

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(11) **CH 647 249 A5**

(51) Int. Cl.⁴: C 08 L 33/24
C 08 L 79/08
C 08 K 5/00

// (C 08 K 5/00, 5:02, 5:04)

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(21) Gesuchsnummer: 8253/81

(22) Anmeldungsdatum: 23.12.1981

(24) Patent erteilt: 15.01.1985

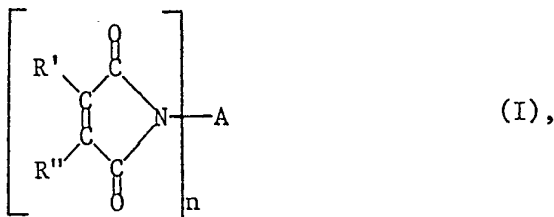
(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.01.1985(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel(72) Erfinder:
Diethelm, Hermann, Dr., Aesch BL
Zahir, Sheik Abdul-Cader, Dr., Oberwil BL(54) **Lagerstabile, wärmehärtbare, einen Polymerisationskatalysator enthaltende Mischungen auf Polyimidbasis.**

(57) Eine Mischung aus einem Polymaleinimid und einem copolymerisierenden Monomer oder ein Präpolymer aus diesen beiden Verbindungen enthält als Polymerisationskatalysator ein Äthan, welches mit aromatischen Gruppen und Hydroxylgruppen oder Halogen substituiert ist (vgl. Formel II), wie Benzpinakol. Die Mischung ist lagerstabil und heisshärtbar. Sie kann unter gleichzeitiger Formgebung zu Formkörpern, Flächengebilden, Laminaten, Verklebungen oder Schaumstoffen, z.B. durch Giesen oder Verpressen gehärtet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Lagerstabile, heisshärtbare Mischung auf Basis von Polyimid und einem Polymerisationskatalysator, dadurch gekennzeichnet, dass sie

(a) mindestens ein Polymaleinimid der Formel I



worin R' und R'' ein Wasserstoffatom oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und A einen zwei-, drei- oder vierwertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, einen cycloaliphatischen, einen aromatischen, einen heterocyclischen oder einen araliphatischen Rest bedeuten und n für 2, 3 oder 4 steht, oder A auch, wenn n für 2 steht, die direkte Bindung bedeutet,

(b) entweder mindestens eine mit der Maleindoppelbindung eine Additions- oder Polymerisationsreaktion eingehende Komponente oder ein noch schmelzbares Präpolymer einer solchen Komponente mit (a), sowie ferner

(c) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichts-%, bezogen auf die Summe der Mengen von (a), (b) und (c), einen Polymerisationskatalysator der Formel II



in welcher R₁ und R₃ je einen aromatischen Rest, R₂ ein Wasserstoffatom oder einen aliphatischen oder aromatischen Rest, R₄ einen aliphatischen oder aromatischen Rest und X sowie Y unabhängig voneinander je eine freie oder eine verätherte, veresterte oder acetalisierte Hydroxylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten, enthält.

2. Mischung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R' und R'' in der Formel I Wasserstoff bedeuten.

3. Mischung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Polyimid ein Maleinimid der Formel I enthält, in welcher A eine unsubstituierte oder methylsubstituierte Phenyl- oder Diphenylengruppe, eine Diphenyläther-, Diphenylsulfon-, eine Diphenylpropan-(2,2)- oder eine Diphenylmethangruppe bedeutet und n für 2 steht.

4. Mischung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (b) eine Verbindung mit mindestens 2 gleich- oder verschiedenartigen funktionellen Gruppen, wie Hydroxylgruppen, Aminogruppen oder olefinischen Gruppen, enthält.

5. Mischung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (b) eine Verbindung mit mindestens einer olefinischen Doppelbindung im Molekül enthält.

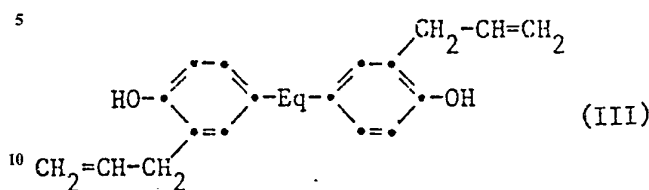
6. Mischung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (b) eine Vinyl- oder Allylverbindung enthält.

7. Mischung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (b) ein Alkenylphenol oder einen Alkenylphenoläther in einem solchen Mengenverhältnis enthält, dass auf eine Maleinimid-Doppelbindung 0,1 bis 10 ole-

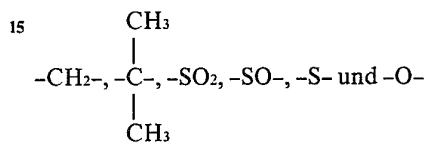
2

finischen Doppelbindungen von (b) kommen.

8. Mischung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (b) ein Alkenylphenol der Formel III



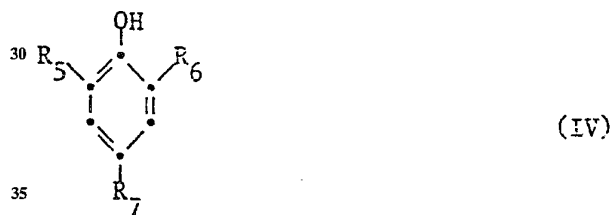
worin E einen der Reste



darstellt und q 0 oder 1 ist, enthält.

9. Mischung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (b) ein Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat enthält.

10. Mischung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (b) ein Phenol der Formel IV



worin R₅, R₆ und R₇ je ein Wasserstoffatom oder eine Allyl- oder Propenylgruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten R₅ bis R₇ für die Propen-(1)-ylgruppe steht, enthält.

Die Erfindung betrifft eine lagerstabile, wärmehärtbare Mischung, welche ein Polymaleinimid und einen Polymerisationskatalysator enthält.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation werden in grossem Umfang organische Peroxide, wie z.B. Percarbonate, Diacylperoxide, Perester, Persäuren oder Ketonhydroxyperoxide verwendet. Sie zersetzen sich beim Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur mit einer für jedes Peroxid charakteristischen Halbwertszeit exotherm in Radikale. In Gegenwart polymerisationsfähiger Doppelbindungen addieren sich diese Radikale und initiieren die Polymerisation.

Die Zugabe von Cobalt- oder Vanadinsalzen, eines Amins oder Mercaptans beschleunigt den Zerfall des Peroxids und die Härtung. Daneben gibt es auch Inhibitoren, wie Phenole oder aromatische Amine, die eine Härtung stark verzögern oder verunmöglichen.

