



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 14 131 T2 2006.07.27**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 217 026 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08G 73/10 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 14 131.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 125 757.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **29.10.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.06.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **19.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.07.2006**

(30) Unionspriorität:

**742860                      21.12.2000                      US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

**Auman, Brian C., Pickerington, Ohio 43147, US;  
Dodd, John R., Wilmington, Delaware 19808-1405,  
US; Corcoran William R., Jr., Kennett Square,  
Pennsylvania 19348-1405, US; Guidry, Mark A.,  
New Castle, Delaware 19720, US; Summers, John  
D., Chapel Hill, North Carolina 27514, US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(54) Bezeichnung: **Schmelzverarbeitbare thermoplastische statistische Copolyimide mit wiederherstellbarer Kristallinität und entsprechendem Verfahren**

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****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Diese Erfindung betrifft ausgewählte Copolyimidzusammensetzungen, von denen jede als Schmelze verarbeitet werden kann und die wiederherstellbare Kristallinität beim Abkühlen aus der Schmelze zeigen. In bevorzugten Ausführungsformen können diese Copolyimidzusammensetzungen auch in einer Schmelze über Schmelzpolymerisation hergestellt werden.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Polyimide bilden eine Klasse wertvoller Polymere, die unter anderem durch thermische Stabilität, inerten Charakter, gewöhnliche Unlöslichkeit sogar in starken Lösungsmitteln und hohe Glasübergangstemperatur ( $T_g$  gekennzeichnet sind. Der Stand der Technik offenbart, daß ihre Vorprodukte ehemals Polyamidsäuren gewesen sind, die die endgültige imidierte Form entweder durch thermische oder durch chemische Behandlung annehmen können.

**[0003]** Polyimide haben immer in zahlreichen Industriezweigen eine große Anzahl von Anwendungen gefunden, die die zuvor erwähnten charakteristischen Eigenschaften erfordern, und gegenwärtig nehmen ihre Anwendungen in elektronischen Vorrichtungen, speziell als Dielektrika, dramatisch weiter zu.

**[0004]** Verschiedene Aspekte hinsichtlich Polyimiden und Copolyimiden können in einer Anzahl von Veröffentlichungen gefunden werden, wie zum Beispiel:

Sroog, C. E., J. Polymer Sci.: Teil C, Nr. 16 1191 (1967).

Sroog, C. E., J. Polymer Sci.: Macromolecular Reviews, Bd. 11, 161 (1976).

Polymides (Polyimide), herausgegeben von D. Wilson, H. D. Stenzenberger und P. M. Hergenrother, Blackie, USA: Chapman and Hall, New York, 1990.

Die US-Patentschrift 5 741 883 offenbart Copolyimide, hergestellt durch Umsetzen von 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid, 3,4,3',4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid und 3,4'-Oxydianilin.

Die US-Patentschrift 6 114 494 offenbart Copolyimide, hergestellt durch Umsetzen von 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid, 3,4,3',4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid, 3,4'-Oxydianilin und 4,4'-Oxydianilin.

**[0005]** Mehrere Begriffe werden nachstehend definiert, welche gemäß der vorliegenden Erfindung von Hochleistungspolyimiden verwendet werden, die gleichzeitig die folgenden wünschenswerten Eigenschaften besitzen: hohe thermische Stabilität, derart, daß sie in der Schmelze verarbeitet werden können, und die bei Kristallisation aus der Schmelze wiederherstellbare Semikristallinität zeigen.

**[0006]** Der Begriff „schmelzverarbeitbares Polyimid" bedeutet, daß das Polyimid genügend hohe thermooxidative Stabilität und genügend niedrige Schmelzviskosität bei Temperaturen bei oder über dem Schmelzpunkt des Polyimids hat, derart, daß das Polyimid in der Schmelze verarbeitet werden kann, um einen gestalteten Gegenstand zu erzeugen (z.B. zu einem Pellet extrudiert zu werden usw.), ohne daß das Polyimid einer wesentlichen Zersetzung unterliegt.

**[0007]** Der Begriff „schmelzpolymerisierbares Polyimid" bedeutet, daß das Polyimid in einer Schmelze in Abwesenheit von Lösungsmittel durch Umsetzung seiner entsprechenden Monomere (z.B. Dianhydrid(e) und Diamin(e)) erzeugt werden kann, wobei anfänglich Polyamidsäure(n) erzeugt wird (werden), die nachfolgend in das Polyimid umgewandelt wird (werden). Weiterhin hat das erzeugte Polyimid genügend hohe thermooxidative Stabilität und genügend niedrige Schmelzviskosität bei Temperaturen bei oder über dem Schmelzpunkt des Polyimids, derart, daß das Polyimid in der Schmelze verarbeitet werden kann, um einen gestalteten Gegenstand zu erzeugen (z.B. zu einem Pellet extrudiert zu werden usw.), ohne daß das Polyimid einer wesentlichen Zersetzung unterliegt.

**[0008]** Der Begriff „DSC" ist ein Akronym für Differentialscanningkalorimetrie, eine Technik der thermischen Analyse, die weitverbreitet zum genauen Bestimmen verschiedener thermischer Eigenschaften von Proben einschließlich Schmelzpunkt, Kristallisationspunkt und Glasübergangstemperatur verwendet wird. Das Akronym „DSC" wird in dem Text angewendet, der nachstehend folgt. Die folgenden Definitionen von langsamer, mittlerer und schneller Kristallisationskinetik und verwandten Begriffen beruhen auf dem Verhalten einer gegebenen Probe während der DSC-Analyse bei Scans mit langsamer Abkühlung, Abschreckabkühlung, Wiedererhitzen usw. während der DSC-Analyse (wegen Einzelheiten siehe unten).

**[0009]** Der Begriff „langsame Kristallisationskinetik“ bedeutet, daß die Kristallisationskinetik derart ist, daß, für eine gegebene Copolyimidprobe, die Probe, wenn sie der DSC-Analyse unterworfen wird, im wesentlichen keinerlei Kristallisation während des langsamen Abkühlens (d.h. Abkühlen mit 10°C/Minute) aus ihrer Schmelze zeigt, aber bei nachfolgendem Wiedererhitzen einen Kristallisationspeak zeigt. Weiterhin erfolgt beim Abschreckabkühlen keine Kristallisation.

**[0010]** Der Begriff „mittlere Kristallisationskinetik“ bedeutet, daß die Kristallisationskinetik derart ist, daß, für eine gegebene Copolyimidprobe, die Probe, wenn sie der DSC-Analyse unterworfen wird, gewisse Kristallisation bei langsamem Abkühlen zeigt und weiterhin gewisse Kristallisation beim Wiederhitzen nach langsamem Abkühlen zeigt. Weiterhin gibt es keinen starken Beweis für Kristallisation, die während des Abschreckabkühlens erfolgt.

**[0011]** Der Begriff „schnelle Kristallisationskinetik“ bedeutet, daß die Kristallisationskinetik derart ist, daß, für eine gegebene Copolyimidprobe, die Probe, wenn sie der DSC-Analyse unterworfen wird, Kristallisationspeaks sowohl bei langsamem als auch bei Abschreckabkühlen zeigt und weiterhin bei nachfolgendem Wiedererhitzen einer gegebenen Probe nach dem langsamen Abkühlen kein beobachtbarer Kristallisationspeak gesehen wird. Nach dem Abschreckabkühlen kann beim Wiedererhitzen gewisse Kristallisation gezeigt werden.

**[0012]** Der Begriff „Schmelze eines Polymers“ bedeutet, daß das Polymer als Schmelze in einem flüssigen oder im wesentlichen flüssigen Zustand existiert. Wenn das Polymer kristallin oder semikristallin ist, befindet sich eine Schmelze des Polymers notwendigerweise bei einer Temperatur, die größer als oder gleich ihrem Schmelzpunkt ( $T_m$ ) ist.

**[0013]** Der Begriff „wiederherstellbare Semikristallinität“ und/oder „wiederherstellbare Kristallinität“ bezeichnet das Verhalten, das in einem semikristallinen oder kristallinen Polymer auftritt und bedeutet speziell das Verhalten, das auftritt, wenn das Polymer beim Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunkts und nachfolgendem langsamen Abkühlen auf eine Temperatur deutlich unterhalb seines Schmelzpunkts in einem DSC-Scan des Wiedererhitzens einen Schmelzpunkt zeigt. (Wenn während des DSC-Scans des Wiedererhitzens kein Schmelzpunkt beobachtet wird, zeigt das Polymer keine wiederherstellbare Kristallinität. Je länger eine Probe unterhalb  $T_m$ , aber oberhalb  $T_g$  ist, eine desto größere Wahrscheinlichkeit hat sie zu kristallisieren.)

**[0014]** Der Begriff „semikristallines Polymer“ bedeutet ein Polymer, das mindestens einige kristalline Eigenschaften zeigt und teilweise, aber nicht vollständig kristallin ist. Die meisten oder alle bekannten Polymere mit kristallinen Eigenschaften sind semikristallin, aber nicht vollständig kristallin, da sie auch zumindest einige amorphe Eigenschaften haben. (Deshalb ist der Begriff kristallines Polymer technisch in den meisten oder allen Fällen, wo er verwendet wird, eine irreführende Bezeichnung, wird aber nichtsdestotrotz oft verwendet.)

**[0015]** Der Schmelzindex eines Polymers ist definiert, die Anzahl von Gramm von Polymer zu sein, die bei einer speziellen Temperatur und Belastung durch eine Düse einer festgelegten Länge und eines festgelegten Durchmessers in einem Zeitraum von 10 Minuten extrudiert wird. Einzelheiten der Geometrie und der Testverfahren sind in ASTM D1238 (ASTM = American Society for Testing and Materials) beschrieben.

**[0016]** Zu einigen wesentlichen Vorteilen der Schmelzverarbeitung semikristalliner Polyimide mit wiederherstellbarer Kristallinität gemäß der Erfindung gehören Verarbeitung ohne ein Lösungsmittel, derart, daß langwieriges und kostspieliges Lösungsmittelrecycling unnötig ist und ausgelassen werden kann. Hohe thermische Stabilität ist nicht nur für die Verarbeitung in der Schmelze bei Temperaturen von mehr als oder gleich 350°C wesentlich, sondern ist auch für Polyimide erforderlich, die in Hochtemperaturanwendungen verwendet werden. Semikristalline Polyimide sind oft in hohem Maße wünschenswert im Vergleich zu ansonsten vergleichbaren Polyimiden, die amorph sind, da die ersteren in bezug auf die letzteren oftmals überlegene Eigenschaften zeigen, wie beispielsweise bessere mechanische Eigenschaften (z.B. speziell höherer Modul), die Fähigkeit zur Verwendung bei höheren Temperaturen ohne Verschlechterung der Eigenschaften (z.B. bessere Lötmittebeständigkeit, Modulerhaltung), höhere Lösungsmittelbeständigkeit, höhere Kriechviskositäten (z.B. niedrigere Tendenzen zur Verformung einer Folie oder einer anderen Struktur mit der Zeit) und niedrigere thermische Ausdehnungskoeffizienten haben.

**[0017]** Damit ein semikristallines Polyimid als schmelzverarbeitbar angesehen werden kann, muß das Polyimid einen Schmelzpunkt unterhalb einer Temperatur von etwa 385°C besitzen, welche Temperatur eine praktische Grenze für Schmelzverarbeitung ist, zurückzuführen auf sowohl Fähigkeiten/Begrenzungen der Ausrüstung als auch die Vermeidung jeder wesentlichen thermischen Zersetzung des Polyimids. Weiterhin muß das Polyimid auch eine genügend niedrige Schmelzviskosität besitzen (d.h. kleiner oder gleich einem Maximum

von etwa  $10^8$  Poise (was gleich  $10^7$  Pascal-Sekunden ist), aber vorzugsweise  $10^4$  Poise (was gleich  $10^3$  Pascal-Sekunden ist), abhängig von der Schmelztemperatur des Polymers und den Schergeschwindigkeiten der Schmelzverarbeitungs-ausrüstung). Copolymerisation kann verwendet werden, um die Schmelztemperatur eines Polymers (z.B. Polyimid) zu erniedrigen, aber führt gewöhnlich zu einem Verlust an Kristallinität. Polyimidzusammensetzungen des Stands der Technik sind nicht imstande gewesen, eine geeignete Verringerung der Schmelzpunkte ( $T_m$ s) der copolymeren Zusammensetzungen zu erreichen, während gleichzeitig wesentliche Grade von Semikristallinität in den copolymeren Zusammensetzungen aufrechterhalten werden. In den Zusammensetzungen dieser Erfindung werden sowohl geeignete Schmelztemperaturen als auch hohe Grade von Semikristallinität durch vernünftige Wahl der Comonomere und ihrer relativen Mengen in den Zusammensetzungen erreicht.

**[0018]** Polyimide, die in einem anfänglichen DSC-Erhitzungsscan einen Schmelzpunkt zeigen und denen dadurch zugeschrieben wird, kristalline Eigenschaften zu haben, sind von Kunimine in der US-Patentschrift 4 923 968 der Chisso Corporation offenbart. Wenn auch die in dieser Patentschrift offenbarten Copolyimide kristallin oder semikristallin sein können, bis sie zu Temperaturen oberhalb ihrer Schmelzpunkte erhitzt werden, haben die Erfinder nicht beobachtet, daß die in dieser Patentschrift offenbarten Copolyimide wiederherstellbare Kristallinität zeigen. In der Tat sind diese Copolyimide wahrscheinlich im wesentlichen amorph, wenn sie aus ihren Schmelzen abgekühlt werden. Weiterhin sind viele der in dieser Patentschrift offenbarten Copolyimide nicht schmelzverarbeitbar, weil sie Schmelzpunkte, Molekulargewichte und/oder Schmelzviskositäten haben, die zu hoch für Schmelzverarbeitbarkeit sind. Außerdem wird Endgruppenbildung zur Moderierung der Polymerisation und Verbesserung der Schmelzverarbeitbarkeit nicht gelehrt.

**[0019]** Die ausgewählten statistischen Copolyimide dieser Erfindung überwinden die Nachteile der Zusammensetzungen des Stands der Technik insofern, als diese Copolyimide gleichzeitig diese wesentlichen Schlüsseleigenschaften besitzen – hohe thermische Stabilität, Schmelzverarbeitbarkeit und wiederherstellbare Kristallinität. Die Copolyimide dieser Erfindung können deshalb in der Schmelze verarbeitet werden, um Gegenstände zu erzeugen, welche eine vorbestimmte Gestalt haben können, wie beispielsweise Extrudate, Fasern, Folien und Formprodukte, die aus diesen semikristallinen Copolyimiden bestehen. In vielen Fällen können die Copolyimide dieser Erfindung auch in der Schmelze (über Schmelzpolymerisation) hergestellt werden.

**[0020]** Es gibt einen bedeutenden, lange empfundenen Bedarf, dem durch den gegenwärtigen Stand der Technik der Polyimide nicht entsprochen wird, an Hochleistungspolyimiden, die hohe thermische Stabilität besitzen, welche in der Schmelze verarbeitet werden können (schmelzverarbeitbar sind) und welche bei Kristallisation aus der Schmelze wiederherstellbare Semikristallinität zeigen. Diese Erfindung stellt eine Lösung für diesen lange empfundenen Bedarf bereit. Es gibt auch einen lange empfundenen Bedarf dem durch den gegenwärtigen Stand der Technik der Polyimide nicht entsprochen wird, an Hochleistungspolyimiden, die durch Schmelzpolymerisation von geeigneten Monomeren in einer Schmelze hergestellt werden können. In vielen Ausführungsformen stellt diese Erfindung auch eine Lösung für diesen letzteren lange empfundenen Bedarf bereit.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0021]** In einer Ausführungsform ist die Erfindung ein schmelzverarbeitbares thermoplastisches Copolyimid, umfassend das Reaktionsprodukt von Komponenten, umfassend:

- (I) eine aromatische Dianhydridkomponente, bestehend im wesentlichen aus:
  - (A) einem aromatischen Dianhydrid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA) und 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (BTDA); und
  - (B) 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA);
- (II) eine aromatische Diaminkomponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; und 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; und
- (III) eine Endgruppen bildende Komponente;

wobei das Copolyimid eine Stöchiometrie in dem Bereich von 93% bis 98% hat, entweder ein Molverhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BPDA/ODPA) von mehr als oder gleich 60/40, aber weniger als oder gleich 95/5, oder ein Molverhältnis von 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BTDA/ODPA) von weniger als oder gleich 60/40, aber mehr als oder gleich 20/80, hat, einen Schmelzpunkt in dem Bereich von 330°C bis 385°C zeigt und wieder-

herstellbare Kristallinität, wie sie durch DSC-Analyse bestimmt wird, zeigt. Wenn auch die Erfinder keine Polyimide mit wiederherstellbarer Kristallinität außerhalb der vorstehend definierten Grenzen der Zusammensetzung in Kombination mit Schmelzverarbeitbarkeit gefunden haben, zeigen einige Zusammensetzungen innerhalb der Grenzen keine wiederherstellbare Kristallinität und befinden sich deshalb nicht innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung.

