



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007104017/04, 09.06.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
09.06.2005(30) Конвенционный приоритет:  
02.07.2004 US 10/884,103

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2008

(45) Опубликовано: 10.01.2009 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 4,717,764, A, 05.01.1988. US  
4,672,104, A, 09.06.1987. US 4,588,808, A,  
13.05.1986.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
02.02.2007(86) Заявка РСТ:  
US 2005/020196 (09.06.2005)(87) Публикация РСТ:  
WO 2006/014211 (09.02.2006)

Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

ДОКИНЗ Бобби Г. (US),  
БЕЙКЕР Дж. Дин (US),  
ДЖОЙНЕР Рита Х. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ПиБиАй ПЕРФОРМАНС ПРОДАКТС, ИНК. (US)

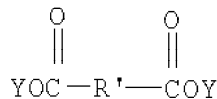
RU  
2  
3  
4  
3  
1  
6  
8  
C  
2

RU  
2  
3  
4  
3  
1  
6  
8  
C  
2

## (54) СПОСОБ ДВУХСТАДИЙНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАСПЛАВЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА, ВКЛЮЧАЮЩИЙ УЛУЧШЕННУЮ ТВЕРДОФАЗНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ

(57) Реферат:

Изобретение относится к вариантам способа двухстадийной полимеризации в расплаве для получения полибензимидазола. Первая стадия способа включает следующие этапы. Вначале обеспечивают наличие первой реакционной емкости, снабженной средствами перемешивания и средствами регулирования атмосферы. В данную емкость загружают, по меньшей мере, один ароматический углеводородный тетраамин, имеющий две пары аминовых заместителей в ароматическом кольце в орто-положении, и дикарбоновый компонент, включающий, по меньшей мере, одно соединение, описываемого формулой:



в которой R' представляет собой двухвалентный органический радикал, выбранный из группы, состоящей из ароматического углеводородного кольца, алкиленовой группы и гетероциклического кольца, и может быть одинаковым или различным в различных молекулах, составляющих дикарбоновый компонент, а каждый Y может представлять собой водород, арил или алкил, при этом не более 95% от количества Y представляет собой водород или фенил. Далее нагревают указанные компоненты по существу в бескислородной атмосфере и проводят перемешивание до тех пор, пока крутящий момент для перемешивающего устройства не достигнет

значения, превышающего величину крутящего момента до начала увеличения вязкости с кратностью в диапазоне от 1,5 до 6. Получают реакционную массу. Прекращают перемешивание и одновременно продолжают нагревать реакционную массу до температуры 230-350°C в условиях, позволяющих происходить вспениванию реакционной массы. Затем реакционную массу охлаждают до получения рассыпчатой вспененной массы и проводят ее раздробление до получения измельченного форполимера. Вторая стадия способа включает следующие этапы. Обеспечивают наличие второй высокоэффективной реакционной емкости, снабженной средствами перемешивания и средствами регулирования давления или вакуума. Перемещают в емкость измельченный форполимер и нагревают при перемешивании до температуры 315-400°C при атмосферном давлении в течение периода времени продолжительностью от 90 до 400 минут. Во втором варианте способа перед нагреванием исходных компонентов создают вакуум в диапазоне 10-46 см ртутного столба. В третьем варианте способа на первой стадии перед нагреванием исходных компонентов создают

вакуум в диапазоне 10-46 см ртутного столба. Исходные компоненты нагревают по существу в бескислородной атмосфере, включающей поток N<sub>2</sub> в диапазоне от 0,6 до 4,6 SLPM при уровне содержания кислорода, меньшем 20 частей на миллион частей. Охлаждение реакционной массы проводят до температуры в диапазоне от 35 до 15°C. Измельченный форполимер нагревают при температуре 330-350°C при небольшом положительном давлении в течение периода времени продолжительностью 200-360 минут и получают высокомолекулярный полибензимидазол. Полимер характеризуется средней характеристической вязкостью, по меньшей мере, равной 0,7 дл/г для всех частиц в диапазоне размеров, больших или равных 150 микронам и меньших или равных 1000 микронам, и значением закупоривания, большим или равным 10 г/см<sup>2</sup>. Во втором и третьем вариантах способа на второй стадии не обязательно применять высокоэффективную реакционную емкость. Изобретение позволяет получить высокомолекулярный полибензимидазол с высокой характеристической вязкостью. 3 н. и 17 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C08G 73/18* (2006.01)*C08G 69/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007104017/04, 09.06.2005**(24) Effective date for property rights: **09.06.2005**(30) Priority:  
**02.07.2004 US 10/884,103**(43) Application published: **10.08.2008**(45) Date of publication: **10.01.2009 Bull. 1**(85) Commencement of national phase: **02.02.2007**(86) PCT application:  
**US 2005/020196 (09.06.2005)**(87) PCT publication:  
**WO 2006/014211 (09.02.2006)**Mail address:  
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**

(72) Inventor(s):

**DOKINZ Bobbi G. (US),  
BEJKER Dzh. Din (US),  
DZhOJNER Riĭta Kh. (US)**

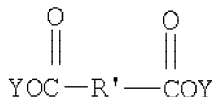
(73) Proprietor(s):

**PIBIAJ PERFORMANS PRODAKTS, INK. (US)**(54) **METHOD OF TWO-STEP POLYMERIZATION IN MELT FOR OBTAINING POLYBENZIMIDAZOLE, INCLUDING IMPROVED SOLID-PHASE POLYMERIZATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: first stage of method includes following steps. First, availability of first reaction capacity, equipped with means of mixing and means of atmosphere regulation is ensured. In said capacity charged is at least one aromatic hydrocarbon tetraamine, which has two pairs of amine substituents in aromatic ring in ortho-position, and dicarbonic component, which includes, at least, one compound, described with formula:



represents divalent organic radical, selected from group, consisting of aromatic hydrocarbon ring, alkylene group and heterocyclic ring, and can be similar or different in different molecules, comprising dicarbonic component, and each Y can represent hydrogen, aryl or alkyl, and not more than 95% of Y amount represent hydrogen or phenyl. Further, said components are heated in, in fact, oxygen-free atmosphere, and are

mixed until torque for mixing device reaches value exceeding torque value before beginning of viscosity increase with factor within the range from 1.5 to 6. Reaction mass is obtained. Mixing is stopped and simultaneously heating of reaction mass is continued until temperature reaches 230-350°C, in conditions, which allow foaming of reaction mass to take place. Then reaction mass is cooled until crumbly foamed mass is obtained, then it is crushed until crushed forpolymer is obtained. Second stage includes following steps. Availability of second highly-efficient reaction capacity, equipped with means of mixing and means of pressure or vacuum regulation, is ensured. Crushed forpolymer is moved into said capacity and heated to temperature 315-400°C at atmosphere pressure during time period from 90 to 400 minutes. In second version of method before heating initial components, vacuum is created in range 10-46 cm of mercury. In third version of method, at first stage, before heating initial components, vacuum in range 10-46 cm of mercury is created. Initial components are heated in, in fact, oxygen-free atmosphere, including flow N2

in range from 0.6 SLPM to 4.6 SLPM with level of oxygen content less than 20 fractions per million fractions. Cooling of reaction mass is carried out to temperature within range from 35°C to 15°C. Crushed forpolymer is heated at temperature 330-350°C at small positive pressure during time period with duration 200-360 minutes, and high-molecular polybenzimidazole is obtained. Polymer is characterized by average characteristic

viscosity, at least, equal 0.7 dl/g for all particles in size range, larger or equal 150 microns and smaller or equal 1000 microns, and blocking value larger or equal 10 g/cm<sup>2</sup>. In second and third versions of method, at second stage, use of highly-efficient reaction capacity is optional.

EFFECT: high-molecular polybenzimidazole with high characteristic viscosity.

20 cl, 4 ex

R U 2 3 4 3 1 6 8 C 2

R U 2 3 4 3 1 6 8 C 2

## ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение предлагает предназначенный для получения высокомолекулярных полибензимидазолов двухстадийный способ полимеризации в расплаве с использованием определенных дикарбоновых соединений в качестве

5 мономеров.

В патенте США 4672104 автора Ward сообщается о двухстадийном способе получения полибензимидазолов. Данный двухстадийный способ поликонденсации в расплаве, как было обнаружено, работает при значительных вариациях в термической предыстории продукта, обусловленных конструкцией реактора, что приводит к получению продукта,

10 неоднородного по IV (характеристическая вязкость), растворимости, качеству фильтрации раствора, окраске и тому подобному. Таким образом, было положено начало попыткам по оптимизации и совершенствованию оборудования и технологических условий для проведения реакции ТФП (твёрдофазной полимеризации) второй стадии.

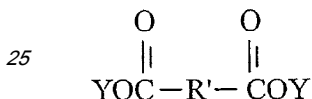
Патент США 4717764 автора Ward описывает двухстадийный способ получения

15 полимеров и сополимеров бензимидазолов/ароматического амида и полностью ароматических полиамидов.

## КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Полибензимидазолы получают по двухстадийному способу полимеризации в результате проведения реакции между, по меньшей мере, одним ароматическом тетраамином,

20 имеющим в ароматическом кольце две пары аминовых заместителей, при этом аминовые заместители находятся в орто-положении по отношению друг к другу, и дикарбоновым компонентом, состоящим, по меньшей мере, из одного соединения, описываемого формулой



в которой R' представляет собой двухвалентный органический радикал, более конкретно

30 определенный далее в настоящем изобретении, и он может быть одинаковым или различным в различных молекулах, составляющих дикарбоновый компонент, а каждый Y может представлять собой водород, арил или алкил, при этом не более 95% от совокупного количества Y в различных молекулах, составляющих дикарбоновый компонент, представляют собой водород или фенил, рассматриваемые по отдельности.

Определенные полибензимидазолы, полученные с использованием вышеупомянутых

35 комбинаций мономеров, являются новыми композициями связанных между собою веществ.

На первой стадии способа смесь ароматического тетраамина и дикарбонового компонента нагревают до температур проведения конденсационной полимеризации, которые превышают температуру плавления ароматического тетраамина. В зависимости от природы и температуры плавления соединения или соединений, составляющих

40 дикарбоновый компонент, получающаяся в результате полимеризуемая масса является жидкостью, которая может представлять собой суспензию частиц твердой кислоты в расплавленном тетраамине или гомогенную смесь тетраамина и дикарбонового компонента, и/или эмульсию, содержащую расплавленный тетраамин и расплавленный дикарбоновый компонент. Нагревание продолжают до достижения температуры в

45 диапазоне 230-350°C при одновременном интенсивном перемешивании до тех пор, пока вязкость смеси не увеличится до такой точки, когда крутящий момент для перемешивающего устройства превысит приблизительно в 1,5 раза и в общем случае не более чем приблизительно в 6 раз величину крутящего момента до начала увеличения вязкости. После этого перемешивание прекращают, а нагревание продолжают при

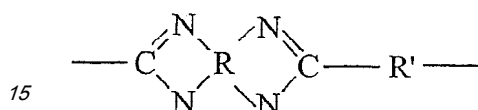
50 одновременном создании условий для вспенивания массы с получением рассыпчатой массы. После этого получающийся в результате форполимер охлаждают и измельчают до состояния порошка, который переводят во вторую реакционную емкость, снабженную средствами перемешивания и средствами регулирования давления или вакуума, при этом

вторая реакционная емкость предпочтительно представляет собой высокоэффективную реакционную емкость, и проводят нагревание в твердом состоянии на второй стадии полимеризации во второй реакционной емкости при температуре, более высокой, чем на первой стадии, до тех пор, пока не достигают желательной степени полимеризации.

5 В альтернативном варианте было обнаружено то, что улучшенные результаты на второй стадии могут быть получены даже без использования высокоэффективной реакционной емкости в результате проведения твердофазной полимеризации при небольшом положительном давлении.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

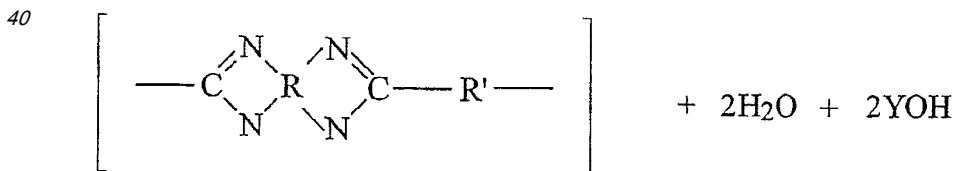
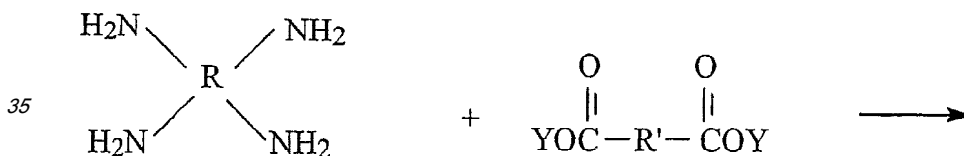
10 Полибензимидазолы, которые можно получить по способу данного изобретения, представляют собой соединения, содержащие повторяющиеся звенья, описываемого следующей формулой:



где R представляет собой четырехвалентное ароматическое ядро, при этом атомы азота, образующие бензимидазольные кольца, соединяются с парой соседних атомов углерода, то есть орто-атомов углерода, ароматического ядра, а R' представляет собой элемент, относящийся к классу, состоящему из ароматического кольца, алкиленовой группы (предпочтительно содержащей от 4 до 8 атомов углерода) и гетероциклического кольца, такого как пиридиновое, пиразинное, фурановое, хинолиновое, тиюфеновое и пирановое. В зависимости от того, будут ли фрагменты дикарбоновой кислоты в дикарбоновом мономерном компоненте одинаковыми или различными, R' может быть

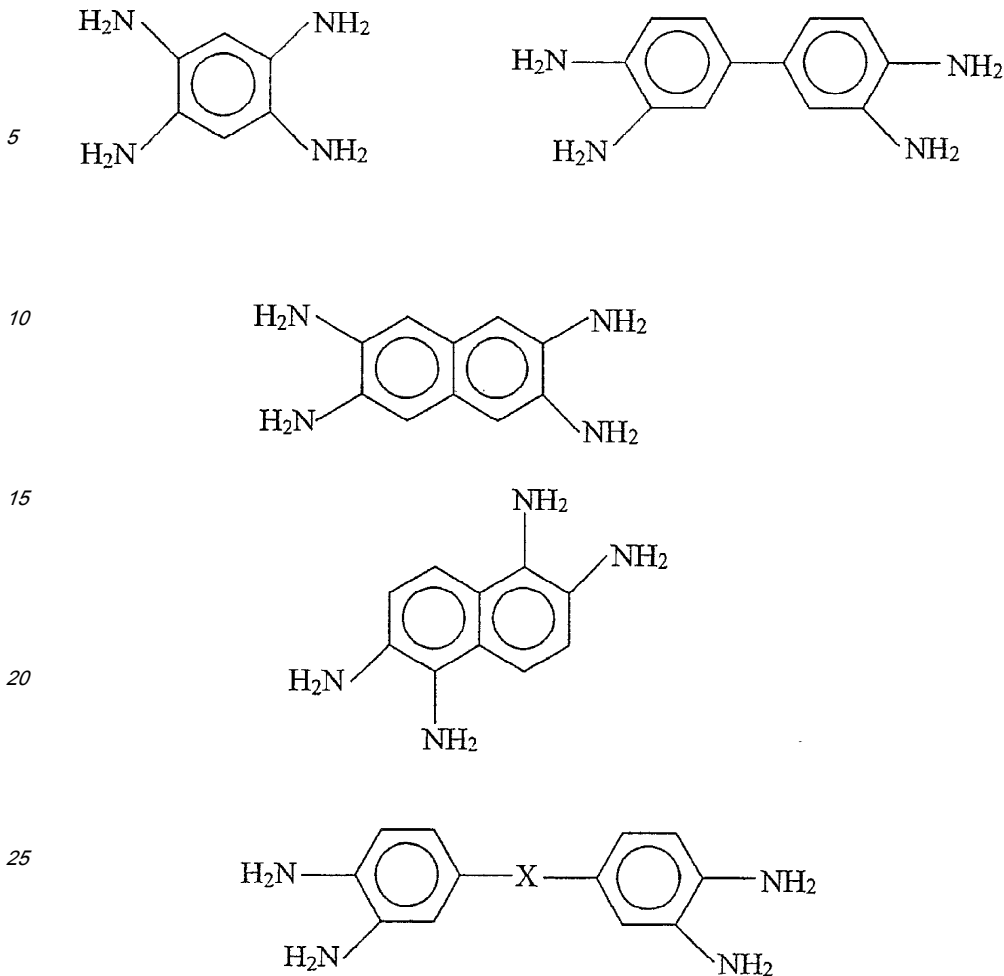
20 одинаковым или статистически различным в числе повторяющихся звеньев по длине полимерной цепи. Кроме того, в зависимости от того, будут ли использовать в полимеризации один или более чем один тетрааминовый мономер, одинаковым или статистически различным по длине полимерной цепи также может быть и R.

Следующее далее обобщенное уравнение иллюстрирует реакцию конденсации, которая протекает при получении полибензимидазолов, содержащих повторяющиеся звенья, описываемые приведенной выше формулой:



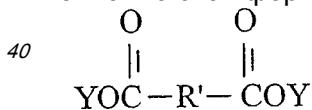
45 в которой R, R' и Y представляют собой то, что было определено ранее. Такие полибензимидазолы получают в результате проведения реакции для смеси (1), по меньшей мере, одного ароматического тетраамина, имеющего две группы аминовых заместителей, при этом аминовые заместители в каждой группе находятся в орто-положении по отношению друг к другу, и (2) дикарбонового компонента, как это указывается в приведенном выше уравнении и более полно определяется в настоящем документе далее.

