

(57) Zusammenfassung

Polymere Tetraaroxyperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimide der allgemeinen Formel (I), (R^1 : gleiche oder verschiedene Arylreste, die durch Cyano, Nitro, Halogen, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_5 - C_7 -Cycloalkyl und/oder C_1 - C_{18} -Alkyl substituiert sein können und jeweils bis zu 24 C-Atome enthalten können; R^2 : C_2 - C_{30} -Alkylengruppen, deren Kohlenstoffkette durch 1 bis 10 Sauerstoffatome in Etherfunktion oder eine Phenyl- oder Cyclohexylengruppe unterbrochen sein kann, oder gegebenenfalls durch C_1 - C_{10} -Alkylen oder Sauerstoff verbrückte C_6 - C_{30} -Arylen- oder Cyclohexylenreste; n: 2 bis 100) der allgemeinen Formel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung sowie Tetra-aroxyperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydride als ihre Zwischenprodukte.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

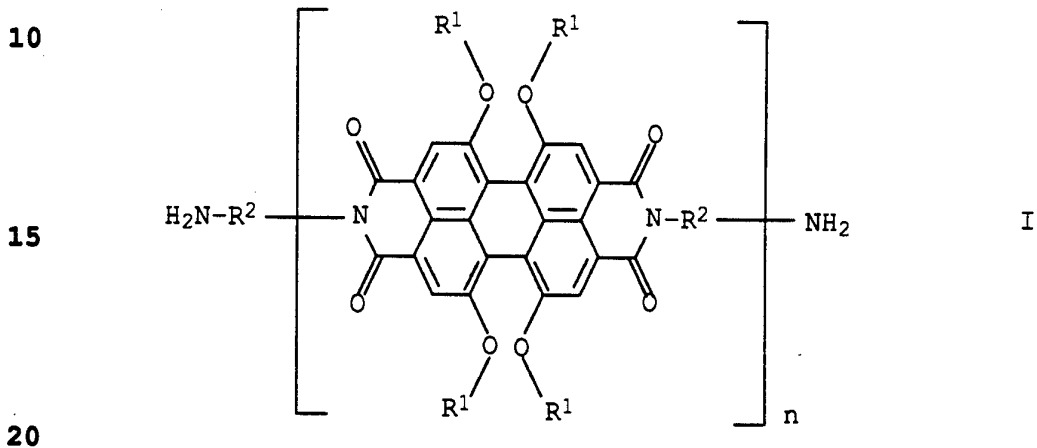
AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Tetraaroxyperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurepolyimide

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Tetraaroxyperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurepolyimide der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

25 R^1 gleiche oder verschiedene Arylreste, die durch Cyano, Nitro, Halogen, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_5 - C_7 -Cycloalkyl und/oder C_1 - C_{18} -Alkyl substituiert sein können und jeweils bis zu 24 C-Atome enthalten können;

30 R^2 C_2 - C_{30} -Alkylengruppen, deren Kohlenstoffkette durch 1 bis 10 Sauerstoffatome in Etherfunktion oder eine Phenylen- oder Cyclohexylengruppe unterbrochen sein kann, oder gegebenenfalls durch C_1 - C_{10} -Alkylen oder Sauerstoff verbrückte C_6 - C_{30} -Arylen- oder Cyclohexylenreste;

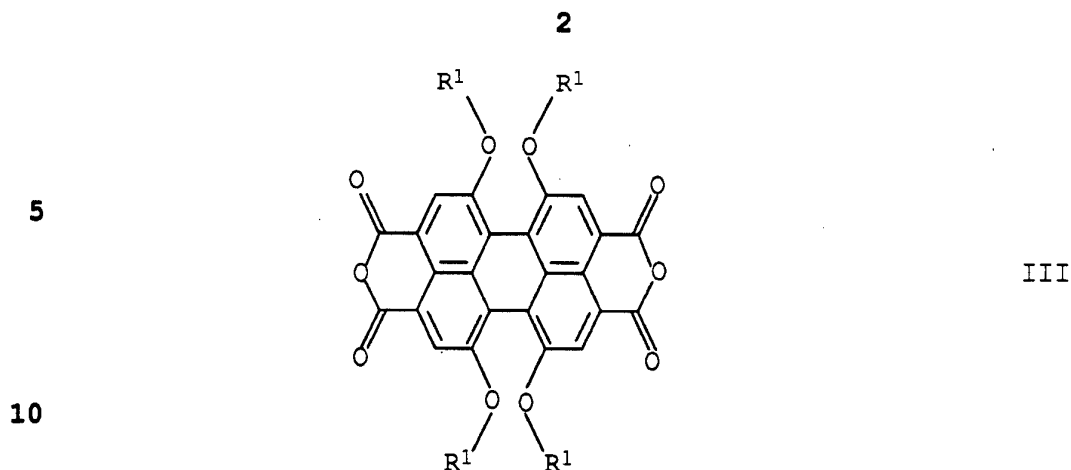
35 n 2 bis 100,

sowie die Herstellung dieser Polyimide und ihre Verwendung in Farbstofflasern, Lichtsammelsystemen, Druckfarben und Anstrichmitteln und zur Einfärbung von Kunststoffen.