In der DE-AS 1 219 224 wird für die duroplastische Polyesterhärtung eine neue Gruppe von Initiatoren beschrieben, die im Gegensatz zu Peroxiden sicherheitstechnisch keine Probleme aufwirft und im Gegensatz zu Azoverbindungen keine lichtflüchtigen Substanzen freisetzt, nämlich in 1- und 2-Stellung mehrfach substituierte Aethane, z.B. Benzpinakon

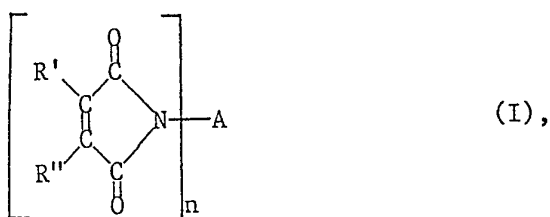
oder - richtiger - Benzpinakol, welche C-Radikale bilden.

In der DE-OS 2 033 910 sind ähnliche C-C-Radikalbildner beschrieben, nämlich 1,2-Diaryl-1,2-dicyanäthan.

Es wurde nun festgestellt, dass diese Initiatoren in gleicher Weise katalytisch bei der Härtung von Polymaleinimiden zusammen mit Polymerisationspartnern wirken. Dieses Verhalten war nicht zu erwarten; vielmehr musste damit gerechnet werden, dass solche Katalysatoren von phenolischen Hydroxylgruppen oder freie Aminogruppen enthaltenden Reaktionsteilnehmern desaktiviert werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine lagerstabile, heisshärtbare Mischung auf Basis von Polyimid und einem Polymerisationskatalysator, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie

(a) mindestens ein Polymaleinimid der Formel I



worin R' und R'' ein Wasserstoffatom oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und A einen zwei-, drei- oder vierwertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, einen cycloaliphatischen, einen aromatischen, einen heterocyclischen oder einen araliphatischen Rest bedeuten und n für 2, 3 oder 4 steht, oder A auch, wenn n für 2 steht, die direkte Bindung bedeutet,

(b) entweder mindestens eine mit der Maleindoppelbindung eine Additions- oder Polymerisationsreaktion eingehende Komponente oder ein noch schmelzbares Präpolymer einer solchen Komponente mit (a), sowie ferner

(c) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichts-%, bezogen auf die Summe der Mengen von (a), (b) und (c), einen Polymerisationskatalysator der Formel II



in welcher R₁ und R₃ je einen aromatischen Rest, R₂ ein Wasserstoffatom oder einen aliphatischen oder aromatischen Rest, R₄ einen aliphatischen oder aromatischen Rest und X sowie Y unabhängig voneinander je eine freie oder eine verätherte, veresterte oder acetalisierte Hydroxylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten, und

d) gegebenenfalls in der Technologie der härtbaren Kunststoffe üblichen Zusätze enthält.

Vorzugsweise steht R' oder R'' für Wasserstoff, besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin sowohl R' als auch R'' Wasserstoff bedeuten.

Vorzugsweise bedeutet A in der Formel I eine unsubstituierte oder methylsubstituierte Phenylen- oder Diphenylengruppe, eine Diphenyläther-, Diphenylsulfon-, eine Diphenylpropan-(2,2)- oder eine Diphenylmethangruppe, und n steht für 2.

Insbesondere eignen sich die folgenden Imide:

N,N'-Äthylen-bis-maleinimid,
N,N'-Hexamethylen-bis-maleinimid,
N,N'-m-Phenylen-bis-maleinimid,

N,N'-p-Phenylen-bis-maleinimid,
N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid,
N,N'-4,4'-3,3'-Dichlor-diphenylmethan-bis-maleinimid,
N,N'-4,4'-Diphenyläthan-bis-maleinimid,
N,N'-4,4'-Diphenylsulfon-bis-maleinimid,
N,N'-m-Xylylen-bis-maleinimid,
N,N'-p-Xylylen-bis-maleinimid,
N,N'-4,4'-2,2-Diphenylpropan-bis-maleinimid,
das N,N'-Bis-maleinimid des 4,4'-Diamino-triphenylphosphats,
das N,N'-Bis-maleinimid des 4,4'-Diamino-triphenylthiophosphats,
das N,N'-Bis-maleinimid des 4,4'-Diamino-triphenylthiophosphats,
das N,N',N''-Trismaleinimid des Tris-(4-aminophenyl)-phosphats,
das N,N',N''-Trismaleinimid des Tris-(4-aminophenyl)-phosphits und
das N,N',N''-Trismaleinimid des Tris-(4-aminophenyl)-thiophosphats.

Die Mischung kann auch mehr als ein solches Polymaleinimid enthalten.

Als Komponente (b) eignet sich insbesondere eine Verbindung mit mindestens 2 gleich- oder verschiedenartigen funktionellen Gruppen, wie Hydroxylgruppen, Aminogruppen oder olefinischen Gruppen.

Bevorzugt sind Mischungen mit Verbindungen als Komponente (b), welche mindestens eine olefinische Doppelbindung im Molekül aufweisen, insbesondere eine Vinyl- oder Allylverbindung, wie ein Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat, oder ein Alkenylphenol oder Alkenylphenoläther, wie eine mit mindestens einer Allyl- oder Propen-(1)-ylgruppe substituierte phenolische Verbindung.

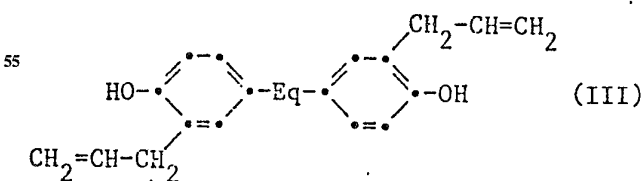
Sowohl einkernige als auch mehrkernige, vorzugsweise zweikernige, Alkenylphenole bzw. Alkenylphenoläther sind einsetzbar. Dabei enthält bevorzugt mindestens ein Kern sowohl eine Alkenylgruppe als auch eine phenolische, gegebenenfalls verätherte OH-Gruppe.

Bevorzugt ist die Alkenylphenolverbindung in einer solchen Menge im erfindungsgemässen Gemisch enthalten, dass auf eine Maleinimid-Doppelbindung 0,1 bis 10 olefinische Doppelbindungen der Komponente (b) kommen.

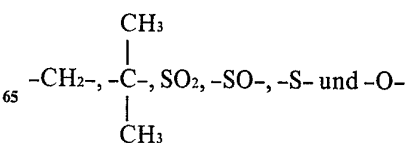
Alkenylphenole werden bekanntlich durch thermische Umlagerung (Claisen) der Alkenyläther von Phenolen (z.B. des Allyläthers von Phenol) hergestellt. Zu diesen Alkenyläthern gelangt man ebenfalls nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von Phenolen und z.B. Allylchlorid in Gegenwart von Alkalihydroxid und Lösungsmitteln.