Ароматическими тетрааминами, которые можно использовать, например, являются соединения, описываемые следующими формулами:



30 где X представляет собой -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -C- или низшую алкиленовую группу, такую как -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- или -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-. В числе таких ароматических тетрааминов могут быть упомянуты, например, 1,2,4,5-тетрааминобензол; 1,2,5,6-тетрааминонафталин; 2,3,6,7-тетрааминонафталин; 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметан; 3,3',4,4'-тетрааминодифенилэтан; 3,3',4,4'-тетрааминодифенил-2,2-пропан; простой 3,3',4,4'-тетрааминодифенилтиоэфир; и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфон. Предпочтительным ароматическим тетраамином является 3,3',4,4'-тетрааминобифенил.

35 Соединения, которые включают дикарбоновый компонент данного изобретения, описываются формулой:

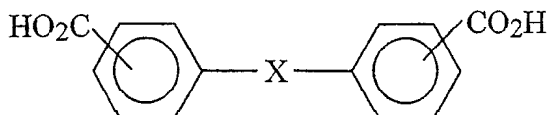
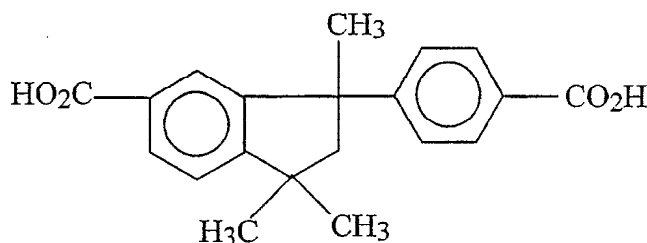
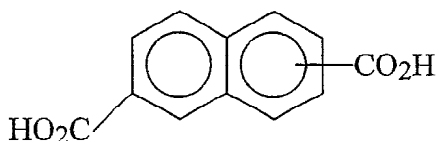
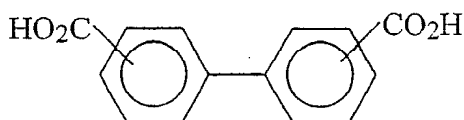
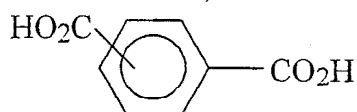


45 в которой каждый Y может представлять собой водород, арил или алкил, при этом не более 95% Y представляет собой водород или фенил. Поэтому дикарбоновый компонент может состоять из смеси свободной кислоты и, по меньшей мере, одного сложного диэфира и/или сложного моноэфира; смеси сложного диэфира (диэфиров) и/или сложного моноэфира (моноэфиров); или индивидуальных сложного диалкилового эфира, сложного моноэфира или смешанного сложного арил-алкилового или алкил/алкилового эфира, но не может полностью состоять из свободной кислоты или сложного дифенилового эфира. Если 50 Y представляет собой алкил, то тогда он предпочтительно содержит от 1 до 5 атомов углерода, а наиболее предпочтительно представляет собой метил. Если Y представляет собой арил, то тогда им может являться любая одновалентная ароматическая углеводородная группа, полученная в результате заполнения водородом всех

валентностей, кроме одной, у ароматических групп, которыми могут являться R или R', описанные ранее, либо незамещенные, либо замещенные любым инертным одновалентным радикалом, таким как алкил или алкокси, содержащим от 1 до 5 атомов углерода. Примерами таких арильных групп являются фенильная, нафтильная, три  
 5 возможных фенилфенильных радикала и три возможных толильных радикала. Предпочтительной арильной группой обычно является фенильная.

Дикарбоновые кислоты, которые в качестве части описанного ранее дикарбонового компонента, в свободной или этерифицированной форме, являются подходящими для использования при получении полибензимидазолов по способу настоящего изобретения,  
 10 включают ароматические дикарбоновые кислоты, алифатические дикарбоновые кислоты (предпочтительно соединения, содержащие от 4 до 8 атомов углерода) и гетероциклические дикарбоновые кислоты, где карбоксильными группами являются заместители в положениях атомов углерода в циклическом соединении, таком как пиридин, пирозин, фуран, хинолин, тиофен и пиран.

Предпочтительные дикарбоновые кислоты, которые можно использовать в описанной свободной или этерифицированной форме, представляют собой ароматические дикарбоновые кислоты, такие как соединения, проиллюстрированные далее:



где X представляет собой то, что было определено выше. Например, в подходящем случае могут быть использованы следующие далее двухосновные кислоты: изофталевая кислота; терефталевая кислота; 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота; 1,4-  
 50 нафталиндикарбоновая кислота; дифеновая кислота (2,2'-бифенилдикарбоновая кислота); фенилиндандикарбоновая кислота; 1,6-нафталиндикарбоновая кислота; 2,6-нафталиндикарбоновая кислота; 4,4'-дифенилэфирдикарбоновая кислота на основе простого эфира; 4,4'-дифенилсульфондикарбоновая кислота; 4,4'-



дифенилтиоэфирдикарбоновая кислота на основе простого тиоэфира. Изофталева  
кислота представляет собой дикарбоновую кислоту, которая в свободной или  
этерифицированной форме, или в виде дифенилизофталата (дифенилового сложного  
эфира 1,3-бензолдикарбоновой кислоты) является наиболее предпочтительной для  
5 использования в способе настоящего изобретения.

Предпочтительно дикарбоновым компонентом является одна из следующих далее  
комбинаций: (1) по меньшей мере, одна свободная дикарбоновая кислота и, по меньшей  
мере, один дифениловый эфир дикарбоновой кислоты; (2) по меньшей мере, одна  
свободная дикарбоновая кислота и, по меньшей мере, один диалкиловый эфир  
10 дикарбоновой кислоты и (3), по меньшей мере, один дифениловый эфир дикарбоновой  
кислоты и, по меньшей мере, один диалкиловый эфир дикарбоновой кислоты; и (4), по  
меньшей мере, один диалкиловый эфир дикарбоновой кислоты. Дикарбоновые фрагменты  
соединений из каждой комбинации могут быть одинаковыми или различными, а алкильные  
группы сложных алкиловых эфиров в комбинациях (2), (3) и (4) в общем случае содержат  
15 от 1 до 5 атомов углерода и наиболее предпочтительно являются метильными.

Дикарбоновый компонент предпочтительно использовать при соотношении,  
соответствующем приблизительно 1 моль совокупного дикарбонового компонента на один  
моль ароматического тетраамина. Однако специалист в соответствующей области техники  
легко сможет определить оптимальное соотношение реагентов в конкретной  
20 полимеризационной системе.

Примеры полибензимидазолов, которые можно получить в соответствии со способом  
настоящего изобретения, включают:

поли-2,2'-(м-фенилен)-5,5'-бибензимидазол;

поли-2,2'-(бифенилен-2"2''')-5,5'-бибензимидазол,

25 поли-2,2'-(бифенилен-4"4''')-5,5'-бибензимидазол;

поли-2,2'-(1",1",3"-триметилинданилен-3"5"-п-фенилен)-5,5'-бибензимидазол;

сополимер 2,2'-(м-фенилен)-5,5'-бибензимидазола/2,2'-(1",1",3"-триметилинданилен)-  
5",3"-(-п-фенилен)-5,5'-бибензимидазола;

сополимер 2,2'-(м-фенилен)-5,5'-бибензимидазола/2,2'-(бифенилен-2",2''')-5,5'-

30 бибензимидазола;

поли-2,2'-(фурилен-2",5'')-5,5'-бибензимидазол;

поли-2,2'-(нафталин-1",6'')-5,5'-бибензимидазол;

поли-2,2'-(нафталин-2",6'')-5,5'-бибензимидазол;

поли-2,2'-амиллен-5,5'-бибензимидазол;

35 поли-2,2'-октаметиллен-5,5'-бибензимидазол;

поли-2,2'-(м-фенилен)-диимидазобензол;

поли-2,2'-циклогексенил-5,5'-бибензимидазол;

поли-2,2'-(м-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол)эфир на основе простого эфира;

поли-2,2'-(м-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол)сульфид;

40 поли-2,2'-(м-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол)сульфон;

поли-2,2'-(м-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол)метан;

поли-2,2'-(м-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол)пропан-2,2; и

полиэтилен-1,2-2,2'-(м-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол)этилен-1,2,

где двойные связи этиленовых групп в конечном полимере сохраняются без изменения.

45 Предпочтительным полибензимидазолом, полученным по способу настоящего  
изобретения, является поли-2,2'-(м-фенилен)-5,5'-бибензимидазол, повторяющимся звеном  
в котором является структурная единица, в которой n представляет собой целое число,  
превышающее 75. Данный полимер можно получать в соответствии со способом  
настоящего изобретения в результате проведения реакции между 3,3',4,4'-  
50 тетрааминобифенилом и комбинацией изофталевой кислоты и дифенилизофталата или  
диалкилизофталата, такого как диметилизофталат; комбинацией дифенилизофталата и  
диалкилизофталата, такого как диметилизофталат; или, по меньшей мере, одним  
диалкилизофталатом, таким как диметилизофталат, в качестве единственного

дикарбонового компонента.

Способ по изобретению можно использовать для получения полибензимидазолов из одного или нескольких ароматических тетрааминов и одной или нескольких дикарбоновых кислот. В общем случае используют стехиометрические количества совокупных тетраамина и дикарбонового компонента или незначительный молярный избыток дикарбонового компонента.

