(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 894449 A7

(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 894449

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08G 18/08
C08G 18/34
C08G 73/14
C08L 79/08
D01F 6/78

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **20.09.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **20.09.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.03.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

21.09.1988 FR 8812559

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Rhone Poulenc Fibres, 129 rue Servient 69003 Lyon, France, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Barthelemy, Pascal, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Polyamidi-imidiliuokset ja niiden valmistus

Polyamid-imidlösningar och deras framställning

Polyamidi-imidiliuokset ja niiden valmistus

Tämä keksintö koskee polyamidi-imidiliuoksia, joita voidaan suoraan kehrätä ja muovata liuotinseoksessa.

Keksintö koskee myös menetelmää liuosten valmistamiseksi, joiden väri on parempi.

FR-patenttijulkaisun 2 079 785 mukaan on jo tunnettua valmistaa polyamidi-imidipohjaisia liuoksia N-metyylipyrrolidoniin, mutta näin saaduilla liuoksilla ja polymeereillä on voimakkaan ruskeaa väri, mikä rajoittaa näistä liuoksista valmistettujen tuotteiden myöhempää värjäämistä.

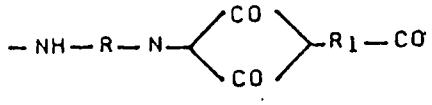
EP-patenttianomuksen nro 0 194 058 mukaan on myös tunnettua valmistaa vähän värjäytyneitä polyamideja ja/tai polyamidi-imidejä käyttämällä yhtaikaa karbonaatin, vetykarbonaatin, alkaalimetallihydroksidin tai polykarboksyylihapon suolan tyyppistä katalysaattoria ja N,N'-dimetyylietyleeniurean tyyppistä liuotinta.

Nyt on huomattu, että on mahdollista valmistaa tiettyjä heikosti värjäytyneitä polyamidi-imidi (PAI)-liuoksia halvemmalla kuin EP-patenttianomuksessa nro 0 194 058 suositellulla tavalla tarvitsematta käyttää katalysaattoria polykondensointivaiheen aikana.

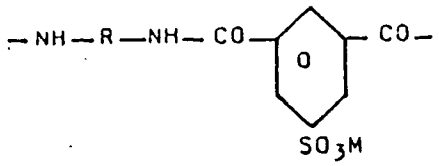
Tämä keksintö koskee kirkkaita PAI-liuoksia, joita voidaan suoraan kehrätä ja muovata ja jotka sisältävät:

a) 4 - 35 % painosta PAI:ä, jossa on

toistuvia amidi-imidirakenteita (A), joiden kaava on:



toistuvia amidirakenteita (B), joiden kaava on:



amidirakenteita (C), joiden kaava on:

$$-NH-R-NH-CO-R_2-CO-$$

joissa

R = divalenttinen orgaaninen radikaali

R_1 = trivalenttinen aromaattinen radikaali

R_2 = divalenttinen aromaattinen radikaali

M = alkaali- tai maa-alkaalimetalli,

ja joiden polydispersioluku I on pienempi tai yhtäsuuri kuin 2,1,

b) liuotinseoksessa, joka sisältää:

45 - 100 % painosta dimetyylietyleeniureaa, jonka pH <7

0 - 55 % painosta vedetöntä aproottista liuotinta, jonka kiehumispiste on korkea.

Niiden väri on lisäksi mitattu kvantitatiivisesti aallonpituudella 500 nm Philips PU spektrofotometrillä 21 %:sta polymeeriliuoksesta, joka on laimennettu 10 kertaa, jolloin sen absorbanssi on 0,010 - 0,060 ja mieluiten 0,010 - 0,040.

Tämä keksintö koskee myös menetelmäsarjaa liuosten valmistamiseksi, jotka ovat kirkkaita, suoraan kehrättäviä ja muovattavia polyamidi-imidipohjaisia liuoksia, siihen kuuluu polykondensointireaktio, joka suoritetaan DMEU:ssa, jonka pH ≤7, polymeerin konsentraation ollessa siten ennen laimentamista 10 - 40 %, laimentamisen jälkeen, joka suoritetaan 120 - 200 °C:ssa vedettömässä polaarisessa aproottisessa liuottimessa, jonka kiehumispiste on korkea, seoksessa olevan polymeerin lopullinen konsentraation on 4 - 35 %.

