



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **149 534 B1**

4(51) C 08 G 59/50

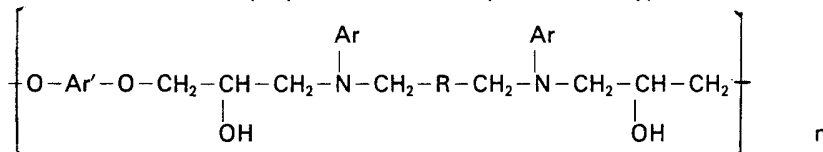
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 G / 219 756 8	(22)	19.03.80	(45)	09.11.88
				(44)	15.07.81

(71) siehe (72)
 (72) Hörhold, Heinrich-Hans, Prof. Dr. Dipl.-Chem, Hermann-Matern-Straße 2, Jena-Lobeda, 6902; Klee, Joachim, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von löslichen, filmbildenden und photoleitenden Poly(N-arylaminen)**

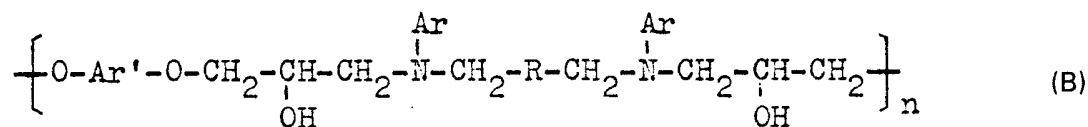
(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von löslichen, filmbildenden und photoleitenden Poly(N-arylaminen) beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Arylen-bis(glycidylether) (Ar') mit N,N'-Diarylaminen im Molverhältnis 1:1 durch Substanzpolymerisation zu Polymeren des Typs



umgesetzt werden, wobei Ar ein unsubstituierter oder substituierter Arylrest und R C₆H₄ oder ein Alkylrest sein kann. Beispielsweise kann erfindungsgemäß aus Diandiglycidylether und N,N'-Diphenyl-p-xylylendiamin bei 105 °C ein in M-Methylpyrrolidon lösliches, hochmolekulares, amorphes Polyaddukt hergestellt werden.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von löslichen, filmbildenden und photoleitenden Poly(N-arylaminen) der allgemeinen Formel B



aus Arylen-bis(glycidylethern) durch Polyaddition mit diskundären Diaminen im Molverhältnis 1:1, gegebenenfalls bei Anwesenheit eines Alkohols oder Phenols als Beschleuniger, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Arylen-bis(glycidylether) mit N,N'-Diaryldiaminen der allgemeinen Formel (A)



gemischt werden und durch Erhitzen auf 80–200°C, jedoch mindestens bei Temperaturen nahe der Glasatemperatur der jeweiligen Kondensationsstufe (Schmelzpolymerisation) umgesetzt werden, wobei die Symbole Ar, Ar' und R die folgende Bedeutung haben:

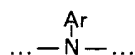
Ar = unsubstituierter oder substituierter Arylrest, vorzugsweise C₆H₅–, CH₃OC₆H₄–

Ar' = difunktionaler ein- oder mehrkerniger Arylenrest, wie –C₆H₄–, –C₁₀H₆–, vorzugsweise –C₆H₄C(CH₃)₂–C₆H₄–

R = –C₆H₄–, Alkylenrest mit 1 bis 10 C-Atomen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von löslichen, filmbildenden und photoleitenden Poly(N-arylaminen) aus Arylen-bis(glycidylethern). Die neuen Polymeren enthalten N-Arylamino-Gruppen in der Hauptkette



und sind auf Grund einer guten Photoleitfähigkeit im ultravioletten Bereich als Basismaterial für elektrographisches Aufzeichnungsmaterial sowie als transparentes Ladungstransportmittel technisch wertvolle Stoffe. Im Vergleich mit anderen polymeren Photoleitern vom N-Arylamino-Typ sind sie kostengünstig aus technisch verfügbaren Diepoxiden herstellbar und zeichnen sich durch die leichte Verarbeitbarkeit zu bindemittelfreien Schichten und Filmen aus, welche gute elektrische, mechanische und thermische Eigenschaften aufweisen. Sie können auch als selbst photoleitende und ladungstransportierende Bindemittel für nicht filmbildende niedermolekulare oder unlösliche organische oder anorganische Photoleiter dienen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Patentliteratur enthält zahlreiche Polymere mit N-Arylamino-Gruppen als Seiten- oder Endgruppen, deren Herstellung die Polymerisation von teuren Vinylgruppen tragenden Monomeren vorsieht, polymeranaloge Umsetzungen heranzieht oder sich unspezifischer Polykondensationsmethoden bedient.

Polymere dieser Art sind in den Patentschriften Mitsubishi Seishi Jap. Pat. 74 102345 (1974), CA 82, 148519 g (1975) für Poly(phenylbenzylamino-p-methylstyrol), in Publikationen von Stolka, Pai u. a. Advances in Polymer Science, 29, 1–45 (1978), S. 66 ff. für Arylamino-Gruppen enthaltende Polymethylmethacrylate, in DT-OS 2608082 (Erf. Hara, Omae, Hino) für Umsetzungsprodukte von Phenolformaldehydharzen mit sekundären N-Arylaminen als makromolekulares Photoleitermaterial bzw. Ladungstransportmittel vorgeschlagen und teils auch durch entsprechende Verfahren ihrer Herstellung geschützt worden.

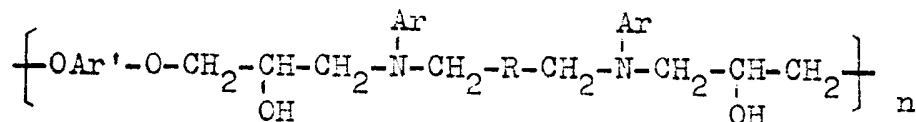
In dem nicht veröffentlichten WP 211 599 wird aus Bisphenol-A-diglycidylether (DDGE) und N,N'-Dibenzyl-4,4'-diaminodiphenylmethan ein lineares Polymer hergestellt, das N-Arylamino-Gruppen in der Hauptkette enthält, und in einem weiteren nicht veröffentlichten WP wird ein Verfahren zur Herstellung von Arylamino-Gruppen enthaltenden Polymeren aus DDGE und primären aromatischen Monoaminen dargelegt. Harze aus Anilin und DDGE sind auch bereits in US 3317471 beschrieben.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein einfach zu handhabendes lösungsmittelfreies Herstellungsverfahren (Schmelzpolymerisation) für neue photoleitende N-Arylamino-Gruppen enthaltende Polymere aus technisch gut zugänglichen Grundstoffen. Die Polymeren sollen nicht vernetzt, damit löslich und thermoplastisch sein und eine für eine gute Filmbildung ausreichende mittlere Molekülmasse sowie eine für die Verwendung in elektrographischem Aufzeichnungsmaterial hinreichend hohe Erweichungstemperatur (T_g) und hinreichend hohe Dunkelleitfähigkeit besitzen. Es wird ein möglichst hoher Anteil an Ar-N-Gruppen im Polymeren angestrebt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Bei der systematischen Untersuchung der Polyadditionsreaktion von aromatischen Bis(glycidylethern) mit disekundären Diaminen ist gefunden worden, daß durch ein lösungsmittelfreies Polyadditionsverfahren (Schmelzpolymerisation) bei Reaktionstemperaturen zwischen 80 und 200°C höhermolekulare, lösliche Polyaddukte der allgemeinen Formel



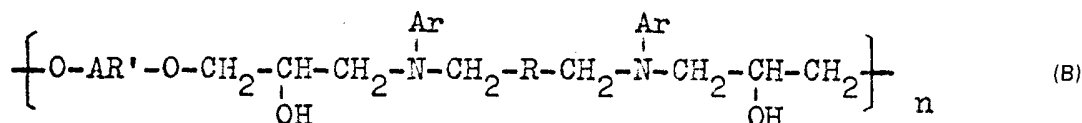
hergestellt werden können, die die technisch wertvolle Eigenschaftskombination der Photoleitfähigkeit, Transparenz und Filmbildung aus Lösung aufweisen.

Sekundäre aromatische Amine addieren sich im allgemeinen weniger gut an Glycidylether-Gruppen als sekundäre aliphatische Amine, so daß es in diesem Falle schwierig ist, bei einer Ausgestaltung der Additionsreaktion als Polyadditionsreaktion, lineare Polymere mit Molekülmassen über 3000 (M_n) zu erhalten, die zu einer mechanisch stabilen Filmbildung notwendig sind. Werden jedoch die reinen Reaktionskomponenten unverdünnt, in der Schmelze, bei hinreichend hoher Temperatur umgesetzt, können nach unseren Untersuchungen auch aus disekundären N,N'-Diaryl-diaminen lineare Polymere hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von löslichen, filmbildenden und photoleitenden Poly(N-arylaminen) aus Arylen-bis(glycidylethern), vorzugsweise aus formelreinem Bisphenol-A-diglycidylether (DDGE), durch Polyaddition mit disekundären Diaminen im Molverhältnis 1,0:1,0, dadurch gekennzeichnet, daß Arylen-bis(glycidylether) mit N,N'-Diaryldiaminen der allgemeinen Formel (A)



gemischt werden und durch längerwährendes Erhitzen auf 80–200°C, jedoch mindestens bei Temperaturen nahe der Glasatemperatur der jeweiligen Kondensationsstufe (Schmelzpolymerisation), zu photoleitenden Polymeren der allgemeinen Formel (B)



