



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 652 412 A5

⑤① Int. Cl.4: C 08 L 79/08
C 08 K 5/05

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

②① Gesuchsnummer: 7671/81

②② Anmeldungsdatum: 06.03.1981

③⑩ Priorität(en): 27.03.1980 US 134666

②④ Patent erteilt: 15.11.1985

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.11.1985

⑦③ Inhaber:
Hitco, Irvine/CA (US)

⑦② Erfinder:
Street, Sidney Wallace, Hacienda Heights/CA
(US)
Beckley, Don Ames, Newport Beach/CA (US)

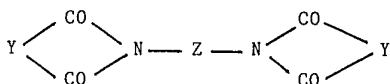
⑦④ Vertreter:
Dr. A. R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑧⑥ Internationale Anmeldung: PCT/US 81/00307
(En)

⑧⑦ Internationale Veröffentlichung: WO 81/02739
(En) 01.10.1981

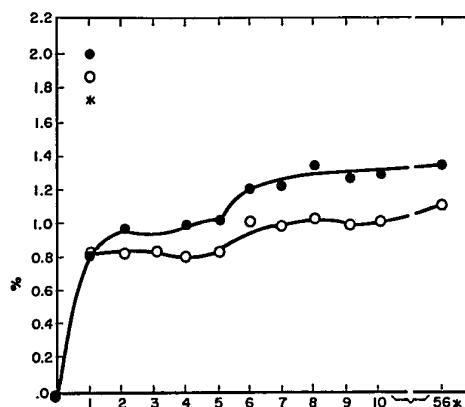
⑤④ **Harzsystem.**

⑤⑦ Das Harzsystem umfasst: 50 bis 95 Gew.-% einer Mischung von ungesättigten N,N'-Bis-imiden der Formel



in welcher bedeuten: Y einen zweiwertigen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, der mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, und Z einen zweiwertigen Rest, der in einem Hauptanteil der Mischung von mindestens einem aromatischen Diamin und in einem minderen Anteil der Mischung von mindestens einem aliphatischen Diamin abgeleitet ist, wobei die Mischung zu 75 bis 95 Gew.-% aus von aromatischen Diaminen und zu 5 bis 25 Gew.-% aus von aliphatischen Diaminen abgeleiteten Bis-imiden besteht; 5 bis 35 Gew.-% einer Divinylarylverbindung wie vorzugsweise Divinylbenzol als Vernetzungsmittel, das in der Lage ist, durch Additionspolymerisation mit den Bis-imiden bei Temperaturen von oberhalb 37,8°C bis 121,1°C eine Vernetzung zu bewirken; 0 bis 15 Gew.-% Elastomere, die mit den Bis-imiden und dem Vernetzungsmittel verträglich sind; 0 bis 10 Gew.-% eines trifunktionellen ungesättigten Härtungsmittels für das Bis-imid; und 0 bis 5 Gew.-% eines Oxidationsinhibitors. Das Harzsystem dient zur Herstellung von faserver-

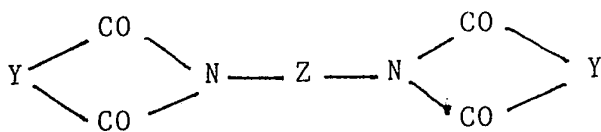
stärkten Verbundmaterialien, hat eine hohe Glasübergangstemperatur sowie eine niedrige Wasserabsorption in heisser und feuchter Umgebung und es neigt nicht zur Mikrorissbildung bei thermischer Schockbelastung.



PATENTANSPRÜCHE

1. Harzsystem, umfassend in Kombination:

50 bis 95 Gew.-% einer Mischung von ungesättigten N,N'-Bis-imiden der Formel



in welcher bedeuten: Y einen zweiwertigen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, der mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, und Z einen zweiwertigen Rest, der in einem Hauptanteil der Mischung von mindestens einem aromatischen Diamin und in einem minderen Anteil der Mischung von mindestens einem aliphatischen Diamin abgeleitet ist, wobei die Mischung zu 75 bis 95 Gew.-% aus von aromatischen Diaminen und zu 5 bis 25 Gew.-% aus von aliphatischen Diaminen abgeleiteten Bis-imiden besteht;

5 bis 35 Gew.-% einer Divinylarylverbindung als Vernetzungsmittel, das in der Lage ist, durch Additionspolymerisation mit den Bis-imiden bei Temperaturen von oberhalb 37,8 °C bis 121,1 °C eine Vernetzung zu bewirken;

0 bis 15 Gew.-% Elastomere, die mit den Bis-imiden und dem Vernetzungsmittel verträglich sind;

0 bis 10 Gew.-% eines trifunktionellen ungesättigten Här-
tungsmitteIs für das Bis-imid; und

0 bis 5 Gew.-% eines Oxidationsinhibitors.

2. Harzsystem nach Anspruch 1, in welchem das Vernetzungsmittel Divinylbenzol ist.

3. Harzsystem nach Anspruch 1, in welchem Y von einer Säure oder einem Anhydrid abgeleitet ist, das unter Malein-, Citracon- und Tetrahydronaphthalsäure sowie unter Malein-, Citracon- und Tetrahydronaphthalsäureanhydrid ausgewählt ist.

4. Harzsystem nach Anspruch 1, in welchem die Bis-imide Bis-Maleimide sind, die von Diaminen abgeleitet sind, welche aus der von Äthylendiamin, Hexamethyldiamin, Phenylendiamin, Trimethyl-hexamethyldiamin, Methyldianilin, Toluoldiamin, 4,4'-Diphenylmethandiamin, 4,4'-Diphenylätherdianin, 4,4'-Diphenylsulfondiamin, Metaxylyldiamin, 4,4'-Diphenylcyclohexandiamin, 3,3'-Diphenylsulfondiamin und Mischungen davon gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

5. Harzsystem nach Anspruch 1, in welchem Y in der Formel für die Bis-imide 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält.

6. Harzsystem nach Anspruch 1, in welchem die Bis-imide N,N'-Bis-maleimide sind.

7. Harzsystem nach Anspruch 1, in welchem die Mischung der Bis-imide einen Schmelzpunkt zwischen 70 °C und 125 °C aufweist.

8. Harzsystem nach Anspruch 1, in welchem die Mischung der Bis-imide von 50 bis 80 Gew.-% Methyldianilin, 5 bis 30 Gew.-% Toluoldiamin und 5 bis 25 Gew.-% Trimethylhexamethyldiamin abgeleitet ist.

Diese Erfindung betrifft ein Harzsystem.

Faserverstärkte Kunststoff-Verbundmaterialien (FRP) finden zunehmend Verwendung für Metall und andere Baumaterialien, insbesondere in der Automobil- und in der Luft-/Raumfahrtindustrie, wegen ihrer hohen Festigkeit und ihres niedrigen Gewichts. Jede Geschwindigkeitszunahme um 1600 km/h führt zu einer Erhöhung der Haupttemperatur der Flugzeugzelle um etwa 55,6 °C. Epoxyharze waren gewöhnlich die in FRP-Verbundmaterialien verwendeten Matrixharze. Diese Harze zeigen jedoch eine sehr schlechte Festigkeit in feuchten Umgebungen und bei erhöhten Temperaturen, das heisst, sie zeigen eine sehr geringe feuchte Tg (Glasübergangstemperatur).

ren, das heisst, sie zeigen eine sehr geringe feuchte Tg (Glasübergangstemperatur).

Bis-imidharze zeigen eine gute Feuchtigkeitsbeständigkeit und können als Matrixharze in feuchten Hochtemperaturumgebungen verwendet werden. Jedoch haben die zur Verfügung stehenden Bis-imidharzsysteme lange Gel- und Här-
tungszeiten gezeigt, selbst bei hohen Här-
tungs-temperat-uren von bis zu 246,1 °C. Graphitverbundmaterialien mit hohem Modul, die mit diesen Harzen gehärtet wurden, zeigten eine starke Mikrorissbildung nach der Här-
tung wegen der Schrumpfung, die durch Gelierung bei hohen Temperaturen verursacht wird.

Andere wünschenswerte Erfordernisse eines Matrixharzes bestehen darin, dass das reine Harz eine gute Klebrigkeit haben und in der Lage sein sollte, in Niederdruckautoklaven (etwa 6,9 bar) in wenigen Stunden bei weniger als 176,7 °C gehärtet werden zu können, um mit typischen industriellen Arbeitsweisen und Ausrüstungen verträglich zu sein, wie dies mit Epoxyharzverbundmaterialien praktiziert wird. Das reine Harz sollte auch eine gute Dehnung und Festigkeit zeigen und eine niedrige Schrumpfung aufweisen, wenn es gehärtet wird. Das gehärtete Harz sollte auch eine hohe Tg haben und eine niedrige Schrumpfung aufweisen, wenn es gehärtet wird, und eine gute Latenz, das heisst eine lange Topfzeit, bei Temperaturen unterhalb 37,8 °C haben.

In der Patentschrift US-A-4 035 345 (DUCLOUX et al.) ist ein wärmehärtbares Harzsystem beschrieben, das ein ungesättigtes Bis-imid, ein Polyamin und ein ungesättigtes Monomer umfasst. Experimente haben jedoch gezeigt, dass bei einer solchen Kombination das Harz nach kurzer Erwärmungszeit geliert, bevor das Imid vollständig geschmolzen ist, so dass kein zufriedenstellendes Matrixharz erhalten werden kann.

In der Patentschrift US-A-3 651 012 (HOLUB et al.) wird eine polymerisierbare Mischung eines ungesättigten Bis-imids mit 1 bis 75 Gew.-% eines stickstofffreien, copolymerisierbaren, olefinischen Monomers, das einen Endrest CH₂=C= enthält, beschrieben. Die in dieser Patentschrift genannten Bis-imide enthalten Reste des Typs =CO: solche Reste stehen den erwünschten Eigenschaften des Harzsystems bei hoher Temperatur und feuchter Umgebung entgegen. Zudem wird auf die Verwendung von Styrol und Dicumylperoxid hingewiesen: die Verwendung dieser Verbindungen zusammen mit einer Mischung von ungesättigten N,N'-Bis-imiden steht, wie Experimente zeigen, den gewünschten Eigenschaften des Harzsystems bezüglich der Stabilität und Lagerfähigkeit entgegen. Auch führt die Verwendung der erwähnten Bis-imiden bei der Herstellung des Harzsystems zu Schwierigkeiten bei der Durchmischung und zu Oberflächendefekten.

Weitere auf diesem Gebiet einschlägige Patentschriften sind: US-A-2 890 206, US-A-2 890 207, US-A-3 334 071, US-A-3 380 964, US-A-3 900 449, US-A-4 118 377, US-A-4 247 672, US-A-4 269 961, US-A-3 910 859, US-A-4 066 609, US-A-3 637 901, US-A-3 862 918, US-A-3 533 996, US-A-3 712 933, US-A-3 761 430, US-A-3 763 087, US-A-3 839 493, US-A-4 005 154, US-A-3 064 193 und US-A-4 212 959.

Gemäss der Erfindung wird ein neues und verbessertes Bis-imid-Matrixharzsystem zur Verfügung gestellt, das eine hohe Tg und eine niedrige Wasserabsorption nach dem Aussetzen in einer heissen, feuchten Umgebung aufweist, und keine durch kurzfristige thermische Belastung durch Eintauchen in Öl (thermal spiking) verursachte Mikrorissbildung zeigt. Das ungehärtete Harz hat eine gute Latenz und Klebrigkeit und härtet bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur in wenigen Stunden mit geringer Schrumpfung, guter Dehnung und Festigkeit.

Das Harzsystem der Erfindung wird gekennzeichnet

durch die im Anspruch 1 angegebene Kombination von Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Der Gehalt an Niedertemperaturhärtungs-Vernetzungsmittel verringert die Geltemperatur und dabei wird die Spannung, bei der Verwendung des Harzsystems zur Herstellung von faserverstärkten Verbundmaterialien, zwischen der Faser und dem Matrixharz und dadurch die Neigung zu Haarrissbildungen verringert. Der thermische Expansionskoeffizient von Graphitfaser mit hohem Modul ist nahezu null, während derjenige des Bis-imid-Matrixharzes ziemlich hoch ist. Die Erniedrigung der Gelierungstemperatur dient dazu, für ein niedrigeres Spannungsniveau zwischen der Faser und dem Matrixharz zu sorgen, wenn auf Umgebungstemperatur abgekühlt wird. Der Gehalt an Vernetzungsmittel erlaubt auch eine Niedertemperaturhärtung in dem Autoklaven, obgleich eine freistehende Nachhärtung bei höheren Temperaturen ausserhalb des Autoklaven bei einer höheren Temperatur von 232,2 bis 287,8 °C notwendig sein kann, um eine vollständige Härtung des Harzes zu ergeben.

Eine andere Möglichkeit zur weiteren Verringerung der Mikrorissbildung besteht darin, die Schrumpfung des gehärteten Harzes durch Zugabe von 0 bis 15 Gew.-% Elastomere, die mit dem Bis-imid und dem Vernetzungsmittel verträglich sind, zu verringern. Verträgliche Elastomere bleiben während der Cyclisierungstemperatur in dem Matrixharz dispergiert und wandern nicht zur Oberfläche. Die Anwesenheit dieser Elastomere leistet auch einen Beitrag zur Biegefestigkeit sowohl im ungehärteten als auch im gehärteten Zustand von Graphitverbundmaterialien mit hohem Modul, gemessen an einem ungerichteten (0 °C) Band. Repräsentative Harze sind Polyätherpolysulfone mit Molekulargewichten von 10.000 bis 20.000, lineare Homopolymere von Bis-phenol-Epoxyharzen mit Molekulargewichten von 40.000 bis 120.000, vorzugsweise Mischungen von diesen beiden Elastomeren in einer Menge von 0,5 bis 3 Gew.-% eines jeden, oder andere geeignete Elastomere, beispielsweise Polyacrylsäureester, wie Äthylhexylacrylat.

Das Harzsystem der Erfindung kann in reiner Form oder gelöst in einem Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, in einer Menge von 99 bis 0,1 Gew.-% Feststoffe verwendet werden.

Das reine Harzsystem wird als heisse Schmelze auf das Faserverstärkungsmaterial, wie Kohlenstoff, Kevlar (organische Polyimidfasern), Kuralon, wasserlösliche, hochmolekulare Polyvinylalkoholfasern, Graphit oder Glasfasern in Filament-, Faser- oder Gewebeform aufgetragen, um ein vorimprägniertes Material in einer Menge von 20 bis 50 Gew.-% Harzfeststoffe, gewöhnlich 25 bis 40 Gew.-%, zu bilden. Das Harzsystem wird durch Erhitzen des Harzes auf eine Temperatur von 121,1 °C bis 315,6 °C während 1 bis 20 Stunden in einen festen, gehärteten Zustand befördert. Ein typisches Verfahren zur Bildung eines Verbundmaterials besteht darin, das ungehärtete Harz auf ungerichtet gewobenes Graphit unter Bildung eines vorimprägnierten Bandes aufzutragen. Mehrere Lagen des vorimprägnierten Bandes werden in einer Richtung oder in Querrichtung übereinandergelegt und in einen Autoklaven gegeben und unter einem Druck von 3,45 bis 10,34 bar auf eine Temperatur von 162,8 bis 190,6 °C während 2 bis 5 Stunden erhitzt, gefolgt von einer freistehenden Nachhärtung in einem Ofen bei einer Temperatur von 232,2 °C bis 315,6 °C während 2 bis 10 Stunden.

Divinylbenzol (DVB) wird als destillierte Mischung in verschiedenen Stärken geliefert, 55% DVB enthält etwa 44% Äthylvinylbenzol; 0,1 bis 1% Diäthylbenzol und 55 bis 60% DVB. 80% DVB enthält etwa 15% Äthylvinylbenzol und 80–85% DVB.

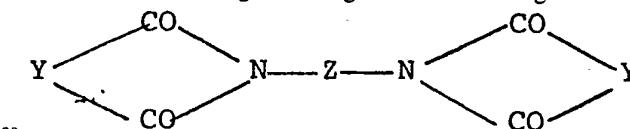
Das Harzsystem kann gegebenenfalls 0 bis 10 Gew.-% eines trifunktionellen Härtungsmittels umfassen, wie Triälyl-

isocyanat (TAIC), welches die Klebrigkeit bei Zimmertemperatur verbessert und für eine höhere Vernetzungsdichte und eine verbesserte Wärmebeständigkeit des gehärteten Produktes sorgt. Das System kann auch 0 bis 5% eines Oxidationsinhibitors, wie Hydrochinon, umfassen.

Diese und andere Merkmale und die sie begleitende Vorteile der Erfindung werden augenscheinlich werden, wenn die Erfindung durch die nachfolgende, detaillierte Beschreibung in Verbindung mit der beigefügten Zeichnung besser zu verstehen ist.

Die Figur ist eine graphische Darstellung der thermischen Belastungsfrequenz (kurzfristiges Eintauchen in heisses Öl) gegen % Gewichtszunahme.

Das N',N'-Bis-imid einer ungesättigten Carbonsäure wird unter den Verbindungen der folgenden Formel ausgewählt



in welcher Y einen zweiwertigen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, der mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, und Z einen zweiwertigen Rest, der bevorzugt wenigstens 2 Kohlenstoffatome und im allgemeinen nicht mehr als 20 Kohlenstoffatome enthält, bedeuten. Z ist von aliphatischen und aromatischen Diaminen abgeleitet. Y kann von Säuren oder Anhydriden, wie Maleinsäure, Citraconsäure, Tetrahydronaphthalsäure und dergleichen abgeleitet sein.

Repräsentative N',N'-Bis-imide, die verwendet werden können, sind die N',N'-Bis-maleimide von Äthylendiamin, Hexamethyldiamin, Phenylendiamin, Trimethylhexamethyldiamin, Methyldianilin, Toluoldiamin, 4,4'-Diphenylmethandiamin, 3,3'-Diphenylsulfondiamin, 4,4'-Diphenylätherdianin, 4,4'-Diphenylsulfondiamin, Metaxylyldiamin oder 4,4'-Diphenylcyclohexandiamin und Mischungen davon. Andere N',N'-Bis-maleimide und ihre Herstellungsverfahren sind offenbart in den US-Patentnummern 3 562 223, 3 627 780 und 3 839 358, deren Offenbarungen hier ausdrücklich mit umfasst sein sollen.

Die N',N'-ungesättigten Bis-imide sind in einem Hauptanteil von aromatischen Aminen abgeleitet, da Harze, die auf Imiden von aromatischen Aminen basieren, eine bessere Hochtemperaturstabilität aufweisen. Jedoch haben die Bis-imide von aromatischen Aminen hohe Schmelzpunkte, was es schwierig macht, Verbundmaterialien oder vorimprägnierte Materialien bei einer geeigneten Temperatur zu bilden. Es wird deshalb eine Mischung aus 75 bis 95 Gew.-% aromatischer Bis-imide mit einem niedrigen schmelzenden aliphatischen Bis-imid vorgesehen, da festgestellt wurde, dass eine Art eutektische Mischung gebildet wird, die bei niedrigerer Temperatur schmilzt. Eine bevorzugte Mischung von Bis-imiden enthält 50 bis 80 Gew.-% des Bis-imids von Methyldianilin (MDA), 5 bis 30% des Bis-imids von Toluoldiamin (TDA) und 5 bis 25% des Bis-imids von Trimethylhexamethyldiamin (THDA). Beispielsweise schmilzt das Bis-maleimid von Methyldianilin bei 148 bis 152 °C, das Bis-maleimid von Toluoldiamin bei 161 bis 163 °C, und das Bis-maleimid von Trimethylhexamethyldiamin bei etwa 121 °C. Gleichwohl schmilzt eine Mischung von Bis-maleimiden, die 64% MDA, 21% TDA und 15% THDA enthält, bei 70 bis 125 °C.

Es folgen erläuternde Anwendungsbeispiele:

Beispiel 1

Fünfundachtzig Gewichtsteile einer Mischung der Bis-maleimide von Methyldianilin (64%), Trimethylhexamethyldiamin (15%) und Toluoldiamin (21%) wurden mit 15

Gewichtsteilen 55%igem Divinylbenzol und einem (1) Teil Hydrochinon gemischt. Die Zusammensetzung gelierte bei einer Temperatur von 98,9 °C in 30 Minuten. Das Bis-maleimid ohne Divinylbenzol benötigte 60 Minuten bei einer Temperatur von 190,6 °C zur Gelierung.

Beispiel 2

Zweiundachzig Gewichtsteile der in Beispiel 1 verwendeten Mischung von Bis-imiden wurden mit 15 Teilen 55%igem Divinylbenzol, einem Teil Hydrochinon, einem (1) Teil eines Polyäthersulfon-Elastomeren mit einem Molekulargewicht von 20.000 und einem (1) Teil eines linearen Bisphenol A-Epoxyelastomeren mit einem Molekulargewicht von 80.000 gemischt.

Das reine Harz von Beispiel 2 wurde eine Stunde bei 98,9 °C, dann zwei Stunden bei 176,7 °C und dann sechzehn Stunden bei 246,1 °C gehärtet. Das Harz benötigte nur dreissig Minuten bei 98,9 °C zum Gelingen. Der Probekörper gelierte bei niedriger Temperatur, und es gab keine Anzeichen für eine Rissbildung.

Beispiel 3

Zweiundachzig Teile der Mischung von Bis-imiden von Beispiel 1 wurden mit 15 Teilen 8%igem DVB, einem Teil Hydrochinon und je einem Teil der Elastomeren von Beispiel 2 gemischt und wie in Beispiel 2 gehärtet. Der Probekörper gelierte bei niedriger Temperatur, und es gab keine Anzeichen für eine Rissbildung.

Beispiel 4

Achtzig Gewichtsteile der Mischung von Bis-imiden von Beispiel 1 wurden mit 15 Teilen 55%igem DVB, einem Teil Hydrochinon und 5 Teilen VAMAC (Acrylatesterelastome-

res von DuPont) gemischt und wie in Beispiel 2 zu einem harten Produkt gehärtet, das keine Mikrorissbildung zeigte.

Beispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 2 wurde wiederholt, indem 4 Teile TAIC zu dem Harzsystem hinzugegeben wurden, um die Niedertemperaturklebrigkeit und die Hochtemperaturleistungs-fähigkeit zu verbessern.

Ein gehärteter Probekörper wurde getestet, und die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben:

Tabelle 1

Test	Ergebnisse
Bruchfestigkeit, Zimmertemperatur	794,5 kg/cm ²
Bruchfestigkeit, 232,2 °C	450,0 kg/cm ²
Bruchdehnung, Zimmertemperatur, %	6,6
Bruchdehnung, 232,2 °C, %	6,5
Spezifisches Gewicht g/cm ³	1,26
Schrumpfung	niedrig

Beispiel 6

Ein vorimprägniertes Band wurde hergestellt, das 36 ± 3% Harzfeststoffe der ungehärteten Zusammensetzungen von Beispiel 5 imprägniert enthält, durch heisses Aufschmelzen des Harzes auf ungerichtet gelegte, kontinuierliche Graphitfasern mit hohem Modul. 16 Lagen dieses 0,127 mm dicken Bandes wurden zwischen zwei Druckplatten gelegt und in einem belüfteten Autoklaven bei 6,9 bar und 176,7 °C 4 Stunden gehärtet, unter Druck auf 65,6 °C oder darunter abgekühlt und dann ohne Belastung 4 Stunden bei 246,1 und 1 Stunde bei 287,8 °C nachgehärtet. Typische mechanische und physikalische Eigenschaften des gehärteten Verbundbandes sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 2

Prüfverfahren	«wie hergestellt»	4 Wochen, 71,1 °C 98% relative Luftfeuchtigkeit	8 Wochen, 71,1 °C 98% relative Luftfeuchtigkeit
0° Biegefestigkeit, (10 ³ kg/cm ²) Zimmertemp.	18,63	18,49 (1,73)**	17,86 (1,78)**
0° Biegefestigkeit, (10 ³ kg/cm ²) 176,7 °C	13,89	11,04	9,49
0° Biegefestigkeit, (10 ³ kg/cm ²) 232,2 °C	12,58	—	—
0° Biegefestigkeit, (10 ³ kg/cm ²) 287,8 °C	8,58	—	—
0° Biegefestigkeit, (10 ³ kg/cm ²) 315,6 °C	7,52	—	—
0° Biegemodul, (10 ⁶ kg/cm ²) Zimmertemperatur	1,392	1,455	1,294
0° Biegemodul, (10 ⁶ kg/cm ²) 176,7 °C	1,455	1,287	1,076
0° Biegemodul, (10 ⁶ kg/cm ²) 232,2 °C	1,350	—	—
0° Biegemodul, (10 ⁶ kg/cm ²) 287,8 °C	1,294	—	—
0° Biegemodul, (10 ⁶ kg/cm ²) 315,6 °C	1,237	—	—
0° horizontale Scherfestigkeit, 10 ³ kg/cm ² , Zimmertemperatur	1,287	1,132 (1,85)**	0,963 (1,91)**
0° horizontale Scherfestigkeit, 10 ³ kg/cm ² , 176,7 °C	0,766	0,562	0,520
0° horizontale Scherfestigkeit, 10 ³ kg/cm ² , 232,2 °C	0,647	—	—
0° horizontale Scherfestigkeit, 10 ³ kg/cm ² , 287,8 °C	0,450	—	—
0° horizontale Scherfestigkeit, 10 ³ kg/cm ² 315,6 °C	0,408	—	—
90° Reissfestigkeit, 10 ³ kg/cm ² , Zimmertemp.	0,633	0,302 (1,74)**	0,323 (1,87)**
90° Reissfestigkeit, 10 ³ kg/cm ² , 176,7 °C	0,415	0,098	0,111
90° Zugmodul, 10 ⁶ kg/cm ² , Zimmertemperatur	0,098	0,112	0,098
90° Zugmodul, 10 ⁶ kg/cm ² , 176,7 °C	0,070	0,049	0,060
90° Zugdehnung, µm/cm, Zimmertemperatur	65,7	24,0	31,0
90° Zugdehnung, µm/cm 176,7 °C	59,0	22,0	18,0
± 45° Reissfestigkeit, 10 ³ kg/cm ² , Zimmertem- peratur	1,617	1,589 (1,60)**	1,568 (1,59)**
± 45° Reissfestigkeit, 10 ³ kg/cm ² , 176,7 °C	1,104	1,111	1,090
± 45° Zugmodul, 10 ⁶ kg/cm ² , Zimmertemperatur	0,171	0,211	0,176

Fortsetzung Tabelle 2

Prüfverfahren	«wie hergestellt»	4 Wochen, 71,1 °C 98% relative Luftfeuchtigkeit	8 Wochen, 71,1 °C 98% relative Luftfeuchtigkeit
± 45° Zugmodul, 10 ⁶ kg/cm ² 176,7 °C	0,115	0,095	0,094
± 45° Zugdehnung, µm/cm, Zimmertemperatur	225	226	223
± 45° Zugdehnung, µm/cm 176,7 °C	292,8	300	290
0° Reißfestigkeit, 10 ³ kg/cm ² , Zimmertemperatur	16,09	—	—
0° Zugmodul, 10 ⁶ kg/cm ² Zimmertemperatur	1,533	—	—
0° Zugdehnung, µm/cm, Zimmertemperatur	104,7	—	—

Fortsetzung Tabelle 2

	0° Zugtest	0° Biegetest	± 45° Zugtest	90° Zugtest
Verbundmaterial, spezifisches Gewicht, g/cm ³	1,60	1,60	1,57	1,60
Verbundmaterial, Luftporenanteil, %	0,5	− 0,9	0,9	− 0,9
Verbundmaterial, Faservolumen, %	68,3	64,8	63,6	64,8
Verbundmaterial, Harzfeststoffe, Gew.-%	25,2	28,6	29,0	28,6

**12,7 cm Einweichung bei Testtemperatur

**Gew.-% Zunahme an Feuchtigkeit angegeben in Klammern

Beispiel 7

Ein ungerichtetes, vorimprägniertes T-300, 6 K Hochmodulband wurde hergestellt, das $28 \pm 3\%$ des ungehärteten Harzsystems von Beispiel 5 enthielt, und nach dem Verfahren von Beispiel 6 übereinandergelegt und gehärtet. Typische mechanische und physikalische Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 3

	«wie hergestellt»
0° Biegefestigkeit, 10 ³ kg/cm ² , Zimmertemperatur	18,84
0° Biegefestigkeit, 10 ³ kg/cm ² , 176,7 °C	14,62
0° Biegemodul, 10 ⁶ kg/cm ² , Zimmertemperatur	1,371
0° Biegemodul, 10 ⁶ kg/cm ² , 176,7 °C	1,427
0° horizontale Scherspannung, 10 ³ kg/cm ² , Zimmertemperatur	1,181
0° horizontale Scherspannung, 10 ³ kg/cm ² 176,7 °C	0,752
Spezifisches Gewicht des Verbundmaterials, g/cm ³	1,59
Luftporenanteil des Verbundmaterials, %	0,3
Faservolumen des Verbundmaterials, %	65,5
Harzfeststoffe des Verbundmaterials, Gew.-%	27,6

Da das Harzsystem eine geeignete Klebrigkeit aufweist und das Harz schnell benetzt, kann aus dem reinen Harz ein

Verbundmaterial hergestellt werden, ohne die Notwendigkeit eines Überschusses an Harz zu verwenden, das man normalerweise während des Härtens aus dem Autoklaven ausfließen lassen muss. Dies ist ein wichtiger Vorteil, da es die Notwendigkeit, Ausblutetücher zuzugeben, ausgetretenes Harz zu entfernen, Arbeit, etc., einspart.

Die Feuchtigkeitsbeständigkeit wurde durch Bestimmen der Gewichtsänderung von $(0 \pm 45/0)_s$ Kontrollprobekörpern des Verbundmaterials von Beispiel 7, die sich nach fünfwöchiger Aussetzung einer relativen Feuchtigkeit von 75% bei 65,6 °C ergab, und durch Ermittlung der prozentualen Gewichtsänderung ermittelt, die durch fünfwöchige Aussetzung der gleichen Umgebung verursacht wurde, wenn ähnliche Probekörper zweimal pro Woche entnommen und einer kurzen thermischen Belastung unterzogen wurden, indem sie eine Minute in 176,7 °C heisses Öl getaucht wurden. Das Öl wurde nach jeder Öleintauchung unter Verwendung von MEK von der Probe entfernt. Die Figur zeigt, dass die prozentuale Gewichtsänderung zwischen den beiden Gruppen von Probekörpern 0,125% nicht überstieg (% Gewichtsänderung von in Öl getauchten Probekörpern nach fünf Wochen minus Gewichtsprozentänderung von Kontrollprobekörpern nach fünf Wochen). Die Probe zeigte während der Testdauer keine augenscheinliche Mikrorissbildung oder Spannungsrisbildung.

Es ist offensichtlich, dass nur bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschrieben worden sind, und dass zahlreiche Substitutionen, Modifizierungen und Änderungen zulässig sind, ohne den Rahmen der Erfindung, definiert in den nachfolgenden Ansprüchen, zu verlassen.