Keksinnön mukaisia liuoksia valmistetaan saattamalla DMEU:ssa, jonka pH ≤7, reagoimaan:

ainakin yksi kaavan OCN-R-NCO mukainen di-isosyanaatti, jossa R on divalenttinen orgaaninen radikaali

aromaattisen happoanhydridin kanssa

mahdollisesti alkaali- tai maa-alkaalimetalli-3,5-dikarboksibentseenisulfonaatin kanssa sellaisissa molaarisissa suhteissa, että di-isosyanaatti/reagoivien happojen määrä on tarkalleen 1,

mahdollisesti aromaattisen dihapon kanssa.

Käyttökelpoisten di-isosyanaattien joukosta voidaan mainita aromaattiset di-isosyanaatit, tolueenidi-isosyanaatit, mieluiten symmetriset kuten difenyylimetaani-4,4'-di-isosyanaatti, difenyylieetteri-4,4'-di-isosyanaatti tai alifaattiset di-isosyanaatit, kuten heksametyleeni-1,6-di-isosyanaatti, bis-sykloheksyylidi-isosyanaatti.

On myös mahdollista käyttää useita edellä mainittuja di-isosyanaatteja. Mutta mieluiten käytetään difenyylimetaani-4,4'-di-isosyanaattia ja difenyyleetteri-4,4'-di-isosyanaattia.

Aromaattisena happoanhydridinä käytetään mieluiten trimellitiinihappoanhydridiä.

Alkaali- tai maa-alkaalimetalli-3,5-dikarboksibentseenisulfonaattina käytetään mieluiten natrium- tai kaliumsulfonaattia.

Aromaattisten dihappojen joukosta käytetään yleensä tereftaali- tai isoftaalihappoja, vaikkakin mieluiten tereftaalihappoa.

Erilaiset happoyhdisteet tai happoanhydridit ovat seuraavissa molaarisissa suhteissa:

aromaattista happoanhydridiä 82 - 94 % reaktiivisten happojen yhteismäärästä, mieluiten 85 - 94 %

aromaattista dihappoa 5 - 15 %

dikarboksibentseenisulfonaattia 1 - 3 % reaktiivisten happojen yhteismäärästä.

Polykondensointireaktio tapahtuu korkeassa lämpötilassa, (yleensä 170 - 200 °C) DMEU:ssa, jonka pH ≤7.

Polykondensointireaktion lopussa polymeerin konsentraatio on 10 - 40 %, mieluiten 12 - 38 %, ja laimentaminen suoritetaan vedettömällä polaarisella, aproottisella liuottimella niin, että lopullinen polyamidi-imidikonsentraatio on 4 - 35 %, mieluiten 5 - 35 %.

On tärkeää, että keksinnön mukaisissa olosuhteissa DMEU:n pH on ≤7; päinvastaisessa tapauksessa polykondensointireaktio ei voi tapahtua.

Laimentaminen suoritetaan 120 - 200 °C:ssa, mieluiten 145 - 190 °C:ssa, mutta molemmat toiminnat pitää tehdä peräkkäin, ellei niin tehdä, keksinnön mukaisia liuoksia ei synny: polymeeri joko saostuu tai se ei liukene tai sen viskositeetti ei ole riittävä.

Laimentamiseen käytettävien liuottimien joukosta sopivat erityisen hyvin N-metyylipyrrolidoni (NMP), dimetyyliasetamidi (DMAC), dimetyyliformamidi (DMF), tetrametyyliurea (TMU), τ-butyrolaktoni (τBL), vaikka DMEU:takin voitaisiin käyttää. Polykondensointireaktio suoritetaan vain DMEU:ssa, laimennusliuotinta käytetään vain liuosten valmistuksen toisessa vaiheessa. Kuitenkin DMEU:ta voidaan käyttää myös laimennusliuottimena, mutta se ei ole paras taloudellisista syistä, sillä se on kallis liuotin, ja käytännön syistä, sillä saatujen liuosten viskositeetti on hyvin suuri, mikä vaatii lisää laimentamista.

Jos liuottimien lisäysjärjestys on käänteinen, paitsi DMEU:n tapauksessa, tai kun käytetään yhtaikaa molempia liuottimia polykondensointivaiheessa, joko polykondensointia ei tapahdu tai muodostuu sakkaa tai viskositeetti on riittämätön.

Lisäksi on tärkeää, että DMEU:n pH on lievästi hapan, muussa tapauksessa polykondensointi ei voi tapahtua.

Sellaisen laimennusliuottimen käyttöön, joita on mainittu edellä DMEU:n käytön yhteydessä hyvin vähän vär-

jäytyneiden PAI-liuosten valmistamiseksi, liittyy aivan odottamaton vaikutus, sillä EP-patenttianomuksen nro 0 194 058 mukaisesti värjäytymisongelma liittyy amidityyppisten liuottimien käyttöön.

