}-$. Skupina D může obsahovat zbytek bisfenolových sloučenin. Například D může být jakákoli z molekul znázorněných vzorcem IX.

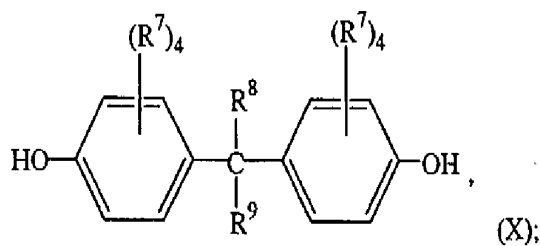


Divalentní vazby $-W-$ nebo skupina $-O-D-O-$ mohou být v polohách 3,3', 3,4', 4,3' nebo 4,4'. Směsi svrchu uvedených sloučenin se mohou také používat. Skupiny zbavené benzylových protonů jsou často preferovány pro vynikající stabilitu taveniny. Na skupiny, kde W je $-SO_2-$, se konkrétně poukazuje, ježto jsou jednou metodou zavádějící arylsulfonové vazby do polysulfonetherimidových pryskyřic.

V souvislosti s tímto vynálezem termín „polymerní vazba“ neboli „vazba polymerů“ je definován jako reakční produkt alespoň dvou monomerů, který vytváří polymer, ve kterém alespoň jedním z monomerů je dianhydrid nebo chemický ekvivalent a ve kterém druhým monomerem je alespoň jeden diamin nebo chemický ekvivalent. Polymer obsahuje na 100 %

molárních takových vazeb. Polymer, který má 50 % molárních arylsulfonových vazeb, například bude mít polovinu svých vazeb (na molárním základě) s obsahem vazeb odvozených od dianhydridu nebo diaminu s alespoň jednou arylsulfonovou skupinou.

Vhodné dihydroxysubstituované aromatické uhlovodíky používané jako prekurzory pro -O-D-O- skupinu také zahrnují skupinu vzorce X:



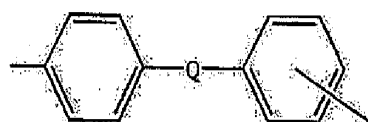
ve kterém každý R^7 je nezávisle vodík, chlor, brom, alkoxy, aryloxy nebo C_{1-30} monovalentní uhlovodíková skupina nebo hydroxykarbonoxyskupina a R^8 a R^9 jsou nezávisle vodík, arylová, fluoralkylová skupina nebo C_{1-30} uhlovodíková skupina.

Dihydroxysubstituované aromatické uhlovodíky, které mohou být používány jako prekurzory pro -O-D-O- skupinu, zahrnují ty, které jsou pojmenovány nebo popsány vzorcem v US patentech 2 991 273; 2 999 835; 3 028 365; 3 148 172; 3 153 008; 3 271 367; 3 271 368; a 4 217 438. Zvláštní příklady dihydroxysubstituovaných aromatických uhlovodíků, které mohou být používány v přítomném vynálezu, zahrnují, aniž by byly na ně omezeny, bis(4-hydroxyfenyl)sulfon, bis(4-hydroxyfenyl)-sulfid, bis(4-hydroxyfenyl)ether, bis(4-hydroxyfenyl)sulfoxid, 1,4-dihydroxybenzen, 4,4'-oxydifenol, 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-

hexafluorpropan, 4,4'-(3,3,5-trimethylcyklohexyliden)difenol;
 4,4'-bis(3,5-dimethyl)-difenol, 1,1-bis(4-hydroxy-3-methylfenyl)cyklohexan; 4,4-bis(4-hydroxyfenyl)heptan; 2,4'-dihydroxydifenylmethan; bis(2-hydroxyfenyl)methan; bis(4-hydroxyfenyl)methan; bis(4-hydroxy-5-nitrofenyl)methan; bis(4-hydroxy-2,6-dimethyl-3-methoxyfenyl)methan; 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)ethan; 1,2-bis(4-hydroxyfenyl)ethan; 1,1-bis(4-hydroxy-2-chlorfenyl)ethan; 2,2-bis(3-fenyl-4-hydroxyfenyl)-propan; 2,2-bis(4-hydroxy-3-methylfenyl)propan; 2,2-bis(4-hydroxy-3-ethylfenyl)propan; 2,2-bis(4-hydroxy-3-isopropylfenyl)propan; 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dimethylfenyl)propan; 3,5,3',5'-tetrachlor-4,4'-dihydroxyfenyl)propan; bis(4-hydroxyfenyl)cyklohexylmethan; 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-1-fenylpropan; 2,4'-dihydroxyfenylsulfon; dihydroxynaftalen; 2,6-dihydroxynaftalen; hydrochinon; resorcinol; C₁₋₃ alkylem substituované resorcinoly; methylresorcinol, 1,4-dihydroxy-3-methylbenzen; 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)butan; 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-2-methylbutan; 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)cyklohexan; 4,4'-dihydroxydifenyl; 2-(3-methyl-4-hydroxyfenyl)-2-(4-hydroxyfenyl)propan; 2-(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)-2-(4-hydroxyfenyl)propan; 2-(3-methyl-4-hydroxyfenyl)-2-(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)propan; bis(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)-methan; 1,1-bis(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)ethan; 2,2-bis(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)propan; 2,4-bis(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)-2-methylbutan; 3,3-bis(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)pentan; 1,1-bis(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)cyklopentan; 1,1-bis(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)cyklohexan; bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)-sulfoxid, bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)sulfon a bis(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)sulfid. Směsi obsahující jakékoli z výše uvedených dihydroxysubstituovaných aromatických uhlovodíků mohou být také používány.

Ve zvláštním ztělesnění dihydroxysubstituovaný aromatický uhlovodík obsahující bisfenoly se sulfonovými vazbami je významný, ježto to je jiná cesta pro zavádění arylsulfonových vazeb do polysulfonetherimidové pryskyřice. V jiných případech bisfenolové sloučeniny zbavené benzylových protonů mohou být výhodné pro přípravu polyetherimidsulfonů s vynikající stabilitou taveniny.

Ve vzorci VII skupinou R je zbytek diaminosloučeniny nebo chemický ekvivalent, který zahrnuje, aniž by byl na ně omezen, substituované nebo nesubstituované divalentní organické radikály, jako jsou: (a) aromatické uhlovodíkové radikály mající od asi 6 do asi 24 atomů uhlíku a jejich halogenované deriváty; (b) alkylenové radikály mající od asi 2 do asi 20 atomů uhlíku s přímým nebo větveným řetězcem; (c) cykloalkylenové radikály mající od asi 3 do asi 24 atomů uhlíku, nebo (d) divalentní radikály obecného vzorce XI



(XI)

ve kterém Q zahrnuje, aniž by na ně byl omezen, divalentní skupinu vybranou ze souboru sestávajícího z $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $\text{C}_y\text{H}_{2y}-$ (y je celé číslo od 1 do asi 5) a jejich halogenovaných derivátů včetně perfluoralkylenových skupin. Ve zvláštních ztělesněních R je v podstatě zbaven benzylových vodíků. Přítomnost benzylových protonů může být vyloučena z chemické struktury.

V některých zvláštních ztělesněních se mezi vhodné aromatické diaminy zahrnují meta-fenylendiamin; para-fenylendiamin; směsi meta- a para-fenylendiaminu; isomerní 2-methyl- a 5-methyl-4,6-diethyl-1,3-fenylendiaminy nebo jejich směsi; bis(4-aminofenyl)-2,2-propan; bis(2-chlor-4-amino-3,5-diethylfenyl)methan, 4,4'-diaminodifenyl, 3,4'-diaminodifenyl, 4,4'-diaminodifenylether (někdy uváděný jako 4,4'-oxydianilin); 3,4'-diaminodifenylether, 3,3'-diaminodifenylether, 4,4'-diaminodifenylsulfon, 3,4'-diaminodifenylsulfon, 3,3'-diaminodifenylsulfon, 4,4'-diaminodifenylsulfid; 3,4'-diaminodifenylsulfid; 4,4'-diaminodifenylketon, 3,4'-diaminodifenylketon, 4,4'-diaminodifenylmethan (běžně označovaný jako 4,4'-methylendianilin); 4,4'-bis(4-aminofenoxy)bifenyl, 4,4'-bis(3-aminofenoxy)bifenyl, 1,5-diaminonaftalen; 3,3-dimethylbenzidin; 3,3-dimethoxybenzidin; benzidin; m-xylylendiamin; bis(aminofenoxy)fluoren, bis(aminofenoxy)benzen, 1,3-bis(3-aminofenoxy)benzen, 1,3-bis(4-aminofenoxy)benzen, 1,4-bis(4-aminofenoxy)benzen, bis(aminofenoxy)fenylsulfon, bis(4-(4-aminofenoxy)fenyl)sulfon, bis(4-(3-aminofenoxy)fenyl)sulfon, diaminobenzanilid, 3,3'-diaminobenzofenon, 4,4'-diaminobenzofenon, 2,2'-bis(4-(4-aminofenoxy)fenyl)propan, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxy)fenyl]hexafluorpropan, 4,4'-bis(aminofenyl)-hexafluorpropan, 1,3-diamino-4-isopropylbenzen; 1,2-bis(3-aminofenoxy)ethan; 2,4-bis(beta-amino-terc-butyl)toluen; bis(p-beta-methyl-o-aminofenyl)benzen; bis(p-beta-amino-terc-butylfenyl)ether a 2,4-toluendiamin. Směsi dvou nebo více diaminů se mohou také používat. Výhodnými aromatickými diaminy jsou diaminodifenylsulfon (DDS), bis(aminofenoxyfenyl)sulfony (BAPS) a jejich směsi.

