



(10) **DE 10 2015 008 496 A1** 2017.01.05

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 008 496.8**

(22) Anmeldetag: **03.07.2015**

(43) Offenlegungstag: **05.01.2017**

(51) Int Cl.: **C08G 73/00** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Airbus Defence and Space GmbH, 85521
Ottobrunn, DE**

(74) Vertreter:

**KOPF WESTENBERGER WACHENHAUSEN
Patentanwälte PartG mbB, 80333 München, DE**

(72) Erfinder:

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

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US 4 370 462 A

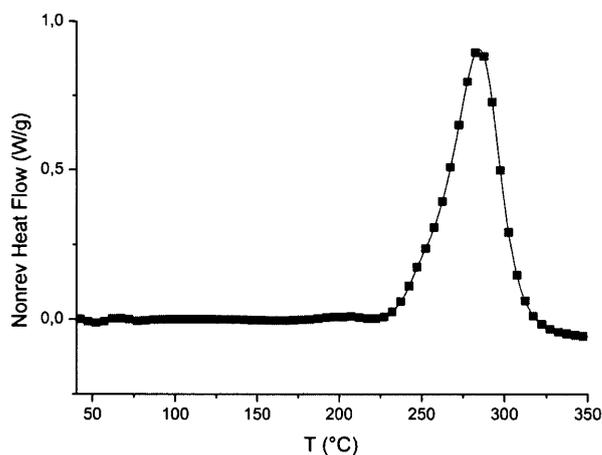
**FAN, J.; [et al.]: Dielectric Properties... In:
Journal of Polymer Science B: Polymer Physics,
2003, Vol. 41, S. 1123-1134.**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Cyanatester/Arylethinyl-Polyimid-Harze für Verbundwerkstoffe**

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



Beschreibung

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

Hintergrund der Erfindung

[0002] Heutige kommerziell eingesetzte duromere Materialsysteme besitzen Glasübergangstemperaturen von üblicherweise maximal 180°C und werden auf der Basis von Epoxidharzen dargestellt. Glasübergangstemperaturen von 180°C sind jedoch für viele Anwendungen, vor allem unter erhöhten thermischen und mechanischen Belastungen zu gering. Andere kommerziell erhältliche Materialien für Anwendungen unter erhöhten Temperaturen sind dagegen häufig toxisch (beispielsweise BMI), sehr teuer und/oder schwierig zu verarbeiten. Cyanatester dagegen besitzen bei geringen Temperaturen niedrige Viskositäten, was den Einsatz dieser Duromere in Injektionsverfahren (wie RTM, VAP, usw.) möglich macht. Zudem sind sie, im Vergleich zu anderen hochtemperaturbeständigen Duromeren, kommerziell günstig verfügbar. Ein Nachteil von Cyanatestem ist jedoch, dass sie, aufgrund der hohen Vernetzungsdichte des Triazinnetzwerks, üblicherweise sehr spröde sind. Zudem kann das Triazinnetzwerk sensibel gegenüber Feuchtigkeit sein. Um Cyanatester kommerziell in der Luftfahrt einsetzen zu können, müssen entsprechend geeignete Modifikationen bzw. Abmischungen durchgeführt werden.

[0003] Polyimide sind sehr teuer sind, was den kommerziellen Einsatz dieser Duromere üblicherweise auf anspruchsvolle Spezialanwendungen einschränkt. Zudem besitzen Polyimide hohe Schmelztemperaturen und gleichzeitig sehr hohe Viskositäten, so dass deren Verarbeitung häufig nur mit spezieller Anlagentechnik möglich ist. Jedoch zeichnen sich Polyimide durch eine außergewöhnlich hohe Temperaturstabilität bei gleichzeitiger hoher mechanischer Belastbarkeit aus. Um Polyimide als Matrixharze zu faserverstärkten Kompositen verarbeiten zu können, sind jedoch entsprechende Modifikationen durchzuführen.

[0004] Eine Vielzahl von Cyanatester (CE)/Polyimid-Kombinationen sind bekannt. Beispielsweise wurden Polyimide in den letzten Jahren überwiegend in Form von Thermoplasten zur Schlagzähmodifizierung von spröden Cyanatestern eingesetzt worden; siehe beispielsweise T. Iijima, T. Tomohiro and M. Tomoi, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88, 1–11 oder M. DiBerardino, Dissertation, 1993, Lehigh University. US 4,370,462 beschreibt die Modifikation eines Cyanatestersystems mittels eines Ethinyl-terminierten Polyimids und eines Amins. Dabei wird der Cyanatester mit dem Ethinyl-terminierten Polyimid zunächst in einer Prereaktion umgesetzt, wobei sich ein in N-Methylpyrrolidon lösliches Gemisch bildet. Dabei ist davon auszugehen, dass der nukleophile Stickstoff des Cyanatesters über eine Michael-Addition mit der π -Bindung des terminalen Ethinyls reagiert. Im zweiten Schritt wird das gebildete Produkt in N-Methylpyrrolidon gelöst und mit Hilfe eines Übergangsmetallkatalysators und eines polyfunktionellen Amins vernetzt. Die Endgruppe des verwendeten Polyimids ist ausschließlich auf Ethinyl beschränkt. Weiterhin beruhen die Ausbildungen der duromeren interpenetrierenden Netzwerke, ausgehend von Cyanatestern und Arylethinyl-terminierten Polyimiden, welche in der vorliegenden Erfindung beschrieben werden, auf einem gänzlich anderen Mechanismus, als die Ausbildung des duromeren Netzwerks, beschrieben in US 4,370,462.

[0005] I. Hamerton, *High Performance Polymers*, 1996, 8, 83–95; S. P. Qureshi, die US 4,774,282; J. Fan, X. Hu and C. Y. Yue, *Journal of Polymer Science: Part 8: Polymer Physics*, 2003, 41, 1123–1134; A. Gu, *Composites Science and Technology*, 2006, 66, 1749–1755; I. Hamerton, J. M. Bartona, A. Chaplinb, B. J. Howlina and S. J. Shawb, *Polymer*, 2001, 42, 2307–2319 und C. Gouri, C. P. Reghunadhan Nair, R. Ramaswamy and K. N. Ninan, *European Polymer Journal*, 2002, 38, 503–510 beschreiben die kovalente Verbindung zwischen einem Imidhaltigen Polymer und einem Cyanatester anhand des Beispiels der BT-Harze (Bismaleimid/Triazin). J. M. Barton, I. Hamerton and J. R. Jones, *Polymer International*, 1992, 29, 145–156 beschreibt, dass bevorzugt ein Phasenvermittler zur Duromermischung zugegeben wird, da eine kovalente Bindung zwischen einem Cyanatester und einem Bismaleimid-Netzwerk nicht direkt ausgebildet werden kann. Die Darstellung und die chemisch/physikalische Charakterisierung sowie die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Blends, bestehend aus Cyanatester/Bismaleimid/DABPA wurden bereits ausführlich erforscht; siehe US 4,774,282; C. Gouri, C. P. Reghunadhan Nair, R. Ramaswamy and K. N. Ninan, *European Polymer Journal*, 2002, 38, 503–510; G. Anuradha and M. Sarojadevi, *High Performance Polymers*, 2006, 18, 1003–1018 und X. Hu, J. Fan and C. Y. Yue, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80, 2437–2445. I. Hamerton, J. M. Bartona, A. Chaplinb, B. J. Howlina and S. J. Shawb, *Polymer*, 2001, 42, 2307–2319 beschreibt ferner die Darstellung

eines Alkenylfunktionalisierten Arylcyanatesters, der in der Lage ist mit einem kommerziellen Cyanatesterharz zu reagieren und gleichzeitig über die Allylfunktionalität mit der π -Bindung des Bismaleimids zu reagieren.

[0006] Generell weisen vernetzbare Polyimide eine sehr hohe Leistungsfähigkeit bezüglich thermischer Beständigkeit sowie mechanischer Belastbarkeit auf; siehe Yanfeng Liu, Zhen Wang, Gao Li and M. Ding, High Performance Polymers, 2010, 22, 95–108 und M. Miyauchi, Y. Ishida, T. Ogasawara and R. Yokota, Reactive and Functional Polymers, 2013, 73, 340–345. Daher sind diese Art von Duromere potentiell geeignet zur Schlagzähmodifizierung von spröden Harzsystemen, wie beispielsweise Cyanatestern, ohne den Verlust der thermo-mechanischen Eigenschaften, wie dem T_g sowie der thermischen Belastbarkeit.

[0007] Es wäre somit wünschenswert eine polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung bereitzustellen, die bezüglich der Schlagfestigkeit modifiziert ist und gute thermo-mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Glasübergangstemperatur, eine hohe thermische Belastbarkeit sowie eine geringe hydrolytische Degradation aufweist. Ferner ist es wünschenswert eine polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung bereitzustellen, die leicht zu verarbeiten ist und eine geringe Aushärtungstemperatur aufweist. Des Weiteren ist es wünschenswert eine polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung bereitzustellen, die zur Herstellung von konstruktiven Leichtbauteilen wie beispielsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoffe (CFK) geeignet ist.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die im ausgehärteten Zustand gute thermo-mechanische Eigenschaften und insbesondere, im Vergleich zu reinen Cyanatesterharzen keinen Verlust der thermo-mechanischen Eigenschaften, aufweisen. Ferner ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung im ausgehärteten Zustand eine hohe Glasübergangstemperatur aufweist, insbesondere eine Glasübergangstemperatur, die im Vergleich zu reinen Cyanatesterharzen erhöht ist. Des Weiteren ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung im ausgehärteten Zustand eine hohe Schlagfestigkeit aufweist, insbesondere eine Schlagfestigkeit, die im Vergleich zu reinen Cyanatesterharzen verbessert ist. Ferner ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung im ausgehärteten Zustand eine hohe thermische Belastbarkeit, insbesondere eine thermische Belastbarkeit, die im Vergleich zu reinen Cyanatestern verbessert ist. Des Weiteren ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung im ausgehärteten Zustand eine, im Vergleich zu reinen Cyanatesterharzen, geringere hydrolytische Degradation aufweist. Darüber hinaus ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung eine gute Verarbeitbarkeit und eine geringere Aushärtungstemperatur, insbesondere im Vergleich zu reinen Polyimiden, aufweisen.

[0009] Diese Aufgaben werden durch die in den Ansprüchen definierten Gegenstände gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen sind Gegenstand von Unteransprüchen.

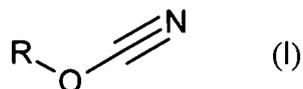
Zusammenfassung der Erfindung

[0010] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend eine polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung, umfassend

- a) ein vernetzbares organisches Cyanatesterharz, und
- b) ein vernetzbares Arylethynyl-terminiertes Polyimid.

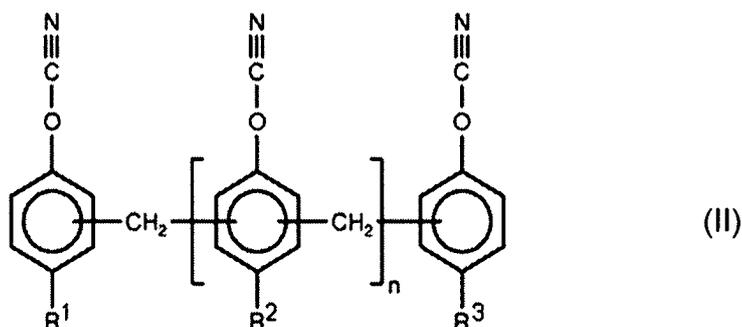
[0011] Die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung weist im ausgehärteten Zustand gute thermo-mechanische Eigenschaften und insbesondere, im Vergleich zu reinen Cyanatesterharzen keinen Verlust der thermo-mechanischen Eigenschaften, auf. Ein weiterer Vorteil ist, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung im ausgehärteten Zustand eine hohe Glasübergangstemperatur aufweist, insbesondere eine Glasübergangstemperatur, die im Vergleich zu reinen Cyanatesterharzen erhöht ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung im ausgehärteten Zustand eine hohe Schlagfestigkeit aufweist, insbesondere eine Schlagfestigkeit, die im Vergleich zu reinen Cyanatesterharzen verbessert ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung im ausgehärteten Zustand eine hohe thermische Belastbarkeit aufweist, insbesondere eine thermische Belastbarkeit, die im Vergleich zu reinen Cyanatesterharzen verbessert ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung im ausgehärteten Zustand eine, im Vergleich zu reinen Cyanatesterharzen, geringere hydrolytische Degradation aufweist. Ein weiterer Vorteil ist, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung eine gute Verarbeitbarkeit und eine geringere Aushärtungstemperatur, insbesondere im Vergleich zu reinen Polyimiden, aufweist.

[0012] Beispielsweise ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (I):



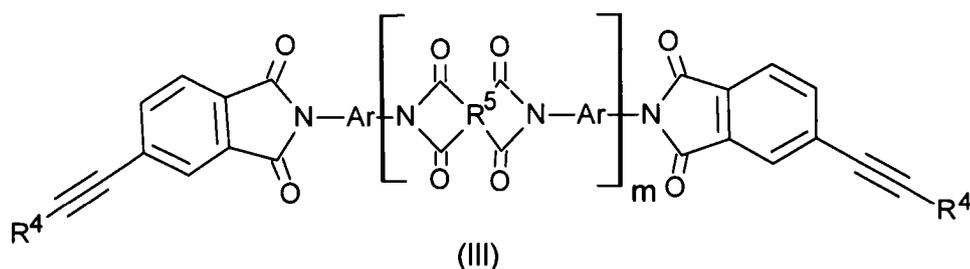
wobei R eine Alkyl-, Alkenyl- oder Aryl-Gruppe darstellt, optional umfassend mindestens eine weitere Cyanatestergruppe.

[0013] Beispielsweise ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (II):

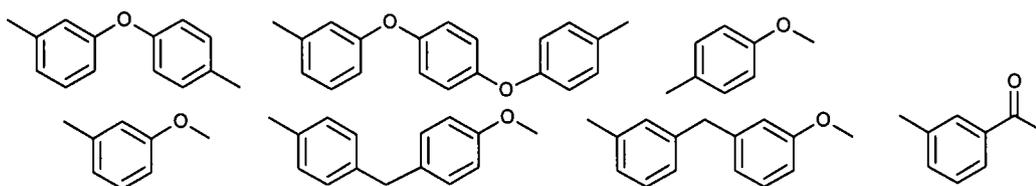


wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt.

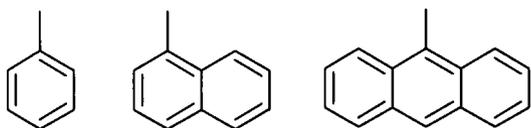
[0014] Beispielsweise ist das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid eine Verbindung der Formel (III):



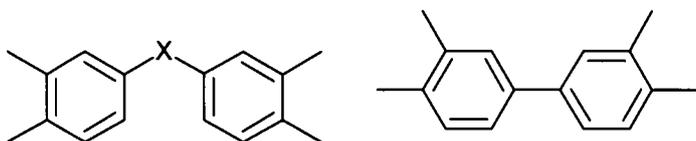
wobei Ar ein Zwischensegment darstellt, das ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend



R^4 eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend



R^5 eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend



wobei X eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend -O-, -S-, -S(O₂)-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, 3-oxyphenoxy, 4-oxyphenoxy, 4'-oxy-4-biphenoxy und 4-[1-(4-oxyphenyl)-1-methylethyl]-phenoxy, und

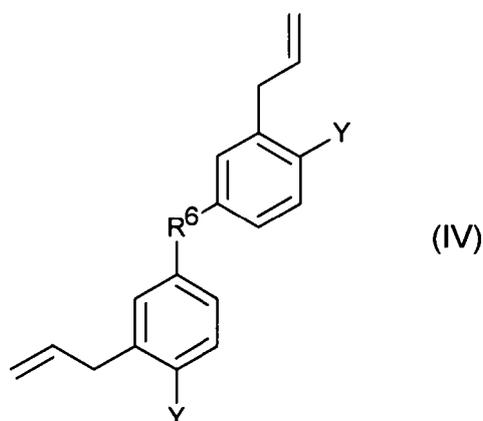
m eine ganze Zahl von 1 bis 40 darstellt.

[0015] Beispielsweise liegt das vernetzbare organische Cyanateterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid jeweils in Form von nicht-kovalent gebundenen polymeren interpenetrierenden Systemen vor.

[0016] Beispielsweise enthält die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanateterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 200:10 bis 20:10.

[0017] Beispielsweise umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung mindestens einen allylischen Phasenvermittler umfassend mindestens zwei funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine, Anhydride, Cyanateter, Epoxide und Mischungen hiervon.

[0018] Beispielsweise ist der mindestens eine allylische Phasenvermittler eine Verbindung der Formel (IV):



wobei R⁶ eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend -O-, -S-, -S(O)₂-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, 3-oxyphenoxy, 4-oxyphenoxy, 4'-oxy-4-biphenoxy und 4-[1-(4-oxyphenyl)-1-methylethyl]-phenoxy; und Y eine funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine, Anhydride, Cyanateter, Epoxide und Mischungen hiervon, darstellt.

[0019] Beispielsweise reagieren das vernetzbare organische Cyanateterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid durch den mindestens einen allylischen Phasenvermittler unter Ausbildung eines kovalent gebundenen polymeren interpenetrierenden Systems.

[0020] Beispielsweise enthält die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanateterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid und den mindestens einen allylischen Phasenvermittler in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew./Gew.) von 200:10:2 bis 20:10:1.

[0021] Die vorliegende Erfindung stellt ferner ein polymerisiertes Duomer zur Verfügung, das ein Reaktionsprodukt der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben, darstellt.

[0022] Die vorliegende Erfindung stellt ferner ein Verfahren zur Herstellung des polymerisierten Duomers zur Verfügung, das Verfahren umfasst die Schritte

- i) Bereitstellung einer polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben,
- ii) Polymerisation der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung aus Schritt i) bei einer Temperatur in einem Bereich von 100 bis 330°C.

[0023] Beispielsweise wird die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung aus Schritt i) mit mindestens einem allylischen Phasenvermittler, wie hierin beschrieben, vor Schritt ii) in Kontakt gebracht.

[0024] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben, zur Herstellung von konstruktiven Leichtbauteilen, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoffe (CFK).

[0025] Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung ein konstruktives Leichtbauteil, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoff (CFK), enthaltend das polymerisierte Duomer, wie hierin beschrieben.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0026] Die vorliegende Erfindung betrifft eine polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung, umfassend
 a) ein vernetzbares organisches Cyanatesterharz, und
 b) ein vernetzbares Arylethynyl-terminiertes Polyimid.

[0027] Der Begriff „polymerisierbar“ oder „vernetzbar“ bedeutet, dass sich die einzelnen Komponenten der Zusammensetzung unter geeigneten Bedingungen, wie z. B. erhöhter Temperatur oder mit Hilfe von Katalysatoren, polymerisieren lassen.

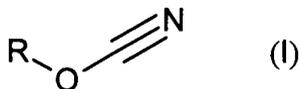
[0028] Der Begriff „Duomer“ bezieht sich auf ein Prepolymer, der sich nach seiner Aushärtung bzw. Polymerisierung nicht mehr verformen lässt.

[0029] In einer Ausführungsform besteht die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung aus
 a) einem vernetzbaren organischen Cyanatesterharz, und
 b) einem vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimid.

[0030] In dieser Ausführungsform ist die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung daher im Wesentlichen frei von weiteren reaktiven oder polymerisierbaren Verbindungen. Die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung umfasst vorzugsweise keine Lösungsmittel.

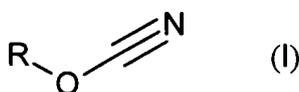
[0031] Ein Erfordernis der vorliegenden Erfindung ist demnach, dass die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung ein vernetzbares organisches Cyanatesterharz umfasst.

[0032] Die Auswahl des vernetzbaren organischen Cyanatesterharzes ist nicht kritisch. Es ist jedoch bevorzugt, dass das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (I) ist:



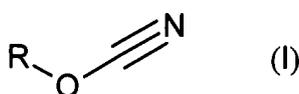
wobei R eine Alkyl-, Alkenyl- oder Aryl-Gruppe darstellt, optional umfassend mindestens eine weitere Cyanatestergruppe.

[0033] In einer Ausführungsform ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (I):



wobei R eine Alkyl-, Alkenyl- oder Aryl-Gruppe darstellt, umfassend mindestens eine weitere Cyanatestergruppe.

[0034] Beispielsweise ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (I):



wobei R eine Aryl-Gruppe darstellt, umfassend mindestens eine weitere Cyanatestergruppe.

[0035] Der Begriff "mindestens" eine weitere Cyanatestergruppe bedeutet, dass eine oder mehrere weitere Cyanatestergruppe(n) vorhanden ist/sind. In einer Ausführungsform, ist eine weitere Cyanatestergruppe vorhanden. Alternativ sind zwei oder mehrere weitere Cyanatestergruppen vorhanden.

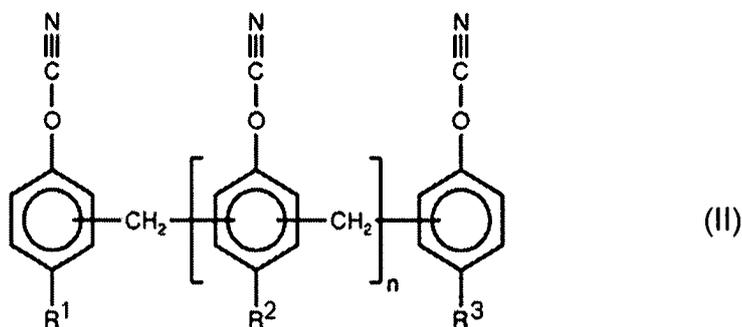
[0036] Der Begriff "Alkyl" bezeichnet ein Radikal einer gesättigten aliphatischen Gruppe, einschließlich linearer Alkylgruppen und verzweigter Alkylgruppen, wobei die linearen Alkylgruppen und verzweigten Alkylgruppen vorzugsweise nicht substituiert sind. D. h. die linearen Alkylgruppen und verzweigten Alkylgruppen umfassen optional mindestens eine weitere Cyanatestergruppe, sind aber vorzugsweise frei von weiteren Substituenten.

[0037] Der Begriff "Alkenyl" bezeichnet ein Radikal einer ungesättigten aliphatischen Gruppe, einschließlich linearer Alkenylgruppen und verzweigter Alkenylgruppen, wobei die linearen Alkenylgruppen und verzweigten Alkenylgruppen vorzugsweise nicht substituiert sind. D. h. die linearen Alkenylgruppen und verzweigten Alkenylgruppen umfassen optional mindestens eine weitere Cyanatestergruppe, sind aber vorzugsweise frei von weiteren Substituenten.

[0038] Der Begriff "Aryl" bezeichnet ein Radikal einer aromatischen Gruppe, wobei die aromatische Gruppe optional mit mindestens einer weiteren Arylgruppe substituiert ist. Ist die aromatische Gruppe mit mindestens einer weiteren Arylgruppe substituiert, umfasst jede weitere Arylgruppe optional mindestens eine weitere Cyanatestergruppe. In einer Ausführungsform umfasst jede weitere Arylgruppe mindestens eine weitere Cyanatestergruppe, die Arylgruppen sind aber vorzugsweise frei von weiteren Substituenten.

[0039] Der Begriff "mindestens" eine weitere Arylgruppe bedeutet, dass eine oder mehrere weitere Arylgruppe (n) vorhanden ist/sind. In einer Ausführungsform, ist eine weitere Arylgruppe vorhanden. Vorzugsweise sind zwei oder mehrere weitere Arylgruppen vorhanden.

[0040] Es ist bevorzugt, dass das vernetzbare organische Cyanatesterharz ein di- oder polyfunktionelles organisches Cyanatesterharz darstellt. Vorzugsweise ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz daher eine Verbindung der Formel (II):



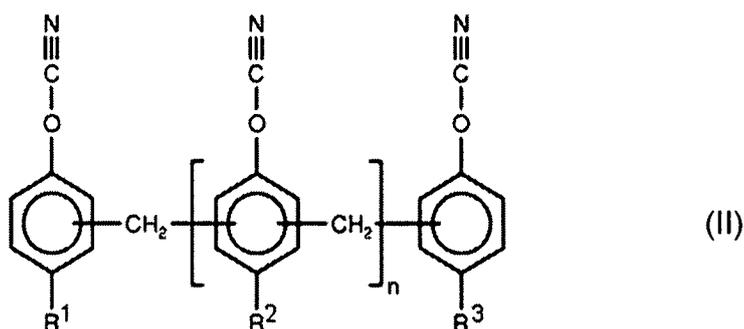
wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt

[0041] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (II), wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 darstellt. Vorzugsweise ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (II), wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellt.

[0042] Die Methylengruppe in Formel (II) kann jeweils in ortho- oder para-Position zur Cyanatgruppe stehen. Vorzugsweise steht die Methylengruppe in Formel (II) jeweils in ortho-Position zur Cyanatgruppe.

[0043] Beispielsweise ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (II), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt. Alternativ ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (II), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 darstellt. Vorzugsweise ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (II), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellt. Beispielsweise ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (II), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellt und die Methylengruppe jeweils in ortho-Position zur Cyanatgruppe steht.

[0044] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (II);



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

[0045] Beispielsweise ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (II), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 darstellt. Vorzugsweise ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (II), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellt.

[0046] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (II), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sind und $n = 1, 2$ oder 3 darstellt. Beispielsweise ist das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (II), wobei R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff sind und $n = 1, 2$ oder 3 darstellt und die Methylengruppe jeweils in ortho-Position zur Cyanatgruppe steht.

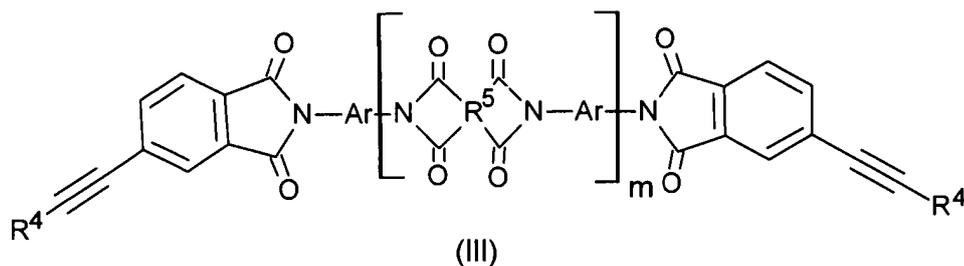
[0047] Die genannten vernetzbaren organischen Cyanatesterharze der Formel (I) oder (II) können als Monomere oder als Prepolymere, allein oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

[0048] Die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung umfasst das vernetzbare organische Cyanatesterharz vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 51 bis 99 Gew.-% oder 60 bis 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Alternativ umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanatesterharz vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 70 bis 98 Gew.-% oder 75 bis 97 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Beispielsweise umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanatesterharz vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 82 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

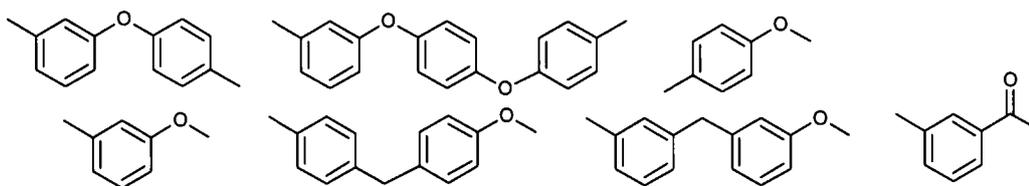
[0049] Ein weiteres Erfordernis der vorliegenden Erfindung ist, dass die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung ein vernetzbares Arylethynyl-terminiertes Polyimid umfasst.

[0050] Prinzipiell kann jedes vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid eingesetzt werden. Vorzugsweise werden jedoch vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimide der Formel (III) eingesetzt. Diese Verbindungen sind insbesondere vorteilhaft um ein Duomer mit hoher Schlagzähigkeit bei gleichzeitig hoher thermischer Belastung zu erhalten.

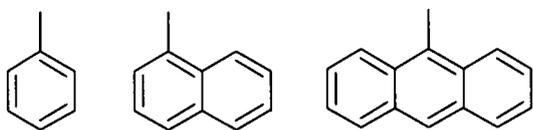
[0051] Das Arylethynyl-terminierte Polyimid ist daher vorzugsweise eine Verbindung der Formel (III):



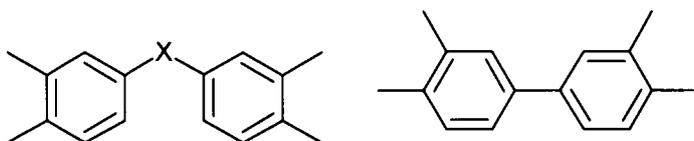
wobei Ar ein Zwischensegment darstellt, das ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend



R⁴ eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend



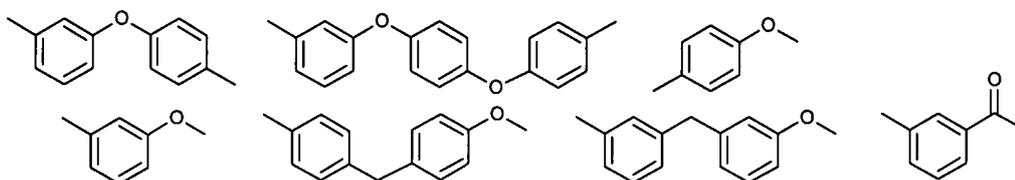
R⁵ eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend



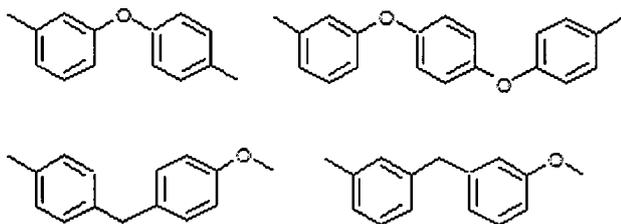
wobei X eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend -O-, -S-, -S(O₂)-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, 3-oxyphenoxy, 4-oxyphenoxy, 4'-oxy-4-biphenoxy und 4-[1-(4-oxyphenyl)-1-methylethyl]-phenoxy, und

m eine ganze Zahl von 1 bis 40 darstellt.

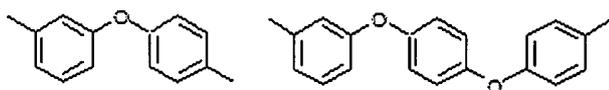
[0052] Vorzugsweise ist das Arylethynyl-terminierte Polyimid eine Verbindung der Formel (III), wobei Ar ein Zwischensegment darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend



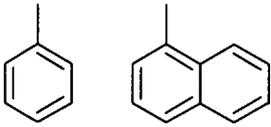
[0053] Vorzugsweise ist das Arylethynyl-terminierte Polyimid eine Verbindung der Formel (III), wobei Ar ein Zwischensegment darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend



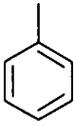
[0054] Beispielsweise ist das Arylethynyl-terminierte Polyimid eine Verbindung der Formel (III), wobei Ar ein Zwischensegment darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend



[0055] Zusätzlich oder alternativ ist das Arylethynyl-terminierte Polyimid eine Verbindung der Formel (III), wobei R⁴ eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend

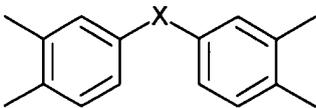


Beispielsweise ist das Arylethynyl-terminierte Polyimid eine Verbindung der Formel (III), wobei R^4



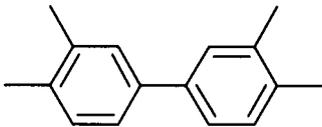
darstellt.

[0056] Zusätzlich oder alternativ ist das Arylethynyl-terminierte Polyimid eine Verbindung der Formel (III), wobei R^5



darstellt, wobei X eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend -O-, -S-, -S(O₂)-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, 3-oxyphenoxy, 4-oxyphenoxy, 4'-oxy-4-biphenoxy und 4-[1-(4-oxyphenyl)-1-methylethyl]-phenoxy.

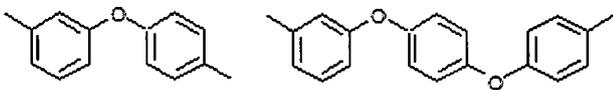
[0057] Zusätzlich oder alternativ, ist das Arylethynyl-terminierte Polyimid eine Verbindung der Formel (III), wobei R^5



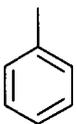
darstellt.

[0058] Zusätzlich oder alternativ ist das Arylethynyl-terminierte Polyimid eine Verbindung der Formel (III), wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 40 oder 1 bis 20 darstellt. Vorzugsweise ist das Arylethynyl-terminierte Polyimid eine Verbindung der Formel (III), wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 10 oder 1 bis 5 darstellt.

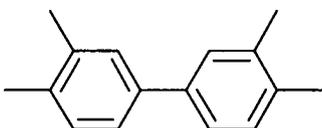
[0059] In einer Ausführungsform ist das Arylethynyl-terminierte Polyimid eine Verbindung der Formel (III), wobei Ar ein Zwischensegment darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend



R^4



darstellt, R^5



darstellt, und m eine ganze Zahl von 1 bis 10 oder 1 bis 5 darstellt.

[0060] Die genannten Arylethynyl-terminierten Polyimide der Formel (III) können als Monomere oder als Prepolymere, allein oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

[0061] Die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung umfasst das Arylethynyl-terminierte Polyimid vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 1 bis 49 Gew.-% oder 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Alternativ umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das Arylethynyl-terminierte Polyimid vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 2 bis 30 Gew.-% oder 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Beispielsweise umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das Arylethynyl-terminierte Polyimid vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0062] In einer Ausführungsform umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung, vorzugsweise besteht die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung aus,

- a) ein vernetzbares organisches Cyanateterharz in einer Menge von 51 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 60 bis 99 Gew.-%, noch bevorzugter von 70 bis 98 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 75 bis 97 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, und
 - b) ein vernetzbares Arylethynyl-terminiertes Polyimid in einer Menge von 1 bis 49 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 40 Gew.-%, noch bevorzugter von 2 bis 30 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung,
- wobei die Summe der Gew.-% des vernetzbaren organischen Cyanateterharzes und des vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimids 100 ist.

[0063] Beispielsweise umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung, vorzugsweise besteht die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung aus,

- a) ein vernetzbares organisches Cyanateterharz in einer Menge von 82 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, und
 - b) ein vernetzbares Arylethynyl-terminiertes Polyimid in einer Menge von 10 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung,
- wobei die Summe der Gew.-% des vernetzbaren organischen Cyanateterharzes und des vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimids 100 ist.

[0064] Die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung stellt vorzugsweise ein sogenanntes Noncovalent Full-IPN dar. Die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung umfasst daher das vernetzbare organische Cyanateterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid jeweils in Form von nicht-kovalent gebundenen polymeren interpenetrierenden Systemen. Beispielsweise besteht die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung aus dem vernetzbaren organischen Cyanateterharz und dem vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimid jeweils in Form von nicht-kovalent gebundenen polymeren interpenetrierenden Systemen.

[0065] Um ein polymerisiertes Duomer mit guten thermo-mechanischen Eigenschaften, insbesondere einer hohen Glasübergangstemperatur, sowie einer hohen Schlagfestigkeit, einer hohen thermischen Belastbarkeit bei geringer hydrolytischen Degradation zu erhalten, ist es vorteilhaft, wenn die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanateterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid in einem bestimmten Gewichtsverhältnis umfasst.

[0066] Vorzugsweise enthält die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanateterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid daher in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 200:10 bis 20:10. Beispielsweise enthält die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanateterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 100:10 bis 20:10 oder von 90:10 bis 40:10 Die erfindungsgemäße polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung kann in einer Ausführungsform mindestens einen allylischen Phasenvermittler umfassen. Die Zugabe eines allylischen Phasenvermittlers ist vorteilhaft zur Herstellung eines kovalent gebundenen polymeren interpenetrierenden Systems. Zusätzlich führt die Zugabe eines allylischen Phasenvermittlers zu einem Harzsystem, das nur noch eine Glasübergangstemperatur T_g und T_{onset} aufweist. Außerdem zeigt das hieraus erhaltene auspolymerisierte Duomer eine homogenere Phasenmorphologie. Ferner ist das durch Zugabe eines allylischen Phasenvermittlers erhaltene auspolymerisierte Duomer günstig in der Herstellung.

[0067] Das vernetzbare organische Cyanatesterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid reagieren daher durch den mindestens einen allylischen Phasenvermittler unter Ausbildung eines kovalent gebundenen polymeren interpenetrierenden Systems.

[0068] Der Begriff "mindestens" ein allylischen Phasenvermittler bedeutet, dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung einen oder mehrere allylische Phasenvermittler umfassen kann. In einer Ausführungsform, umfasst die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung einen allylischen Phasenvermittler. Alternativ, umfasst die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung zwei oder mehr allylische Phasenvermittler. Vorzugsweise umfasst die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung einen allylischen Phasenvermittler.

[0069] Prinzipiell kann jeder allylische Phasenvermittler eingesetzt werden, der dazu führt, dass das vernetzbare organische Cyanatesterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid unter Ausbildung eines kovalent gebundenen polymeren interpenetrierenden Systems reagieren.

[0070] Vorzugsweise stellt der mindestens eine allylische Phasenvermittler jedoch einen allylischen Phasenvermittler umfassend mindestens zwei funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine, Anhydride, Cyanatester, Epoxide und Mischungen hiervon, dar.

[0071] In einer Ausführungsform stellt der mindestens eine allylische Phasenvermittler einen allylischen Phasenvermittler umfassend mindestens zwei funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine und Mischungen hiervon, dar. Alternativ, stellt der mindestens eine allylische Phasenvermittler einen allylischen Phasenvermittler umfassend mindestens zwei funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide oder primäre Amine dar. Beispielsweise stellt der mindestens eine allylische Phasenvermittler einen allylischen Phasenvermittler umfassend mindestens zwei funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide dar.

[0072] Der Begriff "mindestens" zwei funktionelle Gruppen bedeutet, dass der allylische Phasenvermittler zwei oder mehr funktionelle Gruppen aufweist. In einer Ausführungsform, weist der allylische Phasenvermittler zwei funktionelle Gruppen auf. Alternativ, weist der allylische Phasenvermittler mehr als zwei funktionelle Gruppen auf.

[0073] Vorzugsweise weist der allylische Phasenvermittler zwei funktionelle Gruppen auf.

[0074] In einer Ausführungsform sind die mindestens zwei funktionellen Gruppen des mindestens einen allylischen Phasenvermittler unterschiedlich und jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine, Anhydride, Cyanatester, und Epoxide. Vorzugsweise sind die mindestens zwei funktionellen Gruppen des mindestens einen allylischen Phasenvermittler gleich und ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine, Anhydride, Cyanatester, und Epoxide.

[0075] Beispielsweise ist der mindestens eine allylische Phasenvermittler eine Verbindung der Formel (IV), wobei R^6 eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend $-O-$, $-S-$, $-S(O)_2-$, $-C(O)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-CH_2-$, 3-oxyphenoxy, 4-oxyphenoxy, 4'-oxy-4-biphenoxy und 4-[1-(4-oxyphenyl)-1-methylethyl]-phenoxy; und Y eine funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine, Anhydride, Cyanatester, Epoxide und Mischungen hiervon, darstellt.

[0076] In einer Ausführungsform ist der mindestens eine allylische Phasenvermittler eine Verbindung der Formel (IV), wobei R^6 eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-CH_2-$, und Y eine funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine, Anhydride, Cyanatester, Epoxide und Mischungen hiervon, darstellt.

[0077] Vorzugsweise ist der mindestens eine allylische Phasenvermittler eine Verbindung der Formel (IV), wobei R^6 eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-CH_2-$, und Y eine funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine und Mischungen hiervon, darstellt. Beispielsweise ist der mindestens eine allylische Phasenvermittler eine Verbindung der Formel (IV), wobei R^6 eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-CH_2-$, und Y eine funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide oder primäre Amine darstellt. Alternativ, ist der mindestens eine allylische Phasenvermittler eine Verbindung der Formel (IV), wobei R^6 eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-CH_2-$, und Y eine funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide darstellt.

[0078] Vorzugsweise ist der mindestens eine allylische Phasenvermittler eine Verbindung der Formel (IV), wobei R^6 $-C(CH_3)_2-$ oder $-C(CF_3)_2-$ darstellt, und Y eine funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide darstellt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der mindestens eine allylische Phasenvermittler eine Verbindung der Formel (IV), wobei R^6 $-C(CH_3)_2-$ und Y ein Hydroxid darstellt.

[0079] Umfasst die erfindungsgemäße polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung mindestens einen allylischen Phasenvermittler, umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung daher vorzugsweise

- ein vernetzbares organisches Cyanatesterharz,
- ein vernetzbares Arylethynyl-terminiertes Polyimid, und
- mindestens einen allylischen Phasenvermittler umfassend mindestens zwei funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine, Anhydride, Cyanatester, Epoxide und Mischungen hiervon.

[0080] In einer Ausführungsform besteht die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung aus

- einem vernetzbaren organischen Cyanatesterharz,
- einem vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimid, und
- mindestens einem allylischen Phasenvermittler umfassend mindestens zwei funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine, Anhydride, Cyanatester, Epoxide und Mischungen hiervon.

[0081] Die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung umfasst vorzugsweise keine Lösungsmittel.

[0082] Die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung umfasst den mindestens einen allylischen Phasenvermittler vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 1 bis 10 Gew.-% oder 1 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Alternativ umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung den mindestens einen allylischen Phasenvermittler in einer Menge von beispielsweise 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0083] Umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung mindestens einen allylischen Phasenvermittler, umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanatesterharz vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 60 bis 96 Gew.-% oder 63 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Alternativ umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanatesterharz vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 68 bis 94 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0084] Umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung mindestens einen allylischen Phasenvermittler, umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das Arylethynyl-terminierte Polyimid vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 3 bis 30 Gew.-% oder 4 bis 28 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Alternativ umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das Arylethynyl-terminierte Polyimid vorzugsweise in einer Menge von beispielsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0085] In einer Ausführungsform umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung, vorzugsweise besteht die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung aus,

- ein vernetzbares organisches Cyanatesterharz in einer Menge von 60 bis 96 Gew.-%, vorzugsweise von 63 bis 95 Gew.-%, und am meisten bevorzugt von 68 bis 94 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung,
- ein vernetzbares Arylethynyl-terminiertes Polyimid in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 28 Gew.-%, und am meisten bevorzugt von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, und
- mindestens einen allylischen Phasenvermittler umfassend mindestens zwei funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine, Anhydride, Cyanatester, Epoxide und Mischungen hiervon, in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 9 Gew.-%, und am meisten bevorzugt von 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, wobei die Summe der Gew.-% des vernetzbaren organischen Cyanatesterharzes, des vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimids und des mindestens einen allylischen Phasenvermittlers 100 ist.

[0086] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanatesterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid und den mindestens einen allylischen Phasenvermittler in einem bestimmten Gewichtsverhältnis. Bei-

spielsweise enthält die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanatesterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid und den mindestens einen allylischen Phasenvermittler in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew./Gew.) von 150:6:1 bis 5:2:1. Vorzugsweise enthält die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanatesterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid und den mindestens einen allylischen Phasenvermittler in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew./Gew.) von 100:5:1 bis 10:3:1.

[0087] Der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung können noch weitere Hilfsmittel und Zusatzstoffe zugesetzt werden. Beispielsweise können der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung Gleitmittel wie Fettsäureester, deren Metallseifen, Fettsäureamide und Siliconverbindungen, Antiblockmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze und Verfärbung, Flammenschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, anorganische oder organische Füllstoffe zur Beeinflussung mechanischer und/oder dielektrischer Eigenschaften und Verstärkungsmittel zugesetzt werden. Als Verstärkungsmittel können beispielsweise faserartige Verstärkungsmittel wie anorganische Fasern, die nach dem Stand der Technik hergestellt werden, zugesetzt werden. Beispielsweise umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung Kohlefasern, Glasfasern, Aramidfasern, Basaltfasern, Keramikfasern, Borfasern, Stahlfasern, Naturfasern und/oder Nylonfasern. Vorzugsweise umfasst die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung Kohlefasern.

[0088] Aufgrund der Vorteile, die die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung bietet, betrifft die vorliegende Erfindung auch ein polymerisiertes Duomer, das ein Reaktionsprodukt der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben, darstellt.

[0089] Das polymerisierte Duomer ist daher in einer Ausführungsform ein Reaktionsprodukt der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung umfassend, vorzugsweise bestehend aus,

- a) ein vernetzbares organisches Cyanatesterharz, und
- b) ein vernetzbares Arylethynyl-terminiertes Polyimid.

[0090] In einer alternativen Ausführungsform ist das polymerisierte Duomer ein Reaktionsprodukt der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung umfassend, vorzugsweise bestehend aus,

- a) ein vernetzbares organisches Cyanatesterharz,
- b) ein vernetzbares Arylethynyl-terminiertes Polyimid, und
- c) mindestens einen allylischen Phasenvermittler umfassend mindestens zwei funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine, Anhydride, Cyanatester, Epoxide und Mischungen hiervon.

[0091] Die polymerisierten Duomere bieten den Vorteil, dass sie gute thermo-mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Glasübergangstemperatur, und thermische Belastbarkeit bei hoher Schlagfestigkeit und geringer hydrolytischen Degradation aufweisen.

[0092] Typischerweise weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Glasübergangstemperatur T_g von 280°C bis 350°C auf. Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Glasübergangstemperatur T_g von 290°C bis 340°C oder von 300°C bis 330°C auf.

[0093] Zusätzlich oder alternativ weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Glasübergangstemperatur T_{onset} von 265°C bis 320°C auf. Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Glasübergangstemperatur T_{onset} von 270°C bis 310°C oder von 275°C bis 300°C auf.

[0094] Beispielsweise weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Glasübergangstemperatur T_g von 280°C bis 350°C, vorzugsweise von 290°C bis 340°C und noch bevorzugter von 300°C bis 330°C, oder eine Glasübergangstemperatur T_{onset} von 265°C bis 320°C, vorzugsweise von 270°C bis 310°C und noch bevorzugter von 275°C bis 300°C, auf. Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Glasübergangstemperatur T_g von 280°C bis 350°C, vorzugsweise von 290°C bis 340°C und noch bevorzugter von 300°C bis 330°C, und eine Glasübergangstemperatur T_{onset} von 265°C bis 320°C, vorzugsweise von 270°C bis 310°C und noch bevorzugter von 275°C bis 300°C, auf.

[0095] Zusätzlich oder alternativ weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Aushärtetemperatur in einem Bereich von 100 bis 330°C auf. Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer eine Aushärtetemperatur in einem Bereich von 125 bis 325°C auf.

[0096] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duromer eine Schlagzähigkeit in einem Bereich von 0,2 bis 1,2 MPa√m und vorzugsweise in einem Bereich von 0,5 bis 0,8 MPa√m auf.

[0097] Zusätzlich oder alternativ weist das erfindungsgemäße polymerisierte Duromer eine Wasseraufnahmekapazität in einem Bereich von 0,1 bis 2,5 wt.-% und vorzugsweise in einem Bereich von 0,5 bis 1,5 wt.-% auf, basierend auf dem Gesamtgewicht des polymerisierten Duromers.

[0098] Das erfindungsgemäße polymerisierte Duromer ist vorzugsweise durch ein Verfahren, wie nachfolgend beschrieben, erhalten.

[0099] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung eines polymerisierten Duromers, wie hierin beschrieben. Das Verfahren umfassend die Schritte

- i) Bereitstellung einer polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben,
- ii) Polymerisation der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung aus Schritt i) bei einer Temperatur in einem Bereich von 100 bis 330°C.

[0100] Beispielsweise besteht das Verfahren zur Herstellung eines polymerisierten Duromers, wie hierin beschrieben, aus den Schritten

- i) Bereitstellung einer polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben,
- ii) Polymerisation der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung aus Schritt i) bei einer Temperatur in einem Bereich von 100 bis 330°C.

[0101] Vorzugsweise ist die in Schritt i) bereitgestellte polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung frei von allylischen Phasenvermittlern. Alternativ ist die in Schritt i) bereitgestellte polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung frei von Phasenvermittlern.

[0102] In einer Ausführungsform wird die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung aus Schritt i) mit mindestens einem allylischen Phasenvermittler vor Schritt ii) in Kontakt gebracht.

[0103] In einer Ausführungsform umfasst das Verfahren zur Herstellung eines polymerisierten Duromers, wie hierin beschrieben, die Schritte

- i) Bereitstellung einer polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben,
- ii) Polymerisation der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung aus Schritt i) bei einer Temperatur in einem Bereich von 100 bis 330°C, und
- iii) Inkontaktbringen der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung aus Schritt i) mit mindestens einem allylischen Phasenvermittler vor Schritt ii).

[0104] Beispielsweise besteht das Verfahren zur Herstellung eines polymerisierten Duromers, wie hierin beschrieben, aus den Schritten

- i) Bereitstellung einer polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben,
- ii) Polymerisation der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung aus Schritt i) bei einer Temperatur in einem Bereich von 100 bis 330°C, und
- iii) Inkontaktbringen der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung aus Schritt i) mit mindestens einem allylischen Phasenvermittler vor Schritt ii).

[0105] Bezüglich der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung und des mindestens einen allylischen Phasenvermittlers wird auf die obigen Ausführungen zur polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung, des mindestens einen allylischen Phasenvermittlers und deren Ausführungsformen verwiesen.

[0106] In einer Ausführungsform umfasst die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung in Schritt i) noch weitere Hilfsmittel und Zusatzstoffe, wie beispielsweise Verstärkungsmittel z. B. Kohlefasern, Glasfasern, Aramidfasern, Basaltfasern, Keramikfasern, Borfasern, Stahlfasern, Naturfasern und/oder Nylonfasern, vorzugsweise Kohlefasern.

[0107] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des polymerisierten Duromers hat den Vorteil, dass keine Prereaktionen der einzelnen Komponenten, d. h. des vernetzbaren organischen Cyanatesterharzes, des vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimids und des optionalen mindestens einen allylischen Phasenvermittlers, bzw. mehrere aufwendige Reaktionsschritte erforderlich sind, so dass die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung eine gute Verarbeitbarkeit aufweist.

[0108] Die erfindungsgemäße polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung kann im Allgemeinen durch Vermischen des vernetzbaren organischen Cyanatesterharzes, und des vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimids und des optionalen mindestens einen allylischen Phasenvermittlers bereitgestellt werden. Verfahren zum Vermischen von mehreren Komponenten sind im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise erfolgt das Vermischen des vernetzbaren organischen Cyanatesterharzes, und des vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimids und des optionalen mindestens einen allylischen Phasenvermittlers unter Rühren.

[0109] In einer Ausführungsform erfolgt das Vermischen des vernetzbaren organischen Cyanatesterharzes und des vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimids bei erhöhten Temperaturen. Ein Vermischen des vernetzbaren organischen Cyanatesterharzes, und des vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimids bei erhöhten Temperaturen hat den Vorteil, dass das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid in dem vernetzbaren organischen Cyanatesterharz gelöst werden kann und so zu einer einfachen Verarbeitbarkeit, insbesondere in Injektionsverfahren, beiträgt und die Herstellung des polymerisierten Duomers ohne Einsatz von Lösungsmitteln erfolgen kann.

[0110] In einer alternativen Ausführungsform erfolgt das Vermischen des vernetzbaren organischen Cyanatesterharzes, des vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimids und des mindestens einen allylischen Phasenvermittlers bei erhöhten Temperaturen. Ein Vermischen des vernetzbaren organischen Cyanatesterharzes, des vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimids und des mindestens einen allylischen Phasenvermittlers bei erhöhten Temperaturen führt zur Bildung eines heterogenen Systems, das erst nach dem Auspolymerisieren zu einer homogenen Phasenmorphologie führt. Vorzugsweise erfolgt das Vermischen des vernetzbaren organischen Cyanatesterharzes, des vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimids und des mindestens einen allylischen Phasenvermittlers bei einer Temperatur die unterhalb der Temperatur liegt, die beim Vermischen des vernetzbaren organischen Cyanatesterharzes und des vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimids verwendet wird.

[0111] Generell kann das vernetzbare organische Cyanatesterharz bei jeder Temperatur mit dem vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimid und dem optionalen mindestens einen allylischen Phasenvermittler vermischt werden, die zu einer Vermischung der einzelnen Komponenten führt, bzw. insbesondere bei Verwendung des mindestens einen allylischen Phasenvermittler nach dem Auspolymerisieren zu einer homogenen Phasenmorphologie führt. Dabei sollte die Temperatur jedoch so gewählt werden, dass es nicht bereits beim Vermischen zu einer Polymerisierung der einzelnen Komponenten kommt, d. h. die Vermischungstemperatur sollte unterhalb der Polymerisierungstemperatur liegen.

[0112] Beispielsweise kann das vernetzbare organische Cyanatesterharz bei einer Temperatur in einem Bereich von 50 bis 180°C, vorzugsweise von 70 bis 160°C mit dem vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimid und dem optionalen mindestens einen allylischen Phasenvermittler vermischt werden.

[0113] Vorzugsweise wird das vernetzbare organische Cyanatesterharz bei einer Temperatur in einem Bereich von 50 bis 180°C, vorzugsweise von 70 bis 160°C mit dem vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimid vermischt.

[0114] Alternativ wird das vernetzbare organische Cyanatesterharz bei einer Temperatur in einem Bereich von 50 bis 160°C, vorzugsweise von 70 bis 140°C mit dem vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimid und dem mindestens einen allylischen Phasenvermittler vermischt.

[0115] Beispielsweise wird das vernetzbare organische Cyanatesterharz vor dem Vermischen mit dem vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimid und dem optionalen mindestens einen allylischen Phasenvermittler bei einer Temperatur in einem Bereich von 50 bis 180°C, vorzugsweise von 70 bis 160°C für eine Zeitspanne von 10 min bis 3 h, vorzugsweise von 45 min bis 2 h, entgast und dann mit dem vernetzbaren Arylethynyl-terminierten Polyimid und dem optionalen mindestens einen allylischen Phasenvermittler vermischt. Beispielsweise erfolgt das Entgasen im Vakuum und/oder unter Rühren.

[0116] Vorzugsweise wird die erhaltene Mischung umfassend das vernetzbare organische Cyanatesterharz, das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid und der optionale mindestens eine allylische Phasenvermittler bei einer Temperatur in einem Bereich von 60 bis 130°C, vorzugsweise von 70 bis 120°C für eine Zeitspanne von 1 h bis 5 h, vorzugsweise von 2 h bis 4 h, entgast, d. h. bevor Schritt ii) ausgeführt wird. Beispielsweise erfolgt das Entgasen im Vakuum und/oder unter Rühren.

[0117] Gemäß Schritt ii) erfolgt die Polymerisation der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung aus Schritt i) bei einer Temperatur in einem Bereich von 100 bis 330°C.

[0118] Dafür wird die erfindungsgemäße polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung vorzugsweise in eine bevorzugte Form oder in einen Hohlraum gegossen und dann dort auspolymerisiert.

[0119] Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen in einem Bereich von 100 bis 330°C oder von 125 bis 325°C, vorzugsweise für insgesamt 3 bis 20 h oder für insgesamt 5 bis 15 h. Das Polymerisieren kann in einem einzigen kontinuierlichen Vorgang oder in mehreren verschiedenen und zeitlich getrennten Schritten ausgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt das Polymerisieren in einem einzigen kontinuierlichen Vorgang, beispielsweise in einem Härtezyklus.

[0120] In einer Ausführungsform wird der Härtezyklus so ausgeführt, dass die Polymerisationstemperatur schrittweise erhöht wird, vorzugsweise um jeweils 40 bis 60°C, beispielsweise um ca 50°C, und die Polymerisation bei der erreichten Temperatur für 1,5 bis 5 h oder für 2 bis 4,5 h erfolgt.

[0121] Aufgrund der Vorteile, die das erfindungsgemäße polymerisierte Duomer bietet, betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der polymerisierbaren Duomer-Zusammensetzung, wie hierin beschrieben, zur Herstellung von konstruktiven Leichtbauteilen, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoffen (CFK). Beispielsweise wird das polymerisierte Duomer als konstruktives Leichtbauteil in thermisch belasteten und strukturell tragenden Leichtbauteilen verwendet, die erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind, beispielsweise Temperaturen von mehr als 200°C. Insbesondere wird das polymerisierte Duomer als konstruktives Leichtbauteil in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt werden. Beispielsweise wird das polymerisierte Duomer als konstruktives Leichtbauteil in Satelliten, Raketen, Luftfahrzeugen, wie Passagierflugzeugen oder Helikoptern, in Schienenfahrzeugen, wie Züge, Wasserfahrzeugen, wie Passagierschiffe, oder Strassenfahrzeugen, wie Autos, verwendet.

[0122] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein konstruktives Leichtbauteil, vorzugsweise Kohlefaser-Verbundwerkstoff (CFK), enthaltend das polymerisierte Duomer, wie hierin beschrieben.

[0123] Wie vorstehend ausgeführt können durch die erfindungsgemäße polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung, polymerisierte Duomere erhalten werden, die gute thermo-mechanischen Eigenschaften, insbesondere eine hohe Glasübergangstemperatur, sowie eine hohe Schlagfestigkeit, eine hohe thermische Belastbarkeit bei geringer hydrolytischer Degradation aufweisen.

[0124] Ferner kann die erfindungsgemäße polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung bei moderaten Temperaturen ohne Einsatz von Lösungsmitteln und ohne Prereaktion der einzelnen Komponenten ausgehärtet werden und weist so auch eine verbesserte Verarbeitbarkeit auf.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0125] Fig. 1 stellt ein mDSC Spektrum des ersten Heizzyklus (Härten) eines nicht ausgehärteten duomeren Blends bestehend aus Primaset®PT15/PETI330 [Verhältnis etwa 5:1] dar.

[0126] Fig. 2 stellt ein mDSC Spektrum des zweiten Heizzyklus (Nachhärten) eines bei 240°C für 2,5 h gehärteten duomeren Blends bestehend aus Primaset®PT15/PETI330 [Verhältnis etwa 5:1] dar.

[0127] Fig. 3 stellt ein DMTA Spektrum eines bei 300°C für 3,5 h gehärteten duomeren Blends bestehend aus Primaset®PT15/PETI330 [Verhältnis etwa 5:1] dar. Heizrate: 3 K/min, Frequenz: 1 Hz, Deformation: 0,05%.

[0128] Fig. 4 stellt ein mDSC Spektrum des ersten Heizzyklus (Härten) eines nicht ausgehärteten duomeren Blends bestehend aus Primaset®PT15/PETI330/DABPA [Verhältnis etwa 100:20:5] dar.

[0129] Fig. 5 stellt ein mDSC Spektrum des zweiten Heizzyklus (Nachhärten) eines bei 240°C für 2,5 h gehärteten Blends bestehend aus Primaset®PT15/PETI330/DABPA [Verhältnis etwa 100:20:5] dar.

[0130] Fig. 6 stellt ein mDSC Spektren der zweiten Heizzyklen (Nachhärten) der bei 240°C für 2,5 h gehärteten Blends bestehend aus Primaset®PT15/PETI330 (Kreis) und Primaset®PT15/PETI330/DABPA (Rechteck) dar.

[0131] Fig. 7 stellt ein DMTA Spektrum eines bei 300°C für 3,5 h gehärteten Blends bestehend aus Primaset®PT15/PETI330/DABPA [Verhältnis etwa 100:20:5] dar. Heizrate: 3 K/min, Frequenz: 1 Hz, Deformation: 0,05%.

[0132] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiele

1. Methoden

a) DSC-Messungen

[0133] DSC-Messungen wurden mit Hilfe des Gerätes „DSC Q2000“ der Firma TA Instruments unter Stickstoffatmosphäre angefertigt. Die Spektren wurden mit Hilfe der Software „Thermal Advantage Release 5.4.0“ aufgezeichnet und mit der Software „Universal Analysis 2000, Version 4.5A“ der Firma TA Instruments ausgewertet. Die Heizrate betrug 5 K/min, bei einer Temperatur von 20°C bis 400°C.

b) TGA-Messungen

[0134] TGA-Messungen wurden mit Hilfe des Gerätes „TGA Q5000“ der Firma TA Instruments angefertigt. Die Spektren wurden mit Hilfe der Software „Thermal Advantage Release 5.4.0“ aufgezeichnet und mit der Software „Universal Analysis 2000, Version 4.5A“ der Firma TA Instruments ausgewertet. Die Heizrate betrug 10 K/min, bei einer Temperatur von 20°C bis 1000°C. Die Messungen wurden unter Sauerstoffatmosphäre (Raumluft) durchgeführt.

c) DMTA-Messungen

[0135] Dynamisch mechanische Thermoanalysen (DMTA) wurden mit Hilfe des Rheometers „Advanced Rheometric Expansion System (ARES)“ der Firma Rheometric Scientific angefertigt. Zur Auswertung wurde die Software „Rheometric Scientific, Version V6.5.8“ verwendet. Die Heizraten betragen in allen Fällen 3 K/min. Der Glasübergang T_g entspricht dem Maximum der $\tan(\delta)$ -Funktion und die Onset-Temperatur dem Verlust des Speichermoduls G' durch Anwendung der Tangentenmethode

d) FT-IR Charakterisierung

[0136] Die Charakterisierung der Materialien wurde mit Hilfe von FT-IR-Untersuchungen durchgeführt. Die Spektren wurden mit Hilfe des FT-IR-Mikroskops „Nicolet iN10“ der Firma Thermo Scientific aufgezeichnet. Gemessen wurde mit Hilfe eines ATR-Kristalls im Frequenzbereich von 500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} , wobei 64 Scans pro Messung aufgenommen wurden. Das optische Mikroskop hat eine Auflösung von 25 $\mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$, das FT-IR Spektrum wird mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} aufgenommen. Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm „Omnic 8.1.0.10“ der Firma „Thermo Scientific“ verwendet.

e) Bruchzähigkeit K_{IC}

[0137] K_{IC} -Messungen wurden mit Hilfe des Geräts „BT-FR2.5TH.D14“ der Firma Zwick/Roell (DE) durchgeführt. Dabei wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min geprüft. Die Prüfung erfolgte nach DIN ISO 13586. Zum Auswerten der Ergebnisse wurde die Software „testXpert II V3.1“ der Firma Zwick/Roell (DE) verwendet.

g) Wasseraufnahmekapazität

[0138] Die Wasseraufnahme wurde gemäß DIN EN ISO 62 durch 2-wöchiges Einlagern der getesteten Proben in dest. Wasser bei 70°C bestimmt. Die Masse der Prüfkörper wurde vor und nach der Einlagerung bestimmt und dadurch die Wasseraufnahme in % berechnet.

2. Eingesetzte Materialien

[0139] Primaset®PT15 (erhältlich von Lonza) ist ein Cyanatesterharz bestehend aus Oligo (3-methylen-1,5-phenylcyanat). PETI330 (erhältlich von UBE Industries Ltd.) ist ein vernetzbares Arylethynyl-terminiertes Polyimid mit einer Glasübergangstemperatur T_g von 330°C, bestimmt durch DSC (reines Harzpulver nach 1 Stunde

bei 371°C in einer Aluminiumschale bei einer Heizrate von 20°C/min). DABPA (erhältlich von GP Chemicals, Inc.) ist 2,2'-Diallylbisphenol A.

Darstellung der Materialien

a) Darstellung von CE/PETI (Noncovalent Full-IPN)

[0140] In einem 800 ml Einwegbecher wurde das Cyanatesterharz Primaset®PT15 eingewogen und bei 80°C 1 Stunde im Vakuumofen entgast. Anschließend wurde das Phenylethynyl-Polyimid PETI330 im Speedmixer bei einer Umdrehung von 1350 min⁻¹ und einem Druck von 100 mbar mit dem heißen Cyanatester vermischt und im Vakuumofen bei 80°C für 2 Stunden sowie bei 110°C für 1,5 Stunden entgast. Anschließend wurde die heiße Reaktionsmischung in eine auf 150°C vorgeheizte Gießform gegossen und im Umluftofen folgender Härtezyklus gefahren:

1. 150°C → 200°C Heizrate: 2 K/min
2. 200°C 4 h isotherm
3. 200°C → 250°C Heizrate: 2 K/min
4. 250°C 2,5 h isotherm
5. 250°C → 300°C Heizrate: 2 K/min
6. 300°C 3,5 h isotherm

[0141] Die Vernetzung der beiden getrennt voneinander vorliegenden duromeren Systeme wurde mit Hilfe von modulierter dynamischer Differenzkalorimetrie (mDSC) aufgezeichnet und charakterisiert. Die **Fig. 1** und **Fig. 2** zeigen die mDSC Messung eines Primaset®PT15/PETI330 Blends (Verhältnis von etwa 5:1). Die homogene Vernetzung des Cyanatesters begann bei einer Temperatur von 178°C und zeigte die maximale Enthalpie bei 186°C. Nachdem die Reinharzplatten bei einer Temperatur von 175°C gehärtet wurden, wurde das erhaltene Material erneut mittels MDSC untersucht. Im zweiten Heizzyklus (**Fig. 2**) war ein Signal, beginnend bei einer Temperatur von 295°C mit einer maximalen Enthalpie bei 342°C zu erkennen, was auf die homogene Vernetzung des PETI Harzes zurückgeführt werden kann.

[0142] Die thermo-mechanischen Eigenschaften des Primaset®PT15/PETI330 Blends wurden mit Hilfe von DMTA Messungen untersucht und sind in Tab. 1 zusammenfassend dargestellt.

Tab. 1: Zusammenfassung der thermo-mechanischen Eigenschaften der gehärteten Materialien aus dem Cyanatester Primaset®PT-15 und dem Polyimid PETI330.

Gewichtsanteil PETI330 / Gew.-%	T_g^a / °C	T_{onset}^{Fehler!} Textmarke nicht definiert. / °C	T_d^b / °C	T_{5% weight loss}^{Fehler!} Textmarke nicht definiert. / °C
23	282 / 334	257 / 315	423 / 616	429
17	286 / 330	256 / 311	424 / 612	428
9	283 / 327	283	424 / 609	429
5	282 / 322	278	424 / 620	430

^a: Gemessen mit UMTA

^b: Gemessen mit TGA

[0143] Ein DMTA Spektrum der Primaset®PT15/PETI330 Blends ist exemplarisch in **Fig. 3** dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die tan(δ)-Funktion zwei Maxima besitzt. Daraus schließend und anhand der Erkenntnisse der mDSC Messungen ist davon auszugehen, dass sich zwei unabhängig voneinander vorliegende, also nicht miteinander verknüpfte Matrixsysteme in der Form eines „Noncovalent Full-IPN“ ausgebildet haben, d. h. das vernetzbare organische Cyanatesterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid liegen jeweils in Form von nicht-kovalent gebundenen polymeren interpenetrierenden Systemen vor.

b) Darstellung von CE/PETI/DABPA Sequentiell-IPN

[0144] In einen 800 ml Einwegbecher wurde das Cyanatesterharz Primaset®PT15 eingewogen und bei 80°C im Vakuumofen für 1 Stunde entgast. Anschließend wurde das Phenylethynyl-Polyimid PETI330 und der Phasenvermittler DABPA im Speedmixer bei einer Umdrehung von 1350 min⁻¹ und einem Druck von 100 mbar mit dem heißen Cyanatesterharz vermischt. Die Mischung wurde bei 80°C für 1,5 Stunden im Vakuumofen entgast, in eine auf 130°C vorgeheizte Gießform gegossen und folgender Härtezyklus gefahren:

1. 130°C → 165°C
2. 165°C 4 h isotherm
3. 165°C → 240°C Heizrate: 2 K/min
4. 240°C 2,5 h isotherm
5. 240°C → 300°C Heizrate: 2 K/min
6. 300°C 3,5 h isotherm

[0145] Die Vernetzung der beiden duromeren Systeme mit Hilfe des Phasenvermittlers DABPA wurde mit Hilfe von mDSC Messungen charakterisiert. In den **Fig. 4** und **Fig. 5** ist die mDSC Messung eines Primaset®PT 15/PETI330/DABPA Blends (Verhältnis etwa 100:20:5) exemplarisch dargestellt. Die Vernetzung des Cyanatesters, katalysiert durch die Hydroxidfunktionalität von DABPA, beginnt bei einer Temperatur von 130°C und besitzt eine maximale Enthalpie bei einer Temperatur von 235°C (**Fig. 4**). Weiterhin ist in diesem mDSC Spektrum ein Signal beginnend bei 325°C mit einer maximalen Enthalpie bei 367°C zu erkennen, was auf eine zweite exotherme Reaktion hinweist. Nachdem die Reinharzplatten bei einer Temperatur von 165°C gehärtet wurden, wurde das erhaltene Material erneut mittels mDSC untersucht (**Fig. 5**). Im zweiten Heizzyklus ist eine exotherme Reaktion beginnend bei einer Temperatur von 260°C und einer maximalen Enthalpie bei 290°C zu erkennen, was auf die Reaktion der terminalen Phenylethynyl-Gruppe von PETI330 und der Allylfunktionalität des Phasenvermittlers DABPA zurückgeführt werden kann. Diese findet im Vergleich zur homogenen Vernetzung des PETI330 Harzes bei einer niedrigeren Temperatur statt.

[0146] In **Fig. 6** sind die mDSC Spektren der zweiten Heizzyklen der Primaset®PT15/PETI330 Blends mit und ohne den Zusatz von DABPA vergleichend dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Vernetzung von PETI330 mit Hilfe des allylischen DABPA bei einer um 30°C niedrigeren Temperatur beginnt, als die homogene Vernetzung von PETI330.

[0147] Die thermo-mechanischen Eigenschaften der Primaset®PT15/PETI330/DABPA Blends wurden mit Hilfe von DMTA Messungen untersucht und sind in Tab. 2 zusammenfassend dargestellt.

Tab. 2: Zusammenfassung der thermo-mechanischen Eigenschaften der gehärteten Materialien aus Primaset®PT15/PETI330/DABPA.

Gewichtsanteil PETI330 / Gew.-%	Gewichtsanteil DABPA / Gew.-%	T_g ^{Fehler!} Textmarke nicht definiert. / °C	T_{onset} ^{Fehler!} Textmarke nicht definiert. / °C	T_d ^{Fehler!} Textmarke nicht definiert. / °C	T_{5% weight} ^{Fehler!} loss Textmarke nicht definiert. / °C
22	6	307	266	418 / 606	423
16	4	318	276	417 / 583	421
8	2	328	284	417 / 587	421
4	0,95	315	281	417 / 590	422

°: Gemessen mit DMTA

^b: Gemessen mit TGA

[0148] In **Fig. 7** ist exemplarisch ein DMTA Spektrum des Materials bestehend aus Primaset®PT15/PETI330/DABPA (Verhältnis von etwa 100:20:5) dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass das Material nach der Härtung

bei 300°C nur noch einen T_g und einen T_{onset} besitzt, welcher von dem T_g und dem T_{onset} der Primaset®PT 15/PETI330 Noncovalnt Full-IPN's verschieden ist (vgl. Tab. 1 und Tab. 2). Alle dargestellten Materialien (vgl. Tab. 2) wiesen im DMTA Spektrum nur einen T_{onset} und einen T_g auf, was auf die Ausbildung eines homogenen Netzwerks hinweist.

[0149] Daraus und aus den Ergebnissen der mDSC Messungen kann geschlossen werden, dass durch den Zusatz des allylischen Phasenvermittlers DABPA das Triazinnetzwerk, ausgehend von dem Cyanatester Primaset®PT15 und das Polyimidnetzwerk, ausgehend von PETI330, kovalent miteinander verknüpft werden und ein sequentielles IPN resultiert; d. h. das vernetzbare organische Cyanatesterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid reagieren durch den mindestens einen allylischen Phasenvermittler unter Ausbildung eines kovalent gebundenen polymeren interpenetrierenden Systems.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- US 4370462 [0004, 0004]
- US 4774282 [0005, 0005]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

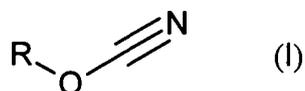
- T. Iijima, T. Tomohiro and M. Tomoi, Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88, 1–11 [0004]
- M. DiBerardino, Dissertation, 1993, Lehigh University [0004]
- I. Hamerton, High Performance Polymers, 1996, 8, 83–95 [0005]
- J. Fan, X. Hu and C. Y. Yue, Journal of Polymer Science: Part 8: Polymer Physics, 2003, 41, 1123–1134 [0005]
- A. Gu, Composites Science and Technology, 2006, 66, 1749–1755 [0005]
- I. Hamerton, J. M. Bartona, A. Chaplinb, B. J. Howlina and S. J. Shawb, Polymer, 2001, 42, 2307–2319 [0005]
- C. Gouri, C. P. Reghunadhan Nair, R. Ramaswamy and K. N. Ninan, European Polymer Journal, 2002, 38, 503–510 [0005]
- J. M. Barton, I. Hamerton and J. R. Jones, Polymer International, 1992, 29, 145–156 [0005]
- C. Gouri, C. P. Reghunadhan Nair, R. Ramaswamy and K. N. Ninan, European Polymer Journal, 2002, 38, 503–510 [0005]
- G. Anuradha and M. Sarojadevi, High Performance Polymers, 2006, 18, 1003–1018 [0005]
- X. Hu, J. Fan and C. Y. Yue, Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80, 2437–2445 [0005]
- I. Hamerton, J. M. Bartona, A. Chaplinb, B. J. Howlina and S. J. Shawb, Polymer, 2001, 42, 2307–2319 [0005]
- Yanfeng Liu, Zhen Wang, Gao Li and M. Ding, High Performance Polymers, 2010, 22, 95–108 [0006]
- M. Miyauchi, Y. Ishida, T. Ogasawara and R. Yokota, Reactive and Functional Polymers, 2013, 73, 340–345 [0006]
- DIN ISO 13586 [0137]
- DIN EN ISO 62 [0138]

Patentansprüche

1. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung, umfassend

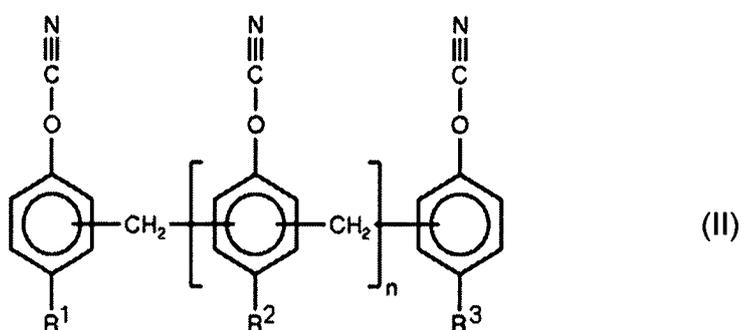
- a) ein vernetzbares organisches Cyanatesterharz, und
b) ein vernetzbares Arylethynyl-terminiertes Polyimid.

2. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (I) ist:



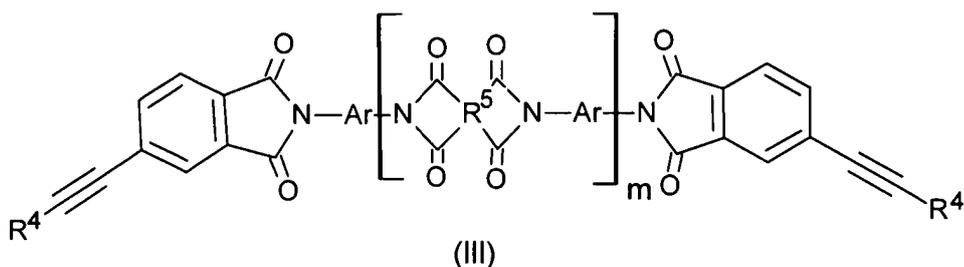
wobei R eine Alkyl-, Alkenyl- oder Aryl-Gruppe darstellt, optional umfassend mindestens eine weitere Cyanatestergruppe.

3. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das vernetzbare organische Cyanatesterharz eine Verbindung der Formel (II) ist:

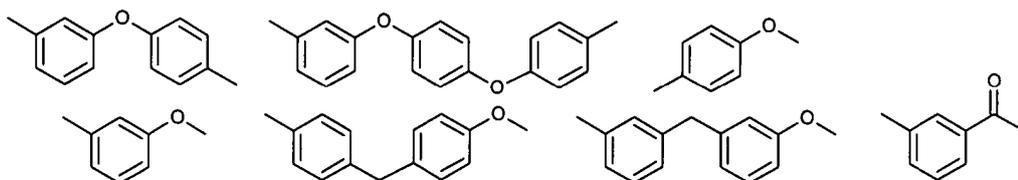


wobei R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt.

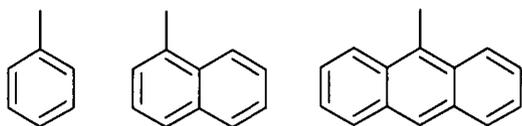
4. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid eine Verbindung der Formel (III) ist:



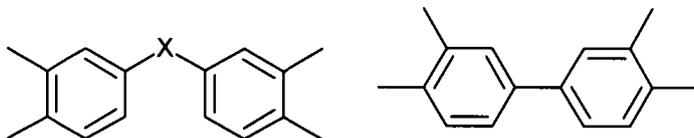
wobei Ar ein Zwischensegment darstellt, das ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend



R⁴ eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend



R⁵ eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend



wobei X eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend -O-, -S-, -S(O₂)-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, 3-oxyphenoxy, 4-oxyphenoxy, 4'-oxy-4-biphenoxy und 4-[1-(4-oxyphenyl)-1-methylethyl]-phenoxy, und

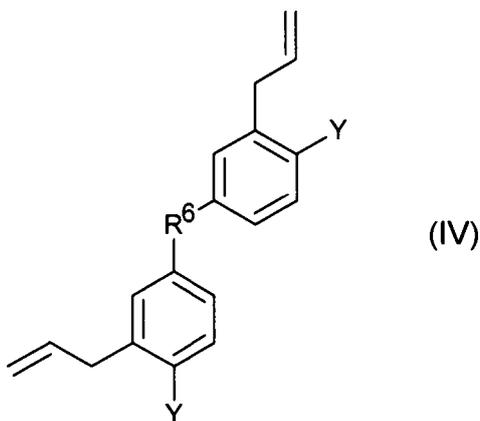
m eine ganze Zahl von 1 bis 40 darstellt.

5. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei das vernetzbare organische Cyanatesterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid jeweils in Form von nicht-kovalent gebundenen polymeren interpenetrierenden Systemen vorliegen.

6. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanatesterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew.) von 200:10 bis 20:10 enthält.

7. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung mindestens einen allylischen Phasenvermittler umfassend mindestens zwei funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine, Anhydride, Cyanatester, Epoxide und Mischungen hiervon, umfasst.

8. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, wobei der mindestens eine allylische Phasenvermittler eine Verbindung der Formel (IV) ist:



wobei R⁶ eine Gruppe darstellt ausgewählt aus der Gruppe umfassend -O-, -S-, -S(O)₂-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, 3-oxyphenoxy, 4-oxyphenoxy, 4'-oxy-4-biphenoxy und 4-[1-(4-oxyphenyl)-1-methylethyl]-phenoxy; und Y eine funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, primäre Amine, sekundäre Amine, Anhydride, Cyanatester, Epoxide und Mischungen hiervon, darstellt.

9. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, wobei das vernetzbare organische Cyanatesterharz und das vernetzbare Arylethynyl-terminierte Polyimid durch den mindestens einen allylischen Phasenvermittler unter Ausbildung eines kovalent gebundenen polymeren interpenetrierenden Systems reagieren.

10. Polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei die polymerisierbare Duomer-Zusammensetzung das vernetzbare organische Cyanatesterharz und das vernetzbare

Arylethynyl-terminierte Polyimid und den mindestens einen allylischen Phasenvermittler in einem Gewichtsverhältnis (Gew./Gew./Gew.) von 200:10:2 bis 20:10:1 enthält.

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

12. Verfahren zur Herstellung eines polymerisierten Duromers gemäß Anspruch 11, umfassend die Schritte
i) Bereitstellung einer polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6,
ii) Polymerisation der polymerisierbaren Duromer-Zusammensetzung aus Schritt i) bei einer Temperatur in einem Bereich von 100 bis 330°C.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die polymerisierbare Duromer-Zusammensetzung aus Schritt i) mit mindestens einem allylischen Phasenvermittler, wie in einem der Ansprüche 7 oder 8 definiert, vor Schritt ii) in Kontakt gebracht wird.

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

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

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

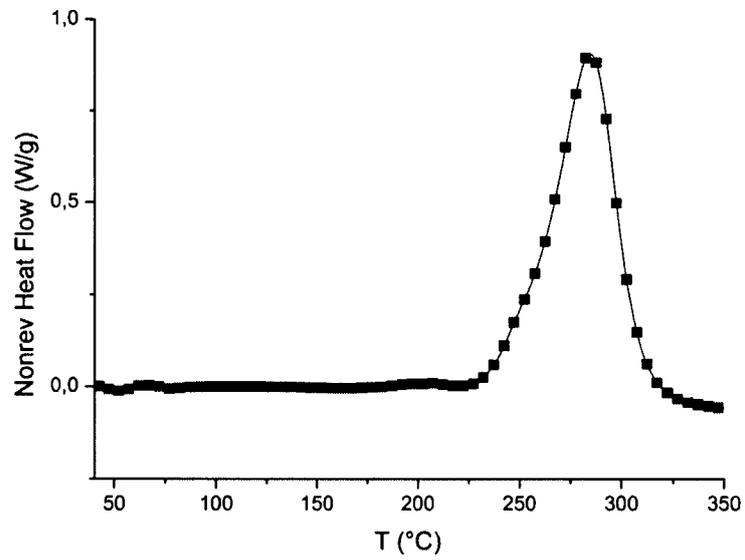


Fig. 1

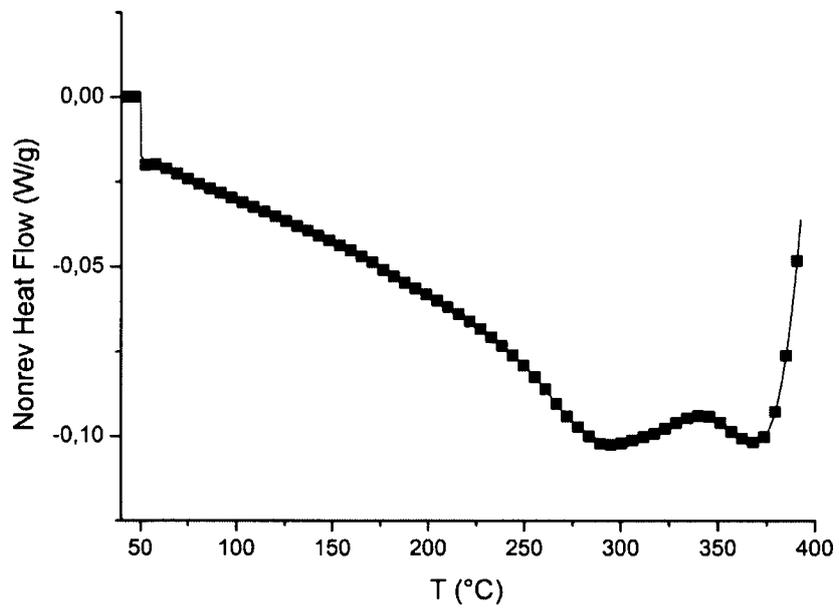


Fig. 2

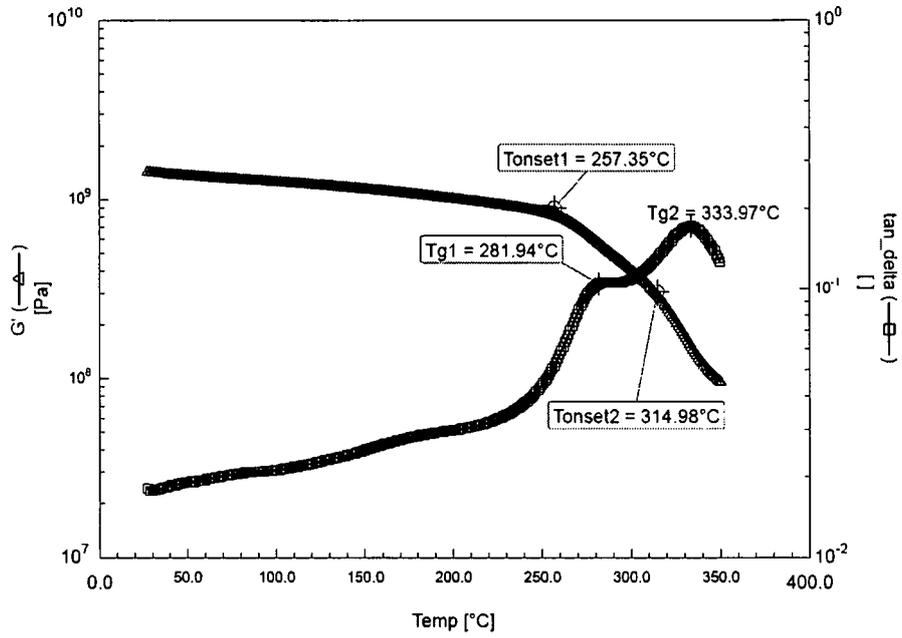


Fig. 3:

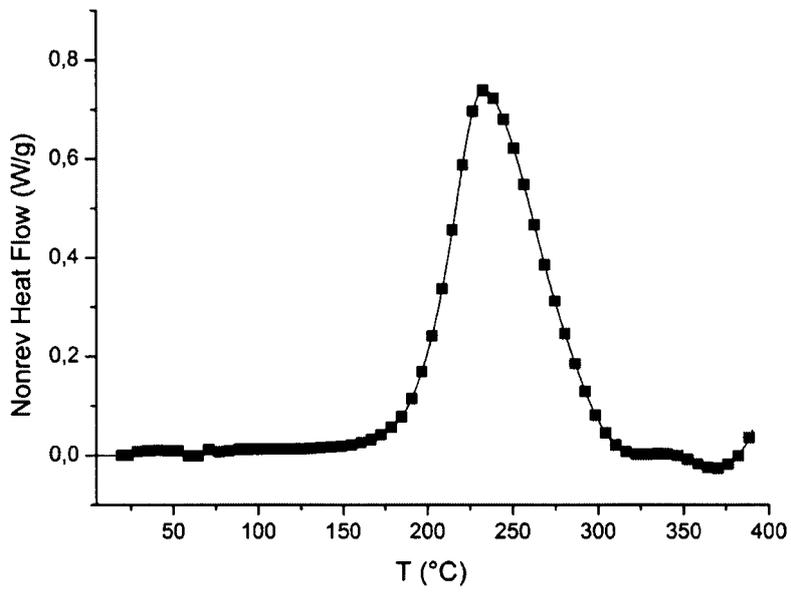


Fig. 4

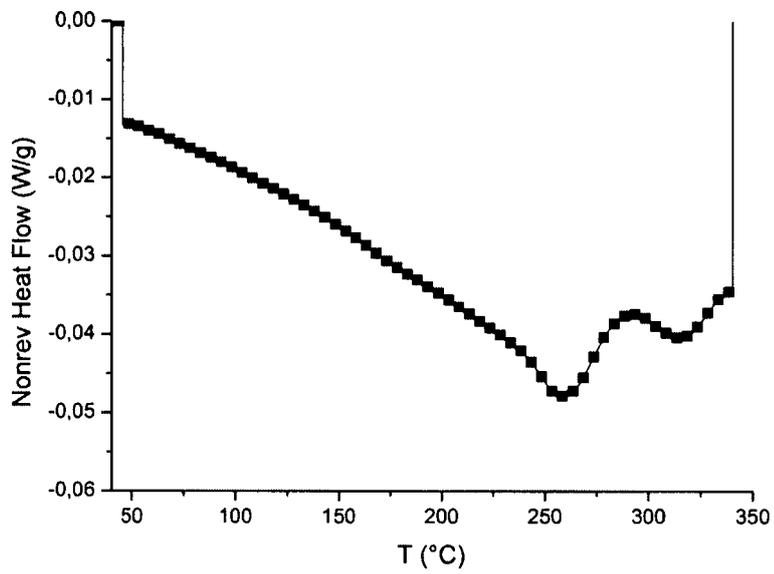


Fig. 5

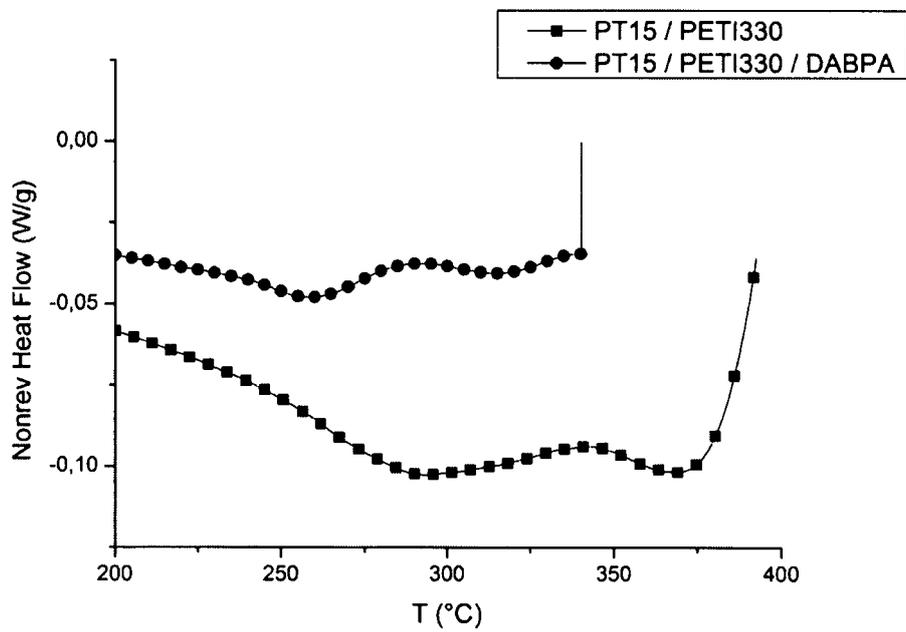


Fig. 6

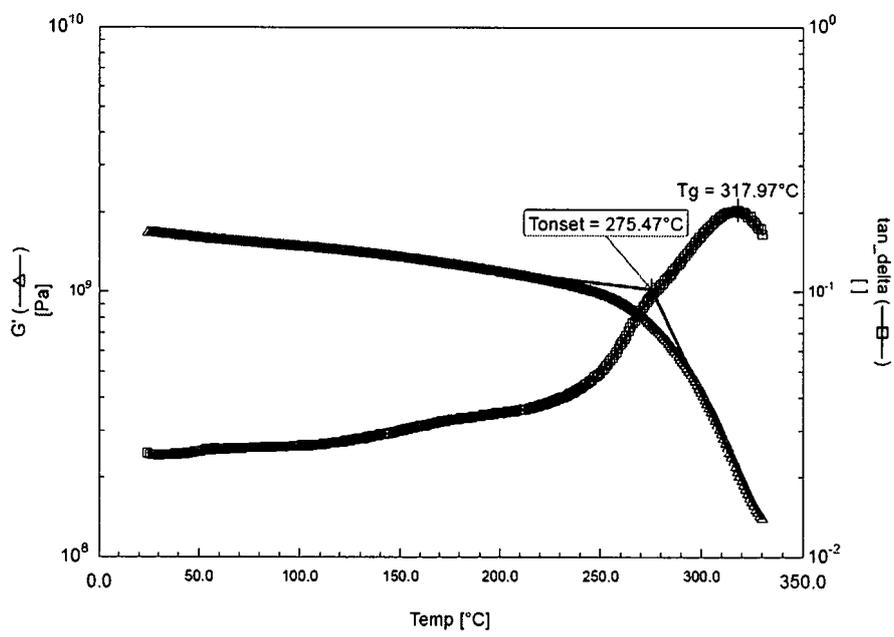


Fig. 7