



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENT SCHRIFT

(19) DD (11) 232 504 A1

4(51) C 08 G 59/66

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 270 114 1

(22) 16.04.85

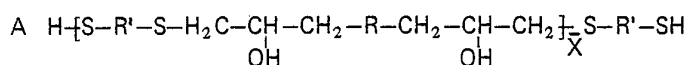
(44) 29.01.86

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, 6900 Jena, August-Bebel-Straße 4, DD

(72) Klemm, Elisabeth, Dr.; Hörhold, Hans-Heinrich, Prof. Dr., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von α, ω -difunktionellen Prepolymeren mit zwei Thiolendgruppen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von α, ω -difunktionellen Prepolymeren mit zwei Thiolendgruppen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Diglycidylverbindungen mit Dithiolen in einem Molverhältnis von 1:10 und 9,5:10, vorzugsweise in einem Molverhältnis zwischen 5:10 und 9:10, umgesetzt werden und Prepolymere der Struktur A gebildet werden, wobei $\bar{X}$ ein Durchschnittswert zwischen 0,11 und 20 darstellt und R und R' substituierte oder unsubstituierte aliphatische, aromatische, araliphatische, cycloaliphatische oder andere difunktionelle Reste wie Ester, Ether oder tert. Amine darstellen, die zwei Glycidylgruppen oder zwei Thiolgruppen miteinander verbinden können.



Die erfindungsgemäßen Prepolymere sind als Zwischenprodukte für die Herstellung von Linearpolymeren, Netzwerken, Gießharzen, Kompositen, Laminaten, Beschichtungen und Lacken sowie als Ausgangspunkte zur Herstellung von höhermolekularen thermoplastischen Materialien geeignet.

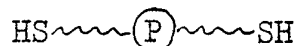
ISSN 0433-6461

8 Seiten

Verfahren zur Herstellung α, ω -difunktionellen Prepolymeren mit zwei Thiolendgruppen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von difunktionellen Prepolymeren mit Thiol-Endgruppen, die als Zwischenprodukte für die Herstellung von Linearpolymeren, Netzwerken, Gießharzen, Kompositen, Laminaten, Beschichtungen, Lacken sowie als Ausgangsprodukte zur Herstellung thermoplastischer höhermolekularer Materialien dienen können und durch eine lösungsmittelfreie einfache Reaktion in hoher Ausbeute hergestellt werden können. Es handelt sich um Verbindungen des folgenden Typs:



Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Prepolymere können durch die Struktur und die Molekülmasse von (P) variiert werden.

Der Einsatz von Prepolymeren für die Herstellung von Polymerprodukten hat gegenüber der Verwendung von Monomeren den Vorteil, daß die Toxizität der Reaktionskomponenten herabgesetzt ist, der Anteil an Reaktionswärme bereits abgeführt ist und daß eine erheblich geringere Volumenkontraktion auftritt. Gegenüber den Hochpolymeren haben Prepolymere den Vorteil einer niedrigeren Viskosität und niedrigerer Schmelzbereiche.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

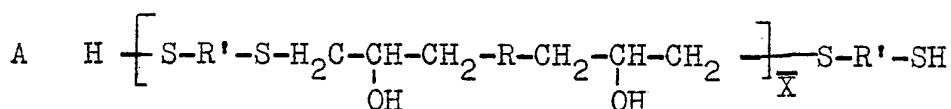
Prepolymere mit β -Hydroxy-Thioetherstrukturgliedern und zwei Thiolendgruppen sind nicht bekannt. In DD 210915 wird ein Verfahren zur Herstellung von Prepolymeren aus Diglycidylverbindungen und Aminen beschrieben. Diese Prepolymere enthalten β -Hydroxy-aminstrukturglieder, und sie sind in ihren Eigenschaften nicht vergleichbar mit denen der Epoxid/Thiol-Prepolymeren. Die in DD 210915 beschriebenen Prepolymere sind infolge der polaren Aminoalkohol-Strukturglieder hydrophil, dagegen besitzen die Prepolymere mit Thioletheralkohol-Strukturgliedern zusätzlich hydrophoben Charakter.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von Prepolymeren, die zwei reaktionsfähige Thiolendgruppen im Durchschnittsmolekül tragen und die damit ein großes Einsatzfeld als Zwischenprodukte für die Herstellung von neuen Prepolymerfolgeprodukten eröffnen. Weiterhin werden Molekülmassen bis 6000 und eine einfach handhabbare lösungsmittelfreie Synthese angestrebt, die in hohen Ausbeuten die Zielprodukte ergibt.