Termoplastické polysulfonetherimidy popsané zde mohou být odvozeny od reaktantů obsahujících jeden nebo několik

aromatických diaminů nebo jejich chemicky ekvivalentních derivátů a jeden nebo několik cyklických dianhydridů aromatických tetrakarboxylových kyselin (někdy zde označovaných jako aromatické dianhydridy), aromatických tetrakarboxylových kyselin nebo jejich derivátů schopných vytvářet cyklické anhydridy nebo tepelného / katalytického přesmyku předem získaných polyisoimidů. Kromě toho alespoň část jednoho nebo jiného nebo alespoň část každého z reaktantů obsahujících aromatické diaminy a aromatické dianhydridy zahrnuje arylsulfonovou vazbu, takže alespoň 50 % molárních výsledných polymerních vazeb obsahuje alespoň jednu arylsulfonovou skupinu. Při zvláštním ztělesnění všechny z jednoho nebo jiného nebo každého reaktantu obsahujícího aromatické diaminy a aromatické dianhydridy má alespoň jednu sulfonovou vazbu. Reaktanty polymerují za vzniku polymerů obsahujících cyklické imidové vazby a sulfonové vazby.

Ilustrativní příklady aromatických dianhydridů zahrnují:

4,4'-bis(3,4-dikarboxyfenoxy)difenylsulfondianhydrid;
 4,4'-bis(2,3-dikarboxyfenoxy)difenylsulfondianhydrid;
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)difenylsulfondianhydrid
 a jejich směsi.

Mezi jiné aromatické dianhydridy se zahrnují:

2,2-bis(4-(3,4-dikarboxyfenoxy)fenyl)propandianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dikarboxyfenoxy)difenyletherdianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dikarboxyfenoxy)difenylsulfiddianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dikarboxyfenoxy)benzofenondianhydrid;
 2,2-bis([4-(2,3-dikarboxyfenoxy)fenyl]propandianhydrid;
 4,4'-bis(2,3-dikarboxyfenoxy)difenyletherdianhydrid;
 4,4'-bis(2,3-dikarboxyfenoxy)difenylsulfiddianhydrid;

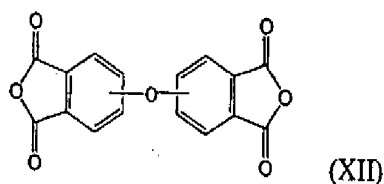
4,4'-bis(2,3-dikarboxyfenoxy)benzofenondianhydrid;
 2-[4-(3,4-dikarboxyfenoxy)fenyl]-2-[4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-
 fenyl]propandianhydrid;
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)difenylether-
 dianhydrid;
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)difenylsulfid-
 dianhydrid;
 4-(2,3-dikarboxyfenoxy)-4'-(3,4-dikarboxyfenoxy)benzofenon-
 dianhydrid;
 dianhydrid 1,4,5,8-naftalentetrakarboxylové kyseliny;
 dianhydrid 3,4,3',4'-benzofenontetrakarboxylové kyseliny;
 dianhydrid 2,3,3',4'-benzofenontetrakarboxylové kyseliny;
 anhydrid 3,4,3',4'-oxydifthalové kyseliny;
 anhydrid 2,3,3',4'-oxydifthalové kyseliny;
 dianhydrid 3,3',4,4'-bifenyltetrakarboxylové kyseliny;
 dianhydrid 2,3,3',4'-bifenyltetrakarboxylové kyseliny;
 dianhydrid 2,3,2',3'-bifenyltetrakarboxylové kyseliny;
 dianhydrid pyromellitové kyseliny;
 dianhydrid 3,4,3',4'-difenylsulfontetrakarboxylové kyseliny;
 dianhydrid 2,3,3',4'-difenylsulfontetrakarboxylové kyseliny;
 1,4-bis(3,4-dikarboxyfenoxy)benzendianhydrid; a
 2,2-bis(3,4-dikarboxyfenyl)hexafluorpropandianhydrid.

Polysulfontherimidy se strukturními skupinami odvozenými od
 směsí obsahujících dva nebo více dianhydridů jsou také
 zvažovány.

V jiných případech polysulfonetherimidy mají rovno nebo
 více než asi 50 % molárních imidových vazeb odvozených od
 anhydridu aromatického etheru, to je oxydifthalanhydridu;
 v alternativním ztělesnění od asi 60 % molárních do asi 100 %
 molárních imidových vazeb odvozených od oxydifthalanhydridu.
 V alternativním ztělesnění od asi 70 % molárních do asi 99 %

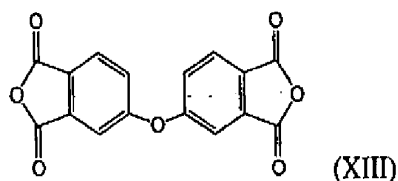
molárních imidových vazeb je odvozeno od oxydifftalanhydridu nebo chemického ekvivalentu.

Termín „oxydifftalanhydrid“ znamená anhydrid oxydifftalové kyseliny vzorce XII

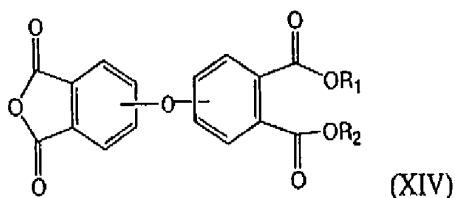


a jeho deriváty, jak jsou dále definovány níže.

Oxydifftalanhydridy vzorce XII zahrnují 4,4'-oxybis-ftalanhydrid, 3,4'-oxybisftalanhydrid, 3,3'-oxybisftalanhydrid a jakékoli jejich směsi. Například polysulfonetherimid, který má rovno nebo více než 50 % molárních imidových vazeb odvozených od oxydifftalanhydridu, může pocházet z 4,4'-oxybisftalanhydridových strukturních skupin vzorce XIII

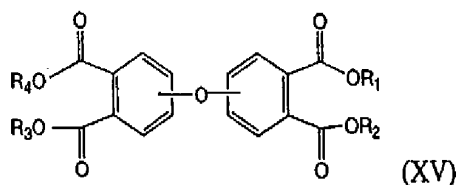


Jak je uvedeno výše, deriváty oxydifftalanhydridu se mohou používat pro přípravu polysulfonetherimidů. Příklady derivatizovaných anhydridových skupin, které mohou fungovat jako chemický ekvivalent pro oxydifftalanhydrid při reakcích vytvářejících imid, zahrnují deriváty oxydifftalanhydridu vzorce XIV



ve kterém R_1 a R_2 ze vzorce VII mohou mít jakýkoli z následujících významů: vodík; alkylová skupina; a arylová skupina. R_1 a R_2 mohou být stejné nebo rozdílné pro přípravu anhydridu oxydifthalové kyseliny, esteru oxydifthalanhydridu a anhydridu esteru oxydifthalové kyseliny.

Polysulfonetherimididy mohou zde obsahovat imidové vazby odvozené od derivátů oxydifthalanhydridu, který má dvě derivatizované anhydridové skupiny, jako je například derivát oxydifthalanhydridu vzorce XV

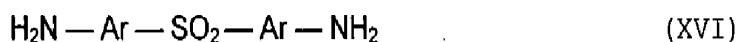


ve kterém R_1 , R_2 , R_3 a R_4 ze vzorce XV mohou mít jakýkoli z následujících významů: vodík; alkylová skupina; a arylová skupina. R_1 , R_2 , R_3 a R_4 mohou být stejné nebo rozdílné pro přípravu oxydifthalové kyseliny, oxydifthalátu a esteru oxydifthalové kyseliny.

Uvažuje se také s kopolymery polysulfonetherimidů, které obsahují strukturní skupiny pocházející z imidizačních reakcí směsí oxydifthalanhydridů uvedených v přehledu výše, které mají 2, 3 nebo více různých dianhydridů, a více nebo méně ekvimolárních množství organického diaminu s flexibilní vazbou. Kromě toho se také zvažují kopolymery, jež mají rovno nebo více než asi 50 % molárních imidových vazeb pocházejících z oxydifthalanhydridů definovaných výše, které zahrnují jejich deriváty, a až asi 50 % molárních alternativních dianhydridů,

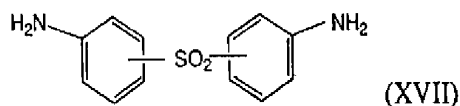
kteřé jsou odlišné od oxydiftalanhydridu. To znamená, že v některých případech bude žádoucí připravovat kopolymery, které kromě toho, že mají rovno nebo více než asi 50 % molárních vazeb odvozených oxydiftalanhydridu, budou také obsahovat imidové vazby pocházející z jiných aromatických dianhydridů, které se liší od oxydiftalanhydridů jako takových, jako je například bisfenol A dianhydrid (BPADA), disulfondianhydrid, benzofenondianhydrid, bis(karbofenoxifenyl)hexafluorpropandianhydrid, bisfenoldianhydrid, dianhydrid pyromellitové kyseliny (PMDA), bifenyldianhydrid, anhydrid sírový (sulfur dianhydrid), sulfodianhydrid a jejich směsi.

V jiném ztělesnění dianhydrid, jako je definován výše, reaguje s aryldiaminem, který má sulfonovou vazbu. V jednom ztělesnění polysulfonetherimid zahrnuje strukturní skupiny, které jsou odvozeny od aryldiaminosulfonu vzorce XVI



ve kterém Ar mohou být skupiny druhu arylu, které obsahují jediný nebo vícenásobný kruh. Několik arylových kruhů může být spojeno dohromady, například etherovými vazbami, sulfonovými vazbami nebo více než jednou sulfonovou vazbou. Arylové kruhy mohou být také kondenzovány.

V alternativním ztělesnění aminové skupiny aryldiaminosulfonu mohou být v poloze meta nebo para k sulfonové vazbě, například jako ve vzorci XVII



Aromatické diaminy zahrnují, aniž by na ně byly omezeny, například diaminodifenylsulfon (DDS) a bis(aminofenoxyfenyl)-sulfony (BAPS). Oxydifitalanhydridy popsané výše se mohou používat pro vytvoření polyimidových vazeb reakcí s aryl-diaminosulfonem za vzniku polysulfonetherimidů.

