



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 F 222/40
C 08 F 226/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

636 889

⑳ Gesuchsnummer: 8083/78

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉔ Anmeldungsdatum: 27.07.1978

㉔ Patent erteilt: 30.06.1983

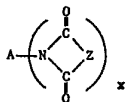
④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.06.1983

⑦② Erfinder:
Dr. Theobald Haug, Frenkendorf
Jürg Kiefer, Reinach BL

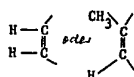
⑤④ Lagerstabile, heisshärtbare Mischungen auf Basis von Polyimiden.

⑤⑦ Lagerstabile, heisshärtbare Mischungen aus

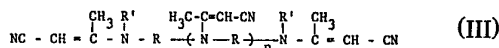
a) Poly-imiden ungesättigter Dicarbonsäuren der Formel I



in der A einen x-wertigen organischen Rest mit mindestens 2 und höchstens 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, Z für einen Rest der Formel



b) Poly-(β-iminocrotonsäurenitrilen) der Formel II, III und/oder IV

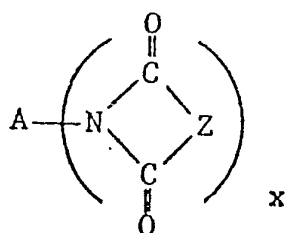


worin Y einen m-wertigen organischen Rest mit mindestens 2 und höchstens 30 Kohlenstoffatomen, R' ein Wasserstoffatom, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen oder Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, R einen aliphatischen oder aromatischen Rest mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, E zusammen mit den beiden Stickstoffatomen einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, m 2 oder 3 und n 1 oder 2 bedeuten, eignen sich zur Herstellung von Formstoffen, vorzugsweise durch Giessen der Harzmischung oder durch Laminieren oder Verkleben von Substraten.

PATENTANSPRÜCHE

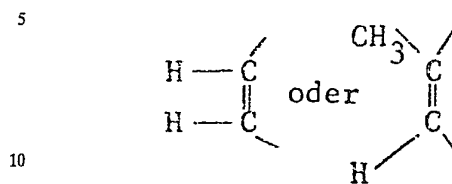
1. Lagerstabile, heisshärtbare Mischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthalten

a) Poly-imide ungesättigter Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel I



(I)

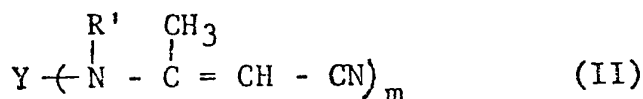
in der A einen x-wertigen organischen Rest mit mindestens 2 und höchstens 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, Z für einen Rest der Formel



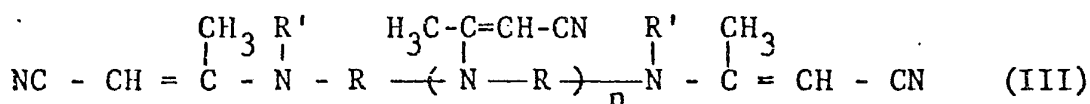
10

steht, und x die Zahl 2 oder 3 bedeutet, und

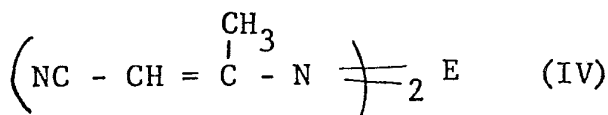
b) Poly-(β-iminocrotonsäurenitrile) der Formel II, III und/oder IV



(II)



(III)



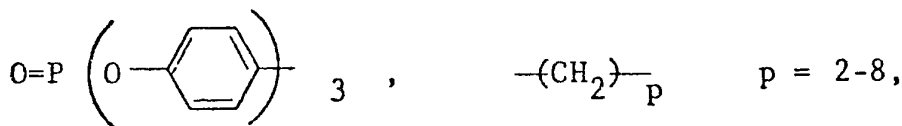
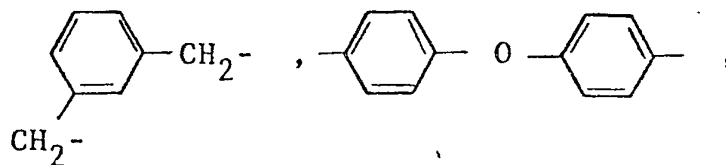
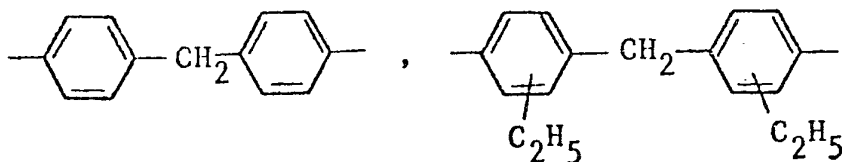
(IV)

worin Y einen m-wertigen organischen Rest mit mindestens 2 und höchstens 30 Kohlenstoffatomen, R' ein Wasserstoffatom, ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 oder 6

30 Kohlenstoffatomen oder Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, R einen aliphatischen oder aromatischen Rest mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, E zusammen mit den beiden Stickstoffatomen einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, m 2 oder 3 und n 1 oder 2 bedeuten.

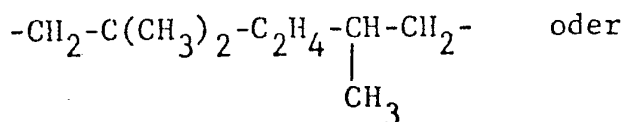
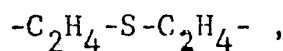
35 2. Mischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthalten

a) Poly-imide der Formel I, in der A einen Rest der Formel

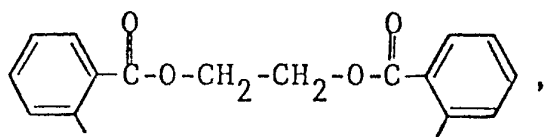


p = 2-8,

60

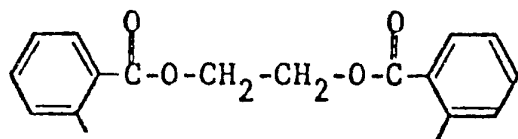
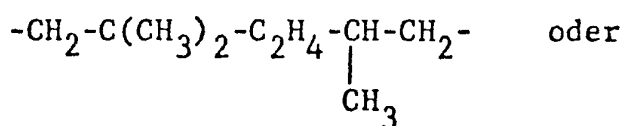
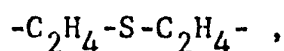
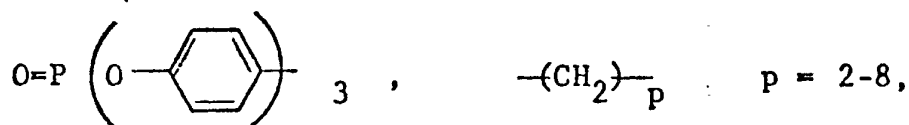
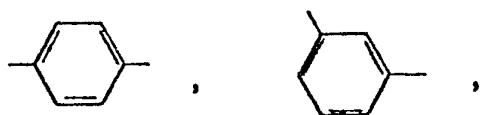
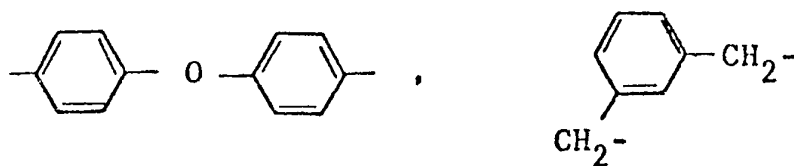
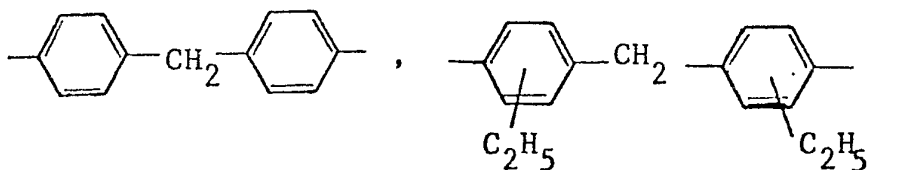


oder

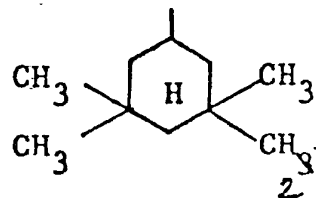


Z den Vinylenrest und x 2 bzw. 3 bedeuten, und
b) Poly-(β -iminocrotonsäurenitrile) der Formel II, III und/oder IV, worin Y einen Rest der Formel

5

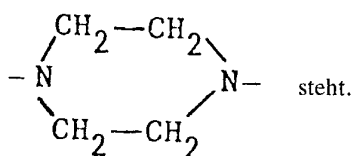
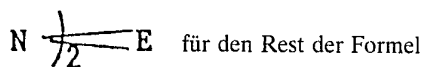


oder



55

R' ein Wasserstoffatom und R den Äthylenrest bedeuten und die Gruppierung



steht.

3. Mischungen gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie

a) Poly-imide der Formel I und

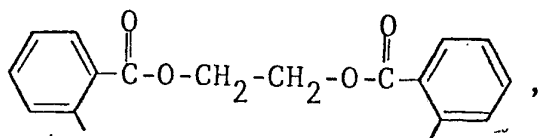
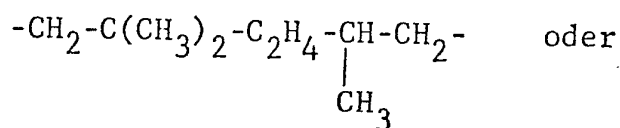
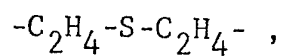
b) Poly-(β -iminocrotonsäurenitrile) der Formel II oder III

enthalten.

4. Mischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Mischung pro 1 Äquivalent β -Iminocrotonsäurenitril 1 bis 5 Äquivalente Maleinimidgruppen vorhanden sind.

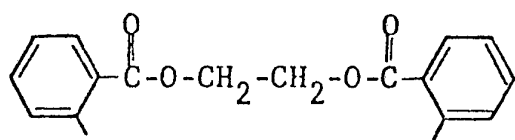
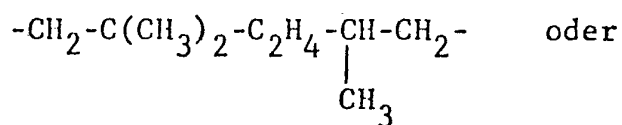
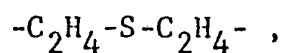
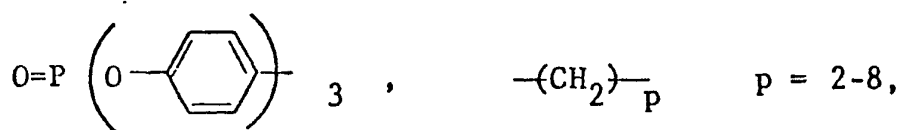
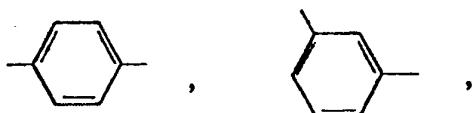
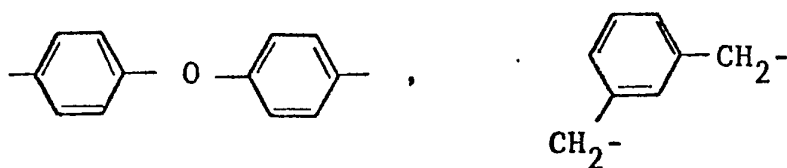
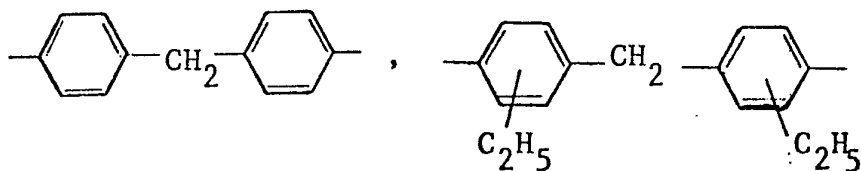
5. Mischungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass pro 1 Äquivalent β -Iminocrotonsäurenitril 1,3 bis 3 Äquivalente Maleinimidgruppen vorhanden sind.

6. Mischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Polyimid der Formel I N,N'-Hexamethylen-bis-

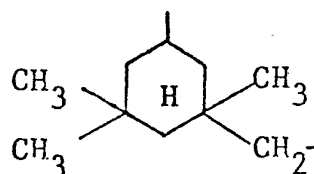


Z den Vinylenrest und x 2 bzw. 3 bedeuten, und

b) Poly-(β -imidocrotonsäurenitrile) der Formel II, III und/oder IV, worin Y einen Rest der Formeln

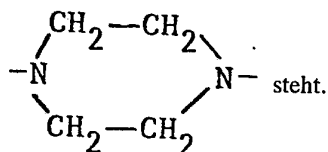


oder

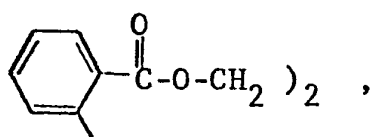
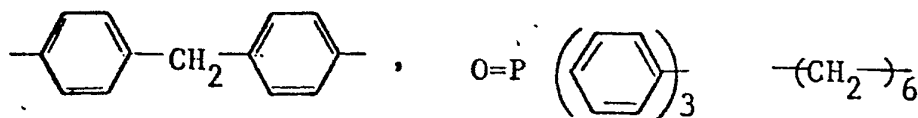


R' ein Wasserstoffatom und R den Äthylenrest bedeuten und die Gruppierung

N $\frac{1}{2}$ E für den Rest der Formel

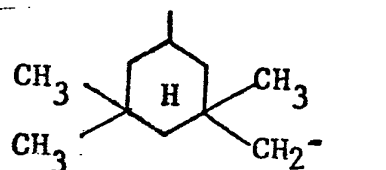
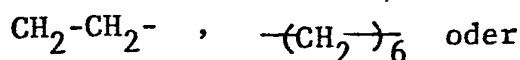


10



Z den Vinylenrest und x 2 oder 3 bedeuten, in der Formel II Y für einen Rest der Formeln

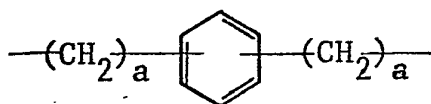
25



steht, R' ein Wasserstoffatom bedeutet und m für 2 steht und worin in der Formel III R für Äthylen steht, R' ein Wasserstoffatom bedeutet und n für 1 steht.

Die Poly-imide der Formel I stellen eine bekannte Verbindungsklasse dar und können durch Anwendung der in der Amerikanischen Patentschrift 3010290 und in der Britischen Patentschrift 1 137 592 beschriebenen Methoden durch Umsetzen der entsprechenden Diamine mit den ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden in einem polaren Lösungsmittel und in Gegenwart eines Katalysators hergestellt werden.

Das Symbol A in der Formel I kann einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest, einen Cyclohexylenrest oder einen Rest der Formel



in der a eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt, bedeuten.

Das Symbol A kann auch mehrere Phenylen- oder Cyclohexylenreste umfassen, die direkt oder durch eine einfache Valenzbindung oder durch ein Atom oder eine inerte Gruppe, wie beispielsweise Sauerstoff- oder Schwefelatome, Alkylengruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder über folgende Gruppen -CO-, -SO₂-, -NR- (R=Alkyl), -N=N-, -CONH-, -COO-, -CONH-A-NHCO-, O=P(O-)₃, S=P(O-)₃ verbunden sind. Ausserdem können die verschiedenen Phenylen- oder Cyclohexylen-Reste durch Methylgruppen substituiert sein.

In einer besonderen Ausführungsform bestehen die erfindungsgemässen Mischungen aus

- Poly-imiden der Formel I und
 - Poly-(β-iminocrotonsäurenitrilen) der Formel II oder III,
- 5 worin in der Formel I A einen Rest der Formeln

40 Als spezielle Beispiele für Poly-imide der Formel I seien genannt:

- N,N'-Äthylen-bis-maleinimid,
- N,N'-Hexamethylen-bis-maleinimid,
- N,N'-m-Phenylen-bis-maleinimid,
- 45 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'-Diphenyläther-bis-maleinimid,
- N,N'-4,4'-Diphenylsulfon-bis-maleinimid,
- 50 N,N'-4,4'-Dicyclohexylmethan-bis-maleinimid,
- N,N'-α,α'-4,4'-Dimethylcyclohexan-bis-maleinimid,
- N,N'-m-Xylylen-bis-maleinimid,
- N,N'-p-Xylylen-bis-maleinimid,
- N,N'-4,4'-Diphenylcyclohexan-bis-maleinimid,
- 55 N,N'-m-Phenylen-bis-citraconimid,
- N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-citraconimid,
- N,N'-4,4'-2,2-Diphenylpropan-bis-maleinimid,

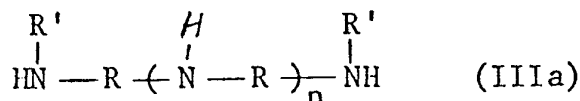
das N,N',N''-Trismaleinimid des Tris-(4-aminophenyl)-phosphats und

60 das N,N',N''-Trismaleinimid des Tris-(4-aminophenyl)-thiophosphats.

Man kann auch Mischungen von zwei oder mehreren dieser Polyimide verwenden.

Die N-Alkylen- oder N-Arylen-poly-(β-iminocrotonsäurenitrile) der Formeln II bis IV gehören ebenfalls zu einer bekannten Verbindungsklasse und können nach den in «Journal für praktische Chemie», Band 78 (1908), Seite 497, oder in «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft», Band 60 (1927), Seite

1826, beschriebenen Verfahren hergestellt werden, indem man β -Aminocrotonsäurenitril mit Polyaminen der Formeln IIa bis IVa

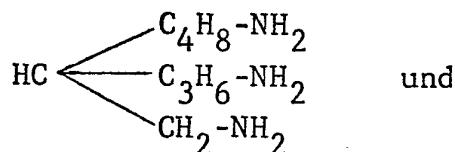
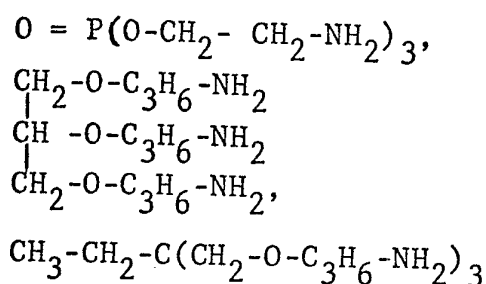


worin Y, R, R', m, n und E die gleiche Bedeutung wie in den Formeln II bis IV haben, unter Abspaltung von Ammoniak umgesetzt.

Als Beispiele für Amine der Formel IIa seien genannt: Äthylendiamin, Butylendiamin, Hexamethylendiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, Octamethylendiamin, Decamethylendiamin, Dodecamethylendiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan, 2,5-Dimethyl-1,5-diaminoheptan, 2,5-Dimethyl-1,6-diaminohexan, 2,5-Dimethyl-1,7-diaminoheptan, 3,3,5-Trimethyl-1,6-diaminohexan, 1,2-Bis-(3-aminopropoxy)-äthan, 3-Methoxy-1,6-diaminohexan, $H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_3NH_2$, $H_2N(CH_2)_3NH_2$, $H_2N-C_2H_4-S-C_2H_4-NH_2$, $H_2N(CH_2)_3N(CH_2)_3NH_2$, 4,4-Diamino-dicyclohexylmethan, 1,4-Diamino-cyclohexan, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethan, Bis-(4-aminophenyl)-2,2-propan, 4,4'-Diaminodiphenyläther, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 1,5-Diaminonaphthalin, m-Xylendiamin, p-Xylendiamin, Bis-(γ -aminopropyl)-5,5-dimethyl-hydantoin, 4,4'-Diaminotriphenylphosphat, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin («Isophorondiamin»), 4,4'-Methylen-bis-(2-methylcyclohexylamin), 4-Amino-3-aminomethylpiperidin, N-substituierte 3-Amino-4-aminomethylpyrrolidine, Phenylindandiamin, 2,5-Di-(ω -aminoalkyl)-pyrazin, Bis-(p-amino-benzoesäureester) oder Bis-(anthranilsäureester) von aliphatischen Diolen sowie diskundäre Diamine, wie N,N'-Di-(cyclohexyl)-hexamethylendiamin oder N,N'-Di-(cyclopentyl)-hexamethylendiamin.

Als Beispiel für dreiwertige Amine der Formel IIa seien genannt:

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'-Triaminobenzophenon, 2,4,4'-Triamino-3-methyl-diphenylmethan, N,N,N-Tri-(4-aminophenyl)-amin, Tri-(4-aminophenyl)-methan, Tri-(4-aminophenyl)-phosphat, Tri-(4-aminophenyl)-phosphit, Tri-(4-aminophenyl)-thiophosphat sowie



1,8-Diamino-4-aminomethyl-octan.

Als Amine der Formel IIIa sind zum Beispiel die Dialkylentriamine und Trialkylentetramine geeignet, vorzugsweise solche mit einem 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest, wie zum Beispiel Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin oder Tributylentetramin.

Als Amine der Formel IVa seien Piperazin und Imidazolidin genannt.

Das Mischungsverhältnis zwischen den Poly-imiden der Formel I und den β -Iminocrotonsäurenitrilen der Formeln II–IV kann in einem weiten Bereich variieren. Es wird so gewählt, dass die Anzahl der Äquivalente an β -Iminocrotonylgruppen höchstens gleich der Anzahl an Äquivalenten Imidgruppen ist. Vorzugsweise ist in der härtbaren Mischung ein äquivalenter Überschuss an Imidgruppen, bezogen auf die Äquivalente β -Iminocrotonylgruppen vorhanden. Im härtbaren Gemisch kann ein bis zu 5-facher Überschuss an Imidgruppenäquivalenten vorhanden sein. Vorzugsweise sind in den härtbaren Mischungen pro 1 Äquivalent β -Iminocrotonsäurenitril 1,3 bis 3 Äquivalente Maleinimidgruppen vorhanden.

Die Aushärtung der erfindungsgemässen Mischungen erfolgt durch Erwärmen der Mischungen auf Temperaturen zwischen 50–280°C, vorzugsweise 150–250°C, wobei die Mischungen ohne Abgabe von flüchtigen Reaktionsprodukten in vernetzte, unlösliche und unschmelzbare Produkte übergehen.

Für manche technische Anwendung ist der Zusatz eines Härtungskatalysators vorteilhaft. Durch Zugabe von zum Beispiel einer geringen Menge eines organischen Peroxids oder Persalzes wird der ausgehärtete Zustand rascher erreicht. Dazu sind Verbindungen wie Di-tert.-butylperoxid, Dilaurylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid oder tert.-Butylperbenzoat in einer Konzentration von 0,01–5%, vorzugsweise 0,25–0,5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der härtbaren Mischung, geeignet. Es können jedoch auch andere, nicht peroxidische Härtungsbeschleuniger oder Zusätze, die die Härtung günstig beeinflussen, eingesetzt werden.

Es ist auch möglich, aus den erfindungsgemässen Mischungen erst ein Präpolymer herzustellen, indem man die homogen gemischten, gegebenenfalls fein vermahlenden Ausgangsmaterialien zeitweise auf 50–140°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: Dimethylformamid, Tetramethylharnstoff, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Dichloräthylen, Tetrachloräthylen, Tetrachloräthan, Tetrabromäthan, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Cyclohexanon, Dioxan, oder alkylierte aromatische Kohlenwasserstoffe.

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

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von vernetzten, unlöslichen und unschmelzbaren Kunststoffprodukten aus den erfindungsgemässen härtbaren Mischungen, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Mischungen gegebenenfalls in Gegenwart eines Härtungskatalysators, bei Temperaturen zwischen 50 und 280°C, vorzugsweise 150 bis 250°C, umsetzt.

Die erfindungsgemässe Herstellung der vernetzten, unschmelzbaren Produkte erfolgt in der Regel unter gleichzeitiger Formgebung zu Formkörpern, Flächengebilden, Laminaten, Verklebungen oder Schäumen. Dabei können den härtbaren Massen die in der Technologie der härtbaren Kunststoffe gebräuchlichen Zusätze, wie Füllstoffe, Weichmacher, Pigmente, Farbstoffe, Formtrennmittel, Treibmittel, flammhemmende Stoffe, zugesetzt werden. Als Füllstoffe können zum Beispiel Glasfasern, Glimmer, Quarzmehl, Kaolin, kolloidales Siliziumdioxid oder Metallpulver verwendet werden; als Formtrennmittel kann zum Beispiel Calciumstearat dienen und als Treibmittel können beispielsweise Azodicarbonsäureamide,

α, α' -Azoisobuttersäurenitril oder organische Sulfohydrazide verwendet werden. Das Treibmittel wird je nach Art in Mengen von 0,5–15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Gemisches, eingesetzt.

Wird aus den härtbaren Mischungen zuerst ein Präpolymer hergestellt, so kann dieses, zu einem feinen Pulver vermahlen, nach dem Wirbelsinterverfahren als Oberflächenschutzmittel verwendet werden. Eine Lösung oder Suspension des Präpolymers 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 oder Suspensionen imprägniert und das Lösungsmittel durch einen Trocknungsvorgang entfernt. Die weitere Härtung erfolgt in einer Presse bei vorzugsweise 170–250°C und 5–200 kp/cm² 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.

Tabelle 1

Mischung Nr.	Maleinimid	Crotonsäurederivat	Gelierzeit bei 150°C (Minuten + Sekunden)
1*			4'15"
2*	do.		3'55" ¹⁾
3*			25'
4*	do.		4'25"
5			0'20"
6	do.		0'7"
7			0'5"

¹⁾ bei 160°C

Vergleich der Gelierzeit von erfindungsgemässen Mischungen* aus Bis-maleinimiden und Bis-(β -iminocrotonsäurenitrilen) mit Mischungen gemäss DE-OS 2529092 aus Bis-maleinimiden und Bis-(β -aminocrotonsäureestern bzw. -amiden).

Beispiel 1

63,5 g (0,23 Mol) N,N'-Hexamethylen-bis-maleinimid (im folgenden als «Bis-imid I» bezeichnet) und 38,0 g (0,15 Mol) N,N'-Diphenylmethan-bis-(β -iminocrotonsäurenitril) werden gemischt, bei 150°C aufgeschmolzen und im Vakuum entgast. Die Schmelze wird in eine heisse Form mit den Massen 135×135×4 mm gegossen und durch stufenweises Härten bei 140°C/4 h, 160°C/4 h, 180°C/10 h, 200°C/3 h und 220°C/1 h in eine harte, durchsichtige Platte verwandelt, deren Prüfdaten in Tabelle 2 angegeben sind.

Beispiel 2

69,7 g (0,25 Mol) Bis-imid I und 30,0 g (0,125 Mol) N,N'-1,3-Phenylen-bis-(β -iminocrotonsäurenitril) werden gemischt und wie in Beispiel 1 in eine klardurchsichtige Platte verwandelt, deren Prüfdaten in Tabelle 2 angegeben sind.

Beispiel 3

44,2 g (0,16 Mol) Bis-imid I und 19,7 g (0,08 Mol) N,N'-Hexamethylen-bis-(β -iminocrotonsäurenitril) werden gut gemischt. 8,2 g dieser Mischung werden in eine 150°C heisse, rechteckige Metallform mit den Innenmassen 60×28 mm gegeben, weitere 5 g dieser Mischung werden in eine 160°C heisse, runde Metallform mit dem Durchmesser 50 mm gegeben. Das Gemisch schmilzt rasch zu einer homogenen Flüssigkeit zusammen, die durch Härten bei 160°C/6 h und 180°C/2 h in einen rechteckigen Formkörper mit den Massen 60×28×4 mm bzw. einen scheibenförmigen Formkörper mit dem Durchmesser 50 mm und einer Dicke von etwa 2 mm verwandelt wird. Die Prüfdaten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 4

33,1 g (0,12 Mol) Bis-imid I und 11,4 g (0,06 Mol) N,N'-Äthylen-bis-(β -iminocrotonsäurenitril) werden wie in Beispiel 3 gut gemischt und in rechteckige bzw. scheibenförmige Prüfkörper überführt, deren Messdaten in Tabelle 2 aufgeführt sind.

Beispiel 5

16,4 g (0,06 Mol) Bis-imid I und 12,0 g (0,04 Mol) N,N'-Isophoron-bis-(β -iminocrotonsäurenitril) werden wie in Beispiel 3 gut gemischt und in rechteckige bzw. scheibenförmige Prüfkörper überführt, deren Messdaten in Tabelle 2 aufgeführt sind.

Beispiel 6

16,6 g (0,06 Mol) Bis-Imid I, 18,4 g (0,04 Mol) Äthylenglycol-bis-(2-maleinimido-benzoesäureester), 5,95 g (0,025 Mol) N,N'-1,4-Phenylen-bis-(β -iminocrotonsäurenitril) und 8,20 g (0,025 Mol) N,N'-4,4-Diphenylmethan-bis-(β -iminocrotonsäurenitril) werden gut gemischt und wie in Beispiel 3 in rechteckige bzw. scheibenförmige Prüfkörper überführt, die noch 1,5 h bei 200°C nachgehärtet werden. Die Messdaten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 7

24,8 g (0,09 Mol) Bis-imid I und 12,0 g (0,04 Mol) des Tris-(β -iminocrotonsäurenitrils), hergestellt aus Diäthylentriamin und β -Aminocrotonsäurenitril, werden gut gemischt und wie in Beispiel 3 in rechteckige und scheibenförmige Prüfkörper überführt, die wie in Beispiel 6 nachgehärtet werden. Die Prüfdaten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 8

35,8 g (0,1 Mol) N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid, 11,0 g (0,033 Mol) N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-(β -iminocrotonsäurenitril), 47,0 g gemahlene Glasfasern und 1,2 g Calciumstearat werden in einer Kugelmühle gut gemischt. In einer auf 160°C vorgeheizten Form werden Prüfkörper mit den Massen 60×10×4 mm bzw. Scheiben mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Dicke von 2 mm hergestellt, indem man die benötigte Menge des Gemisches in diese Form gibt und dieses bei einer Temperatur von 160°C und einem Pressdruck von ca. 400 Kp/cm² in harte Formkörper überführt. Diese werden ausserhalb der Form nachgehärtet bei 160°C/1 h, 180°C/3 h, 200°C/6 h und 220°C/2 h. Die Messdaten dieser Prüfkörper sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 9

35,8 g (0,10 Mol) N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid, 12,3 g (0,15 Mol) N,N'-Hexamethylen-bis-(β -iminocrotonsäurenitril) und 48,1 g gemahlene Glasfasern werden wie in Beispiel 8 gemischt und Prüfkörper daraus hergestellt, ihre Prüfdaten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 10

122 g (0,20 Mol) des N,N',N''-Trismaleinimids von Tris-(4-aminophenyl)-phosphat, 65 g (0,20 Mol) N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-(β -iminocrotonsäurenitril), 502 g Quarzmehl und 3,5 g OP-Wachs werden in einer Kugelmühle intensiv gemischt. Bei einer Presstemperatur von 170°C und einem Pressdruck von ca. 230 Kp/cm² werden aus dieser Mischung Platten mit den Massen 140×140×4 mm gepresst. Die mechanischen Prüfdaten dieses Formkörpers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

	Beispiel 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Biegefestigkeit nach VSM* 77103 (N/mm ²)	134,9	153,3	159,8	93,5	67,7	77,8	57,9	81,2	76,0	56,6
Durchbiegung (mm)	6,3	7,1	10,0	3,0	2,8	3,2	2,0	1,1	1,75	0,47
Schlagbiegefestigkeit nach VSM 77105 (KJ/m ²)	26,8	19,4			3,07	4,9	2,7	3,6		1,3
Formbeständigkeit in der Wärme nach ISO/R 75** (°C)	211	214								246
Dielektrischer Verlustfaktor tg δ .10 ² bei 50 Hz, 23°C	0,55		0,40	0,37	0,75	0,50	1,38	0,63		
Dielektrizitätskonstante ϵ_R bei 50 Hz, 23°C	3,6		3,7		4,3	4,1	4,4	4,9		
Spezifischer Durchgangswiderstand (Ω .cm)	4,5. 10 ¹⁶		1,2. 10 ¹⁵	3,3. 10 ¹⁵	4,8. 10 ¹⁵	2,2. 10 ¹⁵	2,2. 10 ¹⁵	1,2. 10 ¹⁶		

* VSM: Normen des Vereins Schweizerischer Maschinenindustrieller

** ISO/R: Normen der International Standard Organization/Recommendation