40

Weiterhin betrifft die Erfindung neue Tetraaroxyperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydride der allgemeinen Formel III

45



und die entsprechenden Tetraaroxyperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuren (IIa) als Zwischenprodukte für die Herstellung der Polyimide I.

Für Fluoreszenzfarbstoffe gibt es bekanntermaßen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten; sie werden beispielsweise zur flächenmäßigen Konzentrierung von Licht in Lichtsammelsystemen, zur Herstellung von Farbstofflasern und Tagesleuchtfarben sowie auch allgemein zur Einfärbung von Druckfarben, Anstrichmitteln und Polymeren eingesetzt.

Hierfür müssen die Farbstoffe eine Reihe von Eigenschaften aufweisen, die insbesondere für Lichtsammelsysteme hoch sind. Sie müssen hohe Fluoreszenz, einen breiten Absorptionsbereich, gute Trennung von Absorptions- und Emissionsbanden im Anwendungsmedium, hohe Lichtechtheit und gute Löslichkeit und gleichzeitig geringe Neigung zur Migration im Anwendungsmedium aufweisen.

Diese Anforderungen sind gleichzeitig nur schwer zu erfüllen. Das gilt auch für die in der EP-A-227 980 beschriebenen Fluoreszenzfarbstoffe auf der Basis von monomeren, vierfach substituierten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimiden, die hinsichtlich ihrer Migrationsbeständigkeit teilweise nicht zufriedenstellend sind.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Fluoreszenzfarbstoffe bereitzustellen, die dem geforderten Eigenschaftsprofil besonders nahe kommen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Tetraaroxyperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurepolyimide I gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung der Polyimide I gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

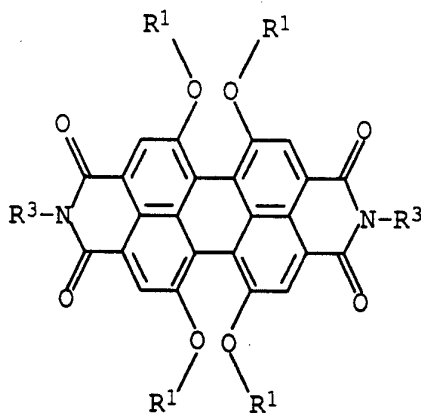
3

- a) ein Tetraaroxyperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid der allgemeinen Formel II

5

10

15



II

20

in der die Reste R^3 C_1 - C_{30} -Alkylreste, deren Kohlenstoffkette durch 1 bis 10 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C_5 - C_7 -Cycloalkyl- oder Phenylreste, die jeweils durch bis zu 2 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein können, bedeuten,

25

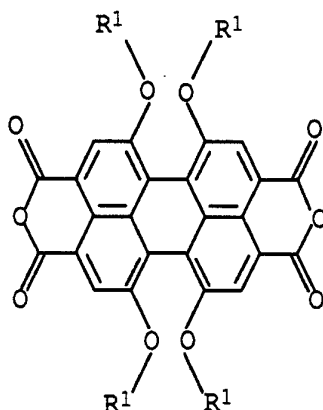
mit einer Base in einem polaren, protischen Lösungsmittel behandelt und

- b) das in Schritt a) erhaltene Tetraaroxyperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid der allgemeinen Formel III

30

35

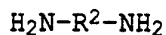
40



III

mit einem Diamin der allgemeinen Formel IV

45



IV

in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels zunächst unter sau-

rer und dann unter basischer Katalyse bei 170 bis 200°C polykondensiert.

Außerdem wurde die Verwendung der Polyimide I zur Herstellung von 5 Farbstofflasern und Lichtsammelsystemen und zur Pigmentierung von Druckfarben, Anstrichmitteln und Kunststoffen gefunden.

Nicht zuletzt wurden die Tetraaroxyperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydride III und die entsprechenden Tetraaroxyperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuren (IIIa) als Zwischenprodukte für 10 die Herstellung der Polyimide I gefunden.

Geeignete Reste R¹ sind dabei Arylreste, wie Naphthyl, Anthryl und besonders Phenyl. Die Arylreste konnten durch Cyano, Nitro, Halogen, insbesondere Chlor, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₅-C₇-Cycloalkyl, vor allem Cyclohexyl, und/oder C₁-C₁₈-Alkyl substituiert sein und enthalten jeweils in der Regel bis zu 24 C-Atome. Die Reste R¹ können gleich oder verschieden sein, sind jedoch bevorzugt gleich. 15

20 Beispiele für die als Substituenten geeigneten C₁-C₁₈-Alkoxy- und Alkylgruppen sind:

- Methoxy, Methoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, 25 Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, Hexadecyloxy, Heptadecyloxy und Octadecyloxy sowie weitere verzweigte Reste dieser Art;
- 30 - Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Penta- 35 decyl, Hexadecyl, Heptadecyl und Octadecyl sowie weitere verzweigte Reste dieser Art.

Beispiele für bevorzugte substituierte Arylreste sind 4-tert.-Butylphenyl, 2-Cyclohexyl-4-methylphenyl, 2- und 4-Cyclohexylphenyl, 4-Hexyloxyphenyl, 2-Phenylphenyl, 4-Cyanophenyl-o-nitrophenyl, Benzylphenyl und 2-Benzyl-4-chlorphenyl. 40

Bei den Gruppen R² handelt es sich vorzugsweise um aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Gruppen.

45 Geeignete Alkylengruppen enthalten in der Regel 2 bis 30, bevorzugt 3 bis 10 C-Atome. Beispielsweise seien genannt: Ethylen, 1,2- und 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- und 2,3-Butylen, 1,2-,

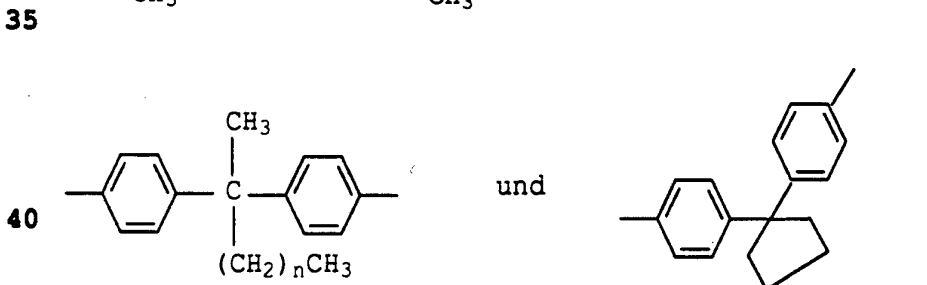
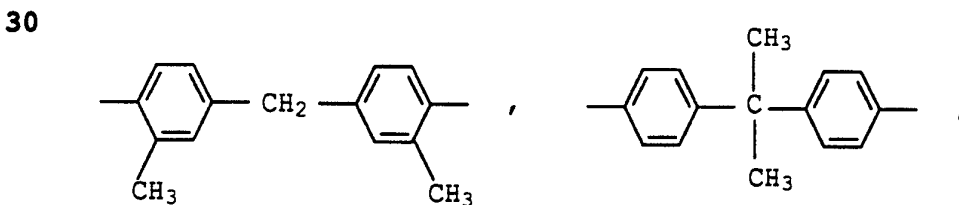
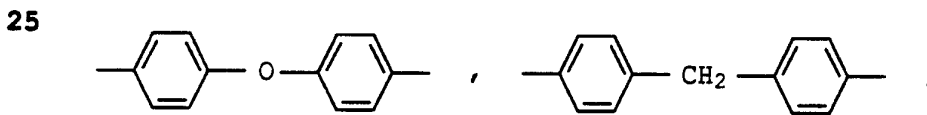
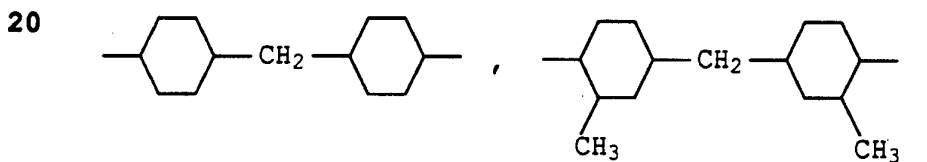
5

1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,3- und 2,4-Pentylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonamethylen und Decamethylen sowie weitere verzweigte Reste dieser Art.

5 Zusätzlich kann die Kohlenstoffkette dieser Gruppen noch durch 1 bis 10 Sauerstoffatome in Etherfunktion oder Phenylen oder Cyclohexylen unterbrochen sein. Als Beispiele seien genannt (dabei bedeuten Ph= Phenylen, C₆H₄= Cyclohexylen):

10 $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{[(CH}_2)_2\text{-O]}_2\text{-}(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{[(CH}_2)_2\text{-O]}_3\text{-}(\text{CH}_2)_2-$,
 $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-}(\text{CH}_2)_4\text{-O-}(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-}[\text{(CH}_2)_2\text{-O}]_2\text{-}(\text{CH}_2)_3-$,
 $-\text{CH}_2\text{-Ph-CH}_2-$ und $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2-$.