V některých ztělesněních polysulfonetherimidové pryskyřice se mohou připravovat reakcí aromatického dianhydridového monomeru (nebo aromatického bis(etheranhydrid)ového monomeru) s organickým diaminovým monomerem, kdy jsou přítomny dva monomery v podstatě v ekvimolárních množstvích, nebo kdy je v reakční směsi přítomen jeden monomer v přebytku ne větším než asi 20 % molárních a výhodně menším než asi 10 % molárních, vztaženo na jiný monomer, nebo kdy je v reakční směsi přítomen jeden monomer v molárním přebytku ne větším než asi 5 %. V jiných případech monomery budou přítomny v množstvích lišících se v molárním přebytku o méně než o 1 %.

Primární alkylmonoaminy, jako je methyamin, se mohou používat jako látky zastavující růst řetězce. Primární monoaminy se mohou také používat pro zakončení řetězce nebo zastavení růstu řetězce polysulfonetherimidu, například pro řízení molekulové hmotnosti. Ve zvláštním ztělesnění primární monoaminy zahrnují aromatické primární monoaminy, jejichž ilustrativní příklady zahrnují anilin, chloranilin, perfluormethylanilin, naftylaminy a podobně. Aromatické primární monoaminy mohou mít další funkční vazbu k aromatickému kruhu, jako arylové skupiny, alkylové skupiny, aryl-alkylové skupiny, sulfonové skupiny, esterové skupiny, amidové skupiny, halogeny, halogenované alkylové nebo arylové skupiny,

alkyletherové skupiny, aryetherové skupiny nebo arylketo-skupiny, avšak nejsou na ně omezeny. Připojená funkční skupina nemá být na překážku funkci aromatického primárního monoaminu pro řízení molekulové hmotnosti polysulfonetherimidu. Vhodné monoaminové sloučeniny jsou shrnuty v US patentu 6 919 422.

Anhydridy aromatických dikarboxylových kyselin, to je aromatických skupin obsahujících jednu cyklickou anhydridovou skupinu, se mohou také používat pro řízení molekulové hmotnosti polyimidsulfonů. Ilustrativní příklady zahrnují ftalanhydrid, substituované ftalanhydridy, jako je anhydrid chlorftalové kyseliny, a podobně. Uvedené anhydridy mohou mít další funkční vazbu k aromatickému kruhu, jejichž ilustrativní příklady zahrnují ty funkční skupiny, které jsou popsány výše pro aromatické primární monoaminy.

V některých případech mohou být žádoucí polysulfonetherimidy s nízkou úrovní isoalkylidenových vazeb. Předpokládá se, že v některých PAEK směsích přítomnost isoalkylidenových vazeb může napomáhat mísitelnosti, která by mohla snížit schopnost nést zatížení při vysoké teplotě a mohla by být nežádoucí. Mísitelné PEEK směsi s polymerem obsahujícím isoalkyliden jsou popsány například v US patentech 5 079 309 a 5 171 796. V některých případech nízké hladiny isoalkylidenových skupin mohou znamenat, že méně než 30 % molárních polysulfonetherimidových vazeb bude obsahovat isoalkylidenové skupiny, v jiných případech polysulfonetherimidové vazby budou obsahovat méně než 20 % molárních isoalkylidenových skupin. V ještě jiných případech bude přítomno méně než 10 % molárních isoalkylidenových skupin v polysulfonetherimidových vazbách.

Polysulfonetherimidy mohou mít index toku taveniny asi 0,1 až asi 10 g za minutu (g/min), měřeno podle Americké společnosti pro testování materiálů (ASTM = American Society for Testing Materials), metoda D 1238, při 340 až 425 °C. V jednom ztělesnění polysulfonetherimidová pryskyřice má hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost (dále též M_w ; weight average molecular weight) asi 10 000 až asi 150 000 gramů na mol (g/mol), měřeno gelovou permeační chromatografií, za použití polystyrenu jako standardu. V jiném ztělesnění polysulfonetherimid má M_w od 20 000 do 60 000 g/mol. Příklady některých polyetherimidů jsou shrnuty v ASTM D 5205 „Standard Classification System for Polyetherimide (PEI) Materials“.

V některých případech, zvláště když je žádoucí formulace z filmu a vláken, kompozice má být v podstatě zbavena vláknenné výztuže, jako jsou skleněná, uhlíková, keramická nebo kovová vlákna. V některých případech výraz v podstatě zbaven znamená méně než 5 % hmotnostních z celé kompozice. V jiných případech kompozice má mít méně než 1 % hmotnostní přítomné vláknenné výztuže.

V jiných případech je vhodné mít kompozice, kde dojde k vývoji určitého stupně krystaličnosti při ochlazování. To může být důležitější u předmětů s vysokou plochou povrchu, jako vláken a filmů, které budou ochlazovány rychle v důsledku jejich vysoké plochy povrchu, a kde se nemůže vyvinout plná krystaličnost, která je nezbytná pro dosažení optimálních vlastností. V některých případech vznik krystaličnosti se odráží v krystalizační teplotě (T_c), která může být měřena metodami, jako je diferenciální skanovací kalorimetrie (DSC), například podle ASTM, metoda D 3418. Teplota maximální rychlosti krystalizace se může měřit jako T_c . V některých

případech, například při rychlosti chlazení 80 °C/min, může být žádoucí mít T_c rovnou nebo větší než asi 240 °C. V jiných případech může být žádoucí například pomalejší rychlost chlazení 20 °C/min, teplota krystalizace je rovna nebo větší než asi 280 °C/min.

V některých případech kompozice bude mít alespoň dvě odlišné teploty přechodu ke zesklňení (T_g), první teplotu přechodu ke zesklňení (T_g) pro PEAK pryskyřici nebo částečně mísitelnou PEAK směs, a druhou teplotu přechodu ke zesklňení (T_g) spojenou s polysulfonetherimidovou pryskyřicí nebo směsí, kde taková pryskyřice převládá. Teploty přechodu ke zesklňení (T_g) se mohou měřit jakoukoli obvyklou metodou, jako je DSC nebo dynamicko mechanická analýza (DMA). V některých případech první teplota přechodu ke zesklňení (T_g) může být od asi 120 do asi 200 °C a druhá teplota přechodu ke zesklňení (T_g) může být od asi 240 do asi 350 °C. V jiných případech může být vhodné mít i vyšší druhou teplotu přechodu ke zesklňení (T_g), od asi 280 do asi 350 °C. V jiných případech, v závislosti na konkrétních pryskyřicích, molekulových hmotnostech a složení směsi, teploty přechodu ke zesklňení (T_g) mohou být odlišné nebo přechody se mohou částečně překrývat.

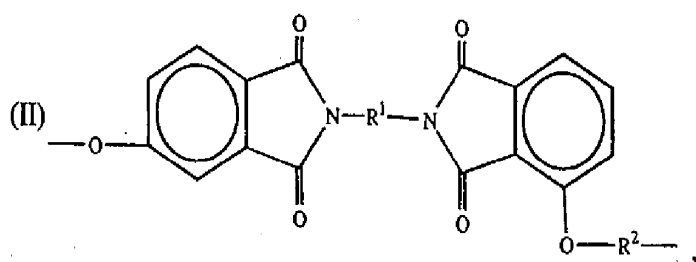
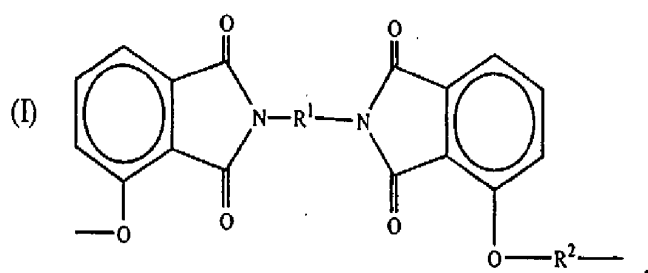
V jiném ztělesnění směsi polysulfonetherimidu a PEAK budou mít viskozitu taveniny od asi 200 pascal-sekund do asi 10 000 pascal-sekund (Pa.s) při 380 °C, měřeno pomocí ASTM, metoda D 3835, za použití kapilárního rheometru s rychlostí stříhu od 100 do 10 000 1/s. Směsi pryskyřic mající viskozitu taveniny od asi 200 pascal-sekund do asi 10 000 pascal-sekund při 380 °C dovolí kompozici, aby byla snadněji formulována na předměty za použití techniky zpracování v tavenině. V jiných případech

budou vhodné nižší viskozity taveniny, od asi 200 do asi 5 000 Pa.s.

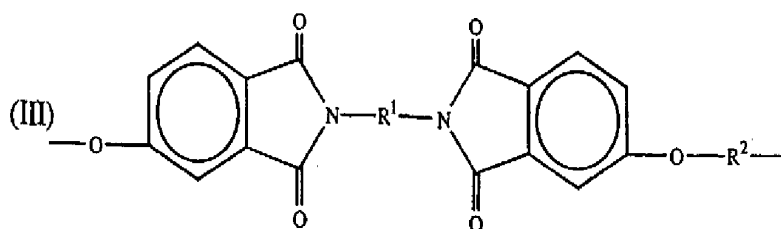
Jiný aspekt zpracování v tavenině, zvláště při vysoké teplotě potřebné pro PAEK - polysulfonetherimidové kompozice zde popsané, spočívá v tom, že viskozita taveniny z kompozice není podrobena nadměrné změně během procesu tavení nebo vytlačování. Jednou metodou pro měření stability taveniny je zjistit změnu viskozity v závislosti na čase při teplotě zpracování, například při 380 °C, za použití rheometru s paralelními deskami. V některých případech by se mělo uchovat 50 % nebo více z počáteční viskozity poté, co se udržuje při teplotě po dobu rovnou nebo delší než asi 10 minut. V jiném případě změna viskozity taveniny by měla být menší než asi 35 % z počáteční hodnoty alespoň během asi 10 minut. Počáteční hodnoty viskozity taveniny se mohou měřit za 1 až 5 minut poté, co se kompozice roztavila a ekvilibrovala. Obecně se počká 1 až 5 minut po zahřátí, předtím než se vzorek použije pro měření (zaznamenání) viskozity, aby se zajistilo, že je vzorek plně roztaven a ekvilibrován. Vhodná metoda pro měření viskozity taveniny v závislosti na čase je například ASTM, metoda D 4440. Poznámá se, že viskozita taveniny může být uváděna v poise (P) nebo pascal-sekundách (Pa.s); 1 Pa.s = 10 P.

