



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 27 675 T2 2004.04.08**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 851 887 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 27 675.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/12427**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 925 563.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/011112**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.07.1996**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **27.03.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.07.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.04.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.04.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08J 3/20**

C08G 59/18, C08J 5/24, C08G 59/50

(30) Unionspriorität:

532941 22.09.1995 US

(73) Patentinhaber:

**Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,
US**

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, ES, FR, GB, IE, IT, LI, NL

(72) Erfinder:

**WEIGEL, D., Mark, Saint Paul, US; HACKETT, C.,
Steven, Saint Paul, US; CLEMENS, J., Timothy,
Saint Paul, US**

(54) Bezeichnung: **EPOXIDHARZZUSAMMENSETZUNGEN, PREPREGS, GEHÄRTETE VERBUNDWERKSTOFFE
UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich allgemein auf Epoxidharzmassen, Prepregs, gehärtete Verbundwerkstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung. Genauer bezieht sich diese Erfindung auf eine härtbare Epoxidharzmasse, die aus einem aromatischen Polyepoxid und einem 9,9-bis(4-Aminophenyl)fluoren-Aminhärter hergestellt wird. Der Fluoren-Aminhärter wird teilweise schmelzelöst und teilweise als Feststoff in dem aromatischen Polyepoxid dispergiert. Vorzugsweise ist die härtbare Epoxidharzmasse lösungsmittelfrei. Aus der härtbaren Epoxidharzmasse hergestellte Prepregs weisen in einem härtbaren Zustand vorteilhafterweise eine Klebrigkeit auf, wobei sie überraschenderweise gute Eigenschaften in Bezug auf ihre Lagerbeständigkeit aufweisen. Außerdem härten aus Prepregs der Erfindung hergestellte Verbundstoffe vorteilhafterweise gleichmäßig und weisen dabei eine minimale Harzmigration auf und besitzen Glasübergangstemperaturen (T_gs), die mit denjenigen der entsprechenden gehärteten reinen Harze vergleichbar sind.

[0002] Faserverstärkte Verbundwerkstoffe verbreiten sich schnell als ein primäres Material zur Verwendung in Hochleistungsanwendungen, wie zum Beispiel bei der Herstellung von Luftfahrtbauteilen. Faserverstärkte Verbundwerkstoffe stellen im Vergleich zu metallischen Strukturen strukturelle Effizienz bei niedrigeren Dichten zur Verfügung, was die Herstellung von leichten Bauteilen mit hoher Festigkeit ermöglicht. Faserverstärkte Verbundwerkstoffe können unter Verwendung einer Vielfalt von Techniken hergestellt werden, zum Beispiel durch ein manuelles oder automatisches Layup des Prepregs, Filamentwickelverfahren, Formpressen und Harz-Spritzpressverfahren. Von diesen Techniken ist das manuelle oder automatische Layup des Prepregs am weitesten verbreitet.

[0003] Ein Prepreg umfasst eine Faserverstärkung, die mit einer ungehärteten oder teilweise gehärteten Harzmatrix imprägniert ist. Prepregs sind je nach Konfiguration der Faserverstärkung in einer Vielfalt von Formen erhältlich. Wenn zum Beispiel die Faserverstärkung ein Faserbündel (oder -weg) umfasst, wird das Prepreg spezifisch als "Towpreg" bezeichnet. Wenn die Faserverstärkung als weiteres Beispiel eine parallel gerichtete Reihe von Faserbündeln umfasst, wird das Prepreg spezifisch als "Prepreg-Band" bezeichnet.

[0004] Prepregs werden typischerweise Teileherstellern geliefert, die das Material unter Anwendung von Wärme und Druck, um das Harz zu härten, in gehärtete Verbundwerkstoffkomponenten umwandeln. Wenn zum Beispiel das Prepreg in Form eines Bandes vorliegt, längt der Teilehersteller das Band ab und gibt es mit der gewünschten Lagenausrichtung auf eine Werkzeugoberfläche. Dieser Vorgang kann manuell oder automatisch erfolgen und wird allgemein als "Layup" bezeichnet. Wenn das Werkzeug eine komplexe oder gebogene oder vertikale Konfiguration aufweist, hat das Prepreg vorzugsweise eine gute Klebrigkeit, um die Lagen zusammen und auf dem Werkzeug zu halten, bis das Layup abgeschlossen ist. Das Prepreg weist auch vorzugsweise eine gute Drapierfähigkeit oder ein gutes Formanpassungsvermögen auf, wodurch es sich an die Werkzeugform anpassen kann. Vorzugsweise härtet das Prepreg gleichmäßig, um Verbundwerkstoffteile zur Verfügung zu stellen, die hohe Glasübergangstemperaturen aufweisen. Dies ermöglicht es, dass der gehärtete Verbundwerkstoff eine Vielfalt von Belastungen (wie zum Beispiel erhöhte Temperaturen, mechanische Belastungen, Aussetzen an Lösungsmittel, usw.) aushalten kann, ohne seine strukturelle Unversehrtheit zu verlieren.

[0005] Epoxidharzmassen können als Harzmatrix für Prepregs verwendet werden. Mehrere Druckschriften beschreiben Epoxidharzmassen, die Fluoren-Aminhärter umfassen. Das US-Patent Nr. 5,276,106 (Portelli et al.) beschreibt eine wärmehärtbare Epoxidharzmasse, die durch Dispergieren von thermoplastischen Teilchen, Härtere, Härtungsmitteln, Katalysatoren und modifizierenden Zusatzstoffen in dem Epoxidharz bei einer Temperatur, bei der das wärmehärtbare Harz flüssig ist, im Allgemeinen bei etwa 30°C bis 60°C, hergestellt wird. Das US-Patent Nr. 4,684,678 (Schultz et al.) beschreibt eine thermisch härtbare Epoxidharzmasse, die durch Mischen von aromatischen Polyepoxiden und einem Härtungsmittel oder Härtungsmitteln und/oder Katalysatoren hergestellt wird, um ein im Wesentlichen gleichmäßiges Gemisch zu bilden. WO 95/05411 (Hardy et al.) beschreibt eine thermisch härtbare aromatische Amin-Epoxidmasse, die durch Kombinieren eines Polyepoxids, eines Polyamins und eines Härtungsbeschleunigers unter Mischen, bis die Feststoffe gleichmäßig verteilt sind, hergestellt wird.

[0006] Während sich diese Massen für eine Vielfalt von Anwendungen als nützlich erwiesen haben, besteht immer noch der Bedarf an einer Epoxidharzmasse, die einen Fluoren-Aminhärter umfasst, der verwendet werden kann, um ein Prepreg zur Verfügung zu stellen, das Klebrigkeit aufweist, geeignete Viskositätseigenschaften sogar nach dem Altern besitzt und das gleichmäßig härtet, um gehärtete Verbundwerkstoffe zur Verfügung zu stellen, die Glasübergangstemperaturen aufweisen, die vergleichbar mit denjenigen der entsprechenden gehärteten reinen Harze sind (d. h. Harze, die ohne Faserverstärkung hergestellt werden). Vorzugsweise ist eine solche Epoxidharzmasse lösungsmittelfrei, und zwar aus Umweltschutzgründen und um das Vorliegen von Rückständen auszuschließen, die eine Porosität während des Härtens verursachen können, was möglicherweise zu schlechteren Leistungsmerkmalen führen kann.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt eine härtbare Epoxidharzmasse zur Verfügung, die mindestens ein aromatisches Polyepoxid und mindestens einen 9,9-bis(4-Aminophenyl)fluoren-Aminhärter, wie in den Ansprüchen definiert, umfasst. Vorzugsweise ist die härtbare Epoxidharzmasse lösungsmittelfrei. 30 bis 80

Gew.% des Fluoren-Aminhärter wird in dem aromatischen Polyepoxid schmelzgelöst, wobei der Rest als Feststoff in dem aromatischen Polyepoxid dispergiert wird. Wie er hier verwendet wird, bedeutet der Begriff "schmelzgelöst", dass der Fluoren-Aminhärter und das aromatische Polyepoxid ausreichend erwärmt werden, so dass sich der Fluoren-Aminhärter löst und ein homogenes, einphasiges Harz ergibt. Wie er hier verwendet wird, bedeutet der Begriff "dispergiert", dass der Fluoren-Aminhärter in dem aromatischen Polyepoxid als dispergierter, ungelöster Feststoff, wie zum Beispiel ein Pulver, vorliegt.

[0008] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Prepreg zur Verfügung, das eine mit der vorstehend beschriebenen härtbaren Epoxidharzmasse imprägnierte Faserverstärkung umfasst. Prepregs, die Epoxidharzmassen mit sowohl schmelzgelöstem als auch dispergiertem Fluoren-Aminhärter umfassen, stellen vorteilhafterweise eine Klebrigkeit bei Raumtemperatur (21-25°C) zur Verfügung. Die Klebrigkeit wurde qualitativ unter Verwendung des in den Beispielen beschriebenen Verfahrens bewertet. Kurz gesagt wurden zwei Stücke Prepreg unter Anwendung von Druck zur Überlappung gebracht und der Trennwiderstand wurde qualitativ ausgewertet.

[0009] Zusätzlich zum Vorsehen von Klebrigkeit stellen Prepregs der Erfindung überraschenderweise ausgezeichnete Eigenschaften in Bezug auf Lagerbeständigkeit zur Verfügung, und dies trotz der Erwartung, dass das Vorliegen von schmelzgelöstem Fluoren-Aminhärter nach einer gewissen Zeit bewirken würde, dass das Epoxidharz vorzeitig eindickt, was zu einer Erhöhung der Harzviskosität führt. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wurde die Lagerbeständigkeit durch Vergleichen des Viskositätsprofils als eine Funktion der Temperatur einer frisch hergestellten Epoxidharzmasse gegenüber derjenigen einer Masse, die bei Raumtemperatur (21-25°C) gealtert ist, bewertet. Vorzugsweise zeigte das Viskositätsprofil während der Alterung wenig Änderung. Stärker bevorzugt blieb die minimale Viskosität des Viskositätsprofils bei der gealterten Masse im Bereich von 0,3 bis 30 Poise. Dies ermöglicht das zur Verfügung stellen eines Prepregs, das auf ein Werkzeug aufgelegt und vor dem Härten über einen längeren Zeitraum (zum Beispiel 60 Tage) bei Raumtemperatur ohne die Notwendigkeit besonderer Lagerungsbedingungen stehen gelassen werden kann.