Lisäksi edelleen EP-patenttianomukseen nro 0 194 058 ja erityisesti sen esimerkkeihin viitaten, on aivan hämmästyttävää, että DMEU:lla polykondensointiliuottimena ja ilman mitään katalysaattoria, on voitu valmistaa riittävän suuren viskositeetin omaavia polyamidi-imidejä.

Näin saadut liuokset ovat kirkkaita, heikosti värillisiä ja niiden väri voidaan mitata Philips PU spektrofotometrillä absorbanssina 500 nm:n aallonpituudella 21 %:sta liuoksesta laimentamalla 10 kertaa, jolloin se on 0,010 - 0,060, mieluiten 0,010 - 0,040.

Keksinnön mukaisesti saatujen liuosten viskositeetti vaihtelee suuresti. Se mitataan 21%:sta polymeeriliuoksesta Epprecht Rheomat 15-Cuve D+E-tyyppisellä laitteella.

Erityisesti silloin, kun käytetään DMEU:ta sekä valmistuksessa liuottimena että laimennusliuottimena, saatujen liuosten viskositeetti on hyvin suuri ja liuotinta on tarpeen lisätä seuraavassa muotoiluvaiheessa.

Keksinnön mukaiset liuokset ovat muotoiltavia ja erityisesti kehrättäviä tunnetuilla kuiva- tai märkäkehruumenetelmillä. Niitä voidaan valmistaa jaksottaisesti tai jatkuvatoimisesti kaikilla sopivilla laitteilla.

Näiden liuosten etuna on halpuus, koska laimennusliuotin ei ole DMEU:ta eikä niiden käyttö silti aiheuta muuta teknistä ongelmaa.

Lisäksi menetelmä keksinnön mukaisten liuosten valmistamiseksi on joustava, jolloin sen avulla on mahdollista muutella massaltaan samanlaisten polymeeriliuosten viskositeettiä.

Seuraavissa esimerkeissä arvot M_W ja M_n on määritetty geelisuodatuskromatografialla (GPC) NMP:ssä 80°C:ssa

ja 0,1M litiumbromidissa ja koot on ilmaistu polystyreenistandardiin verrattuna.

Polydispersioluku I vastaa suhdetta M_W/M_n. Esimerkkien mukaan huomataan, että suhde vastaa tarkasti molekyylipainojakautuman supistumista, jolla on hämmästyttävät vaikutukset saatujen yhdisteiden fysikaalisiin ja termisiin ominaisuuksiin, erityisesti havaitaan polymeerin vähäinen terminen hajoaminen (mitattu 375 °C:ssa saostuneesta polymeeristä), hajoamisnopeus eli painon lasku, jota kuvaa V % mn^{-1}:na ja vielä vähäisempää valossa tapahtuvaa hajoamista (filmillä) mittaamalla menetetyn murtoenergian osuudet ennen XENOTEST-valotusta ja sen jälkeen.

Alla olevat esimerkit valaisevat keksintöä.

Esimerkki 1

Laitteisto: Lasinen reaktioastia, jonka vetoisuus on 1,5 l ja joka on varustettu ruostumattomasta teräksestä valmistetulla ankkurintyyppisellä sekoittajalla, 250 ml:n juoksutusastialla, jota käytetään laimennusliuottimen lisäämiseen, kuplitusputkella varustetulla typpijohdon liittimellä, kierrosnopeus on 85 kierrosta/min, lämpötuntopäällä ja pystyjäähdyttäjällä, jonka ulostulo on kuplitusputken päällä. Jäähdyttäjän pää on kytketty pylvääseen, jossa on 600 g natronkalkkia, jonka tarkoitus on imeä hiilidioksidi, jota vapautuu polykondensointireaktion aikana. Laitteiston viereen asetetun vaa'an avulla rekisteröidään natronkalkkipylvään painon lisäys (suoraan verrannollinen vapautuneen CO_2:n painoon).

Reaktioastian lämmitys tapahtuu silikoniöljyhauteen avulla, jota ohjaa säätelyjärjestelmä, jonka avulla ohjelmointiyksikkö nostaa lämpötilaa ja mahdollisesti pitää isotermisesti annetussa lämpötilassa (useimmissa tapauksissa 198 °C:ssa).

Kaikissa kokeissa on noudatettu seuraavaa lämpötilan nostamista:

nousu 18 -98 °C:een 30 minuutin aikana
" 98 - 185 °C:een 70 minuutin aikana
" 185 - 198 °C:een 20 minuutin aikana
tasainen lämpötila 198 °C:ssa 5 - 30 minuuttia.

