



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 07 D 207/444
C 07 D 209/48
C 07 D 209/76

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

637 638

⑳ Numéro de la demande: 175/79

㉔ Date de dépôt: 09.01.1979

㉔ Priorité(s): 19.12.1978 FR 78 36383

㉔ Brevet délivré le: 15.08.1983

㉔ Fascicule du brevet
publié le: 15.08.1983

㉔ Titulaire(s):
Rhône-Poulenc Industries, Paris 8e (FR)

㉔ Inventeur(s):
Michel Baudouin, Saint-Fons (FR)
Jean Abblard, Saint-Didier-au-Mont-d'Or (FR)

㉔ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ Procédé pour la préparation d'oligoimides N-substitués.

⑤⑦ On décrit un procédé de synthèse d'oligoimides N-substitués.

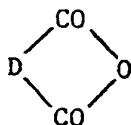
Ce procédé consiste à faire réagir un anhydride sur une amine en présence d'un système catalytique associant un acide et un sel de pyridinium, de phosphonium ou de sulfonium de cet acide.

Ces oligoimides sont applicables à la synthèse de résines thermodurcissables.

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation d'oligo-imides N-substitués à partir d'anhydride d'acide dicarboxylique et d'amine, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'un système catalytique associant un composé (α) et un composé (β), (α) désignant un acide oxygéné fort minéral ou organique et (β) désignant un sel de cet acide pris dans le groupe formé par les sels de pyridinium, phosphonium quaternaire et sulfonium tertiaire.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anhydride a pour formule:



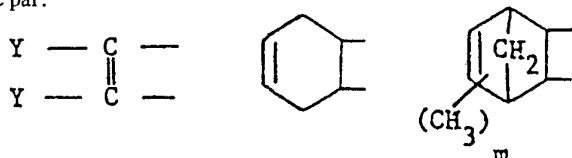
(II)

et l'amine a pour formule $R-(NH_2)_n$

(III)

dans lesquelles:

- n est un nombre entier positif inférieur ou égal à 5;
- R est un radical organique de valence n, renfermant jusqu'à 50 atomes de carbone;
- D représente un radical divalent choisi dans le groupe constitué par:



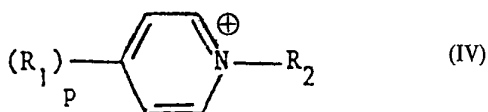
- m est égal à 0 ou 1;
- Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ou un radical méthyle.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acide oxygéné fort a une constante d'ionisation dans l'eau inférieure ou égale à 3.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'acide est choisi dans le groupe constitué par les acides sulfurique, phosphorique, organosulfonique, organophosphorique, carboxyliques halogénés.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'acide est l'acide méthanesulfonique, l'acide paratoluènesulfonique ou l'acide benzènesulfonique.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le sel de pyridinium (β) possède une partie cationique ayant pour formule:



(IV)

dans laquelle:

- le ou les substituants R_1 qui peuvent être identiques ou différents représentent:

un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène, par un groupe nitro ou par un radical alkoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone;

un radical alkoxy tel que ceux définis ci-dessus;

un radical alcényle, linéaire ou ramifié, comportant de 2 à 20 atomes de carbone et de 1 à 10 doubles liaisons éthyléniques, éventuellement substitué par des radicaux alkoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone;

un radical cycloalkyle ou cycloalcényle comportant de 5 à 8 atomes de carbone et, le cas échéant, 1 ou 2 doubles liaisons éthyléniques, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone;

un radical aryle, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone;

un radical arylalkyle comportant de 1 à 5 atomes de carbone dans le reste alkyle et 1 ou 2 noyaux benzéniques, condensés ou non, dans le reste aryle, le ou les noyaux benzéniques pouvant éventuellement être substitués par 1 à 3 radicaux alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone;

un atome d'halogène;

un groupe fonctionnel, choisi dans l'ensemble formé par les groupes hydroxyle, cyano, nitro, carboxy, alkylcarbonyloxy, alkoxy-carbonyl, acyle;

— p représente un nombre entier allant de 0 à 5;

— un ou deux couples de substituants R_1 (situés en position ortho l'un par rapport à l'autre) peuvent former ensemble 1 ou 2 radicaux insaturés divalents;

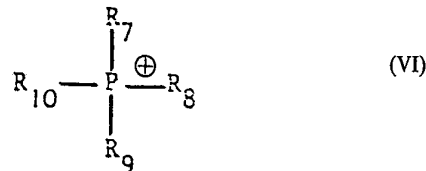
— R_2 représente:

un atome d'hydrogène;

un des radicaux alkyle, alkoxy, alcényle, cycloalkyle, cycloalcényle, aryle ou arylalkyle visés ci-avant dans la définition de R_1 ;

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le sel de pyridinium (β) est un sel de pyridinium quaternaire, R_2 ne représentant plus un atome d'hydrogène.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le sel de phosphonium (β) possède une partie cationique ayant pour formule:



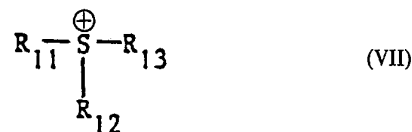
(VI)

dans laquelle:

