

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6641283号  
(P6641283)

(45) 発行日 令和2年2月5日(2020.2.5)

(24) 登録日 令和2年1月7日(2020.1.7)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 59/50	(2006.01)	CO8G 59/50	
CO8G 59/20	(2006.01)	CO8G 59/20	
CO8J 5/24	(2006.01)	CO8J 5/24	CFC

請求項の数 11 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2016-547530 (P2016-547530)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成27年2月2日 (2015.2.2)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2017-505367 (P2017-505367A)		エルシー
(43) 公表日	平成29年2月16日 (2017.2.16)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/014047		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02015/119881		0
(87) 国際公開日	平成27年8月13日 (2015.8.13)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成30年1月22日 (2018.1.22)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	61/936,899	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成26年2月7日 (2014.2.7)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 速硬化性で高ガラス転移温度のエポキシ樹脂系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1) 2つ以上のエポキシ樹脂を有するエポキシ成分であって、前記エポキシ樹脂のうちの少なくとも1つは、最大約250のエポキシ当量を有するポリフェノールのポリグリシジルエーテルであり、少なくとももう1つのエポキシ樹脂は、エポキシノボラック樹脂である、エポキシ成分と、

2) ポリエチレンテトラアミン混合物および硬化剤成分中の一級及び/または二級アミン化合物1モルあたり0.05~0.20モルの1,4-ジ-アザビシクロ[2,2,2]オクタンを含む硬化剤成分

とを含む、硬化性樹脂系であって、

前記ポリエチレンテトラアミン混合物は、前記硬化剤樹脂系における唯一の硬化剤であり、

前記1,4-ジ-アザビシクロ[2,2,2]オクタンは硬化性樹脂系における唯一の触媒である、

硬化性樹脂系。

【請求項2】

前記ポリフェノールのポリグリシジルエーテルは、前記ポリフェノールのポリグリシジルエーテルの総重量に基づいて、3重量%以下の単一加水分解樹脂を含む、請求項1に記載の前記硬化性樹脂系。

【請求項3】

前記エポキシ成分は、前記エポキシ成分の総重量に基づいて、少なくとも10重量%の前記ポリフェノールのポリグリシジルエーテルを含む、請求項1に記載の前記硬化性樹脂系。

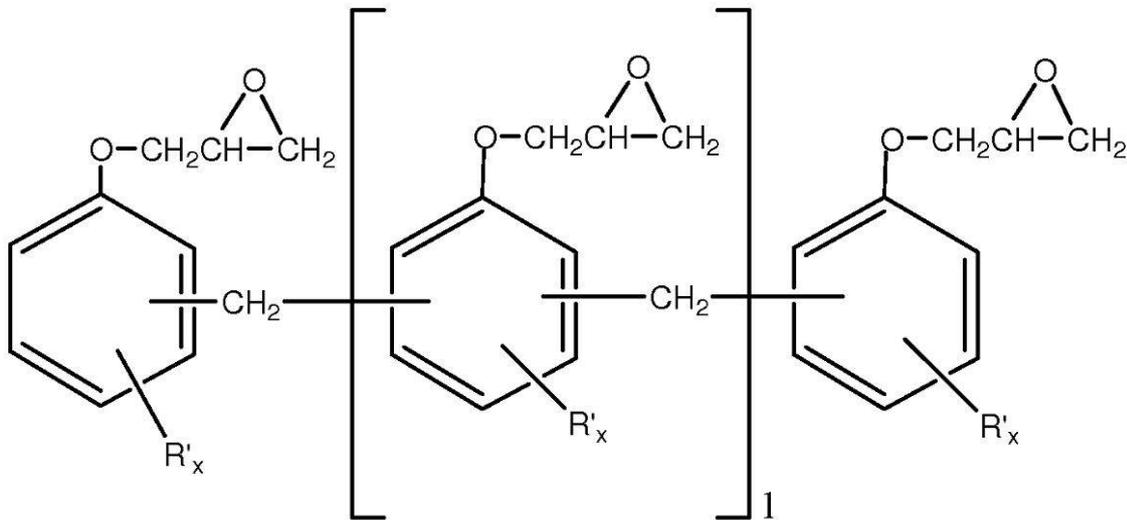
【請求項4】

前記エポキシノボラック樹脂は、約156～300のエポキシ当量を有する、請求項1に記載の前記硬化性樹脂系。

【請求項5】

前記エポキシノボラック樹脂は、以下の化学構造を有し、

【化1】



式中、1は、0～8の整数であり、各R'はメチル基であり、各xは独立して、0～4の整数である、請求項4に記載の前記硬化性樹脂系。

【請求項6】

前記ポリエチレンテトラアミン混合物の重量の少なくとも40%は、以下の化学構造を有する直鎖トリエチレンテトラアミンである、請求項1に記載の前記硬化性樹脂系。



【請求項7】

1) 2つ以上のエポキシ樹脂を有するエポキシ成分であって、前記エポキシ樹脂のうちの少なくとも1つは、最大約250のエポキシ当量を有するポリフェノールのポリグリシジルエーテルであり、少なくとももう1つのエポキシ樹脂はエポキシノボラック樹脂である、エポキシ成分と、

2) 硬化剤成分の総重量に基づいて90重量%を超えるトリエチレンテトラミンを含む硬化剤成分、および、残りの1,4-ジ-アザピシクロ[2,2,2]オクタンを含む硬化性樹脂系。

【請求項8】

請求項1に記載の前記樹脂系から調製される、硬化した繊維強化複合材料。

【請求項9】

110を超えるガラス転移温度を有する、請求項8に記載の前記複合材料。

【請求項10】

請求項1に記載の前記樹脂系から調製される、硬化した繊維強化複合材料。

【請求項11】

110を超えるガラス転移温度を有する、請求項10に記載の前記複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ系組成物、及び繊維強化複合材料を調製するための工程に関する。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0002】

多くの理由から、いくつかの場合において、金属構造部品を強化有機ポリマーと置換することが有利な可能性がある。強化有機ポリマーが提供する利点には、より優れた耐食性、複雑な形状を有する部品を生産する能力、及びいくつかの場合においては、より優れた強度重量比が含まれる。この最後の属性こそが、運送業界において、シャーシ部材及び他の構造支持体等の金属構造要素の代わりとしての強化ポリマーの採用をもたらしてきており、かつもたらし続けている。

## 【0003】

エポキシ樹脂系は、そのような複合材料においてポリマー相として用いられることがある。硬化したエポキシ樹脂はしばしば、かなり強力かつ剛性で、強化材によく接着する。大概の熱可塑性系と比較すると、エポキシ樹脂系の利点は、低分子量かつ低粘度の前駆体が出発材料として用いられていることである。低粘度は、樹脂系が、強化材を通常形成する繊維間を容易に浸透し、それらを湿潤させることを可能にするため、重要な属性である。これは、流線等の表面的な傷を回避し、高強度複合材料を生産するのに必要である。

## 【0004】

これらのポリマー複合材料の潜在的な利点にもかかわらず、それらは、自動車市場にほんの一部の浸透しか達成していない。この主な理由は、費用である。金属部品は、高稼働率で部品を生産するさらなる利点を有する非常に安価なスタンピング工程を用いて生産され得る。一方で、ポリマー複合材料は、ポリマーが硬化するまでポリマー及び強化繊維が保持される、ある種の金型内で生産されなければならない。この硬化ステップのために必要とされる時間は、生産率及び機器稼働率、したがって、費用に直接影響を及ぼす。これらの複合材料を作製するために用いられるエポキシ系は、長い金型内滞留時間を必要としたため、生産費用は、大概の場合、金属部品に対して競争力がなかった。このため、打ち抜きされた金属部品を置換するためのエポキシ樹脂複合材料の使用は、低生産運転の車両に大部分が制限されている。

## 【0005】

金型内硬化時間は、エポキシ複合材料が、大量生産車両用の打ち抜きされた金属部品と競争力を持つようになる約3～5分の範囲まで短縮させる必要があると考えられている。

## 【0006】

これらの繊維強化複合材料を作製するための最適な製造方法は、樹脂注入工程であるか、または真空補助樹脂注入成形(VARTM)、シーマン複合樹脂インフュージョン成形工程(SCRIMP)、間隙樹脂注入成形(圧縮RTMとしても知られる)、及び湿式圧縮成形等のその変形のうちの1つである。これらの工程において、強化繊維は、プリフォーム内に形成され、設置され、エポキシ樹脂成分と硬化剤との混合物を含浸され、繊維の周り及び繊維の間を流れ、金型内で硬化して複合材料を形成する。

## 【0007】

これらの工程の金型充填ステップはしばしば、使用されている部品及び特定の機器のサイズに依存して、15～60秒またはさらにそれ以上かかる。全金型充填工程を通して、樹脂系は、それが、強化繊維の間を流れ、金型を完全に充填することを可能にするのに十分に低い粘度を維持しなければならない。急速に硬化するように製剤化された樹脂系はまた、かなり急速に粘度を上昇させる傾向もある。よくある事例だが、繊維が予熱される場合、樹脂系は、加熱された繊維との接触点で非常に急速に反応し得る。この早期硬化を伴う粘度上昇は、エポキシ樹脂系が、繊維の間を浸透し、それらを湿潤させることを困難にさせる。これは、表面的(例えば、可視流線)から構造的(それぞれ物理特性の低下をもたらす、空隙の存在及び/または強化繊維への硬化した樹脂の接着不良)に及ぶ問題を有する成形につながる。

## 【0008】

急速過ぎる粘度上昇の問題は、作動圧力(すなわち、樹脂系を金型内に導入するために用いられる力)を増加させることによって通常は克服され得ない。これは、作動圧力を増

10

20

30

40

50

加させることは、金型内で強化繊維を移動させ得、ほとんど強化されないか、または全く強化されないスポット及び繊維がより高密度に充填される他の領域をもたらすためである。これは、部品全体にわたって一貫性のない特性及び複合材料全体の全般的な低下を引き起こす。したがって、樹脂注入成形（及び関連する）工程に有用なエポキシ樹脂系は、低い初期粘度を有し、急速に硬化すべきだけでなく、硬化の初期段階時に粘度もゆっくりと上昇させるべきである。

#### 【0009】

別の重要な考察は、硬化した樹脂のガラス転移温度である。エポキシ樹脂系を硬化させる場合、ガラス転移温度は、重合反応が進むにつれて上昇する。概して、部品が損傷なく離型され得るように、樹脂が金型温度を超えるガラス転移温度を生じることが望ましい。

いくつかの場合において、加えて、ポリマーは、部品がその意図される用途において好適に行えるのに十分に高いガラス転移温度を達成しなければならない。したがって、既に説明した硬化属性に加えて、エポキシ系は、完全硬化時に必要なガラス転移温度を達し得るものでなければならない。

10

#### 【0010】

110 を超えるガラス転移温度は、概して、多くの構造複合材料に対する最低必要条件とみなされ、好ましいガラス転移温度は、120 であり、より好ましいガラス転移温度は、130 以上である。このガラス転移温度は、複合材料が、離型時に強固かつ剛性であり、したがって、損傷することなく離型され得、後硬化ステップを行うさらなる費用が回避され得るように、理想的には、ある後硬化工程においてよりはむしろ、部品が金型

20

#### 【0011】

既存の系のガラス転移温度は、イソホロンジアミン等の脂環式ジアミン架橋剤の添加を通して上昇し得る。しかしながら、脂環式ジアミンは、よりゆっくりと反応し、結果として、短い離型時間を得るために、金型温度を非常に著しく上昇させる必要がある。120 の金型温度でさえ、離型時間は、脂環式ジアミン架橋剤の存在下で50～100%長くなり得る。より高い金型温度が用いられる場合、開放時間は、短くなり過ぎる。したがって、系は、選択される金型温度に依存して、非常に長い離型時間及び/または非常に短い開放時間を代償にして向上されたガラス転移温度を提供する。いずれの場合においても、脂環式ジアミンが省かれるときより、非常に高い金型温度が必要とされる。

30

#### 【0012】

前述に関する他の非常に重大な課題は、いくつかの管轄権において規制圧力化を受けている、ジエチレントリアミンの存在である。低い初期粘度、良好な開放時間、及び速硬化を保持しながら、ジエチレントリアミンを代替的な硬化剤と置換することが強く望まれている。より高いガラス転移温度は、それが、必要とされる硬化特徴を含むことなく得られ得る場合、さらに有利であろう。

#### 【0013】

所望されるものは、短いサイクル時間で、良質の繊維強化エポキシ樹脂複合材料を生産するための方法である。エポキシ樹脂系は、長い開放時間及び低い初期粘度を有すべきであり、その後、急速に硬化して、樹脂相が、少なくとも110、好ましくは少なくとも120、より好ましくは少なくとも130 以上のガラス転移温度を有する複合材料を生産するべきである。

40

#### 【発明の概要】

#### 【0014】

本発明は、

1) 2つ以上のエポキシ樹脂を含有するエポキシ成分であって、エポキシ樹脂のうちの少なくとも1つは、最大約250のエポキシ当量を有するポリフェノールのポリグリシジルエーテルであり、少なくとももう1つのエポキシ樹脂は、エポキシノボラック樹脂である、エポキシ成分と、

2) ポリエチレンテトラアミン混合物を含む硬化剤成分と、を有する硬化性樹脂系を提

50

供する。

【0015】

本発明はまた、そのような樹脂系から作製される複合材料も提供し、複合材料は、少なくとも110のガラス転移温度を有する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

出願者は、延長された開放時間と速硬化との固有かつ予想外の組み合わせを提供し、一方で、同時に、高い(>130)ガラス転移温度の硬化したポリマーを生産するために、エポキシ成分と硬化剤成分との組み合わせを有する固有の樹脂系を発見した。これを成し遂げるために必要とされる金型温度は、概して、160を超えない。

10

【0017】

1. エポキシ成分

本発明において、エポキシ成分は、1分子あたり一級または二級アミンとの反応によって硬化可能な平均2つ以上のエポキシド基を有する2つ以上のエポキシ樹脂を含有する。エポキシ成分は、最大約250のエポキシ当量を有するポリフェノールの1つ以上のポリグリシジルエーテルである、少なくとも10重量%の1つのエポキシ樹脂を含有する。本発明の樹脂系において、エポキシ成分は、エポキシ成分の総重量に基づいて、約10重量%を超える、好ましくは約20重量%を超える、より好ましくは約40重量%を超えるそのようなポリフェノール樹脂のポリグリシジルエーテルを含有する。

【0018】

本発明において有用なポリフェノール樹脂のポリグリシジルエーテルは、より低い単一加水分解樹脂含有量を有する。樹脂は、例えば、ポリフェノール樹脂のポリグリシジルエーテルの総重量に基づいて、3重量%以下、好ましくは2重量%以下、さらにより好ましくは1重量%の単一加水分解樹脂含有量を含有し得る。単一加水分解樹脂は、エポキシド基への水分子の付加によって形成されるグリコール化合物である。著しい量の単一加水分解含有量の存在は、エポキシ成分の粘度、そしてエポキシ樹脂/硬化剤混合物の粘度を上昇させる傾向がある。加えて、これらの種は、開放時間の短縮に寄与し得ると考えられる。

20

【0019】

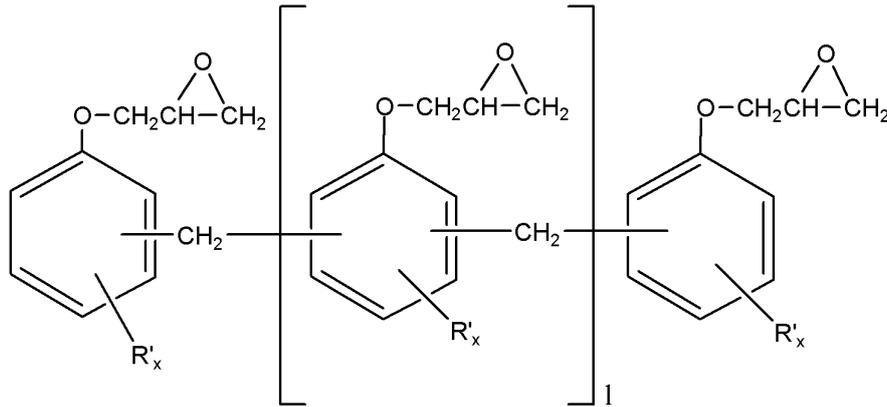
好ましい実施形態において、エポキシ成分中のもう1つのエポキシ樹脂は、エポキシノボラック樹脂を含有する。本発明において有用なエポキシノボラック樹脂は、概して、フェノール基のうちの一部または全てが、典型的には、フェノール基とエピクロロヒドリンの反応によってエポキシ含有基でキャップされて、対応するグリシジルエーテルを生成する、メチレン架橋ポリフェノール化合物と称され得る。フェノール環は、未置換であり得るか、または存在する場合、好ましくは最大6個の炭素原子を有するアルキル、より好ましくはメチルである、1つ以上の置換基を含有し得る。エポキシノボラック樹脂は、約156~300、好ましくは約170~225、特に、170~190のエポキシ当量を有し得る。エポキシノボラック樹脂は、例えば、1分子あたり、2~10、好ましくは3~6、より好ましくは3~5個のエポキシド基を含有し得る。好適なエポキシノボラック樹脂には、以下の一般構造を有するものがあり、

30

【0020】

40

## 【化1】



10

## 【0021】

式中、1は、0～8、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数であり、各R'は独立して、アルキルまたは不活性置換アルキルであり、各xは、0～4、好ましくは0～2、より好ましくは0～1の整数である。R'は、存在する場合、好ましくはメチルである。本発明の樹脂系において、エポキシ成分は、エポキシ成分の総重量に基づいて、約90重量%未満、好ましくは約80重量%未満、より好ましくは約70重量%未満のエポキシノボラック型樹脂を含有する。

20

## 【0022】

ポリフェノール樹脂のポリグリシジルエーテルは、本発明において有用なエポキシ成分の一部でもあり得、典型的には、最大約250のエポキシ当量を有する。

## 【0023】

さらに、エポキシ成分は、任意の成分も含有し得る。これらには、国際公開第2008/140906号に記載されているような溶媒または反応性希釈剤、色素、酸化防止剤、保存料、耐衝撃性改良剤、長さが短い(最大約6インチ(15.24cm)、好ましくは長さが最大2インチ(5.08cm)、より好ましくは長さが最大約1/2インチ(1.27cm))強化繊維、ミクロン及びナノ粒子を含む非繊維粒子状充填剤、湿潤剤等がある。導電性充填剤が、エポキシ成分中に存在し得る。

30

## 【0024】

## 2. 硬化剤成分

本発明の樹脂系の硬化剤成分は、ポリエチレンテトラアミン混合物であり得る。「ポリエチレンテトラアミン混合物」は、ポリエチレンポリアミン化合物の混合物を意味し、その少なくとも95重量%が、混合物の総重量に基づいて、正確に4個のアミン窒素原子を有する。本発明の目的のために、正確に4個のアミン窒素原子を有するそれらのポリエチレンポリアミン化合物は、「ポリエチレンテトラアミン」化合物と称される。

## 【0025】

ポリエチレンテトラアミン化合物は、直鎖、分岐、及び/または環状であり得る。少なくとも40重量%のポリエチレンテトラアミン混合物は、直鎖トリエチレンテトラアミンであり、すなわち、以下である。

40



直鎖トリエチレンテトラアミンは、混合物の総重量に基づいて、ポリエチレンテトラアミン混合物の少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも90重量%、より好ましくは少なくとも95重量%、最も好ましくは100重量%を構成し得る。

## 【0026】

ポリエチレンテトラアミン混合物は、例えば、N,N'-ビス(2アミノエチル)ピペラジン、(ピペラジノエチル)エチレンジアミン、及びトリス(アミノエチル)アミン等の他のポリエチレンテトラアミン化合物を含み得る。これらのポリエチレンテトラアミン化合物は、一般的に、市販されているTETA(トリエチレンテトラアミン)製品におい

50

て、著しい量（総体として硬化剤成分の総重量に基づいて、例えば、最大55重量%または最大35重量%）で存在する。

【0027】

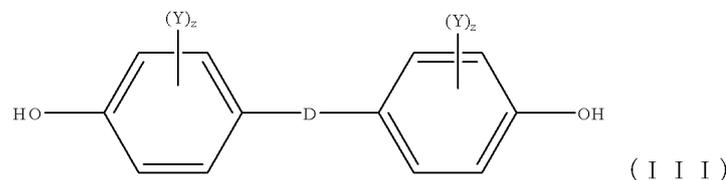
ポリエチレンテトラアミン混合物は、3個以下のアミン窒素原子または5個以上のアミン窒素原子を有する少量の他の脂肪族または脂環式アミン化合物を含み得る。これらの化合物は、好ましくは最大で5重量%、好ましくは最大で2重量%、より好ましくは最大で1重量%のポリエチレンテトラアミン混合物を構成する。ポリエチレンテトラアミン混合物は、好ましくは0.3重量%以下のアミノエチルエタノールアミンを含有する。

【0028】

好ましい実施形態において、ポリエチレンテトラアミン混合物は、樹脂系における唯一の硬化剤である。他の硬化剤が存在する場合、それらは、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらにより好ましくは5重量%以下の硬化剤成分を構成する。用いられ得る他の硬化剤としては、ジシアンジアミド、フェニレンジアミン（特に、メタ異性体）、ビス（4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル）-1,4-ジイソプロピル-ベンゼン、ビス（4-アミノ-フェニル）1,4-ジイソプロピルベンゼン、ジエチルトルエンジアミン、メチレンジアニリン、メチレンジアニリンとポリメチレンポリアニリン化合物の混合物（時には、Air Products and ChemicalsからのDL-50等の市販されている製品を含む、PMDAと称される）、ジアミノジフェニルスルホン、フェノール硬化剤があり、以下の構造（III）によって表されるものを含み、

【0029】

【化2】



【0030】

式中、各Yは独立して、ハロゲン原子を表し、各zは独立して、0~4の整数であり、Dは、上記の構造Iに関して説明されたような二価炭化水素基である。好適なフェノール硬化剤の例には、二価フェノール、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールK、ビスフェノールF、ビスフェノールS、及びビスフェノールAD、及びそれらの混合物、及びそれらのモノ-、ジ-、トリ-、及びテトラ-臭素化対応物、及びアミノ官能性ポリアミドが含まれる。これらは、HenkelからVersamide（登録商標）100、115、125、及び140として、ならびにAir Products and ChemicalsからAncamide（登録商標）100、220、260A、及び350Aとして市販されている。

【0031】

好ましい一実施形態において、本発明の硬化剤成分は、硬化剤成分の総重量に基づいて、90重量%を超えるトリエチレンテトラミンを含有し、残りは、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンである。

【0032】

3. 樹脂系

硬化剤成分及びエポキシ成分は、エポキシ成分によって提供されるアミン水素当量あたり少なくとも0.8エポキシ当量が、2つの成分の反応混合物に提供されるような量で、組み合わせられる。好ましい量は、アミン水素当量あたり少なくとも0.9エポキシ当量であり、さらにより好ましい量は、アミン水素当量あたり少なくとも1.0エポキシ当量である。エポキシ成分は、反応混合物に提供されるアミン水素当量あたり最大10エポキシ当量等、過剰に提供され得るが、好ましくは2以下、より好ましくは1.25以下、さ

10

20

30

40

50

らにより好ましくは1.10以下のエポキシ当量がアミン水素当量あたり提供される。硬化剤が小過剰（例えば、アミン水素当量あたり0.0~0.80エポキシ当量）で存在する実施形態は、しばしば、特に短い離型時間を呈し、一方で、高ガラス転移温度を有する硬化した樹脂を生産する。

#### 【0033】

一実施形態において、トリエチレンジアミンが、エポキシ成分と硬化剤成分との反応混合物に提供され、触媒的な役割を果たす。好適な量は、アミン硬化剤中の一級及び/または二級アミン化合物1モルあたり1モル部あたり約0.01~0.5モルのトリエチレンジアミンである。好ましい下限量は、アミン硬化剤中の一級及び/または二級アミン化合物1モルあたり1モルあたり、0.025モル、より好ましい下限量は、0.05モルのトリエチレンジアミンである。好ましい上限量は、各場合において、アミン硬化剤中の一級及び/または二級アミン化合物1モルあたり、最大0.25モル、より好ましい上限量は、最大0.20モルのトリエチレンジアミンである。特に好ましい量は、アミン硬化剤中の一級及び/または二級アミン化合物1モルあたり、0.09~0.175モルのトリエチレンジアミンである。

10

#### 【0034】

触媒は、1つ以上の他の触媒と組み合わせて用いられ得る。そのような添加された触媒が用いられる場合、そのような触媒は、例えば、米国特許第3,306,872号、第3,341,580号、第3,379,684号、第3,477,990号、第3,547,881号、第3,637,590号、第3,843,605号、第3,948,855号、第3,956,237号、第4,048,141号、第4,093,650号、第4,131,633号、第4,132,706号、第4,171,420号、第4,177,216号、第4,302,574号、第4,320,222号、第4,358,578号、第4,366,295号、及び第4,389,520号、ならびに国際公開第2008/140906号に記載されているものを含み、それらは全て参照により本明細書に組み込まれる。好適な触媒の例には、イミダゾール、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、三級アミン、例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N,N-ジメチル-1-フェニルメタンアミン及び2,4,6-トリス((ジメチルアミノ)メチル)フェノール及びトリブチルアミン、ホスホニウム塩、例えば、エチルトリフェニルホスホニウムクロライド、エチルトリフェニルホスホニウム及びエチルトリフェニルホスホニウムアセテート、アンモニウム塩、例えば、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド及びベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、種々のカルボン酸化合物、ならびにそれらの任意の2つ以上の混合物がある。

20

30

#### 【0035】

いくつかの他の実施形態において、トリエチレンジアミンは、反応混合物に提供される唯一の触媒である。硬化剤成分は、本発明の目的のために、触媒とみなされないことに留意されたい。

#### 【0036】

いくつかの実施形態において、反応混合物、すなわち、本発明の樹脂系は、少なくとも1つのヒドロキシル基及びヒドロキシル基あたり最大75、好ましくは最大50の当量を有する水及び/または化合物を含有する。この化合物は、存在する場合、トリエチレンジアミンの1重量部あたり、0.1~10重量部、好ましくは0.25~5重量部、さらにより好ましくは1~3重量部等の少量で好適に存在する。水に加えて、好適なそのような化合物には、例えば、アルカノール、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、ネオペンタノール、1-ヘキサノール等、アルキレングリコール、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、及びネオペンチルグリコール、ポリ(アルキレングリコール)、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等、

40

50

グリコールモノエーテル、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、1,2-プロパンジオールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、及び対応するエチルエーテル、グリコールモノエステル、例えば、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、1,2-プロパンジオールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテート、より高い官能性のポリオール、例えば、グリセリン、グリセリンのオリゴマー、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、エリスリトール、ソルビトール、スクロース等、及びモノ-ジ-またはトリアルカノールアミン、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等が含まれる。

10

## 【0037】

硬化性反応混合物はまた、耐衝撃性改良剤、内部離型剤 (IMR)、色素、酸化防止剤、保存料、短い (長さが最大約6インチ (15.24 cm)、好ましくは長さが最大2インチ (5.08 cm)、より好ましくは長さが最大約1/2インチ (1.27 cm) 強化繊維、ミクロン及びナノ粒子を含む非繊維粒子状充填剤、湿潤剤、内部離型剤等の他の任意の成分も含有し得る。導電性充填剤が、硬化剤混合物中に存在し得る。

## 【0038】

好適な耐衝撃性改良剤には、 $T_g$  未満の  $T_g$  を有する天然または合成ポリマーが含まれる。これらには、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、イソプレングム、ポリエーテル、例えば、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(テトラヒドロフラン)、及びブチレンオキシド-エチレンオキシドブロックコポリマー、コアシェルゴム、前述の任意の2つ以上の混合物等が含まれる。ゴムは、好ましくは、樹脂系のポリマー相中に分散される小粒子の形で存在する。ゴム粒子は、エポキシ樹脂または硬化剤内に分散し得、熱反応混合物を形成する前にエポキシ樹脂または硬化剤と一緒に予熱され得る。

20

## 【0039】

概して、内部離型剤の存在下でエポキシ樹脂と硬化剤との混合物を硬化させることが好ましい。そのような内部離型剤は、反応混合物の総重量の最大5%、より好ましくは最大約1%を構成し得る。Rexco-USAよりMarbalease (商標)、Axel Plastics Research Laboratories, Inc.よりMold-Wiz (商標)、Chem-TrendよりChemlease (商標)、Wurtz GmbHからPAT (商標)、Specialty Products Co.よりWaterworks Aerospace Release by Zyvac and Kantstik (商標)として販売されているものを含め、好適な内部離型剤が周知であり、市販されている。混合時に内部離型剤を添加することに加えて (またはその代わりに)、エポキシ成分及び硬化剤成分が一緒にまとめられる前に、そのような内部離型剤を、エポキシ成分及び/または硬化剤成分に組み合わせることも可能である。

30

## 【0040】

好適な粒子状充填剤は、5未満、好ましくは2未満のアスペクト比を有し、硬化反応の条件下で融解または熱的に劣化しない。好適な充填剤には、例えば、ガラスフレーク、アラミド粒子、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、種々の粘土、例えば、モンモリロナイト、及び他のミネラル充填剤、例えば、ウォラストナイト、滑石、雲母、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、フリント粉末、カーボランダム、モリブデンシリケート、砂等が含まれる。いくつかの充填剤は、いくらか導電性であり、複合材料中のそれらの存在は、複合材料の導電率を上昇させ得る。いくつかの用途、とりわけ、自動車用途において、複合材料は、電荷が複合材料に印加され、かつコーティングが複合材料に静電吸着される、いわゆる「e-コート」方法を用いて、コーティングが複合材料に適用され得るのに十分な導電性であることが好ましい。この種類の伝導性充填剤には、金属粒子 (アルミニウム及び銅等)、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト等が含まれる。

40

50

## 【0041】

いくつかの実施形態において、本発明の樹脂系は、硬化するときに、100～150の間の少なくとも1つの温度、少なくとも10秒、少なくとも15秒、または好ましくは少なくとも20秒のゲル化時間、及び300秒以下、好ましくは240秒以下、さらにより好ましくは120秒以下の離型時間を有する。いくつかの実施形態において、離型時間は、この温度で、120秒以下または60秒以下である。本発明の目的のために、ゲル化時間及び離型時間は、ゲル化時間が本出願の試験方法の節に記載されているような硬化評価試験時に測定されるKraussMaffeiRimStarRTM4/4高圧射出機を用いることによって、測定される。

## 【0042】

熱硬化性樹脂は、上述のような割合でエポキシ成分及び硬化剤成分を混合し、結果として生じる混合物を硬化させることによって、本発明の樹脂系から形成される。成分の一方または両方は、所望される場合、それらが互いに混合される前に予熱され得る。概して、混合物を高温まで加熱して、急速な硬化を得ることが必要である。成形複合材料を作製するための工程等の成形工程において、硬化性反応混合物は、金型に含有され得るような任意の強化繊維及び/または挿入物と一緒に予熱され得る、金型に導入される。硬化温度は、例えば、60～180であり得る。長い(少なくとも10秒、好ましくは少なくとも20秒)ゲル化時間が望ましいとき、硬化温度は、好ましくは160以下である。長いゲル化時間及び短い離型時間の両方が望まれるとき、好適な硬化温度は、80～160、好ましくは100～150、特に、110～140である。

## 【0043】

結果として生じる樹脂系が、硬化温度を超えるガラス転移温度に達するまで、硬化を継続させることが好ましい。離型時のガラス転移温度は、好ましくは少なくとも120、より好ましくは少なくとも130、さらにより好ましくは少なくとも140、さらにより好ましくは少なくとも150である。本発明の利点は、そのようなガラス転移温度が、短い硬化時間で得られ得ることである。これは、短いサイクル時間を可能にする。100～150、特に、110～140の硬化温度での離型時間は、典型的には、300秒以下、好ましくは240秒以下、より好ましくは180秒以下である。いくつかの実施形態において、そのような温度での離型時間は、120秒以下または60秒以下である。

## 【0044】

## 4. 複合材料及び複合材料を作製する工程

本発明の硬化性エポキシ樹脂系は、強化繊維の存在下でこの系を硬化することによって、繊維強化複合材料を作製するために特に有用である。これらの複合材料は、概して、エポキシ成分を硬化剤成分と混合して、本発明の混合物または樹脂を形成し、繊維を混合物で湿潤させ、その後、触媒及び強化繊維の存在下で混合物を硬化させることによって、作製される。

## 【0045】

強化繊維は、強化繊維が硬化工程時に劣化または融解しないように、熱的に安定であり、高い融解温度を有する。好適な繊維材料には、例えば、ガラス、水晶、ポリアミド樹脂、ホウ素、炭素、麦藁、麻、サイザル、綿、竹、及びゲルスパンポリエチレン繊維が含まれる。

## 【0046】

強化繊維は、短い(0.5～15cm)繊維、長い(15cmを超える)繊維、または連続ロービングの形で提供され得る。繊維は、所望される場合、マットまたは他のプリフォームの形で提供され得、そのようなマットまたはプリフォームは、いくつかの実施形態において、繊維を絡み合わせる、織ること、及び/または縫い合わせるによって、または接着性結合剤を用いて繊維を共に結合させることによって形成され得る。プリフォームは、完成した複合品(または強化を必要とするその一部)のサイズ及び形に近似し得る。連続繊維またはより短い繊維のマットは、必要とされる場合、積み重ねられ、典型

10

20

30

40

50

的には、粘着付与剤を用いて一緒に加圧されて、種々の厚さのプリフォームを形成し得る。

【0047】

(連続繊維またはより短い繊維のいずれかから)プリフォームを調製するのに好適な粘着付与剤には、例えば、米国特許第4,992,228号、第5,080,851号、及び第5,698,318号に記載されているような熱軟化性ポリマーが含まれる。粘着付与剤は、ポリマーと強化繊維との間に良好な接着があるように、複合材料のポリマー相と適合及び/または反応すべきである。米国特許第5,698,318号に記載されているような熱軟化性エポキシ樹脂または硬化剤とのその混合物が、特に好適である。粘着付与剤は、1つ以上の触媒、熱可塑性ポリマー、ゴム、または他の改質剤等の、他の成分を含有し得る。

10

【0048】

サイズ決定または他の有用なコーティングは、それらが金型に導入される前に繊維の表面に適用され得る。サイズ決定はしばしば、硬化したエポキシ樹脂と繊維表面との間の接着を促進する。

【0049】

複合材料は、金型内に形成され得る。そのような場合において、強化繊維は、エポキシ/硬化剤の混合物の前に金型内に導入され得る。これは、通常、繊維プリフォームが用いられる場合に当てはまる。繊維プリフォームが金型内に置かれ、金型が閉鎖され、その後、エポキシ樹脂/硬化剤の混合物が、金型内に導入され、そこでそれは、プリフォーム中の繊維の間に浸透し、空洞を充填し、その後、硬化して、複合製品を形成する。

20

【0050】

代替的に、繊維(プリフォームを含む)は、開放金型内に配置され得、反応混合物は、プリフォーム上及び金型内に噴霧されるか、注がれるか、または射出され得る。このように金型が充填された後、金型は閉鎖され、樹脂系が硬化する。このタイプの工程の例には、繊維を含有する金型が、例えば、本来の空洞の厚さの10~100%以上であり得る間隙で開放されたまま維持される、間隙圧縮樹脂注入成形がある。間隙は、より低い流動抵抗を可能にし、これは、金型充填をより容易にし、繊維の周囲及び繊維の間の反応混合物の浸透を促進する。

【0051】

短い繊維は、樹脂系と共に金型内に導入され得る。そのような短い繊維は、例えば、反応混合物を形成する前に、エポキシ成分または硬化剤成分(または両方)とブレンドされ得る。代替的に、短い繊維は、エポキシと硬化剤が混合されるのと同時に、またはその後であるが、熱反応混合物を金型内に導入する前に、反応混合物に添加され得る。

30

【0052】

代替的に、短い繊維が、金型内に噴霧され得る。そのような場合、反応混合物もまた、短い繊維が噴霧されるのと同時に、またはその後、金型内に噴霧され得る。繊維及び反応混合物が同時に噴霧されるとき、それらは、噴霧前に一緒に混合され得る。代替的に、繊維及び反応混合物は、別々であるが同時に金型内に噴霧され得る。噴霧された材料は、金型を閉鎖し、硬化を行う前に、ドクターブレードまたは同様のデバイスを用いて広げられ得、及び/または平らにされ得る。特に興味深い工程において、長い繊維は、短い長さに切断され、切断された繊維は、熱反応混合物が噴霧されるときに、またはその直前に、金型内に噴霧される。メッシュ材料はしばしば、流動促進剤として機能する。

40

【0053】

反応混合物が、繊維プリフォームに直接適用されるか、または(PUPregまたはBayreg工程のように)噴霧することによって、または1cm~50cm以上の幅を有し得るより幅広いスリットダイを通る、系の「束」として置くことによって、射出なしに積み重なる、湿式圧縮工程が用いられ得る。最終製品において所望される繊維含有量に達するのに十分な材料が適用される。反応混合物は、開放金型の内部で、または金型の外部で繊維に適用され得る。反応混合物は、代わりに、反応混合物で繊維の層を湿潤させ、

50

その後、湿潤された表面上に繊維の第2の層を置き、したがって、繊維の2つの層の間に樹脂層を挟むことによって、積層の中心層に適用され得る。繊維マットは、非巻縮繊維積層、織物、ランダム繊維積層、またはプリフォームから作製され得る。反応混合物が、金型の外側で適用される場合、典型的には、金型に注入される前に繊維を流れ落とさないように、いくらか低温で適用されて、早期硬化を防止し、かつ反応混合物の粘度を上昇させる。湿潤されたプリフォームは、その後、高温金型の下半分内に置かれ、金型は、閉鎖され、材料は、圧縮化で硬化する。

【0054】

本発明に従って作製された複合材料は、少なくとも10体積パーセント、好ましくは少なくとも25体積パーセントまたは少なくとも35体積パーセント、最大80体積パーセント、好ましくは最大70体積パーセント、より好ましくは最大60体積パーセントの繊維含有量を有し得る。

10

【0055】

金型は、強化繊維に加えて、1つ以上の挿入物を含有し得る。そのような挿入物は、強化材として機能し得、流動促進剤として機能し得、いくつかの場合において、重量低減の目的のために存在し得る。そのような挿入物の例としては、成形ステップ時に遭遇する温度で歪められない、または劣化されない、例えば、発泡体または非発泡体であり得る、木材、ベニヤ板、金属、種々のポリマー材料、またはガラス、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、別のポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニル等、種々の種類の複合材料等が含まれる。

20

【0056】

強化繊維及びコア材料は、もしあれば、真空補助工程において一般的に用いられるようなバッグまたはフィルムに密閉され得る。

【0057】

金型及びプリフォーム（もしあれば、及び任意の他の挿入物）は、それらを反応混合物と接触させる前に、硬化温度または他の何らかの有用な高温まで加熱され得る。金型表面は、溶媒または水ベースであり得る、外部離型剤で処理され得る。

【0058】

反応混合物が高粘度に達するか、または著しい量のゲルを生じる前に、反応混合物が金型に注入され得るのであれば、反応混合物の成分を混合し、混合物を金型に注入するために用いられる特定の機器は、本発明に重大な意味を持つとみなされない。本発明の工程は、RTM、VARTM、RFI、間隙圧縮樹脂注入成形、及びSCRIMP処理方法及び機器（いくつかの場合において、工程の様々な段階で必要な加熱を提供するために機器の改修を伴う）、ならびに湿式圧縮等の他の方法に適用しやすい。

30

【0059】

混合装置は、エポキシ成分と硬化剤成分（及びその時点でまた混合される任意の材料）の高度に均質な混合物を生産し得る任意の種類であり得る。種々の種類の機械的混合器及び攪拌機が用いられ得る。2つの好ましい種類の混合器は、静的混合器及び衝突混合器である。

【0060】

いくつかの実施形態において、混合及び分注装置は、衝突混合器である。この種類の混合器は、ポリウレタン及びポリウレア成形品を形成するために、いわゆる反応射出成形工程において一般的に用いられる。エポキシ成分及び硬化剤成分（及びその時点で混合される他の材料）は、加圧下で、混合ヘッドにポンプで送られ、そこで、それらは、急速に一緒に混合される。高圧機における作動圧力は、1,000~29,000psi以上（6.9~200MPa以上）に及び得るが、いくつかの低圧機は、著しく低い圧力で動作し得る。結果として生じる混合物は、その後、好ましくは、さらなる追加の混合を提供する静的混合デバイスを通され、その後、金型の空洞に注入される。静的混合デバイスは、金型に組み込まれ得る。これは、静的混合デバイスが、洗浄のために容易に開放されることを可能にするという利点を有する。

40

50

## 【0061】

ある特定の実施形態において、エポキシ成分及び硬化剤成分は、加圧下でそれらを混合ヘッドにポンプで送ることによって、前述のように混合される。衝突混合が用いられ得る。触媒は、エポキシ樹脂、硬化剤と共に、または別々の流れとして導入される。入ってくるエポキシ樹脂及び硬化剤の流れの作動圧力は、いくらか低い値（例えば、約1～約6.9 MPa）または高い値（例えば、6.9～200 MPa等）に及び得る。エポキシ樹脂、硬化剤、及び触媒の結果として生じる混合物は、その後、5 MPaまたは最大約1.035 MPa）等のいくらか低い作動圧力で金型内に導入される。そのような実施形態において、エポキシ樹脂、硬化剤、及び触媒の混合物は、典型的には、金型に入る前に、典型的には、静的混合器を通過する。混合ヘッドと金型射出ポートとの間のいくらかまたは全ての圧力降下はしばしば、そのような静的混合器を通して起こる。工程を実施するための特に好ましい装置は、大きなポリウレタン及びポリウレア成形品を加工するために一般的に用いられるような反応射成形機である。そのような機械は、Krauss Maffei Corporation及びCannonまたはHenneckeから市販されている。

10

## 【0062】

他の実施形態において、反応混合物は、上記のように混合され、その後、金型内に噴霧される。温度は、熱反応混合物の温度が前述のように維持されるように、噴霧ゾーンにおいて維持される。

## 【0063】

金型は、典型的には、金属金型であるが、金型が、成形工程の圧力及び温度条件に耐えることが可能であれば、それは、セラミックまたはポリマー複合材料であり得る。金型は、混合器（複数可）と流体連通している1つ以上の入り口を含有し、それらを通して、反応混合物が導入される。金型は、反応混合物が射出されるときに、気体が逃げることを可能にするために、通気孔を含有し得る。

20

## 【0064】

金型は、典型的には、それを開放及び閉鎖することを可能にし、充填及び硬化操作時に、それを閉鎖したまま保つことができるように、金型に圧力を印加し得るプレスまたは他の装置に保持される。金型またはプレスは、加熱または冷却が提供され得る手段を提供される。

30

## 【0065】

前述の工程のいくつかの実施形態において、成形された複合材料は、エポキシ樹脂系が金型内に導入された後、5分以下、好ましくは1～5分、より好ましくは1～3分で離型される。そのような工程において、導入された樹脂系は、強化繊維の周り及び強化繊維の間を流れ、金型を充填し、その後、金型内で硬化し、好ましくは、反応混合物が金型に導入された後、3分以内、より好ましくは2分以内に、少なくとも120（より好ましくは少なくとも130 または少なくとも140）のガラス転移温度を有するポリマーを形成する。

## 【0066】

本発明の工程は、種々の種類の自動車または輸送部品を含む、様々な複合製品を作製するのに有用である。これらの部品の例には、垂直及び水平車体パネル、自動車及びトラックシャーシコンポーネント、及びいわゆる「ホワイトボディ」構造のコンポーネントが含まれる。車体パネル用途には、フェンダー、ドアスキン、フード、ルーフスキン、デッキリッド、テールゲート等が含まれる。車体パネルはしばしば、高い画像の明瞭性（DOI）を有する、いわゆる「クラスA」の自動車表面を必要とする。この理由のために、多くの車体パネル用途における充填剤は、雲母またはウォラストナイト等の材料を含む。本発明に従って作製された部品は、いくつかの場合において、高い温度を受け得る。例えば、自動車製造工程において一般的に用いられるようなある保護コーティングはしばしば、いわゆる「e-コート」工程において静電的に適用され、その後、ベーク硬化を受ける。そのようなベーク硬化において、複合材料は、10～60分の期間の間、140～220

40

50

の温度を受け得る。このようにコーティングされる本発明に従って作製された樹脂系及び複合材料は、ベーク温度の高い温度に耐えることのできるような十分に高いガラス転移温度を有するべきである。加えて、導電性充填剤は、複合材料に組み込まれて、部品の導電率を上昇させて、電着工程を促進し得る。

#### 【0067】

以下の実施例は、本発明を例示するために提供されるが、その範囲を限定しない。全ての部及び百分率は、別途示されない限り、重量に基づく。

#### 【0068】

##### 試験方法

##### ゲル及び離型時間：

本発明の目的のために、ゲル化時間及び離型時間を、以下の硬化評価試験により評価する：エポキシ樹脂成分及び硬化剤成分を、KraussMaffei Rim Star RTM4 / 4 高圧射出機の混合ヘッドにおいて組み合わせ、必要とされる成形温度で金型表面上に射出する。エポキシ樹脂及び硬化剤を混合し、射出する前に、またはそれと同時に、任意の材料を、エポキシ樹脂成分または硬化剤成分のいずれか（または両方）に添加し得る。ゲル化の時間は、高温表面を有する樹脂の衝撃で開始する。材料のゲル点は、樹脂ディスクの端から端までスパチュラを引いたときに、材料が、作成した空洞に逆流しなくなった時点で判定した。離型時間は、材料が金型表面に接触した後の時間であり、その時点で、ディスクを、パレットナイフまたは同様の刃を用いて、固体として高温板表面から取り外し得る。

#### 【0069】

##### 示差走査熱量測定 (DSC)：

動的DSCを用いて、樹脂系Tg値を判定した。10 / 分の加熱ランプにおいて、試料を25 ~ 220 に加熱し、25 で3分間等温に保ち、その後、10 ~ 220 の加熱ランプで再び加熱し、220 で3分間等温に保ち、10 ~ 25 のランプで冷却した。Tg開始及びTg中間点を、第2の加熱セグメントから判定する。

#### 【0070】

##### 比較試料

エポキシ樹脂Aは、約180のエポキシ当量及び1重量%未満の単一加水分解樹脂を有する、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。比較例1の硬化剤は、1 : 0 . 1のモル比でのThe Dow Chemical CompanyによりD . E . H (商標) . 24として市販されているトリエチレントラアミン混合物とトリエチレンジアミンのブレンドである。

#### 【0071】

##### 本発明の試料

エポキシ樹脂Bは、176 ~ 181 (20 pbw)のエポキシ当量を有するエポキシノボラック系樹脂と混合される、約180のエポキシ当量及び1重量%未満の単一加水分解樹脂(80 pbw)を有する、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。

#### 【0072】

エポキシ樹脂Cは、176 ~ 181 (40 pbw)のエポキシ当量を有するエポキシノボラック系樹脂と混合される、約180のエポキシ当量及び1重量%未満の単一加水分解樹脂(60 pbw)を有する、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。

#### 【0073】

エポキシ樹脂Dは、176 ~ 181 (60 pbw)のエポキシ当量を有するエポキシノボラック系樹脂と混合される、約180のエポキシ当量及び1重量%未満の単一加水分解樹脂(40 pbw)を有する、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。

#### 【0074】

エポキシ樹脂Eは、176 ~ 181 (20 pbw)のエポキシ当量を有するエポキシノボラック系樹脂と混合される、約174のエポキシ当量及び1重量%未満の単一加水分解樹脂(80 pbw)を有する、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。

10

20

30

40

50

## 【0075】

エポキシ樹脂Fは、176～181(40pbw)のエポキシ当量を有するエポキシノボラック系樹脂と混合される、約174のエポキシ当量及び1重量%未満の単一加水分解樹脂(60pbw)を有する、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。

## 【0076】

エポキシ樹脂Gは、176～181(60pbw)のエポキシ当量を有するエポキシノボラック系樹脂と混合される、約174のエポキシ当量及び1重量%未満の単一加水分解樹脂(40pbw)を有する、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。

## 【0077】

本発明の実施例2～40の硬化剤は、各場合において、1:0.1のモル比での、The Dow Chemical CompanyよりD.E.H.24として販売されているトリエチレンテトラアミンとトリエチレンジアミンのブレンドである。

10

## 【0078】

実施例2～7のガラス転移温度を、上記に定義された方法に従って評価し、それによって、試料混合物を、実験室混合デバイスを用いて必要とされる量の樹脂と硬化剤を混合し、その後、少量の混合物(<15mg)をアルミニウムDSCパンに添加することによって調製した。

## 【0079】

硬化性エポキシ樹脂系の実施例8～40及び比較例1の硬化特徴を、加熱した原料タンク KraussMaffei Rim Star RTM4/4 高圧射出機で評価する。射出機は、加熱した原料タンク及び高油圧混合ヘッドに通じる高圧可能ラインを装備する。原料温度は、樹脂(80)、硬化剤(40)、内部離型(25～30)である。

20

## 【0080】

ステンレス鋼金型は、長さ540mm、幅290mm、及び深さ2.3mmの内法寸法を有し、300g/qmの重さを有する炭素繊維プリフォームを含有する。金型は、2つの通気点を有する中心射出点を含む。閉鎖金型射出手順を適用する。金型温度は、表1、3、及び4に示された通りである。結果として生じる複合材料の硬化した樹脂相の樹脂：硬化剤重量比、離型時間、及びガラス転移温度もまた、表1及び4に示される。

## 【0081】

結果

30

## 【0082】

## 【表1】

表1:比較例1の試験結果

比較例	実験	樹脂	比率 樹脂_硬化剤重量比 _IMR	金型 温度 (°C)	離型 時間 (秒)	炭素繊維	ガラス転移温度 (°C)
1	CFC	A	100_16.2_2	120	120	AKSA CF 6xUD 0° CL 300 E 10 B	123

40

CFC=樹脂、硬化剤、内部離型剤、及び炭素繊維を含有する炭素繊維複合材料

## 【0083】

この表は、ビスフェノールA系樹脂が使用されるときに、得られたTgが、概して、DSC分析を介して測定されたような130を下回ることを示す。

## 【0084】

## 【表 2】

表 2 : いくつかの本発明の実施例の試験結果

実施例	樹脂	比率 樹脂__硬化剤重量比	ガラス転移温度 (°C)
2	B	100__16.2	144
3	C	100__16.4	150
4	D	100__16.4	160
5	E	100__16.9	146
6	F	100__16.9	151
7	G	100__16.9	157

10

## 【0085】

表 2 は、正しい割合でのノボラック系樹脂の添加を介して、樹脂系のガラス転移温度が、必要とされるレベルまで上昇し得ることを示す。驚くべきことに、これは、Tg を上昇させるだけでなく、これらの系の反応性も上昇させ、速い離型時間が炭素繊維複合材料の大量生産を可能にするために必要とされるRTMまたは湿式圧縮工程において、それらの系を有用にさせる。

## 【0086】

## 【表 3】

20

表 3 : 他の本発明の実施例の試験結果

実施例	実験の種類	樹脂	比率 樹脂__硬化剤重量比 __IMR	金型温度 (°C)	測定された ゲル化時間 (秒)
8	GT	C	100__16.5__2	120	29
9	GT	C	100__14.9__2	120	30
10	GT	C	100__14.9__2	130	23
11	GT	C	100__16.5__2	130	24
12	GT	C	100__16.5__2	140	20
13	GT	C	100__14.9__2	140	18
14	GT	D	100__16.6__2	120	25
15	GT	D	100__15__2	130	21
16	GT	D	100__16.6__2	130	20

30

GT = ゲル化時間

## 【0087】

表 3 は、20 秒を超えるゲル化時間で、本発明の樹脂系が、複合金型の充填を可能にし、かつ炭素繊維系複合材料における十分な繊維湿潤を可能にすることを示す。

## 【0088】

【表 4】

表4:本発明の実施例のさらなる試験結果

実施例	実験	樹脂	比率 樹脂_硬化剤重量比 _IMR	金型 温度 (°C)	離型 時間 (秒)	炭素繊維	ガラス転移 温度(°C)
17	CC	C	100_16.5_2	120	120	なし	141
18	CC	C	100_16.5_2	120	60	なし	141
19	CFC	C	100_16.5_2	120	60	AKSA CF 6xUD0° CL 300 E 10 B	141
20	CFC	C	100_16.5_2	120	120	AKSA CF 6xUD0° CL 300 E 10 B	140
21	CC	C	100_14.9_2	120	60	なし	148
22	CFC	C	100_14.9_2	120	60	AKSA CF 6xUD 0° CL 300 E 10 B	152
23	CC	C	100_14.9_2	130	60	なし	149
24	CFC	C	100_14.9_2	130	60	AKSA CF 6xUD 0° CL 300 E 10 B	147
25	CC	C	100_16.5_2	130	60	なし	141
26	CC	C	100_16.5_2	130	120	なし	143
27	CFC	C	100_16.5_2	130	120	AKSA CF 6xUD 0° CL 300 E 10 B	142
28	CFC	C	100_16.5_2	130	60	AKSA CF 6xUD 0° CL 300 E 10 B	139
29	CC	C	100_16.5_2	140	60	なし	142
30	CFC	C	100_16.5_2	140	60	AKSA CF 6xUD 0° CL 300 E 10 B	150
31	CFC	C	100_14.9_2	140	60	AKSA CF 6xUD 0° CL 300 E 10 B	151
33	CC	D	100_16.6_2	120	60	なし	149
34	CFC	D	100_16.6_2	120	60	AKSA CF 6xUD 0° CL 300 E 10 B	154
35	CC	D	100_15.0_2	120	60	なし	157
37	CC	D	100_15.0_2	130	60	なし	157
39	CC	D	100_16.6_2	130	60	なし	152
40	CFC	D	100_16.6_2	130	60	AKSA CF 6xUD 0° CL 300 E 10 B	156

CC=クリアキャスト、すなわち、樹脂、硬化剤、及び内部離型剤のみ含有し、炭素繊維が含まれない成形部品。

## 【 0 0 8 9 】

表 4 に示されるようなこれらの実施例は、比較例 1 と比較して、実際の適用工程において、本発明の樹脂系は、十分な開放時間を提供しながら、60 秒もの速い離型時間で炭素繊維複合材料の生産を提供して、> 130 の、さらに、160 に近づくガラス転移温

10

20

30

40

50

度を有する高温用途のための炭素繊維複合品の大量生産を可能にすることを示す。データは、2分及び1分の離型時間が比較されるときに様々な混合比及び樹脂の組み合わせでは、達成されるガラス転移温度が酷似していることを示した。これは、さらに、1分での硬化レベルが非常に有効であることを示す。さらに、クリアキャスト及び炭素繊維複合材料部品を比較すると、ガラス転移温度に著しい差は観察されない。この観察は、50重量%のレベルでの炭素繊維の取り込みを通して硬化の低減がないことを示す。

本願は以下の発明に関するものである。

(1) 1) 2つ以上のエポキシ樹脂を有するエポキシ成分であって、前記エポキシ樹脂のうち少なくとも1つは、最大約250のエポキシ当量を有するポリフェノールのポリグリシジルエーテルであり、少なくとももう1つのエポキシ樹脂は、エポキシノボラック樹脂である、エポキシ成分と、

10

2) ポリエチレンテトラアミン混合物を含む硬化剤成分と、を含む、硬化性樹脂系。

(2) 前記ポリフェノールのポリグリシジルエーテルは、前記ポリフェノールのポリグリシジルエーテルの総重量に基づいて、3重量%以下の単一加水分解樹脂含有量を含む、上記(1)に記載の前記硬化性樹脂系。

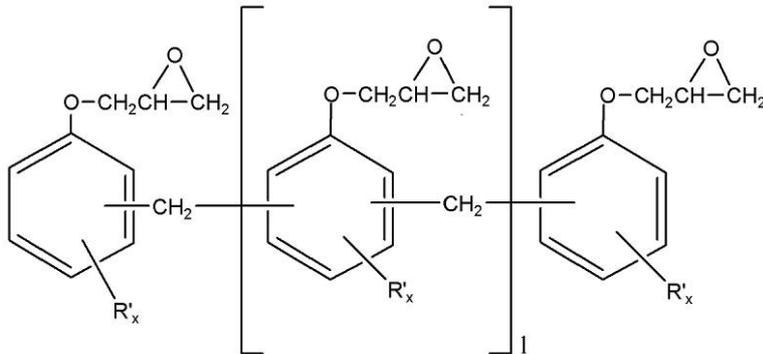
(3) 前記エポキシ成分は、前記エポキシ成分の総重量に基づいて、少なくとも10重量%の前記ポリフェノールのポリグリシジルエーテルを含む、上記(1)に記載の前記硬化性樹脂系。

(4) 前記エポキシノボラック樹脂は、約156~300のエポキシ当量を有する、上記(1)に記載の前記硬化性樹脂系。

20

(5) 前記エポキシノボラック樹脂は、以下の化学構造を有し、

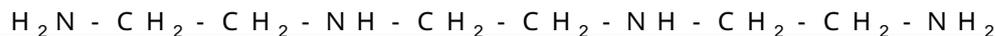
【化3】



30

式中、1は、0~8の整数であり、各R'は独立して、アルキルまたは不活性置換アルキルであり、各xは独立して、0~4の整数であり、R'は、メチル基である、上記(4)に記載の前記硬化性樹脂系。

(6) 前記ポリエチレンテトラアミン混合物の重量の少なくとも40%は、以下の化学構造を有する直鎖トリエチレンテトラアミンである、上記(1)に記載の前記硬化性樹脂系。



40

(7) 前記硬化剤成分は、前記硬化剤成分の総重量に基づいて、90重量%を超えるトリエチレンテトラアミンを含み、残りは、1,4-ジ-アザピシクロ[2,2,2]オクタンである、上記(1)に記載の前記硬化性樹脂系。

(8) 上記(1)~(7)のいずれかに記載の前記樹脂系から作製される、硬化した繊維強化複合材料。

(9) 110を超えるガラス転移温度を有する、上記(8)に記載の前記複合材料

50



## フロントページの続き

- (72)発明者 ティモシー・エイ・モーリー  
スイス連邦 フライエンバッハ ツェーハー - 8807 ヴォルララウストラッセ 15エイ
- (72)発明者 レイナー・ケーニガー  
スイス連邦 フライエンバッハ ツェーハー - 8807 ヴォルララウストラッセ 15エイ
- (72)発明者 セルジオ・グルンダー  
スイス連邦 ホルゲン ツェーハー - 8810 バッハトーベルストラッセ 3
- (72)発明者 ネボージャ・ジェリック  
スイス連邦 フライエンバッハ ツェーハー - 8807 ヴォルララウストラッセ 15エイ
- (72)発明者 ロルフ・ヒュエッピ  
スイス連邦 ゴンミスヴァルト ツェーハー - 8737 ハリス 1315

審査官 佐久 敬

- (56)参考文献 特開2012-236416(JP,A)  
特開2012-236417(JP,A)  
特開平05-295643(JP,A)  
国際公開第2012/177392(WO,A1)  
特表2014-517136(JP,A)  
特開平10-219081(JP,A)  
米国特許第03609116(US,A)  
特開平05-125152(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G59/00-59/72  
CAplus(STN)