**[0022]** Wie hier verwendet bedeutet der Begriff „Stöchiometrie“, ausgedrückt als Prozent, die Gesamtmenge der Mol von Dianhydrid(en) in bezug auf die Gesamtmenge der Mol von Diamin(en), die in einem gegebenen Polyimid eingeschlossen sind. Wenn die Gesamtmenge der Mol von Dianhydrid(en) gleich der Gesamtmenge der Mol von Diamin(en) ist, beträgt die Stöchiometrie 100 Prozent. Wenn diese beiden Zahlen nicht gleich sind, ist entweder die Gesamtmenge von Diamin(en) oder die Gesamtmenge von Dianhydrid(en) in höherer Menge vorhanden, und die Stöchiometrie wird in diesem Fall als der Molprozentgehalt der Komponente(n) (Diamin(e) oder Dianhydrid(e)) ausgedrückt, die in kleinerer Menge relativ zu der (den) in höherer Menge vorhandenen Komponente(n) vorhanden ist. Wenn, als ein Beispiel, eine Polyimidprobe aus dem Einschluß von 0,98 Mol Dianhydrid(en) und 1,00 Mol Diamin(en) erhalten wird, ist das (sind die) Diamin(e) in höherer Menge vorhanden und die Stöchiometrie beträgt 98%.

**[0023]** Wie hier verwendet bezeichnet der Begriff „Endgruppenbildung“ die monofunktionelle(n) Komponente(n) (Mittel), die, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Phthalsäureanhydrid, Naphthalsäureanhydrid und Anilin einschließen, welche Endgruppen der Copolyimide bilden, wobei die Polymerisation moderiert wird und die Thermoplastizität des endgültigen schmelzpolymerisierten Produkts verbessert wird. Endgruppenbildung wird im allgemeinen zu 100% durchgeführt, derart, daß die Gesamtmenge der Mol mit Anhydridfunktionalität gleich der Gesamtmenge der Mol mit Aminfunktionalität ist. Phthalsäureanhydrid und Naphthalsäureanhydrid sind geeignete Endgruppen bildende Komponenten in denjenigen Fällen, in denen Diamine in größeren molaren Mengen vorhanden sind als es Dianhydride sind. Anilin ist eine geeignete Endgruppen bildende Komponente in denjenigen Fällen, wo Dianhydride in größeren molaren Mengen vorhanden sind als es Diamine sind. Der Prozentgehalt der Endgruppen bildenden Komponente, der erforderlich ist, um eine 100%ige Bildung von Endgruppen zu ergeben, ist gleich dem doppelten Wert von  $(1 - \text{Stöchiometrie})$ , multipliziert mit 100. Als Beispiel muß für ein Copolyimid mit 100% Endgruppenbildung bei 95% Stöchiometrie (Diamin im Überschuß) die Gesamtmenge der Mol des Endgruppen bildenden Mittels 10 Molprozent der Gesamtmenge der Mol der Diamine, d.h. 10 Mol des Endgruppen bildenden Mittels auf 100 Mol der Diamine, betragen.

**[0024]** Ein gegebenes schmelzverarbeitbares Copolyimid der Erfindung kann in den meisten Fällen durch Techniken der Schmelzpolymerisation oder, alternativ in allen Fällen, der traditionellen Lösungspolymerisation erhalten werden, die letzteren sind auf dem Fachgebiet bekannt. Die Schmelzverarbeitungstechnik der Erfindung kann verwendet werden, um einen Gegenstand von vorbestimmter Gestalt herzustellen.

**[0025]** In der Schmelzpolymerisationstechnik umfasst das Verfahren der Erfindung die Schritte:

(a) Mischen, bis zu weitgehender Homogenität, von Komponenten, umfassend:

(I) 93 bis 98 Molteile einer aromatischen Dianhydridkomponente, bestehend im wesentlichen aus:

(A) 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA); und

(B) 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA);

(II) 100 Molteile einer aromatischen Diaminkomponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; und 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; und

(III) 4 bis 14 Molteile von mindestens einer Endgruppen bildenden Komponente;

wobei die Komponenten (I), (II) und (III) in im wesentlichen lösungsmittelloser Form sind und wobei der Mischungsschritt ein im wesentlichen lösungsmittelloses Komponentengemisch erzeugt; wobei der Mischungsschritt bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts von einer der Komponenten (I), (II) und (III) ausgeführt wird;

wobei die Komponenten (I) und (II) in dem Komponentengemisch in einem Molverhältnis von (I):(II) von 0,93 bis 0,98 vorhanden sind;

wobei die Komponente (III) in dem Komponentengemisch in einem Molverhältnis von (III):(II) von 0,04 bis 0,14 vorhanden ist;

(b) Erhitzen des im wesentlichen lösungsmittellosen Komponentengemischs, erzeugt im Schritt (a), zu einer vorbestimmten Schmelzverarbeitungstemperatur, bei der die (I) aromatische Dianhydridkomponente und die (II) aromatische Diaminkomponente geschmolzen werden und reagieren, wobei eine Schmelze eines Polyimids erzeugt wird; wobei die vorbestimmte Schmelzverarbeitungstemperatur niedriger ist als die Tem-

peratur, bei der die Polyimidschmelze sich chemisch zersetzt;  
 (c) Mischen des Komponentengemisches und der daraus während des Erhitzungsschrittes (b) erzeugten Polyimidschmelze;  
 (d) Entfernen von Reaktionswasser aus dem Komponentengemisch und der daraus während des Erhitzungsschrittes (b) erzeugten Polyimidschmelze;  
 (e) Formen der Polyimidschmelze zu einem Gegenstand mit vorbestimmter Gestalt; und  
 (f) Abkühlen des Gegenstands mit vorbestimmter Gestalt auf Umgebungstemperatur;  
 wobei die Dianhydridkomponente entweder ein Molverhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BPDA/ODPA) von mehr als oder gleich 50/50, aber weniger als oder gleich 95/5, oder ein Molverhältnis von 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BTDA/ODPA) von weniger als oder gleich 60/40, aber mehr als oder gleich 20/80, hat, das Polyimid einen Schmelzpunkt in dem Bereich von 330°C bis 385°C zeigt und das Polyimid wiederherstellbare Kristallinität, wie sie durch DSC-Analyse bestimmt wird, zeigt.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0026]** [Fig. 1](#) ist die Zeichnung der Seitenansicht eines Doppelschneckenextruders mit einer Mehrzahl von Längszylinderzonen und Belüftungsöffnungen.

**[0027]** [Fig. 2](#) ist die Zeichnung der Draufsicht eines Doppelschneckenextruders.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0028]** Die schmelzverarbeitbaren, thermoplastischen Copolyimide dieser Erfindung sind die Reaktionsprodukte von Komponenten, die eine aromatische Dianhydridkomponente, eine aromatische Diaminkomponente und eine Endgruppen bildende Komponente umfassen. Die aromatische Dianhydridkomponente besteht aus A) einem aromatischen Dianhydrid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus BPDA und BTDA, und B) ODPA. Die aromatische Diaminkomponente ist aus der Gruppe, bestehend aus APB-134; 3,4'-ODA; 3,4'-ODA und 4,4'-ODA in Kombination; 3,4'-ODA und PPD in Kombination; APB-134 und 4,4'-ODA in Kombination; und APB-134 und PPD in Kombination ausgewählt. Zu geeigneten Endgruppen bildenden Komponenten gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein, wenn Diamin(e) im Überschuß ist (sind), Phthalsäureanhydrid und Naphthalsäureanhydrid. Eine geeignete Endgruppen bildende Komponente schließt, ohne aber darauf begrenzt zu sein, wenn Dianhydrid(e) im Überschuß ist (sind), Anilin ein. Ein gegebenes Copolyimid wird durch Umsetzung der Dianhydrid- und der Diaminkomponente sowie der Endgruppen bildenden Komponente hergestellt, wobei anfänglich eine Poly(amidsäure) erzeugt wird. Abhängig von speziellen Bedingungen kann die Poly(amidsäure) entweder nachfolgend in Polyimid umgewandelt werden (wie es typisch ist, wenn die Poly(amidsäure) in Lösung erzeugt wird), oder die Poly(amidsäure) kann, wenn sie erzeugt wird, im wesentlichen gleichzeitig weiter in Polyimid umgewandelt werden (wie es unter Schmelzpolymerisationsbedingungen typisch ist).

**[0029]** Die Copolyimide dieser Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, daß sie semikristallin sind, wiederherstellbare Kristallinität zeigen und alle erforderlichen wesentlichen Eigenschaften besitzen, damit sie schmelzverarbeitbar sind. Es gibt mehrere kritische Parameter, die diese Copolyimide definieren, damit sie alle drei von diesen Schlüsseleigenschaften gleichzeitig besitzen. Zu kritischen Parametern gehören die Wahl der Comonomere (z.B. Dianhydrid(e) und Diamin(e)), die Mengen der verschiedenen Comonomere und die Stöchiometrie von Diamin(en) und Dianhydrid(en) im Verhältnis zueinander. Die Endgruppenbildung ist ebenfalls eine wichtige Überlegung, um die Steuerung des Molekulargewichts und die Schmelzstabilität zu verbessern. Bei richtiger Wahl dieser kritischen Parameter besitzen die Copolyimide wesentliche Eigenschaften für Schmelzverarbeitbarkeit, einschließlich Schmelzpunkte in dem Bereich von 330°C bis 385°C und genügend niedrige Schmelzviskositäten (d.h. kleiner als etwa  $10^8$  Poise und vorzugsweise kleiner als etwa  $10^6$  Poise), um Schmelzverarbeitung zu gestatten. Zusätzlich sind diese Copolyimide semikristallin und zeigen außerdem wiederherstellbare Kristallinität, d.h. diese Copolyimide können kristallin sein oder ihre Fähigkeit zum Kristallisieren beibehalten, wenn sie aus ihren jeweiligen Schmelzen unter ihre Schmelzpunkte abgekühlt werden. Die Wahl des (der) Comonomer(e) und ihrer Verhältnisse für diese Copolyimide ist besonders kritisch im Hinblick auf Semikristallinität und den Besitz von wiederherstellbarer Kristallinität.

**[0030]** Die Stöchiometrie der erfindungsgemäßen Copolyimide ist ein anderer kritischer Parameter und muß in dem Bereich von 93% bis 98% liegen. Entweder Dianhydride oder Diamin(e) können im Überschuß sein, aber vorzugsweise sind Diamine im Überschuß, und die Copolyimide werden am Ende mit einem Endgruppen bildenden Mittel (Endgruppen bildende Komponente) abgeschlossen. Zu geeigneten Endgruppen bildenden Mitteln gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein, in Fällen, wo Diamin(e) im Überschuß ist (sind), Phthal-

säureanhydrid und Naphthalsäureanhydrid (z.B. 2,3-Naphthalsäureanhydrid); Phthalsäureanhydrid wird bevorzugt (mit Diamin im Überschuß). Ein geeignetes Endgruppen bildendes Mittel schließt, ohne aber darauf begrenzt zu sein, in Fällen, wo Dianhydrid(e) im Überschuß ist (sind), Anilin ein. Ein Copolyimid dieser Erfindung mit einer Stöchiometrie höher als 98% wird im allgemeinen eine zu hohe Schmelzviskosität haben, während eines mit einer Stöchiometrie niedriger als 93% im allgemeinen schlechte mechanische Eigenschaften, speziell Dauerbiegefestigkeit, haben wird. Die Stöchiometrie wird auch zumindest in gewissem Ausmaß die Kristallisationskinetik beeinflussen. Höhere Stöchiometrie kann sich im allgemeinen zu langsamerer Kristallisationskinetik und zu höherer Polymerviskosität übertragen (was zu niedrigerer Polymerkettenmobilität führt).

**[0031]** Copolyimide der Erfindung werden aus ODPa als einem Dianhydridcomonomer hergestellt und sie werden auch aus einem zweiten Dianhydrid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus BPDA und BTDA, hergestellt. BPDA wird bevorzugt. Diese Copolyimide werden auch aus einer aromatischen Diaminkomponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus APB-134; 3,4'-ODA; 3,4'-ODA und 4,4'-ODA in Kombination; 3,4'-ODA und PPD in Kombination; APB-134 und 4,4'-ODA in Kombination; und APB-134 und PPD in Kombination, hergestellt. Für Mitglieder der (Markush)-Gruppe, die einzelne Diamine sind, wird APB-134 bevorzugt; und für Mitglieder der (Markush)-Gruppe, die zwei verschiedene Diamine in Kombination sind, werden 3,4'-ODA und 4,4'-ODA bevorzugt.

**[0032]** Für Copolyimide dieser Erfindung, bei denen die aromatische Dianhydridkomponente ODPa und BPDA ist und die aromatische Diaminkomponente APB-134 ist, ist das Molverhältnis von BPDA/ODPa in dem Bereich von 95/5 bis 60/40, vorzugsweise in dem Bereich von 90/10 bis 65/35, und ist stärker bevorzugt in dem Bereich von 85/15 bis 70/30. Wenn das Molverhältnis von BPDA/ODPa höher als 95/5 ist, sind die Copolyimide zu hoch schmelzend, um leicht schmelzverarbeitbar zu sein. Wenn das Molverhältnis von BPDA/ODPa niedriger als 60/40 ist, haben die Copolyimide bestenfalls relativ niedrige Grade von Semikristallinität, kristallisieren langsam oder können amorphe Polymere sein.

**[0033]** Für die Copolyimide dieser Erfindung ist zufällig gefunden worden, daß das BPDA/ODPa-Molverhältnis angewendet werden kann, um wirksam die Kinetik der Kristallisation eines gegebenen Copolyimids aus seiner Schmelze anzupassen. Wie in den Beispielen veranschaulicht ist, zeigte die DSC-Analyse unter den standardmäßigen Mehrfachscantestbedingungen von mehreren dieser Copolyimide über einen Bereich von Zusammensetzungen an, daß die Kinetik der Kristallisation wirksam durch das BPDA/ODPa-Molverhältnis der Comonomere gesteuert wird, die in diese Zusammensetzungen eingeschlossen werden. In dem Standard-DSC-Test wird eine gegebene Probe zuerst in einem ersten Erhitzungsscan mit 10°C/Minute erhitzt, dann in einem Abkühlungsscan mit 10°C/Minute abgekühlt, dann mit 10°C/Minute wiedererhitzt (zweiter Erhitzungsscan), dann durch Abschrecken abgekühlt und schließlich wiederum mit 10°C/Minute wiedererhitzt (dritter Erhitzungsscan).

**[0034]** Jedes der Copolyimide der Erfindung, bei dem das Molverhältnis von BPDA/ODPa in dem Bereich von 75/25 bis 95/5 liegt und die Stöchiometrie von 93% bis 98% reicht, zeigt einen Kristallisationspeak beim Abkühlen aus einer Schmelze des Copolyimids in einem Abkühlungsscan beim Abkühlen mit 10°C/Minute während der DSC-Analyse und zeigt keinen Kristallisationspeak beim nachfolgenden Wiedererhitzen über 180°C zu der Schmelze in einem Wiedererhitzungsscan (zweiter Erhitzungsscan) während der DSC-Analyse. Doch hat das Copolyimid in der Tat wiederherstellbare Semikristallinität, wie durch das Copolyimid nachgewiesen wird, das während des Verlaufs des nachfolgenden DSC-Wiedererhitzungsscans einen Schmelzpunkt zeigt. Ein derartiges Copolyimid ist dadurch gekennzeichnet, daß es schnelle Kinetik der Kristallisation (wie vorstehend definiert) aus der Schmelze des Copolyimids zeigt. In einigen Anwendungen können Copolyimide mit einer derartigen schnellen Kristallisationskinetik insofern wünschenswert sein, als beim Abkühlen während der Verarbeitung (z.B. Spritzgießen) leicht ein semikristallines Polymer erhalten werden kann. Für diese Copolyimide beträgt die Stöchiometrie vorzugsweise etwa 94% bis etwa 96%, und stärker bevorzugt beträgt die Stöchiometrie etwa 95%.

**[0035]** Jedes der Copolyimide der Erfindung, bei dem das Molverhältnis von BPDA/ODPa in dem Bereich von 70/30 bis 50/50 liegt und die Stöchiometrie von 93% bis 98% reicht, zeigt keinen Kristallisationspeak beim Abkühlen aus einer Schmelze des Copolyimids in einem Abkühlungsscan beim Abkühlen mit 10°C/Minute während der DSC-Analyse, aber zeigt einen Kristallisationspeak beim nachfolgenden Wiedererhitzen über 180°C zu der Schmelze in einem Wiedererhitzungsscan (zweiter Erhitzungsscan) während der DSC-Analyse, wodurch das Copolyimid dadurch gekennzeichnet ist, daß es langsame Kinetik der Kristallisation aus der Schmelze des Copolyimids zeigt. (Niedrigere Stöchiometrien können schneller kristallisieren). In einigen anderen Anwendungen können Copolyimide mit einer derartigen langsamen Kristallisationskinetik insofern wünschenswert sein, als einige Zusammensetzungen während der Verarbeitung allzu leicht ein semikristallines Polymer

liefern können und/oder wo Verlangsamung des Kristallisationsprozesses die Verarbeitung erleichtern und größere Verfahrensbreite bereitstellen kann, indem Verlangsamen und Anpassen der Geschwindigkeit der Kristallisation dieser Copolyimide gemäß der Erfindung wie vorstehend erwogen werden. Ein Copolyimid, das langsame Kristallisationskinetik zeigt, ist ebenfalls potentiell gut, zum Beispiel für nachfolgende Streckung/Kristallisation einer Folie. Für diese Copolyimide beträgt vorzugsweise die Stöchiometrie etwa 94% bis etwa 96% und beträgt stärker bevorzugt die Stöchiometrie etwa 95%.

**[0036]** Für Copolyimide dieser Erfindung, bei denen die aromatische Dianhydridkomponente ODPA und BPDA ist und die aromatische Diaminkomponente 3,4'-ODA ist, ist das Molverhältnis von BPDA/ODPA in dem Bereich von 85/15 bis 95/5. Wenn das Molverhältnis von BPDA/ODPA weniger als 85/15 beträgt, hat das Copolyimid ein allzu niedriges Niveau der Kristallinität, um die gewünschten mechanischen Eigenschaften bereitzustellen, und wird als amorph angesehen. Wenn das Molverhältnis von BPDA/ODPA mehr als 95/5 beträgt, ist das Copolyimid im allgemeinen zu hoch schmelzend für Schmelzverarbeitbarkeit.

**[0037]** Für Copolyimide dieser Erfindung, bei denen die aromatische Dianhydridkomponente ODPA und BPDA ist und die aromatische Diaminkomponente 3,4'-ODA und 4,4'-ODA in Kombination ist, d.h. beide Diamine Comonomere sind, ist das Molverhältnis von BPDA/ODPA in dem Bereich von 80/20 bis 95/5 und ist das Molverhältnis von 3,4'-ODA/4,4'-ODA in dem Bereich von 95/5 bis 75/25. Vorzugsweise ist das Molverhältnis von BPDA/ODPA größer als oder gleich 85/15 und ist das Molverhältnis von 3,4'-ODA/4,4'-ODA größer als oder gleich 80/20.

**[0038]** Für Copolyimide dieser Erfindung, bei denen die aromatische Dianhydridkomponente ODPA und BPDA ist und die aromatische Diaminkomponente 3,4'-ODA und PPD in Kombination ist, d.h. beide Diamine Comonomere sind, ist das Molverhältnis von BPDA/ODPA in dem Bereich von 80/20 bis 95/5 und ist das Molverhältnis von 3,4'-ODA/PPD in dem Bereich von 95/5 bis 90/10.

**[0039]** Für Copolyimide dieser Erfindung, bei denen die aromatische Dianhydridkomponente ODPA und BTDA ist und die aromatische Diaminkomponente APB-134 ist, ist das Molverhältnis von BTDA/ODPA in dem Bereich von 60/40 bis 20/80, ist es vorzugsweise in dem Bereich von 50/50 bis 25/75 und ist es stärker bevorzugt in dem Bereich von 40/60 bis 30/70. Wenn das Molverhältnis von BTDA/ODPA größer als 60/40 ist, hat das Copolyimid im allgemeinen einen zu hohen Schmelzpunkt für Schmelzverarbeitbarkeit. Wenn das Molverhältnis von BTDA/ODPA kleiner als 20/80 ist, hat das Copolyimid einen zu niedrigen Kristallinitätsgrad, um die gewünschten mechanischen Eigenschaften bereitzustellen, oder wird als amorph angesehen.

**[0040]** Die schmelzverarbeitbaren, semikristallinen Copolyimide dieser Erfindung werden typischerweise durch Umsetzung zwischen der aromatischen Dianhydridkomponente, der aromatischen Diaminkomponente und der Endgruppen bildenden Komponente hergestellt. In Fällen, wo BPDA die aromatische Dianhydridkomponente ist, können diese Reaktionen in Lösung oder in einer Schmelze ausgeführt werden. Als veranschaulichendes Beispiel der Herstellung in Lösung kann die aromatische Dianhydridkomponente BPDA und ODPA sein, wobei das Molverhältnis von BPDA/ODPA gewählt wird, größer als oder gleich 50/50, aber kleiner als oder gleich 95/5 zu sein, kann die aromatische Diaminkomponente APB-134 sein und kann die Endgruppen bildende Komponente Phthalsäureanhydrid (mit Diamin(en) im Überschuß) sein.

**[0041]** Wie in vielen Lehrbüchern und anderen Dokumenten (z.B., zum Beispiel, siehe Polyimides (Polyimide), herausgegeben von D. Wilson, H. D. Stenzenberger und P. M. Hergenrother, Blackie, USA: Chapman und Hall, New York, 1990) veranschaulicht ist, liefert die Umsetzung eines (von) Dianhydrids(en) mit (einem) Diamin(en) in Lösung anfänglich eine Poly(amidsäure). Typische Reaktionstemperaturen sind die Umgebungstemperatur bis etwa 100°C. Die Poly(amidsäure), die entsteht, kann nachfolgend in das entsprechende Polyimid (und Wasser) umgewandelt werden, indem entweder die Poly(amidsäure) auf erhöhte Temperatur(en) (z.B. etwa 200–400°C) erhitzt wird und/oder die Poly(amidsäure) chemischer Imidisierung unter Verwendung von Reagenzien, wie beispielsweise Triethylamin in Kombination mit Essigsäureanhydrid, unterworfen wird. Dies sind Zweistufenverfahren zum Erhalten eines Polyimids, und sie erfordern für die Verarbeitung zu brauchbaren Formen, wie beispielsweise dünne Folien und Blattprodukte, die Entfernung des Lösungsmittels.

**[0042]** Ein anderes Verfahren zum Erzeugen eines Polyimids besteht darin, es direkt durch Mischen und Umsetzen der Comonomere (Dianhydrid(e), Diamin(e) und Endgruppen bildende(s) Mittel) bei erhöhten Temperaturen in Abwesenheit eines Lösungsmittels zu erzeugen. Dieses Verfahren ist Schmelzpolymerisation. (Obgleich das bevorzugte Verfahren der Schmelzpolymerisation Dianhydrid(e) als Comonomer(e) benutzt, können Tetracarbonsäuren und deren Derivate (z.B. Diester) ebenfalls geeignet sein). In diesem Fall setzen sich die Comonomere unter kontinuierlich zunehmenden Reaktionstemperaturen um und bilden Poly(amidsäure), wel-

che innerhalb eines kurzen Zeitintervalls im wesentlichen vollständig zu Polyimid und Wasser umgewandelt wird, so daß praktisch kein wesentlicher Aufbau von Poly(amidsäure) in dem Reaktionsgemisch erfolgt. Dieses Verfahren kann unter chargenmäßigen oder kontinuierlichen Bedingungen durchgeführt werden, wobei für ein hohes Volumen kontinuierliche Bedingungen bevorzugt werden. Unter bevorzugten Bedingungen wird dieses Verfahren kontinuierlich mit Monomeren durchgeführt, die in ein Einlaßende eines kontinuierlichen Reaktors mit Zonen zunehmender Temperatur geführt werden, und dieser wird bei erhöhten Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts des Polyimids, das gerade hergestellt wird, gehalten, und die Reaktion erfolgt unter Entfernung des Nebenprodukts Wasser derart, daß im wesentlichen reines Polyimid als Schmelze an dem anderen (Austritts-) Ende des kontinuierlichen Reaktors austritt. Beim Austreten aus dem Reaktor können eine oder mehrere andere einheitliche Operationen mit der Schmelze des Polyimids durchgeführt werden, die einen Gegenstand mit einer vorbestimmten Gestalt liefern können. Zu diesen gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Gießen des Polyimids zu einer Folie, einer Faser, einem Blatt, einem Rohr, einem Extrudatstrang, der zu einem Pellet geschnitten wird, einer Beschichtung auf einem Draht, einem formgepreßten Gegenstand und einem blasgeformten Gegenstand.

#### WEITERE EINZELHEITEN DER SCHMELZPOLYMERISATION

**[0043]** In einigen Ausführungsformen stellt diese Erfindung eine Schmelzpolymerisationsherstellung linearer Polyimide durch Umsetzung bestimmter aromatischer Diamine mit bestimmten aromatischen Dianhydriden, wobei eine Endgruppen bildende Komponente ebenfalls vorhanden ist, bei erhöhten Temperaturen in Abwesenheit irgendeines Lösungsmittels bereit. Die Schmelzpolymerisation, weitgehend ein lösungsmittelloses Verfahren, stellt daher thermoplastische Polyimide ohne die Notwendigkeit von Lösungsmitteln her, wie sie für die gegenwärtigen Polyimide erforderlich sind, die durch die klassische, auf Lösungsmittel basierende Zwei-Stufen-Herangehensweise oder, in dem Fall von löslichen Polyimiden, durch Ein-Stufen-Hochtemperatur-Lösungspolymerisation unter Verwendung von Lösungsmittel/Azeotropbildner-Systemen hergestellt werden. Mit dem Ausschluß von BTDA ist jede erfindungsgemäße Kombination von Monomeren in jeder Stöchiometrie, die einen Schmelzindex größer als etwa drei (3) ergibt, bei Temperaturen bis zu der Zersetzungstemperatur des Polymers für die Verwendung in den Ausführungsformen für Schmelzpolymerisation dieser Erfindung machbar. Ein Endgruppen bildendes Mittel (Komponente) wird eingeschlossen, um die Polymerisation zu moderieren und die Thermoplastizität des endgültigen schmelzpolymerisierten Produkts zu verbessern.

**[0044]** Schmelzpolymerisation kann ein Chargenverfahren in einem Reaktor oder ein kontinuierliches Verfahren in einem Extruder oder kontinuierlichen Mischer oder irgendeine Kombination zur Vervollständigung der Schmelzpolymerisation in einem einzigen Durchgang oder in mehrfachen Durchgängen sein. Polyimide, die nach einem der Verfahren hergestellt werden, können amorphe, semikristalline und kristallisierbare Zusammensetzungen sein, die auch schmelzverarbeitbar sind, so direkt verarbeitet werden können, um eine Vielzahl von verwendbaren gestalteten Gegenständen einschließlich Folien, Beschichtungen, Rohrleitung, Klebstoffe, Lamine, Fasern, verstärkte Verbundstoffe, Bänder, Formteile und zugehörige Anwendungen einschließlich Elektronikverpackung, Drahtisolierung und Lagerstellen, zu ergeben. Oder das Verfahren kann ein Harz in Pelletform (auch ein gestalteter Gegenstand) herstellen, das sekundär zu einem oder allen von diesen gleichen Produkten mit den gleichen oder alternativen Einrichtungen verarbeitet werden kann. Diese Pellets können ohne die Notwendigkeit für spezielle Anforderungen für einige gegenwärtige Zwischenpolyimidlösungen ganz wie irgendein anderes Polymer versandt, gelagert und gehandhabt werden. Diese Erfindung ergibt auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyimid, das ohne die Probleme der Lösungsmittel und ihrer Handhabung, der Behälterung und der Wiedergewinnung umweltfreundlicher ist. Und die Fähigkeit, dieses Produkt zu schmelzen, weist auch auf die Möglichkeit eines leichten Recyclings hin, welches derzeit möglich, aber sehr langwierig und unbequem ist.

**[0045]** Ein bevorzugtes Schmelzpolymerisationsverfahren ist ein kontinuierliches unter Verwendung eines Extruders, entweder mit Doppelschnecke oder Einzelschnecke, obgleich eine Doppelschnecke mit einer Mehrzahl von Längszylinderzonen bevorzugt wird. Geeignete Kombinationen (z.B. wie anderswo in der Beschreibung offenbart und/oder wie in den Beispielen veranschaulicht) des (der) aromatischen Diamins(e) mit dem (den) aromatischen Dianhydrid(en) werden direkt kontinuierlich in den Extruder geführt, wo sie geschmolzen, gemischt und umgesetzt werden, um ein geschmolzenes Polyimid zu ergeben. Diese Bestandteile können auf einem von mehreren Wegen in den Extruder geführt werden; einzeln mit Gewichtsverlust-Aufgabevorrichtungen zu einem einzigen Zufuhrpunkt oder an getrennten Punkten als vorgemischte einzelne Zufuhr von entweder volumetrischen oder Gewichtsverlust-Aufgabevorrichtungen und/oder irgendeine Kombination von teilweise vorgemischten und einzelnen Bestandteilen in einem Verfahren mit einem einzigen Durchlauf. Ein Verfahren mit mehreren Durchläufen zur Vervollständigung der Schmelzpolymerisation ist ebenfalls möglich. Die Zylinderzonen des Extruders sind progressiv in der Temperatur erhöht, um dem Reaktionsprozeß zu erlauben,

der Reihe nach voranzuschreiten, bis geschmolzenes Polymer frei aus der Düse fließt. Die Extruderschnecken sind gestaltet, um das notwendige Transportieren von Zufuhr und Schmelze, das Schmelzen und Mischen (wie beispielsweise Knetblöcke und Mischer) und das Pumpen bereitzustellen, um das Verfahren und die Verweilzeit anzupassen. Entlüftungsöffnungen entlang des Weges, kombiniert mit passend angeordneten Schließelementen (wie beispielsweise Elemente mit umgekehrtem Gang) in der Schnecke, um teilweise gefüllte Zonen an diesen Lüftungsöffnungen zu erzeugen, werden angewendet, um kontinuierlich das Nebenprodukt Reaktionswasser zu entfernen.

**[0046]** Veranschaulichend bildet [Fig. 1](#) in einer Seitenansicht schematisch einen typischen Doppelschneckenextruder ab, der eine Mehrzahl von Längszylinderzonen und Entlüftungsöffnungen aufweist, die in einer von mehreren möglichen Anordnungen eingerichtet sind. [Fig. 2](#) veranschaulicht eine Draufsicht der zwei Schnecken **4** des Doppelschneckenextruders.

**[0047]** Eine allgemeine Beschreibung des reaktiven Extrusionsschmelzpolymerisationsverfahrens dieser Erfindung wird unmittelbar nachstehend gegeben (für einen veranschaulichenden, nicht begrenzenden Fall einer kontinuierlichen Reaktion in einem Extruder), und spezielle Fälle werden in einigen Beispielen veranschaulicht. Die unter einer inerten Atmosphäre gehaltenen Monomere werden kontinuierlich mit den vorgeschriebenen Geschwindigkeiten und Zusammensetzungsverhältnissen durch eine geschlossene Verbindung **1** in eine Extruderzufuhröffnung **2** geführt. Heiz- und Kühlmittel (nicht gezeigt) sind entlang des Zylinders **3** zur Steuerung der abgebildeten verschiedenen Zonen bereitgestellt, um den Reaktionsprozeß zu steuern, wenn er durch den Extruder fortschreitet. Die Extruderzufuhrzone **30** wird bei oder unter Raumtemperatur gehalten, während die unmittelbar angrenzende Zone **31** im allgemeinen unterhalb des niedrigsten Schmelzpunkts der verschiedenen Formulierungsbestandteile gehalten wird, so niedrig wie 50°C, um abträgliche starke Beeinflussung der Bestandteile der Zufuhr zu vermeiden. Die Temperaturen der verbleibenden Zonen sind dann progressiv mit der Zunahme der ansteigenden Zonenzahl erhöht (wie in [Fig. 1](#) gekennzeichnet), um zu der Schmelzpolymerisationstemperatur des speziellen Polyimids, das gerade erzeugt wird, zu gelangen und um den Transport des Gemisches durch den Rest der Extruderzonen und einen stetigen Fluß des geschmolzenen Polymers durch den Düsenauslaß zu erreichen. Die bei erhöhten Temperaturen gehaltenen Zonen (außer den Zonen **30** und **31**) können von so niedrig wie etwa 100°C bis so hoch wie etwa 380°C reichen. [Fig. 1](#) veranschaulicht einen Extruder mit einer Zufuhrzone **30** und sieben zusätzlichen Zonen (**31–37**). Die Temperatur der Düse **38** während der Schmelzpolymerisation kann so hoch wie 400°C sein, aber wird vorzugsweise in dem Bereich von 340°C bis 380°C gehalten.

**[0048]** Die Extruderschnecken **4** werden mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit (gemessen als U/min) gedreht, die gewählt wird, um ausreichende Verweilzeit zur Vervollständigung des Reaktionsprozesses der Polyimiderzeugung über Schmelzpolymerisation bereitzustellen. Die Umdrehungsgeschwindigkeiten der Extruderschnecke können von so niedrig wie etwa 50 U/min bis so hoch wie etwa 500 U/min reichen, obgleich eine Umdrehungsgeschwindigkeit in dem Bereich von etwa 100 U/min bis etwa 250 U/min bevorzugt wird. Wie dem Fachmann auf dem Gebiet der Extrusionstechnologie bekannt ist, ist die optimale Wahl der Extruderschneckengeschwindigkeit auch von den Typen der Schneckenelemente und ihrer Positionierung sowie von der Zusammensetzung der Bestandteile und den Durchsatzgeschwindigkeiten, die verwendet werden, abhängig, und diese Extruderschnecken sind gestaltet, um das notwendige Transportieren der Zufuhr und der Schmelze, abgebildet als **9** in den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#), das Schmelzen und Mischen (wie beispielsweise Knetblöcke oder Mischer, **10**) und das Pumpen bereitzustellen, um das Verfahren und die Verweilzeit anzupassen.

**[0049]** Die Entlüftungsöffnungen (**5**, **6**, **7** und **8**, wie in [Fig. 1](#) veranschaulicht) entlang der Länge des Extruders werden angewendet, um kontinuierlich die beträchtliche Menge von Reaktionswasser, erzeugt als Nebenprodukt in dem Schmelzpolymerisationsverfahren, zu entfernen. Dieses Wasser wird mit kontinuierlichem Entlüften durch mehrere Entlüftungsöffnungen, die sich in Abständen entlang des Extruders befinden, wirksam entfernt. Normalerweise sind mindestens zwei Entlüftungsöffnungen erforderlich, aber es kann weitere Entlüftungsöffnungen geben, d.h. vier oder sogar mehr können angewendet werden. Es ist auch demonstriert worden, daß die ersten ein oder zwei Öffnungen die Hauptmenge des Reaktionswassers bei geringem Vakuum oder sogar Atmosphärendruck entfernen. Die weitere(n) Öffnung(en) wird (werden) vorzugsweise unter Vakuum betrieben, um alles weitere Reaktionswasser und/oder Blasen, die gebildet werden können, zu entfernen. Außerdem gibt es, wie dem Fachmann auf dem Gebiet der Extrusionstechnologie bekannt ist, spezielle Schneckenelemente, die sich unmittelbar vor diesen Öffnungen befinden, um die Elemente vollständig zu füllen, wodurch ein Schmelzverschluß erzeugt wird, um die Menge des Polymerflusses unter der Öffnung zu begrenzen, um die Wirksamkeit der Entfernung von Wasser und/oder Blasen zu maximieren und eine Verstopfung der Öffnung zu verhindern. Zu diesen gehören Knetblöcke **10** oder umgekehrte Gänge, wie als **11** in [Fig. 2](#) abgebildet, die Gegendruck auf das Polymer erzeugen, um die Elemente zu füllen. Die Platzierung der Entlüftungsöffnun-

gen wird durch die Formulierung und die Durchsatzgeschwindigkeiten bestimmt, die bezogen auf die Schneckenelemente und die Schneckengeschwindigkeit verwendet werden.

**[0050]** Dieses Verfahren kann verwendet werden, um vorbestimmte Gestalten einer Vielzahl von nützlichen Gegenständen, einschließlich Folien, Beschichtungen, Rohrmaterial, Klebstoffe, Lamine, Fasern, verstärkte Verbundstoffe, Bänder, Formteile und zugehörige Anwendungen einschließlich Elektronikverpackung, Drahtisolierung und Lagerstellen, zu ergeben. Oder das Verfahren kann ein Harz in Pelletform erzeugen, das sekundär mit den gleichen oder alternativen Einrichtungen zu einem oder allen von diesen gleichen Produkten verarbeitet werden kann.

**[0051]** In den meisten Fällen ist das Schmelzpolymerisationsverfahren dieser Erfindung ein Herstellungsverfahren des ersten Durchgangs. Alternativ kann das Schmelzpolymerisationsverfahren ein Verfahren in mehreren Stufen sein, in welchem Fall das Verfahren vorzugsweise aus zwei Stufen besteht. In diesem letzteren Fall kann die Schmelzpolymerisation der ersten Stufe ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht ergeben. Die zweite Stufe beinhaltet Schmelzpolymerisieren eines Gemisches von diesem Polymer mit niedrigem Molekulargewicht mit der Zugabe einer genügenden Menge von mindestens einem anderen Monomer, um die gewünschte Stöchiometrie und das Molekulargewicht zu erzeugen. Konzeptionell kann diese zweite Stufe direkt mit der ersten Vorrichtung zur Schmelzpolymerisation gekoppelt werden, oder sie kann entkoppelt werden und unabhängig zu einer späteren Zeit oder mit einer anderen Einrichtung durchgeführt werden. Dieses Zweistufenverfahren kann vorteilhaft sein und/oder bevorzugt werden, wenn die zweite Stufe verwendet wird, um ein für ein Verfahren vom Extrusionstyp zweckdienliches endgültiges Produkt, wie beispielsweise Folie, beschichtete Drähte, Rohrleitung und Faser, herzustellen.

## GLOSSAR

### Diamine

APB-133	– 1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzol
APB-134	– 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol ( = RODA)
RODA	– 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol ( = APB134)
3,4'-ODA	– 3,4'-Oxydianilin
4,4'-ODA	– 4,4'-Oxydianilin
PPD	– 1,4-Diaminobenzol

### Dianhydride

BPDA	– 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid
BTDA	– 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid
ODPA	– 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid

## Allgemeines

AA	– Essigsäureanhydrid
CTE	– Koeffizient der thermischen Ausdehnung
DSC	– Differentialscanningkalorimetrie
h	– Stunden
U/min	– Umdrehungen pro Minute
TEA	– Triethylamin
g	– Gramm
GPa	– Gigapascal
GPC	– Gelpermeationschromatographie
MI	– Schmelzindex (oder Schmelzflußindex der Schmelzflußgeschwindigkeit)
$M_n$	– Zahlenmittleres Molekulargewicht (bestimmt durch GPC, wenn nicht anderweitig angegeben)
$M_w$	– Gewichtsmittleres Molekulargewicht (bestimmt durch GPC, wenn nicht anderweitig angegeben)
MPa	– Megapascal
$T_g$	– Glasübergangstemperatur (°C)
$T_m$	– Schmelzpunkt (°C, wenn nicht anderweitig festgelegt)
$T_c$	– Kristallisationstemperatur (°C, wenn nicht anderweitig festgelegt)

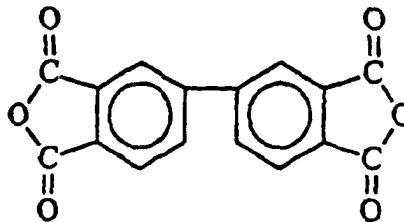
## Polyimid

M/N/O/P w/x/y/z	– Polyimid, das ein Reaktionsprodukt von M mit w Teilen, N mit x Teilen, O mit y Teilen und P mit z Teilen ist, wobei M, N, O und P Monomere sind und alle Teile Molteile sind (wenn nicht anderweitig angegeben)
--------------------	---

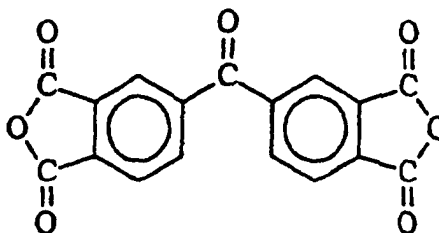
## Lösungsmittel

DMAC	– N,N-Dimethylacetamid
NMP	– N-Methyl-2-pyrrolidon

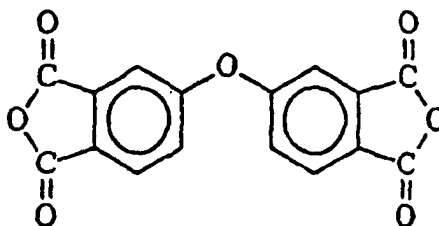
## AUSGEWÄHLTE DIANHYDRIDSTRUKTUREN

DianhydridDianhydridstruktur

BPDA



BTDA



ODPA

## BEISPIELE

**[0052]** Alle Prozentgehalte sind Molprozentgehalte, sofern es nicht anderweitig angegeben ist. Alle Verhältnisse sind Molverhältnisse, sofern es nicht anderweitig angegeben ist. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ), sofern es nicht anderweitig angegeben ist. Der Ausdruck „eine Schmelze eines Polyimids“ ist gleichwertig mit dem Ausdruck „eine Polyimidschmelze“.

**[0053]** Ein Standard-DSC-Testprotokoll wurde benutzt, wie es für spezielle Beispiele angegeben ist. Eine Beschreibung dieses Standard-DSC-Testprotokolls folgt:

Eine gegebene Pulverpolyimidprobe wurde der DSC-Analyse unterworfen, um Schmelzpunkt, Glasübergangstemperatur und Kristallisationseigenschaften der Probe in bezug auf ihre Struktureigenschaften zu bestimmen. Sofern es nicht anderweitig angegeben ist, war die DSC-Analyse, die für jede Probe angewendet wurde, die, welche folgt:

Eine anfängliche DSC-Analyse mit  $20^{\circ}\text{C}/\text{Minute}$  von Umgebungstemperatur bis  $500^{\circ}\text{C}$  wurde durchgeführt, um die geeignete obere Temperaturgrenze ( $T_{\text{ul}}$ ) für die Probe zu bestimmen, bis zu der sie während der Mehrfachscan-DSC-Analyse gebracht werden soll. Diese  $T_{\text{ul}}$  wurde gewählt, unterhalb der Temperatur, oberhalb derer beträchtliche Zersetzung erfolgen würde, aber oberhalb der Temperatur(en) von allen signifikanten Übergängen (Schmelzen, Glasübergang usw.) zu sein.

**[0054]** In jedem Fall wurde, sofern es nicht anderweitig angegeben ist, in der Mehrfachscan-DSC eine frische Probe verwendet, wobei die maximal erreichte Temperatur in dem anfänglichen und dem zweiten Erhitzungsscan bei oder unter  $T_{\text{ul}}$  gehalten wurde. Die Mehrfachscan-DSC-Analyse wurde in der folgenden Weise durchgeführt:

- 1) Ein anfänglicher Erhitzungsscan von Umgebungstemperatur bis  $T_{\text{ul}}$  mit  $10^{\circ}\text{C}/\text{Minute}$ .
- 2) Ein langsamer Abkühlungsscan von  $T_{\text{ul}}$  bis Umgebungstemperatur mit  $10^{\circ}\text{C}/\text{Minute}$ .

- 3) Ein zweiter Erhitzungsscan von Umgebungstemperatur bis  $T_{ul}$  mit 10°C/Minute.
- 4) Ein Abschreckungs-Abkühlungsscan von  $T_{ul}$  bis Umgebungstemperatur.  
(Ein Abschreckungs-Abkühlungsscan wurde durchgeführt, indem ein Dewar mit Trockeneis oben auf die DSC-Zelle gestellt wurde, um Kühlen mit einer schnellen, aber unkontrollierten Geschwindigkeit zu erlauben.)
- 5) Ein dritter Erhitzungsscan von Umgebungstemperatur bis 500°C mit 10°C/Minute.

**[0055]** Alle DSC-Messungen wurden auf einer DuPont-9900-DSC-Einheit (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE) erhalten. Der Eigentümer von DuPonts früherem DSC-Geschäft ist jetzt TA Instruments, Wilmington, DE.

**[0056]** Alle hierin berichteten oder in Bezug genommenen Schmelzindexzahlen wurden unter einer Belastung von 8400 Gramm bei der festgelegten Temperatur, d.h. entweder 350°C oder 375°C, bestimmt und wurden auf einem kommerziellen, automatisierten Schmelzindextester, oder Plastometer, ein Tinius-Olsen Extrusion Plastometer Model MP-993, durchgeführt.

**[0057]** Für die DSC-Analyse von jeder der Polyimidproben aus den Beispielen 35–40 wurde eine automatisierte Mehrfachscan-DSC-Analyse in der folgenden Weise durchgeführt:

Die Probe wird erhitzt und bis 80°C ins Gleichgewicht gebracht.

Ein anfänglicher Erhitzungsscan wird von 80°C bis 415°C mit 10°C/Minute durchgeführt.

Die Probe wird für 6 Minuten bei 415°C gehalten.

Ein langsamer Abkühlungsscan wird von 415°C bis 80°C mit 10°C/Minute durchgeführt.

Ein zweiter Erhitzungsscan wird von 80°C bis 415°C mit 10°C/Minute durchgeführt.

**[0058]** Alle DSC-Messungen wurden auf einer TA Instruments A-2920 DSC-Einheit (Thermal Analysis Instruments Company, New Castle, DE) durchgeführt.

#### BEISPIEL 1

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//APB-134/PA 76/19//100/10 (80/20 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0059]** In einen 250-ml-Rundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer und Stickstoffspülung, wurden 10,1703 g (0,03479 Mol) Diamin APB-134 und 60 ml NMP eingefüllt. Nach Auflösung des Diamins wurden 7,7791 g (0,02644 Mol) BPDA, 2,0505 g (0,00661 Mol) ODPa und 0,5153 g (0,00348 Mol) PA mit Rühren unter Stickstoff hinzugegeben und mit 20 ml NMP hineingespült. Die Reaktion wurde über Nacht mit Rühren unter Stickstoff ablaufen gelassen. Am folgenden Tag wurden 13,1 ml (0,139 Mol) Essigsäureanhydrid und 19,4 ml (0,139 Mol) Triethylamin zu der Poly(amidsäure)lösung hinzugegeben, um Imidisierung zu bewirken. Nach etwa einer halben Stunde fiel das Polymer aus, irgendwelche Klumpen wurden durch manuelle Manipulation des mechanischen Rührers aufgebrochen und das Rühren wurde für etwa 6 Stunden fortgesetzt. Die resultierende Polymeraufschlämmung wurde dann zu Methanol in einem Mischer hinzugegeben, um die Ausfällung zu vervollständigen und NMP zu entfernen. Das Polymer wurde durch Filtration abgetrennt, mit Methanol gewaschen und dann bei ~200°C über Nacht unter Vakuum mit einem Einblasen von Stickstoff getrocknet. Die DSC-Analyse (10°C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt von 363°C während des ersten Erhitzungsscans, eine Kristallisationsexotherme bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 286°C und einen Schmelzpunkt von 361°C während des nachfolgenden Wiedererhitzens, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigte.

#### BEISPIEL 2

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//APB-134/PA 80,75/14,25//100/10 – (80/15 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0060]** In einer Beispiel 1 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 10,1703 g APB-134, 8,2653 g BPDA, 1,5379 g ODPa und 0,5153 g PA hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt von 371°C während des ersten Erhitzungsscans, eine Kristallisationsexotherme bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 309°C und einen Schmelzpunkt von 370°C während des nachfolgenden Wiedererhitzens, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigte.

## BEISPIEL 3

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//APB-134/PA 71,25/23,75//100/10 – (75/25 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0061]** In einer Beispiel 1 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 9,9004 g APB-134, 7,0994 g BPDA, 2,4952 g ODPA und 0,5016 g PA hergestellt. (Gelpermeationschromatographie-(GPC)-Analyse des Zwischenprodukts Poly(amidsäure)lösung (vor der Imidisierung) zeigte an, daß das gewichtsmittlere Molekulargewicht 83400 war). Die DSC-Analyse (10°C/Minute) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt von 350°C während des ersten Erhitzungsscans, eine Kristallisationsexotherme bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 247°C und einen Schmelzpunkt von 354°C während des nachfolgenden Wiedererhitzens, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigte.

## BEISPIEL 4

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//APB-134/PA 66,5/28,5//100/10 – (70/30 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0062]** In einen 250-ml-4-Hals-Rundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, Stickstoffspülung und Thermometer, wurden der Reihe nach 50 ml NMP, 10,0397 g (0,03412 Mol) BPDA und 4,5365 g (0,01462 Mol) ODPA eingefüllt. Zusätzliches NMP (8 ml) wurde als Spülung zur im wesentlichen quantitativen Überführung von Dianhydridpulvern in den Reaktionskolben verwendet (und wurde in den Reaktionskolben gegeben). Das resultierende Reaktionsgemisch war eine Aufschlammung. Phthalsäureanhydrid (0,7600 g, 0,00513 Mol) und 4 ml NMP wurden in das gerührte Reaktionsgemisch gegeben. Eine Lösung von 15,0 g (0,05131 Mol) APB-134 in 55 ml NMP wurde unter Verwendung eines Einfülltrichters über 10 Minuten zu dem gerührten Reaktionsgemisch hinzugegeben. Zusätzliche 4 ml NMP wurden als Spülung für die Diaminlösung hinzugegeben, derart, daß die Gesamtmenge von NMP in dem Reaktionsgemisch an diesem Punkt 121 ml betrug. Das resultierende Reaktionsgemisch (Polyamidsäure) wurde über Nacht bei Umgebungstemperatur gerührt.

**[0063]** Eine 50,0-Gramm-Probe des resultierenden Reaktionsgemisches wurde in einem 100-ml-Rundkolben, ausgestattet mit einer Stickstoffspülung und einem mechanischen Rührer, chemisch imidiert, wobei 6,20 ml Essigsäureanhydrid und 9,20 ml Triethylamin verwendet wurden, die unter Verwendung von graduieren 10-ml-Pipetten volumetrisch abgemessen wurden und zu dem gerührten Gemisch hinzugegeben wurden. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde für 6 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt, während welcher Zeit das Rühren unterbrochen wurde und Klumpen von festem Material aufgebrochen wurden, wenn irgendwelche in wesentlichen Mengen beobachtet wurden. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde zur Ausfällung von Polyimid in Methanol in einen Waring-Mischer gegossen. Das ausgefällte Polyimid wurde durch Vakuumfiltration unter Verwendung eines Büchner-Trichters mit Filtrierpapier gesammelt und dann über zwei Nächte im Vakuum getrocknet. In der ersten Nacht erfolgte das Trocknen bei 100°C in einem Vakuumtrockenofen; in der zweiten Nacht erfolgte das Trocknen bei 200–210°C in einem Vakuumtrockenofen.

**[0064]** Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 354°C. Eine Kristallisationsexotherme wurde während des nachfolgenden langsamen Abkühlens mit 10°/min auf Umgebungstemperatur nach dem ersten Erhitzungsscan nicht beobachtet, aber eine Kristallisationsexotherme wurde in dem zweiten Erhitzungsscan beim Erhitzen auf 235°C beobachtet, gefolgt von einem Schmelzpunkt bei 351°C. Weiterhin wurde während des Abschreckabkühlens auf Umgebungstemperatur nach dem Abschluß des zweiten Erhitzungsscans keine Kristallisationsexotherme beobachtet. In einem dritten Erhitzungsscan mit 10°C/min wurde eine Kristallisationsexotherme bei 247°C beobachtet. Diese Ergebnisse zeigen an, daß es wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze gab, aber daß die Kinetik der Kristallisation derart langsam war, daß die Kristallisation während des Abkühlens im wesentlichen nicht, aber beim Wiedererhitzen auf eine Temperatur von ungefähr 235–247°C erfolgte.

## BEISPIEL 5

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//APB-134/PA 61,75/33,25//100/10 – (65/35 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0065]** In einer Beispiel 4 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 9,3220 g BPDA, 5,2925 g ODPA, 15 g APB-134 und 0,76 g PA hergestellt. Die Mengen der Reagenzien für die chemische Imidisierung waren die gleichen wie in Beispiel 4 (d.h. 6,20 ml AA (als erstes hinzugegeben) und 9,20 ml TEA (als zweites zugegeben)).

**[0066]** Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 350°C. Eine Kristallisationsexotherme wurde während der nachfolgenden langsamen Abkühlens mit 10°C/min auf Umgebungstemperatur nach dem ersten Erhitzungsscan nicht beobachtet, aber in dem zweiten Erhitzungsscan wurde beim Erhitzen auf 253°C eine Kristallisationsexotherme (Peak) beobachtet, gefolgt von einem Schmelzpunkt bei 350°C. Weiterhin wurde während des Abschreckabkühlens auf Umgebungstemperatur nach dem Abschluß des zweiten Erhitzungsscans keine Kristallisationsexotherme beobachtet. In einem dritten Erhitzungsscan mit 10°C/min wurde eine Kristallisationsexotherme bei 281°C beobachtet. Diese Ergebnisse zeigen an, daß es wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze gab, aber daß die Kinetik der Kristallisation derart langsam war, daß die Kristallisation im wesentlichen weder bei dem langsamen Abkühlen noch bei dem Abschreckabkühlen erfolgte, aber bei dem Wiedererhitzen auf eine Temperatur von ungefähr 253–281°C erfolgte.

#### BEISPIEL 6 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//APB-134/PA 33,25/61,75//100/10 – (35/65 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0067]** In einer Beispiel 1 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 9,7943 g APB-134, 3,2775 BPDA, 6,4179 g ODPA und 0,4962 g PA hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 295°C, aber zeigte weder Kristallisation bei nachfolgendem Abkühlen noch einen Schmelzpeak während des nachfolgenden Wiedererhitzens, was anzeigte, daß eine anfänglich in dieser Probe vorhandene Kristallinität nicht leicht aus der Schmelze wiederherstellbar war.

#### BEISPIEL 7 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//APB-134/PA 23,75/71,25//100/10 – (25/75 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0068]** in einer Beispiel 1 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 10,0245 g APB-134, 2,3961 BPDA, 7,5793 g ODPA und 0,5079 g PA hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 304°C, aber zeigte weder Kristallisation bei dem nachfolgenden Abkühlen noch einen Schmelzpeak während des nachfolgenden Wiedererhitzens, was anzeigte, daß eine anfänglich vorhandene Kristallinität in dieser Probe nicht leicht aus der Schmelze wiederherstellbar war.

#### BEISPIEL 8 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf ODPA//APB-134/PA 95//100/10 (kein BPDA) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0069]** In einer Beispiel 1 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 9,6074 g APB-134, 9,6807 g ODPA und 0,4867 g PA hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Homopolyimids (Endgruppenbildung mit Phthalsäureanhydrid) zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 337°C, aber zeigte weder Kristallisation bei dem nachfolgenden Abkühlen noch einen Schmelzpeak während des nachfolgenden Wiedererhitzens, was anzeigte, daß eine anfänglich vorhandene Kristallinität in dieser Probe nicht leicht aus der Schmelze wiederherstellbar war.

#### BEISPIEL 9 (VERGLEICH)

Herstellung eines Polyimidfilms, basierend auf BFDA/ODPA/APB-134-(75/25 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (99% des stöchiometrischen Dianhydrids, thermische Imidisierung) – Zum Vergleich mit Beispiel 3

**[0070]** In einen 250-ml-Rundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer und Stickstoffspülung, wurden 9,9004 g APB-134 und ~72 ml NMP eingefüllt. Nach Auflösung des Diamins wurden 7,3236 g BPDA und 2,5739 g ODPA (98% des stöchiometrischen Dianhydrids) mit Rühren unter Stickstoff hinzugegeben und mit ~8 ml NMP (80 ml NMP insgesamt) hineingespült. Die Reaktion wurde mit Rühren unter Stickstoff über Nacht ablaufen lassen. Am folgenden Tag wurde das Reaktionsgemisch mit 32 ml NMP zu 15% Feststoffen verdünnt und die 0,0747 g BPDA und 0,0262 g ODPA wurden hinzugegeben, um die Dianhydridstöchiometrie auf 99% zu erhöhen. Die Reaktion wurde wiederum über Nacht ablaufen gelassen, was zu einer hochviskosen

Lösung führte. (Gelpermeationschromatographie-(GPC)-Analyse des Zwischenprodukts Poly(amidsäure)lösung (vor der Imidisierung) zeigte an, daß das gewichtsmittlere Molekulargewicht 309000 betrug). Ungleich Beispiel 3, das eine ähnliche chemische Zusammensetzung hat, aber nur 95% des stöchiometrischen Dianhydrids enthält, war diese Poly(amidsäure) weder chemisch imidisiert noch mit Endgruppen abgeschlossen. Statt dessen wurde die Poly(amidsäure)lösung unter Druck durch ein 5-Mikrometer-Filter filtriert, auf einen Siliciumwafer spinnbeschichtet und nach Standardverfahren thermisch zu einem Polyimidfilm gehärtet. Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimidfils zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 315°C, keine Kristallisationsexotherme bei dem nachfolgenden Abkühlen und keinen Schmelzpunkt während des nachfolgenden Wiedererhitzens, was anzeigte, daß eine Kristallinität in dieser Probe nicht leicht wiederherstellbar war, wenn sie einmal über den Schmelzpunkt des Polymers gebracht worden war. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Beispiel 3, in dem das Molekulargewicht des Polyimids gesteuert/begrenzt wurde und die Kristallinität vollständig wiederherstellbar war.

#### BEISPIEL 10 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//APB-134/PA 74,25/24,75//100/2 – (75/25 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (99% des stöchiometrischen Dianhydrids, chemische Imidisierung) – Zum Vergleich mit Beispiel 3

**[0071]** In einer Beispiel 3 ähnlichen Weise, aber mit einem stöchiometrischem Verhältnis von Dianhydrid zu Diamin von 99%, wurde ein Polyimid mit 9,9044 g APB-134, 7,3983 g BPDA, 2,6002 g ODPA und 0,1003 g PA hergestellt. (Gelpermeationschromatographie-(GPC)-Analyse des Zwischenprodukts Poly(amidsäure)lösung (vor der Imidisierung) zeigte an, daß das gewichtsmittlere Molekulargewicht 280000 betrug.) Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 347°C, bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 260°C eine kleine Kristallisationsexotherme und während des nachfolgenden Wiedererhitzens eine größere Kristallisationsexotherme bei 255°C und einen Schmelzpunkt von 335°C, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigte, aber mit niedrigerem Schmelzpunkt und langsamer Kristallisationskinetik, was die Auswirkung des Molekulargewichts auf thermische Übergänge und Kristallisationskinetik anzeigte.

#### BEISPIEL 11 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/APB-134/PA 98/100/4 – (98% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0072]** BPDA (14,414 g, 0,04899 Mol) und DMAC (175 ml) wurden zusammengemischt, wobei eine Aufschlammung erzeugt wurde (die Löslichkeit von BPDA in DMAC ist sehr niedrig). Unter Rühren wurde PA (0,296 g) zu der Aufschlammung hinzugegeben und dann wurde APB-134 (14,617 g, 0,05 Mol) zu der gerührten Aufschlammung hinzugegeben. Das resultierende Gemisch wurde über Nacht bei Umgebungstemperatur gerührt, wobei sich eine BPDA/APB-134/PA-Polyamidsäurelösung ergab, von der festgestellt wurde, die folgende charakteristische Eigenschaft zu haben;  $\eta_{inh} = 0,86$  Deziliter/Gramm (dl/g).

**[0073]** Die vorstehende Polyamidsäurelösung wurde chemisch zu BPDA/APB-134-Homopolyimid mit PA-Endgruppen imidisiert, wobei die Verfahrensweise verwendet wurde, die folgt. Zu der vorstehenden Polyamidsäurelösung wurden unter Rühren TEA (0,72 ml) und AA (1,08 ml) hinzugegeben und das resultierende Gemisch wurde bei 30°C für 18 Stunden gerührt, wobei nach etwa 1 Stunde bei 30°C Gelbildung der Probe bemerkt wurde. Das resultierende Polyimid wurde in Methanol in einem Waring-Mischer isoliert, wobei ein Verhältnis von ungefähr 10 g Polymerlösung zu 500 ml Methanol verwendet wurde. Eine zusätzliche Waring-Mischer-Behandlung mit 500 ml Methanol wurde nach der Filtration vor dem Trocknen bei 200°C unter Stickstoff und Vakuum bis zum konstanten Gewicht durchgeführt.

**[0074]** In diesem Beispiel wurde das resultierende Polyimid durch DSC unter Verwendung der folgenden Testmethodik charakterisiert. Das DSC-Testen wurde mit drei Erhitzungsscans von Umgebungstemperatur bis mindestens 410°C mit einem nachfolgenden Abkühlungsscan zwischen jedem Erhitzungsscan durchgeführt. Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) und Schmelztemperatur ( $T_m$ ) wurden für jeden Scan bestimmt. Als Kristallisationstemperatur wurde der Peak des DSC-Outputs für den Kristallisationsübergang genommen und als Schmelztemperatur wurde der Peak des DSC-Outputs für den Schmelzübergang genommen. Für dieses BPDA/APB-134-Homopolyimid war die gemessene  $T_m$  403°C für das zweite Erhitzen und 404°C für das erste Erhitzen. Die gemessenen  $T_g$ s waren 200°C (2. Erhitzen) und 218°C (3. Erhitzen), und die  $T_c$  (2. Erhitzen) wurde als 222°C gemessen. Der beobachtete Schmelzpunkt wird als zu hoch für ein leicht

schmelzverarbeitbares Polyimid angesehen.

#### BEISPIEL 12 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BTDA//APB-134/PA 95//100/10 – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0075]** In einen 100-ml-Rundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer und Stickstoffspülung, wurden 3,8055 g (0,0130174 Mol) APB-134 und ~29 ml NMP eingefüllt. Nach Auflösung des Diamins wurden 3,9848 g (0,0123663 Mol) BTDA mit Rühren unter Stickstoff hinzugegeben und mit ~3 ml NMP hineingespült. Nach 3 h wurden 0,1929 g (0,0013023 Mol) PA hinzugegeben. Die Reaktion wurde mit Rühren unter Stickstoff über Nacht ablaufen lassen. Am folgenden Tag wurden 4,95 ml (0,052 Mol) Essigsäureanhydrid und 7,26 ml (0,052 Mol) Triethylamin zu der Polyamidsäurelösung hinzugegeben, um Imidisierung zu bewirken. Nach etwa 30 Minuten fiel das Polymer aus, irgendwelche Klumpen wurden durch manuelle Manipulation des mechanischen Rührers aufgebrochen und das Rühren wurde für etwa 6 h fortgesetzt. Die resultierende Polymeraufschlämmung wurde dann zu Methanol in einem Mischer hinzugegeben, um die Ausfällung zu vervollständigen und NMP zu entfernen. Das Polymer wurde durch Filtration abgetrennt, mit Methanol gewaschen und dann bei 200°C über Nacht unter Vakuum mit Einblasen von Stickstoff getrocknet. Die DSC-Analyse (10°C/min, Umgebungstemperatur bis 450°C) des resultierenden Polyimids zeigte mehrfache Peaks mit dem höchsten Schmelzpeak bei 439°C während des ersten Erhitzungsscans, bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 389°C eine Kristallisationsexotherme und während des nachfolgenden Wiedererhitzens mehrfache Schmelzpeaks bei 418°C und 439°C, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigte, aber mit einer Schmelztemperatur, die als zu hoch für herkömmliche thermoplastische Schmelzverarbeitung angesehen wurde.

#### BEISPIEL 13 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BTDA/ODPA//APB-134/PA 85,5/9,5//100/10 – (90/10 BTDA/OD-PA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0076]** In einer Beispiel 12 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 3,8129 g APB-134, 3,5933 g BTDA, 0,3844 g ODPA, 0,1932 PA und den passenden Mengen von Essigsäureanhydrid und Triethylamin hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min, Umgebungstemperatur bis 450°C) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans mehrfache Peaks mit dem höchsten Schmelzpeak bei 434°C, bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 376°C eine Kristallisationsexotherme und während des nachfolgenden Wiedererhitzens einen Schmelzpeak bei 411°C, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigte, aber mit einer Schmelztemperatur, die als zu hoch für herkömmliche thermoplastische Schmelzverarbeitung angesehen wurde.

#### BEISPIEL 14 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BTDA/ODPA//APB-134/PA 71,25/23,75//100/10 – (75/25 BTDA/OD-PA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0077]** In einen 250-ml-Rundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer und Stickstoffspülung, wurden 9,6074 g (0,0328638 Mol) APB-134 und 60 ml NMP eingefüllt. Nach Auflösung des Diamins wurden 7,5451 g (0,0234155 Mol) BTDA, 2,4213 g (0,0078052 Mol) ODPA und 0,4867 g (0,003286 Mol) PA mit Rühren unter Stickstoff hinzugegeben und mit 20 ml NMP hineingespült. Die Reaktion wurde über Nacht mit Rühren unter Stickstoff ablaufen lassen. Am folgenden Tag wurden 12,40 ml (0,1314 Mol) Essigsäureanhydrid und 18,32 ml (0,1314 Mol) Triethylamin zu der Poly(amidsäure)lösung hinzugegeben, um Imidisierung zu bewirken. Nach einiger Zeit fiel das Polymer aus, irgendwelche Klumpen wurden durch manuelle Manipulation des mechanischen Rührers aufgebrochen, und das Rühren wurde für etwa 6 h fortgesetzt. Die resultierende Polymeraufschlämmung wurde dann zu Methanol in einem Mischer gegeben, um die Ausfällung zu vervollständigen und NMP zu entfernen. Das Polymer wurde durch Filtration abgetrennt, mit Methanol gewaschen und dann bei 200°C über Nacht unter Vakuum mit Einblasen von Stickstoff getrocknet. Die DSC-Analyse (10°C/min, Umgebungstemperatur bis 450°C) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans mehrfache Peaks mit dem höchsten Schmelzpeak bei 425°C, bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 362°C eine Kristallisationsexotherme und während des nachfolgenden Wiedererhitzens einen Schmelzpeak von 403°C, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigte, aber mit einer Schmelztemperatur, die als zu hoch für herkömmliche thermoplastische Schmelzverarbeitung angesehen wurde.

## BEISPIEL 15

Herstellung von Polyimid, basierend auf BTDA/ODPA//APB-134/PA 47,5/47,5//100/10 – (50/50 BTDA/OD-PA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0078]** In einer Beispiel 14 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 9,6074 g APB-134, 5,0301 g BTDA, 4,8426 g ODPA und 0,4867 g PA hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min, Umgebungstemperatur bis 425°C) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans mehrfache Peaks mit dem höchsten Schmelzpeak bei 401°C, bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 343°C eine Kristallisationsexotherme und während des nachfolgenden Wiedererhitzens einen Schmelzpunkt von 381°C, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigte.

## BEISPIEL 16

Herstellung von Polyimid, basierend auf BTDA/ODPA//APB-134/PA 23,75/71,25//100/10 – (25/75 BTDA/OD-PA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0079]** In einer Beispiel 14 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 9,6074 g APB-134, 2,5150 g BTDA, 7,2639 g ODPA und 0,4867 g PA hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min, Umgebungstemperatur bis 425°C) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans mehrfache Peaks mit dem höchsten Schmelzpeak bei 374°C, bei dem nachfolgenden Abkühlen keine klar definierte Kristallisationsexotherme, aber während des nachfolgenden Wiedererhitzens eine Kristallisationsexotherme bei 302°C, gefolgt von einem Schmelzpeak bei 349°C, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze, aber mit langsamer Kristallisationskinetik, anzeigte.

## BEISPIEL 17

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA//PA 85,5/9,5//100//10 – (90/10 BPDA/OD-PA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0080]** In einen 250-ml-Rundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer und Stickstoffspülung, wurden 8,0732 g (0,0403 Mol) Diamin 3,4'-ODA und 60 ml NMP eingefüllt. Nach Auflösung des Diamins wurden 10,1422 g (0,03447 Mol) Dianhydrid BPDA, 1,1882 g (0,00383 Mol) Dianhydrid ODPA und 0,5972 g (0,00403 Mol) Phthalsäureanhydrid mit Rühren unter Stickstoff hinzugegeben und mit 20 ml NMP hineingespült. Am folgenden Tag wurden 14,46 ml (0,153 Mol) Essigsäureanhydrid (4× Mol von Diamin) und 21,36 ml (1,53 Mol) Triethylamin (4 × Mol von Diamin) zu der Poly(amidsäure)lösung hinzugegeben, um Imidisierung zu bewirken. Nach etwa 10 Minuten fiel das Polymer aus, irgendwelche Klumpen wurden durch manuelle Manipulation des mechanischen Rührers aufgebrochen und das Rühren wurde für etwa 6 h fortgesetzt. Die resultierende Polymeraufschlämmung wurde dann zu Methanol in einem Mischer gegeben, um die Ausfällung zu vervollständigen und NMP zu entfernen. Das Polymer wurde durch Filtration abgetrennt, mit Methanol gewaschen und dann bei ca. 200°C über Nacht unter Vakuum mit einem Einblasen von Stickstoff getrocknet. Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt bei 379°C während des ersten Erhitzungsscans, keine Kristallisationsexotherme bei dem nachfolgenden langsamen Abkühlen und einen Schmelzpunkt von 377°C während des nachfolgenden Wiedererhitzens, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigt. Schnelles Abkühlen dieses Materials aus der Schmelze führte zu einem amorphen Material, das nur eine T<sub>g</sub> (Glasübergangstemperatur) zeigte.

## BEISPIEL 18 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA//PA 76/19//100//10 – (80/20 BPDA/OD-PA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0081]** In einer Beispiel 17 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 8,9874 g BPDA, 2,3690 g ODPA, 8,0482 g 3,4'-ODA und 0,5953 Phthalsäureanhydrid hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 357°C, bei dem nachfolgenden Abkühlen keine Kristallisationsexotherme und während des nachfolgenden Wiedererhitzens keinen Schmelzpunkt, was anzeigt, daß höhere Gehalte von ODPA die wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze in dieser Zusammensetzung abträglich beeinflussen.

## BEISPIEL 19 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA//PA 66,5/28,5//100//10 – (70/30 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0082]** In einer Beispiel 17 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 7,8379 g BPDA, 3,5418 g ODPA, 8,0215 g 3,4'-ODA und 0,5933 g Phthalsäureanhydrid hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 341°C, bei dem nachfolgenden Abkühlen keine Kristallisationsexotherme und während des nachfolgenden Wiedererhitzens keinen Schmelzpunkt, was anzeigt, daß höhere Gehalte von ODPA die wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze in dieser Zusammensetzung abträglich beeinflussen.

## BEISPIEL 20

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA/PPD//PA 90,25/4,75//95/5//10 – (95/5 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0083]** In einer Beispiel 17 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 10,8236 g BPDA, 0,6006 ODPA, 7,7540 g 3,4'-ODA, 0,2204 g PPD und 0,6038 g Phthalsäureanhydrid hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte einen Schmelzpunkt von 383°C während des ersten Erhitzungsscans, eine Kristallisationsexotherme bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 287°C und einen Schmelzpunkt von 381°C während des nachfolgenden Wiedererhitzens, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigte.

## BEISPIEL 21

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA/PPD//PA 85,5/9,5//95/5//10 – (90/10 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0084]** In einer Beispiel 17 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 10,2373 g BPDA, 1,1993 ODPA, 7,7414 g 3,4'-ODA, 0,2200 PPD und 0,6028 g Phthalsäureanhydrid hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 376°C, bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 280°C eine Kristallisationsexotherme und während des nachfolgenden Wiedererhitzens einen Schmelzpunkt von 372°C, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigte.

## BEISPIEL 22

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA/PPD//PA 76/19//95/5//10 – (80/20 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0085]** In einer Beispiel 17 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 9,0714 g BPDA, 2,3912 ODPA, 7,7172 g 3,4'-ODA, 0,2194 g PPD und 0,6009 g Phthalsäureanhydrid hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 356°C, bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 265°C eine Kristallisationsexotherme und während des nachfolgenden Wiedererhitzens einen Schmelzpunkt von 352°C, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze und außerdem die vorteilhafte Eigenschaft der PPD-Zugabe (vergleiche mit Beispiel 18) anzeigte.

## BEISPIEL 23

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA/4,4'-ODA//PA 90,25/4,75//80/20//10 – (95/5 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0086]** In einer Beispiel 17 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 10,7230 g BPDA, 0,5951 g ODPA, 6,4690 g 3,4'-ODA, 1,6173 g 4,4'-ODA und 0,5981 g Phthalsäureanhydrid hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 370°C, bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 305°C eine Kristallisationsexotherme und während des nachfolgenden Wiedererhitzens einen Schmelzpunkt von 367°C, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigte.

## BEISPIEL 24

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA/4,4'-ODA//PA 85,5/9,5//90/10//10 – (90/10 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0087]** In einer Beispiel 1 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 10,1418 g BPDA, 1,1881 ODPA, 7,2656 g 3,4'-ODA, 0,8073 g 4,4'-ODA und 0,5972 g Phthalsäureanhydrid hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 371°C, bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 262°C eine Kristallisationsexotherme und während des nachfolgenden Wiedererhitzens einen Schmelzpunkt von 370°C, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigte.

## BEISPIEL 25

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA/4,4'-ODA//PA 85,5/9,5//80/20//10 – (90/10 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0088]** In einer Beispiel 17 ähnlichen Weise wurde ein Polyimid mit 10,1418 g BPDA, 1,1881 ODPA, 6,4583 g 3,4'-ODA, 1,6146 g 4,4'-ODA und 0,5972 g Phthalsäureanhydrid hergestellt. Die DSC-Analyse (10°C/min) des resultierenden Polyimids zeigte während des ersten Erhitzungsscans einen Schmelzpunkt von 363°C, bei dem nachfolgenden Abkühlen bei 293°C eine Kristallisationsexotherme und während des nachfolgenden Wiedererhitzens einen Schmelzpunkt von 362°C, was wiederherstellbare Kristallinität aus der Schmelze anzeigte.

## BEISPIEL 26 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA//3,4'-ODA//PA 93//100//14 – (93% des stöchiometrischen Dianhydrids)

**[0089]** Das Diamin (3,4'-ODA), Dianhydrid (BPDA) und Phthalsäureanhydrid wurden direkt in einen mit Stickstoff gespülten 3-Liter-Harzessel in den Mengen eingegeben, die in der nachstehenden Tabelle aufgeführt sind. Der Harzessel wurde dann mit einem Dreihalsdeckel, einem mechanischen Überkopfrührsystem (Cole-Palmer Master Servodyne, elektrischer Antrieb mit einem 50:1-Übersetzungsverhältnis und einem Hastelloy-Mischflügel) und Stickstoffspülung ausgestattet. Die Apparatur wurde zusammengesetzt und die fein gepulverten Monomere wurden für eine Stunde bei Raumtemperatur unter Inertgasspülung in dem Behälter gemischt.

**[0090]** Um die Schmelzpolymerisation zu initiieren, wurde der Kessel mit Hilfe einer hydraulischen Laborhebevorrichtung in ein flüssiges Metallbad (Patriot Alloys, Alloy-281) abgesenkt, das mit einer 220-Volt-Bandheizung auf 280°C vorgeheizt war. Der folgende thermische Zeitplan (Badtemperatur) wurde während der Polymerisation befolgt:

ZEIT (min)	TEMPERATUR (°C)
0	280
0–26	280–400
26–44	400
44–64	400–425
64–75	425

**[0091]** Es wurde beobachtet, daß die Polymerisation beim Schmelzen der Monomere voranschritt, und das Wasser der Imidisierung wurde in passender Weise über Inertgasspülung aus dem Reaktor entfernt. Die Schmelzviskosität vergrößerte sich während des Verlaufs der Polymerisation dramatisch. Die gesamte Polymerisationszeit betrug 75 Minuten.

**[0092]** Beim Abschluß der Polymerisation wurde die Heizquelle entfernt und das viskose Polymer wurde manuell aus dem Reaktionsgefäß ausgetragen und auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Das Polymer zeigte durch DSC-Analyse (10°C/min) eine  $T_g = 244^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 262^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_c = 23 \text{ J/g}$ ,  $T_m = 391^\circ\text{C}$  und  $\Delta H_m = 27 \text{ J/g}$ . Die  $T_m$ , die für dieses Homopolyimid beobachtet wurde, wird im allgemein als allzu hoch und/oder als Grenzwert für einen Arbeitsgang Schmelzpolymerisation/Verarbeitung angesehen.

Momomere	Abkürzung	Menge (g)	Mol
3,4'-Oxydianilin	(3,4'-ODA)	320,38	1,600
3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid	(BPDA)	437,77	1,488
Phthalsäureanhydrid	(PA)	33,18	0,224

## BEISPIEL 27 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA//PA 75,2/18,8//100//12 – (94% des stöchiometrischen Dianhydrids, 80/20 BPDA/ODPA-Verhältnis)

**[0093]** Das Diamin (3,4'-ODA), die Dianhydride (BPDA, ODPA) und Phthalsäureanhydrid wurden direkt in einen mit Stickstoff gespülten 3-Liter-Harzkessel in den Mengen eingewogen, die in der nachstehenden Tabelle aufgeführt sind. Der Harzkessel wurde dann mit einem Dreihalsdeckel, einem mechanischen Überkopfrührsystem (Cole-Palmer Master Servodyne, elektrischer Antrieb mit einem 50:1-Übersetzungsverhältnis und einem Hastelloy-Mischflügel) und Stickstoffspülung ausgestattet. Die Apparatur wurde zusammengesetzt und die fein gepulverten Monomere wurden in dem Behälter für eine Stunde bei Raumtemperatur unter Inertgaspülung gemischt.

**[0094]** Um die Schmelzpolymerisation zu initiieren, wurde der Kessel mit Hilfe einer hydraulischen Laborhebevorrichtung in ein flüssiges Metallbad (Patriot Alloys, Alloy-281) abgesenkt, das mit einer 220-Volt-Bandheizung auf 280°C vorgeheizt war. Sofort nach Anwendung des vorgeheizten Bades wurde die Temperatur mit 4,6°C/min auf 400°C erhöht. Es wurde beobachtet, daß die Polymerisation beim Schmelzen der Monomere voranschritt, und das Wasser der Imidisierung wurde in passender Weise durch Inertgaspülung aus dem Reaktor entfernt. Die Schmelzviskosität vergrößerte sich im Verlauf der Polymerisation dramatisch. Sobald 400°C erreicht waren, wurde das Bad für weitere 8 Minuten bei 400°C gehalten. Die gesamte Polymerisationszeit betrug 65 Minuten.

**[0095]** Bei Abschluß der Polymerisation wurde die Heizquelle entfernt und das viskose Polymer wurde manuell aus dem Reaktionsgefäß ausgetragen und auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Das Polymer zeigte durch TSC eine  $T_g = 241^\circ\text{C}$ , aber zeigte keinerlei signifikante Peaks, die sich auf Kristallinität in der Probe, wie sie hergestellt war, bezogen.

Momomere	Abkürzung	Menge (g)	Mol
3,4'-Oxydianilin	(3,4'-ODA)	320,38	1,600
4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid	(ODPA)	93,31	0,3009
3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid	(BPDA)	353,98	1,2032
Phthalsäureanhydrid	(PA)	28,44	0,1920

**[0096]** Wenngleich diese Zusammensetzung eine aromatische Dianhydridkomponente in der Form von BPDA in Kombination mit ODPA in einem 80/20-BPDA/ODPA-Verhältnis, ein aromatisches Diamin in der Form von 3,4'-ODA und eine Endgruppen bildende Komponente in der Form von PA einschließt, ist diese Zusammensetzung außerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung, da sie keine wiederherstellbare Kristallinität zeigt.

## BEISPIEL 28

Herstellung des Polyimids, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA//PA 89,3/4,7//100//12 – (94% des stöchiometrischen Dianhydrids, 95/5 BPDA/ODPA-Verhältnis)

**[0097]** In einer Beispiel 27 ähnlichen Weise wurden die ausgewählten Monomere in den nachstehend aufgeführten Mengen zu Polyimid polymerisiert. Die Vorheiztemperatur betrug 280°C, der Temperaturanstieg betrug 6°C/min und die Endtemperatur betrug 420°C und die Polymerisationszeit betrug 75 Minuten. Das Polymer zeigte durch DSC-Analyse (10°C/min) in dem zweiten DSC-Erhitzungsscan eine  $T_g = 244^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 321^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_c = 20 \text{ J/g}$ ,  $T_m = 385^\circ\text{C}$  und  $\Delta H_m = 19 \text{ J/g}$ .

Momomere	Abkürzung	Menge (g)	Mol
3,4'-Oxydianilin	(3,4'-ODA)	320,38	1,600
4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid	(ODPA)	23,33	0,0752
3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid	(BPDA)	420,35	1,4287
Phthalsäureanhydrid	(PA)	28,44	0,1920

## BEISPIEL 29

Herstellung des Polyimids, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA//PA 85,5/9,5//100//10 – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids, 90/10 BPDA/ODPA-Verhältnis)

**[0098]** In einer Beispiel 27 ähnlichen Weise wurden die gewählten Monomere in den nachstehend aufgeführten Mengen zu Polyimid polymerisiert. Die Vorheiztemperatur betrug 273°C, der Temperaturanstieg betrug 6,25°C/min und die Endtemperatur betrug 411°C und die Polymerisationszeit betrug 72 Minuten. Das Polymer zeigte durch DSC-Analyse (10°C/min) in einem zweiten DSC-Erhitungsscan eine  $T_g = 246^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 344^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_c = 3,0 \text{ J/g}$ ,  $T_m = 347^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m = 2,7 \text{ J/g}$ .

Momomere	Abkürzung	Menge (g)	Mol
3,4'-Oxydianilin	(3,4'-ODA)	320,38	1,600
4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid	(ODPA)	47,15	0,152
3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid	(BPDA)	402,46	1,368
Phthalsäureanhydrid	(PA)	23,70	0,160

## BEISPIEL 30

Herstellung des Polyimids, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA//PA 89,70/4,75//100//10 – (94,5% des stöchiometrischen Dianhydrids, 95/5 BPDA/ODPA-Verhältnis), enthaltend die Füllstoffe Graphit und Teflon®

**[0099]** In einer Beispiel 27 ähnlichen Weise wurden die ausgewählten Monomere zusammen mit den Füllstoffen Graphit und Teflon® in den nachstehend aufgeführten Mengen zu Polyimid polymerisiert. Die Vorheiztemperatur betrug 280°C, der Temperaturanstieg betrug 6,5°C/min und die Endtemperatur betrug 400°C und die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten. Das Polymer zeigte durch DSC-Analyse (10°C/min) in dem zweiten DSC-Erhitungsscan eine  $T_g = 247^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 271^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_c = 0,9 \text{ J/g}$ ,  $T_m = 377^\circ\text{C}$  und  $\Delta H_m = 11 \text{ J/g}$ .

Momomere	Abkürzung	Menge (g)	Mol
3,4'-Oxydianilin	(3,4'-ODA)	320,38	1,600
4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid	(ODPA)	23,58	0,076
3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid	(BPDA)	422,22	1,435
Phthalsäureanhydrid	(PA)	23,70	0,160
Graphit (Dixon)		118,50	
Teflon (MP-1500)		1,58	

## BEISPIEL 31

Herstellung des Polyimids, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA//PA 90,25/4,75//100//10 – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids, 95/5 BPDA/ODPA-Verhältnis), enthaltend die Füllstoffe Graphit und Teflon®

**[0100]** In einer Beispiel 27 ähnlichen Weise wurden die gewählten Monomere zusammen mit den Füllstoffen Graphit und Teflon® in den nachstehend aufgeführten Mengen zu Polyimid polymerisiert. Die Vorheiztemperatur betrug 294°C, der Temperaturanstieg betrug 5°C/min und die Endtemperatur betrug 420°C und die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten. Das Polymer zeigte durch DSC-Analyse (10°C/min) eine  $T_g = 248^\circ\text{C}$ , eine  $T_m = 324^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m = 2,2 \text{ J/g}$ , eine  $T_m = 377^\circ\text{C}$  und eine  $\Delta H_m = 8,3 \text{ J/g}$ .

Monomere	Abkürzung	Menge (g)	Mol
3,4'-Oxydianilin	(3,4'-ODA)	320,38	1,600
4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid	(ODPA)	23,58	0,076
3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid	(BPDA)	424,82	1,444
Phthalsäureanhydrid	(PA)	23,70	0,160
Graphit (Dixon)		118,80	
Teflon (MP-1500)		79,20	

## BEISPIEL 32

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA/APB-134/PA 61,4/33,6/100/10 – (64,6/35,4 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids), über Schmelzpolymerisation

**[0101]** Ungefähr 10 kg (zweiundzwanzig Pound) eines vorgemischten Pulvergemischs von 1,3-Bis(4-amino-phenoxy)benzol (APB-134, 5 kg (10,9 lbs.), 16,9 Mol), 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA, 3 kg (6,7 lbs.), 10,4 Mol), 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA), 1,8 kg (3,9 lbs.), 5,7 Mol) und Phthalsäureanhydrid (PA, 0,3 kg (0,6 lbs.), 1,7 Mol) wurden kontinuierlich durch eine Einlaßöffnung eines Werner&Pfleiderer-Doppelschneckenextruders ZSK-30 (30 mm) (Krupp Werner & Pfleiderer Corp., Ramsey, New Jersey) in die erste Zylinderzone eingeführt, die, wie nur durch umlaufendes Kühlwasser geregelt wurde, von 16 bis 32°C reichte. Die Schnecken wurden kontinuierlich mit 56 bis 180 U/min gedreht. Das Reaktionsgemisch wurde durch die gekühlte erste Zone und die nächsten zwei Zylinderzonen, die bei Temperaturen von 85 bis 111°C bzw. 142 bis 158°C gehalten wurden, transportiert. Das Reaktionsgemisch ging weiter durch eine vierte Zone, die bei einer Temperatur von 164 bis 216°C gehalten wurde und eine Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand hatte, wo das Reaktionswasser kontinuierlich durch eine bereitgestellte Öffnung entfernt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde weiter durch die Zonen Nummer fünf und sechs transportiert, die bei 280 bis 310°C bzw. 321 bis 371°C gehalten wurden, und weiter durch Zone sieben, die bei 346 bis 353°C gehalten wurde, wo eine zweite Öffnung im oberen Abschnitt der Wand weiteres Reaktionswasser entfernte. Das Reaktionsgemisch ging weiter durch die Zonen acht und neun, die bei 332 bis 343°C bzw. 343 bis 347°C gehalten wurden, und weiter durch Zone zehn bei 349 bis 351°C, wo eine dritte Öffnung im oberen Abschnitt der Wand weiteres Reaktionswasser und/oder anfängliche Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernte. Eine elfte Zone, die bei 360 bis 372°C gehalten wurde, führte zu einer vierten Öffnung in dem Oberteil der Wand von Zone zwölf, die bei 351 bis 353°C gehalten wurde, wo die Endmenge von Reaktionswasser und/oder Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernt wurde. Eine dreizehnte Zone, die bei 347 bis 354°C gehalten wurde, führte dann zu einem Düsenauslaß, wo das Polyimidprodukt kontinuierlich extrudiert wurde.

## BEISPIEL 33

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA/3,4'-ODA/PA 90,25/4,75/100/10, plus 15 Gewichtsprozent Graphit zu 85 Gewichtsprozent der gesamten Monomere – (95/5 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids), über Schmelzpolymerisation

**[0102]** Beispiel 32 wurde wiederholt, außer daß ein vorgemischtes Pulvergemisch von ungefähr 6,8 kg (fünfzehn Pound) von 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA, 2,4 kg (5,2 lbs.), 11,7 Mol), 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA, 3,1 kg (6,9 lbs.), 10,6 Mol), 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA, 0,2 kg (0,4 lbs.), 0,6 Mol), Phthalsäureanhydrid (PA, 0,2 kg (0,4 lbs.), 1,2 Mol) und Graphit (1 kg (2,25 lbs.) für 15% Gesamtgewichts-%) kontinuierlich durch eine Einlaßöffnung des Werner & Pfleiderer-Doppelschneckenextruders in die erste Zylinderzone eingeführt wurden, die durch umlaufendes Kühlwasser bei 15°C gehalten wurden. Die Schnecken drehten sich kontinuierlich mit 100 U/min. Das Reaktionsgemisch wurde durch die gekühlte erste Zone und die nächsten zwei Zylinderzonen, gehalten bei Temperaturen von 60 bis 64°C bzw. 142 bis 158°C, transportiert. Das Reaktionsgemisch ging weiter durch eine vierte Zone, die bei einer Temperatur von 210 bis 232°C gehalten wurde und eine Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand hatte, wo das Reaktionswasser kontinuierlich durch die bereitgestellte Öffnung entfernt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde weiter durch die Zonen Nummer fünf und sechs transportiert, die bei 292 bis 306°C bzw. 341 bis 353°C gehalten wurden, und weiter durch Zone sieben, gehalten bei 365 bis 370°C, wo eine zweite Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand weiteres Reaktionswasser entfernte. Das Reaktionsgemisch ging weiter durch die Zonen acht und neun, gehalten bei 369 bis 383°C bzw. 369 bis 385°C, weiter durch Zone zehn, gehalten bei 368 bis 388°C, wo eine dritte Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand weiteres Reaktionswasser und/oder anfängliche Blasen, die sich in dem

Gemisch gebildet haben können, entfernte. Eine elfte Zone, gehalten bei 379 bis 395°C, führte zu einer vierten Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand von Zone zwölf, gehalten bei 370 bis 390°C, wo die Endmenge von Reaktionswasser und/oder Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernt wurde. Eine dreizehnte Zone, gehalten bei 363 bis 390°C, führte dann zu einem Düsenauslaß, wo das Polyimidprodukt kontinuierlich extrudiert wurde.

#### BEISPIEL 34

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//APB-134/PA 61,75/33,25/100/10 – (65/35 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids), über Schmelzpolymerisation

**[0103]** Ungefähr 4,5 kg (zehn Pound) eines vorgemischten Pulvergemischs von 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134, 2,2 kg (4,9 lbs.), 7,7 Mol), 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BDPA, 1,4 kg (3,1 lbs.), 4,7 Mol), 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA, 0,8 kg (1,8 lbs.), 2,6 Mol) und Phthalsäureanhydrid (PA, 0,1 kg (0,2 lbs.), 0,8 Mol) wurden kontinuierlich durch eine Einlaßöffnung eines Berstorff-Doppelschneckenextruders ZE-25 (25 mm) (Berstorff Corp., Florence, KY) in die erste Zylinderzone eingeführt, die durch umlaufendes Kühlwasser bei 15°C gehalten wurde. Die Schnecken wurden kontinuierlich mit 100 bis 150 U/min gedreht. Das Reaktionsgemisch wurde durch die gekühlte erste Zone und die nächsten drei Zylinderzonen, gehalten bei Temperaturen von 105°C, 150°C bzw. 200°C, transportiert. Das Reaktionsgemisch ging weiter durch eine fünfte Zone mit einer Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand und gehalten bei einer Temperatur von 250°C, wo das Reaktionswasser kontinuierlich durch die bereitgestellte Öffnung entfernt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde weiter durch Zone Nummer sechs transportiert, die bei 300°C gehalten wurde, und weiter durch Zone sieben bei 340°C zu einer zweiten Öffnung im oberen Abschnitt der Wand, wo die Endmenge von Reaktionswasser und/oder Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernt wurde. Eine achte Zone, gehalten bei 350°C, führte dann zu einer Düsenauslaß, wo das Polyimidprodukt kontinuierlich extrudiert wurde. Das in diesem Beispiel hergestellte Polyimidpolymer zeigte eine innere Viskosität in phenolischen Medien von 0,73 dl pro Gramm.

**[0104]** Dieses Polyimid wurde der DSC-Analyse unterworfen und zeigte in dem anfänglichen Erhitzungsscan eine Glasübergangstemperatur von 207°C, eine Kristallisationstemperatur von 294°C und einen Schmelzpunkt von 333°C und zeigte in dem zweiten Erhitzungsscan eine Glasübergangstemperatur von 206°C, eine Kristallisationstemperatur von 292°C und einen Schmelzpunkt von 334°C. Dieses Polyimid zeigte einen Schmelzindex von 17,3, wenn bei 350°C gemessen wurde.

**[0105]** Drei zusätzliche Schmelzpolymerisationsläufe wurden mit dieser gleichen Monomerzufuhrzusammensetzung gemacht, die innerhalb des experimentellen Fehlers identische Ergebnisse lieferten. Für den ersten, zweiten und dritten von diesen zusätzlichen Läufen waren die gemessenen DSC-Werte in dem zweiten Erhitzungsscan entsprechend 210, 211 und 209°C für die Glasübergangstemperatur und 335, 336 und 329°C für den Schmelzpunkt. Für den ersten, zweiten und dritten von diesen zusätzlichen Läufen zeigte entsprechend das Polyimid Schmelzindexwerte von 16,2, 17,1 und (nicht bestimmt für den dritten Lauf), die alle bei 350°C gemessen wurden.

#### BEISPIEL 35 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//APB-134/PA 47,5/47,5/100/10 – (50/50 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids), über Schmelzpolymerisation

**[0106]** Beispiel 34 wurde wiederholt, außer daß die Monomerbestandteile einzeln von vier getrennten Gewichtsverlust-Zufuhreinrichtungen in den Berstorff-Doppelschneckenextruder eingeführt wurden, welcher mit zwei zusätzlichen Zylinderzonen erweitert war. Ungefähr 9 kg (zwanzig Pound) eines Pulvermonomergemischs von 15,3 Mol 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134), 7,2 Mol 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BDPA), 7,2 Mol 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA) und 1,5 Mol Phthalsäureanhydrid (PA) wurden kontinuierlich durch eine Einlaßöffnung des Berstorff-Doppelschneckenextruders in die erste Zylinderzone eingeführt, die durch umlaufendes Kühlwasser bei 15°C gehalten wurde. Die Schnecken wurden kontinuierlich mit 100 U/min gedreht. Das Reaktionsgemisch wurde durch die gekühlte erste Zone und die nächsten zwei Zylinderzonen, gehalten bei Temperaturen von 105 bzw. 150°C, transportiert. Das Reaktionsgemisch ging weiter durch eine vierte Zone, gehalten bei 200°C und mit einer Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand, wo Reaktionswasser kontinuierlich durch die bereitgestellte Öffnung entfernt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde weiter durch die Zonen Nummer fünf und sechs, die bei 250 bzw. 300°C gehalten wurden, und weiter durch Zone sieben bei 340°C transportiert, wo eine zweite Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand weiteres Re-

aktionswasser und/oder anfängliche Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernte. Das Reaktionsgemisch wurde weiter durch die Zone Nummer acht, die bei 350°C gehalten wurde, und weiter durch Zone neun bei 350°C zu einer dritten Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand transportiert, wo die Endmenge von Reaktionswasser und/oder Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernt wurde. Eine zehnte Zone, gehalten bei 350°C, führte dann zu einem Düsenauslaß, wo das Polyimidprodukt kontinuierlich extrudiert wurde.

**[0107]** Dieses Polyimid wurde der DSC-Analyse unterworfen und zeigte in dem anfänglichen Erhitzungsscan eine Glasübergangstemperatur von 201°C und einen Schmelzpunkt von 244°C und zeigte in dem zweiten Erhitzungsscan eine Glasübergangstemperatur von 208°C, und dieses zeigte in dem zweiten Erhitzungsscan keinen Schmelzpunkt. Dieses Polyimid zeigte einen Schmelzindex von 26,3, wenn bei 350°C gemessen wurde. Dies ist ein Vergleichsbeispiel, weil der Schmelzpunkt (erster DSC-Erhitzungsscan) zu niedrig für Dimensionsstabilität und Integrität in Hochtemperaturanwendungen ist und das Polyimid keine wiederherstellbare Kristallinität zeigt.

#### BEISPIEL 36 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//APB-134/PA 14,25/80,75/100/10 – (15/85 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids), über Schmelzpolymerisation

**[0108]** Beispiel 34 wurde wiederholt, außer daß ungefähr 6,8 kg (fünfzehn Pound) des Pulvermonomergemisches von 11,4 Mol 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134), 1,7 Mol 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA), 9,2 Mol 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA) und 1,1 Mol Phthalsäureanhydrid (PA) kontinuierlich durch eine Einlaßöffnung des Berstorf-Doppelschneckenextruders in die erste Zylinderzone eingeführt wurden, die durch umlaufendes Kühlwasser bei 15°C gehalten wurde. Die Schnecken wurden kontinuierlich mit 100 U/min gedreht. Das Reaktionsgemisch wurde durch die gekühlte erste Zone und die nächsten zwei Zylinderzonen, gehalten bei Temperaturen von 105 bzw. 150°C, transportiert. Das Reaktionsgemisch ging weiter durch eine vierte Zone, die bei 200°C gehalten wurde und eine Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand hatte, wo Reaktionswasser kontinuierlich durch die bereitgestellte Öffnung entfernt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde weiter durch die Zonen Nummer fünf und sechs transportiert, die bei 250°C bzw. 300°C gehalten wurden, und weiter durch Zone sieben bei 340°C, wo eine zweite Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand weiteres Reaktionswasser und/oder anfängliche Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernte. Das Reaktionsgemisch wurde weiter durch Zone Nummer acht transportiert, die bei 350°C gehalten wurde, und weiter durch Zone neun bei 350°C zu einer dritten Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand, wo die Endmenge von Reaktionswasser und/oder Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernt wurde. Eine zehnte Zone, gehalten bei 350°C, führte dann zu einem Düsenauslaß, wo das Polyimidprodukt kontinuierlich extrudiert wurde.

**[0109]** Dieses Polyimid wurde der DSC-Analyse unterworfen und zeigte in dem ersten Erhitzungsscan eine Glasübergangstemperatur von 201°C und einen Schmelzpunkt von 257°C und zeigte in dem zweiten Erhitzungsscan eine Glasübergangstemperatur von 207°C, und dieses zeigte in dem zweiten Erhitzungsscan keinen Schmelzpunkt. Dieses Polyimid zeigte einen Schmelzindex von 14,6, wenn bei 350°C gemessen wurde. Dies ist ein Vergleichsbeispiel, weil der Schmelzpunkt (erster DSC-Erhitzungsscan) für Dimensionsstabilität und Integrität in Hochtemperaturanwendungen zu niedrig ist und das Polyimid keine wiederherstellbare Kristallinität zeigt.

#### BEISPIEL 37

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//APB-134/PA 76/19/100/10 – (80/20 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids), über Schmelzpolymerisation

**[0110]** Beispiel 36 wurde wiederholt, außer daß ungefähr 6,8 kg (fünfzehn Pound) des Pulvermonomergemisches von 11,6 Mol 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134), 8,8 Mol 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA), 2,2 Mol 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA) und 1,2 Mol Phthalsäureanhydrid (PA) kontinuierlich durch eine Einlaßöffnung des Berstorf-Doppelschneckenextruders in die erste Zylinderzone eingeführt wurden, die durch umlaufendes Kühlwasser bei 15°C gehalten wurde. Die Schnecken wurden kontinuierlich mit 100 U/min gedreht. Das Reaktionsgemisch wurde durch die gekühlte erste Zone und die nächsten zwei Zylinderzonen, gehalten bei Temperaturen von 105 bzw. 150°C, transportiert. Das Reaktionsgemisch ging weiter durch eine vierte Zone, die bei 200°C gehalten wurde und eine Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand hatte, wo Reaktionswasser kontinuierlich durch die bereitgestellte Öffnung entfernt wurde. Das Reaktionsge-

misch wurde weiter durch die Zonen Nummer fünf und sechs, die bei 250°C bzw. 300°C gehalten wurden, und weiter durch die Zone sieben bei 340°C transportiert, wo eine zweite Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand weiteres Reaktionswasser und/oder anfängliche Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernte. Das Reaktionsgemisch wurde weiter durch die Zone Nummer acht transportiert, die bei 350°C gehalten wurde, und weiter durch Zone neun bei 350°C zu einer dritten Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand, wo die Endmenge von Reaktionswasser und/oder Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernt wurde. Eine zehnte Zone, gehalten bei 350°C, führte dann zu einem Düsenauslaß, wo das Polyimidprodukt kontinuierlich extrudiert wurde.

**[0111]** Dieses Polyimid wurde der DSC-Analyse unterworfen und zeigte in dem ersten Erhitzungsscan eine Glasübergangstemperatur von 205°C, eine Kristallisationstemperatur von 239°C und einen Schmelzpunkt von 357°C und zeigte in dem zweiten Erhitzungsscan eine Glasübergangstemperatur von 202°C, eine Kristallisationstemperatur von 336°C und einen Schmelzpunkt von 354°C. Dieses Polyimid zeigte einen Schmelzindex von 65,3, wenn bei 350°C gemessen wurde.

#### BEISPIEL 38 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//3,4'-ODA/PA 47,5/47,5/100/10 – (50/50 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids), über Schmelzpolymerisation

**[0112]** Beispiel 38 wurde wiederholt, außer daß ungefähr 3,2 kg (sieben Pound) des Pulvermonomergemisches von 6,3 Mol 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA), 3,0 Mol 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA), 3,0 Mol 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA) und 0,6 Mol Phthalsäureanhydrid (PA) kontinuierlich durch eine Einlaßöffnung des Berstorff-Doppelschneckenextruders in die erste Zylinderzone eingeführt wurden, die durch umlaufendes Kühlwasser bei 15°C gehalten wurde. Die Schnecken wurden kontinuierlich mit 100 U/min gedreht. Das Reaktionsgemisch wurde durch die gekühlte erste Zone und die nächsten drei Zylinderzonen, gehalten bei Temperaturen von 50°C, 125°C bzw. 175°C, transportiert. Das Reaktionsgemisch ging weiter durch eine fünfte Zone, die eine Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand hatte und bei einer Temperatur von 250°C gehalten wurde, wo das Reaktionswasser kontinuierlich durch die bereitgestellte Öffnung entfernt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde weiter durch Zone Nummer sechs, die bei 300°C gehalten wurde, und weiter durch Zone sieben bei 340°C transportiert, wo eine zweite Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand weiteres Reaktionswasser und/oder anfängliche Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernte. Das Reaktionsgemisch wurde weiter durch Zone Nummer acht transportiert, die bei 350°C gehalten wurde, und weiter durch Zone neun bei 350°C zu einer dritten Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand, wo die Endmenge von Reaktionswasser und/oder Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernt wurde. Eine zehnte Zone, gehalten bei 350°C, führte dann zu einem Düsenauslaß, wo das Polyimidprodukt kontinuierlich extrudiert wurde.

**[0113]** Dieses Polyimid wurde der DSC-Analyse unterworfen und zeigte in dem ersten Erhitzungsscan eine Glasübergangstemperatur von 235°C und einen Schmelzpunkt von 343°C und zeigte in dem zweiten Erhitzungsscan eine Glasübergangstemperatur von 234°C, und dieses zeigte in dem zweiten Erhitzungsscan keinen Schmelzpunkt. Dieses Polyimid zeigte einen Schmelzindex von 52,0, wenn bei 375°C gemessen wurde. Dies ist ein Vergleichsbeispiel, weil das Polyimid keine wiederherstellbare Kristallinität zeigte (wenngleich sein Schmelzpunkt in einem geeigneten Bereich liegt).

#### BEISPIEL 39

Herstellung von Polyimid, basierend auf BPDA/ODPA//APB-134/PA 61,75/33,25/100/10 – (65/35 BPDA/ODPA-Verhältnis) – (95% des stöchiometrischen Dianhydrids), über Schmelzpolymerisation

**[0114]** Beispiel 35 wurde wiederholt, außer daß die Monomerbestandteile einzeln von vier getrennten Gewichtsverlust-Zufuhreinrichtungen in den Berstorff-Doppelschneckenextruder eingeführt wurden, der mit zwei zusätzlichen Zylinderzonen erweitert war. Ungefähr 6,8 kg (fünfzehn Pound) des Pulvermonomergemisches von 4,6 Mol 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134), 2,8 Mol 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA), 1,5 Mol 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA) und 0,5 Mol Phthalsäureanhydrid (PA) wurden kontinuierlich durch eine Einlaßöffnung eines Berstorff-Doppelschneckenextruders in die erste Zylinderzone geführt, die durch umlaufendes Kühlwasser bei 15°C gehalten wurde. Die Schnecken wurden kontinuierlich mit 100 U/min gedreht. Das Reaktionsgemisch wurde durch die gekühlte erste Zone und die nächsten zwei Zylinderzonen, gehalten bei Temperaturen von 105 bzw. 150°C, transportiert. Das Reaktionsgemisch ging weiter durch die vierte und fünfte Zone, die bei 250°C bzw. 300°C gehalten wurden und wobei jede eine Öffnung in

dem oberen Abschnitt der Wand hatte, wo das Reaktionswasser kontinuierlich durch die bereitgestellten Öffnungen entfernt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde weiter durch Zone Nummer sechs, die bei 350°C gehalten wurde, und weiter durch Zone sieben bei 350°C transportiert, wo eine dritte Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand weiteres Reaktionswasser und/oder anfängliche Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernte. Das Reaktionsgemisch wurde weiter durch Zone Nummer acht, die bei 350°C gehalten wurde, und weiter durch Zone neun bei 350°C zu einer vierten Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand transportiert, wo die Endmenge von Reaktionswasser und/oder Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernt wurde. Eine zehnte Zone, gehalten bei 350°C, führte dann zu einem Düsenauslaß, wo das Polyimidprodukt kontinuierlich extrudiert wurde.

**[0115]** Dieses Polyimid wurde der DSC-Analyse unterworfen und zeigte in dem ersten Erhitzungsscan eine Glasübergangstemperatur von 220°C und einen Schmelzpunkt von 333°C und zeigte in dem zweiten Erhitzungsscan eine Glasübergangstemperatur von 208°C, eine Kristallisationstemperatur von 332°C und einen Schmelzpunkt von 338°C. Dieses Polyimid zeigte einen Schmelzindex von 66,4, wenn bei 350°C gemessen wurde.

#### BEISPIEL 40 (VERGLEICH)

Herstellung von Polyimid, basierend auf ODP//APB-133/PA 103/100/3 – (kein BPDA, kein APB-134) – (97% des stöchiometrischen Dianhydrids), über Schmelzpolymerisation

**[0116]** Ungefähr 9 kg (zwanzig Pound) eines vorgemischten Pulvergemisches von 1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzol (APB-133, 9,7 lbs., 15,1 Mol), 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA, 10 lbs., 14,6 Mol) und Phthalsäureanhydrid (PA, 0,3 lbs., 0,9 Mol) wurden kontinuierlich durch eine Einlaßöffnung des Werner&Pfleiderer-Doppelschneckenextruders in die erste Zylinderzone geführt, die, wie nur durch umlaufendes Kühlwasser geregelt wurde, von 12 bis 103°C reichte. Die Schnecken wurden kontinuierlich mit 80 bis 150 U/min gedreht. Das Reaktionsgemisch wurde durch die gekühlte erste Zone und die nächsten zwei Zylinderzonen, gehalten bei Temperaturen von 47 bis 115°C bzw. 107 bis 151°C, transportiert. Das Reaktionsgemisch ging weiter durch eine vierte Zone, die bei einer Temperatur von 169 bis 196°C gehalten wurde und eine Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand hatte, wo Reaktionswasser kontinuierlich durch die bereitgestellte Öffnung entfernt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde weiter durch die Zonen Nummer fünf und sechs, die bei 226 bis 255°C bzw. 265 bis 310°C gehalten wurden, und weiter durch Zone sieben, gehalten bei 329 bis 332°C, transportiert, wo eine zweite Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand weiteres Reaktionswasser entfernte. Das Reaktionsgemisch ging weiter durch die Zonen acht und neun bei 317 bis 334°C bzw. 328 bis 333°C, weiter durch Zone zehn, gehalten bei 328 bis 331°C, wo eine dritte Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand weiteres Reaktionswasser und/oder anfängliche Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernte. Eine elfte Zone, gehalten bei 333 bis 341°C, führte zu einer vierten Öffnung in dem oberen Abschnitt der Wand von Zone zwölf, gehalten bei 329 bis 332°C, wo die Endmenge von Reaktionswasser und/oder Blasen, die sich in dem Gemisch gebildet haben können, entfernt wurde. Eine dreizehnte Zone, gehalten bei 328 bis 333°C, führte dann zu einem Düsenauslaß, wo das Polyimidprodukt kontinuierlich extrudiert wurde.

#### Patentansprüche

1. Schmelzverarbeitbares thermoplastisches Copolyimid, umfassend ein Reaktionsprodukt von Komponenten, umfassend:

(I) eine aromatische Dianhydridkomponente, bestehend im wesentlichen aus:

(A) einem aromatischen Dianhydrid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA) und 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (BTDA); und

(B) 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA);

(II) eine aromatische Diaminkomponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; und 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; und

(III) eine Endgruppen bildende Komponente;

wobei das Copolyimid eine Stöchiometrie in dem Bereich von 93% bis 98% hat, entweder ein Molverhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BPDA/ODPA) von mehr als oder gleich 60/40, aber weniger als oder gleich 95/5, oder ein Molverhältnis von 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BTDA/ODPA) von weniger als oder gleich 60/40, aber mehr als oder gleich 20/80, hat, einen Schmelzpunkt in dem Bereich von 330°C bis 385°C zeigt und wieder-

herstellbare Kristallinität, wie sie durch Differentialscanningkalorimetrieanalyse bestimmt wird, zeigt.

2. Copolyimid nach Anspruch 1, wobei das aromatische Dianhydrid 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA) ist, die aromatische Diaminkomponente 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134) ist und das Molverhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BPDA/ODPA) in dem Bereich von 95/5 bis 60/40 ist.

3. Copolyimid nach Anspruch 2, wobei das Molverhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BPDA/ODPA) in dem Bereich von 90/10 bis 65/35 ist.

4. Copolyimid nach Anspruch 3, wobei das Molverhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BPDA/ODPA) in dem Bereich von 85/15 bis 70/30 ist.

5. Copolyimid nach Anspruch 2, wobei das Molverhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BPDA/ODPA) in dem Bereich von 75/25 bis 95/5 ist und die Stöchiometrie von 93% bis 98% reicht, wobei das Copolyimid in einem Abkühlungsscan beim Abkühlen mit 10°C/Minute während der Differentialscanningkalorimetrieanalyse einen Kristallisationspeak beim Abkühlen aus einer Schmelze des Copolyimids zeigt und in einem Wiedererhitzungsscan während der Differentialscanningkalorimetrieanalyse keinen beobachtbaren Kristallisationspeak bei nachfolgendem Wiedererhitzen über 180°C zur Schmelze zeigt, wodurch das Copolyimid dadurch gekennzeichnet ist, schnelle Kinetik der Kristallisation aus der Schmelze des Copolyimids zu zeigen.

6. Copolyimid nach Anspruch 2, wobei das Molverhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BPDA/ODPA) in dem Bereich von 70/30 bis 60/40 ist und die Stöchiometrie von 93% bis 98% reicht, wobei das Copolyimid in einem Wiedererhitzungsscan während der Differentialscanningkalorimetrieanalyse einen Kristallisationspeak beim nachfolgenden Wiedererhitzen über 180°C zur Schmelze zeigt, wodurch das Copolyimid dadurch gekennzeichnet ist, langsame Kinetik der Kristallisation aus der Schmelze des Copolyimids zu zeigen.

7. Copolyimid nach Anspruch 1, wobei das aromatische Dianhydrid 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA) ist, die aromatische Diaminkomponente 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) ist und das Molverhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BPDA/ODPA) in dem Bereich von 85/15 bis 95/5 ist.

8. Copolyimid nach Anspruch 1, wobei das aromatische Dianhydrid 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA) ist, die aromatische Diaminkomponente 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination ist, das Molverhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BPDA/ODPA) in dem Bereich von 80/20 bis 95/5 ist und das Molverhältnis von 3,4'-Oxydianilin/4,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA/4,4'-ODA) in dem Bereich von 95/5 bis 75/25 ist.

9. Copolyimid nach Anspruch 1, wobei das aromatische Dianhydrid 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA) ist, die aromatische Diaminkomponente 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination ist, das Molverhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BPDA/ODPA) in dem Bereich von 80/20 bis 95/5 ist und das Molverhältnis von 3,4'-Oxydianilin/1,4-Diaminobenzol (3,4'-ODA/PPD) in dem Bereich von 90/10 bis 95/5 ist.

10. Copolyimid nach Anspruch 1, wobei das aromatische Dianhydrid 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (BTDA) ist, das aromatische Diamin 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134) ist und das Molverhältnis von 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BTDA/ODPA) in dem Bereich von 60/40 bis 20/80 ist.

11. Copolyimid nach Anspruch 10, wobei das Molverhältnis von 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BTDA/ODPA) in dem Bereich von 50/50 bis 25/75 ist.

12. Copolyimid nach Anspruch 11, wobei das Molverhältnis von 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BTDA/ODPA) in dem Bereich von 40/60 bis 30/70 ist.

13. Copolyimid nach Anspruch 1, wobei das Reaktionsprodukt durch Lösungspolymerisation erhalten wird.

14. Copolyimid nach Anspruch 1, wobei das Reaktionsprodukt durch Schmelzpolymerisation erhalten wird,

mit der Maßgabe, daß das aromatische Dianhydrid 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA) ist.

15. Copolyimid nach Anspruch 1, weiterhin umfassend einen Füllstoff.

16. Verfahren zum Herstellen einer schmelzverarbeitbaren Polyimidzusammensetzung durch Schmelzpolymerisation, umfassend die Schritte:

(a) Mischen, bis zu weitgehender Homogenität, von Komponenten, umfassend:

(I) 93 bis 98 Molteile einer aromatischen Dianhydridkomponente, bestehend im wesentlichen aus:

(A) 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA); und

(B) 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA);

(II) 100 Molteile einer aromatischen Diaminkomponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA); 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134) und 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA) in Kombination; und 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134) und 1,4-Diaminobenzol (PPD) in Kombination; und

(III) 4 bis 14 Molteile von mindestens einer Endgruppen bildenden Komponente;

wobei die Dianhydridkomponente ein Molverhältnis von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid/4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (BPDA/ODPA) von mehr als oder gleich 60/40, aber weniger als oder gleich 95/5 hat;

wobei die Komponenten (I), (II) und (III) in im wesentlichen lösungsmittelloser Form sind und wobei der Mischungsschritt ein im wesentlichen lösungsmittelloses Komponentengemisch erzeugt;

wobei der Mischungsschritt bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt von einer der Komponenten (I), (II) und (III) ausgeführt wird;

wobei die Komponenten (I) und (II) in dem Komponentengemisch in einem Molverhältnis von (I):(II) von 0,93 bis 0,98 vorhanden sind;

wobei die Komponente (III) in dem Komponentengemisch in einem Molverhältnis von (III):(II) von 0,04 bis 0,14 vorhanden ist;

(b) Erhitzen des im wesentlichen lösungsmittellosen Komponentengemischs, erzeugt in Schritt (a), zu einer vorbestimmten Schmelzverarbeitungstemperatur, bei der die (I) aromatische Dianhydridkomponente und die (II) aromatische Diaminkomponente geschmolzen werden und reagieren, wobei eine Schmelze eines Polyimids erzeugt wird; wobei die vorbestimmte Schmelzverarbeitungstemperatur niedriger ist als die Temperatur, bei der die Polyimidschmelze sich chemisch zersetzt;

(c) Mischen des Komponentengemischs und der daraus während des Erhitzungsschrittes (b) erzeugten Polyimidschmelze;

(d) Entfernen von Reaktionswasser aus dem Komponentengemisch und der daraus während des Erhitzungsschrittes (b) erzeugten Polyimidschmelze;

(e) Formen der Polyimidschmelze zu einem Gegenstand mit vorbestimmter Gestalt; und

(f) Abkühlen des Gegenstands mit vorbestimmter Gestalt auf Umgebungstemperatur;

wobei das Polyimid einen Schmelzpunkt in dem Bereich von 330°C bis 385°C zeigt und das Polyimid wiederherstellbare Kristallinität, wie sie durch DSC-Analyse bestimmt wird, zeigt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die aromatische Diaminkomponente 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (APB-134) ist.

18. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Endgruppen bildende Komponente aus der Gruppe, bestehend aus Phthalsäureanhydrid, Naphthalsäureanhydrid und Anilin, ausgewählt ist.

19. Verfahren nach Anspruch 16, wobei der Gegenstand mit vorbestimmter Gestalt aus der Gruppe, bestehend aus einer Folie, einer Faser, einem Blatt, einer Röhre, einem Extrudatstrang, der zu einem Pellet geschnitten ist, einer Beschichtung auf einem Draht, einem formgepreßten Gegenstand und einem blasgeformten Gegenstand, ausgewählt ist.

20. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Schritte (a)–(e) in einem Extruder ausgeführt werden.

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei der Extruder aufeinanderfolgende Zonen 1 bis x enthält, wobei x 2 bis 10 ist, wobei das Komponentengemisch und die daraus erzeugte Polyimidschmelze durch die aufeinanderfolgenden Zonen geführt werden, wobei jede der Zonen auf eine Temperatur erhitzt wird, die niedriger als die vorbestimmte Schmelzverarbeitungstemperatur ist, wobei der Mischungsschritt (a) in Zone 1 bei einer Temperatur ausgeführt wird, welche niedriger als die Schmelztemperatur von jeder der Komponenten (I), (II) und

(III) ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

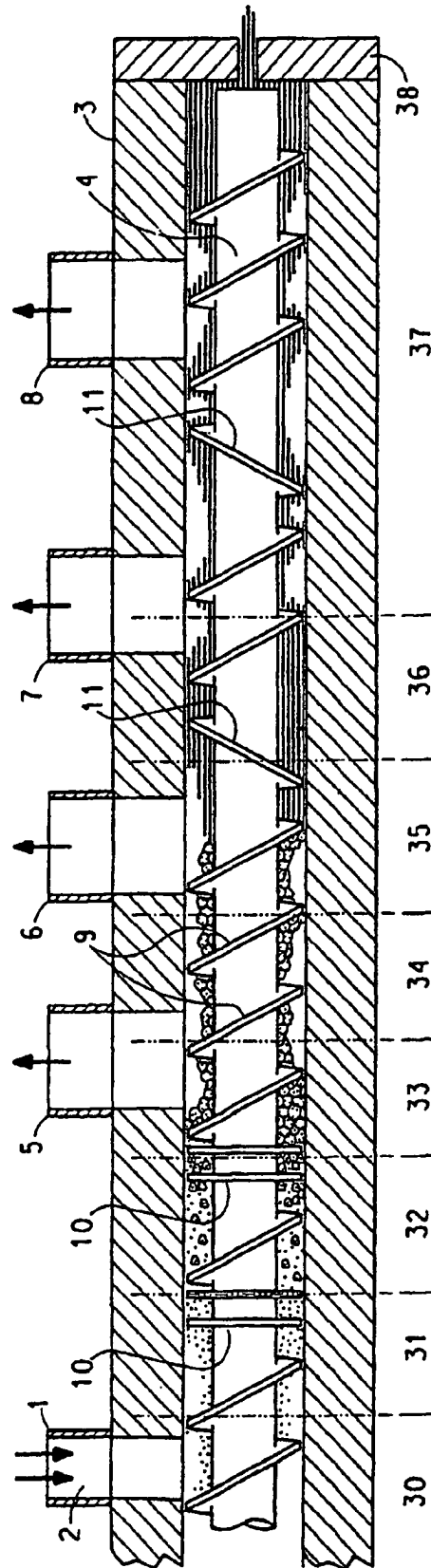


FIG. 1

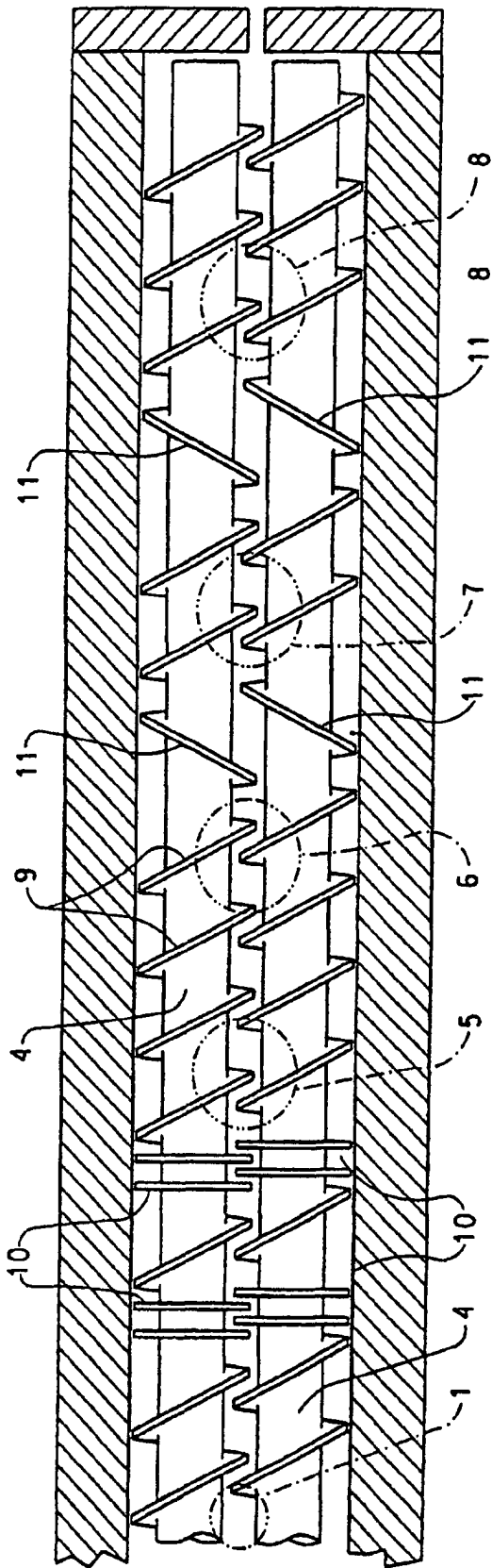


FIG. 2