



(12) Wirtschaftspatent

Korrigiert gemäß § 23 Absatz 2 Anordnung
über die Verfahren vor dem Patentamt

(19) **DD** (11) **154 985 C2**

4(51) C 08 G 59/50

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 218 888 0

(22) 05.02.80

(45) 28.09.88

(45) 25.11.87

(44) 05.05.82

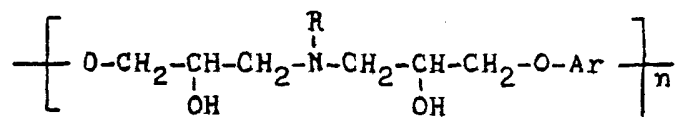
(71) siehe (72)

(72) Hörhold, Hans-Heinrich, Prof. Dr., Hermann-Matern-Straße 2, Jena-Lobeda, 6902, Klee, Joachim, Dipl.-Chem.; Martin, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Flammersheim, Hans-Jürgen, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, N-substituierten Poly(3.7-dihydroxy-1.9-dioxa-5-aza-namethylenarylenen)

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, N-substituierten Poly(3.7-dihydroxy-1.9-dioxa-5-aza-nonamethylen-arylenen)

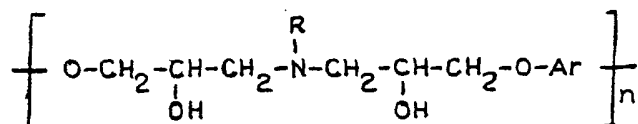


aus aromatischen Diglycidylethern und primären Monoaminen, **gekennzeichnet dadurch**, daß formelreiner Bisphenol-A-diglycidylether mit primären Monoaminen $\text{R}-\text{NH}_2$ im Molverhältnis 1,0:1,0 durch Schmelzepolymerisation bei 30–200°C umgesetzt wird, wobei R für einen Aryl-, Aralkyl- oder Cycloalkylrest oder einen hiervon abgeleiteten substituierten Rest stehen kann.

- 1.1. Verfahren nach Punkt 1., **gekennzeichnet dadurch**, daß als primäres Monoamin, Anilin, Anisidin, p-Chloranilin, p-Bromanilin, p-Jodanilin, p-Fluoranilin, Benzylamin, Phenethylamin, Cyclohexylamin oder Mischungen dieser Amine eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, N-substituierten Poly(3.7-dihydroxy-1.9-dioxa-5-azanonamethylen-arylenen), Polyhydroxypolyetherpolyamin-Verbindungen der folgenden Struktur:



Hochmolekulare Polymere dieser Art besitzen als polyfunktionelle Verbindungen auf Grund ihrer reaktionsfähigen Hydroxylgruppen sowie der zahlreichen Amin- und Ethergruppen wertvolle technisch nutzbare Eigenschaften, wie ausgezeichnete Haftung auf Glas, Metall, Kunststoff, Holz, Stein und anderen Werkstoffen, und ein hervorragendes Komplexbildungsvermögen für Metallionen. Sie sind in verschiedenen Lösungsmitteln, wie in Mischungen aus Chloroform/Methanol, in Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid, Dioxan und ähnlichem löslich und bilden aus Lösung leicht auftragbare Schutz- und Isolierschichten, die im Bedarfsfall durch geeignete Lösungsmittel wieder abgelöst werden können. Sie eignen sich daher besonders zur Konservierung von empfindlichen optischen, elektrischen oder mechanischen Bauteilen. Auf Grund der Thermoplastizität und Löslichkeit dieser Polymere ist ferner eine Verwendung als Schmelz- oder Lösungsklebstoff gegeben. Die Klebverbindungen lassen sich thermisch oder durch Lösungsmittel wieder lösen, was gleichfalls von Vorteil für die Bearbeitung optischer Bauteile und zur Bearbeitung von anderen Werkstoffen ist. Ferner sind die neuen Polymere thermoplastisch oder aus Lösung zu Fäden, Filmen, Schichten und Körpern verarbeitbar oder als chemische Zwischenprodukte für neuartige Polymerkombinationen und für die Herstellung zahlreicher Funktionspolymere geeignet (Reaktionen der Hydroxyl- und/oder Aminogruppen). Als ionenfreie Film- und Schichtbildner besitzen sie vornehmlich als elektrische Isolierschichten Bedeutung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Während Netzwerke aus Epoxidharzen und primären Diaminen als Duroplaste vielfältig technisch genutzt werden, sind hochmolekulare lineare Epoxid-Amin-Polyaddukte aus primären Monoaminen und mit wohldefinierter Molekülstruktur bisher nicht nach technisch vorteilhaften Verfahren herstellbar. Zwar ist oftmals über die Umsetzung von Epoxidharzen, die mehr als eine Epoxidgruppe besitzen, und primären Monoaminen berichtet worden, jedoch sind dabei stets nur Produkte erhalten worden, die entweder nur geringe mittlere Molekülmassen erreichen (weniger als $\bar{M}_n$ 10000) und/oder beträchtliche Abweichungen von der Idealstruktur aufweisen, oder in aufwendigen Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt werden (M. E. Sorokin, K. A. Lyalyushko, Khim. i Khim. Tekhnol. 1959, 358–62, C. A. 54, 373 d; L. Canonica et al., Makromolekulare Chemie 116, 158–172 [1968]; P. Schlack, DRP 676 117). Die optischen, elektrischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften dieser Produkte sind meist unbefriedigend und erreichen nicht die Grenzwerte, die für formelreine Polymere mit relativen mittleren Molekülmassen über 10000 ($\bar{M}_n$) zu erreichen sind.

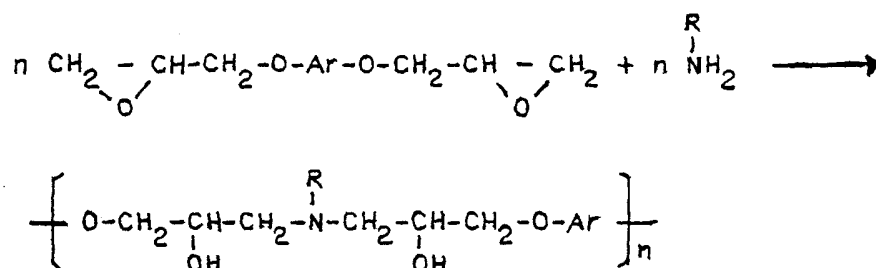
Am nächsten kommt dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen thermoplastischen Epoxid-Amin-Polyaddukten nach WP 211 599. Derartige Polyaddukte aus Diepoxiden und diskundären Diaminen weisen jedoch eine andere Molekülstruktur auf, die sich charakteristisch durch das verschiedene Verhältnis von Hydroxyl- und Aminogruppen von den Polymeren unterscheiden, die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellt werden. Bei den erfindungsgemäßen Polymeren beträgt das Verhältnis $\text{HO}:\text{RN} = 2:1$, während bei den Polymeren nach WP 211 599 dieses Verhältnis sich auf 1:1 beläuft. Das hat erhebliche Konsequenzen für die physikalischen und chemischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere. Insbesondere ist es nicht vorhersehbar, daß die erfindungsgemäße Schmelzpolymerisation zu hochmolekularen Polyaddukten führt und daß demzufolge sowohl Cyclisierungsreaktionen (zu Oligocyclen) wie auch Vernetzungsreaktionen, die dieses Ziel gefährden, unterdrückt werden können.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung von N-substituierten formelreinen, hochmolekularen Poly(3.7-dihydroxy-1.9-dioxa-5-aza-nonamethylen-arylen) zu offenbaren, das eine vorteilhafte Polymerisationstechnologie (lösungsmittelfreie Umsetzung, einfache Reaktionsführung, keine Aufwendungen für Isolierung und Reinigung der Produkte) ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß werden hochmolekulare, N-substituierte Poly-(3.7-dihydroxy-1.9-dioxa-5-aza-nonamethylen-arylene) durch ein Verfahren der Polyaddition von aromatischen Diglycidylethern mit primären Monoaminen hergestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß formelreiner Diandiglycidylether (DDGE, 2.2-Bis[4-(2.3-epoxypropoxy)-phenyl]propan), mit primären Monoaminen im Molverhältnis von 1,0:1,0 durch Schmelzpolymerisation bei Temperaturen von 30 bis 200°C, gegebenenfalls in Gegenwart von 0,1 bis 2,0 Ma.-% eines Alkohols oder Phenols als Beschleuniger, umgesetzt wird. Das Verfahren wird durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben.



Ar = $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$

R = Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkylrest oder hiervon abgeleiteter substituierter Rest

Als Diglycidylidihydroxyarylverbindung wird der Diglycidylether von Bisphenol A (DDGE; 2.2-Bis[4-(2.3-epoxypropoxy)-phenyl]propan) eingesetzt. Geeignete primäre Monoamine sind beispielsweise Anilin, p-Methoxyanilin, p-Chloranilin, Benzylamin, Phenethylamin und Cyclohexylamin. Der N-Substituent R kann demzufolge sowohl ein substituierter oder unsubstituierter Arylrest, ein Aralkylrest oder ein Cycloalkylrest sein.

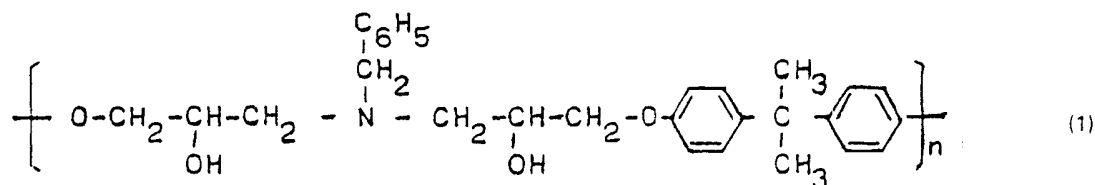
Formelreiner DDGE kann durch mehrfache fraktionierende Destillation von Epoxidharzen aus Bisphenol A und Epichlorhydrin relativ leicht gewonnen werden. Gegebenenfalls wird das Produkt kristallisiert. Der aromatische Diglycidylether wird mit der gleichmolaren Menge des betreffenden primären Monoamins innig vermischt, gegebenenfalls durch Erwärmen auf 30 bis 100°C und sorgfältiges Rühren. Dann wird die Mischung in einem Reaktionsgefäß, das in ein geeignetes Heizbad eingelassen ist, zwischen 10 und 150 Stdn. bis zum Erreichen von rel. mittleren Molekülmassen über $\bar{M}_n = 10000$ auf 30 bis 200°C erwärmt. Vorzugsweise wird eine Temperatur von 100–120°C eingestellt. Ist eine der Komponenten bei dieser Temperatur flüchtig, beginnt man die Reaktion bei 30–100°C, läßt sie bis zur Oligomerisation laufen und erhöht dann die Reaktionstemperatur auf 100–150°C. Es ist in besonderen Fällen zweckmäßig, die Reaktionstemperatur allmählich in den Bereich der Glasübergangstemperatur des Polyadduktes zu steigern, hier längere Zeit zu halten und schließlich auf eine Temperatur, die 10 bis 50°C über T_g liegt, zu erhöhen. Gegebenenfalls wird die Schmelzpolymerisation unter einer Schutzgaseinlage und gegebenenfalls bei Zusatz von 0,1–2 Ma.-% eines Alkohols oder Phenols als Beschleuniger, beispielsweise von Phenethylalkohol, Benzylalkohol, durchgeführt. Im allgemeinen ist aber ein Zusatz eines Beschleunigers nicht erforderlich. Nach hinreichend langer Reaktionszeit, deren Optimum durch Probenahme und Molekülmassebestimmung ermittelt wird, erhält man im allgemeinen eine homogene glasig amorphe Masse, die quantitativ aus den entsprechenden Polymeren besteht. Gelegentlich tritt eine leichte Verfärbung des Polymerisationsansatzes ein.

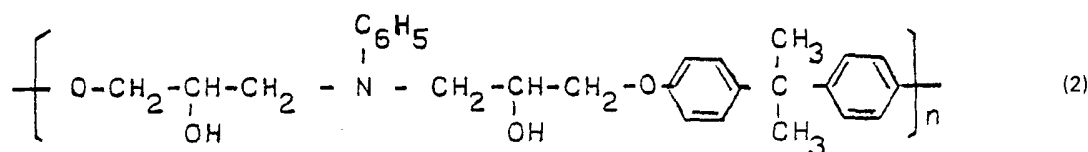
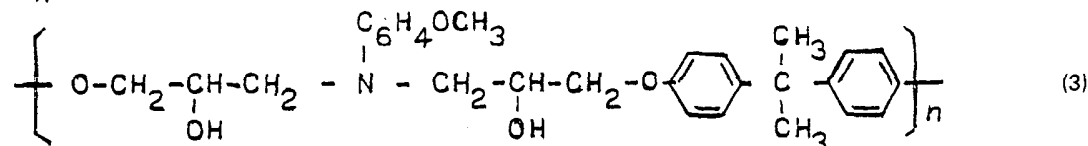
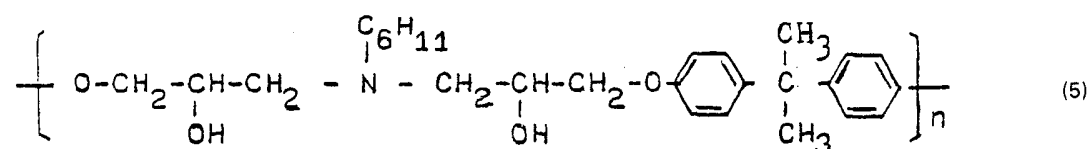
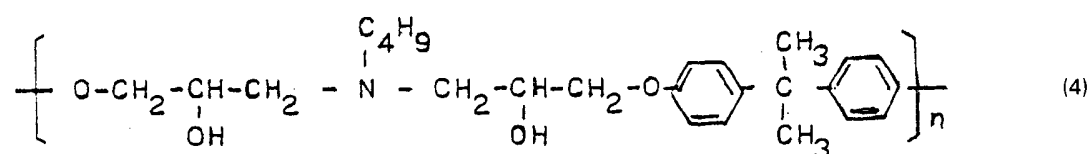
Nach Ablauf der Reaktionszeit ist das hergestellte Polymere ohne weitere Reinigungsoperationen zur thermoplastischen Verarbeitung oder Auflösung in geeigneten Lösungsmitteln verwendbar. Nötigenfalls kann eine Reinigung durch Umfällen erfolgen.

Aus 1,0 Mol DDGE und 1,0 Mol Benzylamin entsteht, beispielsweise erfindungsgemäß durch 60stündige Schmelzpolymerisation bei 105°C das glasig amorphe Poly(3.7-dihydroxy-5-benzyl-1.9-dioxa-5-aza-nonamethylen-phen-1.4-ylen-prop-2.2-ylen-phen-1.4-ylen) (1) mit einer relativen mittleren Molekülmasse von 18000 und einer Glasübergangstemperatur von 68°C. Das nahezu farblose Polymerisat löst sich in einer Mischung von Chloroform/Methanol (4:1) und bildet aus dieser Lösung ausgezeichnet auf Glas, Metall oder Kunststoff haftende transparente Filme.

Ähnlich entstehen beispielsweise aus Anilin und Anisidin die Polymeren 2 bzw. 3, die mit Glasübergangstemperaturen von über 85°C und ihrer ausgezeichneten Haftung auf Metall vorzüglich als Elektroisolierschicht geeignet sind.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polymere, vorzugsweise solche mit aliphatischen N-Substituenten, wie beispielsweise 4 und 5, eignen sich als Schmelzklebstoff oder als Zwischenprodukte für die Herstellung von thermoplastisch geformten Körpern oder von neuartigen Polymerkombinationen (Blends).



$\bar{M}_n$ 18 000 T_g 68 °C

 $\bar{M}_n$ 10 500 T_g 96 °C

 $\bar{M}_n$ 12 000 T_g 89 °C


Copolymere lassen sich mit der Mischung von zwei oder mehreren primären Monoaminen erhalten, wenn sichergestellt wird, daß das Molverhältnis der Diglycidylether-Verbindungen und der primären Monoamine stets 1,0:1,0 beträgt. Beispielsweise können 1,0 Mol DDGE mit einer Mischung von 0,5 Mol Anilin und 0,5 Mol Benzylamin umgesetzt werden, um ein hochmolekulares Copolymer von einer Glasübergangstemperatur von über 80°C zu ergeben.

Beispiel 1

5,00 g Diandiglycidylether, farblose Kristalle von Schmelzpunkt 42–44°C, werden mit 1,57 g Benzylamin vermischt bis eine homogene Mischung entsteht. Diese Mischung wird 60 Stunden auf 105°C erhitzt. Es entsteht ein glasig amorphes Polyaddukt der Struktur 1.

$\bar{M}_n$ 18 000 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform/Methanol)

T_g 68,5°C (DSC-1 Perkin Elmer)

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{NO}_4)_n$ (447,6) _n	Ber.:	C 75,14	H 7,43	N 3,13
	Gef.:	C 75,15	H 7,66	N 3,64

Das Polymer ist in Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ -Mischung löslich und bildet aus Lösung auf Glas gut haftende Filme.

Beispiel 2

5,00 g Diandiglycidylether, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 42–44°C, werden mit 1,36 g Anilin durch schwaches Erwärmen vermischt, und dann 50 Stunden bei 105°C polymerisiert. Es entsteht eine schwach braun gefärbte amorphe glasartige Masse, die aus dem Polymer 2 besteht.

$\bar{M}_n$ 10 500, T_g 96°C

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_4)_n$ (433,6) _n	Ber.:	C 74,80	H 7,21	N 3,23
	Gef.:	C 74,60	H 7,20	N 2,99

Das Produkt löst sich in Chloroform/Methanol-Mischung, Toluol/Cyclohexanon-Mischung, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon und bildet aus Lösung auf Glas oder Metall gut haftende Filme.

Beispiel 3

5,00 g Diandiglycidylether, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 42–44 °C, werden mit 1,80 g p-Anisidin durch schwaches Erwärmen und Rühren gut vermischt und dann 64 Stunden bei 105 °C polymerisiert. Es entsteht eine amorphe, glasartige Masse, die aus dem Polymer 3 besteht.

$\bar{M}_n$ 12000, T_g 89 °C

Elementaranalyse:

$(C_{28}H_{33}NO_5)_n$ (463,6) _n	Ber.:	C 72,55	H 7,18	N 3,02
	Gef.:	C 72,17	H 7,09	N 3,38

Das Polymer ist thermoplastisch und in einer Mischung von Chloroform/Methanol (4:1) sowie in Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan usw. löslich.

Beispiel 4

5,00 g Diandiglycidylether, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 42–44 °C, werden mit 1,45 g Cyclohexylamin durch Erwärmen auf 60 °C und sorgfältiges Verrühren vermischt. Diese homogene Mischung wird 24 Stunden bei 105 °C und weitere 60 Stunden bei 140 °C erhitzt. Es entsteht das glasartige, transparente Poly(3.7-dihydroxy-5-cyclohexyl-1.9-dioxa-5-aza-nonamethylen-phen-1.4-ylen-prop-2.2-ylen-phen-1.4-ylen), löslich in Chloroform/Methanol (4:1) und den vorstehend genannten aprotischen polaren Lösungsmitteln.

$\bar{M}_n$ 6000–10000

Elementaranalyse:

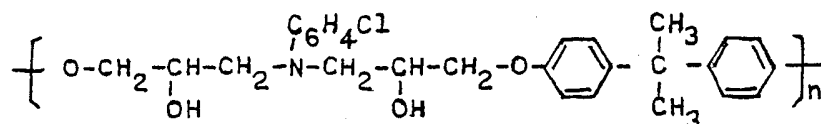
$(C_{27}H_{37}NO_4)_n$ (429,5) _n	Ber.:	C 73,77	H 8,48	N 3,19
	Gef.:	C 73,71	H 8,26	N 3,05

Beispiel 5

5,00 g Diandiglycidylether, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 42–44 °C, werden mit 0,78 g Benzylamin und 0,68 g Anilin unter Erwärmen vermischt. Die homogene Mischung wird 60 Stunden bei 105 °C erhitzt und ergibt nach dem Abkühlen eine transparente, hartelastische glasige Masse des entsprechenden Copolymeren. Es löst sich in den vorstehend genannten Lösungsmitteln.

Beispiel 6

5,00 g Diandiglycidylether, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 42–44 °C, werden mit 1,87 g p-Chloranilin durch Erwärmen und Rühren vermischt und die homogene Mischung 70 Stunden bei 105 °C polymerisiert. Es entsteht ein glasig amorphes Polyaddukt der Struktur



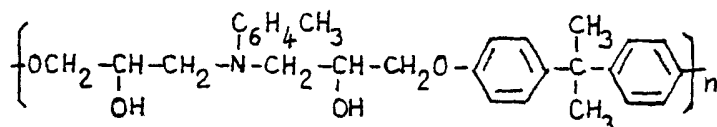
$\bar{M}_n$ 15500 (dampfdruckosmometrisch), T_g 111 °C (DSC), löslich in Chloroform/Methanol (4:1).

Elementaranalyse

$(C_{27}H_{30}ClNO_4)_n$ (468,0) _n	Ber.:	C 69,29	H 6,46	N 2,99	Cl 7,58
	Gef.:	C 69,08	H 6,66	N 3,31	Cl 7,52

Beispiel 7

5,00 g Diandiglycidylether, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 42–44 °C, werden mit 1,57 g p-Toluidin unter Erwärmen und Rühren vermischt, bis eine homogene Mischung entsteht. Diese Mischung wird 65 Stunden auf 105 °C erhitzt. Es entsteht ein glasig amorphes Polyaddukt der Struktur



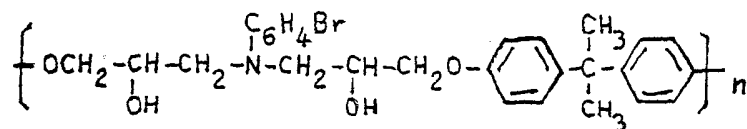
$\bar{M}_n$ 12600 (dampfdruckosmometrisch), T_g 98 °C (DSC), löslich in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (4:1), Pyridin, THF.

Elementaranalyse:

$(C_{28}H_{33}NO_4)_n$ (447,6) _n	Ber.:	C 75,14	H 7,43	N 3,13
	Gef.:	C 75,03	H 7,37	N 3,33

Beispiel 8

5,00 g Diandiglycidylether, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 42–44 °C, werden mit 2,53 g p-Bromanilin durch Erwärmen und Rühren vermischt, bis eine homogene Mischung entsteht. Diese Mischung wird 65 Stunden auf 105 °C erhitzt. Es entsteht ein glasig amorphes Polyaddukt der Struktur.



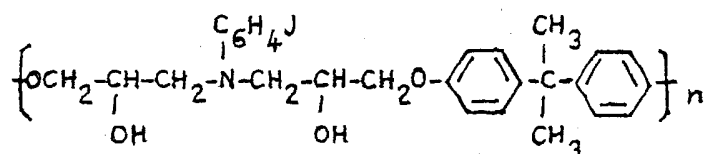
$\bar{M}_n$ 13500, T_g 112°C, löslich in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (4:1)

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{BrNO}_4)_n$ (512,5) _n	Ber.: C 63,28	H 5,90	Br 15,59	N 2,73
	Gef.: C 62,89	H 6,03	Br 15,38	N 2,82

Beispiel 9

5,00 g Diandiglycidylether, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 42–44°C, werden mit 3,22 g p-Jodanilin unter Erwärmen und Rühren vermischt. Die homogene Mischung wird 70 Stunden bei 105°C polymerisiert. Es entsteht ein glasig amorphes Polyaddukt der Struktur



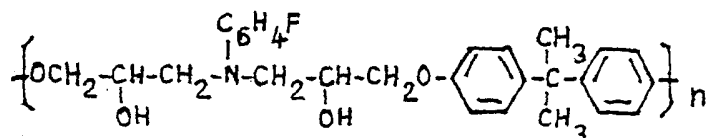
$\bar{M}_n$ 14100, T_g 117°C, löslich in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (4:1)

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{JNO}_4)_n$ (559,5) _n	Ber.: C 57,97	H 5,41	J 22,68	N 2,50
	Gef.: C 57,65	H 5,18	J 22,49	N 2,74

Beispiel 10

20,00 g Diandiglycidylether, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 42–44°C, werden mit 6,53 g p-Fluoranilin unter Erwärmen und Rühren homogen vermischt. Diese homogene Mischung wird 40 Stunden bei 110°C polymerisiert. Es entsteht ein glasig amorphes Polyaddukt der Struktur



$\bar{M}_n$ 11550, T_g 94°C

$(\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{FNO}_4)_n$ (451,5) _n	Ber.: C 71,82	H 6,70	F 4,21	N 3,10
	Gef.: C 72,11	H 7,13	F 4,53	N 3,53