



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 232 057 A1

4(51) C 08 G 59/50
C 08 G 59/66

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 270 115 8	(22)	30.11.84	(44)	15.01.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

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

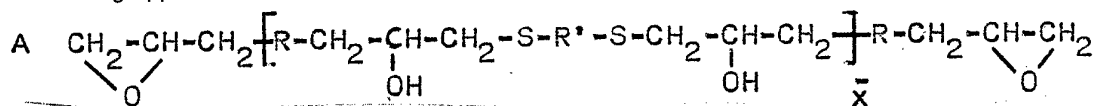
(72) Hörhold, Hans-Heinrich, Prof. Dr.; Klemm, Elisabeth, Dr., DD

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

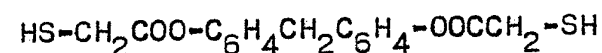
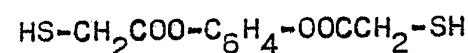
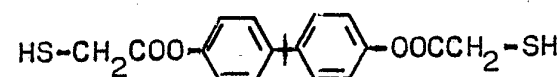
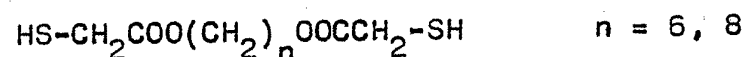
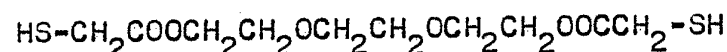
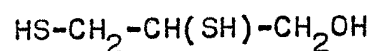
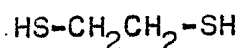
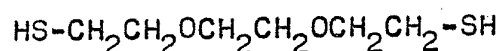
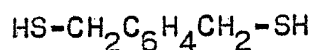
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von α,ω -difunktionellen Prepolymeren mit zwei Glycidylendgruppen mit Glycidylendgruppen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Diglycidylverbindungen mit Dithiolverbindungen in einem Molverhältnis zwischen 10:1 und 10:9,5, vorzugsweise zwischen 10:5 und 10:9, in Schmelze oder Lösung, gegebenenfalls bei Anwesenheit von Katalysatoren umgesetzt werden. Es entstehen α,ω -difunktionelle Prepolymere mit zwei Glycidylendgruppen, die im Molekülstamm β -Hydroxy-Thioether-Gruppierungen enthalten. Auf Grund der reaktionsfähigen Glycidylendgruppen können die erfindungsgemäßen Prepolymeren als Zwischenprodukt zur Herstellung von Linearpolymeren, Netzwerken, Gießharzen, Kompositen, Laminaten, Beschichtungen, Lacken, Klebstoffen, Photoresisten, lichterhärtenden Druck- oder Malfarben. u. a. verwendet werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von α, ω -difunktionellen Prepolymeren mit zwei Glycidylendgruppen, **dadurch gekennzeichnet**, daß Diglycidylverbindungen mit Dithiolverbindungen in einem Molverhältnis zwischen 10:1 und 10:9,5, vorzugsweise in einem Molverhältnis zwischen 10:5 und 10:9, umgesetzt werden und Prepolymere der Struktur A gebildet werden, wobei $\bar{x}$ einen Durchschnittswert 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 die 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 Methylglykol, Diglykol Bezyalkohol, geringen Mengen von tertiären Aminen, Peroxiden, Alkoholen.
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, höhermolekulare Epoxidharze mit zwei Glycidylendgruppen, Bisphenol-F-diglycidylether, aliphatische Diglycidylether, Diglycidylamine oder Diglycidylester eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Dithiolverbindungen aliphatische, aromatische, araliphatische oder cycloaliphatische Dithiole umgesetzt werden, vorzugsweise



Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von α, ω -difunktionellen Prepolymeren mit zwei Glycidylendgruppen, die auf Grund der reaktionsfähigen Glycidylendgruppen als vielseitig verwendbare Zwischenprodukte für die Herstellung von Linearpolymeren, Netzwerken, Gießharzen, Kompositen, Photoresisten, lichterhärtenden Druck- oder Malfarben u. a. dienen können.

Es handelt sich um Verbindungen des folgenden Typs



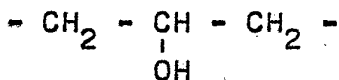
Verfahrensbedingt treten Mischungen von Prepolymeren mit unterschiedlicher Zwischenkettenlänge (A) auf. In Abhängigkeit von der chemischen Struktur und der Durchschnittsmasse oder -länge von A können die thermischen Eigenschaften (Glastemperatur, Fließtemperatur) der Prepolymeren und die thermischen Eigenschaften von Folgeprodukten beeinflusst werden.

Der Einsatz von Prepolymeren für die Herstellung von Polymerprodukten hat gegenüber der Verwendung von Monomeren den Vorteil, daß die Toxizität oder Geruchsintensität der Reaktionskomponenten herabgesetzt oder aufgehoben ist, schon ein erheblicher Anteil an Reaktionswärme abgeführt ist und bei Polymerisationsreaktionen eine erheblich geringere

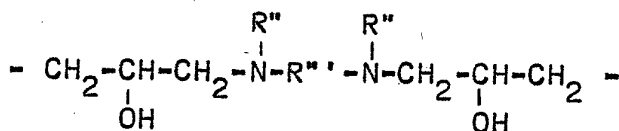
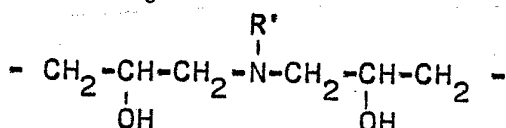
Volumenkontraktion auftritt. Gegenüber den Hochpolymeren haben die Prepolymere den Vorteil einer niedrigeren Viskosität, bei niedrigerer Temperatur liegender Schmelz- und Fließbereiche, verbesserter Löslichkeit und eben der erhalten gebliebenen funktionellen Endgruppen in einer noch verwertbaren Konzentration.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

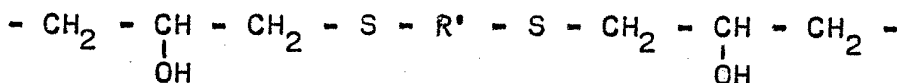
Prepolymere mit β -Hydroxy-Thioethergruppierungen im Molekülstamm und zwei Glycidylendgruppen sind nicht bekannt. Als α, ω -difunktionelle Prepolymere mit Glycidylendgruppen sind sogenannte Phenoxyharze oder höhermolekulare Epoxidharze bekannt, die zum Beispiel durch US 2602075, US 2615007 und US 2615008 hergestellt werden. Diese Verfahren sind **dadurch gekennzeichnet**, daß Bisphenol-A und Epichlorhydrin in verschiedenen Molverhältnissen umgesetzt werden. Diese höhermolekularen Epoxidharze tragen die charakteristische 2 (Hydroxy)propylen-Gruppe



im Molekülstamm. Durch DD-210915 wird ein Verfahren zur Herstellung von Prepolymeren mit zwei Glycidylendgruppen beschrieben, die β -Hydroxy-amin-Gruppen der folgenden Art im Molekülstamm aufweisen und die aus Diglycidylverbindungen und Aminen hergestellt sind.



Dagegen ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung von Prepolymeren, die sich von den oben genannten charakteristisch dadurch unterscheiden, daß im Molekülstamm die β -Hydroxy-thioether-Gruppierung enthalten ist, die den Prepolymeren neue und andersgeartete Eigenschaften verleiht.

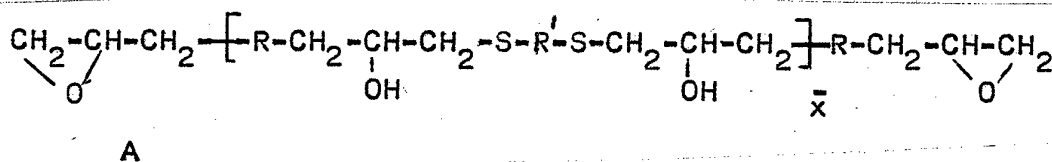


Ziel der Erfindung

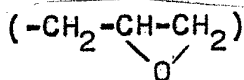
Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von Prepolymeren, die zwei reaktionsfähige Glycidylendgruppen im Durchschnittsmolekül tragen und damit ein großes Einsatzfeld als Zwischenprodukt für die Herstellung von neuen Polymerprodukten eröffnen. Weiterhin wird angestrebt, Prepolymere mit β -Hydroxy-Thioether-Gruppierungen im Molekülstamm und mit zahlenmittleren Molekülmassen von ca. 500 bis 6000 durch eine einfach handhabbare, in hohen Ausbeuten verlaufende Synthese auszuarbeiten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Verfahren zur Herstellung von α, ω -difunktionellen Prepolymeren mit zwei Glycidylendgruppen ist dadurch gekennzeichnet, daß Diglycidylverbindungen mit Dithiolverbindungen in einem Molverhältnis zwischen 10:1 und 10:9,5, vorzugsweise in einem Molverhältnis zwischen 10:5 und 10:9 unter Bildung von Prepolymeren der Struktur A umgesetzt werden,



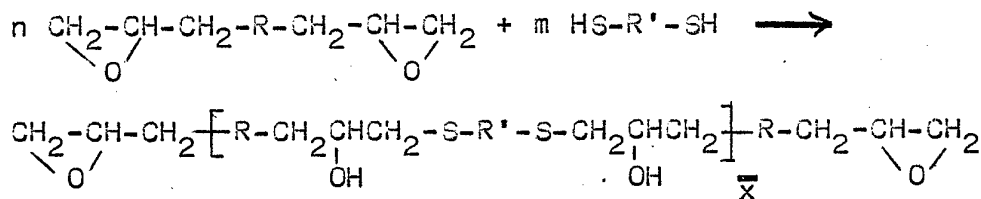
wobei $\bar{x}$ einen vom eingesetzten Molverhältnis abhängigen Durchschnittswert darstellt und R und R' substituierte oder unsubstituierte aliphatische, araliphatische, aromatische, cycloaliphatische oder andere difunktionelle Reste, einschließlich Ether (—O—), Ester (—CO—O—) oder Amin-Gruppen (—NR''—), darstellen, die zwei Glycidylgruppen



oder zwei Thiolgruppen (—SH) miteinander verbinden können.

Es wurde weiter gefunden, daß die erfindungsgemäße Umsetzung nach der Gleichung (1) verläuft und die Prepolymere in den meisten Fällen einen Durchschnittspolymerisationsgrad P_n aufweisen, der der Formel (2) folgt, vorausgesetzt, daß die

Umsetzung bis zum praktisch völligen Verbrauch der Thiolgruppen geführt wird.
Gleichung (1):



Gleichung (2):

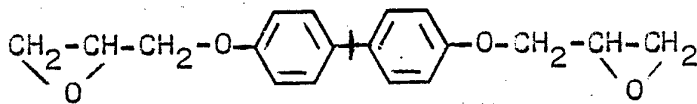
$$P_n = \frac{1 + r}{1 - r} \quad r = \frac{m}{n} \quad 0,1 \leq r \leq 0,95$$

$$\bar{x} = \frac{(P_n - 1)}{2}$$

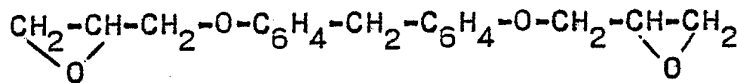
Zum Beispiel entsteht bei der erfindungsgemäßen Umsetzung von 10 Mol einer Diglycidylverbindung mit 5 Mol eines Dithiols ein Prepolymer der Struktur A mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad von $P_n = 3$ und $\bar{x} = 1$. In diesem Beispiel beträgt $r = 0,5$.

Als für das Herstellungsverfahren besonders geeignete Diglycidylverbindungen seien genannt: Diglycidylether von Dihydroxyaromaten, aliphatische Diglycidylether, Diglycidylester, Diglycidylamine. Vorzugsweise werden eingesetzt:

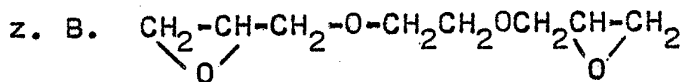
— Bisphenol-A-diglycidylether



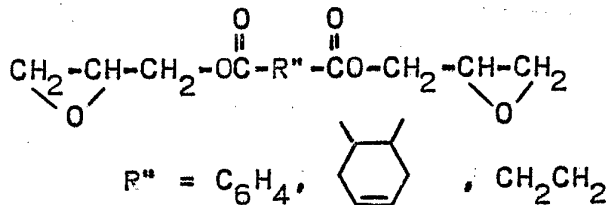
- höhermolekulare Epoxidharze, die sich von Bisphenol-A ableiten, z. B. die Handelsprodukte der Fa. Ciba-Geigy, Schweiz unter den Handelsnamen Araldite, wie Araldite GT 6071, GT 7071
- Bisphenol-F-diglycidylether, Isomerenmischung



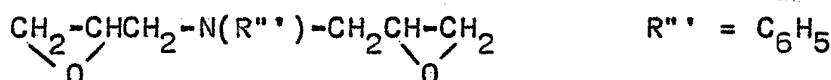
— aliphatische Diglycidylether



— Diglycidylester
z.B.

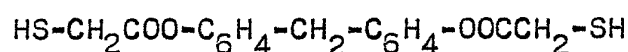
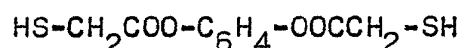
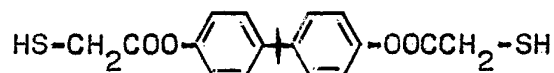
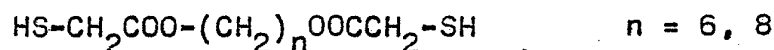
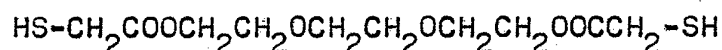
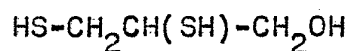
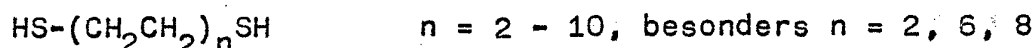
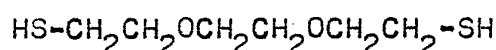
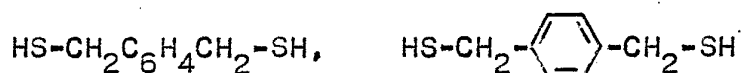


— Diglycidylamine, z.B.



Für das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren eingesetzte Dithiolverbindungen entsprechen der Formel
 $\text{HS-R}'' - \text{SH}$

Als besonders geeignete Dithiolverbindungen seien genannt:



Die Umsetzung wird vorteilhaft ohne Lösungs- oder Verdünnungsmittel durch Erwärmen der homogenen Mischung der beiden Komponenten und bei einer Temperatur von $0 \leq T \leq 140^\circ\text{C}$ vorgenommen, vorzugsweise bei $60\text{--}120^\circ\text{C}$. Und zwar wird so lange erhitzt, bis die Thiolgruppen umgesetzt sind. Die nach dieser Verfahrensweise hergestellten Prepolymeren weisen eine bestimmte zahlenmittlere Molekülmasse auf, die durch das Molverhältnis r der Reaktionskomponenten vorgegeben ist. Die Prepolymeren bestehen aus einer Serie von Oligomeren ($x = 1, 2, 3, 4, \dots$), wobei häufig auch noch Diglycidylausgangsverbindung enthalten bleibt ($x = 0$). Das ist besonders bei r zwischen 0,1 und 0,75 der Fall.

Die erfindungsgemäßen Prepolymeren sind also Mischungen von Diglycidylverbindungen unterschiedlicher Kettenlänge. In weiterer Ausprägung der Erfindung ist es als vorteilhaft erschienen, die erfindungsgemäße Umsetzung in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchzuführen, vorzugsweise in Monomethylglykol, Ethylendiglykol, Toluol, Chlorbenzol, Benzylalkohol, und/oder bei Gegenwart von Umsetzungskatalysatoren zu arbeiten. Hierfür kommen besonders in Frage tertiäre Amine, Peroxide (wie Benzoylperoxid), Alkoholate.

Die Variationsbreite des erfindungsgemäßen Verfahrens erweist sich als außerordentlich groß. Das gilt sowohl hinsichtlich der einsetzbaren Diglycidyl- und Dithiol-Komponenten, wie auch hinsichtlich der erzielbaren mittleren Molekulargewichte der Prepolymeren.

Beispiel 1

10,0 g Bisphenol-A-diglycidether (29,38 mmol) und 2,5 g Xylylendithiol ($\text{HSCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH}$) (14,69 mmol) werden unter Erwärmen auf 80°C miteinander innig vermischt bis eine homogene Mischung gebildet ist und dann ohne Rühren 50–70 Stunden bei $100\text{--}120^\circ\text{C}$ umgesetzt. Es entsteht ein glasig amorphes Prepolymer, das in THF löslich ist und pro Durchschnittsmolekül zwei Glycidylendgruppen enthält.

Beispiel 2

11,475 g Bisphenol-A-diglycidylether (33,71 mmol) und 3,073 g (16,86 mmol) 3,6-Dioxaocan-dithiol-1,8 ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$) werden durch Erwärmen und Rühren homogen gemischt und 85 Stunden bei 80°C erhitzt. Es resultiert ein zähflüssiges, farbloses, klares Prepolymer das in THF, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, Dioxan, Toluol u. a. löslich ist, eine zahlenmittlere Molekülmasse M_n (v. p. o.) von 785 aufweist und zwei Glycidylendgruppen pro Durchschnittsmolekül besitzt.