

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 158588 B



(21) Patentansøgning nr.: 4478/79
(22) Indleveringsdag: 24 okt 1979
(41) Alm. tilgængelig: 26 apr 1980
(44) Fremlagt: 11 jun 1990
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 25 okt 1978 FR 7830276

(51) Int.Cl.⁵ C 08 L 39/06
C 08 L 63/00
C 08 G 59/40

(71) Ansøger: *RHONE-POULENC INDUSTRIES; 22, avenue Montaigne; 75008 Paris, FR
(72) Opfinder: Robert *Cassat; FR, Gerard *Guillot; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Termohærdelige formstoffer på basis af imidgruppeholdige præpolymere og epoxyformstoffer samt genstande fremstillet heraf

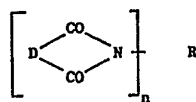
(56) Fremdragne publikationer

DE freml.skrift nr. 2230887

(57) Sammen drag:

4478-79

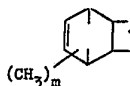
Termohærdelige formstoffer indeholder (A) en præpolymer, der er fremstillet ved omsetning mellem en umættet carboxylsyrepolyimid med den almene formel



hvor D betyder $\text{YC}-\text{Y}^n$



eller



med Y = H, CH₂ eller Cl og m = 0, 1 eller 2, R har valensen n, og n igen ligger mellem 2 og 5, N-vinylpyrrolidon-2 og eventuelt en umættet polyester, og (B) et epoxyformstof og eventuelt (C) en hærdet epoxyformstoffet.

Formstofferne er lagerstabile og let bearbejdelige, og de kan blandt andet anvendes til imprægnering af fibre. Efter varmehærdning giver de genstande med gode mekaniske styrkeegenskaber eksempelvis til anvendelse i flyvemaskineindustrien.

DK 158588 B

Den foreliggende opfindelse angår termohærdelige formstoffer på basis af imidgruppeholdige præpolymere og epoxyformstoffer samt genstande fremstillet deraf.

Man har tidligere omtalt (belgisk patentskrift nr. 846 365) termohærdelige formstoffer indeholdende et bis-
5 maleimid og N-vinylpyrrolidon-2. Disse formstoffer kan anvendes i form af præpolymere til støbningsmetoder ved udhældning eller imprægnering. Man har i øvrigt forsøgt at forbedre epoxyformstoffers egenskaber ved kombination med derivater af et polyimid af en umættet carboxylsyre.
10 Sådanne formstoffer er f.eks. omtalt i de franske patentskrifter nr. 2 045 087 og nr. 2 076 447. Førstnævnte skrift angår en fremgangsmåde til hærdning af epoxyformstoffer ved hjælp af en præpolymer, der er fremstillet ved opvarmning af et bis-imid og en polyamin. Det andet
15 nævnte skrift omtaler sammensætningen af et epoxyformstof, et bis-imid og et carboxylsyreanhydrid, som efter hærdning danner materialer i besiddelse af forbedrede mekaniske egenskaber.

I tysk patentskrift nr. 2 230 887 omtales polymerer opnået ved reaktion mellem en imidgruppeholdig oligomer og en primær polyamin, der eventuelt er modificeret ved tilknytning af en umættet monomer, og/eller af en umættet polyester, i form af præpolymerer; de er anvendelige som
25 hårdere for epoxyharpikser.

For visse anvendelsesområder ville det imidlertid være nyttigt at finde formstoffer, som på en gang udviste god stabilitet ved stuetemperatur, en større grad af flyde-
30 egenskaber ved lave temperaturer end imidgruppeholdige præpolymere, og som førte til materialer i besiddelse af fremragende mekaniske egenskaber.

Dette opnås ved hjælp af formstofferne ifølge den foreliggende opfindelse og de er særegne ved det i krav 1's
35

kendetegnende del anførte.

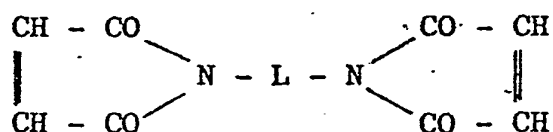
Opfindelsen angår endvidere genstande fremstillet af sådanne termohærdelige formstoffer.

