



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 07 061 T2** 2004.01.29

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 949 297 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 07 061.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 103 627.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.04.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.01.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08L 79/08**

C08J 5/18, C08G 73/10

(30) Unionspriorität:

56110 07.04.1998 US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**Sutton, Richard Frederick Jr., Circleville, Ohio
43113, US; Coverdell, Darrel Eugene, Amanda,
Ohio 43102, US**

(54) Bezeichnung: **Polyimidzusammensetzung mit hohem Modul**

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

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

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung ist auf Polymere und Filme aus Polyimidgemisch und ein Verfahren zu ihrer Herstellung gerichtet.

[0002] Filme aus aromatischem Polyimid werden infolge ihrer ausgezeichneten thermischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften in weitem Umfang in der Mikroelektronikfertigung, in Bauelementen und beim Verpacken und als dielektrische Barrieren verwendet. Viele Polyimidfilme sind durch strukturelle Variation der Komponente aromatisches Tetracarbonsäureanhydrid und der noch stärker strukturell variablen Komponente aromatisches Diamin hergestellt worden. Einige Kombinationen von aromatischen Tetracarbonsäureanhydriden und aromatischen Diaminen zeigen Eigenschaften, die in einem weiten Bereich von Anwendungen verwendbar sind. Jedoch sind nur einige Polyimidfilme in kommerziellen Mengen hergestellt worden. Es ist im allgemeinen die Regel, daß, wenn ein spezieller Polyimidfilm eine signifikante Verbesserung in einer Eigenschaft zeigt, es auf Kosten irgendeiner anderen Eigenschaft geschieht.

[0003] Die Eigenschaften von Polyimidfilmen können durch Copolymerisieren unterschiedlicher Gruppierungen von Tetracarbonsäureanhydriden und Diaminen oder mehrfachen von ihnen verändert werden. Jedoch kann dieser Weg aufgrund höherer Kosten, chemischer Komplexität und langsamerem Durchsatz bei der Filmherstellung unpraktisch sein.

[0004] Zum Beispiel offenbart die US-Patentschrift 5166308, ausgegeben am 24. November 1992, einen Film aus einem aromatischen Copolyimid zur Verwendung als fortgeschrittenes elektronisches Substrat, hergestellt durch chemische Umwandlung einer Copolyamidsäurelösung, erhalten durch Copolymerisation von Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA), 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA), 4,4'-Diaminodiphenylether (DADE) und p-Phenylendiamin (PPD). Der Film aus einem aromatischen Copolyimid hat vorteilhafterweise einen niedrigen Koeffizienten der thermischen und hygroskopischen Ausdehnung, geringe Wasserabsorption und hohe mechanische Festigkeit. Jedoch zeigt der Copolyimidfilm während der Herstellung unerwünschte Blasenbildung während des Trocknens und des Härtens, was den Produktionsdurchsatz stark begrenzt.

[0005] Eine alternative Herangehensweise, die das Mischen unabhängig hergestellter Polyimide beinhaltet, kann manchmal verwendet werden, um Eigenschaften des Polyimidfilms für eine spezielle Anwendung nach Maß herzustellen. Unglücklicherweise sind Polyimide, wie die meisten Polymere, im allgemeinen nicht miteinander mischbar. Wenn sie in einem geeigneten beiderseitigen Lösungsmittel gelöst werden, neigen die gemischten Polyimide dazu, getrennte Phasen zu bilden, wenn sie schnell getrocknet werden, wodurch sie einen trüben Polyimidfilm mit grober Oberfläche erzeugen, der für elektronische Anwendungen unerwünscht ist.

[0006] Zum Beispiel offenbaren die japanische Patentveröffentlichung 01-110535, veröffentlicht am 27. April 1989, und die japanische Patentveröffentlichung 6-55843, veröffentlicht am 27. Juli 1994, Polyimidfilme mit aufgerauhter Oberfläche, hergestellt durch Mischen von zwei verschiedenen aromatischen Polyamidsäuren, speziell erhalten aus Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA) und p-Phenylendiamin (PPD) und Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) und 4,4'-Diaminodiphenylether (DADE) und einem Imidisierungsmittel in einem polaren organischen Lösungsmittel, Bilden eines Films und dann Ziehen und Wärmebehandeln des Films bei einer hohen Temperatur. Der so erhaltene Film aus Polyimidgemisch hat jedoch aufgrund der teilweisen Phasentrennung der Komponenten des Polyimidgemisches während des Trocknens und Härtens eine raube borkenähnliche Oberfläche.