D. Kopolyetherimidy

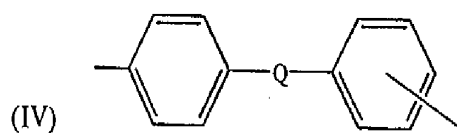
Vhodné polymery mohou také zahrnovat kopolymery kopolyetherimidu, který má teplota přechodu ke zesklnění vyšší než nebo rovnou asi 218 °C, přičemž uvedený kopolyetherimid má strukturní skupiny vzorců I a II



a popřípadě strukturní skupiny vzorce III

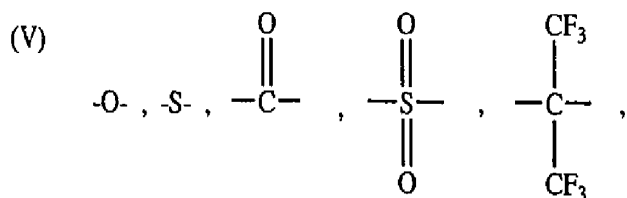


kde R^1 pozůstává z nesubstituovaného C_{6-22} divalentního aromatického uhlovodíku nebo substituovaného C_{6-22} divalentního aromatického uhlovodíku obsahujícího halogen nebo alkylový substituent nebo směsi uvedených substituentů; nebo divalentní radikál obecného vzorce IV



skupinu, ve které určený poziční isomer na aromatickém kruhu je buď v poloze meta nebo para ke Q, a Q je kovalentní vazba,

$-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ nebo člen vybraný ze skupiny skládající se ze vzorců
v



a alkylenové nebo alkyldenové skupiny vzorce C_yH_{2y} , ve kterém y je celé číslo mající hodnotu od 1 do asi 5, R^2 je divalentní aromatický radikál; hmotnostní poměr skupin vzorce I ke skupinám vzorce II je v rozmezí od asi 99,9 : 0,1 do asi 25 : 75. Kopolymery mající tyto elementy jsou plněji diskutovány v US patetu 6 849 706, vydaném 1. února 2005, se jménem Brunelle a kol., o názvu „Copolyetherimides“, který je zde uveden odkazem ve svém celku, jako by zde byl plně uveden.

Směsi polymerů používané na předměty podle tohoto vynálezu se mohou mísit se svrchu uvedenými složkami různými metodami zahrnujícími důkladné promísení materiálů s jakýmkoli dalšími přísadami žádoucími pro formulaci. Výhodný způsob zahrnuje mísení v tavenině, i když mísení v roztoku je také možné. Je tomu tak pro dostupnost vybavení pro mísení v tavenině na průmyslovém zařízení pro zpracování polymeru; způsoby zpracování v tavenině jsou obecně výhodné. Ilustrativními příklady vybavení používaného při takových způsobech zpracování v tavenině zahrnují extrudéry se souhlasným a protisměrným rotačním pohybem, extrudéry s jediným šnekem, ko-hnětače, procesory typu disc - pack a různé jiné typy zařízení pro vytlačování. Teplota taveniny při přítomném způsobu je výhodně minimalizována za účelem vyloučení nadměrné degradace pryskyřic. V některých ztělesněních kompozice zpracovaná v tavenině opouští zařízení pro zpracování tak, že vychází

z extrudéru malými výstupními otvory v trysce a výsledný provazec roztavené pryskyřice se ochlazuje vedením provazce vodní lázní. Ochlazený provazec se může nasekat a/nebo tvarovat na jakýkoli obvyklý tvar, to je na pelety, pro zabalení a další zpracování nebo snadné konečné použití produkce.

Směsi zde popisované se mohou připravovat různými technickými postupy mísení v tavenině. Je výhodné použití extrudéru s jedním šnekem nebo s dvojicí šneků, který je napojen na vakuum, s dobrým mísicím šnekem. Obecně teplota pro zpracování v tavenině, při které takový extrudér má být provozován, je o asi 100 až asi 150 °C vyšší než teplota přechodu ke zesklennosti (T_g) termoplastické hmoty. Směs složek se může úplně dávkovat dohromady otvorem do extrudéru za použití jednotlivých dávkovačů nebo jako směs. V některých případech, například ve směsích dvou nebo více pryskyřic, může být výhodné nejprve extrudovat část složek při první extruzi a potom přidat zbytek směsi při druhé extruzi. Může být vhodné nejprve zapracovat barviva do koncentrátu, který se následně smísí se zbytkem pryskyřičné kompozice. V jiných situacích může být příznivé přidávat části směsi dále po směru proudu od hrdla extrudéru. Po vytlačení taveniny polymeru se může připravit provazec a ten chladit před nařezáním nebo nasekáním do pelet o vhodné velikosti pro následující výrobní krok. Výhodné pelety jsou délky asi od 1,58 mm (1/16 palce) do 0,32 mm (1/8 palce), ale odborný pracovník uzná, že bude vhodná jakákoli velikost pelet. Peletizované termoplastické pryskyřice se potom vysuší k odstranění vody a tvarují na předměty podle tohoto vynálezu. Vysušení se provádí s výhodou při asi 135 °C až asi 150 °C po dobu od asi 4 do asi 8 hodin, avšak doba sušení se bude měnit s typem pryskyřice. Injekční

tvarování je výhodně používáno při vhodné teplotě, tlaku a lisování na produkované předměty s hladkým povrchem. Teploty taveniny pro tvarování budou od asi 100 °C do asi 200 °C nad teplotou přechodu ke zesklnění (T_g) pryskyřice. Formy vyhřívané olejem jsou výhodné pro pryskyřice s vyšší teplotou přechodu ke zesklnění (T_g), přičemž teploty formy mohou být v rozmezí od asi 50 °C do asi 175 °C, s teplotami od asi 120 °C do asi 175 °C, které jsou výhodné. Odborný pracovník si uvědomuje řadu variací tohoto zušlechťování a podmínek tvarování, které mohou být používány pro přípravu pěn podle tohoto vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Bez dalšího propracování se předpokládá, že odborný pracovník může, za použití zde uvedeného popisu, provádět a používat předmětný vynález. Následující příklady jsou zahrnuty pro poskytnutí dalšího návodu odbornému pracovníkovi v oboru k provádění nárokovaného vynálezu. Tyto příklady jsou poskytnuty jako reprezentativní práce a přispívají k popisu přítomného vynálezu. Proto tyto příklady nejsou zamýšleny jako omezení rozsahu předmětného vynálezu jakýmkoli způsobem. Pokud není uvedeno jinak, všechny díly jsou míněny hmotnostně.

Příklad I

Materiály

PCE je BPA ko-polykarbonátester obsahující asi 60 % hmotnostních směsi iso- a tereftalát esterových skupin a zbytek jsou BPA karbonátové skupiny. M_w je asi 28 300 a teplota přechodu ke zesklnění (T_g) činí asi 175 °C.

PSEI 1 je polysulfonetherimid připravený reakcí 4,4'-oxydifitalanhydridu (ODPA) s přibližně ekvimolárním množstvím 4,4'-diaminodifenylsulfonu (DDS), M_w je asi 33 000 a teplota přechodu ke zesklnění (T_g) činí asi 310 °C.

PSEI 2 je polysulfon etherimidový kopolymer připravený reakcí směsi asi 80 % molárních 4,4'-oxydifitalanhydridu (ODPA) a asi 20 % molárních bisfenol A dianhydridu (BPADA) s přibližně ekvimolárním množstvím 4,4'-diaminodifenylsulfonu (DDS), M_w je asi 28 000 a teplota přechodu ke zesklnění (T_g) činí asi 280 °C.

PSEI 3 je polysulfonetherimid připravený reakcí bisfenol A dianhydridu (BPADA) s přibližně ekvimolárním množstvím 4,4'-diaminodifenylsulfonu (DDS), M_w je asi 34 000 a teplota přechodu ke zesklnění (T_g) činí asi 247 °C.

PSEI 4 je polysulfonetherimid připravený reakcí dvojsodné soli bisfenolu A s ekvimolárním množstvím 1H-isoindol-1,3(2H)-dionu, 2,2'-(sulfonyldi-4,1-fenyl)bis [4-chlor-(9CI), M_w je asi 50 000 a teplota přechodu ke zesklnění (T_g) činí asi 265 °C.

Formulace 1 až 9 podle tohoto vynálezu se připravují za použití kompozic specifikovaných v tabulce 1. Množství všech komponent je vyjádřeno v dílech na sto dílů hmotnostních pryskyřice (phr = parts per hunderd), přičemž celková hmotnost pryskyřice zahrnuje stabilizátory, pokud jsou přítomny. Polykarbonát esterový (PCE) kopolymer se připravuje dvoufázovou (methylenchlorid / voda) reakcí isoftaloylchloridu a tereftaloylchloridu s bisfenolem A v přítomnosti báze a

triethylaminu jako katalyzátoru fázového přenosu. Podrobnosti o syntéze pro tento typ syntézy lze najít například v US patentu 5 521 258 ve sloupci 13, řádky 15 až 45. Výsledný polyesterkarbonátový kopolymer má 60 % esterových skupin (jako směs isoftalátových a tereftalátových skupin v poměru 1 : 1 hmotn./hmotn.) a 40 % karbonátových skupin na bázi bisfenolu A. Složky, jak jsou specifikovány v tabulce 1, jsou smísены dohromady v třepačce barviv a vytlačovány při 575 až 640 °F při frekvenci otáček 80 až 90 za min (80 až 90 rpm) na extrudéru s jediným šnekem, napojeným na vakuum, 6,35 cm (2,5 palců). Výsledné směsi jsou peletizovány a pelety jsou sušeny po dobu 4 hodin při 275 °F před injekčním tvarováním do desek 5 x 7 x 1/8 palce. Formovací stroj se nastaví na teplotu taveniny 675 °F a teplotu formy 275 °F.

