

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **148445 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 4215/76

(51) Int.Cl.⁴: **C 08 F 222/40**

(22) Indleveringsdag: 17 sep 1976

C 08 F 226/10

(41) Alm. tilgængelig: 20 mar 1977

(44) Fremlagt: 08 jul 1985

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 sep 1975 FR 75/29460

(71) Ansøger: *RHONNE-POULENC-INDUSTRIES; Paris, FR.

(72) Opfinder: Max *Gruffaz; FR, Jean-Louis *Locatelli; FR.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) **Thermohærdelige produkter på basis af bis-maleimider samt anvendelse heraf til fremstilling af støbte genstande eller imprægnering af elektriske viklinger**

DK 148445 B

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte thermohærdelige produkter på basis af bis-maleimider.

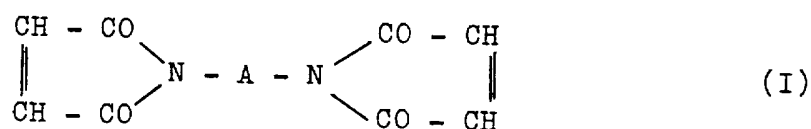
Det er kendt, jfr. fransk patentskrift nr. 1.455.514, at man ved opvarmning af bis-imider af umættede carboxylsyrer kan opnå polyimid-formstoffer, der er uopløselige og usmeltelige, idet de først dekomponerer ved høj temperatur. Man ved ligeledes, jfr. tysk patentskrift nr. 1.770.867, at støbte genstande ud fra sådanne formstoffer er skrøbelige, og især at disse genstande krakelerer som følge af termiske belastninger af relativt kort varighed.

Fra svensk patentskrift nr. 385 218 kendes thermohærdelige blandinger bestående af bis-imider, en diamin og umættede mono-

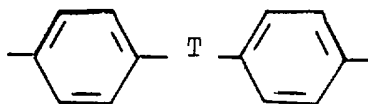
mere, som kan være N-vinylpyrrolidon. Blandingerne kan foretages i vilkårlig rækkefølge, og de opnåede mekaniske og termiske egenskaber er ganske sædvanlige.

Det har nu vist sig, at man kan fremstille produkter, der fører til beklædninger eller støbte genstande med særlig interessante egenskaber ved som nærmere forklaret nedenfor at kombinere et bis-maleimid med N-vinylpyrrolidon. Med henblik på visse anvendelser, f.eks. gennemførelse af støbning ved udhældning og imprægnering af fibrøse substrater kan man ligeledes modificere disse blandinger ved før hærddningen at inkorporere en umættet polyester.

Opfindelsen angår nærmere bestemt nye termohærdelige produkter, der er ejendommelige ved, at de består af 60 - 90 vægtprocent af mindst ét bis-maleimid med formlen:



hvor A betegner en phenylengruppe eller en gruppe med formlen:



hvor T betegner $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$ eller $-\text{SO}_2-$, samt 10-40 % N-vinylpyrrolidon-2 og eventuelt 5-60 vægtprocent af en umættet polyester beregnet på blandingen af bis-maleimid og N-vinylpyrrolidon.

Opfindelsen angår også anvendelse af de omhandlede produkter til fremstilling af støbte emner, genstande med cellulær struktur eller til imprægnering af elektriske viklinger.

Der opnås ved hærddning et copolymerisat af det indgående imid og N-vinylpyrrolidon-2, med en regelmæssig og alternerende struktur, som er årsagen til de påviste forbedrede mekaniske og termiske egenskaber.

Bis-maleimidet med formel I kan for eksempel være:

N,N'-m-phenylen-bis-maleimid

N,N',4,4'-diphenylether-bis-maleimid
N,N',4,4'-diphenyl-2,2-propan-bis-maleimid
N,N',4,4'-diphenylsulfon-bis-maleimid
N,N',4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid

idet det sidste foretrækkes.

Man kan naturligvis anvende en blanding af disse bis-maleimider. Opfindelsen angår som nævnt en blanding som defineret ovenfor, der eventuelt før hærdeningen er modificeret ved inkorporering af en umættet polyester.