[0007] Somit besteht ein Bedarf an einem Film aus Polyimidgemisch, der eine geringe Wasserabsorption, niedrige Koeffizienten der thermischen und hygroskopischen Ausdehnung und hohe mechanische Festigkeit hat und keine unerwünschten Blasen oder Oberflächenrauigkeit aufgrund der Phasentrennung der Komponenten des Polyimidgemisches hat.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft ein inniges Polyimidgemisch, umfassend (a) von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, eines ersten Polyimids, herstellbar durch Umsetzung von Tetracarbonsäuredianhydrid und p-Phenylendiamin, wobei das Tetracarbonsäuredianhydrid von 90 bis 100 Mol-% 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid und von 0 bis 10 Mol-% Pyromellitsäuredianhydrid umfaßt, und (b) von 50 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, eines zweiten Polyimids, herstellbar durch Umsetzung von Pyromellitsäuredianhydrid mit einem Diamin, wobei das Diamin von 20 bis 50 Mol-% p-Phenylendiamin und von 50 bis 80 Mol-% 4,4'-Diaminodiphenylether umfaßt.

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Films aus einem innigen Polyimidgemisch, umfassend die Schritte:

- (1) Mischen bei einer Temperatur, unterhalb welcher im wesentlichen keine Imidisierung erfolgt, und für eine Zeit, die ausreichend ist, um ein inniges Gemisch zu erzeugen,

- (a) von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyamidsäurepolymere, eines ersten Polyamidsäurepolymers, wie vorstehend beschrieben, und
- (b) von 50 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyamidsäurepolymere, eines zweiten Polyamidsäurepolymers, wie vorstehend beschrieben, gelöst in einem polaren organischen Lösungsmittel;
- (2) Mischen des Gemischs der Polyamidsäurepolymere (a) und (b) mit Umwandlungskemikalien, um die Polyamidsäuren chemisch in die Polyimide umzuwandeln;
- (3) Erzeugen eines Gelfilms aus dem Gemisch der Polyamidsäurepolymere (a) und (b) und der Umwandlungskemikalien; und
- (4) Erhitzen des Gelfilms aus dem Polyamidsäurepolymergemisch auf eine hinreichende Temperatur und für eine hinreichende Zeit, um die Polyamidsäuren vollständig in die Polyimide umzuwandeln.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0010] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden das einzelne Polyamidsäurepolymer entsprechend der ersten wesentlichen Komponente (a), d.h. die Polyamidsäure aus von 90 bis 100 Mol-% 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA), von 0 bis 10 Mol-% Pyromellitsäuredianhydrid und p-Phenylendiamin (PPD), und das einzelne Polyamidsäurepolymer entsprechend der zweiten wesentlichen Komponente (b), d.h. die Polyamidsäure aus Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA), von 20 bis 50 Mol-% p-Phenylendiamin (PPD) und von 50 bis 80 Mol-% 4,4'-Diaminodiphenylether (DADE), getrennt nach bekannten Verfahrensweisen hergestellt, die die Umsetzung von dem ausgewählten Tetracarbonsäuredianhydrid und Diamin oder Diaminen in einem inerten organischen polaren Lösungsmittel, vorzugsweise unter wasserfreien Bedingungen für eine Zeit und bei einer Temperatur, die ausreichend sind, um einzelne Lösungen der Polyamidsäurepolymere (a) und (b) bereitzustellen, beinhalten.

[0011] Die in der Erfindung verwendeten organischen polaren Lösungsmittel sind beliebige Lösungsmittel, die gleichmäßig das erste und zweite Polyamidsäurepolymer, und, vorzugsweise, das Polyamidsäure-Polymerisationsprodukt lösen, und dazu gehören N,N-Diniederalkylcarboxylamide, wie beispielsweise N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Dimethylsulfon und Diethylsulfon.

[0012] Die Polyamidsäurepolymere (a) und (b) werden dann bei einer Temperatur, unterhalb welcher im wesentlichen keine Imidisierung erfolgt, vorzugsweise unterhalb etwa 60°C, innig miteinander gemischt. Die Polyamidsäuren haben vor dem Mischen eine inhärente Viskosität von mindestens 0,1 und vorzugsweise 0,3 bis 5,0. Der Anteil des ersten Polyamidsäurepolymers (a) und des zweiten Polyamidsäurepolymers (b) reicht von 25 bis 50 Gew.-% für Polyamidsäurepolymer (a) und von 50 bis 75 Gew.-% für Polyamidsäurepolymer (b), vorzugsweise von 30 bis 40 Gew.-% Polyamidsäurepolymer (a) und von 60 bis 70 Gew.-% Polyamidsäurepolymer (b).

[0013] In der Erfindung können 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid und/oder Pyromellitsäuredianhydrid in Kombination mit anderen aromatischen Tetracarbonsäuredianhydriden verwendet werden, welche in einem Anteil von nicht mehr als 10 Mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Mol-%, der Gesamtmenge der Komponente Tetracarbonsäuredianhydrid vorhanden sein können.