Tabulka 1

Formulace	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PCE	60	50	50	30	40	60	70	45	65
PSEI-3				70	60	40	30		
PSEI-2		50						55	
PSEI-1	40		50						35

Příklad II

Koncentrovaná pryskyřice schopná vytvořit pěnu se formuje mechanickým mícháním 20 dílů hmotnostních 5-fenyl-3,6-dihydro-

1,3,4-oxadiazin-2-onu (PDOX) a 80 dílů hmotnostních každé z formulací 1 až 9, které byly předem rozmělněny na velikost 20 mesh nebo méně. Pryskyřice schopná vytvořit pěnu má vnitřní viskozitu od 0,38 do 0,42 v chloroformu. Pryskyřice se předsuší během 8 hodin při 121 °C.

Premix se vnese do extrudéru s teplotou pláště od 188 do 189 °C. Extrudér používá „kompaundovací šnek“ typu low sheer k minimalizaci zahřívání třením. Výsledná teplota pro uskladnění činí 199 až 216 °C. Vytlačovaný provazec se zchlazuje ve vodě a potom nařeže. Množství přítomného PDOX se stanovuje termogravimetrickou analýzou.

Koncentrát se potom míchá s předsušenou pryskyřicí, 10 % a 30 % pryskyřice s náplní skla při úrovni 2 % hmotnostních. Výsledné směsi se potom vytlačují na pěnu při tvarovacím tlaku (Reed) s teplotním profilem v rozmezí od 306 do 370 °C. Forma se nastaví na 93 °C. Tvaruje se při standardním tahu (ohybové vzorky, tloušťka 63,5 mm).

Příklad III

Formulace 10 a 11

Materiály

Resorcinol ester polykarbonátovou (ITR) pryskyřicí používanou v těchto formulacích je polymer připravený kondenzací směsi isoftaloylchloridu a tereftaloylchloridu v poměru 1 : 1 s resorcinolem, bisfenolem A (BPA) a fosgenem. ITR polymery jsou označovány podle přibližného molárního poměru esterových vazeb ke karbonátovým vazbám. ITR 9010

obsahuje asi 82 % molárních vazeb resorcinol ester, 8 % molárních resorcinol karbonátových vazeb a asi 10 % molárních BPA karbonátových vazeb. Teplota přechodu ke zesklnění (T_g) = 131 °C.

PEI = ULTEM 1 000 polyetherimid je připraven reakcí bisfenol A dianhydridu s přibližně ekvimolárním množstvím m-fenylendiaminu, od GE Plastics.

PEI - siloxan je polyetherimid dimethylsiloxanový kopolymer připravený imidizační reakcí m-fenylendiaminu, BPA dianhydridu a bis-aminopropyl-funkčního methylsilikonu, který obsahuje průměrně asi 10 atomů křemíku. Obsah křemíku činí asi 34 % hmotnostních a M_n je asi 24 000, měřeno gelovou permeační chromatografií.

Polykarbonátem (PC) je BPA polykarbonát LEXAN 130 od GE Plastics.

Směsi se připravují vytlačováním směsí pryskyřice polyesterkarbonátu na bázi resorcinolu s polyetherimidem a silikon polyimidovým kopolymerem v extrudéru s jediným šnekem, napojeným na vakuum, 2,5 palce. Složení je uváděno v % hmotnostních z celkové kompozice, pokud není uvedeno jinak. Extrudér je provozován při asi 285 až 340 °C. Směsi se zpracovávají při asi 90 rpm (frekvence otáček za minutu) za vakua. Extrudát se ochlazuje, peletizuje a suší při 120 °C.

Tabulka 2

Formulace	10	11
PEI	76	76
ITR 9010	10	230
PEI-siloxan	4	4
PC	10	0
TiO ₂	3	3

Formulace 10 a 11 se suší přes noc při teplotě 121 °C. Poté co se pryskyřice dostatečně vysuší, PDOX se za sucha smísí s pryskyřicí v úrovni 0,5 % hmotnostního. Tento premix se tvaruje na list za použití stroje pro tvarování pěny (Reed). Teplotní profil je v rozmezí od 306 do 343 °C.

Příklad IV

Směsi 12 až 18 se připravují za použití stejného způsobu pro přípravu směsí, jako je popsán v předcházejícím příkladě.

Tabulka 3

Formulace	12	13	14	15	16	17	18
PEI	56,5	78,0	63,0	48,0	69,5	46,0	76,0
ITR9010	42,5	20,0	35,0	50,0	27,5	50,0	20,0
PEI-Siloxan	1,0	2,0	2,0	2,0	3,0	4,0	4,0

Všechny směsi obsahují 3 díly na sto (phr) TiO₂ a 0,1 dílu na sto (phr) triarylfosfitu.

99,5 dílů hmotnostních každé z formulací 12 až 18 je mícháno za sucha s 0,5 dílu nadouvacího činidla, kterým je 5PT

(5-fenyltetrazol), dostupný jako Expandex 150 (vápenatá sůl 5-fenyltetrazolu) u Olin Chemicals of Stamford, Conn, a Expandex 175 (barnatá sůl 5-fenyltetrazolu). Tato nadouvací činidla jsou prodávána firmou Olin Chemicals of Stamford, Conn. Výsledná směs se potom vytlačuje a formuluje do listů.

Příklad V

Směsi 19 až 25 se připravují za použití stejného způsobu pro přípravu směsí, jako je popsán v předcházejícím příkladě.

Tabulka 4

Formulace	19	20	21	22	23	24	25
PEI	67,5	67,5	68	58	19,15	18,40	17,65
ITR9010	30,0	30,0	20	30	80,0	80,0	80,0
PEI-Siloxan	2,5	2,5	2	2	0,75	1,50	2,25
PC			10	10			
Triarylfosfit					0,1	0,1	0,1
TiO ₂	0,0	3,0	3	3			

a Expandex 175 (barnatá sůl 5-fenyltetrazolu). Tato nadouvací činidla jsou prodávána firmou Olin Chemicals of Stamford, Conn. Každý vzorek se připravuje mísením za sucha 0,5 dílu hmotnostního nadouvacího činidla s 99,5 díly hmotnostními pryskyřice.

Příklad VI

Formulace 26 až 31 se připravují za použití stejného způsobu pro přípravu směsí, jako je popsán v předcházejícím příkladě.

Tabulka 5

Příklady	26	27	28	29	30	31
PEI	49,15	48,40	47,65	79,15	78,40	77,70
ITR 9010	50,0	50,0	50,0	20,0	20,0	20,0
PEI Siloxan	0,75	1,50	2,25	0,75	1,50	2,25
Triarýlfosfit	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Pelety obsahující jednu z formulací 26 až 31 se vnášejí do reaktoru a suspendují v 0,8% vodném roztoku polyvinylalkoholu. Suspenze se nasytí acetonem a teplota se zvýší na 95 °C a udržuje po dobu jedné hodiny. Teplota se potom zvýší na 190 °C na dobu 4 hodin, co bude vytvářet zvýšený tlak v reaktoru. Pelety se ochlazují na teplotu místnosti, oddělují od PVA roztoku a promývají vodou. Výsledné pelety mají v sobě absorbovaný aceton. Expanze výsledných pelet se provádí v peci při 210 °C po dobu čtyř minut.

Příklad VII

Materiály

Resorcinol ester polykarbonátovou (ITR) pryskyřicí používanou v tomto příkladu je polymer připravený kondenzací směsi isoftaloylchloridu a tereftaloylchloridu v poměru 1 : 1 s resorcinolem, bisfenolem A (BPA) a fosgenem. ITR polymery jsou označovány podle přibližného molárního poměru esterových vazeb ke karbonátovým vazbám. ITR 9010 obsahuje asi 82 %

molárních vazeb resorcinol ester, 8 % molárních resorcinol karbonátových vazeb a asi 10 % molárních BPA karbonátových vazeb. Teplota přechodu ke zesklnění (T_g) = 131 °C. PEI - siloxan je polyetherimiddimethylsiloxanový kopolymer připravený imidizační reakcí m-fenylendiaminu, BPA dianhydridu a bis-aminopropyl-funkčního methylsilikonu, který obsahuje průměrně asi 10 atomů křemíku. Obsah křemíku činí asi 34 % hmotnostních a M_n je asi 24 000, měřeno gelovou permeační chromatografií.

PSu je polysulfon připravený reakcí bisfenolu A a dichlor-difenylsulfonu a je prodáván jako UDEL 1700 firmou Solvay Co.

PES je polyethersulfon připravený reakcí dihydroxyfenylsulfonu a dichlordifenylsulfonu a je prodáván jako ULTRASON E firmou BASF Co.

Je třeba poznamenat, že směsi podle tohoto příkladu mají 3 díly na sto (phr) oxidu titaničitého (TiO_2) přidaného během zušlechťování. Směsi se připravují vytlačováním směsí polyesterkarbonátu na bázi resorcinolu s polysulfonem nebo polyethersulfonem a silikon polyimidovým kopolymerem v extrudéru s jediným šnekem, napojeným na vakuum, 2,5 palce. Složení je uváděno v % hmotnostních z celkové kompozice, pokud není uveden jinak. Extrudér je provozován při asi 285 až 340 °C. Směsi se zpracovávají při asi 90 rpm (frekvence otáček za minutu) za vakua. Extrudát se ochlazuje, peletizuje a suší při 120 °C.

