

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 149899 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 0059/81

(51) Int.Cl.⁴: C 08 F 222/40

(22) Indleveringsdag: 08 jan 1981

(41) Alm. tilgængelig: 10 jul 1981

(44) Fremlagt: 20 okt 1986

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 09 jan 1980 FR 8000369

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

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

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af termohærdelige formstoffer på basis af N,N'-diphenylen-bis-maleimider

(57) Sammendrag:

50-81

Termohærdelige formstoffer baseret på umættede bis-imider og mindst en anden med det pågældende bis-imid copolymeriserbar monomer fremstilles ved opvarning til 50-150°C i nærvær af N,N'-toluen-bis-maleimid.

Herved undgås, at eventuelt i overskud værende bis-imid udkrystalliserer ved afkøling af reaktionsproduktet, og man opnår klare, gennemsigtlige formstoffer eksempelvis i flydende tilstand.

Sådanne formstoffer er egnede som støbeharpikser til anvendelse uden brug af opløsningsmiddel og til imprægningsformål, eksempelvis indkapsling inden for elektronikindustrien og overtræk af uorganiske fibre.

DK 149899 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af termohærdelige formstoffer på basis af N,N'-diphenylen-bis-maleimider.

5 Man kender copolymerisation af bis-imider af umættede carboxylsyrer og polymeriserbare monomere, som initieres ved frie radikaler eller ved ioner, og som ved hærdning under indflydelse af varme fører til termostabile polymere. Ved fremstillingen af disse polymere homogeniserer man som en alment gyldig regel i et første behandlingstrin de forskellige bestanddele ved smeltning ved moderat temperatur, hvorpå man i et andet behandlingstrin efter anbringelse i formen hærder den således fremstillede blanding eller "præpolymere" til en polymer, der ikke kan smeltes, og som er uopløselig i organiske opløsningsmidler. Formstoffet i præpolymer-trinnet oplagres ofte med henblik på senere anvendelse. Den præpolymere kan afhængig af den oprindelige sammensætning, den udstrækning, hvori reaktionen har fundet sted, samt den tilstræbte anvendelse foreligge ved stuetemperatur som mere eller mindre viskøse harpikser eller som pulvere med mere eller mindre højt blødgøringspunkt. Eftersom man hyppigt arbejder i nærvær af et overskud af bis-imider i forhold til det støkiometriske forhold ved additions-omsætningen, sker det hyppigt, at en del af disse imider, som endnu ikke har taget del i polymerisationen, ved afkøling udkrystalliserer i blandingen, hvilket fører til et heterogent formstof. Dette fænomen udgør, særligt når det drejer sig om harpikser, der er flydende ved moderate temperaturer, en betydelig ulempe for brugeren, som så er nødt til ved anvendelsen at genopvarme harpiksen indtil smeltningen af bis-imidet (i almindelighed over 100 °C), hvilket forhindrer anvendelsen deraf ved moderate temperaturer. Visse anvendelser kræver derudover harpikser, der er flydende ved ganske lave temperaturer.

10

15

20

25

30

I DE-OS 1 948 841 omtales støbeharpikser, som er flydende ved stuetemperatur eller som udviser lavt smeltepunkt alt afhængigt af mængdeforholdene mellem komponenterne, og som består af en blanding af monomaleimider og/eller bis-
5 maleimider. Tilsætningen af en copolymeriserbar monomer forskellig fra et imid-derivat er imidlertid ikke forudsat ved denne kendte teknik.

Den foreliggende opfindelse har til formål at tilvejebringe termohærdelige formstoffer baseret på bis-maleimider og
10 copolymeriserbare monomere forskellige fra imid-derivater, som er homogene ved stuetemperatur, idet man undgår genkrystallisation af overskydende bis-imid i den præpolymerer.

15 Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af termohærdelige formstoffer baseret på bis-maleimider, som er anvendelige ved stuetemperatur eller ved ganske lave temperaturer, og som ikke har nogen tendens til krystallisation efter langvarig oplagring.

20 Den foreliggende opfindelse angår mere præcist fremgangsmåde til fremstilling af formstoffer som beskrevet i krav 1's indledning, og fremgangsmåden er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

25 Det indgående N,N'-toluen-bis-maleimid kan være N,N'-(4-methyl-m-phenylen)-bis-maleimid, N,N'-(2-methyl-m-phenylen)-bis-maleimid eller en blanding af disse to isomere.

