



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 27 276 T2 2006.07.13

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 114 080 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 27 276.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/14693

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 933 602.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2000/006629

(86) PCT-Anmeldetag: 29.06.1999

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 10.02.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 11.07.2001

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 14.09.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 13.07.2006

(51) Int Cl.⁸: C08G 73/10 (2006.01)

C09D 5/44 (2006.01)

D06M 15/59 (2006.01)

D06M 10/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

127021 31.07.1998 US

(73) Patentinhaber:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(74) Vertreter:

Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189
Wiesbaden

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

PUYENBROEK, Robert, NL-4617 ND Bergen op
Zoom, NL; WASCHER, Siegfried, Uwe, B-2950
Kapellen, BE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERIMIDFASERVERBUNDEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

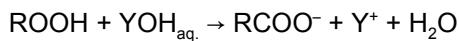
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die Erfindung betrifft Faserzusammensetzungen aus Polyetherimid und insbesondere über ein kataphoretisches Elektroabscheidungsverfahren hergestellte Faserzusammensetzungen aus Polyetherimid.

KURZE BESCHREIBUNG DES EINSCHLÄGIGEN STANDES DER TECHNIK

[0002] Polyetherimidharze sind auf Substrate unter Einsatz von verschiedenen Techniken einschließlich der anionischen Elektroabscheidung aufgetragen worden. Im Allgemeinen wird mit der anionischen Elektroabscheidung, die auch als anodische Elektroabscheidung bekannt ist, chemisch ein Harz R mit einer ionenbildenden Gruppe, z.B. -COOH, kombiniert, um ein saures Harz ROOH zu bilden, das mit Basen reagiert, um Makroionen für eine anodische Abscheidung zu bilden. Im Wesentlichen bewirken zwei in einer wässrige Dispersion von filmbildenden Makroionen (RCOO^-) und Gegenionen (Y^+) eingetauchte Elektroden, dass sich das in Wasser unlösliche Harz (ROOH) auf der positiven Elektrode (Anode) abscheidet, während sich in Wasser lösliches YOH auf der negativen Elektrode (Kathode) bildet. Während dieses Prozesses steigern vom Substrat befreite Metallionen die Fällung des Polyanions.



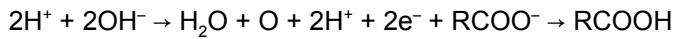
worin ROOH das Harz ist,

YOH = externer Lösungsvermittler

RCOO^- = filmbildende Makroionen

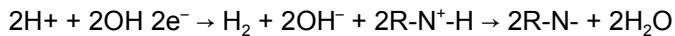
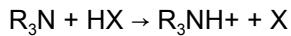
Y^+ = Gegenionen

und die Elektrodenreaktionen sind:



[0003] Die Nachteile dieses Prozesses reichen von der Auflösung des Matallsubstrats, der Notwendigkeit einer Vorbehandlung zum Korrosionsschutz, der durch die Metallionen bewirkten Verfärbung bis zur Empfindlichkeit gegenüber Alkali in Folge der nicht verbrauchten Carboxylgruppen. (-COOH).

[0004] Anders als bei der anodischen Elektroabscheidung gibt es bei der kathodischen Elektroabscheidung keine Auflösung des Substrats, keine Färbung und eine bessere Beständigkeit gegenüber Alkali. In diesem Prozess wird das Polyalanion verwendet, das die tertiären Amine (NR_3^-) unter Verwendung einer wässrigen Säure typischerweise in Kationen überführt (NR_4^+) und die Elektrodenreaktion



aufweist,

in welcher R_3N = in Wasser unlösliches Oligomer

HX = externer Lösungsvermittler

R_3NH^+ = filmbildende Makroionen

X = Gegenionen.

[0005] Obwohl die kathodische Elektroabscheidung einige der Probleme der anodischen Elektroabscheidung löst, setzte sich dieses Verfahren für Zusammensetzungen aus Polyetherimid im Handel nicht durch, da die Emulsion nur wenig stabil, die Lagerungsfähigkeit begrenzt, das Lösungsmittel toxisch ist und einen reizenden Geruch aufweist und das Streuvermögen begrenzt ist, d.h. die Beschichtung ist nicht in der Lage, entfernte Bereiche eines Substrats gleichmäßig in der gewünschten Dicke zu bedecken, was zu einer eingeschränkten durchgehenden Schichtdicke führt.

[0006] Es zeigte sich, dass Beschichtungsverfahren mit Faserkomponenten, insbesondere Beschichtungen mit Polyetherimid, bei komplexen Geometrien, d.h. hohlen und komplexen Substraten, außerordentlich schwierig sind. Typischerweise beruhen komplexe und hohle Komponenten auf Stoffen aus Duroplast wie z.B.

ungesättigten Polyester und Epoxyharzen mit einer hohen Glasübergangstemperatur, weil die Fasern vollständig imprägniert werden müssen, um ein im Wesentlichen porenfreies Composit zu erhalten, wobei eine vollständige Imprägnierung nur mit Polymeren mit niedriger Viskosität erreicht wird. Die spröde Natur der Duoplastsysteme, die Schadensanfälligkeit der Komponenten und die beschränkte Recyclingfähigkeit zwingen die Industrie jedoch, Thermoplaste einzusetzen, die nur unter Schwierigkeiten hergestellt werden können. Herkömmliche Verfahren zur Bildung von Composites aus Polyetherimid/Kohlefasern blieben daher auf zweidimensionale regelmäßige Flächen beschränkt. Ferner werden in diesen Verfahren, dem Schmelzverfahren, dem Trockenpulververfahren und dem Lösungsverfahren typischerweise toxische und die Umwelt anderweitig schädigende Chemikalien verwendet oder Verfahren, die teure Sekundärverfahren und lange Zykluszeiten erfordern.

[0007] Im Schmelzverfahren wird ein geschmolzenes thermoplastisches Material auf die Fasern aufgetragen, indem entweder ein Kreuzkopfextruder verwendet wird, der das geschmolzene Material direkt einer Düse zuführt, durch welche die Fasern hindurch treten, oder die Fasern durchqueren ein Bad aus geschmolzenem Material. Die Nachteile dieses Verfahrens bestehen darin, dass die Fasern beschädigt werden, hervorgerufen von den auf die Fasern während der Verarbeitung ausgeübten Kräften, sowie darin, dass es schwierig ist, kleine Mengen zu imprägnieren und dicht zusammengehaltene Fasern homogen zu imprägnieren.

[0008] Im Trockenpulververfahren wird sehr feines thermoplastisches Material von kleiner Teilchengröße in die Fasern gesintert. Dieses Verfahren erfordert lange Zykluszeiten und teure Sekundäroperationen wie z.B. Mahlprozesse, um ausreichend kleine Polymerteilchen zu erhalten.

[0009] Im Lösungsverfahren werden die Fasern mit einer niedrigviskosen Lösung des thermoplastischen Polymers imprägniert. Bei diesem Verfahren kann während der Verfestigung des Composites das entweichende Lösungsmittel, das recycelt werden sollte, Poren bilden.

[0010] Beim Schmelzverfahren, Trockenpulververfahren und Lösungsverfahren würde, wenn die Fasern erst einmal mit dem thermoplastischen Polymer zur Bildung eines Prepregs beschichtet sind, ein typisches Thermoformingverfahren wie das Vakuum/Druck-Formen, das Hydroforming-Verfahren, das Prägeformen und das Autoklaven-Formen dann eingesetzt, um das hergestellte Prepreg in komplexe Formstücke zu überführen.

[0011] Eine genaue Übersicht über die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Prepregs und Composites wird in M. Hou, Lin Ye & Yiu-Wing May in "Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications", Band 23, Nr. 5, 1995, SS. 279–293 und den darin enthaltenen Literaturangaben gegeben. M. Hou et al. liefert auch Ergebnisse über den Einfluss der Verarbeitung auf die Eigenschaften in "Carbon Fiber Polyetherimide Composites," Journal of Reinforced Plastics and Composites, Band 15, S. 117, 1996.

[0012] In der US-A-4092300 wird ein Verfahren zur Umwandlung eines Polyimids in das entsprechende Salz der Polyamidsäure unter Verwendung einer vorbestimmten Menge einer starken Base beschrieben. Das Salz der Polyamidsäure kann in die entsprechende Polyamidsäure überführt werden. Die Polyamidsäure und die Salze der Polyamidsäure lassen sich nach dem Auftragen auf verschiedene Substrate mit Tauchbeschichtungs- und Elektrobeschichtungstechniken in ein Polyimid umwandeln. Wird das Verfahren zusammen mit einem potentiometrischen Titrator eingesetzt, kann es auch zur Bestimmung der Imidfunktionalität des Polyimids verwendet werden.

[0013] Im Stand der Technik besteht daher ein Bedarf nach einem kostengünstigen, vereinfachten, umweltfreundlichen Verfahren zur Bildung von faserverstärkten Composites aus Polyetherimid mit komplexer Geometrie.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft ein kataphoretisches Elektroabscheidungsverfahren zur Bildung von polyetherimidbeschichteten Fasern. Dieses Verfahren umfasst die Bildung einer Polyetherimidemulsion und weist die Schritte auf, dass man: ein Polyetherimidharz in einem organischen Lösungsmittel und einem im Wesentlichen wasserunlöslichen Co-Lösungsmittel dispergiert, wobei das Co-Lösungsmittel bei 0°C eine Flüssigkeit ist, mit dem Lösungsmittel bis zu 150°C mischbar ist und eine Löslichkeit in Wasser unterhalb 5,5 g/l bei 25°C hat, wobei das Polyetherimidharz Anhydridgruppen aufweist; ein Ringöffnungsmittel mit den Anhydridgruppen zur Bildung von Amingruppen umsetzt; die Amingruppen mit einem Neutralisationsmittel neutralisiert, das eine Säurestärke K_B von größer als 10^{-5} hat, um eine quaternisierte Mischung auszubilden; die Polyetherimidemulsion bildet, indem man Wasser zu der quaternisierten Mischung zufügt; eine Anode in die

Emulsion einsetzt; Fasern in die Emulsion einbringt, wobei die Faservorform als Kathode fungiert; einen elektrischen Strom auf die Emulsion einwirken lässt; ein Polyetherimidkation bildet; und das Polyetherimidkation an der Kathode zur Bildung einer unlöslichen Polyetherimidspezies umsetzt, welche die Fasern beschichtet.

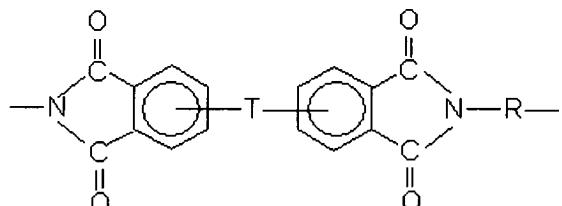
GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Fasern in einer Polyetherimidemulsion kataphoretisch beschichtet, wobei die Emulsion ein Polyetherimidharz, ein Ringöffnungsmittel, ein Neutralisationsmittel, ein Lösungsmittel, ein Co-Lösungsmittel und Wasser enthält. Das Beschichtungsverfahren umfasst die Schritte, dass man das Polyetherimid in dem Lösungsmittel löst, das Co-Lösungsmittel hinzufügt, die Anhydridgruppen mit dem Ringöffnungsmittel öffnet, die Amingruppen mit dem Neutralisationsmittel quarternisiert und schließlich Wasser zugibt, um die wässrige Polyetherimidemulsion zu bilden. Die Fasern und die Anode werden sodann in die Emulsion eingetaucht, ein Strom angelegt und das Polyetherimid zur Beschichtung der Fasern reagieren gelassen.

[0016] Die Emulsion enthält bis zu 10 Volumenprozent (Vol.-%) Polyetherimidharz, bis zu 5 Vol.-% Ringöffnungsmittel, bis zu 5 Vol.-% Neutralisationsmittel, bis zu 20 Vol.-% Lösungsmittel und bis zu 20 Vol.-% Co-Lösungsmittel, der Rest ist Wasser, wobei 3 Vol.-% bis 8 Vol.-% Polyetherimidharz, 0,2 Vol.-% bis 3 Vol.-% Ringöffnungsmittel, 0,3 Vol.-% bis 3,5 Vol.-% Neutralisationsmittel, 8 Vol.-% bis 15 Vol.-% Lösungsmittel und 9 Vol.-% bis 15 Vol.-% Co-Lösungsmittel, Rest Wasser, bevorzugt sind und 4 Vol.-% bis 7 Vol.-% Polyetherimidharz, 0,5 Vol.-% bis 1,5 Vol.-% Ringöffnungsmittel, 0,5 Vol.-% bis 2 Vol.-% Neutralisationsmittel, 10 Vol.-% bis 13 Vol.-% Lösungsmittel und 10 Vol.-% bis 12,5 Vol.-% Co-Lösungsmittel, Rest Wasser, besonders bevorzugt sind.

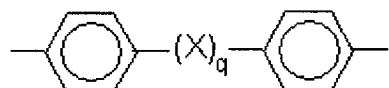
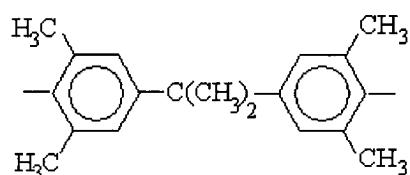
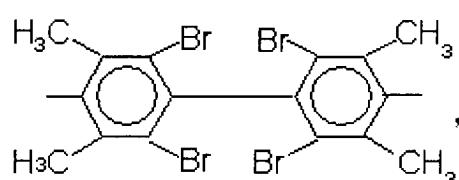
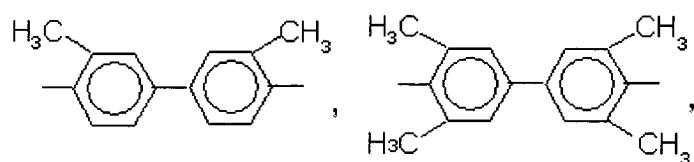
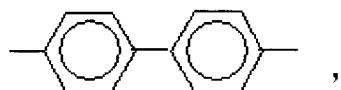
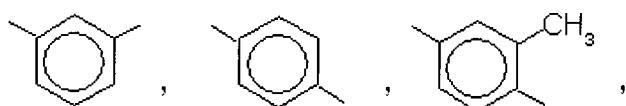
[0017] Für die Verwendung als Polyetherimidharz-Komponente der erfindungsgemäßen Emulsion geeignete Polyetherimidharze sind bekannte Verbindungen, deren Herstellung und Eigenschaften beschrieben worden sind (siehe allgemein in den US-Patenten 3,803,085 und 3,905,942).