Bekanntlich tritt Kondensation (Alkalichloridaustritt) ein.

Ein typisches, gemäss der Erfindung einsetzbares zweikerniges Alkenylphenol ist ein solches der Formel III



worin E einen der Reste



darstellt und q 0 oder 1 ist.

Gute Ergebnisse liefert auch der Einsatz von Gemischen von mehrkernigen Alkenylphenolen und/oder Alkenylphenol-äthern mit einkernigen Alkenylphenolen und/oder Alkenylphenoläthern. Als Alkenylphenoläther werden bevorzugt solche Substanzen eingesetzt, welche den Molekülrest -O-R, wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einen Arylrest oder einen Alkenylrest, vorzugsweise Allyl, Methallyl oder 1-Propenyl, bedeutet, einmal oder mehrmals enthalten, wobei das O-Atom die phenolische Ätherbrücke darstellt.

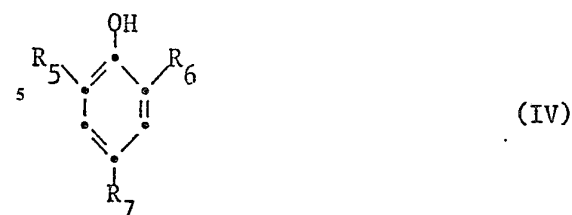
Eine weitere Ausführungsform der Erfindung stellt der Einsatz von Mischungen solcher Substanzen, welche nur eine OH-Gruppe und nur eine Alkenylgruppe am aromatischen Kern enthalten, mit Substanzen, welche mehrere OH-Gruppen und/oder mehrere Alkenylgruppen am aromatischen Kern enthalten, oder von Mischungen der entsprechenden Phenoläther dieser Substanzen dar.

Beispiele für Alkenylphenole, welche in den Mischungen enthalten sein können, sind o,o'-Diallyl-bisphenol-A, 4,4'-Hydroxy-3,3'-allyl-diphenyl, Bis(4-hydroxy-3-allyl-phenyl)methan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-diallyl-phenyl)propan und Eugenol.

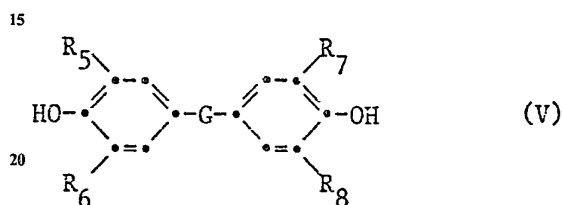
Ebenso sind die entsprechenden Methallylverbindungen verwendbar. Anstelle der genannten Alkenylphenole sind auch die entsprechenden Äther dieser Phenole, insbesondere die Methyläther, einsetzbar.

Weitere gut verwendbare Alkenylphenole sind die 1-pro-

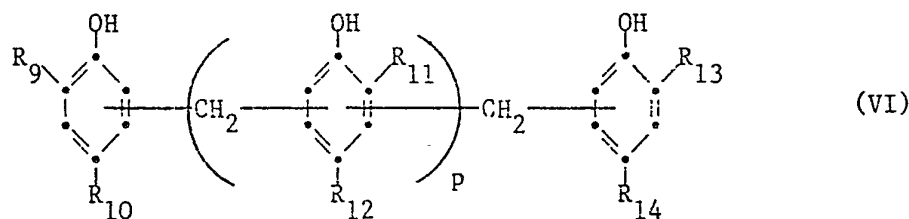
penylsubstituierten Phenole der Formel IV



worin R₅, R₆ und R₇ je ein Wasserstoffatom oder die Allyl- oder Propenylgruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten R₅ bis R₇ für die Propen-(1)-ylgruppe steht, der Formel V



worin R₅, R₆, R₇ und R₈ je ein Wasserstoffatom oder die Allyl- oder Propenylgruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten R₅ bis R₈ für die Propen-(1)-ylgruppe steht, und G Isopropylen, Methylen, Sulfonyl, -O- oder -S- bedeutet, oder der Formel VI



worin R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ je ein Wasserstoffatom, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Allyl oder Propenyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R₉ bis R₁₄ für die Propen-(1)-ylgruppe steht, und p einen Wert von 0 bis 10 darstellt.

Vorzugsweise verwendet man als Mischungskomponente (b) die propenylsubstituierten Phenole der Formel VI, insbesondere solche, worin in der Formel VI R₄ und R₆ je eine Propenylgruppe bedeuten, R⁵ und R⁷ je ein Wasserstoffatom bedeuten und X für Isopropylen, Methylen oder -O- steht.

Als Mischungskomponente (b) sind auch die Isomerengemische aus propenyl- und allylsubstituierten ein- und mehrwertigen Phenolen geeignet, wobei im Isomerengemisch der Anteil an isomeren Propenylgruppen vorzugsweise mindestens 10 Äquivalent-%, insbesondere mindestens 20 Äquivalent-%, bezogen auf die Summe der Äquivalente Propenyl- und Allylgruppen, betragen muss.

Die propenylsubstituierten Phenole der Formel V sind bekannt und können nach dem im «Journal of American Chemical Society» (1956), Seite 1709 bis 1713, beschriebenen Verfahren durch alkalische Isomerisation der entsprechenden allylsubstituierten Phenole erhalten werden, indem man zum Beispiel 2,6-Diallylphenol in Gegenwart von mindestens gleichen Mengen Kalilauge solange auf über 100°C erhitzt, bis alle Allylgruppen zu Propen-(1)-ylgruppen isomerisiert sind und das entsprechende 2,6-Dipropenylphenol entstanden ist. Bei Verwendung von weniger als der gleichen Menge Kalilauge, durch Anwendung von geringeren Isomerisationstemperaturen oder durch Abbrechen der Isomerisationsreaktion erreicht man, dass die Isomerisation nur par-

tiell verlaufen ist, und erhält somit die aus propenyl- und allylsubstituierten Phenolen bestehenden Isomerengemische. Man kann natürlich auch Isomerengemische herstellen, indem man reine Propenylphenole mit Allylphenolen mischt.

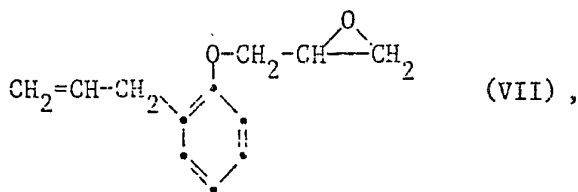
Die propenylsubstituierten Phenole der Formeln VI und VII sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden und können ebenfalls durch das oben genannte alkalische Isomerisationsverfahren hergestellt werden.

Die beim Isomerisationsverfahren als Ausgangsverbindungen eingesetzten allylsubstituierten Phenole werden bekanntlich durch Verätherung der phenolischen Hydroxylgruppe mit Allylchlorid und anschließende Claisen-Umlagerung erhalten. Durch Wiederholung dieser Umsetzungs- und Umlagerungsreaktion werden die entsprechenden Polyallylphenole erhalten.

Die propenylsubstituierten zweiwertigen Phenole der Formeln VI und VII stellen harzartige Verbindungen dar, die sich im Vergleich zum vorbekannten 2,6-Dipropenylphenol in Mischungen mit Maleinimiden besser als Pressmassen und Sinterpulver verarbeiten lassen. Ausserdem weisen die neuen Verbindungen den Vorteil auf, dass sie nicht mit einem unangenehmen Geruch, der das Arbeiten mit dem vorbekannten 2,6-Dipropenylphenol erschwert, behaftet sind.

Besonders vorteilhaft ist ein Gehalt einer mindestens eine Allylgruppe enthaltenden Epoxidverbindung als Komponente (b) der erfindungsgemässen Mischung, gegebenenfalls unter Zusatz eines Härters für Epoxidharze. Die Mischung enthält vorzugsweise eine Epoxidverbindung oder ein Gemisch mehrerer aus der Reihe

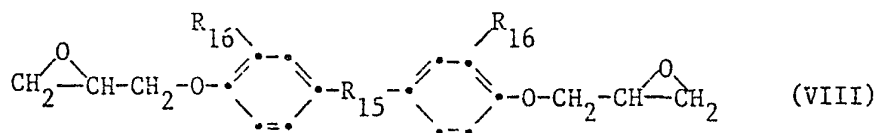
α) Glycidyläther der Formel VII



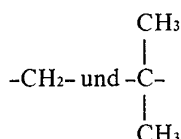
β) an mindestens einem aromatischen Kern mindestens eine Allylgruppe enthaltende Glycidyläther von Novolaken,

γ) Polyeoxyaddukte, welche durch eine Advancement-Reaktion einer oder mehrerer Diepoxidverbindungen mit einem oder mehreren Bis-phenolen hergestellt worden sind, wobei mindestens ein Reaktionspartner eine oder mehrere Allylgruppen an mindestens einem aromatischen Kern enthält,

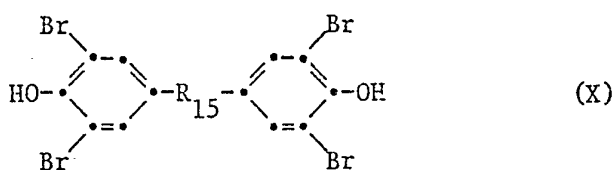
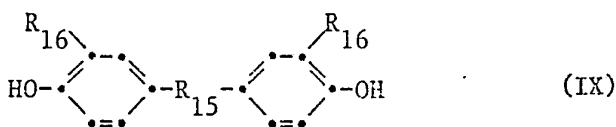
δ) Epoxidverbindungen, welche durch Umsetzung von eine oder mehrere Allylgruppen an mindestens einem aromatischen Kern enthaltenden Bisphenolen mit Epichlorhydrin in alkalischer Lösung hergestellt worden sind.



in der R_{15} einen der Reste



und R_{16} die Alkylgruppe oder H darstellen, mit einem oder mehreren der Bisphenole der Formeln IX oder X:



hergestellt worden sind, wobei mindestens eine Ausgangssubstanz mindestens eine Allylgruppe am aromatischen Kern enthielt.

Die Epoxidverbindungen (δ) entsprechen im grossen und ganzen den grundlegenden Epoxidharzen aus Polyphenolen und Epichlorhydrin, wie sie in dem oben erwähnten Handbuch unter 2-2 erläutert werden (siehe auch Houben-Weyl, «Methoden der Organischen Chemie», Stuttgart 1963, Band 14, 2. Teil, Seiten 468-470), nur mit dem Unterschied, dass sie wie obige Novolakepoxidharze eine oder mehrere Allylgruppen an aromatischen Kernen enthalten. Bei der Herstellung dieser Epoxidverbindungen können folgende Bisphenole mit Epichlorhydrin in alkalischer Lösung umgesetzt werden:

o,o'-Diallyl-bisphenol-A,
o,o'-Diallyl-bisphenol-F.

Die erfindungsgemässen Mischungen enthalten die Bestandteile bevorzugt in einem solchen Mengenverhältnis, dass auf 1 Äquivalent Polymaleinimid 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 1,5, Äquivalente Epoxid, und gegebenenfalls 5 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 2 Mol Härter kommen.

Die in den erfindungsgemässen Mischungen einsetzbaren Glycidyläther von Novolaken (β) entsprechen ganz solchen, wie sie in dem «Handbook of Epoxy Resins» von Henry Lee und Kris Neville (Mc Graw-Hill Book Comp., USA 1967) 10 unter 2-10 bis 12 beschrieben werden, nur mit dem Unterschied, dass sie eine oder mehrere Allylgruppen an den aromatischen Kernen enthalten. Bei der Herstellung der Novolake, welche glycidyliert werden, geht man ganz oder teilweise von Allylphenolen aus.

Nach dem im «Journal of Applied Polymer Science» 19 (1975), 585-600, und in der «Kunststoff-Rundschau» 1959, Seiten 1-10, beschriebenen Verfahren gelangt man auch zu den Polyaddukten δ, welche in den erfindungsgemässen Gemischen enthalten sein können. Bevorzugt enthalten letztere 20 solche Polyeoxyaddukte, welche durch eine Advancement-Reaktion eines Diglycidyläthers der Formel VIII

Die erfindungsgemässen Mischungen können ausser den Allylgruppen enthaltenden Epoxidverbindungen zusätzlich 30 auch allylgruppenfreie Epoxidverbindungen enthalten. Als solche Produkte kommen beispielsweise übliche Bisphenol-A- oder Bisphenol-F-Epoxidharze und Triglycidylisocyanurat, Hydantoinkerne enthaltende Epoxidverbindungen und dergleichen in Frage.

Als Härter für Epoxidverbindungen können die erfindungsgemässen Mischungen beispielsweise Polycarbonsäuren und ihre Anhydride und Verbindungen mit Aminogruppen enthalten. Vorzugsweise werden die Anhydride organischer Säuren, insbesondere Phthalsäureanhydrid, und 40 aliphatische oder aromatische oder gemischt aromatisch-aliphatische Amine, insbesondere 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Dicyandiamid, eingesetzt.

Die erfindungsgemässe Mischung kann als Komponente (b) auch eine Verbindung der Formel XI



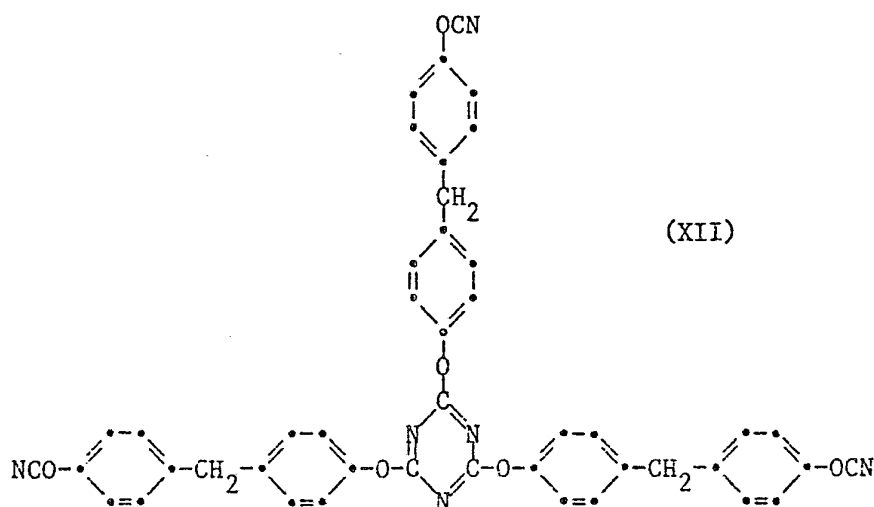
worin Z einen m-wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, heterocyclischen oder araliphatischen Rest 50 und m eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten, enthalten, z.B. ein aromatisches Polyamin, wie ein Diamin. Bevorzugte Beispiele sind m- oder p-Phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Bis-(4-aminophenyl)-2,2-propan, 4,4'-Diaminodiphenyläther, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, m- oder p-Xylylendiamin.

Weitere Beispiele sind 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, Bis-(4-aminophenyl)-2,2-propan, 4,4'-Diamino-diphenyläther, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 1,5-Diaminonaphthalin, n-Xylylendiamin, p-Xylylendiamin, Äthylendiamin, Hexamethylen- 60 diamin, Bis-(γ-amino-propyl)-5,5-dimethyl-hydantoin und 4,4'-Diaminotriphenylphosphat, ferner 1,2,4-Triaminobenzol, 1,3,5-Triaminobenzol, 2,4,6-Triaminotoluol, 2,4,6-Triamino-1,3,5-trimethylbenzol, 1,3,7-Triaminonaphthalin, 2,4,4'-Triaminodiphenyl, 3,4,6-Triaminopyridin, 2,4,4'-Triaminophenyläther, 2,4,4'-Triaminodiphenylmethan, 2,4,4'-Triaminodiphenylsulfon, 2,4,4'-Triaminobenzo-

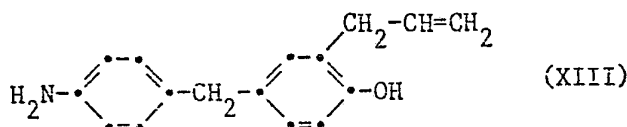
phenon, 2,4,4'-Triamino-3-methyldiphenylmethan, N,N,N-Tri(4-aminophenyl)-amin, Tri-(4-aminophenyl)-methan, Tri-(4-aminophenyl)-phosphat, Tri-(4-aminophenyl)-phosphit, Tri-(4-aminophenyl)-thiophosphat, 3,5,4'-Triaminobenzanilid, Melamin, 3,5,3',5'-Tetraaminobenzophenon, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,3,6,7-Tetraaminonaphthalin, 3,3'-Di-

aminobenzidin, 3,3',4,4'-Tetraaminophenyläther, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon und 3,5-Bis-(3,4'-diaminophenyl)-pyridin.

Weitere bevorzugte Komponenten (b) sind Triazinharze, insbesondere die Verbindung der Formel XII



Weitere bevorzugte Komponenten (b) sind Aminophenole, insbesondere p-Amino-p'-hydroxy-diphenylmethan, das auch substituiert sein kann, vorzugsweise durch eine Alkenylgruppe, wie die Verbindung der Formel XIII



Als Komponente (b) kann die Mischung vorteilhaft auch Acetonanil (2,2,4-Trimethyl-1-dihydrochinolin) enthalten. Dieses ist eine bekannte Verbindung, die nach dem in «Organic Synthesis», Coll. Vol. 3 (1955), Seite 329, beschriebenen Verfahren aus Aceton und Anilin herstellbar ist.

Die erfindungsgemässen Mischungen enthalten Maleinimide und Acetonanil vorzugsweise in einem solchen Mengenverhältnis, dass auf 1 Äquivalent Imidgruppe 0,05 bis 1 Mol, vorzugsweise 0,1 bis 0,5, Acetonanil kommen.

Zusätzlich kann die Mischung neben Acetonanil noch eine copolymerisierbare, mindestens eine olefinische Doppelbindung enthaltende Verbindung aufweisen.

Als solche eignen sich vorzugsweise Vinylpolymere, wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylmethacrylat oder Divinylbenzol, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester von Alkoholen oder Phenolen, wie Methacrylat, Butylacrylat, Dodecylacrylat, Methylmethacrylat, Äthylenglykoldimethacrylat oder Vinylmethacrylat, sowie Acryl- und Methacrylnitril und insbesondere Allylverbindungen, die als Äther, Ester, Kohlenwasserstoffe und substituierte aromatische oder heterocyclische Verbindungen vorliegen können, wie zum Beispiel Diallyl-äther, Vinylallyl-äther, Allylacetat, o- oder m-Diallylphthalat, 3,3'-Diallylbisphenol A, Allylisocyanurat oder Allylcyanurat.

Deren Anteil kann bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge Maleinimid und Acetonanil, betragen. Vorzugsweise kann auch ein Umsetzungsprodukt von Acetonanil mit Formaldehyd als Komponente (b) vorhanden sein.

Die erfindungsgemässe Mischung kann auch anstelle der Komponenten (a) und (b) ein noch schmelzbares Präpolymer davon enthalten. Es kann dadurch hergestellt werden, dass

man die homogen gemischten, gegebenenfalls fein vermahlenden Ausgangsmaterialien zeitweise auf 50–150°C erhitzt, so dass ein noch thermisch verformbares, teilweise lösliches Produkt entsteht. Dieses Präpolymer muss gegebenenfalls wieder zu einem verarbeitbaren Pulver vermahlen werden. Die Präpolymerisation kann auch durch Erhitzen einer Lösung oder Suspension der Ausgangsmaterialien erfolgen. Dazu kommen Substanzen in Frage, die mit den Ausgangsmaterialien nicht reagieren und die sie gewünschtenfalls genügend lösen. Solche Flüssigkeiten sind zum Beispiel die bereits weiter hinten erwähnten organischen Lösungsmittel.

Es ist weiterhin möglich, das Präpolymer in der Weise herzustellen, indem man zunächst einen der beiden Reaktionspartner im starken Unterschuss zusetzt und durch Erhitzen der so hergestellten Mischung auf 50 bis 150°C ein noch schmelzbares, genügend lösliches Präpolymer herstellt. Dieses Produkt kann dann später nach Zusatz der noch fehlenden Menge der zunächst im Unterschuss vorhandenen Komponente bei der Endverarbeitung endgültig ausgehärtet werden.

Sind die Reste R₁, R₂, R₃ und R₄ des durch die Formel II definierten Polymerisationskatalysators als Komponenten (c) des erfindungsgemässen Gemisches ausschliesslich aromatischer Natur, so entfalten die Katalysatoren schon bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen ihre polymerisationsauslösende Wirkung. Der partielle Einbau aliphatischer Reste hingegen führt zu einer Erhöhung der Ansprungtemperatur, ebenso das Vorhandensein eines nicht substituierten Wasserstoffatoms. Bevorzugt sind Verbindungen, bei welchen R₁ = R₂, R₃ = R₄ und X und Y = Hydroxyl sind. Diese als Pinakone, besser mit Pinakolen bezeichnet, bekannten Verbindungen sind durch Reduzieren der entsprechenden Ketone besonders leicht zugänglich.

Der typischste Vertreter dieser Äthanderivate ist das Benzpinakol (1,2-Dihydroxy-1,1,2,2-tetraphenyl-äthan). Als weitere Beispiele dieser Stoffklasse seien genannt:

p,p'-Dichlorbenzpinakol
p,p',p'',p'''-Tetrachlorbenzpinakol
p,p'-Dimethylbenzpinakol
p,p'-Diphenylbenzpinakol
Acetophenonpinakol

Propiophenonpinakol
Xanthonpinakol
1,2-Methoxitetraphenyläthan
1,2-Dichlortetraphenyläthan
Triphenylglykol

Durch die Wahl der Substituenten kann auch die Löslichkeit der Katalysatoren in den Bismaleinimidharzen beeinflusst werden. Die Katalysatoren haben eine gute Latenz; deshalb kann die Mischung mit dem Bismaleinimidharz durch Verrühren des Katalysators im warmen Harz, durch Einbringen in die Laminierharzlösung oder bei der Pressmassenherstellung durch Einkneten in das geschmolzene Harz erfolgen.

Die Zugabemenge liegt zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Mengen der Komponenten (a), (b) und (c). Vorteilhaft bleibt man mit der Katalysatormenge an der unteren Grenze, da Überschüsse die Eigenschaften des fertigen Polymers beeinflussen können. Gute Resultate hinsichtlich Härtungsgeschwindigkeit und Eigenschaften der Fertigteile sind mit etwa 1 Gew.-% Zugabe auf die Harzmengende erzielt worden.

Die erfindungsgemässe Mischung kann weitere Zusätze, welche in der Technologie der härtbaren Kunststoffe üblich sind, enthalten, wie Füllstoffe, Weichmacher, Pigmente, Farbstoffe, Formtrennmittel, flammhemmende Stoffe. Als Füllstoffe können zum Beispiel Glasfasern, Glimmer, Graphit, Quarzmehl, Kaolin, kolloidales Siliziumdioxid oder Metallpulver verwendet werden; als Formtrennmittel können zum Beispiel Silikonöl, verschiedene Wachse, Zink- oder Kalziumstearat usw. dienen.

Sie können auch Lösungsmittel enthalten, z.B. Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Tetramethylharnstoff und N-Methylpyrrolidon.

Je nach Anwendungszweck oder Verbreitung können den erfindungsgemässen Mischungen auch Inhibitoren, wie Hydrochinon, Phenothiazin oder Indol, zugesetzt werden. Die Konzentration an Inhibitoren im Reaktionsgemisch beträgt in üblicher Weise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der reagierenden Komponenten.

Die erfindungsgemässen härtbaren Mischungen finden ihren Einsatz vor allem auf den Gebieten der Elektrotechnik und der Laminierverfahren. Sie können in jeweils dem speziellen Anwendungszweck angepasster Formulierung, im ungefüllten oder gefüllten Zustand, gegebenenfalls in Form von Lösungen oder Dispersionen, als Tauchharze, Giessharze, Imprägnierharze, Bindemittel, Laminierharze, Pressmassen und Schaumharze verwendet werden.

Falls die erfindungsgemässen Mischungen für die Oberflächenbeschichtung oder insbesondere für die Imprägnierung poröser Stoffe eingesetzt werden sollen, ist ein Zusatz einer Furylgruppe im Molekül aufweisenden Verbindung der Formel XIV



von Vorteil.

Der Rest R^0 in dieser Formel kann etwa die folgenden Bedeutungen haben:

a) $-\text{CHO}$

b) $-\text{CH}-\text{Y}_0$ ($\text{Y}_0 = \text{H}$ oder ein aromatischer Rest)
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{OH}$

c) $-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{Y}_1 \\ \searrow \text{Y}_2 \end{array}$ (Y_1 und $\text{Y}_2 =$ aromatische Reste)

5 d) $-\text{CH}_2\text{OX}_1$ ($\text{X}_1 = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2, -\text{CO} \cdot \text{CH}_3,$
 $- \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2, -\text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2,$

10 $-\text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO}-, -(\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{O})_n \text{H}$).

15 e) $-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{OZ}_2 \\ \searrow \text{OZ}_2 \end{array}$ (Z_1 und $\text{Z}_2 =$ aliphatische Reste).

Bei den unter b) und c) angeführten Verbindungen handelt es sich vorwiegend um Substanzen, welche durch Anlagerung von Furfurol an Phenole, insbesondere an Bisphenole oder Dialkylbisphenol, herstellbar sind.

Als Imprägnierlösungen dienen sie beispielsweise zur Herstellung von Prepregs aller Art, insbesondere von chopped Glasfaser-Prepregs für Kunststoffpressmassen, oder beim Filamentwindungsverfahren.

Weitere Angaben zu dieser Verwendung der erfindungsgemässen Mischung finden sich in der CH-PS 619 251.

Die Herstellung von gehärteten Polymeren kann erfolgen, indem man eine erfindungsgemässe Mischung auf eine Temperatur von 50 bis 300°C erwärmt, vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 80 und 250°C, je nachdem, ob die Polymerisationsreaktion in der Schmelze oder in Lösungsmitteln durchgeführt wird.

Soweit die Härtung im Schmelzfluss durchgeführt wird, sind Temperaturen von 100 bis 250°C besonders gut geeignet, wobei die Härtung vorteilhafterweise bei Temperaturen unterhalb von 180°C begonnen wird. In Lösung sind dagegen auch niedrigere Temperaturen von beispielsweise 50° bis 150°C anwendbar.

Die Härtung der erfindungsgemässen Mischungen erfolgt bevorzugt in der Schmelze oder teilweise in der Schmelze und teilweise in der festen Phase, in der Regel unter gleichzeitiger Formgebung zu Formkörpern, Flächengebilden, Laminaten, Verklebungen oder Schaumstoffen. Die Formgebung geschieht in einfachster Weise nach dem Giessverfahren unter Anwendung einer Giessform. Sie kann aber auch nach dem Heisspressverfahren kurzes, rasches Erhitzen in einer Presse auf vorzugsweise 170–250°C bei einem Druck von 0,1–20 MPa erfolgen. Die dabei entstehenden Formkörper besitzen bereits eine genügende mechanische Festigkeit, so dass sie ausserhalb der Presse in einem Ofen bei 200–280°C vollständig ausgehärtet werden können.

Wird aus den härtbaren Mischungen zuerst ein Präpolymer hergestellt, so kann dieses, zu einem feinen Pulver vermahlen, nach dem Wirbelsinterverfahren als Beschreibung aufgebracht werden.

Eine Lösung oder Suspension des Präpolymeren in einem geeigneten Lösungsmittel kann zur Herstellung von Laminaten dienen, indem man poröse Flächengebilde wie Gewebe, Fasermatten oder Faservliese, besonders Glasfasermatten oder Glasfasergewebe, mit Lösungen der Suspensionen imprägniert und das Lösungsmittel durch einen Trocknungsvorgang entfernt. Die weitere Härtung erfolgt darauf durch Erhitzen auf 50° bis 300°C und mindestens zeitweise unter Druck in einer Presse, vorzugsweise bei 170–250°C und 0,1–20 MPa Druck. Es ist auch möglich, die Lamine in der Presse nur vorzuhärten und die so erhaltenen Produkte in

einem Ofen bei 200–280°C bis zum Erreichen optimaler Gebrauchseigenschaften nachzuhärten.

Die erfindungsgemässe Mischung weist trotz des in ihr enthaltenen Polymerisationskatalysators der Formel II folgende Eigenschaften auf:

- Bei Raumtemperatur wird weder Polymerisation noch Mischpolymerisation in Gang gesetzt. Eine merkliche Reaktion setzt erst bei Temperaturen über 100°C ein und nimmt bei einer Temperatursteigerung schnell zu.
- Durch den Zusatz dieser Beschleuniger kann bei der Herstellung von Presskörpern die Presstemperatur um etwa 50°C gesenkt werden. Bei dieser Presstemperatur ist es möglich, die Pressdauer zu verkürzen und dadurch die Energiekosten zu senken.
- Obwohl die Maleinimidharze durch den Zusatz von Benzopinakolen in der Härtung stark beschleunigt werden, bleiben sie bei Raumtemperatur lagerstabil.
- Die zugesetzten Benzopinakole sind wenig stoff- und temperaturempfindlich und weisen eine geringe Toxizität auf.
- Mischungen von Bismaleinimid mit Reaktionspartnern, welche Amin- oder phenolische OH-Gruppierung haben, werden ohne Einbusse an Schnelligkeit polymerisiert. Es ist bekannt, dass diese Art Verbindungen bewährte Peroxide vollkommen desaktivieren. In diesen besonderen Fällen, z.B. Adduktharze auf Basis Bismaleinimid-Diallylbisphenol SA, Bismaleinimid-Diamindiphenylmethan sowie auch BMI- mit Novolakharzen, ist Benzopinakol besonders geeignet.

Beispiel 1 bis 4

Aus N,N'-4,4'-Diaminodiphenylmethanbismaleinimid (BMI) und 4 verschiedenen Reaktionspartnern werden in je zwei unterschiedlichen Mengenverhältnissen (a und b) folgende Mischungen hergestellt:

Beispiel 1

mit Diaminodiphenylmethan (DDM);

Beispiel 2

mit einem Novolak aus Diallylbisphenol A (DABA), Phenol und Paraformaldehyd im Verhältnis 0,33:1,691,33, wobei als Katalysator Oxalsäure verwendet wird (Novolak DABA + Ph);

Beispiel 3

mit Diallylbisphenol A (DABA);

Beispiel 4

mit Bismaleinimid-Triazin «138 BT-3103» (der Mitsubishi Gas, Japan), welches eine Mischung von Bismaleinimid mit einem Triazinharz der Formel VII darstellt (BMI-Triazin).

Die Totalmenge der Komponenten beträgt für jedes Beispiel etwa 400 g.

Die aus der Tabelle I ersichtlichen Mengen der Reaktionskomponenten werden wie folgt umgesetzt:

In einem Sulfierkolben, welcher mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler und Einfüllstutzen ausgerüstet ist und in einem auf 150°C beheizten Ölbad steht, werden die Reaktionspartner von BMI vorerst geschmolzen und auf 140°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird BMI portionen-

weise zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Harz weiter kondensiert, bis die Viskosität fühlbar zunimmt und abgekühlte Harztropfen springhart und mahlbar werden. Wenn dieser Zeitpunkt erreicht ist, wird das Harz sehr rasch auf 110–120°C gekühlt und die festgelegte Menge Benzopinakol hineingeführt. Das Harz wird anschliessend zum Abkühlen auf eine Metallfolie ausgegossen. Zum Vergleich werden Harze ohne Zusatz eines Katalysators so hergestellt, dass die Reaktion bei der gleichen Viskosität gestoppt wird und die Masse auf eine Metallfolie ausgegossen wird.

Für alle weiteren Versuche werden die Harze gemahlen und durch ein Sieb von 0,5 mm lichter Maschenweite gesiebt. Die so hergestellten Bindemittel sind die Ausgangsprodukte für die Differential-Thermo-Analyse-(DTA)-Messungen sowie für die Herstellung der Pressmassen.

Die in der Tabelle 1 angegebenen Reaktionszeiten für die Herstellung der Adduktharze zeigen Unterschiede, die auf die Reaktivität der einzelnen Reaktionspartner mit BMI zurückzuführen sind. Bei der Herstellung der DDM-Adduktharze muss sehr schnell gearbeitet werden, dazu sind kontinuierlich arbeitende Apparaturen geeignet.

Wie die Tabelle zeigt, hängen auch die Erweichungsintervalle stark vom gewählten Reaktionspartner des BMI ab.

Herstellung der Pressmassen

Die Pressmassen werden im Trockenmischverfahren hergestellt, d.h. alle Komponenten werden in eine Kugelmühle gegeben und so lange gemahlen, bis sie die nötige Feinheit haben, um einwandfreie Presslinge zu ergeben. Für alle 4 Beispiele werden in eine Porzellankugelmühle, zur Hälfte mit Porzellankugeln gefüllt, 150 g Bindemittel, 350 g amorpher Quarz als Füllstoff, 2,5 g OP-Wachs als Trennmittel und 1 g Russ als Pigmentierungsmittel gegeben. Die Kugelmühle wird verschlossen und so lange gekugelt, bis entnommene Proben nach dem Verpressen in Oberflächenbeschaffenheit und Farbtiefe sich nicht mehr verändern.

Herstellen der Prüfkörper (Pressen)

Um mit der pulverigen Pressmasse Prüfkörper herzustellen, wird vorerst bei Zimmertemperatur eine Tablette bei einem Druck von 25 Pa hergestellt. Diese Tablette wird im Hochfrequenzfeld belassen, bis sie eine Temperatur von 80–90°C hat.

Die vorgewärmte Tablette wird sogleich in die auf 200°C beheizte Pressform gegeben und bei einem Druck von 6 MPa zum Prüfstab verformt. Die Prüfkörper werden bei einer Presstemperatur von 200°C und einer Verweilzeit in der Presse von 1 Min./mm Wandstärke des Pressteils hergestellt. Für einen VSM*-Stab (120 × 10 × 4 mm) benötigt man eine Härtungsdauer von 4 Minuten.

Nachbehandlung der Prüfkörper

Um optimale Eigenschaften zu erzielen, werden die Prüfkörper bei 220°C während 22 Stunden nachgehärtet.

Die Tabelle II zeigt einige physikalische Eigenschaften der so hergestellten Prüfkörper.

DTA-Messungen

Die DTA-Diagramme werden auf einem Gerät «TA 2000» der Fa. Mettler aufgenommen.

*VSM = Verein Schweizerischer Maschinenindustrieller

Tabelle I

Komponenten	Beispiel 1		Beispiel 2		Beispiel 3		Beispiel 4	
	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4a	4b
BMI %	84,8	79,2	79,2	66,0	79,2	66,0	74,2	66,0
DDM %	14,2	19,8						
Novolak DABA + Ph %			19,8	33,0				
DABA %					19,8	33,0		
BMI-Triazin							24,8	33,0
Benzpinakol %	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Reaktionsdauer für die Herstellung des Bindemittels Min.	13	15	55	86	70	85	62	80
Schmelzintervall des Bindemittels °C	105–110	110–115	85–90	95–100	75–85	85–90	100–110	110–115
Vergleichsversuche								
BMI %	85,7	80,0	80,0	66,7	80,0	66,7	75,0	69,3
DDM %	14,3	20,0						
Novolak DABA + Ph %			20,0	33,3				
DABA %					20,0	33,3		
MI-Triazin %							25,0	20,7

Tabelle II

Eigenschaften	Beispiel 1		Beispiel 2		Beispiel 3		Beispiel 4	
	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4a	4b
Formelschwund	0,08	0,08	0,45	0,20	0,33	0,50	0,30	0,40
Nachschwund (+) %	0,08	0,16	0,20	0,30	0,25	0,16	0,25	0,40
Gewichtsverlust nach 21 h 220°C %	0,01	0,05	0,06	0,01	0,01	0,04	0,10	0,14
Biegefestigkeit N/mm ² VSM 77103	59,2	55,7	76,0	67,8	72,3	83,0	56,0	54,2
Biegefestigkeit nachgehärtet N/mm ² VSM 77103	68,4	66,2	134,7	90,8	95,5	120,2	105,7	84,2
Durchbiegung (Bruch) mm	0,4	0,5	0,9	0,5	0,7	0,8	0,7	0,6
Schlagfestigkeit KJ/m ² VSM 77105	1,3	1,3	1,4	1,3	1,5	1,6	1,2	1,5
Schlagfestigkeit nachgehärtet KJ/m ² VSM 77105	1,5	1,5	3,6	3,6	2,3	3,3	3,4	2,4
Formbeständigkeit °C ISO 75	250	250	181	250	250	191	240	250
Formbeständigkeit nachgehärtet °C ISO 75	250	250	250	250	250	250	250	250
E-Modul aus Biegeversuch N/mm ² VSM 77103 nachgehärtet	14 563	14 610	14 845	15 080	13 900	13 576	14 329	12 021
Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient VDE* 0304 10 ⁻⁵ /Grad	14,3	14,8	13,4	14,2	12,8	13,2	13,2	14,7

* Verein Deutscher Elektroingenieure

Die DTA-Messung ist die beste Möglichkeit, um den Effekt der neuartigen Beschleuniger an BMI-Harzen nachzuweisen. Die Auswertung der DTA-Diagramme zeigt, dass

- die Aushärtung aller ausgewählten Adduktharze exotherm verläuft;
- die Härtungsexothermie bei den Mischungen mit dem Katalysator bei tieferer Temperatur eintritt als bei denjenigen ohne Katalysator, obwohl die Harze sich in ihren chemischen Strukturen (–NH₂, phenolische OH-Gruppen, Triazin) stark voneinander unterscheiden,
- die Temperatursenkung je nach Zusammensetzung 30–60°C beträgt.

Pressereinrichtungen sind nur dann wirtschaftlich, wenn die Zahl der zu pressenden Stücke gross ist, und das bedeutet auch, dass schnellhärtende Bindemittel erforderlich sind. Pressmassen, die keinen Polymerisationskatalysator enthalten, lassen sich nicht in einer wirtschaftlich vertretbaren Zeit verarbeiten.

Die in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen Pressmassen sind schnell härtbar und zugleich bei Raumtemperatur lagerstabil. Auch wenn die verwendeten Harze chemisch stark voneinander verschieden sind, sind die Presslinge nach einer Presszeit von 1 Minute pro mm Wandstärke bei 200°C entformbar. Zur Erreichung optimaler Eigenschaften ist eine Nachhärtung vorteilhaft.