Tabulka 6

Formulace	32	33	34
PSu	62,5	31,25	62,5
PES	0	31,25	0
PEI Siloxan	2,5	2,5	2,5
ITR9010	35	35	35

Expandované termoplastické kompozice se produkují nadávkováním do tlakových reaktorů s acetonem a každou z formulací 32 až 34. Každý reaktor se umístí do pece o teplotě 180 °C na dobu 4 hodin, poté se tlak bezprostředně uvolní a reaktor se zchladí, aby se zabránilo zhroucení pěny.

Příklad VIII

Formulace 35 a 36 v tabulce 7 ukazují směsi PSu nebo PES s vysokým obsahem (60 % hmotnostních) resorcinol ester polykarbonátového kopolymeru. Tyto směsi se připravují podle způsobu popsaného v předcházejícím příkladě.

Tabulka 7

Formulace	35	36
PSu	37,5	0
PES	0	37,5
PEI Siloxane	2,5	2,5
ITR9010	60	60

* Směs má 3 díly na sto (phr) TiO_2 .

Dva premixy se vytvoří mechanickým mícháním 20 dílů hmotnostních 5-fenyl-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-onu (PDOX) a 80 dílů hmotnostních každé z formulací 35 a 36, které byly dříve rozmělněny na 20 mesh nebo méně. Premix se pedsuší během 8 hodin při 121 °C.

Premix se vnese do extrudérů s teplotou pláště od 188 do 189 °C. Extrudéry používají „kompaundovací šnek“ typu low shear k minimalizaci zahřívání třením. Výsledná teplota pro uskladnění činí 199 až 216 °C. Vytlačovaný provazec se zchlazuje ve vodě a potom nařeže za vzniku koncentráту.

Koncentrát se potom smíchá s každou z formulací 35 a 36. Výsledné směsi se potom vytlačují za tlaku pro tvarování pěny.

I když vynález je ilustrován a popsán na typických ztělesněních, není zamýšlen jako omezení na ukázané detaily, ježto různé modifikace a náhrady mohou být provedeny, aniž by došlo k odchýlení jakýmkoli způsobem od ducha předmětného vynálezu. Jako takové, další modifikace a ekvivalenty tohoto vynálezu zde popsaného mohou být prováděny odborným

pracovníkem v oboru za použití ne více než rutinních experimentů, a předpokládá se, že všechny takové modifikace a ekvivalenty spadají do smyslu a rozsahu tohoto vynálezu, jak je definován v následujících patentových nárocích. Všechny svrchu zmíněné patenty a publikované články, které jsou zde citovány, jsou zde zahrnuty odkazem.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice, která obsahuje buď a) nemísitelnou směs polymerů, obsahující jeden nebo několik polyetherimidů, která má více než jednu teplotu přechodu ke zesklnění, přičemž polyetherimid má teplotu přechodu ke zesklnění vyšší než 217 °C; b) mísitelnou směs polymerů obsahující jeden nebo několik polyetherimidů, která má jedinou teplotu přechodu ke zesklnění vyšší než 180 °C; nebo c) jediný polyetherimid, který má teplotu přechodu ke zesklnění vyšší než 247 °C.

2. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 1, která obsahuje nemísitelnou směs polymerů, která má více než jednu teplotu přechodu ke zesklnění a jeden polymer, který má teplotu přechodu ke zesklnění vyšší než 180 °C.

3. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 1, která obsahuje mísitelnou směs polymerů, která má jedinou teplotu přechodu ke zesklnění vyšší než 217 °C.

4. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 1, která obsahuje jediný dosud nepoužitý polymer, který má teplotu přechodu ke zesklnění vyšší než 247 °C.

5. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 1, která obsahuje směs první pryskyřice vybrané ze souboru zahrnujícího polysulfony, polyethersulfony, polyfenylenethersulfony a jejich směsí, druhou pryskyřici obsahující silikonový kopolymer, a třetí pryskyřici obsahující aryl polyesterovou pryskyřici na bázi resorcinolu, ve které 50 %

molárních nebo více aryl polyesterových vazeb jsou arylesterové vazby odvozené od resorcinolu.

6. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 5, kde silikonový kopolymer je vybrán ze skupiny sestávající z polyimidsiloxanů, polyetherimidsiloxanů, polyetherimidsulfonsiloxanů, polykarbonátsiloxanů, polyesterkarbonátsiloxanů, polysulfonsiloxanů, polyethersulfonsiloxanů, polyfenylenethersulfonsiloxanů a jejich směsi.

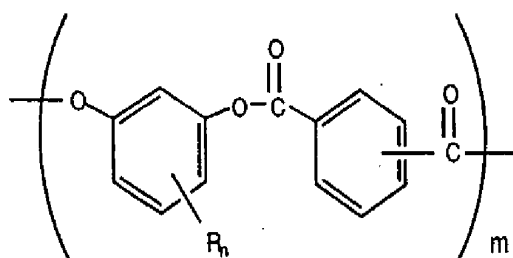
7. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 6, kde obsah silikonového kopolymeru je od 0,1 do 10,0 % hmotnostních, vztaženo na polymerní směsi.

8. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 6, kde silikonový kopolymer má obsah od 20 do 50 % hmotnostních siloxanu.

9. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 5, kde polysulfony, polyethersulfony, polyfenylenethersulfony a jejich směsi mají poměr atomů vodíku k atomům uhlíku menší než nebo roven asi 0,85.

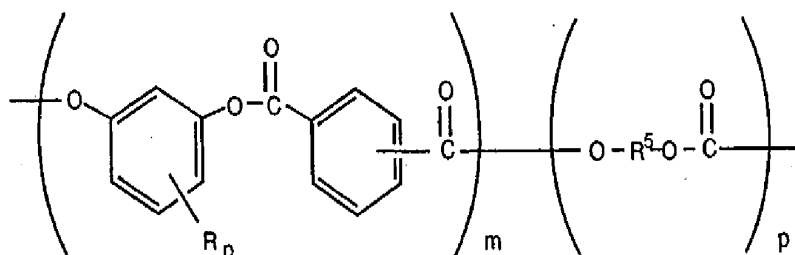
10. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 5, která dále obsahuje jeden nebo několik oxidů kovů v množství od 0,1 do 20 % hmotnostních, vztaženo na polymerní směs.

11. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 5, kde aryl polyester na bázi resorcinolu má strukturu uvedenou dále:



ve kterém R je alespoň jeden C₁₋₁₂ alkyl, C₆₋₂₄ aryl, alkyl-aryl, alkoxykupina nebo halogen a n je 0 až 4 a m je alespoň asi 8.

12. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 5, kde polyesterovou pryskyřicí na bázi resorcinolu je kopolymer obsahující karbonátové vazby mající strukturu uvedenou dále:



ve kterém R je alespoň jeden C₁₋₁₂ alkyl, C₆₋₂₄ aryl, alkyl-aryl, alkoxykupina nebo halogen, n je 0 až 4, R⁵ je alespoň jeden divalentní organický radikál, a m je od asi 4 do 150 a p je od asi 2 do 200.

13. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 12, kde R⁵ je odvozen od bisfenolové sloučeniny.

14. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 1, která nemísitelná směs polymerů obsahuje směs a) první pryskyřičné komponenty vybrané z jedné nebo několika skupin obsahujících: polyaryletherketony, polyarylketony, polyesterketony a polyetheretherketony s b) druhou pryskyřičnou

komponentou obsahující alespoň jeden polysulfonetherimid, které mají rovno nebo více než 50 % molárních vazeb obsahujících alespoň jednu arylsulfonovou skupinu.

15. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 14, kde polysulfonetherimid obsahuje arylsulfonovou a aryletherovou vazbu tak, že alespoň 50 % molárních opakujících se skupin polysulfonetherimidu obsahuje alespoň jednu aryletherovou vazbu, alespoň jednu arylsulfonovou vazbu a alespoň dvě arylimidové vazby.

16. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 14, kde alespoň 50 % molárních polysulfonetherimidových vazeb je odvozeno od anhydridu oxydifthalové kyseliny nebo jeho chemického ekvivalentu.

17. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 14, kde méně než 30 % molárních polysulfonetherimidových vazeb je odvozeno od diaminu nebo dianhydridu obsahujícího isoalkylidenovou skupinu.

18. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 14, kde substrát má teplotu tepelné deformace (HDT), měřeno za použití ASTM, metoda D 648, na 3,2mm vzorku při 0,46 MPa (66 psi), vyšší než nebo rovnou 170 °C.

19. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 14, kde polysulfonetherimid je přítomen od 30 do 70 % hmotnostních, vztaženo na substrát.

20. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 14, kde polysulfonetherimid je v podstatě zbaven benzylových protonů.

21. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 14, kde jeden nebo několik polyaryletherketonů, polyarylketonů, polyetherketonů a polyetheretherketonů má teplotu tavení krystalů od 300 °C do 380 °C.

22. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 14, kde polysulfonetherimid má teplota přechodu ke zesklnění (T_g) od 250 °C do 350 °C.

23. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 14, kde polymerní směs má alespoň dvě odlišné teploty přechodu ke zesklnění, měřeno podle ASTM, metoda D 5418, přičemž první teplota přechodu ke zesklnění je od 120 °C do 200 °C a druhá teplota přechodu ke zesklnění je od 250 °C do 350 °C.

24. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice, která má zlepšenou odolnost proti hoření, podle nároku 1, která obsahuje směs první pryskyřice vybrané ze souboru sestávajícího z polyimidů, polyetherimidů, polyetherimid-sulfonů a jejich směsí, druhou pryskyřici obsahující silikonový kopolymer, a třetí pryskyřici obsahující aryl polyesterovou pryskyřici na bázi resorcinolu, kde 50 % molárních nebo více aryl polyesterových vazeb jsou aryl esterové vazby odvozené od resorcinolu.

25. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 24, kde silikonovým kopolymerem je jeden nebo několik kopolymerů vybraných ze skupiny sestávající z polyimidsiloxanů,

polyetherimidsiloxanů, polyetherimidsulfonsiloxanů, polykarbonátsiloxanů, polyesterkarbonátsiloxanů, polysulfonsiloxanů, polyethersulfonsiloxanů a polyfenylenethersulfonsiloxanů.