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyetherimidharz-Komponente der vorliegenden Erfindung über 1 bis 1000 oder darüber, vorzugsweise 10 bis 1000 Struktureinheiten der Formel (I):



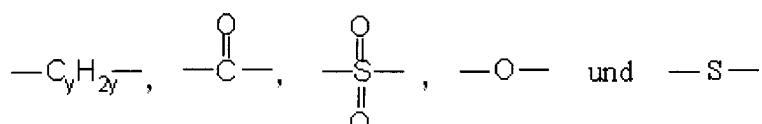
(I)

in welcher der zweibindige T-Rest die 3,3'--, 1,4'-, 4,3'- oder 4,4'-Stellung des Arylrings der jeweiligen Arylimid-Reste der Formel (I) überbrückt; T ist -O- oder eine Gruppe der Formel -O-Z-O-; Z ist ein zweibindiger Rest, der aus der Gruppe der Formeln (II) ausgewählt ist:



(II)

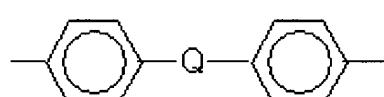
worin X ein Vertreter ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus divalenten Resten der Formeln (III)



(III)

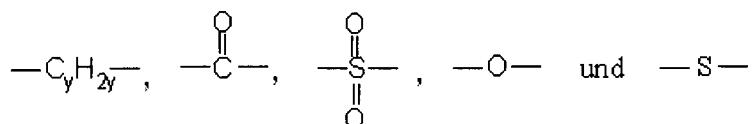
worin y eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, und q 0 oder 1 ist; R ein divalenter organischer Rest ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- (a) aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und halogenierten Derivaten davon,
- (b) Alkylenresten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, (c) Cycloalkylenresten mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, und
- (d) divalenten Resten der allgemeinen Formel (IV):



(IV)

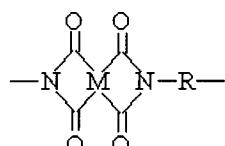
worin Q ein Vertreter ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Formeln (V):



(V)

worin y eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist.

[0019] In einer Ausführungsform kann das Polyetherimidharz ein Copolymer sein, das zusätzlich zu den oben beschriebenen Etherimideinheiten sich wiederholende Polyimideinheiten der Formel (VI) enthält



(VI)

in welcher R die zuvor für Formel (I) definierte Bedeutung hat und M ausgewählt ist aus der Gruppe der Formel (VII)



,

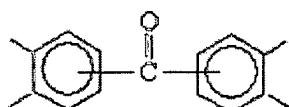
(VII)

der Formel (VIII)



(VIII)

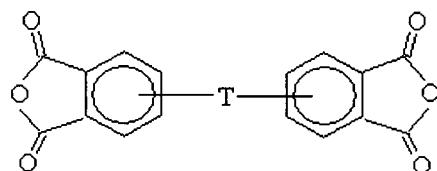
und der Formel (IX)



(IX)

[0020] Polyetherimidharze werden nach bekannten Verfahren hergestellt, wie z.B. nach den in den US-Patenten 3,847,867, 3,814,869, 3,850,885, 3,852,242 3,855,178 und 3,983,093 beschriebenen.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Polyetherimidharz durch die Reaktion eines aromatischen Bis/etheranhydrids der Formel (X):



(X)

mit einem organischen Diamin der Formel (XI):

H₂N-R-NH₂

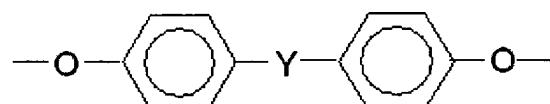
(XI)

hergestellt, in denen T und R dieselbe Bedeutungen wie die oben für Formel (I) beschriebenen haben. Im Allgemeinen lässt sich die Reaktion unter Einsatz gut bekannter Lösungsmittel wie z.B. o-Dichlorbenzol, m-Kresol/Toluol und dergl. durchführen, um eine Wechselwirkung zwischen dem Anhydrid der Formel (X) und dem Diamin der Formel (XI) bei Temperaturen von 100° bis 250°C zu bewirken.

[0022] Alternativ lässt sich das Polyetherimidharz mittels Schmelzpolymerisation von aromatischen Bis(etheranhydrid)en und Dieaminen herstellen, was dadurch erreicht wird, dass man eine Mischung der Inhaltsstoffe bei höheren Temperaturen unter gleichzeitigem Rühren erhitzt. Im Allgemeinen werden bei der Schmelzpolymerisation Temperaturen zwischen 200°C und 400°C benutzt. In der Reaktion können auch Kettenabbruchverbindungen und Verzweigungsmittel eingesetzt werden.

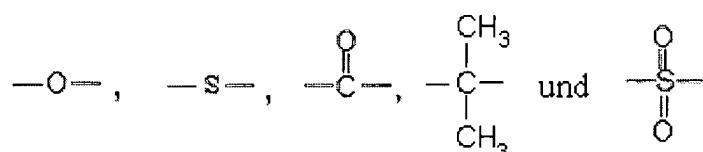
[0023] Beispiele für spezielle Bis(etheranhydrid)e und organische Diamine sind z.B. in den US-Patenten 3,972,902 und 4,455,410 angegeben. Anschauliche Beispiele für aromatische Bis(etheranhydrid)e der Formel (X) sind 2,2-Bis(4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl)propandianhydrid; 4,4'-Bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyletherdianhydrid; 4,4'-Bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenylsulfid dianhydrid; 4,4-Bis(3,4-dicarboxyphenoxy)benzophenondianhydrid; 4,4'-Bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenylsulfondianhydrid; 2,2-Bis([4-(2,3-dicarboxyphenoxy)phenyl]propandianhydrid; 4,4'-Bis(2,3-dicarboxyphenoxy)diphenyletherdianhydrid; 4,4'-Bis(2,3-dicarboxyphenoxy)diphenylsulfid dianhydrid; 4,4'-Bis(2,3-dicarboxyphenoxy)diphenylsulfondianhydrid; 4-(2,3-Dicarboxyphenoxy)-4'-3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl-2,2-propandianhydrid; 4-{2,3-Dicarboxyphenoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyletherdianhydrid; 4-(2,3-Dicarboxyphenoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphenoxy)benzophenondianhydrid und 4-(2,3-Dicarboxyphenoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenylsulfondianhydrid sowie verschiedene Mischungen derselben.