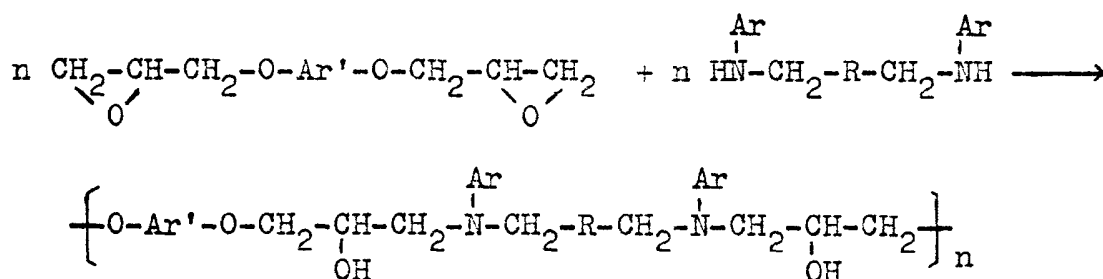
umgesetzt werden, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1–5 Ma.-% eines Alkohols oder Phenols als Beschleuniger, wobei die Symbole Ar, Ar' und R die folgende Bedeutung haben:

Ar = unsubstituierter oder substituierter Arylrest, vorzugsweise C_6H_5- , $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4-$

Ar' = difunktionaler ein- oder mehrkerniger Arylenrest, wie $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_{10}\text{H}_6-$, vorzugsweise $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$

R = $-\text{C}_6\text{H}_4-$, Alkylenrest mit 1 bis 10 C-Atomen

Das Verfahren ist durch folgende summarische Reaktionsgleichung charakterisiert und stellt eine Stufenpolymerisation dar:



Als disekundäre N,N'-Diaryldiamine der allgemeinen Formel (A), die sich erfindungsgemäß zu photoleitenden, N-Arylgruppen enthaltenden, filmbildenden Polymeren der allgemeinen Formel B umsetzen lassen, seien beispielsweise genannt:

N,N'-Di(p-methoxyphenyl)-ethylendiamin-1,2,

N,N'-Diphenyl-hexamethylendiamin-1,6,

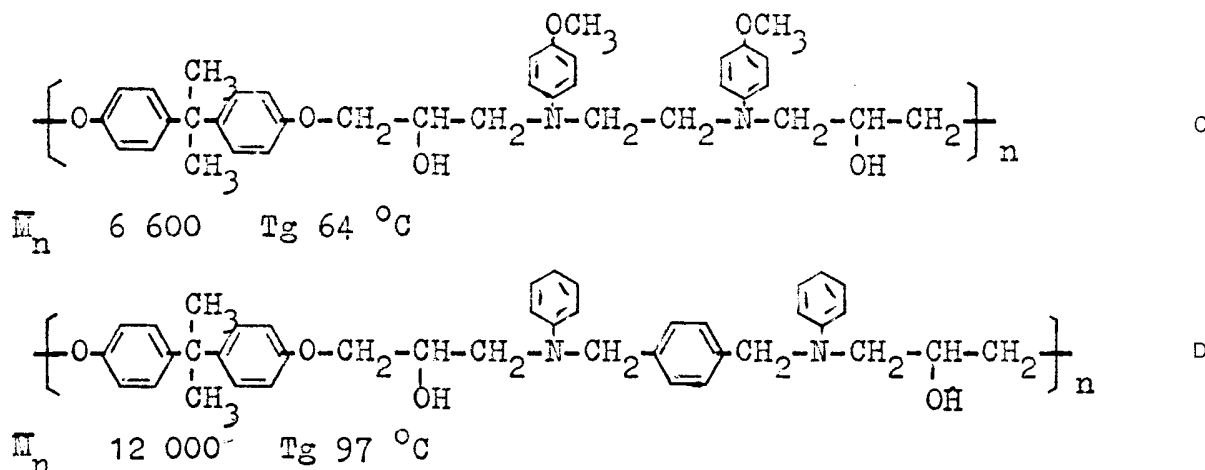
N,N'-Diphenyl-1,4-xylylendiamin,

N,N'-Di(p-methoxyphenyl)-1,4-xylylendiamin,

N,N'-Di(p-chlorphenyl)-1,4-xylylendiamin.

Als geeignete Arylen-bis(glycidylether) kommen beispielsweise in Frage: der formelreine Diglycidylether von Bisphenol-A, der aus Umsetzungsprodukten von Bisphenol-A mit Epichlorhydrin (Epoxidharzen) in bekannter Weise, z. B. durch Vakuumdestillation, zu gewinnen ist (Schmelzbereich 42 bis 44°C), Hydrochinon-diglycidylether (Fahrenhorst) als reines Diastereomeres oder als Diastereomeregemisch, Diglycidylether von 1,5- bis 1,4-Dihydroxynaphthalin.

Durch Schmelzpolymerisation, d. h. durch Polymerisation in einer echten Schmelze oder im viskoelastischen Zustand, also bei Temperaturen oberhalb oder nahe der Glasatemperatur T_g , vorzugsweise durch 20–100stündiges Erhitzen der äquivalenten Menge von Bisphenol-A-diglycidylether (DDGE) mit dem entsprechenden N,N'-Diaryldiamin auf 80–200°C, vorzugsweise auf 100–150°C, werden beispielsweise folgende neue polymere Photoleiter der Formel C und D erhalten:



Wird bei C durch vollständigeren Umsatz der funktionellen Gruppen eine höhere mittlere Molekülmasse als 6600 erreicht, besitzen die Polyaddukte höhere Glastemperaturen als angegeben.

Die Polymere sind in N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylacetamid und in einigen Fällen auch in Chloroform/Methanol-Mischungen oder in Dioxan löslich und aus Lösungen zu Filmen zu verarbeiten. Die Filme zeigen einen hohen elektrischen Dunkelwiderstand und eine technisch nutzbare Photoleitfähigkeit im ultravioletten Bereich. Damit sind die Polymere ähnliche zu verwenden wie das wesentlich schwerer zugängliche Poly(N-vinylcarbazol). Sie können in transparenten flexiblen Photoleiterschichten Poly(N-vinylcarbazol) vorteilhaft ersetzen und sind diesem hinsichtlich der besseren mechanischen Eigenschaften und des besseren Haftvermögens auf leitenden Unterlagen überlegen.

Im Vergleich mit den in WP 211 599 beschriebenen N-benzylsubstituierten Polymeren (vgl. D [dieses Patent] mit Beispiel 4 in WP 211 599) wird durch die N-Arylsubstitution außer dem wesentlichen Effekt der Photoleitfähigkeit eine um ca. 40K höhere Glastemperatur erreicht, was gleichfalls für die Anwendung bei verschiedenen elektrophotographischen Verfahren von Bedeutung ist.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

5,00g Diandiglycidylether, farblose Kristalle vom Fp. 42–44°C, und 3,98g N,N'-Di(p-methoxyphenyl)äthylendiamin werden unter leichtem Erwärmen vermischt bis eine homogene Mischung entsteht. Die Mischung wird 67 Stunden auf 105°C erhitzt. Es entsteht ein glasig amorphes Polyaddukt der Struktur C. Das Polymere ist in CHCl₃/CH₃OH (4:1), DMSO, N-Methylpyrrolidon u. a. löslich.

\bar{M}_n 6600, Tg 64°C (DSC I-Perkin Elmer)
 (C₃₇H₄₄N₂O₆)_n (612,77)_n
 ber.: C 72,52 H 7,24 N 4,57
 gef.: C 72,40 H 7,37 N 3,72

Beispiel 2

5,00g Diandiglycidylether, farblose Kristalle vom Fp. 42–44°C, und 4,22g N,N'-Diphenyl-p-xylylendiamin werden unter leichtem Erwärmen vermischt bis eine homogene Mischung entsteht. Die Mischung wird 66 Stunden auf 105°C erhitzt und ergibt ein glasig amorphes Polyaddukt der Struktur D. Es ist in CHCl₃/CH₃OH (4:1), N-Methylpyrrolidon u. ä. löslich.

\bar{M}_n 12000, Tg 97°C (DSC I-Perkin Elmer)
 (C₄₁H₄₄N₂O₄)_n (628,82)_n
 ber.: C 78,31 H 7,05 N 4,46
 gef.: C 78,08 H 7,12 N 4,82

Beispiel 3

5,00g Diandiglycidylether, farblose Kristalle vom Fp. 42–44°C und 4,41g N,N'-Diphenyl-3,6-dioxaoctandiamin-1,8 werden unter leichtem Erwärmen vermischt bis eine homogene Mischung entsteht, die dann 65 Stunden auf 105°C erhitzt wird. Das entstehende Polyaddukt ist glasig amorph und löslich in CHCl₃/CH₃OH (4:1), THF, Pyridin u. ä.

\bar{M}_n 7700, Tg 56°C
 (C₃₉H₃₈N₂O₆)_n (640,82)_n
 ber.: C 73,10 H 7,55 N 4,37
 gef.: C 73,07 H 7,52 N 4,59