5

I forhold til den fra tysk patentskrift nr. 2 230 887 kendte teknik fører udeladelse af aminerne og anvendelse af den specifikke brug af N-vinylpyrrolidon-2 til helt anderledes produkter med andre egenskaber, især gode flydeegenskaber ved lave temperaturer.

Det anvendte polyimid kan fortrinsvis være et bis-imid med den almene formel:

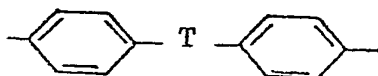
15



20

hvor i udtrykket L betyder en divalent gruppe, som kan være en cyclohexylengruppe, phenylengruppe eller en gruppe med formlen:

25



30

hvori T betyder $-\text{CH}_2-$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$ eller SO_2 . Blandt de bis-maleimider, der svarer til de ovenfor anførte formler og definitioner foretrækker man N,N'-4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid.

35

Polyimidet og N-vinylpyrrolidon-2 anvendes i sådanne mængder, at dersom n_1 betyder antallet af carbon-carbon-dobbeltbindinger tilført gennem polyimidet, og n_2 betyder antallet af $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -grupper tilført med N-vinylpyrroli-

don-2 så er mængdeforholdet $\frac{n_1}{n_2}$ på mellem

1,01 og 10.

5 De i denne forbindelse anvendelige umættede polyestere er velkendte produkter. De fremstilles sædvanligvis ved polykondensation af polycarboxylsyrederivater og polyoler; ved polycarboxylsyrederivater forstår man syrer, estere med lavere alkoholer, syrechlorider og eventuelt anhydrider. Blandt de monomere, der underkastes polykondensation, indeholder i det mindste én af disse en umættethed af olefin-typen. I formstofferne ifølge opfindelsen anvender man hovedsageligt polyestere, i hvilke de umættede udgangs-monomere er dicarboxylsyrer eller 10 dianhydrider med en dobbeltbinding af olefin-typen ved α , β . Som eksempel kan dicarboxylsyrederivaterne være af typen maleinsyre, chlormaleinsyre, itakonsyre, citrakonsyre, akonitsyre, pyrocinchoninsyre, fumarsyre, chorendinsyre, endomethylen-tetrahydrophthalsyre, tetrahydrophthalsyre, ethylmaleinsyre, ravsyre, sebacinsyre, phthalsyre, 15 isophthalsyre, adipinsyre eller hexahydrophthalsyre. Blandt polyolerne er de hyppigst anvendte ethylenglycol, propylenglycol, diethylenglycol, triethylenglycol, neopentylglycol, tetraethylenglycol, butylenglycol, dipropylenglycol, glycerol, trimethylolpropan, pentaerythritol, 20 sorbitol, 3,3-bis(hydroxymethyl)-cyclohexen og tris(β -hydroxymethyl) isocyanurat.

30 Fremstillingen af umættede polyestere kan foregå ved anvendelse af kendte metoder (f.eks. KIRK OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology anden udgave bind 20). Molekylvægten af de her anvendte polyestere er i almindelighed på mellem 1 000 og 10 000.

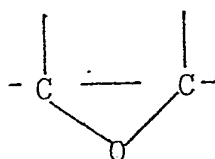
35 Det i nærværende forbindelse anvendte udtryk "umættet polyester" betegner såvel de ovenfor beskrevne polykonden-

sater som opløsninger af disse polykondensater i polymeriserbare monomere. Flydende polymeriserbare monomere kan f.eks. være carbonhydrider (styren, vinyltoluen, divinylbenzen), ethere (vinylloxid og 2-chlorethyloxid), derivater af acrylsyre eller methacrylsyre eller allylderivater.