[0024] Eine bevorzugte Klasse von in der obigen Formel (X) enthaltenen aromatischen Bis(etheranhydrid)en umfasst Verbindungen, in denen T die Formel (XII)



(XII)

aufweist, in welcher Y jeweils unabhängig ausgesucht ist aus der Gruppe gemäß den Formeln (XIII):

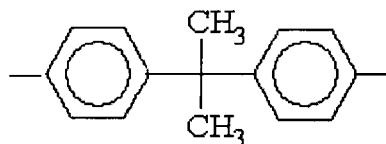


(XIII)

[0025] Werden Polyetherimid/Polyimid-Copolymere verwendet, wird ein Dianhydrid wie Pyromellitinsäureanhydrid zusammen mit dem Bis(etheranhydrid) eingesetzt.

[0026] Die Bis(etheranhydrid)e lassen sich durch Hydrolyse und nachfolgende Wasserabspaltung des Reaktionsprodukts eines nitrosesubstituierten Phenylidinitrils mit einem Metallsalz der zweiwertigen Phenolverbindung in Gegenwart eines dipolaren aprotischen Lösungsmittels herstellen. Geeignete organische Diamine der Formel (XI) sind z.B. m-Phenyldiamin; p-Phenyldiamin; 4,4-Diaminodiphenylpropan, 4,4-diaminodiphenylmethan (gewöhnlich als 4,4-Methylendianilin bezeichnet); 4,4'-diaminodiphenylsulfid; 4,4'-Diaminodiphenylsulfon; 4,4'-diaminodiphenylether (gewöhnlich als 4,4'-Oxydianilin bezeichnet); 1,5-Diaminonaphthalin; 3,3-Dimethylbenzidin; 3,3-Dimethoxybenzidin; 2,4-Bis(beta-amino-t-butyl)toluol; Bis(p-beta-amino-t-butylphenyl)ether; Bis(p-beta-methyl-o-aminophenyl)benzol; 1,3-Diamino-4-isopropylbenzol; 1,2-Bis(3-aminopropoxy)ethan; Benzidin; m-Xylyldiamin; 2,4-Diaminotoluol; 2,6-Diaminotoluol; Bis(4-aminocyclohexyl)methan; 3-Methylheptamethylendiamin; 4,4-Dimethylheptamethylendiamin; 2,11-Dodecandiamin; 2,2-Dimethylpropylendiamin; 1,18-Octamethylendiamin; 3-Methoxyhexamethylendiamin; 2,5-Dimethylhexamethylendiamin; 2,5-Dimethylheptamethylendiamin; 3-methylheptamethylendiamin; 5-Methylnonamethylendiamin; 1,4-Cyclohexandiamin; 1,18-octadecandiamin; Bis(3-aminopropyl)sulfid; N-Methyl-bis(3-aminopropyl)amin; Hexamethylendiamin; eptamethylendiamin; Nonamethylendiamin; Decamethylendiamin und Mischungen solcher Diamine.

[0027] Ein besonders bevorzugtes Polyetherimidharz, das unter den Geltungsbereich der Formel (I) fällt, weist sich wiederholende Einheiten auf, in denen R Paraphenylen, Metaphenylen oder Mischungen aus Paraphenylen und Metaphenylen und T eine Gruppe der Formel -O-Z-O- sind, in welcher Z die Formel (XIV)



(XIV)

aufweist und wobei die zweibindige Gruppe (XIV) die 3,3'-Stellungen des Arylrings der jeweiligen Arylamidreste der Formel (I) überbrückt.

[0028] In einer anderen Ausführungsform kann das Polyetherimidharz ein Copolymer sein, ein Siloxanpolyetherimid-Copolymer, das durch Kondensation von 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphenoxyphenol)propandianhydrid mit Metaphenylendiamin und einem aminopropyl-endständigen D10-Polydimethylsiloxan hergestellt wurde, welches 34 Gewichtsprozent (Gew.-%) aus dem Polydimethylsiloxan stammende Struktureinheiten enthält und ein Molekulargewicht von ca. 60.000 Gramm pro Mol(g/Mol) aufweist.

[0029] Im Allgemeinen haben brauchbare Polyetherimidharze eine Strukturviskosität [η] von über 0,2 Dezilitern pro Gramm, vorzugsweise 0,35 bis 0,7 Dezilitern pro Gramm, gemessen in m-Kresol bei 35°C.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Polyetherimidharz der vorliegenden Erfindung ein gewichtsbezogenes mittleres Molekulargewicht von 10.000 bis 150.000 auf, gemessen mittels Gelpermeationschromatographie unter Verwendung eines Polystyrol-Standards.

[0031] Während der Bildung der Emulsion wird das Polyetherimid in einem zur Auflösung dieses besonderen Polyetherimidharzes befähigten Lösungsmittel gelöst. Ein Beispiel für ein herkömmliches in der vorliegenden Erfindung brauchbares Lösungsmittel ist ein organisches Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon. Alternativ können andere herkömmliche, zur Auflösung des Polyetherimidharzes befähigte Lösungsmittel verwendet werden.

[0032] Wie beim Lösungsmittel sollte das Co-Lösungsmittel ein Lösungsmittel für Polyetherimid sein, es sollte eine Flüssigkeit bei der Temperatur von 0°C sein, sollte mit dem Lösungsmittel über einen großen Temperaturbereich, d.h. bis zu 150°C mischbar sein, wobei bis zu 250°C bevorzugt sind, und es sollte in der abgeschiedenen Beschichtung ein Verhältnis von Lösungsmittel/Co-Lösungsmittel vom weniger als 1 herstellen. Das Co-Lösungsmittel sollte in Wasser unlöslich oder nur schwer löslich sein, vorzugsweise mit einer Löslichkeit in Wasser von unter 5,5 Gramm pro Liter (g/l), um die Stabilität der Emulsion zu verbessern und ein hohes Streuvermögen zu erhalten (d.h. eine mittlere sich Null annähernde Spannung oder eine mittlere Spannung von ungefähr Null) und um den Wassergehalt in den abgeschiedenen Schichten zu vermindern. In Tabelle 1 ist der Nichtmischbarkeitspunkt und Kopplungsfaktor des Co-Lösungsmittels für eine Mischung N-Pyrrolidon/Wasser (50/50) wiedergegeben, wobei der Kopplungsfaktor als die Menge der Mischung dividiert durch die Menge an Co-Lösungsmittel ausgedrückt ist, die benötigt wird, um eine heterogene Lösung zu erhalten.