Reagenssit:
trimellitiinihappoanhydridi (ANTM).51,6g (0,2688 moolia)
tereftaalihappo (AT).....8,9g (0,0537 moolia)
5-sulfoisoftaalihapon natriumsuola
(AISNa).....3,59g (0,0134 moolia)
Difenyylimetaani-4,4'-di-isosyanaatti
(MDI).....84g (0,336 moolia)
Dimetyylietyleeniurea (DMEU), jonka pH≤7
polykondensointiin.....322g (d=1,055) 305ml
laimentamiseen.....124g (d=1,055) 117,5ml

Reagenssien molaarinen suhde: Stökiömetrinen happoryhmien + karboksyylihappoanhydridin ja isosyanaattiryhmien välillä.

Toimintatapa: Laitteistoon, joka on tyhjennetty tunnin kestäneellä typpivirralla, laitetaan noin 3/4 polykondensointireaktioon varatusta DMEU:sta kevyesti vastakkaiseen suuntaan virtaavan typen alla, käynnistetään sekoittaja, jonka jälkeen lisätään peräkkäin ANTM, AT, AISNA, MDI ja loput DMEU:sta. Reaktiomassan kuumentaminen aloitetaan myös käynnistämällä kappaleessa 1 kuvattu lämpötilan nosto-ohjelma.

Tämän toiminnan aikana on huomattava seuraavaa:
reagenssien liukeneminen on täydellistä 98 °C:ssa
CO_2:n vapautuminen alkaa noin 110°C:ssa, saavuttaa maksiminsa noin 170°C:ssa ja päättyy 198 °C:ssa.
reaktio on hieman eksoterminen noin 170 °C:ssa
reaktio on lopussa, kun on vapautunut 0,672 moolia CO_2:a.

Reaktiota pidetään isotermisenä 198 °C:ssa 45 minuutin ajan. Tässä vaiheessa reaktiomassa, jonka konsentraatio kuivamateriaalina on 26,90 % painosta, on hyvin

viskoosia. Öljyhaude poistetaan ja lisätään 15 minuutin aikana DMEU:ta laimentimeksi, massan lämpötila putoaa 198 °C:sta 136 °C:een ja kuivamateriaalin konsentraatio 26,9 %:sta 21 %:iin painosta.

Käyttö lopetetaan, sekoitus pysäytetään lievässä typen ylipaineessa. Kun massan lämpötila on laskenut noin 50 °C:een reaktioastia puretaan ja liuos varastoidaan 1l:n vetoiseen lasiastiaan.

Karakterisointi:

Viskositeetti: Epprecht Rheomat 15, kyvetti D+E, viskosimetri: absoluuttinen viskositeetti 25 °C:ssa: 6030 poisea.

Molekyylipainot:

Mn	Mw	Mz	polydispersio
50050	104640	175560	2,09

Väri: absorbanssi 500 nm:ssä: 0,018

Esimerkki 2

Valmistetaan polyamidi-imidiä samoista monomeereistä kuin esimerkissä 1 käytettiin ja samalla menetelmällä, mutta käyttämällä liuottimena:

polykondensoinnissa: DMEU:ta.....223 g...211 ml

laimentamisessa: τ-butyrolaktonia 223 g...197 ml

Huoneen lämpötilassa PAI liukenee liuotinseokseen.

Polyamidin molekyylipainot:

$\bar{M}n$ = 48280 - $\bar{M}w$ - polydispersioluku I = 1,93

Liuosten ominaisuudet on yhdistetty alla olevaan taulukkoon 1.

Esimerkki 3

Valmistetaan polyamidi-imidiä, jonka kemiallinen luonne on sama kuin esimerkissä 1, ja samalla menetelmällä, mutta käyttämällä liuottimena:

polykondensoinnissa : DMEU:ta.....223 g...211 ml

laimentamisessa:

dimetyyliasetamidia (DMAC)....223 g...237 ml

Reaktiomassan lämpötila lasketaan 160 °C:een ennen laimentamista. Saatu PAI liukenee liuotinseokseen.

PAI:n molekyylipainot:

$M\bar{n}$ = 41660 - $M\bar{w}$ = 83720 - I = 2,01

Saatu liuos on kirkas ja stabiili ajan funktiona 20 °C:ssa. Sen ominaisuudet on kerätty alla olevaan taulukkoon 1.

Esimerkki 4

Valmistetaan polymeeriä, jonka kemiallinen luonne on sama kuin esimerkissä 1, ja samalla menetelmällä, mutta käyttämällä liuotinseosta:

polykondensoinnissa DMEU:ta.....223 g...211 ml

laimentamisessa

tetrametyyliureaa (TMU) 223 g...230 ml

Reaktiomassan lämpötila lasketaan 170°C:een ennen TMU:n lisäämistä.

