



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

209 358

Int.Cl.³

3(51) C 08 G 59/50

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G/ 2341 778

(22) 19.01.81

(45) 25.04.84

(71) siehe (72)

(72) HOERHOLD, HANS-HEINRICH, PROF. DR., DD; KLEE, JOACHIM, DIPL.-CHEM., DD; SLADKOV, ALEXEJ MICHAILOWITSCH, PROF. DR., SU; GOLDING, IGOR RAPHALOWITSCH, DR., SU

(73) ADW DER UDSSR, INSTITUT FÜR ELEMENTARORGANISCHE VERBINDUNGEN, MOSKAU, SU;
FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA, JENA, DD

(74) FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA, DIREKTORAT FÜR FORSCHUNG, BFNS,
6900 JENA, AUGUST-BEBEL-STR. 4

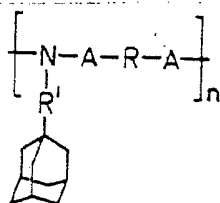
(54) LINEARPOLYMERE MIT ADAMANTAN-SEITENGRUPPEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, löslichen Linearpolymeren mit Adamantan-Seitengruppen, die über eine Aminogruppe in die Hauptkette eingebunden sind. Aufgrund der spezifischen Molekülgestalt, der chemischen Reaktivität und der bekannten Antivirus-Aktivität der Aminoadamantan-Verbindungen erscheint es technisch interessant dieses Strukturprinzip zur Schaffung neuer Spezialpolymere für Optik, Elektrotechnik und als potentiell physiologisch aktive Substanzen zu nutzen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Adamantanamine mit Diglycidylethern von Dihydroxyaromaten durch thermische Substanzpolymerisation zu hochmolekularen Polymeren umgesetzt wurden. Geeignete Adamantanamine sind u. a. 1-Adamantanamin und α -Methyl-1-adamantanmethyamin. Formel

Linearpolymere mit Adamantan-Seitengruppen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Linearpolymeren mit Adamantan-Seitengruppen, die über eine Amino-Gruppe in die Hauptkette eingebunden sind.



Auf Grund der extremen kugelförmigen Raumerfüllung des sp^3 -Kohlenstoffgerüsts der Adamantan-Gruppe und der bekannten Antivirus-Aktivität von Amino-Adamantan-Verbindungen erscheint es technisch interessant, dieses Strukturprinzip zur Schaffung neuer Spezialpolymere für Optik, Elektrotechnik und als potentiell physiologisch aktive Strukturen zu nutzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Adamantan-Gruppen enthaltende Linearpolymere, die mit einer Amino-Funktion verbunden und mit dieser in die Hauptkette einbezogen sind, sind bisher nicht bekannt.

In einer kürzlich erschienenen Publikation (H.-H. Hörhold, J. Klee, H.-J. Flammersheim, Makromol. Chem., Rapid Commun. 2, 113, 1981) sind aliphatische, aromatische und cycloaliphatische primäre Amine (1-Amino-propanol-3, 1-Aminobenzen,

1-Aminocyclohexan) durch 1:1-Additionspolymerisation mit Bisphenol-A-diglycidylether DGEBA hergestellt worden. In WP 218 888 ist dieses Polymerisationsprinzip zur Herstellung von N-substituierten Poly(3.7-dihydroxy-1.9-dioxa-5-azononamethylen-arylenen) vorgeschlagen worden. Der Einbau der physiologisch aktiven sowie in der optischen und thermomechanischen Auswirkung interessanten Amino-adamantane war jedoch nicht Ziel der genannten Untersuchungen, so daß damit die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung nicht realisiert werden konnte.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Adamantanamin-Gruppen durch eine geeignete Polyreaktion in hochmolekulare, thermoplastische und lösliche Linearpolymere einzubinden und damit ein Polymermaterial zu schaffen, bei dem die spezifische Molekülgestalt und chemische Reaktivität der Adamantanamin-Gruppe für die Herstellung von glasartigen, thermoplastischen Gießharzen und thermoplastischen Linearpolymeren mit hohen Glasumwandlungstemperaturen $T_g > 110^\circ\text{C}$ und für potentielle Medizinpolymere genutzt werden kann.

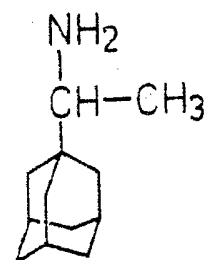
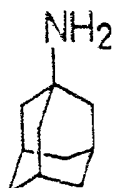
Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung wurde dadurch gelöst, daß Adamantanamine mit Diglycidylethern von Dihydroxyaromaten, vorzugsweise mit Bisphenol-A-diglycidylether, im Molverhältnis 1,0 : 1,0 durch thermische Substanzpolymerisation bei $90 - 130^\circ\text{C}$ umgesetzt werden.

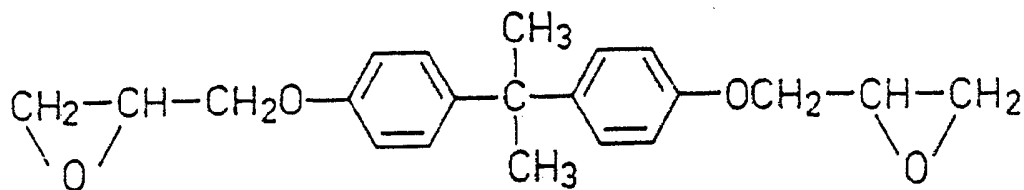
Für die Lösung der Erfindungsaufgabe besonders geeignete Adamantanamine sind:

1-Adamantanamin

α -Methyl-1-adamantanamin

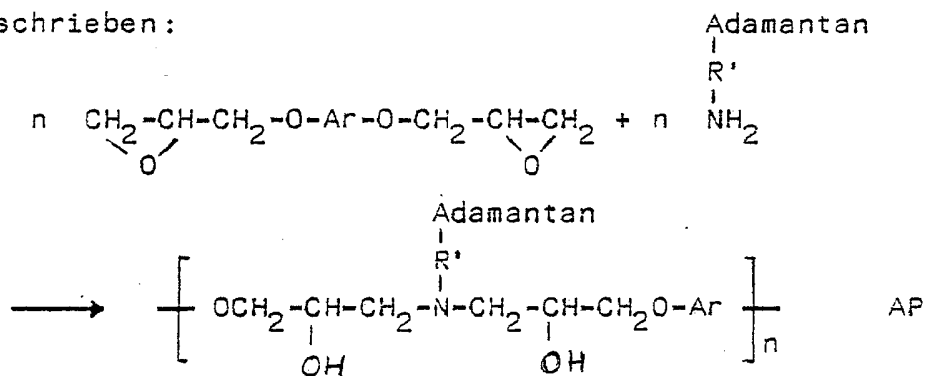


Als besonders geeigneter aromatischer Diglycidylether sei genannt Bisphenol-A-diglycidylether DGEBA.



Beim Erwärmen auf ca. 60 °C entsteht aus einer äquimolaren Mischung von Bisphenol-A-diglycidylether und einem Adamantanamin eine Schmelze, die durch Rühren homogenisiert wird. Diese Mischung wird 20 - 70 Stunden bis zum Erreichen von zahlenmittleren Molekülmassen von $\bar{M}_n > 10\,000$ auf 90 bis 130 °C erwärmt. Auf diese Weise entsteht ein farbloses, amorphes Additionspolymer der Struktur AP, das u. a. in Chloroform/Methanol (4:1), THF, Dioxan löslich ist.

Das Verfahren wird durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben:



Ar = bifunktionaler ein- oder mehrkerniger aromatischer Rest, wie $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$

$\text{R}' = -\text{CH}-$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \end{array}$

Das erfindungsgemäße Additionspolymer aus Bisphenol-A-diglycidylether und 1-Adamantanamin besitzt bei einer zahlenmittleren Molekülmasse von $\bar{M}_n$ 17 800 eine Glasumwandlungstemperatur von 126 °C; mit α -Methyl-1-adamantanmethylamin wird bei $\bar{M}_n$ 14 100 eine Glasumwandlungstemperatur von 123 °C erzielt. Somit bewirkt der erfindungsgemäße Einsatz von Adamantanaminen als Polyadditionskomponenten eine wesentliche Erhöhung des Glasumwandlungsbereiches gegenüber

bisher bekannten Additionspolymeren aus aliphatischen und cycloaliphatischen Aminen. Ein vergleichbares Additionspolymer aus Cyclohexylamin und DGEBA besitzt eine Glasumwandlungstemperatur von nur 85 °C, was es für optische und elektrische Verwendungen im Temperaturbereich bis 110 °C ungeeignet erscheinen läßt.

Ein weiterer wesentlicher Vorzug der erfindungsgemäßen Additionspolymerisation ist die auffallend geringe Volumenkontraktion von ca. 3,0 - 3,5 %, was eine besondere Eignung als Optikklebstoff und für Gießharzsysteme begründet.

Die erfindungsgemäß hergestellten Additionspolymere mit Adamantan-Seitengruppen sind thermoplastisch verformbar.

Die erfindungsgemäß hergestellten Additionspolymere mit Adamantanamin-Gruppen stellen neue Polymere mit potentieller Antivirus-Aktivität dar.

Beispiel 1

10,00 g Bisphenol-A-diglycidylether, farblose Kristalle vom Fp. 42 - 44 °C, und 4,44 g 1-Aminoadamantan werden unter leichtem Erwärmen homogen vermischt. Die Mischung wurde 48 Stunden bei 110 °C und weitere 24 Stunden bei 125 - 130 °C umgesetzt. Es entsteht ein glasartiges farbloses Additionspolymer der Struktur AP, das in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (Vol.-Verh. 4:1), THF, Dioxan u.ä. löslich ist.

Ausbeute: 14,44 g (100 % d. Th.)

M_n 17 800 Tg 126 °C (DSC 1 Perkin Elmer)

$(\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{NO}_4)_n$ (491,7)_n

Ber. C 75,73 H 8,41 N 2,84

Gef. C 75,73 H 8,54 N 3,04

Beispiel 2

5,66 g Bisphenol-A-diglycidylether, farblose Kristalle vom Fp. 42 - 44 °C, und 2,98 g α -Methyl-1-adamantanmethylanin werden unter leichtem Erwärmen homogen vermischt. Die Mischung wurde 65 Stunden bei 105 °C umgesetzt. Es entstand ein glasartiges farbloses Additionspolymer der Struktur AP, das in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (4:1), DMF, THF, Dioxan u. ä. löslich ist.

Ausbeute: 8,64 g (100 % d. Th.)

$\bar{M}_n$ 14 100 Tg 123 °C (DSC 1 Perkin Elmer)

$(\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{NO}_4)_n$ $(519,7)_n$

Ber. C 76,26 H 8,73 N 2,69

Gef. C 76,28 H 8,87 N 3,01

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Linearpolymeren mit Adamantan-Seitengruppen, die über eine Amino-Gruppe in die Hauptkette eingebunden sind, dadurch gekennzeichnet, daß Adamantanamine mit Diglycidylethern von Dihydroxyaromaten, vorzugsweise mit Bisphenol-A-diglycidylether, im Molverhältnis 1,0 : 1,0 durch thermische Substanzpolymerisation bei 90 - 130 °C umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß 1-Adamantanamin und/oder α -Methyl-1-adamantanmethylanilin eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß N-adamantansubstituierte Poly(3.7-dihydroxy-1.9-dioxa-5-aza-nonamethylen-arylene), mit zahlenmittleren Molekülmassen $\bar{M}_n > 10\,000$ und Glasumwandlungstemperaturen über 120 °C gebildet werden.