Tabelle 1

Co-Lösungsmittel	Das bis zum Nichtmischbarkeitspunkt zugesetzte Volumen (ml)	Kopplungsfaktor
2-Ethoxyphenol*	8,9	2,3
Methylphenylether (Anisol)	1,5	13,3
2-Methoxyphenylaceton	3,7	5,4
Acetophenon	5,3	3,8

* zum Vergleich

[0033] Vorzugsweise hat das Co-Lösungsmittel zusätzlich einen Kopplungsfaktor in N-Methylpyrrolidon von 3,7 oder darüber. Mögliche Co-Lösungsmittel sind, aber nicht ausschließlich, aromatische Ether, Ketone, Etherketone, Arylallylketone, Arylalkylketone, Aryletheralkohole, Ketone, Phenole und Ether enthaltende Lösungsmittel, u.a. vorzugsweise mit Methylphenylether (Anisol) und 2-Methoxyphenylacetin. Wie aus Tabelle 2 ersehen werden kann, hängt die Stabilität der Emulsion mit der Wasserlöslichkeit des Co-Lösungsmittels zusammen; eine höhere Wasserlöslichkeit des Co-Lösungsmittels hat eine geringere Stabilität der Emulsion oder eine unvollständige Emulsion zur Folge.

TABELLE 2		
Co-Lösungsmittel	Stabilität	
	Zimmertemperatur (ZT) °C	4°C
2-Ethoxyphenol (zum Vergleich)	unvollständige Emulgierung	
2-Methoxybenzylalkohol (zum Vergleich)	unvollständige Emulgierung	
Methylphenylether (Anisol)	7 Tage	18 Tage
2-Methoxyphenylacetin	4 Tage	10 Tage
Acetophenon	2 Tage	7 Tage

[0034] Tabelle 3 zeigt die Wirkungen des Co-Lösungsmittels auf die Ausbeute des Polyetherimids in der fertigen Beschichtung.

TABELLE 3

Co-Lösungsmittel		Acetophenon	Metzhylphenylether	2-Methoxy-phenylaceton
Modifizierung in Prozent		70	70	70
Quarternisierung in Prozent		50	50	50
Spannung Volt (V)	Zeit Sekunden (sec)	Ausbeute in Milligramm pro Quadratcentimeter (mg/cm ²)		Ausbeute (mg/cm ²)
45 V	20	1,1		1,4
	40	1,7		1,6
	60	2,1		1,8
	80	3		4,9
68 V	20	1,5		1,6
	40	1,9		2,1
	60	2,8		2,3
	80	3,5		2,4
80 V	20	0,9		1,6
	40	1,3		2
	60	2,1		2,3
	80	2,8		2,5
120 V	20	1,9		2,1
	40	3,2		2,8
	60	4,4		3
	80	6		3,5

[0035] Tabelle 4 zeigt die Wirkung des Co-Lösungsmittels auf die End-Stromstärke (Strom am Ende des Zeitabschnitts für die Beschichtung) und die benötigte Zeit, um sich Null anzunähern.

Tabelle 4

Co-Lösungsmittel	Acetophenon	Methylphenylether	2-Methoxypheylaceton
Modifikation in Prozent	70	70	70
Quaternisierung in Prozent	50	50	50
Spannung (V)	Stromdichte nach 300 sec. Elektroabscheidung		
20 V	<0,5 [80]	<0,5 [40]	<0,5 [80]
45 V	<0,5 [200]	<0,5 [45]	<0,5 [80]
68 V	12	<0,5 [50]	<0,5 [100]
80 V	12	<0,5 [55]	<0,5 [125]
120 V	15	<0,5 [125]	<0,5 [200]

Zahlen in Klammern: Sekunden, um unter 0,5 mA/cm² zu gelangen

[0036] Bei der Herstellung der Emulsion werden die Anhydridgruppen des Polyetherimid unter Verwendung eines Ringöffnungsmittels geöffnet. Dieses Ringöffnungsmittel kann jede Verbindung sein, die in der Lage ist, bei den Imidgruppen des Polyetherimid den Ring zu öffnen, wobei Amine bevorzugt sind. Diese Amine sind sekundäre oder tertiäre Amine, die mit Wasser mischbar sind und genügend hohe Kochpunkte aufweisen, um unter den Standard-Herstellungs- und Aufbewahrungsbedingungen (d.h. bei ca. 1 Atmosphäre und 25°C) eine Verflüchtigung zu vermeiden, wobei ein Kochpunkt über 90°C bevorzugt und ein Kochpunkt über 110°C besonders bevorzugt sind. Diese Amine weisen vorzugsweise zusätzlich hydrophile Gruppen wie z.B. Alkoholgruppen auf. N-Methylpiperazin ist bevorzugt, wobei 2-(1-Piperazin)ethanol (HEP) besonders bevorzugt ist, weil sie für hohe Ausbeuten an Polyetherimid sorgen, wirksam mit Polyetherimid reagieren und sie sich während der Härtung der Beschichtung aus Polyetherimid leicht entfernen lassen.

[0037] Das Ringöffnungsmittel reagiert mit den Anhydridgruppen des Polyetherimid, um am Amin funktionalierte Säuregruppen zu bilden. Die Amingruppen werden unter Verwendung eines Neutralisationsmittels quaternisiert. Die Neutralisationsmittel sind Säuren mit einer ausreichenden Säurestärke, um die gewünschte Quaternisierung zu erzielen. Mögliche Neutralisationsmittel sind, jedoch nicht ausschließlich, Monosäuren mit einer Säurestärke K_a von ca. 10^{-8} oder darüber. Es können andere Säuren verwendet werden, zusätzliche Säuregruppen auf dem Neutralisationsmittel setzen jedoch die Stabilität der Emulsion herab. Es wird vorzugsweise Milchsäure oder Glykolsäure eingesetzt, weil die starke Solvatation des Gegenions dieser Säuren eine verbesserte Hydrophilie zur Folge hat, was zu einer Wanderung zu der Grenzfläche Wasser/Lösungsmittel/Co-Lösungsmittel führt, wodurch eine stabile Emulsion entsteht. In den Tabellen 5 und 6 werden die verbesserte Stabilität der Emulsion und der nachfolgend abgeschiedenen Beschichtung gezeigt, wenn Milchsäure oder Glykolsäure als Neutralisationsmittel eingesetzt wurden.

TABELLE 5				
Säure	Grad der Quarternisierung (%)			
	50		100	
	Zimmertemp. (°C)	4°C	Zimmertemp. (°C)	4°C
Propionsäure *	Zerfall während der Herstellung			
Glykolsäure	4 Tage	21 Tage	2 Tage	5 Tage
Malonsäure *	Zerfall während der Herstellung			
(-) Maleinsäure *	Zerfall während der Herstellung			
(+)-Weinsäure *	Zerfall während der Herstellung			
Citonensäure *	Zerfall während der Herstellung			
Phosphorsäure *	Zerfall während der Herstellung			
Milchsäure	2 Tage	7 Tage	Zerfall...	