— R_7, R_8, R_9, R_{10} représentent l'un des radicaux alkyle, alkoxy, alcényle, cycloalkyle, cycloalcényle, aryle ou arylalkyle visés ci-avant dans la revendication 6 pour la définition du symbole R_1 ;

— deux de ces radicaux peuvent éventuellement former ensemble un radical unique divalent — alkylène ou alcénylène — comportant de 4 à 6 atomes de carbone et, le cas échéant, 1 ou 2 doubles liaisons éthyléniques, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le sel de sulfonium (β) possède une partie cationique ayant pour formule:



(VII)

dans laquelle:

— R_{11}, R_{12}, R_{13} représentent l'un des radicaux alkyle, alkoxy, alcényle, cycloalkyle, cycloalcényle, aryle ou arylalkyle visés ci-avant dans la revendication 6 pour la définition du symbole R_1 ;

— deux de ces radicaux ou les trois radicaux peuvent éventuellement former ensemble un radical unique divalent dans le cas de deux radicaux — alkylène ou alcénylène — comportant de 4 à 8 atomes de carbone et, le cas échéant, 1 ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques; ou un radical unique trivalent dans le cas des trois radicaux, saturé ou insaturé, comportant de 4 à 10 atomes de carbone et, le cas échéant, 1 ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'anhydride est l'anhydride maléique et l'amine est le diamino-4,4' diphénylméthane, le diamino-4,4' diphényléther, la diamino-4,4' diphénylsulfone ou les toluidines.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la température est comprise entre 80 et 180°C, de préférence entre 100 et 150°C, que la réaction est effectuée en milieu solvant et que l'eau est éliminée au fur et à mesure de sa formation du milieu réactionnel.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on remplace l'anhydride de formule (II) et l'amine de formule (III) par un acide amique de formule:



13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que:

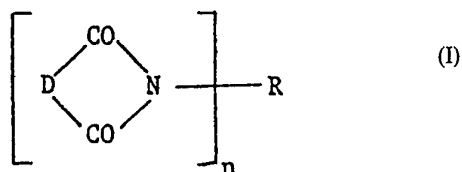
- le rapport molaire acide (α)/sel (β) est compris entre 0,01 et 100, de préférence entre 0,1 et 10;
- le rapport du nombre de moles d'acide (α) et de sel (β) sur le nombre de groupement NH_2 de l'amine (III) est compris entre 0,01 et 2, de préférence 0,1 et 1;
- le rapport du nombre de moles d'anhydride (II) sur le nombre de groupements NH_2 de l'amine (III) est compris entre 1 et 3, de préférence 1,01 et 1,5.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que:

- le rapport molaire acide (α)/sel (β) est compris entre 0,01 et 100, de préférence entre 0,1 et 10;
- le rapport du nombre de moles d'acide (α) et de sel (β) sur le nombre de fonctions acide amique (IX) est compris entre 0,01 et 2, de préférence 0,1 et 1.

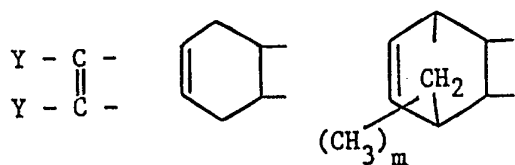
Dans le brevet suisse N° 634049, on a décrit un procédé de préparation d'oligo-imides N-substitués à partir d'anhydrides d'acides dicarboxyliques et d'amines.

Les oligo-imides N-substitués préparés conformément à l'enseignement du brevet cité sont notamment des produits de formule:



dans laquelle:

- D représente un radical divalent choisi dans le groupe constitué par

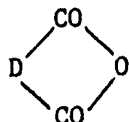


où

- m est égal à 0 ou 1 et Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ou un radical méthyle;
- n est un nombre entier positif, inférieur ou égal à 5;
- R est un radical organique de valence n renfermant jusqu'à 50 atomes de carbone.

Le radical R peut être purement hydrocarboné ou comporter un ou plusieurs hétéroatomes; le radical R peut ainsi comporter une pluralité de groupements hydrocarbonés ou d'hétérocycles reliés entre eux par des hétéroatomes ou des groupements hétéroatomiques; il peut aussi comporter des substituants tels que: atome d'halogène, groupes nitro, amino, hydroxy, alcoxy, alkylthio, outre, bien sûr, les groupements carbonyle.

Le brevet suisse N° 634049 indique que la préparation des oligo-imides de formule (I) est effectuée en faisant réagir un anhydride de formule:



avec une amine de formule:



(les symboles D, R et n possédant les significations données ci-avant) en présence d'un système catalytique associant un composé α et un composé β , α désignant un acide oxygéné fort minéral ou organique et β désignant un sel d'ammonium de cet acide.

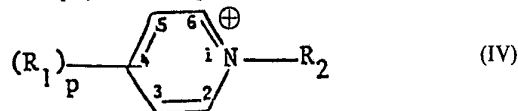
Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui constitue l'objet de la présente addition, que le procédé du brevet cité peut être mis en œuvre en faisant appel à un système catalytique dans lequel le composé β désigne un sel de l'acide α autre qu'un sel d'ammonium.

Plus spécifiquement, la présente addition concerne un procédé de préparation d'oligo-imides N-substitués à partir d'anhydride d'acide dicarboxylique et d'amine, ledit procédé étant caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'un système catalytique associant un composé α et un composé β , α désignant un acide oxygéné fort minéral ou organique et β désignant un sel de cet acide pris dans le groupe formé par les sels de pyridinium, phosphonium et sulfonium.

