

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-519079

(P2017-519079A)

(43) 公表日 平成29年7月13日 (2017.7.13)

(51) Int.Cl.
C08G 59/68 (2006.01)F I
C O 8 G 59/68テーマコード (参考)
4 J O 3 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2016-572769 (P2016-572769)
 (86) (22) 出願日 平成26年6月26日 (2014.6.26)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年12月12日 (2016.12.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/044230
 (87) 国際公開番号 W02015/199689
 (87) 国際公開日 平成27年12月30日 (2015.12.30)

(71) 出願人 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (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

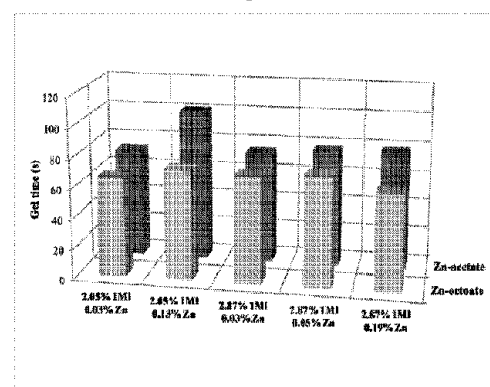
(54) 【発明の名称】 速硬化性樹脂組成物、その製造、及び使用

(57) 【要約】

自動車関連用途において特有の特性を有する新しい速
 硬化性樹脂組成物。

【選択図】 図 1

Figure 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂組成物の総重量に基づいて、

- a. 1つ以上のエポキシ樹脂と、
- b. 硬化剤と、
- c. 強化剤と、
- d. 低級アルキルカルボン酸亜鉛を含む触媒と、を含む、樹脂組成物。

【請求項 2】

前記樹脂組成物の総重量に基づいて、

- a. 20～60重量%の前記1つ以上のエポキシ樹脂と、
- b. 30～70重量%の前記硬化剤と、
- c. 1～25重量%の前記強化剤と、
- d. 0.5～8重量%の前記低級アルキルカルボン酸亜鉛触媒と、を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。

10

【請求項 3】

前記低級アルキルカルボン酸亜鉛は、 $Zn(O_2CR_1R_2R_3)_2 \times YH_2O$ の化学構造を有し、 $R_1R_2R_3$ は独立して、Hまたは C_1-C_4 アルキルラジカル～合計最大 C_5 までであり得、Yは、0～6であり得る、請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記触媒は、亜鉛アセテートを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

20

【請求項 5】

前記触媒は、亜鉛アセテートイミダゾール錯体を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記錯体は、過剰量のイミダゾール中に亜鉛アセテートを溶解することによって調製される、請求項5に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

前記イミダゾールは、1-メチル-、1-ベンジル-2-メチル-、2-フェニル-、2-メチル-、2-エチル-4-メチルイミダゾール、またはそれらの混合物のうちの1つである、請求項5または6に記載の樹脂組成物。

30

【請求項 8】

請求項1～7に記載の樹脂組成物から作製される、硬化した組成物。

【請求項 9】

請求項1～7に記載の樹脂組成物から作製される、強化した複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特有の特性を有する新しい速硬化性樹脂組成物に関する。とりわけ、樹脂は、自動車関連用途における使用に適している。

40

【背景技術】

【0002】

自動車産業が、より燃費の良い車に向かっている中で、燃料利用を減少させるための1つの道は、車両重量を減少させることである。しかしながら、重量は、車両の完全性及び安全性を犠牲にすることなく、減少させる必要がある。炭素繊維複合材料等の強化した複合材料は、鋼及びアルミニウムと同様の機械的特性を保持しながら、より低い密度の材料を提供する。強化した複合材料を作製する方法は数多くある。一例は、いわゆる、樹脂注入成形である。樹脂注入成形(RTM)は、先端技術の複合構造を作る方法である。RT

50

Mは、一般的にアルミニウムまたは銅で作製された密閉金型を使用する。炭素繊維で構成される繊維「レイアップ」が金型内に置かれる。金型は、密閉され、封止され、加熱され、真空下に置かれる。加熱された樹脂組成物は、金型内に射出されて、繊維レイアップを浸透させる。金型を加熱させ、真空下に置くことは、樹脂の流れを助ける。その後、金型は、樹脂を硬化させるのに十分な温度で保持される。現在のRTM技術は、優れた機械的特性を有する軽量の部品を生産する。これらの品質で、複合材料は、種々の構造用途及び非構造用途において普及している。

【0003】

しかしながら、そのような複合材料を調製する従来の方法における課題のうちの1つは、そのような製造プロセスが、大きな労働力を要し、時間がかかることが多いことであり、自動車工場において典型的な速度及び自動化とプロセスが相いれない。複合材料を作製するそのような従来の方法を改善することを目指して、本発明は、高いガラス転移温度を有する複合材料を高速で硬化させ、生産することが可能な新しい樹脂組成物を提供する。

【発明の概要】

【0004】

本発明は、エポキシド-無水物樹脂硬化に適した新しい触媒を含む、新しい樹脂組成物を提供する。樹脂組成物は、高温（例えば、160℃以上）で十分な潜在性を提供し、その後、例えば、2分～5分の高速で硬化して、RTMによって作製される複合材料への樹脂組成物の使用を可能にする。RTMプロセスにおいて本樹脂組成物を使用して作製された複合材料は、典型的には、高いガラス転移温度（T_g）、例えば、200℃以上を有する。

【0005】

好ましい実施形態において、本発明は、樹脂組成物の総重量に基づいて、20～60重量%の1つ以上のエポキシ樹脂、30～70重量%の硬化剤、1～25重量%の強化剤、及び0.5～8重量%の触媒を含む、樹脂組成物を提供し、触媒は、低級アルキルカルボン酸亜鉛を含む。

【0006】

別の実施形態において、樹脂組成物中の低級アルキルカルボン酸亜鉛は、 $Zn(O_2C R_1 R_2 R_3)_2 \times YH_2O$ の化学構造を有し、 $R_1 R_2 R_3$ は独立して、Hまたは $C_1 - C_4$ アルキルラジカル～合計最大 C_5 までであり得、Yは、0～6であり得る。樹脂組成物中の触媒は、Znアセテート-イミダゾール錯体を含み得る。

【0007】

さらに別の実施形態において、樹脂組成物中のZnアセテート-イミダゾール錯体は、過剰量のイミダゾール中に亜鉛アセテートを溶解することによって調製され、イミダゾールは、1-メチル-、1-ベンジル-2-メチル-、2-フェニル-、2-メチル-、2-エチル-4-メチルイミダゾール、またはそれらの混合物のうちのいずれか1つであり得る。

【0008】

本発明はまた、樹脂組成物から作製される硬化した組成物及び本発明の樹脂組成物から作製される強化した複合材料も提供する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】触媒としてそれぞれ $Zn(OAc)_2$ 及びZn-オクトエートを用いた160℃での樹脂組成物のゲル時間の比較を例示する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

多くの異なるエポキシ含有樹脂組成物が、CF複合材料を作製する産業において既知である。例えば、米国特許第7,005,185号は、エポキシ樹脂組成物のいくつかの詳細な説明及びこれらの樹脂組成物を使用して、強化したエポキシ薄膜、プリプレグ、及び複合材料を作製するプロセスを提供する。エポキシ樹脂組成物は、典型的には、硬化剤、

10

20

30

40

50

強化剤、触媒、賦形剤等も含む。

【0011】

これらの既知の樹脂組成物の多くが、本発明において使用され得る。例えば、樹脂組成物の総重量に基づいて、本発明の樹脂組成物は、典型的には、a) 1つ以上のエポキシ樹脂、b) 1つ以上の無水物硬化剤、c) 1つ以上の強化剤、及びd) 1つ以上の触媒を含む。

【0012】

エポキシ樹脂の量は、樹脂組成物の重量に基づいて、好ましくは、20重量%以上、より好ましくは、35重量%以上である。エポキシ樹脂の量は、樹脂組成物の重量に基づいて、好ましくは、70重量%以下、より好ましくは、45重量%以下である。無水物硬化剤の量は、樹脂組成物の重量に基づいて、好ましくは、30重量%以上、より好ましくは、45重量%以上である。無水物硬化剤の量は、樹脂組成物の重量に基づいて、好ましくは、70重量%以下、より好ましくは、55重量%以下である。強化剤の量は、樹脂組成物の重量に基づいて、好ましくは、1重量%以上、より好ましくは、5重量%以上である。強化剤の量は、樹脂組成物の重量に基づいて、好ましくは、25重量%以下、より好ましくは、15重量%以下である。触媒の量は、樹脂組成物の重量に基づいて、好ましくは、0.5重量%以上、より好ましくは、2重量%以上である。触媒の量は、樹脂組成物の重量に基づいて、好ましくは、8重量%以下、より好ましくは、4重量%以下である。

【0013】

本発明において有用なエポキシ樹脂は、1分子あたり1つを超えるエポキシド基を有する、脂肪族芳香族または脂環式エポキシド及びそれらの混合物を含み得る。エポキシ樹脂は、硬化反応に影響を与えない置換基と置換され得る。本発明に特に適したエポキシ樹脂は、エピクロロヒドリンとの、多官能性アルコール、フェノール、芳香族アミン、またはアミノフェノールの反応産物に基づいたものを含む。いくつかの非限定的な例は、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ならびにパラアミノフェノール、クレゾールノボラック、及びフェノールノボラックのトリグリシジルエーテルを含む。ジビニルベンゼンまたはジビニルナフタレンのエポキシド等のポリビニルアレーンのエポキシドも含まれ得る。2つ以上のエポキシ樹脂の混合物を使用することも可能である。

【0014】

硬化性組成物を調製するために本発明において有用なエポキシ樹脂成分は、市販の製品、例えば、The Dow Chemical Companyから入手可能なD. E. R. (登録商標) 331、D. E. R. 332、D. E. R. 383、D. E. R. 334、D. E. R. 580、D. E. N. (登録商標) 431、D. E. N. 438、D. E. R. 354、またはD. E. R. 858エポキシ樹脂から選択され得る。脂環式エポキシ樹脂は、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、またはSyna (商標) 21 (Synasiaから入手可能) 等の脂環式エステルジエポキシドを含む。

【0015】

カルボン酸無水物硬化剤は、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチル-テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、ナジック酸メチル無水物、及びそれらの混合物等の何らかの置換または未置換の無水物を含み得る。

【0016】

強化剤は、ブロックコポリマー、ポリエーテルまたはポリエステルポリオール、及びコアッシュルゴム(CSR)等のポリマー分子を含み得る。ブロックコポリマーの非限定的な例は、Fortegra (登録商標) 100である。ポリエーテル成分の例は、ポリプロピレンオキサイド、ポリブチレンオキサイド、及びポリエチレンオキサイド等のポリエーテルポリオールを含む。ポリエーテルポリオールは、VORANOL (登録商標) ポリオールとしてThe Dow Chemical Companyから、及びACCLAI

10

20

30

40

50

M（登録商標）ポリオールとしてBayer Corporationから入手可能である。ポリエステルポリオールは、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート等の化合物である。市販のポリエステルポリオールの例は、ChemturaからのFOMREZ（登録商標）ポリエステルポリオール及びThe Dow Chemical CompanyからのDIOREZ（登録商標）ポリエステルポリオールである。

【0017】

硬化性組成物を調製するために本発明において有用なコアシェルゴム（CSR）は、市販の製品、例えば、それぞれThe Dow Chemical Companyから入手可能なParaloid EXL（商標）2650A、EXL 2655、EXL 2691 A、またはKaneka Corporationから入手可能なMX 120、MX 125、MX 130、MX 136、MX 551等のKane Ace（登録商標）MXシリーズ、またはMitsubishi Rayonから入手可能なMET ABLEN（商標）SX-006から選択され得る。

【0018】

本発明において使用され得る任意の成分は、当技術分野において既知の樹脂組成物において通常使用される成分を含む。例えば、任意の成分は、用途特性（例えば、流動改変剤または流動剤）、信頼性特性（例えば、接着促進剤）、または触媒の選択性を向上させるために、組成物に添加され得る化合物を含み得る。ある種の任意の添加物、例えば、稀釈剤、安定剤、可塑剤、繊維、内部離型剤等、及びそれらの2つ以上の混合物または組み合わせが添加され得る。

【0019】

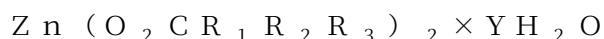
本発明の樹脂組成物は、特有の触媒錯体が樹脂組成物中に使われるという点において、従来の樹脂組成物と異なる。

【0020】

本発明の樹脂組成物に使用される触媒は、Zn（II）触媒、任意に、触媒ーイミダゾール混合物を含む。好ましい実施形態において、Zn（II）触媒は、好ましくは、カルボン酸亜鉛から調製され、カルボン酸は、最大5個の炭素を含有する。これらのカルボン酸は、本明細書において低級アルキルカルボン酸亜鉛と呼ばれる。低級アルキルカルボン酸亜鉛は、典型的には、樹脂組成物のエポキシまたは無水物成分中に溶解しない。しかしながら、これは、過剰の1-メチルイミダゾール（1MI）中に溶解し得る。したがって、任意に、本発明は、Zn（II）触媒、好ましくは低級アルキルカルボン酸亜鉛を1MIと組み合わせることを含む。1MI中の可溶化された低級アルキルカルボン酸亜鉛は、硬化剤、硬化薬剤（無水物）、及び強化剤（例えば、ポリオール、ブロックコポリマー、またはコアシェルゴム）等の他の成分と混合され得る。

【0021】

本発明において使用される低級アルキルカルボン酸亜鉛触媒は、以下の化学構造を有する。



式中、 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ は独立して、Hまたは C_1-C_4 アルキルラジカル～全ての $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 基において合計最大 C_5 までであり得る。これは、無水物であり得るか、または水を含有し得（水和物）、Yは、0～6に及び得る。本発明の好ましい実施形態において、低級アルキルカルボン酸亜鉛は、亜鉛アセテート（ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ）であるか、または亜鉛アセテート（ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ）を含む。

【0022】

本発明の好ましい実施形態において、本発明において使用される任意のイミダゾールは、室温で液体である。これは、PCI Synthesisから入手可能な1-メチルー、1-ベンジル-2-メチル、2-エチル-4-メチルイミダゾール及び1-（2-カノエチル）-2-フェニル-4, 5-ジ-シアノエトキシメチル）-イミダゾール（2PhICN）、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール（2MICN）、ならびに1-シ

アノエチル-2-エチル-4(5)-メチル-イミダゾール(AMI 24CN)等の、低級アルキルカルボン酸亜鉛を組み合わせ、可溶化することが可能な何らかの液体イミダゾールであり得る。低級アルキルカルボン酸亜鉛は、低温加熱(最大70℃)を用いて固体結晶を液体イミダゾール中に溶解することによって可溶化されて、均一な溶液を形成し得る。濃度は、環境温度まで冷却するときに、固体結晶沈殿を回避するように設定される。沈殿物(例えば、結晶)が形成される場合、それらは、好ましくは、例えば、環境温度での濾過によって除去される。

【0023】

本発明の別の実施形態において、低級アルキルカルボン酸亜鉛は、それらの融点を越えて加熱された固体イミダゾールで均質化することによって可溶化され得る。イミダゾール-低級アルキルカルボン酸亜鉛混合物を冷却後、これは、微細な粉末に粉碎され得、製剤において触媒として使用され得る。何らかの適した固体イミダゾールが使用され得る。いくつかの好ましい固体イミダゾールは、以下の例を含むがこれらに限定されない：2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール。一連の市販のイミダゾールは、Curezolの商品名でAir Productsから入手され得る。

10

【0024】

触媒-イミダゾール混合物が調製されるとき、触媒及びイミダゾールの何らかの相対濃度が使用され得る。いくつかの好ましい触媒濃度は、触媒溶液の総重量に基づいて、1~30重量%、好ましくは5~25重量%、より好ましくは10~20重量%を含む。

20

【0025】

本発明のZn(OAc)₂-イミダゾール触媒は、より長いゲル時間、樹脂組成物の高速な硬化時間、及び/または樹脂組成物から作製された複合材料の高いT_gを提供する。Zn-オクトエートは、同様の樹脂組成物中で触媒として使用され得ることがこの産業において既知である。Zn-オクトエートは、液体であり、樹脂組成物中に容易に混合され得る。Zn-オクトエートは、より短いゲル時間、ならびに樹脂組成物中の同一の触媒濃度でのZn-アセテートに匹敵する硬化時間及びT_gを提供する。しかしながら、RTMプロセスを使用して炭素繊維(CF)複合材料を作製する場合、Zn(OAc)₂の使用に関連するより長いゲル時間のために、Zn(OAc)₂を使用することがより有利である。樹脂組成物は、金型内に射出されるとき、ゲル化前に金型を充填し、CFを湿潤させる必要がある。より長いゲル時間は、適切な金型充填及び繊維湿潤を可能にすることによって、より良好な可能性を提供し、空隙が無い複合材料をもたらす。速硬化時間は、硬化時間を短くし、そして、CF複合材料製造のサイクル時間を短くすることを可能にする。

30

【実施例】

【0026】

本発明は、以下の非限定的な例によってさらに例示される。

【0027】

試験方法：

レオロジー試験を、何らかの方法を使用して行い、好ましくは、電気加熱した板を備えるAR2000レオメーターを用いて行い、使い捨ての平行アルミニウム板を使用して測定を行う。板を160℃まで予熱する。測定は、0.3%の歪み及び1Hzの周波数を使用して160℃で等温的に行う。ゲル時間は、G' (貯蔵係数) 及びG'' (損失係数) 曲線の交差点として判定され得る。この試験では、この用途の実施例4、5、及び6において使用された方法と同一の方法を使用した。

40

【0028】

T_g値は、方法によって、好ましくは、動的機械熱分析(DMTA)によって判定し得る。アドバンスドレオメトリックエクспанションシステム(ARRES G2、TA Instruments)を使用してDMTAを行う。試験検体の公称寸法は、12.7mm×3.0mm×40.0mmである。試験温度は、20~300℃に及び、ランプ速度は、3℃/分である。固定試験周波数は、1Hzであり、歪み振幅は、0.05%である

50

。 T_g 値を $\tan \delta$ 曲線のピークとして報告する。

【0029】

ゲル時間及び離型時間を、何らかの方法によって、好ましくは以下の通りに測定し得る。混合物の試料を、予熱した熱板（例えば、 160°C ）上に注ぐ。時間を、混合物が熱板表面と接触する瞬間から測定する。パレットナイフまたは同様の刃を使用して、定期的に液体ディスクを通して線をつける。ゲル時間は、液体材料が分割線中に流れなくなった後の時間である。離型時間は、パレットナイフを用いてディスクが固体として熱板表面から除去され得る注いだ後の時間である。

【0030】

原材料：

Synasia, Inc. からの脂環式エポキシ樹脂 Syna（商標）21。

D. E. N.（商標）438（商標）、エポキシ Novolac 及び D. E. R.（商標）331、液体エポキシ樹脂は、The Dow Chemical Company から入手可能である。

Paraloid（登録商標）EXL 2650A、コアシェルゴム（CSR）、及び Voranol（登録商標）4000LM ポリオールは、The Dow Chemical Company から入手可能である。

無水物硬化剤であるナジック酸メチル無水物（NMA）は、Dixie Chemicals から入手可能である。

Zn-オクトエートは、The Dow Chemical Company から入手可能であり、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ は、Aldrich から入手可能である。

【0031】

試料の調製：

試料組成物は、同一の樹脂及び硬化剤成分等を含む。樹脂組成物の触媒成分のみが、本発明の利点を例示するために異なる。以下は、試料組成物の成分の要約である。

樹脂組成物：樹脂組成物の総重量に基づいて、70重量%の Syna 21、15重量%の D. E. N. 438、及び15重量%の D. E. R. 331

硬化剤：ナジック酸メチル無水物（NMA）、表1は、使用された量を列挙する。

強化剤：13重量%の Voranol 4000LM ポリオール

エポキシド：無水物当量比：1.05

触媒：1) $\text{Zn}-(\text{OAc})_2$ 及び 1MI ならびに 2) Zn-オクトエート及び 1MI。
 $\text{Zn}-(\text{OAc})_2$ を、1MI 中で18重量%の $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液として使用した。ある 1MI レベルで、さらなる 1MI も使用した。Zn-オクトエートが触媒であるとき、これは液体であるため、適切な量の 1MI と一緒に樹脂組成物中に直接混合する。

$\text{Zn}-(\text{OAc})_2$ 及び Zn-オクトエートのゲル時間の比較のために、金属の対イオン（アセテートまたはオクトエート）に関係なく、同一の 1MI 及び同一の Zn 濃度を有する樹脂組成物を調製する。

【0032】

実施例 1

1. 組成物の樹脂部分の調製（「R」）

樹脂組成物を表1に詳述する。D. E. N. 438を 60°C まで温めて、粘度を低下させ、機械的攪拌、熱電対、及び加熱マントルを備える容器に移行する。樹脂成分の残りを添加し、混合物が均質化されるまで、混合物を 60°C で攪拌する。

【0033】

10

20

30

40

【表 1】

表1. 樹脂(R)組成物

材料	重量%
Syna21	70
D. E. N. 438	15
D. E. R. 331	15

【0034】

2. 触媒の調製

10

Zn(OAc)₂ × 2H₂O (9.00 g) を、磁気攪拌を使用して1MI (41.00 g) 中に溶解し、70℃まで加熱して溶液を形成する。溶液を、環境温度まで冷却し、硬化剤調製のために使用する。この18%溶液を、以下、本明細書においてZn(OAc)₂ - 1MIと呼ぶ。

【0035】

3. 硬化剤／強化剤の調製

使用前に異なるレベル／種類の触媒と混合される、NMA及びVoranol 4000LM (以下、本明細書において「H」と呼ぶ) のマスターバッチを調製する。Hの組成物を表2に列挙する。

【0036】

20

【表 2】

表2. NMA及び強化剤(H)マスターバッチの組成物

材料	重量%
NMA	78.24
Voranol 4000LM	21.76

【0037】

H成分の両方を、ネジ蓋の瓶中に移行し、高速ミキサー (DAC150.1 FVZ-K、FlackTek Inc.) を用いて2500rpmで1分間混合する。次に、このH混合物を、表3及び4に詳述する適切な量の触媒と混合し、高速ミキサーを使用して2500rpmで1分間均質化する。

30

【0038】

【表 3】

表3. 異なるレベルのZnOAc₂-1MIを使用したレオロジー研究のためのH試料

	Zn重量%	1MI重量%	1MI(g)	Zn(OAc) ₂ -1MI(g)	H(g)
H1	0.03	2.05	1.59	0.56	97.85
H2	0.13	2.05	0.00	2.50	97.50
H3	0.03	2.87	2.41	0.56	97.03
H4	0.05	2.87	2.11	0.93	96.96
H5	0.19	2.87	0.00	3.50	96.50

40

【0039】

【表 4】

表4. 異なるレベルのZn－オクトエート(ZnOct)及び1MIを使用したレオロジー研究のためのH比較試料

	Zn重量%	1MI重量%	1MI(g)	ZnOct(g)	H(g)
HA	0.03	2.05	2.05	0.16	97.79
HB	0.13	2.05	2.05	0.70	97.25
HC	0.03	2.87	2.87	0.16	96.97
HD	0.05	2.87	2.87	0.27	96.86
HE	0.19	2.87	2.87	1.02	96.11

10

【0040】

10gの組成物HA～HEを、ネジ蓋の小瓶に秤量し、高速ミキサーを使用して2500rpmで1分間、種々の量のR樹脂と混合する。これらの試料に使用したRの量を、表5に要約する。

【0041】

【表 5】

表5. 10gのH1～H5及びHA～HEとR樹脂の混合比

	R(g)
H1	6.64
H2	6.62
H3	6.58
H4	6.58
H5	6.55
HA	6.63
HB	6.60
HC	6.58
HD	6.57
HE	6.52

20

30

【0042】

これらの試料は、それらのレオロジー特性、例えば、ゲル時間を測定する。結果を、図1に提示し、表6に一覧にする。

【0043】

【表 6】

表6. Zn－アセテートまたはZn－オクトエート1MI触媒樹脂組成物の秒単位でのゲル時間

	2.05%1MI 0.03%Zn	2.05%1MI 0.13%Zn	2.87%1MI 0.03%Zn	2.87%1MI 0.05%Zn	2.87%1MI 0.19%Zn
Zn－オクトエート	66	73	71	73	64
Zn－アセテート	73	101	75	78	79

40

【0044】

データは、Zn－アセテート触媒を有する組成物が、オクトエートより著しく長いゲル時間を有することを示す。

【0045】

実施例 2

50

1. 硬化研究、透明の注型の調製

同一のR成分及びH成分ならびに同一のエポキシド－無水物モル比（1.05）を含有し、触媒の量／種類のみが異なる組成物を使用して、熱硬化性樹脂を調製する。1MI濃度は、総樹脂組成物の1.96重量％でほぼ一定に維持される。2つの異なるZn濃度、すなわち、0.03及び0.13重量％のZnOAc₂及び比較実施例において0.03及び0.13重量％のZn－オクトエートを用いる。透明の注型試料（炭素繊維なしの熱硬化性樹脂）を、CC1及びCC2として表し、比較試料を、CCA及びCCBとして表す。調製に使用した触媒を、表7に列挙する。

【0046】

【表7】

10

表7. 透明の注型の調製のために試料樹脂組成物中に使用した触媒

試料	1MI重量%	Zn重量%	Zn源
CC1	1.96	0.03	Zn－アセテート
CC2	1.96	0.13	Zn－アセテート
CCA	1.96	0.03	Zn－オクトエート
CCB	1.96	0.13	Zn－オクトエート

【0047】

熱硬化性樹脂を、7重量％のCSRで強化する。CSRは、高剪断混合を使用して、使用前にNMA中で予め分散する。硬化剤中に強化剤のマスターバッチを含有する25重量％のCSRを調製し、これを、以下、本明細書においてCSR－NMAと呼ぶ。

20

【0048】

CSR粉末を、高剪断混合（Dispermat CNF2、VMA Getzmen GMBH, Germany）を使用して、室温で2～3時間1800rpmでNMA中に分散する。分散の品質を、Hegmanグランドによって確認する。25重量％のCSR－NMAマスターバッチを調製し、これを、以下、本明細書においてNMA－Mと呼ぶ。

【0049】

透明の注型試料の詳細を、表8に列挙し、透明の注型比較試料の詳細を、表9に列挙する。

30

【0050】

【表8】

表8. 透明の注型試料の組成物

	1MI 重量%	Zn 重量%	R(g)	NMA (g)	CSR－M (g)	Zn(OAc) ₂ － 1MI(g)	1MI (g)
CC1	1.96	0.03	84.15	55.71	56.00	1.12	3.02
CC2	1.96	0.13	83.85	55.37	56.00	4.70	0.08

40

【0051】

【表9】

表9. 透明の注型比較試料の組成物

	1MI 重量%	Zn 重量%	R (g)	NMA (g)	CSR－M (g)	ZnOct－ 1MI (g)	1MI (g)
CCA	1.96	0.03	84.10	55.66	56.00	0.32	3.92
CCB	1.96	0.13	83.62	55.10	56.00	1.36	3.92

50

【0052】

透明の注型を調製するために、表7及び表8に列挙した組成物成分を、三口丸底フラスコに添加する。組成物を、緩やかな機械的攪拌により60℃で15～20分間真空下で脱気する。気泡が収まったら、その後、脱気した組成物を、160℃まで予熱した鋼金型アSEMBルに移行する。充填した金型を、160℃の対流式オープン内に置き、5分間硬化させる。硬化後、金型を素早くオープンから取り除き、直ちに分解する。硬化した透明の注型を、2つの室温の鋼シートの上に置き、環境温度まで冷却する。半分に切り、半分を200℃で20分間2つの予熱した鋼板間で後硬化させる。硬化時間が完了したら、それをオープンから取り除き、2つの室温の鋼板の間で冷却する。各部分のT_gを、動的機械熱分析(DMTA)によって測定する。

10

【0053】

2. 金型の調製及び試験

金型は、2つのシートのDu oホイルアルミニウムの上に位置付けられ、2つの14インチ×14インチ×0.5インチのステンレス鋼板の間で加圧された、U字形の1/8インチの厚みのアルミニウムスペーサである。Du oホイル(0.020インチの厚さ、未塗布)に、Fre kote 700NC離型剤(Northern Composite sから入手可能)を塗布する。3/16インチの外径のゴム管を、スペーサの内寸に従って、ガasket材料用に使用する。組み立てたら、金型を、大きいCクランプで固定する。U字形スペーサの開口端を上に向け、Du oホイルを金属板の縁まで広げる。金型を、160℃で少なくとも2時間対流式オープン内に置いて、使用前にそれらを予熱する。

20

【0054】

表10に示すように、全てのZn(OAc)₂及びZn-オクトエート触媒試料は、同様の高いT_g値及び破壊挙動を有し、同様の程度の硬化を示す。アセテート含有組成物のゲル時間が、より長かったとしても、それらの硬化時間は、オクトエート含有組成物と同等であり、同一の熱硬化性樹脂T_g値が得られる。Zn-アセテート-イミダゾール触媒は、十分な金型充填及び繊維湿潤の時間を提供するため、CF複合材料調製において有利である。これは、高速で硬化し、高いT_g及び高いオンセットT_gを提供する。高いオンセットT_gは、製造された部分が、金型から取り出されたときに固体であり、屈曲または巻かれないことを示す指標である。この組成物は、RTMによる速硬化性で高いT_gのCF複合材料を調製するための使用に適している。

30

【0055】

【表10】

表10. 熱的特性及び機械的特性 透明の注型の実施例及び比較実施例:Zn-アセテート(OAc)対Znオクトエート(Oct)

実施例	Zn%	1MI%	アニオン	硬化(℃)	オンセットT _g (℃)	T _g (℃)	K _{IC} (MPs√m)	標準偏差
CC1	0.13	1.96	OAc	160	210	221	0.99	0.04
CC1PC	0.13	1.96	OAc	200	215	225	0.96	0.08
CC2	0.03	1.96	OAc	160	213	222	1.00	0.07
CC2PC	0.03	1.96	OAc	200	216	226	0.88	0.10
CCA	0.13	1.96	Oct	160	209	221	1.01	0.05
CCA PC	0.13	1.96	Oct	200	213	224	0.99	0.07
CCB	0.03	1.96	Oct	160	214	223	1.00	0.07
CCB PC	0.03	1.96	Oct	200	215	227	0.93	0.06

PC:後硬化

K_{IC}:破壊靱性

40

【0056】

50

実施例 3

K r a u s s M a f f e i 高圧射出機 R i m S t a r R T M 4 / 4 を利用して、R T M 実験を行う。射出機は、加熱した原材料タンク（樹脂は室温から 120℃、硬化剤は室温から 90℃、離型剤は室温から 40℃）及び高精度の計量能力（混合ヘッド上のノズルモジュールを用いて内部離型剤を計量することも可能）及び 15～133 g / 秒の見込み出力量を有する高圧油圧混合ヘッドにつながる高圧可能線（130℃までの温度能力）を備える。目標の混合ヘッド圧力は、樹脂 80 バール、硬化剤 80 バール。ゲル時間実験において、透明の注型板及び炭素繊維複合材料を、20～35 g / 秒の量の射出流量で生産する。理想的な原材料タンク温度は、以下の通りに設定する：樹脂 80℃、硬化剤 40℃、内部離型剤 30℃。

【0057】

樹脂混合物 A-1 を、15 重量%の D E N-438、15 重量%の D E R-331、及び 70 重量%の S y n a 21 から調製する。硬化剤混合物 B-0（比較、C r（I I I）触媒を使用）及び B-1 を、表 11 に示されるように（重量%で）調製する。

【0058】

【表 11】

表11

	B-0	B-1
NMA	85	84.69
CSR	11.4	12.11
Hycat 3000S	1.8	—
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	—	0.17
1MI	1.8	3.03

【0059】

上記の手順を、2つの混合物 A-1 / B-0 及び A-1 / B-1 に行って、例えば、1.05 モル / モルのエポキシド：無水物比を得る。外部離型剤 M i k o n W-31+ を使用する。結果を、表 12 に示す。複合材料（90°）及び透明の注型の他の特性を表 13 に示す。

【0060】

10

20

30

【表 1 2】

表12

	A-1及びB-0 (比較)	A-1及びB-1
総ショット重量(g)	325	325
ショット時間(秒)	25	292
重量比 樹脂:硬化剤	100:131	100:137
合計(g/秒)	13.0	20.0
樹脂温度(℃)	80.0	80.0
硬化剤温度(℃)	40.0	40.0
離型時間(秒)	240	120
金型温度以上(℃)	160	160
金型温度以下(℃)	160	160
炭素繊維種類	Panex UD300(Zoltek)	CF300E05A(AKSA)
ゲル時間(秒)	60	86
Tg(℃)	219	219
匂いレベル	低	低

10

20

【0061】

【表 1 3】

表13

複合材料90°	A-1及びB-0 (離型時間4分、厚さ2mm)	A-1及びB-1 (2分、2mm)
係数(MPa)	6800	6875
強度(MPa)	48	48
伸長(%)	1.04	1.10
ILSS(MPa)	68	68
透明の注型	A-1及びB-0 (4分、2mm)	A-1及びB-1 (3分、2mm)
係数(MPa)	2911	2852
強度(MPa)	56	55
伸長(%)	3.38	3.38

30

【0062】

実施例4～13

さらなる実行を、A-1'及びB-1の混合物に行う。実施例4～6は、ゲル時間(GT)実験であり、実施例7及び8は、透明の注型(CC)成形実験であり、実施例9～13は、炭素繊維複合材料(CFC)成形実験である。CFC実験は、合計292gの繊維物に対してAkasa/Mety CF300E05A(6ply、UD0)を使用する。実施例4～13の樹脂混合物A-1'は、A-1の100重量部あたり3.5重量部の量で内部離型剤(IMR)(Axel INT-1882)を含む。実施例4～13はまた、外部離型剤(Mikon 31+; 1:1)も使用する。A-1':B-1:IMRの重量比は、100:137:3.5である。板温度(GTの場合)及び金型温度(CC及びCFCの場合)は、160℃である。他の情報及び結果を、表14に示す。

40

【0063】

【表 1 4】

表14

実施例	離型時間(分)	ショット重量	
4(GT)	3	20g／秒で100g	ゲル時間＝86秒
5(GT)	3	20g／秒で100g	ゲル時間＝86秒
6(GT)	3	20g／秒で100g	ゲル時間＝86秒
7(CC)	4	20g／秒で430g	クランプ力＝120トン
8(CC)	3	20g／秒で430g	クランプ力＝120トン
9(CFC)	4	20g／秒で430g	クランプ力＝120トン
10(CFC)	3	20g／秒で275g	クランプ力＝120トン＊
11(CFC)	2	20g／秒で275g	クランプ力＝120トン＊
12(CFC)	3	20g／秒で275g	クランプ力＝120トン＊
13(CFC)	3	20g／秒で275g	クランプ力＝120トン＊

＊クランプ力は、射出時に50トンであり、その後、射出後に120トンまで上昇する。

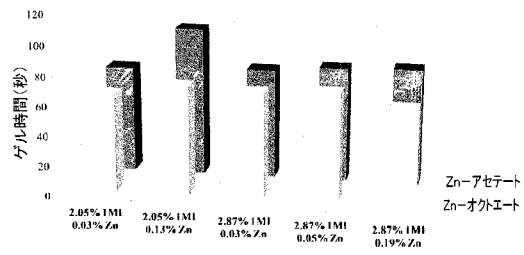
【 0 0 6 4 】

本明細書に示される詳細は、例としてのみであり、本発明の実施形態の例示的な議論を目的とするものに過ぎず、本発明の原理及び概念的態様の最も有用で容易に理解される説明となると思われるものを提供するために提示される。この点において、本発明を基本的に理解するために必要な程度以上に詳細に本発明の構造的な詳細を示す試みは、なされておらず、図面と共に行われる説明は、本発明のいくつかの形状が実際に具現化され得る方法を、当業者に明らかにするものである。

【 0 0 6 5 】

前述の例は、単に、説明の目的のために提供されており、決して本発明を限定するとは解釈されない。本発明は、例示的な実施形態を参照して説明されてきたが、本明細書において使用された単語は、限定の単語よりはむしろ説明及び例示の単語であることを理解されたい。その態様における本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、本明細書で述べられ、かつ修正されるように、添付の特許請求の範囲内で変更が行われ得る。本発明を、特定の手段、材料、及び実施形態を参照して本明細書において説明したが、本発明は、本明細書で開示される詳細に限定されるよう意図されず、むしろ、本発明は、本明細書で述べられ、かつ修正されるように、特許請求の範囲内にあるような全ての機能的に等しい構造、方法、及び使用にまで及ぶ。

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/044230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G59/68 C08G59/70
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/062407 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]) 24 April 2014 (2014-04-24) pages 17-19; examples 1-4 -----	1-9
Y	US 5 789 498 A (OHNISHI KAZUHIKO [JP] ET AL) 4 August 1998 (1998-08-04) column 6; example 3 column 7; example 3; table 1 -----	1-9
Y	US 3 689 444 A (WOLFE NORMAN GILBERT) 5 September 1972 (1972-09-05) column 5, line 17 column 6; example 3 -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2014

Date of mailing of the international search report

21/08/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/044230

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014062407	A2	24-04-2014	NONE	

US 5789498	A	04-08-1998	GB 2315269 A	28-01-1998
			JP H1030015 A	03-02-1998
			US 5789498 A	04-08-1998

US 3689444	A	05-09-1972	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ギョンギ・グヤス

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン ティンバークリーク・ドライブ
305

(72)発明者 モーリス・ジェイ・マークス

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン ジュニパー 307

Fターム(参考) 4J036 AA01 DA01 FB11 FB12 GA11