



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1602 62

Int.Cl.³

3(51) C 08 G 73/10

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 08 G/ 2272 772
(31) USSN116894

(22) 28.01.81
(32) 30.01.80

(44) 18.05.83
(33) US

(71) siehe (73)
(72) HOLUB, FRED F.; MELLINGER, GARY A., US
(73) GENERAL ELECTRIC CO, NEW YORK;US;
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

(54) AETHERIMID- UND AMID-EINHEITEN ENTHALTENDE COPOLYMERE

(57) Copolymere, welche Ätherimid- und Amid-Einheiten enthalten, die für Beschichtungszwecke und zur Herstellung von Preßteilen brauchbar sind.

227277 2

Berlin, den 25.8.1981

AP C 07 C/227 277/2

58 701/18

- 1 -

Copolymere

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Copolymere, welche wiederkehrende Amid-Einheiten (A) und wiederkehrende Ätherimid-Einheiten (EI) enthalten. Sie werden angewandt für Beschichtungszwecke und zur Herstellung von Preßteilen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Homopolymere aus Amid-Einheiten und Homopolymere aus Ätherimid-Einheiten für Beschichtungszwecke und zur Herstellung von Preßteilen bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Polymeren mit verbesserten physikalischen Eigenschaften unter geringerem Kostenaufwand.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Copolymere herzustellen, die wiederkehrende Amid-Einheiten und wiederkehrende Ätherimid-Einheiten chemisch gebunden enthalten.

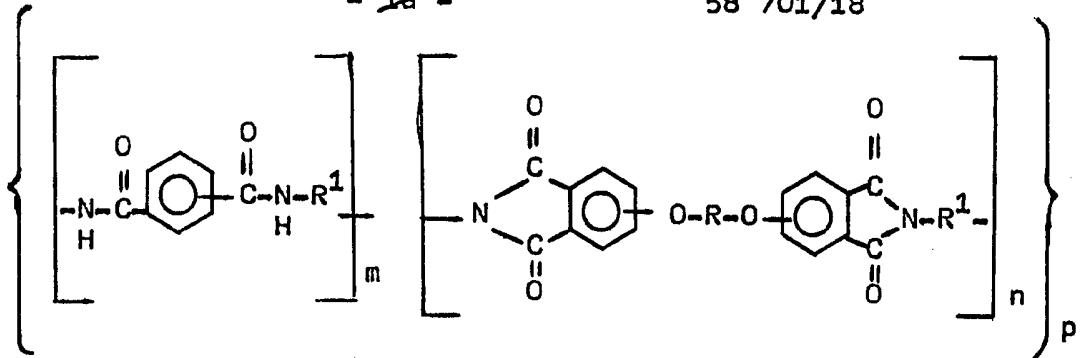
Die erfindungsgemäßen Copolymere sind dadurch gekennzeichnet, daß sie aus der Klasse von Verbindungen der allgemeinen Formeln, bestehend aus A

227277 2 - 2 -
- 18 -

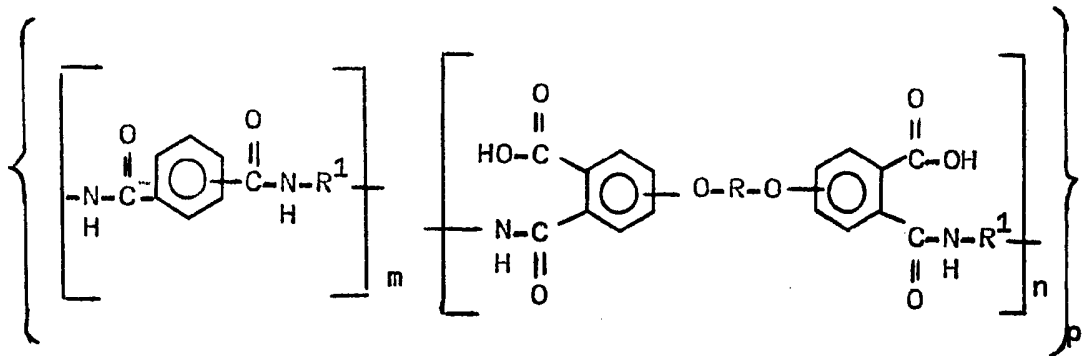
25.8.1981

AP C 07 C/227 277/2

58 701/18

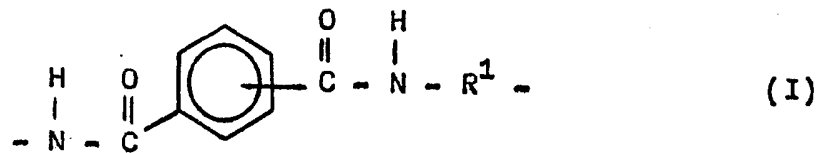


und B



ausgewählt sind, worin die -C(=O)- Gruppen der Einheit mit dem Index m entweder in meta-Stellung oder in para-Stellung zueinander stehen.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein Copolymeres, das (a) 5 bis 95 Molprozent chemisch gebundene Einheiten der allgemeinen Formel I



und

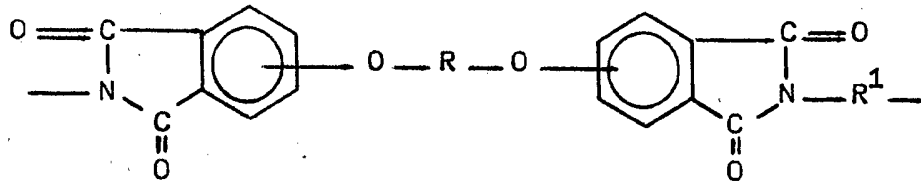
227277 2 - ³/₁₈ -

25.8.1981

AP C 07 C/227 277/2

58 701/18

(b) 95 bis 5 Molprozent chemisch gebundene Einheiten der allgemeinen Formel II



(II)

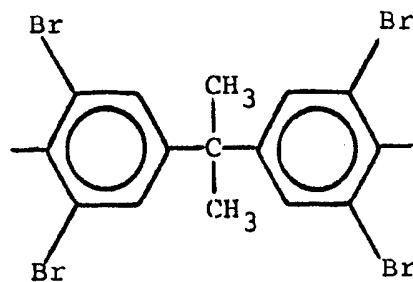
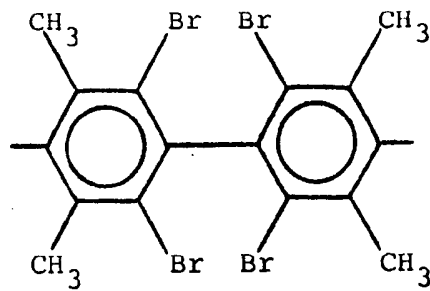
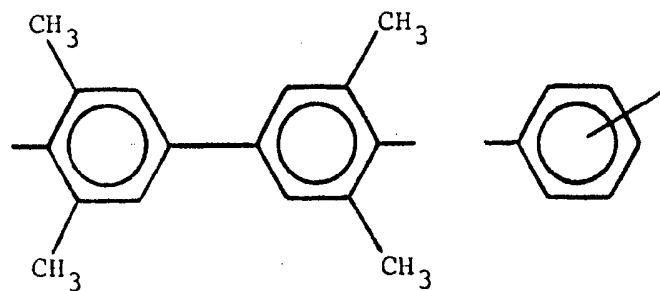
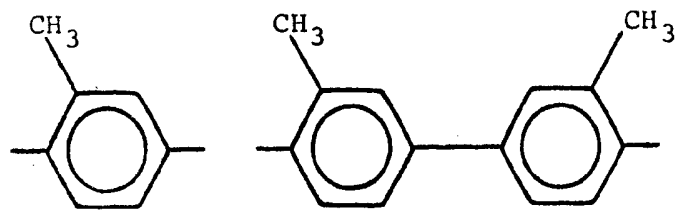
227277 2

- 4 / -

enthält, wobei die $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -Einheiten der allgemeinen Formel I in meta-Stellung oder in para-Stellung zueinander stehen, und worin

R ausgewählt ist aus der Klasse bestehend aus

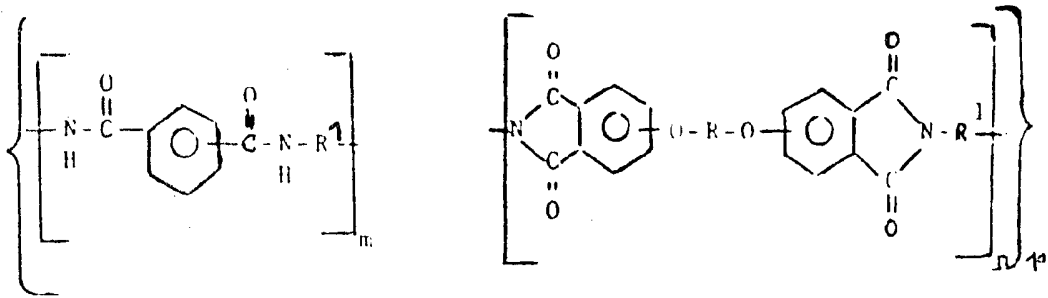
(a) den folgenden, zweiwertigen, organischen Resten



und

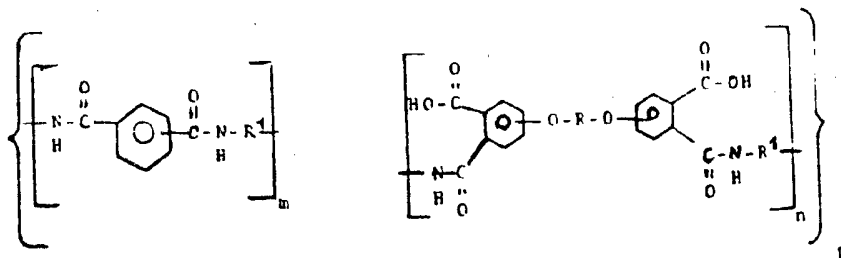
227277 2 - ~~A~~ ⁶ -

Die gebundenen, zufällig angeordneten Einheiten oder Block-Copolymeren können als solche der allgemeinen Formel III



angesehen werden, in welcher R und R¹ die oben angegebene Bedeutung besitzen, die Indizes m und n ganze Zahlen sind, die, unabhängig voneinander, zumindest den Wert 1, z.B. 5 bis 5000 oder darüber, besitzen, und der Index p eine ganze Zahl mit einem Wert von größer als 1, z.B. mit einem Wert von 5 bis 10 000 oder darüber, und vorteilhafterweise mit einem Wert von 10 bis 1000, ist.

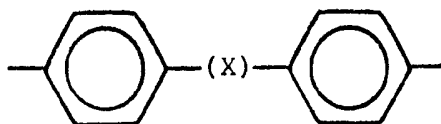
Vor der Imidisierung liegen die Copolymeren in der Amid-Form vor, wie dies beispielhaft durch die nachfolgende allgemeine Formel



und spezifisch durch die allgemeine Formel

227277 2 - ~~5~~ -

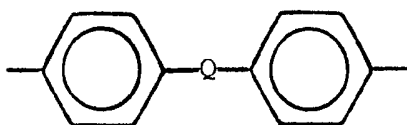
(b) zweiwertigen organischen Resten der allgemeinen Formel



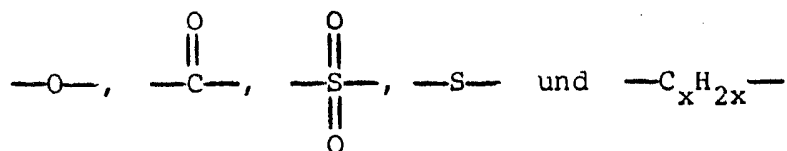
in welcher X den Rest $-\text{C}_y\text{H}_{2y}-$ bedeutet, der Index y eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 5 einschließlich ist, und

R^1 einen zweiwertigen organischen Rest bedeutet, ausgewählt aus der Klasse bestehend aus

- (a) aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und halogenierten Derivaten davon,
- (b) Alkylenresten und Cycloalkylenresten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen,
- (c) Polydiorganosiloxanen mit $\text{C}_{(2-8)}$ -Alkylen-Endgruppen, und
- (d) zweiwertigen Resten der nachfolgenden allgemeinen Formel

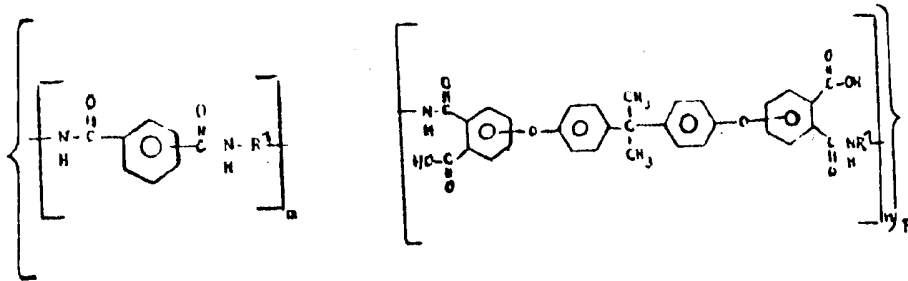


in welcher Q ein zweiwertiger Rest, ausgewählt aus der Klasse bestehend aus



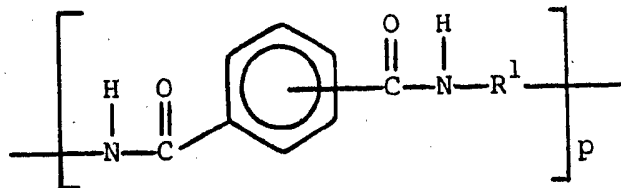
ist und der Index x eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 5 einschließlich bedeutet.

227277 2 - 7 -



angegeben ist, wobei in den Formeln die Reste R, R¹ und die Indizes m, n und p die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Von Polyamiden der allgemeinen Formel

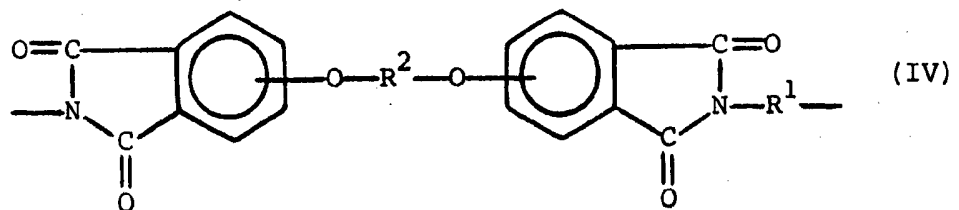


in welcher der Rest R¹ und der Index p die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, ist es bekannt, daß sie eine gute chemische Beständigkeit und Wärmebeständigkeit aufweisen. Obwohl derartige aromatische Polyamide in geeigneten Lösungsmitteln für Beschichtungszwecke gelöst werden können, sind derartige Polyamide oftmals schwierig zu verpressen und erfordern in dem Preßzyklus übermäßig hohe Temperaturen und Drucke. Von Polyätherimiden ist es bekannt, daß sie gute Hochtemperatur-Eigenschaften besitzen und praktisch durchführbaren Preßzyklen zugänglicher sind; jedoch wäre es von Vorteil, die chemische Beständigkeit dieser Polyätherimide zu verbessern und deren Kosten für die Anwendungsbereiche des Verpressens und Beschichtens zu senken.

Es wurde nun im Rahmen von Untersuchungen, die zur vorliegenden Erfindung führten, gefunden, daß man Copolymere, die

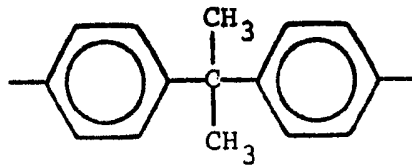
chemisch gebundene Einheiten der allgemeinen Formeln I und II über einen weiten Bereich der molaren Konzentration enthalten, herstellen kann, wobei die Eigenschaften der Copolymeren gegenüber den Eigenschaften von Homopolymeren aus diesen Einheiten modifiziert werden. In einigen Fällen war die Verbesserung der Eigenschaften unerwartet, wenn man den Anteil von entweder der A-Einheit oder der EI-Einheit berücksichtigt, welcher in dem Copolymeren vorhanden war. Durch die Herstellung der oben beschriebenen Copolymeren kann die Brauchbarkeit der Copolymeren erheblich erweitert werden. Außerdem können durch Kombination dieser zwei Einheiten in dem Copolymeren Produkte erhalten werden, die einen geringeren Kostenaufwand erfordern, als er gewöhnlich mit der Herstellung von Polyätherimiden allein verbunden ist, ohne daß ein signifikanter Verlust (falls ein solcher überhaupt eintritt) in den physikalischen Eigenschaften zu verzeichnen ist.

Eine bevorzugte Klasse von Copolymeren, die von der allgemeinen Formel III umfaßt werden, sind solche Copolymeren, die im wesentlichen aus etwa 2 bis 5000 oder mehr Einheiten, und vorzugsweise aus 5 bis 100 Einheiten von EI-Einheiten der allgemeinen Formel IV



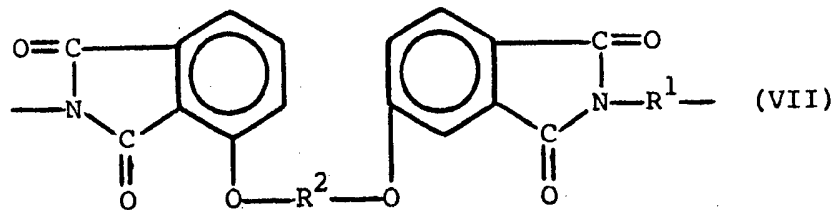
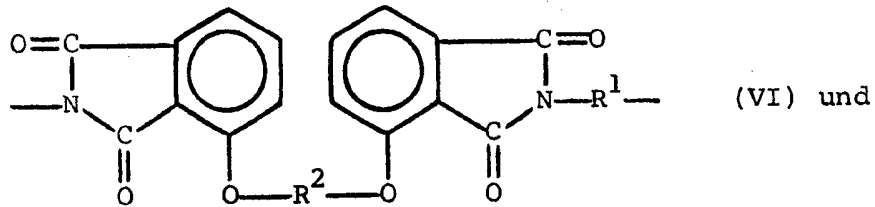
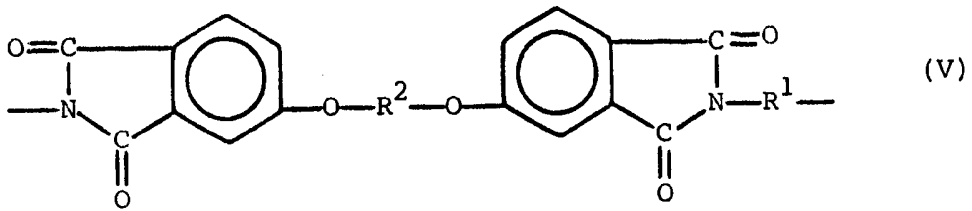
bestehen, in welcher R^1 die oben angegebene Bedeutung besitzt und R^2 die nachfolgende Formel

227277 2 - ~~7~~⁹ -



aufweist.

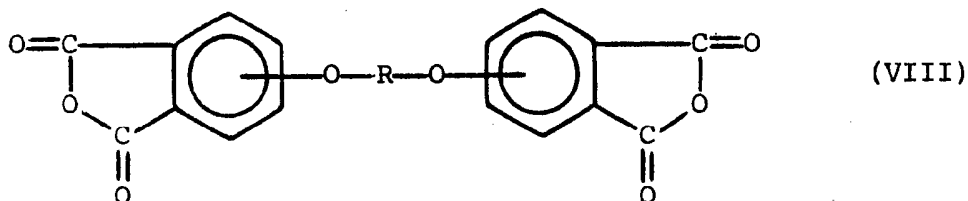
Eingeschlossen in die Ätherimid-Einheiten der allgemeinen Formel IV als Teil des Copolymer-Moleküls sind die nachstehenden chemisch gebundenen Einheiten V, VI und VII



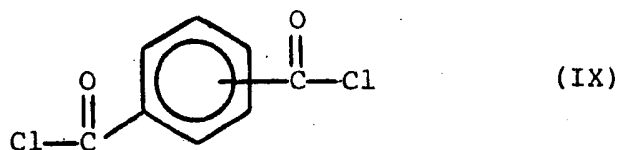
und Mischungen davon, in welchen R¹ und R² die gleiche Bedeutung wie oben besitzen.

227277 2 - ¹⁰/₈ -

Die Copolymeren der allgemeinen Formel III können erhalten werden, indem man ein aromatisches Bis(ätheranhydrid) der allgemeinen Formel VIII



ein Isophthaloyl- oder Terephthaloylchlorid (nachstehend ganz allgemein als "Phthaloylchlorid" bezeichnet) der allgemeinen Formel IX



in welcher die $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Cl} \end{array}$ -Gruppen in meta- oder in para-Stellung zueinander stehen, und ein organisches Diamin der allgemeinen Formel X



in welcher die Reste R und R^1 die gleiche Bedeutung wie oben besitzen, umsetzt.

Es können pro Mol des organischen Diamins der allgemeinen Formel X insgesamt von 0,95 bis 1,05 Mole der beiden Verbindungen der allgemeinen Formeln VIII und IX eingesetzt werden. Es wird bevorzugt, im wesentlichen gleiche molare Mengen von (a) den Verbindungen der allgemeinen Formeln VIII und IX, und (b) dem organischen Diamin zu verwenden. Die in der vorliegen-

227277 2 - ¹¹/₈ -

den Erfindung eingesetzten Copolymeren können solche sein, bei denen von 10 bis 5000 oder mehr Einheiten von einer der Formeln I und II vorhanden sind, und der Index p in der Formel III den Wert 5 oder höher, z.B. den Wert 10 bis 1000, besitzt.

Die Acylhalogenid-Derivate der allgemeinen Formel IX, die sich von Terephthal- oder Isophthalsäuren ableiten, können auch in das Bromid und andere reaktionsfähige Halogenid-Derivate außer den Chlorid-Derivaten umgewandelt werden.

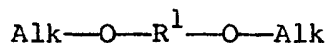
Bei der Herstellung der Copolymeren können Kettenabbrecher, wie Anilin, oder Monoorganosäure-Derivate oder Monoanhydride verwendet werden.

Im allgemeinen können die Copolymeren der vorliegenden Erfindung erhalten werden, indem man das gewählte organische Diamin und das besondere Dianhydrid und Phthaloylchlorid der allgemeinen Formeln VIII bzw. IX in Gegenwart eines dipolaren, aprotischen, organischen Lösungsmittels unter Umgebungsbedingungen zur Herstellung einer copolymeren Amidsäure umsetzt. Beim weiteren Erhitzen wandelt sich die Amidsäure in die Imid-Form um, wobei das Copolymere die Einheiten der allgemeinen Formeln I und II in einer zufälligen Verteilung enthält. In Abhängigkeit von dem Feststoffgehalt der Polyamidsäure-Lösung kann die Reaktion in 0,5 bis 2 Stunden, oder mehr, beendet sein. Nach Beendigung der Reaktion kann die Lösung auf ein Substrat gegossen werden, so daß Verdampfung des organischen Lösungsmittels erfolgt. Durch Erhitzen auf Temperaturen im Bereich von 150° bis 200°C, oder höher, wandelt man die copolymeren Polyamidsäure in die Polyimid-Form um, so daß das Copolymere an diesem Punkt gute Wärmebeständigkeit, chemische Beständigkeit, wie Lösungsmittelbeständig-

227277 2 - ¹²/₁₀ -

keit, und Verpreßbarkeit, aufweist. Derartige Zubereitungen sind besonders als Lackbeschichtung für Drähte brauchbar und verleihen verschiedenen Substraten die Eigenschaften der Lösungsmittelbeständigkeit und der Wärmebeständigkeit.

Das aromatische Bis(ätheranhydrid) der allgemeinen Formel VIII kann durch Hydrolyse, gefolgt von Dehydratisierung, des Reaktionsproduktes des nitrosubstituierten Phenyl-dinitrils und anschließender Umsetzung mit einem Dialkalimetallsalz einer zweiwertigen Arylverbindung in Gegenwart eines dipolaren aprotischen Lösungsmittels hergestellt werden, wobei das Alkalimetallsalz die allgemeine Formel



aufweist, in welcher R^1 die gleiche Bedeutung wie oben besitzt und vorzugsweise der gleiche Rest wie R^2 ist und Alk ein Alkalimetallion bedeutet. Zur Überführung der erhaltenen Tetranitrile in die entsprechenden Tetrasäuren und -dianhydride können verschiedene, wohlbekanntere Verfahren eingesetzt werden.

Von den Alkalimetallsalzen der oben beschriebenen zweiwertigen Phenole werden Natrium- und Kaliumsalze der nachstehenden, zweiwertigen Phenole, umfaßt:

- 2,2-Bis(hydroxyphenyl)-propan,
- 2,4'-Dihydroxydiphenylmethan,
- Bis(2-hydroxyphenyl)-methan,
- 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (nachstehend als "Bisphenol-A" oder als "BPA" bezeichnet),
- 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-äthan,
- 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan,
- 3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)-pentan,
- 4,4'-Dihydroxybiphenyl,

227277 2 - ¹³/₁₁ -

4,4'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl,
2,4-Dihydroxybenzophenon,
4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon,
2,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon,
4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfoxid,
4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfid, etc.

Von den organischen Diaminen der allgemeinen Formel X werden beispielsweise die nachfolgenden Verbindungen umfaßt:

m-Phenylendiamin,
p-Phenylendiamin,
4,4'-Diaminodiphenylpropan,
4,4'-Diaminodiphenylmethan,
Benzidin,
4,4'-Diaminodiphenyl-sulfid,
4,4'-Diaminodiphenyl-sulfon,
4,4'-Diaminodiphenyl-äther (4,4'-Oxydianilin),
1,5-Diaminonaphthalin,
3,3'-Dimethylbenzidin,
3,3'-Dimethoxybenzidin,
2,4-Diaminotoluol,
2,6-Diaminotoluol,
2,4-Bis(β-amino-tert.-butyl)-toluol,
Bis(p-β-methyl-o-aminopentyl)-benzol,
1,3-Diamino-4-isopropylbenzol,
1,2-Bis(3-aminopropoxy)-äthan,
m-Xylylendiamin,
p-Xylylendiamin,
Bis(4-aminocyclohexyl)-methan,
3-Methylheptamethylendiamin,
4,4-Dimethylheptamethylendiamin,
2,11-Dodecandiamin,

227277 2 - ¹⁴12 -

25.8.1981

AP C 07 C/227 277/2

58 701/18

2,2-Dimethylpropylendiamin,
Octamethylendiamin,
3-Methoxyhexamethylendiamin,
2,5-Dimethylhexamethylendiamin,
3-Methylheptamethylendiamin,
5-Methylnonamethylendiamin,
1,4-Cyclohexandiamin,
1,12-Octadecandiamin,
Bis(3-aminopropyl)-sulfid,
N-Methyl-bis(3-aminopropyl)-amin,
Hexamethylendiamin,
Nonamethylendiamin,
2,6-Diaminotoluol,
Bis(3-aminopropyl)-tetramethyldisiloxan, etc.

Die copolymeren Zubereitungen können mit verschiedenen teilchenförmigen Füllstoffen, wie Glasfasern, Kieselerdefüllstoffen, Kohlenstoff-Whiskern, bis zu einer Menge von 50 Gewichtsprozent des Copolymeren, oder darüber, verstärkt werden.

Ausführungsbeispiel

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, sollen diese jedoch nicht beschränken. Alle Teile sind Gewichtsteile, es sei denn, daß ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung eines Homopolyamids aus Isophthaloylchlorid und 4,4'-Oxydianilin. Dieses Homopolymere wird dann später mit einer copolymeren Zube-

227277 2 - ¹⁵~~12~~ -

25.8.1981

AP C 07 C/227 277/2

58 701/18

reitung verglichen werden, welche die gleiche Diaminoorgano-
Verbindung enthält. Insbesondere wurden 2,03 g (0,01 Mol)
Isophthaloylchlorid und 2,0 g (0,01 Mol) 4,4'-Oxydianilin
in 15 ml

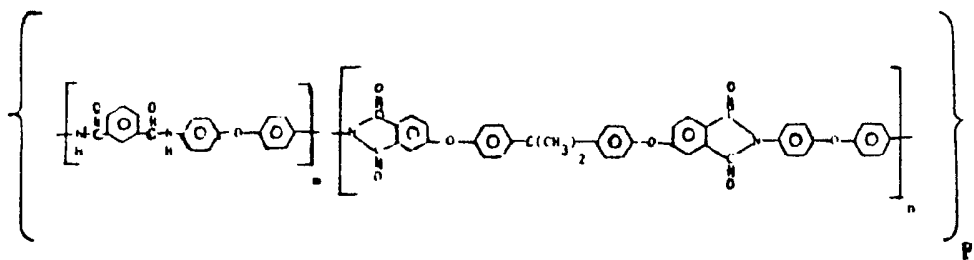
227277 2

16

N-Methylpyrrolidon gelöst. Infolge des Rührens erwärmte sich die Mischung durch die exotherme Reaktion auf eine Temperatur von 64°C unter Bildung einer homopolymeren Amid-Lösung. Von dieser Lösung wurde bei 280° bis 300°C ein Film gegossen, wobei ein homogener Polyamid-Film erhalten wurde.

Beispiel 2

Durch Umsetzen von 2,0 g (0,01 Mol) 4,4'-Oxydianilin, 4,16 g (0,008 Mol) 2,2-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)-phenyl]-propan-dianhydrid (Bisphenol-A) und 0,41 g (0,002 Mol) Isophthaloylchlorid (IC) in 15 ml N-Methylpyrrolidon wurde ein Copolymeres mit A-Einheiten und EI-Einheiten hergestellt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis sie klar wurde, wobei die Mischung sich exotherm auf 52°C erwärmte. Nach Abkühlen wurde die copolymerere Zubereitung auf Glas zu einem Film bei einer Temperatur von etwa 280° bis 300°C ausgegossen, um die Amidsäure-Gruppen zu imidisieren. Dieses Polymere, das ein molares Verhältnis von 80 Molprozent EI-Einheiten und 20 Molprozent A-Einheiten aufwies, hatte die nachstehende Formel XI



in welcher die Einheiten in zufälliger Anordnung vorliegen, die Indizes m und n , unabhängig, ganze Zahlen mit einem Wert von größer als 1 sind, und der Index p eine ganze Zahl mit einem Wert von größer als 1 ist.

227277 2 - ¹⁷~~14~~ -

Beispiel 3

Isophthaloylchlorid, Bisphenol-A-dianhydrid und 4,4'-Oxydianilin wurden in variierenden Anteilen jeweils unter Verwendung von 15 ml N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel unter Anwendung der in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen umgesetzt. Die nachfolgende Tabelle I zeigt die Anteile und die molaren Konzentrationen der Bestandteile, den exothermen Temperaturanstieg einer jeden Reaktion, und die gemessene Glasatemperatur T_g , die den Grad der Erweichung der Polymeren mißt, des Homopolymeren von Beispiel 1 und der Copolymeren der Beispiele 2 und 3. Die in Beispiel 3 beschriebenen Copolymeren können durch die gleiche allgemeine Formel, wie sie in Beispiel 2 beschrieben wird, wiedergegeben werden, in welcher die Indizes m und n die gleiche Bedeutung wie oben besitzen und im wesentlichen die gleichen sind, wie die molaren Konzentrationen der verwendeten Reaktions-
teilnehmer.

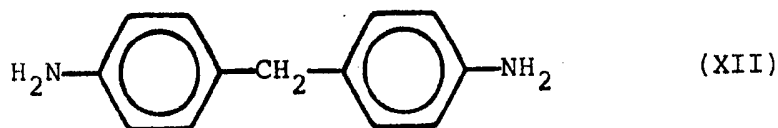
Tabelle I

Beispiel Nr.	IC		BPA-Dianhydrid		4,4'-Oxydianilin		Exotherme Temperatur (°C)	T _g (°C)
	Gewicht (g)	Mol	Gewicht (g)	Mol	Gewicht (g)	Mol		
1	-	-	-	-	-	-	-	200
2	-	-	-	-	-	-	-	221
3A	1,02	0,005	2,6	0,005	2,0	0,01	55	213
3B	1,62	0,008	1,04	0,002	2,0	0,01	59	234

227277 2 - ¹⁹/₁₆ -

Beispiel 4

Unter Anwendung der gleichen Reaktionsbedingungen wie in Beispiel 1 wurden 2,03 g (0,01 Mol) Isophthaloylchlorid und 1,98 g (0,01 Mol) 4,4'-Methyldianilin der Formel XII



in 15 ml N-Methylpyrrolidon sorgfältig miteinander gemischt, wobei sich die Mischung exotherm auf 55°C unter Bildung einer klaren, polymeren Amidharz-Lösung erwärmte. Es wurde bei 280° bis 300°C ein Film unter Bildung eines homogenen Filmes gegossen.

Beispiel 5

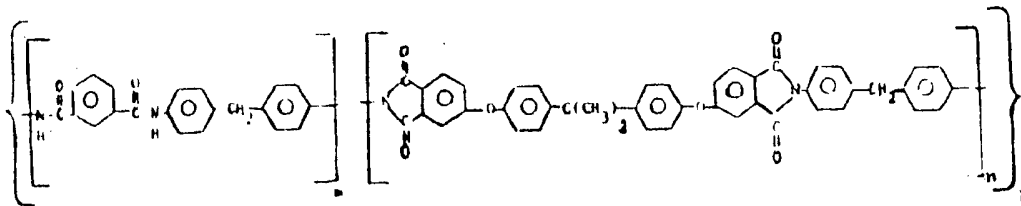
Unter Anwendung der in den Beispielen 2 und 4 angegebenen Bedingungen wurden Isophthaloylchlorid, BPA-dianhydrid und 4,4'-Methyldianilin in 15 ml N-Methylpyrrolidon unter Bildung einer klaren, polymeren Amidsäure-Amid-Lösung umgesetzt, die einen imidisierten, polymeren Film lieferte, wenn man sie aus der Lösung als Film bei 280° bis 300°C goß. Die nachstehende Tabelle II zeigt die Gewichte und molaren Konzentrationen der zur Herstellung des Copolymeren verwendeten Bestandteile, die exotherme Temperatur einer jeden Reaktion, und die Glas- oder Einfriertemperatur T_g für das Homopolymere und die Copolymeren, die mit dem Methyldianilin hergestellt wurden.

T a b e l l e II

Beispiel Nr.	IC		BPA-Dianhydrid		4,4'-Methylenedianilin		Exotherme Temperatur (°C)	T _g (°C)
	Gewicht (g)	Mol	Gewicht (g)	Mol	Gewicht (g)	Mol		
4	-	-	-	-	-	-	-	234
5A	0,41	0,002	4,16	0,008	1,98	0,01	52	211
5B	1,02	0,005	2,6	0,005	1,98	0,01	48	229
5C	1,62	0,008	1,04	0,002	1,98	0,01	47	239

227277 2 - ²¹/₁₈ -

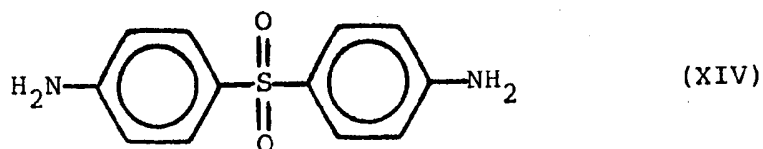
Die unter Verwendung des 4,4'-Methyldianilins hergestellten Copolymeren können als solche der Formel XIII



angesehen werden, in welcher die Indizes m und n die gleiche Bedeutung wie oben besitzen und die molare Konzentration der Reaktionsteilnehmer widerspiegeln, und der Index p eine ganze Zahl mit einem Wert von größer als 1 ist.

Beispiel 6

Unter Anwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen wurden 2,03 g (0,01 Mol) Isophthaloylchlorid und 2,48 g (0,01 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylsulfon der Formel XIV



in 15 ml N-Methylpyrrolidon gelöst und sorgfältig bis zu dem Punkt gemischt, wo die Mischung durch die exotherme Reaktion eine Temperatur von 59°C erreichte. Aus dieser polymeren Amidharz-Lösung wurde bei 280°C bis 300°C zur Erzielung eines homogenen, flexiblen Filmes ein Film gegossen.

Beispiel 7

Unter Anwendung der in den Beispielen 2 und 4 angegebenen Bedingungen wurden Isophthaloylchlorid, BPA-dianhydrid und

227277 2 - ²²/₁₈ -

4,4'-Diaminodiphenylsulfon in 15 ml N-Methylpyrrolidon unter Bildung einer klaren, polymeren Amidsäure-Lösung umgesetzt, die einen imidisierten, polymeren Film lieferte, wenn sie als Film aus der Lösung bei 280° bis 300°C gegossen wurde. Die nachfolgende Tabelle III zeigt die Gewichte und molaren Konzentrationen der Bestandteile, die zur Herstellung der Copolymeren verwendet wurden, die exotherme Temperatur einer jeden Reaktion und die Glas- oder Einfriertemperatur T_g für das Homopolymere und die Copolymeren, die mit dem Diaminodiphenylsulfon hergestellt wurden.

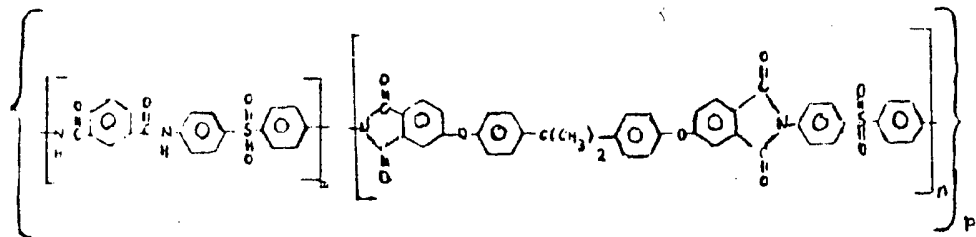
T a b e l l e III

Beispiel Nr.	IC		BPA-Dianhydrid		Sulfon*		Exotherme Temperatur (°C)	T _g (°C)
	Gewicht (g)	Mol	Gewicht (g)	Mol	Gewicht (g)	Mol		
6	-	-	-	-	-	-	-	186
7A	0,41	0,002	4,16	0,008	2,48	0,01	41	156
7B	1,02	0,005	2,6	0,005	2,48	0,01	48	168

* 4,4'-Diaminodiphenylsulfon

227277 2 - ²⁴/₂₁ -

Die Copolymeren von Beispiel 7 können beispielhaft durch die nachfolgende Formel XV



wiedergegeben werden, in welcher die Indizes m, n und p die gleiche Bedeutung wie oben besitzen.

Beispiel 8

Unter Anwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen wurden 2,03 g (0,01 Mol) Isophthaloylchlorid und 1,08 g (0,01 Mol) m-Phenylendiamin, gelöst in 15 ml N-Methylpyrrolidon, heftig bis zu einem Punkt gerührt, bei welchem die Mischung infolge der exothermen Reaktion eine Temperatur von 63°C erreichte. Die erhaltene, klare, homopolymere Amid-Lösung wurde bei 280° bis 300°C auf eine Fläche unter Bildung eines homogenen Filmes vergossen.

Beispiel 9

Unter Anwendung der in den Beispielen 2, 4 und 7 beschriebenen Bedingungen wurden Isophthaloylchlorid, BPA-dianhydrid und m-Phenylendiamin in 15 ml N-Methylpyrrolidon unter Bildung einer copolymeren Amidsäure-Amid-Lösung umgesetzt, die einen imidisierten, polymeren Film mit guter Abriebbeständigkeit lieferte, wenn sie auf eine erhitzte Oberfläche bei einer Temperatur von 280° bis 300°C gegossen wurde. Die nachfolgende Tabelle IV zeigt die zur Herstellung der Copolymeren eingesetzten Mengen der Reaktionsteilnehmer, die

227277 2

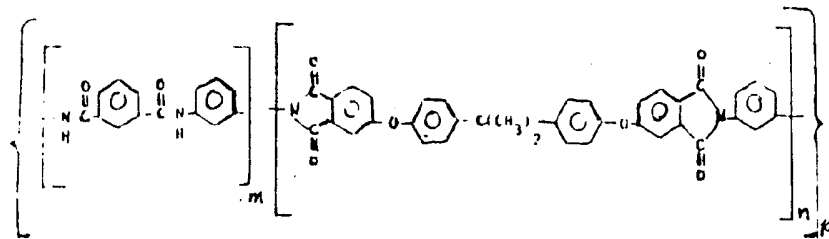
Tabelle IV

Beispiel Nr.	IC		BPA-Dianhydrid		m-Phenylendiamin		Exotherme Temperatur (°C)	T _g (°C)
	Gewicht (g)	Mol	Gewicht (g)	Mol	Gewicht (g)	Mol		
8	-	-	-	-	-	-	-	245
9A	0,41	0,002	4,16	0,008	1,08	0,01	54	191
9B	1,02	0,005	2,6	0,005	1,08	0,01	48	242
9C	1,62	0,008	1,04	0,002	1,08	0,01	46	244

227277 2 - $\frac{26}{23}$

für jedes dieser Copolymeren erreichte exotherme Temperatur, als auch die Glas- oder Einfriertemperatur T_g für das Homopolymere in Beispiel 8 und die Copolymeren in den Beispielen 9A, 9B und 9C.

Die Copolymeren von Beispiel 9 können beispielhaft durch die Formel XVI



wiedergegeben werden, in welcher die Indizes m und n ganze Zahlen sind und im wesentlichen die molaren Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer wiedergeben, und der Index p eine ganze Zahl mit einem Wert von größer als 1 ist.

Beispiel 10

Wenn man in den vorstehenden Beispielen bei der Herstellung der Copolymeren unter Verwendung der für diesen Zweck eingesetzten verschiedenartigen Diamino-Verbindungen Isophthaloylchlorid durch Terephthaloylchlorid ersetzt, werden Copolymere erhalten, die von der Formel II umfaßt werden, und die auf den Anwendungsgebieten Beschichtung, Isolierung und Verpressen brauchbar sind.

Es ist für einen auf diesem Gebiete tätigen Fachmann offensichtlich, daß außer den zur Herstellung der vorstehenden Copolymeren verwendeten Diamino-Verbindungen andere Diamino-Verbindungen eingesetzt werden können, von denen zahl-

227277 2 -²⁷~~24~~-

reiche Beispiele weiter oben angegeben wurden. In der gleichen Weise können außer dem in den Beispielen der vorliegenden Erfindung angewandten Bisphenol-A-dianhydrid andere Dianhydride zur Herstellung von anderen Copolymer-Typen eingesetzt werden, von denen ebenfalls viele Beispiele weiter oben angegeben wurden. Schließlich können die molaren Anteile der Reaktionsteilnehmer in weitem Umfange unter Bildung von Einheiten von variierendem molaren Bereich, wie er oben beschrieben wurde, variiert werden, ohne den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen.

Andere Polymere und Harze können zu den beanspruchten Copolymeren in Mengen im Bereich von 1 bis 50 Gewichtsprozent, oder darüber, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, zugesetzt werden. Unter derartigen Polymeren, die zugesetzt werden können, sind beispielsweise Polyölefine, Polystyrol, Polyphenylenoxide, wie dies in der US-PS 3 306 875 gezeigt wird, Epoxyharze, Polycarbonat-Harze, wie dies in der US-PS 3 028 365 gezeigt wird, Silicon-Harze, Polyarylenpolyäther, wie dies in der US-PS 3 329 909 gezeigt wird, und viele andere, die dem Fachmann bekannt sind.

Die Zubereitungen der vorliegenden Erfindung finden in einer großen Vielzahl von physikalischen Formen Anwendung, einschließlich ihrer Verwendung als Filme, Formmassen, etc. Wenn sie als Filme verwendet oder zu Preßteilen verarbeitet werden, besitzen diese Copolymeren, einschließlich der daraus hergestellten laminierten Produkte nicht nur gute physikalische Eigenschaften bei Raumtemperatur, sondern sie behalten ihre Festigkeit und ihr ausgezeichnetes Ansprechen auf Arbeitsbelastung bei erhöhten Temperaturen für lange Zeiträume bei.

227277 2 - ²⁸/₂₅ -

Filme, die aus den Copolymeren der vorliegenden Erfindung hergestellt worden sind, können in Anwendungsbereichen eingesetzt werden, wo Filme früher verwendet wurden. Sie werden in ausgedehntem Maße zum Verpacken und Umhüllen in wirksamer Weise eingesetzt. Die Zubereitungen der vorliegenden Erfindung können für Kraftfahrzeuge und Flugzeuge zu dekorativen und Schutzzwecken, und als elektrische Hochtemperatur-Isolierung für Motornutauskleidungen, in Transformatoren und als dielektrische Kondensatoren eingesetzt werden.

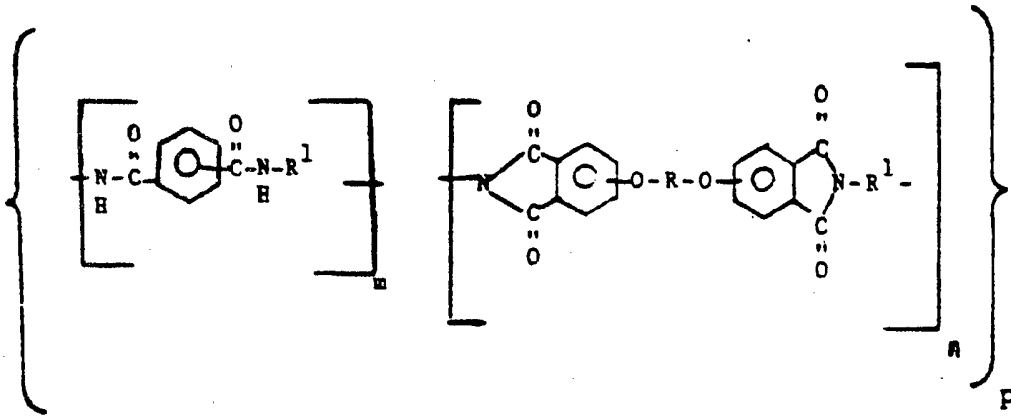
Wahlweise können Lösungen der hier beschriebenen härtbaren Zubereitungen auf elektrische Leiter, wie Kupfer, Aluminium, etc. als Schicht aufgebracht und der beschichtete Leiter anschließend zur Entfernung des Lösungsmittels und zur Härtung (Imidisierung) der harzartigen Zubereitung darauf auf erhöhte Temperaturen erhitzt werden. Falls gewünscht, kann auf derartige isolierte Leiter eine zusätzliche, darüberliegende Schicht aufgebracht werden, wobei die Verwendung von polymeren Überzügen, wie von Polyamiden, Polyestern, Siliconen, Polyvinylformalharzen, Epoxyharzen, Polyimiden, Polytetrafluoräthylen, etc., eingeschlossen ist.

Anwendungsbereiche, für welche diese Harze empfohlen werden, umfassen ihre Verwendung als Bindemittel für Kaliumtitanatfasern, Glasfasern, Kohlenstofffasern und anderen faserartigen Materialien zur Herstellung von Verbundstoffen. Außerdem können aus derartigen Harzen Schleifscheiben und andere Schleifartikel durch Inkorporieren von Schleifkörnern, wie Alundum, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Carborundum, Diamantstaub, kubischem Bornitrid, etc., und Formen oder Verpressen der Mischung unter Wärme und Druck zur Erzielung der gewünschten Konfiguration und Form für Schleif- und Schmirgelzwecke, hergestellt werden.

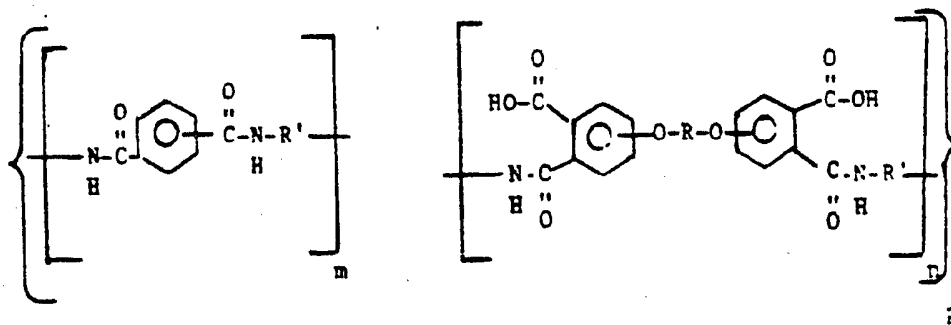
227277 2

Erfindungsanspruch

- 1) Verwendung von Copolymeren, ausgewählt aus der Klasse von Verbindungen der allgemeinen Formeln, bestehend aus A



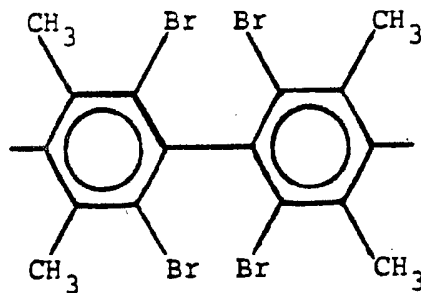
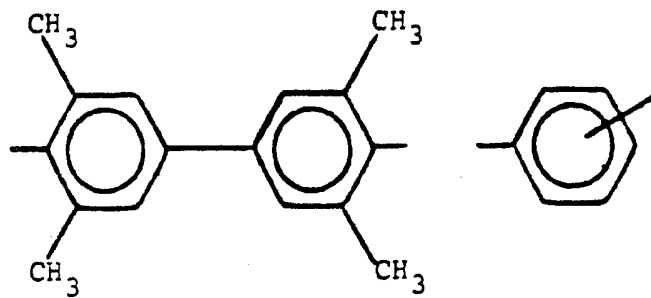
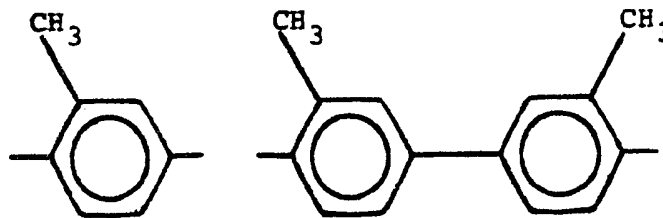
und B



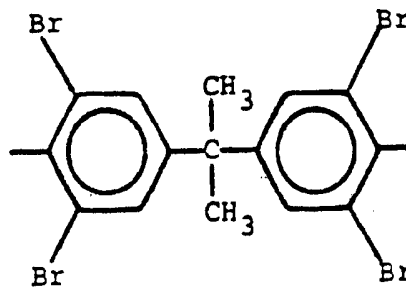
25 AUG 1982 * 081023

worin die $\overset{\text{O}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}$ -Gruppen der Einheit mit dem Index m entweder in m-Stellung oder in p-Stellung zueinander stehen, und worin R ausgewählt ist aus der Klasse bestehend aus

(a) den folgenden, zweiwertigen, organischen Resten

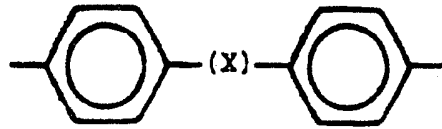


und



und

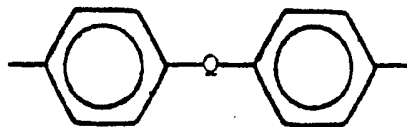
(b) zweiwertigen organischen Resten der allgemeinen Formel



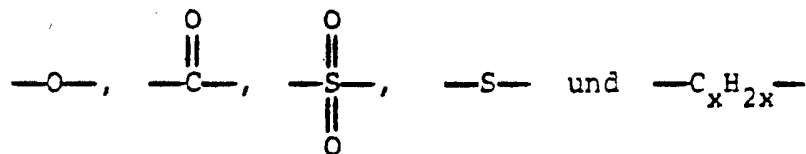
in welcher X den Rest $-C_yH_{2y}-$ bedeutet, der Index y eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 5 einschließlich ist, und

R^1 einen zweiwertigen organischen Rest bedeutet, ausgewählt aus der Klasse bestehend aus

- (a) aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und halogenierten Derivaten davon,
- (b) Alkylenresten und Cycloalkylenresten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen,
- (c) Polydiorganosiloxanen mit $C_{(2-8)}$ -Alkylen-Endgruppen, und
- (d) zweiwertigen Resten der nachfolgenden allgemeinen Formel



in welcher Q ein Rest, ausgewählt aus der Klasse bestehend aus



ist und der Index x eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 5 einschließlich bedeutet, die Indizes m und n ganze Zahlen sind, die, unabhängig voneinander, zumindest den Wert 1 besitzen, und der Index p eine ganze Zahl mit einem Wert von größer als 1 ist, für Beschichtungszwecke, zur Herstellung von PreSteilen sowie als Bindemittel für Verbundstoffe und Schleifmaterialien.

227277 2

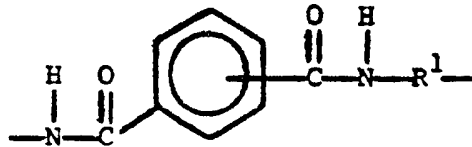
- 32 -
- 4 -

AP C 07 C/227 277/2

58 701/18

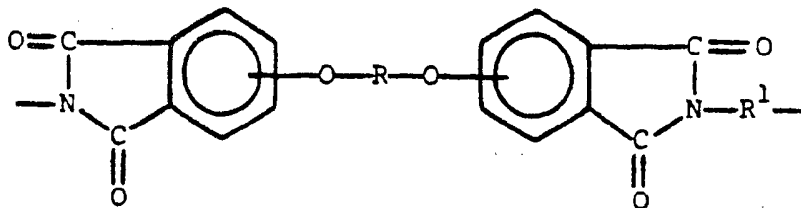
2. Verwendung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Copolymere

(a) 5 bis 95 Molprozent chemisch gebundene Einheiten der allgemeinen Formel



und

(b) 95 bis 5 Molprozent chemisch gebundene Einheiten der allgemeinen Formel

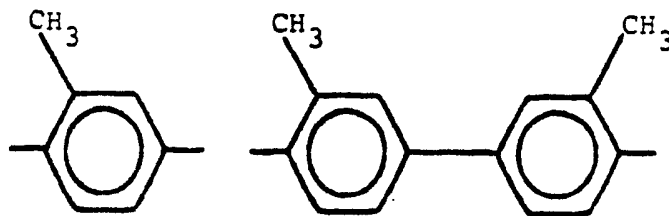


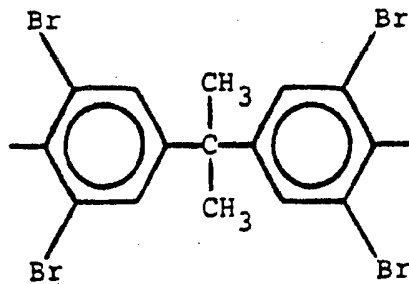
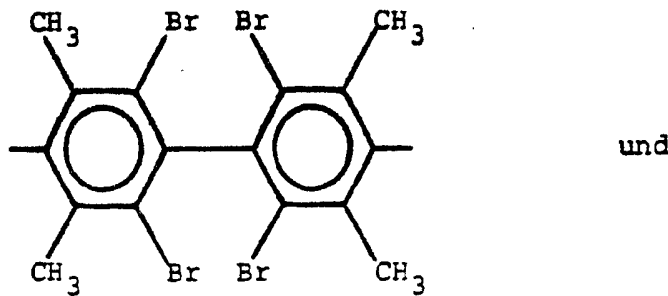
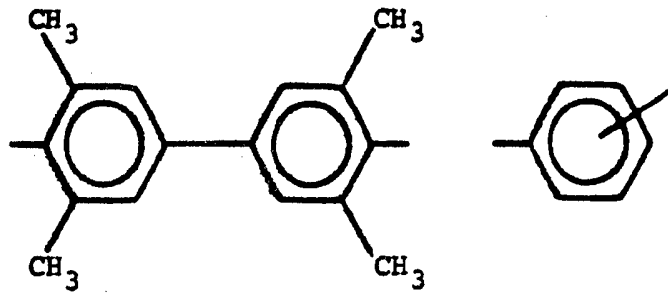
enthält, wobei die -C(=O)- Gruppen in den Einheiten von (a) in meta-Stellung oder in para-Stellung zueinander stehen,

und worin

R ausgewählt ist aus der Klasse bestehend aus

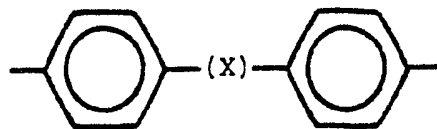
(a) den folgenden, zweiwertigen, organischen Resten





und

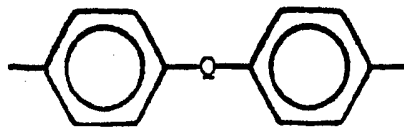
(b) zweiwertigen organischen Resten der allgemeinen Formel



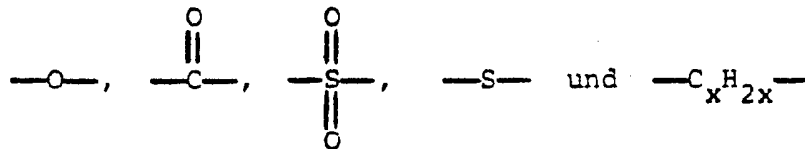
in welcher X den Rest $-C_yH_{2y}-$ bedeutet, der Index y eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 5 einschließlich ist, und

R¹ einen zweiwertigen organischen Rest bedeutet, ausgewählt aus der Klasse bestehend aus

- (a) aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und halogenierten Derivaten davon,
- (b) Alkylenresten und Cycloalkylenresten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen,
- (c) Polydiorganosiloxanen mit C₍₂₋₈₎-Alkylen-Endgruppen, und
- (d) zweiwertigen Resten der nachfolgenden allgemeinen Formel

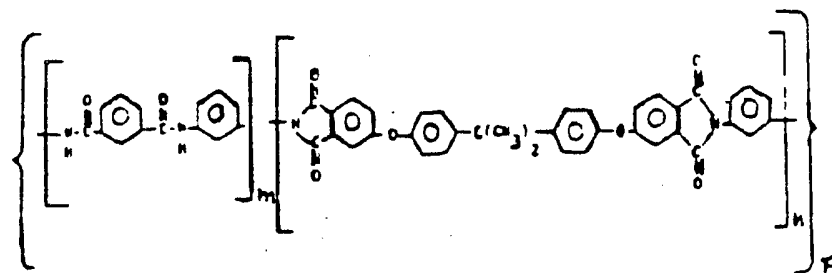


in welcher Q ein zweiwertiger Rest, ausgewählt aus der Klasse bestehend aus



ist und der Index eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 5 einschließlich bedeutet.

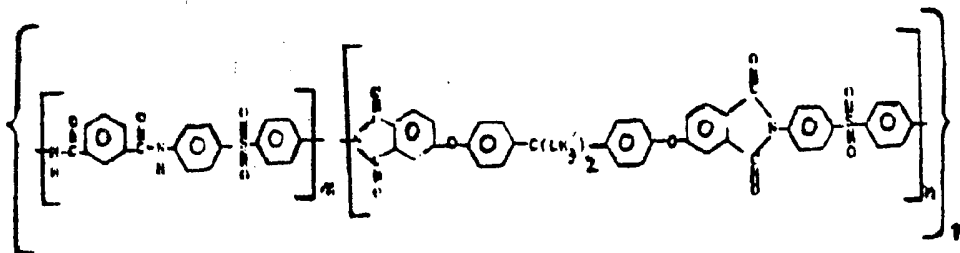
3. Verwendung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Copolymere die allgemeine Formel



besitzt, in welcher die Indizes m und n, unabhängig, ganze

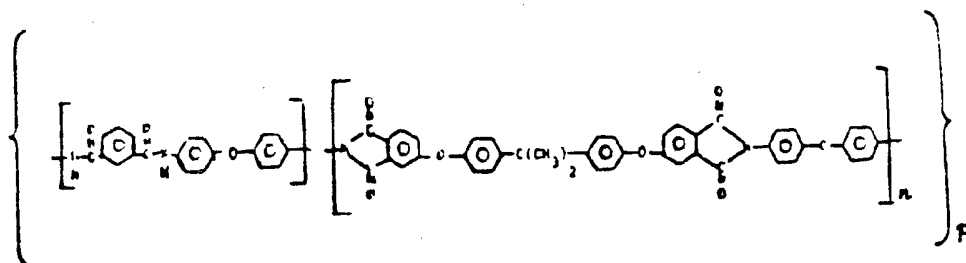
Zahlen von zumindest 1 sind, und der Index p eine ganze Zahl mit einem Wert von größer als 1 ist.

4. Verwendung nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Copolymere die allgemeine Formel



besitzt, in welcher die Indizes m und n, unabhängig, ganze Zahlen von zumindest 1 sind, und der Index p eine ganze Zahl mit einem Wert von größer als 1 ist.

5. Verwendung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Copolymere die allgemeine Formel

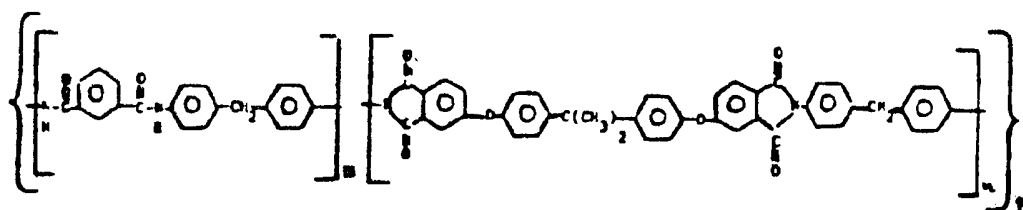


besitzt, in welcher die Indizes m und n, unabhängig, ganze Zahlen von zumindest 1 sind, und der Index p eine ganze Zahl mit einem Wert von größer als 1 ist.

6. Verwendung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Copolymere die allgemeine Formel

227277 2 - ³⁶/₈ -

AP C 07 C/227 277/2
58 701/18



besitzt, in welcher die Indizes m und n , unabhängig, ganze Zahlen von zumindest 1 sind, und der Index p eine ganze Zahl mit einem Wert von größer als 1 ist.