

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145304 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



- (21) Ansøgning nr. 6072/74 (51) Int.Cl.³ C 08 G 73/10
(22) Indleveringsdag 21. nov. 1974
(24) Løbedag 21. nov. 1974
(41) Alm. tilgængelig 24. maj 1975
(44) Fremlagt 25. okt. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 23. nov. 1973, 418523, US

(71) Ansøger GENERAL ELECTRIC COMPANY, Schenectady, US.

(72) Opfinder Tohru Takekoshi, US: John Edward Kochanowski, US.

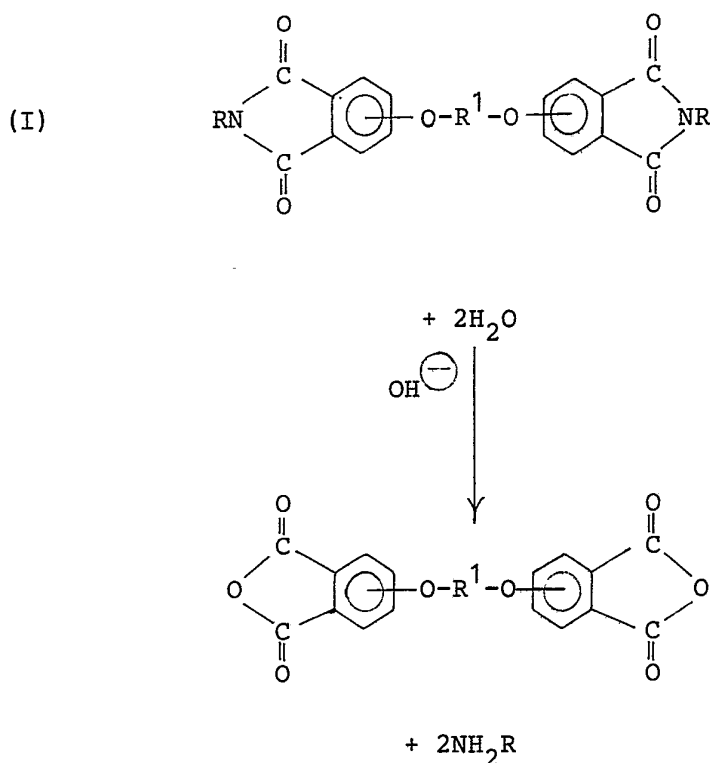
(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree.

- (54) Fremgangsmåde til fremstilling af
polyetherimider, anvendelige til
sprøjtestøbning.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af polyetherimid, anvendelig til sprøjtestøbning.

Ifølge beskrivelsen til dansk patentansøgning nr. 1729/74 kan aromatiske bis(etheranhydrid)-forbindelser fremstilles ved hydrolyse af et aromatisk bis(etherphthalimid)-mellemprodukt ved følgende reaktion:

DK 145304 B



hvor R og R¹ er defineret i det følgende.

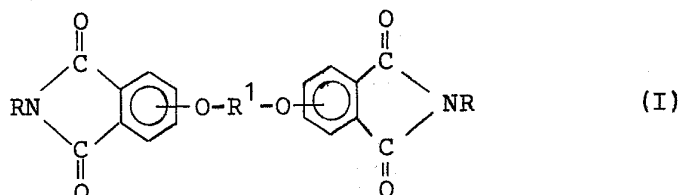
De nævnte aromatiske bis(etheranhydrid)-forbindelser kan derpå benyttes til fremstilling af polyimider ved at omsætte bis(etheranhydrid)-forbindelsen med en organisk diamin. Selv om der opnås gode resultater ved fremstilling af polyimider ved omsætning af aromatiske bis(etheranhydrid)-forbindelser med organiske diaminer, kræver den aromatiske bis(etheranhydrid)-forbindelse en basekatalyseret hydrolyse af det tilsvarende bisimid, som vist i ovenstående formel. Hydrolysen af bisimid-forbindelsen gennemføres for at fremstille et tetrasyresalt som mellemprodukt efterfulgt af omdannelse til tetrasyren ved syrning, og dehydratisering til den aromatiske bis(etheranhydrid). Det er ønskeligt at kunne fremstille polyetherimider ved en metode, som ikke kræver brugen af aromatisk bis(etheranhydrid). De nødvendige trin til fremstilling af dianhydrid-mellemproduktet ville derved blive elimineret.

