(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 920634 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 920634

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F283/04
C08F 2/46
C08J 3/28
C08J 5/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **14.02.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **14.02.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **16.08.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

15.02.1991 FR 9010835

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**Aerospatiale Societe Nationale,** 37 Boulevard de Montmorency 75781 Paris Cedex 16, France, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Beziers, Daniel,** France, RANSKA, (FR)
2 •**Camberlin, Yves,** France, RANSKA, (FR)
3 •**Chataignier, Evelyne,** France, RANSKA, (FR)
4 •**Dourthe, Patrice,** France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä bis-maleimidihartsin kovettamiseksi ionisoivan säteilyn avulla sekä komposiittimateriaalin kovettamiseksi tätä hartsia käyttäen

Förfarande för härdning av ett bis-maleimidharts medelst joniserande strålning samt av ett kompositmaterial genom användning av detta harts

Menetelmä bis-maleimidihartsin kovettamiseksi ionisoivan säteilyn avulla sekä komposiittimateriaalin kovettamiseksi tätä hartsia käyttäen

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää bis-maleimidihartsin kovettamiseksi ionisoivaa säteilyä käyttäen. Tämä menetelmä on käyttökelpoinen erityisesti komposiittimateriaalista koostuvien kappaleiden, joiden on siedettävä korkeita lämpötiloja, valmistamiseksi ionisoivaa säteilyä käyttäen.

Komposiittimateriaalit, joita keksintö koskee, ovat materiaaleja, jotka koostuvat hartsista ja ei-sekoittuvista aineksista, joiden tarkoituksena on antaa ensin mainituille erityisiä ominaisuuksia. Nämä materiaalit koostuvat etenkin epäorgaanisesta tai orgaanisesta kuituisesta vahvistuksesta, joka varmistaa kappaleiden kestävyyden ja jäykkyyden, sekä orgaanisesta matriisista, joka varmistaa vahvistuskuitujen välisen sidoksen sekä voimansiirron mainittujen kuitujen välillä. Kuidut ovat yleensä lasista, piidioksidista, hiilestä, piin, aluminiumin karbidista tai karbonitridistä, aramidista.

Näitä komposiittimateriaaleja voidaan käyttää lukuisilla teollisuuden aloilla ja etenkin avaruus-, ilmailu-, auto-, veneteollisuudessa sekä kilpaurheilun alalla. Yleensä ottaen näitä komposiittimateriaaleja voidaan käyttää kevyiden mekaanisten kappaleiden valmistamiseksi, joiden mekaaninen kestävyys on hyvä.

Orgaaniset matriisit, joita käytetään komposiittimateriaalien valmistuksessa, koostuvat yleensä lämpökovetteisesta hartsista, jotka kovetetaan korkeissa paineissa ja korkeissa lämpötiloissa, jotka edellyttävät autoklaavin käyttöä. (Hartsin kovetus vastaa sen polymerointia ja/tai sen ristikytkemistä.)

Hartsin kuumakovetusmenetelmillä saadaan komposiittimateriaaleja, joiden suorituskyky mekaaniselta kan-

nalta katsottuna on varsin hyvä, mutta joissa on lämpövaikutuksista johtuvia vikoja kuten kriittisiä sisäisiä jännityksiä sekä laminointien pettämisiä paksujen mekaanisten kappaleiden kyseessä ollen. Lisäksi polymerointiaika on erittäin pitkä, mistä seuraa kustannusten voimakas kasvu investointien ja energiankulutuksen osalta.

Kovetusmenetelmät, joissa käytetään röntgen-, gamma-, ultravioletti- ja elektronisäteilyn kaltaista säteilyä, mahdollistavat polymeroinnin ja/tai ristikytkemisen lämpötilaa nostamatta. Niillä on mahdollista saada varsin hyvälaatuisia komposiittimateriaaleja suhteellisen lyhyessä ajassa ja käyttäen suhteellisen alhaisia energiatasoja. Lisäksi nämä kylmäkovetusmenetelmät sopivat kaiken tyyppisille kuiduille, joita komposiittimateriaalien koostumuksessa käytetään.

Menetelmää hartsin kovettamiseksi ionisoivaa säteilyä käyttäen komposiittimateriaalista koostuvien kappaleiden valmistamiseksi kuvataan erityisesti FR-patenttihakemusjulkaisussa 2 564 029. Nämä hartsit ovat akryyliin päättyviä lämpökovetteisia tuotteita.

Jos lämpökovetteinen hartsi viedään sen lasittumislämpötilan ylittävään lämpötilaan, tämä hartsi menettää lopullisesti kaikki mekaaniset ominaisuutensa. Samoin lämpökovetteisia hartseja ei voida käyttää kuin niiden lasittumislämpötilan alittavissa lämpötiloissa.

Ionisoivan säteilyn vaikutuksesta polymeroituvat hartsit, joita tällä hetkellä käytetään komposiittimateriaaleissa, ovat akryyliin päättyviä hartseja ja tarkemmin ottaen akryyliin päätyviä epoksihartseja.

Kuitenkin mekaaniselta ja termiseltä suorituskyvyltään kaikkein parhaiden tunnettujen epoksihartsien lasittumislämpötilat ovat noin 200 °C, jolloin niiden käyttö rajoittuu alhaisissa lämpötiloissa ja etenkin alle 180 °C:ssa tapahtuviin käyttöihin.

Bis-maleimidityyppiä edustavien lämpökovetteisten hartsien etu epoksihartseihin verrattuna on korkea, noin 300 °C:n lasittumislämpötila, mikä mahdollistaa niiden käytön korkeaa lämpötilaa (yli 250 °C) edellyttävissä sovellutuksissa.

Valitettavasti tällä hetkellä tunnettuja bis-maleimidipohjaisia koostumuksia voidaan kovettaa vain lämmöllä, jolloin niillä on tämän kovetustekniikan haitat. Lisäksi näiden hartsien viskositeetti on korkea (ne ovat kiinteitä aineita ympäristön lämpötiloissa), mikä edellyttää tarkoituksenmukaisia toimenpiteitä. Erityisesti kuituisia vahvistuksia käsittävän komposiittimateriaalin valmistus edellyttää noin 100 °C:n lämpötiloja vahvistuksen impregnoimiseksi, mikä mutkistaa tätä impregnointivaihetta ja nostaa siten sen kustannuksia. Lisäksi aika, jona näitä koostumuksia voidaan muovata, on riittämätön komposiittimateriaalista koostuvien kappaleiden valmistamiseksi etenkin kuitukäämintätekniikalla.

Keksinnön päämäärä on komposiittimateriaalien valmistus, jotka käsittävät bis-maleimidihartsista koostuvan pohjamatriisin ja jotka polymeroidaan kylmässä käyttäen ionisoivaa säteilyä ja jotka ovat käyttökelpoisia sovellutuksissa, jotka edellyttävät hyviä lämpöominaisuuksia sekä hyviä mekaanisia ominaisuuksia.

Samoin keksintö koskee menetelmää bis-maleimidityyppiä edustavan hartsin sekä tätä hartsia sisältävän komposiittimateriaalin kovettamiseksi ionisoivaa säteilyä käyttäen, joka menetelmä mahdollistaa etenkin edeltävien haittojen korjaamisen.

Tarkemmin ottaen keksintö koskee menetelmää, jolla kovetetaan ionisoivaa säteilyä käyttäen maleiinihappopohjahartsi A, joka käsittää ainakin yhden bis-maleimidimonomeerin (a), ja jonka mukaan pohjahartsiin A lisätään ennen sen käyttöä ainakin yhtä reaktiivista laimenninta B, joka koostuu vinyyliin päättyvästä monomeeristä, joka voi-

daan kopolymeroida pohjahartsin A kanssa, kun pohjahartsin A ja laimentimen B seokseen kohdistetaan ionisoivaa säteilyä, jolloin laimentimen B kokonaismäärä on sellainen, että pohjahartsin A maleimidifunktiot ovat tulleet käytetyä ionisoivan säteilyn käytön päätyttyä, ja jolloin se valitaan alueelta 10 - 50 paino-osaa kohden 100 paino-osaa pohjahartsia A, minkä jälkeen seokseen kohdistetaan ionisoivaa säteilyä.

Ionisoivan säteilyn käyttöä kutsutaan seuraavassa "säteilyttämiseksi".

Keksinnön mukaan "ionisoivalla säteilyllä" tarkoitetaan röntgen-, gamma-, beta-säteilyä, näkyvää valoa tai ultraviolettivaloa, ja "kovettamisella" polymerointia ja/tai ristikytkemistä.

Keksinnön mukaista yhtä tai useampaa reaktiivista laimenninta B käyttäen on mahdollista saada säteilyttämisen jälkeen bis-maleimidin ristikytkemisasteita, jotka ylittävät 95 %.

Yleensä ottaen yhdestä tai useammasta reaktiivisesta laimentimesta B kukin käsittää päähiiliketjun, jossa on 1 - 20 hiiliatomia, edullisesti 1 - 10 hiiliatomia.

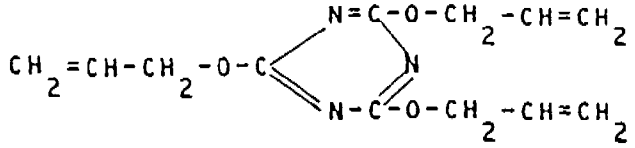
Reaktiivisena laimentimena B voidaan käyttää akrylaattimonomeerejä, jotka ovat tyyppiä trimetylolipropaanitriakrylaatti (TMPTA), jonka kaava on:

$$CH_3-CH_2-C-(CH_2-O-CO-CH=CH_2)_3,$$

trimetylolipropaanitrimetakrylaatti (TMPTM), jonka kaava on:

$$CH_3-CH_2-C-(CH_2-O-CO-CCH_3=CH_2)_3,$$

triallyylisyanuraatti, jonka kaava on:



Voidaan käyttää myös styreeniä ja alkyylistyreenejä, joiden alkyyliradikaalit käsittävät kukin 1 - 5 hiiliatomia, kuten 2-metyylistyreeni, 3,4-metyylistyreeni tai edelleen divinyylibentseeni (DVB). Voidaan niinikään käyttää N-vinyylipyrrolidoni-2:ta (NVP), butyylivinyylieetteriä (BVE), vinyylianisoleja kuten 4-vinyylianisoli, sekä vinyylipyridiinejä kuten 4-vinyylipyridiini jne.

Näitä reaktiivisia laimentimia B voidaan käyttää yksinään tai yhdistettyinä haluttujen käyttöolosuhteiden mukaan ja etenkin halutun viskositeetin mukaan.

Yhden tai useamman reaktiivisen laimentimen B valinta riippuu oleellisesti suunnitellusta käytöstä sekä seokselle pohjahartsi A - reaktiivinen laimennin B sen käytöstä riippuen halutusta varastoimiskestävyydestä.

Varastoimiskestävyys on aika, jona seoksen hartsi A-laimennin B käyttöön haluttu viskositeetti ei muutu tai ei käytännöllisesti katsoen muutu. Esimerkiksi kudotun materiaalin impregnoimiseksi seoksen hartsi A - laimennin B viskositeetin tulee impregnoinnin kestäessä pysyä alueella 0,5 - 1 Pa.s. Samoin kappaleen valmistamiseksi hartsia ruiskuttamalla käytetyn seoksen viskositeetin on oltava hyvin alhainen, noin 0,5 Pa.s.

Suunnitellun käytön mukaan aika, jonka seoksen hartsi A - laimennin B viskositeetin on pysyttävä käytännöllisesti katsoen vakiona, on edullisesti 1 - 20 tuntia.

Ionisoivaa säteilyä käyttäen polymeroitavat koostumukset, joissa pohja on DVB:tä tai styreeniä, ovat paljon reaktiivisempia kuin muut koostumukset, mutta niiden varastoimisaika on lyhyt, ja edellyttää nopeaa käyttöä. Sitä vastoin niiden lasittumislämpötila on varsin korkea.

NVP edustaa parasta kompromissia seoksen hartsi A - laimennin B käyttövaatimuksien ja varastoimiskestävyyden yhtäältä ja lasittumislämpötilan toisaalta välillä.

Koostumuksella, joka sisältää vain maleiinihappopohjahartsia A, ei ole riittävää lämpöominaisuutta ioni-

soivalla säteilyllä säteilyttämisen jälkeen, koska sen lasittumislämpötila on alle 100 °C. Sekoittamalla keksinnön mukaan maleiinihappopohjahartsia A yhteen tai useampaan reaktiiviseen laimentimeen B samojen pohjahartsien A lasittumislämpötilat voivat kohota säteilytyksen jälkeen 250 - 360 °C:seen.

Reaktiivisen laimentimen B optimimäärän määrää fysikokemiallinen analyysi ja siihen on päästy, kun säteilyttämisen jälkeen maleimidifunktiot ovat tulleet täydellisesti käytetyiksi ja kun vinyylifunktioita ei ole ylimäärin. Samoin bis-maleimidin korkeaan ristikytkemisasteeseen pääsemiseksi laimentimen määrä valitaan alueelta 10 - 50 paino-osaa ja edullisesti 20 - 40 paino-osaa ja vielä edullisemmin 30 - 40 paino-osaa kohden 100 paino-osaa pohjahartsia A.

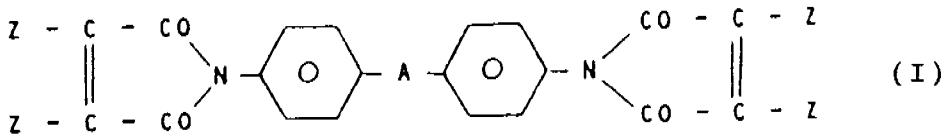
Pohjahartsin A ja reaktiivisen laimentimen B sekoittumisen tehostamiseksi saattaa olla edullista sulattaa pohjahartsi A ja lisätä se samalla hitaasti sekoittaen kuumennettuun reaktiiviseen laimentimeen B.

Komposiittimateriaalille toivottujen mekaanisten ominaisuuksien mukaan sekä näiden komposiittimateriaalien valmistamiseksi käytetyn suoritusmenetelmän mukaan pohjahartsin A koostumusta voidaan säätää.

Siten pohjahartsi A voi sisältää joko yhtä tai useampaa bis-maleimidimonomeeriä (a), tai yhtä tai useampaa bis-maleimidiä (a) sekoitettuna yhteen tai useampaan erityiseen maleimidiin (b), joka mahdollistaa eutektisen seoksen muodostamisen, ja johon on mahdollisesti lisätty akrylaatti (c) ja mahdollisesti stabiloimisaine (d), jotka mahdollistavat yhden tai useamman bis-maleimidin (a) ja yhden tai useamman maleimidin (b) välisen kemiallisen reaktion suorittamisen siten, että vältetään kiteytyminen, tai yhtä tai useampaa bis-maleimidimonomeeriä (a) sekoittuna allyylifenyyliin (e), tai edelleen yhtä tai useampaa

bis-maleimidiä (a) sekoitettuna polytioliin (f) ja polyakrylaattiin (g) (katso JP-hakemusjulkaisu A-57 108 159).

Bis-maleimidit (a), joita keksintö koskee, ovat erityisesti N,N'-bis-maleimidejä, joiden kaava on (I):

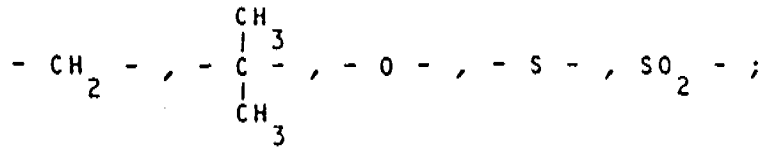


(I)

jossa

suureet Z, jotka ovat identtiset tai erilaisia, ovat kukin H, CH_3 tai Cl;

suure A on yksinkertainen valenssisidos tai ryhmä:



Spesifisinä esimerkkeinä kaavan (I) mukaisista bis-maleimideistä (a) voidaan mainita:

N,N'-4,4'-difenyylimetaani-bis-maleimidi,

N,N'-4,4'-difenyylieetteri-bis-maleimidi,

N,N'-4,4'-difenyyli-2,2-propaani-bis-maleimidi,

N,N'-4,4'-difenyylisulfidi-bis-maleimidi,

N,N'-4,4'-difenyylisulfoni-bis-maleimidi.

On kuitenkin mahdollista käyttää muitakin bis-maleimidejä kuten N,N'-heksametyleeni-bis-maleimidiä, N,N'-fenyleeni-bis-maleimidiä, N,N'-4,4'-difenyyli-1,1-syklo-heksaani-bis-maleimidiä, N,N'-4,4'-difenyylimetaani-bis-kloorimaleimidiä.

Allyylifenyylinä (e), joka on käyttökelpoinen edellä kuvatun bis-maleimidin (a) kanssa, voidaan mainita allyylifenyylit, jotka käsittävät 1 - 4 fenyyliydintä ja joiden pääketju voi käsittää 8 - 30 hiiliatomia. Esimer-

kiksi voidaan käyttää o,o-diallyylibisfenoli-A:ta, jonka kaava (b') esitetään liitteellä I, tai edelleen 1,3-bis(o-allyylifenoksi)bentseeniä, jonka kaava (b") esitetään liitteellä I.

Maleimidi (b), joka mahdollisesti yhdistetään bis-maleimidiin (a) sen fuusiolämpötilan laskemiseksi, valitaan kaavojen (1) - (11) mukaisista yhdisteistä, jotka esitetään liitteillä II ja III.

Edeltävät bis-maleimidit (a) ja maleimidit (b) valmistetaan menetelmillä, joita kuvataan etenkin yhdysvaltalaisessa patenttijulkaisussa US-A-3 018 290 ja englantilaisessa patenttijulkaisussa GB-A-1 137 290.

Stabiloimisaine (d), jota lisätään mahdollisesti bis-maleimidi/maleimidiseokseen (a+b) näiden kiteytymisen välttämiseksi, on yhdiste, joka valitaan vinyylipyridiineistä, N-vinyylipyrrolidoni-2:sta, vinyylitetrahydrofuraanista, styreenistä ja niiden seoksista.

Reagoiva akrylaatti (c), jota mahdollisesti sekoitetaan edeltäviin bis-maleimidiin (a) ja maleimidiin (b), koostuu yhdestä tai useammasta yhdisteestä, joiden yleinen kaava on:

$$(CH_2=CR_1-CO-O)_n-G \qquad (II)$$

jossa

suure R_1 on vetyatomi tai metyyliradikaali,

n on kokonais- tai murtoluku, joka on vähintään 1 ja korkeintaan 8,

suure G on orgaaninen radikaali, jonka valenssi on n ja joka on saatu seuraavista: suoraketjuisesta tai haarautuneesta tyydyttyneestä alifaattisesta tähteestä, jossa on 1 - 30 hiiliatomia ja joka voi käsittää yhden tai useamman happisillan ja/tai yhden tai useamman vapaan hydroksyylifunktion; aromaattisesta tähteestä (tyyppiä aryyli tai aryylialifaattinen), jossa on 6 - 150 hiili-

atomia, ja joka koostuu bentseeniytimestä, joka voi olla substituoitu 1 - 3 alkyyliradikaalilla, joissa on 1 - 5 hiiliatomia, tai useasta bentseeniytimestä, jotka on mahdollisesti substituoitu kuten edellä on mainittu, ja joita yhdistää toisiinsa yksinkertainen valenssisidos, inertti ryhmä tai alkyleeniradikaali, jossa on 1 - 3 hiiliatomia, jolloin mainittu aromaattinen tähde voi käsittää rakenteensa eri kohdissa yhden tai useamman happisillan ja/tai yhden tai useamman vapaan hydroksyylifunktion, jolloin aromaattisen radikaalin G yhden tai useamman vapaan valenssin voi kattaa alifaattisen ketjun hiiliatomi ja/tai bentseeniytimen hiiliatomi.

Silloin kun maleiinihappopohjahartsi A sisältää bis-maleimidiä (a) ja maleimidiä (b), bis-maleimidi (a) muodostaa 50 - 90 paino-% ja edullisesti 60 - 80 paino-% tästä binaarisesta seoksesta ja maleimidi (b) muodostaa 50 - 10 paino-% ja edullisesti 40 - 20 paino-% tästä binaarisesta seoksesta.

Silloin kun tässä binaarisessa seoksessa käytetään ylimääräistä akrylaattia (c), sitä käytetään määrä, joka on 5 - 50 paino-% ja edullisesti 10 - 30 paino-% kokonaisseoksesta (a)+(b)+(c)+(d).

Ylimääräistä stabiloimisainetta (d) käytetään määrä, joka on 0 - 10 paino-% ja edullisesti 2 - 8 paino-% kokonaisseoksesta (a)+(b)+(c)+(d).

Pohjahartsi A, joka sisältää bis-maleimidiä (a), vähintään yhtä maleimidiä (b), akrylaattia (c) ja stabiloimisainetta (d), voidaan saada kuten seuraavassa kuvataan.

Ensimmäiseksi bis-maleimidistä (a) ja yhdestä tai useammasta maleimidistä (b) valmistetaan tiivis seos sekoittamalla ja työskentelemällä lämpötilassa, joka on korkeintaan sama kuin vaikeimmin nesteytettävän maleimidin fuusiolämpötila ja on yleensä 50 - 250 °C ja edullisesti

80 - 180 °C, kunnes saadaan homogeeninen nesteympäristö (vaihe 1).

Sitten lisätään stabiloimisaine (d) sulaan seokseen, jota sekoitetaan ja pidetään lämpötilassa, joka on sama kuin edeltävän vaiheen suorituslämpötila tai poikkeaa tästä ja on samoin 50 - 250 °C ja edullisesti 80 - 180 °C, minkä jälkeen reaktioseoksen annetaan reagoida sitä samalla sekoittaen ajan, joka on esimerkiksi 2 minuutista 15 minuuttiin, ennen kuin edetään reagoivan akrylaatin (c) lisäämiseen (vaihe 2).

Lopuksi lisätään reagoiva akrylaatti (c), minkä jälkeen reaktioseoksen annetaan jälleen reagoida sitä samalla sekoittaen ajan, joka on esimerkiksi 2 minuutista 15 minuuttiin, minkä jälkeen edelleen muodostettu esipolymeeri A kaadetaan välittömästi pois sen valmistusreaktorista (vaihe 3). Tämä esipolymeeri varastoidaan sitten sen käyttöön keksinnön mukaisen hartsin muodostamiseksi asti.

Näin saatujen esipolymeerien viskositeetti sulassa tilassa voidaan helposti säätää haluttuun arvoon, joka on 0,1 Pa.s - 50 Pa.s, käyttäen hyväksi etenkin käytettyjen yhdisteiden luonnetta ja niiden suhteellisia osuuksia sekä eri vaiheiden lämpötilaa ja kestoa valmistusmenetelmässä, jota edellä käsitellään.

Keksinnön mukaan reaktiivinen laimennin B ja stabiloimisaine (d) voivat olla identtiset tai erilaisia. Silloin kun ne ovat identtiset, ne voidaan lisätä samanaikaisesti vaiheen 2 aikana. Tässä tapauksessa seos, joka saadaan reagoivan akrylaatin (c) lisäyksen jälkeen, on heti valmis käytettäväksi ja kovetettavaksi ionisoivaa säteilyä käyttäen.

Keksinnön mukainen menetelmä on erityisen edullinen etenkin komposiittimateriaalien valmistamiseksi, jotka sisältävät kuituisia vahvistuksia ja sietävät korkeita lämpötiloja.

Erityisesti keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää komposiittimateriaalista koostuvien kappaleiden valmistamiseksi erilaisilla tunnetuilla menetelmillä kuten valamalla, kuitukääminnällä, yksi- tai monisuuntaisesti päällystämällä, esi-impregnoimalla, ruiskuttamalla jne.

Samoin keksintö koskee edelleen menetelmää komposiittimateriaalin valmistamiseksi, joka koostuu kuituisesta vahvistuksesta, joka on upotettu orgaaniseen matriisiin, jonka menetelmän mukaan:

Maleiinihappopohjahartsiin A, joka käsittää ainakin yhden bis-maleimidimonomeerin (a), lisätään ennen sen käyttöä ainakin yhtä reaktiivista laimenninta B, joka koostuu monomeeristä, joka päättyy vinyyliin ja joka voidaan kopolymeroida pohjahartsin A kanssa kohdistettaessa pohjahartsin A ja laimentimen B seokseen ionisoivaa säteilyä, jolloin laimentimen B kokonaismäärä on sellainen, että pohjahartsin A maleimidifunktiot ovat tulleet valtaosin käytetyiksi ionisoivan säteilyn käytön päätyttyä ja jolloin se valitaan alueelta 10 - 50 paino-osaa kohden 100 paino-osaa pohjahartsia A,

kuituinen vahvistus impregnoidaan saadulla seoksella, ja

impregnoituun vahvistukseen kohdistetaan ionisoivaa säteilyä pohjahartsin kovettamiseksi.

Pohjahartsi A, laimennin B ja niiden pitoisuudet ovat samat kuin edellä.

Tätä menetelmää komposiittimateriaalin valmistamiseksi voidaan käyttää tunnettujen laitteiden kanssa ja erityisesti käyttäen röntgen- tai elektronisäteilykäyttöistä polymerointilaitetta, jota kuvataan FR-patenttijulkaisussa 2 564 029.

Kuituinen vahvistus voi koostua kudotuista, punotuista tai käämityistä aluminium-, lasi-, hiili-, piin karbidi- tai karbonitridi-, boorialuminosilikaatti-, aramidi- jne. säikeistä.

Keksinnön mukaista pohjahartsin A ja reaktiivisen laimentimen B seosta säteilyttämällä on mahdollista saada pohjahartsin maleimidifunktioiden vähintään 98 %:n konversio seokselle yksinään.

Sitä vastoin näiden funktioiden konversioaste on 84 - 88 % komposiittimateriaalille. Samoin mekaanisten ominaisuuksien optimoimiseksi voidaan harkita materiaalin 30 minuutista 8 tuntiin kestävää jälkikovetusta 180 - 300 °C:n lämpötilassa ilmakehänpaineessa. Käytännöllisesti jälkikovetus suoritetaan 180 - 250 °C:n lämpötilassa 2 - 8 tuntia kestävänä.

Pohjahartsin A ja reaktiivisen laimentimen B seoksen säteilytysannokset ovat merkittäviä ja ovat alueella 100 - 350 kGy ja edullisesti 250 - 350 kGy.

Näihin säteilytysannoksiin päästään käyttämällä hiukkaskiihdyttimen kentässä kukin pohjahartsin A ja reaktiivisen laimentimen B seos tietyllä nopeudella. Tämä nopeus on annoksen sekä kiihdyttimen ominaisuuksien funktio; tai D = K/V, jossa D on säteilytysannos ilmaistuna kGy-yksiköissä, K on parametri, joka on riippuvainen kiihdyttimen ominaisuuksista (energia ja teho) sekä sen säädöistä (pyyhkäisytaajuus, pyyhkäisylaajuus, impulssitiheys) ja V on seoksen etenemisnopeus.

Elektorikiihdyttimelle, jonka energia on 10 MeV ja teho 10 kW, saadaan 10 kGy = 2 m/min.

Ottaen huomioon, että näin merkittäviin annoksiin päästäisiin liian hitailla nopeuksilla (6 - 7 cm/min), joihin nopeuksiin on usein vaikeata päästä teollisella laitteella, käytetään edullisesti annoksien jakamista käyttämällä seos useampia peräkkäisiä kertoja kiihdyttimessä. Paras kompromissi on yksi käyttökerta, jossa annos on 50 kGy, mikä vastaa nopeutta 40 cm/min.

Keksintö koskee vielä vähintään yhden edellä määritellyn monomeerin, joka päättyy vinyyliin, käyttöä reaktiivisena laimentimena B maleiinihappopohjahartsin A,

joka käsittää vähintään yhden bis-maleimidimonomeerin (a), kovettamiseksi ionisoivaa säteilyä käyttäen, jolloin mainittua vähintään yhtä monomeeriä käytetään suhteessa 10 - 50 paino-osaa kohden 100 paino-osaa pohjahartsia A.

Keksinnön muut ominaisuudet ja edut selviävät paremmin seuraavasta kuvauksesta, joka esitetään havainnollistavassa ja ei-rajaavassa mielessä viitaten oheisiin piirroksiin, joissa:

Kuviossa 1 esitetään reaktiivisen laimentimen luonteen vaikutus maleiinihappopohjahartsin A ristikytkemisasteeseen, jolloin tässä jäännösenergia Er ilmaistaan yksiköissä J/g, säteilytysannoksen D, joka ilmaistaan yksiköissä kGy, funktiona,

kuviossa 2 esitetään laimentimen B määrän ilmaistuna paino-%:ina vaikutus maleimidifunktioiden konversioasteeseen C (%),

kuviossa 3 esitetään laimentimen Dil. määrän, joka ilmaistaan paino-%:ina, vaikutus polymeroinnin jäännösenergiaan Er, joka ilmaistaan yksiköissä J/g,

kuviossa 4 esitetään maleimidifunktioiden konversioprosentin C vaihtelu säteilytysannoksen D, joka ilmaistaan yksiköissä kGy, funktiona, ja

kuviossa 5 esitetään esimerkki keksinnön mukaisesta komposiittimateriaalin valmistuksesta kuitukääminnällä.

Esimerkki 1

100 paino-osaa N,N'-4,4'-difenyylimetaani-bis-maleimidiä hienojakoisena jauheena, jota kutustaan yhdisteeksi M, ja 40 paino-osaa NVP:tä sekoitetaan kuumana. Seos on lietteen muodossa ja sitä sekoitetaan mekaanisesti. Säteilyttämällä 300 kGy:n annoksella, säteilyttäen useaan kertaan peräkkäin kulloinkin 50 kGy:n annoksella, käyttäen elektronisuihkua, joka tuotetaan kiihdyttimellä, jonka energia on 10 MeV ja teho 10 kW, saadaan valossa täysin läpinäkyvä kiinteä aine, joka lasittumislämpötila

on noin 330 °C. Tätä materiaalia voidaan käyttää lämpöeristeenä.

Esimerkki 2

100 paino-osaan pohjahartsia A, joka sisältää 100 paino-osaa N,N'-4,4'-difenyylimetaani-bis-maleimidiä ja 80 paino-osaa o,o-diallyyli-bis-fenoli-A:ta (kaava e'), ja joka on kuumennettu 80 °C:seen, lisätään samalla hitaasti sekoittaen 40 paino-osaa 40 °C:seen kuumennettua NVP:tä. Sitten yhdistelmä jäähdytetään, minkä jälkeen siihen kohdistetaan 300 kGy:n elektronipommitus, kuten kuvattiin esimerkissä 1. Saadaan homogeeninen kiinteä aine, jonka termiset ominaisuudet ovat huonommat kuin esimerkin 1 mukaisen tuotteen, mutta jonka käytöt ovat samat.

Esimerkki 3

Seuraavaksi kuvataan maleiinihappopohjahartsin A valmistusta, joka hartsi sisältää bis-maleimidimonomeeriä (a), maleimidimonomeeriä (b), N-vinyylipyrrolidoni-2:ta stabiloimisaineena (d) eutektisen bis-maleimidi/maleimidiseoksen saamiseksi, sekä akrylaattia (c).

Vaihe 1

Lasiseen reaktoriin, jonka tilavuus on 350 cm^3 ja joka on varustettu sekoittimella, joka on hapettumattomasta teräksestä valmistettu ja ankkurityyppiä, ja joka mainittu reaktori on esilämmitetty upottamalla se öljyhauteeseen 165 °C:seen, mitataan 12 minuutin aikana ja samalla sekoittaen seos, jossa on:

165,33 g N,N'-4,4'-difenyylimetaani-bis-maleimidiä (yhdiste M), ja

69,56 g N,N'-metyyli-4-fenyleeni-1,3-bis-maleimidiä.

Seoksen sekoittamista jatketaan, kunnes saadaan täydellinen käytettyjen ainesosien fuusio sekä homogeeninen nestemäinen massa; tämän ylimääräisen sekoituksen kesto on 5 minuuttia.

Vaihe 2

Homogeeniseen nestemäiseen massaan lisätään sitten 17,82 g N-vinyylipyrrolidoni-2:ta, minkä jälkeen seoksen annetaan reagoida sitä samalla sekoittaen 5 minuutin ajan.

Vaihe 3

Reaktori poistetaan kuumennetusta öljyhauteesta, minkä jälkeen reaktiomassaan lisätään edelleen sitä samalla sekoittaen seos, jossa on:

26,76 g bis-fenoli-A-di(di-oksietyyli)diakrylaattia, jolloin tätä yhdistettä on kaupallisesti saatavana tavaramerkillä Ebecryl 150 valmistajalta Societe UCB, ja

53,53 g akrylaattiyhdistettä, joka koostuu pohjaseoksessa 80 paino-%:sta kaavan (III) mukaista novolakka-epoksidiakrylaattia, joka esitetään liitteellä I, ja jossa $R_1 = R_2 = H$ ja t on luku noin 3, ja 20 paino-%:sta trimetylolipropaanitriakrylaattia, jolloin tätä yhdistettä on kaupallisesti saatavana tavaramerkillä Ebecryl 629 valmistajalta Societe UCB.

Kun akrylaattiyhdisteet on lisätty, seoksen annetaan reagoida sitä samalla sekoittaen 3 minuutin ajan, minkä jälkeen saatu reaktiomassa kaadetaan metalliseen astiaan. Seoksen jäähdyttyä ympäristön lämpötilaan saadaan kiinteänä haluttu maleiinihappopohjahartsi A. Sen viskositeetti 80 °C:ssa on 5,5 Pa.s. Tämä pohjahartsi A varastoidaan sitten sen käyttöön sekä kovettamiseen ionisoivaa säteilyä käyttäen asti.

Ennen sen käyttöä tämä maleiinihappohartsi (a+b+c+d) kuumennetaan samalla sekoittaen 80 °C:seen. Lisäksi reaktiivinen laimennin B, joka koostuu vinyyliin päättyvästä monomeeristä ja joka voidaan kopolymeroida pohjahartsin A kanssa, kuumennetaan 40 °C:seen. Sitten reaktiivinen laimennin B lisätään pohjahartsiin A samalla hitaasti sekoittaen, minkä jälkeen seoksen annetaan jäähtyä käyttölämpötilaan. Lopuksi seokseen kohdistetaan elektronipommitus hartsin kovettamiseksi.

Pohjahartsin A maleimidifunktioiden ristikytkemisaste ylittää 95 %.

Tämä esipolymeeri A voidaan valmistaa juuri ennen sen käyttöä. Tässä tapauksessa ei esipolymeerin luonnollisestikaan tarvitse antaa jäähtyä ympäristön lämpötilaan metalliastiassa.

Keksijät ovat vaihdelleet reaktiivisen laimentimen B luonnetta, sen pitoisuutta seoksessa ennen säteilyttämistä sekä säteilytysannoksia. Tulokset esitetään kuvioissa 1 - 4.

Kuvioiden 1, 2 ja 4 kuvaajat liittyvät esimerkin 3 mukaiseen pohjahartsiin ja kuvion 3 kuvaajat liittyvät yhdisteeseen M yksinään.

Laimentimen B pitoisuus esitetään tästä eteenpäin paino-osana kohden 100 paino-osaa pohjahartsia (a+b+c+d).

Kuviossa 1 esitetään maleiinihappohartsin A polymeroinnin jäännösenergian E vaihtelut ilmaistuina yksiköissä J/g säteilytysannoksen D, joka ilmaistaan yksiköissä kGy, funktiona erilaisille reaktiivisille laimentimille erilaisissa pitoisuuksissa.

Kuvaajat 1 - 7 vastaavat vastaavasti BVE:tä 10 paino-osana, styreeniä 10 paino-osana, NVP:tä 10 paino-osana, BVE:tä 30 paino-osana, NVP:tä 30 paino-osana, DVB:tä 30 paino-osana ja styreeniä 30 paino-osana.

Jäännösenergia Er on energia, joka tarvitaan maleimidifunktioiden ristikytkemisen päättämiseksi sen jälkeen, kun seosta pohjahartsi-laimennin on säteilytetty 10 MeV:n elektronisuihkulla, jonka teho on 10 kW.

Jäännösenergia Er mitataan tunnetulla kalorimetrisellä tekniikalla käyttäen differentiaalipyyhkäisyä. Jäännösenergia vähenee malemidifunktioiden ristikytkemisasteen kasvaessa elektronipommituksen aikana.

Kuviosta 1 ilmenee, että DVB ja styreeni 30 paino-osana johtavat korkeimpiin maleimidifunktioiden ristikytkemisasteisiin. Tästä seuraa, että saatujen kovetettujen

hartsien lasittumislämpötilat ovat korkeita ja noin 360 °C DVB-pohjaiselle hartsille ja 350 °C styreenipohjaiselle hartsille.

Seoksien hartsi-styreeni ja hartsi-DVB varastoimisajat ovat hyvin lyhyitä, noin 30 minuuttia. Sitä vastoin seoksen hartsi-NVP varastoimisaika (yli 12 tuntia) on tarkoituksenmukainen komposiittimateriaalin valmistamiseksi etenkin vahvistuskuituja impregnoimalla. Lisäksi kuten kuviosta 1 ilmenee, kovetettujen NVP-pohjaisten hartsien jäännösenergia on suhteellisen alhainen. Niiden lasittumislämpötila on noin 300 °C pitoisuudella 30 paino-osaa NVP:tä.

Kuviossa 2 esitetään maleimidifunktioiden konversioasteen vaihtelu vinyylilaimentimen B määrän, joka lisätään seokseen pohjahartsi-laimennin, funktiona. Maleiinihappofunktioiden konversio C esitetään prosentteina ja vastaa näiden funktioiden ristikytkemisastetta.

Kuvion 2 kuvaaja on piirretty edeltävälle pohjahartsille (a+b+c+d) ja NVP:lle laimentimena B. NVP-pitoisuus esitetään paino-osina kohden 100 paino-osaa pohjahartsia A ja seoksen säteilyttäminen on suoritettu käyttäen elektronisuihkua annoksena 300 kGy kuten edellä kuvattiin.

Kuvion 2 mukaan todetaan, että maleimidifunktioiden konversioaste kasvaa laimentimen B määrän seoksessa mukana. Kuitenkin liian suuri laimenninmäärä voi johtaa tämän laimentimen homopolymeroitumiseen säteilytyksen aikana, mikä on haitallista bis-maleimidin ja laimentimen kopolymeroinnille ja joka voi johtaa haluttuja alhaisempiin lasittumislämpötiloihin.

Kuviossa 3 esitetään maleimidifunktioiden polymeroinnin jäännösenergia Er ilmaistuna yksiköissä J/g laimentimen pitoisuuden seoksessa, joka kovetetaan ionisoivaa säteilyä käyttäen, funktiona. Pohjahartsi A koostuu tässä

vain N,N'-4,4'-difenyylimetaani-bis-maleimidistä (esimerkki 1).

Kuvaajat 8 ja 9, jotka esitetään yhtenäisellä viivalla, liittyvät laimentimeen B NVP ja kuvaajat 10 ja 11, jotka esitetään katkoviivalla, liittyvät laimentimeen B styreeni. Ennen jäännösenergian mittausta seoksen säteilyttämisessä on käytetty elektronipommitusta. Kuvaajat 8 ja 11 vastaavat 100 kGy:n elektronipommitusta ja kuvaajat 9 ja 10 300 kGy:n elektronipommitusta.

Kuvion 3 kuvaajista ilmenee, että reaktiivisen laimentimen B optimimäärä on 10 - 50 paino-osaa ja edullisesti 30 - 40 paino-osaa kohden 100 paino-osaa pohjahartsia A. 50 paino-osan yläpuolella tapahtuu vinyylilaimentimen homopolymerisaatio ja sen lisäksi polymeroituminen on 10 paino-%, mikä on riittämätön konversioaste.

Pohjahartsin ja laimentimen seoksien säteilytysannokset ovat korkeita, koska ne ovat alueella 100 - 300 kGy, jolloin ne ovat erityisesti 5 kertaa korkeampia kuin annokset, joita käytetään akryyliin päättyvien hartsien kovettamiseksi. Kuitenkin kuviosta 4 todetaan, että suurin osa maleimidifunktioista tulee käytetyksi 50 - 100 kGy:ssä.

Kuvion 4 kuvaajat esittävät konversioasteen C vaihtelut ilmaistuna prosentteina säteilytysannoksen D, joka ilmaistaan yksiköissä kGy, funktiona. Elektronipommitus suoritetaan kuten aiemmin kuvattiin ja kuvaajat 12, 13 ja 14 vastaavat vastaavasti NVP:tä laimentimena B vastaavina pitoisuuksina 33, 36 ja 40 paino-osaa kohden 100 paino-osaa pohjahartsia A, jolloin viimemainitun koostumus on kuten esimerkissä 3.

Yksi keksinnön mukaisten kovetettujen bis-maleimidihartsien pääasiallisista eduista verrattuina niiden lämmöllä kovetettuihin homologeihin on niiden alhainen viskositeetti, mikä tekee mahdolliseksi hyvin yksinkertaiset käyttötoimenpiteet, jotka vastaavat akryyliin päät-

tyville epoksihartseille käytettyjä. Erityisesti keksinnön mukainen menetelmä bis-maleimidihartsien kovettamiseksi sopii hyvin kuituisia vahvistuksia käsittävän komposiittimateriaalin valmistukseen kuitukäämintää tai kudotun materiaalin impregnointia käyttäen.

Seuraavassa taulukossa I esitetään verratut ominaisuudet bis-maleimidihartsille (BMI), joka voidaan polymeroida kuumana, ja seokselle bis-maleimidihartsi A - laimennin B, joka voidaan polymeroida käyttäen ionisoivaa säteilyä.

Taulukko I

	BMI-lämpöhartsi	**BMI e^- -hartsi (x)**
Viskositeetti ympäristön lämpötilassa	kiinteä	7,46 Pa.s
Kudotun materiaalin impregnointi- tai kuitukäämintälämpötila	100 °C	35 - 40 °C
Koostumuksia vastaavan hartsin varastoimiskestävyys	< 3 tuntia	> 12 tuntia (tarkennettavana)

(x) BMI-hartsi-laimenninseos, joka voidaan ristikytkeä käyttäen ionisoivaa säteilyä.

Keksinnön mukaisten kovetettujen bis-maleimidihartsien mekaaniset ominaisuudet ovat lisäksi verrattavissa kuumakovetettujen bis-maleimidihartsien vastaaviin. Erityisesti esimerkin 3 mukaisen kovetetun hartsin taivutusominaisuudet ovat seuraavat:

taivutusjännitys = 88 MPa
taivutusvastus = 4 230 MPa
pitenemä = 2 - 2,5 %.

Keksinnön mukaiset polymeroitavat pohjahartsi-laimenninseokset ovat erityisen edullisia komposiittimateriaalien valmistamiseksi kuitukääminnällä. Tämä tekniikka komposiittimateriaalin valmistamiseksi johtaa kovetun hartsin (A+B) prosentuaaliseen osuuteen noin 30 paino-% komposiittimateriaalissa.

Maleimidifunktioiden polymeroitumisaste, johon päästään komposiittimateriaaleilla, on alhaisempi kuin pelkästään pohjahartsi-laimenninseokselle saatava. Alan ammattilaiselle hyvin tutut FTIR- (infrapunaspektrometria, johon liittyy Fourier-muunnos) ja nmr-C_{13}- (hiili-13-atomien ydinmagneettinen resonanssi) analyysit antavat maleimidifunktioiden konversioasteiksi noin 84 - 88 % komposiiteissa. Näiden komposiittimateriaalien mekaaniset ominaisuudet ovat kuitenkin edullisia, kuten esimerkiksi kerrosten välinen leikkausjännitys 37 MPa.

Mekaanisten ominaisuuksien optimoimiseksi jälkikovetus on välttämätön. Tämän jälkikovetuksen jälkeen maleimidifunktioiden jäämä on alle 6 %. Tämä jälkikovetus voidaan suorittaa matalassa lämpötilassa käyttäen suhteellisen pitkiä aikoja tai korkeampia lämpötiloja, mutta lyhyempiä aikoja.

Tällä jälkikovetusvaiheella on sama rooli kuin jälkikovetuksella, joka suoritetaan alan aiemman teknisen tason mukaisille kuumapolymeroitaville bis-maleimidihartseille. Edullisesti keksinnön mukainen jälkikovetusvaihe suoritetaan matalammassa lämpötilassa kuin lämpöhartsien vastaava ja huomattavasti lyhyemmän ajan kestävänä. Itse asiassa bis-maleimidilämpöhartsien jälkikovetus tapahtuu 16 tuntia kestävänä 250 °C:ssa.

Komposiittimateriaalin kerroksien välistä leikkausjännitystä on tutkittu erilaisissa jälkikovetusolo-

suhteissa. Tulokset esitetään seuraavassa taulukossa II. Tämä jälkikovetus on suoritettu saaduille komposiittimateriaaleille, jotka on saatu kuten kuvataan seuraavassa esimerkissä 4.

Taulukko II

	Lämpötila, °C	-	180	200	250
Jälkikovetus					
	Kesto, tuntia		8	4	2
Leikkausjännitys					
	MPa	37	50	48,3	50

Esimerkki 4

Seuraavassa kuvataan sytytinhylsyjen (ranskank. propulseurs de fusees) kahden kerrostenvälisen muotin valmistusta käyttäen kuitukäämintää.

Käämintä suoritetaan käyttäen hiilikuitukimppua, johon on impregnoitu nestemäistä koostumusta, joka on vastavalmistettua ja sisältää 100 paino-osaa pohjahartsia A, esimerkiksi esimerkissä 3 kuvattua, ja 40 paino-osaa NVP:tä laimentimena B. Hiilikuitukimppu koostuu 3 000 - 12 000 säikeestä. Impregnointi suoritetaan saattamalla kimppu etenemään jatkuvasti rullaa käyttäen hartsikylvyssä nopeudella, joka vaihtelee siirtymän kulkuradan funktiona tunnettuun tapaan.

Tätä kimppua käämitään kuviossa 5 esitetylle yksilohkoiselle rakenteelle, joka koostuu kahdesta homoteettisesta muotista 16 ja 18, jotka ovat voileivän tapaan kahden puolipallon muotoisen ja identtisen satelliitin 20 ja 22 välissä. Rakennekokonaisuuden pyörimisakseli on 24.

Kahden muotin on tarkoitus työskennellä oleelli-

sesti puristuksessa, jolloin ne valmistetaan 4 peräkkäistä kierrosta käyttäen: sisäinen kierros 26 muottien ympäryksen ympäri, kaksi pitkittäiskierrosta 28 ja 30, jotka molemmat muodostavat kulman θ 30° suhteessa akseliin 24, ja lopuksi ulkoinen kierros 32 ympäryksen ympäri.

Hiilikuitukimpun impregnointilämpötila on 35 °C ja hartsi-laimenninseoksen viskositeetti on 0,5.10 Pa.s. Keksinnön mukaisen polymeroitavan hartsi-laimenninseoksen varastoimiskestävyys on yli 12 tuntia. Impregnoimisaste on 30 paino-%.

Hiilikuitukimpun impregnointi rullaa käyttäen tapahtuu oikein ja siirtymän kulkuradat pysyvät stabiileina. Materiaali kovetetaan 300 kGy:n annoksella käyttäen kertaannosta 50 kGy nopeudella 20 cm/min akselin 24 ympäri, kokonaissäteilytysaika on 2 tuntia. Käämintä suoritetaan yhtä helposti kuin jos kyseessä olisi hiilikuitukimppu, johon on impregnoitu akryylipään käsittävää epoksihartsia.

Polymerointi suoritetaan käyttäen elektronipommitusta, minkä jälkeen rakenne leikataan kahden muotin 16 ja 18 saamiseksi talteen.

Muotteja jälkikovetetaan sitten 180 °C:ssa 8 tunnin ajan. Tilastabiilisuus on hyvä ennen kovetusta ja sen jälkeen.

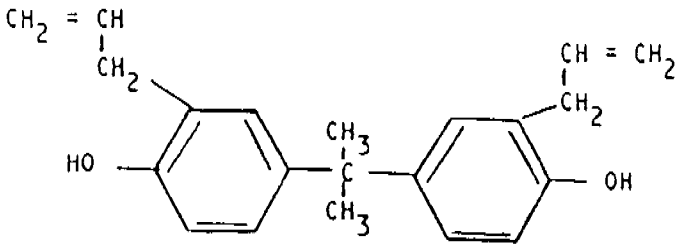
Vastaesimerkki

Lämpökovetteisella bis-maleimidihartsilla on suoritettava kaksi peräkkäistä komposiittimateriaalin kovetusvaihetta 5 - 10 x 10^5 Pa:n paineessa: 3 tuntia 130 °C:ssa, sitten 5 tuntia 200 °C:ssa, minkä jälkeen jälkikovetusvaihe: 16 tuntia 250 °C:ssa.

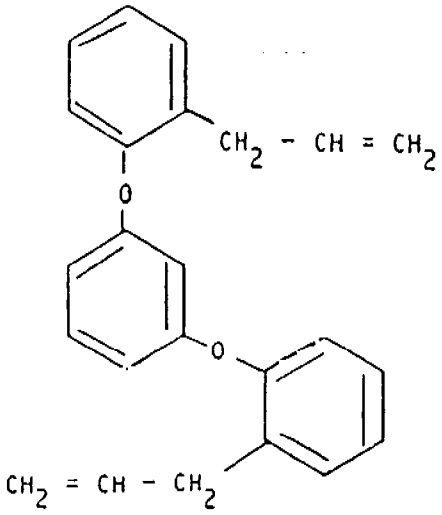
Bis-maleimidilämpöhartsien kuumapolymerointi kestää siten huomattavasti kauemmin kuin näiden samojen hartsien polymerointi käyttäen keksinnön mukaan ionisoivaa säteilyä.

Keksinnön mukaisia kovetettuja hartseja voidaan käyttää minkä tahansa komposiittimateriaalin valmistamiseksi, jonka lämmönkesto on hyvä ja jolla on kuituisia vahvistuksia käsittävä rakenne.

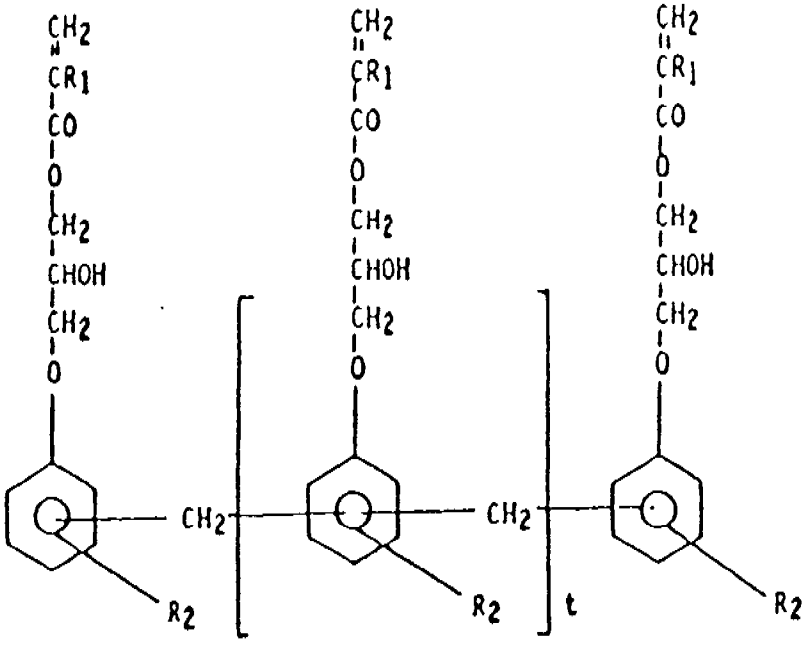
Liite I



(e')

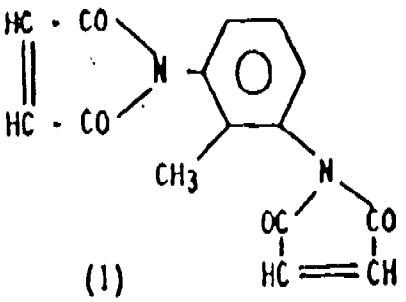


(e'')

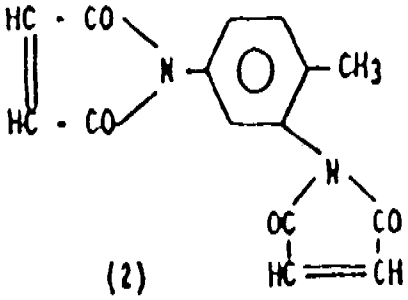


(III)

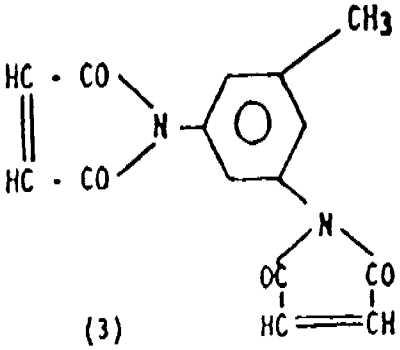
Liite II



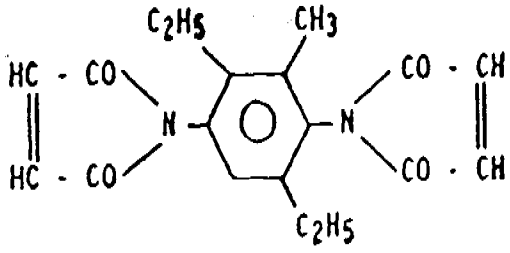
(1)



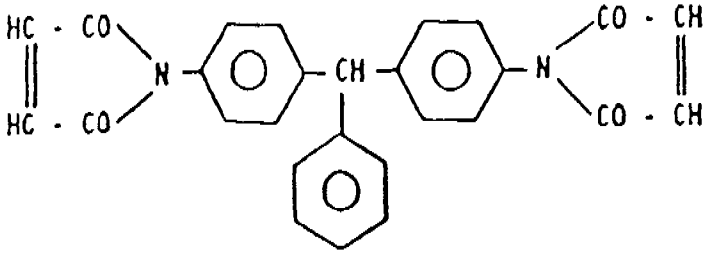
(2)



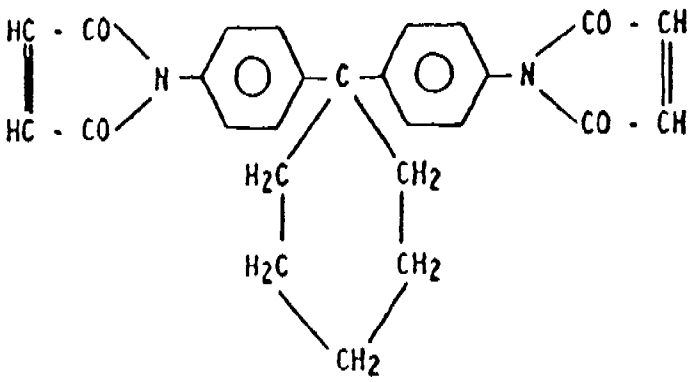
(3)



(4)

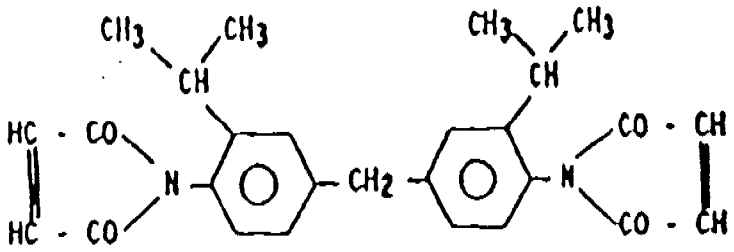


(5)

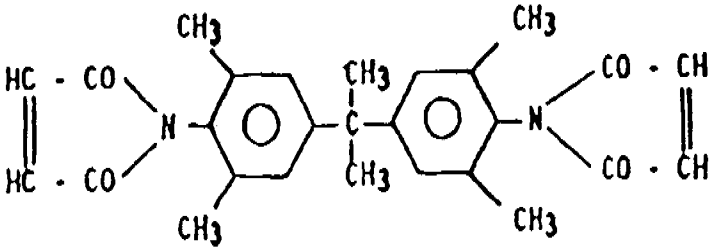


(6)

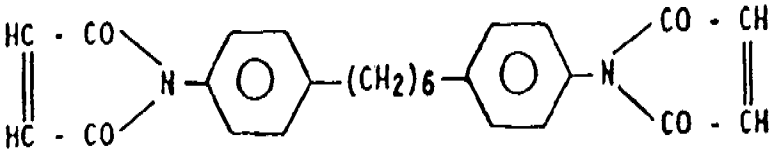
Liite III



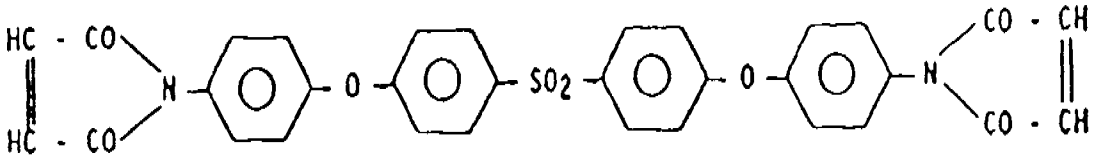
(7)



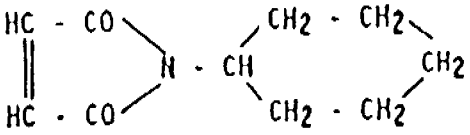
(8)



(9)



(10)



(11) ;

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä maleiinihappopohjahartsin, joka käsittää ainakin yhden bis-maleimidimonomeerin (a), kovettamiseksi käyttäen ionisoivaa säteilyä, t u n n e t t u siitä, että pohjahartsiin A lisätään ennen sen käyttöä ainakin yhtä reaktiivista laimenninta B, joka koostuu vinyyliin päättyvästä monomeeristä ja joka voidaan kopolymeroida pohjahartsin A kanssa kohdistamalla pohjahartsin A ja laimentimen B seokseen ionisoivaa säteilyä (34), jolloin laimentimen B kokonaismäärä on sellainen, että pohjahartsin A maleimidifunktiot ovat tulleet käytetyiksi ionisoivan säteilyn käytön päätyttyä ja jolloin se valitaan alueelta 10 - 50 paino-osaa kohden 100 paino-osaa pohjahartsia A, minkä jälkeen seokseen kohdistetaan ionisoivaa säteilyä (34).

2. Menetelmä komposiittimateriaalin valmistamiseksi, joka käsittää kuituisen vahvistuksen (26, 28, 30, 32), joka on upotettu orgaaniseen matriisiin, t u n n e t t u siitä, että:

Maleiinihappopohjahartsiin A, joka käsittää ainakin yhden bis-maleimidimonomeerin (a), lisätään ennen sen käyttöä ainakin yhtä reaktiivista laimenninta B, joka koostuu vinyyliin päättyvästä monomeeristä ja joka voidaan kopolymeroida pohjahartsin A kanssa kohdistamalla pohjahartsin A ja laimentimen B seokseen ionisoivaa säteilyä (34), jolloin laimentimen B kokonaismäärä on sellainen, että pohjahartsin A maleimidifunktiot ovat tulleet valtaosin käytetyiksi ionisoivan säteilyn käytön päätyttyä ja jolloin se valitaan alueelta 10 - 50 paino-osaa kohden 100 paino-osaa pohjahartsia A,

kuituinen vahvistus impregnoidaan saadulla seoksella, ja

impregnoituun vahvistukseen kohdistetaan ionisoivaa säteilyä (34) pohjahartsin kovettamiseksi.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seos saadaan sulattamalla pohjahartsi A ja lisäämällä se samalla hitaasti sekoittaen kuumennettuun reaktiiviseen laimentimeen B.

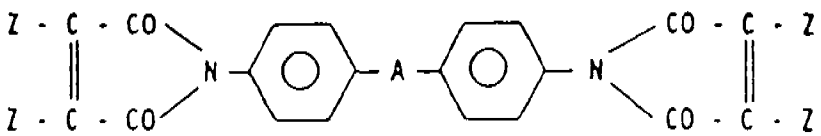
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laimennin B valitaan seuraavista: divinyylibentseeni, butyylivinyylieetteri, N-vinyylipyrrolidonit, trimetylolipropaanitriakrylaatti, trimetylolipropaanitrimetakrylaatti, triallyylisyanuraatti, vinyylianisolit, vinyylipyridiinit, styreeni, alkyylistyreenit ja niiden seokset.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laimennin B on N-vinyylipyrrolidoni-2.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laimentimen B kokonaismäärä on 20 - 40 paino-osaa kohden 100 paino-osaa pohjahartsia A.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsin viskositeetti sulana on 0,1 Pa.s - 50 Pa.s ja hartsi on tuote reaktiosta homogeenisessa nestemäisessä ympäristössä lämpötilassa 50 - 250 °C seuraavien reagoivien aineiden (a), (b), (c) ja (d) välillä:

(a) on N,N'-bis-maleimidi, jonka kaava on:

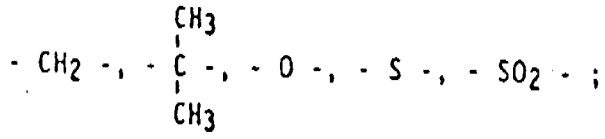


(I)

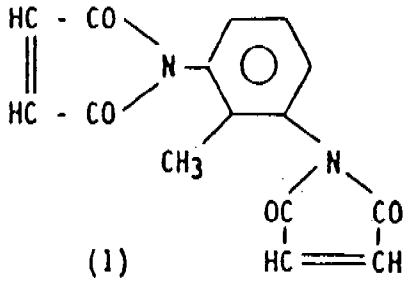
jossa

suureet Z, jotka ovat identtiset tai erilaisia, ovat kukin H, CH_3 tai Cl;

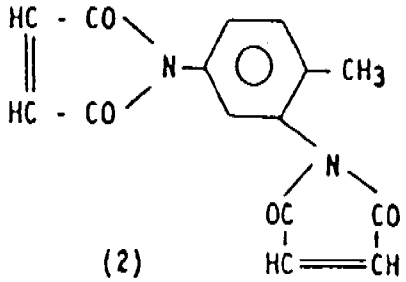
suure A on yksinkertainen valenssisidos tai ryhmä:



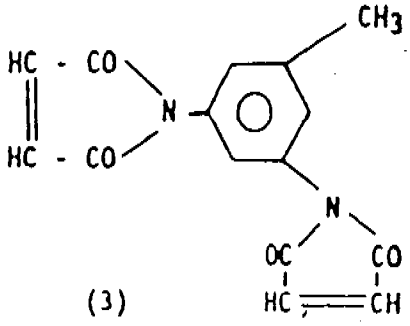
(b) koostuu ainakin yhdestä maleimidistä, joka valitaan yhdisteistä, joiden kaavat ovat:



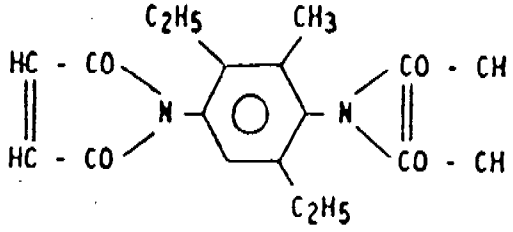
(1)



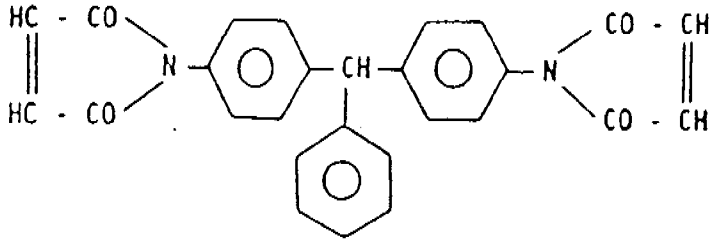
(2)



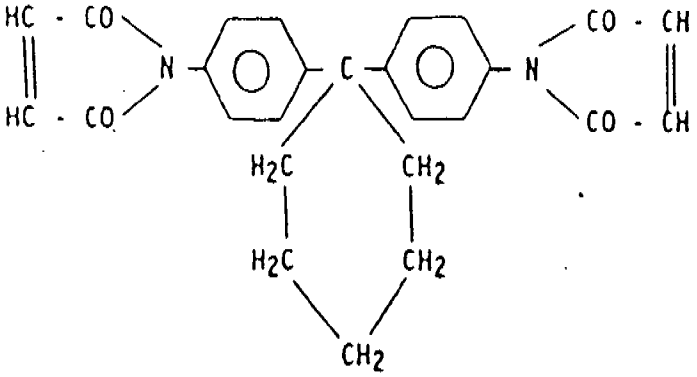
(3)



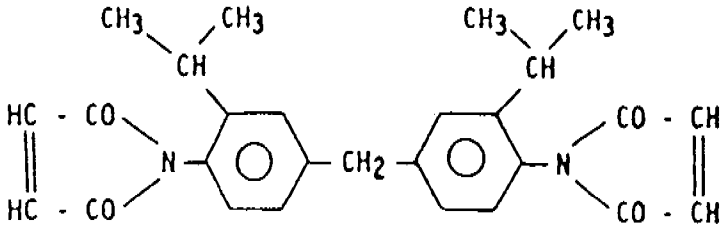
(4)



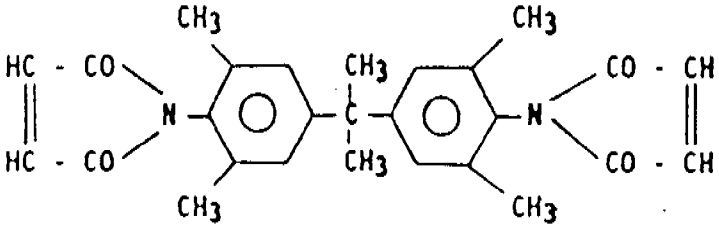
(5)



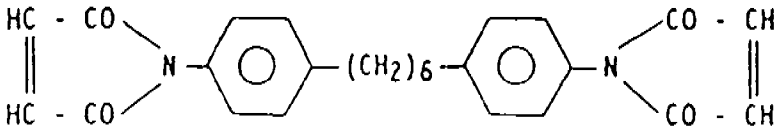
(6)



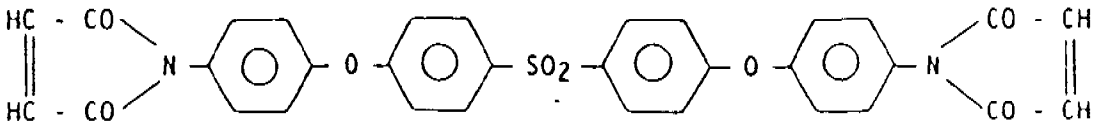
(7)



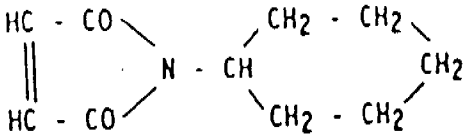
(8)



(9)



(10)



(II) ;

(c) on reagoiva akrylaatti, joka koostuu yhdestä tai useammasta yhdisteestä, joiden yleinen kaava on:

$$(CH_2 = CR_1 - CO - O \rightarrow_n G \qquad (II)$$

jossa

suure R_1 on vetyatomi tai metyyliradikaali;

n on kokonais- tai murtolulu, joka on ainakin 1 ja korkeintaan 8;

suure G on orgaaninen radikaali, jonka valenssi on n ja joka on saatu seuraavista: suoraketjuisesta tai haarautuneesta tyydyttyneestä alifaattisesta tähteestä, jossa on 1 - 30 hiiliatomia ja joka voi käsittää yhden tai useamman happisillan ja/tai yhden tai useamman vapaan hydroksyylifunktion; aromaattisesta tähteestä (tyyppiä aryyli tai aryylialifaattinen), jossa on 6 - 150 hiiliatomia, ja joka koostuu bentseeniytimestä, joka voi olla substituoitu 1 - 3 alkyyliradikaalilla, joissa on 1 - 5 hiiliatomia, tai useasta bentseeniytimestä, jotka on mahdollisesti substituoitu kuten edellä on mainittu, ja joita yhdistää toisiinsa yksinkertainen valenssisidos, inertti ryhmä tai alkyleeniradikaali, jossa on 1 - 3 hiiliatomia, jolloin mainittu aromaattinen tähde voi käsittää rakenteensa eri kohdissa yhden tai useamman happisillan ja/tai yhden tai useamman vapaan hydroksyylifunktion, jolloin aromaattisen radikaalin G yhden tai useamman vapaan valenssin voi kattaa alifaattisen ketjun hiiliatomi ja/tai bentseeniytimen hiiliatomi;

(d) on reagoiva aine, joka käsittää yhden vinyylikaksoissidoksen ja joka on jokin vinyylipyridiini, N-vinyylipyrrolidoni-2, vinyylitetrahydrofuraani, styreeni tai niiden jokin seos.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että bis-maleimidi (a) on N,N'-4,4'-difenyylimetaani-bis-maleimidi.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että säteilytysannos on 250 - 350 kGy.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suoritetaan useita peräkkäisiä säteilytyksiä, kunnes saadaan haluttu säteilytysannos.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että säteilytysannos kussakin säteilytyksessä on noin 50 kGy:tä.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seokseen kohdistetaan elektroni- tai röntgensädepommitus.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 2 - 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suoritetaan materiaalin jälkikovetus lämpötilassa 180 - 300 °C ilmakehänpaineessa 30 minuutista 8 tuntiin kestävänä.

14. Ainakin yhden vinyyliin päättyvän monomeerin käyttö reaktiivisena laimentimena B maleiinihappopohjahartsin A, joka käsittää ainakin yhden bis-maleimidimonomeerin (a), kovettamiseksi käyttäen ionisoivaa säteilyä, t u n n e t t u siitä, että mainittua ainakin yhtä monomeeriä käytetään suhteessa 10 - 50 paino-osaa kohden 100 paino-osaa pohjahartsia A.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että vinyyliin päättyvä monomeeri on divinyylibentseeni, butyylivinyylieetteri, N-vinyylipyrrolidoni-2, trimetylolipropaanitriakrylaatti, trimety-

lolipropaanitrimetakrylaatti, triallyylisyanuraatti, jokin vinyylianisoli, vinyylipyridiini, styreeni, jokin alkyylistyreeni tai niiden seos.

16. Patenttivaatimuksen 14 tai 15 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että vinyylimonomeeri koostuu N-vinyylipyrrolidoni-2:sta.

17. Jonkin patenttivaatimuksen 14 - 16 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että vinyylimonomeeriä käytetään suhteessa 20 - 40 paino-osaa kohden 100 paino-osaa pohjahartsia A.

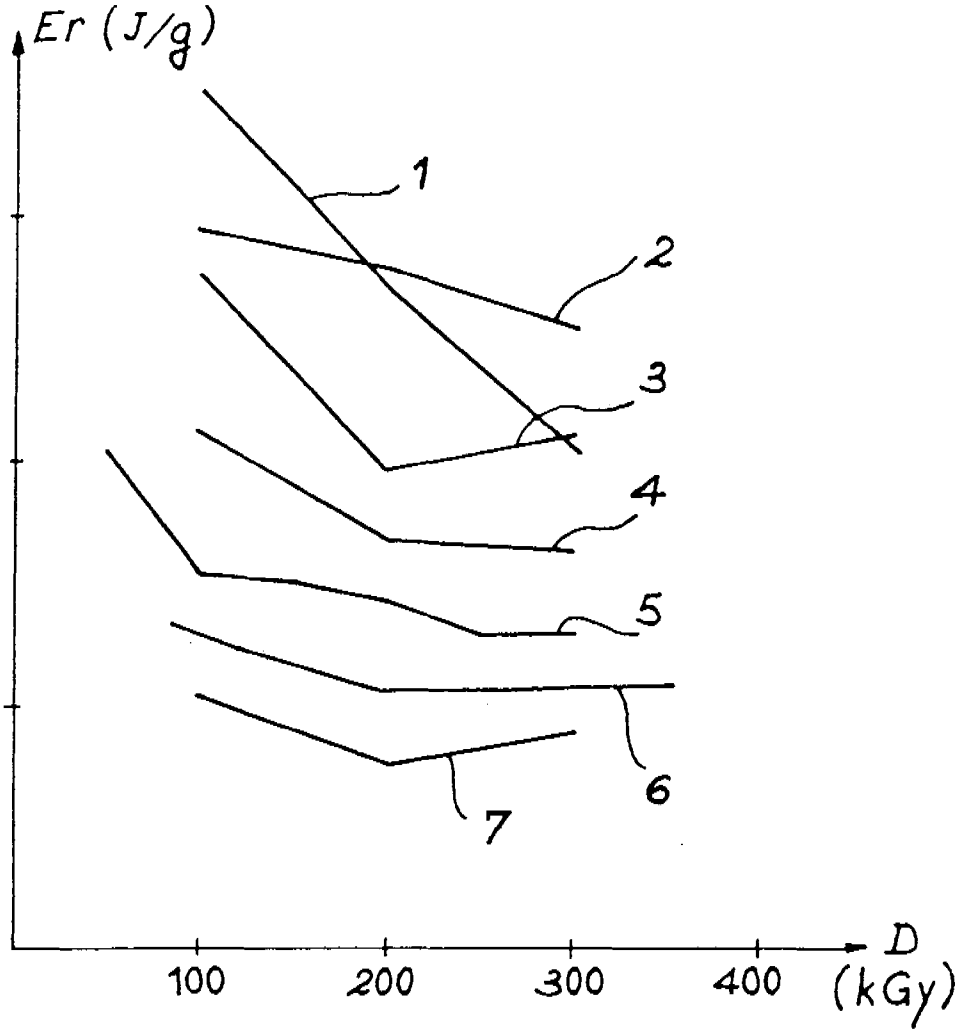


FIG. 1

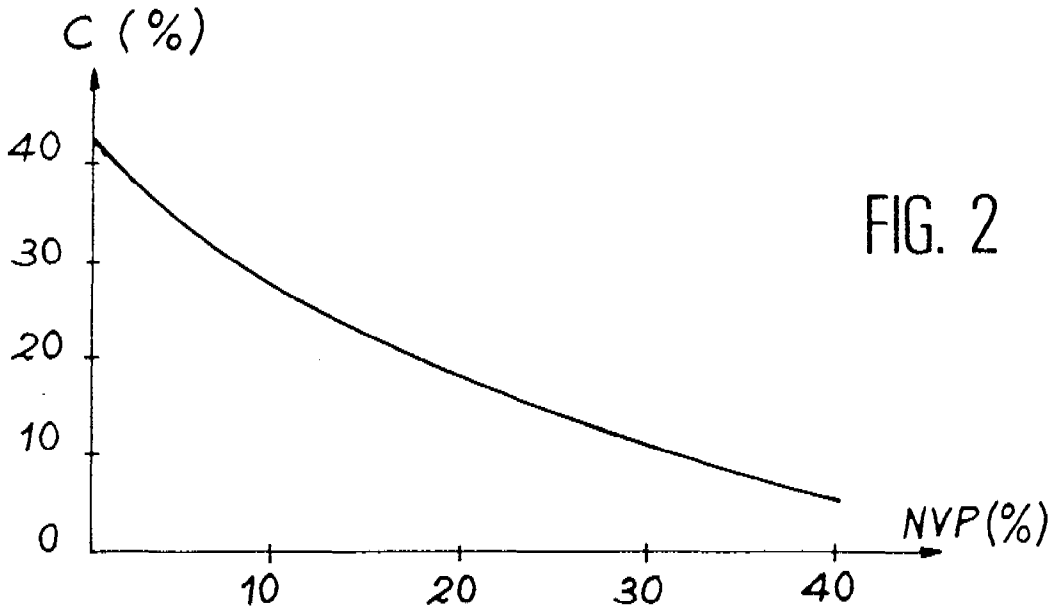


FIG. 2

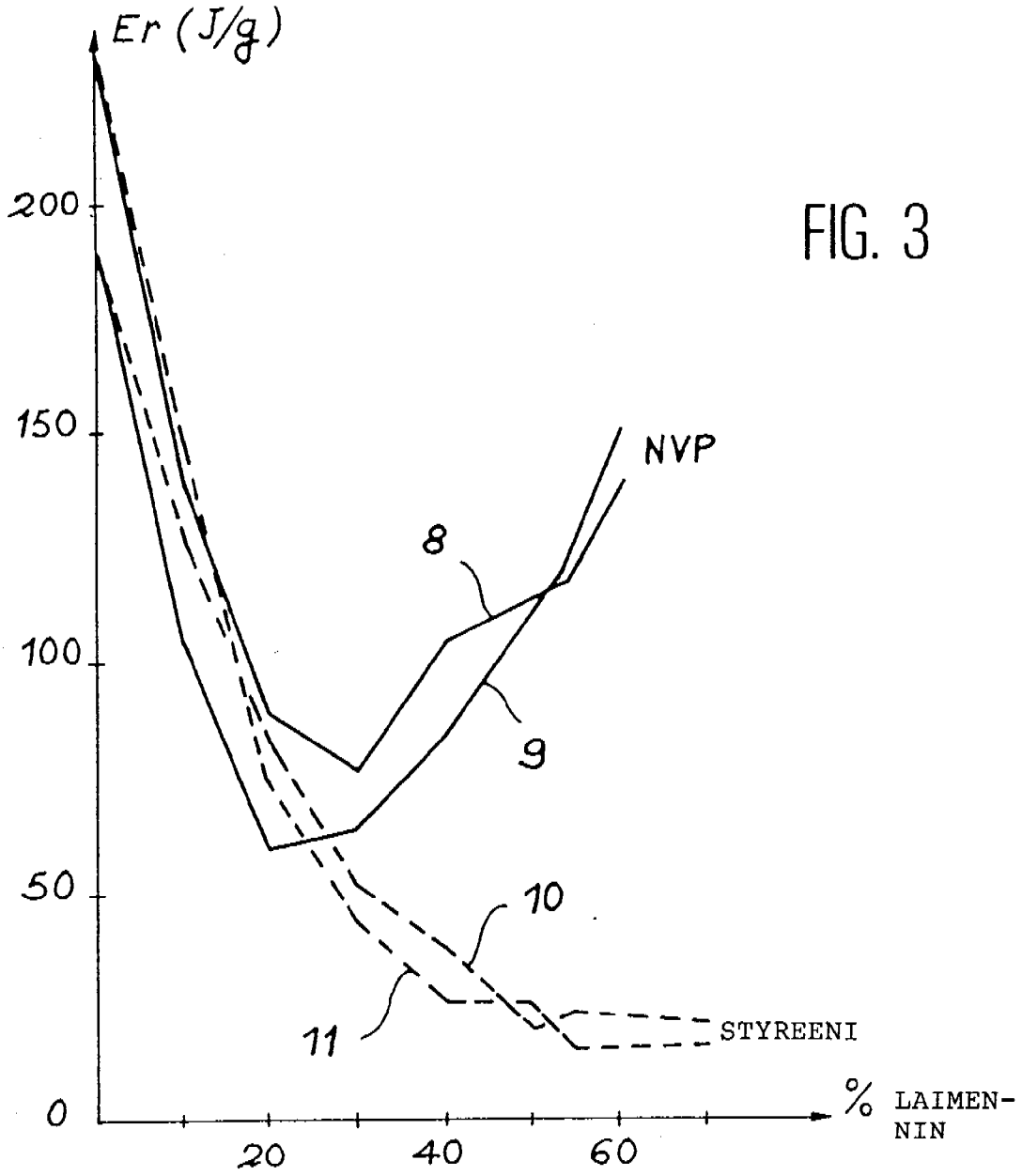

Er (J/g)
200
150
100
50
0
20
40
60
% LAIMEN-
NIN
NVP
8
9
10
11
STYREENI

FIG. 3

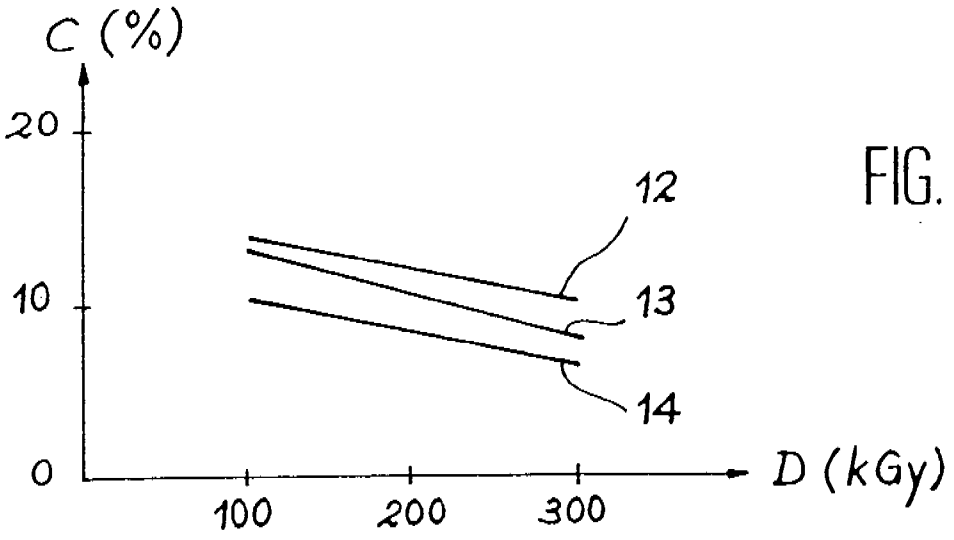

C (%)
20
10
0
100
200
300
D (kGy)
12
13
14

FIG. 4

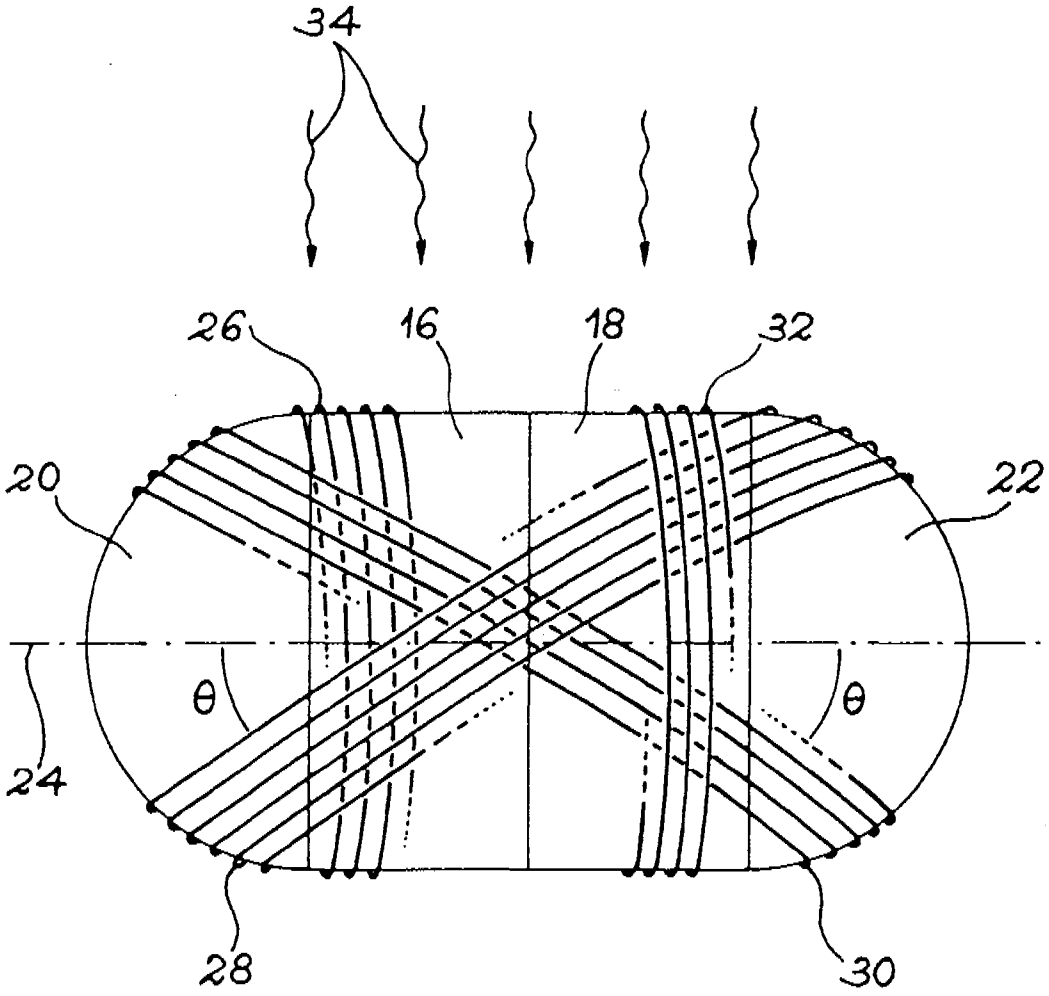


FIG. 5