* zum Vergleich

TABELLE 6			
Neutralisationsmittel		Milchsäure	Glykolsäure
Modifikation in Prozent		70	70
Quarternisierung in Prozent		50	60
Spannung (V)	Zeit (sec)	Ausbeute (mg/cm ²)	
80 V	20	0,9	1,5
	40	1,5	2,5
	60	2,3	3,4
	100	3,5	5,2
125 V	20	1,6	2,2
	40	3,2	4,2
	60	4,4	6
	100	7,5	9,6

[0038] Die Herstellung der Emulsion der vorliegenden Erfindung wird normalerweise durch Kombination der Komponenten unter für die Bildung einer Emulsion geeigneten Bedingungen erreicht. Geeignete Bedingungen sind z.B. das Mischen in Lösung oder das Mischen in der Schmelze in einem Ein- oder Doppelschneckenextruder, in einer Mischschüssel, wobei Schneckenextruder oder ähnliche Mischvorrichtungen, welche auf die Komponenten Scherkräfte ausüben können, oft wegen ihres intensiveren Vermischens bevorzugt sind. Doppelschneckenextruder sind gegenüber Einschneckenextrudern bevorzugt. Es ist oft von Vorteil, an die Schmelze durch mindestens eine Belüftungsöffnung ein Vakuum anzulegen, um flüchtige Verunreinigungen in der Zusammensetzung zu entfernen.

[0039] Im Wesentlichen wird das Polyetherimid unter einer Inertgasatmosphäre (d.h. Stickstoff, Argon oder

ein anderes Gas) vorzugsweise in einer Mischung aus Lösungsmittel und Co-Lösungsmittel gelöst, während die Mischung erwärmt wird. Obwohl dieser Vorgang auch bei Zimmertemperatur erfolgen kann, ist es bevorzugt, die Mischung zu erwärmen, um die Auflösung des Polyetherimids zu erleichtern. Nach vollständiger Auflösung wird ein Ringöffnungsmittel in einem Co-Lösungsmittel gelöst und dem aufgelösten Polyetherimid zugemischt. Die Lösung wird sodann vorzugsweise über einen genügenden Zeitraum auf eine ausreichende Temperatur erwärmt, um das Ringöffnungsmittel mit der gewünschten Menge an Anhydridgruppen des Polyetherimids reagieren zu lassen, um Amingruppen zu bilden. Die gewünschte Menge an mit dem Ringöffnungsmittel umgesetzten Anhydridgruppen beruht auf der besonderen Verwendung, wobei eine Reaktion mit im Wesentlichen allen Anhydridgruppen möglich ist und zwischen 50% und 80% bevorzugt und zwischen 60% und 75% besonders bevorzugt sind.

[0040] Nach der Bildung der Amingruppen wird eine Mischung aus Co-Lösungsmittel und Neutralisationsmittel zugesetzt, um die Amingruppen zu quaternisieren. Die Menge an eingesetztem Neutralisationsmittel beruht auf der gewünschten Menge an zu quaternisierenden Amingruppen. Um z.B. 50 Vol.-% der Amingruppen zu quaternisieren, wird der Lösung eine 50 Vol.-% wässrige Lösung an Neutralisationsmittel zugesetzt. Vorzugsweise werden bis zu 75% oder mehr Amingruppen quaternisiert, wobei 42% bis 55% besonders bevorzugt sind. Schließlich wird genügend Wasser, vorzugsweise entmineralisiertes Wasser, zugesetzt, um den gewünschten Prozentsatz an Polyetherimid in wässriger Emulsion zu erhalten.

[0041] Es ist zu beachten, dass es bevorzugt ist, das Ringöffnungsmittel und das Neutralisationsmittel im Co-Lösungsmittel vor der Zugabe zur Lösung zu mischen und einiges Co-Lösungsmittel in der Lösung zu benutzen, um für eine Stabilität der Emulsion zu sorgen und sie aufrecht zu erhalten. Das Lösungsmittel kann zusammen mit oder an Stelle des Co-Lösungsmittels eingesetzt werden, wenn nur das Verhältnis von Lösungsmittel:Co-Lösungsmittel unter 1 gehalten wird; bei einem Verhältnis über 1 wird die Emulsion instabil.

[0042] Nach Herstellung der Emulsion können die Fasern unter Einsatz eines kataphoretischen Elektroabscheidungsverfahrens mit der Emulsion imprägniert werden. Die Fasern können u.a. ein Gewebe oder ein Vlies sein, in einer Richtung verlaufende Bänder, dünne Faserfolien mit Zufallsverteilung, die jede gewünschte Länge oder Durchmesser annehmen können, um die besondere Komponente zu bilden. Mögliche Fasern sind jede leitfähige Faser, die mit der Emulsion kompatibel ist, einschließlich beschichtete Fasern, wobei Glasfasern, Kohlefasern und Mischungen derselben bevorzugt sind, wie z.B. eine mit Metall beschichtete Glasfaser/Ware. Mögliche Beschichtungen sind leitfähige Beschichtungen wie Metallbeschichtungen, einschließlich aber nicht ausschließlich aus Nickel, Eisen, Stahl, Kupfer und anderen sowie Legierungen derselben.

[0043] Es ist bevorzugt, vor der Imprägnierung der Fasern diese vorher zu behandeln. Die Vorbehandlung der Fasern verbessert die Haftung der Beschichtung und daher die mechanischen Eigenschaften des fertigen Composites und erleichtert eine homogene Dicke der benetzten Schichten. Mögliche Vorbehandlungen sind, aber nicht ausschließlich, eine Vorbehandlung der Fasern mit einem guten Lösungsmittel für das Polyetherimid, wie z.B. unter anderen mit N-Methylpyrrolidon und Chloroform. Ein mögliches Vorbehandlungsverfahren umfasst das Spülen oder Einweichen der Fasern im Lösungsmittel.

[0044] Das Imprägnieren der Fasern mit der wässrigen Emulsion aus Polyetherimid umfasst sodann das Einsetzen einer Anode, d.h. eines Stabes aus rostfreiem Stahl oder anderem, und der Fasern (Kathode) in die Emulsion und das Anlegen einer Spannung. Die Spannung kann bis zu 100 Volt (V) betragen, wobei 20 V bis 60 V bevorzugt sind. Wie aus den Tabellen 7 und 8 ersehen werden kann, beeinflusste die angelegte Spannung direkt die Ausbeute und Qualität der Benetzung/Imprägnierung.

TABELLE 7

Abgeschiedene Masse (mg/cm ²)	Spannung (V)			
	20	40	60	80
	7,5	13,1	22,5	25

TABELLE 8

Spannung (V)	Abscheidungszeit (sec)	Ausbeute (mg/cm ²)	Qualität der Benetzung
20	360	11,4	gering
40	180	13,1	weniger gut
60	100	13,1	gut
80	60	12	sehr gut

[0045] Nach dem Ende des Abscheidungsverfahrens wurde die imprägnierte Ware gespült, z.B. mit entionisiertem Wasser oder einer anderen inerten Flüssigkeit, um evtl. noch vorhandene organische Substanzen zu entfernen. Nach dem Spülen kann das Polyetherimid bei höheren Temperaturen gehärtet werden. Die Temperatur sollte ausreichen, das Polyetherimid innerhalb der Härtungszeit auszuhärten, sollte aber die Fasern nicht angreifen. Die Temperatur liegt typischerweise zwischen 250° und 300°C während eines Zeitraums von bis zu ca. 30 Minuten., wobei 15 bis 20 Minuten bevorzugt sind.

Beispiel

[0046] Das folgende Beispiel diente dazu, unter Einsatz der stabilen Emulsion aus Polyetherimid mit Polyetherimid beschichtete Fasern der vorliegenden Erfindung herzustellen.

[0047] In einem Reaktionskolben von 500 Millilitern (ml) wurden 80 Gramm (g) eines durch Kondensation von 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphenoxyphenol)propandianhydrid mit Metaphenyldiamin hergestellten Polyetherimidharzes mit einem gewichtsbezogenen mittleren Molekulargewicht von ca. 55×10^3 g/Mol in 160 ml N-Methylpyrrolidon und 20 ml Co-Lösungsmittel unter Rühren der Mischung gelöst, während die Mischung unter einer Stickstoffatmosphäre auf 85° bis 95°C erwärmt wurde. Nach Auflösung des Polymers wurden 18,9 g Ringöffnungsmittel und 60 ml Co-Lösungsmittel mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/Minute zugesetzt, während heftig gerührt und die Temperatur zwischen 85° und 95°C gehalten wurde. Nach dieser Zugabe wurde die Mischung zwei Stunden lang auf 110°C erhitzt, um eine 70% Lösung aus mit Amin modifiziertem Polymer zu bilden.

[0048] Als nächstes wurden 50 Vol.-% der Amingruppen durch Rühren von 19,9 g Co-Lösungsmittel und einer gleichen molaren Menge an 50% wässriger Lösung des Neutralisationsmittels (das sind 4,2 g einer 50% wässrigen Lösung von Glykolsäure) in 100 g der Polymerlösung quarternisiert. Durch langsame Zugabe von 259,9 g entmineralisiertem Wasser zu der quarternisierten Lösung wurde dann eine wässrige Emulsion aus 6 Gew.-% Polyetherimid gebildet.

[0049] Für die Elektroabscheidung der wässrigen Emulsion aus Polyetherimid wurde ein Stab aus rostfreiem Stahl (Anode) und ein Kohlefasergewebe (Kathode) in die Emulsion getaucht und eine Spannung angelegt.

[0050] Nach dem Abscheidungsverfahren wurde das imprägnierte Gewebe mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei höheren Temperaturen zwischen 250° und 300°C über einen Zeitraum von 15 bis 20 Minuten gehärtet.

[0051] In den Tabellen 9 und 10 werden die verbesserte Stabilität und die Ausbeuten der Emulsion sowie die nachfolgend abgeschiedene Beschichtung unter Verwendung von HEP als Ringöffnungsmittel im Vergleich mit dem Standardringöffnungsmittel N-Methylpiperazin (NMPZ) gezeigt.

TABELLE 9

Modifikator für Amin	NMPZ	HEP
Modifizierung in Prozent	70	70
Quaternisierung in Prozent	50	50
Stabilität bei Zimmertemperatur	2 Tage	4 Tage
Stabilität bei 5°C	7 Tage	15 Tage

TABELLE 10

Modifikator für Amin	NMPZ	HEP	
Spannung (V)	Zeit (sec)	Ausbeute (mg/cm ²)	
20 V	20	0,52	0,78
	40	0,71	1,12
	60	0,9	1,42
	100	1,3	>2,0
68 V	20	1,4	1,5
	40	2,1	2,5
	60	2,9	3,6
	100	2,5	5,7
80 V	20	0,9	1,6
	40	1,5	2,4
	60	2,2	3,2
	100	3,4	4,7
125 V	20	1,8	2,4
	40	3,3	3,9
	60	4,6	5,3
	100	7,4	8,2

[0052] Die Tabelle 11 zeigt den Lösungsmittel- und Wassergehalt der Polyetherimidbeschichtungen. Wie aus der Tabelle ersehen werden kann, liegt das Verhältnis Lösungsmittel:Co-Lösungsmittel unter 1, bei einem niedrigen Gehalt an Wasser. Mit abnehmender Leitfähigkeit der Polyetherimidbeschichtung führen geringe Mengen an Wasser zu einem verbesserten Streuvermögen, während ein kleines Verhältnis Lösungsmittel:Co-Lösungsmittel auf einen Vorzug der Abscheidung aus dem Co-Lösungsmittel hinweist, wodurch die Herstellung besserer Beschichtungen leicht zu erzielen ist, da sich das Co-Lösungsmittel während des Aushärtens der Beschichtung leichter verflüchtigt, wodurch eine im Wesentlichen gleichmäßige haftfähige Beschichtung hergestellt wird.

TABELLE 11

	Lösungsmittel (Gew.-%)		Verhältnis NMP/Co- Lösungsmittel	Wasser %
	NMP	Co-Lösungsmittel		
NMP/Methylphenylether (Anisol)	1,19	9,33	0,13	1,02
NMP/2-Methoxyphenylacetone	0,76	8,43	0,09	1,03
NMP/Acetophenone	0,78	4,82	0,16	2

[0053] Tabelle 12 zeigt typische mechanische Eigenschaften von Composites aus Kohlefaser/Polyetherimid (jedes Composit umfasst 50 Vol.-% Fasern und 50 Vol.-% Polyetherimid und wurde durch Laminieren von 26 Gewebelagen gebildet), welche nach dem in obigem Beispiel beschriebenen Verfahren einer kataphoretischen Gewebeabscheidung hergestellt wurden.

TABELLE 12

Eigenschaft	Einheit	Wert
E-Modul	GPa (GigaPascal)	45
Biegefestigkeit	MPa (MegaPascal)	850
Kompressionsmodul	Gpa	54
Druckfestigkeit	MPa	53
Absorption von Feuchtigkeit (nach 24 Stunden)	Prozent	0,3 – 0,5

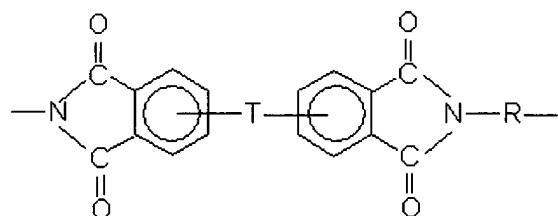
[0054] Das Faser-Polyetherimid-Komposit der vorliegenden Erfindung ermöglicht eine vereinfachte, billige, umweltfreundliche Herstellung von faserverstärkten Komponenten mit komplexer Geometrie und guten mechanischen Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Ein kataphoretisches Elektroabscheidungsverfahren zur Bildung polyetherimidbeschichteter Fasern, welches Verfahren die Schritte aufweist, dass man:
 eine Polyetherimidemulsion bildet, welches die Schritte aufweist, dass man:
 ein Polyätherimidharz in einem organischen Lösungsmittel und einem im Wesentlichen wasserunlöslichen Co-Lösungsmittel dispergiert, wobei das Co-Lösungsmittel bei 0°C eine Flüssigkeit ist, mit dem Lösungsmittel bis zu 150°C mischbar ist und eine Löslichkeit in Wasser unterhalb 5,5 g/l bei 25°C hat, wobei das Polyätherimidharz Anhydridgruppen aufweist;
 ein Ringöffnungsmittel mit den Anhydridgruppen zur Bildung von Amingruppen umsetzt;
 die Amingruppen mit einem Neutralisationsmittel neutralisiert, das eine Säurestärke K_B von größer als 10^{-5} hat, um eine quaternisierte Mischung auszubilden;
 die Polyetherimidemulsion bildet, indem man Wasser zu der quaternisierten Mischung zufügt;
 eine Anode in die Emulsion einsetzt;
 Fasern in die Emulsion einbringt, wobei die Faservorform als Kathode fungiert;
 einen elektrischen Strom auf die Emulsion einwirken lässt;
 ein Polyetherimidkation bildet; und
 das Polyetherimidkation an der Kathode zur Bildung einer unlöslichen Polyetherimidspezies umsetzt, welche