Det er blevet foreslået at fremstille polyetherimid ved omsætning af en organisk diamin og et bis(N-organophthalimid) i nærværelse af et alkalimetal, et jordalkalimetal eller en basisk forbindelse heraf, såsom kaliumcarbonat. Selv om der ved en sådan fremgangsmåde ikke er behov for at isolere et aromatisk bis(etheranhydrid), kan polymerisationstiden være adskillige timer. Følgelig kan uønskede sidereaktioner,

såsom oxidation af den organiske diamin, forekomme ved forhøjet temperatur. Yderligere er polyetherimid-forbindelsens grænseviskositets-tal normalt under 0,3 dl/g.

Opfindelsen bygger på den opdagelse, at polyetherimider kan fremstilles direkte fra aromatiske bis(etherphthalimid)-forbindelser ifølge formel I uden at konvertere det aromatiske bis(etherphthalimid) til det tilsvarende aromatiske bis(etheranhydrid).

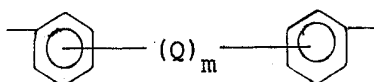
Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man ved opvarmning til temperaturer mellem 200 og 400°C polykondenserer en smelte, som i det væsentlige består af en blanding af bisimider med formlen:



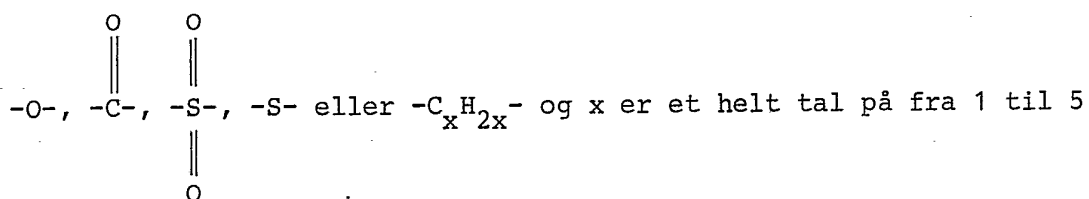
og mindst en til den molære mængde af bisimidet svarende molær mængde af en organisk diamin med formelen



i nærværelse af en tilstrækkelig mængde katalysator, som er et grundstof udvalgt blandt Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb og Bi, acetater eller oxider heraf eller sådanne salte heraf, som i vandig opløsning giver basisk reaktion, idet den ved polykondensationen dannede monoamin RNH_2 fjernes, hvorhos den dannede monoamins damptryk ved atmosfæretryk er større end damptrykket af den organiske diamin, og hvor R er en C_{2-8} alkylgruppe eller en C_{6-20} aromatisk gruppe, R^1 er en aromatisk eventuelt halogeneret carbonhydridgruppe eller to aromatiske ringe sammenbundet af $-\text{C}_y\text{H}_{2y}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$ eller $-\text{O}-$, hvor y er et helt tal på fra 1 til 5, og hvor R^1 indeholder 6-30 carbonatomer, og R^2 er en divalent organisk gruppe valgt blandt (a) en aromatisk carbonhydridgruppe med 6-20 carbonatomer eller et halogenderivat heraf, (b) en alkylengruppe med op til 20 carbonatomer, en C_{2-8} alkylenafsluttet diorganooligosiloxan-gruppe, en cycloalkylengruppe med 6-20 carbonatomer, og (c) en divalent gruppe med formelen:



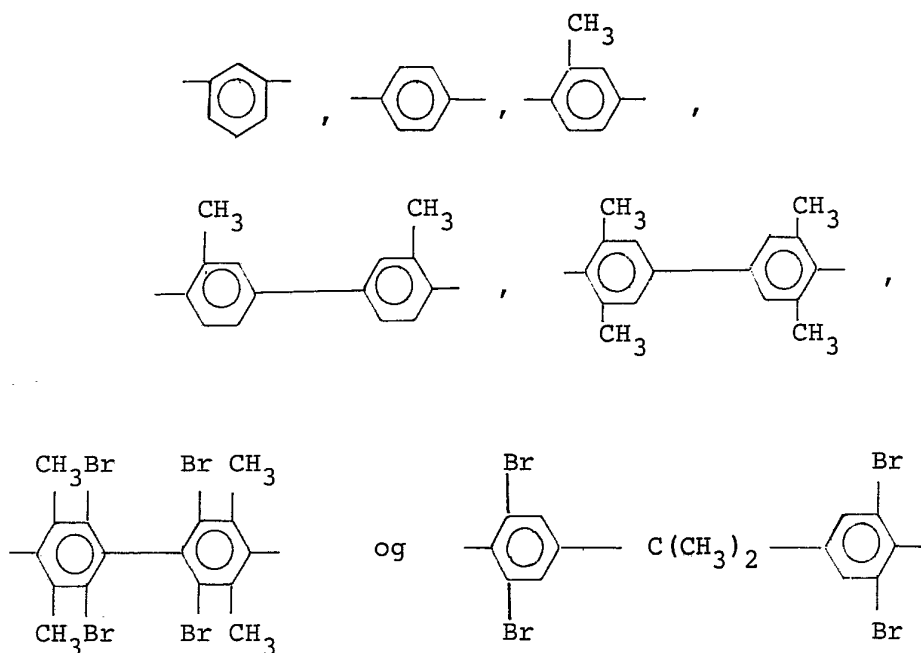
hvor Q er



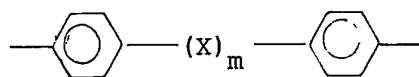
og m er 0 eller 1.

I forhold til den ovenfor beskrevne fremgangsmåde, hvorved polyetherimider fremstilles ved omsætning af en diamin og et bis(N-organophthalimid) i nærværelse af et alkalimetal, et jordalkalimetal eller basiske forbindelser heraf, er reaktionstiden til opnåelse af polyetherimider med grænseviskositetstal p\aa 0,35 dl/g i dimethylformamid ved 25°C eller større, væsentligt formindsket.

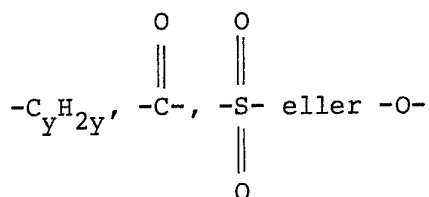
Eksempler p\aa R¹-grupper er:



og divalente organiske grupper med den generelle formel



hvor X er en divalent gruppe med formlen



hvor m er 0 eller 1, og y er et helt tal på fra 1 til 5.

Eksempler på katalysatorer, som kan benyttes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er zink, cadmium, zinkoxid, zinkacetat, cadmiumacetat, mercuriacetat, aluminium, thalliumacetat, tinoxid, blyacetat, antimonoxid, antimonacetat og bismuthacetat. En tilstrækkelig mængde katalysator er fra 0,005 til 2 vægtprocent, fortrinsvis fra 0,01 til 0,1 vægtprocent, baseret på vægten af bis(etherphthalimid) og organisk diamin.

Som omtalt i dansk patentansøgning nr. 1729/74 kan aromatiske bis(etherphthalimid)-forbindelser I fremstilles ved nitrofortrængning af et nitrophthalimid, f.eks. N-phenyl-3-nitrophthalimid, N-phenyl-4-nitrophthalimid, ved hjælp af et alkalidiphenoxid, som f.eks. natrium- eller kaliumsaltet af divalente phenoler, såsom f.eks. bisphenol-A, 2,2-bis(2-hydroxyphenyl)propan. Det nævnte nitrophthalimid kan fremstilles ved omsætning af det tilsvarende nitrophthalsyreanhydrid og en organisk amin som f.eks. anilin og toluidin.

Den organiske diamin med formelen II er f.eks.

m-phenylendiamin,
p-phenylendiamin,
4,4'-diaminodiphenylpropan,
4,4'-diaminodiphenylmethan,
benzidin,
4,4'-diaminodiphenylsulfid,
4,4'-diaminodiphenylsulfon,
4,4'-diaminodiphenylether,
1,5-diaminonaphthalen,
3,3'-dimethylbenzidin,
3,3'-dimethoxybenzidin,
2,4-bis(β-amino-t-butyl)toluen,
bis(p-β-amino-t-butylphenyl)ether,
bis(p-β-methyl-ω-aminopentyl)benzen,

1,3-diamino-4-isopropylbenzen,
1,2-bis(3-aminopropoxy)ethan,
m-xylylendiamin,
p-xylylendiamin,
2,4-diaminotoluen,
2,6-diaminotoluen,
bis(4-aminocyclohexyl)methan,
3-methylheptamethylendiamin,
4,4-dimethylheptamethylendiamin,
2,11-dodecandiamin,
2,2-dimethylpropylendiamin,
octamethylendiamin,
3-methoxyhexamethylendiamin,
2,5-dimethylhexamethylendiamin,
2,5-dimethylheptamethylendiamin,
3-methylheptamethylendiamin,
5-methylnonamethylendiamin,
1,4-cyclohexandiamin,
1,12-octadecandiamin,
bis(3-aminopropyl)sulfid,
N-methyl-bis(3-aminopropyl)amin,
hexamethylendiamin,
heptamethylendiamin,
nonamethylendiamin,
decamethylendiamin,
bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan,
bis(4-aminobutyl)tetramethyldisiloxan.

Yderligere eksempler på de divalente phenoler, der benyttes til fremstilling af de alkalidiphenoxider, som anvendes ved fremstillingen af de aromatiske bis(etherimid)-forbindelser med formel I, er

2,2-bis(2-hydroxyphenyl)propan,
2,4'-dihydroxydiphenylmethan,
bis(2-hydroxyphenyl)methan,
2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, herefter kaldet "bisphenol-A" eller "BPA",
1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethan,
1,1-bis(4-hydroxyphenyl)propan,
2,2-bis(4-hydroxyphenyl)pentan,

3,3-bis(4-hydroxyphenyl)pentan,
4,4'-dihydroxybiphenyl,
4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl,
2,4'-dihydroxybenzophenon,
4,4'-dihydroxydiphenylsulfon,
2,4'-dihydroxydiphenylsulfon,
4,4'-dihydroxydiphenylsulfoxid,
4,4'-dihydroxydiphenylsulfid,
hydroquinon,
resorcinol,
3,4'-dihydroxydiphenylmethan,
4,4'-dihydroxybenzophenon,
og 4,4'-dihydroxydiphenylether.

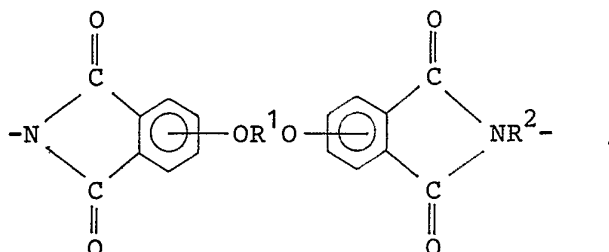
Ved den praktiske gennemførelse af fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse opvarmes en blanding bestående af ækvimolære mængder af et aromatisk bis(etherphthalimid) med formel I og en organisk diamin med formel II, indtil blandingen er i det mindste delvis omdannet til en smelte.

Omrøring og stripning af smelten understøtter den indledende fjernelse af den organiske monoamin samt den eventuelle fjernelse af organisk diamin, hvor denne er blevet benyttet i overskud.

Afhængig af faktorer som arten af det aromatiske bis(etherphthalimid) og den organiske diamin, glastemperaturen af den resulterende polyetherimid, kogepunktsintervallet for den organiske monoamin og effektiviteten af omrøringen, benyttes som nævnt temperaturer på mellem 200 og 400°C, fortrinsvis fra 230°C til 300°C. Tidspunktet for tilsætning af katalysatoren til blandingen af den organiske diamin og det aromatiske bis(etherphthalimid) er ikke kritisk. Fortrinsvis tilsættes katalysatoren blandingen, før denne smeltes. Anvendelse af reduceret tryk, som f.eks. fra 0,1 til 100 mm Hg, under imid-amin udvekslingsreaktionen, har vist sig at understøtte fjernelsen af den organiske monoamin og dannelsen af polyetherimid-forbindelsen. Reaktions tiden kan variere fra 0,5 timer til 1,5 timer eller mere, afhængig af en række faktorer, som graden af omrøring, polymerisationsblandingens temperatur, smeltens temperatur og reaktanternes art.

Selv om ækvimolære mængder af den organiske diamin og det aromatiske bis(etherphthalimid) medfører dannelse af polyetherimid med høj molekylvægt, kan man i nogle tilfælde benytte et overskud af den

organiske diamin, hvilket medfører dannelse af polyetherimid, som har molekylekæder, afsluttet med amingrupper. Polyetherimider fremstillet ved den praktiske gennemførelse af opfindelsen består i det væsentlige af kemisk sammenbundne polyetherimidenheder med formlen



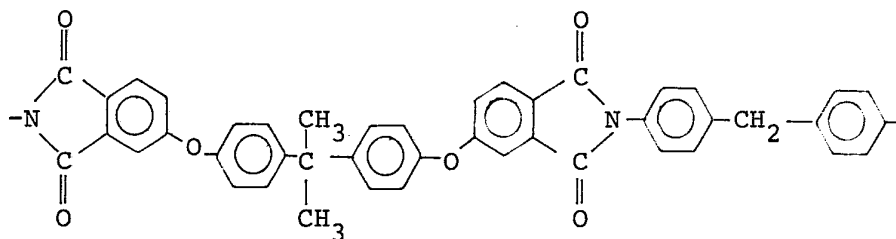
og kan have et grænseviskositetstal i dimethylformamid ved 25°C på 0,3 til 0,6 dl/g. Disse polyimider kan benyttes til sprøjtestøbning og kan armeres med finfordelte fyldstoffer, såsom kiselsyre, carbon-filamenter og glasfibre i en mængde på 20 til 100 dele fyldstof pr. 100 dele polymer.

Den foreliggende opfindelse vil i de følgende eksempler blive beskrevet yderligere. De angivne dele er vægtdele.

EKSEMPEL 1

En blanding af 2,2-bis 4-(N-phenylphthalimid-4-oxy)phenyl propan (5,000 dele, 0,00746 mol), 4,4'-methyldianilin (1,522 dele, 0,00768 mol) og zinkacetatdihydrat (0,0016 dele) blev blandet under nitrogen ved 230°C og 60 mm Hg i 45 minutter. Der blev dannet anilin, som afdestillerede. Den viskøse smelte blev yderligere opvarmet ved 260°C og 0,15 mm Hg i 60 minutter og ved 290°C og 0,15 mm Hg i yderligere 60 minutter. Ved afkøling fremkom en sej, ravfarvet polymer. Grænseviskositetstallet for den polymere i dimethylformamid var 0,35 dl/g.

Udfra fremstillingsmetoden var den polymere et polyetherimid, i det væsentlige opbygget af følgende enheder



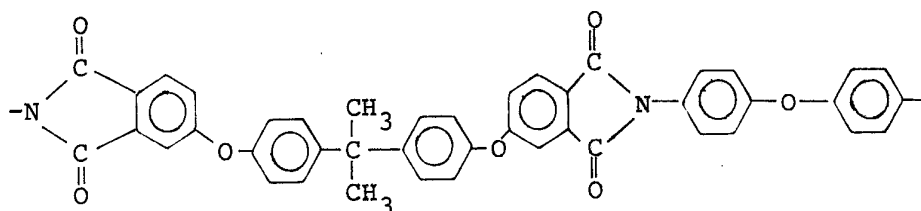
Polymerisationen blev gentaget, men reaktionen blev udført uden katalysator. Der fremkom et polyetherimid med en grænseviskositet på 0,19. Efter ialt tre timers polymerisation kunne kun iagttages en lille eller ingen ændring i grænseviskositetstallet for polyetherimidet.

På tilsvarende måde blev udført endnu en polymerisation; men i stedet for zinkacetat blev benyttet en ækvimolær mængde kaliumcarbonat. Der fremkom et polyetherimid med en grænseviskositetstal på 0,28 dl/g. Dette grænseviskositetstal blev imidlertid opnået efter længere tids polymerisation svarende til de tre timer, som blev benyttet i reaktionen uden katalysator.

Resultaterne viser, at anvendelse af katalysatoren ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved en kortere reaktionstid giver et højere grænseviskositetstal end for de tilfælde, hvor der ikke benyttes katalysator, eller hvor katalysatoren er en alkalimetallforbindelse.

EKSEMPEL 2

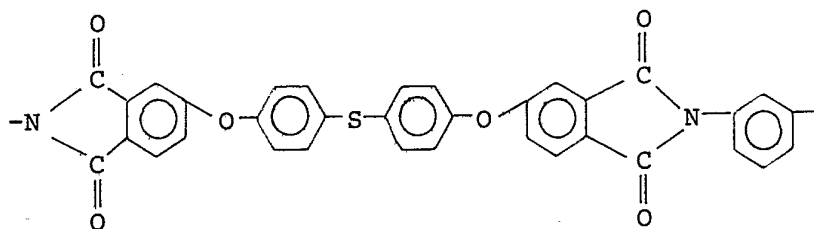
En blanding af 5,000 dele (0,00746 mol) 2,2-bis[4-(N-phenylphthalimid-4-oxy)-phenyl]propan, 1,537 dele (0,00768 mol) 4,4'-oxydianilin og 0,0016 dele zinkacetat blev opvarmet under omrøring svarende til omstændighederne, beskrevet i Eksempel 1. Der fremkom en mørk ravfarvet polymer med et grænseviskositetstal i dimethylformamid på 0,58 dl/g. Udfra fremstillingsmetoden bestod det fremkomne polyetherimid i det væsentlige af følgende enheder



EKSEMPEL 3

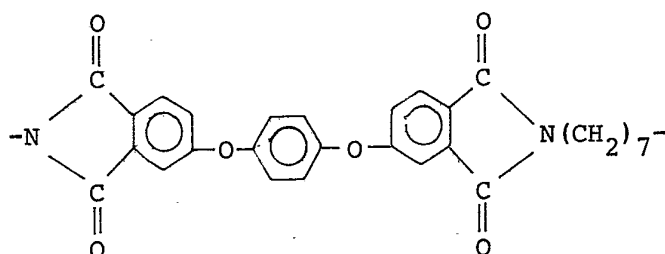
En blanding af 3,303 dele (0,00500 mol) 4,4'-bis(N-phenylphthalimid-4-oxy)-diphenylsulfid, 0,5569 dele (0,00515 mol) m-phenylendiamin og 0,00073 dele antimontrioxid blev omrørt under nitrogen ved 240°C og 60 mm Hg i 30 minutter. Under reaktionen afdestillerede anilin. Reaktionsblandingen blev yderligere opvarmet ved 270°C og 0,3 mm Hg i 40 minutter og henstod derefter til afkøling. Der fremkom et produkt med et grænseviskositetstal på 0,21 dl/g i m-cresol. Udfra frem-

stillingsmetoden var produktet et polyetherimid, som i det væsentlige bestod af følgende enheder



EKSEMPEL 4

En blanding af 3,653 dele (0,00661 mol) 1,4-bis(N-phenylphthalimid-4-oxy)benzen, 0,9040 dele (0,00694 mol) heptamethyldiamin og 0,0017 dele thalliumacetat blev omrørt ved 240°C og 70 mm Hg i 45 minutter, hvorunder anilinen afdestillerede. Den resulterende viskøse smelte blev yderligere opvarmet ved 280°C og 0,5 mm Hg i 15 minutter og afkølet. Den seje, gule polymer blev opløst i ca. 100 dele af en phenol-toluen (7:3) blanding. Opløsningen blev hældt ud i methanol, omrørt i en blender, og den hvide fibrøse polymer blev isoleret. Den polymere havde et grænseviskositetstal på 1,47 dl/g i m-cresol. Udfra fremstillingsmetoden var den polymere et polyetherimid, som i det væsentlige bestod af følgende enheder



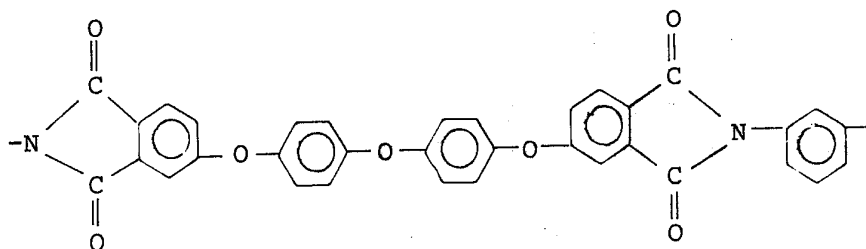
EKSEMPEL 5

En blanding af 4,024 dele (0,00600 mol) 2,2-bis[4-(N-phenylphthalimid-4-oxy)-phenyl]propan, 1,225 dele (0,00618 mol) 4,4'-methyldianilin og 0,0035 dele aluminiumfolie blev opvarmet under omrøring i en nitrogenatmosfære ved 250°C og 60 mm Hg i 45 minutter, idet den ved reaktionen dannede anilin bortdestilleredes. Reaktionsblandingen opvarmedes derpå til 250°C ved 10 mm Hg i 15 minutter og endelig ved 270°C og 0,5 mm Hg i 30 minutter. Ved afkøling fremkom en ravfarvet, glasagtig polymer. Grænseviskositetstallet for den polymere var 0,44 dl/g i m-cresol ($\eta_{sp}/C = 0,39$). Den polymere var et polyetherimid, som i

det væsentlige bestod af de samme enheder som i Eksempel 1.

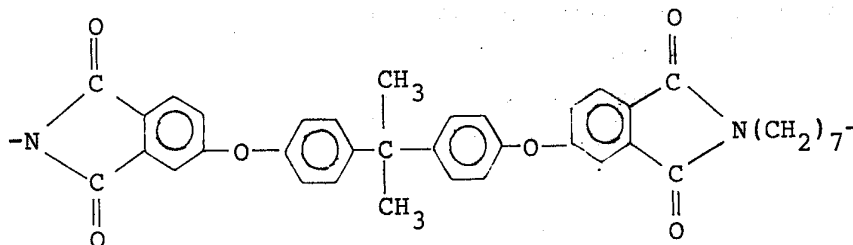
EKSEMPEL 6

En blanding af 26,96 dele (0,0418 mol) 4,4'-bis(N-phenylphthalimid-4-oxy)-diphenylether, 8,624 dele (0,0797 mol) m-phenylendiamin og 0,016 dele bly (II)-acetat trihydrat blev opvarmet ved 240°C i nitrogenatmosfære i 15 minutter. Opvarmningen blev fortsat ved 250°C og 20 mm Hg i 30 minutter, hvorunder anilinen kontinuert afdestillerede. Den resulterende viskøse smelte blev yderligere opvarmet ved 250°C og 0,5 mm Hg i 30 minutter. Ved afkøling fremkom en mørk brun polymer, som havde grænseviskositetstal i m-cresol på 0,17 dl/g. Den polymere var et polyetherimid, som i det væsentlige bestod af følgende enheder



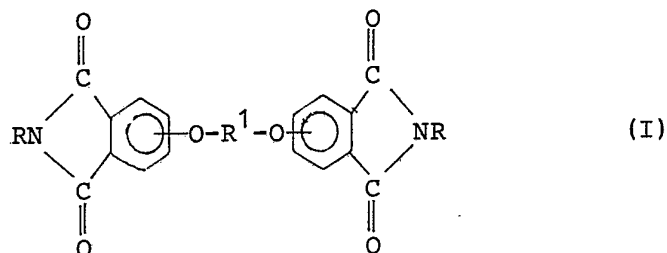
EKSEMPEL 7

En blanding af 32,28 dele (0,0481 mol) 2,2-bis[4-(N-phenylphthalimid-4-oxy)-phenyl]propan, 8,076 dele (0,0620 mol) heptamethylendiamin og 0,016 dele cadmiumacetat dihydrat blev opvarmet under omrøring ved 200°C i nitrogenatmosfære i 1 time, hvorunder methylamingas blev udviklet. Den klare gule smelte blev yderligere opvarmet ved 220°C og 0,5 mm Hg i 1 time og yderligere ved 240°C i ½ time. Ved afkøling fremkom en gul, sej polymer. Grænseviskositetstallet i m-cresol (ved en koncentration på 0,5%) var 0,71 dl/g. Udfra fremstillingsmetoden var den polymere et polyetherimid med formlen



P a t e n t k r a v

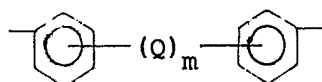
Fremgangsmåde til fremstilling af polyetherimid, anvendelig til sprøjtestøbning, k e n d e t e g n e t ved, at man ved opvarmning til temperaturer mellem 200 og 400°C polykondenserer en smelte, som i det væsentlige består af en blanding af bisimider med formlen



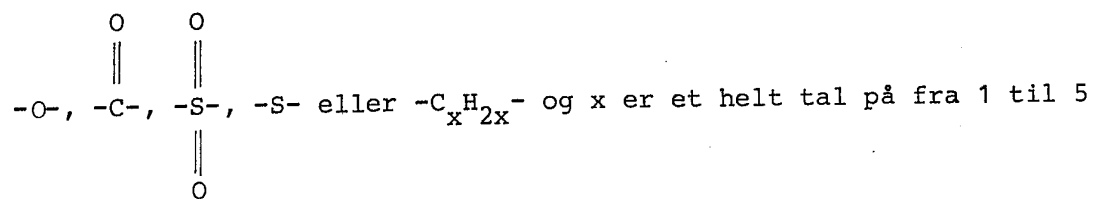
og mindst en til den molære mængde af bisimidet svarende molær mængde af en organisk diamin med formlen



i nærværelse af en tilstrækkelig mængde katalysator, som er et grundstof udvalgt blandt Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb og Bi, acetater eller oxider heraf eller sådanne salte heraf, som i vandig opløsning giver basisk reaktion, idet den ved polykondensationen dannede monoamin RNH_2 fjernes, hvorhos den dannede monoamins damptryk ved atmosfæretryk er større end damptrykket af den organiske diamin, og hvor R er en C_{2-8} alkylgruppe eller en C_{6-20} aromatisk gruppe, R^1 er en aromatisk eventuelt halogeneret carbonhydridgruppe eller to aromatiske ringe sammenbundet af $-\text{C}_y\text{H}_{2y}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$ eller $-\text{O}-$, hvor y er et helt tal på fra 1 til 5, og hvor R^1 indeholder 6-30 carbonatomer, og R^2 er en divalent organisk gruppe valgt blandt (a) en aromatisk carbonhydridgruppe med 6-20 carbonatomer eller et halogenderivat heraf, (b) en alkylengruppe med op til 20 carbonatomer, en C_{2-8} alkylenafsluttet diorganooligosiloxangruppe, en cycloalkylen-gruppe med 6-20 carbonatomer, og (c) en divalent gruppe med formlen:



hvor Q er



og m er 0 eller 1.

Fremdragne publikationer:

Handbook of Chemistry and Physics, 45. udgave, 1964-65: "Periodisk tabel over grundstofferne".