



(10) **DE 10 2014 019 207 A1** 2016.06.23

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2014 019 207.5**
(22) Anmeldetag: **19.12.2014**
(43) Offenlegungstag: **23.06.2016**

(51) Int Cl.: **C08G 59/24 (2006.01)**
C08G 59/50 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

(71) Anmelder:
**Airbus Defence and Space GmbH, 85521
Ottobrunn, DE**

(74) Vertreter:
**KOPF WESTENBERGER WACHENHAUSEN
Patentanwälte PartG mbB, 80333 München, DE**

(72) Erfinder:
**Meier, Christoph, 81739 München, DE; Parlevliet,
Patricia, Dr., 81539 München, DE; Döring,
Manfred, Prof. Dr., 76744 Wörth-Büchelberg, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2012 / 0 309 923	A1
US	5 494 981	A
WO	01/ 68 741	A1
WO	2012/ 099 133	A1
JP	2010- 59 363	A
JP	H08- 176 274	A
JP	2009- 13 205	A

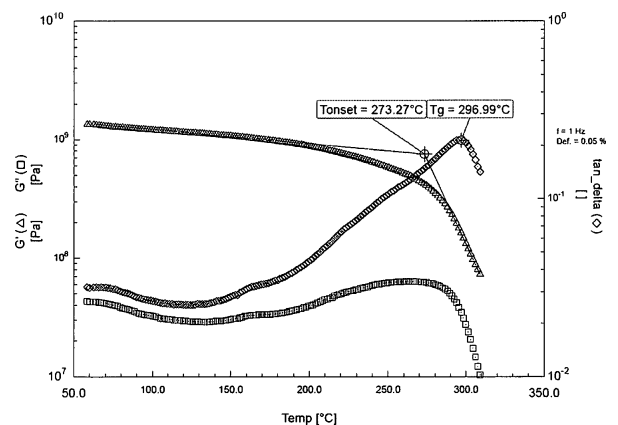
**C.-S. Wang, M.C. Lee: Synthesis,
characterisation and properties of multifunctional
naphthalenecontaining epoxy resins cured with
cyanate ester, Journal of applied polymer science
73 (1999) 1611-1622.**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Hochtemperaturbeständige Duromere auf der Grundlage von Naphthalin-basierten Epoxidharzen und Cyanateestern sowie Verbesserung der Schlagzähigkeit**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung, ein polymerisiertes Duromer, ein Verfahren zur Herstellung des polymerisierten Duromers sowie die Verwendung der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung zur Herstellung von konstruktiven Leichtbauteilen, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoffe (CFK) und ein konstruktives Leichtbauteil, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoff (CFK), enthaltend das polymerisierte Duromer.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung, ein polymerisiertes Duromer, ein Verfahren zur Herstellung des polymerisierten Duromers sowie die Verwendung der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung zur Herstellung von konstruktiven Leichtbauteilen, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoffe (CFK) und ein konstruktives Leichtbauteil, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoff (CFK), enthaltend das polymerisierte Duromer.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Heutige kommerziell eingesetzte duromere Materialsysteme besitzen Glasübergangstemperaturen von üblicherweise maximal 180°C und werden auf der Basis von Epoxidharzen dargestellt. Die Glasübergangstemperaturen von 180°C sind jedoch für viele Anwendungen, vor allem unter erhöhten thermischen und mechanischen Belastungen zu gering. Andere kommerziell erhältliche Materialien für Anwendungen unter erhöhten Temperaturen wie beispielsweise BMI oder Polyimid-Harze sind dagegen entweder toxisch oder sehr teuer und daher für eine kommerzielle Anwendung nicht geeignet. Cyanatester besitzen wiederum eine enorm hohe Glasübergangstemperatur von bis zu 400°C. Dies ist auf die hohe Vernetzungsdichte des Duromernetzwerks zurückzuführen, woraus jedoch auch eine sehr hohe Sprödigkeit des Materials resultiert. Aufgrund dieser Sprödigkeit findet diese Art von Duromersystem bisher in der Luftfahrt keinen kommerziellen Einsatz. Zusätzlich erfordern Cyanatestersysteme meist eine Aushärtungstemperatur von mehr als 200°C, was die Wirtschaftlichkeit dieser Systeme weiterhin einschränkt. Zudem sind die meist verwendeten Härter gesundheitlich bedenklich.

[0003] Eine Vielzahl von Cyanatester (CE)/Epoxid-Kombinationen sind bisher bekannt. Beispielsweise beschreiben US Patent 5,494,981; US 2012/0309923; JP2009013205 (A); und C.-S. Wang, M. C. Lee: Synthesis, characterisation and properties of multifunctional naphthalenecontaining epoxy resins cured with cyanate ester, Journal of applied polymer science 73 (1999) 1611–1622, CE/Epoxid-Mischungen, die mit Hilfe von verschiedenen Härtern, beziehungsweise Katalysatoren dargestellt werden. Dabei kommen vor allem Nonylphenol/Übergangsmetallkatalysatoren sowie Brønstedt-Säuren und Amine zum Einsatz. Übergangsmetallkatalysatoren sind meist nicht in der Harzmatrix löslich, daher werden Phenole, wie beispielsweise Nonylphenol als Co-Katalysator eingesetzt. Nicht nur, dass die gesundheitstechnischen Aspekte der eingesetzten Übergangsmetallkatalysatoren bedenklich sind, ist Nonylphenol als „substance of very high concern“ (SVHC) seit Dezember 2012 bei REACH gelistet [European Chemical Agency, Support document for identification of 4-Nonylphenol branched and linear, 13th December 2012]. Weiter besteht ein großer Nachteil von Brønstedt-Säuren darin, dass sie meist auf der Basis von Wasser vorliegen. Da Cyanatester in Kombination mit Wasser zur Bildung von Carbamaten neigen, welche bei erhöhten Temperaturen zu CO₂ und Aminen degradieren und auf diesem Weg die Leistungsfähigkeit des Materials einschränken, ist von dem Einsatz dieser Katalysatoren abzusehen.

[0004] Weiterhin beschreiben beispielsweise JP 08-176274 (A); JP 2010-059363; C.-S. Wang, M. C. Lee: Synthesis, characterisation and properties of multifunctional naphthalene-containing epoxy resins cured with cyanate ester, Journal of applied polymer science 73 (1999) 1611–1622, Materialien aus Cyanatestern und Naphthalin-basierten Epoxiden. Die in JP 08-176274 (A) eingesetzten Naphthalin-basierten Epoxide sind niedermolekular und difunktionell, was bedeutet, dass ein Naphthalinmolekül maximal zwei Glycidylether-Funktionalitäten besitzt. Durch diese niedrige Funktionalisierung des Naphthalin-Gerüsts ergibt sich nur eine, im Vergleich zu höher funktionalisierten Epoxiden geringe Vernetzungsdichte. Eine niedrige Vernetzungsdichte bedeutet wiederum eine geringere Temperaturstabilität (T_g) und höhere Wasseraufnahme, jedoch auch eine geringere Sprödigkeit. Die in JP 2010-059363 verwendeten Epoxide zur Darstellung von CE/Epoxid-Materialien sind Präpolymere auf der Basis von Polyphenylenether mit einer Naphthalin-Funktionalität im Polymerrückgrat. Diese Präpolymere besitzen nur eine Glycidylether-Funktionalität pro Wiederholungseinheit, was wiederum zu einer niedrigen Vernetzungsdichte führt. Zudem wird durch die eingeführte Polyphenylenether-Gruppe die molekulare Beweglichkeit des Polymerrückgrats im Gegensatz zu einem reinen Naphthalin-Rückgrat erhöht. Dies könnte zwar die mechanischen Eigenschaften des Materials verbessern, würde allerdings zu einem Abfall der thermischen Eigenschaften (T_g) führen. Bei Wang et. al. werden niedermolekulare tetrafunktionale naphthalin-basierte Epoxide in CE/Epoxid-Mischungen eingesetzt. Der Vorteil dieser tetraglycidylether-Naphthaline liegt in der enorm hohen Vernetzungsdichte des resultierenden Duromernetzwerks und den daraus resultierenden guten thermischen sowie hygrothermalen Eigenschaften des Materials. Ein zu großer Abfall des T_g durch das Hinzumischen des Epoxids zu dem Cyanatester kann auf diese Weise vermieden werden. Der Härteprozess in dieser Veröffentlichung wurde mit Hilfe von Nonylphenol/Kupfer(II)acetylacetonat durchgeführt, die bereits oben erläutert absolut vermieden werden sollten.

[0005] Es wäre somit wünschenswert eine polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung bereitzustellen, die hochtemperaturbeständig und bezüglich der Schlagfestigkeit modifiziert ist und bei moderaten Temperaturen ausgehärtet werden kann sowie keine wasserbasierten Verbindungen wie beispielsweise Brønstedt-Säuren oder gesundheitlich bedenklichen Härter oder Katalysatoren wie beispielsweise Übergangsmetallkatalysatoren enthält. Des Weiteren ist es wünschenswert eine polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung bereitzustellen, die zur Herstellung von konstruktiven Leichtbauteilen wie beispielsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoffe (CFK) geeignet ist.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die im ausgehärteten Zustand hochtemperaturbeständig ist und insbesondere, im Vergleich zu reinen Epoxidharzen eine erhöhte Temperaturbeständigkeit aufweist. Ferner ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung im ausgehärteten Zustand eine hohe Glasübergangstemperatur aufweist, insbesondere eine Glasübergangstemperatur, die im Vergleich zu bisher bekannten CE/Epoxid-Kombinationen erhöht ist. Des Weiteren ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung im ausgehärteten Zustand eine hohe Schlagfestigkeit aufweist, insbesondere eine Schlagfestigkeit, die im Vergleich zu reinen CE/Epoxid-Kombinationen verbessert ist. Ferner ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung bei moderaten Temperaturen ausgehärtet werden kann und insbesondere, im Vergleich zu reinen Cyanatestern, eine geringere Aushärtetemperatur aufweist. Des Weiteren ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung eine, im Vergleich zu reinen Cyanatestern, verbesserte Hydrolysebeständigkeit aufweist. Ferner ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung, dass keine gesundheitlich bedenklichen Härter und/oder Katalysatoren eingesetzt werden.

[0007] Diese Aufgaben werden durch die in den Ansprüchen definierten Gegenstände gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen sind Gegenstand von Unteransprüchen.

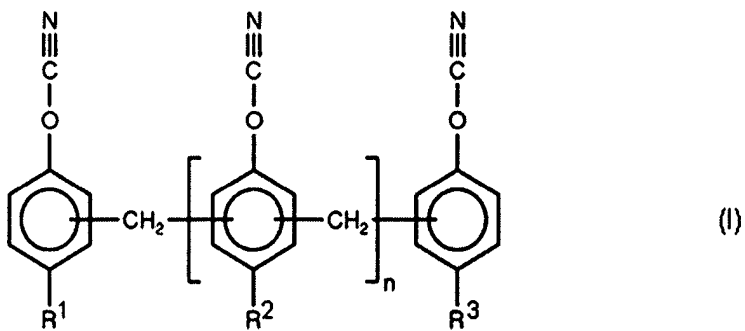
Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend eine polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung, umfassend

- a) ein di- oder polyfunktionelles organisches Cyanatesterharz,
- b) ein naphthalin-basiertes Epoxidharz, und
- c) mindestens ein aromatisches Diamin.

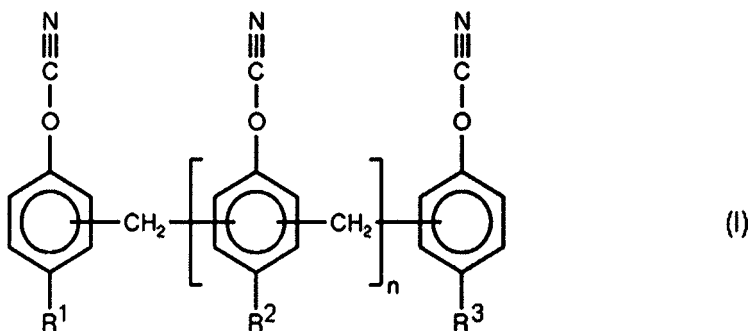
[0009] Die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung ist im ausgehärteten Zustand hochtemperaturbeständig und weist insbesondere, im Vergleich zu reinen Epoxidharzen eine erhöhte Temperaturbeständigkeit auf. Ein weiterer Vorteil ist, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung im ausgehärteten Zustand eine hohe Glasübergangstemperatur aufweist, die insbesondere im Vergleich zu bisher bekannten CE/Epoxid-Kombinationen erhöht ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung im ausgehärteten Zustand eine hohe Schlagfestigkeit aufweist, insbesondere eine Schlagfestigkeit, die im Vergleich zu reinen CE/Epoxid-Kombinationen verbessert ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung bei moderaten Temperaturen ausgehärtet werden kann, die insbesondere, im Vergleich zu reinen Cyanatestern, geringer ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung eine, im Vergleich zu reinen Cyanatestern, verbesserte Hydrolysebeständigkeit aufweist. Ein weiterer Vorteil ist, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung keine gesundheitlich bedenklichen Härter und/oder Katalysatoren enthält.

[0010] Beispielsweise ist das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I):



wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt.

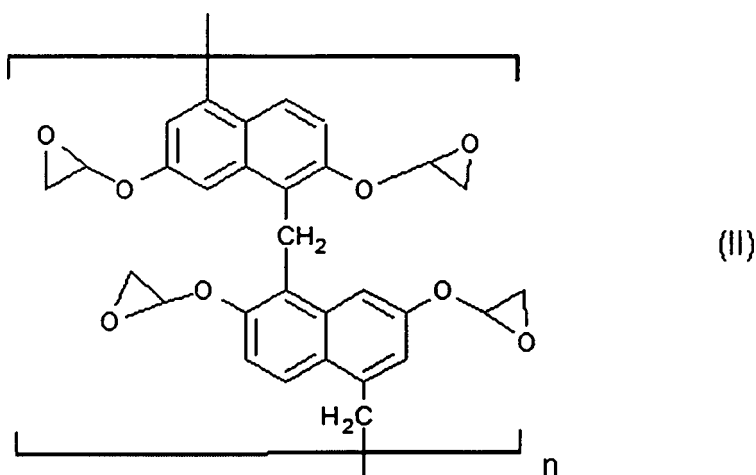
[0011] Beispielsweise ist das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I):



wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt.

[0012] Beispielsweise stellt das naphthalin-basierte Epoxidharz ein polymeres naphthalin-basiertes Epoxidharz dar.

[0013] Beispielsweise ist das naphthalin-basierte Epoxidharz ein naphthalin-basiertes Epoxidharz der Formel (II):



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 50 darstellt.

[0014] Beispielsweise enthält die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz und das naphthalin-basierte Epoxidharz in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 10:1 bis 1:1 enthält.

[0015] Beispielsweise stellt das mindestens eine aromatische Diamin ein aromatisches Diamin ausgewählt aus der Gruppe umfassend 2,4-Toluylen-diamin, 2,6-Toluylen-diamin, 3,5-Diethyl-2,4-toluylen-diamin, 3,5-

Diethyl-2,6-toluylendiamin und primäre mono-, di-, tri- oder tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diaminodiphenylmethane, 6-Methyl-2,4-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin und 2-Methyl-4,6-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin dar.

[0016] Beispielsweise enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz und das aromatische Diamin in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 150:1 bis 50:1.

[0017] Beispielsweise umfasst die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung mindestens ein Hochleistungsthermoplast, vorzugsweise mindestens ein Hochleistungsthermoplast, das ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Polysulfone (PSU), beispielsweise Polyethersulfone (PES) und Polyphenylensulfone (PPSU), Polyetherimid (PEI), Polysulfon (PSU), Polycarbonat (PC), und Mischungen hiervon.

[0018] Beispielsweise enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz und das mindestens eine Hochleistungsthermoplast in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 100:1 bis 6:1 enthält und/oder die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das naphthalin-basierte Epoxidharz und das mindestens eine Hochleistungsthermoplast in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 50:1 bis 3:1.

[0019] Die vorliegende Erfindung stellt ferner ein polymerisiertes Duromer zur Verfügung, das ein Reaktionsprodukt der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben, darstellt.

[0020] Beispielsweise weist das polymerisierte Duromer eine Glasübergangstemperatur von 285°C bis 300°C auf.

[0021] Die vorliegende Erfindung stellt ferner ein Verfahren zur Herstellung des polymerisierten Duromers zur Verfügung, das Verfahren umfasst die Schritte

- i) Bereitstellung einer polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben, und
- ii) Polymerisation der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung bei Temperaturen in einem Bereich von 100 bis 180°C.

[0022] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben, zur Herstellung von konstruktiven Leichtbauteilen, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoffe (CFK). Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung ein konstruktives Leichtbauteil, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoff (CFK), enthaltend das polymerisierte Duromer, wie hierin beschrieben.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft eine polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung, umfassend

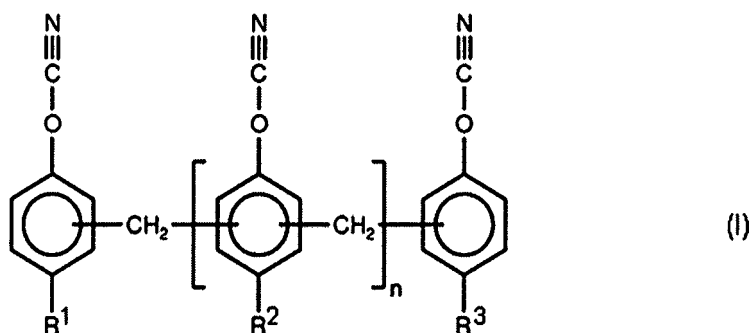
- a) ein di- oder polyfunktionelles organisches Cyanatesterharz,
- b) ein naphthalin-basiertes Epoxidharz, und
- c) mindestens ein aromatisches Diamin.

[0024] Der Begriff „polymerisierbar“ bedeutet, dass sich die einzelnen Komponenten der Zusammensetzung unter geeigneten Bedingungen, wie z. B. erhöhter Temperatur oder mit Hilfe von Katalysatoren, polymerisieren lassen.

[0025] Der Begriff „Duromer“ bezieht sich auf ein Prepolymer, der sich nach seiner Aushärtung bzw. Polymerisierung nicht mehr verformen lässt.

[0026] Ein Erfordernis der vorliegenden Erfindung ist, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung ein di- oder polyfunktionelles organisches Cyanatesterharz umfasst.

[0027] Die Auswahl des di- oder polyfunktionellen organischen Cyanatesterharzes ist nicht kritisch. Prinzipiell kann jedes mindestens difunktionelle Cyanatesterharz eingesetzt werden. Vorzugsweise werden jedoch di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharze der Formel (I) eingesetzt:



wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt.

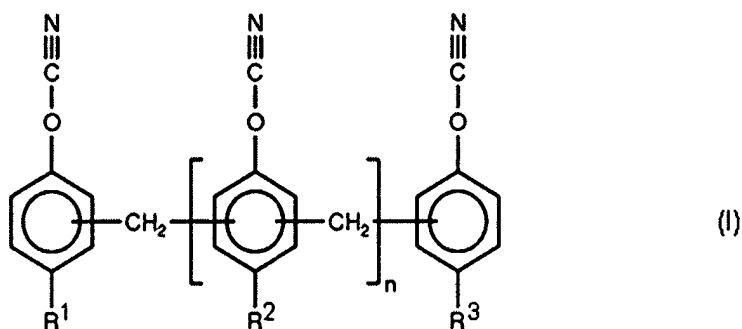
[0028] Der Begriff "Alkyl" bezeichnet ein Radikal einer gesättigten aliphatischen Gruppe, einschließlich linearer Alkylgruppen und verzweigter Alkylgruppen, wobei die linearen Alkylgruppen und verzweigten Alkylgruppen vorzugsweise nicht substituiert sind.

[0029] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I), wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 darstellt. Vorzugsweise ist das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I), wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellt.

[0030] Die Methylengruppe in Formel (I) kann jeweils in ortho- oder para-Position zur Cyanatgruppe stehen. Vorzugsweise steht die Methylengruppe in Formel (I) jeweils in ortho-Position zur Cyanatgruppe.

[0031] Beispielsweise ist das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt. Alternativ ist das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 darstellt. Vorzugsweise ist das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellt. Beispielsweise ist das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellt und die Methylengruppe jeweils in ortho-Position zur Cyanatgruppe steht.

[0032] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I);



wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt.

[0033] Beispielsweise ist das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 darstellt. Vorzugsweise ist das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellt.

[0034] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sind und n 1, 2 oder 3 darstellt. Beispielsweise ist das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sind und n 1, 2 oder 3 darstellt und die Methylengruppe jeweils in ortho-Position zur Cyanatgruppe steht.

[0035] Die genannten di- oder polyfunktionellen organischen Cyanatesterharze der Formel (I) können als Monomere oder als Prepolymere, allein oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

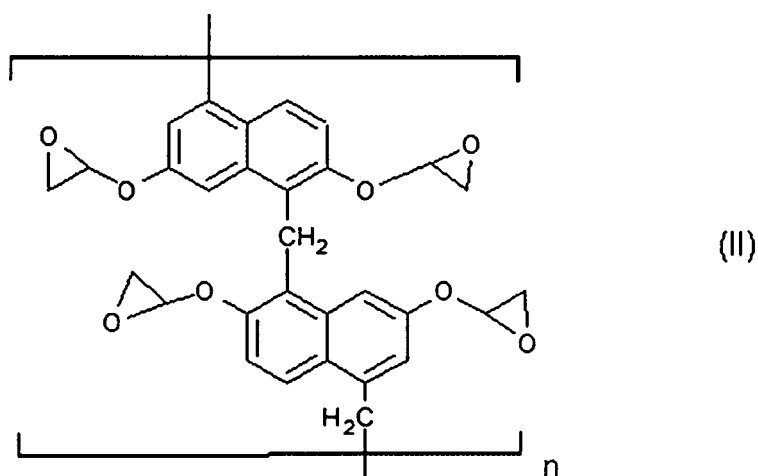
[0036] Die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung umfasst das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 50 bis 80 Gew.-% oder 55 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Alternativ umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 55 bis 70 Gew.-% oder 60 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0037] Ein weiteres Erfordernis der vorliegenden Erfindung ist, dass die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung ein naphthalin-basiertes Epoxidharz umfasst.

[0038] Prinzipiell kann jedes naphthalin-basierte Epoxidharz eingesetzt werden. Vorzugsweise werden jedoch naphthalin-basierte Epoxidharze eingesetzt, die vier Glycidylether-Funktionalitäten pro Wiederholungseinheit aufweisen. Diese hohe Anzahl von Glycidylether-Funktionalitäten ist insbesondere vorteilhaft um ein Duomer mit hoher Vernetzungsdichte zu erhalten.

[0039] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das naphthalin-basierte Epoxidharz ein polymeres naphthalin-basiertes Epoxidharz.

[0040] Beispielsweise ist das naphthalin-basierte Epoxidharz ein naphthalin-basiertes Epoxidharz der Formel (II):



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 50 darstellt.

[0041] Vorzugsweise ist das naphthalin-basierte Epoxidharz ein naphthalin-basiertes Epoxidharz der Formel (II), wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 40 oder 1 bis 20 darstellt. Alternativ ist das naphthalin-basierte Epoxidharz ein naphthalin-basiertes Epoxidharz der Formel (II), wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 10 oder 1 bis 5 darstellt.

[0042] Die genannten naphthalin-basierten Epoxidharze der Formel (II) können als Monomere oder als Prepolymere, allein oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

[0043] Die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung umfasst das naphthalin-basierte Epoxidharz vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 19.9 bis 48 Gew.-% oder 24.8 bis 43.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Alternativ umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung

das naphthalin-basierte Epoxidharz vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 29.6 bis 43.8 Gew.-% oder 29.6 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0044] Um ein polymerisiertes Duromer mit hoher Temperaturbeständigkeit zu erhalten, ist es vorteilhaft, wenn die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz und das naphthalin-basierte Epoxidharz in einem bestimmten Gewichtsverhältnis enthält.

[0045] Vorzugsweise enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz und das naphthalin-basierte Epoxidharz daher in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 10:1 bis 1:1. Beispielsweise enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz und das naphthalin-basierte Epoxidharz in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 7:1 bis 1:1 oder von 5:1 bis 1:1. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz und das naphthalin-basierte Epoxidharz in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von ungefähr 2:1.

[0046] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, weist das naphthalin-basierte Epoxidharz einen EEW von 100 bis 500 g/eq, vorzugsweise von 125 bis 300 g/eq und ganz besonders bevorzugt von 150 bis 200 g/eq.

[0047] Die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung enthält vorzugsweise keine gesundheitlich bedenklichen Härter und/oder Katalysatoren. Es ist daher ein weiteres Erfordernis der vorliegenden Erfindung, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung mindestens ein aromatisches Diamin als Härter umfasst.

[0048] Die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung umfasst, vorzugsweise enthält, als Härter ein aromatische Diamin. Die Verwendung eines aromatischen Diamins als Härter in der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung hat den Vorteil, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung bei moderaten Temperaturen ausgehärtet werden kann. Insbesondere weist die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung eine im Vergleich zu reinen Cyanatestern geringere Aushärtetemperatur auf.

[0049] Das mindestens eine aromatische Diamin stellt vorzugsweise ein aromatisches Diamin ausgewählt aus der Gruppe umfassend 2,4-Toluylendiamin, 2,6-Toluylendiamin, 3,5-Diethyl-2,4-toluylendiamin, 3,5-Diethyl-2,6-toluylendiamin und primäre mono-, di-, tri- oder tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diaminodiphenylmethane, 6-Methyl-2,4-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin und 2-Methyl-4,6-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin dar.

[0050] Die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung umfasst das Diamin vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 0.1 bis 2 Gew.-% oder 0.2 bis 1.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Alternativ umfasst die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung umfasst das aromatische Diamin vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 0.4 bis 1.2 Gew.-% oder 0.5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0051] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz und das aromatische Diamin in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 150:1 bis 50:1. Beispielsweise enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz und das aromatische Diamin in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 125:1 bis 75:1 oder von 115:1 bis 85:1. Vorzugsweise enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz und das aromatische Diamin in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von ungefähr 100:1.

[0052] Zusätzlich oder alternativ enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das naphthalin-basiertes Epoxidharz und das aromatische Diamin in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 100:1 bis 10:1. Beispielsweise enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das naphthalin-basiertes Epoxidharz und das aromatische Diamin in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 85:1 bis 20:1 oder von 75:1 bis 25:1. Vorzugsweise enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das naphthalin-basiertes Epoxidharz und das aromatische Diamin in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von ungefähr 50:1.

[0053] Um ein polymerisiertes Duromer mit hoher Schlagfestigkeit zu erhalten, ist es vorteilhaft, wenn die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung mindestens ein Hochleistungsthermoplast umfasst.

[0054] Ein „Hochleistungsthermoplast“ im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Thermoplast, mit dem die Schlagfestigkeit des polymerisierten Duromers modifiziert werden kann, vorzugsweise erhöht werden kann.

[0055] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung daher

- a) ein di- oder polyfunktionelles organisches Cyanatesterharz,
- b) ein naphthalin-basiertes Epoxidharz,
- c) mindestens ein aromatisches Diamin, und
- d) mindestens ein Hochleistungsthermoplast.

[0056] Vorzugsweise enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung

- a) ein di- oder polyfunktionelles organisches Cyanatesterharz,
- b) ein naphthalin-basiertes Epoxidharz,
- c) mindestens ein aromatisches Diamin, und
- d) mindestens ein Hochleistungsthermoplast.

[0057] Beispielsweise umfasst die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung mindestens ein Hochleistungsthermoplast ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polysulfone (PSU), beispielsweise Polyethersulfone (PES) und Polyphenylensulfone (PPSU), Polyetherimid (PEI), Polysulfon (PSU), Polycarbonat (PC) und Mischungen hiervon. Vorzugsweise umfasst die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung Polyethersulfone (PES) und/oder Polyetherimid (PEI) als Hochleistungsthermoplast. Beispielsweise umfasst die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung Polyethersulfone (PES) und Polyetherimid (PEI) als Hochleistungsthermoplast. Alternativ umfasst die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung Polyethersulfone (PES) oder Polyetherimid (PEI) als Hochleistungsthermoplast.

[0058] Die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung umfasst das mindestens eine Hochleistungsthermoplast vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 0.1 bis 15 Gew.-% oder 0.5 bis 12.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Alternativ umfasst die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung das mindestens eine Hochleistungsthermoplast vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 1 bis 12 Gew.-% oder 2 bis 11 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0059] Um ein polymerisiertes Duromer mit hoher Schlagfestigkeit zu erhalten, ist es vorteilhaft, wenn die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung die Mischung aus di- oder polyfunktionellem organischem Cyanatesterharz und naphthalin-basiertem Epoxidharz und das mindestens eine Hochleistungsthermoplast in einem bestimmten Gewichtsverhältnis enthält.

[0060] Beispielsweise enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung die Mischung aus di- oder polyfunktionellem organischem Cyanatesterharz und naphthalin-basiertem Epoxidharz und das mindestens eine Hochleistungsthermoplast in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 100:1 bis 3:1. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung die Mischung aus di- oder polyfunktionellem organischem Cyanatesterharz und naphthalin-basiertem Epoxidharz und das mindestens eine Hochleistungsthermoplast in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 50:1 bis 3:1 oder von 40:1 bis 5:1. Vorzugsweise enthält die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung die Mischung aus di- oder polyfunktionellem organischem Cyanatesterharz und naphthalin-basiertem Epoxidharz und das mindestens eine Hochleistungsthermoplast in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 33:1 bis 10:1.

[0061] Der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung können noch weitere Hilfsmittel und Zusatzstoffe zugesetzt werden. Beispielsweise können der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung Gleitmittel wie Fettsäureester, deren Metallseifen, Fettsäureamide und Siliconverbindungen, Antiblockmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze und Verfärbung, Flammschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, anorganische oder organische Füllstoffe zur Beeinflussung mechanischer und/oder dielektrischer Eigenschaften und Verstärkungsmittel zugesetzt werden. Als Verstärkungsmittel können beispielsweise faserartige Verstärkungsmittel wie anorganische Fasern, die nach dem Stand der Technik hergestellt werden, zugesetzt werden. Beispielsweise umfasst die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung Kohlefasern.

[0062] Aufgrund der Vorteile, die die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung bietet, betrifft die vorliegende Erfindung auch ein polymerisiertes Duromer, das ein Reaktionsprodukt der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben, darstellt.

[0063] Das polymerisierte Duomer bietet den Vorteil, dass es eine hohe Temperaturbeständigkeit aufweist. Insbesondere weist das polymerisierte Duomer eine im Vergleich zu reinen Epoxidharzen erhöhte Temperaturbeständigkeit auf. Des Weiteren weist das polymerisierte Duomer eine hohe Glasübergangstemperatur auf. Insbesondere weist das polymerisierte Duomer eine im Vergleich zu bisher bekannten CE/Epoxid-Kombinationen erhöhte Glasübergangstemperatur auf.

[0064] Typischerweise weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Glasübergangstemperatur von 285°C bis 300°C auf.

[0065] Zusätzlich oder alternativ weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Aushärtetemperatur in einem Bereich von 100 bis 180°C auf. Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Aushärtetemperatur in einem Bereich von 125 bis 175°C auf.

[0066] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Dichte in einem Bereich von 1.20 bis 1.35 g/cm³ und vorzugsweise in einem Bereich von 1.25 bis 1.30 g/cm³ auf.

[0067] Zusätzlich oder alternativ weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Wasseraufnahmekapazität in einem Bereich von 1.2 bis 1.35 wt.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des polymerisierten Duomers, auf.

[0068] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Degradationstemperatur in einem Bereich von 350 bis 400°C und vorzugsweise in einem Bereich von 360 bis 380°C auf.

[0069] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines polymerisierten Duomers, wie hierin beschrieben. Das Verfahren umfassend die Schritte

- i) Bereitstellung einer polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben,
- ii) Polymerisation der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung bei Temperaturen in einem Bereich von 100 bis 180°C.

[0070] Die erfindungsgemäße polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung kann im Allgemeinen durch Vermischen des di- oder polyfunktionellen organischen Cyanatesterharzes, des naphthalin-basierten Epoxidharzes, des mindestens einen aromatischen Diamins und optionaler Zusatzstoffe, wie beispielsweise das mindestens eine Hochleistungsthermoplast, bereitgestellt werden. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die erfindungsgemäße polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung in eine bevorzugte Form oder in einen Hohlraum gegossen und dann dort auspolymerisiert. Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen in einem Bereich von 100 bis 180°C oder von 125 bis 175°C, beispielsweise bei ungefähr 150°C, vorzugsweise für insgesamt 1 bis 10 Stunden oder für 2 bis 5 Stunden. Das Polymerisieren kann in einem einzigen kontinuierlichen Vorgang oder in mehreren verschiedenen und zeitlich getrennten Schritten ausgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt das Polymerisieren in einem einzigen kontinuierlichen Vorgang.

[0071] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das Verfahren zur Herstellung eines polymerisierten Duomers einen Nachhärtungs-Schritt iii), in dem das polymerisierte Duomer nachgehärtet wird. Das Nachhärten erfolgt bei Temperaturen in einem Bereich von 200 bis 280°C oder von 200 bis 250°C, beispielsweise bei ungefähr 220°C, vorzugsweise für insgesamt 1 bis 10 Stunden oder für 2 bis 5 Stunden. Das Nachhärten kann in einem einzigen kontinuierlichen Vorgang oder in mehreren verschiedenen und zeitlich getrennten Schritten ausgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt das Nachhärten in einem einzigen kontinuierlichen Vorgang.

[0072] Aufgrund der Vorteile, die das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer bietet, betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben, zur Herstellung von konstruktiven Leichtbauteilen, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoffe (CFK). Beispielsweise wird das polymerisierte Duomer als konstruktives Leichtbauteil in thermisch belasteten und strukturell tragenden Leichtbauteilen verwendet, die erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind, beispielsweise Temperaturen von mehr als 200°C. Insbesondere wird das polymerisierte Duomer als konstruktives Leichtbauteil in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt werden. Beispielsweise wird das polymerisierte Duomer als konstruktives Leichtbauteil in Satelliten, Raketen, Luftfahrzeugen, wie Passagierflugzeugen oder Helikoptern, in Schienenfahrzeugen, wie Züge, Wasserfahrzeugen, wie Passagierschiffe, oder Strassenfahrzeugen, wie Autos, verwendet.

[0073] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein konstruktives Leichtbauteil, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoff (CFK), enthaltend das polymerisierte Duromer, wie hierin beschrieben.

[0074] Wie vorstehend ausgeführt können durch die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung, polymerisierte Duromere erhalten werden, die hochtemperaturbeständig sind und eine hohe Glasübergangstemperatur und Schlagfestigkeit aufweisen. Ferner kann die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung bei moderaten Temperaturen ausgehärtet werden und weist gleichzeitig eine verbesserte Hydrolysebeständigkeit auf. Des Weiteren enthält die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung keine gesundheitlich bedenklichen Härter und/oder Katalysatoren.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0075] Fig. 1 stellt ein DMA Spektrum der Zusammensetzung PT15/HP4710/PEI = (1/0.5)/0.03 dar.

[0076] Fig. 2 stellt ein DMA Spektrum der Zusammensetzung PT15/HP4710/PEI = (1/0.5)0.07 dar.

[0077] Fig. 3 stellt ein DMA Spektrum der Zusammensetzung PT15/HP4710/PEI = (1/0.5)/0.1 dar.

[0078] Fig. 4 stellt ein DMA Spektrum der Zusammensetzung PT15/HP4710/PES = (1/0.5)/0.03 dar.

[0079] Fig. 5 stellt ein DMA Spektrum der Zusammensetzung PT15/HP4710/PES = (1/0.5)/0.07 dar.

[0080] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiele

1. Methoden

a) DSC-Messungen

[0081] DSC-Messungen wurden mit Hilfe des Gerätes „DSC Q2000“ der Firma TA Instruments angefertigt. Die Spektren wurden mit Hilfe der Software „Thermal Advantage Release 5.4.0“ aufgezeichnet und mit der Software „Universal Analysis 2000, Version 4.5A“ der Firma TA Instruments ausgewertet. Die Heizrate betrug 5 K/min, bei einer Temperatur von 20°C bis 350°C.

b) TGA-Messungen

[0082] TGA-Messungen wurden mit Hilfe des Gerätes „TGA Q5000“ der Firma TA Instruments angefertigt. Die Spektren wurden mit Hilfe der Software „Thermal Advantage Release 5.4.0“ aufgezeichnet und mit der Software „Universal Analysis 2000, Version 4.5A“ der Firma TA Instruments ausgewertet. Die Heizrate betrug 10 K/min, bei einer Temperatur von 20°C bis 1000°C. Die Messungen wurden jeweils unter Inertgasatmosphäre (N₂) und unter Sauerstoffatmosphäre (Raumlufte) durchgeführt.

c) DMA- und Rheologie-Messungen

[0083] Viskositätsmessungen und die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen (T_g) der Materialien wurden mit Hilfe des Rheometers „Advanced Rheometric Expansion System (ARES)“ der Firma Rheometric Scientific angefertigt. Zur Auswertung wurde die Software „Rheometric Scientific, Version V6.5.8“ verwendet. Die Heizraten betragen in allen Fällen 3 K/min. Der Glasübergang entspricht dem Maximum der tan(δ)-Funktion.

d) FT-IR Charakterisierung

[0084] Die Charakterisierung der Materialien wurde mit Hilfe von FT-IR-Untersuchungen durchgeführt. Die Spektren wurden mit Hilfe des FT-IR-Mikroskops „Nicolet iN10“ der Firma Thermo Scientific aufgezeichnet. Gemessen wurde mit Hilfe eines ATR-Kristalls im Frequenzbereich von 500 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹, wobei 64 Scans pro Messung aufgenommen werden. Das optische Mikroskop hat eine Auflösung von 25 μm × 25 μm, das FT-IR Spektrum wird mit einer Auflösung von 8 cm⁻¹ aufgenommen. Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm „Omnic 8.1.0.10“ der Firma „Thermo Scientific“ verwendet.

e) Dichte

[0085] Die Dichte wurde gemäß DIN EN ISO 1183-1 (nach dem Eintauchverfahren – Verfahren A) bestimmt.

f) Wasseraufnahmekapazität

[0086] Die Wasseraufnahme wurde durch 2-wöchiges Einlagern der getesteten Proben in dest. Wasser bei 70°C bestimmt. Die Masse der Prüfkörper wurde vor und nach der Einlagerung bestimmt und dadurch die Wasseraufnahme in % berechnet.

2. Eingesetzte Materialien

[0087] Primaset® PT15 (erhältlich von Lonza) ist ein Oligo(3-methylen-1,5-phenylcyanat). Epiclon HP-4710 (erhältlich von DIC Corporation) ist ein Oligo(1,1',5,5'-bis-(2,7-diglycidyoxy-1-naphthyl)methane) mit einem EEW von 170 g/eq. Polyetherimid (PEI) (erhältlich von Sabic Innovative Plastics (Handelsname: Ultem Resin 1000P)) mit einer Vicat Erweichungstemperatur, Rate A/50, von 215°C, bestimmt gemäß ISO306. Polyethersulfon (PSE) (erhältlich von Solvay Specialty Polymers (Handelsname: Veradel® 3600P)) mit einer Glasübergangstemperatur von 220°C, bestimmt gemäß ASTM E1356.

Darstellung der Materialien

a) Darstellung in Masse

[0088] In einem 500 mL Rundkolben wurde Primaset® PT15 eingewogen und bei 50°C für 2 Stunden entgast. Anschließend wurden 50 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmasse von Primaset® PT15) Epiclon HP-4710 und der entsprechende Anteil (3 Gew.-%, 7 Gew.-% und 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse von Primaset PT-15 und Epiclon HP-4710) des entsprechenden Hochleistungsthermoplasten Polyetherimid (PEI) bzw. Polyethersulfon (PES) zugegeben, die Mischung mit Hilfe eines Ultra Turrax homogenisiert und bei 50°C weitere 2 Stunden im Vakuum entgast. Anschließend wurde die entsprechende Mischung auf 90°C erwärmt und weitere 3 Stunden im Vakuum entgast. Nachdem die entsprechende Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 1 Gew.-% des entsprechenden Diaminhärters (6-Methyl-2,4-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin) zugegeben, die Mischung auf 65°C erwärmt und im Vakuum für 2 Stunden entgast. Anschließend wurde die heiße Mischung in eine auf 70°C erwärmte Aluminiumform gegossen und mit folgendem Härtungszyklus im Umluftofen ausgehärtet:

1. 70°C bis 150°C (Rampe = 2 K/min)
2. 150°C 3 h isotherm
3. 150°C bis 30°C (Rampe = 3 K/min)
4. Nachhärten: 220°C für 4 h

[0089] Der Aushärtegrad wurde anschließend mittels DSC (5 K/min) bestimmt und betrug durchschnittlich 98%.

[0090] Die gleichen Tests wurden mit verschiedenen Diaminhärtern (Diethylmethylbenzoldiamin, 2-Methyl-4,6-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin, N,N'-Bis(sec-butylamino)diphenylmethane) durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die getesteten Diaminhärter eine ähnliche Reaktivität aufwiesen wie 6-Methyl-2,4-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin. Es ist daher möglich die Materialien mit allen getesteten Diaminen darzustellen.

[0091] Die Ergebnisse der Zusammensetzungen PT15/HP4710/PEI = (1/0.5)/0.03 und PT15/HP4710/PES = (1/0.5)/0.03 sind auch in den **Fig. 1** und **Fig. 4** dargestellt.

[0092] Die Ergebnisse zeigen, dass das ausgehärtete Duomer eine Glasübergangstemperatur von 285°C bis 300°C aufweist.

b) Darstellung im Lösungsmittel

[0093] In einem 500 mL Rundkolben wurde Primaset® PT15, Epiclon HP-4710 (mCE/mEpoxid = 1/0.5) und der entsprechende Anteil (3 Gew.-% und 7 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse an Primaset PT-15 und Epiclon HP-4710) des entsprechenden Hochleistungsthermoplasten Polyetherimid (PEI) bzw. Polyethersulfon (PES) eingewogen und im entsprechenden Lösungsmittel (PES = THF; PEI = DCM) gelöst, sodass eine Lösung mit einer Konzentration von 3 g/mL (Gesamtmasse der Harzmischung auf mL Lösungsmittel) resultierte.

Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und die homogene Mischung im Vakuum bei 80°C für 3 Stunden entgast. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde 1 Gew.-% des entsprechenden Diaminhärter (6-Methyl-2,4-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin) zugegeben, die Mischung auf 65°C erwärmt und im Vakuum für weitere 2 Stunden entgast. Anschließend wurde die noch heiße Reaktionsmischung in eine auf 70°C erwärmte Aluminiumform gegossen und mit folgendem Härtingszyklus im Umluftofen ausgehärtet:

1. 70°C bis 150°C (Rampe = 2 K/min)
2. 150°C 3 h isotherm
3. 150°C bis 30°C (Rampe = 3 K/min)
4. Nachhärten: 220°C für 4 h

[0094] Der Aushärtegrad wurde anschließend mittels DSC (5 K/min) bestimmt und betrug durchschnittlich 98%.

[0095] Die gleichen Tests wurden mit verschiedenen Diaminhärtern (Diethylmethylbenzoldiamin, 2-Methyl-4,6-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin, N,N'-Bis(sec-butylamino)diphenylmethane) durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die getesteten Diaminhärter eine ähnliche Reaktivität aufwiesen wie 6-Methyl-2,4-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin. Es ist daher möglich die Materialien mit allen getesteten Diaminen darzustellen.

[0096] Die Ergebnisse der Zusammensetzungen PT15/HP4710/PEI = (1/0.5)/0.07; PT15/HP4710/PEI = (1/0.5)/0.1 und PT15/HP4710/PES = (1/0.5)/0.07 sind auch in den **Fig. 2**, **Fig. 3** und **Fig. 5** dargestellt.

[0097] Die Ergebnisse zeigen, dass das ausgehärtete Duromer eine Glasübergangstemperatur von 285°C bis 300°C aufweist. FT-IR Charakterisierung

[0098] Die Charakterisierung der ungehärteten Zusammensetzung PT15/HP4710/PEI [(1/0.5)/0.03] ist in Tabelle 1 beschrieben:

Tabelle 1

ν/cm^{-1}	Zuordnung
~3050	CH ₂ -VS (Epoxy)
3339.54	NH-VS
2926.07	CH ₃ /CH ₂ -VS
2260.53/2234.42	O-C≡N
1623.72	NH ₂ -DS
1498.37	Arom. Ring Oszillation
~1184.76/911.03/804.55	Epoxy Oszillation

[0099] Die Charakterisierung der gehärteten Zusammensetzung PT15/HP4710/PEI [(1/0.5)/0.03] ist in Tabelle 2 beschrieben:

Tabelle 2

ν/cm^{-1}	Zuordnung
3339.54	NH-VS
2925.31	CH ₃ /CH ₂ -VS
1698.95	C=O-VS (Oxazolidinone)
1562.05	N-C=N (Triazine)
1503.18	Arom. Ring Oszillation
1365.58	N-C-N (Triazin)

[0100] In den Tabellen 1 und 2 ist gezeigt, dass das gehärtete Duromer aus der ungehärteten Zusammensetzung PT15/HP4710/PEI [(1/0.5)/0.03] hergestellt werden konnte.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 5494981 [0003]
- US 2012/0309923 [0003]
- JP 2009013205 A [0003]
- JP 08-176274 A [0004]
- JP 2010-059363 [0004]

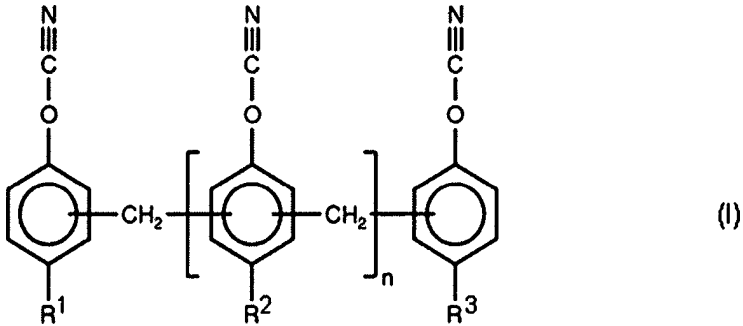
Zitierte Nicht-Patentliteratur

- C.-S. Wang, M. C. Lee: Synthesis, characterisation and properties of multifunctional naphthalenecontaining epoxy resins cured with cyanate ester, Journal of applied polymer science 73 (1999) 1611–1622 [0003]
- European Chemical Agency, Support document for identification of 4-Nonylphenol branched and linear, 13th December 2012 [0003]
- C.-S. Wang, M. C. Lee: Synthesis, characterisation and properties of multifunctional naphthalene-containing epoxy resins cured with cyanate ester, Journal of applied polymer science 73 (1999) 1611–1622 [0004]
- DIN EN ISO 1183-1 [0085]
- ISO306 [0087]
- ASTM E1356 [0087]

Patentansprüche

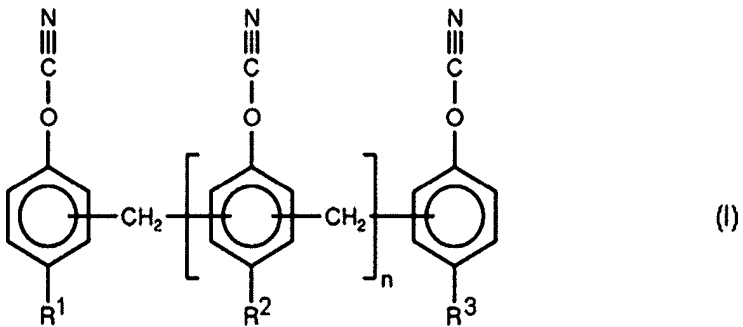
1. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung, umfassend
 a) ein di- oder polyfunktionelles organisches Cyanatesterharz,
 b) ein naphthalin-basiertes Epoxidharz, und
 c) mindestens ein aromatisches Diamin.

2. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I) ist:



wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt.

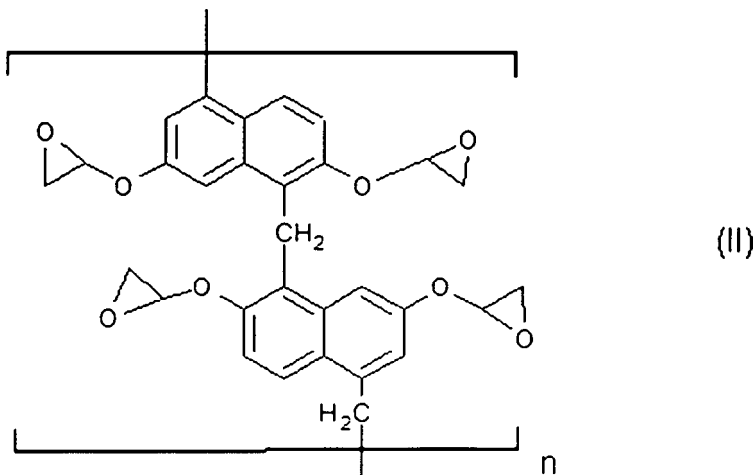
3. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz ein Cyanat der Formel (I) ist:



wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt.

4. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei das naphthalin-basierte Epoxidharz ein polymeres naphthalin-basiertes Epoxidharz darstellt.

5. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei das naphthalin-basierte Epoxidharz ein naphthalin-basiertes Epoxidharz der Formel (II) ist:



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 50 darstellt.

6. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz und das naphthalin-basierte Epoxidharz in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 10:1 bis 1:1 enthält.

7. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei das mindestens eine aromatische Diamin ein aromatisches Diamin ausgewählt aus der Gruppe umfassend 2,4-Toluylen-diamin, 2,6-Toluylen-diamin, 3,5-Diethyl-2,4-toluylen-diamin, 3,5-Diethyl-2,6-toluylendiamin und primäre mono-, di-, tri- oder tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diaminodiphenylmethane, 6-Methyl-2,4-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin und 2-Methyl-4,6-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin darstellt.

8. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz und das aromatische Diamin in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 150:1 bis 50:1 enthält.

9. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung mindestens ein Hochleistungsthermoplast umfasst, vorzugsweise mindestens ein Hochleistungsthermoplast, das ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Polysulfone (PSU), beispielsweise Polyethersulfone (PES) und Polyphenylensulfone (PPSU), Polyetherimid (PEI), Polysulfon (PSU, Polycarbonat (PC) und Mischungen hiervon.

10. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, wobei die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das di- oder polyfunktionelle organische Cyanatesterharz und das mindestens eine Hochleistungsthermoplast in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 100:1 bis 6:1 enthält und/oder die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das naphthalin-basierte Epoxidharz und das mindestens eine Hochleistungsthermoplast in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 50:1 bis 3:1 enthält.

11. Polymerisiertes Duomer, das ein Reaktionsprodukt der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 darstellt.

12. Polymerisiertes Duomer gemäß Anspruch 11, wobei das Duomer eine Glasübergangstemperatur von 285°C bis 300°C aufweist und/oder eine Aushärtetemperatur in einem Bereich von 100 bis 180°C.

13. Verfahren zur Herstellung eines polymerisierten Duomers gemäß Anspruch 11 oder 12, umfassend die Schritte

- i) Bereitstellung einer polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10,
- ii) Polymerisation der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung bei Temperaturen in einem Bereich von 100 bis 180°C.

14. Verwendung der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von konstruktiven Leichtbauteilen, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoffe (CFK).

15. Konstruktives Leichtbauteil, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoff (CFK), enthaltend das polymerisierte Duromer gemäß Anspruch 11 oder 12.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

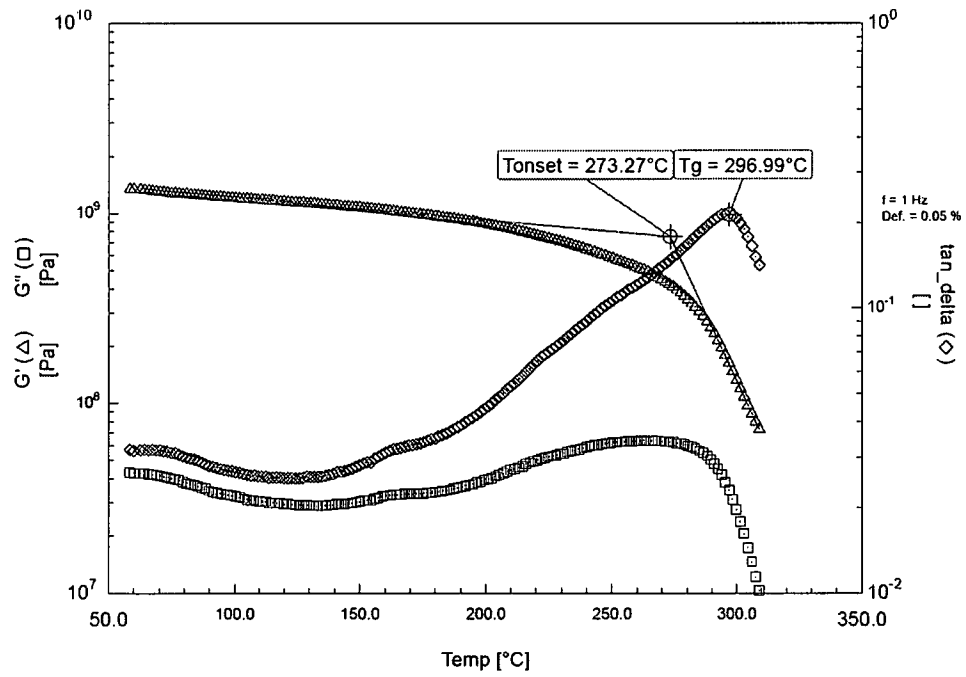


Fig. 1

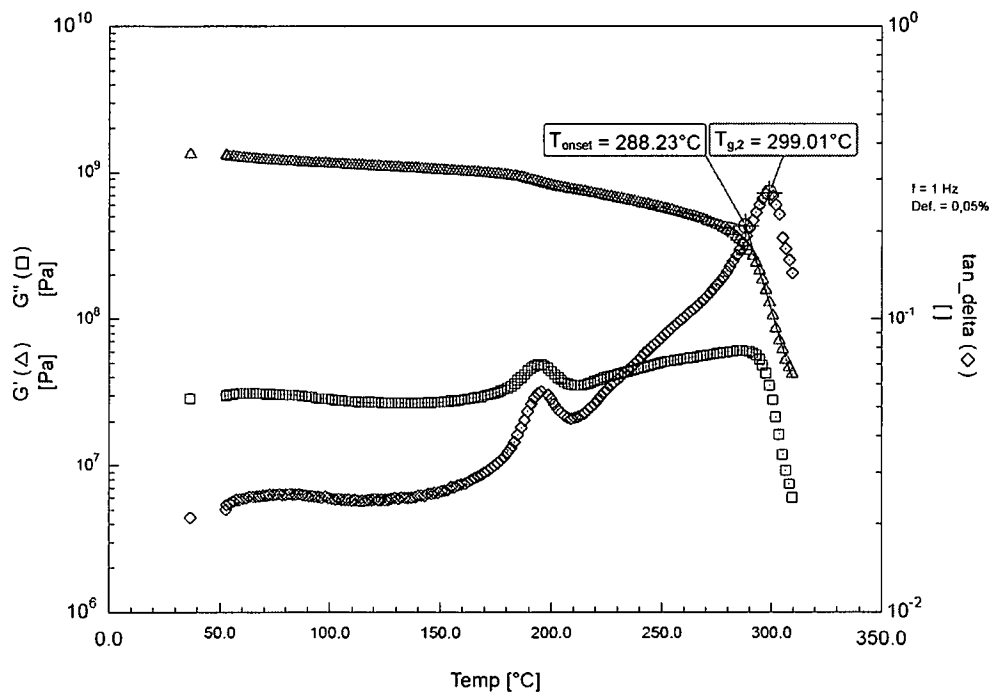


Fig. 2

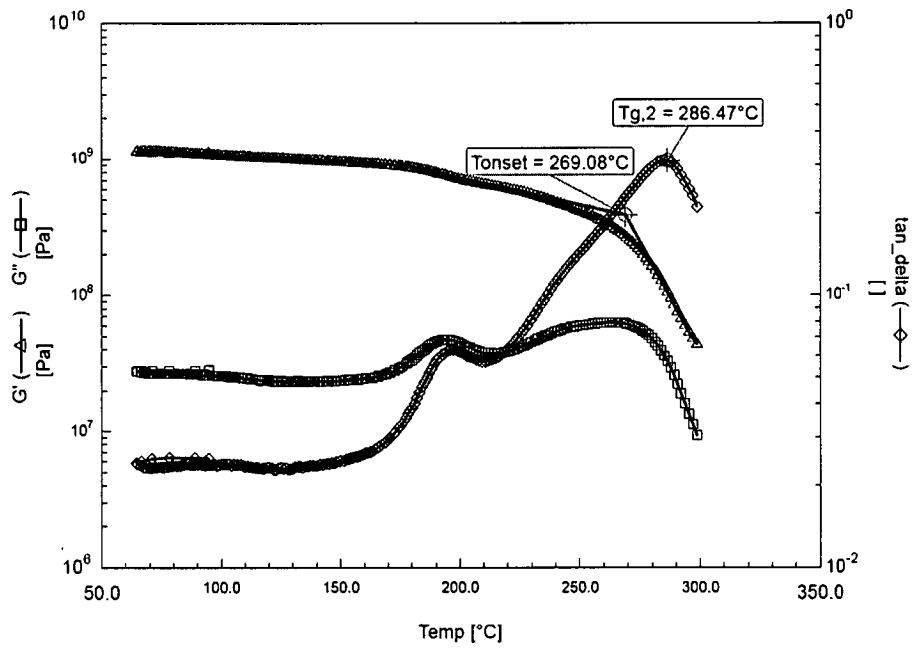


Fig. 3

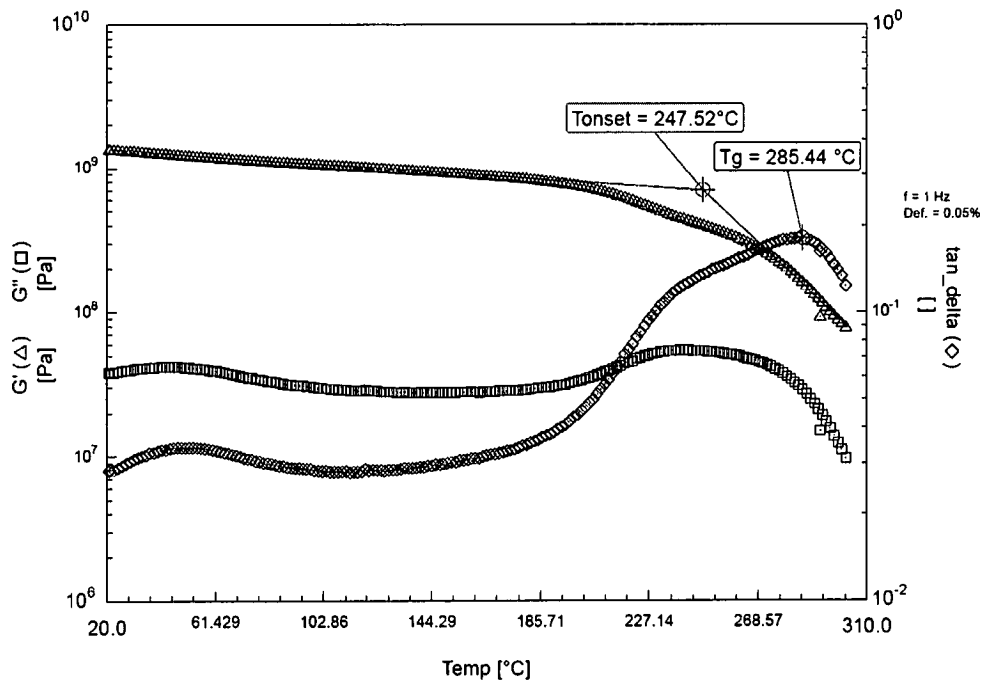


Fig. 4

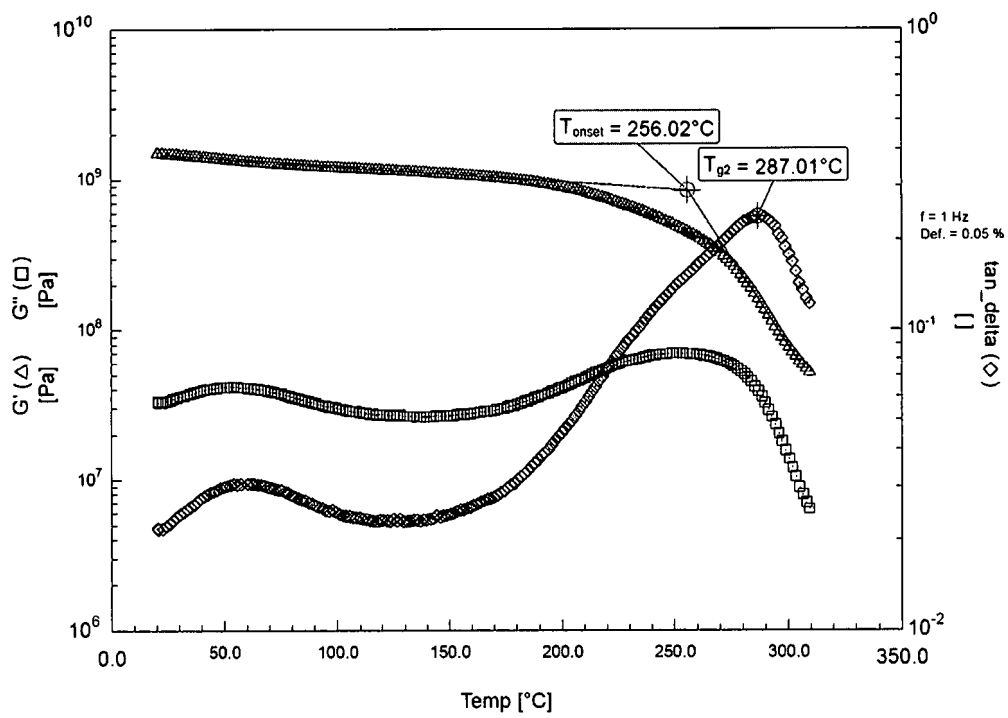


Fig. 5