Pour ce qui est de l'acide oxygéné fort minéral ou organique α , il peut s'agir, comme il l'est indiqué dans la demande principale, d'un mono- ou d'un polyacide oxygéné dont l'une au moins des fonctions acides possède une constante d'ionisation dans l'eau, pKa, inférieure ou égale à 3. Comme acides de ce type on peut citer: parmi les acides minéraux, les acides sulfurique, orthophosphorique, pyrophosphorique; parmi les acides organiques, les acides organosulfoniques (en particulier paratoluènesulfonique, méthanesulfonique, naphthalènesulfonique), les acides organophosphoniques (en particulier les acides monoalkyl- ou monoarylsulfoniques tels que méthylphosphonique ou benzènesulfonique), les acides forts mono- ou polycarboxyliques halogénés (en particulier les acides dihalogéno- et trihalogéno-, notamment chloro- et fluoroacétiques ou propioniques).

On préfère utiliser comme acide fort α les acides organiques sulfoniques et plus particulièrement les acides alkyl- ou arylsulfoniques tels qu'acides méthanesulfonique, paratoluènesulfonique et benzènesulfonique.

Comme sel de pyridinium β , on utilise donc un sel dont la partie anionique correspond à l'acide α (c'est-à-dire dont la partie anionique donne l'acide α par adjonction des ions H^+ nécessaires à la neutralisation électrique), et dont la partie cationique a pour formule:



dans laquelle:

- le ou les substituants R_1 qui peuvent être identiques ou différents représentent:

un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 20 atomes de carbone, tel que par exemple un radical méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, t-butyle, n-pentyle, isopentyle, tertioamyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, n-nonyl, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle (ledit radical alkyle pouvant éventuellement être substitué par un atome d'halogène, par un groupe nitro ou par un radical alkoxy comportant de 1 à 5 atomes de carbone);

un radical alkoxy tel que ceux définis ci-dessus;

un radical alcényle, linéaire ou ramifié, comportant de 2 à 20 atomes de carbone et de 1 à 10 doubles liaisons éthyléniques, tel que par exemple un radical vinyle, propène-1 yle, allyle, méthyl-1 propène-2 yle, butène-1 yle, pentène-3 yle, hexène-2 yle, butadiène-1,3 yle, hexadiène-3,5 yle (éventuellement substitué par des radicaux alkoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone);

un radical cycloalkyle ou cycloalcényle, comportant de 5 à 8 atomes de carbone et le cas échéant 1 ou 2 doubles liaisons éthyléniques, comme par exemple un radical cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclohexène-1 yle (éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone);

un radical aryle, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone, comme par exemple un radical phényle, tolyle, xylyle, mésityle;

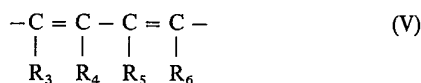
un radical alrylalkyle comportant de 1 à 5 atomes de carbone dans le reste alkyle et 1 ou 2 noyaux benzéniques, condensés ou non, dans le reste aryle (le ou les noyaux benzéniques pouvant éventuellement être substitués par 1 à 3 radicaux alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone), comme par exemple un radical benzyle, p-méthylbenzyle, phénétyle, phényl-3 propyle;

un atome d'halogène, comme par exemple du chlore, du brome;

un groupe fonctionnel, comme par exemple un groupe hydroxyle, cyano, nitro, carboxy, alkylcarbonyloxy, alkoxy-carbonyle, acyle;

— p représente un nombre entier allant de 0 à 5;

— un ou deux couples de substituants R_1 (les 2 substituants R_1 étant en position ortho l'un par rapport à l'autre) peuvent former 1 ou 2 radicaux insaturés divalents de formule:



dans laquelle les radicaux R_3 , R_4 , R_5 et R_6 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 5 atomes de carbone (éventuellement substitué par un atome d'halogène, par un groupe nitro ou par un radical alkoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone); un radical alkoxy tel que ceux définis ci-avant; un atome d'halogène; un groupe fonctionnel comme un groupe hydroxyle, cyano, nitro, carboxy, alkylcarbonyloxy, alkoxy-carbonyle, acyle;

— R_2 représente:

un atome d'hydrogène;

l'un des radicaux alkyle, alkoxy, alcényle, cycloalkyle, cycloalcényle, aryle ou arylalkyle visés ci-avant dans la définition de R_1 ;

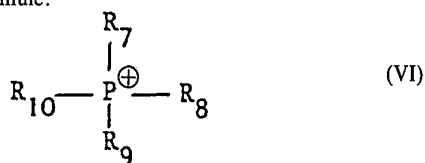
un des groupes fonctionnels visés ci-avant dans la définition de R_1 .

L'expression pyridinium désigne donc non seulement le cation pyridinium proprement dit, mais encore toute structure qui possède un noyau pyridinique chargé positivement sur l'atome d'azote, comme par exemple les cations quinoléinium et acridinium.

On fait appel de préférence à des sels de pyridinium quaternaires, c'est-à-dire à des sels dans lesquels R_2 représente un radical autre qu'un atome d'hydrogène.