Det indgående bis-maleimid med formlen (I) kan især
være:

N,N'-4,4'-diphenylen-bis-maleimid
N,N'-4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid
5 N,N'-4,4'-diphenylether-bis-maleimid
N,N'-4,4'-diphenylsulfid-bis-maleimid
N,N'-4,4'-diphenylsulfon-bis-maleimid
N,N'-4,4'-diphenyl-1,1-propan-bis-maleimid.

10 Blandt disse bis-maleimider foretrækker man N,N'-4,4'-
diphenylmethan-bis-maleimid.

Man kan naturligvis anvende en blanding af disse dipheny-
len-bis-imider eller en blanding indeholdende en eller
flere af disse diphenylen-bis-imider sammen med forskellige
polyimider såsom N,N'-alkylen-bis-imider og/eller mono-
15 imider. Dersom man anvender en blanding indeholdende et
monoimid udgør antallet af imidgrupper tilført ved mono-
imidet ikke mere end 30% af det samlede antal imidgrupper
tilført ved blandingen af polyimider + monoimider.

20 De monomere, der er copolymeriserbare med bis-imiderne
med formlen (I), indeholder umættede grupper af typen vi-
nyl, allyl, acryl eller reaktionsdygtige grupper såsom -OH,
-NH₂, -NCO. Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfin-
delse er ikke begrænset til en speciel monomer, og den an-
vendes i samtlige tilfælde, hvor N,N'-diphenylen-bis-imi-
25 det krystalliserer ved nedkøling til et mellemtrin ved
fremstillingen af termohærdelig harpiks, hvilket fører
til en heterogen struktur. Den foreliggende fremgangsmå-
de udviser imidlertid en særlig interesse ved fremstil-
lingen af harpikser, der udstøbes uden opløsningsmiddel,
30 og som skal anvendes ved stuetemperatur eller ved mode-

rate temperaturer, og som har viskositet på 1000 til 100 poise ved 20-50 °C afhængig af sammensætningen. Når det drejer sig om disse harpikser, kan genkrystallisationen af bis-imidet med formlen (I) foregå efter nogle timers eller nogle dages forløb afhængig af fremstillingen.

Som eksempler på harpikser af denne type, hvilke harpikser efter hærkning udviser interessante egenskaber, kan nævnes harpikser fremstillet ved copolymerisation med N-2-vinylpyrrolidon, acrylamid og umættede ethylen-monomere, der har en sådan grad af reaktionsdygtighed, at værdien af resonans-parameteren Q er på mellem 0,01 og 0,7, og værdien af polaritetsparameteren e er mindre end eller lig med 0, såvel som de harpikser, der fremstilles ved omsætning med en hydroxyleret organosiliciumforbindelse. Sådanne harpikser og fremgangsmåde til fremstilling deraf er omtalt i de belgiske patentskrifter nr. 846 365, 876 616 og 876 617 samt i europæisk patentskrift nr. 22049.

De omhandlede formstoffer kan naturligvis ligeledes indeholde som tilsætningsstoffer forskellige for fagmanden kendte forbindelser, som tillader modifikation af slutproduktets opførsel og karakteristikker. Disse tilsætningsstoffer er på almen måde omtalt i de ovenfor omtalte patentskrifter. Blandt sådanne forbindelser kan her nævnes:

aromatiske forbindelser indeholdende 2-4 benzenringe, der ikke er sublimerbare med atmosfæretryk og temperaturer op til 250 °C, og hvis kogepunkt er over 250 °C;

umættede polyestere; og/eller

umættede monomere, som har dobbeltbindinger af typen malein, vinyl, acryl, allyl, og som tillader dannelsen af mere flydende ternære harpikser, såvel som sædvanlige polymerisations-inhibitorer og/eller acceleratorer, farvestoffer og pigmenter.

Den mængde toluen-bis-maleimid, som ved fremgangsmåden i følge opfindelsen, gør det muligt at undgå udkrystallisationen af N,N'-diphenylen-bis-imiderne i de termohærdelige blandinger, hvori de indeholdes, afhænger af arten af det indgående bis-imid og af den eller de indgående copolymeriserbare monomere og ligger som nævnt i intervallet 0,5-30 vægt-% i forhold til (a) + (b) + (c) + (d). Man har på overraskende måde fundet at en så lav tilsætning som 1% i forhold til blandingen af bestanddelene i visse tilfælde tillader fremstillingen af et ved stuetemperatur homogent formstof.

Den temperatur, der anvendes til fremstillingen af et homogent flydende formstof, ligger mellem 50 °C og 150 °C. Rækkefølgen for tilsætningen af bestanddelene er ikke kritisk. Man kan tilsætte toluen-bis-maleimidet til blandingen af de forskellige bestanddele eller man kan smelte sammen imid-derivaterne før, man tilsætter dem til de copolymeriserbare monomere.