Характеристическая вязкость (здесь и далее в настоящем документе "IV") представляет собой соотношение между удельной вязкостью раствора известной концентрации и концентрацией растворенного вещества, экстраполированное до нулевой концентрации, согласно измерениям, проведенным в единицах дл/г. Характеристическую или собственную вязкость также называют предельным числом вязкости. Она прямо пропорциональна средней молекулярной массе полимера дл/г - единица измерения IV (характеристической вязкости) - базируется на концентрации подвергаемого испытанию образца полимера, выраженной в г/100 мл или г/децилитр. Полимер при 80°C растворяют до уровня содержания 0,4% (мас./об.) в 100 мл серной кислоты с концентрацией 96,5% ( $\pm 0,5\%$ ). После фильтрования для аликвоты проводят измерения IV при использовании калиброванного капиллярного вискозиметра Cannon-Fenske в водяной бане с температурой  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , измеряя время истечения (сек) раствора полимера ПБИ (полибензимидазол) в зависимости от растворяющего растворителя.  $IV = \ln(t_1/t_2)/c$ , где натуральный логарифм отношения времени истечения раствора ПБИ ( $t_1$ ) ко времени истечения растворителя ( $t_2$ ) делят на концентрацию раствора ПБИ.

Первую стадию способа изобретения проводят путем нагревания при интенсивном перемешивании ароматического тетраамина, дикарбонового компонента до температуры в диапазоне  $230-350^\circ\text{C}$ , а предпочтительно  $280-340^\circ\text{C}$  в первой реакционной емкости. В зависимости от температуры плавления соединений дикарбонового компонента и химической природы тетраамина и дикарбонового компонента перемешиваемая жидкая масса будет представлять собой суспензию, гомогенную смесь или эмульсию из двух несмешиваемых жидкостей. Если вязкость реакционной массы начнет увеличиваться, о чем свидетельствует увеличение крутящего момента для перемешивающего устройства, выражаемое в увеличенной энергии перемешивания, то тогда перемешивание прекращают, а массу нагревают дополнительно и создают условия для ее вспенивания. Точка, в которой перемешивание прекращают, в общем случае такова, что крутящий момент и энергия перемешивания для перемешивающего устройства не превосходят, например, приблизительно 1000% от первоначального крутящего момента или энергии перемешивания после того, как тетраамин будет расплавлен, предпочтительно не превосходят приблизительно 300% от таких первоначального крутящего момента или энергии перемешивания. После этого массу нагревают дополнительно без перемешивания до температуры в диапазоне, например, приблизительно от  $230$  до  $350^\circ\text{C}$ , предпочтительно приблизительно от  $280$  до  $340^\circ\text{C}$ . Такое нагревание продолжают в течение периода времени в диапазоне, например, приблизительно от 0,25 до 3 часов, а предпочтительно приблизительно от 0,5 до 1,5 часов. После этого вспененную массу охлаждают до температуры, меньшей ее температуры плавления, например комнатной температуры, что приводит к схватыванию массы с получением твердой рассыпчатой массы, которую легко раздроблять или измельчать. Данная стадия охлаждения в общем случае доводит температуру реакционной массы до величины в диапазоне от  $35$  до  $15^\circ\text{C}$ , в то время как предпочтительно массу охлаждать до комнатной температуры, которая рассматривается как величина, находящаяся в диапазоне или равная значению в пределах от  $20$  до  $25^\circ\text{C}$ . В общем случае характеристическая вязкость форполимера после того, как первая стадия будет завершена, находится в диапазоне, например, приблизительно от 0,05 до 0,3 дл/г (все характеристические вязкости измеряли при  $25^\circ\text{C}$  для раствора, представляющего собой 0,4% мас. полимера в 96,5%-ной серной кислоте).

После этого измельченный форполимер переводят во вторую высокоэффективную

реакционную емкость. Высокоэффективная реакционная емкость снабжена средствами перемешивания, средствами регулирования температуры и средствами регулирования давления или вакуума. Отличие данной емкости от емкости, использованной на первой стадии реакции, заключается в том, что средства перемешивания в целом являются более прочными и способны обеспечивать перемешивание измельченного форполимера в твердом состоянии. Данные высокоэффективные реакторы включают нижеследующее, но не ограничиваются только им, вращающуюся печь, псевдооживленный слой, статическое перемешивание, автоклав или стеклянную емкость с перемешиванием, замесочный реактор непрерывного действия, перерабатывающую установку с противоположным направлением вращения, перерабатывающие установки с одинаковым направлением вращения и одновальную перерабатывающую установку с вращением. Данные высокоэффективные смесители могут быть получены из различных источников, которые включают нижеследующее, но не ограничиваются только им: компании Komax Systems Inc., Уилмингтон, Калифорния; Koch-Glitsch, Уичита, Канзас; Carbolite, Уотертаун, Висконсин; LIST, Шарлотт, Северная Каролина; Processall, Цинцинатти, Огайо; Procedyne Corp., Нью-Брансуик, Нью-Джерси. Кроме того, возможно преобразование стандартной смесительной емкости в высокоэффективную реакционную емкость в результате изменения лопастей перемешивающего устройства при обеспечении захвата основной части смеси, использования более крупного или более мощного двигателя перемешивающего устройства, добавления дополнительных перемешивающих устройств или комбинирования данных вариантов.

В сопоставлении с современным коммерческим способом производства использование высокоэффективного смесителя будет приводить к тому, что данные/результаты для способа и продукта твердофазной полимеризации будут свидетельствовать об улучшенной однородности IV и повышенной способности по достижению целевого значения IV с возможностью повышенной температуры коммерческого производства (вплоть до 400°C) при пониженных временах реакции или, наоборот, с возможностью достижения целевых значений IV для продукта при пониженных технологических температурах (335°C в сопоставлении с 345-370°C). Это приводит к достижению дополнительной гибкости в отношении возможности использования температуры для регулирования желательного целевого значения IV. К удивлению, для получающегося в результате продукта значения закупоривания достигают намного более высокого уровня в сопоставлении с современным коммерческим продуктом.

В ходе проведения второй стадии после перевода измельченного форполимера во вторую реакционную емкость измельченный форполимер нагревают при перемешивании до температуры в диапазоне от 315 до 400°C, а предпочтительно от 330 до 400°C. Если целевое значение IV находится на уровне, меньшем 1,0 дл/г, то тогда возможно использование температуры в диапазоне от 330 до 350°C. В случае превышения значением IV величины 1,0 дл/г предпочтительной является температура в диапазоне от 355 до 400°C. Во время нагревания измельченного форполимера при перемешивании прикладывают незначительное положительное давление; данным незначительным положительным давлением может являться атмосферное давление или давление имеет значение в пределах от 2 до 30 мбар, или от 0,25 до 5 дюймов водяного столба, или от 0,63 до 13 см водяного столба включительно. Измельченный форполимер нагревают в течение периода времени продолжительностью от 90 до 400 минут, предпочтительно от 200 до 360 минут или от 220 до 330 минут.

Полибензимидазолы используют для различных целей, исходя из размера частиц. Полибензимидазолы, характеризующиеся средним размером частиц (PЧ), меньшим 150 микронов, в общем случае коммерчески используют в качестве полимеров и для них требуется минимальная характеристическая вязкость, равная 0,5. Для получения экструдированных волокон и экструдированных пленок лучше иметь более крупные частицы, в общем случае характеризующиеся размерами, равными 300 микронам или более, при характеристической вязкости (IV), равной приблизительно 0,8 или более. Для

использования в мембранах топливного элемента используют более крупные частицы, по размерам превышающие 300 микрон, а характеристическая вязкость должна быть равна 0,9 или, лучше, предпочтительно 1,1.

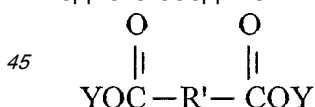
На обеих стадиях способа настоящего изобретения используют давление,

5 предпочтительно равное, по меньшей мере, атмосферному давлению, например одной или двум атмосферам, а предпочтительно - атмосферному давлению. Такое давление обычно получают в результате использования открытой полимеризационной системы, снабженной конденсатором для удаления соединений конденсата, которые получают в качестве побочных продуктов реакции.

10 Обе стадии способа проводят по существу в бескислородной атмосфере. Например, во время проведения полимеризации через реакционную зону можно непрерывно пропускать инертный газ, такой как азот или аргон. Используемый инертный газ должен по существу не содержать кислорода, то есть содержать менее приблизительно 20 ч./млн (частей на миллион частей) кислорода, предпочтительно менее приблизительно 8 ч./млн, а более  
15 предпочтительно должен не содержать кислорода. Инертный газ вводят в реакционную зону при расходе, измеренном при стандартных условиях, то есть при атмосферных давлении и температуре, который находится в диапазоне приблизительно от 1 до 200 процентов от объема реакционной зоны в минуту. Инертный газ можно пропускать в зону реакции полимеризации при комнатной температуре или, при желании, предварительно  
20 нагретым до температуры реакции. Один способ получения по существу бескислородной атмосферы заключается в прокачивании N<sub>2</sub> в реакционную камеру при расходе в диапазоне от 0,6 стандартного литра в минуту (SLPM) до 4,6 SLPM. На первой стадии реагенты также можно помещать в условия действия небольшого вакуума, обычно в диапазоне от 10 до 46 см ртутного столба.