[0014] Zu geeigneten Dianhydriden gehören 2,3,6,7-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid; 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid; 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid; 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid; 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propandianhydrid; 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid; 1,1-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)ethandianhydrid; 1,1-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethandianhydrid; Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methandianhydrid; Bis(3,4-dicarboxyphenyl)methandianhydrid; Oxydiphthalsäuredianhydrid; Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfondianhydrid.

[0015] Weiterhin können p-Phenyl- und/oder 4,4'-Diaminodiphenylether in Kombination mit anderen aromatischen Diaminen verwendet werden, welche in einem Anteil von nicht mehr als 10 Mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Mol-%, der Gesamtmenge der Komponente aromatisches Diamin vorhanden sein können.

[0016] Zu geeigneten aromatischen Diaminen gehören: 4,4'-Diaminodiphenylpropan; 4,4'-Diaminodiphenylmethan; Benzidin; 3,4'-Dichlorbenzidin; 4,4'-Diaminodiphenylsulfid; 3,4'-Diaminodiphenylsulfon; 4,4'-Diaminodiphenylsulfon; 3,4'-Diaminodiphenylether; 1,5-Diaminonaphthalin; 4,4'-Diaminodiphenyldiethylsilan; 4,4'-Diaminodiphenylsilan; 4,4'-Diaminodiphenylethylphosphinoxid; 4,4'-Diaminodiphenyl-N-methylamin; 4,4'-Diaminodiphenyl-N-phenylamin.

[0017] Umwandlungskemikalien für Polyamidsäure werden dann zu dem , Gemisch von Polyamidsäurepolymeren (a) und (b) hinzugesetzt, um die Polyamidsäuren in die Polyimide umzuwandeln.

[0018] Die Umwandlungskemikalien für Polyamidsäure sind Katalysatoren in Form von tertiärem Amin und dehydratisierende Materialien in Form von Anhydrid. Das bevorzugte dehydratisierende Material in Form von Anhydrid ist Essigsäureanhydrid und wird in leichtem molaren Überschoß zu der Menge von Amidsäuregruppen in dem Gemisch von Polyamidsäuren verwendet, typischerweise 2 bis 3 Mol pro Äquivalent der Polyamidsäuren. Eine vergleichbare Menge von Katalysator in Form von tertiärem Amin wird verwendet. Neben Essig-

säureanhydrid gehören zu anderen funktionsfähigen niederen Fettsäureanhydriden Propion-, Butter-, Valeriansäureanhydrid, gemischte Anhydride von diesen miteinander und mit Anhydriden von aromatischen Monocarbonsäuren, zum Beispiel Benzoesäure, Naphthoesäure, und mit Anhydriden von Kohlen- und Ameisensäure, ebenso wie aliphatische Ketene (Keten und Dimethylketen). Ketene können als Anhydride von Carbonsäuren angesehen werden, die aus drastischer Dehydratisierung der Säuren erhalten werden.

[0019] Die bevorzugten Katalysatoren in Form von tertiärem Amin sind Pyridin und Beta-Picolin, und sie werden in einem Anteil von etwa einem Mol pro Mol von dehydratisierendem Material in Form von Anhydrid verwendet. Tertiäre Amine mit ungefähr der gleichen Aktivität wie das bevorzugte Pyridin und beta-Picolin können verwendet werden. Zu diesen gehören 3,4-Lutidin, 3,5-Lutidin, 4-Methylpyridin, 4-Isopropylpyridin, N-Dimethylbenzylamin, Isochinolin, 4-Benzylpyridin und N-Dimethyldodecylamin. Trimethylamin und Triethylamin sind stärker aktiv als die vorstehend erwähnten Amine und können in kleineren Mengen verwendet werden.

[0020] Die Umwandlungskemikalien für Polyamidsäure reagieren bei etwa Raumtemperatur oder darüber, wobei die Polyamidsäuren in die Polyimide umgewandelt werden. Die chemische Umwandlungsreaktion erfolgt bei Temperaturen von 10° bis 120°C, wobei die Reaktion bei den höheren Temperaturen sehr schnell und bei den niedrigeren Temperaturen sehr langsam ist. Unter etwa 10°C kommt die chemische Polyamidsäureumwandlung praktisch zum Stillstand. Deshalb sollte die Temperatur der Polyamidsäurelösung unterhalb von 10°C gehalten werden, bevor die Chemikalien zur Polyamidsäureumwandlung hinzugesetzt werden, und während der Filmerzeugung durch Extrusion oder Gießen unter 10°C gehalten werden.

