(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 677 018**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **92 06562**

(51) Int Cl[5] : C 07 D 207/452, 209/56//C 08 F 22/40

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 29.05.92.

(30) **Priorité** : 31.05.91 US 708319.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 04.12.92 Bulletin 92/49.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION* — US.

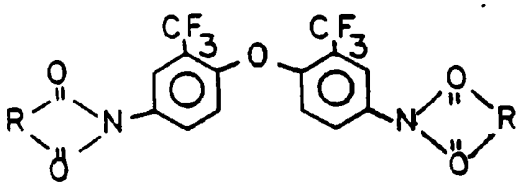
(72) **Inventeur(s) :** Buchanan Robert A., Ostrozynski Robert L. et Lin Henry C.

(73) **Titulaire(s) :**

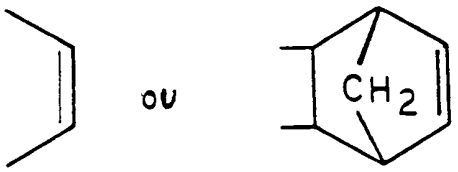
(74) **Mandataire :** Cabinet Regimbeau Martin Schrimpf Warcoin Ahner.

(54) N,N-bis-imides fluorés.

(57) La présente invention concerne de nouveaux N,N-bis-imides fluorés de formule



où R est un radial bivalent de formule



Les composés sont tout particulièrement utiles comme monomères dans la préparation de polymères à haute performance.

FR 2 677 018 - A1

Arrière-plan technologique de l'invention

La présente invention concerne de nouveaux bis-imides d'éther aromatique contenant du fluor, utiles dans la préparation de résines thermodurcissables.

Description de la technique antérieure

Des résines thermodurcissables ayant une structure fondée sur des liaisons imide sont utilisées dans l'industrie pour des applications s'appuyant sur leurs propriétés avantageuses, telles que l'isolation électrique, la stabilité thermique et la stabilité dimensionnelle des articles moulés. Ces polyimides de type addition sont des polymères réticulés qui peuvent être préparés à partir de bis-imides qui sont fonctionnalisés avec des groupes terminaux insaturés, tels que les groupes norbornényle ou éthynyle, aptes à subir une polymérisation thermique pour former un polyimide hautement réticulé. Les polymères ainsi formés sont thermodurcis et ne peuvent pas être retraités par la chaleur et la pression. Des résines de ce type sont utilisées dans un grand nombre d'applications telles que, par exemple, comme vernis d'imprégnation, articles ou composants moulés, plaques stratifiées, fabrication de plaquettes de circuits imprimés électroniques, adhésifs, etc. L' importance des différentes propriétés de la résine varie en fonction de l'application finale à laquelle elle est destinée et les propriétés d'une résine particulière dépendent, en partie, de la composition élémentaire et de la structure des monomères de bis-imide employés. Les bis-imides fluorés selon la présente invention conviennent

tout à fait pour une utilisation comme monomères pour la préparation de polyimides de type addition.

Un avantage important des polyimides fondés sur les bismaléimides et bisnadimides fluorés de la présente invention est celui de leurs propriétés électriques améliorées. En particulier ces polymères sont utiles comme couches diélectriques dans des applications en microélectronique. La constante diélectrique (mesurée selon la norme ASTM D 150 - 87) d'un polyimide est le rapport de la capacitance d'un condensateur contenant le polyimide à la capacitance du même système d'électrode avec de l'air en remplacement de l'isolation. On préfère de faibles valeurs de diélectrique, car celles-ci permettent une densité de circuit accrue et un fonctionnement à haute vitesse - haute fréquence dans la région des mégahertz élevés.