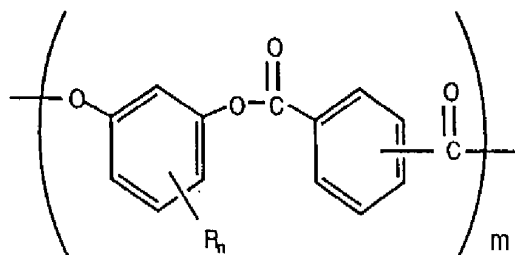
26. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 24, kde obsah silikonového kopolymeru je od 0,1 do 10,0 % hmotnostních, vztaženo na polymerní směs.

27. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 24, kde silikonový kopolymer má obsah od 20 do 50 % hmotnostních siloxanu.

28. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 24, kde polyimidy, polyetherimidy, polyetherimidsulfony a jejich směsi mají poměr atomů vodíku k atomům uhlíku menší než nebo roven 0,75.

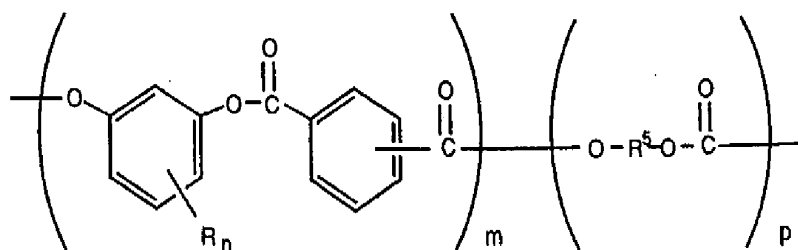
29. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 24, která dále obsahuje jeden nebo několik oxidů kovů v množství od 0,1 do 20 % hmotnostních, vztaženo na polymerní směs.

30. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 24, kde aryl polyester na bázi resorcinolu má strukturu uvedenou dále:



ve kterém R je alespoň jeden C_{1-12} alkyl, C_6-C_{24} aryl, alkyl-aryl, alkoxykupina nebo halogen a n je 0 až 4 a m je alespoň asi 8.

31. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 24, kde polyesterovou pryskyřici na bázi resorcinolu je kopolymer obsahující karbonátové vazby mající strukturu uvedenou dále:



ve kterém R je alespoň jeden C_{1-12} alkyl, C_6-C_{24} aryl, alkyl-aryl, alkoxykupina nebo halogen, n je 0 až 4, R' je alespoň jeden divalentní organický radikál, m je od asi 4 do 150 a p je od asi 2 do 200.

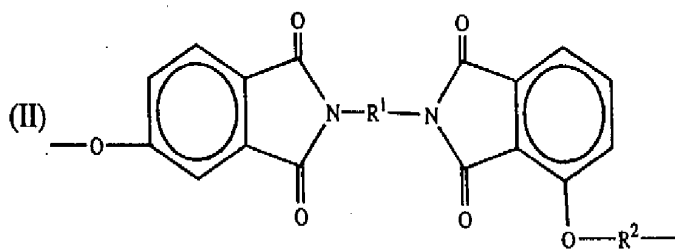
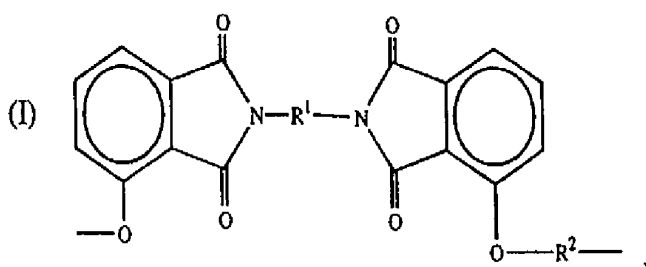
32. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 31, kde R' je odvozen od bisfenolové sloučeniny.

33. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 24, kde polyimid, polyetherimid nebo polyetherimidsulfon je připraven z

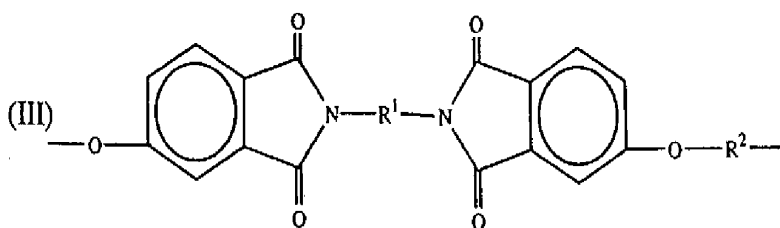
aryldianhydridů vybraných ze souboru sestávajícího z: bisfenol A dianhydridu, anhydridu oxydifthalové kyseliny, dianhydridu pyromellitové kyseliny, anhydridu difthalové kyseliny, sulfonyldianhydridu, dianhydridu sírového, benzofenon-dianhydridu a jejich směsí, a

aryldiaminů vybraných ze skupiny sestávajícího z meta-fenylendiaminu, para-fenylendiaminu, diaminodifenylsulfonu, oxydianilinu, bis-aminofenoxybenzenu, bis-aminofenoxybifenyly, bis-aminofenylfenylsulfonu, diaminodifenylsulfidu a jejich směsí.

34. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 1, která obsahuje kopolyetherimid mající teplotu přechodu ke zesklenní alespoň asi 218 °C, přičemž uvedený kopolyetherimid obsahuje strukturní skupiny vzorců I a II

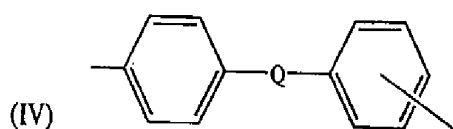


a popřípadě strukturní skupiny vzorce III

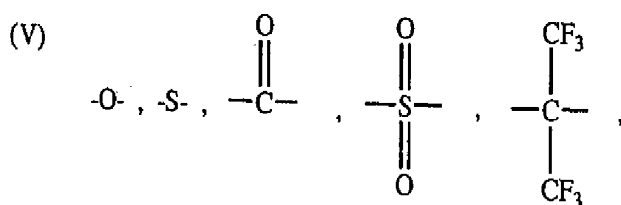


kde R^1 zahrnuje nesubstituovaný C_{6-22} divalentní aromatický uhlovodík nebo substituovaný C_{6-22} divalentní aromatický uhlovodík obsahující halogen nebo alkylové substituenty nebo

směsi uvedených substituentů; nebo divalentní radikál obecného vzorce IV



skupinu, ve které určený poziční isomer na aromatickém kruhu je buď v poloze meta nebo para ke Q, a Q je kovalentní vazba nebo člen vybraný ze skupiny skládající se ze vzorců V



a alkylenové nebo alkyldenové skupiny vzorce C_yH_{2y} , ve kterém y je celé číslo od 1 do 5 včetně, R^2 je divalentní aromatický radikál; hmotnostní poměr skupin vzorce I ke skupinám vzorce II je v rozmezí od asi 99,9 : 0,1 do asi 25 : 75.

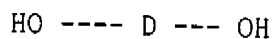
35. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 34, která obsahuje kopolyetherimid mající teplota přechodu ke zesklnění vyšší než 225 °C.

36. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 34, která obsahuje kopolyetherimid mající strukturní skupiny vzorce III.

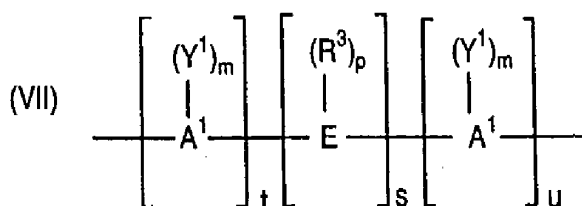
37. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 34, kde R^1 je odvozen od alespoň jednoho diaminu vybraného ze skupiny obsahující meta-fenylendiamin; para-fenylendiamin; 2-methyl-4,6-diethyl-1,3-fenylendiamin; 5-methyl-4,6-diethyl-1,3-

fenylendiamin; bis(4-aminofenyl)-2,2-propan; bis(2-chlor-4-amino-3,5-diethylfenyl)methan, 4,4'-diaminodifenyl, 3,4'-diaminodifenyl, 4,4'-diaminodifenylether; 3,4'-diaminodifenylether, 4,4'-diaminodifenylsulfon, 3,4'-diaminodifenylsulfon, 4,4'-diaminodifenylketon, 3,4'-diaminodifenylketon, a 2,4-toluendiamin a jejich směsi.

38. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 34, kde R^2 je odvozen od alespoň jednoho dihydroxysubstituovaného aromatického uhlovodíku vzorce VI.



ve kterém D má strukturní vzorec VII



ve kterém A^1 představuje aromatickou skupinu;

E zahrnuje vazbu obsahující síru, sulfid, sulfoxid, sulfon; vazbu obsahující fosfor, fosfinyl, fosfonyl; etherovou vazbu; karbonylovou skupinu; skupinu terciárního dusíku; vazbu obsahující křemík; silan; siloxy; cykloalifatickou skupinu; cyklopentyliden, 3,3,5-trimethylcyklopentyliden, cyklohexyliden, 3,3-dimethylcyklohexyliden, 3,3,5-trimethylcyklohexyliden, methylcyklohexyliden, 2-[2.2.1]-bicykloheptyliden, neopentyliden, cyklopentadecyliden, cyklododecyliden, adamantyliden; alkylenovou nebo alkylidenovou skupinu,

příčemž skupina může popřípadě být částí jednoho nebo několika kondenzovaných kruhů připojených na jednu nebo více aromatických skupin nesoucích jednu hydroxylovou skupinu jako substituent; nenasycenou alkylidenovou skupinu; nebo dvě nebo více alkylenových nebo alkylidenových skupin spojených částí odlišnou od alkylenu nebo alkylidenu a vybranou ze skupiny obsahující aromatickou vazbu, vazbu terciárního dusíku; etherovou vazbu; karbonylovou vazbu; vazbu obsahující křemík; silan; siloxy; vazbu obsahující síru, sulfid, sulfoxid, sulfon; vazbu obsahující fosfor, fosfinyl a fosfonyl;

R^3 obsahuje vodík; monovalentní uhlovodíkovou skupinu, alkylen, allyl, alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl nebo cykloalkyl;

Y^1 je nezávisle při každém výskytu vybrán ze skupiny obsahující anorganický atom, halogen; anorganickou skupinu; nitroskupinu; organickou skupinu, monovalentní uhlovodíkovou skupinu, alkylen, allyl, alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl, cykloalkyl a alkoxyskupinu;

písmeno „m“ představuje celé číslo a zahrnuje od nuly do počtu poloh na A^1 dostupných pro substituci;

písmeno „p“ představuje celé číslo a zahrnuje od nuly do počtu poloh na E dostupných pro substituci;

písmeno „t“ představuje celé číslo rovné alespoň jedné;

písmeno „s“ představuje celé číslo buď nula nebo jedna; a

písmeno „u“ představuje celé číslo včetně nuly.