Geeignete cyclische Gruppen R² sind insbesondere Cyclohexylen und
 15 Phenylen, aber auch Naphthylen. Insbesondere können auch zwei Arylen- oder Cyclohexylenreste über Sauerstoff oder C₁-C₁₀-Alkylen verbrückt sein. Beispiele für diese Gruppierungen sind (dabei bedeuten n= 1 bis 10):



45

6

Die Variable n bedeutet schließlich einen Mittelwert für die Anzahl der im Polyimid I enthaltenen Perylendiimideinheiten und beträgt in der Regel 2 bis 100, bevorzugt 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 40.

5

Die erfindungsgemäßen Polyimide I zeichnen sich insgesamt durch hervorragende Eigenschaften aus: Sie weisen hohe Lichtechtheit, hohe thermische Stabilität, hohe Fluoreszenz und einen breiten Absorptionsbereich auf. Sie sind trotz ihrer Molekülgröße sehr gut löslich und zeigen gleichzeitig nur geringe Migrationstendenz im jeweiligen Anwendungsmedium. Zudem sind sie leicht filmbildend und ziehen als homogener Film auf Glas oder Kunststoff auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Polyimide I läuft zweistufig über die neuen Tetraaroxyperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydride III bzw. die entsprechenden Säuren (IIIa) als Zwischenprodukte ab.

Als Edukte bei der in Schritt a) erfolgenden Synthese der Anhydride III werden die oben definierten Tetraaroxyperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimide II eingesetzt.

Geeignete Reste R³ am Imidstickstoffatom sind dabei C₁-C₃₀-Alkylreste, vorzugsweise C₁-C₁₈-Alkylreste wie sie bei R¹ genannt sind, C₅-C₇-Cycloalkylreste, vor allem Cyclohexylreste, und Phenylreste.

Die Kohlenstoffkette der Alkylreste kann durch 1 bis 10 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein. Beispiele hierfür sind: 2-Methoxy-, 2-Ethoxy-, 2-Propoxy-, 2-Isopropoxy- und 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Isopropoxybutyl, 5-Ethoxypentyl, 6-Methoxyhexyl, 4-Oxa-6-ethyldecyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxa-octyl, 3,6-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl und 3,6,8-Trioxaundecyl.

Die Cycloalkyl- und Phenylreste können durch bis zu 2 C₁-C₄-Alkylgruppen, wie sie ebenfalls oben genannt sind, substituiert sein.

Die Perylimide II sind aus der EP-A-227 980 bekannt und können, wie dort beschrieben, durch Umsetzung der Tetrachlorperylimide mit den entsprechenden Arylaten hergestellt werden.

In Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Perylimid II durch Einwirkung einer Base in Gegenwart eines polaren, aprotischen Lösungsmittels in das entsprechende Anhydrid III überführt. Die Säure (IIIa) selbst ist nicht beständig und wandelt sich praktisch sofort in das Anhydrid um.

Als Basen sind dabei vor allem anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid geeignet.

Wie für derartige Reaktionen üblich, wird die Base im Überschuß, 5 d.h. in der Regel in Mengen von 1 bis 10 mol pro 10 mmol eingesetzt.

Als polare, protische Lösungsmittel kommen insbesondere C₁-C₁₀-Alkanole wie Propanol, Isopropanol, n-Butanol, n-Hexanol, n-Decanol, 10 nol, vorzugsweise tert.-Butanol in Frage. Zweckmäßigerweise wird noch eine geringe Menge Wasser, im allgemeinen 0,1 bis 0,4 mol pro mmol II zugefügt, um die Abtrennung des Produkts zu erleichtern.

15 Auch die Menge Lösungsmittel ist an sich unkritisch. Übliche Mengen sind 0,5 bis 1,2 mol pro mmol II.

Zweckmäßigerweise geht man in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens so vor, daß man die Mischung aus Perylendiimid II, 20 Base und Lösungsmittel mehrere h, in der Regel 10 bis 48 h, unter Rückfluß, d.h. etwa auf 80 bis 140°C, erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kann dann die organische Phase abgetrennt werden. Die Isolation des Anhydrids III kann in üblicher Weise durch Ausfällen mit einer Säure, Abfiltrieren, Waschen und Trocknen erfolgen. 25 gen.

In Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden das in a) erhaltene Anhydrid III und ein Diamin IV polymerisiert.

30 Diese Polykondensation wird bevorzugt in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels zunächst unter saurer und anschließend unter basischer Katalyse durchgeführt.

Als polare Lösungsmittel eignen sich die bei der Herstellung von 35 Polyimiden eingesetzten Lösungsmittel. Als bevorzugte Beispiele seien Kresol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyridon, 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-on genannt. Das Lösungsmittel wird üblicherweise in Mengen von 0,8 bis 2 mol, vorzugsweise um 1 mol pro 10 mmol Diamin IV eingesetzt.