Som det tidligere er omtalt, frembyder fremgangsmåden i følge opfindelsen en særlig interesse ved fremstillingen af harpikser, der er flydende og homogene ved stuetemperatur eller moderate temperaturer, og som kan anvendes ved udstøbning uden opløsningsmiddel, hvilket gør dem særligt egnede til indkapslings-anvendelser indenfor elektronikområdet og/eller til imprægnering enten af vævede stoffer eller måtter af uorganiske fibre (glas, kulstof etc.) til et lagdelt materiale, eller af rovings (vikletråd) til fremstilling af omdrejningslegemer ved omvikling. De mekaniske termiske egenskaber af de således fremstillede polymere er efter hårdning i varmen ved temperaturer mellem 100 og 250 °C ikke gennem tilsætningen af toluen-bis-maleimidet ændrede på ugunstig måde.

De efterfølgende eksempler belyser opfindelsen.

EKSEMPEL 1

I en med omrører forsynet reaktionsbeholder homogeniserer man ved sammensmeltning 74 g N,N'-4,4'-diphenyl-methan-bis-maleimid, 1 g N,N'-toluen-bis-maleimid, 12,5 g N-2-vinylpyrrolidon, 12,5 g af en polyesterharpiks sammensat af 40% allylphthalat og 60% af en polyester, der er fremstillet ud fra maleinsyre og transnadinisyre og udfra propylen og ethylenglycol. Blandingen omrøres i 30 minutter ved 115 °C. Den således fremstillede blanding, hvis viskositet er mindre end 2 poise, køles til stuetemperatur. Man opnår en klar, gennemskinnelig opløsning. Efter 40 dages lagring iagttages ingen udkrystallisation.

En blanding som er fremstillet under de samme forhold, men uden toluen-bis-maleimid udviser til sammenligning et udseende som et opakt voks, idet N,N'-4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid er udkrystalliseret under afkølingen.

EKSEMPEL 2

Man gentager den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde, idet man anvender 40 g N,N'-4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid, 10 g N,N'-toluen-bis-maleimid, 12,5 g N-2-vinylpyrrolidon og 37,5 g af den i eksempel 1 beskrevne polyesterharpiks. Den efter køling til stuetemperatur således fremstillede harpiks er en klar opløsning. Man iagttager ingen udkrystallisation under oplagring igennem en måned.

EKSEMPEL 3

Man homogeniserer ved sammensmeltning 30,5 g N,N'-4,4'-diphenyl-methan-bis-maleimid, 10,5 g N,N'-toluen-bis-maleimid og 9 g 2,2,4-(trimethyl)hexamethylen-bis-maleimid. Man tilsætter 12,5 g N-2-vinylpyrrolidon og 37,5 g af den i eksempel 1 beskrevne polyesterharpiks. Blandin-

gen omrøres ved 120 °C i 30 minutter til dannelse af en homogen flydende blanding. Efter køling er blandingen gennemskinnelig og den har en viskositet på 500 poise ved 25 °C. Man iagttager ingen genkrystallisation efter 2 måneders oplagring ved stuetemperatur. Geldannelsestiden er 71 minutter ved 170 °C og 20 minutter ved 170 °C.

En harpiks fremstillet under de samme betingelser, men uden toluen-bis-maleimidet udkrystalliserer i løbet af nogle dage efter sin fremstilling.

10 EKSEMPEL 4

Man gentager eksempel 3 idet man dog anvender 46 g N,N'-4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid, 16 g N,N'-toluen-bis-maleimid, 13 g N,N'-hexamethylen-bis-maleimid, 12,5 g N-2-vinylpyrrolidon og 12,5 g polyesterharpiks. Den således fremstillede harpiks's viskositet er 100 poise ved 60 °C og 10 poise ved 80 °C. Geldannelsestiden er 43 minutter ved 150 °C og 13 minutter ved 170 °C.

En harpiks fremstillet under de samme betingelser, men uden toluen-bis-maleimidet krystalliserer hurtigt ved stuetemperatur.

EKSEMPEL 5

I en med omrører forsynet reaktor homogeniserer man ved sammensmeltning 9 g N,N'-4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid, 6 g N,N'-toluen-bis-maleimid, 15 g allylphthalat og 30 g ethoxyleret dimethylacrylester af bisphenol A i nærvær af 60 mg tetrachlor-p-benzokinon. Blandingen omrøres i en time ved 115 °C. Den således fremstillede blanding, hvis viskositet er ca. 1 poise køles til stuetemperatur. Man opnår en klar og gennemskinnelig opløsning. Efter 21 dages oplagring iagttages ingen genkrystallisation.

Til sammenligning har en blanding, der er fremstillet under de samme betingelser, men uden toluen-bis-maleimid, et udseende som et opakt voks, idet N,N'-4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid er udkrystalliseret under afkølingen.

EKSEMPEL 6

Man homogeniserer ved sammensmeltning 30,5 g N,N'-4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid, 10,5 g N,N'-toluen-bis-maleimid og 9 g 2,2,4-(trimethyl)hexamethylen-bis-maleimid.

10 Man tilsætter 50 g dihydroxyleret methylphenylpolysiloxanolie (viskositet på ca. 1000 poise og indhold af OH på ca. 7 vægt-%) og 0,6 g benzimidazol. Blandingen, der er holdt 5 minutter ved 150 °C, er en homogen væske. Efter nedkøling er blandingen gennemskinnelig og forbliver ho-

15 mogen uden udkrystallisation ved stuetemperatur.

Viskositeten er ca. 5000 poise ved 25 °C.

EKSEMPEL 7

7,5 g N,N'-4,4'-diphenylether-bis-maleimid, 7,5 g N,N'-toluen-bis-maleimid, 3,75 g N-2-vinylpyrrolidon og 11,25 g

20 af den i eksempel 1 beskrevne polyesterharpiks homogeniseres ved sammensmeltning. Blandingen omrøres ved 138-140 °C i 20 minutter. Efter køling til stuetemperatur er blandingen en gennemskinnelig, viskøs, flydende masse. Man iagttager ingen krystallisation efter 24 dages op-

25 lagring ved stuetemperatur.

EKSEMPEL 8

Man gentager eksempel 7, idet man anvender 10,5 g N,N'-4,4'-diphenylether-bis-maleimid, 4,5 g N,N'-toluen-bis-maleimid, 3,75 g N-2-vinylpyrrolidon og 11,25 g polyes-

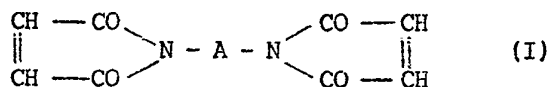
terharpiks. Efter at blandingen er nedkølet til stuetemperatur, er den en gennemskinnelig og viskøs masse. Man iagttager ingen udkrystallisation efter 24 dages oplagring.

- 5 En blanding, som er fremstillet under de samme betingelser, men uden toluen-bis-maleimidet, udkrystalliserer i løbet af nedkølingen.

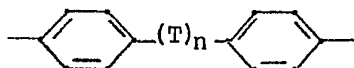
P a t e n t k r a v :

- 10 1. Fremgangsmåde til fremstilling af ved stuetemperatur homogene, termohærdelige formstoffer ved opvarmning til 50-150 °C af en blanding bestående af:

-(a): 10-90 vægt-% i forhold til den samlede mængde (a) + (b) af et bis-maleimid med formlen:



hvori symbolet A betegner en gruppe:



- 15 hvori T betegner $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, og n er 0 eller 1, hvilket bis-maleimid anvendes alene eller i kombination med et N,N'-alkylen-bis-maleimid,

- 20 -(b): 90-10 vægt-% i forhold til den samlede mængde (a) + (b) af mindst en copolymeriserbar monomer forskellig fra et imid og indeholdende umættede bindinger af vinyl-, allyl- eller acryl-typen eller reaktionsdygtige OH-, NH_2- eller NCO-grupper,

- 25 -(c): eventuelt et additiv bestående af en ikke-sublimerbart aromatisk forbindelse indeholdende 2-4 benzenringe og hvis kogepunkt er højere end 250 °C og/eller en umættet

- polyester og/eller en polymerisationsinhibitor og/eller en polymerisationsaccelerator og/eller et fyldstof og/eller et farvestof og/eller et pigment,
k e n d e t e g n e t ved, at man opvarmer i nærvær af
5 -(d): 0,5-30 vægt-% i forhold til den samlede mængde
(a) + (b) + (c) + (d) N,N'-toluen-bis-maleimid som et
middel til undgåelse af krystallisation af bis-imidet med
formel (I).
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
10 ved, at det indgående bis-imid med formlen (I) er N,N'-
4,4'-diphenylmethan-bis-maleimid.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g -
n e t ved, at den indgående umættede monomer er N-2-vinyl-
pyrrolidon.
- 15 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g -
n e t ved, at den indgående copolymeriserbare monomer
er en hydroxyleret organosiliciumforbindelse.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 1948841.