25 Способ настоящего изобретения можно использовать для получения высокомолекулярного полибензимидазольного продукта, о чем свидетельствует относительно высокая характеристическая вязкость. Такие продукты демонстрируют характеристическую вязкость для частиц, имеющих размеры в диапазоне от 300 до 1000 микрон, по меньшей мере, равную приблизительно 0,6 дл/г согласно измерению,  
30 проводимому при 25°C при концентрации 0,4 г полимера в 100 мл 96,5-процентной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Предпочтительно полимер демонстрирует характеристическую вязкость, по меньшей мере, равную приблизительно 0,8 дл/г, и наиболее предпочтительно характеристическая вязкость, по меньшей мере, равна приблизительно 1,0 дл/г.

При использовании способа настоящего изобретения возможно получение средних  
35 характеристических вязкостей, по меньшей мере, равных 0,6 дл/г для всех частиц в диапазоне размеров, больших или равных 150 микронам и меньших или равных 1000 микронам. Этого можно добиться в двухстадийном способе. Рассматривая для начала первую стадию, можно сказать, что для нее предусматривается первая реакционная емкость, снабженная средствами перемешивания и средствами регулирования атмосферы.  
40 Таким образом, в реакционную емкость загружают, по меньшей мере, один ароматический углеводородный тетраамин, имеющий две пары аминовых заместителей в ароматическом кольце в орто-положении, и дикарбоновый компонент, состоящий, по меньшей мере, из одного соединения, описываемого формулой



в которой R' представляет собой двухвалентный органический радикал, относящийся к классу, состоящему из ароматического углеводородного кольца, алкиленовой группы и  
50 гетероциклического кольца, и может быть одинаковым или различным в различных молекулах, составляющих дикарбоновый компонент, а каждый Y может представлять собой водород, арил или алкил, при этом не более 95% от количества Y представляет собой водород или фенил, с получением реакционной массы. После этого создают вакуум в диапазоне от 10 до 46 см ртутного столба, а реагенты нагревают при перемешивании по

существо в бескислородной атмосфере, проводя перемешивание до тех пор, пока крутящий момент для перемешивающего устройства не достигнет значения, превышающего величину крутящего момента до начала увеличения вязкости с кратностью в диапазоне от приблизительно 1,5 до приблизительно 6. В данной точке перемешивание прекращают при одновременном продолжении нагревания реакционной смеси до температуры в диапазоне от 230 до 350°C с созданием условий для вспенивания реакционной массы. Реакционную массу охлаждают до получения рассыпчатой вспененной массы, которую впоследствии раздробляют до получения измельченного форполимера. В начале второй стадии предусматривается вторая реакционная емкость, снабженная средствами перемешивания и средствами регулирования давления или вакуума и перепускающая измельченный форполимер во вторую реакционную емкость. Измельченный форполимер нагревают при перемешивании до температуры в диапазоне от 315 до 400°C при небольшом положительном давлении в течение периода времени продолжительностью от 90 до 400 минут. В общем случае для получения значений IV, превышающих 0,6 дл/г, в современном коммерческом способе требуется, чтобы измельченный форполимер нагревали до температур, превышающих 350°C. Однако значения закупоривания обычно составляют значения, неизменно меньшие 6 г/см<sup>2</sup>, при этом во многих случаях значения имеют тенденцию к уменьшению до уровня, меньшего 3 г/см<sup>2</sup>. При использовании настоящего изобретения неожиданно становится возможным получение средних характеристических вязкостей, по меньшей мере, равных 0,7 дл/г для всех частиц в диапазоне размеров, больших или равных 150 микронам и меньших или равных 1000 микронам, тогда, когда измельченный форполимер нагревают до температуры, попадающей в диапазон от 330 до 350°C или равной его граничным значениям, и при этом все еще достигается получение значений закупоривания, больших или равных 10 г/см<sup>2</sup>. В случае настоящего изобретения в результате увеличения температуры реакции до значения в диапазоне 355-400°C можно обеспечить получение средних характеристических вязкостей, по меньшей мере, равных 1,0 дл/г для всех частиц в диапазоне размеров, больших или равных 150 микронам и меньших или равных 1000 микронам, и при этом все еще получение значений закупоривания, равных 10 и более.

Следующие далее примеры дополнительно иллюстрируют изобретение. Характеристические вязкости (IV), упомянутые в примерах, измеряли при 25°C для 0,4%-ного раствора в 96,5%-ной концентрированной серной кислоте, в то время как значения закупоривания (PV - мера растворимости/фильтруемости, жизненно важная для определения качества последующего раствора полимера и возможности экструдирования и качества последующих волокна и пленки) измеряли при получении 5%-ного раствора полимера в 96,5%-ной серной кислоте или 6%-ного раствора в диметилацетамиде, содержащем 2% хлорида лития, и фильтровании раствора при 25°C и давлении в одну атмосферу через фильтр с набивкой из стеклотбумаги Gelman Type A. Значение закупоривания, которое представляет собой количество граммов раствора полимера, отфильтрованного через единицу площади за бесконечное время, выражают в граммах полимера на один квадратный сантиметр. Повышенное значение свидетельствует о том, что раствор полимера содержит меньше геля и нерастворимых веществ. В данном способе гели определяют как нерастворимые, деформируемые, полимероподобные частицы, наиболее вероятно - деструктурированный или сшитый полимер.

Эксперимент с ТФП продемонстрировал получение полимерного ПБИ, характеризующегося диапазоном значений IV 0,5-1,1 дл/г, что обуславливается температурой и временем проведения реакции второй стадии. На характеристики конечного полимерного продукта, в том числе окраску, PV, уровень содержания «геля», распределение частиц по размерам, плотность, потенциально оказывают влияние другие факторы, такие как стехиометрия мономеров, попадание под воздействие кислорода, условия вакуума/давления/атмосферы, скорость перемешивания, уровень содержания фенола и степень чистоты мономеров (в особенности тетрааминобифенила (ТАБ)).

В экспериментах со стендовыми вращающимися реакторными печами предшествующего уровня техники исследовали то, какое влияние оказывают на ТФП стехиометрия первой стадии (в присутствии и в отсутствие избытка дифенилизофталата (ДФИФ)), расход газообразного азота, температура (350-380°C) и размер частиц форполимера на первой

5 стадии. Была продемонстрирована возможность получения не содержащего гель полимера, характеризующегося предварительно определенным значением IV, что обуславливается надлежащим выбором стехиометрии, размера частиц и температуры и времени полимеризации при получении форполимера.

Материалы исходного сырья для первой стадии получали при использовании

10 коммерческого способа, то есть при 0,6%-ном молярном избытке мономерного ДФИФ. Избыток ДФИФ приводит к уменьшению потенциала для наличия свободного ТАБ, и ДФИФ потенциально можно отгонять из реактора вместе с высвободившимся фенолом. При проведении перемешивания в реакторе частицы полимера предположительно будут уменьшаться, однородность продукта предположительно будет увеличиваться, а

15 увеличение IV будет зависеть от размера частиц. Для частиц с пониженными размерами слишком значительного приращения на второй стадии не происходит (см. данные по зависимости значений IV от распределения частиц по размерам для диапазона размеров частиц <300 микронов), но измельчение форполимера (такое как с использованием штифтовой дробилки) предположительно будет лучше стимулировать теплоперенос и

20 регулирование размера частиц, в особенности в случае продукта с размерами, соответствующими 100 меш (<150 микронов), но не для продукта, демонстрирующего высокие значения IV. Несмотря на то что частицы с пониженными размерами обеспечивают получение лучшего/более однородного теплопереноса, пониженная площадь поверхности, по-видимому, вносит свой вклад в более трудное удаление фенола и воды и

25 впоследствии в пониженное увеличение значений IV. Частицы, характеризующиеся низкими значениями IV и увеличенными размерами, могут образовываться в результате наличия плохого теплопереноса. Значения IV, по-видимому, нарастают в соответствии со значениями IV и размера индивидуальных частиц с получением в результате полимеризации соединений с различной молекулярной массой, что преимущественно

30 обуславливается термической предысторией. Более длительные времена реакции при повышенных температурах, как было обнаружено, приводят к увеличению значений IV, но с течением времени - к неконтрольному уменьшению значений PV.

В случае полимера, относящегося к марке, предназначенной для изготовления топливного элемента, и характеризующегося высокими значениями IV, растворение без

35 участия LiCl будет облегчать небольшие размеры частиц, то есть <500 микронов, при минимальном значении IV 1,1. Кроме того, чем выше будет значение IV (>1,2), тем лучше будет механическая прочность получающихся в результате пленок как свежеполученных, так и после старения. Материал, характеризующийся желательными значениями IV и размера частиц, может быть отделен/отсеян на основании данных по зависимости

40 значений IV от РЧР (распределение частиц по размерам), либо конечные продукты могут быть получены с желательными целевыми значениями или диапазонами IV и размера частиц.

Другие нестандартные методы получения характеристик полимера и испытаний его качества для непосредственного сопоставления с данными для коммерческого продукта

45 включают нижеследующее.

Уровень содержания геля определяли в результате получения в бутылке с притертой пробкой раствора полимера с концентрацией 0,4% мас./об. в 97%-ной серной кислоте при перемешивании при комнатной температуре в течение 48 часов. Раствор отфильтровывали

50 через тигель из пористого стекла (тип ASTM, 10-15 микронов). Нерастворимую часть промывали раствором аммиака, а после этого - водой и затем высушивали в вакууме при 140°C в течение 8 часов; уровень содержания геля определяли гравиметрически. Пренебрежимо малый уровень содержания геля свидетельствует о пренебрежимо малом уровне содержания нерастворимых компонентов и хорошем качестве раствора.

Образцы полимера для проведения анализов по методу гельпроникающей хроматографии (ГПХ) получали в результате загрузки 5 мг образца и 20 мл 0,05 н. раствора хлорида лития (LiCl) в диметилацетамиде (ДМАц) в реактор Парра. После плотного закрытия реактор помещают в масляную баню, а температуру выдерживают на уровне 180°C в течение 12 часов. Перед введением в колонку ГПХ (полиолефин PSS, линейный, сшитый) аликвоты объемом 100 микролитров отфильтровывают раствор через шприцевой фильтр для частиц с размером 0,2 микрона. Разделение по методу ГПХ проводят при использовании элюента в виде 0,05 н. раствора LiCl в ДМАц при скорости течения 1 мл/мин, 65°C, давлении 4,7 МПа, детектировании показателя преломления и в сопоставлении с полимерными стандартами на основе ПММА (полиметилметакрилата), характеризующимися широкими молекулярно-массовыми распределениями (ММР). Узкие ММР (целевые полидисперсности <3,0) у продуктов из экспериментов с ТФП, проиллюстрированных в примерах способа, направленно согласовывались с целевыми узкими молекулярно-массовыми распределениями (ММ/IV), подходящими для получения улучшенных эксплуатационных характеристик при экструдировании/формовании волокон, и механических свойств, необходимых для экструдированных пленок и мембран.

Растворы полимеров для ядерного магнитного резонанса (ЯМР) получали в результате отweighивания 3-4 мг образца в стеклянную реакционную пробирку и добавления 1 мл 96%-ной дейтерированной серной кислоты. Закрытые крышкой пробирки встряхивали в течение 2 дней при комнатной температуре для достижения полного растворения. Сканирование спектров протонного ЯМР проводили с использованием спектрометра Varian Unity 300.

Как было обнаружено, результаты испытаний были типичными для обычного коммерческого продукта или превосходящими их.

## **ПРИМЕРЫ**

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ**

Контрольные образцы отбирали из трех партий, полученных в коммерческом способе. Данные партии отбирали таким образом, чтобы они включали диапазон значений IV от 0,74 до 1,10 для того, чтобы сопоставить экспериментальные данные с обычным коммерческим производством. Однако для того чтобы получить данные коммерческие партии в данном диапазоне значений IV, современную производственную линию пришлось эксплуатировать при повышенных температурах в течение более продолжительных времен проведения реакции для получения диапазона повышенных значений IV. Образцы являлись обычными образцами из коммерческого производства и поэтому они представляли собой полимер, который был просеян с целью удаления частиц с размерами, соответствующими 100 меш (<150 микронов): партии 1-120/2-119-02PM, 1-121-02 и 2-112-02, в таблице они идентифицируются как контрольный образец А, контрольный образец В и контрольный образец С.

На первой стадии получают образцы полимеров партий 1-137-02, 1-138-02 и 1-093-02 по следующей общей методике: осуществляют нагревание ТАБ и ДФИФ при интенсивном перемешивании до температуры в диапазоне 280-340°C в первой реакционной емкости. Перемешивание прекращают в тот период, когда крутящий момент и энергия перемешивания для перемешивающего устройства еще не превосходят 1000% от первоначальных крутящего момента или энергии перемешивания, имеющих место после того, как ТАБ был расплавлен. После этого массу нагревают дополнительно без перемешивания до температуры в диапазоне от 280 до 340°C. Такое нагревание продолжают в течение периода времени в от 0,5 до 1,5 часов. После этого вспененную массу охлаждают до комнатной температуры, что приводит к схватыванию массы с получением твердой рассыпчатой массы, которую легко раздроблять или измельчать. Данная стадия охлаждения доводит температуру реакционной массы до величины в пределах от 20 до 25°C.

Полимер первой стадии из партии 137-02 получали с использованием современных коммерческих реакционных емкостей и с применением обычного способа первой стадии. После раздробления продукта температуру емкости увеличивали по линейному закону до

290°C для обеспечения времени выдержки при ней в течение 75 минут. Емкость охлаждали, и полимер из реактора выпускали для проведения второй стадии. Материал из партии 138-02 после первой стадии получали аналогичным образом за исключением того, что время выдержки при 290°C составляло 90 минут. Время «выдержки» представляет собой технологическое время, добавляемое на ранних стадиях в последовательность реакций после обычного проведения реакции первой стадии, способствующее удалению фенольного конденсата, но не оказывающее негативного воздействия на реакцию полимера. Добавленное технологическое время в обычной реакции последующей второй стадии и в условиях повышенной температуры могло бы способствовать протеканию сшивания, таким образом, препятствуя увеличению IV или молекулярной массы. Более раннее «время выдержки» или реализация одностадийного способа оказали бы положительное воздействие на растворимость и качество фильтрации полимера.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Пример J1 (13,34 фунта) из партии 1-093-02 загружают в аппарат LIST CRP-10 Batch, двухвальный, емкость при 209°C; избыточное давление в емкости 16 мбар; перемешивание при 16 об/мин; поток N<sub>2</sub> в виде 3 SCFH (стандартных кубических футов в час) при стандартной температуре (°C) и давлении (1 атм) или 1,42 SLPM (стандартных литров в минуту); линейное увеличение температуры до целевого значения 325°C при 137°C/час; совокупное время полимеризации 240 минут от измеренного уровня 320°C; после этого отбирали образцы.

Пример J2: 9,99 фунта (центральная фракция, то есть размер частиц >50 меш или >300 микронов) из партии 1-093-02 загружают при температуре окружающей среды; те же самые перемешивание, поток N<sub>2</sub> и давление, что и выше; линейное увеличение температуры до целевого значения 343°C при 172°C/час; совокупное время полимеризации 240 минут от измеренного уровня 330°C; та же самая схема отбора образцов, что и выше.

Пример J3: 9,99 фунта из партии 1-093-02 загружают в емкость при температуре окружающей среды; те же самые перемешивание, поток N<sub>2</sub> и давление, что и выше; линейное увеличение температуры до целевого значения 343°C при 83°C/час (вследствие неправильной работы нагревателя продукт оставался при 130°C в течение 40 минут); совокупное время полимеризации 300 минут от уровня 330°C; после этого отбирали образцы.

Пример O1: 5,7 фунта из партии 1-137-02 загружают в аппарат LIST 6,3 Batch, одновальный, емкость при 200°C; положительное давление 2 дюйма водяного столба (положительное давление 5,1 см водяного столба); перемешивание при 20 об/мин; поток N<sub>2</sub> в виде 3 SCFH (стандартных кубических футов в час) при стандартной температуре (°C) и давлении (1 атм) или 1,42 SLPM (стандартных литров в минуту); линейное увеличение температуры до целевого значения 328°C при 141°C/час; совокупное время полимеризации 255 минут от измеренного уровня 312°C; после этого отбирали образцы.

Пример O2: 5,7 фунта из партии 1-138-02 загружают в емкость при температуре окружающей среды; выдерживаемое положительное давление 2 дюйма водяного столба (положительное давление 5,1 см водяного столба); перемешивающее устройство при 20 об/мин; поток N<sub>2</sub> в виде 3 SCFH (стандартных кубических футов в час) при стандартной температуре (°C) и давлении (1 атм) или 1,42 SLPM (стандартных литров в минуту); линейное увеличение температуры до целевого значения 328°C при 122°C/час; совокупное время полимеризации 300 минут от измеренного уровня 312°C; после этого отбирали образцы.

Пример O3: 5,7 фунта из партии 1-137-02 загружают в емкость при температуре окружающей среды; те же самые условия, что и выше, для перемешивания, давления и потока N<sub>2</sub>; линейное увеличение температуры до целевого значения 338°C при 132°C/час; совокупное время полимеризации 300 минут от измеренного уровня 323°C; после этого отбирали образцы.

Пример O4: 5,7 фунта из партии 1-138-02 загружают в емкость при температуре



окружающей среды; те же самые условия, что и выше для перемешивания, давления и потока N<sub>2</sub>; линейное увеличение температуры до целевого значения 338°C при 149°C/час; совокупное время полимеризации 300 минут от измеренного уровня 323°C; после этого отбирали образцы.

5 Как для контрольных образцов, так и для образцов из примеров проводили проверку характеристик конечного полимерного продукта, включающих: IV (и зависимость значений IV от распределения частиц по размерам), PV (значение закупоривания или фильтруемость), цвет L, уровень содержания геля и молекулярно-массовое распределение в соответствии с методом ГПХ (гельпроникающей хроматографии) и данные спектроскопии ЯМР (ядерного магнитного резонанса).

10 В данном способе гели определяют как нерастворимые, деформируемые, полимероподобные частицы, наиболее вероятно деструктурированный или сшитый полимер. PV представляет собой меру растворимости/фильтруемости, жизненно важную для определения качества раствора и возможности экструдирования и качества последующего волокна. Цвет L относится к уровню окраски по отношению к белому цвету на колориметрической шкале; чем выше будет значение, тем светлее будет окраска по виду. ЯМР, или ядерный магнитный резонанс, является подходящим способом отслеживания молекулярной структуры продуктов. Полимерные образцы и продукты подвергали испытаниям при использовании данных других методов для получения дополнительных характеристик полученного полимера, химических и физических свойств и для дополнительной идентификации продуктов как полибензимидазола.

20 Значения IV (и зависимость значений IV от распределения частиц по размерам, РЧР) и PV представлены ниже. Данные по цвету L, уровню содержания геля и молекулярно-массовому распределению в соответствии с методом ГПХ (гельпроникающей хроматографии) и данные спектроскопии ЯМР (ядерного магнитного резонанса), хотя они конкретно и не представлены, были признаны приемлемыми на основании современных стандартов.

| Данные по испытаниям для экспериментов с ТФП |                         |                     |           |      |      |
|--|-------------------------|---------------------|-----------|------|------|
| ОБРАЗЕЦ                                      |                         | РЧР: масса (граммы) | Масса (%) | IV   | PV   |
| J1   | ДЕНЬ 1                  |                     |           | 0,64 | 15,6 |
|  | Размеры частиц, микроны |                     |           |      |      |
|  | >1000                   | 1,68                | 3,33      | 0,85 |      |
|  | 1000-710                | 3,11                | 6,17      | 0,98 |      |
|  | 710-425                 | 10,28               | 20,39     | 0,93 |      |
|  | 425-300                 | 9,09                | 19,56     | 0,84 |      |
|  | 300-150                 | 15,59               | 30,92     | 0,65 |      |
|  | <150                    | 9,9                 | 19,64     | 0,49 |      |
| J2   | ДЕНЬ 2                  |                     |           | 0,93 | 10,7 |
|  | >1000                   | 3,08                | 4,09      | 0,99 |      |
|  | 1000-710                | 6,97                | 9,25      | 1,07 |      |
|  | 710-425                 | 25,3                | 33,57     | 1,03 |      |
|  | 425-300                 | 22,52               | 29,88     | 0,93 |      |
|  | 300-150                 | 15,74               | 20,88     | 0,84 |      |
|  | <150                    | 1,76                | 2,34      | 0,61 |      |
|  | J3                      | ДЕНЬ 3              |           |      | 0,96 |
| >1000  |                         | 0,94                | 1,25      | 0,96 |      |
| 1000-710                                     |                         | 2,14                | 2,84      | 1,13 |      |
| 710-425                                      |                         | 11,18               | 14,84     | 1,1  |      |
| 425-300                                      |                         | 13,03               | 17,29     | 1,09 |      |
| 300-150                                      |                         | 28,47               | 37,78     | 0,75 |      |
| <150   |                         | 19,6                | 26,01     | 0,55 |      |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

|           |                              |        |    |      |      |
|-----------|------------------------------|--------|----|------|------|
| <b>О1</b> | <b>ДЕНЬ 1</b>                |        |    | 0,61 | 16,3 |
|           |                              |        |    |      |      |
|           | >1000                        | 3,59   | 4  | 0,83 |      |
|           | 1000-710                     | 7,87   | 8  | 0,86 |      |
|           | 710-425                      | 21,16  | 21 | 0,84 |      |
|           | 425-300                      | 15,36  | 15 | 0,8  |      |
|           | 300-150                      | 30,05  | 30 | 0,63 |      |
|           | <150                         | 21,95  | 22 | 0,48 |      |
|           |                              |        |    |      |      |
| <b>О2</b> | <b>ДЕНЬ 2</b>                |        |    | 0,53 | 20,8 |
|           |                              |        |    |      |      |
|           | >1000                        | 3,47   | 3  | 0,74 |      |
|           | 1000-710                     | 6,77   | 7  | 0,76 |      |
|           | 710-425                      | 18,76  | 19 | 0,81 |      |
|           | 425-300                      | 11,98  | 12 | 0,84 |      |
|           | 300-150                      | 27,3   | 27 | 0,64 |      |
|           | <150                         | 31,98  | 32 | 0,44 |      |
|           |                              |        |    |      |      |
| <b>О3</b> | <b>ДЕНЬ 3</b>                |        |    | 0,58 | 12,1 |
|           |                              |        |    |      |      |
|           | >1000                        | 5,51   | 6  | 0,94 |      |
|           | 1000-710                     | 9,23   | 9  | 0,92 |      |
|           | 710-425                      | 21,82  | 22 | 0,83 |      |
|           | 425-300                      | 16,42  | 16 | 0,93 |      |
|           | 300-150                      | 27,52  | 28 | 0,7  |      |
|           | <150                         | 20,07  | 20 | 0,52 |      |
|           |                              |        |    |      |      |
| <b>О4</b> | <b>ДЕНЬ 4</b>                |        |    | 0,7  | 13,9 |
|           |                              |        |    |      |      |
|           | >1000                        | 3,41   | 3  | 0,82 |      |
|           | 1000-710                     | 7,73   | 8  | 0,89 |      |
|           | 710-425                      | 20,27  | 20 | 0,93 |      |
|           | 425-300                      | 10,91  | 11 | 0,89 |      |
|           | 300-150                      | 30,35  | 30 | 0,74 |      |
|           | <150                         | 27,53  | 28 | 0,53 |      |
|           |                              |        |    |      |      |
|           | <b>Контрольный образец А</b> |        |    | 0,74 | 0,6  |
|           |                              |        |    |      |      |
|           | >1000                        | 3,4    | 3  | 0,6  |      |
|           | 1000-710                     | 3,23   | 3  | 0,73 |      |
|           | 710-425                      | 8,42   | 8  | 0,9  |      |
|           | 425-300                      | 11,54  | 11 | 0,9  |      |
|           | 300-150                      | 57,7   | 57 | 0,77 |      |
|           | <150                         | 16,29  | 16 | 0,64 |      |
|           |                              |        |    |      |      |
|           | <b>Контрольный образец В</b> |        |    | 0,91 | 5,1  |
|           |                              |        |    |      |      |
|           | >1000                        | 7,97   |    | 1,06 |      |
|           | 1000-710                     | 6,39 + |    | 1,1  |      |
|           | 710-425                      | 11,15  |    | 1,12 |      |
|           | 425-300                      | 8,76   |    | 0,97 |      |
|           | 300-150                      | 23,88  |    | 0,79 |      |
|           | <150                         | 3,85   |    | 0,61 |      |
|           |                              |        |    |      |      |
|           | <b>Контрольный образец С</b> |        |    | 1,01 | 14,9 |
|           |                              |        |    |      |      |

|  |          |       |  |      |  |
|--|----------|-------|--|------|--|
|  | >1000    | 3,02  |  | 1,27 |  |
|  | 1000-710 | 3,62  |  | 1,35 |  |
|  | 710-425  | 9,39  |  | 1,39 |  |
|  | 425-300  | 8,68  |  | 1,16 |  |
|  | 300-150  | 20,39 |  | 0,92 |  |
|  | <150     | 5,23  |  | 0,67 |  |

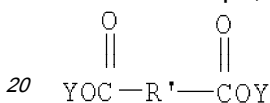
5

### Формула изобретения

1. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола на первой стадии и на второй стадии, который для первой стадии включает этапы:

обеспечения наличия первой реакционной емкости, снабженной средствами перемешивания и средствами регулирования атмосферы;

загрузки в упомянутую реакционную емкость, по меньшей мере, одного ароматического углеводородного тетраамина, имеющего две пары аминовых заместителей в ароматическом кольце в ортоположении, и дикарбонового компонента, включающего, по меньшей мере, одно соединение, описываемого формулой:



в которой R' представляет собой двухвалентный органический радикал, выбранный из группы, состоящей из ароматического углеводородного кольца, алкиленовой группы и гетероциклического кольца, и может быть одинаковым или различным в различных молекулах, составляющих дикарбоновый компонент, а каждый Y может представлять собой водород, арил или алкил, при этом не более 95% от количества Y представляет собой водород или фенил;

нагревания упомянутых реагентов при перемешивании, по существу, в бескислородной атмосфере с проведением перемешивания до тех пор, пока крутящий момент для перемешивающего устройства не достигнет значения, превышающего величину крутящего момента до начала увеличения вязкости с кратностью в диапазоне от 1,5 до 6, с получением реакционной массы;

прекращения перемешивания при одновременном продолжении нагревания реакционной смеси до температуры в диапазоне от 230 до 350°C, в условиях, позволяющих происходить вспениванию упомянутой реакционной массы;

охлаждения упомянутой реакционной массы до получения рассыпчатой вспененной массы;

раздробления упомянутой рассыпчатой вспененной массы до получения измельченного форполимера; и начала второй стадии, которая включает этапы:

обеспечения наличия второй реакционной емкости, снабженной средствами перемешивания и средствами регулирования давления или вакуума, при этом упомянутая вторая реакционная емкость представляет собой высокоэффективную реакционную емкость;

перемещения упомянутого измельченного форполимера в упомянутую вторую реакционную емкость;

нагревания упомянутого измельченного форполимера при перемешивании до температуры в диапазоне от 315 до 400°C при атмосферном давлении в течение периода времени продолжительностью от 90 до 400 мин.

2. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.1, отличающийся тем, что на второй стадии этап нагревания и перемешивания проводят при небольшом положительном давлении.

3. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.2, отличающийся тем, что на второй стадии упомянутое небольшое положительное давление имеет значение в диапазоне от 2 до 30

мбар включительно.

4. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.2, отличающийся тем, что на второй стадии упомянутое небольшое положительное давление имеет значение в диапазоне от 0,25 до 5 дюймов вод.ст. включительно, или от 0,63 до 13 см вод.ст. включительно.

5. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.2, отличающийся тем, что на второй стадии упомянутое нагревание проводят в течение периода времени продолжительностью от 200 до 360 мин.

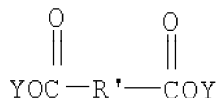
6. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.1, отличающийся тем, что на второй стадии нагревание упомянутого измельченного форполимера при перемешивании проводят до температуры в диапазоне от 330 до 350°C при небольшом положительном давлении в течение периода времени продолжительностью от 220 до 330 мин с получением упомянутого высокомолекулярного полибензимидазола, демонстрирующего среднюю характеристическую вязкость, по меньшей мере, равную 0,7 дл/г для всех частиц в диапазоне размеров, больших или равных 150 мкм и меньших или равных 1000 мкм.

7. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.6, отличающийся тем, что упомянутый высокомолекулярный полибензимидазол характеризуется значением закупоривания, большим или равным 10 г/см<sup>2</sup>.

8. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола на первой стадии и на второй стадии, который для первой стадии включает этапы:

обеспечения наличия первой реакционной емкости, снабженной средствами перемешивания и средствами регулирования атмосферы;

загрузки в упомянутую реакционную емкость, по меньшей мере, одного ароматического углеводородного тетраамина, имеющего две пары аминовых заместителей в ароматическом кольце в ортоположении, и дикарбонового компонента, включающего, по меньшей мере, одно соединение, описываемого формулой:



в которой R' представляет собой двухвалентный органический радикал, выбранный из группы, состоящей из ароматического углеводородного кольца, алкиленовой группы и гетероциклического кольца, и может быть одинаковым или различным в различных молекулах, составляющих дикарбоновый компонент, а каждый Y может представлять собой водород, арил или алкил, при этом не более 95% от количества Y представляет собой водород или фенил;

создания вакуума в диапазоне от 10 до 46 см рт.ст.;

нагревания упомянутых реагентов при перемешивании, по существу, в бескислородной атмосфере с проведением перемешивания до тех пор, пока крутящий момент для перемешивающего устройства не достигнет значения, превышающего величину крутящего момента до начала увеличения вязкости с кратностью в диапазоне от 1,5 до 6, с

получением реакционной массы;

прекращения перемешивания при одновременном продолжении нагревания реакционной смеси до температуры в диапазоне от 230 до 350°C, в условиях, позволяющих происходить вспениванию упомянутой реакционной массы;

охлаждения упомянутой реакционной массы до получения рассыпчатой вспененной массы;

раздробления упомянутой рассыпчатой вспененной массы до получения измельченного форполимера; и начала второй стадии, которая включает этапы:

обеспечения наличия реакционной емкости, снабженной средствами перемешивания и

средствами регулирования давления или вакуума;  
перемещения упомянутого измельченного форполимера в упомянутую реакционную емкость;

нагревания упомянутого измельченного форполимера при перемешивании до  
5 температуры в диапазоне от 315 до 400°C при небольшом положительном давлении в течение периода времени продолжительностью от 90 до 400 мин.

9. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.8, отличающийся тем, что на второй стадии упомянутое небольшое положительное давление имеет значение в диапазоне от 2 до 30  
10 мбар включительно.

10. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.8, отличающийся тем, что на второй стадии упомянутое небольшое положительное давление имеет значение в диапазоне от 0,25 до 5 дюймов вод.ст., или от 0,63 до 13 см вод.ст. включительно.

11. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.8, отличающийся тем, что на второй стадии упомянутое нагревание проводят в течение периода времени продолжительностью от 200 до 360 мин.

12. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.8, отличающийся тем, что на второй стадии нагревание упомянутого измельченного форполимера при перемешивании проводят до температуры в диапазоне от 330 до 350°C при небольшом положительном давлении в течение периода времени продолжительностью от 220 до 330 мин с получением высокомолекулярного полибензимидазола, демонстрирующего среднюю  
25 характеристическую вязкость, по меньшей мере, равную 0,7 дл/г для всех частиц в диапазоне размеров, больших или равных 150 мкм и меньших или равных 1000 мкм.

13. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.12, отличающийся тем, что упомянутый высокомолекулярный полибензимидазол характеризуется значением закупоривания,  
30 большим или равным 10 г/см<sup>2</sup>.

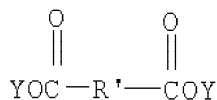
14. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.8, отличающийся тем, что на второй стадии нагревание упомянутого измельченного форполимера при перемешивании проводят до температуры в диапазоне от 355 до 400°C при небольшом положительном давлении в  
35 течение периода времени продолжительностью от 200 до 360 мин с получением высокомолекулярного полибензимидазола, демонстрирующего среднюю характеристическую вязкость, по меньшей мере, равную 1,0 дл/г для всех частиц в диапазоне размеров, больших или равных 150 мкм и меньших или равных 1000 мкм.

15. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.14, отличающийся тем, что упомянутый высокомолекулярный полибензимидазол характеризуется значением закупоривания,  
40 большим или равным 10 г/см<sup>2</sup>.

16. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола на первой стадии и на второй стадии, который для первой стадии включает этапы:

обеспечения наличия первой реакционной емкости, снабженной средствами перемешивания и средствами регулирования атмосферы;

загрузки в упомянутую реакционную емкость, по меньшей мере, одного ароматического углеводородного тетрамина, имеющего две пары аминовых заместителей в  
50 ароматическом кольце в ортоположении, и дикарбонового компонента, включающего, по меньшей мере, одно соединение, описываемого формулой:



5 в которой R' представляет собой двухвалентный органический радикал, выбранный из группы, состоящей из ароматического углеводородного кольца, алкиленовой группы и гетероциклического кольца, и может быть одинаковым или различным в различных молекулах, составляющих дикарбонный компонент, а каждый Y может представлять собой водород, арил или алкил, при этом не более 95% от количества Y представляет собой водород или фенил;

10 создания вакуума в диапазоне от 10 до 46 см рт.ст.;

нагревания упомянутых реагентов при перемешивании, по существу, в бескислородной атмосфере с проведением перемешивания до тех пор, пока крутящий момент для перемешивающего устройства не достигнет значения, превышающего величину крутящего момента до начала увеличения вязкости с кратностью в диапазоне от 1,5 до 6, с

15 получением реакционной массы, где упомянутая, по существу, бескислородная атмосфера включает поток N<sub>2</sub> в диапазоне от 0,6 до 4,6 SLPM при уровне содержания кислорода, меньшем 20 частей на миллион частей;

прекращения перемешивания при одновременном продолжении нагревания реакционной смеси до температуры в диапазоне от 230 до 350°C, в условиях,

20 позволяющих происходить вспениванию упомянутой реакционной массы;

охлаждения упомянутой реакционной массы до температуры в диапазоне от 35 до 15°C до получения рассыпчатой вспененной массы;

раздробления упомянутой рассыпчатой вспененной массы до получения измельченного форполимера; и начала второй стадии, которая включает этапы:

25 обеспечения наличия реакционной емкости, снабженной средствами перемешивания и средствами регулирования давления или вакуума;

перемещения упомянутого измельченного форполимера в упомянутую реакционную емкость;

30 нагревания упомянутого измельченного форполимера при перемешивании до температуры в диапазоне от 330 до 350°C при небольшом положительном давлении в течение периода времени продолжительностью от 200 до 360 мин; и

35 получения высокомолекулярного полибензимидазола, демонстрирующего среднюю характеристическую вязкость, по меньшей мере, равную 0,7 дл/г для всех частиц в диапазоне размеров, больших или равных 150 мкм и меньших или равных 1000 мкм, и значение закупоривания, большее или равное 10 г/см<sup>2</sup>.

17. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.16, отличающийся тем, что на второй стадии упомянутое небольшое положительное давление имеет значение в диапазоне от 0,25 до 5 дюймов вод.ст., или от 0,63 до 13 см вод.ст., включительно.

40 18. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.16, отличающийся тем, что на второй стадии упомянутая вторая реакционная емкость представляет собой высокоэффективную реакционную емкость.

45 19. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.16, отличающийся тем, что упомянутым ароматическим тетраамином является 3,3',4,4'-тетрааминобифенил.

20. Способ двухстадийной полимеризации в расплаве для получения высокомолекулярного полибензимидазола по п.16, отличающийся тем, что упомянутым дикарбонным компонентом является дифенилизоксифталат.