Polymeeriliuos on kirkas 20 °C:ssa.

Polymeerin ominaisuudet:

$M\bar{n}$ = 46180 - $M\bar{w}$ = 92229 -I = 2,00

Liuoksen ominaisuudet on ilmoitettu alla olevassa taulukossa 1.

Esimerkki 5

Valmistetaan polymeeriä, joka on samanlaista kuin esimerkissä 1 ja samalla menetelmällä, mutta käyttämällä seuraavaa liuotinseosta:

polykondensoinnissa DMEU:ta.....223 g...211 ml

laimentamisessa dimetyyliformamidia (DMF)

.....223 g...237 ml

Ennen DMF:n lisäämistä reaktiomassan lämpötila lasketaan 20 °C:een.

Liuos on kirkas 20 °C:ssa ja polymeerillä on seuraavat ominaisuudet:

Molekyylipaino : $M\bar{n}$ = 45300 - $M\bar{w}$ = 87370 - I = 1,93

Liuosten ominaisuudet on annettu alla olevassa taulukossa 1.

Vertaileva esimerkki 5

Valmistetaan polyamidi-imidiliuos samoista monomeereistä kuin esimerkissä 1 on kuvattu, mutta käyttämällä polykondensointi- ja laimennusliuottimena N-metyyli-2-pyrrolidonia (NMP).

Polymeerin molekyylipainot:

$M\dot{n}$ = 28700 - $M\dot{w}$ = 81700 - I = 2,80

TAULUKKO 1

Esim.	Reaktio/laimennusliuotin	Painosuhde %	Väri	21% liuoksen viskoviskositeetti,25°C
1	DMEU/DMEU	72/28	0,018	6030
2	DMEU/τBL	50/50	0,018	779
3	DMEU/DMAC	50/50	0,013	447
4	DMEU/TMU	50/50	0,010	455
5	DMEU/DMF	50/50	0,032	349
5C	NMP/NMP	72/28	0,505	800

Esimerkki 6

Käytetty laitteisto on kuvattu esimerkissä 1.

Reagenssit:

-trimellitiinihappoanhydridi (ANTM)
.....61,44 g (0,32 moolia)

-tereftaalihappo (AT).....10,62 g (0,064 moolia)

-5-sulfoisoftaalihapon natriumsuola (AISNa)
.....4,29 g (0,016 moolia)

-difenyylieetterin 4,4'-di-isosyanaatti (DIDE)
.....100,80 g (0,4 moolia)

-dimetyylietyleeniurea (DMEU) pH ≤ 7
polykondensointiin..391,5 g(d=1,055)371 moolia
laimentamiseen.....153 g(d=1,055)145 moolia

Reagenssien molaarinen suhde: Stökiömetrinen happo + karboksyyliryhmien ja isosyanaattiryhmien välillä.

Toteutustapa:

Laite tyhjennetään typpivirran avulla 1 tunnin ajan, lisätään lievää typpivirtaa vastaan 3/4 polykondensointireaktioon varatusta DMEU:sta, käynnistetään sekoittaja, lisätään sitten peräkkäin ANTM, AT, AISNa, DIDE ja loput DMEU:sta. Reaktiomassan kuumentaminen aloitetaan myös käynnistämällä esimerkissä 1 kuvattu lämpötilan nostamisohjelma.

Tämän toiminnan ollessa käynnissä huomioidaan seuraavaa:

reagenssien liukeneminen on täydellistä 80 - 85 °C:ssa

CO_2:n muodostus alkaa noin 110 °C:ssa, saavuttaa maksiminsa noin 160 - 170 °C:ssa ja loppuu 198 °C:ssa.

lievä eksotermia 198 °C:een tasanteen aikana

reaktio on mennyt loppuun, kun on muodostunut 0,8 moolia CO_2:a.

Reaktiota jatketaan isotermisenä 190 °C:ssa 20 minuutin ajan. Tässä vaiheessa reaktiomassa, jonka kuiva-aineksen konsentraatio on 26,61 % painosta, on hyvin viskoosia. Öljyhaude poistetaan ja lisätään noin 17 minuutin aikana laimennus-DMEU, massan lämpötila laskee 198 °C:sta 135 °C:een ja kuiva-aineksen konsentraatio 26,61:stä 20,68:aan painoprosenttiin.

Käyttö lopetetaan, sekoitus pysäytetään lievässä typen ylipaineessa. Kun massan lämpötila on laskenut 50 °C:een reaktioastia puretaan ja liuos varastoidaan 1l:n vetoiseen lasiastiaan.

Karakterisointi:

Viskositeetti: Epprecht Rheomat 15 viskosimetri, kyvetti D + E. Absoluuttinen viskositeetti 25 °C:ssa: 3342 poisea

Molekyylipainot:

M_n	M_W	Polydispersioluku (I)
49120	82020	1,67

Väri: Väri määritetään kolloidista, joka on laimennettu 10 kertaa mittaamalla absorbanssi 25°C:ssa 500 nm:ssä Philips PU 8600 spektrofotometrillä: Absorbanssi 500 nm:ssä: 0,030.

Esimerkki 7

Valmistetaan PAI, joka on kemialliselta rakenteeltaan sama kuin esimerkissä 6, mutta käyttämällä liuotinseosta:

polykondensointiliuotin DMEU...326,7 g...309 ml

laimennusliuotin:

τ-butyrolaktoni (τBL).....217,8 g...193 ml

Liuos on kirkas ja stabiili 20°C:ssa.

PAI:n molekyylipainot: Mń = 28250 -Mẅ = 53580 - I = 1,90

Liuoksen ominaisuudet on ilmoitettu alla olevassa taulukossa 2.

Esimerkki 8

Tehdään samalla tavalla kuin esimerkissä 6 saman PAI:n valmistamiseksi seuraavilla liuottimilla:

-polykondensointiliuotin.....326,7 g...309 ml

-laimennusliuotin:

dimetyyliasetamidi (DMAC)...217,8 g...232 ml

Ennen DMAC:n lisäystä, reaktiomassan lämpötila lasketaan 160°C:een.

Liuos on kirkas 20 °C:ssa.

Polymeerin molekyylipainot:

Mń = 48850 - Mẅ = 100960 -I = 2,07

Liuoksen ominaisuudet on ilmoitettu alla olevassa taulukossa 2.

Esimerkki 9

Tehdään samalla tavalla kuin esimerkissä 6, mutta käyttämällä seuraavaa liuotinseosta:

-polykondensointiin: DMEU.....326,7 g...309 ml

-laimentamiseen: tetrametyyliurea (TMU)

.....217,8 g...224 ml

Ennen TMU-lisäystä reaktiomassan lämpötila lasketaan 170°C:een. Liuos on kirkas 20°C:ssa.

Polymeerin molekyylipainot:

M_n = 62240 - M_w = 119280 - I = 1,92

Liuoksen ominaisuudet on ilmoitettu alla olevassa taulukossa 2.

Esimerkki 10

Tehdään samalla tavalla kuin esimerkissä 6, mutta käyttämällä seuraavaa liuotinseosta:

-polykondensointiin: DMEU.....391,5 g...371 ml

-laimentamiseen: dimetyyliformamidi (DMF)

.....153 g.....163 ml

Ennen DMF:n lisäystä reaktiomassan lämpötila lasketaan 150 °C:een.

Polymeerin molekyylipainot:

M_n = 42720 - M_w = 73840 - I = 1,73

Liuosten ominaisuudet on ilmoitettu alla olevassa taulukossa 2.

TAULUKKO 2

Esim.	Reaktio/laimennusliuotin	Painosuhde %	Väri	21% liuoksen viskositeetti, 25°C
6	DMEU/DMEU	72/28	0,030	3342
7	DMEU/γBL	60/40	0,045	643
8	DMEU/DMAC	60/40	0,047	2771
9	DMEU/TMU	60/40	0,048	3290
10	DMEU/DMF	72/28	0,054	405

Esimerkki 11

Laitteisto: Käytetään vastaavaa laitteistoa kuin esimerkissä 1, mutta jonka kapasiteetti on 100 ml.

Reagenssit:

-trimellitiinihappoanhydridi (ANTM)

.....2,58 g (0,01344 moolia)

-tereftaalihappo (AT)...0,445 g (0,00268 moolia)
-AISNa.....0,1795 g (0,00067 moolia)
-tolueenidi-isosyanaatti (TDI)
.....2,92 g (0,0168 moolia)
d = 1,225 noin 2,4 ml
-DMEU (polykondensointiin) 12,56 g (d=1,055) eli noin 11,9 ml
-DMEU (laimentamiseen).....4,92 g (d=1,055) eli noin 4,65 ml
Polykondensointi/laimennusliuotinten suhde : 72/28.

Valmistustapa:

Laite täytetään typen alla ANTM:llä, AT:llä, AISNa:lla, lisätään 1 kiehumakivi, DMEU ja TDI. Reaktioastia upotetaan öljyhauteeseen ja massaa sekoitetaan (lämpötila on nostettu 198 °C:een 10 minuutin aikana, reagenssien liukeneminen tapahtuu noin 100 °C:ssa). Jäähdyttäjä kiinnitetään ja typen ylipaine säädetään. Liuoksen annetaan reagoida 198 °C:ssa 2 tuntia 15 minuuttia, lisätään DMEU:ta laimentimeksi, homogenisoidaan (vähemmän viskoosiksi) ja varastoidaan 60 ml:n vetoiseen astiaan.

Karakterisointi:

Molekyylipainot:

Mn	Mw	Mz	Polydispersioluku
27460	53660	80250	1,95

Esimerkki 12

Laitteisto: Käytetään esimerkissä 11 kuvattua laitteistoa.

Reagenssit:

-ANTM.....2,58 g (0,01344 moolia)
-AT.....0,445 g (0,00268 moolia)
-AISN .....0,1795 g (0,00067 moolia)
-Heksametyleenidi-isosyanaatti (HDI)
.....2,82 g (0,0168 moolia)
d = 1,04 noin 2,7 ml
-DMEU (polykondensointiin) 12,29 g (d=1,055) eli noin 11,65 ml

-DMEU (laimentamiseen).....4,31 g (d=1,056) eli noin 4,55 ml

Valmistustapa:

Laitteeseen pannaan ANTM, AT, AISNa, DMEU ja HDI. Reaktioastia upotetaan öljyhauteeseen ja massaa sekoitetaan (lämpötila on nostettu 198 °C:een 10 minuutin aikana, reagenssien liukeneminen tapahtuu noin 100 °C:ssa). Jäähdyttäjä pannaan paikalleen ja säädetään typen ylipaine. Annetaan reagoida 198 °C:ssa 8 tunnin 25 minuutin ajan (ei tapahdu viskositeetin nousua), lisätään DMEU:ta laimentimeksi, homogenisoidaan ja varastoidaan 60 ml:n vetoiseen astiaan.

Karakterisointi:

Molekyylipainot:

M_n	M_w	M_z	Polydispersioluku
9960	19870	34080	1,99

Vertaileva esimerkki 13

Tehdään koe DMEU:lla, jonka pH ≤ 7 käyttämällä esimerkissä 6 käytettyjä reagensseja samoissa suhteissa.

Havaitaan saostumisen alkaminen 70 minuutin kuluttua reaktiosta/lämpötilan noususta (reaktiomassan lämpötilan ollessa 158 °C).

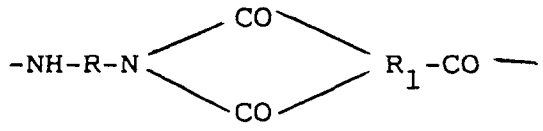
175 °C:ssa sakka ei ole hävinnyt. Lisätään DMEU:ta laimentimeksi, mutta ei havaita uudelleen liukenemista.

Tällainen liuotin ei siis ole käyttökelpoinen keksinnön mukaisten liuosten valmistamiseen.

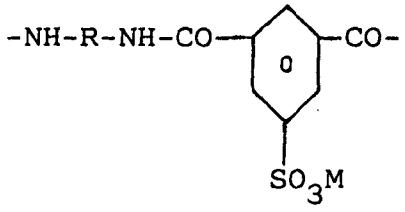
Patenttivaatimukset

1. Kirkkaat liuokset, joita voidaan suoraan kehrätä ja muovata, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät:

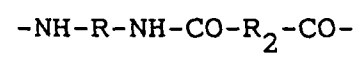
a) 4 - 35 % paino-% polyamidi-imidiä, jossa on:
toistuvia amidi-imidiyksiköitä (A), joiden kaava on:



toistuvia amidiyksiköitä (B), joiden kaava on:



toistuvia amidiyksiköitä (C), joiden kaava on:



joissa:
R = orgaaninen divalenttinen radikaali
R_1 = orgaaninen trivalenttinen radikaali
R_2 = aromaattinen divalenttinen radikaali
M = alkali- tai maa-alkalimetalli

yksiköt A edustavat 82 - 94 % kaikista yksiköistä
yksiköt B edustavat 1 - 3 % kaikista yksiköistä
yksiköt C edustavat 5 - 15 % kaikista yksiköistä
ja niiden polydispersioluku I ≤ 2,1

b) liuotinseoksessa, joka sisältää :
45 - 100 paino-% dimetyylietyleeniureaa, jonka pH on lievästi hapan, ja

0 - 55 % vedetöntä polaarista aproottista liuotinta, jonka kiehumispiste on korkea.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset liuokset, t u n n e t u t siitä, että niiden väri on mitattu absorbanssimittauksella Philips PU 8600 spektrofotometrin avulla aallonpituudella 500 nm 21-%:isesta polymeeriliuoksesta, joka on laimennettu 10 kertaa, jolloin absorbanssiarvo on 0,010 - 0,060.

