

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6117360号  
(P6117360)

(45) 発行日 平成29年4月19日(2017.4.19)

(24) 登録日 平成29年3月31日(2017.3.31)

(51) Int.Cl.

C08J 5/06 (2006.01)  
C08J 5/24 (2006.01)

F 1

C08J 5/06  
C08J 5/24CFC  
CFF

請求項の数 17 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2015-527870 (P2015-527870)  
 (86) (22) 出願日 平成25年8月16日 (2013.8.16)  
 (65) 公表番号 特表2015-525828 (P2015-525828A)  
 (43) 公表日 平成27年9月7日 (2015.9.7)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2013/067163  
 (87) 國際公開番号 WO2014/029701  
 (87) 國際公開日 平成26年2月27日 (2014.2.27)  
 審査請求日 平成28年8月16日 (2016.8.16)  
 (31) 優先権主張番号 12180970.1  
 (32) 優先日 平成24年8月20日 (2012.8.20)  
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 515266223  
 コベストロ、ドイチュラント、アクチエン  
 ゲゼルシャフト  
 COVE STRO DEUTSCH LAN  
 D AG  
 ドイツ連邦共和国 5 1 3 7 3 レーバークー  
 ゼン、カイザービルヘルム アレー、6  
 O  
 (74) 代理人 100091982  
 弁理士 永井 浩之  
 (74) 代理人 100091487  
 弁理士 中村 行孝  
 (74) 代理人 100082991  
 弁理士 佐藤 泰和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維補強複合材料成分およびその製造

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリイソシアヌレート及びポリウレタンを基剤とし、ポリウレタン及びポリイソシアヌレートで含浸した一つ以上の纖維層を含んでなる纖維複合材料成分であって、前記ポリウレタン及び前記ポリイソシアヌレートが、

- A ) 一種以上のポリイソシアネート、
- B ) 一種以上のポリオール、
- C ) 一種以上のポリエポキシド、
- D ) 一種以上の潜在性触媒、
- E ) 任意成分である添加剤、及び
- F ) 任意成分である纖維材料

からなる反応混合物から得られ、

前記混合物の 25 での粘度 (DIN EN ISO 1342により測定) が 20 ~ 500 mPa s であり、前記混合物における成分 A ) 中の NCO 基の数の成分 B ) 中の OH 基の数に対する比が 10 : 1 ~ 16 : 1 であり、前記混合物における成分 A ) 中の NCO 基の数の成分 C ) 中のエポキシ基の数に対する比が 2 : 1 ~ 25 : 1 であり、前記混合物における成分 C ) 中のエポキシ基の数の成分 D ) 中の潜在性触媒のモル数に対する比が 1 . 1 : 1 ~ 12 : 1 である、纖維複合材料成分。

## 【請求項 2】

前記混合物の 25 での粘度 (DIN EN ISO 1342により測定) が 50 ~

10

20

400 mPa s である、請求項 1 に記載の纖維複合材料成分。

【請求項 3】

前記混合物の 25 での粘度 (DIN EN ISO 1342により測定) が 60 ~ 350 mPa s である、請求項 1 に記載の纖維複合材料成分。

【請求項 4】

前記混合物における成分 A ) 中の NCO 基の数の成分 B ) 中の OH 基の数に対する比が 11 : 1 ~ 14 : 1 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の纖維複合材料成分。

【請求項 5】

前記混合物における成分 A ) 中の NCO 基の数の成分 C ) 中のエポキシ基の数に対する比が 7 : 1 ~ 15 : 1 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の纖維複合材料成分。

10

【請求項 6】

前記混合物における成分 A ) 中の NCO 基の数の成分 C ) 中のエポキシ基の数に対する比が 10 : 1 ~ 14 : 1 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の纖維複合材料成分。

【請求項 7】

前記混合物における成分 C ) 中のエポキシ基の数の成分 D ) 中の潜在性触媒のモル数に対する比が 3 : 1 ~ 10 : 1 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の纖維複合材料成分。

【請求項 8】

前記混合物における成分 C ) 中のエポキシ基の数の成分 D ) 中の潜在性触媒のモル数に対する比が 5 : 1 ~ 7 : 1 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の纖維複合材料成分。

20

【請求項 9】

請求項 1 に記載の纖維複合材料成分の製造方法であって、

- a ) A ) 一種以上のポリイソシアネート、
- B ) 一種以上のポリオール、
- C ) 一種以上のポリエポキシド、
- D ) 一種以上の潜在性触媒、
- E ) 任意成分である添加剤、
- F ) 任意成分である纖維材料

30

の混合物であって、前記混合物の 25 での粘度 (DIN EN ISO 1342 により測定) が 20 ~ 500 mPa s であり、前記混合物における成分 A ) 中の NCO 基の数の成分 B ) 中の OH 基の数に対する比が 10 : 1 ~ 16 : 1 であり、前記混合物における成分 A ) 中の NCO 基の数の成分 C ) 中のエポキシ基の数に対する比が 2 : 1 ~ 25 : 1 であり、前記混合物における成分 C ) 中のエポキシ基の成分 D ) 中の潜在性触媒のモル数に対するモル比が 1 . 1 : 1 ~ 12 : 1 である混合物を製造し、

b ) 所望により、最初に纖維材料を型の一方の半分に装填し、  
c ) a ) で製造した前記混合物を前記型の中に導入し、工程 b ) で最初に装填した纖維材料を含浸し、

d ) 工程 a ) における、又は工程 b ) における、又は工程 a ) 及び b ) の両方における前記混合物中の纖維材料を使用して、前記混合物を 50 ~ 170 の温度で硬化させる、方法。

40

【請求項 10】

前記混合物の 25 での粘度 (DIN EN ISO 1342 により測定) が 50 ~ 400 mPa s である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記混合物の 25 での粘度 (DIN EN ISO 1342 により測定) が 60 ~ 350 mPa s である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記混合物における成分 A ) 中の NCO 基の数の成分 B ) 中の OH 基の数に対する比が

50

11 : 1 ~ 14 : 1 である、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記混合物における成分 A ) 中の NCO 基の数の成分 C ) 中のエポキシ基の数に対する比が 7 : 1 ~ 15 : 1 である、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記混合物における成分 A ) 中の NCO 基の数の成分 C ) 中のエポキシ基の数に対する比が 10 : 1 ~ 14 : 1 である、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 15】**

前記混合物における成分 C ) 中のエポキシ基の数の成分 D ) 中の潜在性触媒のモル数に対する比が 3 : 1 ~ 10 : 1 である、請求項 9 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

10

**【請求項 16】**

前記混合物における成分 C ) 中のエポキシ基の数の成分 D ) 中の潜在性触媒のモル数に対する比が 5 : 1 ~ 7 : 1 である、請求項 9 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 17】**

工程 d ) において、前記混合物を 110 ~ 140 の温度で硬化させる、請求項 9 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、例えばポリイソシアネート、ポリエポキシド、ポリオール、潜在性触媒及び所望により添加剤から構成される反応性樹脂混合物で纖維を含浸することにより得られる纖維複合材料成分、並びに、その製造方法に関する。 20

**【背景技術】**

**【0002】**

重合体系纖維複合材料は、高機械的強度を低重量との組合せで有するので、建設材料として使用されることが多い。マトリックス材料は、典型的には不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなる。

**【0003】**

纖維複合材料は、例えば航空機製造、自動車製造又は風力発電プラントの回転翼に使用できる。 30

**【0004】**

独国特許出願公開第 4416323 号には、有機ポリイソシアネート、エポキシ基を有する有機化合物、及び特定の第三級アミン（触媒）の混合物を含んでなる熱硬化性の反応性樹脂混合物が記載されている。反応性樹脂混合物は、80 までの温度で部分的に硬化し、100 ~ 200 の温度で完全に硬化する。これらの反応性樹脂混合物の欠点は、高い温度でのみ硬化し、長いサイクル時間有し、これが高いエネルギー及び製造コストにつながることである。

**【0005】**

国際公開第 2008 / 147641 号パンフレットには、ブロックイソシアネート、エポキシ樹脂及び触媒から製造される硬化した組成物であって、少なくとも一種のオキサゾリドン及びイソシアヌレート環が形成されている硬化した組成物の製造が記載されている。この組成物は、塗装材料として、又は複合材料の製造に使用することができる。この組成物の欠点は、多段階製法で、ポリウレタンプレポリマーを最初に製造し、次いでこれを、反応性樹脂成分として使用できるブロックプレポリマーに転化しなければならないことである。 40

**【0006】**

国際公開第 2012 / 022683 号パンフレットには、ポリイソシアネート、ポリエポキシド、ポリオール及び所望により添加剤を含む反応性樹脂混合物を纖維に含浸させることにより得られ、オキサゾリジノン環は全く形成されない纖維複合材料成分が記載されている。これらの反応性樹脂は、20 ~ 120 の温度で硬化する。これらの反応性樹脂 50

混合物の欠点は、数時間の長い熱処理時間、及び混合後における反応混合物の粘度の上昇である。

**【発明の概要】**

**【0007】**

今まで使用されている反応性樹脂には、反応性樹脂混合物が硬化するまで長い時間を要し、生産性が低くなるという欠点がある。生産性を高めるためには、製造中のサイクル時間を短縮することが必要である。ここで、反応性樹脂混合物が、特に大きな成形品の場合、纖維を完全に含浸するまで十分に長い間、流動性であることが重要である。他方、硬化時間は、サイクル時間を短縮するために、非常に短い必要がある。経済的な理由から、エネルギーコストを節約できるので、低い硬化温度が望ましい。安全性の理由からは、纖維複合材料成分の高い難燃性が望ましい特性であり、これによって最終使用（例えば回転翼、車体構造部品）の安全性が増加する。

**【0008】**

従って、本発明の目的は、纖維の良好な含浸性及び濡れ性を可能にし、長時間流動性である（長いポットライフを有する）とともに、急速な硬化及び良好な機械的特性を確保するマトリックス材料を提供することである。同時に、完成した成形品は、良好な熱安定性を有するべきである。

**【0009】**

この目的は、驚くべきことに、纖維と、ポリイソシアネート、ポリエポキシド、ポリオール、潜在性触媒及び所望により通常の添加剤を含む反応性樹脂混合物とから、OH基の数に対して大過剰のイソシアネート基を使用して得られる、纖維複合材料成分により達成される。

**【発明の具体的説明】**

**【0010】**

本発明は、ポリイソシアヌレート及びポリウレタンを基剤とし、ポリウレタン及びポリイソシアヌレートで含浸した一つ以上の纖維層を含んでなる纖維複合材料成分であって、前記ポリウレタン及び前記ポリイソシアヌレートが、

- A ) 一種以上のポリイソシアネート、
- B ) 一種以上のポリオール、
- C ) 一種以上のポリエポキシド、
- D ) 一種以上の潜在性触媒、及び
- E ) 任意成分である添加剤、
- F ) 任意成分である纖維材料

からなる反応混合物から得られ、

前記混合物の25%での粘度(DIN EN ISO 1342により測定)が20~500mPa s、好ましくは50~400mPa s、より好ましくは60~350mPa sであり、前記混合物における成分A)中のNCO基の数の成分B)中のOH基の数に対する比が10:1~16:1、好ましくは11:1~14:1であり、前記混合物における成分A)中のNCO基の数の成分C)中のエポキシ基の数に対する比が2:1~25:1、好ましくは7:1~15:1、最も好ましくは10:1~14:1であり、前記混合物における成分C)中のエポキシ基の数の成分D)中の潜在性触媒のモル数に対する比が1.1:1~12:1、好ましくは3:1~10:1、最も好ましくは5:1~7:1である、纖維複合材料成分を提供する。

**【0011】**

ポリイソシアヌレート(PIR)は、イソシアネート基の三量体形成により生じる。ポリイソシアヌレート環は、非常に安定している。開始時に、イソシアネートは、好ましくはポリオールと反応し、ポリウレタンを形成する。その後、OH基の大部分が反応した時、ポリイソシアヌレート形成がある。本発明の纖維補強された纖維複合材料成分は、緻密で、光学的に透明で、良好な熱安定性を有する。