[0010] Vorzugsweise wird eine ausreichende Menge des Fluoren-Aminhärter schmelzgelöst, um ein Prepreg zur Verfügung zu stellen, das bei Raumtemperatur klebrig ist, d. h., das eine anfängliche Harz-Glasübergangstemperatur (T_g) von weniger als oder gleich 15°C aufweist. Stärker bevorzugt hat das Prepreg eine anfängliche Harz-T_g im Bereich von -5°C bis 10°C, am stärksten bevorzugt im Bereich von 0°C bis 10°C. Es ist auch bevorzugt, dass die Menge an Fluoren-Aminhärter, die schmelzgelöst ist, ausreicht, um eine gleichmäßige Härtung ohne sichtbare Anzeichen einer Harzmigration bereitzustellen. Harzmigration tritt auf, wenn der dispergierte Fluoren-Aminfeststoff durch die Faserverstärkung derart eingeschlossen oder herausgefiltert wird, dass die Härtungsstöchiometrie gestört ist, was dazu führt, dass Teile der Masse nicht ausreichend härten. Die nicht ausreichend gehärteten Teile der Masse können, wenn sie Temperaturen ausgesetzt wird, die höher sind als die T_g der gehärteten Masse, an die Oberfläche des gehärteten Verbundwerkstoffs wandern. Von gehärteten Verbundwerkstoffen, die eine Harzmigration aufweisen, wird angenommen, dass sie eine geringere strukturelle Unversehrtheit für Hochleistungsanwendungen (d. h. Anwendungen, in denen der Verbundwerkstoff erhöhten Temperaturen ausgesetzt ist) aufweisen und eine größere Empfindlichkeit gegenüber einem Angriff durch Lösungsmittel aufweisen.

[0011] Gleichzeitig ist die Menge des schmelzgelösten Fluoren-Aminhärter vorzugsweise nicht so groß, dass das Prepreg spröde wird, Klebrigkeitseigenschaften verliert und in den meisten Prepreg-Anwendungen nicht mehr verwendet werden kann, in denen sich das Prepreg der Form einer Werkzeuggestaltungsvorrichtung oder eines Dorns anpassen muss.

[0012] Innerhalb der oben ausgeführten umfassenden Betrachtungen liegt die Menge des Fluoren-Aminhärter, die mit dem aromatischen Polyepoxid schmelzgelöst ist, im Bereich von 30 bis 80 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des Fluoren-Aminhärter. Stärker bevorzugte Bereiche hängen von der Auswahl des besonderen aromatischen Polyepoxids ab, liegen jedoch im Allgemeinen im Bereich von 40 bis 70 Gewichtsprozent. Die verbleibende Menge an Fluoren-Aminhärter ist in dem aromatischen Polyepoxid in fester Form, vorzugsweise als Pulver, dispergiert.

[0013] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung eines Prepregs zur Verfügung, umfassend die Schritte des Bereitstellens von mindestens einem aromatischen Polyepoxid; Bereitstellens von mindestens einem Fluoren-Aminhärter; Schmelzlösens eines Teils des Fluoren-Aminhärter in das aromatische Polyepoxid; Dispergierens des restlichen Teils des Fluoren-Aminhärter in das aromatische Polyepoxid, um eine Harzmatrix zu bilden; Bereitstellens einer Faserverstärkung und Imprägnierens der Faserverstärkung mit der Harzmatrix.

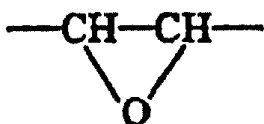
[0014] Die vorliegende Erfindung stellt ferner gehärtete Verbundwerkstoffe zur Verfügung, die aus Prepregs der Erfindung hergestellt werden. Die gehärteten Verbundwerkstoffe der Erfindung weisen vorteilhafterweise eine gleichmäßige Härtung auf und besitzen T_gs, die mit denjenigen der entsprechenden gehärteten reinen Harze vergleichbar sind (d. h. innerhalb von zehn Grad Celsius). Wie er hier verwendet wird, bedeutet der Begriff "entsprechendes gehärtetes reines Harz" das gleiche gehärtete Harz, das ohne Verstärkung hergestellt wurde. Die gehärteten Massen können als strukturelle oder nicht strukturelle Luftfahrtkomponenten, Raumfahrtstrukturen, Druckbehälter, Tanks, Rohrleitungen, Verbundwerkstoffe für die Elektronik, wie zum Beispiel

Leiterplatten, und Teile für die Kraftfahrzeug-Karosserie und den Kraftfahrzeugmotor und dergleichen verwendet werden.

[0015] Die härtbare Epoxidharzmasse der Erfindung umfasst mindestens ein aromatisches Polyepoxid und mindestens einen 9,9-bis(4-Aminophenyl)fluoren-Aminhärter. Vorzugsweise ist die härtbare Epoxidharzmasse lösungsmittelfrei. 30 bis 80 Gew.% des Fluoren-Aminhärters ist in dem aromatischen Polyepoxid schmelzgelöst, während der Rest als Feststoff in dem aromatischen Polyepoxid dispergiert ist. Das Prepreg der Erfindung umfasst eine Faserverstärkung, die mit der härtbaren Epoxidharzmasse imprägniert ist. Wir wenden uns nun der Besprechung von aromatischen Polyepoxiden, Fluoren-Aminhärttern und Faserverstärkungen zu, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind.

Aromatisches Polyepoxid

[0016] Polyepoxide sind Verbindungen, die mindestens zwei 1,2-Epoxidgruppen umfassen, d. h. Gruppen mit der folgenden Struktur:



[0017] Aromatische Polyepoxide sind erwünscht, da sie dem gehärteten Verbundwerkstoff Leistungsmerkmale bei hohen Temperaturen (z. B. einer hohen Glasübergangstemperatur) und strukturelle Merkmale verleihen können.

[0018] Aromatische Polyepoxide, die zur Verwendung in dem Prepreg der Erfindung geeignet sind, beinhalten Polyglycidylether von mehrwertigen Phenolen, zum Beispiel Pyrocatechol, Resorcin; Hydrochinon; 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylmethan; 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan; 1,1-bis(4-Hydroxyphenyl)ethan; 1,2-bis(4-Hydroxyphenyl)ethan; 2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)propan; 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan; 2,2-bis(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)propan; 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon; tris-(4-Hydroxyphenyl)methan; 9,9-bis(4-Hydroxyphenyl)fluoren und ortho-substituierte Analoga davon, wie zum Beispiel diejenigen, die in dem US-Patent Nr. 4,707,534 offenbart sind. Geeignete aromatische Polyepoxide beinhalten auch die Polyglycidylether der Halogenierungsprodukte (z. B. Chlorierung und Bromierung) der oben genannten mehrwertigen Phenole.

[0019] Andere geeignete aromatische Polyepoxide beinhalten die Polyglycidyl-derivate von aromatischen Aminen (d. h. Glycidylamine), die aus der Umsetzung zwischen den aromatischen Aminen und einem Epihalohydrin erhalten wurden. Beispiele für solche Glycidylamine beinhalten N,N-Diglycidylanilin; N,N,N',N'-Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan; N,N-Diglycidyl-naphthalenamin (diesem wurde in Chemical Abstracts 9th Coll. 8505F (1979-1982) der Name N-1 Naphthalenyl-N-(oxiranymethyl)oxiranmethanamin gegeben); N,N,N',N'-Tetraglycidyl-1,4-bis[α-(4-aminophenyl)-α-methylethyl]benzol; und N,N,N',N'-Tetraglycidyl-1,4-bis[α-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)-α-methylethyl]benzol. Die Polyglycidyl-derivate von aromatischen Aminophenolen (z. B. Glycidylamino-glycidyl-oxylbenzol), wie im US-Patent Nr. 2,951,825 beschrieben, sind auch geeignet. Ein Beispiel für diese Verbindungen ist N,N-Diglycidyl-4-glycidyl-oxylbenzylamin.

[0020] Polyglycidylether von aromatischen Polycarbonsäuren, zum Beispiel die Diglycidylester von Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure, sind auch nützlich.

[0021] Bevorzugte aromatische Polyepoxide beinhalten die Polyglycidylether von 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan (Bisphenol F), 2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) und 9,9-bis(4-Hydroxyphenyl)fluoren.

[0022] Beispiele für im Handel erhältliche aromatische Polyepoxide beinhalten die AralditeTM-Reihe von Materialien, wie zum Beispiel MY-720, 721, 722, 0510 und 0500, und PY-306 und 307 (alle erhältlich von Ciba-Geigy, Inc., Hawthorne, NY); die EPONTM-Reihen von Materialien, wie zum Beispiel DPL-862 und HPT-1079 (Shell Chemical Co., Houston, TX); und die D.E.R.TM-, D.E.N.TM- und QUATREXTM-Familien von Materialien (Dow Chemical Co., Midland, MI).

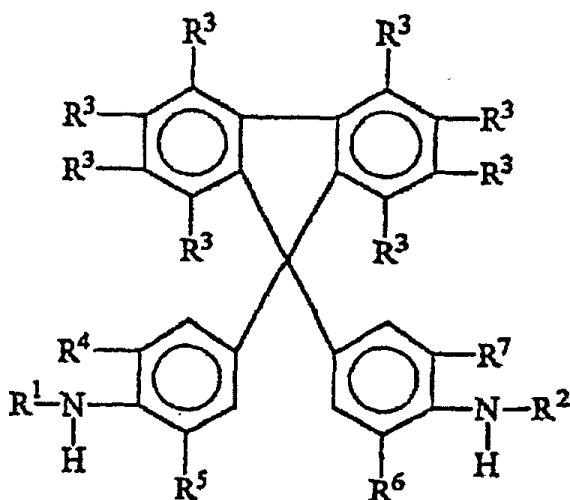
[0023] Während feste aromatische Polyepoxidharze verwendet werden können, ist bevorzugt, dass das Polyepoxid oder das Gemisch aus Polyepoxiden im Wesentlichen bei Raumtemperatur flüssig ist, was bedeutet, dass die Viskosität des Polyepoxids (oder des Polyepoxidgemischs) das Mischen und anschließende Verteilen (z. B. Beschichten) bei Raumtemperatur oder nach leichtem Erwärmen auf eine Temperatur, bei der nicht die Gefahr einer vorzeitigen Reaktion des Härters besteht, ermöglicht (z. B. Raumtemperatur bis etwa 110°C). Flüssige aromatische Polyepoxide erleichtern das Mischen und Verteilen oder Beschichten der Harzmasse bei niedrigen Temperaturen, die den Härter nicht aktivieren.

[0024] Vorzugsweise hat das aromatische Polyepoxid (oder Polyepoxidgemisch) eine mittlere Epoxidfunktionalität von zwei bis vier, und stärker bevorzugt eine mittlere Epoxidfunktionalität von zwei bis drei. Dies erleichtert das Bereitstellen sowohl einer Epoxidharzmasse, die ohne vorzeitige Reaktion des durch Wärme aktivierten Härters gemischt und beschichtet werden kann, als auch eines fertigen gehärteten Verbundwerkstoffes,

der ausreichend vernetzt ist. Es ist auch bevorzugt, dass das aromatische Polyepoxid (oder Polyepoxidgemisch) ein mittleres Epoxid-Äquivalentgewicht von etwa 80 bis 200 Gramm pro Äquivalent aufweist. Dies fördert die Bildung von Epoxidharzmassen mit einer Viskosität, die ein wirksames Mischen und Beschichten ermöglicht, und eines fertigen gehärteten Verbundwerkstoffes mit einer annehmbar hohen Glasübergangstemperatur.

Fluoren-Aminhärter

[0025] Das Härtungsmittel umfasst mindestens ein 9,9-bis(Aminophenyl)fluoren, dessen Phenyl- und Fluorenreste nicht substituiert oder durch ein oder mehrere Atome oder Reste substituiert sein können, die gegenüber der Reaktion mit einer Epoxidgruppe inert sind. Das Fluoren-Aminhärtungsmittel hat die folgende Formel:



[0026] Jeder Rest R³ ist unabhängig aus einem Wasserstoffatom und Gruppen ausgewählt, die gegenüber der Polymerisierung von Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen inert sind. Vorzugsweise ist der Rest R³ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest, ein Nitrorest, ein Acetylrest oder ein Trimethylsilylrest. Die Reste R¹ und R² sind unabhängig aus einem Wasserstoffatom und linearen und verzweigten Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt. Jeder Rest R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ ist unabhängig aus einem Wasserstoffatom, aromatischen Resten, Halogenatomen und linearen und verzweigten Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt.

[0027] Beispiele für Härtungsmittel, die die vorstehende Formel erfüllen, sind:

9,9-bis(4-Aminophenyl)fluoren,
 4-Methyl-9,9-bis(4-aminophenyl)fluoren,
 4-Chlor-9,9-bis(4-aminophenyl)fluoren,
 2-Ethyl-9,9-bis(4-aminophenyl)fluoren,
 2-Jod-9,9-bis(4-aminophenyl)fluoren,
 3-Brom-9,9-bis(4-Aminophenyl)fluoren,
 9-(4-Methylaminophenyl)-9-(4-ethylaminophenyl)fluoren,
 1-Chlor-9,9-bis(4-aminophenyl)fluoren,
 2-Methyl-9,9-bis(4-aminophenyl)fluoren,
 2-Fluor-9,9-bis(4-aminophenyl)fluoren,
 1,2,3,4,5,6,7,8-Octafluor-9,9-bis(4-aminophenyl)fluoren,
 2,7-Dinitro-9,9-bis(4-aminophenyl)fluoren,
 2-Chlor-4-methyl-9,9-bis(4-aminophenyl)fluoren,
 2,7-Dichlor-9,9-bis(4-aminophenyl)fluoren,
 2-Acetyl-9,9-bis(4-aminophenyl)fluoren,
 2-Methyl-9,9-bis(4-methylaminophenyl)fluoren,
 2-Chlor-9,9-bis(4-ethylaminophenyl)fluoren, und
 2-t-Butyl-9,9-bis(4-aminophenyl)fluoren.

[0028] In stärker bevorzugten Fluoren-Aminhärtungsmitteln haben die Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die vorstehende Bedeutung, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R¹ und R² ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist. Beispiele für solche Härtungsmittel beinhalten:

9,9-bis(4-Methylaminophenyl)fluoren,
 9-(4-Methylaminophenyl)-9-(4-aminophenyl)fluoren,

9,9-bis(4-Ethylaminophenyl)fluoren,
 9-(4-Ethylaminophenyl)-9-(4-aminophenyl)fluoren,
 9,9-bis(4-Propylaminophenyl)fluoren,
 9,9-bis(4-Isopropylaminophenyl)fluoren,
 9,9-bis(4-Butylaminophenyl)fluoren,
 9,9-bis(3-Methyl-4-methylaminophenyl)fluoren,
 9,9-bis(3-Chlor-4-methylaminophenyl)fluoren,
 9-(4-Methylaminophenyl)-9-(4-ethylaminophenyl)fluoren,
 9,9-bis(3,5-Dimethyl-4-methylaminophenyl)fluoren,
 9-(3,5-Dimethyl-4-methylaminophenyl)-9-(4-methylaminophenyl)fluoren,
 1,5-Dimethyl-9,9-bis(3,5-dimethyl-4-methylaminophenyl)fluoren,
 4-Methyl-9,9-bis(4-methylaminophenyl)fluoren,
 4-Chlor-9,9-bis(4-methylaminophenyl)fluoren, und
 9,9-bis(3,5-Diethyl-4-methylaminophenyl)fluoren.

[0029] In den am stärksten bevorzugten Fluoren-Aminhärtungsmitteln hat der Rest R^3 die vorstehende Bedeutung, die Reste R^1 und R^2 stehen beide für ein Wasserstoffatom, und die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 sind unabhängig aus einem Wasserstoffatom, Halogenatomen, aromatischen Resten und linearen und verzweigten Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt, jedoch mit den weiteren Maßgaben, dass mindestens eine der Einheiten R^4 und R^5 und mindestens eine der Einheiten R^6 und R^7 lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenatome oder ein aromatischer Rest sind.

[0030] Beispiele für die am stärksten bevorzugten Härtungsmittel beinhalten:

9,9-bis(3-Methyl-4-aminophenyl)fluoren,
 9,9-bis(3-Ethyl-4-aminophenyl)fluoren,
 9,9-bis(3-Phenyl-4-aminophenyl)fluoren,
 9,9-bis(3,5-Dimethyl-4-aminophenyl)fluoren,
 9-(3,5-Diethyl-4-aminophenyl)-9-(3-methyl-4-aminophenyl)fluoren,
 9-(3-Methyl-4-aminophenyl)-9-(3-chlor-4-aminophenyl)fluoren,
 9,9-bis(3,5-Diisopropyl-4-aminophenyl)fluoren, und
 9,9-bis(3-Chlor-4-aminophenyl)fluoren.

[0031] Bevorzugte Härter weisen auch ein latentes thermisches Reaktionsvermögen auf, das heißt, sie reagieren in erster Linie bei höheren Temperaturen (vorzugsweise Temperaturen von mindestens 150°C). Dadurch kann die Epoxidharzmasse bei Raumtemperatur (etwa 21–25°C) oder bei einer leichten Erwärmung ohne vorzeitige Reaktion des Härters leicht vermischt und beschichtet werden.

[0032] Der Härter wird in einer Menge verwendet, die wirksam ist, um die gewünschten Leistungsmerkmale bei hohen Temperaturen in dem gehärteten Verbundwerkstoff zur Verfügung zu stellen. Die tatsächliche Menge des verwendeten Härters wird auch durch die Arten und Mengen von anderen Komponenten in dem Gemisch beeinflusst. Der Fluoren-Aminhärter liegt typischerweise in einer Menge vor, die ausreicht, um 1,0 bis 2,0 Mol von Aminowasserstoffresten (NH) pro Mol Epoxidgruppen zur Verfügung zu stellen. Stärker bevorzugt liegt der Fluoren-Aminhärter in einer Menge vor, die ausreicht, um 1,2 bis 1,65 Mol NH-Reste pro Mol Epoxidgruppen zur Verfügung zu stellen. Wenn die Menge des Härters erheblich außerhalb dieser Bereiche liegt, kann der fertige gehärtete Verbundwerkstoff eine niedrige Glasübergangstemperatur, eine hohe Wärmeausdehnungszahl und eine verringerte Lösungsmittelbeständigkeit aufweisen und zu viel Flüssigkeit absorbieren oder spröde sein.

[0033] Das Fluoren-Aminhärtungsmittel kann mit herkömmlichen Epoxidhärtungsmitteln ergänzt werden. Zu solchen ergänzenden Härtungsmitteln gehören aliphatische und aromatische primäre und sekundäre Amine, zum Beispiel 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminodiphenylether und 2,2-bis(4-Aminophenyl)propan; aliphatische und aromatische tertiäre Amine, wie zum Beispiel Dimethylaminopropylamin und Pyridin; Imidazole, wie zum Beispiel 2-Ethyl-4-methylimidazol; Hydrazide, wie zum Beispiel Adipodihydrazid; Guanidine, wie zum Beispiel Tetramethylguanidin und Dicyandiamid; und Benzyldimethylamin.

[0034] Als ergänzende Härtungsmittel sind auch Lewis-Säuren, wie zum Beispiel Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Bortrifluorid, Antimonpentafluorid, Phosphorpentafluorid, Titanetrafluorid und dergleichen nützlich. Es ist manchmal auch wünschenswert, dass diese Lewis-Säuren blockiert sind, um die Latenz von Massen zu erhöhen, die diese enthalten. Repräsentativ für blockierte Lewis-Säuren sind Bortrifluoridkomplexe, wie zum Beispiel BF_3 -Diethylether, BF_3 -Monoethanolamin, BF_3 -Monoethylamin und Addukte von $HSbF_6X$ entweder mit Anilin-funktionellen Materialien oder einem gehinderten Amin, wobei X für OH, ein Halogenatom oder OR^8 steht (wobei der Rest R^8 für einen aliphatischen oder einen aromatischen Rest steht).

[0035] Außerdem können Katalysatoren, wie diejenigen, die in WO 95/05411 beschrieben sind, verwendet werden.

Faserverstärkung

[0036] Der Zweck der Faserverstärkung liegt darin, dem gehärteten Verbundwerkstoff Festigkeit zu verleihen. Die Fasern der Faserverstärkung können eine Vielfalt von verschiedenen Materialien umfassen, einschließlich Glasfasern, Kohlenstofffasern, Polyamidfasern, wie zum Beispiel Poly(p-phenylenterephthalamid)-Fasern (zum Beispiel Kevlar™-Faser, erhältlich von E. I. DuPont de Nemours und Co., Inc., Wilmington, DE) und Keramikfasern. Kohlenstofffasern werden typischerweise als Verstärkungsfaser in fortschrittlichen strukturellen Verbundwerkstoffen in der Luftfahrt verwendet.