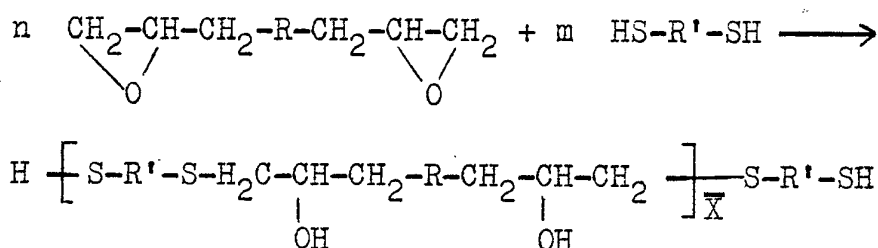
Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß werden α, ω -difunktionelle Prepolymere mit zwei Thiolendgruppen dadurch erhalten, daß Diglycidylverbindungen mit Dithiolen in einem Molverhältnis von 1:10 und 9,5:10, vorzugsweise in einem Molverhältnis zwischen 5:10 und 9:10 umgesetzt werden, wobei $\bar{X}$ einen Durchschnittswert zwischen 0,11 und 20 darstellt und R und R' substituierte oder unsubstituierte aliphatische, aromatische, araliphatische, cycloaliphatische oder andere difunktionelle Reste wie Ether, Ester oder tert. Amine darstellen, die zwei Glycidylgruppen oder zwei Thiolgruppen miteinander verbinden können.



Es wurde weiter gefunden, daß die erfindungsgemäße Umsetzung nach Gleichung (1) verläuft und daß die Prepolymeren in den meisten Fällen einen Durchschnittspolymerisationsgrad $\bar{P}_n$ aufweisen, der der Formel (2) folgt, vorausgesetzt, daß die Umsetzung bis zum praktisch völligen Verbrauch der Glycidylgruppen geführt wird.

Gleichung (1):



Gleichung (2):

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r} \quad r = \frac{n}{m} \quad 0,1 \leq r \leq 0,95$$

$$\bar{X} = \frac{(\bar{P}_n - 1)}{2}$$

Z.B. entsteht bei der erfindungsgemäßen Umsetzung von 5 mol einer Diglycidylverbindung mit 10 mol eines Dithiols ein Prepolymer der Struktur A mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad $\bar{P}_n = 3$ und $\bar{X} = 1$. In diesem Beispiel beträgt $r = 0,5$.

Das Verfahren läßt sich auch so durchführen, daß Mischungen verschiedener Diglycidylverbindungen und/oder verschiedener Dithiolverbindungen eingesetzt werden.

Vorteilhaft wird die Prepolymerbildung ohne Lösungs- oder Verdünnungsmittel durch Erhitzen der homogenen Mischung von Diglycidylverbindung, beispielsweise von Bisphenol-A-diglycidylether, mit dem Dithiol bei Temperaturen von 60 °C

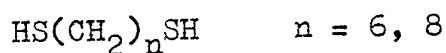
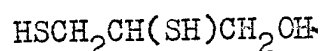
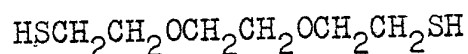
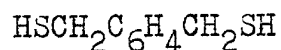
bis 140 °C, vorzugsweise bei 80 °C bis 120 °C durchgeführt und zwar wird so lange erhitzt, bis die Glycidylgruppen vollständig umgesetzt sind. Die nach dieser Verfahrensweise hergestellten Prepolymere weisen eine bestimmte zahlenmittlere Molekülmasse auf, die durch das Molverhältnis r der Reaktionskomponente vorgegeben ist.

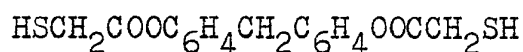
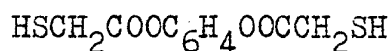
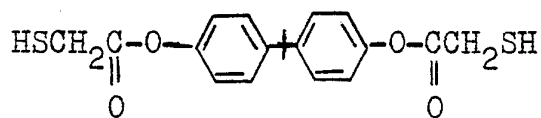
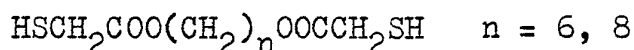
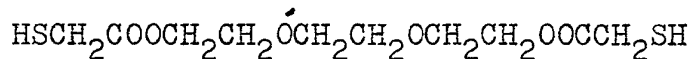
Die erfindungsgemäßen Prepolymere bestehen aus einer Serie von Oligomeren ($X = 1, 2, 3, 4, \dots$) wobei häufig noch Dithiolverbindungen enthalten bleiben ($X = 0$).

Die Prepolymerbildung kann auch in höhersiedenden inerten Lösungsmitteln, wie Methylglykol, Methylethylketon, Diglykol, Benzylalkohol, Aminoethanol oder bei Gegenwart von Beschleunigern wie beispielsweise geringen Mengen an Peroxiden, tert. Aminen oder Alkoholaten durchgeführt werden.

Beispielsweise wird ein transparentes farbloses zähflüssiges Prepolymer mit α, ω -difunktionellen SH-Endgruppen aus einer Mischung von jeweils 1 mol Bisphenol-A-diglycidylether und 2 mol Triglycoldithiol durch 70stündiges Erhitzen auf 120 °C hergestellt. Das gebildete Prepolymer ist in einer Mischung von Chloroform/Methanol (4:1) löslich. Es ist vorteilhaft auch in reaktiven, ungesättigten Monomeren löslich wie beispielsweise in Methylmethacrylat, Diethylenglycolbismethacrylat, Bisallylestern wie beispielsweise Phthalsäurebisallylester.

Für die Zwecke der Erfindung sehr gut geeignete Diepoxide sind Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether, höhermolekulare Epoxidharze mit zwei Glycidylendgruppen, aliphatische Diglycidylether, Diglycidylamine oder Diglycidylester. Als für das Herstellungsverfahren geeignete Dithiole entsprechend der Formel HS-R-SH seien genannt:





Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

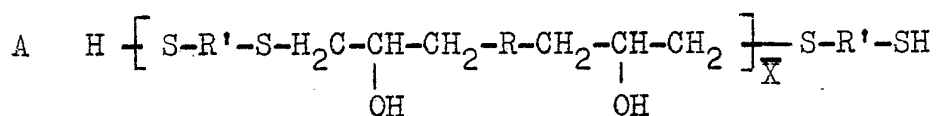
10,0 g Bisphenol-A-diglycidylether (29,38 mmol) und 10,71 g Triglycoldithiol (60 mmol) werden unter Rühren und Erwärmen auf etwa 70 °C homogen miteinander vermischt und anschließend 70 bis 90 Stunden auf 120 °C erhitzt. Es entstehen farblose hochviscose Prepolymere, die in Methanol löslich sind und pro Durchschnittsmolekül zwei Thiolendgruppen enthalten. $\bar{M}_n$: 740

Beispiel 2

10,0 g Bisphenol-A-diglycidylether (29,38 mmol) und 10,0 g Xylylendithiol (58 mmol) werden unter Erwärmen auf etwa 70 °C homogen miteinander verrührt und anschließend ohne Rühren 50 - 70 Stunden auf 80 - 90 °C erhitzt. Es entsteht ein glasigamorphes Prepolymer, das in Chloroform/Methanol (4:1) löslich ist und pro Durchschnittsmolekül zwei Thiolendgruppen enthält.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von α, ω -difunktionellen Prepolymeren mit zwei Thiolendgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß Diglycidylverbindungen mit Dithiolen in einem Molverhältnis von 1:10 und 9,5:10, vorzugsweise in einem Molverhältnis zwischen 5:10 und 9:10, umgesetzt werden und Prepolymere der Struktur A gebildet werden, wobei $\bar{X}$ einen Durchschnittswert zwischen 0,11 und 20 darstellt und R und R' substituierte oder unsubstituierte aliphatische, aromatische, araliphatische, cycloaliphatische oder andere difunktionelle Reste wie Ether, Ester oder tert. Amine darstellen, die zwei Glycidylgruppen oder zwei Thiolgruppen miteinander verbinden können.



2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungen verschiedener Diglycidylverbindungen und/oder verschiedener Dithiolverbindungen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln und/oder von Umsetzungskatalysatoren durchgeführt wird, vorzugsweise in Gegenwart von Methylglycol, Diglycol, Benzylalkohol, Aminoethanol, geringen Mengen von tertiären Aminen, Peroxiden, Alkoholaten.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in der Schmelze respektive ohne Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Diglycidylverbindungen Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether, höhermolekulare Epoxidharze mit zwei Glycidylendgruppen, aliphatische Diglycidylether, Diglycidylamine oder Diglycidylester umgesetzt werden.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Dithiolverbindungen aliphatische, aromatische, araliphatische oder cycloaliphatische Dithiole umgesetzt werden, vorzugsweise