40 Als saurer Katalysator ist z.B. Benzoesäure bevorzugt. Im allgemeinen verwendet man 2 bis 4 mol, insbesondere 2 mol Katalysator pro mol III. Besonders geeignete basische Katalysatoren sind beispielsweise Chinolin und Isochinolin, die üblicherweise ebenfalls 45 in Mengen von etwa 2 bis 4 mol, vorzugsweise 2 mol pro mol III eingesetzt werden.

8

Die Reaktionstemperatur beträgt in der Regel 170 bis 200°C.

Zweckmäßigerweise geht man bei der Polykondensation so vor, daß man eine Mischung aus Diamin IV, Lösungsmittel, Anhydrid III und
5 saurem Katalysator zunächst etwa 8 bis 12 h und nach Zugabe des basischen Katalysators üblicherweise weitere 15 bis 24 h auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kann das Polyimid I durch Lösen in Chloroform vom Reaktionsgemisch abgetrennt und durch Zugabe von Methanol wieder ausgefällt
10 werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch gute Ausbeuten und hohe Reinheit der erhaltenen Polyimide I aus.

15 Die Polyimide I eignen sich vorteilhaft für die für Fluoreszenzfarbstoffe üblichen Anwendungszwecke wie die Herstellung von Lichtsammelsystemen und Farbstofflasern, die in der EP-A-227 980 bzw. der DE-A-3 413 418 und der jeweils angegebenen Literatur beschrieben ist. Weiterhin können sie zur Pigmentierung von Druck-
20 farben, Anstrichmitteln, insbesondere auch Tagesleuchtfarben, und Kunststoffen eingesetzt werden.

25

30

35

40

45

Beispiele

Herstellung von polymeren Tetraaroxyperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimiden I'

5

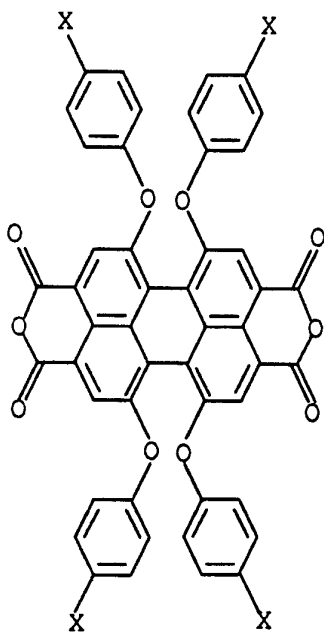
a) Herstellung der Tetraaroxyperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydride III'

10

15

20

25



III'

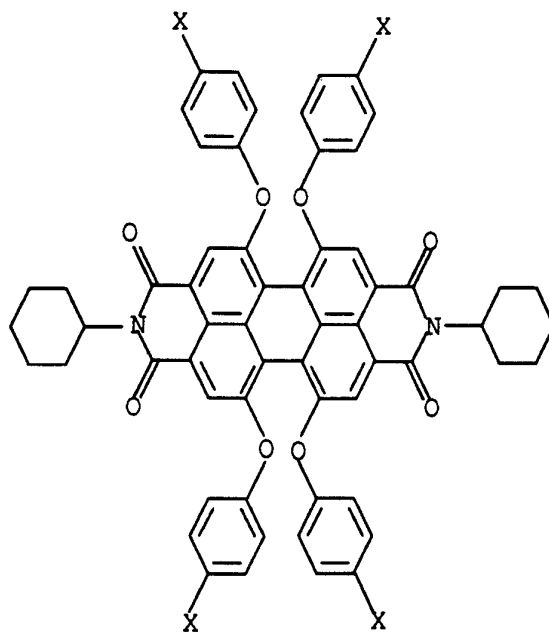
Eine Mischung aus 0,74 mmol eines Perylimids II

30

35

40

45



II

10

und 6,0 g Kaliumhydroxid, 60 ml tert.-Butanol und 3 ml Wasser wurde 25 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die flüssige organische Phase abgetrennt und mit dem gleichen Volumen 2 N Salzsäure versetzt.

5

Nach 8 h wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt erneut in 5 gew.-%iger ethanolischer Natriumhydroxidlösung gelöst und durch Zugabe von 2 N Salzsäure wieder ausgefällt.

10

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen und deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

15

20

25

30

35

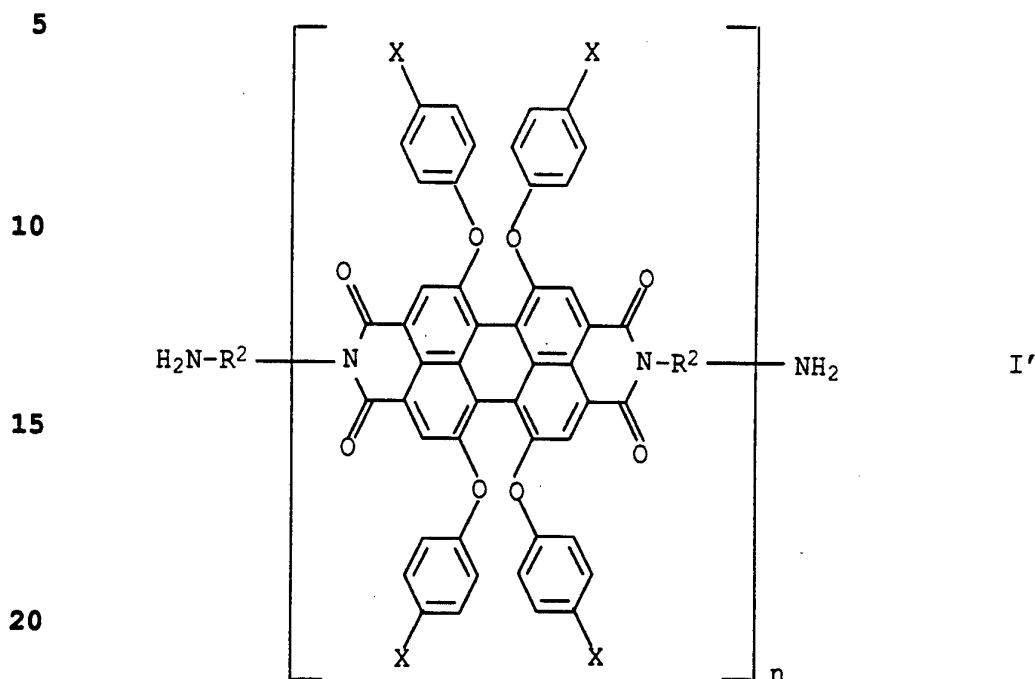
40

45

Tabelle 1: Tetraaroxyperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydride III'

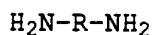
Bsp.	X	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]	IR (KBr) ν (C=O) [cm ⁻¹]	Absorpt. UV-VIS (CHCl ₃) ν_{max} [nm]	Fluoreszenz (CHCl ₃) λ_{max} [nm]	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (4H, arom.H; 8H, arom.H)	MS (70eV) gef.; ber.	Elementaranalyse %C: gef.; ber. %H: gef.; ber.	
1	-C(CH ₃) ₃	82	>300	1780, 1740	585	615	8,20; 7,23, 6,98	985,14; 985,14	78,06; 78,02	5,52; 5,73
2	-H	88	>300	1700, 1660	571	610	8,10 7,18, 6,82	760,12; 760,13	75,73; 75,79	3,22; 3,16

- b) Herstellung der polymeren Tetraaroxyperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimide I'



Eine Mischung aus 0,3 mmol eines Diamins IV'

25



IV'

30

gelöst in 3 ml m-Kresol, 0,3 mmol eines Anhydrids III' und 0,6 mmol Benzoesäure wurde unter Rühren und Einleiten von Argon auf 190°C erhitzt und 9 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Zusatz von 0,6 mmol Isochinolin, gelöst in 0,3 ml m-Kresol, wurde die Polykondensation weitere 19 h bei 190°C fortgesetzt.

35

Dann wurde die viskose Reaktionsmasse auf Raumtemperatur abgekühlt, und Chloroform wurde zugegeben. Die erhaltene Polymerlösung wurde filtriert, eingeeengt, und das Polyimid I' wurde durch Zugabe von Methanol ausgefällt, rekristallisiert und bei Normaldruck über einen G4-Glasfilter filtriert.

40

Alle erhaltenen Polyimide I' zeigten die charakteristischen Schwingungen für aromatische Imide in Sechsringen bei 1700 cm⁻¹ und für an zwei aromatische Ringe gebundene Carbonylgruppen bei 1660 cm⁻¹ und waren an Luft und unter Stickstoff bis 350°C thermisch stabil.

45

13

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen und ihre Ergebnisse sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2: Polymere Tetraaroxyperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimide I'

Bsp.	X	R	n	Ausbeute [%]	Absorption UV-VIS (CHCl ₃) λ _{max} [nm]	Fluoreszenz (CHCl ₃) λ _{max} [nm]
3	-C(CH ₃)	-(CH ₂) ₉ -	20-25	94	589	615
4	-C(CH ₃)	-Ph-O-Ph-*	20-25	95	608	622
5	-C(CH ₃)	-Ph-CH ₂ -Ph-	20-25	90	592	619
6	-H	-Ph-O-Ph-	20-25	95	599	621

* Ph = Phenylen

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp.	Elementaranalyse			M _n ^a (GPC)	M _w ^b (GPC)	M _w /M _n	η (CHCl ₃ , 25°C) ^c [dl/g]
	% C: gef.; ber.	% H: gef.; ber.	% N: gef.; ber.				
3	78,80; 79,80	6,68; 6,74	2,32; 2,53	11290	22590	2,0	0,24
4	78,94; 79,42	5,45; 5,51	2,12; 2,44	23010	46860	2,0	0,40
5	79,40; 80,60	5,74; 5,80	2,47; 2,44	30450	64070	2,1	0,52
6	76,85; 77,90	3,35; 3,49	3,13; 3,03	6950	34840	5,0	0,14