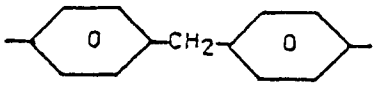
3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset liuokset, t u n n e t u t siitä, että liuotinseos sisältää 50 - 80 % dimetyylietyleeniureaa ja 20 - 50 % polaarista aproottista liuotinta, jonka kiehumispiste on korkea.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset kehrättävät liuokset, t u n n e t u t siitä, että polyamidi-imidin konsentraatio seoksessa on 5 - 35 %.

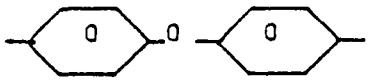
5. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset kehrättävät liuokset, t u n n e t u t siitä, että polaarinen liuotin on N-metyylipyrrolidoni, dimetyyliasetamidi, dimetyyliformamidi, tetrametyyliurea tai butyrolaktoni.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset kehrättävät liuokset, t u n n e t u t siitä, että yksiköissä A, B, C, R on aromaattinen tai alifaattinen radikaali.

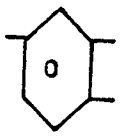
7. Patenttivaatimuksien 1 ja 6 mukaiset kehrättävät liuokset, t u n n e t u t siitä, että R on radikaali, jonka kaava on:



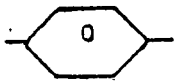
8. Patenttivaatimuksien 1 ja 6 mukaiset kehrättävät liuokset, t u n n e t u t siitä, että R on radikaali, jonka kaava on :



9. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset kehrättävät liuokset, t u n n e t u t siitä, että amidi-imidiyksiköt A sisältävät radikaalin, jonka kaava on :



10. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset kehrättävät liuokset, t u n n e t u t siitä, että amidiyksiköt B sisältävät radikaalin R_2, jonka kaava on :



11. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset kehrättävät liuokset, t u n n e t u t siitä, että amidiyksiköt B sisältävät SO_3M-ryhmän, jossa M on alkalimetalli.

12. Menetelmä polyamidi-imidipohjaisten suoraan kehrättävien ja muovattavien liuosten valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että :

polykondensointi suoritetaan

a) kaavan OCN-R-NCO mukaisen di-isosyanaatin avulla, jossa R on orgaaninen divalenttinen ryhmä
b) aromaattisen happoanhydridin avulla
c) alkali- tai maa-alkali-3,5-dikarboksibentseenisulfonaatin avulla
d) aromaattisen dihapon avulla

sellaisissa suhteissa, että molaarinen suhde a/b+c+d on tarkalleen yhtä suuri kuin 1 ja että happoanhydridiä on 82 - 94 mooli %, bentseenisulfonaattia 1 - 3 %, aromaattista happoa 5 - 15 mooli % kaikkien happoreaktanttien määrästä polykondensointiliuottimena käytetyssä dimetyylietyleeniureassa, jonka pH ≤ 7, polymeerin konsentraation ollessa ennen laimentamista 10 - 40 %,

sitten suoritetaan laimentaminen 120 - 200 °C:ssa aproottisessa polaarisessa liuottimessa, jonka kiehumispiste on sellainen, että polyamidi-imidin lopullinen konsentraatio liuotinseoksessa on 4 - 35 % ja että reaktioliuotin/laimennusliuotin-painosuhde on 45/55 - 100/0.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioliuotin/laimennusliuotin-painosuhde on 50/50 - 80/20.

14. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennen laimentamista polymeerin konsentraatio on 12 - 38 %.

15. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laimentamisen jälkeen polymeerin konsentraatio on 5 - 35 %.

16. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laimentaminen suoritetaan 145 - 190 °C:een lämpötilassa.

17. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetty di-isosyanaatti on aromaattinen tai alifaattinen di-isosyanaatti.

18. Patenttivaatimuksien 12 ja 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetty di-isosyanaatti on 4,4'-difenyylimetaani- tai 4,4'-difenyylieeteridi-isosyanaatti.

19. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen happoanhydridi on trimellitiinihappoanhydridi.

20. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen happo on tereftaalihappo.

21. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että bentseenisulfonaatti on natrium- tai kaliumsuola.

Hak.n:o 894449

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR -A- 2079785 (= FI-C- 55686, DBIF 6/74)

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Käännä Vänd

EP -A-194058, C08G 73/10

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

10.9.97

Allekirjoitus