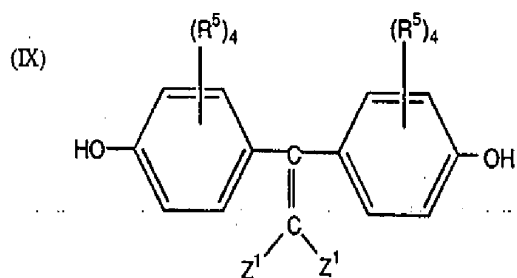
39. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 34, kde strukturní skupiny R^2 v každém ze vzorců I, II a III jsou stejné.

40. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 34, kde alespoň část strukturních skupin R^2 v alespoň dvou ze vzorců I, II a III není stejná.

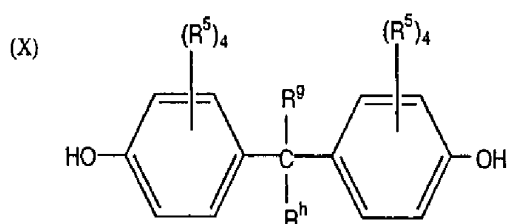
41. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 34, kde R^2 je odvozen od alespoň jednoho dihydroxysubstituovaného aromatického uhlovodíku vybraného ze souboru, který tvoří 4,4'-(cyklopentyliden)difenol; 4,4'-(3,3,5-trimethylcyklopentyliden)difenol; 4,4'-(cyklohexyliden)difenol; 4,4'-(3,3-dimethylcyklohexyliden)difenol; 4,4'-(3,3,5-trimethylcyklohexyliden)difenol; 4,4'-(methylcyklohexyliden)difenol; 4,4'-bis(3,5-dimethyl)difenol, 1,1-bis(4-hydroxy-3-methylfenyl)-cyklohexan; 4,4-bis(4-hydroxyfenyl)heptan; 2,4'-dihydroxydifenylnmethan; bis(2-hydroxyfenyl)methan; bis(4-hydroxyfenyl)-methan; bis(4-hydroxy-5-nitrofenyl)methan; bis(4-hydroxy-2,6-dimethyl-3-methoxyfenyl)methan; 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)ethan; 1,2-bis(4-hydroxyfenyl)ethan; 1,1-bis(4-hydroxy-2-chlorfenyl)-ethan; 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan; 2,2-bis(3-fenyl-4-hydroxyfenyl)propan; 2,2-bis(4-hydroxy-3-methylfenyl)propan; 2,2-bis(4-hydroxy-3-ethylfenyl)propan; 2,2-bis(4-hydroxy-3-isopropylfenyl)propan; 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dimethylfenyl)-propan; 3,5,3',5'-tetrachlor-4,4'-dihydroxy-fenyl)propan; bis(4-hydroxyfenyl)cyklohexylmethan; 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-1-fenylpropan; 2,4'-dihydroxyfenylsulfon; di-hydroxynaftalen, 2,6-dihydroxynaftalen; hydrochinon; resorcinol; C_{1-3} alkylem substituované resorcinoly; 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)butan; 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-2-methylbutan; 1,1 -bis-(4-hydroxyfenyl)-cyklohexan; bis-(4-hydroxyfenyl); bis-(4-hydroxyfenyl)sulfid;

2-(3-methyl-4-hydroxyfenyl)-2-(4-hydroxyfenyl)propan; 2-(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)-2-(4-hydroxyfenyl)propan; 2-(3-methyl-4-hydroxyfenyl)-2-(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)propan; bis-(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)methan; 1,1-bis-(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)ethan; 2,2-bis-(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)propan; 2,4-bis-(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)-2-methylbutan; 3,3-bis-(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)pentan; 1,1-bis-(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)cyklopentan; 1,1-bis-(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)-cyklohexan; bis-(3,5-dimethylfenyl-4-hydroxyfenyl)sulfid, 3-(4-hydroxyfenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol, 1-(4-hydroxyfenyl)-1,3,3-trimethylindan-5-ol a 2,2,2',2'-tetrahydro-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi[1H-inden]-6,6'-diol.

42. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 34, kde R^2 je odvozen od alespoň jednoho dihydroxysubstituovaného aromatického uhlovodíku vybraného ze souboru obsahujícího sloučeniny vzorce IX



ve kterém nezávisle každý R^5 je vodík, chlor, brom nebo C_{1-30} monovalentní uhlovodíková nebo hydrokarbonoxyskupina, každý Z^1 je vodík, chlor, brom, s podmínkou, že alespoň jeden Z^1 je chlor nebo brom; a sloučeniny vzorce X

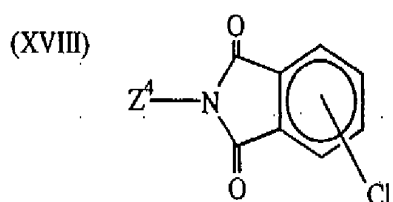
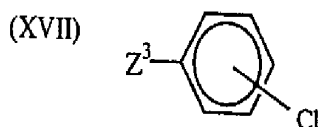


ve kterém nezávisle každý R^5 je, jak je definováno zde výše, a nezávisle R^g a R^h jsou vodík nebo C_{1-30} uhlovodíková skupina.

43. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 42, kde R^2 je odvozen od bisfenolu A.

44. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 34, který dále obsahuje strukturní skupiny odvozené od alespoň jedné látky zakončující růst řetězce.

45. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 44, kde látkou zakončující růst řetězce je alespoň jeden nesubstituovaný nebo substituovaný člen vybraný ze skupiny obsahující alkylhalogenidy, alkylchloridy, arylhalogenidy, arylchloridy a chloridy vzorců XVII a XVIII



ve kterém chlor jako substituent je v poloze 3 nebo 4 a Z^3 a Z^4 zahrnují substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou nebo arylovou skupinu.

46. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 45, kde látkou zakončující růst řetězce je alespoň jeden člen vybraný ze skupiny obsahující monochlorbenzofenon, monochlor-

difenylsulfon; monochlorftalimid; 4-chlor-N-methylftalimid, 4-chlor-N-butylftalimid, 4-chlor-N-oktadecyl-ftalimid, 3-chlor-N-methylftalimid, 3-chlor-N-butylftalimid, 3-chlor-N-oktadecylftalimid, 4-chlor-N-fenylftalimid, 3-chlor-N-fenylftalimid; monosubstituovaný bis-ftalimid; monochlor-bis-ftalimido-benzen; 1-[N-(4-chlorftalimido)]-3-(N-ftalimido)-benzen; 1-[N-(3-chlorftalimido)]-3-(N-ftalimido)benzen; monochlor-bis-ftalimidodifenylsulfon, monochlor-bis-ftalimidodifenylketon, monochlor-bis-ftalimidofenylether; 4-[N-(4-chlorftalimido)]-fenyl-4'-(N-ftalimido)fenylether; 4-[N-(3-chlorftalimido)-fenyl]-4'-(N-ftalimido)fenylether a odpovídající isomery posledních dvou sloučenin odvozených od 3,4'-diaminodifenyletheru.

47. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 34, kde hmotnostní poměr skupin vzorce I ke skupinám vzorce II je v rozmezí mezi asi 99 : 1 a asi 25 : 75.

48. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 34, která má teplotu tepelné deformace při 0,455 MPa alespoň 205 °C.

49. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 34, která má teplotu tepelné deformace při 0,455 MPa alespoň 210 °C.

50. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 34, která má teplotu přechodu mezi křehkým a ohebným stavem nejvýše 30 °C, měřeno podle ASTM, metoda D 3763.

51. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 1, která dále obsahuje výztuhové plnivo.

52. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 1, která dále obsahuje elektricky vodivou přísadu.

53. Expandovatelná nebo expandovaná kompozice podle nároku 1, která obsahuje vícenásobný počet vrstev.

54. Expandovaná kompozice podle nároku 1, která má objemovou měrnou hmotnost od 3 do 25 kilogramů na metr kubický.

55. Expandovaný materiál podle nároku 54, který je flexibilní.

56. Expandovaný materiál podle nároku 55, který je tuhý.

57. Expandovatelný nebo expandovaný materiál podle nároku 1, který dále obsahuje jedno nebo několik plniv.

58. Předmět obsahující expandovaný materiál z nároku 1, který je nalaminován na jeden nebo více filmů nebo listů.

59. Předmět podle nároku 58, kde film nebo list obsahuje buď a) nemísitelnou směs polymerů, která má více než jednu teplotu přechodu ke zeskelnění, a jeden z polymerů má teplotu přechodu ke zeskelnění vyšší než 180 °C; b) mísitelnou směs polymerů, která má jedinou teplotu přechodu ke zeskelnění, vyšší než 217 °C; nebo c) jediný dosud nepoužitý polymer, který má teplotu přechodu ke zeskelnění vyšší než 247 °C.

60. Předmět, který obsahuje dvě nebo více částí z expandovaného materiálu podle nároku 1 přilnutých dohromady.