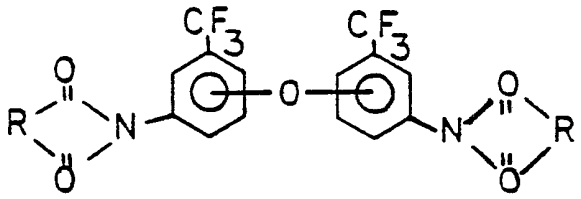
Une autre propriété importante est l'absorption d'humidité qui est une mesure de la quantité d'humidité qu'un polymère absorbe à partir de l'air à des degrés d'humidité différents. L'incorporation de bismaléimides et de bisnadimides fluorés selon la présente invention abaisse l'absorption d'humidité du polymère. Une plus faible absorption d'humidité est importante, étant donné que la quantité d'humidité sur un matériau a un effet marqué sur les propriétés électriques de celui-ci, comme la constante diélectrique et le facteur de dissipation ou facteur de pertes tg δ. De plus une faible reprise d'humidité donne lieu à d'autres propriétés utiles, telles que la stabilité hydrolytique et une plus grande résistance aux matières caustiques. Cela permet d'utiliser les polymères sur un plus large domaine de conditions d'environnement.

Une autre propriété des polymères incorporant les monomères fluorés de la présente invention est la transparence optique élevée. Les polyimides incorporant ces monomères ont un aspect allant de pratiquement transparents à légèrement jaunes et, par conséquent, sont tout particulièrement utiles pour des applications optiques. L'incorporation de chaînes latérales alkyle fluorées dans le squelette de l'unité bis-imide de ces polyimides est la cause de la transparence optique accrue. Les polyimides incorporant ces monomères sont moins inflammables, du fait de l'inclusion des monomères de bismaléimide et de bisnadimide fluorés selon la présente invention.

Les polyimides incorporant ces monomères de bisnadimide et de bismaléimide fluorés ne perdent pas les propriétés utiles usuelles qui vont classiquement de pair avec les polyimides, telles que la stabilité thermique élevée et d'excellentes propriétés mécaniques.

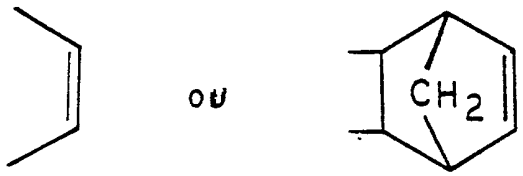
Résumé de l'invention

La présente invention concerne de nouveaux bis-imides d'éther aromatique contenant du fluor de formule



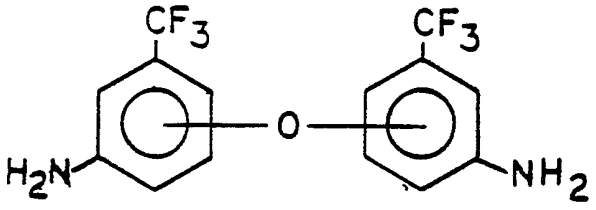
I

où R est un radical bivalent de formule



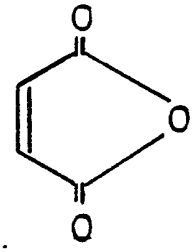
Ces composés sont particulièrement utiles comme monomères dans la préparation de polymères à haute parformance.

Les bisimides de la présente invention (formule I) peuvent être préparés par réaction d'une diamine de formule

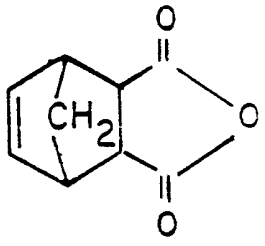


II

avec 2 équivalents d'un anhydride éthyléniquement insaturé de formule



ou



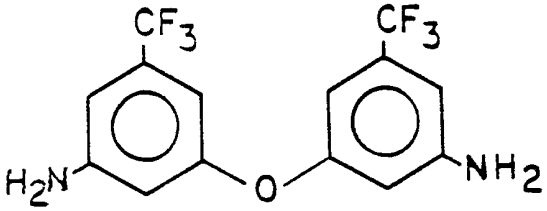
(anhydride maléique) (anhydride nadique)

<u>Description détaillée de l'invention</u>

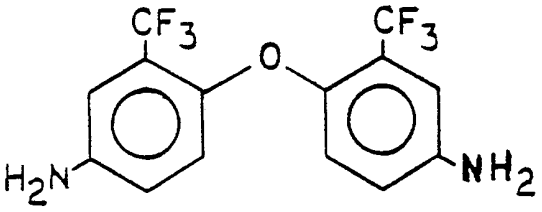
Les diamines aromatiques (II) employées comme matières premières dans la préparation des bisimides (I) de la présente invention peuvent en pratique être préparées par (1) réaction, en présence d'eau, d'un nitrobenzotrifluorure choisi,

substitué par un radical nitro ou halogène, avec du fluorure de potassium ou du carbonate de potassium, pour former un composé bis-dinitro intermédiaire, et (2) réduction des groupes nitro d'une manière connue, pour former la diamine.

Selon un mode de mise en oeuvre particulier, la diamine (II) employée est caractérisée par la place du pont oxygène sur les sites en para ou méta des groupes amine, en particulier les composés



5,5'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)benzène-amine] ou



4,4'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)benzène-amine].

Dans la préparation du bis-imide, on fait réagir une diamine aromatique (II) avec deux équivalents d'anhydride maléique ou d'anhydride nadique. En pratique, on peut effectuer la réaction en ajoutant l'anhydride à une solution de la diamine et en chauffant le mélange résultant, sous agitation, à une température allant d'environ la température ambiante à environ 180° Celsius jusqu'à ce que la réaction soit pratiquement complète. Des solvants appropriés sont notamment, par exemple, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, la N-méthyl pyrrolidone, le tétrahydrofuranne et analogues.

Les exemples qui suivent sont donnés à des fins d'illustration de l'invention, de la manière

selon laquelle elle peut être mise en oeuvre. Il est entendu, toutefois, que les détails spécifiques fournis dans les exemples ont été choisis dans un objectif d'illustration seulement et ne doivent pas être considérés comme liminant l'invention. Dans les exemples, sauf indication contraire, toutes les parties et tous les pourcentages sont en poids et toutes les températures sont en degrés Celsius.

Exemple 1 - Préparation de 4,4'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)benzène-amine]

On a agité mécaniquement sous une atmosphère d'azote à 150°C du 4-nitro-2-(trifluorométhyl)-chlorobenzène (20,00 g, 88,7 mmol), de l'acide 3-nitrobenzoïque comme catalyseur (0,0694 g, 0,0005 éq.) et du carbonate de sodium (4,62 g, 1,0 éq.) dans du diméthyl acétamide (30 mL). Après 27 heures, une analyse par chromatographie gazeuse (GC) a montré que la conversion était de 96,0% et l'analyse par chromatographie gazeuse avec étalon interne (GC ISTD) a donné un rendement de 86,4% en 4,4'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)nitrobenzène]. On a filtré le mélange réactionnel pour en éliminer les sels minéraux et on a concentré le filtrat résultant pour former un solide rouge. La recristallisation dans le méthanol a donné du 4,4'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)nitrobenzène] sous forme de solide beige (13,61 g, rendement de 81,2%, pureté sous GC 99,9+%).

A un mélange de 4,4'-oxy-bis[3-(trifluoro-nméthyl)nitrobenzène] (5,00 g, 12,6 mmol) et de palladium à 10% sur carbone (0,11 g) dans l'éthanol (100 mL), on a ajouté de l'hydrate d'hydrazine (2,6 mL, 1,2 éq.) goutte à goutte en 15 minutes. On a chauffé le mélange réactionnel sous un reflux léger pendant 4 heures. Après refroidissement, on a

séparé le catalyseur par filtration et on a éliminé le solvant sous pression réduite pour obtenir 4,00 g (94% de rendement) de la diamine 4,4'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)benzène-amine] sous forme d'un solide blanc (P.F. = 126-127°C).

Exemple 2 - Préparation de 5,5'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)benzène-amine

On a introduit dans un ballon à fond rond de 500 mL du 3,5-dinitrobenzotrifluorure (25,1 g), du fluorure de potassium (21,2 g), de l'eau (2,4 mL) et du diméthylformamide (DMF, 125 mL). On a chauffé le mélange réactionnel à 160°C pendant 24 heures. On a dilué le mélange réactionnel avec de l'eau (400 mL) et extrait avec de l'éther (3 x 150 mL). On a séché l'éther avec du sulfate de magnésium et refroidi à 5°C et on a recueilli le solide résultant pour obtenir un total de 11,3 g (rendement de 53,8%) de 5,5'-oxy-bis[3-(trifluoro-méthyl)nitrobenzzène.

On a ajouté goutte à goutte en 15 minutes, tout en chauffant le mélange réactionnel à 45°C, de l'hydrate d'hydrazine (2,1 mL, 1,2 éq.) à un mélange de 5,5'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)nitro-benzène] (4,00 g, 10,1 mmol) et de palladium à 10% sur carbone (0,13 g) dans l'éthanol (100 mL). On a poursuivi le chauffage pendant encore 2,25 heures. Après refroidissement, on a séparé le catalyseur par filtration et on a éliminé le solvant sous pression réduite pour obtenir 3,31 g (rendement de 98%) de la diamine 5,5'-oxy-bis[3-trifluorométhyl)-benzène-amine] sous forme d'huile limpide, qui se solidifiait au repos pour former un solide blanc (P.F. = 54-55°C).

Exemple 3 - Préparation du bismaléimide de 4,4'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)benzène-amine]

On a ajouté de la 4,4'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)benzène-amine] (2,0 g, 0,006 mole) dans du diméthylacétamide anhydre (2 mL) à un mélange d'anhydride maléique (1,23 g, 1,05 éq.), d'acétate de sodium (0,88 g, 0,18 éq.) et d'anhydride acétique (1,52 g, 2,5 éq.). On a agité le mélange à température ambiante pendant 45 minutes, puis on a chauffé à 60°C pendant 2 heures sous une atmosphère d'azote. On a dilué le mélange réactionnel avec de l'eau (20 mL) pour obtenir un résidu granulé qu'on a lavé à l'eau (2 x 50 mL) et séché pour obtenir un solide brun clair (quantitativement, P.F. = 80°C - 100°C). L'analyse par chromatographie gazeuse a montré que la pureté était de 100%. La structure a été établie par chromatographie gazeuse / analyse par spectroscopie de masse.

Exemple 4 - Préparation du bismaléimide de 4,4'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)benzène-amine]

On a répété le mode opératoire de l'exemple 3, mais en remplaçant le diméthylacétamide par 2 mL de diméthylsulfoxyde.

Exemple 5 - Préparation du bismaléimide de 5,5'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)benzène-amine]

On a répété le mode opératoire de l'exemple 3, mais en remplaçant l'isomère 4,4 par une quantité équivalente de 5,5'-oxy-bis[3-trifluorométhyl)benzène-amine]. Le produit bismaléimide avait un point de fusion de 125° - 130°C.

Exemple 6 - Préparation du bisnadimide de 4,4'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)benzène diamine

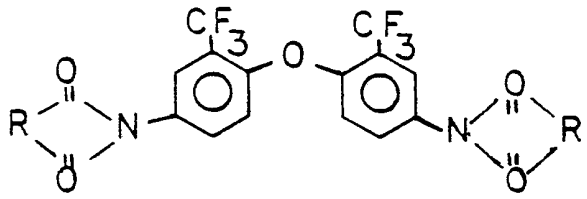
On a chauffé de la 4,4'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)benzène-amine] (2,0 g, 0,006 mole) et de l'anhydride nadique (2,15 g, 1,10 éq.) dans du diméthyl acétamide (10 mL) à 160°C pendant 3 heures. On a versé le mélange réactionnel dans de l'eau (30 mL), filtré, lavé avec de l'eau et séché pour obtenir le bisnadimide désiré sous forme de poudre jaune foncé (quantitativement, P.F. = 218°C - 222°C). La recristallisation dans le chloroforme - méthanol a donné un solide havane clair (P.F. = 227,5°C - 229,0°C). On a établi la structure par analyse directe d'échantillon par spectroscopie de masse. L'analyse par chromatographie gazeuse en utilisant une température d'orifice d'injection de 250°C a conduit à la perte de cyclopentadiène par le produit d'addition de bisnadimide dans une réaction inverse de Diels-Alder pour donner le bismaléimide décrit dans l'exemple 3.

Exemple 7 - Préparation du bisnadimide de 5,5'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)benzène-amine]

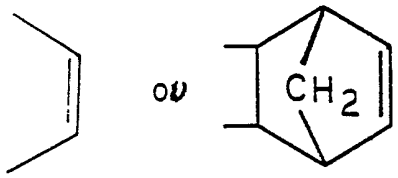
On a répété le mode opératoire de l'exemple 6, mais en substituant à l'isomère 4,4' une quantité égale de 5,5'-oxy-bis[3-(trifluorométhyl)-benzène-amine]. La recristallisation du produit bisnadimide dans le chloroforme-méthanol a donné un solide cristallisé havane (P.F. = 223,0°C - 224,5°C). On a établi la structure par analyse directe d'échantillon par spectroscopie de masse.

REVENDICATIONS

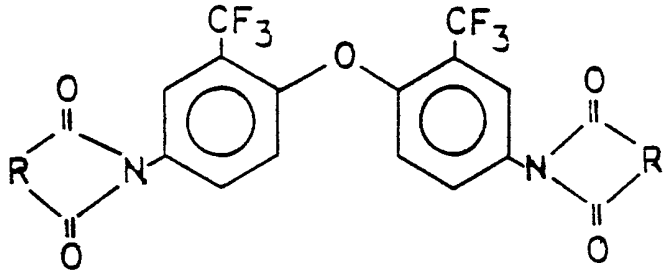
1. Bis-imide de formule



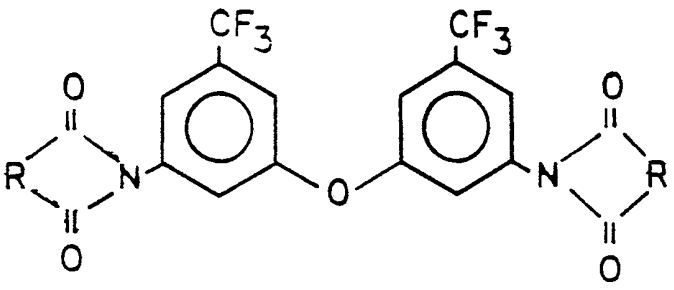
où R est un radical bivalent de formule



2. Bis-imide selon la revendication 1 de formule



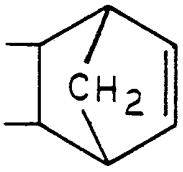
3. Bis-imide selon la revendication 1 de formule



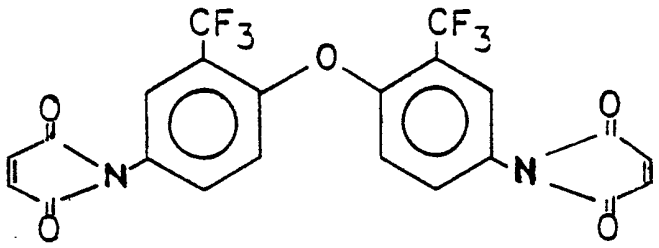
4. Bis-imide selon la revendication 1 où R est



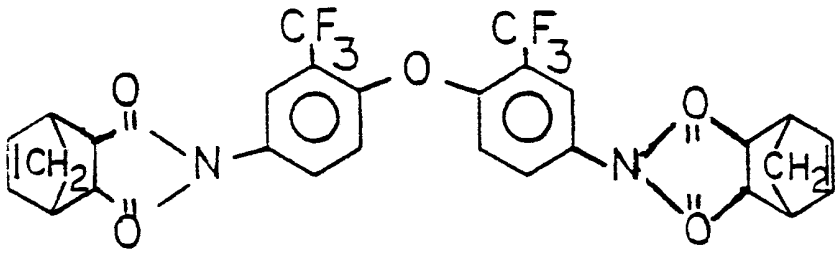
5. Bis-imide selon la revendication 1 où R est



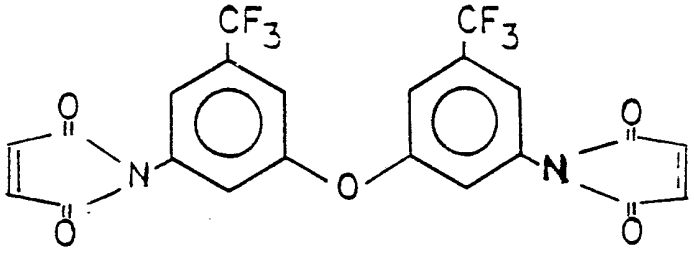
6. Bis-imide de formule



7. Bis-imide de formule



8. Bis-imide de formule



9. Bis-imide de formule

