



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 05 650 T2 2004.07.29**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 161 414 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 05 650.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/01696**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 914 096.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/55123**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.02.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **21.09.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.12.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **01.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.07.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 261/02**
C08L 61/10, C09K 21/14

(30) Unionspriorität:
267585 12.03.1999 US

(73) Patentinhaber:
Vantico AG, Basel, CH

(74) Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**LIN, Bor-Sheng, Berkeley Heights, US; AMONE,
James, Michael, Carmel, US**

(54) Bezeichnung: **FLAMMWIDRIGE CYANATESTER**

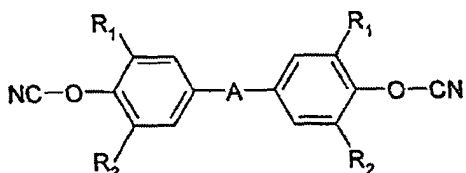
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, 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

[0001] Diese Erfindung betrifft neue aromatische Cyanatesterverbindungen mit mindestens zwei Ringen, die durch eine eine ungesättigte Gruppe enthaltende Einheit verbunden sind, Prepolymere und Zusammensetzungen davon und Verfahren zur Herstellung derselben. Die Verbindungen können in Klebstoffen, Verbundwerkstoffen, Laminaten und Formzusammensetzungen angewendet werden. Die Verbindungen und Zusammensetzungen davon haben besonderen Nutzen bei der Verwendung in Formgegenständen, die Flammresistenz, niedrige Spitzenwärmefreisetzungsraten, wie Einrichtungen für die Luftfahrt und andere Transportmittel, und niedrige Gesamtwärmefreisetzungsraten ohne Erzeugen von wesentlichen Rauchmengen erfordern.

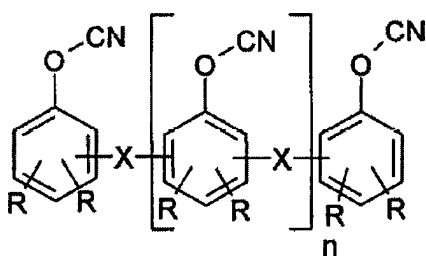
[0002] Phenolische Cyanatester wurden auf dem Fachgebiet ausgiebig beschrieben. US-Patent Nummer 5 360 887 beschreibt beispielsweise eine flammresistente thermohärtende Zusammensetzung, enthaltend einen Monocyanatester und einen Dicyanatester der Formel



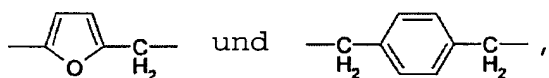
worin das Brückenglied A eine direkte Bindung, Methylen oder mono- oder disubstituiertes Methylen mit Alkyl und/oder einer Arylgruppe oder ein fünf- oder sechsgliedriges Cycloalkylen, Sulfonyl, Thio, Oxyl, Carbonyl oder Xylylen sein kann.

[0003] Der Artikel „Flammability Resistance Of Non-Brominated Cyanate Ester Resins“, S. J. Ising et al., Tomorrow's Mater.: Today, Buch 2, 1326–35 erörtert die bessere Flammbeständigkeit von AroCy™-Harzformulierungen, die solche Diaryldicyanate, wie Bisphenol A Dicyanat, Tetramethylbisphenoldicyanat, Thiodiphenoldicyanat und Hexafluorbisphenol A Dicyanat abdecken, im Vergleich zu jenen von hauptsächlich bromierten Epoxiden und Bismaleimiden.

[0004] Die Lehren in US-Patent 5 109 078 geben eine von vielen Lehren von Cyanatogruppen enthaltenden phenolischen Harzen der Formel



wieder, worin X einen zweiwertigen organischen Rest, vorzugsweise einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$, $(\text{S})_y$,

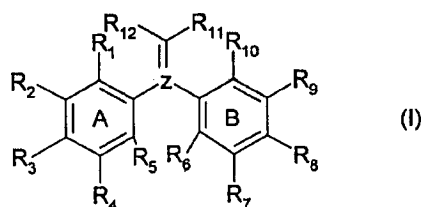


darstellt.

[0005] Es gibt in der Transportindustrie, insbesondere für Luftfahrteinrichtungen, einen Bedarf für Polymerformkomponenten, die sehr niedrige Spitzenwärmefreisetzungsraten zeigen.

[0006] Viele Cyanatester zeigen gute dielektrische Eigenschaften, Wasserabsorption und Flammverzögerung. Jedoch alle von diesen gegenwärtig bekannten Cyanatestern weisen keine Wärmefreisetzungsraten unter 35 Joule/g·°K, bevorzugter unter 10 Joule/g·°K, auf. Niedrige Spitzenwärmefreisetzungsraten können unter Verwendung von anderen Hochleistungspolymeren, wie Polyphenylsulfon, Polyaminimiden, Polybenzimidazolen und Polybenzoxazolen erreicht werden. Alle von den gegenwärtig verfügbaren Polymeren mit relativ niedrigen Spitzenwärmefreisetzungsraten weisen einen oder mehrere Nachteile, wie hohe Kosten der Herstellung oder Verarbeitungszwänge, auf. Die vorliegende Erfindung erzeugt Formgegenstände mit der gewünschten niedrigen Spitzenwärmefreisetzungsrate, unter Verwendung von Cyanatesterverbindungen und Zusammensetzungen davon.

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt eine Verbindung, wiedergegeben durch Formel (I):



worin

Z eine C₁-C₄-Alkylengruppe oder ein fünf- oder sechsgliedriges Cycloalkylen darstellt; R₁, R₅, R₆ und R₁₀ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder Halogen- oder C₁-C₃-Alkyl-substituiertes C₁-C₄-Alkyl, das gesättigt oder ungesättigt sein kann, Halogen, H, -OCN, -OH, C₁-C₄-Alkoxy, Alkylthio, Mercaptan, Nitro, -OCOR (C₁-C₃-Alkyl), -NCOR (C₁-C₃-Alkyl), -COR, -NO₂, -NR'R", worin R, R' und R" H oder C₁-C₃-Alkyl darstellen, darstellen; R₂, R₄, R₇ und R₉ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, Halogen, H, -OCN oder -OH, C₁-C₄-Alkoxy, Alkylthio, Mercaptan, Nitro, -OCOR(C₁-C₃-Alkyl), -NCOR(C₁-C₃-Alkyl), -COR, -NO₂, -NR'R", worin R, R' und R" H oder C₁-C₃-Alkyl darstellen, darstellen; R₃ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, Halogen, H, -OCN oder -OH, C₁-C₄-Alkoxy, Alkylthio, Mercaptan, Nitro, -OCOR(C₁-C₃-Alkyl), -NCOR(C₁-C₃-Alkyl), -COR, -NO₂, -NR'R", worin R, R' und R" H oder C₁-C₃-Alkyl darstellen, darstellen oder R₁ und R₂ zusammen und/oder R₂ und R₃ zusammen und/oder R₉ und R₁₀ zusammen und/oder R₈ und R₉ zusammen unabhängig voneinander einen oder mehrere aromatische Ringe oder fünf- oder sechsgliedriges Cycloalkylen, die jeweils mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert sein können, bilden; R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander H, Phenyl, C₁-C₄-Alkyl oder Halogen darstellen, worin mindestens einer der aromatischen Ringe A und B oder mindestens einer der aromatischen Ringe oder des fünf- oder sechsgliedrigen Rings, die durch R₁ und R₂ und/oder R₂ und R₃ und/oder R₉ und R₁₀ und/oder R₈ und R₉ gebildet werden, mit mindestens einer Cyanatogruppe substituiert ist. [0008] Eine bevorzugte Verbindung wird gemäß vorstehender Formel (I) charakterisiert, worin Z C₁-C₂-Alkylengruppe darstellt; R₁ und R₁₀ H darstellen; R₂, R₄, R₇ und R₉ unabhängig voneinander Halogen, H, -OCN oder -OH darstellen; R₃, R₅, R₆ und R₈ unabhängig voneinander H, -OCN oder -OH darstellen; R₁₁ und R₁₂ Halogen darstellen und mindestens einer von den aromatischen Ringen A und B mit mindestens einer Cyanatogruppe substituiert ist.

[0009] Eine besonders bevorzugte Verbindung wird gemäß vorstehender Formel (I) charakterisiert, worin Z C₁-C₂-Alkylengruppe darstellt; R₁, R₅, R₆ und R₁₀ H darstellen; R₂, R₄, R₇ und R₉ unabhängig voneinander Halogen oder H darstellen; R₁₁ und R₁₂ Halogen darstellen und R₃ und R₈ -OCN darstellen, bevorzugter sind R₁₁ und R₁₂ Chlor oder Brom, besonders bevorzugt sind R₁₁ und R₁₂ Chlor.

[0010] Eine weitere bevorzugte Verbindung wird gemäß vorstehender Formel (I) charakterisiert, worin Z Methylen darstellt, R₁, R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₉ und R₁₀ H darstellen; R₃ und R₈ -OCN darstellen und R₁₁ und R₁₂ Chlor darstellen.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft in einem zweiten Aspekt ein Prepolymeregemisch, enthaltend ein cyclotrimerisiertes Reaktionsprodukt von Cyanatestern, worin mindestens einer der Cyanatester die Verbindung der vorstehenden Formel (I) ist. Vorzugsweise werden bis zu 60% der Cyanatogruppen in dem Gesamtgemisch als ein Teil des cyclotrimerisierten Reaktionsproduktes trimerisiert. Insbesondere werden 10 bis 40%, vorzugsweise 20 bis 30%, der Cyanatogruppen in der Gesamtzusammensetzung als ein Teil des cyclotrimerisierten Reaktionsproduktes trimerisiert.

[0012] Die vorliegende Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt eine Zusammensetzung, enthaltend a) eine Verbindung der vorstehenden Formel (I) oder ein cyclotrimerisiertes Reaktionsprodukt davon und b) ein Lösungsmittel oder c) einen Monocyanatester, der von Komponente a) verschieden ist. Vorzugsweise ist Komponente c) mindestens ein Halogen substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches Monocyanatester, ausgewählt aus Naphtholcyanat, Phenylphenol, Chlornaphtholcyanat, Chlorphenylphenol, Dichlornaphtholcyanat, Dichlorphenylphenol, Bromnaphtholcyanat, Bromphenylphenol, Dibromnaphtholcyanat, Dibromphenylphenol und Gemischen davon.

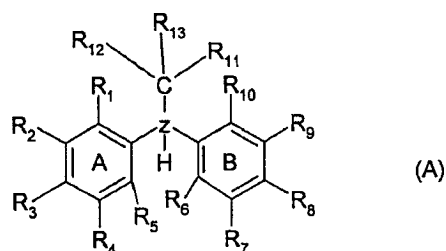
[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt eine Zusammensetzung, enthaltend a) eine Verbindung der vorstehenden Formel (I) oder ein cyclotrimerisiertes Reaktionsprodukt davon und b) ein thermisch härtbares Monomer oder Oligomer, das von einem Cyanatester verschieden ist. Vorzugsweise ist das thermisch härtbare oder reaktive Monomer oder Oligomer aus einem Epoxy, Bismaleimid, Polyimid, Polyester, Epoxy-acrylat, Urethan-acrylat, Phthalsäurediallylester, Spiropyran, Phenolharz und Gemischen davon ausgewählt.

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt eine Zusammensetzung, enthaltend a) mindestens 15%, vorzugsweise 50 bis 100%, bevorzugter 60 bis 99 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung einer Verbindung der Formel (I) oder ein cyclotrimerisiertes Reaktionsprodukt davon, wobei der Rest der Zusammensetzung gegebenenfalls mindestens eine der Komponenten b) bis g) ist: b) Lösungsmittel; c) zusätzliche Mono- oder Polycyanatogruppen enthaltende Verbindungen; d) thermisch härtbare oder reaktive Verbindungen, die von den Cyanatestern verschieden sind; e) Härtungskatalysatoren und/oder Beschleuniger;

f) Zähigkeitsmittel und g) übliche Zusätze und Füllstoffe.

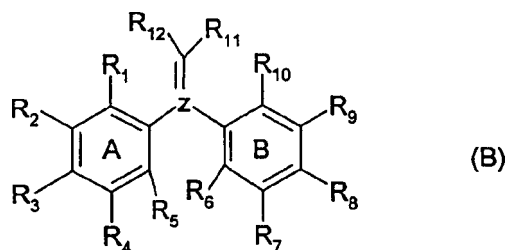
[0015] Die vorliegende Erfindung betrifft in einem noch weiteren Aspekt ein Verfahren zum Herstellen eines Cyanatesters, umfassend:

a) Umsetzen von mindestens einer aromatischen Verbindung mit einem Halogen substituierten Aldehyd, Hemiacetal oder Acetal, in Gegenwart einer Säure zur Herstellung einer aromatischen Verbindung mit mindestens zwei Ringen nach Formel (A)



worin die Substituenten Z eine C₁-C₄-Alkylengruppe oder ein fünf- oder sechsgliedriges Cycloalkylen darstellt; R₁, R₅, R₆ und R₁₀ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder Halogen- oder C₁-C₃-Alkyl-substituiertes C₁-C₄-Alkyl, das gesättigt oder ungesättigt sein kann, Halogen, H, -OCN, -OH, C₁-C₄-Alkoxy, Alkylthio, Mercaptan, Nitro, -OCOR(C₁-C₃-Alkyl), -NCOR(C₁-C₃-Alkyl), -COR, -NO₂, -NR'R'', worin R, R' und R'' H oder C₁-C₃-Alkyl darstellen, darstellen; R₂, R₄, R₇, und R₉ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, Halogen, H, -OCN oder -OH, C₁-C₄-Alkoxy, Alkylthio, Mercaptan, Nitro, -OCOR(C₁-C₃-Alkyl), -NCOR(C₁-C₃-Alkyl), -COR, -NO₂, -NR'R'', worin R, R' und R'' H oder C₁-C₃-Alkyl darstellen, darstellen; R₃ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, Halogen, H, -OCN oder -OH, C₁-C₄-Alkoxy, Alkylthio, Mercaptan, Nitro, -OCOR(C₁-C₃-Alkyl), -NCOR(C₁-C₃-Alkyl), -COR, -NO₂, -NR'R'', worin R, R' und R'' H oder C₁-C₃-Alkyl darstellen, darstellen oder R₁, und R₂ zusammen und/oder R₂ und R₃ zusammen und/oder R₉ und R₁₀ zusammen und/oder R₈ und R₉ zusammen unabhängig voneinander einen oder mehrere aromatische Ringe oder fünf- oder sechsgliedriges Cycloalkylen, die jeweils mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert sein können, bilden; und R₁₁, R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander H, Phenyl, C₁-C₄-Alkyl oder Halogen darstellen, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen R₁₁, R₁₂ und R₁₃ ein Halogen darstellt, wobei mindestens einer der aromatischen Ringe A und B oder mindestens einer der aromatischen Ringe oder der fünf- oder sechsgliedrige Ring, die durch R₁ und R₂ und/oder R₂ und R₃ und/oder R₉ und R₁₀ und/oder R₈ und R₉ gebildet werden, mit mindestens einer Hydroxylgruppe substituiert ist;

b) in Kontakt bringen der aromatischen Verbindung nach Formel (A) mit einer basischen Verbindung, um mindestens eine Halogensubstituenten von dem Kohlenstoffatom, das an R₁₁, R₁₂ und R₁₃ gebunden ist, zu entfernen und dadurch Herstellen einer aromatischen Verbindung mit mindestens zwei Ringen, die durch eine Gruppe verbunden sind, die eine ungesättigte Gruppe enthält, nach Formel (B)



c) Umwandeln von mindestens einigen der Hydroxylgruppen der aromatischen Verbindung nach Formel (B) in Cyanatogruppen über Reaktion mit einem Halogencyan zur Erzeugung einer organischen, aromatischen Cyanatesterverbindung.

[0016] Ein bevorzugtes Verfahren wendet Halogen enthaltenden Aldehyd, Acetal oder Hemiacetal aus Fluorpropanal, Fluoracetaldehyd, Brompropanal, Bromacetaldehyd, Chlorethanal, Chlorpropanal, Chloracetaldehyd, 2-Chlor-1-ethoxyethanol, 2-Fluor-1-ethoxyethanol, 2-Brom-1-ethoxyethanol, Difluorpropanal, Difluoracetaldehyd, Dibrompropanal, Dibromacetaldehyd, Dichlorethanal, Dichlorpropanal, Dichloracetaldehyd, 2,2-Dichlor-1-ethoxyethanol, 2,2-Difluor-1-ethoxyethanol, 2,2-Dibrom-1-ethoxyethanol, Trifluorpropanal, Trifluoracetaldehyd, Tribrompropanal, Tribromacetaldehyd, Trichlorethanal, Trichlorpropanal, Trichloracetaldehyd, 2,2,2-Trichlor-1-ethoxyethanol, 2,2,2-Trifluor-1-ethoxyethanol, 2,2,2-Tribrom-1-ethoxyethanol und Gemischen davon an. Bevorzugter ist der Halogen enthaltende Aldehyd, Acetal oder Hemiacetal, ausgewählt aus Trichlorethanal, 2,2,2-Trichlor-1-ethoxyethanol und Gemischen davon.

[0017] Ein bevorzugtes Verfahren wendet eine aromatische Verbindung an, die mit dem Halogen enthaltenden Aldehydacetal oder Hemiacetal in Schritt (a) umzusetzen ist, die ausgewählt ist aus Phenol, Chlorphenol,

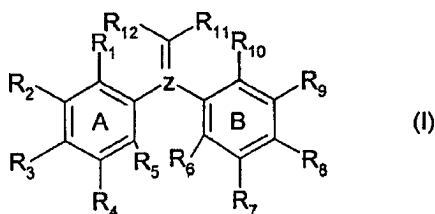
Dichlorphenol, Cresol, Xylenil, Carvacol, Thymol, Naphthol, Anthrol, Phenanthrol, Brenzcatechin, Resorcin, Chlorresorcin, Dichlorresorcin, Hydrochinon, Chlorhydrochinon, Dichlorhydrochinon, Trichlorhydrochinon, Dinaphthol, Chlordinaphthol, Dichlordinaphthol und Gemischen davon.

[0018] Das vorstehend beschriebene Verfahren kann vorteilhafterweise so ausgeführt werden, dass das Reaktionsgemisch in Schritt (a) weiterhin eine geringe Menge eines nicht aromatischen Alkohols umfasst.

[0019] Das bevorzugte Cyanhalogenid bzw. Halogencyan zum Ausführen des vorstehend beschriebenen Verfahrens ist aus Chlorcyan, Bromcyan und Gemischen davon ausgewählt.

[0020] Die vorliegende Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt einen gehärteten Gegenstand, der sich aus einem gehärteten Gemisch ergibt, umfassend eine Verbindung gemäß vorstehender Formel (I) oder ein cyclotrimerisiertes Reaktionsprodukt davon mit einer Spitzenwärmefreisetzungsrate von weniger als etwa 10 Joule/g \cdot K, wie gemessen unter Verwendung eines Pyrolyse-Verbrennungsstrom-Kalorimeters, entwickelt durch die Federal Aviation Administration oder eine Spitzenwärmefreisetzungsrate von weniger als 30, vorzugsweise 25, wie gemessen gemäß dem Ohio State University Wärmefreisetzungsstest. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin einen gehärteten Gegenstand, der sich aus einem gehärteten Gemisch ergibt, umfassend eine Verbindung der vorstehenden Formel (I) oder ein cyclotrimerisiertes Reaktionsprodukt davon mit einer Gesamtwärmefreisetzungsrate von weniger als etwa 3 KJoule/g. Die gehärteten Gegenstände erzeugen während der Verbrennung keine wesentlichen Mengen an Rauch.

[0021] Die vorliegende Erfindung betrifft eine flammresistente, aromatische Cyanatesterbindung, Prepolymere davon und Zusammensetzungen, die dieselben enthalten, Gegenstände zur Herstellung und Verfahren zur Herstellung und Anwendung derselben. Die erfindungsgemäße Verbindung hat eine bindende Gruppe, die eine ungesättigte Gruppe enthält, welche mindestens zwei aromatischen Gruppen überbrückt. Insbesondere kann die Verbindung wiedergegeben werden durch Formel (I)



worin

Z eine C₁-C₄-Alkylengruppe oder ein fünf- oder sechsgliedriges Cycloalkylen darstellt; R₁, R₅, R₆ und R₁₀ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder Halogen- oder C₁-C₃-Alkyl-substituiertes C₁-C₄-Alkyl, das gesättigt oder ungesättigt sein kann, Halogen, H, -OCN, -OH, C₁-C₄-Alkoxy, Alkylthio, Mercaptan, Nitro, -OCOR(C₁-C₃-Alkyl), -NCOR(C₁-C₃-Alkyl), -COR, -NO₂, -NR'R", worin R, R' und R" H oder C₁-C₃-Alkyl darstellen, darstellen; R₂, R₄, R₇ und R₉ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, Halogen, H, -OCN oder -OH, C₁-C₄-Alkoxy, Alkylthio, Mercaptan, Nitro, -OCOR(C₁-C₃-Alkyl), -NCOR(C₁-C₃-Alkyl), -COR, -NO₂, -NR'R", worin R, R' und R" H oder C₁-C₃-Alkyl darstellen, darstellen; R₃ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, Halogen, H, -OCN oder -OH, C₁-C₄-Alkoxy, Alkylthio, Mercaptan, Nitro, -OCOR(C₁-C₃-Alkyl), -NCOR(C₁-C₃-Alkyl), -COR, -NO₂, -NR'R", worin R, R' und R" H oder C₁-C₃-Alkyl darstellen, darstellen oder R₁ und R₂ zusammen und/oder R₂ und R₃ zusammen und/oder R₉ und R₁₀ zusammen und/oder R₈ und R₉ zusammen unabhängig voneinander einen oder mehrere aromatische Ringe oder fünf- oder sechsgliedriges Cycloalkylen, die jeweils mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert sein können, bilden; R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander H, Phenyl, C₁-C₄-Alkyl oder Halogen darstellen, worin mindestens einer der aromatischen Ringe A und B oder mindestens einer der aromatischen Ringe oder des fünf- oder sechsgliedrigen Rings, die durch R₁ und R₂ und/oder R₂ und R₃ und/oder R₉ und R₁₀ und/oder R₈ und R₉ gebildet werden, mit mindestens einer Cyanatogruppe substituiert ist.

[0022] In einer bevorzugteren Verbindung ist Z C₁-C₂-Alkylen, R₁ und R₁₀ sind H; R₂, R₄, R₇ und R₉ sind unabhängig voneinander Halogen, H, -OCN oder -OH; R₃ und R₈ sind unabhängig voneinander H, -OCN oder -OH; R₅ und R₆ sind unabhängig voneinander H, -OCN oder -OH und R₁₀ und R₁₁ sind Halogen, wobei mindestens einer von aromatischen Ringen A und B mit mindestens einer Cyanatogruppe substituiert ist. In einer besonders bevorzugten Verbindung ist Z C₁-C₂-Alkylen, R₁, R₅, R₆ und R₁₀ sind H, R₂, R₄, R₇ und R₉ sind unabhängig voneinander Halogen oder H, R₃ und R₈ sind -OCN und R₁₁ und R₁₂ sind Halogen. Eine besonders bevorzugte Verbindung ist dadurch gekennzeichnet, dass Z Methylen darstellt, R₁, R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₉ und R₁₀ H darstellen, R₃ und R₈ eine Cyanatogruppe darstellen und R₁₁ und R₁₂ Chlor darstellen.

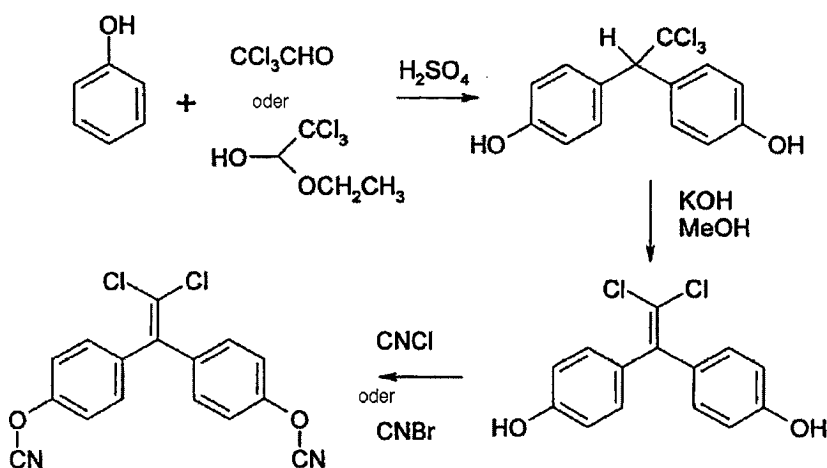
[0023] Die neue Verbindung wird hergestellt durch Umsetzen in einer ersten Reaktion einer aromatischen Verbindung, substituiert mit einem Mono-, Di- oder Trihalogen enthaltenden Aldehyd, Acetal oder Hemiacetal oder entsprechendem Alkohol in Gegenwart einer Säure, vorzugsweise in einer stark sauren Umgebung mit einem pH-Wert von weniger als etwa 3, unter Herstellung einer aromatischen Verbindung, die mindestens 2 Ringe, gebunden über einen Halogen substituierten Rest des Aldehyds, Acetals oder Hemiacetals enthält. In einer zweiten Reaktion wird die erhaltene aromatische Verbindung mit einer basischen Verbindung, wie Kali-

umhydroxid, und einem organischen, unpolaren Lösungsmittel, wie Methanol, in Kontakt gebracht, um mindestens eine Halogensubstituenten zu entfernen, unter Herstellung einer aromatischen Verbindung, worin die mindestens zwei Ringe durch eine Gruppe, die eine ungesättigte Gruppe enthält, verbunden sind. Die vorstehend erwähnten Reaktionen werden genauer in US-Patenten 3 856 566, 4 110 541 und 4 117 018 beschrieben, die hierin durch Hinweis einbezogen sind. In einer dritten Reaktion werden mindestens einige der Hydroxylgruppen der aromatischen Verbindung, die sich aus der zweiten Reaktion ergibt, in Cyanatgruppen über Reaktionen mit einem Cyanhalogenid, wie Chlorcyan oder Bromcyan, über eine bekannte Reaktion wie in US-Patent Nummer 5 149 863 (das hierin durch Hinweis einbezogen ist) beschrieben, umgewandelt unter Herstellung des gewünschten Endprodukts. Das erhaltene Produkt kann verwendet werden, wie es ist oder in reinere Form umkristallisiert werden. Die Menge an Cyanhalogenid sollte ausreichend sein, um mit den gesamten Hydroxylgruppen der aromatischen Verbindung, die sich aus der zweiten Reaktion ergibt, umzusetzen, obwohl größere oder geringere als die stöchiometrischen Mengen angewendet werden können.

[0024] Geeignete aromatische Verbindungen für diese Erfindung enthalten einen oder mehrere aromatische Ringe mit mindestens einer Hydroxylgruppe. Die aromatischen Ringe können mit Alkyl- und/oder Halogensubstituenten weiter substituiert sein. Beispiele für geeignete aromatische Verbindungen sind Phenol, Phenylphenol, Cresol, Xylenol, Carvacol, Thymol, Naphthol, substituiertes Naphthol, Anthrol, Phenanthrol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon und bicyclische Hydroxyl enthaltende Verbindungen, die durch Alkyl-, Carbonyl-, Oxy- und/oder Sulfonylgruppen verbunden sind und entsprechende halogenierte Verbindungen, wie Brom, Fluor und Chlor. Es wird vorweggenommen, dass Halogensubstitution die Flammverzögerung von Formgegenständen, die sich aus halogenierten Verbindungen und Zusammensetzungen davon ergeben, verbessern würde. Gemische der aromatischen Verbindungen können ebenso gut wie Gemische von geringen Mengen von nicht aromatischen Alkoholen verwendet werden. Phenol ist eine besonders bevorzugte aromatische Verbindung zur Verwendung hierin.

[0025] Geeignete Halogen enthaltende Aldehyde, Acetale und Hemiacetale schließen mono- und polyhalogenierte Verbindungen, wie Fluorpropanal oder Fluoracetaldehyd, Brompropanal oder Bromacetaldehyd, Chlorethanal, Chlorpropanal oder Chloracetaldehyd, 2-Chlor-1-ethoxyethanol, 2-Fluor-1-ethoxyethanol, 2-Brom-1-ethoxyethanol, Difluorpropanal oder Difluoracetaldehyd, Dibrompropanal oder Dibromacetaldehyd, Dichlorethanal, Dichlorpropanal oder Dichloracetaldehyd, 2,2-Dichlor-1-ethoxyethanol, 2,2-Difluor-1-ethoxyethanol, 2,2-Dibrom-1-ethoxyethanol, Trifluorpropanal oder Trifluoracetaldehyd, Tribrompropanal oder Tribromacetaldehyd (Bromal), Trichlorethanal, Trichlorpropanal oder Trichloracetaldehyd (Chloral), 2,2,2-Trichlor-1-ethoxyethanol, 2,2,2-Trifluor-1-ethoxyethanol, 2,2,2-Tribrom-1-ethoxyethanol ein. Trichlorethanal und 2,2,2-Trichlor-1-ethoxyethanol sind besonders bevorzugt.

[0026] Eine besonders bevorzugte Reaktionsfolge wird nachstehend beispielhaft angeführt:



[0027] Die vorstehend beschriebene neue Verbindung bildet in herkömmlicher Weise bei Erhitzen und/oder in Gegenwart eines Härtemittels ein aromatisches Triazinnetzwerk. Typische härtende Bedingungen sind 120°C bis 250°C bei Atmosphären bis 500 psi Druck für 0,1 bis 1 Stunde, in Abhängigkeit von der Probengröße, Temperaturen und Drücken. Die Härtereaktion ist bekannt als Cyclotrimerisierung. Mindestens 3 Mol vorstehend beschriebenes Cyanatemonomer sind erforderlich, um ein Mol cyclotrimerisiertes Prepolymerprodukt herzustellen.

[0028] Eine die vorstehend beschriebene neue Verbindung enthaltende Zusammensetzung kann in herkömmlicher Weise cyclotrimerisiert werden, um ein Prepolymer herzustellen, worin bis zu etwa 60% der Cyanatgruppen in der Gesamtzusammensetzung trimerisiert wurden. Bevorzugter ist das Prepolymer durch etwa 10 bis 40%, bevorzugter etwa 20 bis 30% der trimerisierten Cyanatgruppen gekennzeichnet.

[0029] Die vorstehend beschriebene neue Verbindung bildet ein festes Harz mit einem Erweichungspunkt im Bereich von 70 bis 80°C. Die vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Verbindung kann einzeln oder kom-

biniert mit Mono- oder Polycyanatgruppen enthaltenden Verbindungen verwendet werden, unter Bildung von wärmehärtenden Harzzusammensetzungen. Die zusätzliche Cyanatogruppe enthaltenden Verbindungen können halogeniert werden, um die Flammabweisung zu verbessern. Die zusätzliche Cyanatogruppe enthaltenden Verbindungen können mit der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindung kombiniert werden, um die Glasübergangstemperatur zu modifizieren und das Verarbeiten der Gesamtzusammensetzung zu verbessern, vorausgesetzt, dass die Gesamtaufgabe durch Erreichen eines Formgegenstands mit niedrigen Spitzenwärmefreisetzungseigenschaften erreicht wird. Die Anmelder haben beispielsweise gefunden, dass die Zugabe von aromatischen Monocyanaten, wie Naphtholcyanat, Phenylphenolcyanat und das Monocyanat der erfindungsgemäßen, hierin offenbarten Verbindungen, vorzugsweise bis zu etwa 40 Gewichtsprozent, in Abhängigkeit von der Art von ausgewähltem, aromatischem Cyanat, die Glasübergangstemperatur der gesamten wärmehärtenden Zusammensetzung, ohne wesentliches Erhöhen der Spitzenwärmefreisetzungsrates der erhaltenen Formgegenstände und Beeinträchtigen der mechanischen Eigenschaften vermindert.

[0030] Die vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Verbindung kann auch mit anderen thermisch härtbaren Monomeren und reaktiven Verbindungen, wie Epoxiden, Bismaleimiden, Polyimiden, Polyestern, Epoxy-acrylaten, Urethan-acrylaten, Phthalsäurediallylestern, Spiropyran und Phenol kombiniert werden, vorausgesetzt dass die Formgegenstände die gewünschten niedrigen Wärmefreisetzungseigenschaften beibehalten. Die Zusammensetzung kann auch einen Härtungskatalysator, wie Imidazolverbindungen, tertiäre Amine oder Organometallverbindungen, enthalten. Organometallverbindungen, wie Kobaltoctanat, Zinkoctanat, Kobaltnaphthalinat oder Zinknaphthenat, sind bevorzugt. Die Härtungsreaktion kann auch weiterhin durch die Zugabe von kleinen Mengen Phenolen, wie Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S oder p-Nonylphenol, beschleunigt werden. Die Zusammensetzung kann auch weiterhin einen üblichen Zusatz oder Füllstoff, wie Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Antimontri- oder -pentaoxid, Zinkoxid, Titandioxid, Siliziumdioxidpulver, Quarzpulver, Glaspulver, keramische Mikrokugeln oder Gemische davon enthalten.

[0031] Eine bevorzugte wärmehärtende Zusammensetzung oder Harzlack enthält mindestens 15%, bevorzugter 50 bis 100%, besonders bevorzugt 60 bis 99 Gewichtsprozent der erfindungsgemäßen Verbindung und/oder eines ihr entsprechenden Prepolymers, wobei der Rest Lösungsmittel, zusätzliche Mono- oder Polycyanatgruppen enthaltende Verbindungen, wärmehärtende oder reaktive Verbindungen, die von den Cyanatestern verschieden sind, Härtungsbeschleuniger und übliche Additive und Füllstoffe ist. Geeignete Lösungsmittel schließen Ketone, wie Methylethylketon, Methylisobutylketon, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Xylol, Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglycolmonomethylether, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol, Amide, wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid und Gemische davon ein. Aromatische Kohlenwasserstoffe und Ketone sind bevorzugt.

[0032] Für Gussanwendungen wird die vorstehend beschriebene wärmehärtende Zusammensetzung zu einem geschmolzenen Zustand erhitzt, um eine Prepolymerzusammensetzung vor dem Gießen in eine Form herzustellen und dann bei einer erhöhten Temperatur härten zu lassen. Für Bindungsanwendungen wird ein Harzlack oder eine geschmolzene Prepolymerzusammensetzung auf die zu bindenden Oberflächen aufgetragen und dann unter Wärme und Druck härten lassen. Prepregs werden durch Imprägnieren eines geeigneten Substrats mit einem Harzlack, der die erfindungsgemäße Verbindung enthält, und Trocknen des imprägnierten Substrats hergestellt. Die Imprägnierapparatur kann von herkömmlichem Aufbau sein. Beispiele für in der Herstellung von Prepregs verwendeter Substrate schließen Kohlefaser, Glasfasersubstrate, wie Glastuch oder Glasvliesstoff, Cellulosesubstrate, wie Kraftpapier oder Baumwollinterspapier, Synthefasertextil, wie Aramidtuch oder Aramidvliesstoff, ein. Verbundlaminat können unter Verwendung von verschiedenen Arten von Substraten in Kombination hergestellt werden. Die hierin offenbarten Verbindungen und Zusammensetzungen können auf dem Luftfahrteinrichtungsbereich, wie die Einrichtungen, offenbart in US-Patent Nummer 5 714 419, übertragen auf Fiberite Inc., welches hierin durch Hinweis einbezogen ist, in bekannter Weise angewendet werden.

[0033] Mikroverbrennungsdaten für Formgegenstände, die die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten, wurden unter Verwendung eines Pyrolyse-Verbrennungsstromkalorimeters, entwickelt durch die Federal Aviation Administration ("FAA"), erhalten. Bei dem Test werden 1 bis 5 mg Probe in einem Quarzrohr von 10 mm Länge mal 2,5 mm Außendurchmesser angeordnet. Eine lineare 10°C/Sekunde Heizgeschwindigkeit wird angewendet. Die Pyrolyseprodukte werden aus dem Pyrolysatoren durch Strömen von Stickstoffgasstrom durch eine erhitzte Übertragungsleitung gespült und mit überschüssigem Sauerstoff, vor dem Eintreten in einen Hochtemperaturofen vermischt, um vollständige Verbrennung des Pyrolysats zu fördern. Die Wärmefreisetzung durch Verbrennung wird aus dem Sauerstoffverbrauch unter Verwendung eines Universalwerts von 13,1 kJ Wärme, freigesetzt pro Gramm zweiatomigem verbrauchtem Sauerstoff, berechnet. Die Daten der Spitzenwärmefreisetzungsrates und Gesamtwärmefreisetzung werden aus dem Kalorimeter an Dreifachproben von jedem gemessenen Material erhalten.

[0034] Die Flammbeständigkeit für das Harz wurde auch gemäß dem Ohio State University-Wärmefreisetzungstest (OSU-Test) gemessen. Dieser Test misst die Menge an in einem Zeitraum von 2 Minuten (C) entwickelter Wärme, sowie den Mangel an Wärmeentwicklung bei Peak (B), wenn eine Testprobe Strahlung unter

ausgewiesenen Bedingungen ausgesetzt wird. Der OSU-Test ergibt eine Kurve der Wärmeentwicklung gegen die Zeit. Die Heizrate wird bei ausgewiesenen Bedingungen gemäß der Federal Aviation Administration (FAA) erhöht. Dies entspricht der Einwirkung auf eine Probe bei einer Rate von 3,5 Watt/cm². Die flüchtigen Stoffe werden vollständig mit einer kleinen Flamme verbrannt und die entwickelte Wärme wird als eine Funktion der Zeit aufgezeichnet. Glastextil trägt nicht zur Wärmeentwicklung bei.

[0035] Verschiedene Beispiele werden nachstehend angeführt, um die Art der Erfindung und das Verfahren zum Ausführen derselben zu erläutern. Jedoch sollte die Erfindung nicht als auf die Einzelheiten davon begrenzt betrachtet werden. Alle Teile sind Gewichtsteile, sofern nicht anders ausgewiesen.

Beispiel 1

[0036] 1,1-Dichlor-2,2-bis(4-cyanatphenyl)ethylen wird wie nachstehend hergestellt. Ein mit einem mechanischen Rührer, einem Stickstoffeinlass und Thermometer ausgestatteter 3-l-Vierhalskolben wird mit 83% Schwefelsäure (640 g) beschickt. Zu dieser Schwefelsäure wird Phenol (354 g) bei 20°C gegeben. Chloral (200 g) wird in einem Zugabetrichter tropfenweise zu dem gerührten, phenolischen Gemisch gegeben. Die Reaktionstemperatur wird unter 30°C gehalten. Nach der Zugabe wird das Gemisch bei Raumtemperatur 18 Stunden rühren lassen, bevor Wasser (640 g) zugegeben wird. Das erhaltene Gemisch wird filtriert und mit weiterem Wasser gewaschen, unter Bereitstellung von 1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)ethan (432 g) als weiße Feststoffe.

[0037] Ein mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem Kühler ausgestatteter 5-l-Vierhalskolben wird mit Methanol (800 g) beschickt. Kaliumhydroxid (440 g) wird in Portionen zu der Methanollösung gegeben. Nach der Zugabe wird die Lösung auf 20°C gekühlt. Zu dieser gerührten Lösung wird 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)ethan (420 g) in Portionen gegeben. Die Reaktionstemperatur wird unter 40°C gehalten. Nach der Zugabe wird die Temperatur auf 50°C erhöht und 2,5 Stunden gehalten. Das Reaktionsgemisch wird auf 20°C gekühlt und mit 25%iger HCl-Lösung neutralisiert. Nach der Neutralisation wird das Gemisch unter Rückfluss erhitzt und Wasser (480 g) zugegeben. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Die Niederschläge werden filtriert und getrocknet, unter Bereitstellung von 1,1-Dichlor-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)ethen als weiße Feststoffe mit leicht brauner Farbe.

[0038] Ein mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem Zugabetrichter ausgestatteter 5-l-Vierhalskolben wird mit Methylisobutylketon (1500 g), 1,1-Dichlor-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)ethen (320 g) und Bromcyan (270 g) beschickt. Die erhaltene Lösung wird mit einem Trockeneisacetonebad auf -20°C gekühlt. Zu der gerührten Lösung wird tropfenweise Triethylamin (240 g) in den Zugabetrichter gegeben. Die Reaktionstemperatur wird unter -20°C gehalten. Nach der Zugabe wird das erhaltene Gemisch auf bis zu 0°C erwärmen lassen und mit verdünnter wässriger HCl-Lösung gestoppt. Die organische Schicht wird weiterhin einige Male mit Wasser gewaschen und unter Vakuum aufkonzentriert, unter Bereitstellung von 370 g einer bernsteinfarbenen Flüssigkeit, die als hellbraun farbene Feststoffe verfestigt.

Beispiel 1a

[0039] In einen Kolben werden 350 g Harz von Beispiel 1 mit 0,35 g 6%iger Manganooctatlösung in Hexan bei 100°C vermischt. Das Gemisch wird entgast und in eine Form mit einer Abmessung von 200 mm × 200 mm × 6 mm gegossen. Das Harz wird dann 1 Stunde bei 170°C und 3 Stunden bei 220°C gehärtet. Die gehärtete Formplatte wird in 4 Platten (100 mm × 100 mm × 6 mm) zur Kegelkalorimeterprüfung geschnitten. Die nachstehenden Ergebnisse werden erhalten:

| Wärmestrom [kW/m ²] | T ig [s] | HRR pk [kW/m ²] | CO Ausbeute [kg/kg] |
|---------------------------------|----------|-----------------------------|---------------------|
| 50 | 189 | 124 | 0,036 |
| 75 | 139 | 177 | 0,036 |
| 100 | 129 | 186 | 0,025 |

Anmerkung: T ig: Zeit bis Entflammen auftritt; HRR pk: Wärmefreisetzungsratesspitze

Beispiel 2

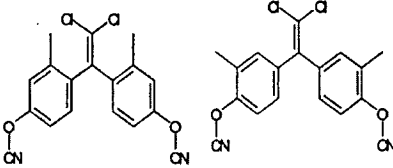
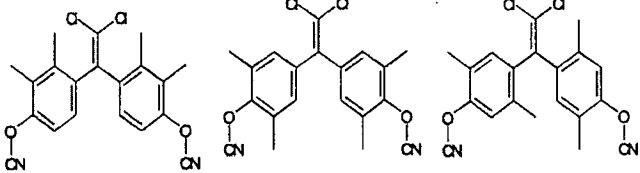
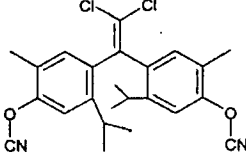
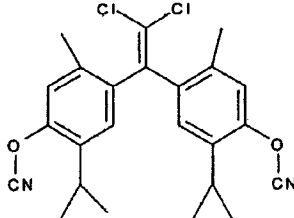
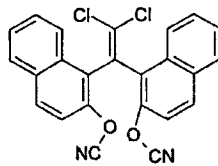
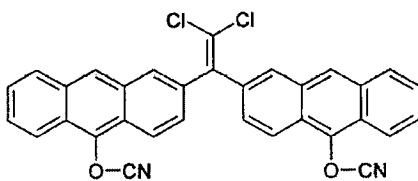
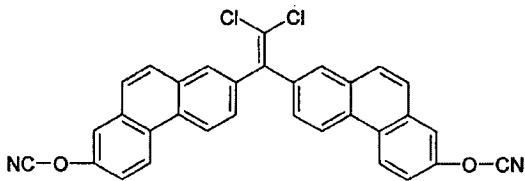
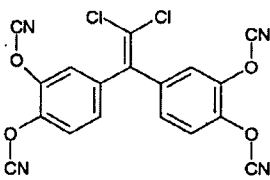

[0040] 1,1-Dibrom-2,2-bis(4-cyanatphenyl)ethylen wird wie nachstehend hergestellt. Ein 3-l-Vierhalskolben wird mit einem mechanischen Rührer, einem Stickstoffeinlass und Thermometer ausgestattet, mit 83% Schwefelsäure (640 g) und Phenol (354 g) beschickt. Zu dem erhaltenen milchigen Gemisch wird tropfenweise Tribromacetaldehyd (380 g) in einem Zugabetrichter gegeben. Die Reaktionstemperatur wird unter 30°C gehalten.

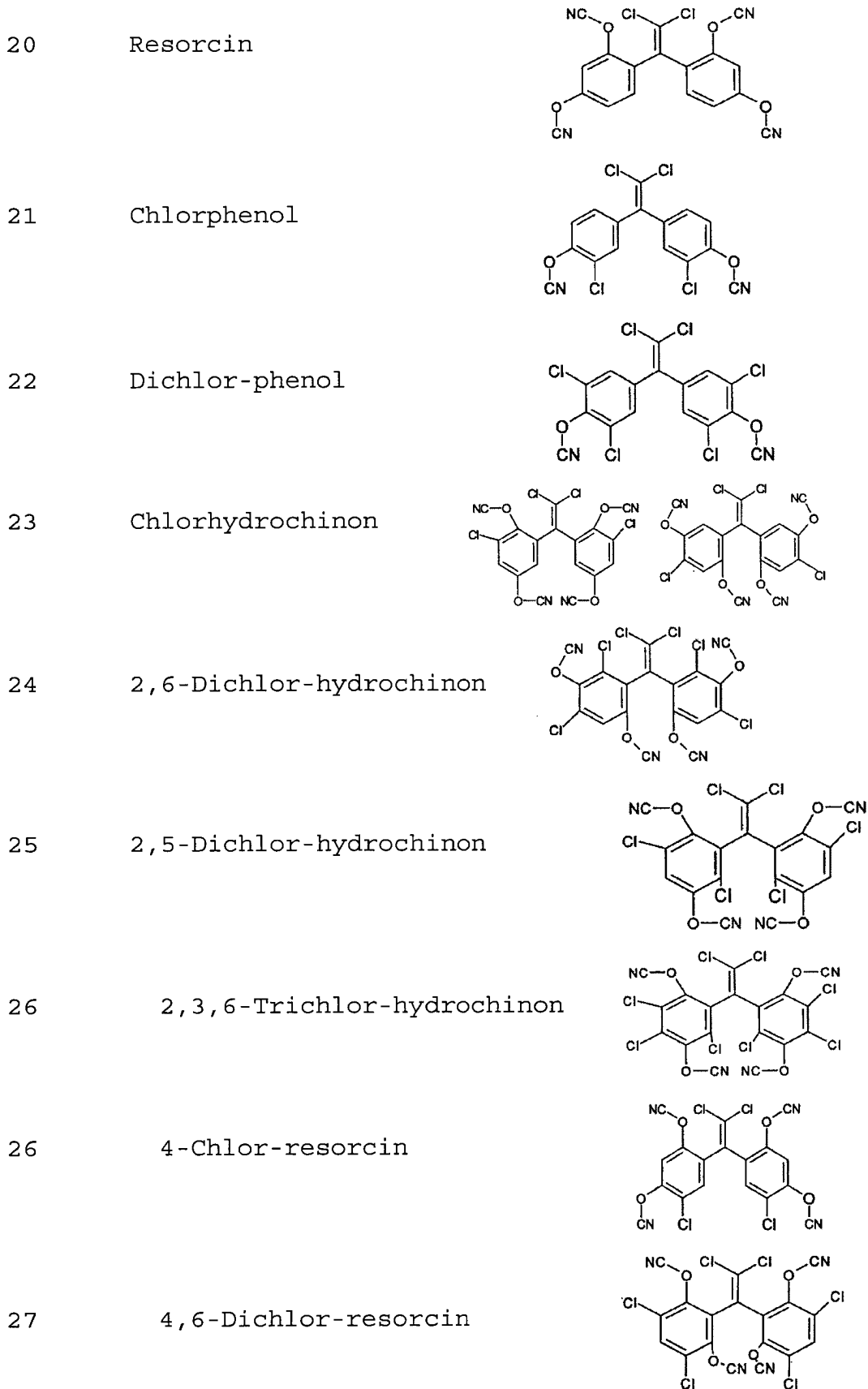
Nach der Zugabe wird das Gemisch 18 Stunden bei Raumtemperatur rühren lassen, bevor Wasser (640 g) zugegeben wird. Das erhaltene Gemisch wird filtriert und mit weiterem Wasser gewaschen, unter Bereitstellung von 1,1,1-Tribrom-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)ethan.

[0041] Ein mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem Kühler ausgestatteter 5-l-Vierhalskolben wird mit Methanol (800 g) beschickt. Kaliumhydroxid (440 g) wird in Portionen zu der Methanollösung gegeben. Nach der Zugabe wird die Lösung auf 20°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird 1,1,1-Tribrom-2,2-(4-hydroxyphenyl)ethan (420 g) in Portionen gegeben. Die Reaktionstemperatur wird unter 40°C gehalten. Nach der Zugabe wird die Temperatur auf 50°C erhöht und zwei Stunden gehalten. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gekühlt und mit 25% HCl-Lösung neutralisiert. Nach der Neutralisation wird das Gemisch unter Rückfluss erhitzt und Wasser dazugegeben. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Die gebildeten Niederschläge werden filtriert und getrocknet, unter Bereitstellung von 1,1-Dibrom-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)ethen.

[0042] Ein mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem Zugabetrichter ausgestatteter 5-l-Vierhalskolben wird mit Methylisobutylketon (1500 g), 1,1-Dibrom-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)ethen (420 g) und Bromcyan (270 g) beschickt. Die erhaltene Lösung wird mit einem Trockeneis/Aceton-Bad auf -20°C gekühlt. Zu der gerührten Lösung wird in dem Zugabetrichter tropfenweise Triethylamin (240 g) gegeben. Die Reaktionstemperatur wird unter -20°C gehalten. Nach der Zugabe wird das erhaltene Gemisch auf bis zu 0°C erwärmen lassen und mit verdünnter wässriger HCl-Lösung gestoppt. Die organische Schicht wird weiterhin einige Male mit Wasser gewaschen und unter Vakuum aufkonzentriert, unter Bereitstellung des gewünschten Produkts.

[0043] Die nachstehenden Verbindungen werden gemäß den in Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt:

| Nummer | Aromatische Gruppe | Hauptprodukt (e) |
|--------|--------------------|--|
| 11 | Cresol |  |
| 12 | Xylenil |  |
| 13 | Carvacol |  |
| 14 | Thymol |  |
| 15 | Naphthol |  |
| 16 | Anthrol |  |
| 17 | Phenanthrol |  |
| 18 | Brenzcatechin |  |
| 19 | Hydrochinon |  |



Anwendungsbeispiel 1

[0044] In einer Aluminiumschale werden 12 g des Harzes von Beispiel 1 mit 12 mg 6%iger Manganooctoatlösung in Hexan bei 100°C vermischt. Das erhaltene Gemisch wird 1 Stunde bei 160°C und 2 Stunden bei 220°C

gehärtet. Das gehärtete Harz von Beispiel 1 und Vergleichsmaterialien werden auf ihre Wärmefreisetzungsrate mit dem Mikrokalorimeter, entwickelt durch das Technische Zentrum von FAA, untersucht. Vergleich 1a ist gehärtetes Phenolformaldehydharz. Vergleich 1b ist gehärtetes Cyanatesterharz, PT-30. Der Test wurde an jeder Probe in dreifacher Ausführung ausgeführt. Die Mittelwerte werden in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Mikrowärmefreisetzungsuntersuchung

| | Spitzenwärmefreisetzungsrate [Joule/g·°K] | Gesamtwärmefreisetzungsrate [KJoule/g] |
|---------------|---|--|
| Beispiel 1 | 8,0 | 1,8 |
| Vergleich 1 a | 41,9 | 6,2 |
| Vergleich 1 b | 59,2 | 7,2 |

Anwendungsbeispiel 2

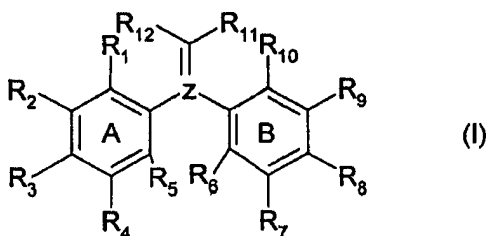
[0045] Eine Menge von 1/8 Inch Verbundwerkstoff wird unter Verwendung von Glas oder Kohlenstofftextil und Harz hergestellt. Eine vorbestimmte Größe von Glas oder Kohlenstofftextil wird gleichförmig mit 60 gewichtsprozentiger Lösung von Harz in Aceton beschichtet. Das Harz wird aus dem Produkt von Beispiel 1 und 0,1% einer 6%igen Lösung von Manganooctat in Hexan hergestellt. Der Prepreg wird getrocknet und eine Lage des Prepregs wird auf jeder Seite von 1/8 Inch Nomex Honigwaben befestigt und die Sandwichplatte wird in einer Heißpresse gehärtet. Das Härten wird 1 Stunde bei 160°C und 2 Stunden bei 220°C ausgeführt. Die gehärteten Lamine werden gewogen und der Harzgehalt wird mit etwa 35% bestimmt. Beispiel 2a ist die Sandwichplatte mit Glastextil und Beispiel 2b ist die Sandwichplatte mit Kohlenstofftextil. Vergleich 2a wird aus Phenolformaldehydharz und Glastextil gefertigt, Vergleich 2b wird aus Phenolformaldehydharz und Kohlenstofftextil gefertigt. Der OSU-Test wird an jeder Probe in dreifacher Ausführung ausgeführt. Der Durchschnitt von drei Werten wird in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2: OSU-Testergebnisse

| | Spitzenwärmefreisetzungsrate [KW/m ²] | Gesamtwärmefreisetzungsrate [KW/m ² -min] |
|---------------|---|--|
| Beispiel 2a | 20,7 | 19,6 |
| Beispiel 2 b | 19,8 | 19,2 |
| Vergleich 2 a | 53,2 | 44,4 |
| Vergleich 2 b | 50,6 | 41,8 |

Patentansprüche

1. Verbindung, wiedergegeben durch Formel (I)



worin

Z eine C₁-C₄-Alkylengruppe oder ein fünf- oder sechsgliedriges Cycloalkylen darstellt; R₁, R₅, R₆ und R₁₀ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder Halogen- oder C₁-C₃-Alkyl-substituiertes C₁-C₄-Alkyl, das gesättigt oder ungesättigt sein kann, Halogen, H, -OCN, -OH, C₁-C₄-Alkoxy, Alkylthio, Mercaptan, Nitro, -OCOR(C₁-C₃-Alkyl), -NCOR (C₁-C₃-Alkyl), -COR, -NO₂, -NR'R", worin R, R' und R" H oder C₁-C₃-Alkyl darstellen; R₂, R₄, R₇ und R₉ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, Halogen, H, -OCN oder -OH, C₁-C₄-Alkoxy, Alkylthio, Mercaptan, Nitro, -OCOR(C₁-C₃-Alkyl), -NCOR(C₁-C₃-Alkyl), -COR, -NO₂, -NR'R", wo-

rin R, R' und R" H oder C₁-C₃-Alkyl darstellen, darstellen; R₃ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, Halogen, H, -OCN oder -OH, C₁-C₄-Alkoxy, Alkylthio, Mercaptan, Nitro, -OCOR(C₁-C₃-Alkyl), -NCOR(C₁-C₃-Alkyl), -COR, -NO₂, -NR'R", worin R, R' und R" H oder C₁-C₃-Alkyl darstellen, darstellen oder R₁ und R₂ zusammen und/oder R₂ und R₃ zusammen und/oder R₉ und R₁₀ zusammen und/oder R₈ und R₉ zusammen unabhängig voneinander einen oder mehrere aromatische Ringe oder fünf- oder sechsgliedriges Cycloalkylen, die jeweils mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert sein können, bilden; R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander H, Phenyl, C₁-C₄-Alkyl oder Halogen darstellen, worin mindestens einer der aromatischen Ringe A und B oder mindestens einer der aromatischen Ringe oder des fünf- oder sechsgliedrigen Rings, die durch R₁ und R₂ und/oder R₂ und R₃ und/oder R₉ und R₁₀ und/oder R₈ und R₉ gebildet werden, mit mindestens einer Cyanatogruppe substituiert ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, worin Z C₁-C₂-Alkylen darstellt; R₁ und R₁₀ H darstellen; R₂, R₄, R₇ und R₉ unabhängig voneinander Halogen, H, -OCN oder -OH darstellen; R₃, R₅, R₆ und R₈ unabhängig voneinander H, -OCN oder -OH darstellen; R₁₁ und R₁₂ Halogen darstellen und mindestens einer von den aromatischen Ringen A und B mit mindestens einer Cyanatogruppe substituiert ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1, worin Z C₁-C₂-Alkylen darstellt; R₁, R₅, R₆ und R₁₀ H darstellen; R₂, R₄, R₇ und R₉ unabhängig voneinander Halogen oder H darstellen; R₁₁ und R₁₂ Halogen darstellen und R₃ und R₈ -OCN darstellen.

4. Verbindung nach Anspruch 3, worin Z Methylen darstellt, R₁, R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₉ und R₁₀ H darstellen; R₃ und R₈ -OCN darstellen und R₁₁ und R₁₂ Chlor darstellen.

5. Prepolymeregemisch, umfassend ein cyclotrimerisiertes Reaktionsprodukt von Cyanatestern, worin mindestens einer der Cyanatester die Verbindung nach Anspruch 1 ist.

6. Prepolymeregemisch nach Anspruch 5, worin bis zu etwa 60% der Cyanatogruppen in der Gesamtzusammensetzung als ein Teil des cyclotrimerisierten Reaktionsproduktes trimerisiert sind.

7. Zusammensetzung, umfassend

- a) eine Verbindung nach Anspruch 1 oder ein cyclotrimerisiertes Reaktionsprodukt von Cyanatestern, worin mindestens einer der Cyanatester die Verbindung nach Anspruch 1 ist und
- b) ein Lösungsmittel.

8. Zusammensetzung, umfassend

- a) eine Verbindung nach Anspruch 1 oder ein cyclotrimerisiertes Reaktionsprodukt von Cyanatestern, worin mindestens einer der Cyanatester die Verbindung nach Anspruch 1 ist und
- b) ein Monocyanatester, der von Komponente a) verschieden ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin Komponente b) mindestens ein Halogen substituierter oder unsubstituierter aromatischer Monocyanatester ist.

10. Zusammensetzung, umfassend

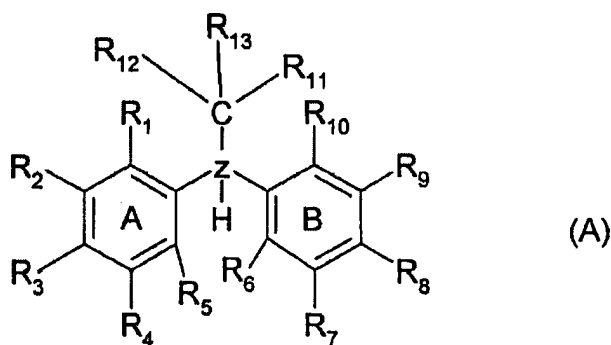
- a) eine Verbindung nach Anspruch 1 oder ein cyclotrimerisiertes Reaktionsprodukt von Cyanatestern, worin mindestens einer der Cyanatester die Verbindung nach Anspruch 1 ist und
- b) ein thermisch härtpbares Monomer oder Oligomer, das von einem Cyanatester verschieden ist.

11. Zusammensetzung, umfassend

- a) mindestens 15 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung einer Verbindung nach Anspruch 1 oder eines cyclotrimerisierten Reaktionsprodukts von Cyanatestern, worin mindestens einer der Cyanatester die Verbindung nach Anspruch 1 ist und wobei der Rest der Zusammensetzung gegebenenfalls mindestens eine der Komponenten (b) bis (g) darstellt, wie nachstehend:
- b) Lösungsmittel,
- c) zusätzliche Mono- oder Polycyanatogruppen enthaltende Verbindungen,
- d) thermisch härtpbare oder reaktive Verbindungen, die von den Cyanatestern verschieden sind,
- e) Härtungskatalysatoren und/oder Beschleuniger,
- f) Zähigkeitsmittel und
- g) übliche Zusätze und Füllstoffe.

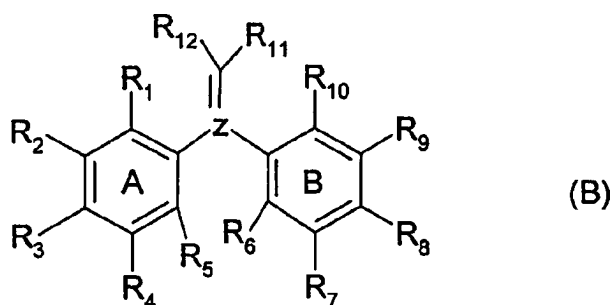
12. Verfahren zur Herstellung eines Cyanatesters nach Anspruch 1, umfassend:

a) Umsetzen von mindestens einer aromatischen Verbindung mit einem Halogen substituierten Aldehyd, Hemiacetal oder Acetal, in Gegenwart einer Säure zur Herstellung einer aromatischen Verbindung mit mindestens zwei Ringen nach Formel (A)



worin die Substituenten Z und R₁ bis R₁₀ wie in Anspruch 1 definiert sind und R₁₁, R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander H, Phenyl, C₁-C₄-Alkyl oder Halogen darstellen, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen R₁₁, R₁₂ und R₁₃ ein Halogen darstellt, wobei mindestens einer der aromatischen Ringe A und B oder mindestens einer der aromatischen Ringe oder der fünf- oder sechsgliedrige Ring, die durch R₁ und R₂ und/oder R₂ und R₃ und/oder R₉ und R₁₀ und/oder R₈ und R₉ gebildet werden, mit mindestens einer Hydroxylgruppe substituiert ist;

b) in Kontakt bringen der aromatischen Verbindung nach Formel (A) mit einer basischen Verbindung, um mindestens eine Halogensubstituenten von dem Kohlenstoffatom, das an R₁₁, R₁₂ und R₁₃ gebunden ist, zu entfernen und dadurch Herstellen einer aromatischen Verbindung mit mindestens zwei Ringen, die durch eine Gruppe verbunden sind, die eine ungesättigte Gruppe enthält, nach Formel (B)



c) Umwandeln von mindestens einigen der Hydroxylgruppen der aromatischen Verbindung nach Formel (B) in Cyanatogruppen über Reaktion mit einem Halogencyan zur Erzeugung einer organischen, aromatischen Cyanatosterverbindung.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der/das Halogen enthaltende Aldehyd, Acetal oder Hemiacetal aus Fluorpropanal, Fluoracetaldehyd, Brompropanal, Bromacetaldehyd, Chloretanal, Chlorpropanal, Chloracetaldehyd, 2-Chlor-1-ethoxyethanol, 2-Fluor-1-ethoxyethanol, 2-Brom-1-ethoxyethanol, Difluorpropanal, Difluoracetaldehyd, Dibrompropanal, Dibromacetaldehyd, Dichloretanal, Dichlorpropanal, Dichloracetaldehyd, 2,2-Dichlor-1-ethoxyethanol, 2,2-Difluor-1-ethoxyethanol, 2,2-Dibrom-1-ethoxyethanol, Trifluorpropanal, Trifluoracetaldehyd, Tribrompropanal, Tribromacetaldehyd, Trichloretanal, Trichlorpropanal, Trichloracetaldehyd, 2,2,2-Trichlor-1-ethoxyethanol, 2,2,2-Trifluor-1-ethoxyethanol, 2,2,2-Tribrom-1-ethoxyethanol und Gemischen davon ausgewählt ist.

14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die aromatische Verbindung, die mit dem Halogen enthaltenden Aldehyd, Acetal oder Hemiacetal in Schritt (a) umgesetzt wird, aus Phenol, Chlorphenol, Dichlorphenol, Cresol, Xylenil, Carvacol, Thymol, Naphthol, Anthrol, Phenanthrol, Brenzcatechin, Resorcin, Chlorresorcin, Dichlorresorcin, Hydrochinon, Chlorhydrochinon, Dichlorhydrochinon, Trichlorhydrochinon, Dinaphthol, Chlordinaphthol, Dichlordinaphthol und Gemischen davon, ausgewählt ist.

15. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Reaktionsgemisch in Schritt (a) weiterhin eine geringe Menge eines nicht aromatischen Alkohols umfasst.

16. Gehärteter Gegenstand, der sich aus einem härtbaren Gemisch, umfassend eine Verbindung nach Anspruch 1 oder ein cyclotrimerisiertes Reaktionsprodukt davon, ergibt, mit einer Spitzenwärmefreisetzungsrate

von weniger als etwa $10 \text{ J/g}\cdot\text{K}$, wie gemessen unter Verwendung eines Pyrolyse-Verbrennungsströmungskalorimeters, entwickelt von der Federal Aviation Administration.

17. Gehärteter Gegenstand, der sich aus einem härtbaren Gemisch ergibt, umfassend eine Verbindung nach Anspruch 1 oder ein cyclotrimerisiertes Reaktionsprodukt davon, mit einer Spitzenwärmeabsetzungsrate von weniger als etwa $25 \text{ J/g}\cdot\text{K}$, wie durch den Ohio State University-Wärmeabsetzungsstest gemessen.

18. Gehärteter Gegenstand, der sich aus einem härtbaren Gemisch ergibt, umfassend eine Verbindung nach Anspruch 1 oder ein cyclotrimerisiertes Reaktionsprodukt davon, mit einer Gesamtwärmeabsetzung von weniger als etwa 3 KJ/g .

Es folgt kein Blatt Zeichnungen