^a M_n: Zahlenmittel-Molekulargewicht

^b M_w: Gewichtsmittel-Molekulargewicht

^c η : inhärente Viskosität

Tabelle 3: Untersuchung der Löslichkeit der Polyimide I' (0,5 g/100 ml Lösungsmittel)

Bsp.	m-Kresol	n-Methyl- pyrrolidon	Dimethyl- acetamid	Chloroform	Methylen- chlorid	Tetrahydro- furan	Toluol
3	+++	+++	++	+++	+++	+++	++
4	+++	++	+-	+++	+++	+-	+-
5	+++	++	+-	+++	+++	+-	+-
6	++	++	-	+-	+-	+-	-

dabei bedeuten:

+++ bei Raumtemperatur löslich

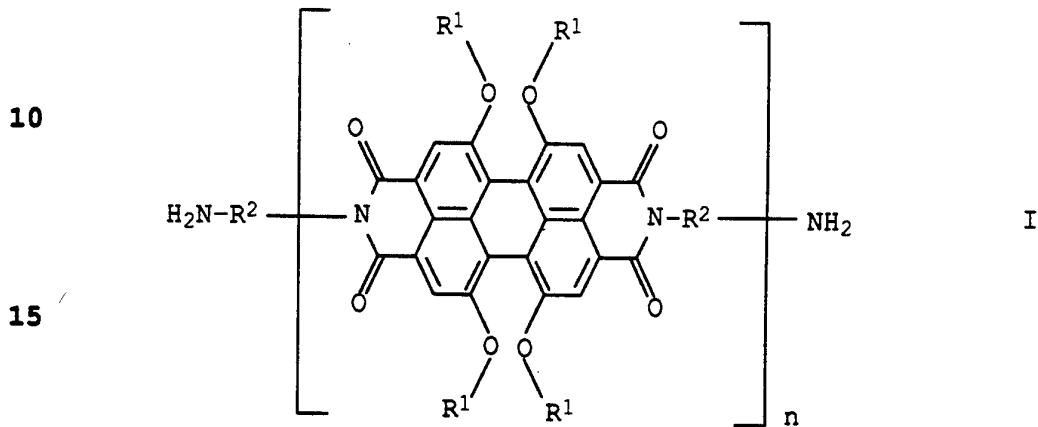
++ bei Erhitzen löslich

+ teilweise löslich

- unlöslich

Patentansprüche

1. Tetraaroxyperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurepolyimide der allgemeinen Formel I



20 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

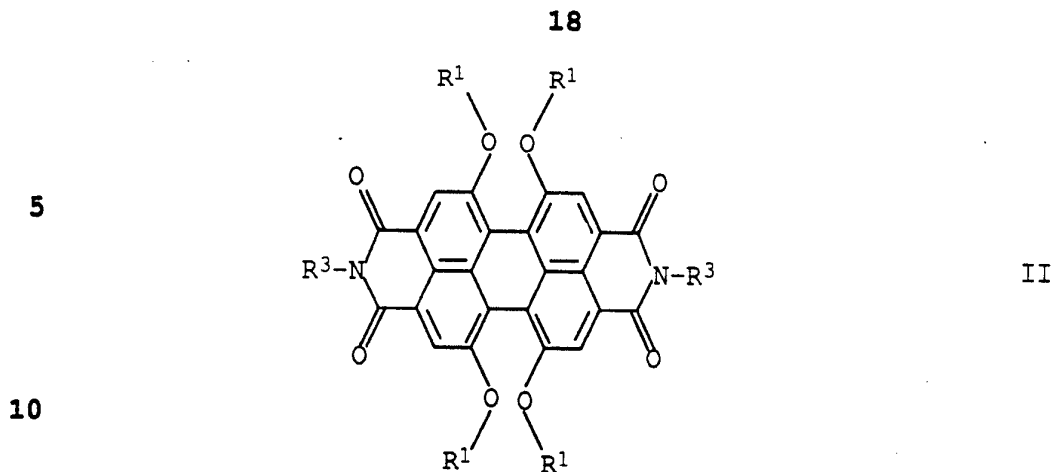
25 R^1 gleiche oder verschiedene Arylreste, die durch Cyano, Nitro, Halogen, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_5 - C_7 -Cycloalkyl und/oder C_1 - C_{18} -Alkyl substituiert sein können und jeweils bis zu 24 C-Atome enthalten können;

30 R^2 C_2 - C_{30} -Alkylengruppen, deren Kohlenstoffkette durch 1 bis 10 Sauerstoffatome in Etherfunktion oder eine Phenylen- oder Cyclohexylengruppe unterbrochen sein kann, oder gegebenenfalls durch C_1 - C_{10} -Alkylen oder Sauerstoff verbrückte C_6 - C_{30} -Arylen- oder Cyclohexylenreste;

n 2 bis 100.

35 2. Verfahren zur Herstellung von Tetraaroxyperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurepolyimiden der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

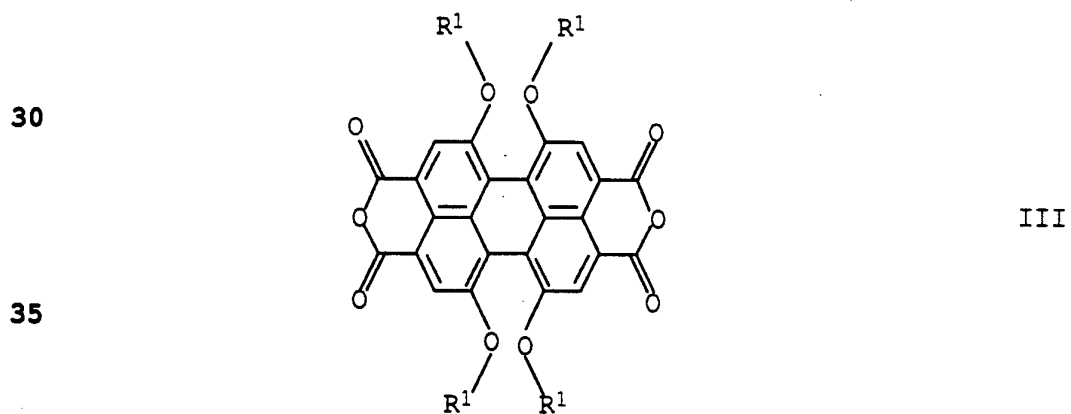
40 a) ein Tetraaroxyperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid der allgemeinen Formel II



15 in der die Reste R^3 C_1 - C_{30} -Alkylreste, deren Kohlenstoffkette durch 1 bis 10 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C_5 - C_7 -Cycloalkyl- oder Phenylreste, die jeweils durch bis zu 2 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein können; bedeuten,

20 mit einer Base in einem polaren, protischen Lösungsmittel behandelt und

b) das in Schritt a) erhaltene Tetraaroxyperylen-
 25 3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid der allgemeinen Formel III



40 mit einem Diamin der allgemeinen Formel IV



45 in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels zunächst unter saurer und dann unter basischer Katalyse bei 170 bis 200°C polykondensiert.

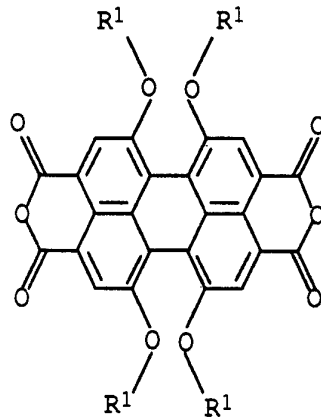
19

3. Verwendung von Tetraaroxyperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurepolyimiden der Formel I gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Farbstofflasern und Lichtsammelsystemen und zur Pigmentierung von Druckfarben, Anstrichmitteln und Kunststoffen.

5

4. Tetraaroxyperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydride der allgemeinen Formel III

10



III

15

20

in der die Reste R¹ gleiche oder verschiedene Arylreste bedeuten, die durch Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₅-C₇-Cycloalkyl und/oder C₁-C₁₈-Alkyl substituiert sein können und jeweils bis zu 24 C-Atome enthalten können,

25

und die entsprechenden Tetraaroxyperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuren (IIIa).

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 94/01345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C08G73/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 445 577 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 11 September 1991 see claims 1-6 ---	1-4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 353 (C-530)(3200) 21 September 1988 & JP,A,63 110 219 (TOSOH CORPORATION) see abstract ---	1-4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 244 (C-947)(5287) 4 June 1992 & JP,A,04 053 894 (NIHON KAGAKU HATSUKOU K.K.) see abstract -----	1-4

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

- * Special categories of cited documents :
- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 - 'E' earlier document but published on or after the international filing date
 - 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 - 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 - 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 - 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 - 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 - '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 19 August 1994	Date of mailing of the international search report 30. 08. 94
---	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Glanddier, A
---	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 94/01345

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0445577	11-09-91	DE-A- 4006646	05-09-91

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C08G73/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 445 577 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 11. September 1991 siehe Ansprüche 1-6 ---	1-4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 353 (C-530)(3200) 21. September 1988 & JP,A,63 110 219 (TOSOH CORPORATION) siehe Zusammenfassung ---	1-4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 244 (C-947)(5287) 4. Juni 1992 & JP,A,04 053 894 (NIHON KAGAKU HATSUKOU K.K.) siehe Zusammenfassung -----	1-4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30. 08. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01345

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0445577	11-09-91	DE-A- 4006646	05-09-91