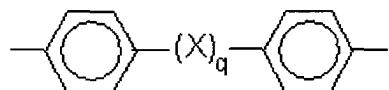
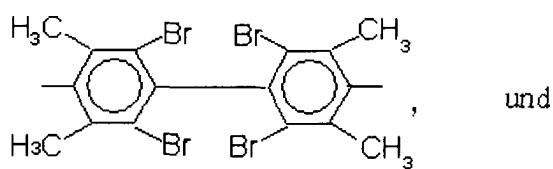
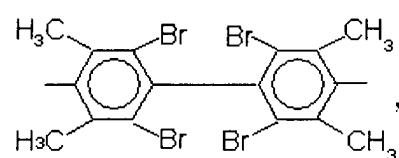
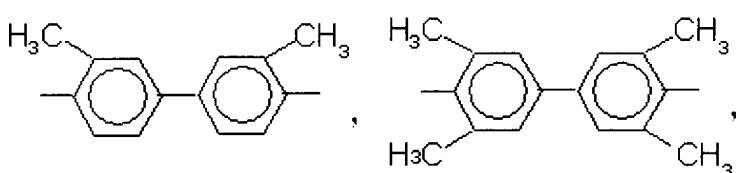
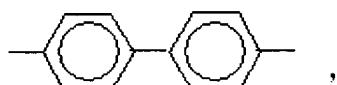
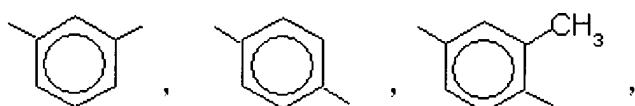
die Fasern beschichtet.

2. Kataphoretisches Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyetherimidharz Struktureinheiten der Formel (I) umfasst:



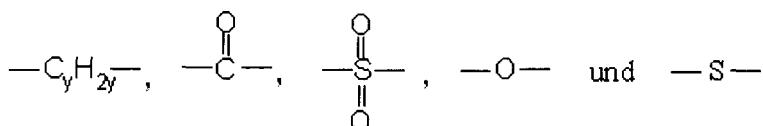
(I)

wobei der divalente Rest T die 3,3', 3,4', 4,3' oder 4,4' Positionen des Arylrings des jeweiligen Arylimidrestes der Formel (I) überbrückt; T -O- oder eine Gruppe der Formel -O-Z-O- ist; Z ein divalenter Rest ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formeln (II):



(II)

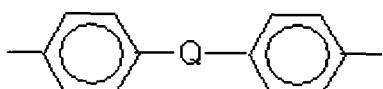
worin X ein Mitglied ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus divalenten Resten der Formeln (III)



(III)

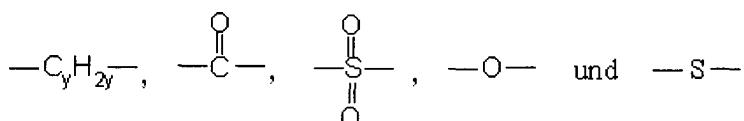
worin y eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, und q 0 oder 1 ist; R ein divalenter organischer Rest ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- (a) aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und halogenierten Derivaten davon,
- (b) Alkylenresten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, (c) Cycloalkylenresten mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, und
- (d) divalenten Resten der allgemeinen Formel (IV):



(IV)

worin Q ein Mitglied ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formeln (V):



(V)

worin y eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist.

3. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyetherimidharz das Reaktionsprodukt umfasst, das durch Schmelzpolymerisation von 2,2-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propandianhydrid mit Methaphenylendiamin gebildet wird.

4. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel und das Co-Lösungsmittel jeweils eine Löslichkeit in Wasser von weniger als 5,5 g/l haben.

5. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon ist.

6. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Co-Lösungsmittel ein Keton-, Phenol- oder Äther-Lösungsmittel ist.

7. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Co-Lösungsmittel Anisol ist.

8. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ringöffnungsmittel ein Amin ist.

9. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Öffnungsmittel ein sekundäres oder tertiäres Amin ist.

10. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Öffnungsmittel N-n-Ethylpiperazin oder 2-(Piperazinyl)ethanol ist.

11. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Neutralisationsmittel eine Monosäure ist.

12. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Neutralisationsmittel Milchsäure oder Glycolsäure ist.

13. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

die Emulsion bis zu 10 Volumenprozent (Vol.-%) Polyätheremidharz aufweist, bis zu 5 Vol.-% Ringöffnungs-mittel, bis zu 5 Vol.-% Neutralisationsmittel, bis zu 20 Vol.-% Lösungsmittel, bis zu 20 Vol.-% Co-Lösungsmittel, wobei der Rest Wasser ist.

14. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsion 3 bis 8 Vol.-% Polyätherimidharz umfasst, 0,2 bis 3 vol.-% Ringöffnungsmittel, 0,3 bis 3,5 Vol.-% Neutralisationsmittel, 8 bis 15 Vol.-% Lösungsmittel, 9–15 Vol.-% Co-Lösungsmittel, wobei der Rest Wasser ist.

15. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsion 4 bis 7 Vol.-% Polyätherimidharz aufweist, 0,5 bis 1,5 Vol.-% Ringöffnungsmittel, 0,5 bis 2 Vol.-% Neutralisationsmittel, 10 bis 13 Vol.-% Lösungsmittel, 10 bis 12,5 Vol.-% Co-Lösungsmittel, wobei der Rest Wasser ist.

16. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyätherimidharz ein Copolymer umfasst hergestellt durch Kondensation von 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphen-oxyphenol)propandianhydrid mit Metaphenyldiamin und einem aminopropyl-terminierten D₁₀ Polydimethyl-siloxan.

17. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Faservorform Gewebe umfasst, Vliese, unidirektionale Bänder und Faserplatten.

18. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Faservorform Glassfasern, Carbonfasern oder Mischungen umfasst.

19. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern eine Metallbeschichtung haben.

20. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallbeschichtung Nickel, Eisen, Stahl oder eine Legierung daraus ist.

21. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, weiterhin umfassend, dass man 50% bis 80% der Anhydridgruppen mit dem Ringöffnungsmittel umsetzt.

22. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 1, weiterhin umfassend, dass man 60% bis 75% der Anhydridgruppen mit dem Ringöffnungsmittel umsetzt.

23. Das kataphoretische Elektroabscheidungsverfahren nach Anspruch 22, weiterhin aufweisend, dass man 42% bis 55% der Amingruppen neutralisiert.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen