

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-61673

(P2017-61673A)

(43) 公開日 平成29年3月30日(2017.3.30)

| | | |
|-----------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| CO8G 73/08 (2006.01) | CO8G 73/08 | 4FO72 |
| CO8J 5/24 (2006.01) | CO8J 5/24 CEZ | 4JO43 |

審査請求 有 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 35 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2016-132076 (P2016-132076) | (71) 出願人 | 514184290 エアバス・ディフェンス・アンド・スペース・ゲーエムベーハー |
| (22) 出願日 | 平成28年7月1日(2016.7.1) | (74) 代理人 | 100106002 弁理士 正林 真之 |
| (31) 優先権主張番号 | 10 2015 008 496.8 | (74) 代理人 | 100120891 弁理士 林 一好 |
| (32) 優先日 | 平成27年7月3日(2015.7.3) | (72) 発明者 | マイアー クリストフ ドイツ連邦共和国 81739 ミュンヘン ウルリッヒーフォンフッテン シュトラッセ 25 |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ(DE) | | |

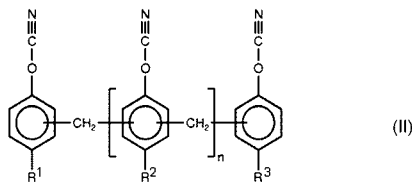
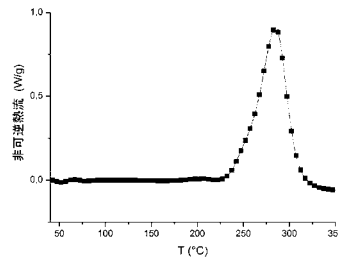
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材料のためのシアネートエステル／アリールエチニルポリイミド樹脂

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】本発明は、重合可能な熱硬化性組成物、重合熱硬化性樹脂、重合熱硬化性樹脂を生成する方法

【解決手段】カーボンファイバー複合材料(CFC)である軽量構造構成要素の生成のための、重合可能な式(2)で表される有機シアネートエステル樹脂とアリールエチニル末端ポリイミドを含む熱硬化性組成物の使用、および架橋ポリイミド熱硬化性樹脂を含有する、カーボンファイバー複合材料(CFC)である軽量構造構成要素。



【選択図】 図 1

【特許請求の範囲】

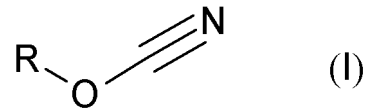
【請求項 1】

- a) 重合可能な有機シアネートエステル樹脂と、
 b) 重合可能なアリールエチニル末端ポリイミドと
 を含む、重合可能な熱硬化性組成物。

【請求項 2】

架橋可能な前記有機シアネートエステル樹脂は、式 (I) の化合物であり、

【化 1】



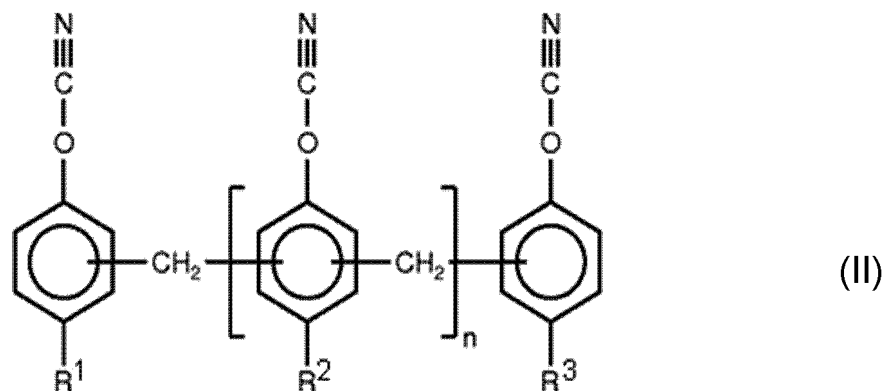
10

ここで R は、任意には少なくとも 1 つのさらなるシアネートエステル基を含む、アルキル、アルケニル、またはアリール基を表す、請求項 1 に記載の重合可能な熱硬化性組成物。

【請求項 3】

架橋可能な前記有機シアネートエステル樹脂は、式 (II) の化合物であり、

【化 2】



20

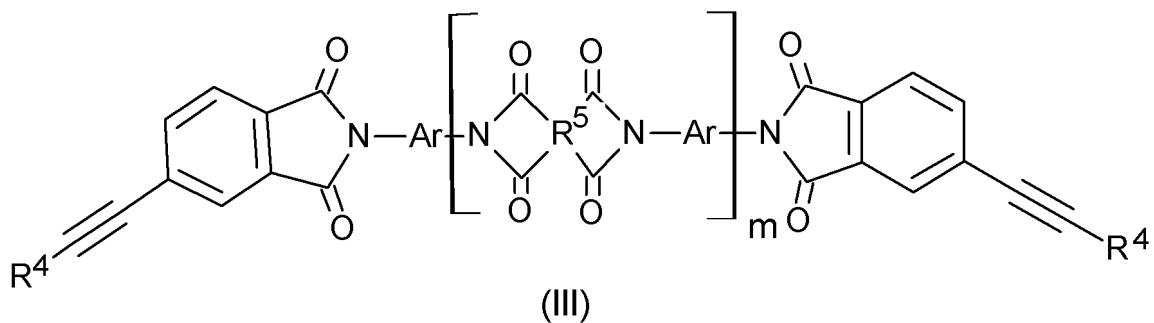
30

ここで R¹、R² および R³ は、互いに独立に水素または C₁ - C₁₀ アルキルを表し、n は 0 から 20 の整数を表す、請求項 1 または 2 に記載の重合可能な熱硬化性組成物。

【請求項 4】

架橋可能な前記アリールエチニル末端ポリイミドは、式 (III) の化合物であり、

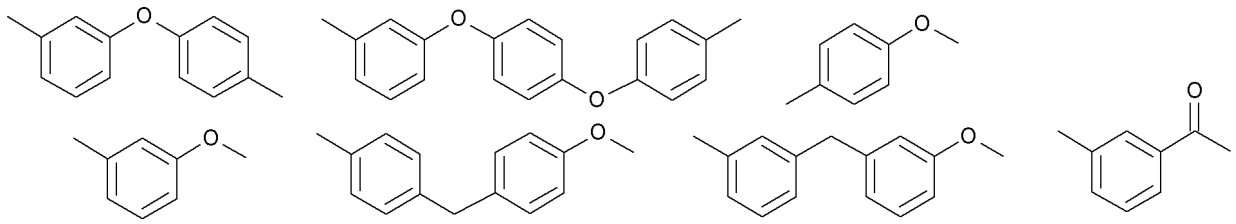
【化 3】



40

ここで Ar は、以下を含む群より選択される中間セグメントを表し、

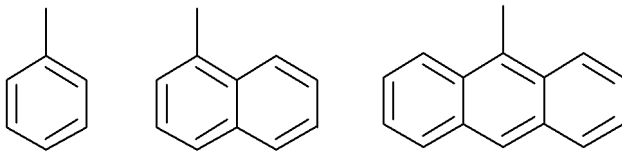
【化 4】



R⁴ は、以下を含む群より選択される基を表し、

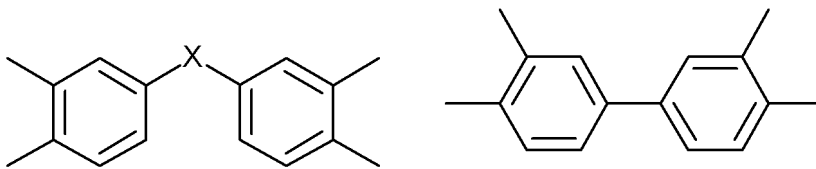
10

【化 5】



R⁵ は、以下を含む群より選択される基を表し、

【化 6】



20

ここで X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O_2)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、3-オキシフェノキシ、4-オキシフェノキシ、4'-オキシ-4-ビフェノキシ、および 4-[1-(4-オキシフェニル)-1-メチルエチル]-フェノキシを含む群より選択される基を表し、

30

m は 1 から 40 の整数を表す、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の重合可能な熱硬化性組成物。

【請求項 5】

架橋可能な前記有機シアネートエステル樹脂および架橋可能な前記アリールエチニル末端ポリイミドは、それぞれ非共有結合された相互貫入ポリマー系の形態である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の重合可能な熱硬化性組成物。

【請求項 6】

前記重合可能な熱硬化性組成物は、架橋可能な前記有機シアネートエステル樹脂および架橋可能な前記アリールエチニル末端ポリイミドを、200:10 から 20:10 の重量比 (wt/wt) で含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の重合可能な熱硬化性組成物。

40

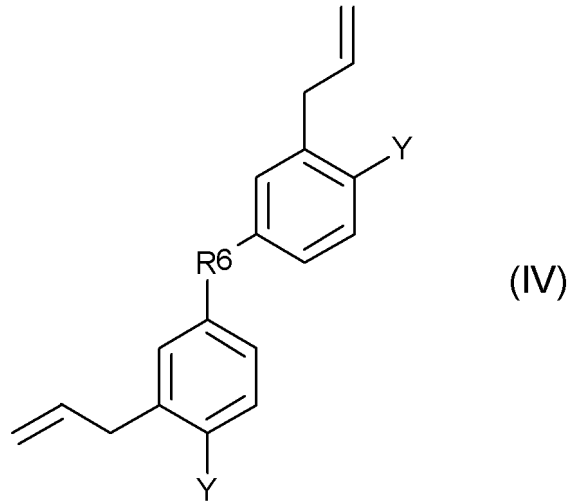
【請求項 7】

前記重合可能な熱硬化性組成物は、水酸化物、一級アミン、二級アミン、無水物、シアネートエステル、エポキシド、およびそれらの混合物を含む群より選択される少なくとも 2 つの官能基を含む少なくとも 1 つのアリル相溶化剤を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の重合可能な熱硬化性組成物。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つのアリル相溶化剤は式 (IV) の化合物であり、

【化 7】



10

ここで R^6 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、3-オキシフェノキシ、4-オキシフェノキシ、4'-オキシ-4-ビフェノキシ、および4-[1-(4-オキシフェニル)-1-メチルエチル]-フェノキシを含む群より選択される基を表し、Yは水酸化物、一級アミン、二級アミン、無水物、シアネートエステル、エポキシド、およびそれらの混合物を含む群より選択される官能基を表す、請求項7に記載の重合可能な熱硬化性組成物。

20

【請求項9】

架橋可能な前記有機シアネートエステル樹脂および架橋可能な前記アリールエチニル末端ポリイミドは、前記少なくとも1つのアリール相溶化剤を通じて反応し、共有結合した相互貫入ポリマー系の形成を伴う、請求項7または請求項8に記載の重合可能な熱硬化性組成物。

【請求項10】

前記重合可能な熱硬化性組成物は、架橋可能な前記有機シアネートエステル樹脂と、架橋可能な前記アリールエチニル末端ポリイミドと、前記少なくとも1つのアリール相溶化剤とを200:10:2から20:10:1の重量比(wt/wt/wt)で含有する、請求項7から9のいずれか一項に記載の重合可能な熱硬化性組成物。

30

【請求項11】

請求項1から10のいずれか一項に記載の重合可能な熱硬化性組成物の反応生成物である、重合熱硬化性樹脂。

【請求項12】

請求項11に記載の重合熱硬化性樹脂を生成する方法であって、以下のステップ、

i) 請求項1から6のいずれか一項に記載の重合可能な熱硬化性組成物を提供するステップと、

ii) ステップi)からの前記重合可能な熱硬化性組成物を、100 から330 の範囲の温度にて重合させるステップと

40

を含む、方法。

【請求項13】

ステップii)の前に、ステップi)からの前記重合可能な熱硬化性組成物を、請求項7または請求項8において定義される少なくとも1つのアリール相溶化剤と接触させる、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

好ましくはカーボンファイバー複合材料(CFC)である軽量構造構成要素の生成のための、請求項1から10のいずれか一項に記載の重合可能な熱硬化性組成物の使用。

【請求項15】

50

請求項 11 に記載の重合熱硬化性樹脂を含有する、好ましくはカーボンファイバー複合材料 (CFC) である、軽い構造構成要素。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合可能な熱硬化性組成物、重合熱硬化性樹脂、重合熱硬化性樹脂を生成する方法、ならびに、好ましくはカーボンファイバー複合材料 (carbon fibre composite materials: CFC) である軽量構造構成要素の生成のため、重合可能な熱硬化性組成物の使用、および重合熱硬化性樹脂を含有する、好ましくはカーボンファイバー複合材料 (CFC) である軽量構造構成要素に関する。

10

【背景技術】

【0002】

現在商業的に利用されている熱硬化性材料系は、通常 180 の最大ガラス転移温度を有し、エポキシ樹脂と説明される。しかし、特に高い熱および機械的負荷の下での多くの適用にとって、180 のガラス転移温度は低過ぎる。これに対し、高温適用のための他の商業的に入手可能な材料は、しばしば毒性であり (たとえば BMI など)、非常に高価であり、かつ/または加工が困難である。他方で、シアネートエステルは低温における低い粘度を有し、これは射出プロセス (たとえば RTM、VAP など) にこれらの熱硬化性樹脂を使用できることを意味する。加えて、他の高温耐性の熱硬化性樹脂と比べて、シアネートエステルは安価であり、かつ商業的に入手可能である。しかし、シアネートエステルの不利益の 1 つは、トリアジンネットワークの架橋密度が高いために、通常非常に脆いことである。加えて、トリアジンネットワークは水分感受性であり得る。よって、航空学においてシアネートエステルを使用可能にするためには、適切な修正物または混合物を好適に生成する必要がある。

20

【0003】

ポリイミドは非常に高価であるため、通常これらの熱硬化性樹脂の使用は、非常に特定化された適用および要求の厳しい状況に限られる。さらに、ポリイミドは高い融解温度を有すると同時に非常に高い粘度を有するため、それらはしばしば特殊な機器および技術を用いないと加工できない。しかし、ポリイミドは極度に高い熱安定性と同時に高い機械的強度によって区別される。しかし、ポリイミドを繊維強化複合体のためのマトリックス樹脂に加工できるようにするためには、適切な修正を行う必要がある。

30

【0004】

多くのシアネートエステル (cyanate ester: CE) / ポリイミドの組み合わせが公知である。例として、近年ポリイミドは主に、脆いシアネートエステルの衝撃強度を修正するためのサーモプラストの形で使用されている。たとえば非特許文献 1 または非特許文献 2 などを参照。特許文献 1 は、エチニル末端ポリイミドおよびアミンを用いたシアネートエステル系の修正を記載している。その文献においては、シアネートエステルは最初に予備反応においてエチニル末端ポリイミドと反応し、その際に N - メチルピロリドンに可溶性の混合物が形成される。そこでは、シアネートエステルの求核窒素がマイケル付加反応によって末端エチニルの結合と反応することが仮定される。第 2 のステップにおいて、形成された生成物は N - メチルピロリドンに溶解されて、遷移金属触媒および多官能性アミンの助けによって架橋される。使用されるポリイミドの末端基は、エチニルのみ限定される。さらに、本発明において記載されるシアネートエステルおよびアリアルエチニル末端ポリイミドから出発する熱硬化性相互貫入ネットワークの発達は、特許文献 1 に記載される熱硬化性ネットワークの形成に対して記載される機構とはまったく異なる機構に支配されている。

40

【0005】

非特許文献 3、S. P. クレシ (Qureshi) の特許文献 2、非特許文献 4、非特

50

許文献 5、非特許文献 6、および非特許文献 7 は、BT (ビスマレイミド/トリアジン (bismaleimide/triazine)) 樹脂の例を用いて、イミド含有ポリマーおよびシアネートエステルの共有結合を記載している。非特許文献 8 は、シアネートエステルおよびビスマレイミドネットワークの間の共有結合は直接形成できないため、好ましくは熱硬化性樹脂混合物に相溶化剤が加えられることを記載している。シアネートエステル/ビスマレイミド/DABPA からなる混合物の構成および化学的/物理的特徴付け、ならびに機械的特性の調査については、すでに詳細に調査されている。特許文献 2、非特許文献 7、非特許文献 9、および非特許文献 10 を参照。さらに、非特許文献 6 は、市販のシアネートエステル樹脂と反応すると同時にアリル官能基を介してビスマレイミドの結合と反応できる、アルケニル官能化アリールシアネートエステルの構成を記載している。

10

【0006】

一般的に、熱抵抗性および機械的強度に関して、架橋可能なポリイミドは非常に良好な性能を有する。非特許文献 11 および非特許文献 12 を参照。よって、このタイプの熱硬化性樹脂は、たとえば T_g および熱容量などの熱機械特性を失うことなく、たとえばシアネートエステルなどの脆い樹脂系の衝撃強度を修正するために好適である可能性がある。

【0007】

よって、修正された衝撃強度を有し、かつ良好な熱機械特性、特に高いガラス転移温度、高い熱容量、および低い加水分解を有する、重合可能な熱硬化性組成物を提供することが望ましいだろう。さらに、加工が簡単であり、かつ低い硬化温度を有する、重合可能な熱硬化性組成物を提供することが望ましいだろう。さらに、たとえばカーボンファイバー複合体 (CFC) などの軽い構造構成要素の生成に好適な、重合可能な熱硬化性組成物を提供することが望ましいだろう。

20

【0008】

よって本発明の目的は、硬化状態では良好な熱機械特性を有し、特に純粋なシアネートエステル樹脂に比べて熱機械特性のいかなる損失も示さない、重合可能な熱硬化性組成物を提供することである。本発明のさらなる目的は、高いガラス転移温度、特に純粋なシアネートエステル樹脂に比べて上昇したガラス転移温度を有する、硬化状態の重合可能な熱硬化性組成物を提供することである。本発明のさらなる目的は、高い衝撃強度、特に純粋なシアネートエステル樹脂に比べて改善した衝撃強度を有する、硬化状態の重合可能な熱硬化性組成物を提供することである。本発明のさらなる目的は、硬化状態における高い熱容量、特に純粋なシアネートエステルに比べて改善した熱容量を有する、重合可能な熱硬化性組成物を提供することである。本発明のさらなる目的において、重合可能な熱硬化性組成物は、硬化状態において純粋なシアネートエステル樹脂よりも低い加水分解を有する。本発明のさらなる目的において、重合可能な熱硬化性組成物は、良好な加工性と、特に純粋なポリイミドよりも低い硬化温度とを有する。

30

【0009】

これらの目的は、請求項において定義される特徴によって達成される。有利な実施形態は、従属請求項の主題を構成する。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0010】

【特許文献 1】米国特許第 4370462 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4774282 号明細書

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献 1】T. イイジマ (Iijima)、T. トモヒロ (Tomohiro) および M. トモイ (Tomoi) 著、ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス (Journal of Applied Polymer Science)、2003、88、1-11

50

- 【非特許文献2】M. ディベラルディーノ (Di Bernardino) 著、学位論文、1993、リーハイ (Lehigh) 大学
- 【非特許文献3】I. ハマトン (Hamerton) 著、ハイ・パフォーマンス・ポリマーズ (High Performance Polymers)、1996、8、83 - 95
- 【非特許文献4】J. ファン (Fan)、X. フー (Hu) および C. Y. ユエ (Yue) 著、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス：パートB：ポリマー・フィジクス (Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics)、2003、41、1123 - 1134
- 【非特許文献5】A. グー (Gu) 著、コンポジット・サイエンス・アンド・テクノロジー (Composites Science and Technology) 2006、66、1749 - 1755 10
- 【非特許文献6】I. ハマトン、J. M. バートナ (Bartona)、A. チャプリンブ (Chaplinb)、B. J. ハウリナ (Howlina) および S. J. シャウブ (Shawb) 著、ポリマー (Polymer)、2001、42、2307 - 2319
- 【非特許文献7】C. ゴウリ (Gouri)、C. P. レグナドハン・ナイル (Raghunadhan Nair)、R. ラマスワミ (Ramswamy) および K. N. ニナン (Ninan) 著、ヨーロッパ・ポリマー・ジャーナル (European Polymer Journal)、2002、38、503 - 510
- 【非特許文献8】J. M. バートン (Barton)、I. ハマトン および J. R. ジョーンズ (Jones) 著、ポリマー・インターナショナル (Polymer International)、1992、29、145 - 156 20
- 【非特許文献9】G. アヌラダ (Anuradha) および M. サロジャデビ (Saroadjevi) 著、ハイ・パフォーマンス・ポリマーズ (High Performance Polymers)、2006、18、1003 - 1018
- 【非特許文献10】X. フー、J. ファン および C. Y. ユエ 著、ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス (Journal of Applied Polymer Science)、2001、80、2437 - 2445
- 【非特許文献11】ヤンフェン・リウ (Yanfeng Liu)、チェン・ワン (Zhen Wang)、ガオ・リー (Gao Li) および M. デイン (Ding) 著、ハイ・パフォーマンス・ポリマーズ (High Performance Polymers)、2010、22、95 - 108 30
- 【非特許文献12】M. ミヤウチ (Miyauchi)、Y. イシダ (Ishida)、T. オガサワラ (Ogasawara) および R. ヨコタ (Yokota) 著、リアクティブ・アンド・ファンクショナル・ポリマーズ (Reactive and Functional Polymers)、2013、73、340 - 345
- 【発明の概要】
- 【課題を解決するための手段】
- 【0012】
- したがって第1の局面において、本発明は、 40
- a) 重合可能な有機シアネートエステル樹脂と、
- b) 重合可能なアリールエチニル末端ポリイミドと
- を含む、重合可能な熱硬化性組成物を提供する。
- 【0013】
- 本発明に従う重合可能な熱硬化性組成物は、硬化状態における良好な熱機械特性を有し、特に純粋なシアネートエステル樹脂と比べて、熱機械特性の損失を有さない。さらなる利点は、本発明に従う重合可能な熱硬化性組成物は、硬化状態における高いガラス転移温度、特に純粋なシアネートエステル樹脂と比べて上昇したガラス転移温度を有することである。さらなる利点は、本発明に従う重合可能な熱硬化性組成物は、硬化状態における高い衝撃強度、特に純粋なシアネートエステル樹脂と比べて改善した衝撃強度を有すること 50

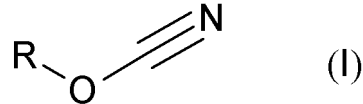
である。さらなる利点は、本発明に従う重合可能な熱硬化性組成物は、硬化状態における高い熱容量、特に純粋なシアネートエステル樹脂と比べて改善した熱容量を有することである。さらなる利点は、本発明に従う重合可能な熱硬化性組成物は、純粋なシアネートエステル樹脂と比べて低減した、硬化状態における加水分解を有することである。さらなる利点は、本発明に従う重合可能な熱硬化性組成物は、良好な加工性と、特に純粋なポリイミドよりも低い硬化温度とを有することである。

【0014】

例として、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は、式(I)の化合物であり、

【0015】

【化1】



10

【0016】

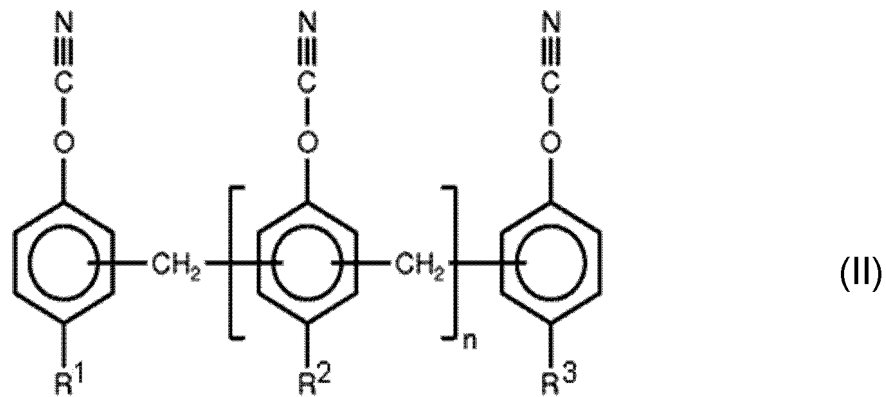
ここでRは、任意には少なくとも1つのさらなるシアネートエステル基を含む、アルキル、アルケニル、またはアリール基を表す。

【0017】

例として、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は、式(II)の化合物であり、

【0018】

【化2】



30

【0019】

ここでR¹、R²およびR³は、互いに独立に水素またはC₁-C₁₀アルキルを表し、nは0から20の整数を表す。

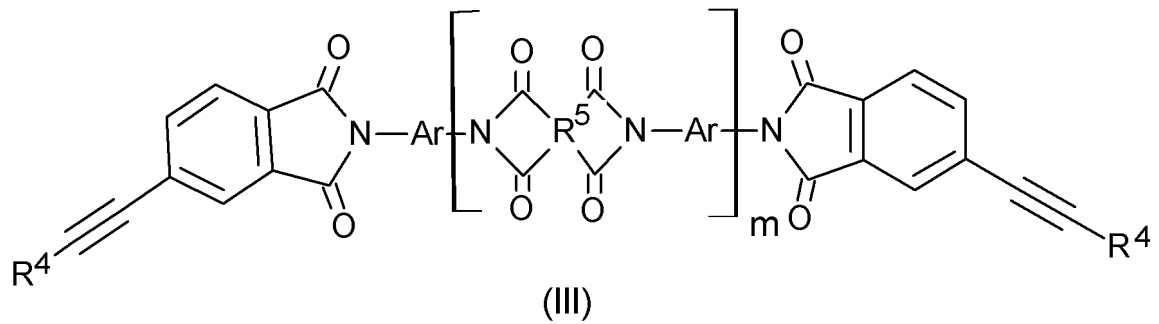
【0020】

例として、架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドは、式(III)の化合物であり、

【0021】

40

【化3】



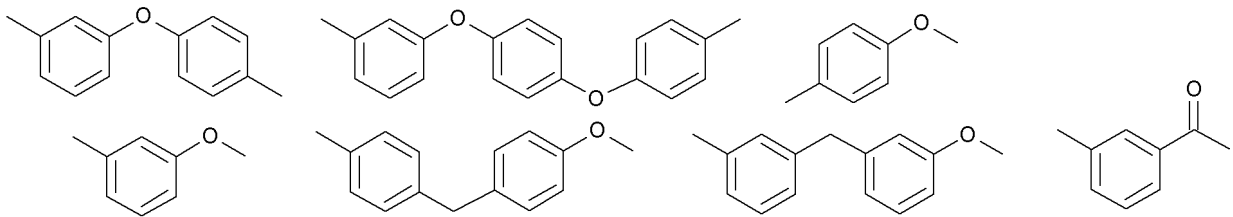
10

【0022】

ここでArは、以下を含む群より選択される中間セグメントを表し、

【0023】

【化4】



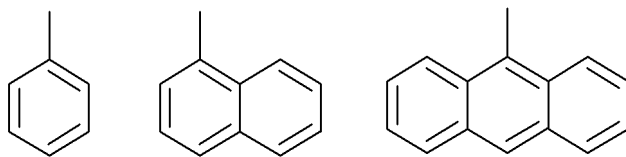
20

【0024】

R⁴は、以下を含む群より選択される基を表し、

【0025】

【化5】



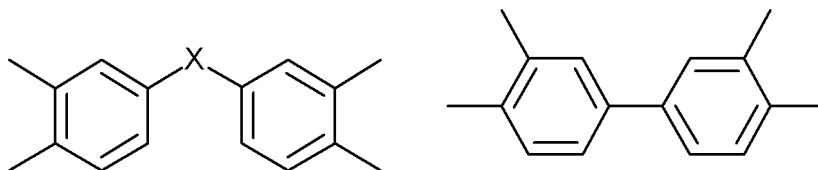
30

【0026】

R⁵は、以下を含む群より選択される基を表し、

【0027】

【化6】



40

【0028】

ここでXは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O_2)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、3-オキシフェノキシ、4-オキシフェノキシ、4'-オキシ-4-ピフェノキシ、および4-[1-(4-オキシフェニル)-1-メチルエチル]-フェノキシを含む群より選択される基を表し、

mは1から40の整数を表す。

50

【0029】

例として、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂および架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドは、それぞれ非共有結合された相互貫入ポリマー系の形態である。

【0030】

例として、重合可能な熱硬化性組成物は、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂および架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドを、200：10から20：10の重量比（wt/wt）で含有する。

【0031】

例として、重合可能な熱硬化性組成物は、水酸化物、一級アミン、二級アミン、無水物、シアネートエステル、エポキシド、およびそれらの混合物を含む群より選択される少なくとも2つの官能基を含む少なくとも1つのアリール相溶化剤を含む。

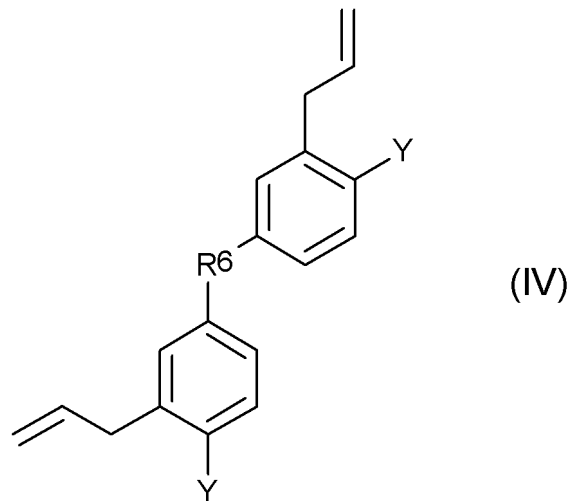
10

【0032】

例として、少なくとも1つのアリール相溶化剤は式（IV）の化合物であり、

【0033】

【化7】



20

30

【0034】

ここでR⁶は、-O-、-S-、-S(O)₂-、-C(O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-CH₂-、3-オキシフェノキシ、4-オキシフェノキシ、4'-オキシ-4-ピフェノキシ、および4-[1-(4-オキシフェニル)-1-メチルエチル]-フェノキシを含む群より選択される基を表し、Yは水酸化物、一級アミン、二級アミン、無水物、シアネートエステル、エポキシド、およびそれらの混合物を含む群より選択される官能基を表す。

【0035】

例として、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂および架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドは、少なくとも1つのアリール相溶化剤を介して反応し、共有結合した相互貫入ポリマー系の形成を伴う。

40

【0036】

例として、重合可能な熱硬化性組成物は、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と、架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドと、少なくとも1つのアリール相溶化剤とを200：10：2から20：10：1の重量比（wt/wt/wt）で含有する。

【0037】

本発明はさらに、本明細書に記載される重合可能な熱硬化性組成物の反応生成物を表す、重合熱硬化性樹脂を提供する。

【0038】

本発明はさらに、重合熱硬化性樹脂を生成する方法を提供し、この方法は以下のステッ

50

ブを含む。

i) 本明細書に記載される重合可能な熱硬化性組成物を提供するステップ、

ii) ステップ i) からの重合可能な熱硬化性組成物を、100 から 330 の範囲の温度にて重合させるステップ。

【0039】

例として、ステップ ii) の前に、ステップ i) からの重合可能な熱硬化性組成物を、本明細書に記載される少なくとも1つのアリル相溶化剤と接触させる。

【0040】

さらに、本発明は、好ましくはカーボンファイバー複合材料(CFC)である軽量構造構成要素の生成のための、本明細書に記載される重合可能な熱硬化性組成物の使用に関する。

10

【0041】

本発明はさらに、本明細書に記載される重合熱硬化性樹脂を含有する、好ましくはカーボンファイバー複合材料(CFC)である軽量構造構成要素に関する。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】 Primaset (登録商標) PT15 / PETI330 [比率約5:1] からなる未硬化熱硬化性樹脂混合物の第1の加熱サイクル(硬化)のmDSCスペクトルを示す図である。

【図2】 240 にて2.5h硬化した、Primaset (登録商標) PT15 / PETI330 [比率約5:1] からなる熱硬化性樹脂混合物の第2の加熱サイクル(硬化後)のmDSCスペクトルを示す図である。

20

【図3】 300 にて3.5h硬化した、Primaset (登録商標) PT15 / PETI330 [比率約5:1] からなる熱硬化性樹脂混合物のDMTAスペクトルを示す図である。加熱速度: 3K/min、周波数: 1Hz、変形: 0.05%。

【図4】 Primaset (登録商標) PT15 / PETI330 / DABPA [比率約100:20:5] からなる未硬化熱硬化性樹脂混合物の第1の加熱サイクル(硬化)のmDSCスペクトルを示す図である。

【図5】 240 にて2.5h硬化した、Primaset (登録商標) PT15 / PETI330 / DABPA [比率約100:20:5] からなる混合物の第2の加熱サイクル(硬化後)のmDSCスペクトルを示す図である。

30

【図6】 240 にて2.5h硬化した、Primaset (登録商標) PT15 / PETI330 (円) および Primaset (登録商標) PT15 / PETI330 / DABPA (四角) からなる混合物の第2の加熱サイクル(硬化後)のmDSCスペクトルを示す図である。

【図7】 300 にて3.5h硬化した、Primaset (登録商標) PT15 / PETI330 / DABPA [比率約100:20:5] からなる混合物のDMTAスペクトルを示す図である。加熱速度: 3K/min、周波数: 1Hz、変形: 0.05%。

【発明を実施するための形態】

【0043】

本発明は、

- a) 重合可能な有機シアネートエステル樹脂と、
 - b) 重合可能なアリアルエチニル末端ポリイミドと
- を含む、重合可能な熱硬化性組成物に関する。

40

【0044】

「重合可能」または「架橋可能」という用語は、組成物の個々の構成要素が、たとえば温度上昇または触媒の補助などの好適な条件下で重合し得ることを意味する。

【0045】

「熱硬化性樹脂」という用語は、硬化または重合された後にはもはや変形できないプレポリマーを示す。

50

【0046】

一実施形態において、重合可能な熱硬化性組成物は、
 a) 架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と、
 b) 架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドと
 からなる。

【0047】

この実施形態において、重合可能な熱硬化性組成物は、したがって本質的にさらなる反応性化合物または重合可能な化合物を含まない。重合可能な熱硬化性組成物は、好ましくはいかなる溶媒も含まない。

【0048】

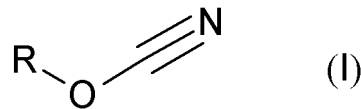
本発明の1つの要件は、重合可能な熱硬化性組成物が重合可能な有機シアネートエステル樹脂を含むことである。

【0049】

架橋可能な有機シアネートエステル樹脂の選択は、決定的なものではない。しかし好ましくは、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(I)の化合物であり、

【0050】

【化8】



10

20

【0051】

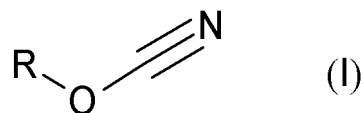
ここでRは、任意には少なくとも1つのさらなるシアネートエステル基を含む、アルキル、アルケニル、またはアリール基を表す。

【0052】

一実施形態において、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(I)の化合物であり、

【0053】

【化9】



30

【0054】

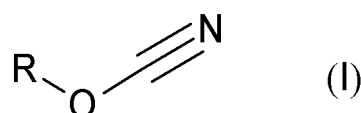
ここでRは、少なくとも1つのさらなるシアネートエステル基を含む、アルキル、アルケニル、またはアリール基を表す。

【0055】

例として、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(I)の化合物であり、

【0056】

【化10】



40

【0057】

ここでRは、少なくとも1つのさらなるシアネートエステル基を含むアリール基を表す。

50

【0058】

「少なくとも」1つのさらなるシアネートエステル基という用語は、1つまたはそれ以上のさらなるシアネートエステル基が存在することを意味する。一実施形態においては、1つのさらなるシアネートエステル基が存在する。代替的には、2つまたはそれ以上のさらなるシアネートエステル基が存在する。

【0059】

「アルキル」という用語は、直鎖アルキル基および分岐鎖アルキル基を含む飽和脂肪族基のラジカルを説明するものであり、その直鎖アルキル基および分岐鎖アルキル基は好ましくは置換されていない。このことは、直鎖アルキル基および分岐鎖アルキル基が任意に少なくとも1つのさらなるシアネートエステル基を含むが、好ましくはさらなる置換基を含まないことを意味する。

10

【0060】

「アルケニル」という用語は、直鎖アルケニル基および分岐鎖アルケニル基を含む不飽和脂肪族基のラジカルを説明するものであり、その直鎖アルケニル基および分岐鎖アルケニル基は好ましくは未置換である。このことは、直鎖アルケニル基および分岐鎖アルケニル基が任意に少なくとも1つのさらなるシアネートエステル基を含むが、好ましくはさらなる置換基を含まないことを意味する。

【0061】

「アリール」という用語は、芳香族基のラジカルを説明するものであり、その芳香族基は任意には少なくとも1つのさらなるアリール基で置換される。もし芳香族基が少なくとも1つのさらなるアリール基で置換されれば、さらなるアリール基の各々は任意には少なくとも1つのさらなるシアネートエステル基を含む。一実施形態において、さらなるアリール基の各々は少なくとも1つのさらなるシアネートエステル基を含むが、アリール基は好ましくはさらなる置換基を含まない。

20

【0062】

「少なくとも」1つのさらなるアリール基という用語は、1つまたはそれ以上のさらなるアリール基が存在することを意味する。一実施形態においては、1つのさらなるアリール基が存在する。好ましくは、2つまたはそれ以上のさらなるアリール基が存在する。

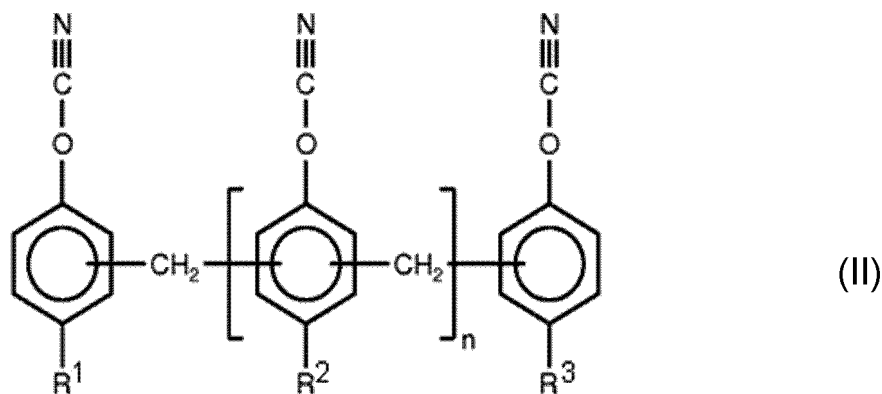
【0063】

好ましくは、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は、二官能性または多官能性有機シアネートエステル樹脂を構成する。したがって好ましくは、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(II)の化合物であり、

30

【0064】

【化11】



40

【0065】

ここで R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに独立に水素または $C_1 - C_{10}$ アルキルを表し、 n は0から20の整数を表す。

【0066】

50

本発明の一実施形態において、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(II)の化合物であり、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに独立に水素または $C_1 - C_{10}$ アルキルを表し、 n は0から10の整数を表す。好ましくは、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(II)の化合物であり、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに独立に水素または $C_1 - C_{10}$ アルキルを表し、 n は1から5の整数を表す。

【0067】

式(II)におけるメチレン基は、シアネート基に対してオルトまたはパラの位置にあってもよい。好ましくは、式(II)におけるメチレン基は、シアネート基に対してオルトの位置にある。

【0068】

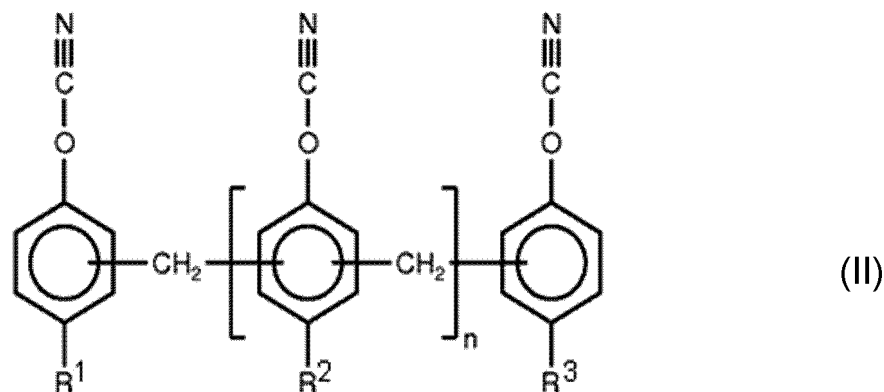
例として、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(II)の化合物であり、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は水素または $C_1 - C_{10}$ アルキルであり、 n は0から20の整数を表す。代替的に、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(II)の化合物であり、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は水素または $C_1 - C_{10}$ アルキルであり、 n は0から10の整数を表す。好ましくは、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(II)の化合物であり、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は水素または $C_1 - C_{10}$ アルキルであり、 n は1から5の整数を表す。例として、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(II)の化合物であり、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は水素または $C_1 - C_{10}$ アルキルであり、 n は1から5の整数を表し、メチレン基はシアネート基に対してオルトの位置にある。

【0069】

本発明の一実施形態において、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(II)の化合物であり、

【0070】

【化12】



【0071】

ここで R^1 、 R^2 および R^3 は水素であり、 n は0から20の整数を表す。

【0072】

例として、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(II)の化合物であり、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は水素であり、 n は0から10の整数を表す。好ましくは、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(II)の化合物であり、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は水素であり、 n は1から5の整数を表す。

【0073】

本発明の一実施形態において、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(II)の化合物であり、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は水素であり、 $n = 1, 2$ または3である。例として、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は式(II)の化合物であり、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は水素であり、 $n = 1, 2$ または3であり、各メチレン基はシアネート基に対してオルトの位置にある。

【 0 0 7 4 】

言及される式 (I) または (I I) の架橋可能な有機シアネートエステル樹脂は、モノマーまたはプレポリマーとして、単独または互いの混合物として使用されてもよい。

【 0 0 7 5 】

重合可能な熱硬化性組成物は、組成物の総重量に関して好ましくはたとえば 5 1 重量% から 9 9 重量%、または 6 0 重量% から 9 9 重量% などの量の、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂を含む。代替的に、重合可能な熱硬化性組成物は、組成物の総重量に関して好ましくはたとえば 7 0 重量% から 9 8 重量%、または 7 5 重量% から 9 7 重量% などの量の、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂を含む。例として、重合可能な熱硬化性組成物は、組成物の総重量に関して好ましくはたとえば 8 2 重量% から 9 0 重量% などの量の、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂を含む。

10

【 0 0 7 6 】

本発明のさらなる要件は、重合可能な熱硬化性組成物が、重合可能なアリールエチニル末端ポリイミドを含むべきであることである。

【 0 0 7 7 】

原則として、任意の架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドが使用されてもよい。しかし好ましくは、式 (I I I) の架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドが使用される。これらの化合物は、高い衝撃強度を有すると同時に高い熱容量を有する熱硬化性樹脂を得ることに、特に有利である。

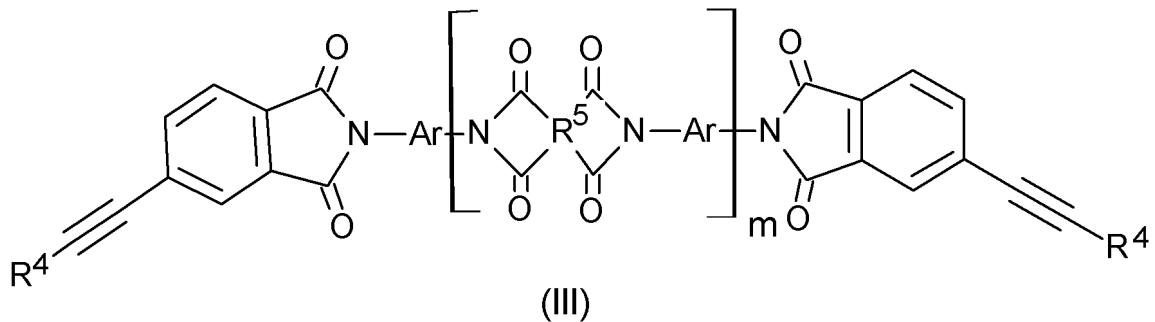
【 0 0 7 8 】

したがって、アリールエチニル末端ポリイミドは好ましくは式 (I I I) の化合物であり、

20

【 0 0 7 9 】

【 化 1 3 】



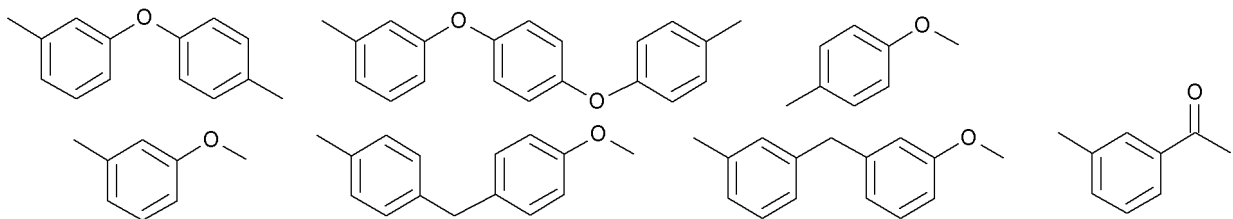
30

【 0 0 8 0 】

ここで Ar は、以下を含む群より選択される中間セグメントを表し、

【 0 0 8 1 】

【 化 1 4 】



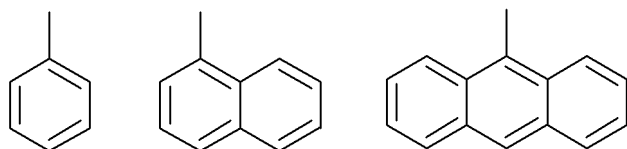
40

【 0 0 8 2 】

R⁴ は、以下を含む群より選択される基を表し、

【 0 0 8 3 】

【化15】



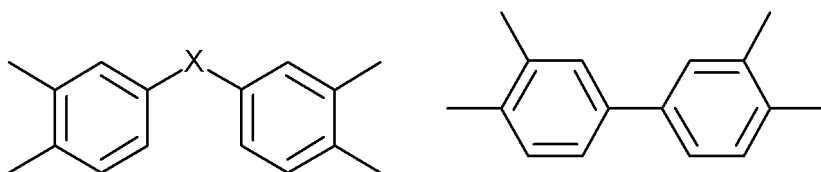
【0084】

R⁵ は、以下を含む群より選択される基を表し、

【0085】

10

【化16】



【0086】

ここでXは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O_2)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、3-オキシフェノキシ、4-オキシフェノキシ、4'-オキシ-4-ビフェノキシ、および4-[1-(4-オキシフェニル)-1-メチルエチル]-フェノキシを含む群より選択される基を表し、

20

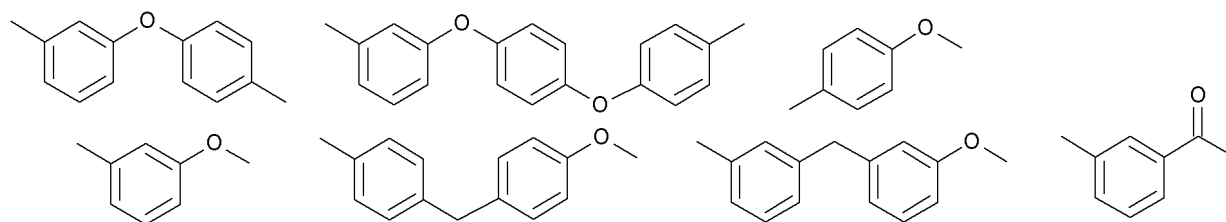
mは1から40の整数を表す。

【0087】

好ましくは、アリアルエチニル末端ポリイミドは式(III)の化合物であり、ここでArは、以下を含む群より選択される中間セグメントを表す。

【0088】

【化17】



30

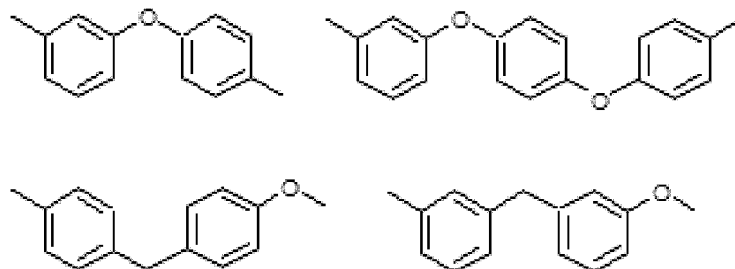
【0089】

好ましくは、アリアルエチニル末端ポリイミドは式(III)の化合物であり、ここでArは、以下を含む群より選択される中間セグメントを表す。

【0090】

40

【化18】



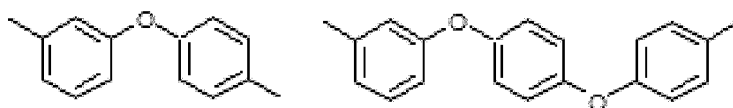
【0091】

50

例として、アリアルエチニル末端ポリイミドは式 (I I I) の化合物であり、ここで A r は、以下を含む群より選択される中間セグメントを表す。

【 0 0 9 2 】

【 化 1 9 】



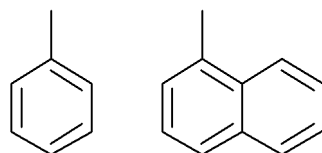
【 0 0 9 3 】

付加的または代替的に、アリアルエチニル末端ポリイミドは式 (I I I) の化合物であり、ここで R ⁴ は、以下を含む群より選択される基を表す。

10

【 0 0 9 4 】

【 化 2 0 】



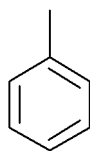
【 0 0 9 5 】

20

例として、アリアルエチニル末端ポリイミドは式 (I I I) の化合物であり、ここで R ⁴ は以下を表す。

【 0 0 9 6 】

【 化 2 1 】



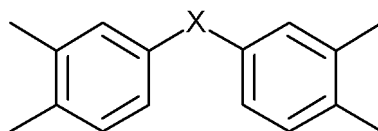
30

【 0 0 9 7 】

付加的または代替的に、アリアルエチニル末端ポリイミドは式 (I I I) の化合物であり、ここで R ⁵ は以下を表し、

【 0 0 9 8 】

【 化 2 2 】



40

【 0 0 9 9 】

ここで X は、 - O - 、 - S - 、 - S (O ₂) - 、 - C (O) - 、 - C (C H ₃) ₂ - 、 - C (C F ₃) ₂ - 、 - C H ₂ - 、 3 - オキシフェノキシ、 4 - オキシフェノキシ、 4 ' - オキシ - 4 - ビフェノキシ、および 4 - [1 - (4 - オキシフェニル) - 1 - メチルエチル] - フェノキシを含む群より選択される基を表す。

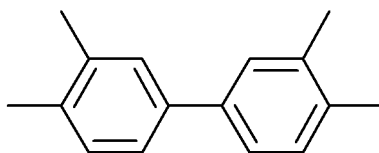
【 0 1 0 0 】

付加的または代替的に、アリアルエチニル末端ポリイミドは式 (I I I) の化合物であり、ここで R ⁵ は以下を表す。

【 0 1 0 1 】

50

【化 2 3】



【0102】

付加的または代替的に、アリアルエチニル末端ポリイミドは式(III)の化合物であり、ここでmは1から40または1から20の整数を表す。好ましくは、アリアルエチニル末端ポリイミドは式(III)の化合物であり、ここでmは1から10または1から5の整数を表す。

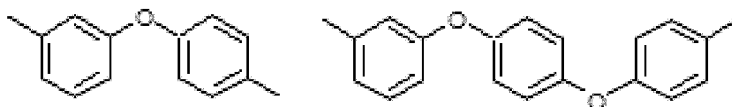
10

【0103】

一実施形態において、アリアルエチニル末端ポリイミドは式(III)の化合物であり、ここでArは、以下を含む群より選択される中間セグメントを表し、

【0104】

【化 2 4】



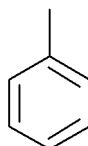
20

【0105】

R⁴は以下を表し、

【0106】

【化 2 5】



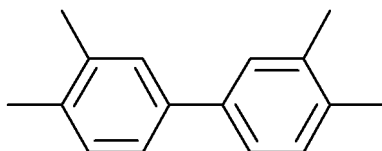
30

【0107】

R⁵は以下を表し、

【0108】

【化 2 6】



40

【0109】

mは1から10または1から5の整数を表す。

【0110】

言及される式(III)のアリアルエチニル末端ポリイミドは、モノマーまたはプレポリマーとして、単独または互いの混合物として使用されてもよい。

【0111】

重合可能な熱硬化性組成物は、組成物の総重量に関して好ましくはたとえば1重量%か

50

ら49重量%、または1重量%から40重量%などの量のアリアルエチニル末端ポリイミドを含む。代替的に、重合可能な熱硬化性組成物は、組成物の総重量に関して好ましくはたとえば2重量%から30重量%、または3重量%から25重量%などの量のアリアルエチニル末端ポリイミドを含む。例として、重合可能な熱硬化性組成物は、組成物の総重量に関して好ましくは10重量%から18重量%の量のアリアルエチニル末端ポリイミドを含む。

【0112】

一実施形態において、重合可能な熱硬化性組成物は、

a) 組成物の総重量に関して51重量%から99重量%、好ましくは60重量%から99重量%、より好ましくは70重量%から98重量%、最も好ましくは75重量%から97重量%の量の、重合可能な有機シアネートエステル樹脂と、

b) 組成物の総重量に関して1重量%から49重量%、好ましくは1重量%から40重量%、より好ましくは2重量%から30重量%、最も好ましくは3重量%から25重量%の量の、重合可能なアリアルエチニル末端ポリイミドと

を含み、好ましくはそれらからなり、ここで架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と、架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドとの重量パーセンテージの合計は100である。

【0113】

例として、重合可能な熱硬化性組成物は、

a) 組成物の総重量に関して82重量%から90重量%の量の、重合可能な有機シアネートエステル樹脂と、

b) 組成物の総重量に関して10重量%から18重量%の量の、重合可能なアリアルエチニル末端ポリイミドと

を含み、好ましくはそれらからなり、ここで架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と、架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドとの重量パーセンテージの合計は100である。

【0114】

重合可能な熱硬化性組成物は、好ましくは非共有フルIPNとして公知のものである。したがって、重合可能な熱硬化性組成物は、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂および架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドを、それぞれ非共有結合した相互貫入ポリマー系の形で含む。例として、重合可能な熱硬化性組成物は、各々が非共有結合した相互貫入ポリマー系の形態である架橋可能な有機シアネートエステル樹脂および架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドからなる。

【0115】

良好な熱機械特性、特に高いガラス転移温度および高い衝撃強度、高い熱容量を低い加水分解とともに有する重合熱硬化性樹脂を得るために、重合可能な熱硬化性組成物は、有利には架橋可能な有機シアネートエステル樹脂および架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドを特定の重量比で含む。

【0116】

したがって好ましくは、重合可能な熱硬化性組成物は、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂および架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドを、200:10から20:10の重量比(wt/wt)で含有する。例として、重合可能な熱硬化性組成物は、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂および架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドを、100:10から20:10または90:10から40:10の重量比(wt/wt)で含有する。

【0117】

一実施形態において、本発明に従う重合可能な熱硬化性組成物は、少なくとも1つのアリアル相溶化剤を含んでもよい。アリアル相溶化剤の添加は、共有結合した相互貫入ポリマー系の生成のために有利である。加えて、アリアル相溶化剤を添加することによって、1つのガラス転移温度 T_g および1つの T_{onset} のみを有する樹脂系が得られる。さらに、

10

20

30

40

50

得られる重合熱硬化性樹脂は、均一な相形態を有する。さらに、アリル相溶化剤を添加することによって得られる重合熱硬化性樹脂は、生成が簡単である。

【0118】

したがって、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂および架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドは、少なくとも1つのアリル相溶化剤を介して反応し、共有結合した相互貫入ポリマー系の形成を伴う。

【0119】

「少なくとも」1つのアリル相溶化剤という用語は、重合可能な熱硬化性組成物が1つまたはそれ以上のアリル相溶化剤を含んでもよいことを意味する。一実施形態において、重合可能な熱硬化性組成物は1つのアリル相溶化剤を含む。代替的には、重合可能な熱硬化性組成物は2つまたはそれ以上のアリル相溶化剤を含む。好ましくは、重合可能な熱硬化性組成物は1つのアリル相溶化剤を含む。

10

【0120】

原則として、共有結合した相互貫入ポリマー系の形成を伴う、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂および架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドの反応をもたらす任意のアリル相溶化剤が使用されてもよい。

【0121】

しかし好ましくは、少なくとも1つのアリル相溶化剤は、水酸化物、一級アミン、二級アミン、無水物、シアネートエステル、エポキシド、およびそれらの混合物を含む群より選択される少なくとも2つの官能基を含むアリル相溶化剤である。

20

【0122】

一実施形態において、少なくとも1つのアリル相溶化剤は、水酸化物、一級アミン、二級アミン、およびそれらの混合物を含む群より選択される少なくとも2つの官能基を含むアリル相溶化剤である。代替的には、少なくとも1つのアリル相溶化剤は、水酸化物または一級アミンを含む群より選択される少なくとも2つの官能基を含むアリル相溶化剤である。例として、少なくとも1つのアリル相溶化剤は、水酸化物を含む群より選択される少なくとも2つの官能基を含むアリル相溶化剤である。

【0123】

「少なくとも」2つの官能基という用語は、アリル相溶化剤が2つまたはそれ以上の官能基を有することを意味する。一実施形態において、アリル相溶化剤は2つの官能基を有する。代替的に、アリル相溶化剤は3つ以上の官能基を有する。

30

【0124】

好ましくは、アリル相溶化剤は2つの官能基を有する。

【0125】

一実施形態において、少なくとも1つのアリル相溶化剤の少なくとも2つの官能基は異なっており、その各々は互いに独立に、水酸化物、一級アミン、二級アミン、無水物、シアネートエステル、およびエポキシドを含む群より選択される。好ましくは、少なくとも1つのアリル相溶化剤の少なくとも2つの官能基は同一であり、水酸化物、一級アミン、二級アミン、無水物、シアネートエステル、およびエポキシドを含む群より選択される。

40

【0126】

例として、少なくとも1つのアリル相溶化剤は式(IV)の化合物であり、ここでR⁶は、-O-、-S-、-S(O)₂-、-C(O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-CH₂-、3-オキシフェノキシ、4-オキシフェノキシ、4'-オキシ-4-ピフェノキシ、および4-[1-(4-オキシフェニル)-1-メチルエチル]-フェノキシを含む群より選択される基を表し、Yは水酸化物、一級アミン、二級アミン、無水物、シアネートエステル、エポキシド、およびそれらの混合物を含む群より選択される官能基を表す。

【0127】

一実施形態において、少なくとも1つのアリル相溶化剤は式(IV)の化合物であり、ここでR⁶は、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-CH₂-を含む群より選択

50

される基を表し、Yは水酸化物、一級アミン、二級アミン、無水物、シアネートエステル、エポキシド、およびそれらの混合物を含む群より選択される官能基を表す。

【0128】

好ましくは、少なくとも1つのアリル相溶化剤は式(IV)の化合物であり、ここでR⁶は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ を含む群より選択される基を表し、Yは水酸化物、一級アミン、二級アミン、およびそれらの混合物を含む群より選択される官能基を表す。例として、少なくとも1つのアリル相溶化剤は式(IV)の化合物であり、ここでR⁶は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ を含む群より選択される基を表し、Yは水酸化物または一級アミンを含む群より選択される官能基を表す。代替的に、少なくとも1つのアリル相溶化剤は式(IV)の化合物であり、こ

10

【0129】

好ましくは、少なくとも1つのアリル相溶化剤は式(IV)の化合物であり、ここでR⁶は、 $-C(CH_3)_2-$ または $-C(CF_3)_2-$ を表し、Yは水酸化物を含む群より選択される官能基を表す。特に好ましい実施形態において、少なくとも1つのアリル相溶化剤は式(IV)の化合物であり、ここでR⁶は $-C(CH_3)_2-$ を表し、Yは水酸化物を表す。

【0130】

本発明に従う重合可能な熱硬化性組成物が少なくとも1つのアリル相溶化剤を含むとき、したがって重合可能な熱硬化性組成物は好ましくは以下を含む。

20

- a) 重合可能な有機シアネートエステル樹脂、
- b) 重合可能なアリールエチニル末端ポリイミド、および
- c) 水酸化物、一級アミン、二級アミン、無水物、シアネートエステル、エポキシド、およびそれらの混合物を含む群より選択される少なくとも2つの官能基を含む、少なくとも1つのアリル相溶化剤。

【0131】

一実施形態において、重合可能な熱硬化性組成物は、以下からなる。

- a) 架橋可能な有機シアネートエステル樹脂、
- b) 架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミド、および
- c) 水酸化物、一級アミン、二級アミン、無水物、シアネートエステル、エポキシド、およびそれらの混合物を含む群より選択される少なくとも2つの官能基を含む、少なくとも1つのアリル相溶化剤。

30

【0132】

重合可能な熱硬化性組成物は、好ましくはいかなる溶媒も含まない。

【0133】

好ましくは、重合可能な熱硬化性組成物は、組成物の総重量に関してたとえば1重量%から10重量%、または1重量%から9重量%などの量の、少なくとも1つのアリル相溶化剤を含む。代替的に、重合可能な熱硬化性組成物は、組成物の総重量に関してたとえば1重量%から7重量%などの量の、少なくとも1つのアリル相溶化剤を含む。

40

【0134】

重合可能な熱硬化性組成物が少なくとも1つのアリル相溶化剤を含むとき、好ましくは重合可能な熱硬化性組成物は、組成物の総重量に関してたとえば60重量%から96重量%、または63重量%から95重量%などの量の、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂を含む。代替的に、好ましくは重合可能な熱硬化性組成物は、組成物の総重量に関してたとえば68重量%から94重量%などの量の、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂を含む。

【0135】

重合可能な熱硬化性組成物が少なくとも1つのアリル相溶化剤を含むとき、好ましくは重合可能な熱硬化性組成物は、組成物の総重量に関してたとえば3重量%から30重量%

50

、または4重量%から28重量%などの量の、アリアルエチニル末端ポリイミドを含む。代替的に、好ましくは重合可能な熱硬化性組成物は、組成物の総重量に関してたとえば5重量%から25重量%などの量の、アリアルエチニル末端ポリイミドを含む。

【0136】

一実施形態において、重合可能な熱硬化性組成物は、

a) 組成物の総重量に関して60重量%から96重量%、好ましくは63重量%から95重量%、最も好ましくは68重量%から94重量%の量の、重合可能な有機シアネートエステル樹脂と、

b) 組成物の総重量に関して3重量%から30重量%、好ましくは4重量%から28重量%、最も好ましくは5重量%から25重量%の量の、重合可能なアリアルエチニル末端

10

ポリイミドと、
c) 組成物の総重量に関して1重量%から10重量%、好ましくは1重量%から9重量%、最も好ましくは1重量%から7重量%の量の、水酸化物、一級アミン、二級アミン、無水物、シアネートエステル、エポキシド、およびそれらの混合物を含む群より選択される少なくとも2つの官能基を含む、少なくとも1つのアリル相溶化剤と

を含み、好ましくはそれらからなり、ここで架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と、架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドと、少なくとも1つのアリル相溶化剤との重量パーセンテージの合計は100である。

【0137】

本発明の一実施形態において、重合可能な熱硬化性組成物は、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と、架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドと、少なくとも1つのアリル相溶化剤とを特定の重量比で含有する。例として、重合可能な熱硬化性組成物は、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と、架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドと、少なくとも1つのアリル相溶化剤とを150:6:1から5:2:1の重量比(wt/wt/wt)で含有する。好ましくは、重合可能な熱硬化性組成物は、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と、架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドと、少なくとも1つのアリル相溶化剤とを100:5:1から10:3:1の重量比(wt/wt/wt)で含有する。

20

【0138】

重合可能な熱硬化性組成物に、さらなる助剤および添加剤が加えられてもよい。例として、重合可能な熱硬化性組成物に、たとえば脂肪酸エステル、それらの金属セッケン、脂肪酸アミドおよびシリコン化合物などのスリップ添加剤、ブロック防止剤、阻害剤、加水分解、光、熱および変色に対する安定剤、難燃剤、染料、色素、機械的特性および/または誘電特性に影響する無機または有機フィラー、ならびに強化剤が追加されてもよい。添加され得る強化剤の例は、たとえば先行技術に従って生成される無機繊維などの繊維状強化剤である。例として、重合可能な熱硬化性組成物は、カーボンファイバー、ガラス繊維、アラミド繊維、パサルトファイバー、セラミック繊維、ポロン繊維、スチール繊維、天然繊維、および/またはナイロン繊維を含んでもよい。好ましくは、重合可能な熱硬化性組成物はカーボンファイバーを含む。

30

【0139】

重合可能な熱硬化性組成物によって提供される利点のために、本発明はさらに、本明細書に記載される重合可能な熱硬化性組成物の反応生成物を構成する重合熱硬化性樹脂に関する。

40

【0140】

よって一実施形態において、重合熱硬化性樹脂は、

a) 重合可能な有機シアネートエステル樹脂と、

b) 重合可能なアリアルエチニル末端ポリイミドと

を含み、好ましくはそれらからなる、重合可能な熱硬化性組成物の反応生成物である。

【0141】

代替的实施形態において、重合熱硬化性樹脂は、

50

a) 重合可能な有機シアネートエステル樹脂と、
 b) 重合可能なアリールエチニル末端ポリイミドと、
 c) 水酸化物、一級アミン、二級アミン、無水物、シアネートエステル、エポキシド、
 およびそれらの混合物を含む群より選択される少なくとも2つの官能基を含む、少なくとも1つのアリル相溶化剤と

を含み、好ましくはそれらからなる、重合可能な熱硬化性組成物の反応生成物である。

【0142】

重合熱硬化性樹脂は、良好な熱機械特性、特に高いガラス転移温度、ならびに高い衝撃強度および低い加水分解を伴う熱容量を有するという利点を提供する。

【0143】

典型的に、本発明に従う重合熱硬化性樹脂は、280 から350 のガラス転移温度 T_g を有する。好ましくは、本発明に従う重合熱硬化性樹脂は、290 から340 、または300 から330 のガラス転移温度 T_g を有する。

【0144】

付加的または代替的に、本発明に従う重合熱硬化性樹脂は、265 から320 のガラス転移温度 T_{onset} を有する。好ましくは、本発明に従う重合熱硬化性樹脂は、270 から310 、または275 から300 のガラス転移温度 T_{onset} を有する。

【0145】

例として、本発明に従う重合熱硬化性樹脂は、280 から350 、好ましくは290 から340 、より好ましくは300 から330 のガラス転移温度 T_g 、または265 から320 、好ましくは270 から310 、より好ましくは275 から300 のガラス転移温度 T_{onset} を有する。好ましくは、本発明に従う重合熱硬化性樹脂は、280 から350 、好ましくは290 から340 、より好ましくは300 から330 のガラス転移温度 T_g 、および265 から320 、好ましくは270 から310 、より好ましくは275 から300 のガラス転移温度 T_{onset} を有する。

【0146】

付加的または代替的に、本発明に従う重合熱硬化性樹脂は、100 から330 の範囲の硬化温度を有する。好ましくは、本発明に従う重合熱硬化性樹脂は、125 から325 の範囲の硬化温度を有する。

【0147】

本発明の一実施形態において、本発明に従う重合熱硬化性樹脂は、0.2 MPa m から1.2 MPa m の範囲、好ましくは0.5 MPa m から0.8 MPa m の範囲の衝撃強度を有する。

【0148】

付加的または代替的に、本発明に従う重合熱硬化性樹脂は、重合熱硬化性樹脂の総重量に基づいて0.1 重合% から2.5 重合% の範囲、好ましくは0.5 重合% から1.5 重合% の範囲の水吸収容量を有する。

【0149】

本発明に従う重合熱硬化性樹脂は、好ましくは下記に説明される方法によって得られる。

【0150】

したがってさらなる局面において、本発明は、本明細書に記載される重合熱硬化性樹脂を生成する方法に関する。この方法は以下のステップを含む。

i) 本明細書に記載される重合可能な熱硬化性組成物を提供するステップ、

ii) ステップ i) からの重合可能な熱硬化性組成物を、100 から330 の範囲の温度にて重合させるステップ。

【0151】

例として、本明細書に記載される重合熱硬化性樹脂を生成する方法は、以下のステップ

10

20

30

40

50

からなる。

i) 本明細書に記載される重合可能な熱硬化性組成物を提供するステップ、

ii) ステップ i) からの重合可能な熱硬化性組成物を、100 から 330 の範囲の温度にて重合させるステップ。

【0152】

好ましくは、ステップ i) において調製される重合可能な熱硬化性組成物は、アリル相溶化剤を含まない。代替的に、ステップ i) において提供される重合可能な熱硬化性組成物は、相溶化剤を含まない。

【0153】

一実施形態においては、ステップ ii) の前に、ステップ i) からの重合可能な熱硬化性組成物を、少なくとも1つのアリル相溶化剤と接触させる。

10

【0154】

一実施形態において、本明細書に記載される重合熱硬化性樹脂を生成する方法は、以下のステップを含む。

i) 本明細書に記載される重合可能な熱硬化性組成物を提供するステップ、

ii) ステップ i) からの重合可能な熱硬化性組成物を、100 から 330 の範囲の温度にて重合させるステップ、および

iii) ステップ ii) の前に、ステップ i) からの重合可能な熱硬化性組成物を、少なくとも1つのアリル相溶化剤と接触させるステップ。

【0155】

例として、本明細書に記載される重合熱硬化性樹脂を生成する方法は、以下のステップからなる。

20

i) 本明細書に記載される重合可能な熱硬化性組成物を提供するステップ、

ii) ステップ i) からの重合可能な熱硬化性組成物を、100 から 330 の範囲の温度にて重合させるステップ、および

iii) ステップ ii) の前に、ステップ i) からの重合可能な熱硬化性組成物を、少なくとも1つのアリル相溶化剤と接触させるステップ。

【0156】

重合可能な熱硬化性組成物および少なくとも1つのアリル相溶化剤に関しては、重合可能な熱硬化性組成物、少なくとも1つのアリル相溶化剤、およびそれらの実施形態に関する上記考察を参照すべきである。

30

【0157】

一実施形態において、ステップ i) の重合可能な熱硬化性組成物は、たとえばカーボンファイバー、ガラス繊維、アラミド繊維、バサルトファイバー、セラミック繊維、ポロン繊維、スチール繊維、天然繊維、および/またはナイロン繊維など、好ましくはカーボンファイバーである強化剤などの、さらなる助剤および添加剤を含む。

【0158】

重合熱硬化性樹脂の生成のための本発明に従う方法は、個々の構成要素、すなわち架橋可能な有機シアネートエステル樹脂、架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミド、および任意の少なくとも1つのアリル相溶化剤のいかなる予備反応も必要とせず、実際にいかなる複雑な反応ステップも必要としないために、重合可能な熱硬化性組成物の加工性が良好であるという利点を有する。

40

【0159】

本発明に従う重合可能な熱硬化性組成物は一般的に、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と、架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドと、任意の少なくとも1つのアリル相溶化剤とを混合することによって提供できる。複数の構成要素を混合するための方法は、先行技術において公知である。例として、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と、架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドと、任意の少なくとも1つのアリル相溶化剤との混合は、攪拌によって達成されてもよい。

【0160】

50

一実施形態において、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と、架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドとの混合は、上昇させた温度において行われる。上昇させた温度において、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドとを混合することは、架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドが架橋可能な有機シアネートエステル樹脂に溶解され得るという利点を有し、これは特に射出プロセスにおける加工性が向上し、溶媒を使用することなく重合熱硬化性樹脂を生成できることを意味する。

【0161】

代替的な実施形態において、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と、架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドと、少なくとも1つのアリル相溶化剤との混合は、上昇させた温度において行われる。上昇させた温度において、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドと少なくとも1つのアリル相溶化剤とを混合することによって、重合後に均一な相形態のみを生成する不均一な系の形成がもたらされる。好ましくは、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドと少なくとも1つのアリル相溶化剤との混合は、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドとを混合するために用いられる温度よりも低い温度で行われる。

10

【0162】

一般的に、個々の構成要素の混合をもたらすか、特に少なくとも1つのアリル相溶化剤を用いるときには重合後に均一な相形態を形成するような任意の温度において、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂を架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドおよび任意の少なくとも1つのアリル相溶化剤と混合してもよい。ただしこれに関しては、混合の際に直ちに重合が起こらないような温度が選択されるべきであり、すなわち混合温度は重合温度よりも低くするべきである。

20

【0163】

例として、50 から180、好ましくは70 から160 の範囲の温度において、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂を架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドおよび任意の少なくとも1つのアリル相溶化剤と混合してもよい。

【0164】

好ましくは、50 から180、好ましくは70 から160 の範囲の温度において、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂を架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドと混合する。

30

【0165】

代替的には、50 から160、好ましくは70 から140 の範囲の温度において、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂を架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドおよび少なくとも1つのアリル相溶化剤と混合する。

【0166】

例として、架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドおよび任意の少なくとも1つのアリル相溶化剤と混合する前に、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂を50 から180、好ましくは70 から160 の範囲の温度にて10 minから3 h、好ましくは45 minから2 hの期間脱気して、次いで架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドおよび任意の少なくとも1つのアリル相溶化剤と混合する。例として、脱気は真空中で、および/または攪拌しながら行われる。

40

【0167】

好ましくは、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂と架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドと任意の少なくとも1つのアリル相溶化剤とを含む、得られる混合物は、60 から130、好ましくは70 から120 の範囲の温度にて1 hから5 h、好ましくは2 hから4 hの期間、すなわちステップii)の前に脱気される。例として、脱気は真空中で、および/または攪拌しながら行われる。

【0168】

50

ステップ i i) に従うと、ステップ i) からの重合可能な熱硬化性組成物の重合は、100 から 330 の範囲の温度で行われる。

【0169】

これに関して、好ましくは本発明に従う重合可能な熱硬化性組成物は、好ましい金型または空洞内に鑄造されて、その中で重合される。

【0170】

重合は、100 から 330 、または 125 から 325 の範囲の温度にて、好ましくは合計 3 h から 20 h、または合計 5 h から 15 h 行われる。重合は単一の連続的な手順で行われてもよいし、異なる時間における複数の異なるステップにおいて行われてもよい。好ましくは、重合はたとえば硬化サイクルにおける、単一の連続的な手順で行われる。

10

【0171】

一実施形態において、硬化サイクルは、重合温度が好ましくはそれぞれ 40 から 60 、たとえば約 50 ずつ段階的に上昇し、到達した温度において重合が 1.5 h から 5 h、または 2 h から 4.5 h 行われるような態様で行われる。

【0172】

本発明に従う重合熱硬化性樹脂によって提供される利点のために、本発明はさらに、好ましくはカーボンファイバー複合材料 (CFR) である軽量構造構成要素の生成のための、本明細書に記載される重合可能な熱硬化性組成物の使用に関する。例として、重合熱硬化性樹脂は、たとえば 200 を超える温度などの高温に曝される、熱応力および負荷のかかる軽い構成要素における軽い構造構成要素として使用される。特に、重合熱硬化性樹脂は、航空宇宙適用における軽い構造構成要素として使用される。例として、重合熱硬化性樹脂は衛星、ロケット、たとえば旅客機またはヘリコプターなどの航空機、たとえば列車などの鉄道車両、たとえば客船などの船舶、またはたとえば自動車などの道路車両における軽い構造構成要素として使用される。

20

【0173】

したがってさらなる局面において、本発明は、本明細書に記載される重合熱硬化性樹脂を含有する、好ましくはカーボンファイバー複合材料 (CFR) である軽量構造構成要素に関する。

【0174】

上に考察したとおり、良好な熱機械特性、特に高いガラス転移温度および高い衝撃強度、および高い熱容量を低い加水分解とともに有する重合熱硬化性樹脂を得るために、本発明に従う重合可能な熱硬化性組成物を使用してもよい。

30

【0175】

さらに、本発明に従う重合可能な熱硬化性組成物は、溶媒を用いることなく、かつ個々の構成要素を予備反応させることなく、中程度の温度で硬化でき、よって加工性が改善される。

【実施例】

【0176】

ここで、添付の実施例の助けによって本発明を示す。

40

【0177】

1. 方法

a) DSC 測定

窒素雰囲気中で、TA インストルメント (TA Instruments) の「DSC Q2000」として公知の機器の助けによって、DSC 測定を準備した。ソフトウェア「サーマル・アドバンテージ・リリース (Thermal Advantage Release) 5.4.0」の助けによってスペクトルを記録し、TA インストルメントのソフトウェア「ユニバーサル・アナリシス (Universal Analysis) 2000、バージョン 4.5 A」を用いて分析した。加熱速度は 5 K/min であり、温度は 20 から 400 であった。

50

【0178】

b) TGA測定

TGAインストルメントの「TGA Q5000」として公知の機器の助けによって、TGA測定を準備した。ソフトウェア「サーマル・アドバンテージ・リリース5.4.0」の助けによってスペクトルを記録し、TGAインストルメントのソフトウェア「ユニバーサル・アナリシス2000、バージョン4.5A」によって分析した。加熱速度は10K/minであり、温度は20 から1000 であった。酸素雰囲気（周囲空気）において測定を行った。

【0179】

c) DMTA測定

レオメトリック・サイエンティフィック (Rheometric Scientific) の「アドバンスド・レオメトリック・エクспанション・システム (Advanced Rheometric Expansion System: ARES)」レオメーターの助けによって、動的機械的熱分析 (Dynamic mechanical thermal analyses: DMTA) を行った。分析のためにソフトウェア「レオメトリック・サイエンティフィック (Rheometric Scientific)、バージョンV6.5.8」を用いた。すべての場合に加熱速度は3K/minであった。ガラス転移温度 T_g は $\tan(\)$ 関数に対応し、オンセット温度はタンジェント法の適用による貯蔵弾性率 G' の損失に対応した。

【0180】

d) FT-IR特徴付け

FT-IR調査によって、材料を特徴付けた。サーモ・サイエンティフィック (Thermo Scientific) の「ニコレット (Nicoret) iN10」FT-IR顕微鏡の助けによって、スペクトルを記録した。500 cm^{-1} から4000 cm^{-1} の周波数範囲において、ATR結晶の助けによって測定を行い、測定ごとに64走査を記録した。光学顕微鏡は25 μm ×25 μm の分解能を有した。8 cm^{-1} の分解能によってFT-IRスペクトルを記録した。スペクトルを分析するために、「サーモ・サイエンティフィック」のプログラム「オムニック (Omnic) 8.1.0.10」を用いた。

【0181】

e) 破壊靱性 K_{IC}

ツヴィック/ロエル (Zwick/Roell) (DE) の「BT-FR2.5TH.D14」機器の助けによって、 K_{IC} 測定を行った。10mm/minのテストスピードにてテストを行った。DIN ISO 13586に従ってテストを行った。

【0182】

結果を分析するために、ツヴィック/ロエル (DE) のソフトウェア「testXpert II V3.1」を用いた。

【0183】

g) 水吸収容量

DIN EN ISO 62に従って、テストサンプルを70 の蒸留水に2週間入れることによって、水吸収容量を定めた。入れる前後にテスト試料の質量を定めて、そこから水吸収容量をパーセンテージで定めた。

【0184】

2. 使用した材料

Primaset (登録商標) PT15 (ロンザ (Lonza) より入手可能) は、オリゴ(3-メチレン-1,5-フェニルシアネート) からなるシアネートエステル樹脂である。

PETI330 (宇部興産株式会社 (UBE Industries Ltd.) より入手可能) は、DSC (20 /minの加熱速度においてアルミニウムカップ中で371にて1時間後の純粋な樹脂粉末) によって定められた330 のガラス転移温度 T_g を有する、重合可能なアリアルエチニル末端ポリイミドである。

10

20

30

40

50

DABPA (GPケミカルズ社 (GP Chemicals, Inc.) より入手可能) は、2, 2'-ジアリルビスフェノールAである。

【0185】

材料の調製

a) CE/PETI (非共有フルIPN) の調製

シアネートエステル樹脂 Primaset (登録商標) PT15 を 800 ml ビーカーに計り入れ、真空オープン内で 80 にて 1 時間脱気した。次に、 1350 min^{-1} のスピードで回転するスピードミキサー (Speedmixer) 内で 100 mbar の圧力にて、フェニルエチニルポリイミド PETI330 を高温のシアネートエステルと混合し、真空オープン内で 80 にて 2 時間および 110 にて 1.5 時間脱気した。次に、

10

- | | | |
|--------|-------|--------------|
| 1. 150 | 200 | 加熱速度：2 K/min |
| 2. 200 | 4 h | 等温 |
| 3. 200 | 250 | 加熱速度：2 K/min |
| 4. 250 | 2.5 h | 等温 |
| 5. 250 | 300 | 加熱速度：2 K/min |
| 6. 300 | 3.5 h | 等温 |

【0186】

2つの別個の熱硬化系の架橋を記録し、変調動的示差熱量測定 (modulated dynamic differential calorimetry: mDSC) の助けによって特徴付けた。図1および図2は、Primaset (登録商標) PT15/PETI330 混合物 (比率約 5:1) に対する mDSC 測定を示す。178 の温度にてシアネートエステルの均一な架橋が始まり、186 にて最大エンタルピーを示した。175 の温度にて純粋な樹脂パネルが硬化した後、得られた材料を次いで mDSC を用いて再び調査した。第2の加熱サイクル (図2) において、295 の温度から始まって 342 における最大エンタルピーを有するシグナルが観察され、これは PETI 樹脂の均一な架橋に起因し得るものであった。

20

【0187】

DMTA 測定の助けによって、Primaset (登録商標) PT15/PETI330 混合物の熱機械特性を調査したものを、表1にまとめている。

30

【0188】

【表 1】

表 1 : シアネートエステル Primaset (登録商標) PT15 およびポリイミド PETI330

からの硬化材料の熱機械特性の概要。

| PETI330 の重量による 割合 / 重量% | $T_g / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_d^b / ^\circ\text{C}$ | $T_{5\% \text{重量損失}} / ^\circ\text{C}$ |
|----------------------------|------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--|
| 23 | 282/334 | 257/315 | 423/616 | 429 |
| 17 | 286/330 | 256/311 | 424/612 | 428 |
| 9 | 283/327 | 283 | 424/609 | 429 |
| 5 | 282/322 | 278 | 424/620 | 430 |

a: DMTA を用いて測定

b: TGA を用いて測定

表 1 は、次のように表してもよい：

| PETI330 の重量によ る割合 / 重量% | $T_g^a / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{onset}}^a / ^\circ\text{C}$ | $T_d^b / ^\circ\text{C}$ | $T_{5\% \text{重量損失}}^b / ^\circ\text{C}$ |
|----------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--|
| 23 | 282/334 | 257/315 | 423/616 | 429 |
| 17 | 286/330 | 256/311 | 424/612 | 428 |
| 9 | 283/327 | 283 | 424/609 | 429 |
| 5 | 282/322 | 278 | 424/620 | 430 |

a: DMTA を用いて測定

b: TGA を用いて測定

【 0 1 8 9 】

Primaset (登録商標) PT15 / PETI330 混合物の DMTA スペクトルの例を図 3 に示す。ここでは $\tan(\quad)$ 関数が 2 つの極大を有することが分かる。このことと mDSC 測定とから、相互接続されていない「非共有フル IPN」の形の 2 つの独立したマトリックス系が形成されている、すなわち、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂および架橋可能なアリアルエチニル末端ポリイミドはそれぞれ、非共有結合された相互貫入ポリマー系の形態であるという結論が得られる。

【 0 1 9 0 】

b) CE / PETI / DABPA 逐次 IPN の調製

シアネートエステル樹脂 Primaset (登録商標) PT15 を 800 ml ビーカーに計り入れ、真空オープン内で 80 にて 1 時間脱気した。次に、 1350 min^{-1} のスピードで回転するスピードミキサー内で 100 mbar の圧力にて、フェニルエチニル

ポリイミドPETI330および相溶化剤DABPAを、高温のシアネートエステル樹脂と混合した。真空オープン内で80℃にて1.5時間混合を行い、130℃に予熱した金型に注ぎ入れ、以下の硬化サイクルを行った。

1. 130℃ 165℃
2. 165℃ 4h 等温
3. 165℃ 240℃、加熱速度：2K/min
4. 240℃ 2.5h 等温
5. 240℃ 300℃、加熱速度：2K/min
6. 300℃ 3.5h 等温

【0191】

mDSC測定 of the help by, the help of the solvent DABPA with two heat-curing systems of the crosslinking structure. Fig. 4 and Fig. 5 are, for example, Primaset (registered trademark) PT15/PETI330/DABPA mixture (ratio about 100:20:5) of the mDSC measurement. DABPA hydroxyl functional groups by the catalyst of the cyanate ester crosslinking structure, 130℃ of the temperature to start, 235℃ of the temperature to have the maximum enthalpy (Fig. 4). In addition, mDSC spectrum in which, 325℃ from the start to 367℃ of the maximum enthalpy is observed, the second exothermic reaction is shown. 165℃ of the temperature after the resin panel is cured, the obtained material was investigated again by mDSC (Fig. 5). In the second heating cycle, 260℃ of the temperature from the start to 290℃ of the maximum enthalpy is observed, this is the reaction of the terminal phenylethynyl group of PETI330 and the aryl functional group of the solvent DABPA. This reaction is, PETI330 resin of the uniform crosslinking structure at a lower temperature than the uniform crosslinking structure of PETI330 resin. This reaction is, PETI330 resin of the uniform crosslinking structure at a lower temperature than the uniform crosslinking structure of PETI330 resin.

10

20

【0192】

Fig. 6 is, for comparison, the addition of DABPA. Primaset (registered trademark) PT15/PETI330 mixture for the second heating cycle of the mDSC spectrum. Here, the help of the aryl DABPA of the crosslinking structure of PETI330, the uniform crosslinking structure of PETI330 is observed at a lower temperature than the uniform crosslinking structure of PETI330.

【0193】

DMTA measurement of the help by, Primaset (registered trademark) PT15/PETI330/DABPA mixture of the thermomechanical properties were investigated, and summarized in Table 2.

30

【0194】

【表 2】

表 2 : Primaset (登録商標) PT15/PETI330/DABPA からの硬化材料の熱機械特性の概要。

| PETI330 の重量による割合 / 重量% | DABPA の重量による割合 / 重量% | T _g / °C | T _{onset} / °C | T _d / °C | T _{5%} 重量損失 / °C |
|------------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------|
| 22 | 6 | 307 | 266 | 418/606 | 423 |
| 16 | 4 | 318 | 276 | 417/583 | 421 |
| 8 | 2 | 328 | 284 | 417/587 | 421 |
| 4 | 0,95 | 315 | 281 | 417/590 | 422 |

^a: DMTA を用いて測定

^b: TGA を用いて測定

表 2 は、次のように表してもよい：

| PETI330 の重量による割合 / 重量% | DABPA の重量による割合 / 重量% | T _g ^a / °C | T _{onset} ^a / °C | T _d ^b / °C | T _{5%} 重量損失 ^b / °C |
|------------------------|----------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--|
| 22 | 6 | 307 | 266 | 418/606 | 423 |
| 16 | 4 | 318 | 276 | 417/583 | 421 |
| 8 | 2 | 328 | 284 | 417/587 | 421 |
| 4 | 0,95 | 315 | 281 | 417/590 | 422 |

^a: DMTA を用いて測定

^b: TGA を用いて測定

【0195】

図 7 は、例として Primaset (登録商標) PT15/PETI330/DABPA (比率約 100 : 20 : 5) からなる材料の DMTA スペクトルを示す。ここでは、材料を 300 にて硬化した後に、その材料は 1 つの T_g および 1 つの T_{onset} のみを有するところが、Primaset (登録商標) PT15/PETI330 非共有フル IPN の T_g および T_{onset} とは異なっていることが分かる (表 1 および表 2 を参照)。調製されたすべての材料 (表 2 を参照) は DMTA スペクトルにおいて 1 つの T_{onset} および 1 つの T_g のみを有し、これは均一なネットワークの形成を示す。

【0196】

10

20

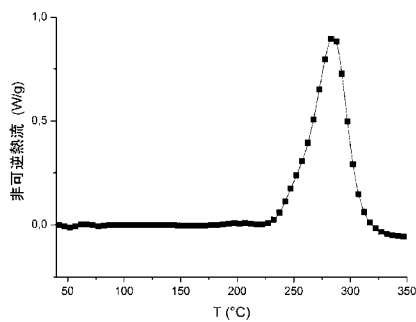
30

40

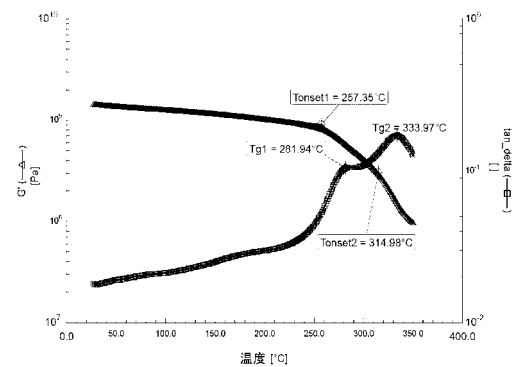
50

このこととmDSC測定の結果とは、アリル相溶化剤DABPAを加えることによって、シアネートエステルPrimaset（登録商標）PT15から始まるトリアジンネットワークと、PETI330から始まるポリイミドネットワークとがともに共有的に結合して逐次IPNをもたらし得る、すなわち、架橋可能な有機シアネートエステル樹脂および架橋可能なアリールエチニル末端ポリイミドは、少なくとも1つのアリル相溶化剤を介して反応し、共有結合した相互貫入ポリマー系の形成を伴うという結論を得ることができることを意味する。

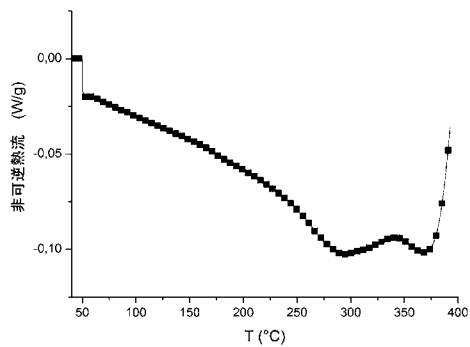
【 図 1 】



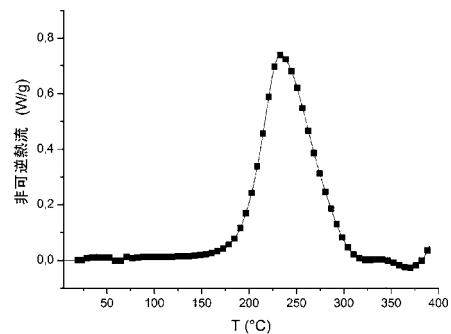
【 図 3 】



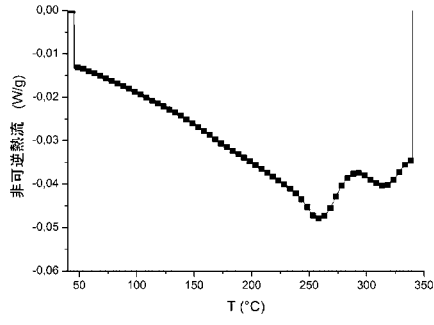
【 図 2 】



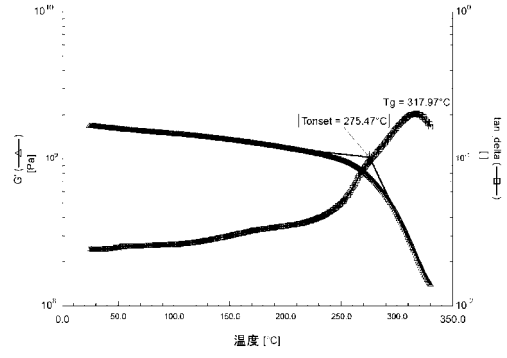
【 図 4 】



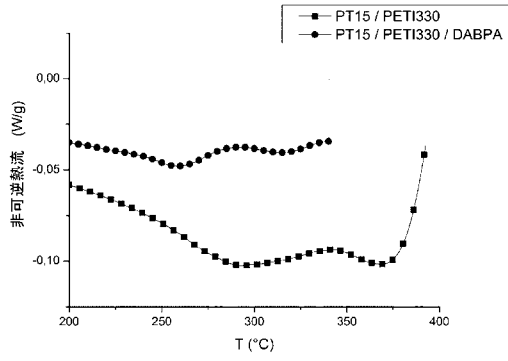
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 パルレフリート パトリシア

ドイツ連邦共和国 8 1 5 3 9 ミュンヘン ペルラッハー シュトラッセ 5 0

(72)発明者 デーリング マンフレート

ドイツ連邦共和国 7 6 7 4 4 ヴェルト アム ライン ビエンヴァルトシュトラッセ 1 3

Fターム(参考) 4F072 AA07 AB10 AD18 AD22 AD45 AE14 AF14 AF25 AH04 AK15

AL02

4J043 PA15 PA19 PB05 PB24 QC14 RA47 UA12 WA01 WA07 XA08

XA36 XA38 ZA04 ZA06 ZA33 ZB51 ZB58

【外国語明細書】

2017061673000001.pdf