[0021] Die Eigenschaften des endgültigen Polyimidfilms, hergestellt durch Mischen der zwei Polyamidsäurepolymere, hängen von der Umwandlungskemikalie während der chemischen Umwandlung ebenso wie von den Polymerzusammensetzungen ab. Die den zwei Polymeren entsprechenden endgültigen Polyimide sind im allgemeinen wechselseitig ineinander unlöslich. Jedoch kann durch Mischen der Polyamidsäurelösungen, die ineinander löslich sind, eine innige Vermischung der Polymerketten auf einem molekularen Niveau erfolgen. Die Polymerverbindungen des Gemisches können für eine kurze Zeit in Kontakt sein, ohne daß nennenswerter gegenseitiger Amid-Amid-Austausch erfolgt, wobei das Gemisch in ein Copolymer umgewandelt wird. Es wurde gefunden, daß bis zu zwei Stunden oder mehr bei Umgebungstemperatur keinen nennenswerten gegenseitigen Amid-Amid-Austausch bereitstellen und praktisch für die weitere Verarbeitung der Polyamidsäurepolymere zu den Polyimidpolymeren sind.

[0022] Die Polyamidsäurelösungen können zusätzliche Bestandteile enthalten, um die Verarbeitung zu verbessern oder um dem endgültigen Film aus Polyimidgemisch wünschenswerte Eigenschaften zu verleihen, wozu Haftpromotoren, Fließmittel, Härtingsbeschleuniger, Mittel zur Steuerung der Viskosität, Füllstoffe wie beispielsweise Talkum, Glimmer, Ruß, Aluminiumoxid, Calciumphosphate usw. und Trennmittel wie beispielsweise organische Phosphite und Phosphate gehören.

[0023] Das Gemisch der Polyamidsäurepolymere (a) und (b) und der Umwandlungskemikalien wird auf eine beheizte Umwandlungsfläche gegossen oder extrudiert, woraufhin etwas von dem organischen Lösungsmittel aus der Lösung verdampft wird, die Polyamidsäuren teilweise in die Polyimide umgewandelt werden und die Lösung die Form eines selbsttragenden Gelfilms annimmt. Die Lösung, wie sie gegossen oder extrudiert wird, wird bei 10°C bis -10°C gehalten. Die Umwandlungsfläche, gewöhnlich eine polierte Metalltrommel, wird bei einer Temperatur von 60° bis 120°C gehalten, um das Lösungsmittel zu verdampfen. Die Umwandlung von Amidsäuregruppen in Imidgruppen hängt von der Kontaktzeit und der Temperatur ab, aber ist gewöhnlich zu 25 bis 95% vollständig. Der Gelfilm ist trotz seines hohen Gehalts an Lösungsmittel selbsttragend.

[0024] Um die Herstellung des Films aus Polyimidgemisch zu vollenden, muß das organische Lösungsmittel vollständig entfernt werden und muß die verbliebene Polyamidsäure in das Polyimid umgewandelt werden. Vorzugsweise werden hohe Temperaturen für kurze Zeiträume verwendet, um den Gelfilm zu trocknen und ihn in das Polyimid umzuwandeln. Der Film wird vorzugsweise auf eine Temperatur von 200°C bis 450°C, am meisten bevorzugt von 250°C bis 440°C, für 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise für 10 bis 30 Minuten, erhitzt. Natürlich sind für dünne Filme weniger Hitze und Zeit erforderlich als für dicke Filme. Während des Trocknens und Umwandelns wird der Film vor ungebührlichem Schrumpfen zurückgehalten und kann in der Tat um bis zu so viel wie 40% seiner anfänglichen Abmessungen vor dem Abschluß des Trocknens und Umwandelns gestreckt werden. Strecken kann entweder in der Längsrichtung oder in der Querrichtung erfolgen. Wenn gewünscht, kann die Rückhaltung auch bereitgestellt werden, um einen bestimmten begrenzten Grad von Schrumpfung bereitzustellen, z. B. stellen etwa 15% Schrumpfung ein befriedigendes Produkt bereit.

[0025] Bei schnellem Umwandeln des Gelfilms bei hohen Temperaturen haben die zwei unterschiedlichen Polymere keine Zeit zur Phasentrennung, wie durch das Polyimidgemisch mit einem klaren und glatten Aussehen und einer verringerten Neigung zur Bildung von Blasen angezeigt wird.

[0026] Die Filme aus dem Polyimidgemisch der Erfindung haben ähnlichen Modul und ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten und zeigen weniger Blasenbildung als Copolymere mit der gleichen ungefähren chemischen Zusammensetzung. Es wird sehr wenig, wenn überhaupt, von anderen wichtigen mechanischen und elektrischen Eigenschaften geopfert.

