



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 648 572 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 08 G 73/12

// C 09 J 3/16

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

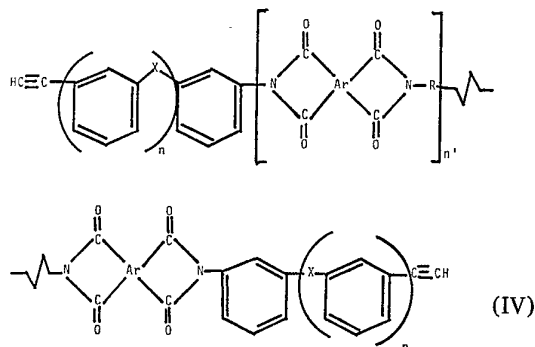
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer:	6175/80	⑦③ Inhaber:	Hughes Aircraft Company, Culver City/CA (US)
②② Anmeldungsdatum:	15.08.1980		
③⑩ Priorität(en):	16.08.1979 US 066985	⑦② Erfinder:	Bilow, Norman, Encino/CA (US) Landis, Abraham L., Northridge/CA (US) Boschan, Robert H., Los Angeles/CA (US)
②④ Patent erteilt:	29.03.1985		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	29.03.1985	⑦④ Vertreter:	Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich

⑤④ Imidoligomere mit je einer endständigen Acetylengruppe.

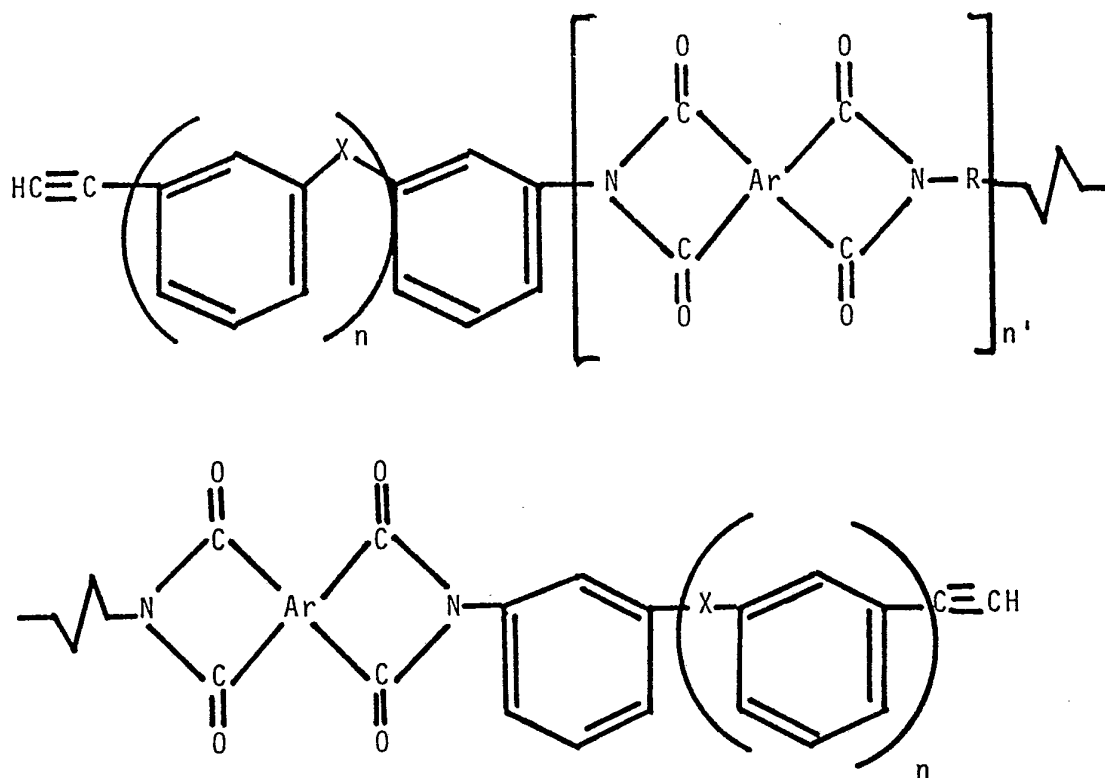
⑤⑦ Imidoligomere mit je einer endständigen Phenylacetylen-
acetylen-
gruppe, welche bei niederen Temperaturen
schmelzen, weisen die folgende Formel auf:



in welcher X, Ar und R die in Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben. Sie lassen sich ohne Porenbildung zu hitzestabilen Harzen von hoher Festigkeit, Klebstoffen und Werkstoffen härten.

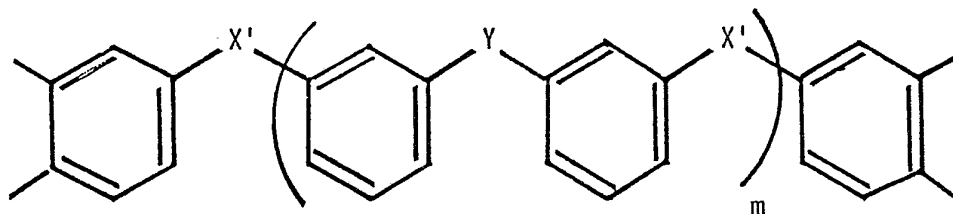
PATENTANSPRÜCHE

1. Imidoligomer mit je einer endständigen Phenylacetylen-Gruppe der Formel IV



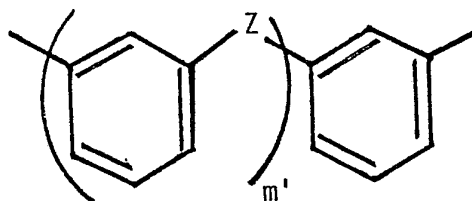
[IV]

in welcher X O, S, CH₂, SO₂, CO oder $\text{>C}(\text{CF}_3)_2$, Ar ein vierwertiger organischer Rest der Formel V



[V]

R ein zweiwertiger organischer Rest der Formel VI



[VI]

in welchen

X' O, S, $\text{>C}(\text{CF}_3)_2$, CO oder CH₂ bedeutet,
 Y O, S, $\text{>C}(\text{CF}_3)_2$, CO oder CH₂,
 m mindestens 1,
 Z S, O, CH₂, $\text{>C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{>C}(\text{CH}_3)_2$, CO, SO₂, C₆H₄,
 -C₆H₄-Y'-C₆H₄-, oder -Y'-C₆H₄-Y'-C₆H₄-, wobei
 Y' S, O, CH₂, $\text{>C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{>C}(\text{CH}_3)_2$, SO₂ oder
 Gemische davon, bedeutet,
 n 0 oder eine Zahl von 1 bis 4,
 n' 0 oder eine Zahl von 1 bis 4, und
 m' 0, 1 oder 2,
 darstellt.

2. Oligomer nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass n' gleich 1 ist.

3. Oligomer nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass n 0 oder 1 ist.

4. Oligomer nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass m' 2 und Z O bedeutet.

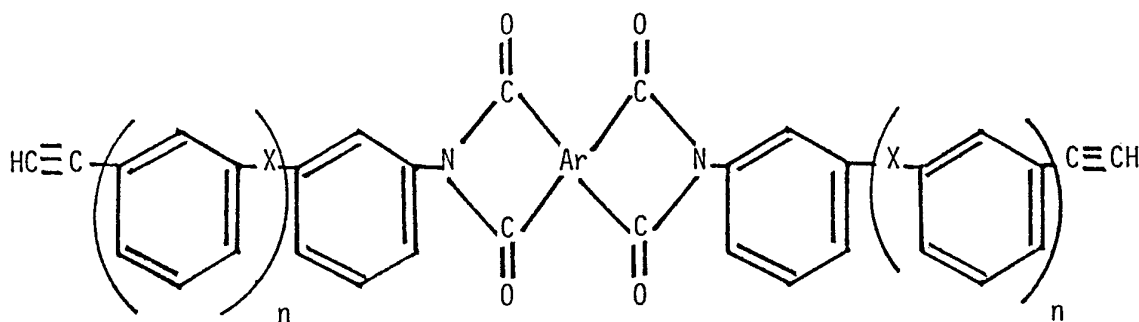
5. Oligomer nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass X' O und Y S bedeutet.

6. Oligomer nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass n' gleich 0 ist.

7. Oligomer nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass n 0 oder 1 und X O bedeuten.

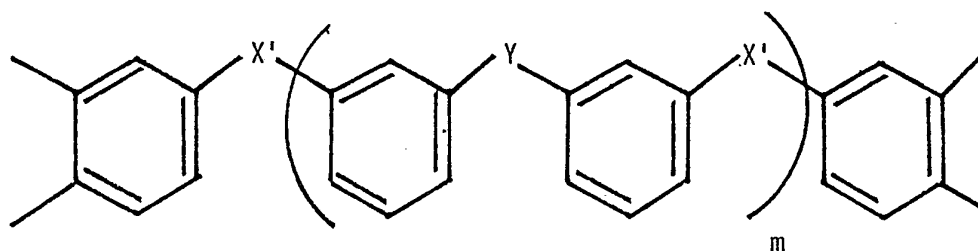
8. Oligomer nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass n 1, X O und Y S bedeuten.

9. Oligomer nach Patentanspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



in welcher
n 0 oder eine Zahl von 1 bis 4,

X O, S, CH₂, SO₂, CO oder $\text{>C(CF}_3)_2$ und
Ar ein vierwertiger organischer Rest der Formel



in welcher
m mindestens 1,
X' O, S, $\text{>C(CF}_3)_2$, CO oder CH₂, und
Y O, S, $\text{>C(CF}_3)_2$ oder CH₂
darstellt.

10. Oligomer nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass n 1 und X O darstellen.

11. Oligomer nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass X' O und Y S bedeuten.

12. Oligomer nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass X' O und Y $\text{>C(CF}_3)_2$ darstellen.

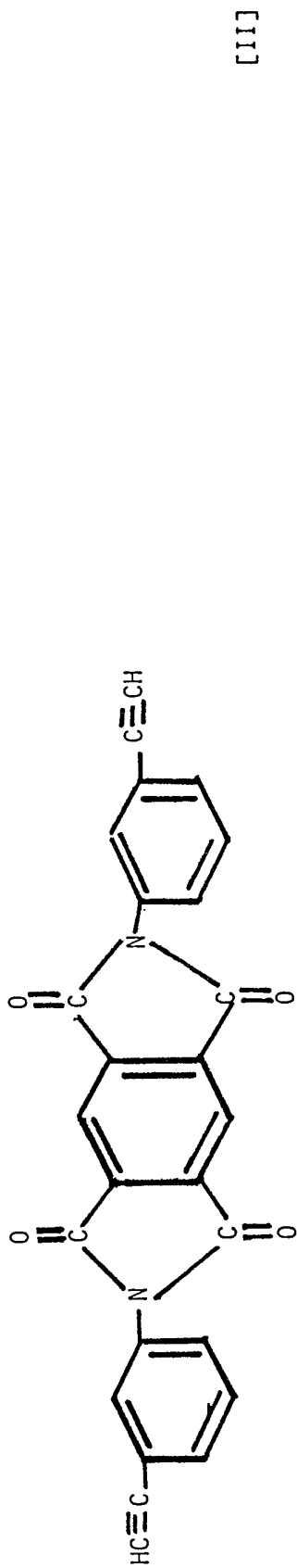
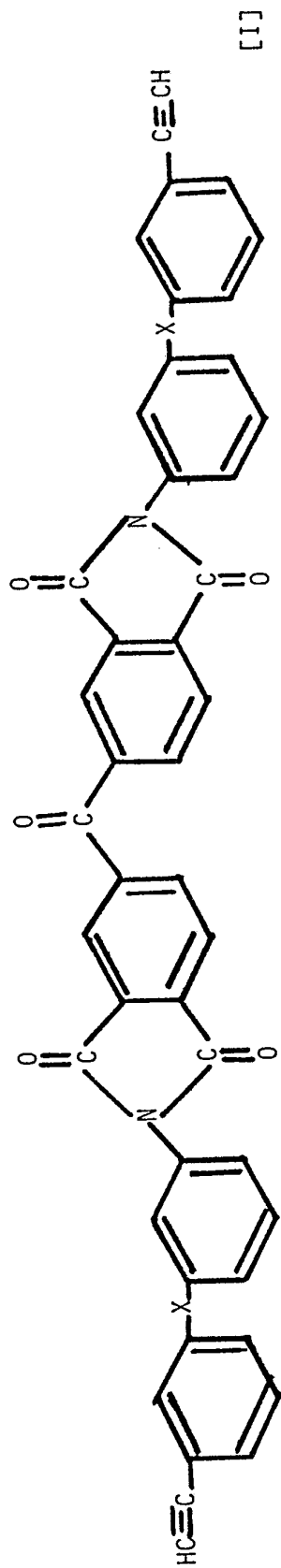
Die Erfindung bezieht sich auf hitzehärtbare Imidoligomere mit endständigen Phenylacetylengruppen der Formel IV gemäss Patentanspruch 1, welche durch Zusatzreaktionen härten, ohne Bildung von gasförmigen Nebenprodukten, welche Hohlräume bilden können, um hitzestabile Harze von hoher Festigkeit, Klebstoffe und Verbundwerkstoffe zu ergeben. Sie eignen sich zudem als Baumaterialien und Pressmassen.

Die Patent-Inhaberin und andere haben ausgedehnte Forschungsarbeiten durchgeführt, welche bezweckten, härtbare Vorläufer zu ergeben, welche Hochtemperaturbeständigkeit, gute strukturelle Festigkeit und Härtung aufweisen, ohne Erzeugung von gasförmigen Nebenprodukten, um porenfreie Harzwerkstoffe und Pressstoffe mit guter Pressfestigkeit und Härtung zu ergeben. Es war schon lange bekannt, dass Polyimide gewisse wünschenswerte Hochtemperaturreigen-

schaften und gute Baufestigkeit aufweisen. Diese bekannten Materialien wurden jedoch im allgemeinen durch Kondensationsreaktionen gehärtet und führten daher zu gehärteten Produkten, welche Poren enthielten. Als Resultat der Forschungsarbeiten wurde nun ein Reaktionsprodukt von üblichen Dianhydriden mit Aminophenylacetylenen, mit oder ohne Diamine, entwickelt, welche Polyimidvorläufer mit endständiger Acetylengruppe ergeben, die wünschenswerte Eigenschaften aufweisen, indem diese Materialien im wesentlichen porenfreie Produkte ergeben, wenn sie gehärtet werden. Diese Vorläufer weisen jedoch verhältnismässig hohe Schmelzpunkte auf und sind daher schwer zu verarbeiten.

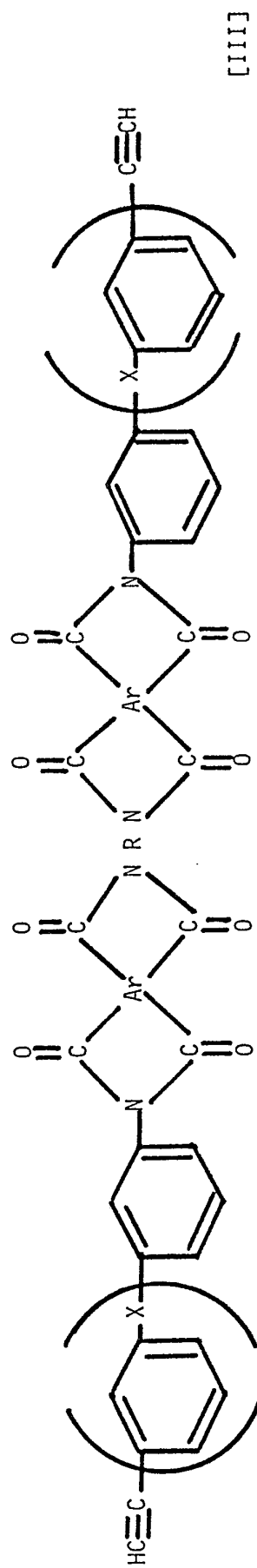
Andere Versuche, verarbeitbare Polyimid- oder Diimidvorläufer herzustellen, führten zu ähnlichen Resultaten, indem die aus Polyimiden oder Diimiden mit endständiger Propargylgruppe hergestellten Produkte einen hohen Schmelzpunkt aufweisen und daher im allgemeinen nicht verarbeitbar sind. Siehe zum Beispiel die US-PS 3 897 395 und 3 998 786. Diese Patente beschreiben Polyimide, welche aus einer grossen Liste von Reaktionsteilnehmern abgeleitet sind. Die Überprüfung dieser Beschreibungen wird jedoch ergeben, dass die erzeugten Produkte sehr hohe Schmelzpunkte aufweisen und im allgemeinen in üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Im nächstliegenden Stand der Technik wurden acetylen-substituierte Diimide aus den Dianhydriden Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und Pyromellitinsäuredianhydrid hergestellt. Typische Acetylendiimide dieser Art sind die folgenden:



aus drei Komponenten abgeleitet sind, schmelzen im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 196°C bis 200°C und können durch die folgende Formel dargestellt werden:

Diese bekannten Verbindungen schmelzen bei Temperaturen oberhalb von 200°C.
Bekannte acetylen-substituierte Polyimidoligomere, welche



in welcher Art von üblichen Dianhydriden abgeleitet ist und R von einem Polyaryldiamin abgeleitet ist.

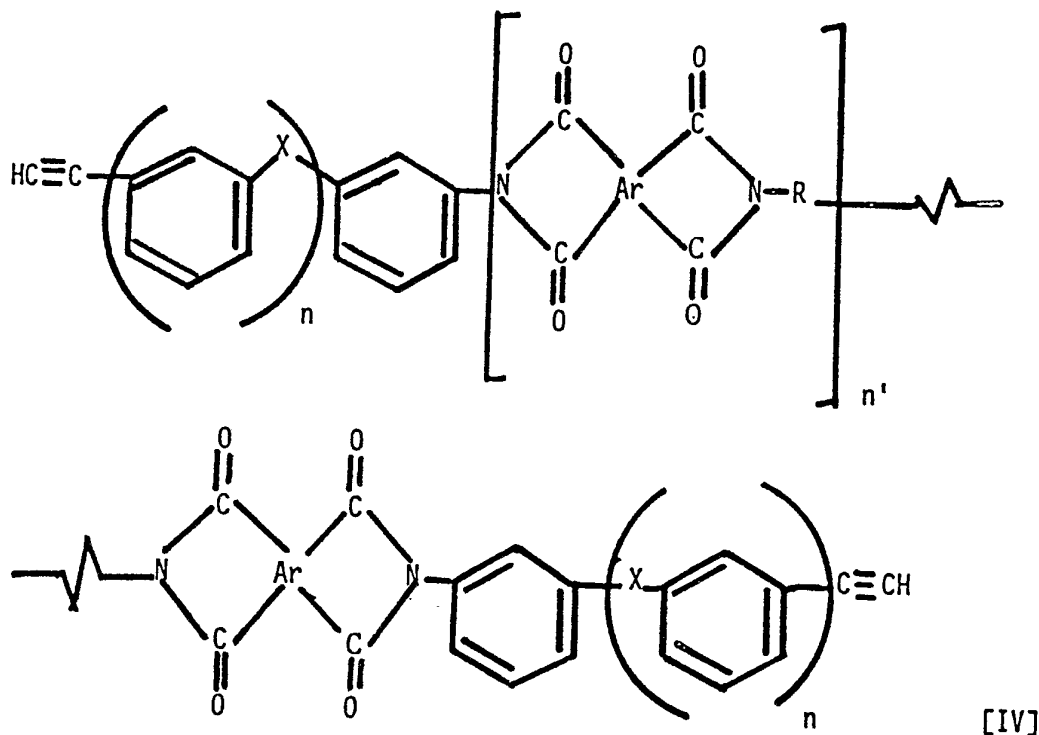
Diese bekannten Diimid- und Polyimidvorläufer sind in ihrer Anwendungsmöglichkeit infolge ihrer hohen Schmelzpunkte und allgemeinen Unlöslichkeit in üblichen Lösungsmitteln begrenzt. Aus diesem Grunde haben die Patentinhaber und andere Studien durchgeführt, um Diimid- und Polyimidvorläufer mit niederen Schmelzpunkten und hoher Löslichkeit in üblichen Lösungsmitteln zu erzielen. Niedere Schmelzpunkte und erhöhte Löslichkeit in üblichen, niedersiedenden Lösungsmitteln erleichtern die Verarbeitbarkeit dieser Materialien als Harze für Werkstoffe, Pressmassen und/oder Klebstoffe.

Ein allgemeines Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von hitzehärtbaren Oligomeren, welche zu

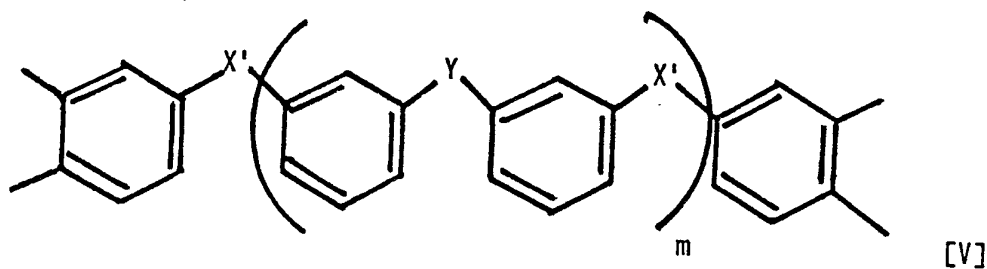
Harzen von hoher Festigkeit und Wärmestabilität härten, die sich zur Verwendung als Klebstoffe und Pressmassen eignen, und welche für die Herstellung von Verbundbauwerkstoffen verwendet werden können.

Im Bestreben, dieses Ziel zu erreichen und gleichzeitig die oben erwähnten Nachteile der bekannten Materialien zu verhindern, trotzdem aber die meisten oder alle ihrer Vorteile beizubehalten, wurde eine neue Klasse von Diimid- und Polyimidoligomeren mit endständigen Phenylacetylen-
gruppe befunden, welche verhältnismässig niedere Schmelzpunkte aufweisen, in üblichen niedersiedenden Lösungsmitteln löslich sind und durch zusätzliche Reaktionen zu wärme-stabilen Harzen von hoher Festigkeit härten sind.

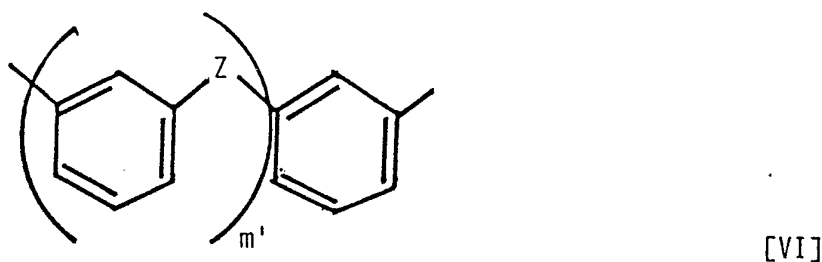
Die Imidoligomeren der vorliegenden Erfindung können durch die folgenden Formel dargestellt werden:



in welcher Art für einen vierwertigen organischen Rest der Formel V:



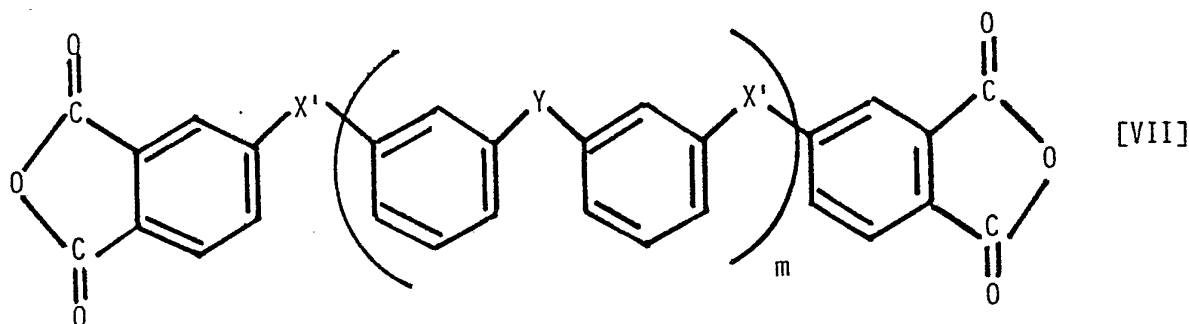
steht und R ein zweiwertiger organischer Rest der Formel VI:



ist, wie in Patentanspruch 1 definiert.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können entweder

durch Reaktion eines Aminoarylacetyls mit einem Dianhydrid der Formel VII

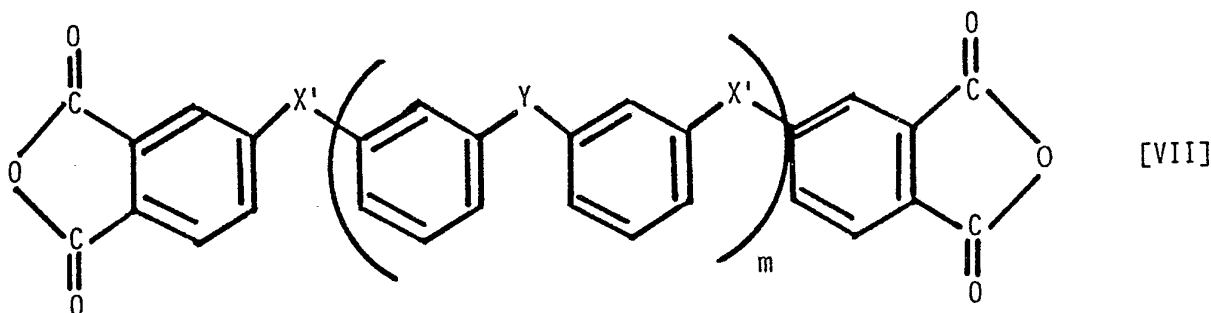


erhalten werden, oder durch Umsetzung eines stöchiometrischen Überschusses eines Dianhydrides der obigen Formel mit einem Aryldiamin unter Bildung einer durch das Anhydrid geschützten Polyaminsäure, welche ihrerseits mit einem Aminoarylacetylen umgesetzt wird.

Es wurden gefunden, dass Diimidoligomere mit endständigen Acetylengruppen und Polyimidoligomere mit endständigen Acetylengruppen aus R-Bis-phthalsäureanhydriden hergestellt werden können, welche wesentlich niedrigere Schmelzpunkte aufweisen, in üblichen niedersiedenden Lösungsmitteln löslich sind, gute Schliesseigenschaften auf-

weisen und längere Gelierungszeiten besitzen als die bisher bekannten Oligomeren, welche aus üblichen Dianhydriden hergestellt werden.

Der Ausdruck «R-Bis-phthalsäureanhydrid» bedeutet hier ein Dianhydrid mit mindestens zwei Anhydridgruppen, die durch eine Reihe von Phenylengruppen verbunden sind, die ihrerseits durch alternierende R-Substituenten voneinander getrennt sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Hexafluorisopropyliden oder Carbonylgruppen. Dianhydride dieser Art können durch die folgende Formel dargestellt werden:

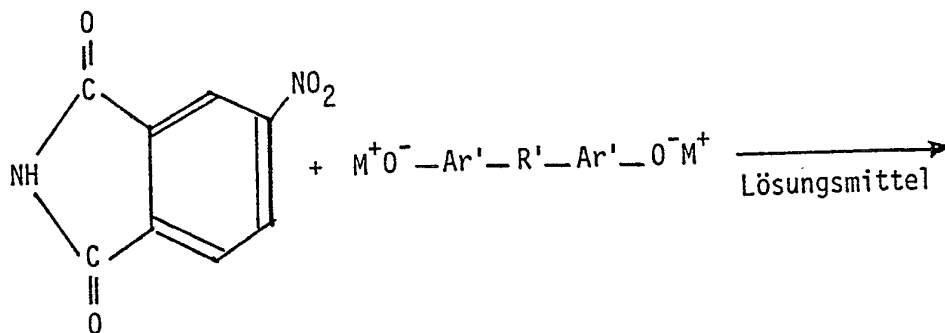


in welcher X' oder Y O, S, $\text{>C(CF}_3\text{)}_2$, CO oder CH_2 und m mindestens 1 darstellen.

Dianhydride, welche zur Klasse von Verbindungen der Formel VII gehören, können gemäss den Offenbarungen der US-PS 3 833 546; 3 850 885; 3 989 670 und 3 991 004 von Joshua Jakokoshi et al (übertragen auf General Electric Company) hergestellt werden. Die Offenbarungen dieser Patente

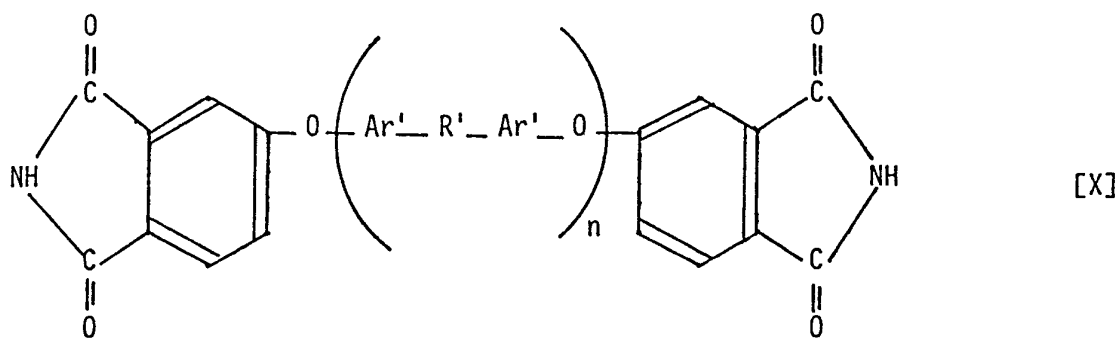
werden hiermit vollumfänglich in die vorliegende Beschreibung mit einbezogen, um Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel VII zu beschaffen.

Eine allgemeine Reaktionsfolge zur Herstellung von Dianhydriden, welche sich für die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen als nützlich erwies, ist die folgende:



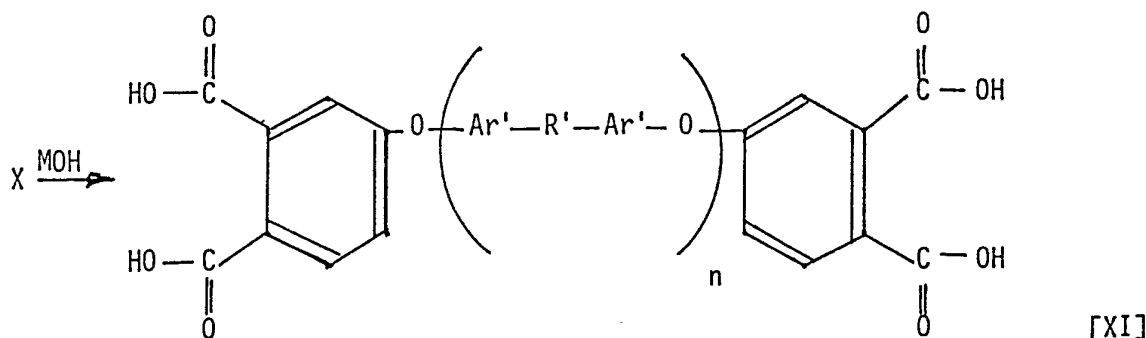
[VIII]

[IX]

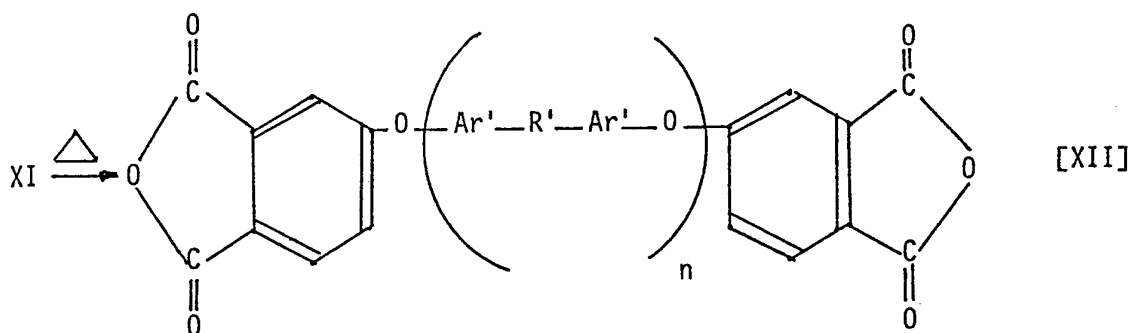


in welcher M^+ ein positiv geladenes Atom eines Alkalimetalles, Ar' Phenylen, R' O, S, $\text{>C}(\text{CF}_3)_2$, SO_2 , CO oder CH_2 und n 1 bis 3 bedeuten. Natrium- oder Kaliummetalle werden bevorzugt.

Die Verbindung der Formel X kann sodann mit einer starken Base behandelt werden, um eine Tetracarbonsäure wie folgt zu bilden:

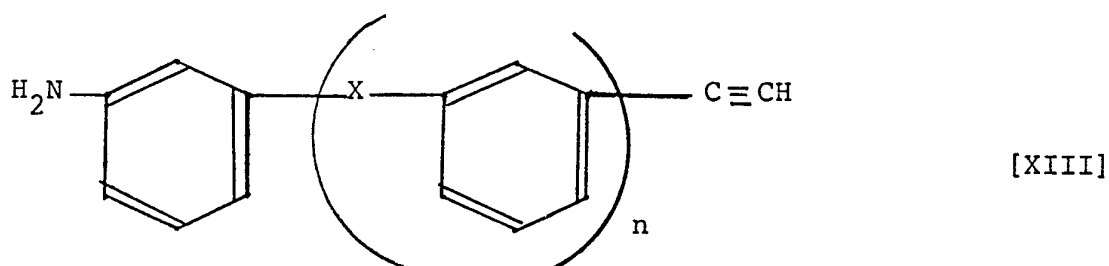


Schliesslich wird die Tetracarbonsäure der Formel XI erhitzt, um das gewünschte Dianhydrid der Formel XII zu ergeben:



Diimidoligomere der vorliegenden Erfindung werden hergestellt durch Umsetzung eines Aminoarylacetylen mit einem Dianhydrid der obigen Formel in einem Lösungsmittel

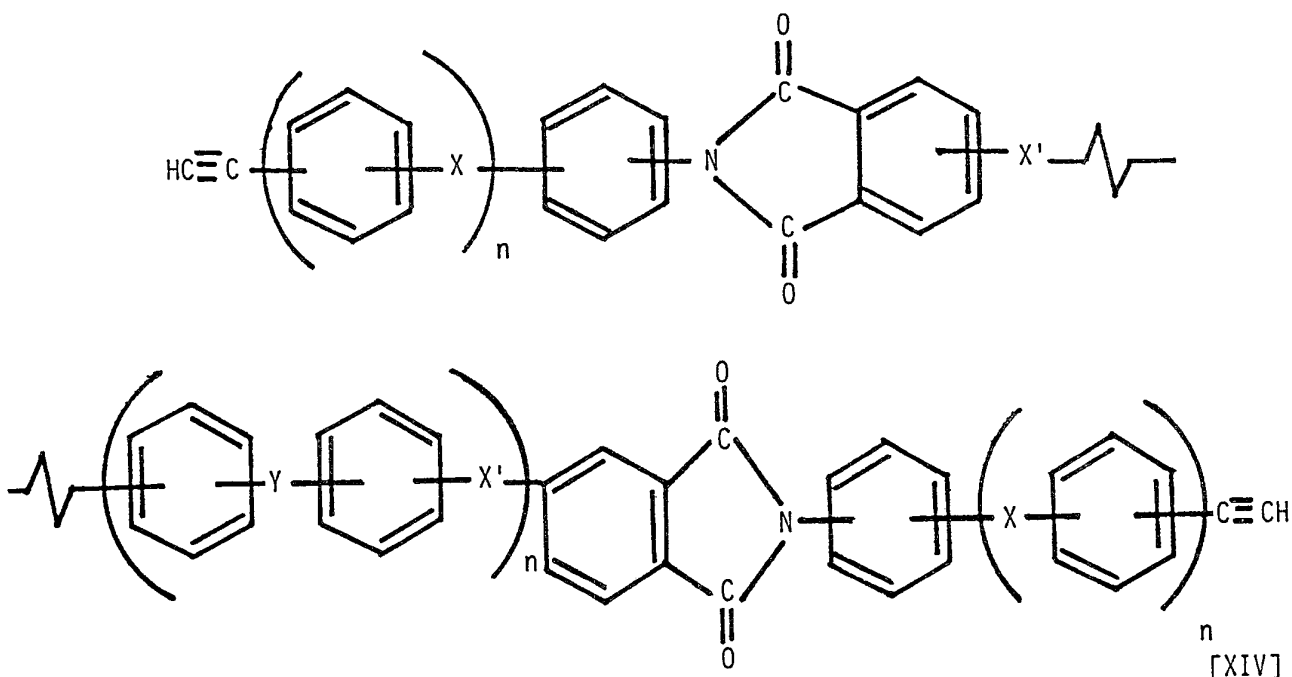
unter Rückflussbedingung.
50 Geeignete Aminoarylacetylene sind jene der Formel XIII:



in welcher X O, S, CH_2 , SO_2 , CO und $\text{>C}(\text{CF}_3)_2$ und worin n 0 oder eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten. Vorzugsweise wird ein Aminoarylacetylen verwendet, in welchem X gleich

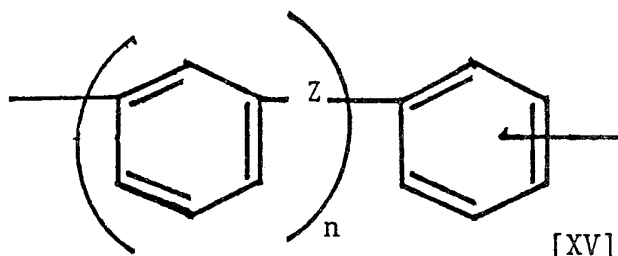
O oder S ist und n mindestens 1 bedeutet.

Diimidoligomere, welche aus diesen Stoffen hergestellt sind, weisen die folgenden Formel XIV auf:



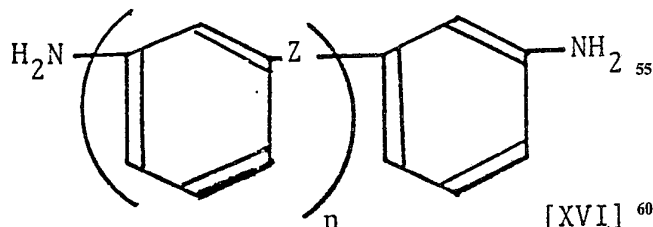
Die Polyimide der vorliegenden Erfindung können auch hergestellt werden, indem man zuerst ein Aryldiamin, z.B. Bis-aminophenoxybenzol, mit der doppelten Anzahl Mol an Dianhydrid der Formel VII mit einem geeigneten Lösungsmittel umsetzt und anschliessend das Produkt dieser Reaktion mit der theoretischen Menge oder einem leichten Überschuss eines Aminoarylacetyls zur Reaktion bringt.

Ein Oligomer mit der Formel IV entsteht, wenn n' mindestens 1 darstellt. In einem solchen Falle ist R ein zweiwertiger Rest der Formel



in welcher Z dieselbe Bedeutung wie unten aufweist und n 0 oder 1 bis 4 darstellt.

Aryldiamine, welche sich zur Verwendung in dieser Erfindung eignen, können aus der Gruppe der Formel XVI:



ausgewählt werden, in welcher Z S, O, CH₂, >C(CH₃)₂, SO₂, CO, C₆H₄, -C₆H₄-Y'-C₆H₄- oder -Y'-C₆H₄-Y'-C₆H₄- bedeuten, wobei Y' S, O, CH₂, >C(CH₃)₂, >C(CF₃)₂, SO₂ oder Gemische davon bedeuten.

Wenn diese Diamine mit den neuen Dianhydriden der Formel VII und einem Aminoarylacetylen verwendet

werden, entstehen erfindungsgemässe Oligomere der Formel IV, in welcher $n \geq 1$ bedeutet.

Die folgenden Beispiele zeigen die Herstellung von Diimidinen nach der vorliegenden Erfindung:

Beispiel 1

A. Synthese eines Diimides aus 3-Aminophenylacetylen und Bis-4-(3,4-dicarboxyphenoxyphenyl)-sulfid-dianhydrid in einem molaren Verhältnis von 2:1

Eine Lösung von 3-Aminophenylacetylen (3,54 g, 0,0316 Mol) in 30 ml N-Methylpyrrolidinon wurde auf einmal zu einer Lösung von 4-(3,4-Dicarboxyphenoxyphenyl)-sulfid-dianhydrid (7,70 g, 0,0158 Mol) in 75 ml N-Methylpyrrolidinon zugesetzt. Genügend Benzin wurde sodann zugefügt, so dass die Topftemperatur 150 bis 151°C während des Erhitzens am Rückfluss betrug. Das Gemisch wurde bei einer kräftigen Rückflussgeschwindigkeit während 5 Stunden unter Verwendung einer Dean-Stark-Wasserfalle zur Entfernung des Wassers erhitzt. Das Lösungsmittel wurde sodann unter Verwendung eines Dünnschichtverdampfers entfernt und das Oligomer mehrmals mit Äthanol verrieben und anschliessend während 4 Stunden bei 100°C im Vakuum getrocknet. Eine Ausbeute von 7,7 g des Oligomers mit einem Schmelzpunkt von 140 bis 142°C wurde erhalten.

B. Proben der Oligomere aus Beispiel 1A wurden auf 220°C erhitzt, wobei sie zu zähen harzigen Produkten polymerisierten.

Beispiel 2

Dieses Beispiel ist ähnlich wie Beispiel 1A, jedoch wurde m-Aminophenoxyphenylacetylen (0,0316 Mol) anstelle von m-Aminophenylacetylen verwendet.

Beispiel 3

Eine Lösung von 3-Aminophenylacetylen (3,30 g, 0,0282 Mol) in N-Methylpyrrolidinon (20 ml) wurde auf einmal zu einer Lösung von Bis-[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)-phenyl]-hexafluorisopropyliden-dianhydrid (8,85 g, 0,0141 Mol) in N-Methylpyrrolidinon (25 ml) zugesetzt. Genügend Benzol wurde sodann zugesetzt, so dass die Topftemperatur 150°C betrug, wenn das Gemisch unter vollständigem Rückfluss

erhitzt wurde. Nach 6 bis 7 Stunden vollständigen Rückflusses, während welcher Zeit entwickeltes Wasser in einer azeotropen Falle gesammelt wurde, wurde das Lösungsmittel durch Verdampfen auf einem rotierenden Dünnschichtverdampfer entfernt. Das Oligomer wurde mehrmals mit Äthanol zerrieben und anschliessend während 3 Stunden im Vakuum bei 100°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 8%.

Beispiel 4

Herstellung eines Polyimidoligomers mit endständigen Acetylengruppen durch Reaktion von 3-Aminophenylacetylen, 1,3-Bis-(3-aminophenoxy)-benzol und Bis-[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)-phenyl]-sulfid-dianhydrid in einem molaren Verhältnis von 2:1:2

Eine Lösung von 1,3-Bis-(3-aminophenoxy)-benzol (2,06 g, 0,00705 Mol) in N-Methylpyrrolidinon (35 ml) wurde tropfenweise zu einer Lösung von Bis-[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)-phenyl]-sulfid-dianhydrid (7,20 g, 0,0141 Mol) in N-Methylpyrrolidinon (25 ml) zugesetzt. Nach einer zweistündigen Reaktion wurde 3-Aminophenylacetylen (1,65 g, 0,0141 Mol) auf einmal zugesetzt. Genügend Benzol wurde zugesetzt, so dass die Topftemperatur 149 bis 150°C bei vollständigem Rückfluss betrug. Das Gemisch wurde unter kräftiger Rückflussgeschwindigkeit während 6,5 Stunden erhitzt, unter Verwendung einer Dean-Stark-Falle, um das während der Imidisierung gebildete Wasser zu entfernen. Das Lösungsmittel wurde durch Verdampfen auf einem rotierenden Dünnschichtverdampfer entfernt und das Oligomer wurde mehrmals mit Äthanol zerrieben und anschliessend während 3 Stunden bei 100°C Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 9,7 g und das Oligomer schmolz bei 132 bis 134°C. Eine Probe härtete wenn sie auf 250°C erhitzt wurde. Das Oligomer erwies sich als löslich in Tetrahydrofuran.

Beispiel 5

Herstellung eines Polyimidoligomers mit endständigen Acetylengruppen durch Umsetzung von 3-Amino-phenylace-

tylen, 1,3-Bis-(3-aminophenoxy)-benzol und Bis-[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)-phenyl]-hexafluorisopropyliden in einem molaren Verhältnis von 2:1:2

5 Eine Lösung von 1,3-Bis-(3-aminophenoxy)-benzol (2,06 g, 0,00705 Mol) in N-Methylpyrrolidinon (35 ml) wurde tropfenweise zu einer Lösung von 2,2-Bis-[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)-phenyl]-hexafluorisopropyliden-dianhydrid (8,85 g, 0,0141 Mol) in N-Methylpyrrolidinon (25 ml) zuge-
10 setzt. Nach zweistündiger Reaktion wurde 3-Aminophenylacetylen (1,865 g, 0,0141 Mol) auf einmal zugesetzt. Genügend Benzol wurde zugesetzt, so dass die Topftemperatur 149 bis 150°C bei vollständigem Rückfluss betrug. Das Gemisch wurde bei einer kräftigen Rückflussgeschwindigkeit während
15 6,5 Stunden am Rückfluss erhitzt, unter Verwendung einer Dean-Stark-Falle, um das während der Imidisierung gebildete Wasser zu entfernen. Das Lösungsmittel wurde durch Verdampfen auf einem rotierenden Schichtverdampfer entfernt und das Oligomer mehrmals mit Äthanol zerrieben und
20 anschliessend während 3 Stunden im Vakuum bei 100°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 11,3 g und das Oligomer schmolz bei 160°C. Eine Probe härtete, wenn sie auf 250°C erhitzt wurde. Das Oligomer erwies sich als löslich in Tetrahydrofuran.

Industrielle Anwendbarkeit

Verbindungen, welche gemäss den oben beschriebenen
30 Verfahren hergestellt wurden, eignen sich zur Verwendung bei der Herstellung von Baumaterialien, welche hohe Festigkeit, gute Wärmestabilität, ausgezeichnete Alterungseigenschaften aufweisen und frei von Poren sind.

Da die Oligomeren gemäss der vorliegenden Erfindung
35 niedrigere Schmelzpunkte als bekannte Polyimidoligomere aufweisen, und löslich sind in nieder siedenden Lösungsmitteln, sind sie leichter zu nützlichen Artikeln zu verarbeiten.