**【0012】**

10

20

30

40

50

ポリウレタン／ポリイソシアヌレートは、原則的に、オキサゾリジノン基を全く含まない。予想に反して、オキサゾリジノン基が、ポリウレタン／ポリイソシアヌレート中に、僅かな副反応の結果、実際に生じた場合、その含有量は、ポリウレタン／ポリイソシアヌレートに対して5重量%未満である。オキサゾリジノン基は、ポリイソシアネットがエポキシドと反応した時に生じる。オキサゾリジノン基は、纖維複合材料成分中で分解しない。

#### 【0013】

粘度は、DIN EN ISO 1342により測定し、実施例の項で詳細に説明する。

#### 【0014】

纖維複合材料のポリウレタン／ポリイソシアヌレートマトリックスは、ポリイソシアヌレート含有量が55～85重量%、好ましくは65～75重量%である。

#### 【0015】

纖維複合材料成分における充填剤含有量は、纖維複合材料成分の総重量に対して、好ましくは50重量%を上回り、より好ましくは55重量%を上回る。ガラス纖維の場合、纖維含有量は、例えば灰化し、重量を検査することにより、測定することができる。

#### 【0016】

纖維複合材料成分、好ましくはガラス纖維複合材料成分、は、光学的に透明でよい。透明性のために、その成分は、例えば空気の包含に関して光学的に直接検査することができる。

#### 【0017】

本発明の複合材料成分の成分を製造するには公知の方法、例えば手作業によるラミネーション（湿式圧縮方法）、トランスファー成形、型圧縮（mold compression）（SMC = シート成形コンパウンド又はBMC = バルク成形コンパウンド）、樹脂注入方法（=樹脂トランスファー成形）又は真空支援による注入方法（例えばVARTM（真空支援による樹脂トランスファー成形））又はプレプレグ技術を使用することができる。

#### 【0018】

本発明は、本発明の纖維複合材料成分を製造する方法であって、

- a) A) 一種以上のポリイソシアネット、
- B) 一種以上のポリオール、
- C) 一種以上のポリエポキシド、
- D) 一種以上の潜在性触媒、
- E) 任意成分である添加剤、
- F) 任意成分である纖維材料

の混合物であって、前記混合物の25での粘度（DIN EN ISO 1342により測定）が20～500mPas、好ましくは50～400mPas、より好ましくは60～350mPasであり、前記混合物における成分A)中のNCO基の数の成分B)中のOH基の数に対する比が10：1～16：1、好ましくは11：1～14：1であり、前記混合物における成分A)中のNCO基の数の成分C)中のエポキシ基の数に対する比が2：1～25：1、好ましくは7：1～15：1、最も好ましくは10：1～14：1であり、前記混合物における成分C)中のエポキシ基の数の成分D)中の潜在性触媒のモル数に対する比が1.1：1～12：1、好ましくは3：1～10：1、最も好ましくは5：1～7：1である混合物を製造し、

b) 所望により、最初に纖維材料を型の一方の半分に装填し、  
c) a)で製造した混合物を型の中に導入し、工程b)で最初に装填した纖維材料を含浸し、  
d) 工程a)における、又は工程b)における、又は工程a)及びb)の両方における混合物中の纖維材料を使用して、混合物を50～170、好ましくは110～140の温度で硬化させる

ことにより、本発明の纖維複合材料成分を製造する方法をさらに提供する。

10

20

30

40

50

## 【0019】

好ましくは、型半分には、纖維材料又は反応混合物を導入する前に、離型剤を提供 (provide) する。型半分には、纖維材料又は反応混合物を導入する前に、さらに保護又は装飾層、例えば一つ以上のゲルコート層、をさらに導入することができる。装飾層は、望ましい特性に応じて、様々な材料からなることができる。使用する装飾層は、例えば、一般的に公知の、特に熱可塑性の、緻密な、又は発泡したフィルム、例えば、アクリロニトリル - プタジエン - スチレン (ABS)、ポリメチルメタクリラート (PMMA)、アクリロニトリル - スチレン - アクリル酸エステル (ASA)、ポリカーボナート (PC)、熱可塑性ポリウレタン、ポリプロピレン、ポリエチレン及び / 又はポリ塩化ビニル (PVC) を基剤とすることができます。さらに、被覆した、又は塗装したフィルムを使用することもできる。有用な装飾層には、全ての通常の金属ホイル、例えばアルミニウムホイル又は鋼ホイル、も含まれる。さらに、平らな織物、紙、木材 (例えばベニヤ)、又は他のポリウレタンのスプレー可能な、又はRIMスキンも装飾層として使用することができます。装飾表面層は、纖維複合材料成分の前及び後表面、又は両側表面を形成することができる。

## 【0020】

好ましいRTM方法 (樹脂ransファー成形) では、纖維材料を型の中に挿入した後、型を、型の反対側の半分で閉じ、型の中を減圧にし、次いで、反応混合物を圧力下で導入する。必要であれば、フローエイド (例えば圧力に対して安定した、ただし樹脂を透過できるマット) と呼ばれるものを、型の半分と纖維材料との間に導入し、これを硬化後に取り出す。

## 【0021】

本発明により使用する反応性樹脂混合物は、低粘度、長い処理時間及び低い硬化温度で短い硬化時間を有し、従って、纖維複合材料成分の迅速な製造が可能である。

## 【0022】

本発明により使用する反応性樹脂混合物のさらなる利点は、ポリオール及びポリエポキシドとポリイソシアネートの混合物の急速な相溶性の結果、処理特性が改良されていることである。ポリイソシアネート及びポリオールから構成された、今日使用されている系では、成分を数分前に混合する必要があるが、これは、ウレタン形成が開始されることによってのみ、成分の相溶性及び混合物の均質性が達成されるためであり、これが処理に必要である。さもなければ、不完全な硬化及び不均質な製品ができるであろう。反応性樹脂混合物の成分は、20 ~ 100、好ましくは25 ~ 70で混合し、纖維材料に施される。

## 【0023】

良好な纖維の含浸を確保するために、充填操作における反応性樹脂混合物は、好ましくは流動性であり、最大期間流動性のままである。これは、大きな部品の場合、ここでは充填時間が非常に長くなるので、特に必要である。好ましくは、本発明の反応性樹脂混合物の粘度は、25で、混合の直後では、20 ~ 500 mPa s、好ましくは50 ~ 400 mPa s、より好ましくは60 ~ 350 mPa sである。好ましくは、本発明の反応性樹脂混合物の、一定温度25で成分を混合してから30分後の粘度は、800 mPa s未満、好ましくは500 mPa s未満、より好ましくは300 mPa s未満である。粘度は、各成分を25の一定温度で混合してから30分後に、回転粘度計でせん断速度601/sで測定した。ポリオール成分B)における纖維材料F)を使用する場合、高充填剤含有量のみならず、纖維マットの良好な含浸が確保されるように、反応性樹脂混合物が低粘度であることも同様に有利である。

## 【0024】

本発明により使用される反応混合物は、短時間の混合が必要とされるだけなので、静止ミキサー又は動的ミキサーを備えたキャスティング機械で処理することができる。このことは、反応混合物が、良好な含浸性を得るために最大限の流動性を有していなければならないので、本発明の纖維複合材料成分の製造において非常に有利である。本発明に従わな

い混合物は、前もって数分間混合する必要があり、ウレタン基が形成される結果、すでに高すぎる粘度を示す。

#### 【0025】

本発明により使用する反応混合物のさらなる利点は、一工程で処理することができ、140 未満の低い硬化温度で十分なことである。

#### 【0026】

ポリイソシアネート成分A)としては、通常の脂肪族、環状脂肪族及び特に芳香族ジ-及び/又はポリイソシアネートを使用する。そのような好適なポリイソシアネートの例は、ブチレン1,4-ジイソシアネート、ペンタン1,5-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、  
10 2,2,4-および/または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、異性体状ビス(4,4'-イソシアネートシクロヘキシリ)メタン又はその化合物と全ての異性体含有量との混合物、シクロヘキシレン1,4-ジイソシアネート、フェニレン1,4-ジイソシアネート、トリレン2,4-及び/又は2,6-ジイソシアネート(TDI)、ナフチレン1,5-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2,2'-及び/又は2,4'-および/又は4,4'-ジイソシアネート(MDI)及び/又はより高級な同族体(pMDI)、1,3-および/または1,4-ビス(2-イソシアネートプロパ-2-イル)ベンゼン(TMXD)、1,3-ビス(イソシアネートメチル)ベンゼン(XDI)  
20 である。上記のポリイソシアネートと共に、一定比率の、ウレトジオン、イソシアヌレート、ウレタン、カルボジイミド、ウレトニイミン、アロファナート又はビウレット構造を有する変性ポリイソシアネートを使用することもできる。使用するイソシアネートは、好ましくはジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)及び特にジフェニルメタンジイソシアネートとポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート(pMDI)の混合物である。ジフェニルメタンジイソシアネートとポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート(pMDI)の混合物は、好ましい単量体含有量が、60%~100重量%、好ましくは70%~95重量%、より好ましくは80%~90重量%である。使用するポリイソシアネートのNCO含有量は、25重量%を上回り、より好ましくは30重量%を上回り、特に好ましくは32重量%を上回る。NCO含有量は、DIN 53185により測定できる。イソシアネートの粘度は、好ましくは250mPas(25度)、より好ましくは50mPas(25度)及び特に好ましくは30mPas(25度)である。  
30

#### 【0027】

ポリオールB)は、例えば数平均分子量M<sub>n</sub>が200g/mol~8000g/mol、好ましくは500g/mol~5000g/mol、より好ましくは1000g/mol~3000g/molである。単独で加えるポリオールの場合、成分B)のOH数は、そのOH数である。混合物の場合、数平均OH数は報告されている。この値は、DIN 53240を参考にして決定できる。ポリオール処方物は、好ましくは、ポリオールとして、数平均OH数が25~1000mgKOH/g、好ましくは30~400mgKOH/g、より好ましくは40~80mgKOH/gである処方物を含む。ポリオールの粘度は、好ましくは800mPas(25度)である。ポリオールは、少なくとも60%が第二級OH基、好ましくは少なくとも80%が第二級OH基、より好ましくは90%が第二級OH基を有する。プロピレンオキシドを基剤とするポリエーテルポリオールが、特に好ましい。好ましくは、使用するポリオールは、平均官能性が1.8~4.0、より好ましくは1.9~2.5である。  
40

#### 【0028】

本発明により、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール又はポリカーボナートポリオールを使用することができる。好適なポリエーテルポリオールは、ジ-又はポリ官能性スターター分子上へのスチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及び/又はブチレンオキシドの付加生成物である。好適なスターター分子は、例えば水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ブチルジグリコール、グリセロール、ジエ  
50

チレングリコール、トリメチルロールプロパン、プロピレングリコール、ペンタエリトリトール、エチレンジアミン、トルエンジアミン、トリエタノールアミン、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール及びそのようなポリオールとジカルボン酸又はヒドロキシリ基を有するオイルとの低分子量ヒドロキシリ-含有エステルである。

#### 【0029】

ポリオールB)は、纖維、充填剤及び重合体を含むことができる。

#### 【0030】

特に良好な適性を有するポリエポキシドC)は、低粘度脂肪族、環状脂肪族又は芳香族エポキシド及びそれらの混合物である。ポリエポキシドは、エポキシド、例えばエピクロロヒドリン、とアルコールの反応により製造できる。使用するアルコールは、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、シクロヘキサンジメタノール、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック、ブタンジオール、ヘキサンジオール、トリメチルロールプロパン又はポリエーテルポリオールでよい。例えばフタル酸、イソフタル酸又はテレフタル酸及びそれらの混合物のグリシジルエステルを使用することもできる。エポキシドは、二重結合を含む有機化合物のエポキシ化により、例えば脂肪油、例えば大豆油、をエポキシ化された大豆油にエポキシ化することにより、製造することができる。ポリエポキシドは、反応性希釈剤として单官能性エポキシドを含むこともできる。ポリエポキシドは、アルコールとエピクロロヒドリン、例えばC4~C18アルコールのモノグリシジルエーテル、クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、の反応により製造できる。さらなる使用可能なポリエポキシドは、Henry Lee及びKris Neville、McGraw-Hill Book Company, 1967による「エポキシ樹脂のハンドブック(Handbook of Epoxy resins)」に記載されている。エポキシ当量が170~250g/eq、より好ましくはエポキシ当量が176~196g/eqを有するビスフェノールAのグリシジルエーテルを使用するのが好ましい。エポキシ当量は、ASTM D-1652により測定できる。例えばこの目的には、Eurepoxy 710又はAraldite(登録商標)GY-250を使用することができる。

#### 【0031】

潜在性触媒D)としては、50~120の範囲内で触媒的に活性である触媒を使用するのが好ましい。典型的な潜在性触媒は、例えば製造業者Air Productsから市販のブロックアミン及びアミジン触媒(例えばPolycat(登録商標)SA-1/10、Dabco KTM 60)及びTosoh Corporation(例えばToyoocat(登録商標)DB2、DB30、DB31、DB40、DB41、DB42、DB60、DB70)及びHuntsman Corporation(例えばAccelerator DY 9577)である。ポリウレタン化学から公知の他の全ての典型的な、いわゆるスイッチ温度50~120を有する、潜在性触媒を使用することもできる。

#### 【0032】

使用する潜在性触媒D)は、公知の触媒、通常は、塩基(第三級アミン、弱酸の塩、例えば酢酸カリウム)及び有機金属化合物である。好ましい潜在性反応性触媒は、第三級アミンの塩である。潜在性反応性触媒は、例えば触媒的に活性なアミンの化学的ブロッキングにより得ることができる。化学的ブロッキングは、酸、例えばギ酸、酢酸、エチルヘキサン酸又はオレイン酸で第三級アミンの、又はフェノールの、又は三塩化ホウ素により、プロトン化することにより、行うことができる。アミンとしてはトリアルキルアミン及び複素環式アミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジブチルシクロヘキシルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ジメチルイソプロパノールアミン、ジメチルオクチルアミン、トリイソプロパノールアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N-N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N-

10

20

30

40

50

- N' , N' - テトラメチルヘキサン - 1 , 6 - ジアミン、N , N , N' , N' , N" - ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス(2 - デミチルアミノエトキシ)メタン、N , N , N' - トリメチル - N' - (2 - ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N , N - デミチル - N' , N' - (2 - ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、テトラメチルグアニジン、N - メチルピペリジン、N - エチルピペリジン、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、1 , 4 - デミチルピペリジン、1 , 2 , 4 - トリメチルピペリジン、N - (2 - デミチルアミノエチル)モルホリン、1 - メチル - 4 - (2 - デミチルアミノ)ピペリジン、1 , 4 - ジアザビシクロ[2 . 2 . 2]オクタン、1 , 8 - ジアザビシクロ[5 . 4 . 0]ウンデカ - 7 - エン及び1 , 5 - ジアザビシクロ[4 . 3 . 0] - 5 - ノナンを使用することができる。

10

### 【0033】

市販の潜在性反応性触媒は、Polycat (登録商標) SA1 / 10 (フェノール - ブロック1 , 8 - ジアザビシクロ[5 . 4 . 0]ウンデカ - 7 - エン(=DBU))、Polycat (登録商標) SA 102 / 10、DABCO (登録商標) 8154 (ギ酸ブロックトリエチレンジアミン) 又はDABCO (登録商標) WTである。トリクロロ(N , N - デミチルオクチルアミノ)ホウ素が特に好ましい。

### 【0034】

所望により、添加剤E)を加えることができる。添加剤E)は、例えば追加の触媒、脱気剤、消泡剤、抑制剤、充填剤及び補強剤である。必要に応じて、さらなる公知の添加剤及び添加を使用することができる。

20

### 【0035】

耐火性を改良するために、難燃剤、例えばリン化合物、特にリン酸塩及びホスホン酸塩、及びハロゲン化ポリエステル及びポリオール又はクロロパラフィン、を所望によりマトリックスに加える。さらに、不揮発性難燃剤、例えばメラミン、又は火炎に露出した時に大きく膨張し、プロセスでさらなる加熱から表面を密封する、膨張可能なグラファイトを加えることができる。

### 【0036】

使用する纖維材料は、サイズ処理した、又はサイズ処理していない纖維でよく、例えばガラス纖維、炭素纖維、鋼又は鉄纖維、天然纖維、アラミド纖維、ポリエチレン纖維、玄武岩纖維又は炭素ナノチューブ(CNT)でよい。ガラス纖維及び炭素纖維が特に好ましい。纖維は、長さが0 . 4 ~ 5 0 0 0 mm、好ましくは0 . 4 ~ 2 0 0 0 mm、より好ましくは0 . 4 ~ 1 0 0 0 mmでよい。長さが0 . 4 ~ 5 0 mmの短纖維と呼ばれるものを使用することもできる。連続的に纖維補強した複合材料成分を、連続纖維を使用して製造することができる。纖維は、纖維層内で、一方に、不規則分布した、又は編み込んだ形態に配置することができる。複数の股から構成された纖維層を有する成分では、股毎の纖維方向を選択することができる。ここでは、一方纖維層、クロス - ボンデッド層、又は多方向纖維層を、一方又は編み込んだ股を互いに重ねた層を製造することができる。特に好ましくは、纖維材料として半加工の纖維、例えば織りあげた、スクリム、ブレード、マット、不織布、ループ - ドロウンニット及びループ形態ニット、又は3D半加工纖維製品を使用する。

30

### 【0037】

本発明の纖維複合材料成分は、自動車又は航空機製造、風力発電プラントの回転翼の製造用の構造部品、及び建物及び道路建設、及び高度の応力がかかる構造分野の部品に使用することができる。

40

### 【0038】

以下に本発明を実施例により、より詳細に説明する。

### 【実施例】

### 【0039】

本発明の、ポリイソシアネート、ポリオール、ポリエポキシド及び潜在性触媒から形成された反応性樹脂混合物及び纖維補強複合材料成分を製造し、本発明に従わない、ポリイ

50

ソシアネット、ポリオール及びポリエポキシド、所望により潜在性及び非潜在性触媒から形成された反応性樹脂混合物及び所望により複合材料成分と比較した。

#### 【0040】

繊維補強複合材料成分をRTM方法(例1及び4)で製造するために、ガラス繊維布地(Hexcelから市販の0°/90°ガラス繊維布地、1102-290-0800、290g/m<sup>2</sup>、K2/2)を、ガラス繊維含有量が、後の成分に対して約75重量%になるように、型の中に挿入した。続いて、閉じた型を130に加熱し、反応混合物を、圧力下で型の中に押し込み、仕上がった繊維複合材料成分を15分後に型から取り出した。

#### 【0041】

繊維補強複合材料成分を真空注入方法(VARTM、例2及び3)で製造するために、直径6mmのテフロンチューブに、ガラス繊維粗糸(Vetroex(登録商標)EC2400 P207)を充填し、ガラス繊維含有量が、後の成分に対して約65重量%になるようにした。テフロンチューブの一端を反応混合物に浸漬し、他端からオイルポンプで真空を作用させることにより、反応混合物が吸い込まれた。チューブが満たされた後、それを80に熱処理した。テフロンチューブを取り除いた。

#### 【0042】

機械的測定を、繊維補強した試料で行った。ガラス繊維含有量は、DIN EN ISO 1172により、試料を灰化することにより測定した。曲げ強さ及び曲げ伸長(flexural elongation)は、DIN EN ISO 178(RTM成分)又は3597-2(VARTM成分)により、3点曲げ試験により測定した。

#### 【0043】

粘度は、成分を、混合直後に、及び混合してから60分後に、DIN EN ISO 1342により、回転粘度計により25で、せん断速度601/sで測定した。

#### 【0044】

難燃性の測定には、エッジ燃焼による垂直燃焼試験(vertical flam spread)を、DIN 53438-2に準じて小型バーナー試験により行った。

#### 【0045】

本特許出願の文脈において、指数は、NCO/OH基の比を意味するものとする。

#### 【0046】

ヒドロキシル価(OH価)は、本発明の反応混合物の全てのOH官能性構成成分を表す。

#### 【0047】

##### 使用した計器

DSC Texas Instrumentsから市販のDSC Q20 V24.8 Build 120計器

粘度計 Anton Paarから市販のMCR 501

#### 【0048】

##### 実施例1

OH価56mg KOH/g及び官能性2のポリエーテルポリオール(25における粘度400±50mPas、スタートとして1,2-プロピレングリコール、プロピレンオキシドに対して)60gを、Eurepox(登録商標)710(ビスフェノールAエピクロロヒドリン樹脂、平均分子量700g/mol、エポキシ当量183~189g/eq、25における粘度10000~12000mPas)26g及びメチルパラトルエンスルホナート250ppmと混合し、圧力1mbarで60分間脱気した。その後、Desmodur(登録商標)VPU 60RE11(Bayer Material Science AGから市販のポリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートの混合物、NCO含有量32.6重量%、25における粘度20mPas)214gを、DY 9577(登録商標)(Huntsman Corporationから市販のトリクロロ(N,N-ジメチ

10

20

30

40

50

ルオクチルアミノ)ホウ素、融点25~36)6gと混合し、ポリオール処方物に加え、1mbarで5分間攪拌しながら脱気した。その後、この反応混合物を使用して、RTM法により纖維補強成分を製造した。

#### 【0049】

##### 実施例2

OH価56mgKOH/g及び官能性2のポリエーテルポリオール(25における粘度 $400\pm50$ mPa s、スタータとして1,2-プロピレングリコール、プロピレンオキシドに対して)60gを、Eurepox(登録商標)710(ビスフェノールAエピクロロヒドリン樹脂、平均分子量700g/mol、エポキシ当量183~189g/eq、25における粘度10000~12000mPa s)26g及びメチルパラトルエンスルホナート250ppmと混合し、圧力1mbarで60分間脱気した。その後、Desmodur(登録商標)VP.PU 60RE11(Bayer Material Science AGから市販のポリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートの混合物、NCO含有量32.6重量%、25における粘度20mPa s)214gを、DY 9577(登録商標)(Huntsman Corporationから市販のトリクロロ(N,N-ジメチルオクチルアミノ)ホウ素、融点25~36)6gと混合し、ポリオール処方物に加え、1mbarで5分間攪拌しながら脱気した。その後、反応混合物を使用し、真空注入法により纖維補強成分を製造した。

#### 【0050】

##### 比較例3

OH価380mgKOH/g及び官能性3のポリエーテルポリオール(25における粘度 $600\pm50$ mPa s、スタータとしてトリメチルロールプロパン、プロピレンオキシドに対して)30gを、Eurepox(登録商標)710(ビスフェノールAエピクロロヒドリン樹脂、平均分子量700g/mol、エポキシ当量183~189g/eq、25における粘度10000~12000mPa s)30gと混合し、圧力1mbarで60分間脱気した。その後、Desmodur(登録商標)VP.PU 60RE11(Bayer Material Science AGから市販のポリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートの混合物、NCO含有量32.6重量%、25における粘度20mPa s)53.03gを加え、1mbarで5分間攪拌しながら脱気した。その後、この反応混合物を使用し、真空注入法により纖維補強成分を製造した。

#### 【0051】

##### 比較例4

OH価56mgKOH/g及び官能性2のポリエーテルポリオール(25における粘度 $400\pm50$ mPa s、スタータとして1,2-プロピレングリコール、プロピレンオキシドに対して)60gを、Eurepox(登録商標)710(ビスフェノールAエピクロロヒドリン樹脂、平均分子量700g/mol、エポキシ当量183~189g/eq、25における粘度10000~12000mPa s)26g及びメチルパラトルエンスルホナート250ppmと混合し、圧力1mbarで60分間脱気した。その後、Desmodur(登録商標)VP.PU 60RE11(Bayer Material Science AGから市販のポリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートの混合物、NCO含有量32.6重量%、25における粘度20mPa s)214gをDY 9577(登録商標)(Huntsman Corporationから市販のトリクロロ(N,N-ジメチルオクチルアミノ)ホウ素、融点25~36)38.5gと混合し、ポリオール処方物に加え、1mbarで5分間攪拌しながら脱気した。この反応混合物で、RTM法により纖維補強成分を製造することは不可能であった。

#### 【0052】

##### 比較例5

10

20

30

40

50

O H 値 5 6 m g KOH / g 及び官能性 2 のポリエーテルポリオール ( 2 5 における粘度  $400 \pm 50$  mPa s 、スタートとして 1 , 2 - プロピレングリコール、プロピレンオキシドに対して ) 6 0 g を、Eurepox ( 登録商標 ) 710 ( ビスフェノール A エピクロロヒドリン樹脂、平均分子量 700 g / mol 、エポキシ当量 183 ~ 189 g / eq 、 2 5 における粘度 10000 ~ 12000 mPa s ) 26 g 及びメチルパラトルエンスルホナート 250 ppm と混合し、圧力 1 mbar で 60 分間脱気した。その後、Desmodur ( 登録商標 ) VP . PU 60RE11 ( Bayer Material Science AG から市販のポリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートの混合物、NCO 含有量 32.6 重量 % 、 2 5 における粘度 20 mPa s ) 103.6 g を DY 9577 ( 登録商標 ) ( Huntsman Corporation から市販のトリクロロ ( N , N - ジメチルオクチルアミノ ) ホウ素、融点 25 ~ 36 ) 6 g と混合し、ポリオール処方物に加え、 1 mbar で 5 分間攪拌しながら脱気した。この反応混合物の混合直後の粘度は、 2 5 で 1850 mPa s であり、非常に急速に増加した。従って、RTM 法及び VARTM 法により纖維補強成分を製造することは不可能であった。

## 【 0053 】

比較例 6

O H 値 5 6 m g KOH / g 及び官能性 2 のポリエーテルポリオール ( 2 5 における粘度  $400 \pm 50$  mPa s 、スタートとして 1 , 2 - プロピレングリコール、プロピレンオキシドに対して ) 6 0 g を、Eurepox ( 登録商標 ) 710 ( ビスフェノール A エピクロロヒドリン樹脂、平均分子量 700 g / mol 、エポキシ当量 183 ~ 189 g / eq 、 2 5 における粘度 10000 ~ 12000 mPa s ) 26 g 及びメチルパラトルエンスルホナート 250 ppm と混合し、圧力 1 mbar で 60 分間脱気した。その後、Desmodur ( 登録商標 ) VP . PU 60RE11 ( Bayer Material Science AG から市販のポリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートの混合物、NCO 含有量 32.6 重量 % 、 2 5 における粘度 20 mPa s ) 214 g を Desmopavid DB ( Rhein Chemie Rheinau GmbH から市販の N , N - ジメチルベンジルアミン、室温で液体 ) 2.95 g と混合し、ポリオール処方物に加え、 1 mbar で 5 分間攪拌しながら脱気した。RTM 法及び VARTM 法により纖維補強成分を製造する際に、粘度が非常に急速に上がり、纖維補強成分を製造することができなかった。

## 【 0054 】

比較例 7

O H 値 5 6 m g KOH / g 及び官能性 2 のポリエーテルポリオール ( 2 5 における粘度  $400 \pm 50$  mPa s 、スタートとして 1 , 2 - プロピレングリコール、プロピレンオキシドに対して ) 6 0 g を、Eurepox ( 登録商標 ) 710 ( ビスフェノール A エピクロロヒドリン樹脂、平均分子量 700 g / mol 、エポキシ当量 183 ~ 189 g / eq 、 2 5 における粘度 10000 ~ 12000 mPa s ) 26 g 及びメチルパラトルエンスルホナート 250 ppm と混合し、圧力 1 mbar で 60 分間脱気した。その後、Desmodur ( 登録商標 ) VP . PU 60RE11 ( Bayer Material Science AG から市販のポリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートの混合物、NCO 含有量 32.6 重量 % 、 2 5 における粘度 20 mPa s ) 20.7 g を DY 9577 ( 登録商標 ) ( Huntsman Corporation から市販のトリクロロ ( N , N - ジメチルオクチルアミノ ) ホウ素、融点 25 ~ 36 ) 6 g と混合し、ポリオール処方物に加え、 1 mbar で 5 分間攪拌しながら脱気した。反応混合物の粘度が混合直後に 2060 mPa s であり、非常に急速に上がった。従って、RTM 法及び VARTM 法により纖維補強成分を製造することは不可能であった。

## 【 0055 】

【表1】

例	1 (RTM)	2 (VARTM)	3* (VARTM) (WO2012/0226 83による)	4* (RTM)
NCO/OH当量比	12.4	12.4	1.4	12.4
NCO/エポキシド当量比	11.4	11.4	2.6	11.4
エポキシド/触媒当量比	6.4	6.4	-	1
粘度(混合の直後) [mPas]	120	120	105	150
粘度(混合してから60分後) [mPas]	320	320	4230	350
粘度混合してから24h (ポットライフ) [mPas]	340	340	固体	>50000
ディモールディング時間 [分]	15 (130°C)	360 (80°C)	600 (80°C)	固化しない (130°C)
DIN ISO 75によるHDT [8MPa]	>250°C	-	-	-
火災試験 (DIN 53438-2によ る小型バーナー試験)	合格	合格	不合格	-
ガラス転移温度T <sub>g</sub> [°C] DIN EN ISO 53765による	146	146	80	-
弾性率 DIN ISO 3597-2	25400	-	-	-
ガラス繊維含有量 DIN EN ISO 1172 [重量%]	75.0	65.0	64.0	-
曲げ強さ [MPa]	770 (ISO 178)	862 (ISO 3597-2)	855 (ISO 3597-2)	-
曲げ伸長 [%]	3.20 (ISO 178)	3.23 (ISO 3597-2)	3.08 (ISO 3597-2)	-
層間せん断強度 0° 方向 (Short Beam)	54.40 (ISO 14130)	40.2 (ISO 3597-4)	43.76 (ISO 3597-4)	-

\*比較例

【0056】

【表2】

例	5*	6*	7*
NCO/OH当量比	6.0	12.4	1.2
NCO/エポキシド当量比	5.74	11.4	1.15
エポキシド/触媒当量比	6.4	6.4	6.4
粘度(混合の直後) [mPas]	1850 (25°C)	150 (25°C)	2060 (25°C)
粘度(混合してから60分後) [mPas]	3100	固体	固体
粘度混合してから24h (ポットライフ) [mPas]	固体	固体	固体

\* 比較例

## 【0057】

本発明の実施例1は、非常に良好な機械的特性(25400 MPaを超える弾性率、3.20%を超える曲げ伸長及び250℃を超えるHDT値)を有する緻密で、光学的に透明な複合材料成分を与える。纖維補強複合材料成分の製造には、特に非常に低い粘度が必要であり、これによって纖維スクリム又は布地が、より容易に、より良く浸漬又は含浸することができ、型がはるかに急速に、均質に充填される。これは、型が短時間だけ占有されるので、サイクル時間を短くすることができる。その上、特に大きな纖維複合材料成分には、長いポットライフが望ましい。本発明の実施例1では、ポットライフが24hを超えており、この期間の間、系の粘度はほとんど上昇しなかった。130℃で、成分は非常に急速に硬化した。比較例3から得た成分と比較して、本発明の纖維複合材料成分にさらなる熱処理は必要なかった。

## 【0058】

国際公開第2012/022683号パンフレットの先行技術では、系の粘度がはるかに急速に上昇し、ガラス纖維に必要な濡れ性が不十分であったので、RTM法による比較例が不可能であった。

## 【0059】

実施例1を繰り返した。しかし、実施例2における成分は、VARTM法により製造した。

## 【0060】

比較例3では、1.4のモル比NCO/OHを使用した。反応が非常に急速であったので、触媒は使用しなかった。比較例3における粘度は、25℃で混合後30分間で、すでに4230 mPa sである。粘度が急速に上昇したため、充填時間はより長く、サイクル時間時間は著しく増加し、個々の型が長く使用されるので、コストがはるかに高くなる。その上、高粘度の場合、纖維を濡らすのがはるかに困難であり、完成した纖維複合材料成分で離層が生じる。

## 【0061】

比較例4の重量及び比は、エポキシドと潜在性触媒の当量比が、触媒量の増加により、6.4から1に下がった以外、実施例1の重量及び比に対応する。ポットライフは、ここでは約40%短くなっている。さらに、マトリックスは、130℃で完全には固化し得ない。130℃で60分後でも、材料は部分的に架橋していない形態にある。従って、完成した纖維複合材料成分を製造することはできなかった。

## 【0062】

比較例5では、本発明の実施例1と比較して、使用したイソシアネート(Desmodur (登録商標)VPU 60RE11)の量を下げるにより、NCO/OH当量比を1.2にすることで、粘度を150 mPa s以下に抑え、ポットライフを24h以上確保する。

10

20

30

40

50

量比を 12.4 から 6 に下げた。対応して、NCO / エポキシド当量比も 11.4 から 5.74 に下がっている。NCO / OH 当量比を下げた結果、出発粘度が 25 で約 1850 mPas であり、それによって型を均質に充填することは不可能であった。特に、マトリックス樹脂の纖維接着が、高粘度ではるかに困難である。その上、比較例 5 の系は、本発明の実施例 1 におけるように、室温で 24 時間を超える長いオープンポットライフを与える、4 時間後にはすでに固体であった。完成した纖維複合材料成分を製造することはできなかった。従って、さらなる機械的特性を突きとめることはできなかった。

#### 【0063】

比較例 6 における重量及び比は、実施例 1 の重量及び比に相当するが、DY 9577 (登録商標) 触媒ではなく、対応するモル量の非潜在性触媒、この場合、Desmodipid DB、を使用した。この場合も、反応混合物の粘度は非常に急速に上昇し、型を、欠陥なしに、均質に充填することは不可能であった。オープンポットライフは、丁度 25 分間に短縮され、従って、本発明の実施例 1 におけるより 23 時間以上短い。完成した纖維複合材料成分を製造することは不可能であった。従って、さらなる機械的特性を突きとめることはできなかった。

#### 【0064】

比較例 6 では、本発明の実施例 1 と比較して、使用したイソシアネート (Desmodur V PPU 60RE11) の量を下げるにより、NCO / OH 当量比を 12.4 から 1.2 に下げた。対応して、NCO / エポキシド当量比も 11.4 から 1.15 に下がった。NCO / OH 当量比を下げた結果、出発粘度が 25 で約 2060 mPas であり、数分間で著しく上昇し、それによって型を均質に充填することは不可能であった。その上、比較例 6 の系は、非常に短い 12 分間未満のオープンポットライフしか有していないかった。完成した纖維複合材料成分を製造することはできなかった。従って、さらなる機械的特性を突きとめることはできなかった。

#### 【0065】

大きな纖維複合材料成分の製造において高い生産性をもたらす、非常に良好な機械的特性及び 250 を超える HDT と 120 mPas の非常に低い出発粘度及び非常に長い期間一定した低い粘度の組合せが、本発明の実施例によってのみ達成された。

#### 【0066】

本発明の実施例 1 及び 2 の場合、火炎を取り除いた後、自己消化が 55 秒間で起こり、火炎の高さは最大で 60 mm であった。対照的に、比較例 3 の場合には、自己消化が起きず、火炎の高さは 150 mm を超えていた。従って、比較例 3 の成分は、燃焼試験に不合格である。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100105153  
弁理士 朝倉 悟  
(74)代理人 100117787  
弁理士 勝沼 宏仁  
(74)代理人 100126099  
弁理士 反町 洋  
(74)代理人 100172557  
弁理士 鈴木 啓靖  
(72)発明者 フロリアン、フブカ  
ドイツ連邦共和国デュッセルドルフ、アム、シャイテンベーカ、3  
(72)発明者 マルセル、ショルンシュタイン  
ドイツ連邦共和国ノイス、ベルリナー、プラツ、12  
(72)発明者 ディルク、ベゲナー  
ドイツ連邦共和国モーンハイム、ルーベンスシュトラーセ、18  
(72)発明者 ハラルト、ラッセルンベルク  
ドイツ連邦共和国ドルマーゲン、フーベルトゥスシュトラーセ、2

審査官 久保田 葵

(56)参考文献 特開2009-203402(JP,A)  
米国特許出願公開第2013/0244520(US,A1)  
特表2010-529229(JP,A)  
米国特許出願公開第2010/0151138(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 J 5 / 00 - 5 / 24  
B 29 B 11 / 16、15 / 08 - 15 / 14