N-vinylpyrrolidon er ligeledes velkendt som opløsende monomer for umættede polyestere. Det bør således forstås, at dersom man anvender en umættet polyester, kan denne naturligvis forefindes i form af en opløsning i en polymeriserbar monomer, forudsat, at de præpolymere ifølge opfindelsen stedse bør fremstilles ud fra N-vinylpyrrolidon. Når en sådan anvendes, kan den polymeriserbare monomer udgøre fra 10 til 60 vægt-% af opløsningen af umættet polyester. I formstofferne ifølge opfindelsen udgør vægten af polyesterens eller af opløsningen som ovenfor defineret fra 5 til 60 vægt-% af summen af polyimid + N-vinylpyrrolidon-2. Fremstillingen af præpolymere ud fra polyimid, N-vinylpyrrolidon-2 og en eventuelt umættet polyester er omtalt i belgisk patentskrift nr. 846 365.

Den ovenfor definerede præpolymer (A) udviser fortrinsvis et blødgøringspunkt på mellem 30 og 150 °C.

Den anden komponent (B) af formstofferne ifølge opfindelsen er et epoxyformstof. Udtrykket "epoxyformstof" er her anvendt i sin sædvanlige betydning, d.v.s. at det betegner et molekyle indeholdende mere end en gruppe:



5 som er i stand til at blive tværbundet. Samtlige almindelige epoxyformstoffer kan anvendes. Blandt disse kan man f.eks. nævne glycidylethere, som er fremstillet ved, at man på kendt måde omsætter polyoler, såsom glycerol, trimethylolpropan, butandiol eller pentaerhythritol med epichlorhydrin. Andre egnede epoxyformstoffer er glycidylethere af phenoler, såsom 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, bis(hydroxyphenyl)-methan, resorcinol, hydroquinon, pyrokatechol, phloroglucinol, 4,4-dihydroxy-diphenyl
10 samt kondensationsprodukter af typen phenol/aldehyder. Man kan anvende reaktionsprodukter af epichlorhydrin med primære eller sekundære aminer, såsom bis(4-methylaminophenyl)methan eller bis-(4-aminophenyl)sulfon såvel som alifatiske eller alicycliske polyepoxider stammende fra
15 epoxydering ved hjælp af persyre eller hydrogenperoxider af de tilsvarende umættede derivater. Disse forskellige typer af epoxyformstoffer er imidlertid grundigt omtalt i litteraturen og man kan f.eks. med hensyn til deres fremstilling henviser til det af Houben-Weyl udgivne værk bind
20 14/2 side 462.

Det indbyrdes forhold mellem komponenterne A og B kan variere indenfor meget vide grænser afhængigt af de ønskede egenskaber i hvert enkelt tilfælde. Vægten af
25 præpolymer A udgør således fra 5 til 95%, fortrinsvis 20 til 80% af vægten af den samlede blanding (præpolymer plus formstof).

Formstofferne ifølge opfindelsen fremstilles ved simpel
30 sammenblanding af komponenterne. Blandingen af det anvendte formstof og af præpolymeren opvarmes til en temperatur i størrelsesordenen 50-120 °C, indtil man opnår homogen blanding. Formstofferne kan derpå hærdes ved temperaturer fra 120-180 °C, fortrinsvis fra 150-200 °C.
35 Som hærdningsmiddel (C) kan man anvende sure eller basiske hærdningsmidler af den type, der er almindelig kendt inden for epoxyformstoffernes teknologi, såsom

Lewis-baser, primære, sekundære eller tertiære, alifatiske eller aromatiske aminer, Lewis-syrer eller carboxylsyreanhydrider.

5 Ifølge en særlig udførelsesform kan man fremstille den præpolymere indeholdt i epoxyformstoffet, ved at man opvarmer blandingen af epoxyformstof med bis-imidet og N-vinylpyrrolidon-2 og eventuelt en umættet polyester, til en temperatur i intervallet 50-130 °C.

10 Formstofferne kan anvendes til støbnings-behandlinger eller til imprægnering. De kan anvendes til fremstillingen af beklædninger, af sammenlimninger af skum, af lagdelte lag samt af sammensatte materialer indeholdende forstærkningselementer. Forstærkningsmaterialet kan være i form af pulvere, i form af vævede eller ikke-vævede tæpper, i form af elementer med en enkelt dimension eller naturlige eller syntetiske snittede fibre såsom tråde eller fibre af glas, af bor, af kulstof, af wolfram, af silicium, af polyamid-imider eller aromatiske polyamider. Formstofferne har ganske særlig interesse til fremstilling af mellemprodukter, der er præimprægnerede uden opløsningsmiddel. Imprægnering af fiberholdigt materiale kan ske ved anvendelse af kendte fremgangsmåder såsom neddypning eller overføringsimprægnering. Overføringsfilmen og de præimprægnerede artikler kan anvendes direkte, eller de kan oplagres med henblik på en senere anvendelse; de bevarer i bemærkelsesværdig grad deres egenskaber under oplagring ved stuetemperatur. De sammensatte materialer, der opstår efter formgivning og hårdning, viser interessante mekaniske egenskaber, ganske særligt med hensyn til bøjningsmodstand og overklipningsmodstand ved høj temperatur. På grund af disse egenskaber egner formstofferne ifølge opfindelsen sig i særlig grad til fremstilling af genstande, der anvendes inden for flyvemaskineindustrien.

35

De efterfølgende eksempler belyser opfindelsen.

EKSEMPEL 1

5 Man fremstiller en præpolymer, idet man ved 120 °C blander 75 dele (efter vægt) N,N'-4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid, 12,5 dele N-vinylpyrrolidon-2 og 12,5 dele af en blanding sammensat af 40 vægt-% allylphthalat og 60% af en umættet polyester med en molekylvægt 2 000, som er
10 fremstillet ud fra maleinsyre, propylen- og ethylenglycol. Blandingen anbringes i 30 minutter i en ovn ved 140 °C til fremstilling af et produkt, hvis blødgøringspunkt er på 70 °C.

15 Man blander ved 90 °C:
- 100 g epoxyformstof baseret på bisphenol A og forhandlet under betegnelsen "CY 205"
- 100 g af den ovenfor fremstillede præpolymer.

20 Man tilsætter 3 g af hærdningsmidler BF₃/amin ("HT 973").

Den homogene blanding befries for bobler under vakuum ved 90 °C - geldannelsestiden ved 180 °C er 8 minutter.

25 Ved hjælp af det ovenfor fremstillede formstof fremstiller man et lagdelt materiale. Man anbringer ved påføring med en kniv i en mængde på 200 g/m² formstoffet på et siliconebehandlet papir. Den dannede film besidder god klæbeevne ved stuetemperatur og udviser ingen mangler i
30 overfladen. Dette lag tjener til at imprægnere et tæppe bestående af endimensionelle kulstoffibre (AXT 10 000 fra SEROFIM) ved temperaturen 70 °C under et tryk på 0,5 bar i 30 sekunder. Den luft, der tilbageholdes af kulstoffibrene, fjernes derpå ved at føre dem gennem vakuum ved 70
35 °C i 15 minutter.

10 lag af dette præimprægnerede grafittæppe stables derpå i en støbeform forvarmet til 80 °C. Støbeformen lukkes progressivt for at uddrive overskuddet af formstof, idet trykket når op på 5 bar ved afslutningen af lukningen.

5 Det tværbindingsdygtige, lagdelte materiale indeholder 100 g formstof pr. 100 g fibre. Man underkaster det hele en varmebehandling i 1 time ved 140 °C og derpå 1 time ved 280 °C samt 5 timer ved 200 °C.

10 Det sammensatte materiales egenskaber er som følger:

Densitet	1,53
Bøjningsstyrke (efter norm ASTD D 790) ved 20 °C	130 kg/mm ²

15 Bøjningsmodul (efter ASTM D 790) ved 20 °C	9100 kg/mm ²
Overklipningsstyrke ved 20 °C	6,7 kg/mm ²
ved 150 °C	4 mg/mm ²

20 (overklipningsafprøvningerne blev udført med en afstand mellem påvirkningspunkterne på 10 mm, en tværgående hastighed på 1 mm pr. minut og med prøvestykker 12 x 2 mm).

Heraf fremgår de fremstillede genstandes gode mekaniske egenskaber.

25

EKSEMPEL 2

Man fremstiller et sammensat materiale analogt med den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde.

30

Man anvender følgende formstofblandinger:

Epoxyformstof novolak (DEN 431)	58 g
Præpolymer (eksempel 1)	42 g
35 Hærder "HT 973"	1,5 g

Geldannelsestiden for denne formstofblanding er 24 minutter ved 150 °C. Man imprægnerer kulstoffibrene ved overførsel af filmen, og man fremstiller et lagdelt materiale ved at stable 10 præimprægnerede lag i en kold støbeform. Det hele bringes derpå til 130 °C. Man lukker derpå formen, idet trykket progressivt stiger fra 0,2 til 5 bar ved slutningen af lukningen. Det lagdelte materiale indeholder 60 volumen-% formstof. Derpå varmes det hele i 1 time ved 150 °C, 3 timer ved 180 °C og 20 timer ved 200 °C. Det sammensatte materiales egenskaber er som følger:

	Bøjningsstyrke (i kg/mm ²)	
	ved 20 °C	143
	ved 120 °C	120
15	Bøjningsmodul (i kg/mm ²)	
	ved 20 °C	10350
	ved 120 °C	9700
	Overklipningsstyrke (i kg/mm ²)	
	ved 20 °C	8
20	ved 180 °C	3,4

Heraf fremgår de fremstillede genstandes gode mekaniske egenskaber.

25 EKSEMPEL 3

I en reaktionsbeholder, der er forsynet med en omrører, og som er anbragt i et bad, der er termostateret ved 110 °C, anbringer man 10 g af den i eksempel 1 beskrevne præpolymere samt 90 g epoxyformstof, som er en polyglycidylether af en phenol-formaldehyd-novolak med et epoxyækvivalenttal på ca. 175. Blandingen smeltes og omrøres i nogle minutter, indtil man opnår en homogen opløsning. Man tilsætter derpå 2,7 g af hærdere BF₃/amin. Man omrører i 5 minutter, og derpå afgasser man opløsningen, idet man holder reaktionsbeholderen under vakuum i 2 minutter. Formstoffet udhældes i en rektangulær støbeform

(120 x 200 x 13 mm). Man holder det hele i 2 timer ved 110 °C og derpå i 20 timer ved 200 °C.

5 Den støbte genstands egenskaber er anført i tabel 1. Man måler bøjningsstyrken oprindeligt (Rf) samt det oprindelige bøjningsmodul (Mf) ved 20 °C og ved 120 °C.

EKSEMPEL 4

10 Man gentager det i eksempel 3 beskrevne forsøg, idet man dog anvender en blanding af 90 g af den samme imidgruppeholdige præpolymere, 10 g af det samme polyesterformstof og 0,35 g hærder. Den støbte genstand hærdes i 2 timer ved 150 °C og derpå 20 timer ved 200 °C.

15

Den støbte genstands egenskaber er anført i tabel 1.

EKSEMPEL 5

20 Man gentager den i eksempel 3 beskrevne fremgangsmåde, idet man dog anvender 42 g af den samme imidgruppeholdige præpolymere, 50 g af det samme polyesterformstof og 1,75 g hærder.

25 Egenskaberne for den støbte genstand, som er fremstillet analogt med de i eksempel 4 beskrevne forsøgsbetingelser, er anført i tabel 1.

EKSEMPEL 6

30

Man fremstiller en præpolymer, idet man ved 120 °C blander 80 dele (efter vægt) 4,4',N,N'-diphenylmethan-bismaleimid og 20 dele N-vinylpyrrolidon-2. Efter omrøring i 30 minutter ved denne temperatur opnår man en præpolymer, hvis viskositet i smeltet tilstand er på 200 mPa.S ved 110 °C.

35

Man gentager eksempel 3, idet man dog anvender 10 g af den ovenfor fremstillede præpolymer og 90 g af det samme epoxyformstof af novolaktypen, hvorpå man efter homogenisering tilsætter 2,7 g af hærdere BF_3/amin .

5

Egenskaberne ved den støbte genstand, der er fremstillet ved de i eksempel 3 beskrevne betingelser, er anført i tabel 1.

10 EKSEMPEL 7

Man gentager eksempel 3, idet man dog anvender 90 g af den i eksempel 6 beskrevne præpolymere, 10 g af det samme epoxyformstof og 0,35 g hærdere.

15

Egenskaberne af den støbte genstand, som er fremstillet ved de i eksempel 4 anførte betingelser, er anført i tabel 1.

20 TABEL 1

Egenskaber	Eks. 3	Eks. 4	Eks. 5	Eks. 6	Eks. 7
Rf (kg/mm^2)					
ved 20 °C	8,5	7,5	9,6	8,4	8,8
- 120 °C	5,7	5,3	6,8	6	6
Mf (kg/mm^2)					
ved 20 °C	289	407	338	310	350
- 120 °C	175	225	180	170	218

35

Af ovenstående tabel fremgår de fremstillede, ikke med fyldstoffer forsynede, genstandes gode mekaniske egenskaber.

Generelt udmærker de termohærdelige formstoffer ifølge opfindelsen sig ved, at de efter fremstillingen, når de bringes til stuetemperatur (23 °C):

- 5 - er flydende og homogene (eksemplerne 1, 2, 3, 5 og 6),
- er viskøse og homogene (eksemplerne 4 og 7),
- er stabile derved, at de i alle tilfælde udviser en viskositet, der ikke ændrer sig mærkbart med tiden.
- 10 Produkterne fra eksempel 1 og 2 (med armering) egner sig til fremstilling af overføringsfilm uden behov for opløsningsmiddel.

15

20

25

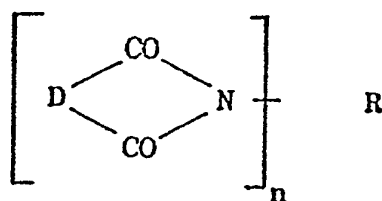
30

35

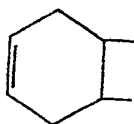
P a t e n t k r a v :

1. Termohærdelige formstoffer på basis af imidgruppeholdige præpolymere og epoxyformstoffer, k e n d e t e g -
 5 n e t ved, at de indholder følgende bestanddele:

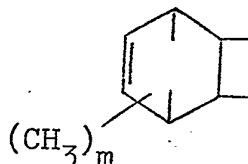
A - en præpolymer fremstillet ved omsætning mellem a) et polyimid med formlen:



hvor i D betyder



eller



hvor i igen Y betyder H, CH₃ eller Cl, og m er 0,1 eller 2, R betyder en organisk gruppe med valensen n og indeholdende 2-50 carbonatomer, og n betyder et tal, hvis middelværdi ligger mellem 2 og 5,

b) N-vinylpyrrolidon-2, hvor forholdet mellem antallet af dobbeltbindinger i polyimidet a) og antallet af vinylgrupper i b) er mellem 1,01 og 10,

c) eventuelt en umættet polyester der eventuelt er opløst i en flydende polymeriserbar monomer, hvor mængden af polyesteren eller opløsningen udgør 5-60 vægt% af a) og b),

B - et epoxyformstof, samt eventuelt

C - hærere for epoxyformstoffer,

idet mængden af A udgør 5-95% af vægten af blandingen A og B.

5

2. Formstoffer ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at vægten af den præpolymere A udgør 20 til 80% af vægten af blandingen præpolymer A + epoxyformstof B.

10

3. Formstoffer ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det anvendte polyimid a) er N,N'-4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid.

15

4. Formstoffer ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte præpolymere er dannet ved omsætning mellem et polyimid, N-vinylpyrrolidon-2 og en umættet polyester i opløsning i en polymeriserbar monomer.

20

5. Formstoffer ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder armerende fyldstoffer.

25

6. Formstoffer ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at der til fremstillingen er anvendt præimprægnerede fiberformige materialer.

30

7. Støbte genstande og sammensatte artikler, k e n d e t e g n e t ved, at de er dannet ved hærning under varmepåvirkning af formstoffer ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6.