[0037] Die Faserverstärkung kann eine Vielfalt von Konfigurationen umfassen. Zum Beispiel kann die Faserverstärkung eine gewebte Struktur umfassen, die durch Verflechtung von Garnen, Fasern oder Fäden aufgebaut wird, um Muster; wie zum Beispiel ein einfaches Muster, eine Harnisch-Satinbindung oder Dreherbindungen zu bilden. Alternativ kann die Faserverstärkung eine Vlies-Struktur oder eine ebene Textilstruktur umfassen, die durch loses Komprimieren von Fasern, Garnen und dergleichen hergestellt werden. Die Faserverstärkung kann auch ein Werg (d. h. ein ungezwirntes Bündel von kontinuierlichen Fasern) oder ein Roving (d. h. eine Anzahl an Garnen, Fasern, Wergen oder Kettfäden („ends“), die zu einem parallelen Bündel mit wenig oder keiner Verdrehung zusammengefasst sind) umfassen.

[0038] Die Fasern der Verstärkung können ungeschlichtet oder geschlichtet sein. Vorzugsweise sind die Fasern ungeschlichtet. Wenn jedoch eine Schlichte verwendet wird, beeinflusst sie vorzugsweise nicht wesentlich die Leistung des fertigen Prepregs oder des gehärteten Verbundwerkstoffs, indem sie zum Beispiel eine wesentliche Verringerung der Tg bewirkt.

Eoxidharzmasse

[0039] Die härtbare Epoxidharzmasse kann durch Schmelzlösen von 30 bis 80 Gew.% des Fluoren-Aminhärter mit etwas oder dem ganzen aromatischen Polyepoxid hergestellt werden, um eine homogene, einphasige Mischung zu bilden. Dies kann unter Verwendung zum Beispiel eines Extruders oder eines Heizmischers erfolgen. Typischerweise wird während dieses Schritts die Epoxidharzmasse auf etwa 149°C (300°F) über einen Zeitraum erwärmt, der ausreicht, um eine Auflösung zu ermöglichen (normalerweise etwa 15 Minuten), aber nicht so lange, dass eine wesentliche Härtung der Epoxidharzmasse auftreten kann.

[0040] Die homogene einphasige Mischung wird dann typischerweise langsam oder durch Abschreckkühlung gekühlt, und das (eventuell) verbleibende Polyepoxid und die Hilfsstoffe werden dann normalerweise zugegeben. Der verbleibende Teil des Fluoren-Aminhärter wird dann in Form eines Feststoffs dispergiert, vorzugsweise als Pulver, typischerweise bei Temperaturen von weniger als etwa 49°C (120°F), unter Verwendung eines Hochschermischers oder -extruders.

[0041] Als eine Abwandlung des vorstehenden Verfahrens ist es möglich, 30 bis 80 Gew.% des Fluoren-Aminhärter in einer ersten Fraktion von aromatischem Polyepoxid schmelzzulösen, während der verbleibende Fluoren-Aminhärter in einer zweiten Fraktion von aromatischem Polyepoxid gleichmäßig dispergiert wird, und schließlich die erste und die zweite Fraktion zusammenzubringen, um eine gleichmäßige Harzmasse zu bilden.

[0042] Es kann ein einziger Extruder mit mehreren Zonen verwendet werden, um den Härter in das aromatische Polyepoxid zu lösen und zu dispergieren.

[0043] Vorzugsweise wird eine ausreichende Menge des Fluoren-Aminhärter schmelzgelöst, um ein Prepreg zur Verfügung zu stellen, das bei Raumtemperatur klebrig ist, d. h. das eine anfängliche Tg von weniger als etwa 15°C hat. Stärker bevorzugt hat das Prepreg eine anfängliche Tg im Bereich von -5°C bis 10°C, am stärksten bevorzugt zwischen 0°C und 10°C. Es ist auch bevorzugt, dass die Menge des Fluoren-Aminhärter, die schmelzgelöst ist, ausreicht, um Harzmigration von nicht ausreichend gehärteter Masse an die Oberfläche des gehärteten Verbundwerkstoffs zu vermeiden.

[0044] Gleichzeitig wird bevorzugt, dass die Menge des schmelzgelösten Fluoren-Aminhärter nicht so groß ist, dass das Prepreg spröde wird, an Klebrigkeit verliert und in den meisten Prepreg-Anwendungen, in denen sich das Prepreg an die Form einer Werkzeugaufbefestigungsvorrichtung oder eines Dorns anpassen muss, nicht mehr verwendet werden kann.

[0045] Innerhalb dieser Parameter liegt die Menge des Fluoren-Aminhärter, die mit dem Epoxid schmelzgelöst ist, im Bereich von 30 bis 80 Gew.%, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 70 Gew.%. Die verbleibende Menge an Fluoren-Aminhärter wird in dem aromatischen Polyepoxid in fester Form dispergiert.

[0046] Es können der Masse der Erfindung auch verschiedene Hilfsstoffe zugegeben werden, um die Merkmale der gehärteten Masse zu ändern. Zu den nützlichen Hilfsstoffen gehören thixotrope Mittel, wie zum Beispiel Quarzstaub; Pigmente oder Farben; Füllstoffe, wie zum Beispiel Siliziumdioxid, Magnesiumsulfat, Calciumsulfat und Berylliumaluminiumsilikat; Flammenhemimittel; thermisch leitende Teilchen; elektrisch leitende Teilchen; Klebrigmacher; Tone, wie zum Beispiel Bentonit; massive oder hohle Kugeln, die Glas, Keramik oder polymere Materialien umfassen; und dergleichen. Mengen von bis zu 200 Teilen des Hilfsstoffs pro 100 Teile

von Epoxidharzmassen können verwendet werden. Die Hilfsstoffe können alleine oder in Kombination verwendet werden.

[0047] Ein weiterer Hilfsstoff, der verwendet werden kann, ist eine gummiartige Heterophase, die in die Epoxidharzmasse eingebracht werden kann. Für eine ausführliche Besprechung der Verwendung einer gummiartigen Heterophase in Epoxidharzen siehe "Advances in Chemistry Series", Nr. 208, mit dem Titel "Rubber-Modified Thermoset Resins", herausgegeben von C. K. Riew und J. K. Gillham, American Chemical Society, Washington, 1984. Im Allgemeinen können bis zu 25 Teile der gummiartigen Phase pro 100 Teile von Epoxidharzmassen verwendet werden.

[0048] Ein weiterer nützlicher Hilfsstoff ist ein Fließregelungsmittel. Der Zweck des Fließregelungsmittels besteht darin, den Verlust des Harzes auf Grund eines Flusses während des Härtens zu vermeiden. Geeignete Fließregelungsmittel beinhalten thermoplastische Harze, wie zum Beispiel Polycarbonat, Polysulfon, Polyarylat, Polyethersulfon, Polyarylsulfon, Polyester, Polyetherimid, Polymidimid, Polyimid, Polyamid oder Polyetherharz, die als feine Teilchen oder in der Harzmatrix gelöst vorliegen. Thermoplastische Fließregelungsmittel liegen typischerweise in einer Menge von 1 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzmasse, vor.

Prepreg-Herstellung

[0049] Die härtbare Epoxidharzmasse kann verwendet werden, um eine Vielfalt von Faserverstärkungen zu imprägnieren, wie zum Beispiel ein Werg (d. h. Faserbündel), oder gewebte Strukturen. Die Imprägnierung kann zum Beispiel durch Erwärmen der Epoxidharzmasse auf Temperaturen, bei denen sie fließt (typischerweise bei einer Temperatur von 110°C oder weniger), und ihre Aufbringung auf die Faserverstärkung erfolgen. Es ist auch möglich, zum Beispiel ein Bad von fließendem Epoxidharz vorzusehen und die Faserverstärkung (wie zum Beispiel ein Werg) in das Bad zu tauchen. Die Imprägnierung der Faserverstärkung kann auch erfolgen, indem ein Film der Epoxidharzmasse auf einer Trennlage gebildet und anschließend der Film durch Transferlaminierung unter Anwendung von Druck und/oder Wärme auf eine Faserverstärkung aufgebracht wird. Vorzugsweise hat die härtbare Epoxidharzmasse für dieses Laminierungsverfahren eine Viskosität im Bereich von 10 bis 30 Poise bei Temperaturen von weniger als 110°C zur Vereinfachung der Verarbeitung und um eine ausreichende Vernetzung der Fasern der Verstärkung ohne Initialisierung der Harzhärtung vorzusehen. Alternativ kann die Faserverstärkung auf ein Werkzeug gegeben und dann durch Anwendung von Wärme, Druck und Vakuum oder jegliche Kombinationen davon mit der Harzmasse imprägniert werden. Verfahren zur Herstellung von Prepregs verwenden, eine lösungsmittelfreie Verarbeitung aus Umweltschutzgründen und um das Vorliegen von restlichen flüchtigen Bestandteilen, die während der Härtung eine Porosität verursachen können, was möglicherweise zu schlechteren Leistungsmerkmalen führt.

[0050] Prepregs der Erfindung sorgen für Klebrigkeit und überraschend gute Eigenschaften in Bezug auf die Lagerbeständigkeit. Die Klebrigkeit wurde qualitativ unter Verwendung des in den Beispielen beschriebenen Verfahrens bewertet. Kurz gesagt wurden zwei Prepreg-Stücke unter Anwendung von Druck zur Überlappung gebracht und der Trennwiderstand wurde qualitativ bewertet.

[0051] Für Zwecke der vorliegenden Erfindung wurde die Lagerbeständigkeit durch Vergleichen des Viskositätsprofils als eine Funktion der Temperatur einer frisch bereiteten Epoxidharzmasse gegenüber derjenigen einer Masse, die bei Raumtemperatur (21–25°C) gealtert war, bewertet. Die Massen wurden bis zu 65 Tage gealtert. Vorzugsweise zeigte das Viskositätsprofil mit der Alterung wenig Änderungen. Stärker bevorzugt blieb die minimale Viskosität des Viskositätsprofils bei der gealterten Masse im Bereich von 0,3 bis 30 Poise. Dies ermöglicht das Bereitstellen eines Prepregs, das auf ein Werkzeug aufgelegt und über einen Zeitraum (zum Beispiel 60 Tage) vor der Härtung bei Raumtemperatur stehen gelassen werden kann, ohne dass besondere Lagerbedingungen notwendig wären. Das Prepreg wird dann unter Anwendung von Wärme und Druck, wie von einem Autoklav oder durch Presshärten vorgesehen wird, gehärtet.

[0052] Harzmassen der Erfindung können verwendet werden, um gehärtete Verbundwerkstoffe mit einer Vielfalt von Verfahren zur Verfügung zu stellen, wie zum Beispiel durch Pultrusion, Filamentwickelverfahren, automatisierte Faseranordnung, Harz-Spritzpressverfahren, Harzdurchlauf-Spritzpressverfahren (CRTM™), Harzfilm-Infusion, automatisierte Werganordnung, automatisiertes und manuelles Band-Layup, Vakuumbbeutel-Laminierung, Presslaminierung, Walzenlaminierung und dergleichen.

[0053] Gehärtete Verbundwerkstoffe der Erfindung weisen vorteilhafterweise wenig bis keine Harzmigration auf und besitzen Tgs, die mit den entsprechenden reinen Harzen vergleichbar sind. Diese Eigenschaften machen es möglich, dass der gehärtete Verbundwerkstoff eine Vielfalt von Belastungen (wie zum Beispiel erhöhte Temperaturen, mechanische Belastungen, Aussetzen an Lösungsmittel usw.) aushalten können, ohne ihre strukturelle Unversehrtheit zu verlieren.

[0054] Ziele und Vorteile dieser Erfindung werden ferner durch die folgenden Beispiele erläutert, aber ihre besonderen Materialien und Mengen, die in diesen Beispielen genannt sind, sollten nicht so ausgelegt werden, dass sie diese Erfindung unangemessen beschränken. In den Beispielen sind alle Teile und Prozentsätze auf

das Gewicht bezogen und die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben, wenn es nicht anders angegeben ist.

BEISPIELE

ALLGEMEINE HERSTELLUNGSVERFAHREN

Allgemeine Herstellung von Harzmassen

[0055] Die härtbaren Harzmassen wurden hergestellt, indem der/die aromatische(n) Polyepoxidbestandteil(e) in eine 1,9 Liter (0,5 Gallonen) fassende Metalldose abgewogen wurde(n) und sie unter Verwendung einer Heizplatte unter Rühren mit einem oben aufgehängten Luftrührwerk, das mit einem dreifach gegabelten Mischblatt ausgerüstet war, auf 149°C (300°F) erwärmt wurde. Ein Teil des Fluoren-Aminhärterpulvers wurde in einer einzigen Charge unter Rühren bei 149°C (300°F) zugegeben, bis der gesamte Härter gelöst war und ein homogenes, einphasiges flüssiges Harz ergab. Dieses flüssige Harz wurde dann (während es noch heiß war), in einen Planetenmischer gegeben (im Handel erhältlich als ein Premier Mill Mixer von Premier Mill Corporation Temple, PA), der Raumtemperatur hatte (etwa 21°C (70°F)). Das Gemisch aus Polyepoxid und gelöstem Fluoren-Amin wurde auf 49°C (120°F) abgekühlt, während es bei einer Mischgeschwindigkeit von 3 gerührt wurde. Die verbleibende Menge an Fluoren-Aminhärterpulver wurde dann in einer einzigen Charge unter Rühren bei 49°C (120°F) und Anwendung eines Vakuums von 70 cm (27 Zoll) Hg zugegeben.

[0056] Das Mischen wurde unter diesen Bedingungen fortgesetzt, bis der gesamte pulverförmige Fluoren-Aminhärter gleichmäßig dispergiert war, was durch die Abwesenheit von sichtbaren "Klumpen" oder Stücken von pulverförmigem Material bestimmt wurde.

Allgemeine Herstellung von Harztransferfilmen

[0057] Harztransferfilme der Erfindung wurden durch Auftragen der Harzmassen auf eine Trennlage mit einer Breite von 35,6 cm (14 Zoll) hergestellt. Genauer gesagt wurden die Harzmassen unter Verwendung eines beheizten Dreiwalzen-Umkehrbeschichters auf eine 102 µm (0,004 Zoll) große, halbgebleichte, mit Silikon beschichtete Papier-Trennlage mit einem Grundgewicht von 33 kg/279 m² (72 lb/3000 ft²) (im Handel erhältlich als "Stick Not" von Release International, Chicago, IL) aufgetragen. Die Harzmasse wurde 15 Sekunden lang in einem 1200-Watt-Mikrowellenherd (im Handel erhältlich als Modell Spacemaker 2 von General Electric Corp.), der mit höchster Einstellung betrieben wurde, erwärmt, heraus genommen und kurz mit einem Holzspatel von Hand gerührt. Die Harzmasse wurde auf diese Weise vier bis sechs mal erwärmt, um eine gießbare Viskosität für einen einfachen Transfer zu erreichen, die Temperaturen überschritten jedoch niemals 71°C (160°F). Der Spalt zwischen den beheizten Walzen wurde unter Verwendung einer Fühlerlehre auf 127 µm (0,005 Zoll) eingestellt und die Temperatur der beiden beheizten Walzen wurde auf 71°C (160°F) eingestellt. Das Harz wurde aufgetragen und ergab ein Beschichtungsgewicht von 0,01047 g/cm² und eine Beschichtungsbreite von 33,0 cm (13 Zoll). Die resultierenden Harztransferfilme wurden dann mit einer Polyethylenlage (im Handel erhältlich als Produkt Nr. GF-10R von Consolidated Thermoplastic, Chippewa Falls, WI) bedeckt, die 35,6 cm (14 Zoll) breit und 76 µm (0,003 Zoll) dick war, und auf einen Pappkern mit einem Durchmesser von 7,6 cm (3 Zoll) gewickelt.

Allgemeine Herstellung von Prepreg

[0058] Die aufgetragenen Harztransferfilme wurden verwendet, um ein mit Harz imprägniertes Kohlenstoffgewebematerial herzustellen, was auch als "Prepreg"-Material bezeichnet wird. Genauer gesagt wurde das Prepreg-Material unter Verwendung eines Schmelz-Prepreggers (im Handel erhältlich von California Graphite Machines; Corona, CA) aus aufgetragenen Harztransferfilmen hergestellt. Die Polyethylenlagen wurden von zwei Walzen eines aufgetragenen Harztransferfilms abgenommen. Die beiden freigelegten Harzfilme wurden unter Verwendung von beheizten Quetschwalzen gleichzeitig auf entgegengesetzte Seiten eines Kohlenstoffgewebesubstrats aufgebracht, das eine Faser, die als G30-500-EPO1 bezeichnet wird, umfasste, und eine Harnisch-Satinbindung von 8 und ein Flächengewicht von 370 g/m² aufwies (im Handel erhältlich als Produkt Nr. G105, Celion 3K von Textile Technologies, Inc., Hatboro, PA). Die Quetschwalzen wurden unter Verwendung einer Temperatureinstellung von 95°C (203°F) und eines Drucks von 17,5 kg/cm (98 lb/in) betrieben. Die Laufgeschwindigkeit betrug 3 m/min (9,8 ft/min).

Allgemeine Herstellung von gehärteten Verbundwerkstoffen

[0059] Die Prepreg-Materialien der Erfindung wurden verwendet, um gehärtete Kohlenstofffaser-Verbund-

werkstoffe herzustellen. Genauer gesagt wurden gehärtete Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffe hergestellt, indem eine Lage von Kohlenstoff-Prepreg, 15,2 cm × 15,2 cm (6 Zoll × 6 Zoll) auf eine andere gelegt wurde, dieses doppelte Layup auf einen Vakuumschisch gelegt wurde, der mit einer Trennlage abgedeckt war, und ein Vakuum von 71 cm (28 Zoll) Hg bei 25°C (77°F) 5 Minuten lang angelegt wurde, um zwischen den beiden Lagen eingeschlossene Luft zu entfernen und sie zu verdichten. Zwei solche zweilagigen Layups wurden dann aufeinander gelegt und verdichtet, wie vorstehend beschrieben, um ein vierlagiges Layup zu ergeben. Schließlich wurden zwei solche vierlagigen Layups aufeinander gelegt und verdichtet, wie oben beschrieben, um ein achtlagiges Layup zu ergeben. Das achtlagige Layup wurde auf die Mitte einer Metallplatte [20 cm × 20 cm × 0,3 cm (8 Zoll × 8 Zoll × 0,12 Zoll)] gegeben, die mit einer 0,01 cm (0,004 Zoll) dicken Teflon™-Trennlage (im Handel erhältlich von Dewal Industries, Inc., Saundertown, RI) eingewickelt war. Zwei 25 cm (10 Zoll) lange Glasfaser-„Bleeding Strings“ wurden dann auf die obere Oberfläche des achtlagigen Layups gegeben, und zwar jede 2,5 cm (1 Zoll) von gegenüberliegenden Außenkanten des achtlagigen Layups. Die „Bleeding Strings“ erstreckten sich an beiden Enden um 5 cm (2 Zoll) jenseits des Layups. Ein rückseitig mit Klebstoff beschichteter Korkdamm, der 0,64 cm (0,25 Zoll) breit und 0,32 cm (0,13 Zoll) dick war, wurde um das achtlagige Layup gegeben und an die Unterplatte geklebt, so dass sich die „Bleeding Strings“ über das Korkband erstreckten. Eine zweite Metallplatte [15,2 cm × 15,2 cm × 0,16 cm (6 Zoll × 6 Zoll × 0,06 Zoll)], die mit dem gleichen 0,01 cm (0,004 Zoll) dicken Teflon™-Trennlage, wie oben beschrieben, eingewickelt war, wurde dann oben auf das achtlagige Layup gegeben und blieb innerhalb der durch den Korkdamm geschaffenen Begrenzung. Die Kanten der oberen Metallplatte wurden mit einem 50,8 mm (2 Zoll) breiten Polyester-Verbundwerkstoff-Verbindungsband 3M Scotchmark™ mit einer Dicke von 0,005 cm (0,002 Zoll) versiegelt. Das achtlagige Layup wurde auf ein Autoklavwerkzeug gegeben, mit einem Vakuumbeutel bedeckt und in einem Autoklaven auf herkömmliche Weise gehärtet. Ein Vakuum von 76 cm (30 Zoll) Hg wurde 15 Minuten lang bei 25°C (77°F) angelegt. Dann wurde ein Druck von 0,59 MPa (85 psi) angelegt. Während des Druckanstiegs wurde das Vakuum entfernt, als der Druck 0,28 MPa (40 psi) erreicht hatte. Bei Erreichen des Enddrucks war die Temperatur auf 177°C (351°F) mit einer Rate von 2°C/Minute (3,6°F/Minute) erhöht. Das Layup wurde bei dieser Temperatur vier Stunden lang gehärtet, woraufhin der Autoklav innen mit einem Gemisch aus Dampf und kaltem Wasser aus dem Wasserhahn auf 25°C (77°F) mit einer Rate von 5°C/Minute (9°F/Minute) gekühlt wurde.

TESTVERFAHREN

Anfängliche Harz-Glasübergangstemperatur (T_g)

[0060] Ein Differentialscanning-Kalorimeter (DSC) vom Modell 912 mit zwei Zellen, das mit einem Thermal Analyst 2000 ausgerüstet war (beide im Handel erhältlich von TA Instruments, Inc., New Castle, DE) wurde verwendet, um die T_g der härtbaren Harzmassen zu messen. Das Kalorimeter wurde unter Verwendung einer Indium-Standards auf 156,6°C kalibriert. Etwa 4 bis 12 Milligramm der härtbaren Harzmasse wurden in einen DSC-Tiegel gegeben, durch Versiegelung verschlossen und in die Probenzelle des DSC gegeben. Ein versiegelter leerer Tiegel und ein Deckel wurden in die Referenzzelle gegeben. Die Probe wurde mit flüssigem Stickstoff auf -50°C gekühlt, dann von -50°C bis 50°C bei einer Rate von 10°C/Minute unter einer Stickstoffspülung gescannt. Die T_g wurde in der Mitte des beobachteten Übergangs gemessen. Die angegebenen Werte sind auf das nächste ganze Grad aufgerundet. Eine T_g von weniger als oder gleich 15°C ist wünschenswert, um Prepreg-Materialien mit einer ausreichenden Klebrigkeit zur Verfügung zu stellen, um das Layup von komplexen Teilen entweder von Hand oder mit der Maschine zu erleichtern.

Prepreg Klebrigkeit

[0061] Prepreg-Materialien wurden in Bezug auf ihre Klebrigkeitseigenschaften bewertet, indem zwei Stücke von Stoff-Prepregs mit Abmessungen von einer Länge von 7,6 cm (3 Zoll) und einer Breite von 2,5 cm (1 Zoll) zur Überlappung gebracht wurden, um einen Überlappungsbereich von 2,5 cm (1 Zoll) entlang der Länge jedes Materials zu bilden. Eine 160 Gramm schwere Gummiwalze wurde vier Mal über die Überlappung gewalzt, um sie zusammen zu pressen. Dieses überlappende zweilagige Layup wurde dann in Längsrichtung (scherend) mit einer Hand an jedem nicht überlappenden Ende auseinander gezogen. Der Trennwiderstand wurde qualitativ bestimmt und nach der folgenden Skala einer relativen Bewertung zugeordnet.

Gut	die beiden Stücke klebten zusammen und wurden mit erheblichem Widerstand getrennt;
Leicht	die beiden Stücke klebten zusammen und wurden mit etwas Widerstand getrennt;
Schlecht	die beiden Stücke klebten zusammen, wurden jedoch mit sehr wenig Widerstand getrennt;
Keiner:	die beiden Stücke klebten überhaupt nicht zusammen.

[0062] Von Prepregs mit den Bewertungen "Gut" oder "Leicht" wird erwartet, dass sie für ein automatisiertes oder manuelles Layup von Verbundwerkstoffteilen geeignet sind. Von Prepregs mit der Bewertung "Gut" wird erwartet, dass sie für automatisierte Verfahren, einschließlich der Verfahren, in denen Verbundwerkstoffe mit komplexen Formen (z. B. nicht lineare Formen) erwünscht sind, besonders geeignet sind. Von Prepregs mit der Bewertung "Schlecht" wird erwartet, dass sie für ein manuelles Layup nur von Teilen geeignet sind. Von Prepregs mit der Bewertung "Keiner" wird erwartet, dass sie für automatisierte Verfahren oder ein manuelles Layup von Verbundwerkstoffteilen mit komplexen Formen ungeeignet sind, die aber wahrscheinlich verwendet werden könnten, um ein manuelles Layup von sehr einfachen, linearen oder flachen Teilen zu liefern.

Minimum der Viskosität von härtbarem Harz

[0063] Ein mechanisch-dynamischer Analysator Rheometrics RDA-II (im Handel erhältlich von Rheometrics Inc., Piscataway, N.J.) wurde im Parallelplatten-Modus des Betriebs verwendet, um das Minimum der Viskosität der härtbaren Harzmassen zu messen. Drei bis fünf Gramm härtbare Harzmasse wurden zwischen die parallelen Platten gegeben (Durchmesser der unteren Platte = 50 Millimeter, der oberen Platte = 40 Millimeter). Das Harz wurde in den Beispielen 1–4, 9–11 und den Vergleichsbeispielen C1 und C4 bei 25°C (77°F), in den Beispielen 5, 6 und 12 bei 40°C (104°F) und in den Beispielen 7, 8 und 13 und den Vergleichsbeispielen C2 und C3 bei 50°C (122°F) geladen. Die Platten wurden dann geschlossen, um einen 1,0 Millimeter großen, mit Harz gefüllten Spalt vorzusehen. Überschüssiges Harz wurde mit einer Rasierklinge von den Kanten abgekratzt. Jede Probe wurde fünfzehn Minuten lang äquilibriert, indem eine Drehmomentfrequenz von 100 Radianten/Sekunde und eine Belastung von 10% bei einer Temperatur von 32°C (90°F) angelegt wurden. Jede Probe wurde dann bei 2°C/Minute (3,6°F/Minute) auf 179°C (354°F) erwärmt und auf dieser Temperatur gehalten, bis ein Viskositätsanstieg zu beobachten war. Die Viskosität wurde jede Minute auf einem Schaubild mit zwei y-Achsen als eine Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Die linke y-Achse des Schaubilds zeigte die Viskosität in Poise; die rechte y-Achse des Schaubilds zeigte die Temperatur und die x-Achse zeigte die Zeit. Das Minimum der Viskosität (d. h. der niedrigste Viskositätspunkt des Profils) wurde aufgezeichnet. Vorzugsweise blieb das Minimum der Viskosität des Viskositätsprofils bei der gealterten Masse im Bereich von 0,3 bis 30 Poise. Dies ermöglicht das Bereitstellen eines Prepregs, das auf ein Werkzeug aufgelegt und über einen Zeitraum vor der Härtung bei Raumtemperatur stehen gelassen werden kann, um einen gehärteten Verbundwerkstoff zu bilden, ohne dass besondere Lagerbedingungen notwendig wären.

Glasübergangstemperatur (T_g) von gehärtetem Verbundwerkstofflaminat

[0064] Die T_g der gehärteten Verbundwerkstofflamine wurde durch eine mechanisch-dynamische Analyse unter Verwendung des gleichen mechanisch-dynamischen Analysators Rheometrics RDA-II, wie vorstehend beschrieben, gemessen. Eine rechteckige Probe mit einer Breite von etwa 1,3 cm und einer Länge von etwa 5,1 cm sowie einer Dicke von etwa 0,16 bis 0,48 cm (0,5 × 2,0 × (0,06–0,19) Zoll) wurde von dem gehärteten Verbundwerkstoff abgeschnitten und zwischen die obere und untere Klemme des Analysators gegeben. Der Analysator war mit einem Ofen ausgerüstet, der die Probe in 5°C-Schritten von 50°C (122°F) auf 220°C (428°F) erwärmte. Die Probe wurde eine Minute lang auf der gewünschten Temperatur gehalten, bevor die Daten aufgezeichnet wurden. Ein sinusförmiger Drehmoment mit einer Frequenz von 10 Radianten/Sekunde wurde an die untere Klemme angelegt, die wiederum eine Belastung an die Probe anlegte. Die resultierende Beanspruchung wurde durch die obere Klemme überwacht und alle 5°C aufgezeichnet. Die aufgezeichneten Daten wurden verwendet, um sowohl das Lagermodul (G') als auch das Verlustmodul (G'') mit Einsetzen des beobachteten Übergangs, d. h. dem Wendepunkt, von G' als die T_g zu berechnen. Die angegebenen Werte sind auf das nächste ganze Grad aufgerundet.

Glasübergangstemperatur (T_g) von gehärtetem reinem Harz

[0065] Die T_g eines gehärteten reinen Harzes wurde durch eine mechanisch-dynamische Analyse unter Verwendung des gleichen mechanisch-dynamischen Analysators Rheometrics RDA-II, wie oben beschrieben, gemessen.

[0066] Zwei Aluminiumplatten [15,2 cm Länge mal 11,4 cm Breite (6 × 4,5 Zoll)] wurden mit einem ScotchBrite™-Kissen (erhältlich von 3M Co., St. Paul, MN), das mit Methylethylketon (MEK) getränkt war, gereinigt, gefolgt vom Abwischen mit MEK. Die Platten wurden dann mit einem Trennmittel RAM 225 (erhältlich von Lilly-Ram Industries, Alexandria, OH) gewischt. Die Platten wurden verwendet, um eine Form herzustellen, indem ein Teflon™-Abstandhalter [0,3 cm (1/8 Zoll) dick] zwischen die zwei Platten geklemmt wurde. Der Teflon-Abstandhalter lag an drei Seiten des Aufbaus vor und lieferte eine 2,5 cm (1 Zoll) große Begrenzung aus Teflon™. Dieser gesamte Aufbau wurde bei 177°C (350°F) 30 Minuten lang in einen Ofen gegeben, um das Trennmittel RAM 225 zu härten.

[0067] 50 g des Harzes wurden in eine 0,2 Liter (0,5 Pint) fassende Metalldose gegeben und bei 149°C (300°F) gerührt, bis sich das Harz von undurchsichtig zu klar veränderte. Die Dose wurde dann in einen auf 121°C (250°F) erwärmten Vakuumofen gegeben. Ein Vakuum von 71 cm (28 Zoll) Hg wurde angelegt, bis die Luft aus dem Harz entfernt war, was durch das Enden des Sprudeln und Schäumens bestimmt wurde. Das Harz wurde dann in die heiße Form gegossen und in einem Ofen 4 Stunden lang bei 177°C (350°F) gehärtet. Der Formenaufbau wurde aus dem Ofen entfernt und abgekühlt, bevor das gehärtete Harz aus der Form entfernt wurde. Dieses gehärtete reine Harz wurde dann unter Verwendung des oben für ein gehärtetes Verbundwerkstofflaminat beschriebenen Verfahrens auf die Tg getestet.

Harzmigration in gehärtetem Verbundwerkstoff

[0068] Nach Messung der Tg des gehärteten Verbundwerkstoffs, wie vorstehend beschrieben, wurden die Proben visuell auf das Vorliegen von "glänzenden" Punkten untersucht, von denen angenommen wird, dass sie eine Harzmigration anzeigen. Es wurde eine relative Bewertung wie folgt zugeordnet:

Keine	es wurden keine glänzenden Punkte an der Oberfläche oder den Schnittkanten beobachtet;
Wenig	es wurden nur an der Oberfläche glänzende Punkte beobachtet; und
Hoch	es wurden sowohl an der Oberfläche als auch an den Schnittkanten glänzende Punkte beobachtet.

[0069] Von den Proben mit einer "Keine"-Bewertung wird erwartet, dass sie als gehärtete Verbundwerkstoffe für strukturelle Anwendungen in der Luftfahrtindustrie besonders nützlich sind. Von Proben mit einer "Wenig"-Bewertung wird erwartet, dass sie zur Verwendung als gehärtete Verbundwerkstoffe für andere, weniger anspruchsvolle Anwendungen, wie zum Beispiel nicht strukturelle Luftfahrtkomponenten, Druckbehälter, Tanks, Rohrleitungen, Verbundwerkstoffe für die Elektronik, wie zum Beispiel gedruckte Leiterplatten, und Teile für die Kraftfahrzeug-Karosserie und den Kraftfahrzeugmotor und dergleichen geeignet sind. Gehärtete Verbundwerkstoffe mit einer "Hoch"-Bewertung sind weniger wünschenswert, da von diesen Verbundwerkstoffen angenommen wird, dass sie eine geringere strukturelle Unversehrtheit aufweisen und leichter von Lösungsmitteln angegriffen werden können.

Glossar

[0070] In den folgenden Beispielen werden verschiedene Abkürzungen verwendet. Die Abkürzungen sind gemäß der folgenden Liste definiert:

CAF	– 9,9-bis(3-Chlor-4-aminophenyl)fluoren
FEP	– der Diglycidylether von 9,9-bis(4-Hydroxyphenyl)fluoren (erhältlich als EPON™ HPT 1079 von Shell Chemical Co., Houston, TX)
D.E.R.™ 332	– Diglycidylether von Bisphenol A (erhältlich von Dow Chemical Co., Midland, MI)
EPON™ DPL-862	– Diglycidylether von Bisphenol F (erhältlich von Shell Chemical Co.)

Vergleichsbeispiel 1: 0% Schmelzgelöst

[0071] Eine Harzmasse und ein Harztransferfilm wurden hergestellt unter Verwendung der Arten und Mengen an Härter und Polyepoxid wie in Tabelle 1 gezeigt und der Verfahren, die vorstehend in "Allgemeine Herstellungsverfahren" beschrieben sind, außer, dass kein pulverförmiges Fluoren-Amin in dem Polyepoxidbestandteil gelöst wurde. Die strukturelle Unversehrtheit der Harzmasse war zu gering, um die Herstellung von härtbarem Prepreg-Material zum Testen oder zum Umwandeln zu einem gehärteten Verbundwerkstoff zu erlauben. Als Ergebnis wurde nur der anfängliche Harz-Tg-Wert gemessen, wie in Tabelle 1 gezeigt.

[0072] Eine Reihe von härtbaren Harzmassen, Harztransferfilmen, Prepregs und gehärteten Verbundwerkstoffen wurde hergestellt unter Verwendung der Arten und Mengen an Härter und Polyepoxid wie in Tabelle 1 gezeigt und der oben in "Allgemeine Herstellungsverfahren" beschriebenen Verfahren, außer dass in den Beispielen 1, 3, 5 und dem Vergleichsbeispiel 3 eine 0,2 Liter (0,5 Pint) fassende Metalldose verwendet wurde, um die Auflösung des Fluoren-Aminhärterpulvers durchzuführen, und dass nur Harzmassen hergestellt wurden. Die Proben wurden unter Verwendung der oben beschriebenen Verfahren getestet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 7

[0073] Eine härtbare Harzmasse, ein Harztransferfilm, ein Prepreg und ein gehärteter Verbundwerkstoff wurden hergestellt unter Verwendung der Arten und Mengen an Härter und Polyepoxid wie in Tabelle 1 gezeigt und der oben in "Allgemeine Herstellungsverfahren" angegebenen Verfahren, außer, dass eine 3,8 Liter (1,0 Gallonen) fassende Dose verwendet wurde, um die Auflösung des Fluoren-Aminhärters durchzuführen. Diese Materialien wurden wie oben beschrieben getestet und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 4: 100% Schmelzgelöst

[0074] Eine härtbare Harzmasse, ein Harztransferfilm, ein Prepreg und ein gehärteter Verbundwerkstoff wurden hergestellt unter Verwendung der Arten und Mengen an Härter und Polyepoxid wie in Tabelle 1 gezeigt und der oben in "Allgemeine Herstellungsverfahren" beschriebenen Verfahren, außer, dass das gesamte pulverförmige Fluoren-Amin in dem Polyepoxidbestandteil gelöst wurde. Die Proben wurden unter Verwendung der oben beschriebenen Verfahren getestet. Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 5: 100% Schmelzgelöst

[0075] Eine Harzmasse wurde hergestellt unter Verwendung der Arten und Mengen an Härter und Polyepoxid wie in Tabelle 1 gezeigt und der Verfahren, die oben in "Allgemeine Herstellungsverfahren" beschrieben sind, außer, dass das gesamte pulverförmige Fluoren-Amin in dem Polyepoxidbestandteil gelöst wurde, eine 0,4 Liter (1 Pint) fassende Metalldose verwendet wurde, um die Auflösung des Fluoren-Aminhärterpulvers durchzuführen, und nur eine Harzmasse hergestellt wurde. Die Testergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

TABELLE 1

Bsp.	D.E.R. TM. 332 (g)	EPON TM. DPL- 862 (g)	Gelöstes CAF (g)	Gelöstes CAF (Gew. % von ge- samtem CAF)	Dispergiertes CAF (g)	DSC Harz- Anfangs- Tg (°C)	Prepreg Haftung	RDA- gehärteter Verbundstoff Tg (°C)	Harzmigration
C1	554,9	0	0	0	445,2	-16,4	N/M*	N/M*	N/M*
C2	554,9	0	89,0	20	356,1	-12,5	Keine	176	Gering
1	55,5	0	13,4	30	31,2	-9,6	N/M	N/M	N/M
2	554,9	0	178,1	40	267,1	-5,0	Schlecht	184	Gering
3	55,5	0	22,3	50	22,3	-0,7	N/M	N/M	N/M
4	554,9	0	267,1	60	178,1	3,2	Gut	183	Keine
5	55,5	0	31,2	70	13,4	7,1	N/M	N/M	N/M
6	554,9	0	356,1	80	89,0	10,7	Gut	182	Keine
V4	55,5	0	40,1	90	4,5	14,6	N/M	N/M	N/M
C5	554,9	0	445,1	100	0	17,5	Keine	188	Keine
7	0	1098,3	450,9	50	450,9	-3,3	Leicht	149	Hoch
C5	0	109,8	90,2	100	0	18,1	N/M	N/M	N/M

N/M: nicht gemessen (es wurde kein Prepreg hergestellt)

* die strukturelle Unversehrtheit der Probe war zu gering, um die Herstellung eines Prepregs zu erlauben

Anmerkung: Die RDA-Tg für das gehärtete reine Harz entsprechend der Beispiele 1-8, C1 und C2 betrug 186°C, während die RDA-Tg für das gehärtete reine Harz entsprechend den Beispielen 9 und C3 156°C betrug.

Besprechung der Ergebnisse von Tabelle 1

[0076] Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, dass, wenn der Fluoren-Aminhärter teilweise schmelzgelöst wird (30–80 Gew.%) und teilweise in das Polyepoxid dispergiert wird, sich die Eigenschaften des Prepregs und des gehärteten Verbundwerkstoffs überraschenderweise verbessern, verglichen mit Systemen, in denen der Härter entweder insgesamt dispergiert oder insgesamt schmelzgelöst wird. Der Harzmasse aus C1 (0% schmelzgelöst) fehlte eine ausreichende strukturelle Unversehrtheit zur Herstellung eines Prepregs, das getestet oder zu einem gehärteten Verbundwerkstoff umgewandelt werden konnte. C4 lieferte ein Prepreg, das spröde war. Außerdem zeigen die Angaben entsprechend C4 und C5, dass, wenn das Fluoren-Amin vollständig gelöst ist, die Klebrigkeitseigenschaften des Prepregs nicht annehmbar sind, wie sich bei Glasübergangstemperaturen von über 15°C zeigt.

[0077] Wenn sich die Menge des schmelzgelösten Härters erhöht, wird das Problem im Zusammenhang mit C1 überwunden und es wird ein Prepreg mit einer verbesserten Klebrigkeit mit Glasübergangswerten von weniger als 15°C zur Verfügung gestellt. Ferner schafft das Prepreg gehärtete Verbundwerkstoffe mit einer Harzmigration-Bewertung von "Niedrig" bis "Keine" und gehärtete Glasübergangstemperaturen, die mit der Glasübergangstemperatur des gehärteten reinen Harzes (d. h. innerhalb von 10°C) vergleichbar sind.

[0078] Aus diesen Angaben kann man schließen, dass, wenn die Epoxidharzmasse D.E.R.TM 332 und CAF umfasst, die bevorzugte Menge des gelösten Härters im Bereich von 40% bis 80% liegt, um eine wünschenswerte Kombination aus Klebrigkeit, Tg des gehärteten Laminats und Harzmigrationseigenschaften zu erreichen.

Vergleichsbeispiel 6: 0% Schmelzgelöst

[0079] Eine härtbare Harzmasse, ein Harztransferfilm, ein Prepreg und ein gehärteter Verbundwerkstoff wurden wie oben bei Beispielen 8 und 9 beschrieben hergestellt, außer, dass kein Fluoren-Aminhärterpulver gelöst wurde. Die Masse und die Testergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0080] Eine Reihe von härtbaren Harzmassen, Harztransferfilmen, Prepregs und gehärteten Verbundwerkstofflaminate wurde hergestellt unter Verwendung der Arten und Mengen an Härter und Polyepoxid, wie in Tabelle 2 gezeigt. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, umfasste das Polyepoxid dieser Beispiele ein Gemisch aus D.E.R.TM 332 und FEP (ein festes Polyepoxid): Die Materialien wurden wie folgt hergestellt:

[0081] Zunächst wurde FEP in dem D.E.R.TM 332 gelöst, bevor Fluoren-Aminhärterpulver gelöst wurde. Dies erfolgte durch Abwiegen der beiden Polyepoxidbestandteile in eine 3,8 Liter (1,0 Gallonen) fassende Metalldose und Erwärmung auf 107°C (225°F) unter Verwendung einer Heizplatte unter Rühren mit einem oben aufgehängten Lufrührwerk, das mit einem dreifach gegabelten Mischblatt ausgerüstet war. Das Erwärmen und Rühren wurde fortgesetzt, bis ein homogenes, einphasiges, flüssiges Harz erhalten wurde. Die Temperatur des D.E.R.TM 332/FEP-Gemischs wurde dann unter fortlaufendem Rühren auf 149°C (300°F) erhöht, zu welcher Zeit ein Anteil des Fluoren-Aminhärterpulvers in einer einzigen Charge unter fortlaufendem Rühren zugegeben wurde. Das Rühren wurde fortgesetzt, bis der gesamte Härter aufgelöst war und ein homogenes, einphasiges, flüssiges Harz ergab. Die Zugabe und das Dispergieren der verbleibenden Menge des Fluoren-Aminhärters wurde auf die gleiche Weise durchgeführt, wie oben in "Allgemeine Herstellungsverfahren, Allgemeine Herstellung von Harzmassen" beschrieben. Harztransferfilme, Prepregs und gehärtete Verbundwerkstoffe wurden auch unter Verwendung der oben in den "Allgemeinen Herstellungsverfahren" beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Zusammensetzungen und Testergebnisse für diese Harze, Prepregs und Verbundwerkstoffe sind in Tabelle 2 gezeigt.

TABELLE 2

Bsp	D.E.R. .TM. 332 (g)	EPON .TM. DPL- 862 (g)	Gelöstes CAF (g)	Gelöstes CAF (Gew. % von ge- samtem CAF)	Dispergiertes CAF (g)	DSC Harz- Anfangs-Tg (°C)	Prepreg Haftung	RDA-gehärteter Verbundstoff Tg (°C)	Harzmigration
C6	861,0	287,0	0	0	852,0	-5,7	Schlecht	187	Hoch
C7	861,0	287,0	85,2	10	766,8	-5,5	Leicht	190	Hoch
C8	861,0	287,0	170,4	20	681,6	-0,3	Leicht	188	Gering
8	861,0	287,0	255,6	30	596,4	5,4	Gut	186	Gering
9	861,0	287,0	340,8	40	511,2	9,4	Gut	190	Gering

Beachte: Die RDA-Tg des gehärteten reinen Harzes entsprechend der Beispiele 10 bis 13 und C4 betrug 187°C.

Besprechung der Ergebnisse von Tabelle 2

[0082] Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, dass, wenn ein Teil des Fluoren-Aminhärterpulvers in den Harzmassen vorgelöst ist, eine wünschenswerte Kombination von Klebrigkeit, Tg des gehärteten Laminats und Harzmigrationseigenschaften erreicht werden kann. Insbesondere verbessert sich die Prepreg-Klebrigkeit von „schlecht“ zu „leicht“ zu „gut“, wenn die Menge des in der Schmelze gelösten Härters von 0% auf 10% auf 30% erhöht wird. Die Daten zeigen auch, dass, wenn die Epoxyharzmasse D.E.R.TM 332, FEP und CAF umfasst, die Menge des in der Schmelze geschmolzenen Härters bevorzugt von 30 bis 40% beträgt, um ein wünschenswertes Gleichgewicht von Klebrigkeit, Tg des gehärteten Laminats und Harzmigrationseigenschaften zu erreichen.

Alterungseigenschaften

[0083] Das Minimum der Viskosität der gehärteten Harzmassen der Beispiele 2, 5, 7 und 9 wurde unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens, und zwar zu einem Zeitpunkt, bei dem sie hergestellt wurden, sowie einige Wochen später gemessen, um ihre Stabilität bei Raumtemperatur, d. h. Alterungseigenschaften, zu bewerten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

TABELLE 3

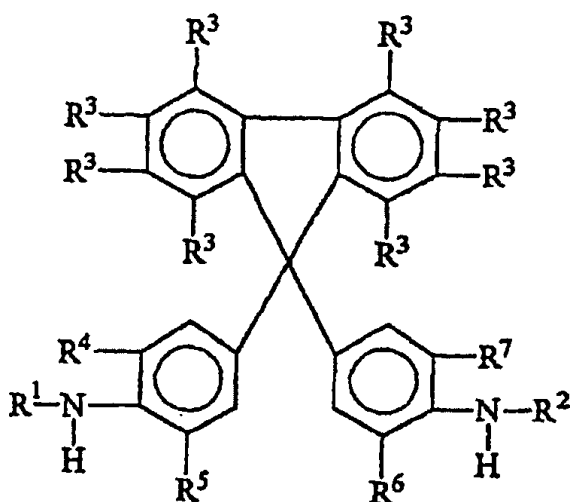
Beispiel (#)	Zeit (Tage)	Minimum der Viskosität (Poise)
2	0	0,3
2	65	0,4
5	0	0,8
5	28	2,2
7	0	0,4
7	46	2,8
9	0	0,4
9	35	0,8

[0084] Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, dass, wenn 40 bis 70% des Fluoren-Aminhärterpulvers in der Harzmasse vorgelöst sind, dass sie ihre Viskositätseigenschaften selbst nach 65 Tagen bei Raumtemperatur beibehält. Dies ermöglicht die Bereitstellung eines Prepregs, das auf ein Werkzeug aufgelegt werden kann und bei Raumtemperatur für eine Zeitdauer (z. B. 60 Tage) vor der Härtung verbleiben kann ohne Anforderungen nach bestimmten Lagerungsbedingungen.

Patentansprüche

1. Härtbare Epoxidharzmasse, umfassend:

- (a) mindestens ein aromatisches Polyepoxid; und
- (b) mindestens einen 9,9-bis(4-Aminophenyl)fluoren-Aminhärter der folgenden Formel



wobei jeder Rest R^3 unabhängig aus einem Wasserstoffatom und Gruppen, die gegenüber der Polymerisierung von Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen inert sind, ausgewählt ist,

die Reste R^1 und R^2 unabhängig aus einem Wasserstoffatom und linearen und verzweigten Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und jeder Rest R^4 , R^5 , R^6 und R^7 unabhängig aus einem Wasserstoffatom, aromatischen Resten, Halogenatomen und linearen und verzweigten Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist,

wobei

(i) 30 bis 80 Gew.% , basierend auf der Gesamtmenge an Fluoren-Aminhärter, in dem aromatischen Polyepo-

xid schmelzgelöst wird; und

(ii) der Restteil des Fluoren-Aminhärter als Feststoff darin dispergiert wird; und

(c) gegebenenfalls mindestens einen Hilfsstoff.

2. Härtbare Epoxidharzmasse, wobei der mindestens eine 9,9-bis(4-Aminophenyl)fluoren-Aminhärter aus 9,9-bis(3-Methyl-4-aminophenyl)fluoren; 9,9-bis(3-Ethyl-4-aminophenyl)fluoren; 9,9-bis(3-Phenyl-4-aminophenyl)fluoren; 9,9-bis(3,5-Dimethyl-4-aminophenyl)fluoren; 9-(3,5-Diethyl-4-aminophenyl)-9-(3-methyl-4-aminophenyl)fluoren; 9-(3-Methyl-4-aminophenyl)-9-(3-chlor-4-aminophenyl)fluoren; 9,9-bis(3,5-Diisopropyl-4-aminophenyl)fluoren und 9,9-bis(3-Chlor-4-aminophenyl)fluoren ausgewählt ist.

3. Prepreg, umfassend eine Faserverstärkung, die mit der härtbaren Harzmasse nach Anspruch 1 oder 2 imprägniert ist.

4. Härtbare Epoxidharzmasse oder ein Prepreg nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die härtbare Epoxidharzmasse lösungsmittelfrei ist.

5. Härtbare Epoxidharzmasse oder Prepreg nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Härter in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um 1,0 bis 2,0 Mol Amino-Wasserstoffgruppen pro Mol Epoxidgruppen zur Verfügung zu stellen.

6. Gehärteter Verbundstoff, umfassend das gehärtete Prepreg nach Anspruch 3.

7. Lösungsmittelfreies Verfahren zur Herstellung eines Prepregs nach Anspruch 3, umfassend die folgenden Schritte:

- (a) zur Verfügung stellen von mindestens einem aromatischen Polyepoxid;
- (b) zur Verfügung stellen von mindestens einem Fluoren-Aminkurativ;
- (c) Schmelzlösen eines Teils von (b) in (a), um eine homogene einzelne Phase zu bilden;
- (d) Dispergieren des Restes von (b) als Feststoff in der homogenen einzelnen Phase von (c), um eine Harzmatrix zu bilden;
- (e) zur Verfügung stellen einer Faserverstärkung; und
- (f) Imprägnieren von (e) mit der Harzmatrix aus Schritt (d).

8. Lösungsmittelfreies Verfahren zur Herstellung eines Prepregs nach Anspruch 3, umfassend die folgenden Schritte:

- (a) zur Verfügung stellen von mindestens einem aromatischen Polyepoxid;
- (b) zur Verfügung stellen von mindestens einem Fluoren-Aminhärter;
- (c) Schmelzlösen eines Teils von (b) in einen Teil von (a), um eine homogene einzelne Phase zu bilden;
- (d) Dispergieren des Restes von (b) als Feststoff in dem Rest von (a), um eine gleichförmige Mischung zu bilden;
- (e) Mischen der homogenen einzelnen Phase von (c) mit der gleichförmigen Mischung von (d), um eine Harzmatrix zu bilden;
- (f) zur Verfügung stellen einer Faserverstärkung; und
- (g) Imprägnieren von (f) mit der Harzmatrix aus Schritt (e).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen