



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

390 059 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 506/88

(51) Int.Cl.⁵ : C07D 275/02
C07D 277/12, 285/12, C08G 73/10

(22) Anmeldetag: 26. 2.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1989

(45) Ausgabetag: 12. 3.1990

(56) Entgegenhaltungen:

JP-A2 87123169
JP-A2 8799358
JP-A2 87153321

(73) Patentinhaber:

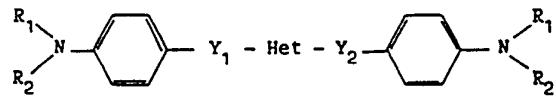
DANUTEC WERKSTOFF GESELLSCHAFT M.B.H.
A-4021 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

HORACEK HEINZ DR.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) DIAMINE UND BISMALEINIMIDE, SOWIE DARAUS HERGESTELLTE POLYIMIDE

(57) Diamine und Bismaleinimide (I), in der R₁ und R₂ ein H-Atom oder gemeinsam die Gruppe -OC-CH = CH-CO-, Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander O bis S, und Het einen Thiazol- oder Thiadiazolring bedeuten, sowie daraus hergestellte, gegebenenfalls nicht vollständig ausgehärtete, gegebenenfalls faserverstärkte Polyimide.



B

AT 390 059

Die Erfindung betrifft Diamine und Bismaleinimide, sowie daraus hergestellte, gegebenenfalls faserverstärkte Polyimide.

5 Polyimide auf Basis von Bismaleinimiden sind bereits aus der US-PS 3 380 964 bekannt, ihre Herstellung ist durch Erhitzen der Bismaleinimide bei Temperaturen von 80 bis 400 °C möglich, wobei unter anderem Ethylen-bis-maleinimid, Diphenylmethan-bis-maleinimid, Diphenylether-bis-maleinimid oder Diphenylsulfon-bis-maleinimid eingesetzt werden.

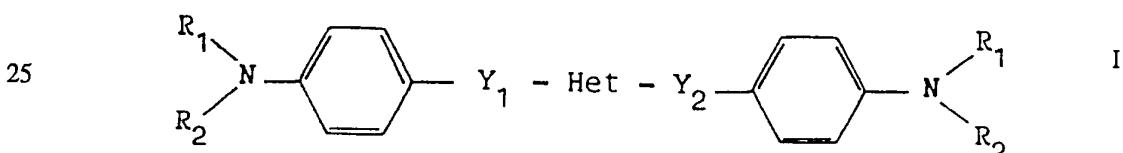
Ein wesentlicher Nachteil dieser bekannten Polyimide liegt jedoch darin, daß sie spröde, schwer schmelzbar und schwer löslich sind, sodaß sie nur schwierig und nur in begrenztem Umfang weiter verarbeitbar sind. Es lassen sich beispielsweise keine Filme oder Folien aus ihnen herstellen, sondern nur harte Laminate.

10 Die Aufgabe der Erfindung war es daher, Diamine und Bismaleinimide zu finden, die zu flexiblen, weniger spröden und warmverformbaren Polyimiden polymerisiert werden können, die in nachfolgenden Arbeitsgängen, beispielsweise bei der Imprägnierung von Fasergeweben oder Fasermatten bzw. durch Formpressen, leicht weiter verarbeitet werden können.

15 Die Lösung der Aufgabe wurde mit Hilfe von neuen Diaminen und Bismaleinimiden gefunden, die in ihrer Kette einen über Äther- bzw. Thioäthergruppen verbundenen, fünfgliedrigen Heterocyclus enthalten, und aus denen verbesserte Polyimide hergestellt werden konnten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach Diamine und Bismaleinimide der allgemeinen Formel I,

20



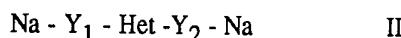
30

in der R₁ und R₂ ein H-Atom oder gemeinsam die Gruppe -OC-CH=CH-CO-, Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander O oder S, und Het einen Thiazol- oder Thiadiazolring bedeuten. Bevorzugt sind Verbindungen, in denen Y₁ und Y₂ gleich sind.

35 Für den Fall, daß R₁ und R₂ ein H-Atom bedeuten, stellen die erfindungsgemäßen chemischen Verbindungen aromatische Diamine, und für den Fall, daß R₁ und R₂ gemeinsam die Gruppe -OC-CH=CH-CO- bedeuten, aromatische Bismaleinimide dar.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Substanzen erfolgt durch Reaktion der Na-Salze von Dimerkapto- oder Dihydroxyheterocyclen der allgemeinen Formel II,

40



45 in der Y₁, Y₂ und Het die oben angegebene Bedeutung haben, mit Chloranilin, wobei man unter Abspaltung von NaCl das erfindungsgemäße Diamin der allgemeinen Formel I erhält. Es ist auch möglich, die Verbindungen der allgemeinen Formel II mit p-Chlornitrobenzol umzusetzen, wobei man unter Abspaltung von NaCl vorerst die entsprechenden Dinitroverbindungen erhält, welche anschließend mittels Wasserstoffs zum erfindungsgemäßen Diamin der allgemeinen Formel I reduziert werden. Die erfindungsgemäßen Bismaleinimide der allgemeinen Formel I erhält man durch Umsetzen der erfindungsgemäßen Diamine der allgemeinen Formel I mit Maleinsäure oder deren Derivaten, beispielsweise mit Maleinsäureanhydrid.

50 Die Herstellung der Ausgangsverbindungen gemäß Formel II erfolgt nach bekannten Verfahren, beispielsweise in Anlehnung an die DE-PS 958 650 oder gemäß J.V. Metzger "Thiazole and its Derivatives", Chemistry of Heterocyclic Compounds Vol 34 Part 1(1979) p. 215, J. Wiley, New York.

55 Die erfindungsgemäßen Diamine und Bismaleinimide können zur Herstellung von Polyimiden mit verbesserten Eigenschaften verwendet werden. Die Bismaleinimide können entweder für sich allein, oder gemeinsam mit den Diaminen zu Polyimiden polymerisiert werden.

60 Die aus den erfindungsgemäßen Diaminen und Bismaleinimiden hergestellten Polyimide sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung. Die Polyimide bestehen aus sich wiederholenden monomeren Einheiten von Verbindungen gemäß Formel I, wobei im Falle der Verwendung von Bismaleinimiden allein die Polymerbindung über die Doppelbindungen der Maleinimidreste erfolgt, und im Falle der Verwendung von Bismaleinimiden und Diaminen außerdem eine Anlagerung der NH₂-Gruppen des Diamins an die Doppelbindung des Maleinimidrestes

erfolgt. Bevorzugt sind Polyimide, die aus 0 bis 0,8 Molen Diamin je 1 Mol Bismaleinimid aufgebaut sind, wobei ein molares Verhältnis von Diamin zu Bismaleinimid von 0,2 :1 bis 0,6 :1 besonders bevorzugt ist.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften können die Polyimide für bestimmte Anwendungen vorteilhaft mit Fasern verstärkt werden, wobei sowohl Kurzfasern als auch Fasermatten, Fasergelege oder Gewebe zur Verstärkung eingesetzt werden können. Der Anteil an Verstärkungsfasern im Verbund liegt dabei üblicherweise bei etwa 20 - 70 Gew. %. Das Flächengewicht der Fasermatten liegt üblicherweise bei etwa 250 - 1.200 g/m², jenes von Geweben bei etwa 100 - 300 g/m².

Entsprechend den Ansprüchen an die mechanischen Eigenschaften können beispielsweise Glasfasern, Kohlefasern, Keramikfasern oder Aramidfasern, bzw. Mischungen aus diesen Fasern oder Hybridgelege bzw. Hybridegewebe eingesetzt werden. Kohlefasern oder Aramidfasern kommen vor allem dort zum Einsatz, wo insbesondere an Festigkeit, Steifigkeit und geringes spezifisches Gewicht der aus den Polyimiden hergestellten Teile besondere Anforderungen gestellt werden.

In vielen Fällen erweist es sich als besonders vorteilhaft, die Polyimide nicht vollständig auszuhärten, sodaß sie noch verformbar, schmelzbar und hitzhärtbar bleiben, und gegebenenfalls in einem nachfolgenden Heißpreßvorgang zu einem Fertigteil umgeformt werden können. Dies ist im Falle von Prepregs von Bedeutung. Prepregs bestehen bevorzugt aus mit Fasergeweben bzw. Fasergelegen verstärkten, nur teilweise ausgehärteten Polyimiden, sind lagerfähig und können auch noch nach Monaten zum gewünschten Fertigteil heißverpreßt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyimide erfolgt durch Aufschmelzen des erfindungsgemäßen Bismaleinimids, gegebenenfalls gemeinsam mit dem erfindungsgemäßen Diamin, auf Temperaturen von etwa 100 bis 300 °C, wobei ein Temperaturbereich von etwa 120 bis 160 °C besonders bevorzugt ist. Die Ausgangsmaterialien werden vor und nach dem Aufschmelzen vorteilhafterweise gemahlen. Entsprechend der gewählten Temperatur und der Dauer des Aufschmelzens erfolgt eine mehr oder weniger vollständige Aushärtung des Polyimidharzes. Je nach verwendeten Einsatzstoffen kann eine weitgehende Aushärtung des Polyimidharzes beispielsweise bei einer Wärmebehandlung von etwa 80 Minuten bei etwa 120 °C, oder innerhalb von etwa 15 Minuten bei etwa 160 °C erreicht werden. Bei nicht ausreichender Wärmebehandlung härtet das Polyimid nur teilweise aus, und kann in einem zu einem späteren Zeitpunkt nachfolgenden Verfahrensschritt endgültig zum gewünschten Fertigteil ausgehärtet werden.

Zur Herstellung von faserverstärkten Polyimidharzen können beispielsweise die Verstärkungsfasern mit dem Bismaleinimid und gegebenenfalls dem Diamin gemischt und anschließend unter Bildung des Polyimidharzes erhitzt und aufgeschmolzen werden. Es ist auch möglich, die Fasern mit dem bereits teilweise ausgehärteten Polyimidpulver zu mischen und gegebenenfalls zu verschmelzen. Die Herstellung faserverstärkter Lamine oder Prepregs gelingt beispielsweise dadurch, daß man ein Fasergelege oder Gewebe mit dem pulvormigen Bismaleinimid und Diamin, oder dem bereits teilweise ausgehärtete Polyimidpulver imprägniert. Dabei können Lösungsmittel, beispielsweise Dimethylformamid (DMF) oder N-Methylpyrrolidon (NMP) verwendet werden, ihre Anwesenheit ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Besonders vorteilhaft gestaltet sich die kontinuierliche Herstellung von faserverstärkten Lamine, wobei man die pulvormigen Komponenten beispielsweise auf das Band einer Doppelbandpresse dosiert und gleichzeitig eine oder mehrere Lagen der Faserverstärkung mit in die Presse einlaufen läßt. In der Doppelbandpresse erfolgt die Imprägnierung der Matten, Gelege oder Gewebe mit den aufgeschmolzenen Ausgangsstoffen, sowie die Bildung bzw. Aushärtung der Polyimide bei Drucken von 1 bis 20 bar und Temperaturen von 100 bis 300 °C. Die Fertigung von Polyimid-Prepregs erfolgt beispielsweise auf Imprägnieranlagen unter Einsatz von Geweben und Lösungen des erfindungsgemäßen Polyimidharzes in NMP. Die Konzentration der Lösungen liegt bei etwa 20 - 60 Gew. %. Die Temperatur im Trockner, beispielsweise einem Trockenturm bzw. einem waagrechten Trockentunnel, beträgt etwa 150 - 200 °C. Die nur teilweise ausgehärteten faserverstärkten Polyimid-Prepregs lassen sich in einem späteren Verarbeitungsschritt unter Druck- und Temperatureinwirkung zu einem Fertigteil verarbeiten, beispielsweise zu Leiterplatten, Elektrospulern, Teilen von Verbrennungsmotoren oder Geräteteilen für die Luft- und Raumfahrt.

50 Beispiel 1:

1.1. Herstellung des Diamins (2,5 Bis (4-Aminophenylthio)thiadiazol)

Die Herstellung des Diamins erfolgte in Anlehnung an E. Müller, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band IX (1955) p. 93 und Band XI (1957) p. 341, G. Thieme, Stuttgart.

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 3 g Natriumhydroxid in 5 ml Wasser gelöst, 3,8 g (25 mmol) 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol zugegeben und auf 100 °C erhitzt. Die entstandene klare Lösung wurde 30 Minuten gerührt, worauf 79 g (50 mmol) 1-Chlor-4-Nitrobenzol, gelöst in 75 ml DMF, zugetropft wurden. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann weitgehend eingedampft und abgekühlt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, gerührt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Filterrückstand wurde in Aceton gelöst, mit Wasser gefällt, filtriert und getrocknet. Man erhielt 8,8 g (80 % d. Th.) 2,5 Bis-(4-Nitrothiophenyl)thiadiazol mit einem Schmelzpunkt von 210 °C und einem Schwefelgehalt von 24,5 Gew. %.

Die Nitroverbindung wurde in Toluol gelöst (5 %ige Lösung), 2,5 Gew. % eines Palladium-

Kohlenstoffkatalysators (Fa. Heraeus, 5 % Pd auf C) zugesetzt und sodann bei 170 °C mittels Tauchrohres während 7 Stunden Wasserstoff eingeleitet, bis kein Wasserstoffverbrauch mehr erfolgte. Nach Abfiltration des Katalysators und Eindampfen der Lösung erhielt man 7,3 g (97 % d. Th.) 2,5 Bis-(4-Aminophenylthio)thiadiazol.

5 Fp = 253 °C
Schwefel-Gehalt = 29 Gew. %

1.2. Herstellung des Bismaleinimids (2,5 Bis (4-maleinimidophenylthio)thiadiazol)

10 332 g (1 Mol) des gemäß 1.1 hergestellten Diamins wurden in 500 g DMF gelöst und 196 g (2 Mol) Maleinsäureanhydrid, gelöst in 500 g DMF, bei -5 °C portionsweise zugegeben. Danach fügte man 300 g Essigsäureanhydrid und 15 g Na-Aacetat (fest) zu, erwärmt auf 55 °C und hielt diese Temperatur während 1 Stunde. Dann ließ man das Reaktionsgemisch langsam in 5000 g Eiswasser einlaufen und rührte während 3 Stunden, wobei das Bismaleinimid ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit 4000 g Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral war. Nach dem Trocknen wurden 454 g 2,5 Bis(4-maleinimidophenylthio)thiadiazol (90 % d. Th.) erhalten.

15 Fp = 263 °C

1.3. Herstellung des Polyimids

20 Die gemäß 1.1 und 1.2 hergestellten Diamine und Bismaleinimide wurden im Molverhältnis 0,4:1 vermischt, auf eine Korngröße von unter 0,2 mm gemahlen und innerhalb von 5 Minuten bei 150 °C aufgeschmolzen. Das erhaltene Polyimid wurde abgekühlt und wieder auf eine Korngröße von unter 0,2 mm gemahlen.

25 24 kg/h des Polyimidpulvers wurden aus einem Schüttkasten auf das Band einer Doppelbandpresse dosiert und gleichzeitig ein Glasgewebe mit 296 g/m² Flächengewicht (Nr. 92626, Interglas) zugefahren. Die Temperatur in der Heizzone der Doppelbandpresse betrug 150 °C, der Preßdruck 5 bar, die Bandgeschwindigkeit lag bei 2 m/min. Nach dem Abkühlen unter Druck in einer anschließenden Kühlzone der Doppelbandpresse erhielt man eine 0,23 mm dicke, 1 m breite Prepregplatte. Die Eigenschaften der Platte nach dem Aushärten (10 Minuten bei 160 °C drucklos, 1 Stunde bei 180 °C und 20 bar Druck, 48 Stunden bei 200 °C drucklos) sind in Tabelle I zusammengestellt.

30 Beispiel 2:

2.1. Herstellung des Diamins (2-(4-Aminophenylthio)4-(4-Aminophenoxy)thiazol)

35 3 g Natriumhydroxid wurden in einem 250 ml Dreihalskolben in 5 ml Wasser gelöst und 3,3 g (25 mmol) Rhodanin zugegeben. Die erhaltene klare Lösung wurde auf 100 °C erwärmt und 6,25 g (50 mmol) p-Chloranilin, in 75 ml DMF gelöst, zugegeben, worauf man 4 Stunden unter Rückfluß kochte. Anschließend wurde unter Vakuum weitgehend eingedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Der Niederschlag wurde filtriert, in Aceton gelöst, mit Wasser gefällt, filtriert und getrocknet. Man erhielt 6,3 g 2-(4-Aminophenylthio)-4-(4-Aminophenoxy)thiazol (80 % d. Th.) mit 20,3 Gew. % Schwefelgehalt und einem Schmelzpunkt von 175 °C.

40 2.2. Herstellung des Bismaleinimids (2-(4-Maleinimidophenylthio)4-(4-Maleinimidophenoxy)thiazol)

45 315 g des gemäß 2.1 hergestellten Diamins (1 Mol) wurden in 500 g DMF gelöst und 196 g (2 Mol) Maleinsäureanhydrid, in 500 g DMF gelöst, bei -5 °C portionsweise zugegeben. Danach fügte man 300 g Essigsäureanhydrid und 15 g Natriumacetat (fest) zu, erwärmt das Reaktionsgemisch auf 55 °C und hielt eine Stunde bei dieser Temperatur. Danach ließ man das Reaktionsgemisch langsam in 5000 g Eiswasser zulaufen und rührte 3 Stunden, wobei das Bismaleinimid ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit etwa 4000 g Wasser gewaschen, bis das Filtrat einen pH-Wert von 7 aufwies. Nach dem Trocknen erhielt man 438 g (90 % d. Th.) 2-(4-Maleinimidophenylthio)-4-(4-Maleinimidophenoxy)thiazol mit einem Schmelzpunkt von 205 °C.

50 2.3. Herstellung des Polyimids

50 Die gemäß 2.1 und 2.2 hergestellten Diamine und Bismaleinimide wurden im Molverhältnis 0,4:1 gemeinsam während 5 Minuten bei 150 °C aufgeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde auf eine Korngröße von unter 0,1 mm vermahlen und in NMP zu einer 50 Gew. %igen Lösung (Viskosität bei Raumtemperatur: 0,5 Pas) gelöst.

55 Ein 1 m breites Glasgewebe mit 296 g/m² Flächengewicht (Nr. 92626, Interglas) wurde auf einer kontinuierlichen Imprägnieranlage bei 23 °C mit dieser Lösung imprägniert. Die Spaltbreite der Rakel wurde so gewählt, daß nach dem Trocknen bei 150 °C während 8 Minuten im Trockenturm ein Prepreg mit einem Harzgehalt von 40 Gew. % erhalten wurde. Das Prepreg wurde anschließend während 15 Minuten bei 160 °C drucklos und während 1 Stunde bei 180 °C und 20 bar Druck gehärtet, sowie während 48 Stunden bei 200 °C drucklos getempert. Die Dicke des Laminats betrug 0,24 mm, das Flächengewicht 493 g/m². Die mechanischen Eigenschaften des Laminats sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 3:

Die gemäß 1.1 und 1.2 hergestellten Diamine und Bismaleinimide wurden im Molverhältnis 0,4:1 gemeinsam während 5 Minuten bei 150 °C aufgeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde auf eine Korngröße von unter 0,1 mm vermahlen und in NMP zu einer 50 Gew.-%igen Lösung (Viskosität bei Raumtemperatur: 1 Pas) gelöst. Auf einer kontinuierlichen Imprägnieranlage wurde ein Gelege aus unidirektionalem (UD) Kohlefaserrrovings (820 tex, Toho Rayon^(R) HTA7 12000) mit 185 Strängen pro 1 m Breite mit der Polyimidlösung imprägniert. Die Spaltbreite der Rakel wurde so gewählt, daß nach dem Trocknen bei 150 °C während 8 Minuten im Trockenturm ein Prepreg mit einem Harzgehalt von 40 Gew.-% erhalten wurde. Das Prepreg wurde anschließend während 15 Minuten bei 160 °C drucklos und während 1 Stunde bei 180 °C und 20 bar Druck gehärtet, sowie während 48 Stunden bei 200 °C drucklos getempert. Die Dicke des Laminats betrug 0,12 mm, das Flächengewicht 250 g/m². Die mechanischen Eigenschaften des Laminats sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 4:

Analog zu Beispiel 3 wurde ein faserverstärktes Laminat hergestellt, wobei jedoch als Faserverstärkung statt der Kohlefaser ein Gelege aus unidirektionalem (UD) Kevlar 49 (Aramidfaser von Du Pont), das aus 950 Strängen zu je 158 tex pro 1 m Breite bestand, zur Imprägnierung mit der Polyimidlösung verwendet wurde.

Das ausgehärtete Laminat war 0,14 mm dick, das Flächengewicht lag bei 250 g/m². Die mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 5:

Analog zu Beispiel 3 wurde ein faserverstärktes Laminat hergestellt, wobei jedoch als Faserverstärkung statt der UD-Kohlefaser ein unidirektionales (UD) Gelege aus einer Keramikfaser (Si-Ti-C-O-Faser, Tyranno^(R) von Fa. Ube, Japan), das aus 1500 Strängen zu je 100 tex pro 1 m Breite bestand, zur Imprägnierung mit der Polyimidlösung verwendet wurde.

Das ausgehärtete Laminat war 0,12 mm dick, das Flächengewicht lag bei 250 g/m². Die mechanischen Eigenschaften des Laminats sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 6:

Analog zu Beispiel 3 wurde ein faserverstärktes Laminat hergestellt, wobei jedoch als Faserverstärkung statt der Kohlefaser ein unidirektionaler Glasroving der Fa. Gevetex, BRD (EC 11-2400 K 247(50)) mit der Polyimidlösung imprägniert wurde. Pro 1 m Breite wurden 65 Stränge mit je 2400 tex verlegt.

Das ausgehärtete Laminat war 1,2 mm dick, das Flächengewicht lag bei 250 g/m². Die mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Polyimidlaminate mit 60 Gew.-% Verstärkungsfasern

	Zugfestigkeit* (N/mm ²)	Dehnung* (%)	E-Modul* (N/mm ²)	Schlagzähigkeit** (J/m)	Dichte (g/cm ³)	Verstärkung
1	600	6	23 000	1 000	2,1	Glasgewebe
2	650	5	24 000	1 000	2,1	Glasgewebe
3	1700	-	130 000	-	1,7	C-Faser UD
4	1300	-	75 000	-	1,4	Aramid UD
5	1300	-	90 000	-	2,1	Keramik UD
6	1100	-	51 000	-	2,1	Glas UD

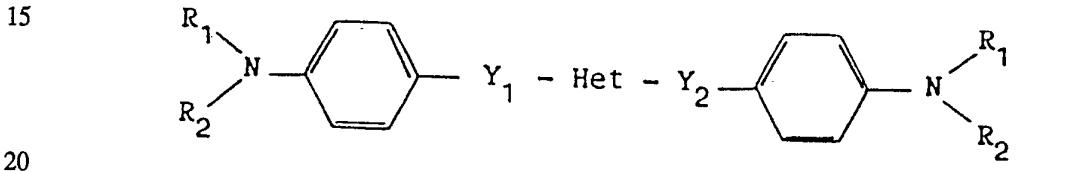
* gemäß Norm EN 61

** gemäß Izod

PATENTANSPRÜCHE

5

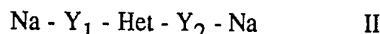
- 10 1. Diamine und Bismaleinimide der allgemeinen Formel I,



25 in der R₁ und R₂ ein H-Atom oder gemeinsam die Gruppe -OC-CH=CH-CO-, Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander O oder S, und Het einen Thiazol- oder Thiadiazolring bedeuten.

30 2. Diamine und Bismaleinimide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Y₁ und Y₂ gleich sind.

35 3. Verfahren zur Herstellung von Diaminen oder Bismaleinimiden gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel II,



40 45 in der Y₁, Y₂ und Het die oben angegebene Bedeutung haben, entweder mit p-Chloranilin oder mit p-Chlornitrobenzol umsetzt, wobei bei Verwendung von p-Chlornitrobenzol die beiden Nitrogruppen des erhaltenen Reaktionsproduktes anschließend zu Aminogruppen reduziert werden, worauf man die so erhaltenen Diamine der allgemeinen Formel I gegebenenfalls mit Maleinsäure oder deren Derivaten zu Bismaleinimiden der allgemeinen Formel I umsetzt.

50 5. Polyimide, bestehend aus sich wiederholenden monomeren Einheiten von Bismaleinimiden der allgemeinen Formel I und gegebenenfalls Diaminen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2.

55 6. Polyimide gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Diamine und Bismaleinimide in einem molaren Verhältnis von 0 : 1 bis 0,8 : 1, besonders bevorzugt von 0,2 : 1 bis 0,6 : 1 enthalten.

7. Polyimide gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie nicht vollständig ausgehärtet sind.

8. Polyimide gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Fasern verstärkt sind.

9. Verfahren zur Herstellung von Polyimiden gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Bismaleinimide der allgemeinen Formel I mit oder ohne Diamine der allgemeine Formel I verschmilzt, wobei ein Polyimidharz entsteht, das gegebenenfalls erst in einem weiteren Verfahrensschritt vollständig ausgehärtet wird, und daß man gegebenenfalls die Monomerkomponente oder das nicht vollständig ausgehärtete Polyimidharz mit Verstärkungsfasern in Kontakt bringt.

60