Comme sels de pyridinium β plus particulièrement utilisables, on peut citer par exemple les sels de méthyl-1 pyridinium, méthyl-1 vinyl-2 pyridinium, méthyl-1 hydroxy-3 pyridinium, méthyl-1 cyano-4 pyridinium, méthyl-1 dichloro-3,5 pyridinium, triméthyl-1,2,5 pyridinium, tétraméthyl-1,2,4,6 pyridinium, éthyl-1 pyridinium, éthyl-1 vinyl-2 pyridinium, éthyl-1 éthoxy-2 pyridinium, diéthyl-1,4 pyridinium, méthyl-1 acétyl-4 pyridinium, propyl-1 pyridinium, propyl-1 phényl-4 pyridinium, butyl-1 pyridinium, butyl-1 diméthyl-2,4 pyridinium, butyl-1 vinyle-2 pyridinium, méthoxy-1 pyridinium, diméthoxy-1,4 pyridinium, triméthoxy-1,3,5 pyridinium, vinyl-1 pyridinium, phényl-1 pyridinium, benzyl-1 pyridinium, benzyl-1 carboxy-3 pyridinium, p-méthylbenzyl-1 pyridinium, benzyl-1 diméthyl-3,5 pyridinium, méthyl-1 quinoléinium, éthyl-1 quinoléinium, vinyl-1 quinoléinium, allyl-1 quinoléinium.

S'agissant du sel de phosphonium β , on utilise un sel dont la partie anionique correspond toujours à l'acide α et dont la partie cationique a pour formule:



dans laquelle R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} représentent des radicaux organiques identiques ou différents, dont la valence libre est portée par un atome de carbone.

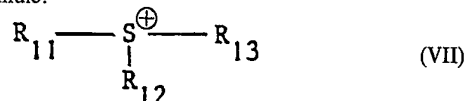
Plus spécifiquement R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} peuvent représenter l'un des radicaux alkyle, alkoxy, alcényle, cycloalkyle, cycloalcényle, aryle, ou arylalkyle visés ci-avant dans la définition du symbole R_1 .

Deux de ces radicaux peuvent éventuellement former ensemble un radical unique divalent — alkylène ou alcénylène — comportant de 4 à 6 atomes de carbone et le cas échéant 1 ou 2 doubles liaisons éthyléniques, ledit radical étant éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone, comme par exemple les radicaux tétraméthylène, pentaméthylène, hexaméthylène.

Les sels de phosphonium β qui entrent dans le cadre de la présente addition sont donc des sels de phosphonium quaternaire.

Comme sels de phosphonium β plus particulièrement utilisables, on peut citer: les sels de tétraméthylphosphonium, tétraéthylphosphonium, tétrapropylphosphonium, tétrabutylphosphonium, tétra(chlorométhyl)phosphonium, tétraphénylphosphonium, tétrabenzylphosphonium, triméthyléthylphosphonium, triméthylphénylphosphonium, triméthylbenzylphosphonium, triéthylvinylphosphonium, triéthylpropylphosphonium, triéthyl-décylphosphonium, triéthylphénylphosphonium, triéthylbenzylphosphonium, tripropyléthylphosphonium, tripropylphénylphosphonium, tributyléthylphosphonium, triphénylméthylphosphonium, triphényléthylphosphonium, triphénylpropylphosphonium, triphénylbutylphosphonium, triphénylbenzylphosphonium, tribenzyléthylphosphonium, tri(p-méthylphényl)-méthylphosphonium, diméthyléthylphénylphosphonium, diméthyl-octylbenzylphosphonium, diéthylphénylphosphonium, dipropyl-méthylphénylphosphonium, diméthyl-diéthylphosphonium, diméthyl-diphénylphosphonium, diéthyl-diphénylphosphonium, méthyléthylisopropylisobutylphosphonium, méthyléthylphénylbenzylphosphonium, phényléthyl-tétraméthylène-phosphonium, phénylpropyl-tétraméthylène-phosphonium, phényléthyl-pentaméthylène-phosphonium.

S'agissant du sel de sulfonium β , on utilise là encore un sel dont la partie anionique correspond à l'acide α , mais dont la partie cationique a pour formule:



dans laquelle R_{11} , R_{12} , R_{13} représentent des radicaux organiques identiques ou différents, dont la valence libre est portée par un atome de carbone.

Plus spécifiquement, R_{11} , R_{12} , R_{13} peuvent représenter l'un des radicaux alkyle, alkoxy, alcényle, cycloalkyle, cycloalcényle, aryle ou arylalkyle visés ci-avant dans la définition du symbole R_1 .

Deux de ces radicaux ou les trois radicaux peuvent éventuellement former ensemble: un radical unique divalent (dans le cas de deux radicaux) — alkylène ou alcénylène — comportant de 4 à 8 atomes de carbone et, le cas échéant, 1 ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques; ou un radical unique trivalent (dans le cas des trois radicaux) saturé ou insaturé, comportant de 4 à 10 atomes de carbone et, le cas échéant, 1 ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques.

Les sels de sulfonium β qui entrent dans le cadre de la présente addition sont donc des sels de sulfonium tertiaire.

Comme sels de sulfonium β plus particulièrement utilisables, on peut citer: les sels de triméthylsulfonium, triéthylsulfonium, tripropylsulfonium, tributylsulfonium, triphénylsulfonium, tri(chloro-2 éthyl)sulfonium, diméthylvinylsulfonium, diméthylallylsulfonium, diméthylbutylsulfonium, diméthylphénylsulfonium, diméthylbenzylsulfonium, diéthylméthylsulfonium, diéthylpropylsulfonium, diéthylphénylsulfonium, dibutylbenzylsulfonium, diméthylcyclohexylsulfonium, diphénylméthylsulfonium, diphényléthylsulfonium, diphénylallylsulfonium, méthyléthylphénylsulfonium, méthyléthylbenzylsulfonium, méthoxyméthylphénylsulfonium.

Les conditions générales du procédé sont celles décrites dans la demande principale et rappelées ci-après.

Le système catalytique α , β est préparé en mélangeant un acide fort minéral ou organique α avec le sel β ; le mélange peut être effectué soit avant le mélange avec les réactifs, soit dans le milieu réactionnel; on peut bien entendu utiliser un système catalytique comportant plusieurs acides α et plusieurs sels β : ainsi, si l'on mélange un acide α avec un sel β dérivant d'un autre acide α' , si ces acides α et α' ont une acidité voisine, il y aura de soi-même dans le milieu réactionnel un équilibre au cours duquel on obtiendra un mélange des acides α et α' et de leurs sels correspondants β et β' .

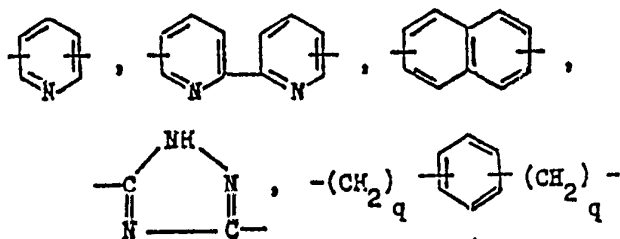
Compte tenu des significations indiquées précédemment pour le symbole D, l'anhydride peut être notamment l'anhydride maléique — utilisé de préférence — l'anhydride chloromaléique, l'anhydride citraconique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride endométhylènetétrahydrophthalique.

Lorsque n est différent de 1, l'amine de formule (III) est une polyamine qui peut être une diamine ou un composé renfermant jusqu'à 5 groupements aminoprimaires.

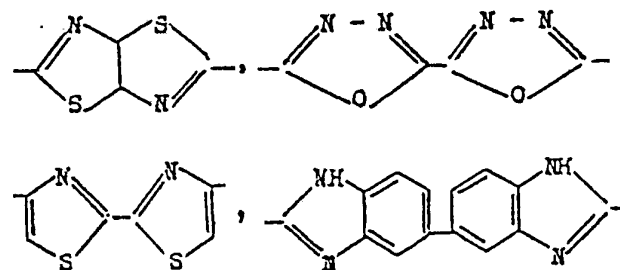
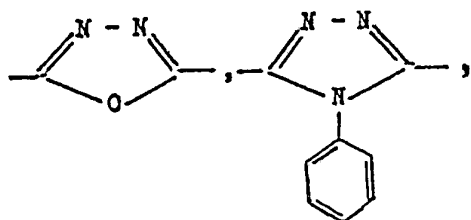
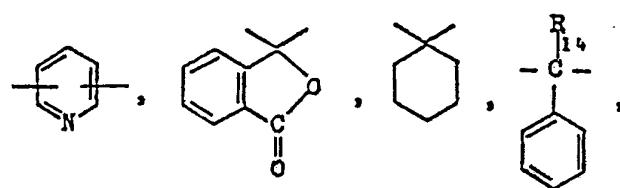
S'agissant de diamines, on peut utiliser des produits répondant à la formule générale:



dans laquelle le symbole E représente un radical divalent renfermant de 2 à 30 atomes de carbone. Ce radical peut notamment être un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant moins de 13 atomes de carbone, un radical phénylène, cyclohexylène ou un radical de formule:



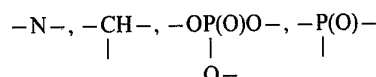
où q représente un nombre entier de 1 à 3. Le symbole E peut également comprendre 2 à 5 radicaux phénylène ou cyclohexylène reliés entre eux par un lien valentiel simple ou par un atome ou groupement inerte tel que $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, un groupement alkylène ayant de 1 à 3 atomes de carbone, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NR}_{14}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{P}(\text{O})\text{R}_{14}-$, $-\text{CONH}-\text{X}-\text{NHCO}-$,



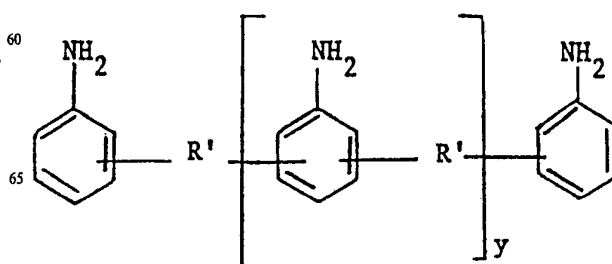
où R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, phényle ou cyclohexyle, X représente un radical alkylène ayant moins de 13 atomes de carbone.

Comme exemples de telles diamines, on peut citer le diamino-4,4' dicyclohexylméthane, le diamino-1,4 cyclohexane, la diamino-2,6 pyridine, la métaphénylènediamine, la paraphénylènediamine, le diamino-4,4' diphenylméthane, le bis(amino-4 phényl)-2,2 propane, la benzidine, l'oxyde de paraaminophényle, le sulfure de paraaminophényle, la diamino-4,4' diphenylsulfone, l'oxyde de bis(amino-4 phényl)méthylphosphine, l'oxyde de bis(amino-4 phényl)phénylphosphine, la bis(amino-4 phényl)méthylamine, le diamino-1,5 naphthalène, la métaxylènediamine, la paraxylènediamine, la bis(paraaminophényl)-1,1 phthalane, l'hexaméthylènediamine, le diamino-6,6' bipyridyle-2,2', la diamino-4,4' benzophénone, le diamino-4,4' azobenzène, le bis(amino-4 phényl)phénylméthane, le bis(amino-4 phényl)-1,1 cyclohexane, le bis(amino-4 méthyl-3 phényl)-1,1 cyclohexane, le bis(m-aminophényl)-2,5 oxadiazole-1,3,4, le bis(p-aminophényl)-2,5 thiazolo-(4,5-d)-thiazole, le di(m-aminophényl)-5,5' bis(oxadiazolyle-1,3,4)-(2,2'), le bis(p-aminophényl)-4,4' bithiazole-2,2', le m-bis[(p-aminophényl-4) thiazolyl-2] benzène, le bis(m-aminophényl)-2,2' bibenzimidazole-5,5', le diamino-4,4' benzanilide, le diamino-4,4' benzoate de phényle, la N,N'-bis(amino-4 benzoyl)-p-phénylènediamine, le bis(m-aminophényl)-3,5 phényl-4 triazole-1,2,4, le N,N'-bis(p-aminobenzoyl)-diamino-4,4' diphenylméthane, le bis p-(amino-4 phénoxy-carbonyl)benzène, le bis-p-(amino-4 phénoxy)benzène, le diamino-3,5 triazole-1,2,4, le bis(amino-4 phényl)-1,1 phényl-1 éthane, la bis(amino-4 phényl)-3,5 pyridine. On donne la préférence, dans l'invention, aux diamines aromatiques.

Parmi les polyamines de formule III autres que les diamines bi-primaires, on utilisera de préférence celles qui ont moins de 50 atomes de carbone et qui possèdent de 3 à 5 groupements $-\text{NH}_2$ par molécule. Les groupements $-\text{NH}_2$ peuvent être portés par un noyau benzénique éventuellement substitué par des groupements méthyle, un noyau naphthalénique, pyridinique ou triazinique; ils peuvent également être portés par plusieurs noyaux benzéniques reliés entre eux par un lien valentiel simple ou par un atome ou groupement inerte qui peut être l'un de ceux décrits ci-avant dans le cadre de la définition du symbole E ou bien



Comme exemples de telles polyamines, on peut citer le triamino-1,2,4 benzène, le triamino-1,3,5 benzène, le triamino-2,4,6 toluène, le triamino-2,4,6 triméthyl-1,3,5 benzène, le triamino-1,3,7 naphthalène, le triamino-2,4,4' diphenyle, la triamino-2,4,6 pyridine, le triamino-2,4,4' oxyde de phényle, le triamino-2,4,4' diphenylméthane, la triamino-2,4,4' diphenylsulfone, la triamino-2,4,4' benzophénone, le triamino-2,4,4' méthyl-3 diphenylméthane, la N,N,N'-tris(amino-4 phényl)amine, le tris(amino-4 phényl)méthane, le triamino-4,4',4'' orthophosphate de phényle, l'oxyde de tris(amino-4 phényl)phosphine, le triamino-3,5,4' benzanilide, la mélamine, la tétra-amino-3,5,3',5' benzophénone, le tétraamino-1,2,4,5 benzène, le tétraamino-2,3,6,7 naphthalène, la diamino-3,3' benzidine, le tétra-amino-3,3',4,4' oxyde de phényle, le tétraamino-3,3',4,4' diphenylméthane, la tétraamino-3,3',4,4' diphenylsulfone, le bis(diamino-3,4' phényl)-3,5 pyridine, les oligomères de formule moyenne:



où y représente un nombre moyen allant de 0,1 à 2 environ, le symbole R' désignant un radical hydrocarboné divalent, ayant de 1 à 8 atomes de carbone, et qui dérive d'un aldéhyde ou d'une cétone de formule générale:



dans laquelle l'atome d'oxygène est lié à un atome de carbone du radical R'; des aldéhydes et cétones typiques sont le formol, l'acétaldéhyde, l'œnanthal, le benzaldéhyde, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'hexanone-2, la cyclohexanone, l'acétophénone. Ces oligomères à groupements amino peuvent être obtenus selon des procédés connus tels que ceux décrits dans les brevets français Nos 1430977, 1481935 et 1533696; les mélanges bruts de polyamines obtenus conformément à ces procédés peuvent être enrichis en l'un ou plusieurs constituants, par exemple par distillation sous pression réduite.

Parmi les monoamines de formule (III), c'est-à-dire les amines dans lesquelles n = 1, on peut citer les alkylamines, notamment la butylamine, et les arylamines, notamment l'aniline et la mésidine (ou triméthyl-2,4,6 amino-1 benzène), les toluidines, les ortho, méta et parachloranilines.

On indique encore dans la demande principale que les proportions d'acide α et de sel β peuvent varier dans de larges limites; généralement, le rapport molaire acide α/sel β est compris entre 0,01 et 100, de préférence entre 0,1 et 10.

Par ailleurs, on définit les rapports suivants:

$$r_1 = \frac{\text{nombre total de moles d'acide } \alpha \text{ et de sels } \beta \text{ mis en œuvre au cours de la réaction}}{\text{nombre total de groupements } NH_2 \text{ de l'amine de formule III mis en œuvre au cours de la réaction}}$$

$$r_2 = \frac{\text{nombre total de moles d'anhydride de formule II mis en œuvre au cours de la réaction}}{\text{nombre total de groupements } NH_2 \text{ de l'amine de formule III mis en œuvre au cours de la réaction}}$$

D'une manière générale, il est avantageux de respecter les conditions suivantes:

- r₁ est compris entre 0,01 et 2, de préférence entre 0,1 et 1;
- r₂ est compris entre 1 et 3, de préférence entre 1,01 et 1,5.

Si le procédé de l'invention est mis en œuvre en continu, les nombres de moles des réactifs et des constituants du système catalytique à prendre en considération sont évidemment les nombres de moles mis en œuvre par unité de temps (c'est-à-dire des nombres de moles moyens).

Conformément aux indications de la demande principale, la réaction s'effectue en phase liquide, à des températures généralement comprises entre 80 et 180°C, de préférence entre 100 et 150°C. Les températures plus basses sont peu intéressantes en raison de la lenteur de la réaction et les températures plus hautes risquent de donner naissance à des réactions secondaires.

Le procédé peut être mis en œuvre sans solvant, c'est-à-dire soit à l'état fondu, soit à l'état de solution dans les réactifs lorsque ceux-ci sont liquides dans les conditions opératoires.

Toutefois, selon un procédé préférentiel, la réaction s'effectue en milieu solvant organique, la concentration globale en réactifs et système catalytique étant généralement comprise entre 5 et 50%, de préférence entre 10 et 40% (en poids).

Comme solvants utilisables, le brevet cité indique qu'il s'agit avantagieusement de solvants liquides et inertes dans les conditions opératoires, c'est-à-dire ne réagissant pas de façon substantielle avec l'anhydride de formule II ou l'amine de formule III. On peut ainsi citer les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques tels que le benzène, le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène; les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, substitués par des atomes de chlore, notamment le chlorobenzène, le chlorure de méthylène, le tétrachlorure de carbone, le dichloro-1,2 éthane, le tétrachloro-1,1,2,2 éthane; ou substitués par d'autres groupements, comme le benzonitrile, le propionitrile, le butyronitrile, les cétones; les solvants po-

laire aprotiques tels que le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde; les éthers tels que le diisobutyléther, le diméthoxyéthane, le diglyme (ou éther diméthylque du diéthylène glycol), l'anisole (ou méthoxybenzène).

Sur un plan pratique, le brevet cité indique que divers modes opératoires peuvent être adoptés. Selon un mode opératoire simple, tous les réactifs et catalyseurs sont mis ensemble dans le réacteur et portés à la température choisie. Selon un autre mode opératoire, avantageux pour éviter au maximum les réactions secondaires, on introduit premièrement dans le réacteur tout ou partie de l'anhydride de formule II et du système catalytique α, β, puis on introduit progressivement l'amine de formule III dans ledit réacteur.

Selon un mode opératoire préféré, et dans le but d'améliorer les rendements, on élimine l'eau en continu du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Une manière commode d'éliminer cette eau consiste à distiller en continu le milieu réactionnel, à condenser le distillat par refroidissement, à décanter ce distillat condensé en deux phases, l'une aqueuse, l'autre composée essentiellement du solvant organique utilisé, à séparer et à éliminer la phase aqueuse et à rétrograder la phase organique en tête de colonne.

En fin de réaction, l'oligo-imide de formule I, produit de la réaction, est séparé par tout moyen connu en soi. On peut par exemple évaporer le solvant puis procéder à des extractions sélectives par des solvants adéquats.

Selon une modalité avantageuse, le procédé de préparation d'oligo-imide est mis en œuvre dans un solvant tel que, à température ambiante ou à température plus basse, les réactifs et le système catalytique restent solubles (en majeure partie), tandis que l'oligo-imide est insoluble ou tout au moins peu soluble (solubilité inférieure à 5% de préférence).

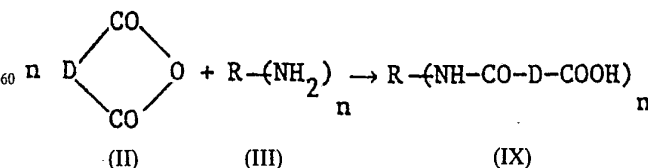
Dans ces conditions, l'isolement de l'oligo-imide s'effectue par simple refroidissement du milieu réactionnel et filtration du précipité obtenu; le filtrat, ou eaux mères, contient du solvant, le système catalytique, éventuellement de l'anhydride en excès n'ayant pas réagi et un peu d'oligo-imide n'ayant pas précipité. Ce mélange peut être réutilisé tel quel pour constituer le pied d'une nouvelle opération, c'est-à-dire qu'il suffit d'ajouter à ce mélange l'anhydride de formule II, de porter à la température souhaitée puis d'ajouter progressivement l'amine de formule III dans les conditions habituelles.

Les durées de réaction peuvent évidemment varier dans de larges limites, notamment selon la température utilisée; le plus souvent, ils se situent entre 0,3 et 5 h et plus particulièrement entre 0,5 et 2 h.

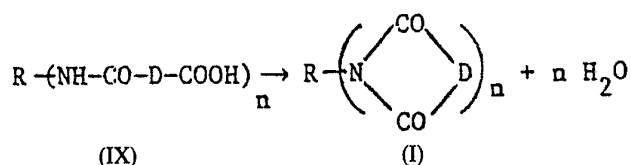
Le procédé ainsi décrit est particulièrement avantageux en raison de sa facilité de mise en œuvre et des bonnes performances auxquelles il permet d'accéder, tant en ce qui concerne la vitesse de réaction que le rendement en oligo-imide produit.

Les oligo-imides de formule I obtenus sont utilisables pour la préparation de résines thermodurcissables. Par réaction d'oligo-imides à plusieurs fonctions imides (éventuellement en association avec des mono-imides) avec des polyamines, ils conduisent en particulier à des polymères réticulés ayant une stabilité thermique élevée (brevet français N° 1555564).

Le procédé ci-dessus a été décrit en partant de réactifs constitués par des anhydrides et des amines. De fait, il est connu qu'un anhydride et une amine primaire se condensent rapidement et sans difficulté pour donner un acide amique de formule IX selon la réaction:



La préparation d'oligo-imide de formule I s'effectue donc normalement en deux stades: l'un de condensation des réactifs en acide amique, l'autre de cyclodéshydratation de l'acide amique en imide selon la réaction:



On ne sortirait donc pas du cadre de l'invention en réalisant, comme cela est indiqué dans le brevet cité, d'abord l'acide amique de formule IX à partir d'anhydride de formule II et d'amine de formule III sans catalyseur puis, lorsque cet acide amique est formé, à mettre en sa présence le système catalytique α , β dans les conditions opératoires définies dans le présent exposé. Un tel procédé peut donc être considéré comme une simple variante du procédé général décrit ci-avant, variante qui, selon un premier aspect, consiste à remplacer l'anhydride et l'amine par l'acide amique ou qui, selon un autre aspect, consiste à introduire le système catalytique non pas initialement, mais après que l'anhydride et l'amine ont commencé à réagir.

Quand on part d'acide amique IX, le rapport r_1 mentionné ci-avant dans la description et variant entre 0,01 et 2, de préférence entre 0,1 et 10, est établi maintenant de la manière suivante:

$$r_1 = \frac{\text{nombre total de moles d'acide } \alpha \text{ et de sels } \beta \text{ mis en œuvre au cours de la réaction}}{\text{nombre total de fonctions acide amique IX mis en œuvre au cours de la réaction}}$$

Les exemples suivants donnés à titre non limitatif illustrent et montrent comment l'invention peut être mise en œuvre. Ces exemples illustrent la préparation d'imide à partir d'acide amique.

Exemple 1:

Dans un ballon de 250 cm³ muni d'une agitation et d'une colonne à distiller, on charge:

(mmol étant une abréviation de millimole)

— acide p-toluènesulfonique (1H₂O): 0,098 g (0,56 mmol)

— p-toluènesulfonate de méthyl-1 pyridinium: 0,505 g (2,01 mmol)

— chlorobenzène: 160 g

Le mélange est distillé à 132° C avec élimination de l'eau et rétrogradation de la phase aqueuse organique du distillat condensé. On ajoute ensuite 1,083 g (5,28 mmol) d'acide N-paratolylmaléamique. On répète l'opération de distillation à 132° C en éliminant l'eau provenant de la réaction. Après 2 h, la réaction est interrompue et la solution analysée par polarographie. On observe que la totalité de l'acide maléamique est transformée et qu'il est apparu 4,64 mmol de N-paratolylmaléimide (le rendement chimique par rapport à l'acide maléamique ayant réagi est de 88%).

Exemple 2:

Dans l'appareil décrit à l'exemple 1, on répète le même type d'opération mais avec les charges suivantes:

— acide p-toluènesulfonique (1H₂O): 0,088 g (0,5 mmol)

— p-toluènesulfonate de méthyltriphenylphosphonium: 0,868 g (2 mmol)

— chlorobenzène: 185 g

Le mélange est distillé à 132° C avec élimination de l'eau et rétrogradation de la phase organique du distillat condensé. On ajoute ensuite 1,025 g (5 mmol) d'acide N-paratolylmaléamique. On répète l'opération de distillation à 132° C en éliminant l'eau provenant de la réaction. Après 2 h, la réaction est interrompue et la solution analysée par polarographie. On observe que la totalité de l'acide maléamique est transformée et qu'il est apparu 5 mmol de N-paratolylmaléimide (le rendement chimique par rapport à l'acide maléamique ayant réagi est de 100%).