[0027] Die Erfindung wird durch Bezugnahme auf die Beispiele, die folgen, klarer verständlich. Diese Beispiele-

le, die spezielle Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung veranschaulichen, sollten nicht ausgelegt werden, die Erfindung irgendeiner Weise zu begrenzen.

BEISPIEL 1

[0028] Beispiel 1 veranschaulicht die Herstellung eines Gemisches von BPDA/PPD und PMDA (40 Mol-% PPD: 60 Mol-% DADE) gemäß der Erfindung.

[0029] Polyamidsäurepolymer 1A wurde durch Umsetzen von 16,13 g PPD und 43,81 g BPDA in 341 cm³ N,N-Dimethylacetamid (DMAC) bei Umgebungstemperatur hergestellt, wobei eine Lösung mit 15,8 Gew.-% Feststoffen mit einer Brookfield-Viskosität von 181 Pa·s (1810 Poise) erzeugt wurde.

[0030] Polyamidsäurepolymer 1B wurde durch Umsetzen von 18,90 g DADE, 6,80 g PPD und 34,07 g PMDA in 341 cm³ DMAC hergestellt, wobei eine Lösung mit 15,7 Gew.-% Feststoffen mit einer Brookfield-Viskosität von 192 Pa·s (1920 Poise) erzeugt wurde.

[0031] Ein Polymergemisch wurde durch 20 Minuten Mischen von 30,0 g Polyamidsäurepolymer 1A mit 45,0 g Polyamidsäurepolymer 1B und 15 cm³ DMAC bei Umgebungstemperatur erzeugt. Gesonderte 36,0-g-Portionen des Polymergemisches wurden jeweils mit 5 cm³ einer Lösung von 28,5 cm³ Essigsäureanhydrid, mit DMAC auf 50 cm³ verdünnt, und dann mit 5 cm³ einer Lösung von 29,4 cm³ beta-Picolin, mit DMAC auf 50 cm³ verdünnt, gemischt. Die so erhaltenen Lösungen wurden zentrifugiert, um Luftblasen zu entfernen, dann auf Glasplatten gegossen und bei Raumtemperatur (23°C) umgewandelt.

[0032] Zusätzliche Lösungen des Polymergemischs wurden ähnlich hergestellt, gegossen und bei 40°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C und 120°C umgewandelt. Die Filme des Gemischs wurden von den Glasplatten entnommen, sobald sie selbsttragende Gelfilme bildeten. Die Filme des Gemischs wurden dann auf Metallrahmen festgesteckt und für 30 Minuten bei 200°C, nachfolgend für 30 Minuten bei 300°C erhitzt.

[0033] Die Auswirkung von zunehmenden Temperaturen und zunehmender Geschwindigkeit auf die Erzeugung von Trübung und deshalb Phasentrennung wird in Tabelle I gezeigt. Der Film wurde allmählich weniger trübe, wenn die Temperatur zunahm, bis der Film bei 70°C und darüber keine Trübung aufwies. Die zunehmende Temperatur vergrößerte die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Imidisierung des Gelfilms und bewahrte die Polymere des Gemischs davor, sich aus der Lösung abzutrennen und eine Trübung zu erzeugen.

[0034]

TABELLE I

Temperatur (°C)	Trübung
23	Trübe
40	Etwas trübe
60	Leicht trübe
70	Nicht trübe
80	Nicht trübe
90	Nicht trübe
100	Nicht trübe
120	Nicht trübe

BEISPIEL 2

[0035] Polymer 2A wurde durch Umsetzen von 16,13 g PPD mit 43,87 g BPDA in 341 cm³ DMAC hergestellt, wobei eine Lösung mit 15,8 Gew.-% Feststoffen mit einer Brookfield-Viskosität von 218 Pa·s (2180 Poise) erzeugt wurde.

[0036] Polymer 2B wurde durch Umsetzen von 18,90 g DADE, 6,80 g PPD und 34,51 g PMDA in 341 cm³ DMAC hergestellt, wobei eine Lösung mit 15,8 Gew.-% Feststoffen mit einer Brookfield-Viskosität von 181 Pa·s (1810 Poise) erzeugt wurde.

[0037] Polymer 2C wurde durch Umsetzen von 31,46 g PMDA mit 28,72 g DADE in 341 cm³ DMAC hergestellt, wobei eine Lösung mit 15,8 Gew.-% Feststoffen mit einer Brookfield-Viskosität von 214 Pa·s (2140 Poise) erzeugt wurde.