Til dette formål anvendelige umættede polyestere er velkendte produkter, der sædvanligvis fremstilles ved polykondensation af polycarboxylsyrer eller derivater heraf og polyoler. Ved derivater af polycarboxylsyrer forstår man estere af lavere alkoholer, syrechlorider og eventuelt anhydrider. Blandt de monomere, som man underkaster polykondensationen, indeholder mindst én en olefinisk umættethed. I de omhandlede produkter anvender man fortrinsvis polyestere, hvori de umættede udgangsmonomere er de syrer eller de anhydrider, der har en α,β -stillet olefinisk dobbeltbinding. Eksempelvis kan dicarboxylsyrederivaterne hidrøre fra maleinsyre, chlormaleinsyre, itaconsyre, citraconsyre, aconitsyre, pyrocinchonsyre, fumarsyre, 1,4,5,6,7,7-hexachlorbicyclo[2,2,1]-5-hepten-2,3-dicarboxylsyre, endomethylenetetrahydrophthalsyre, tetrahydrophthalsyre, ethylmaleinsyre, ravsyre, sebacinsyre, phthalsyre, isophthalsyre, adipinsyre og hexahydrophthalsyre. Blandt polyolerne er de hyppigst anvendte ethylenglycol, propylenglycol, diethylenglycol, triethylenglycol, neopentylglycol, tetraethylenglycol, butylenglycol, dipropylenglycol, glycerol, trimethylolpropan, pentaerythrytol, sorbitol, bis(hydroxymethyl)-3,3-cyclohexen og tris(β -hydroxymethyl)isocyanurat.

Fremstillingen af de umættede polyestere kan gennemføres på i og for sig kendt måde, jfr. f.eks. Kirk Othmer, 2. udgave, Vol. 20).

Udtrykket "umættet polyester" anvendt i den foreliggende sammenhæng betegner lige så vel de ovenfor beskrevne polykondensater som opløsninger af disse polykondensater i polymeriserbare monomere. Man ved således, at visse umættede polyestere anvendes i form af sådanne opløsninger. De polymeriserbare og flydende monomere kan for eksempel være carbonhydrider (styren, vinyltoluen, divinylbenzen), ether (2-chlorethylvinylether), derivater af acryl-

eller methacrylsyre og allylforbindelser. N-vinylpyrrolidon er ligeledes kendt som monomer til opløsningsmiddel for umættede polyester. Man vil således forstå, at hvis der anvendes en umættet polyester, kan denne naturligvis have form af en opløsning i en polymeriserbar monomer, når blot der tages hensyn til, at de omhandlede produkter altid skal indeholde N-vinylpyrrolidon. Når den anvendes, kan den polymeriserbare monomer udgøre 10 - 60 vægtprocent af opløsningen af den umættede polyester.

De omhandlede produkter indeholder fortrinsvis 65 - 85 vægtprocent bis-maleimid og 15 - 35 vægtprocent N-vinylpyrrolidon-2. Når man endvidere anvender en umættet polyester, er mængden af denne eller af dens opløsning som defineret ovenfor 5 - 60 vægtprocent af blandingen af bis-maleimid og N-vinylpyrrolidon-2.

De omhandlede produkter fremstilles ved at foretage en intim blanding af bestanddelene. Man kan fremstille en opløsning eller suspension af bis-imidet i N-vinylpyrrolidonen, eventuelt under opvarmning, for at lette opløsningen, idet polyesteren, hvis denne anvendes, derpå kan inkorporeres i opløsningen. Man kan ligeledes smelte bis-maleimidet og blande det med N-vinylpyrrolidonen og eventuelt polyesteren. Generelt er det ikke nødvendigt at opvarme til mere end 130°C for at opnå en homogen flydende blanding.

I homogen flydende tilstand kan de omhandlede produkter anvendes direkte, f.eks. til imprægnering af ledere eller støbning ved simpel udhældning, fortrinsvis i varm tilstand. Man kan også efter forudgående hærkning ved opvarmning, eventuelt efter tilsætning af en katalysator, f.eks. et peroxid, anvende disse produkter i form af pulvere, f.eks. til opnåelse af støbte emner ved kompression, eventuelt ved at kombinere dem med fibrøse eller pulverformede fyldstoffer. Produkterne kan ligeledes anvendes i opløsning til fremstilling af beklædninger, opklæbninger, lagdelte materialer, hvis skelet kan være på basis af mineralske, vegetabiliske eller syntetiske fibre. Man kan endvidere anvende disse produkter til fremstilling af cellulære materialer efter inkorporering af et porøgent middel, såsom azodicarbonamid.

De omhandlede produkter har en lang række særlig fordelagtige egenskaber, idet de før hærkningen har form af en væske, hvis lave viskositet ved moderat temperatur muliggør en let anvendelse,

f.eks. til støbningsoperationer ved udhældning eller imprægnering. Ved sidstnævnte behandling er produkterne særlig interessante på grund af deres kraftige agglomererende evne over for tråde, der skal oprulles (efter fransk norm NF C 26 937). Efter formning og hærkning, sædvanligvis ved opvarmning til ca. 150 - 300°C, opnår man emner med høje mekaniske egenskaber (slagstyrke og bøjningsbrudstyrke).

Opfindelsen illustreres nærmere ved de nedenstående eksempler.

EKSEMPEL 1

I en reaktor forsynet med omrører og anbragt i et termostatiseret bad ved 130°C indføres 85 g N,N',4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid og 15 g destilleret N-vinylpyrrolidon-2. Denne blanding omrøres i 30 minutter, i løbet af hvilken tid den får udseende af en klar, gennemskinnelig, rødlig opløsning med en viskositet på 2 poise. Man afgasser denne opløsning ved at henstille reaktoren i vakuum i 2 minutter, hvorpå man udhælder opløsningen i en rektangulær form (127 x 75 x 4 mm), der forinden er opvarmet til 150°C. Man opvarmer det hele i 4 timer ved 150°C og derpå i 16 timer ved 200°C og 24 timer ved 250°C.

Egenskaberne af de opnåede støbte genstande er anført i nedenstående tabel 1.

EKSEMPEL 2

Man gentager operationen i eksempel 1, idet man dog anvender en blanding af 75 g bis-maleimid, 12,5 g N-vinylpyrrolidon-2 og 12,5 g af en opløsning af polyesterformstof bestående af 40 % allylphthalat og 60 % af en polyester fremstillet ud fra maleinsyre og trans-bicyclo[2,2,1]-5-hepten-2,3-dicarboxylsyre samt propylen- og ethylenglycol.

Egenskaberne af de under de i eksempel 1 beskrevne betingelser fremstillede støbte emner er anført i tabel 1 nedenfor.

EKSEMPEL 3

I det i eksempel 1 anvendte apparat opvarmet til 115°C blandes 50 g af det samme bis-maleimid, 12,5 g N-vinylpyrrolidon-2 og 37,5 g af den i eksempel 2 beskrevne polyesteropløsning. Blandingen homogeniseres i 20 minutter under omrøring og afgasses derpå under vakuum, hvorpå den udhældes i formen anvendt i eksempel 1, der er foropvarmet til 150°C. Det hele anbringes i 4 timer ved 150°C, derpå i 16 timer ved 200°C og i 24 timer ved 250°C.

Egenskaberne af de opnåede støbte emner er samlet i tabel 1 nedenfor.

EKSEMPEL 4

Man gentager eksempel 3, idet man dog anvender en blanding omfattende 50 g N,N'-diphenylmethan-bis-maleimid, 25 g N-vinylpyrrolidon-2 og 25 g af den i eksempel 2 beskrevne polyesteropløsning.

Egenskaberne af de fremstillede støbte emner er anført i tabel 1.

TABEL 1

Egenskaber	Eks. 1	Eks. 2	Eks. 3	Eks. 4
Oprindelig bøjningsstyrke (kg/mm ²)				
ved 25°C	16,5	11,5	13,3	13,3
ved 200°C	6,5	6,0	5,0	3,0
efter 1000 timer ved 200°C				
ved 25°C	15,7	17,4	14	10,2
ved 200°C	7	8,7	6,6	1,4
Oprindeligt bøjningsmodul (kg/mm ²)				
ved 25°C	250	286	306	303
ved 200°C	176	222	150	90
efter 1000 timer ved 200°C				
ved 25°C	250	296	294	321
ved 200°C	200	235	193	134

TABEL 1 (forts.)

Egenskaber		Eks. 1	Eks. 2	Eks. 3	Eks. 4
Slagstyrke i J/cm^3 (fransk norm PT 51-017)		1,2	0,9	0,7	0,6
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) ved hvilken viskositeten nås	10 poise	100	90	80	65
	2 poise	130	115	93	90
Geleringstid ved 170°C					
- uden katalysator		4 min. 30 sek.	7 min.	15 min.	6 min. 30 sek.
- med 0,1 % dicumylperoxid		45 sek.	30 sek.	30 sek.	30 sek.

EKSEMPEL 5

Den gennemsigtige opløsning opnået i eksempel 1 efter homogenisering af blandingen af reaktanterne ved 130°C i en halv time afkøles ved udhældning på en plade.

Man anbringer derpå dette formstof i 20 minutter ved 150°C i en ovn, og det efter knusning opnåede pulver, som har et blødgøringspunkt på 85°C , genanbringes i en ovn ved 150°C i 10 minutter, indtil man når et blødgøringspunkt på 130°C . Efter en fornyet knusning formes pulveret i en form ved kompression ved 200°C under 200 bar.

De opnåede støbte genstande hærdes i 24 timer ved 200°C og derpå i 24 timer ved 250°C . Slagstyrken er $0,9 \text{ j/cm}^3$, og bøjningsbrudstyrken er 15 kg/mm^2 (ved 25°C).

EKSEMPEL 6

Den klare opløsning opnået i eksempel 1 efter homogenisering af reaktanterne ved 130°C i en halv time holdes ved 100°C . I denne opløsning imprægnerer man ved neddykning solenoider af aluminiumstråd med en diameter på 1 mm, der er oprullet i sammenstødende vinding på en 6 mm dorn med en totallængde på cirka 70 mm.

Man foretager to successive imprægneringer adskilt af et ophold på 30 minutter i en ovn ved 180°C.

Efter den anden imprægnering foretager man en hærkning i 24 timer ved 200°C.

Man bestemmer den agglomererende virkning af den påførte imprægneringsfernis efter norm NF C 26-937 ved måling af den imprægnerede solenoides bøjningsbrudstyrke.

Den opnåede gennemsnitsværdi er 15,4 kg.

EKSEMPEL 7

Man blander intimt ved progressiv opvarmning indtil 100°C:

- 75 g N,N',4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid
- 12,5 g N-vinylpyrrolidon-2
- 12,5 g af den i eksempel 2 beskrevne polyesteropløsning
- 5 g af azodicarbonamid som porogent middel
- 1 g af et overfladeaktivt middel af typen polyalkylenglycol-laurat forhandlet under handelsnavnet "Cepretol J".

Man anbringer 75 g af det efter homogenisering opnåede produkt i en beholder bestående af en stålramme på 150 x 150 x 30 mm anbragt på en aluminiumfolie, som man løfter op langs med rammens udvendige vægge. Det hele anbringes mellem to plader af forkromet messing, og den således dannede beholder anbringes mellem to plader i en presse, der er foropvarmet til 200°C.

Man anbringer pladerne i kontakt med messingpladerne uden at påføre tryk og lader det hele stå i 20 minutter for at tillade en ekspandering af skummet. Det opnåede cellulære materiale med en massefylde på 0,08 hærdes i 24 timer ved 250°C.

Trykstyrken ved en 10 pct. nedtrykning af en prøve på 5 x 5 cm

målt efter normen ASTM D 1621-64 (forskydningshastighed for pladen: 2,5 mm/min.) er 5,3 kg/cm².

Det såkaldte LOI-indeks (Limit Oxygen Index) målt efter normen ASTM D 2863-70 er 37,5.

EKSEMPEL 8

Et cellulært materiale med en massefylde på 0,08 opnås på samme måde som beskrevet i eksempel 7, idet man dog som udgangsblanding anvender:

- 80 g N,N',4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid
- 20 g N-vinylpyrrolidon-2
- 5 g azodicarbodiamid
- 1 g polyalkylenglycol-laurat ifølge eksempel 7.

LOI-indeks af det opnåede materiale er 43,5 og trykstyrken 2,4 kg/cm².

EKSEMPEL 9

Man gentager eksempel 2, idet man dog anvender en opløsning af et polyesterformstof bestående af 40 % diallylphtalat og 60 % af et propylenglycol-maleat.

Det støbte emne har en bøjningsbrudstyrke på 14 kg/mm² målt ved 25°C.

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 1

Copolymerisation med 4-vinylpyridin

Forsøgene gennemføres under reaktionsbetingelser som i ovenstående eksempel 1.

Forsøg A:

Man arbejder med:

- 67 g (0,19 mol) N,N'-4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid
- 20 g (0,19 mol) 4-vinylpyridin.

De ved disse to forsøg opnåede resultater er samlet i efterfølgende tabel.

Tabel over resultaterne af målinger ved forsøgene A og B

Egenskaber	Forsøg A	Forsøg B
<u>Bøjningsstyrke</u>		
(i kg/mm ²)		
- oprindelig		
- ved 25°C	16,5	6,3
- ved 200°C	6,7	3,4
- efter 3000 timer ved 200°C		
- ved 25°C	15,7	*
- ved 200°C	6,0	*
<u>Bøjningsmodul</u>		
(i kg/mm ²)		
- ved 25°C	250	200
- ved 200°C	176	150

* Holdbarhed overfor ældning ikke gennemført, eftersom de oprindelige værdier for egenskaberne allerede var meget små.

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 2

Copolymerisation med styren

a) ækvifunktionel formulering

I en reaktionsbeholder på 250 cm³ anbringes:

- 64,4 g N,N'-4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid
- 35,6 g styren
- 1 g tetrachlor-p-benzoquinon

Reaktoren nedsænkes i et oliebad ved 120°C. Efter 20 minutters forløb er blandingen homogen. Formstoffet afgasses derpå og udstøbes i en form, der forinden er opvarmet til 100°C. Varmebehandling i 24 timer ved 100°C efterfulgt af fornyet varmebehandling ved 150°C (24 timer) eller af en varmebehandling ved 200°C (24 timer).

Af den således opnåede gennemskinnelige og homogene plade udtages prøvestykker til måling af bøjningsstyrken (se nedenstående resultat).

b) ækvimolekylær formulering

I samme apparatur som ovenfor beskrevet anbringes:

- 78,3 g N,N'-4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid
- 21,7 g styren
- 2 g tetrachlor-p-benzoquinon
- 3 g isopropylterphenyl

Oliebadet holdes ved 130°C. Homogenisation foregår i løbet af 30 minutter. Udstøbning i støbeform, der forinden er opvarmet til 120°C, varmebehandling i 16 timer ved 120°C, efterfulgt af fornyet varmebehandling i 24 timer ved 150°C eller i 24 timer ved 200°C.

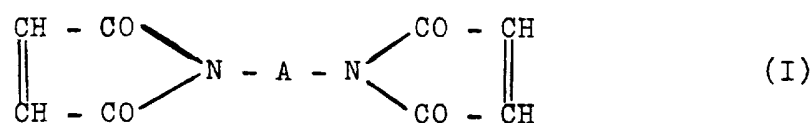
Den således dannede plade er uigennemsigtig.

Formulering	Gentagen varmebehandling	Bøjningsstyrke ved 25°C i kg/mm ²
Ækvifunktionel	24 timer ved 150°C	2,86
a)	24 timer ved 200°C	2,41
Ækvimolær	24 timer ved 150°C	1,34
b)	24 timer ved 200°C	1,86

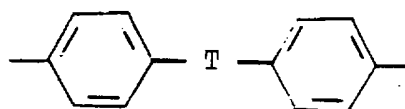
P a t e n t k r a v :

1. Thermohærdelige produkter på basis af bis-maleimider, k e n -
d e t e g n e t ved, at de består af:

60-90 vægtprocent af mindst ét bis-maleimid med den almene formel



hvor A betegner en phenylengruppe eller en gruppe med formelen



hvor T betegner $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$ eller $-\text{SO}_2-$, samt 10-40 vægtprocent N-vinylpyrrolidon-2 og eventuelt 5-60 vægtprocent af en umættet polyester, beregnet på blandingen af bis-maleimid og N-vinylpyrrolidon.

2. Produkt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indgående bis-maleimid er N,N',4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid.

3. Anvendelse af produkterne ifølge krav 1 eller 2 til fremstilling af støbte emner, genstande med cellulær struktur eller til imprægnering af elektriske viklinger.

Fremdragne publikationer:

SE patent nr. 385218.