
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8101480**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze ter bereiding van mengsels op basis van voorpolymeren uit N,N'-bisimiden van maleïnezuur en bprimaire diaminen, alsmede onder toepassing daarvan verkregen gevormd voortbrengsel.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C08L 79/08.
- ⑦1 Aanvrager: Sumitomo Bakelite Company Limited te Tokio.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8101480.
- ②2 Ingediend 25 maart 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 28 december 1974.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 149224/74 .
- ⑥2 Afsplitsing van O.A. 7515015 (ingediend 23 december 1975).

-
- ④3 Ter inzage gelegd 3 augustus 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 29.904

Sumitomo Bakelite Company Limited, Tokio, Japan

Werkwijze ter bereiding van mengsels op basis van
voorpolymeren uit N,N'-bisimiden van maleïnezuur en
biprimaire diaminen, alsmede onder toepassing daarvan
verkregen gevormd voortbrengsel

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van
mengsels op basis van voorpolymeren uit N,N'-bisimiden van maleïnezuur en
biprimaire diaminen.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit het Nederlandse octrooischrift
5 131949, waarbij de verhouding van het aantal mol bisimide tot het aantal
mol diamine tussen 1,2 en 50,0 ligt. Het mengsel van de twee reactie-
componenten wordt enige tijd op 100-250°C verhit, waarna het zo verkregen
voorpolymeer als oplossing, als suspensie, door warm uitgieten of in poe-
dervorm gebruikt wordt. De harding van het voorpolymeer geschiedt bij tem-
10 peraturen in de orde van 350°C, eventueel onder druk.

Het Nederlandse octrooischrift 137490 beschrijft een voorpolymeer,
dat bereid is door mengen van een mengsel van een N,N'-bis-imide met een
biprimair diamine en dat toegepast wordt als hardingsmiddel voor het har-
den van epoxyharsen onder verhitting.

15 De Nederlandse octrooiaanvraag 7213533 heeft betrekking op het berei-
den van een harsachtig materiaal, dat bestaat uit een mengsel van een po-
lyimidehars, bestaande uit een reactieproduct van bisimide en polyamine,
diallylftalaat en/of N-vinylpyrrolidon. Het mengsel kan gemakkelijk ver-
werkt worden bij temperaturen tot 100°C. Het vormen geschiedt bij
20 150-160°C gedurende 90 minuten

Gevonden werd een werkwijze van het in de aanhef beschreven type,
waaruit gevormde voortbrengsels met een goede thermische stabiliteit en
goede mechanische eigenschappen bij hoge temperaturen kunnen worden ver-
vaardigd, die worden gebruikt als electrisch isolerend materiaal voor ma-
25 chine-onderdelen en glijdende onderdelen. Deze werkwijze is gekenmerkt,
doordat men 100 gew.dln van een polyamino-bis-maleïnimide in droge toe-
stand of in de smelt mengt met 1-100 gew.dln van een mengsel van
50-99,5 gew.dln van een diallylftalaatvoorpolymeer met een moleculgewicht
van 6.000-25.000 en 50-0,5 gew.dln van ten minste één monomeer met polyme-
30 riseerbare dubbele bindingen en 2-20 koolstofatomen en 0,1-10 gew.dln van
een organisch peroxyde.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een gevormd voortbrengsel,
dat is verkregen door het vormen van een met toepassing van deze werkwijze
verkregen mengsel bij een temperatuur van 130-180°C gedurende 20-180 sec.

8101480

Indien de hoeveelheid van component (A) of (B) meer dan 100 gew.dln per 100 gew.dln van het polyamino-bis-maleïnimide bedraagt, dan bezitten de uit de verkregen vormmassa vervaardigde voorwerpen onvoldoende mechanische eigenschappen bij hoge temperatuur en een onvoldoende bestandheid tegen thermische afbraak, terwijl indien component (A) of (B) in een hoeveelheid van minder dan 1 gew.dl per 100 gew.dln van het polyamino-bis-maleïnimide wordt gebruikt, de vormmassa niet een bevredigende hardbaarheid vertoont.

Het gebruikte polyamino-bis-maleïnimide is een voorpolymeer, dat verkregen wordt door additie van een N,N'-bis-maleïnimide met de formule 1 van het formuleblad, waarin R een tweewaardige alifatische, cycloalifatische of aromatische rest voorstelt, met een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch diamine. De structuur van het voorpolymeer kan worden voorgesteld door de formule 2, waarin R en R' tweewaardige alifatische, cycloalifatische of aromatische resten voorstellen en n een getal van ten minste 1 aangeeft en waarvan de eindstandige rest beantwoordt aan de formule 3 of 4.

Het voorpolymeer van een N,N'-bis-maleïnimide en een diamine wordt bijvoorbeeld verkregen volgens het Franse octrooischrift 2.045.087. De mengverhouding van het bis-maleïnimide tot het diamine is bij voorkeur zodanig, dat 0,5 tot 3 actieve aminewaterstofatomen per dubbele binding tussen twee koolstofatomen van het bis-maleïnimide ter beschikking staan, hoewel de uitvinding niet tot dit traject van mengverhoudingen beperkt is. Hoewel niet kritisch, ligt het verwekingspunt van het voorpolymeer in het algemeen tussen 40 en 160°C.

Het diallylftalaat-voorpolymeer wordt verkregen bij een beginpolymerisatiestadium van een monomeer diallylftalaat. Wanneer de polymerisatie wordt beëindigd juist voordat het gelpunt wordt bereikt, verkrijgt men een relatief lineair polymeer met polymeriseerbare dubbele bindingen en een molecuulgewicht van 6.000 tot 25.000, welk polymeer hier wordt aangeduid als diallylftalaat-voorpolymeer.

De monomeren met polymeriseerbare dubbele bindingen en 2-20, bij voorkeur 2-15 koolstofatomen, die in combinatie met het diallylftalaat-voorpolymeer worden gebruikt, zijn monomeren met ten minste twee dubbele bindingen in het molecuul, zoals divinylbenzeen, diallylorthoftalaat, diallylisoftalaat, triallylisocyanuraat en triallylcyanuraat en/of monomeren met één dubbele binding in het molecuul, zoals styreen, acrylamide, acrylonitrile, methylmethacrylaat, methylvinylketon, vinylchloride, methylvinylsulfon en vinyloxazool.

Tot de in de vormmassa volgens de uitvinding te gebruiken organische

peroxyden behoren tert.butylperoxybenzooat, cumeenhydroperoxyde, dicumylperoxyde, tert.butylperoxyacetaat, benzoylperoxyde en acetylperoxyde.

Voor het verkrijgen van een zeer goede thermische stabiliteit worden 20-75 gew.dln van een harscomponent, bestaande uit 100 gew.dln polyamino-
5 bis-maleïnimide, 1-10 gew.dln diallylftalaat-voorpolymeer en 0,1-10 gew.dln van een organisch peroxyde in droge toestand of in de smelt met 80-25 gew.dln van een vulstofcomponent gemengd met behulp van een mengwals of een kneedinrichting, gevolgd door malen van het verkregen mengsel. De vulstofcomponent bestaat uit ten minste één vulstof en eventueel 0,1-5,0 gew.%
10 van een losmiddel, 0,1-5,0 gew.% van een pigment en eventueel geschikte hoeveelheden andere toevoegsels.

De op deze wijze verkregen vormmassa kan volgens gebruikelijke vormmethoden worden verwerkt.

De mechanische sterkte van het gevormde voortbrengsel wordt verder
15 verbeterd door verwarmen gedurende 1-50 uren bij een temperatuur van ten minste 150°C. Zelfs indien het gevormde voortbrengsel gedurende een periode van 500-1000 uren wordt blootgesteld aan een temperatuur van 200-250°C vertoont het voortbrengsel slechts een geringe achteruitgang van de sterkte.

20 De vormmassa, waarin poedervormige anorganische stoffen als vulstof zijn opgenomen, bezit een hoge isolatieweerstand bij hoge temperaturen of na verwarmen en kan worden gebruikt als uitgangsmateriaal voor elektrische onderdelen en onderdelen voor automobielen, die voorzien zijn van inzetstukken, terwijl een met koolstofvezels als vulstof gevulde vormmassa ge-
25 bruikt kan worden als uitgangsmateriaal voor machineonderdelen en glijden- de elementen, die met een grote snelheid onder hoge belasting worden be- dreven, alsmede voor thermisch zeer stabiele onderdelen in vliegtuigen en ruimtevoertuigen. Een thermisch stabiel laminaat kan worden vervaardigd door glasvezeldoek met de harsmassa volgens de uitvinding te impregneren.

30 De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden.

Voorbeelden I en II en vergelijkend voorbeeld 1

Een polyamino-bis-maleïnimide, dat verkregen was door 1 mol N,N'-
4,4'-difenylmethaan-bis-maleïnimide en 1 mol 4,4'-diaminodifenylmethaan
35 gedurende 30 min. op een temperatuur van 150°C te verhitten en te smelten, werd grondig gemengd met een diallylftalaatvoorpolymeer met een molecuulge- wicht van 10.000, diallylftalaat, tert.butylperbenzooat, glasvezels, poe- dervormig siliciumdioxide, zinkstearaat en roet in de mengverhoudingen, die zijn aangegeven in tabel A. Het verkregen mengsel werd gedurende 10 mi-
40 nuten op een hete mengwals in de smelt bij een temperatuur van 110°C ge- mengd. Het verkregen walsvel werd afgekoeld en vervolgens gepoederd met

behulp van een slagmolen.

TABEL A

	Voorbeeld	Vergelijkend voorbeeld 1	Voorbeeld I	Voorbeeld II
Bestanddeel				
	polyamino-bis-maleïnimide, gew.dln	100	100	100
5	diallylftalaatvoorpolymeer, gew.dln	0	3	68
	diallylftalaat, gew.dln	0	20	20
	tert.butylperbenzooat, gew.dln	0	2	6
	glasvezels gew.dln	114	143	250
	gepoederd siliciumdioxide, gew.dln	66	82	145
10	zinkstearaat, gew.dln	4	5	9
	roet, gew.dln	3	4	6

De vormmassa's van Voorbeelden I en II konden in verloop van 2 minuten bij een temperatuur van 160°C door persspuiten of vormpersen worden gevormd, terwijl de vormmassa van vergelijkend voorbeeld 1 onder deze omstandigheden in het geheel niet kon worden gevormd en het noodzakelijk was deze vormmassa gedurende 10 minuten of langer op een temperatuur van 200°C te verhitten om een bevredigend gevormd voortbrengsel te verkrijgen. De mechanische eigenschappen bij hoge temperaturen van deze gevormde voortbrengsels zijn weergegeven in tabel B.

TABEL B

Proef	Proefomstan- digheden	Vergelijkend voorbeeld 1	Voorbeeld I	Voorbeeld II
Hardbaarheid gelingstijd, min.	hete plaat 160°C	11	0,6	0,6
Barcol- hardheid (⁺ 2)	vormen gedurende 2 minuten bij 160°C	niet- vormbaar	49	53
5 Eigenschappen van gevormd voortbrengsel vormtempera- tuur, °C	-	200	160	160
vormtijd, min.	-	10	2	2
Buigvastheid (⁺ 1), kg/mm ² zonder verwar- men	onderzocht bij kamertempera- tuur	6,3	10,9	10,9
	onderzocht bij 200°C	3,4	7,2	7,3
10 na verwarmen gedurende 24 uren bij 400°C	onderzocht bij kamertempera- tuur	9,8	12,1	11,3
	onderzocht bij 200°C	7,4	7,9	8,1
Buigmodulus, kg/mm ²	onderzocht bij kamertempera- tuur	1210	1320	1350
	onderzocht bij 200°C	360	930	930

15 Opmerkingen: ⁺1. De buigproef werd uitgevoerd volgens de JIS-Norm K-6911.

⁺2. Het onderzoek vond plaats 10 seconden na het verwijde-
ren uit de vorm (Barcol-indrukelement Nr. 936 van Barber
Colman Co. werd toegepast).

20 Voorbeelden III, IV en V

Een polyamino-maleïnimide, dat verkregen was door 1 mol N,N'-4,4'-
difenylnmethaan-bis-maleïnimide met 1,5 mol 4,4'-diaminodifenylnmethaan ge-
durende 30 minuten in gesmolten toestand bij een temperatuur van 160°C tot
omzetting te brengen, werd gedurende 10 minuten in een menginrichting bij
25 een temperatuur van 120°C gemengd met diallylftalaatvoorpolymeer met een
molecuulgewicht van 15.000, styreen of triallylisocyanuraat, dicumylper-
oxyde, poedervormig siliciumdioxide, stearinezuur en roet in de in tabel C
aangegeven mengverhoudingen. Uit de verkregen korrelvormige vormmassa's
konden door vormen gedurende één minuut bij een temperatuur van 170°C ge-
30 vormde voortbrengsels worden verkregen.

TABEL C

<u>Bestanddeel</u>	<u>Voorbeeld III</u>	<u>Voorbeeld IV</u>	<u>Voorbeeld V</u>
polyamino-bis-maleïnimide, gew.dln	100	100	100
diallylftalaatvoorpolymeer, gew.dln	40	10	20
5 styreen, gew.dln	26	33	0
triallylisocyanuraat, gew.dln	0	0	40
dicumylperoxyde, gew.dln	4	3	5
poedervormig siliciumdioxide, gew.dln	210	188	240
stearinezuur, gew.dln	5	5	6
10 roet, gew.dln	5	5	6

De gevormde voortbrengsels, die verkregen werden door de korrelvormige vormmassa's van Voorbeelden III, IV en V gedurende 5 minuten bij een temperatuur van 170°C te vormen behielden 70% of meer van de aanvankelijke buigvastheid, zelfs bij een temperatuur van 200°C.

15 Voorbeelden VI-X

Verschillende bis-maleïnimiden en diaminen werden gedurende 30 minuten bij een temperatuur van 150°C gesmolten voor het verkrijgen van verschillende polyamino-bis-maleïnimiden. Hieraan werden verschillende polymeriseerbare monomeren en diallylftalaatvoorpolymeer met een molecuul-
20 gewicht van 18.000, alsmede cumeenhydroperoxyde toegevoegd in de in tabel E aangegeven hoeveelheden, waarna de verkregen mengsels met behulp van een menginrichting gedurende 10 minuten bij een temperatuur van 120°C werden gemengd voor het verkrijgen van vormmassa's met slechts één harscomponent.

Met betrekking tot de hardbaarheid van de vormmassa blijken de gele-
25 ringstijd op een hete plaat bij een temperatuur van 160°C en de Barcol-hardheid juist voor het vormen uit tabel E, waarin eveneens de thermische stabiliteit van gevormde voortbrengsels, de deformatietemperatuur en het behoud van de buigvastheid van het gevormde voortbrengsel bij een temperatuur van 200°C op basis van de vormvastheid bij kamertemperatuur, en het
30 behoud van de buigvastheid van het gevormde voortbrengsel na verwarmen gedurende 72 uren op 200°C, gemeten bij kamertemperatuur, op basis van de buigvastheid van het gevormde voortbrengsel vóór de behandeling zijn vermeld.

TABEL E

Voorbeeld

Samenstelling en eienschappen	VI	VII	VIII	IX	X
N,N'-bis-maleinimide	N,N'-m-fenylloen-bis-maleinimide	N,N'-hexa-methyloen-bis-maleinimide	N,N'-decamethyloen-bis-maleinimide	N,N'-difenyl-ether-bis-maleinimide	N,N'-dicyclohexyl-methan-bis-maleinimide
diamine	tetramethyleen-diamine	4,4'-diamino-difenyloen-paen	4,4'-diamino-difenyloen-sulfon	1,4-diamino-cyclohexaan	p-xylyleendiamine
molaire verhouding van -NH van diamine/-C=C- van bis-maleinimide	1,0	2,0	2,5	1,2	1,7
polymeriseerbaar mono-geer	acrylonitrile	methylvinyl-keton	methylvinyl-sulfon	methylmethacrylaat	vinylloxazool
hooft-eigenschap (gew.dln per 100 gew.dln polyamino-bis-maleinimide)	30	30	50	5	15
diallylitaalnatvoorpoly-meer (gew.dln per 100 gew.dln polyamino-bis-maleinimide)	20	50	50	20	20
cumeehydroperoxyde (gew.dln per 100 gew.dln polyamino-bis-maleinimide)	4	5	6	2	3
gelerinestijd bij 160°C, min.	1,2	1,5	1,7	0,6	1,0
Barcol-hardheid (gedurende 3 minuten gevormd bij een temperatuur van 160°C)	20	15	22	40	18
deformatietemperatuur, °C	242	232	245	247	250
behoud van de buigvastheid bij 200°C, %	78	75	82	86	83
behoud van de buigvastheid na 72 uren op 200°C, % (gemeten bij kamertemperatuur)	82	80	84	91	85

Voorbeeld XI

Voor het verkrijgen van een polyamino-bis-maleïnimide werden 1 mol N,N'-4,4'-difenylmethaan-bis-maleïnimide en 1 mol 4,4'-diaminodifenylether gedurende 30 minuten bij 150°C gesmolten. Vervolgens werden 100 gew.dln van
 5 het op deze wijze verkregen polyamino-bis-maleïnimide, 10 gew.dln van een diallylftalaatvoorpolymer met een molecuulgewicht van 8.000, 20 gew.dln triallylisocyanuraat en 2 gew.dln dicumylperoxyde in N-methylpyrrolidon opgelost onder vorming van een lak met een concentratie van 30 gew.%. Een glasdoek, dat met γ -glycidoxypropyltrimethoxysilaan was behandeld en een
 10 dikte van 0,18 mm bezat, werd met deze lak geïmpregneerd en vervolgens 20 minuten bij 150°C gedroogd voor het verkrijgen van een "prepreg" met een harsgehalte van 45 gew.%.

Hierna werden 11 vellen van de op deze wijze verkregen "prepreg" op elkaar gelegd, waarna het verkregen samenstel 3 uren met behulp van een
 15 hete pers bij 170°C onder een druk van 50 kg/cm² werd geperst, waarbij een glasdoeklaminaat met een dikte van 2 mm werd verkregen.

De buigvastheid van het laminaat was als volgt:

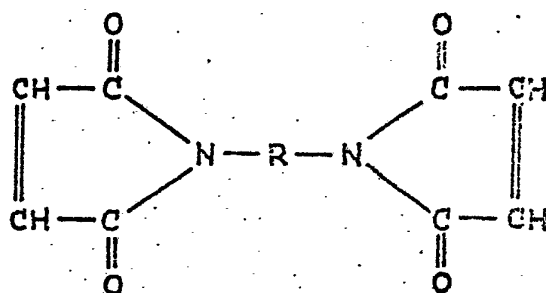
	Meettemperatuur	25°C	200°C
	Aanvankelijke waarde	56 kg/cm ²	49 kg/cm ²
20	Na verwarmen gedurende 1000 uren bij 200°C	43 kg/cm ²	38 kg/cm ²
	Na verwarmen gedurende 1000 uren bij 250°C	37 kg/cm ²	32 kg/cm ²

waaruit blijkt, dat het laminaat na de thermische behandeling zeer goede eigenschappen bij hoge temperaturen bezat.

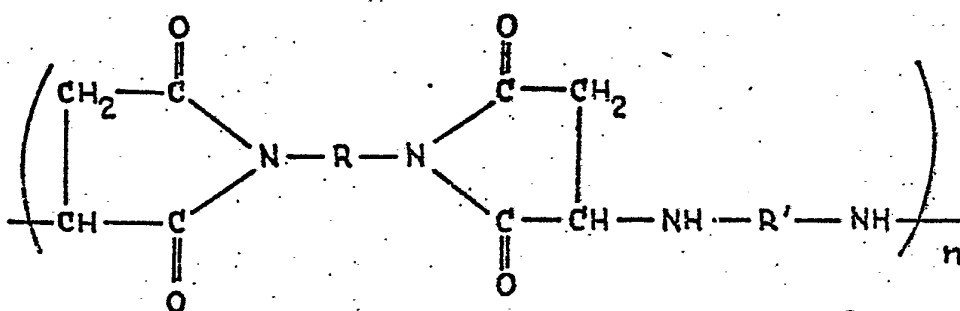
C O N C L U S I E S

1. Werkwijze ter bereiding van mengsels op basis van voorpolymeren uit N,N'-bisimiden van maleïnezuur en bprimaire diaminen, m e t h e t k e n m e r k, dat men 100 gew.dln van een polyamino-bis-maleïni-
5 mide in droge toestand of in de smelt mengt met 1-100 gew.dln van een mengsel van 50-99,5 gew.dln van een diallylftalaatvoorpolymeer met een molecuulgewicht van 6.000-25.000 en 50-0,5 gew.dln van ten minste één mono-
meer met polymeriseerbare dubbele bindingen en 2-20 koolstofatomen en 0,1-10 gew.dln van een organisch peroxyde.
 - 10 2. Gevormd voortbrengsel, verkregen door het vormen van een mengsel, dat bereid is volgens conclusie 1, bij een temperatuur van 130-180°C gedurende 20-180 sec.
-

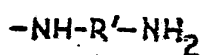
1.



2.



3.



4.