[0038] Polymergemische wurden durch 15 Minuten Mischen von Polyamidsäurepolymer 2A mit entweder Polyamidsäurepolymer 2B oder Polyamidsäurepolymer 2C bei Umgebungstemperatur erzeugt. Das Gemisch wurde auf eine Glasplatte gegossen, wobei eine Schiene mit einem 35-mil-Spalt verwendet wurde, und die Platte in ein Bad eingetaucht, das 25 Vol.-% beta-Picolin, 25 Vol.-% Essigsäureanhydrid und 50 Vol.-% DMAC enthielt.

[0039] Das Gemisch wurde in dem Bad in einen Gelfilm umgewandelt, der Film wurde aus dem Bad entnommen, auf einen Rahmen festgesteckt und nacheinander 30 Minuten bei 200°C, dann 15 Minuten bei 300°C und

schließlich 10 Minuten bei 400°C erhitzt.

[0040] Gemische wurden bei 10, 20, 30 und 40 Gew.-% Polymer 2A (BPDA/PPD) mit Polymer 2C (PMDA/DADE) und bei 10, 20, 30, und 40 Gew.-% Polymer 2A (BPDA/PPD) mit Polymer 2B (PMDA/DADE:PPD) hergestellt. Der Modul und der thermische Ausdehnungskoeffizient (CTE) wurden für den Film jedes Gemischs gemessen und in Tabelle II zusammengefaßt.

TABELLE II
Gew. % Polymer im Gemisch

Polymer 2A (BPDA/PPD)	Polymer 2B (PMDA/DADE:PPD)	Polymer 2C (PMDA/DADE)	Modul (Kpsi)(GPa)	CTE (ppm/°C)
* 10	90	-	(660) 4,55	32
* 20	80	-	(710) 4,90	21
30	70	-	(750) 5,17	17
40	60	-	(810) 5,59	15
* 10	-	90	(480) 3,31	41
* 20	-	80	(490) 3,38	-
* 30	-	70	(610) 4,21	24
* 40	-	60	(650) 4,48	21

* Vergleichsbeispiele

[0041] Für Polymergemische von BPDA/PPD und PMDA/DADE:PPD gemäß der vorliegenden Erfindung war der Modul viel höher und war der CTE geringer, verglichen mit den gleichen Gew.-% der Polymergemische von BPDA/PPD und PMDA/DADE, die keinen Teil der vorliegenden Erfindung bilden.

BEISPIEL 3

[0042] Ein erstes Polymer von BPDA und PPD wurde in DMAC mit einem Feststoffgehalt von 19,8 Gew.-% und einer Brookfield-Viskosität von 40 Pa·s (400 Poise) hergestellt.

[0043] Ein zweites Polymer von PMDA (40 Mol-% PPD: 60 Mol-% DADE) wurde in DMAC mit einem Feststoffgehalt von 20,0 Gew.-% und einer Brookfield-Viskosität von 390 Pa·s (3900 Poise) hergestellt.

[0044] Die Polymere wurden gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit von 9,2 pph (parts per hour = Teile pro Stunde) für das erste Polymer und 13,8 pph für das zweite Polymer (insgesamt 23 pph) in einen Mischer eingeführt und mit einem Umwandlungssystem von 19 cm³ pro Minute Essigsäureanhydrid und 17 cm³ pro Minute beta-Picolin gemischt. Das Polymergemisch wurde auf eine heiße Trommel gegossen, wo es zu einem Gelfilm umgewandelt wurde. Der Gelfilm wurde von der Trommel abgezogen und in einem Spannrahmen bei einer Lufttemperatur von 261°C für 1,8 Minuten erhitzt und dann mit Strahlungsheizern bei einer in einem Zeitraum von 40 Minuten von 463°C zu einem Maximum von 807°C ansteigenden Heizertemperatur erhitzt. Der endgültige Film aus Polyimidgemisch hatte eine Dicke von 43 µm (1,7 mil).

[0045] Zum Vergleich wurde ein Copolymer aus (40 Mol-% BPDA: 60 Mol-% PMDA)/(60 Mol-% PPD: 40 Mol-% DADE) in DMAC mit einem Feststoffgehalt von 17,5 Gew.-% und einer Brookfield-Viskosität von 710 Pa·s (7100 Poise) hergestellt. Das Copolymer wurde mit einer Geschwindigkeit von 23 pph in einen Mischer eingeführt und mit einem Umwandlungssystem von 20 cm³ pro Minute Essigsäureanhydrid und 20 cm³ pro Minute beta-Picolin gemischt. Das Gemisch wurde auf die Oberfläche einer beheizten Trommel gegossen und in einen Gelfilm umgewandelt. Der Gelfilm wurde von der Trommel abgezogen und in einem Spannrahmen bei einer Lufttemperatur von 261°C für 2 Minuten erhitzt und mit Strahlungsheizern bei einer in einem Zeitraum von 4,6 Minuten von 526°C zu einem Maximum von 776°C ansteigenden Heizertemperatur erhitzt. Der Film hatte eine endgültige Dicke von 43 µm (1,7 mil).

[0046] Sowohl der Film aus Polyimidcopolymer als auch der aus Polyimidgemisch hatten, wie in Tabelle III gezeigt, einen hohen Modul und niedrige thermische Ausdehnungskoeffizienten, jedoch zeigte der Film aus Polyimidgemisch von Beispiel 3 im wesentlichen keine Blasenbildung.

TABELLE III

	Polyimidcopolymer	Polyimidgemisch
MD Modul (GPa) (MD Modul (Kpsi))	4,37 (633)	5,69 (825)
MD CTE (ppm/°C)	12,5	9,3
Blasen /10 Fuß*	274	0

* Anzahl von Blasen pro 3,05 m (10 Fuß) Länge des Films mit einer Breite von ungefähr 0,305 m (12 Zoll).

BEISPIEL 4

[0047] Ein erstes Copolymer mit 98,7 Mol-% BPDA, 1,3 Mol-% PMDA und PPD wurde in DMAC mit einem Feststoffgehalt von 18,9 Gew.-% und einer Brookfield-Viskosität von 183 Pa·s (1830 Poise) hergestellt.

[0048] Ein zweites Copolymer von PMDA, 40 Mol-% PPD und 60 Mol-% DADE wurde in DMAC mit einem Feststoffgehalt von 16,4 Gew.-% und einer Brookfield-Viskosität von 337 Pa·s (3370 Poise) hergestellt. Die Polymere wurden gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit von 14 pph für das erste Copolymer und 21 pph für das zweite Copolymer (insgesamt 35 pph) zusammen mit einem Umwandlungssystem von 40 cm³ pro Minute Essigsäureanhydrid und 30 cm³ pro Minute beta-Picolin in einen Mischer eingeführt. Das Polymergemisch wurde auf die Oberfläche einer beheizten Trommel gegossen, um einen Gelfilm zu erzeugen, welcher von der Trommel abgezogen und kontinuierlich zu einem Spannrahmen geführt wurde, wo er für 1,2 Minuten bei einer Lufttemperatur von 262°C erhitzt wurde und dann mit Strahlungsheizern bei einer über einen Zeitraum von 3,6 Minuten von 456°C zu einem Maximum von 924°C ansteigenden Heizertemperatur erhitzt wurde. Der endgültige Film aus Polyimidgemisch hatte eine Dicke von 40,6 µm (1,6 mil), einen MD-Modul von 4,64 GPa (673 Kpsi) und hatte 287 Blasen pro 3,05 m (10 Fuß).

[0049] Das gleiche Vergleichscopolymer aus (40 Mol-% BPDA: 60 Mol-% PMDA/(60 Mol-% PPD: 40 Mol-% DADE), hergestellt im vorstehenden Beispiel 3, wurde mit einer Geschwindigkeit von 35 pph anstatt von 23 pph in einen Mischer eingeführt und mit einem Umwandlungssystem von 44 cm³ pro Minute Essigsäureanhydrid und 32 cm³ pro Minute beta-Picolin gemischt. Das Gemisch wurde kontinuierlich auf die Oberfläche einer, beheizten Trommel gegossen, wo es zu einem Gelfilm umgewandelt wurde. Der Gelfilm wurde von der Trommel abgezogen und in einem Spannrahmen bei einer Lufttemperatur von 266°C für 1,6 Minuten erhitzt und dann bei einer über einen Zeitraum von 3,6 Minuten ansteigenden Heizertemperatur von 528°C zu einem Maximum von 778°C mit Strahlungsheizern erhitzt. Der Vergleichscopolymerfilm hatte eine Dicke von 43 µm (1,7 mil), einen MD-Modul von 4,57 GPa (663 Kpsi) und hatte 6400 Blasen pro 3,05 m (10 Fuß).

Patentansprüche

1. Inniges Polyimidgemisch, umfassend (a) von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, eines ersten Polyimids, herstellbar durch Umsetzung von Tetracarbonsäuredianhydrid und p-Phenylendiamin, wobei das Tetracarbonsäuredianhydrid von 90 bis 100 Mol-% 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid und von 0 bis 10 Mol-% Pyromellitsäuredianhydrid umfaßt, und (b) von 50 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch des Gemisches, eines zweiten Polyimids, herstellbar durch Umsetzung von Pyromellitsäuredianhydrid mit einem Diamin, wobei das Diamin von 20 bis 50 Mol-% p-Phenylendiamin und von 50 bis 80 Mol-% 4,4'-Diaminodiphenylether umfaßt.

2. Inniges Polyimidgemisch nach Anspruch 1, wobei das erste Polyimid (a) 100 Mol-% 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid und p-Phenylendiamin umfaßt.

3. Inniges Polyimidgemisch nach Anspruch 2, wobei das zweite Polyimid (b) Pyromellitsäuredianhydrid, von 30 bis 40 Mol-% p-Phenylendiamin und von 60 bis 70 Mol-% 4,4'-Diaminodiphenylether umfaßt.

4. Inniges Polyimidgemisch nach Anspruch 1, wobei das erste Polyimid (a) von 30 bis 40 Gew.-% des Gemisches umfaßt und das zweite Polyimid (b) von 60 bis 70 Gew.-% des Gemisches umfaßt.

5. Verfahren zur Herstellung eines Films aus einem innigen Polyimidgemisch, umfassend die Schritte:
(1) Mischen bei einer Temperatur, unterhalb welcher im wesentlichen keine Imidisierung erfolgt, und für eine

Zeit, die ausreichend ist, um ein inniges Gemisch zu erzeugen,

- (a) von 25 bis 50 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyamidsäurepolymere, eines ersten Polyamidsäurepolymers, herstellbar durch Umsetzung von Tetracarbonsäuredianhydrid und p-Phenylendiamin, wobei das Tetracarbonsäuredianhydrid von 90 bis 100 Mol-% 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid und von 0 bis 10 Mol-% Pyromellitsäuredianhydrid umfaßt, gelöst in einem polaren organischen Lösungsmittel, und
- (b) von 50 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyamidsäurepolymere, eines zweiten Polyamidsäurepolymers, herstellbar durch Umsetzung von Pyromellitsäuredianhydrid mit einem Diamin, wobei das Diamin von 20 bis 50 Mol-% p-Phenylendiamin und von 50 bis 80 Mol-% 4,4'-Diaminodiphenylether umfaßt, gelöst in einem polaren organischen Lösungsmittel;
- (2) Mischen des Gemischs der Polyamidsäurepolymere (a) und (b) mit Umwandlungschemikalien, um die Polyamidsäuren chemisch in die Polyimide umzuwandeln;
- (3) Erzeugen eines Gelfilms aus dem Gemisch der Polyamidsäurepolymere (a) und (b) und der Umwandlungschemikalien; und
- (4) Erhitzen des Gelfilms aus dem Polyamidsäurepolymergemisch auf eine hinreichende Temperatur und für eine hinreichende Zeit, um die Polyamidsäuren vollständig in die Polyimide umzuwandeln.

6. Verfahren zur Herstellung des Films aus dem innigen Polyimidgemisch nach Anspruch 5, wobei das polare organische Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Dimethylsulfon und Diethylsulfon, ausgewählt ist.

7. Verfahren zur Herstellung des innigen Polyimidgemischs nach Anspruch 5, wobei das erste Polyamidsäurepolymer (a) von 30 bis 40 Gew.-% des Gemisches umfaßt und das zweite Polyamidsäurepolymer (b) von 60 bis 70 Gew.-% des Gemisches umfaßt.

8. Verfahren zur Herstellung des Films aus dem innigen Polyimidgemisch nach Anspruch 5, wobei die Umwandlungschemikalien aus Katalysatoren in Form von tertiärem Amin und dehydratisierenden Materialien in Form von Anhydrid ausgewählt sind.

9. Verfahren zur Herstellung des Films aus dem innigen Polyimidgemisch nach Anspruch 8, wobei das dehydratisierende Material in Form von Anhydrid ein Anhydrid einer niederen Fettsäure ist.

10. Verfahren zur Herstellung des Films aus dem innigen Polyimidgemisch nach Anspruch 9, wobei das Anhydrid einer niederen Fettsäure Acetanhydrid ist.

11. Verfahren zur Herstellung des innigen Polyimidgemischs nach Anspruch 8, wobei der Katalysator in Form von tertiärem Amin aus Pyridin oder beta-Picolin ausgewählt ist.

12. Verfahren zur Herstellung des innigen Polyimidgemischs nach Anspruch 5, wobei der Gelfilm bei einer Temperatur von 200°C bis 450°C für 1 bis 60 Minuten erhitzt wird, um die Polyamidsäuren vollständig in die Polyimide umzuwandeln.

13. Verfahren zur Herstellung des innigen Polyimidgemischs nach Anspruch 7, wobei das erste Polyamidsäurepolymer (a) 100 Mol-% 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid und p-Phenylendiamin umfaßt.

14. Verfahren zur Herstellung des innigen Polyimidgemischs nach Anspruch 13, wobei das zweite Polyamidsäurepolymer (b) Pyromellitsäuredianhydrid, von 30 bis 40 Mol-% p-Phenylendiamin und von 60 bis 70 Mol-% 4,4'-Diaminodiphenylether umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen