RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **163253**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **287953**

(51) IntCl[5]: **C08G 73/10**

(22) Data zgłoszenia: **27.11.1990**

CZYTELNIA OGÓLNA

(54) **Sposób wytwarzania rozpuszczalnych poliimidów aromatycznych**

(43) **Zgłoszenie ogłoszono:**
01.06.1992 BUP 11/92

(45) **O udzieleniu patentu ogłoszono:**
28.02.1994 WUP 02/94

(73) **Uprawniony z patentu:**
Centrum Chemii Polimerów Polskiej Akademii Nauk, Zabrze, PL

(72) **Twórcy wynalazku:**
Danuta Sęk, Katowice, PL
Zbigniew Jedliński, Gliwice, PL
Paweł Pijet, Katowice, PL
Andrzej Wanic, Sosnowiec, PL

(57) 1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych poliimidów aromatycznych na drodze reakcji dibezwodników aromatycznych kwasów tetrakarboksylowych z aromatycznymi diaminami, **znamienny tym,** że jako dibezwodniki stosuje się dibezwodniki kwasów dinaftalenotetrakarboksylowych prowadząc proces w wysokowrzących rozpuszczalnikach w obecności katalizatorów takich jak aromatyczne kwasy karboksylowe, korzystnie kwas benzoesowy, kwas salicylowy, kwas polifosforowy, P_2O_5, fosfiny, korzystnie trifenylofosfina, aminy trzeciorzędowe, korzystnie izochinolina, pirydyna jak również w obecności katalizatorów kwasowych i aminowych zastosowanych łącznie.

PL 163253 B1

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych poliimidów aromatycznych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych poliimidów aromatycznych na drodze reakcji dibezwodników aromatycznych kwasów tetrakarboksylowych z aromatycznymi diaminami, **znamienny tym,** że jako dibezwodniki stosuje się dibezwodniki kwasów dinaftalenotetrakarboksylowych prowadząc proces w wysokowrzących rozpuszczalnikach w obecności katalizatorów takich jak aromatyczne kwasy karboksylowe, korzystnie kwas benzoesowy, kwas salicylowy, kwas polifosforowy, P_2O_5, fosfiny, korzystnie trifenylofosfina, aminy trzeciorzędowe, korzystnie izochinolina, pirydyna jak również w obecności katalizatorów kwasowych i aminowych zastosowanych łącznie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że jako dibezwodniki kwasów dinaftalenotetrakarboksylowych stosuje się związki o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym Ar oznacza grupę oksy, karbonylową, fenyleno-1,4-dioksy, fenyleno-1,3-dioksy, fenyleno-1,3-ditio, difenyleno-4,4'-dioksy, difenyleno-2,2'-dioksy, oksyfenyleno-4,4'-dioksy, metylenodifenyleno-4,4'-dioksy, sulfonyldifenyleno-4,4'-dioksy, izopropylidenodifenyleno-4,4'-dioksy, fenyleno-2,4-dikarbonylową, fenyleno-1,3-dikarnonylową lub naftaleno-2,6-dikarbonylową, fenyleno-1-karbonylo-4-oksy, fenyleno-1-karbonylo-3-oksy, karbonylodifenyleno-4,4'-dioksy, tiodifenyleno-4,4'-dioksy, fluorenylidenodifenyleno-4,4'-dioksy lub (10-okso-9,10-dihydroantrylideno)difenyleno-4,4'-dioksy.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aromatycznych poliimidów o dużej odporności termicznej rozpuszczalnych w wybranych rozpuszczalnikach organicznych.

Znane są sposoby wytwarzania poliimidów aromatycznych o dużej odporności termicznej ale nierozpuszczalnych w organicznych rozpuszczalnikach. Otrzymuje się je metodą dwustopniową w wyniku reakcji dibezwodników aromatycznych kwasów tetrakarboksylowych np. bezwodnika kwasu piromelitowego czy dibezwodnika kwasu 1,8,4,5-naftalenotetrakarboksylowego z różnymi aromatycznymi diaminami.

W pierwszym etapie w silnie polarnych rozpuszczalnikach jak dimetyloformamid, dimetyloacetamid czy dimetylosulfotlenek otrzymuje się odpowiedni poliamidokwas, który następnie po odparowaniu rozpuszczalnika poddaje się termicznej i/lub chemicznej cyklodehydratacji z wytworzeniem nierozpuszczalnego poliimidu [C.M.Bower, L.W.Frost, J.Polym.Sci., A-1,3135 (1963), C.E. Sroog, A.L.Endrey, S.V.Abramo, C.E.Berr, W.M.Edwards, K.L.Olivier, J.Polym.Sci., A-3, 1373 (1965)].

Znane są również sposoby wytwarzania poliimidów aromatycznych rozpuszczalnych w wybranych rozpuszczalnikach, otrzymywanych metodą dwustopniową lub jednostopniową w wysokowrzących rozpuszczalnikach jak m-krezol, w reakcji podstawionych dibezwodników aromatycznych kwasów tetrakarboksylowych np. dibezwodnika 3,6-difenylopiromelitowego kwasu z aromatycznymi diaminami lub niepodstawionych dibezwodników kwasów tetrakarboksylowych z podstawionymi aromatycznymi diaminami np. 1,4-diamino-2,5-di(dioksyetytlenometoksy) benzenem.

Wprowadzenie do wyjściowych monomerów różnych podstawników chemicznych wpływa wprawdzie na poprawę rozpuszczalności ale jednocześnie także wpływa na obniżenie odporności termicznej otrzymywanych poliimidów [F.W.Harris, S.L-c Hsu., High Perf.Polym., 1, 3 (1989), F.Helmer - Metzmann, M.Ballauff, R.C.Schulz, G Wagner, Makromol. Chem., 190, 985 (1989)].

Nieoczekiwanie stwierdzono, że sposób wytwarzania aromatycznych poliimidów według wynalazku, pozwala uzyskiwać polimery rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych bez obniżania ich odporności termicznej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że stosuje się dibezwodniki kwasów dinaftalenotetrakarboksylowych, które poddaje się reakcji z aromatycznymi diaminami w obecności katalizatorów takich jak aromatyczne kwasy karboksylowe korzystnie kwas benzoesowy, kwas salicylowy, kwas polifosforowy, P_2O_5, fosfiny, korzystnie trifenylofosfina, lub aminy trzeciorzędowe, korzystnie izochinolina, pirydyna, względnie wobec katalizatorów kwasowych i zasadowych zastosowanych łącznie.

Istota wynalazku polega zatem na zastosowaniu jako monomerów dibezwodników kwasów dinaftalenotetrakarboksylowych zamiast uprzednio stosowanych dibezwodników kwasów fenyleno- czy naftalenotetrakarboksylowych. Ta pozornie drobna ale istotna różnica w strukturze wyjściowych monomerów wpływa zasadniczo na właściwości otrzymywanych produktów.

Jako dibezwodniki kwasów dinaftalenotetrakarboksylowych korzystnie stosuje się związki o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym Ar oznacza odpowiednio grupę: oksy, karbonylową, fenyleno-1,4-dioksy, fenyleno-1,3- dioksy, fenyleno-1,3-ditio, difenyleno-4,4'-dioksy, difenyleno- 2,2'-dioksy, oksyfenyleno-4,4'-dioksy, metylenodifenyleno-4,4'- dioksy, sulfonyldifenyleno-4,4'-dioksy, izopropylidenodifenyleno- 4,4'-dioksy, fenyleno-2,4-dikarbonylową, fenyleno-13- dikarnonylową lub naftaleno-2,6-dikarbonylową, fenyleno-1- karbonylo-4-oksy, fenyleno-1-karbonylo-3-oksy, karbonylodifenyleno-4,4'-dioksy, tiodifenyleno-4,4'-dioksy, fluorenylidenodifenyleno-4,4'-dioksy lub (10-okso-9,10- dihydroantrylideno)difenyleno-4,4'-dioksy.

Sposób według wynalazku jest wyjaśniony bliżej w następujących przykładach.

P r z y k ł a d I. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadza się 5 ml świeżego przedestylowanego m-krezolu, 0,742 g (1mmol) dibezwodnika kwasu 4,4' (fluorenylidenodifenyleno-4,4'- dioksy)dinaftaleno-1,8,1',8'-tetrakarboksylowego, 0,200 g (1 mmol) diaminodifenyloeteru oraz 0,244 g (2 mmole) kwasu benzoesowego. Otrzymaną mieszaninę przy intensywnym mieszaniu i w atmosferze gazu obojętnego ogrzewa się podnosząc temperaturę do 180°C w ciągu 10 godzin i utrzymując ją przez kolejne 18 godzin. Polimer po wytrąceniu etanolem, ekstrahuje się etanolem i suszy.

Właściwości uzyskanego polimeru: rozpuszczalny w m-krezolu, chloroformie, dimetyloacetamidzie, $\eta_{zred.} = 0{,}20$ dl. g^{-1}, temperatura destrukcji $T_d = 510°C$, (temperatura, przy której polimer traci 10% masy w powietrzu), temperatura zeszklenia $T_g = 310°C$.

P r z y k ł a d II. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadza się 10 ml świeżo przedestylowanego m-krezolu i 4,25 g P_2O_5 i przy intensywnym mieszaniu w atmosferze gazu obojętnego ogrzewa się w temperaturze 140°C przez 3 godziny. Do tak uzyskanego roztworu po ochłodzeniu wprowadza się 1,540 g (2 mmole) dibezwodnika 4,4'[10-okso-9,10-dihydroantrylideno)difenyleno-4,4'-dioksy]dinaftaleno-1,8,1',8'-tetrakarboksylowego kwasu i 0,40 g (2 mmole) 4,4'-diaminodifenyloeteru i całość ogrzewa w ciągu 10 godzin do temperatury 180°C, utrzymując ją następnie przez 18 godzin. Polimer wytrąca się etanolem, ekstrahuje etanolem i suszy. Właściwości uzyskanego polimeru: $\eta_{zred.} = 0{,}10$ dl.g^{-1}, temperatura destrukcji $T_d = 475$ °C.

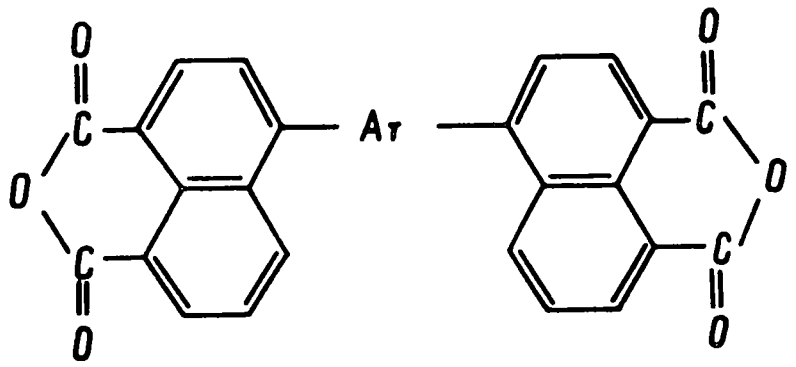
P r z y k ł a d III. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadza się 10 ml świeżo przedestylowanego m-krezolu 0,526 g (1 mmol) dibezwodnika 4,4'[fenyleno-1,4-dikarbonylo)-1,8,1',8'-tetrakarboksylowego kwasu, 0,184 g (1 mmol) 4,4'-diaminobifenylu- 1,1' i 0,244 g (2 mmole) kwasu benzoesowego. Mieszaninę przy intensywnym mieszaniu podgrzewa się do temperatury 180°C, w ciągu 10 godzin, a następnie utrzymuje w tej temperaturze przez następne 18 godzin. Polimer wytrąca się etanolem, ekstrahuje etanolem i suszy. Właściwości polimeru: $\eta_{zred.} = 0{,}66$ dl. g^{-1}, temperatura destrukcji $T_d = 435$ °C.

P r z y k ł a d IV. Syntezę polimeru prowadzono jak w przykładzie III stosując jako monomery 0,526 g (1 mmol) dibezwodnika 4,4'(fenyleno-1,3-dikarbonylo) dinaftaleno-1,8,1',8'-tetrakarboksylowego kwasu, 0,198 g (1 mmol) 4,4'-diaminodifenylo-metanu, 0,244 g

(2 mmole), kwasu benzoesowego. Parametry uzyskanego polimeru: $\eta_{zred.}$ = 2,63 dl. g^{-1}, temperatura destrukcji T_d = 450°C.

P r z y k ł a d V. Syntezę polimeru prowadzono jak w przykładzie III stosując jako monomery 0,526 g (1 mmol) dibezwodnika 4,4'(fenyleno-1,3-dikarbonylo)dinaftaleno-1,8,1',8'- tetrakarboksylowego kwasu, 0,20 g (1 mmol) 4,4'-diaminodifenylo- metanu, 0,258 g (2 mmole) izochinoliny. Parametry uzyskanego polimeru: $\eta_{zred.}$ = 0,90 dl. g^{-1}, temperatura destrukcji T_d = 455 °C.

P r z y k ł a d VI. Syntezę polimeru prowadzono jak w przykładzie III stosując jako monomery 0,526 g (1 mmol) dibezwodnika 4,4'(fenyleno-1,3-dikarbonylo)dinaftaleno-1,8,1',8'- tetrakarboksylowego kwasu, 0,20 g (1 mmol) 4,4'-diaminodifenylo- metanu, 0,129 g (2 mmole) izochinoliny. Parametry uzyskanego polimeru: $\eta_{zred.}$ = 1,4 dl. g^{-1}, temperatura destrukcji T_d = 450°C.



Departament Wydawnictw UP RP. Nakład 90 egz.
Cena 10 000 zł