



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 33 358 T2** 2004.12.30

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 764 180 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 33 358.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB95/01303**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 921 054.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 95/033785**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.06.1995**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **14.12.1995**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.03.1997**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.12.2004**

(51) Int Cl.7: **C08G 59/38**
C08L 63/00

(30) Unionspriorität:

9411367 07.06.1994 GB

(73) Patentinhaber:

Cytec Technology Corp., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:

Diehl, Glaeser, Hiltl & Partner, 80333 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU,
MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**MCGRAIL, Terence, Patrick, Saltburn-by-the-Sea,
Cleveland TS13 5LX, GB; JENKINS, Derek,
Stephen, Middlesbrough, Cleveland TS9 5PN, GB;
CARTER, Thomas, Jeffrey, Middlesbrough,
Cleveland TS8 9OR, GB; CIRISCIOLI, Robert,
Peter, Phoenix, US; LUCAS, Douglas, Scott,
Scottsdale, US; MASKELL, Kelvin, Robert,
Chandler, US**

(54) Bezeichnung: **HÄRTBARE ZUSAMMENSETZUNGEN**

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

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

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft härtbare Zusammensetzungen.

[0002] Die Verwendung härterer Zusammensetzungen, wie etwa Epoxy-, Cyanat-, Phenol- und ähnliche Harze, sowohl verstärkte als auch unverstärkte, ist seit langer Zeit auf einem weiten Gebiet kommerzieller und militärischer Anwendungen bekannt. Von besonderer Bedeutung ist die Verwendung derartiger Harze, welche mit kontinuierlichen Fasern – sowohl unidirektionalen als auch Webfasern-verstärkt sind, für strukturelle Anwendungen, wie etwa Luft- und Raumfahrzeugteile, wie etwa Luftfahrzeugheckbauteile und Flügelstrukturen. Viele dieser Anwendungen umfassen die Verwendung multifunktionaler Epoxyharze, wie etwa Tetraglycidylverbindungen, welche unter Verwendung von Diaminhärtern gehärtet werden.

[0003] Während Kompositmaterialien, welche aus diesen Harzen hergestellt werden, einen verhältnismässig hohen Modul und eine verhältnismässig hohe T_g (T_g , glass transition temperature, Glasübergangstemperatur) aufweisen, sind diese jedoch gewöhnlich spröde. Eine Anzahl von Versuchen wurde darauf verwendet, die mechanischen Eigenschaften der Harzsysteme, sowohl im Hauptharzsystem als auch in den interlaminaeren Regionen in laminierten faserverstärkten Kompositmaterialien zu verbessern. Um die Zähigkeit zu verbessern, umfassen diese beispielsweise typischerweise die Zugabe von Kautschuken, Thermoplasten, bestimmten Füllstoffen, interlaminaeren Zähmachern, etc., oftmals in Kombination.

[0004] Beispiele für zähgemachte Harzsysteme werden in US-A-4482660, US-A-4500660, US-A-4680076, US-A-4783506, US-A-4863787, US-A-4977215, US-A-4977218, EP-A-71197 und EP-A-559437 gefunden. Kurze Einzelheiten der Offenbarungen dieser Dokumente sind unten angegeben.

[0005] US-A-4482660 und US-A-4500660 offenbaren beide Epoxyharzsysteme, welche abgeleitet sind von Epoxyharzen, einem Reaktionsprodukt eines Epoxyharzes und eines Butadien/Acrylnitrilcopolymeren mit Carboxylgruppen und eines Härtungsmittels, wie etwa Dicyandimid oder 4,4'-Diaminodiphenylsulfon. Obwohl keine spezifischen Einzelheiten offenbart sind, behaupten beide Dokumente, dass eine Verwendung eines Reaktionsprodukts eines Epoxyharzes und eines festen Kautschuks nicht zu zweckmässigen Eigenschaften entweder in der härtbaren Zusammensetzung oder in den daraus hergestellten gehärteten Gegenständen führt. Es wird behauptet, dass die Viskosität der härtbaren Zusammensetzung eingestellt werden kann durch die Zugabe fester Kautschukpartikel, z. B. Nitrilkautschuke mit Carboxylgruppen, dazu.

[0006] US-A-4680076 offenbart ein zähes gehärtetes Harzsystem mit einer phaseninvertierten Morphologie, abgeleitet von einem Polyepoxyharz, einem aromatischen Oligomer (d. h. Thermoplast), einem aromatischen Diaminhärter und einem reaktiven Flüssigkautschuk.

[0007] US-A-4783506 und US-A-4863787 offenbaren eine härtbare Zusammensetzung, welche auf einem Polyepoxyharz, einem aromatischen Oligomer, einem Diaminhärter für das Epoxyharz und einem reaktiven (z. B. Carboxylfunktionalität) festen Kautschuk basiert, wobei der letztere als nicht schmelzbare Partikel mit einer mittleren Grösse zwischen 10 μ und 75 μ vorhanden ist. Die Umwandlung des Kautschuks in nicht schmelzbare Teilchen wird vorzugsweise erreicht – in situ – durch Entfernen von Lösungsmittel von dem Epoxy/Oligomer/Kautschukgemisch, unter Erwärmen von diesem. Unter Verwendung der Zusammensetzung zur Bildung faserverstärkter Kompositmaterialien wird ein grosser Teil der Partikel durch die Fasern „filtriert“ und verbleibt auf der Prepregoberfläche, um als interlaminaere Zähmacher zu wirken. Auf alternative Weise können die Partikel, welche vermutlich vorgeformt sind, direkt auf die Oberfläche der Prepregs aufgebracht werden.

[0008] US-A-4977215 und US-A-4972218 offenbaren ähnliche Harzsysteme, wie US-A-4783506 und US-A-4863787, jedoch bei welchen die nicht schmelzbaren Kautschukteilchen vorgeformt werden, eine Glasübergangstemperatur T_g oberhalb von 15°C aufweisen, eine Grösse im Bereich von 1 μ bis 75 μ aufweisen und vernetzte carboxylierte Dienkautschuke oder carboxylierte Acrylkautschuke umfassen. Wiederum verbleiben unter Verwendung der Zusammensetzung zur Bildung faserverstärkter Kompositmaterialien ein grosser Teil der Partikel, wenn nicht sogar sämtliche Partikel auf der Prepregoberfläche, um als interlaminaere Zähmacher zu wirken.

[0009] EP-A-71197 betrifft primär neue Diaminhärter für härtbare Zusammensetzungen, offenbart jedoch wiederum die Verwendung dessen, was als Flexibilisierungsmittel bezeichnet wird, oder elastomere Verbindungen, wie etwa Kautschuke und Thermoplasten.

[0010] EP-A-559437 befasst sich mit einem besonderen Problem, welches bei Herstellung wabenverstärkter

Strukturen auftaucht, welche mit harzprägnierten Stoffen bedeckt sind; es handelt sich um die Porosität in den Stoffen, die sie durch Zerdrücken des imprägnierten Stoffes löst, um einen bestimmten Bedeckungsfaktor K_p wie dort definiert, zu erreichen. Wie EP-A-559437 offenbart, lösen die Flüssigkautschuksysteme, ob als zugegebenes Produkt vorhanden oder als ein Reaktionsprodukt oder allein oder zusammen mit einem festen Kautschuk oder festen Kautschuksystemen nicht in angemessener Weise das Porositätsproblem. EP-A-559437 offenbart zerdrückende Stoffe, welche mit einer Zusammensetzung von Epoxyharz, Vor-Härtungsmittel und festem Kautschuk, entweder ohne reaktive Gruppen oder mit reaktiven Gruppen, imprägniert sind. Die bevorzugte Zusammensetzung gibt den festen Kautschuk in einem leicht vernetzten Zustand zu.

[0011] In diesen bekannten Harzsystemen wird die zähmachende Wirkung erhalten durch die Erzeugung verhältnismässig grosser, nicht schmelzbarer Kautschukpartikel, deren Phase sich vom Epoxyharz während Härtung trennte. Werden härtbare Zusammensetzungen, welche vorgebildete Kautschukpartikel aufweisen, z. B. US-A-4977215 und US-A-4977218, zur Herstellung von Prepregmaterialien verwendet, weisen die Fasern eine Filterwirkung auf die Partikel auf, was auf wirksame Art und Weise die zähmachende Wirkung des Kautschuks auf die interlaminaeren Regionen der Kompositmaterialien beschränkt. Demzufolge werden die interlaminaeren Eigenschaften derartiger Kompositmaterialien vergrössert, infolge der Gegenwart des Kautschuk-Zähmachers zu einem deutlich geringeren Ausmass.

[0012] Desweiteren, wie in Verbindung mit EP-A-559437 diskutiert wurde, stellt die Herstellung von Waben- und ähnlichen lasttragenden Strukturen besondere Schwierigkeiten dar. Eine derartige vorgeschlagene Anwendung von Wabenstrukturen umfasst Luft- und Raumfahrzeugkomponenten, z. B. Flugzeugheckeinheiten, bei welchen Prepregs zur Bildung einer kontinuierlichen Hülle über ein wabenverstärkendes Element verwendet werden. Derartige strukturelle Komponenten erfordern unter anderem Reissfestigkeit (tensile strength) bei Hoch-/Niedrigtemperatur. Wie oben diskutiert, schlägt EP-A-559437 vor, das Porositätsproblem durch Zerdrücken des Stoffs zu lösen. Jedoch ist es in allen Fällen erforderlich, verhältnismässig niedrige Formdrucke zu verwenden, z. B. etwa 0,3 MPa, um Zerdrücken des Wabenmaterials zu vermeiden.

[0013] Demzufolge sind die rheologischen Eigenschaften der härtbaren Zusammensetzungen wesentlich, welche für eine derartige Verwendung in Betracht gezogen werden, da eine zu hohe Viskosität Harzfluss in die Lufttaschen unter dem angewandten Druck verhindert, und auf diese Weise flüchtigen Dampf einfängt, welcher blasenbildend wirkt, wobei Hohlräume gebildet werden, und eine zu niedrige Viskosität bewirkt, dass das Harz selbst unter dem mildesten angewandten Druck aus den Fasern heraus fliesst.

[0014] Die bekannten vorgeschlagenen oben diskutierten härtbaren Zusammensetzungen weisen ernste Nachteile bei Erwägung für derartige Anwendungen auf. Beispielsweise führt die Verwendung thermoplastischer Zähmacher zu einer signifikanten Erhöhung der Viskosität und folglich der Elastizität der Zusammensetzung. Die Verwendung von Flüssigkautschuken allein beeinflusst nicht in signifikanter Weise die Viskosität und folglich die Elastizität der sie umfassenden Zusammensetzungen. Die Verwendung nicht schmelzbarer Partikel allein weist keine signifikante Wirkung auf die Viskosität der Zusammensetzung auf und folglich ist die Elastizität zu niedrig. Die Verwendung von festen Kautschuken, welche vernetzen können, d. h. wenn die nicht schmelzbaren Partikel in situ gebildet werden, führt wiederum zu verhältnismässig hoher Viskosität, wenn die Zusammensetzung in ausreichender Weise erwärmt wird, so dass der Kautschuk reagiert. Die Verwendung von leicht vernetzten festen Kautschuken, z. B. wie in EP-A-559437, führt zu Zusammensetzungen von hoher Viskosität, folglich zum Erfordernis, den Stoff unter hohem Druck zu zerdrücken, um eine hohe Bedeckung zu erhalten. Zusätzlich erfordert in EP-A-559437 die Verwendung nicht-reaktiver fester Kautschuke die Verwendung spezieller dicht-gewobener Stoffe und wiederum folglich das Bedürfnis, den Stoff zu zerdrücken, um Imprägnierung zu erhalten. Desweiteren können in den zerdrückten Stoffen von EP-A-559437 die niedrigen Drucke zu schwacher Bindung der Stoffe an die Wabenstrukturen durch Verhinderung eines ausreichenden Flusses der Zusammensetzung führen, um anhaftende Stücke (fillets) mit den Wabenwänden zu bilden.

[0015] Es ist eine primäre Aufgabe der Erfindung, härtbare Zusammensetzungen unter Verwendung eines festen Kautschuks bereitzustellen, wobei die Zusammensetzungen zu gehärteten Polymermatrizen führen, wobei der Kautschuk im wesentlichen überall darin dispergiert ist, so dass eine homogene oder feine Partikelmorphologie erhalten wird.

[0016] Es ist ebenfalls eine Aufgabe der Erfindung, derartige härtbare Zusammensetzungen bereitzustellen, bei welchen die erforderlichen rheologischen Eigenschaften für ausgewählte Anwendungen hergestellt werden.

[0017] Die Aufgaben der Erfindung werden erfüllt durch die Bereitstellung einer härtbaren Zusammensetzung

zung, bei welcher ein fester Kautschuk durch Vor-Reaktion in situ, mit wenigstens einem Anteil eines in der Zusammensetzung vorhandenen Epoxyharzes, gebildet worden ist.

[0018] Insbesondere umfasst, gemäss der Erfindung, eine härtbare Zusammensetzung:

- (a) wenigstens eine erste Epoxyharzmonomerkomponente umfassend Monomere mit einer Epoxyfunktionalität von mehr als drei, die wenigstens 0,05 Gewichts-% oligomere Epoxyspezies (bezogen auf das Epoxyharz) aufweist, und die ein Polyglycidylderivat oder ein Oligomer eines Polyglycidylderivates von wenigstens einer Verbindung ausgewählt aus aromatischen Diaminen, aromatischen monoprimary Aminen und Aminophenolen ist;
- (b) wenigstens eine zweite Epoxyharzkomponente umfassend Monomere mit einer Epoxyfunktionalität von mehr als eins, jedoch nicht mehr als drei;
- (c) wenigstens ein Härtungsmittel für das Epoxyharz und
- (d) ein Reaktionsprodukt, gebildet in situ durch Vor-Reaktion
- (i) eines festen Kautschuks, welcher wenigstens 2,5 Gew.-% reaktive Carboxylgruppen aufweist, und welcher quellbar durch ein Reaktionsgemisch, in welchem das Reaktionsprodukt gebildet wird, oder darin löslich ist, mit
- (ii) wenigstens einem Anteil von in der ersten Epoxyharzkomponente vorhandenen Oligomeren, in Gewichtsverhältnissen des Kautschuks zu erstem Epoxyharz zwischen 1 : 1 und 1 : 20, in Gegenwart eines Katalysators, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkyltriphenylphosphoniumiodid, -bromid- oder -chlorid, Zinnoctoat und Chromoctoat, wobei die Alkylgruppe ausgewählt ist aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl und n-Decyl.

[0019] Es wurde gefunden, dass die resultierende härtbare Zusammensetzung im wesentlichen homogen ist, welche betrachtet wird, d. h. der Kautschuk ist nicht sichtbar detektierbar, durch Reaktion des Kautschuks mit den Epoxyharzkomponenten vor der Zugabe der verbleibenden Komponenten der härtbaren Zusammensetzung. In Matrizen, welche erhalten werden durch Härten der Zusammensetzungen gemäss der Erfindung, ist die Morphologie im Allgemeinen homogen – ist der Kautschuk jedoch detektierbar, d. h. weist er Partikel-Morphologie auf, ist diese in Form sehr feiner Partikel, d. h. im wesentlichen kleiner als 5 µ und insbesondere nicht grösser als 1 µ.

[0020] Zusätzlich, wie in mehr Einzelheiten unten diskutiert wird, sind die viskoelastischen Eigenschaften der härtbaren Zusammensetzung steuerbar, so dass Imprägnierung ermöglicht wird, und dass eine nachfolgende Herstellung von Strukturen, wie etwa Stoff-verstärkte Wabenstrukturen erfolgen kann.

[0021] Es wurde gefunden, dass die Reaktion, welche das Reaktionsprodukt herstellt, in erster Linie zwischen dem Kautschuk und oligomeren Epoxyspezies erfolgt, welche in dem Epoxyharz vorhanden sind. Vorausgesetzt, dass oligomere Spezies vorhanden sind, umfasst das Reaktionsprodukt entweder einen Kautschuk, der mit wenigstens einem Teil eines Gemisches von beiden der Epoxyharzkomponenten reagiert hat: oder auf alternative Weise, und in einer besonders bevorzugten Form der Erfindung umfasst das Reaktionsprodukt einen Kautschuk, der nur mit wenigstens einem Teil der ersten Epoxyharzkomponente reagiert hat.

[0022] Die Menge derartiger im Epoxyharz vorhandener oligomerer Spezies beträgt wenigstens 0,05 Gewichts-%; vorzugsweise wenigstens 0,5 Gewichts-%. Praktisch enthalten Epoxyharzsysteme jedoch signifikante Mengen oligomerer Spezies, welche während der Herstellung der Harze erzeugt werden. Die Mindestmengen derartiger oben angegebener oligomerer Spezies werden abgeleitet von Überlegungen zu stöchiometrischen Anforderungen, welche auf potentiellen Reaktionsmechanismen beruhen. Jedoch können die Typen oligomerer Spezies, welche im Epoxyharz vorhanden sind, von Harz zu Harz in Abhängigkeit vom Herstellungsweg variieren und infolge dessen können grössere Mengen oligomerer Spezies erforderlich sein (so dass die Gegenwart ausreichender Mengen geeigneter reaktiver Spezies gewährleistet wird). Hinsichtlich kommerziell verfügbarer Epoxyharze, ist es in der Praxis folglich bevorzugt, dass das Epoxyharz wenigstens 5 Gewichts-%, vorzugsweise wenigstens 7,5 Gewichts-% und insbesondere wenigstens 15 Gewichts-% oligomere Spezies aufweist.

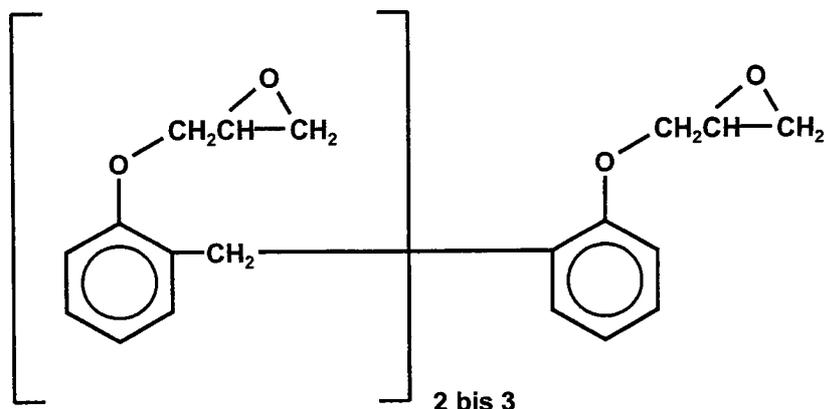
[0023] Bei der Herstellung des Reaktionsprodukts, betragen die Verhältnisse des Kautschuks zu Epoxyharz zwischen 1 : 1 und 1 : 20, vorzugsweise zwischen 1 : 2,5 und 1 : 17 und insbesondere zwischen 1 : 2,5 und 1 : 16,5.

[0024] Vorzugsweise umfasst die zweite Epoxyharzkomponente ein Glycidylderivat von einem oder mehreren von:
aromatischen Diaminen,

aromatischen monoprimary Aminen,
Aminophenolen,
mehrwertigen Phenolen,
mehrwertigen Alkoholen,
Polycarbonsäuren.

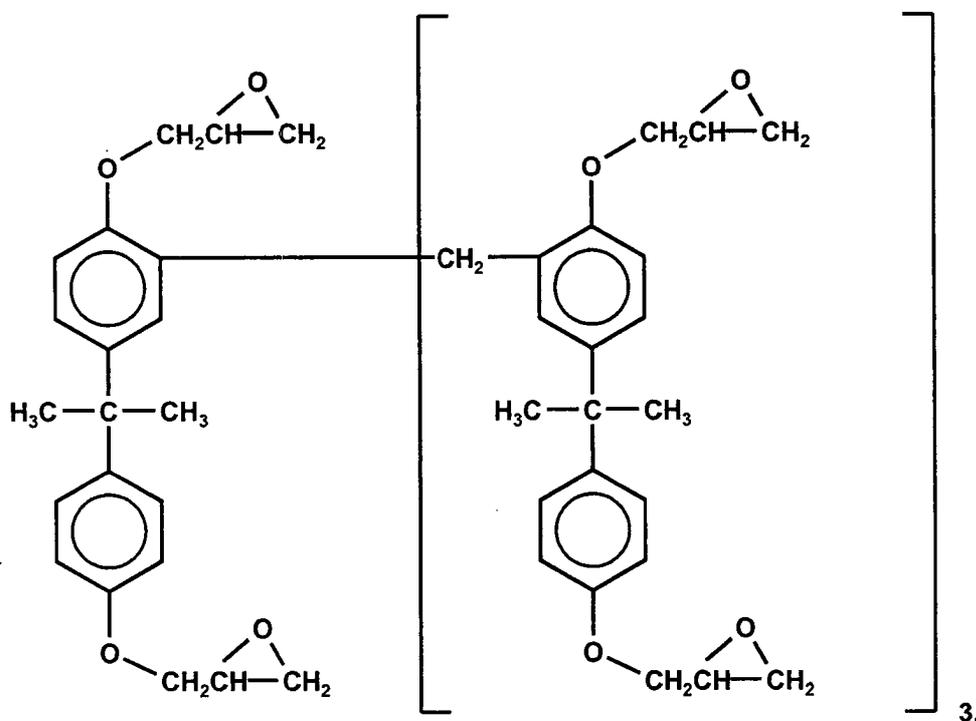
[0025] Beispiele für derartige Verbindungen, welche zweckmässig als die erste Epoxyharzkomponente sind, sind wie folgt:

- N,N,N',N'-Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan, z. B. "MY 9663" von Ciba-Geigy verkauft;
- N,N,N',N'-Tetraglycidyl-bis(4-aminophenyl)-1,4-diisopropylbenzol, z. B. Epon 1071, verkauft von Shell Chemical Co, Viskosität 18–22 Poise bei 110°C;
- N,N,N',N'-Tetraglycidyl-bis(4-amino-3,5-dimethylphenyl)-1,4-diisopropylbenzol, z. B. Epon 1072 verkauft von Shell Chemical Co., Viskosität 30–40 Poise bei 110°C;
- Glycidylether von Phenolnovolakharzen, z. B. "DEN 438" verkauft von Dow, unterschiedliche Typen in der Klasse niedriger Viskosität, von welchen diejenigen bevorzugt sind bei der Herstellung von Zusammensetzungen gemäss der Erfindung, und welche typischerweise die Formel aufweisen: –



und

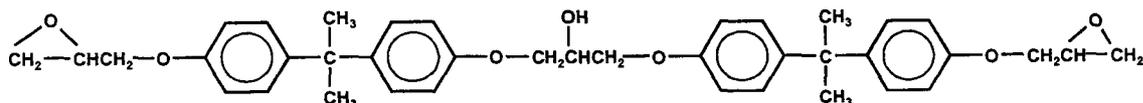
- Glycidylether von Bisphenol-A-Novolakharzen, welche typischerweise die Formel aufweisen: –



[0026] Insbesondere bevorzugt für die erste Epoxykomponente ist N,N,N',N'-Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 112 bis 125,5.

[0027] Beispiele für Derivate, welche als die zweite Epoxyharzkomponente zweckmässig sind, sind wie folgt:

– Glycidylether von Bisphenol-A-basierenden Materialien, z. B. DER 661, verkauft von Dow, welche die Formel aufweisen: –

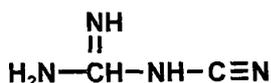


- Triglycidylether von 4-Aminophenol (z. B. "MY 0510" verkauft von Ciba-Geigy), Viskosität 0,55–0,85 Pa·s bei 25°C;
- Diglycidylether von Bisphenol-A (z. B. "Epikote 828" verkauft von Shell), welche eine Viskosität von 8–20 Pa·s bei 25°C aufweist;
- 1,2-Phthalat, z. B. GLY CEL A-100.
- Besonders bevorzugt für die zweite Epoxykomponente sind Diglycidylether von Bisphenol-A-basierten Materialien mit der Formel, welche im vorhergehenden Abschnitt angegeben ist, und welche ein Epoxidäquivalentgewicht von 188 bis 500 aufweist.

[0028] Vorzugsweise werden wenigstens zwei Härtungsmittel verwendet, wobei das erste der Härtungsmittel mit Epoxygruppen reagieren kann und eine Reaktion zwischen Hydroxylgruppen und Epoxygruppen fördern kann.

[0029] Die Härtungsmittel sind vorzugsweise eine Aminoverbindung mit einem Molekulargewicht von bis zu 500 pro Aminogruppe, z. B. ein aromatisches Amin oder ein Guanidinderivat. Besondere Beispiele, welche geeignet sind zur Verwendung als das zweite Härtungsmittel sind:

- Dicyandiamid, d. h.: –



erhältlich als Amicure CG 1200 von Pacific Anchor Chemical;

- 4-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff, z. B. Monuron;
- 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff, z. B. Diuron.

[0030] Vorzugsweise ist das zweite Härtungsmittel Dicyandiamid.

[0031] Bestimmte Beispiele, welche zur Verwendung als das erste Härtungsmittel geeignet sind, sind: –

- 3,3' und 4,4'-Diaminodiphenylsulfon;
- Methylendianilin;
- Bis(4-Amino-3,5-dimethylphenyl)-1,4-diisopropylbenzol, erhältlich als EPON 1062 von Shell Chemical Co; und
- Bis(4-Aminophenyl)-1,4-diisopropylbenzol, erhältlich als EPON 1061 von Shell Chemical Co.

[0032] Vorzugsweise ist das zweite Härtungsmittel 4,4'-Diaminodiphenylsulfon. Der Amingesamtgehalt des Härtungsmittels liegt im Bereich von 70 bis 110% des stöchiometrischen Bedarfs der Epoxyharzkomponente.

[0033] Falls erwünscht, kann ein Katalysator für die Epoxyharzkomponente/Härtungsmittel-Reaktion ebenfalls verwendet werden. Wird ein derartiger Katalysator verwendet, ist dieser typischerweise eine Lewis-Säure, beispielsweise Bortrifluorid, in geeigneter Weise als ein Derivat mit einem Amin, wie etwa Piperidin oder Methyläthylamin. Alternativ kann er basisch sein, beispielsweise ein Imidazol oder Amin.

[0034] Der Kautschuk, welcher zur Herstellung des Reaktionsprodukts verwendet wird, ist ausgewählt aus Olefin-, Dien- und Nitrilkautschuken und Copolymeren und Terpolymeren davon, welche reaktive Seitengruppen aufweisen, insbesondere Carboxylgruppen. Insbesondere bevorzugt sind Diennitrilcopolymeren mit Carboxylgruppen. Ein besonders bevorzugter Kautschuk ist ein Acrylnitril/Butadien-Kautschuk mit Carboxylgruppen. Vorzugsweise sind die Carboxylgruppen bereitgestellt durch ein Termonomer, wie etwa Methacrylsäure. Der Kautschuk enthält wenigstens 2,25 Gew.-% Carboxylgruppen; vorzugsweise 2,5 Gew.-% Carboxylgruppen und vorzugsweise bis zu 5 Gew.-% Carboxylgruppen. Der Carboxylgruppengehalt wird ausgedrückt als ein Gew.-% abgeleitet vom Molekulargewicht einer Carboxylgruppe, dividiert durch das Molekulargewicht der Länge einer Polymerkette, an welche sie gebunden ist, in % ausgedrückt. Dies versteht sich wie folgt: 1 Gew.-% ist äquivalent zu 1 Carboxylgruppe pro 4500 M_w (Molekulargewicht nach Gewichtsmittel der Polymerkette, M_w = weight average molecular weight); 2 Gew.-% ist äquivalent zu 1 pro 2250 M_w ; 2,25 Gew.-% ist äquivalent zu 1 pro 2000 M_w . Besonders bevorzugte Kautschuke sind die Acrylnitril/Butadien/Methacrylsäure-Kau-

tschuke, welche verkäuflich sind von Nippon Zeon unter dem Handelsnamen Hycar, insbesondere Hycar 1472 (nun verkäuflich unter dem Handelsnamen NIPOL 1472), welches 3,75 Gew.-% Carboxylgruppen (d. h. 1 pro 1200 M_w) aufweist.

[0035] Vorzugsweise weist der Kautschuk ein M_w von wenigstens 30000, vorzugsweise wenigstens 100000 und insbesondere wenigstens 150000 auf.

[0036] Vorzugsweise ist der Kautschuk im Epoxyharz löslich oder wenigstens darin hochquellbar. Vorzugsweise umfasst die härtbare Zusammensetzung 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und stärker bevorzugt 3 bis 6 Gew.-% Kautschuk, bezogen auf das Gesamtgewicht von Epoxyharz, Härtungsmittel und Reaktionsprodukt in der Zusammensetzung.

[0037] In der bevorzugten härtbaren Zusammensetzung gemäss der Erfindung, wobei das Reaktionsprodukt ein Kautschuk ist, welcher mit der ersten Epoxykomponente reagiert hat, umfasst die härtbare Zusammensetzung 4,0 bis 8,0 Gew.-%, stärker bevorzugt 4,5 bis 7,0 Gew.-% Kautschuk, bezogen auf das Gesamtgewicht von Kautschuk und der ersten Epoxyharzkomponente. In diesem Fall kann das Reaktionsprodukt das gesamte erste Epoxyharz enthalten. Auf alternative Weise kann das Reaktionsprodukt nur einen Teil des ersten Epoxyharzes enthalten.

[0038] Die Vor-Reaktion des Kautschuks mit wenigstens einem Teil des Epoxyharzes in situ ermöglicht, dass ein signifikantes Kontrollmass über die viskoelastischen Eigenschaften der resultierenden härtbaren Zusammensetzung ausgeübt wird. Die viskoelastischen Eigenschaften können variiert werden durch Variieren des Verhältnisses von Kautschuk zu Epoxyharz. Wie zuvor erwähnt, betragen die Verhältnisse des Kautschuks zu Epoxyharz, welche verwendet werden sollen, zwischen 1 : 1 und 1 : 20, vorzugsweise zwischen 1 : 2,5 und 1 : 17 und insbesondere zwischen 1 : 2,5 und 1 : 16,5. Überraschenderweise haben kleine Änderungen im Verhältnis des Kautschuks zu Epoxyharz eine signifikante Wirkung auf die viskoelastischen Eigenschaften der resultierenden härtbaren Zusammensetzung.

[0039] Eine Messung der viskoelastischen Eigenschaften der härtbaren Zusammensetzung ist möglich durch Bestimmung der rheologischen Eigenschaften der Zusammensetzung, insbesondere der Speicher- oder Elastizitätsmodul, G' . Dieser wird bestimmt, wie im folgenden in den Beispielen beschrieben wird. In den härtbaren Zusammensetzungen, welche für jene Anwendungen verwendet werden, bei welchen ein signifikanter Formdruck nicht verwendet werden kann, wird das G' -Minimum der härtbaren Zusammensetzung innerhalb des Bereichs von 20 Pa bis 200 Pa, vorzugsweise innerhalb des Bereichs von 40 Pa bis 160 Pa und stärker bevorzugt innerhalb des Bereichs von 80 Pa bis 110 Pa geregelt.

[0040] Die härtbare Zusammensetzung gemäss der Erfindung kann ebenfalls weitere Zähmacher enthalten, wie etwa Thermoplasten, welche gegebenenfalls reaktive Gruppen aufweisen; weitere Füllmittel, wie etwa geheiztes (fumed) Silika; Aggregate, z. B. Glaskügelchen, Polytetrafluorethylen; Graphit, Bornitrid; Glimmer; Talkum; Vermiculit; Kernbildner; und Stabilisatoren. Jedoch haben zusätzliche Komponenten eine Wirkung auf die viskoelastischen Eigenschaften der Zusammensetzung, welche bei Formulierung des Reaktionsprodukts in Betracht gezogen werden muss.

[0041] Vorzugsweise umfasst die Erfindung Kompositmaterial umfassend die härtbare Zusammensetzung gemäss der Erfindung und Faserverstärkung. Obwohl die Fasern irgendwelche geeignete Fasern sein können, wie etwa Glas-, Kohle- oder organische Polymere-, sind die Fasern vorzugsweise Kohlefasern, insbesondere Graphitfasern. Graphitfasern, welche sich als besonders zweckmässig in der Erfindung erwiesen haben, sind jene, die von Amoco unter den Handelsbezeichnungen T650-35, T650-42 und T300 geliefert werden; jene, welche von Toray unter der Handelsbezeichnung T800-HB geliefert werden; und jene, welche von Hercules unter den Handelsbezeichnungen AS4, AU4, IM 8 und IM 7 geliefert werden.

[0042] Die Fasern können kurze Fasern oder geschnitzelte Fasern sein, typischerweise mit einer mittleren Faserlänge von nicht mehr als 20 mm, beispielsweise etwa 6 mm. Auf alternative Weise und vorzugsweise sind die Fasern kontinuierlich und können beispielsweise unidirektional abgelegte Fasern oder ein Webstoff sein, d. h. das Kompositmaterial umfasst ein Prepreg. Kombinationen von sowohl kurzen und/oder geschnitzelten Fasern und kontinuierlichen Fasern können verwendet werden. Die Fasern können geschichtet (sized) oder nicht-geschichtet (unsized) sein.

[0043] Die Summe der zuvor genannten weiteren Zähmacher, Füllmittel, Aggregaten, etc. in der härtbaren Zusammensetzung und der Faserverstärkung von jeglichem Kompositmaterial umfassend die härtbare Zu-

sammensetzung sollte derart sein, dass die härtbare Zusammensetzung oder das Kompositmaterial wenigstens 20 Volumen-% von derartigen Materialien und/oder verstärkenden Fasern enthält. Die Prozentmenge von Fasern und derartiger weiterer Materialien wird berechnet bezogen auf die gesamte Zusammensetzung nach Härtung.

[0044] Die Erfindung umfasst ebenfalls Kompositmaterialien umfassend Prepregs gemäss der Erfindung, welche durch Wärme und Druck zusammenlaminiert worden sind, beispielsweise durch Autoklavenbehandlung, durch Kompressionsbehandlung oder durch erwärmte Walzen, einer Temperatur oberhalb der Härtungstemperatur der härtbaren Zusammensetzung.

[0045] Sind die Fasern der Verstärkung kontinuierlich und unidirektional, kann das resultierende mehrlagige laminierte Kompositmaterial anisotrop sein, wobei die Fasern im wesentlichen parallel zueinander ausgerichtet sind, oder quasi-isotrop in jeder Lage, wobei die Fasern in einem Winkel, in geeigneter Weise 45° , wie in den meisten quasi-isotropen Laminaten, jedoch möglicherweise z. B. 30° oder 60° oder 90° oder dazwischen, zu jenen in den obigen und unteren Lagen ausgerichtet sind. Ausrichtungen, welche zwischen anisotropen und quasi-isotropen Ausrichtungen sind, und Kombinationslaminare können verwendet werden. Geeignet laminierte Kompositmaterialien enthalten wenigstens vier, vorzugsweise wenigstens acht Lagen. Die Lagenanzahl ist abhängig von der Anwendung für das laminierte Kompositmaterial, z. B. die erforderliche Festigkeit, und laminierte Kompositmaterialien, welche 32 oder sogar mehr, z. B. mehrere hundert Lagen enthalten, können wünschenswert sein. wie oben erwähnt, können Aggregate in interlaminaeren Regionen vorhanden sein.

[0046] Umfasst das Prepreg einen Webstoff, können Strukturen quasi-isotrop oder zwischen anisotrop und quasi-isotrop sein.

[0047] Die Erfindung schliesst ebenfalls ein Kompositmaterial umfassendes Prepreg gemäss der Erfindung ein, an wenigstens einer Seite aufgelegt, und vorzugsweise mit beiden gegenüberliegenden Seiten einer verstärkenden Wabenkomponente, wie etwa Nomex-Wabe, erhältlich von Hexel, gegebenenfalls mit einer zwischen das Prepreg und der Wabenkomponente dazwischengelegten Haftlage.

[0048] Ebenfalls umfasst, gemäss der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer härtbaren Zusammensetzung, wie hierin zuvor definiert das Bilden eines Reaktionsgemisches aus dem Kautschuk, wenigstens einem Anteil des Epoxyharzes und aus dem Katalysator, welcher die Reaktion zwischen Epoxygruppen und den reaktiven Gruppen des Kautschuks fördern kann, und einem polaren Lösungsmittel, wobei der Kautschuk, das Epoxyharz und der Katalysator zwischen 25 und 75 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 35 und 65 Gew.-%, und stärker bevorzugt zwischen 40 und 50 Gew.-% des Reaktionsgemisches ausmachen, das Erwärmen des Gemisches um die Reaktion zu bewirken, das Kühlen des resultierenden Gemisches auf im Wesentlichen Umgebungstemperatur und das Zugeben des gegebenenfalls verbleibenden Anteils des Epoxyharzes und des ersten und zweiten Härtungsmittels zum Gemisch, und im Wesentlichen das Entfernen des Lösungsmittels davon.

[0049] Vorzugsweise wird das Gemisch auf eine Temperatur im Bereich von 40°C bis 80°C erwärmt, vorzugsweise unter Rückfluss.

[0050] Der Katalysator ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyltriphenylphosphoniumiodid, -bromid, oder -chlorid, wobei Alkyl gleich Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl und n-Decyl ist, Zinnoctoat, Chromoctoat, insbesondere Ethyltriphenylphosphoniumiodid.

[0051] Kompositmaterialien gemäss der Erfindung, welche kontinuierliche Fasern umfassen, werden hergestellt durch Vor-Imprägnieren der kontinuierlichen Fasern mit der härtbaren Zusammensetzung vor Entfernung des Lösungsmittels zur Bildung von Prepregs, und durch Entfernen des Lösungsmittels von dem Prepreg, wobei das Prepreg gegebenenfalls zwischen Quetschwalzen (nip rolls) konsolidiert wird.

[0052] Die Erfindung wird nun veranschaulicht durch Bezugnahme auf die beigelegten Zeichnungen und die folgenden Beispiele. In den beigelegten Figuren: –

[0053] Fig. 1 ist eine graphische Darstellung der Harzviskosität für eine Anzahl von Epoxyharzproben;

[0054] Fig. 2 ist eine graphische Darstellung von G' -Minimum aufgetragen gegen die Harzviskosität von Formulierungen unter Verwendung der in Fig. 1 gezeigten Harze;

[0055] Fig. 3 ist eine schematische Zeichnung eines Trommelwindungs-Mechanismus (drumwinding mecha-

nism), welcher zur Prepregherstellung verwendet wird;

[0056] Fig. 4 ist eine schematische Querschnittszeichnung einer Auflage und Vorrichtung (tool), verwendet zur Herstellung konsolidierter Proben zur Prüfung;

[0057] Fig. 5 ist eine schematische Zeichnung einer Prepregging-Ausstattung, verwendet zur Prepregherstellung;

[0058] Fig. 6 ist eine schematische perspektivische Zeichnung einer Auflage, verwendet zur Herstellung konsolidierter wabenverstärkter Proben zur Prüfung; und

[0059] Fig. 7 ist eine schematische Querschnittszeichnung einer Auflage und Vorrichtung, verwendet zur Herstellung der in Fig. 6 gezeigten Proben.

Beispiel 1

[0060] Eine härtbare Zusammensetzung wurde hergestellt unter Verwendung der folgenden Komponenten und Formulierung (pbw = parts by weight, Teile pro Gewicht.): –

Erste Epoxyharzkomponente – N,N,N',N'-Tetraglycidylaminodiphenylmethan als MY 9663 verkauft von Ciba-Geigy	76,53 pbw
Zweite Epoxyharzkomponente-Diglycidylether von Bisphenol-A als DER 661	12,72 pbw
Härtungsmittel-Dicyanodiamid ("DICY")	6,0 pbw
Kautschuk – ein Acrylnitril/Butadien/Methacrylsäure-Kautschuk als HYCAR 1472 von Nippon Zeon, $M_n = 50000$ bis 53000 , $M_w = 156000$, $T_g = -18^\circ\text{C}$, Acrylnitrilgehalt = 29%, Butadiengehalt = 67% und Methacrylsäuregehalt = 4%	variierende pbw – siehe Tabelle unten
Katalysator-Ethyltriphenylphosphoniumiodid ("ETPI")	0,5 pbw

[0061] Die härtbare Zusammensetzung wurde hergestellt durch Herstellen des Reaktionsproduktes in situ von einem Reaktionsgemisch umfassend: –

- Den Kautschuk und die gesamte erste Epoxyharzkomponente (Reaktionsroute A);
- Den Kautschuk und die gesamte zweite Epoxyharzkomponente (Reaktionsroute B); oder
- Den Kautschuk und die gesamte erste als auch zweite Epoxyharzkomponente (Reaktionsroute C);

gefolgt von der Zugabe der verbleibenden Bestandteile. Das Verfahren war wie folgt: –

- Die entsprechende(n) Epoxyharzkomponente(n) wurde vorgelöst in Aceton zusammen mit ETPI und dem Kautschuk;
- Die Lösung wurde gerührt und erwärmt unter Rückfluss während eines Zeitraums von zwei Stunden;
- Die Lösung wurde danach auf $< 40^\circ\text{C}$ gekühlt und die verbleibende erste Epoxyharzkomponente, gegebenenfalls zusammen mit der zweiten Epoxyharzkomponente zugegeben und in Lösung gehen unter Rühren während eines Zeitraumes von 30 Minuten wurde ermöglicht;
- DICY wurde danach zu dem Gemisch zugegeben und es wurde während eines Zeitraumes von weiteren 30 Minuten gerührt; und
- Das Lösungsmittel wurde danach entfernt durch Bringen der Lösung in einen Vakuumofen während eines Zeitraums von 30 Minuten bei 50°C und < 10 mm Hg.

[0062] Unter Verwendung dieses Verfahrens wurden Proben härtbarer Zusammensetzungen hergestellt, bei welchen die Reaktionsroute variiert wurde und der Kautschukgehalt wurde innerhalb einiger der Reaktionsrouten variiert.

[0063] Die viskoelastischen Eigenschaften von Proben der härtbaren Zusammensetzungen wurden rheologisch beurteilt. Typische Bedingungen, welche zur Bewertung von 2 ml Proben verwendet wurden, unter Verwendung eines RMS 800-Rheometers hergestellt von Rheometrics Limited, waren: –

Plattengrösse	40 mm
Spalt (gap)	1,6 mm
Anfangstemperatur	70°C
Endtemperatur	170°C
Heizrate	2,0°C/Min.
Verformungsrate	10,0%
Oszillation	10 Rad/Sek.
Datenpunkte	Einer pro 30 Sek.

[0064] Einzelheiten der Proben von härtbaren Zusammensetzungen und die viskoelastischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 unten angegeben:

Tabelle 1

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
Erfindung 1/1	A	5	76,53	15,31	5	75	13	130-150
Erfindung 2/1	A	4,75	76,53	16,11	4,76	60	8	130-150
Erfindung 3/1	A	4,25	76,53	18,01	4,28	40	5,5	130-150
Erfindung 4/1	A	4	76,53	19,13	4,04	30	5	130-150
5/1	A	3,75	76,53	20,41	3,79	13	3,1	130-150
6/1	A	3	76,53	25,51	3,06	3,5	1,5	130-150
7/1	B	4,75	12,72	2,68	4,76	200	22	100-140
8/10	C	5	89,25	17,85	5	15	-	140
9/10	C	4,75	89,25	18,79	4,76	6	-	140
10/1	C	4,25	89,25	21	4,28	5	-	140

Spalte 1	Reaktionsroute
Spalte 2	Kautschukgehalt-pbw (Teile pro Gewicht)
Spalte 3	Menge von Epoxyharzkomponente, vorreagiert mit Kautschuk – pbw
Spalte 4	Verhältnis von Spalte 2 : Spalte 3
Spalte 5	Kautschukgehalt – % bezogen auf alle Komponenten ausser ETPI.
Spalte 6	G'-Minimum – Pa
Spalte 7	η' -Komplex-Viskosität – Pa·s
Spalte 8	Temperatur (°C), bei welcher G'-Minimum erhalten wird

Beispiel 2

[0065] Eine härtbare Zusammensetzung wurde unter Verwendung der folgenden Komponenten und Formulierung (Teile pro Gewicht, pbw = parts by weight) hergestellt: –

Erste Epoxyharzkomponente – N,N,N',N'-Tetra-lycidyl-diaminodiphenylmethan als MY 9663, verkauft von Ciba-Geigy	63,75 pbw
Zweite Epoxyharzkomponente – Diglycidylether von Bisphenol-A als EPON 291 (ein 50 : 50-Gemisch von EPON 1001F und EPON 828, verkauft von Shell Chemical Co.	12,0 pbw
Erstes Härtungsmittel-Dicyandiamid ("DICY")	2,5 pbw
Zweites Härtungsmittel-4,4'-Diaminodiphenylsulphon („DDS")	17,0 pbw
Kautschuk- ein Acryl-nitril/Butadien/Methacrylsäure-Kautschuk als HYCAR 1472 von Nippon Zeon, $M_n = 50000$ bis 53000 , $M_w = 156000$, $T_g = -18^\circ\text{C}$, Acrylnitrilgehalt = 29%, Butadiengehalt = 67% und Methacrylsäuregehalt = 4%	variierende pbw – siehe Tabelle unten
Katalysator-Ethyltriphenylphosphoniumiodid ("ETPI")	0,5 pbw

[0066] Die härtbare Zusammensetzung wurde hergestellt durch Vor-Reagieren des Kautschuks mit der gesamten oder einem Teil der ersten Epoxyharzkomponente unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens (sowohl DDS und DICY wurden in Schritt d) zugegeben).

[0067] Bei Verwendung dieses Verfahrens wurden Proben von härtbaren Zusammensetzungen hergestellt, bei welchen der Kautschukgehalt variiert wurde: bei welchen die Menge der ersten Epoxyharzkomponente variiert wurde: und bei welchen der Kautschuk und die erste Epoxyharzkomponente variiert wurden, jedoch das Verhältnis zwischen ihnen konstant gehalten wurde.

[0068] Die viskoelastischen Eigenschaften von Proben der härtbaren Zusammensetzungen wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben wurde, rheologisch beurteilt.

[0069] Einzelheiten der Proben von härtbaren Zusammensetzungen und die viskoelastischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 unten angegeben:

Tabelle 2 (Erfindung)

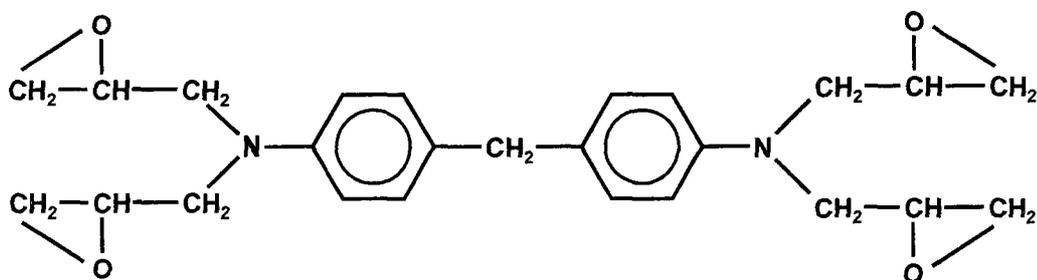
Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
1/2	4,75	63,75	13,42	4,75	6,9	150	18	100-130
2/2	4,5	63,75	14,17	4,51	6,59	100	8	100-130
3/2	4,25	63,75	15	4,27	6,25	65	-	130-150
4/2	4	63,75	15,94	4,03	5,9	40	2,5	130-150
5/2	3,75	63,75	17	3,79	5,55	22	2	130-150
6/2	3,5	63,75	18,2	3,54	5,2	15	1,5	130-150
7/2	3,25	63,75	19,62	3,3	4,85	8	1	130-150
8/2	3,25	53,63	16,5	3,3	5,71	33	3,5	130-150
9/2	3,25	43,5	13,38	3,3	6,95	62	5	120-140
10/2	3,25	36	11,08	3,3	8,28	120	5	100-130
11/2	3,25	30	9,25	3,3	9,77	180	10	100-130
12/2	3,75	50	13,33	3,3	5,55	90	10	100-130

Spalte 1	Kautschukgehalt-pbw (Teile pro Gewicht)
Spalte 2	Menge von Epoxyharzkomponente, vorreagiert mit Kautschuk – pbw
Spalte 3	Verhältnis von Spalte 1 : Spalte 2
Spalte 4	Kautschukgehalt – % bezogen auf alle Komponenten ausser ETPI.
Spalte 5	Kautschukgehalt – % bezogen Kautschuk + Gesamtmenge der ersten Epoxyharzkomponente.
Spalte 6	G'-Minimum – Pa
Spalte 7	η' -Komplex-Viskosität – Pa·s
Spalte 8	Temperatur (°C), bei welcher G'-Minimum erhalten wird

Beispiel 3 (Erfindung)

[0070] Der Einfluss des Oligomergehalts des Epoxyharzes wurde – wie folgt – untersucht: –

[0071] Die Viskosität verschiedener MY-Epoxyharze-Grade, welche von Ciba-Geigy erhältlich waren, wurden bestimmt unter Verwendung eines CARIMED-Viskosimeters bei 50°C unter Verwendung einer Scherrate von 0,5, und die Ergebnisse sind in Fig. 1 angegeben. Die Viskosität des Epoxyharzes ist der Menge höherer, oligomerer Spezies des in den Harzen vorhandenen monomeren Materials, d. h. Oligomere von reinem Glycidylmethyldianilin (Epoxidäquivalentgewicht = 125,5) direkt zuzuschreiben, d. h.



[0072] Dies wurde durch Verwendung von Hochdruck-Flüssig-Chromatographie (HPLC) bestätigt.

[0073] 63,75 Gewichtsteile einiger der Harze wurden danach umgesetzt mit 5,0 Gewichtsteilen NIPOL 1472 ($M_w = 170000$) und 0,5 Gewichtsteilen ETPI in Aceton, wobei das Gemisch einen Vor-Reaktion-Feststoffgehalt von 45% aufweist. Das Reaktionsgemisch wurde danach erwärmt und unter Rückfluss während eines Zeitraumes von zwei Stunden gekocht, vor Kühlung auf Raumtemperatur. Zu dem Gemisch wurden zugegeben 17,0 Gewichtsteile DDS, 2,5 Gewichtsteile DICY, 6,0 Gewichtsteile EPON 828 (ein bifunktionelles Epoxyharz basierend auf Bisphenol-A, verkauft von Dow Chemicals – Epoxidäquivalentgewicht = 344), 6,0 Gewichtsteile EPON 1001F (ein bifunktionelles Epoxyharz basierend auf Bisphenol-A, verkauft von Dow Chemicals – Epoxidäquivalentgewicht = 500; dies ist ein Analogon von EPON 828 mit einem höheren Molekulargewicht) und Aceton in ausreichender Menge, wobei eine Prepreglösung mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% erhalten wird. Harzproben zur rheologischen Untersuchung wurden genommen und in einen Vakuumofen bei 60°C platziert während eines Zeitraumes von 30 Minuten, so dass Aceton entfernt wird. Die Proben wurden danach rheologisch geprüft, um das G'-Minimum zu bestimmen.

[0074] Diese Untersuchung zeigte, dass das "reinere" Harz MY721, d. h. mit niedrigem Oligomergehalt, zu einem signifikant niedrigeren rheologischen Resultat führt, d. h. G'-Minimum, nachdem das Reaktionsprodukt gebildet wird, als die anderen Harze. Dies wurde für einige Chargen von NIPOL 1472 (variierendes Molekulargewicht) wiederholt mit ähnlichen Ergebnissen. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 aufgetragen, welche hohe/niedrige Zahlen ergeben (welche von den Variationen im Molekulargewicht resultieren). In Fig. 2 sind die Harzviskositäten angegeben, und folglich ist das Harz von der folgenden Tabelle 3 identifizierbar: –

Tabelle 3

Harz	Viskosität (Pa·s)
MY721	4,4
MY9655	9,4
MY9512	11,39
MY9634	15,5
MY9663	19,2

[0075] HPLC wurde verwendet zur Untersuchung einiger der Harze sowohl vor als auch nach der Reaktion mit dem Kautschuk. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

[0076] In Tabelle 4 sind die Zahlen in den Zeilen, die Gebiete der Peaks, welche erhalten werden unter Verwendung von HPLC für die verschiedenen Komponenten der Harze und sie sind proportional zu den Mengen der vorhandenen Harzkomponenten. Die hohen Zahlen, z. B. 68,4 etc. stellen die Menge von vorhandenem Monomer dar: Die Zahlen in den Zeilen oberhalb der Monomerzeile sind abgeleitet von verbleibenden Startmaterialien, von welchen das Monomer hergestellt wurde: und die Zahlen in den Zeilen unterhalb der Monomerzeile sind abgeleitet von oligomeren Spezies, welche vorhanden sind.

[0077] Wie in jedem Fall gesehen werden kann, haben die Nach-Reaktion-oligomeren Mengen in signifikanter Weise abgenommen, verglichen mit den Vor-Reaktionsmengen.

Tabelle 4

MY9663		MY9512		MY721	
vor Vor-Reaktion	nach Vor-Reaktion	vor Vor-Reaktion	nach Vor-Reaktion	vor Vor-Reaktion	nach Vor-Reaktion
0,4	0,2	0,4	0,2	1,7	1,1
2,3	1,9	0,3	0,3	1,8	1,2
68,4	74,9	1,5	1,3	1	1,5
6,2	5,3	75,4	80,1	86,6	89,1
0,4	0,2	6,3	4,7	4	3,4
17,8	14,8	2	0,3	1,1	0,6
3,9	2,5				

Beispiel 4

[0078] Die im Beispiel 3 beschriebene Methode wurde verwendet zur Bestimmung von G'-Minimum für Proben, welche hergestellt wurden unter Verwendung variierender Gewichte von NIPOL 1472 mit differierenden Molekulargewichten (bestimmt unter Verwendung von Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Tetrahydrofuran als die Lösungsmittelpphase und bei 40°C und einer Polystyrol-Eichkurve). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 unten angegeben.

Beispiel 5

[0079] Eine Formulierung, Probe 1/5, wie im Beispiel 2 verwendet, jedoch unter Verwendung von 5,0 Gewichtsteilen Kautschuk, wurde hergestellt zusammen mit zwei weiteren Proben, wobei in einer davon, Probe 2/5, der Katalysator ETPI weggelassen wurde, und wobei in der anderen davon, Probe 3/5, die Bestandteile lediglich zusammengemischt wurden, wobei wiederum der Katalysator ETPI weggelassen wurde. Die rheologischen Eigenschaften der Formulierungen wurden beurteilt und sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 5

NIPOL 1472 Charge	M _w von NIPOL 1472 Charge	G' -Minimum (Pa) -4,25 pbw	G' -Minimum (Pa) -5,0 pbw	G' -Minimum (Pa) -5,25 pbw
1	155600	55,5	360	515
2	164000	46	130	200
3	170000	9,3	100	202
4	171000	38,5	-	136
5	178000	16	90	183
6	184000	17,5	86,5	136,5
7	185000	12	75	128

Tabelle 6

PROBE	G' -Minimum (Pa)	η' (Pa.s)
Erfindung 1/5	130	13
2/5	2	0,6
3/5	6	1,3

Beispiel 6

[0080] Eine Vielzahl von Formulierungen, siehe Tabelle 7, wurde zur Imprägnierung unidirektionaler Fasern zur Herstellung von Prepregs verwendet, welche aufgelegt, konsolidiert und der Beurteilung mechanischer Eigenschaften unterzogen worden sind – die Ergebnisse davon sind in Tabelle 8 angegeben (und umfassen -75°F (-60°C)-Reissfestigkeit-Ergebnisse, erhalten in Beispiel 8, jedoch in Tabelle 8 übersichtshalber reproduziert).

Methode zum Blockieren von Carboxylgruppen

[0081] In einen 1000 ml-Reaktionskolben, ausgerüstet mit einem Schaufelrührer, Thermometer, Stickstoffansatz und Rückflusskühler wurde NIPOL 1472-Kautschuk (128,2 g, 0,000706 mol, dieses Gewicht schliesst 6,4 Gew.-% Talkum ein) und 950 ml Methylethylketon (MEK) eingefüllt. Nachdem die Lösung vollständig war, wurden Phenylglycidylether (32,00 g, 0,2131 mol) und ETPI (5,36 g, 0,0128 mol) zu der NIPOL 1472-Kautschuklösung zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde erhöht durch ein Ölbad, so dass das MEK sanft unter Rückfluss kochte. Die Reaktionstemperatur wurde aufrechterhalten während eines Zeitraums von 2 Stunden und danach auf Umgebungstemperatur gekühlt.

Tabelle 7

PROBE	FORMULIERUNG	G' - Minimum (Pa)	η' (Pa.s)
Erfindung 1/6	Wie Probe 1/5 (d.h. erfindungsgemäss)	100	12
2/6	Wie Probe 2/5 (d.h. ohne EPTI)	2	0,7
3/6	Wie Probe 3/5 (d.h. gemischt)	6	1,5
4/6	Wie Probe 1/6 jedoch ohne irgend. vorhandenes NIPOL 1472	*	*
Erfindung 5/6	Wie Probe 1/6 jedoch unter Verwendung von NIPOL 1472, wobei 20 % der Carboxylgruppen blockiert wurden**	70	8
6/6	Wie Probe 1/6 jedoch unter Verwendung von NIPOL 1472, wobei 40 % der Carboxylgruppen blockiert wurden**	3	1
7/6	Wie Probe 1/6 jedoch unter Verwendung von NIPOL 1472, wobei 55 % der Carboxylgruppen blockiert wurden**	2	0,8
8/6	Wie Probe 1/6 jedoch unter Verwendung von NIPOL 1472, wobei 100 % der Carboxylgruppen blockiert wurden**	2	0,6
9/6	Wie Probe 1/6 jedoch unter Verwendung von NIPOL DN 300 W 45 (käuflich von Nipon Zeon: Mw = 240 000: ein Acrylnitril/Butadien-Kautschuk, welcher keine reaktive	0,4	0,2

	Funktionalität aufweist) anstelle von NIPOL 1472		
10/6	Wie Probe 1/6 jedoch substituieren CTBN 1300 x 13 (käuflich von Nipon Zeon: $M_w = 137\ 000$: ein Acrylnitril/Butadien/Acrylsäure-Kautschuk) 50 Gew.-% NIPOL 1472	0,1	0,3
11/6	Wie Probe 1/6 jedoch unter Verwendung von CTBN 1300 x 13 (käuflich von Nipon Zeon: $M_w = 13700$: ein Acrylnitril/Butadien/-Acrylsäure-Kautschuk) anstelle von NIPOL 1472	0,2	0,2
12/6	Wie Probe 1/6 jedoch unter Verwendung von E2016 (käuflich von ICI Acrylics: $M_w = 13700$: ein Acrylpolymer, welches 0,6 Gew.-% Carboxylgruppen enthält) anstelle von NIPOL 1472	1	0,35
13/6	Wie Probe 1/6 jedoch unter Verwendung von E2016 (käuflich von ICI Acrylics: $M_w = 13700$: ein Acrylpolymer, welches 20 Gew.-% Carboxylgruppen enthält) anstelle von NIPOL 1472	2	0,35
* konnte nicht gemessen werden infolge extrem niedriger Viskosität			
** siehe Methode zum Blockieren von Carboxylgruppen unten			

[0082] Während der Reaktion wurden 5 ml-Proben entzogen bei verschiedenen Intervallen. Diese Proben wurden danach mit 0,01 N Kaliumhydroxid titriert, um den Umsetzungsgrad festzustellen.

[0083] Die Reaktionslösung wurde, bei Kühlung auf Raumtemperatur in eine grosse Kristallisierschale gegeben, so dass der Grossteil des MEK wegverdampfen konnte. Der resultierende geschützte Kautschuk wurde danach mit Propan-2-ol gespült, so dass der überschüssige Phenylglycidylether entfernt wurde. Schliesslich wurde der blockierte (geschützte) Kautschuk während eines Zeitraumes von 20 Stunden bei 60°C in einem

Vakuumofen getrocknet. Der Umsetzungsgrad (100% in diesem Fall) wurde durch Titration wie oben beschrieben und durch FTIR beurteilt.

[0084] Die 20%-, 40%- und 55%-blockierten Kautschuke wurden durch eine ähnliche Methode erhalten.

Formulierung einer Prepregging-Lösung (Proben 1/6, 3/6 und 5/6 bis 13/6)

[0085] In einen 700 ml-Reaktionskolben, ausgerüstet mit einem Metallschaufelrührer, Stickstoffansatz und Rückflusskühler wurden MY 9663 (255,00 g), ETPI (2,00 g) und NIPOL 1472 (20,00 g) in 250 g Aceton gelöst, eingefüllt. Weitere 80 g Aceton wurden danach zugegeben, um den Feststoffgehalt des Reaktionsgemisches auf bis zu 45 Gew.-% herzustellen.

[0086] Die Temperatur des Reaktionskolbens wurde erhöht auf Rückflusstemperatur von Aceton mittels eines Ölbad. Diese Temperatur wurde danach während eines Zeitraumes von zwei Stunden gehalten, worauf die Wärme weggenommen wurde und die Temperatur auf 40°C fallen konnte. Ein EPON 1001F/EPON 828 (50 : 50)-Epoxygemisch (48,00 g) wurde danach zugegeben. Die Temperatur des Reaktionskolbens konnte danach auf Umgebungstemperatur abkühlen und zu dieser Zeit wurden DDS (68,00 g) und DICY (10,00 g) zugegeben.

[0087] Man liess das Reaktionsgemisch (DICY ist in Aceton unlöslich) während eines Zeitraums von weiteren 10 bis 15 Minuten rühren, oder bis alles DDS in Lösung gegangen war. Schliesslich wurde eine weitere Menge Aceton danach zugegeben, so dass der Harzfeststoffgehalt zwischen 54 Gew.-% und 60 Gew.-% gemessen wurde, in Abhängigkeit von der Harzdichte.

Formulierung einer Prepregging-Lösung (Proben 2/6 und 4/6)

[0088] In einen 700 ml-Reaktionskolben ausgerüstet mit einem Metallschaufelrührer, Stickstoffansatz und Rückflusskühler wurden MY 9663 (255, 00 g), NIPOL 1472 (20, 00 g) gelöst in 280 g Aceton und EPON 1001 F/EPON 828 (50 : 50)-Epoxygemisch (48,00 g) eingefüllt. Weitere 50 g Aceton wurden danach zugegeben, um den Feststoffgehalt auf bis zu 45 Gew.-% herzustellen.

[0089] Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde auf 50°C erhöht, um die Löslichkeit des MY 9663 und EPON-Epoxygemisches im Aceton zu unterstützen. Nachdem die Lösung vollständig war, wurde die Wärme entfernt. Danach wurden DDS (68,00 g) und DTCY (10,00 g) zugegeben. Man liess das Reaktionsgemisch bei Umgebungstemperatur während eines Zeitraumes von einer halben Stunde rühren, oder bis alles DDS in Lösung ging. Aceton wurde danach zugegeben, wobei der erforderliche Harzfeststoffgehalt für Prepregging (55 Gew.-% bis 60 Gew.-% erhalten wird.

Unidirektionale Kohlefaserimprägnierung durch Trommelwindung (drumwinding) (Wilton)

[0090] Die formulierte Harzlösung (1 Liter) wurde in eine Harzpumpe (siehe **Fig. 3**) eines Trommelwinders überführt. Die Trommel auf dem Trommelwinder wurde auf eine Temperatur von 55°C gesetzt, so dass eine vollständige Verdampfung des Lösungsmittels gewährleistet wird. Jeder Lauf auf dem Trommelwinder stellte 1 m² Prepreg her. Zwei Läufe wurden für jede der formulierten Proben 1/6 bis 13/6 ausgeführt. Die folgenden Verfahrensbedingungen wurden verwendet, so dass ein Harzgehalt auf dem Prepreg von zwischen 35 Gewichts-% und 42 Gewichts-% (gravimetrisch bestimmt) erhalten wurde: –

Faser	Amoco T300 (12K).
Trommeltemperatur	55°C
Trommelgeschwindigkeit	10 rpm*
Pumpengeschwindigkeit	5,2 rpm
*rpm = Umdrehungen pro Minute	

Unidirektionale Kompositherstellung

[0091] Die geeignete Anzahl Lagen wurden auf die Grösse vom Prepreg zugeschnitten und aufgelegt. Die Anzahl Lagen und deren Abmessungen waren vom Typ der auszuführenden mechanischen Prüfung abhängig. Transbiegefestigkeit (TFS), Modul, T_g-Bestimmung, Kurzsegmentscherfestigkeit (short beam shear, SBS) und Morphologie erforderten eine Testplatte mit 16 Lagen ([O]₁₆) und Abmessungen von 6 Inch mal 4 Inch (152,4 mm mal 101,6 mm). Eine Zähigkeitsmessung (toughness) (G_c) erforderte eine Prüfplatte mit 20 Lagen ([O]₂₀) mit Abmessungen von 14 Inch mal 6 Inch (355,6 mm mal 152,4 mm). Die Lagen wurden aufgelegt, indem sie

mit einem Plätter (iron) bei 50°C sequentiell zusammengeplättet wurden.

[0092] Die aufgelegten Lagen wurden danach in einen Pressklav eingeführt und entsprechend der in **Fig. 4** gezeigten Anordnung aufgefüllt. Die Kompositlagen in dieser Studie wurden unter Druck gehalten (pressclaved) gemäss des unten angegebenen BMS 8 256 – Bildungszyklus:

1. Beginn bei Umgebungstemperatur
2. Rampe bei 2°C pro Minute bis 180°C.
3. Bei 180°C Halten während eines Zeitraumes von 120 Minuten.
4. Rampe bei 2°C bis Umgebungstemperatur.

[0093] Vacuum wird bei Beginn angewandt, so dass die Auflage konsolidiert wird und danach getrennt (released) wird, so dass die Platte zur Belüftung offen bleibt. Ein Druck von 45 psi (0,31 MPa) wird ebenfalls bei Beginn angewandt und bei diesem Druck während des gesamten Bildungszyklus gehalten.

[0094] Die Transbiegefestigkeit (transflexural strength, TFS) wurde unter Verwendung von Prüfmustern bestimmt, welche aus einer $[0]_{16}$ -Platte mit einer Nenndicke von 2 mm erhalten wurden. Die verwendete Mustergrösse betrug 10 mm × 70 mm, und diese wurden unter Verwendung einer Diamantsäge geschnitten. Die Prüfung wurde auf einem Instron 6022 – Gerät ausgeführt unter Verwendung einer Standard-3-Punkt-Biegung-Anordnung mit einem Hilfsbereich (support span) von 50 mm und bei einer Geschwindigkeit von 1 mm/Min. geprüft. Die Belastung, welche Versagen herbeiführte, wurde aufgezeichnet. Ein Mittel von 8 Proben wurde herangezogen, woraus der TFS-Endwert für jedes der untersuchten Kompositssysteme resultierte. Bruchflächen wurden sowohl visuell untersucht, um die Faserdes-Orientierung zu untersuchen, als auch durch SEM (Scanning Electron Microscopy, Rasterelektronenmikroskopie) zur Untersuchung der Fehlerart.

[0095] Der Biegemodul (flexural modulus) wurde unter Verwendung von Prüfmustern bestimmt, welche aus einer $[0]_{16}$ -Platte geschnitten wurden, welche eine Nenndicke von 2 mm aufwies. Die Abmessungen betragen 140 mm × 10 mm. Die Prüfung wurde auf einem Instron 6022 – Gerät ausgeführt, gesetzt auf 3-Punkt-Biegung-Mode mit einem Hilfsbereich von 1000 mm, so dass ein Verhältnis von Bereich zu Dicke von 50 : 1 erhalten wird. Die Prüfung wurde bei einer Geschwindigkeit von 1 mm/Min. ausgeführt. Die Prüfung wurde manuell gestoppt, wenn die mittlere Biegung (central deflection) der Musterdicke (etwa 2 mm) entsprach. Ein Mittel aus 4 Mustern diente als Endergebnis.

[0096] T_g -Messung durch DMTA – die Proben wurden auf einem Leistungsmesskopf, P1 DMTA, unter Stickstoff, mit einer Heizrate von 2°C pro Minute laufen gelassen. Ein Einzelträger-Verfahren (single cantilever method) wurde verwendet, die Probe wurde an einem Ende befestigt und am anderen Ende mit einer Frequenz von 10 Hz oszilliert.

[0097] Die Kurzsegmentscherfestigkeit (short beam shear (SBS)) wurde bestimmt unter Verwendung von Prüfmustern, welche hergestellt wurden aus einer $[0]_{24}$ -Platte mit einer Nenndicke von 3 mm. Die verwendete Mustergrösse betrug 25 mm × 10 mm (0° in 25 mm-Richtung) und diese wurden unter Verwendung einer Diamantsäge geschnitten. Die Prüfung wurde auf einem Instron 6022 – Prüfgerät ausgeführt, mit einem 3-Punkt-Biegung-Set up unter Verwendung eines Hilfsbereichs von 15 mm unter Erhalt eines Verhältnis von Bereich zu Dicke von 5 : 1. Die verwendete Prüfungsgeschwindigkeit betrug 1 mm/Min. und ein Mittel von 8 Proben wurde für das Endergebnis herangezogen. Die Fehlerart wurde ebenfalls aufgezeichnet.

[0098] G_{1c} -Prüfung. – Die G_{1c} -Prüfung wurde bestimmt unter Verwendung von Platten, welche für diese Prüfung verwendet wurden: $[0]_{20}$ 6 Inch × 14 Inch (152,4 mm × 101,6 mm), welche einen Bruchstarter (crack starter) aufwiesen (FEP – 0,02 mm dick) 3 Inch × 6 Inch (76,2 mm × 152,4 mm), zwischen Platten 10 und 11 positioniert. Vor Prüfung wurden die Platten C-gescanned, danach wurden Proben auf eine Grösse von 1" × 14" geschnitten für Zweifach-Träger-Segmentprüfung (double cantilever beam testing). Muster wurden vorgebrochen durch Beladen dieser bei einer Querkopf rate (crosshead rate) von 0,05 Inch/Min. bis der Bruch eine Länge von 1 Inch unterhalb des FEP-Bruchstarters erreichte. Die Muster wurden danach bei einer Rate von 0,05 Inch/Min. bei Beanspruchung (in tension) geprüft. Angeführte Ergebnisse sind G_{1c} -Zunahme (propagation).

[0099] Die Morphologie wurde bestimmt unter Verwendung $[0]_{16}$ -unidirektionaler Platten. Kleine Proben von Kompositen wurden geschnitten und in kalt-härtendem Epoxyharz eingebracht. Diese Proben wurden danach poliert zu einem feinen Finish unter Verwendung einer automatischen Poliermaschine von Buehler Metserv. Um die morphologische Struktur zu zeigen, wurden die Proben in einer 1 Gewichts-% $KmnO_4$ -Lösung in „Super-Säure“ (was ein Gemisch von 5 : 5 : 2 Vol. konz. Schwefelsäure Phosphorsäure bzw. destilliertem Wasser ist) geätzt. Die Proben wurden in dieser Lösung während eines Zeitraumes von 10 Minuten geätzt, dann wäh-

rend eines Zeitraumes von 30 Minuten unter fließendem Wasser gewaschen. Die Proben wurden danach von dem Halte-Epoxyharz geschnitten und auf Elemente (stubs) angebracht zur Rasterelektronenmikroskopie-Analyse (SEM). SEM-Proben wurden vor Analyse mit Gold beschichtet (besputtert).

Beispiel 7

[0100] Bestimmte Formulierungen, welche in Beispiel 6 verwendet werden, wurden wiederholt unter Verwendung der unten beschriebenen Methoden und der Einfachheit halber wird die selbe Probennummerierung verwendet.

Formulierung von Prepregging-Lösungen

[0101] Der zu verwendende Kautschuk wurde in Aceton solvatisiert. Die Kautschuklösung, MY 9663 und ETPI wurden gemischt während eines Zeitraums von zehn Minuten bis zur Homogenität. Dieses Gemisch wurde danach unter Rückfluss erhitzt (etwa 57°C) und während eines Zeitraums von zwei Stunden gehalten. Die Lösung wies etwa 45% Harzfeststoffe auf während des Rückflusskochens. Nach dem zweistündigen Rückflusskochen, wurde die Heizapparatur entfernt und das Epon 828 und Epon 1001 F wurden unmittelbar zu der Lösung zugegeben. Man liess diese mischen bis das feste 1001 F vollständig in Lösung gegangen war. Nachdem die Lösung gut gemischt war und auf etwa Raumtemperatur kühlte, wurden das DDS und DICY zu dem Gemisch zugegeben. 0,01 Gew.-% Aerosil 974 (ausgeheiztes (fumed) Silika erhältlich von Degussa) wurde ebenfalls zu diesem Zeitpunkt zugegeben, und man liess es mischen bis zur Homogenität. Alle Zugaben zur Lösung werden mit Aceton gewaschen. Die Endlösung wies einen Harzfeststoffgehalt von etwa 55% auf. Dies wurde angepasst (wie erforderlich war) während Imprägnierung.

[0102] Proben 1/6, 3/6 und 5/6 bis 7/6 wurden unter Verwendung dieses Verfahrens hergestellt.

[0103] Proben 2/6 und 8/6 wurden hergestellt unter Verwendung des gerade eben beschriebenen Verfahrens, mit der Ausnahme, dass die Kautschuklösung und MY 9663 Epoxy keinen Rückfluss verwendeten. Die Komponenten wurden alle einfach zu dem Reaktionsgefäß zugegeben und bei Umgebungstemperatur gemischt.

[0104] Probe 4/6 wurde auf ähnliche Weise hergestellt wie die Proben 2/6 und 8/6, mit der Ausnahme, dass kein Kautschuk zu dem Gemisch zugegeben wurde. Die Prozentmengen jeder Komponente wurden etwas variiert, um die 5% zu kompensieren, welche von dem Kautschuk verloren gingen, wie folgt: MY9663 – 66,32; Epon 828 – 6,32; Epon 1001F – 6,32; DDS – 17,89; DICY – 2,63; ETPI – 0,53; Aerosil 974 – 0,05.

Tabelle 8

Probe	TFS (MPa)	SBS (MPa)	MODUL (MGa)	T _g (°C)	G (kJm ⁻²)	MORPHOLOGIE	-75°F Reiss fest. keit
1/6*	82,32 (9,20)	56,6 (2,10)	44,90 (0,98)	152,81	0,228 (0,026)	homogen	579,3
2/6	151,90 (6,00)	66,33 (4,40)	70,50 (0,87)	206,52	0,177 (0,019)	2-phasig, fein Partikel	533,9
3/6	97,24 (5,23)	87,11 (2,40)	77,00 (0,40)	204,26	0,191 (0,013)	2-phasig, relativ grob, Partikel	NA
4/6	90,88 (8,90)	53,66 (7,10)	87,90 (0,62)	187,83	0,371 ¹ (0,093)	homogen	498,8
5/6*	110,9	107	63,20	201,59	0,329	grob,	586,2

	(4,90)	(6,20)	(0,57)		(0,014)	unregelmässig Partikel	
6/6	83,02 (5,20)	50,39 (2,10)	70,40 (0,91)	191,47	0,203 (0,023)	grob, unregelmässig Partikel	570,3
7/6	83,23 (6,54)	51,22 (3,10)	69,60 (0,21)	201,52	0,337 (0,033)	grob, unregelmässig Partikel	517,4 *
8/6	110,8 (6,24)	59,6 (2,40)	81,90 (0,90)	176,19	0,212 (0,046)	Gesamt Partikel	482,9
9/6	74,71 (0,89)	46,60 (6,80)	58,34 (0,30)	179,36	0,298' (0,056)	Grob, unregel- mässig, Partikel	494,7 (80,5)
10/6	94,23 (6,10)	49,77 (3,20)	43,90 (0,90)	174,29	0,694' (0,120)	NA	NA
11/6	103,1 (7,40)	74,21 (0,10)	90,69 (0,57)	181,99	0,236 (0,039)	Gesamt, Partikel	NA
12/6	105,6 (16,9)	77,41 (2,10)	85,80 (0,80)	184,25	0,277 (0,034)	Gesamt Phasentrennung infolge Unmischbar- keit/Unlös- lichkeit Acryl- polymer in Epoxyharz	NA
13/6	75,2 (3,7)	72,3 (3,10)	80,70 (0,20)	166,16	0,229 (0,044)	Gesamt Phasentrennung infolge Unmischbar- keit/Unlös- lichkeit Acryl- polymer in Epoxyharz	NA

*Proben 1/6 und 5/6 sind erfindungsgemäss.

*Ein 85% blockiertes Hycar 1472 wurde verwendet.

¹Platte ergab ungenügendes C-Scan-Ergebnis.

[0105] Standartabweichungen sind in Klammern angegeben.

Stoffimprägnierung

[0106] Die formulierten Proben (2–5 Liter) wurden in ein Imprägnierbad gegeben, enthalten in einer Lösungs-
imprägnierung-semi-technischen Einheit und unten in **Fig. 5** angegeben:

[0107] Die folgenden Verfahrensbedingungen wurden verwendet, um einen Endharzfeststoffgehalt auf dem
Prepreg von 40% + 2% zu erhalten: –

Stoff	W-322/70C, Amoco T300, 3K, Grundbindung (plain weave)
Breite	30 Inch (762 mm)
Führungsgeschwindigkeit	18 Inch pro Minute (7,62 mm/s)
Harzkonzentration	50 Gew.-% in Aceton
Harz-spezifische Dichte	1,000–1,005
Ofenabschnittstemperatur	Abschnitte 1&2 gesetzt bis 60°C, Abschnitt 3 gesetzt auf 116°C

[0108] Der imprägnierte Stoff wurde danach auf die Bandfertigungslinie transferriert und verdichtet unter dem folgenden Satz Bedingungen:

Fertigungsliniengeschwindigkeit	35 Inch pro Minute (14,8 mm/s)
1. Walzen-Temperatur	Umgebungstemperatur
1. Spalt-Temperatur	5 psi (0,034 MPa)
Heissplatten-Temperatur	88°C
2. Spalt-Temperatur	88°C
2. Spalt-Druck	20 psi (0,14 MPa)

[0109] Die Lagen wurden vom Prepreg geschnitten und eine $[90]_8$ wurde hergestellt unter Verwendung von 12 Inch \times 12 Inch (304,8 mm \times 304,8 mm)-Quadraten zum Prüfen – –75°F (–60°C): Reissfestigkeit-Prüfung – und, ähnlich wie die in Beispiel 6 hergestellten Prüfkomposite, geformt. Diese Prüfung wurde ausgeführt unter Verwendung eines Reiss-Stabs (tensile bar) mit 9 Inch (228,6 mm), d. h. mit einem Mittelstück (waisted), gehalten bei –75°F (–60°C) auf einem Standard-Prüfgerät bei einer Lastrate von 1,27 mm/Min. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in Tabelle 8 nachfolgend angegeben. Wie ersichtlich ist, zeichnen sich die Zusammensetzungen gemäss der Erfindung erstaunlich gut aus, dem besondere Bedeutung in der Luft- und Raumfahrtindustrie beigemessen wird, da Luft- und Raumfahrzeuge während Flügen häufig sehr niedrigen Temperaturen ausgesetzt sind.

[0110] Eine Porositätsplatte wurde ebenfalls hergestellt, bei welcher ein Stoff an eine Wabenstruktur unter Verwendung der in **Fig. 6** dargestellten Auflage gebunden wurde. Die Platte wurde konsolidiert durch in einen Sack platziert werden, wie in **Fig. 7** dargestellt ist, und autoklaviert werden. Die Platten werden in zwei gleiche Hälften unterteilt, von welchen ein 1-Inch-breiter Streifen danach geschnitten wird und im Epoxyharz gehalten wird. Das Muster wird danach poliert zu einem Hoch-Oberflächen-Finish und die Anzahl Hohlräume entlang der Länge der Platte werden unter Verwendung eines Lichtmikroskops gezählt. Werden irgendwelche signifikanten Hohlräume beobachtet, ist die Platte unbrauchbar (nicht-bestanden). Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9

PROBE	KANTENBAND (EDGEBAND)	TASCHESEITE (BAGSIDE)	VORRICHTUNGSSEITE (TOOLSIDE)	BESTANDEN/ NICHT-BESTANDEN
1/6*	Gut, etwas geringe Porosität in Nähe von Abschrägungsende	Abschrägung - gut 3-Lagen-Gebiet - gut 2-Lagen-Gebiet - gut	3-Lagen-Gebiet - 1 mittlerer Hohlraum an Interface 2-Lagen-Gebiet - gut	bestanden
2/6	Gut	Abschrägung-einige kleine Hohlräume 3-Lagen-Gebiet - 2 grosse Hohlräume 2-Lagen-Gebiet - 2 grosse Hohlräume	3-Lagen-Gebiet - 1 grosser Hohlraum + 6 mittlere Hohlräume 2-Lagen-Gebiet - ungenügend - wiederkehrende Hohlräume	Nicht- bestanden
4/6	Wiederkehrende Hohlräume	Abschrägung, 3-Lagen- und 2-Lagen-Gebiet- wiederkehrende Hohlräume	3-Lagen-Gebiet - und 2-Lagen-Gebiet - wiederkehrende Hohlräume	Nicht- bestanden

5/6*	8 mittlere Hohlräume	Abschrägung - 4 Hohlräume, 3-Lagen-Gebiet - OK 2-Lagen-Gebiet - 4 mittlere Hohlräume	3-Lagen-Gebiet - > 8 mittlere/grosse Hohlräume 2-Lagen-Gebiet - gut	Nicht- bestanden
6/6	2 mittlere Hohlräume	Abschrägung - 1 Hohlraum, 3-Lagen-Gebiet - und 2-Lagen-Gebiet -wiederkehrende Hohlräume	3-Lagen-Gebiet - > 10 wiederkehrende Hohl-räume 2-Lagengebiet - > 5 mittlere/kleine Hohlräume	Nicht- bestanden
7/6 - jedoch 0,85 blockiert	> 15 Hohlräume, ungenügend	Abschrägung - ungenügend 3-Lagen-Gebiet - und 2-Lagen-Gebiet Ungenügend	3-Lagen-Gebiet und - 2-Lagen-Gebiet - ungenügend	Nicht- bestanden
8/6	Ungenügend	Abschrägung - OK 3-Lagen-Gebiet - 2 kleine Hohlräume 2-Lagen-Gebiet - gut	3-Lagen-Gebiet und - 2-Lagen-Gebiet - ungenügend	Nicht- bestanden

9/6	Ungenügend - grosse Hohlräume	Abschrägung, 3-Lagen- und 2-Lagen- Gebiet - wiederkehrende Hohlräume	3-Lagen-Gebiet - 7 grosse Hohlräume und 2-Lagen-Gebiet - 6 kleine Hohlräume	Nicht- bestanden
-----	-------------------------------------	--	--	---------------------

* gemäss der Erfindung

Patentansprüche

1. Härtbare Zusammensetzung umfassend:

- (a) wenigstens eine erste Epoxyharzmonomerkomponente umfassend Monomere mit einer Epoxyfunktionalität von mehr als drei, die wenigstens 0,05 Gewichts-% oligomere Epoxy-spezies (bezogen auf das Epoxyharz) aufweist, und die ein Polyglycidylderivat oder ein Oligomer eines Polyglycidylderivates von wenigstens einer Verbindung ausgewählt aus aromatischen Diaminen, aromatischen monoprimary Aminen und Aminophenolen ist;
- (b) wenigstens eine zweite Epoxyharzkomponente umfassend Monomere mit einer Epoxyfunktionalität von

mehr als eins, jedoch nicht mehr als drei;

(c) wenigstens ein Härtungsmittel für das Epoxyharz und

(d) ein Reaktionsprodukt, gebildet in situ durch Vor-Reaktion

(i) eines festen Kautschuks, welcher wenigstens 2,5 Gew.-% reaktive Carboxylgruppen aufweist, und welcher quellbar durch ein Reaktionsgemisch, in welchem das Reaktionsprodukt gebildet wird, oder darin löslich ist, mit
 (ii) wenigstens einem Anteil von in der ersten Epoxyharzkomponente vorhandenen Oligomeren, in Gewichtsverhältnissen des Kautschuks zu erstem Epoxyharz zwischen 1 : 1 und 1 : 20, in Gegenwart eines Katalysators, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkyltriphenylphosphoniumiodid, - bromid- oder -chlorid, Zinnoctoat und Chromoctoat, wobei die Alkylgruppe ausgewählt ist aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl und n-Decyl.

2. Härtbare Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, wobei die wenigstens eine erste Epoxyharzmonomerkomponente Monomere mit einer Epoxyfunktionalität von vier umfasst.

3. Härtbare Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder 2, wobei die Menge der von den im Epoxyharz vorhandenen oligomeren Spezies wenigstens 0,5 Gewichts-% beträgt.

4. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Reaktionsprodukt Kautschuk, der mit nur wenigstens einem Anteil der ersten Epoxyharzkomponente reagiert hat, umfasst.

5. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die zweite Epoxyharzkomponente ein Glycidylether von einem oder mehreren von:
 aromatischen Diaminen,
 aromatischen monoprimary Aminen,
 Aminophenolen,
 mehrwertigen Phenolen,
 mehrwertigen Alkoholen,
 Polycarbonsäuren
 umfasst.

6. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die erste Epoxyharzkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N,N,N',N'-Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetraglycidyl-bis(4-aminophenyl)-1,4-diisopropylbenzol, N,N,N',N'-Tetraglycidyl-bis(4-amino-3,5-dimethylphenyl)-1,4-diisopropylbenzol, Glycidylethern von Phenol-Novolakharzen, Glycidylethern von Bisphenol-A-Novolakharzen.

7. Härtbare Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, wobei die erste Epoxyharzkomponente N,N,N',N'-Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan ist.

8. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die zweite Epoxyharzkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Diglycidylethern von Bisphenol-A-basierten Materialien, Triglycidylethern von 4-Aminophenol, Diglycidylethern von Bisphenol-A, Diglycidyl-1,2-phthalat, vorzugsweise Diglycidylethern von Bisphenol-A.

9. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das oder jedes Härtungsmittel eine Aminoverbindung mit einem Molekulargewicht bis zu 500 pro Aminogruppe ist.

10. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei wenigstens ein erstes und ein zweites Härtungsmittel verwendet werden, wobei das erste Härtungsmittel mit Epoxygruppen reagieren kann und eine Reaktion zwischen Hydroxygruppen und Epoxygruppen fördern kann.

11. Härtbare Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, wobei das erste Härtungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 3,3'- und 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, Methylen-dianilin, Bis(4-amino-3,5-dimethylphenyl)-1,4-diisopropylbenzol und Bis(4-aminophenyl)-1,4-diisopropylbenzol, vorzugsweise 4,4'-Diaminodiphenylsulfon ist.

12. Härtbare Zusammensetzung gemäss Anspruch 10 oder Anspruch 11, wobei das zweite Härtungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dicyandiamid, 4-Chlorphenyl-N,N-dimethyl-harnstoff, 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff, vorzugsweise Dicyandiamid ist.

13. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei der Gesamtamingehalt der Härtungsmittel im Bereich von 70–110% der stöchiometrisch erforderlichen Menge der Epoxyharzkomponenten liegt.

14. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kautschuk in dem Epoxyharz löslich ist.

15. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kautschuk ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Olefin-, Dien- und Nitril-Kautschuken und Copolymeren und Terpolymeren davon, welche reaktive Seitengruppen aufweisen.

16. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kautschuk ein Dien-Nitril-Copolymer mit Carboxylgruppen ist.

17. Härtbare Zusammensetzung gemäss Anspruch 15, wobei der Kautschuk ein Acrylnitril/Butadien-Kautschuk mit Carboxylgruppen ist.

18. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die reaktiven Gruppen Carboxylgruppen sind und durch ein Methacrylsäure-Termonomer bereitgestellt sind.

19. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kautschuk bis zu 5 Gew.-% Carboxylgruppen aufweist.

20. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 1 bis 10 Gew.-% Kautschuk, bezogen auf das Gesamtgewicht von Epoxyharz, Härtungsmittel und Reaktionsprodukt der Zusammensetzung.

21. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 3 bis 6 Gew.-% Kautschuk, bezogen auf das Gesamtgewicht von Epoxyharz, Härtungsmittel und Reaktionsprodukt der Zusammensetzung.

22. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 4,0 bis 8,0 Gew.-% Kautschuk, bezogen auf das Gesamtgewicht von Kautschuk und der ersten Epoxyharzkomponente.

23. Härtbare Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 4,5 bis 7,0 Gew.-% Kautschuk, bezogen auf das Gesamtgewicht von Kautschuk und der ersten Epoxyharzkomponente.

24. Prepreg umfassend eine härtbare Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 23 und eine kontinuierliche Faserverstärkung.

25. Formartikel umfassend eine härtbare Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 23 oder ein Prepreg gemäss Anspruch 24, wobei die Zusammensetzung gehärtet worden ist, und wobei die Morphologie der gehärteten Matrix homogen oder partikelförmig ist, wobei der Kautschuk in Form von Partikeln mit einer mittleren Grösse von weniger als 5 Mikrometern, und insbesondere nicht mehr als 1 Mikrometer, vorhanden ist.

26. Verfahren zur Herstellung einer härtbaren Zusammensetzung, wie vorstehend hierin in einem Ansprüche 1 bis 23 definiert, umfassend:

das Bilden eines Reaktionsgemisches aus dem Kautschuk, wenigstens einem Anteil der Epoxyharzkomponenten und aus dem Katalysator, welcher die Reaktion zwischen Epoxyharzen und den reaktiven Gruppen des Kautschuks fördert, und einem polaren Lösungsmittel, wobei der Kautschuk, die Epoxyharzkomponente oder -komponenten und der Katalysator zwischen 25 und 75 Gew.-% des Reaktionsgemisches ausmachen, das Erwärmen des Gemisches um die Reaktion zu bewirken, das Kühlen des resultierenden Gemisches auf im Wesentlichen Umgebungstemperatur und das Zugeben des gegebenenfalls verbleibenden Anteils der Epoxyharzkomponenten und des ersten und des zweiten Härtungsmittels zum Gemisch, und im Wesentlichen das Entfernen des Lösungsmittels davon.

27. Verfahren gemäss Anspruch 26, wobei das Gemisch auf eine Temperatur im Bereich von 40°C bis 80°C erwärmt wird, vorzugsweise unter Rückfluss.

28. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 26 bis 27, wobei der Katalysator Ethyltriphenylphosphonium-iodid ist.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

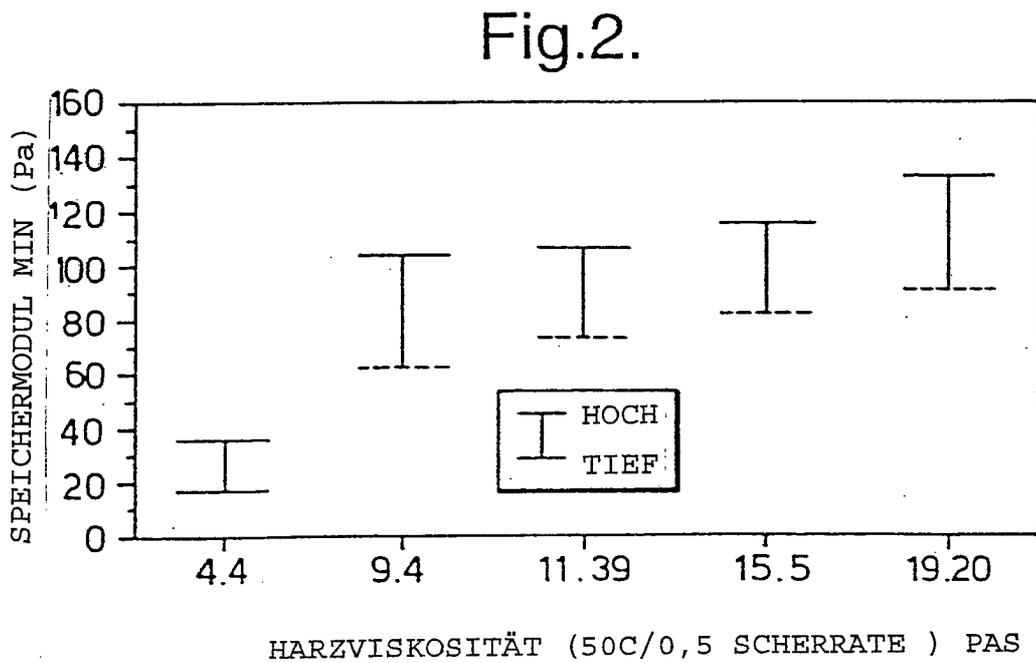
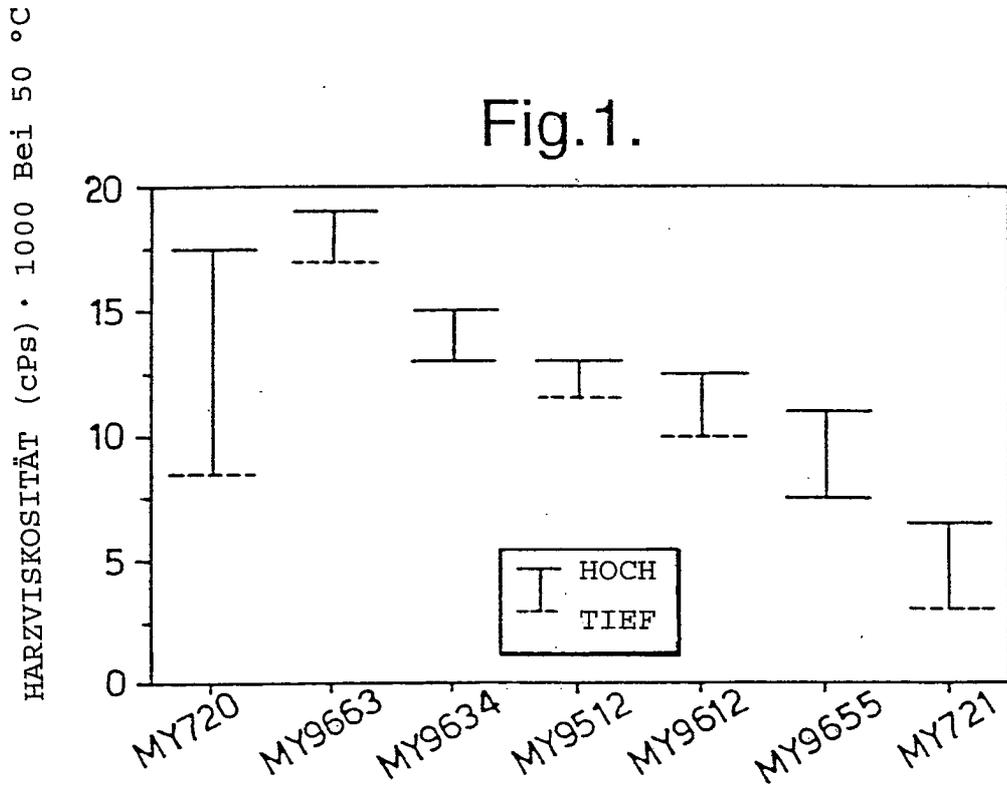


Fig.3.

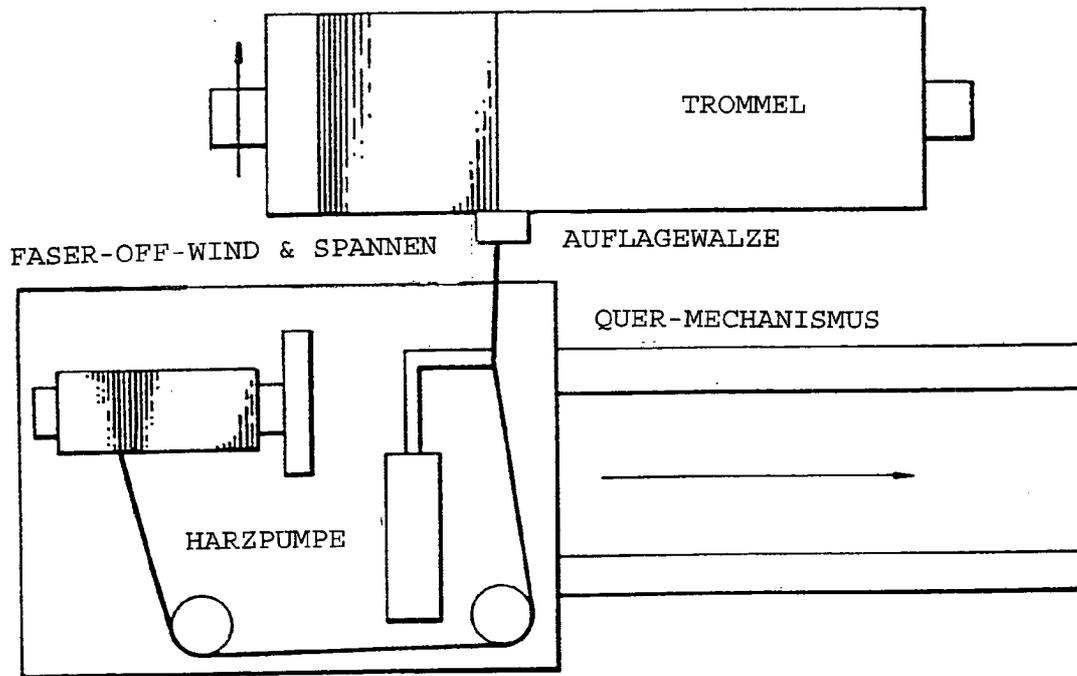


Fig.4.

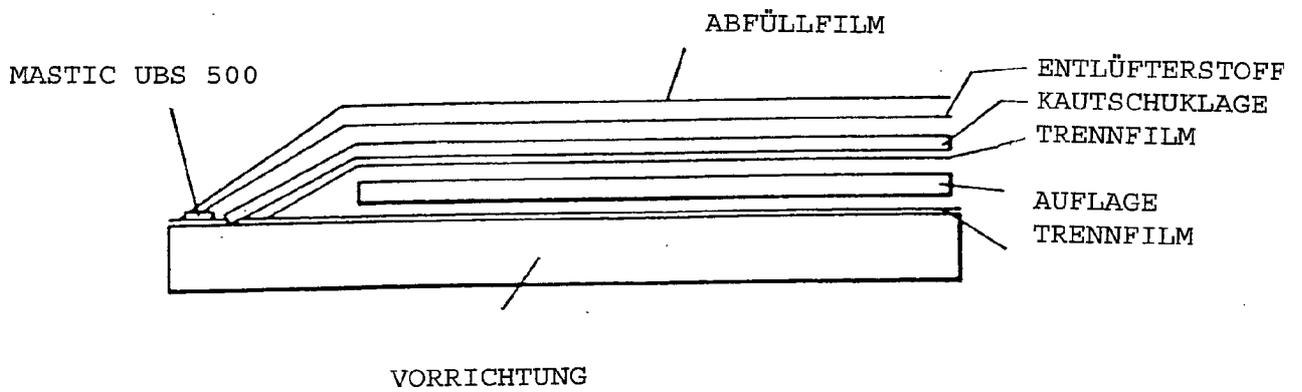


Fig.5.

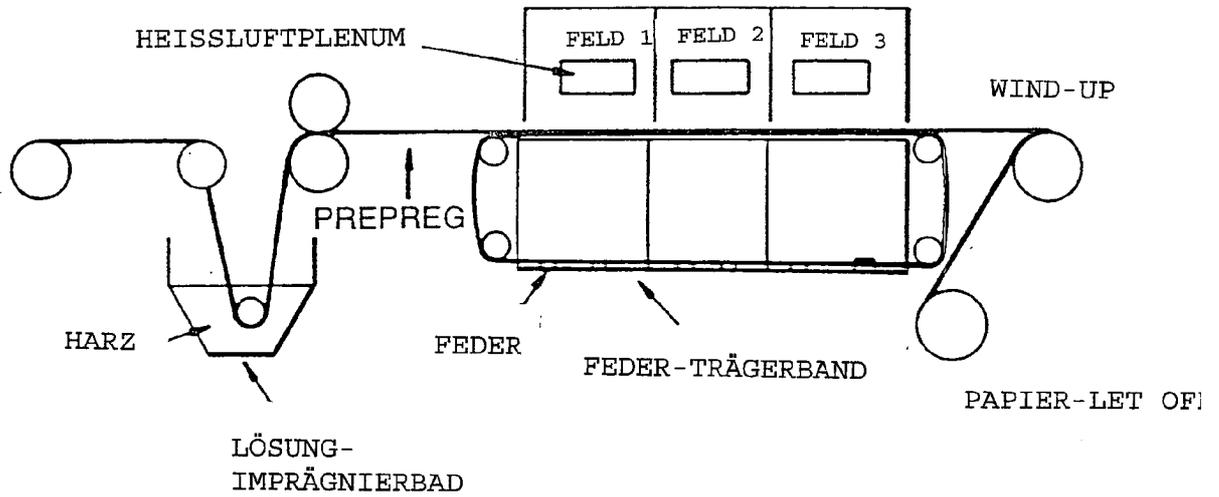


Fig.6.

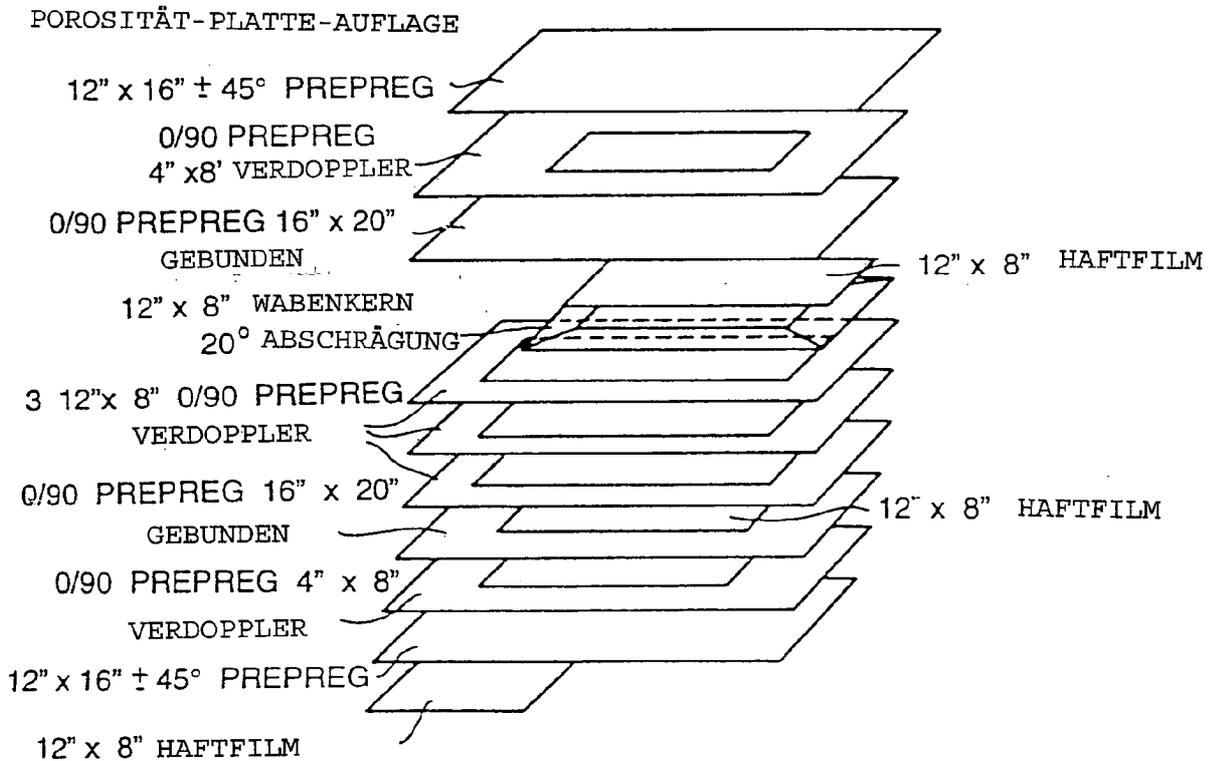


Fig.7.

