

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-115162

(P2017-115162A)

(43) 公開日 平成29年6月29日(2017.6.29)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
C08J	5/24	(2006.01)	C08J	5/24	CER	4F072
B29C	70/28	(2006.01)	C08J	5/24	CEZ	4F205
B29C	70/06	(2006.01)	B29C	70/28		
			B29C	70/06		

審査請求 有 請求項の数 15 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2017-52575 (P2017-52575)	(71) 出願人	501073862
(22) 出願日	平成29年3月17日 (2017.3.17)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(62) 分割の表示	特願2014-543820 (P2014-543820) の分割		Evonik Degussa GmbH
原出願日	平成24年11月6日 (2012.11.6)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ ウザー シュトラーセ 1-11
(31) 優先権主張番号	102011087226.4		Rellinghauser Stras se 1-11, D-45128 Es sen, Germany
(32) 優先日	平成23年11月28日 (2011.11.28)	(74) 代理人	100114890
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
		(74) 代理人	100116403
			弁理士 前川 純一
		(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 擬似熱可塑性の自己架橋性コンポジット

(57) 【要約】

【課題】貯蔵安定性のプリプレグの製造法および当該方法から製造された成形体（コンポジット構造部材）。

【解決手段】本発明において、例えばPMMAポリマーのヘテロディールスアルダー反応（HDA）により、可逆的に架橋するコンポジットまたは貯蔵安定性のプリプレグが製造される。少し高めに調節される温度の際に、前記プリプレグは、可逆的にレトロヘテロディールスアルダー反応によって、その限りでは再び脱架橋可能であるので、当該プリプレグが成形可能になる。その後、再び架橋された製品または高分子量の製品への逆反応は、室温で行われる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コンポジット半製品を製造するためのキットであって、

A) 纖維狀基材、

B) 少なくとも 2 個のジエノフィル二重結合を有する第 1 の反応成分、ここで、ジエノフィル二重結合は、炭素硫黄二重結合であり、および

C) 少なくとも 2 個のジエン官能基を有する第 2 の反応成分

を含み、

その際に前記成分 B または C の少なくとも一方が、それぞれの官能基を 2 個より多く含み、および第 1 の反応成分および第 2 の反応成分が、互いにディールスアルダー反応またはヘテロディールスアルダー反応により架橋可能である、前記キット。

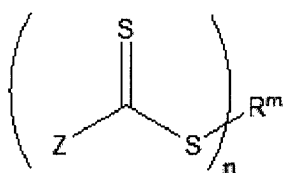
【請求項2】

前記の繊維状基材 A) は、大部分がガラス、炭素、プラスチック、例えばポリアミド（アラミド）もしくはポリエステル、天然繊維、または鉱物質繊維材料、例えばバサルト繊維またはセラミック繊維からなり、その際に、前記繊維は、ウェブからなるシート状繊維構造体、編物、たておよびよこ編物、ノンメッシュ構造物、例えば織物、スクリムまたは組み紐として、長繊維材料として、または短繊維材料として存在することを特徴とする、請求項 1 記載のキット。

【請求項3】

ジエノフィル二重結合は、構造

【化 1】



〔式中、Zは、2-ピリジル基、ホスホリル基またはスルホニル基であり、R^mは、多価有機基であるかまたはポリマーであり、およびnは、2～20の数である〕を有する基であることを特徴とする、請求項1記載のキット。

【請求項4】

成分 A および／または B は、1 つ以上のポリマーであることを特徴とする、請求項 1 記載のキット。

【請求項 5】

前記ポリマーは、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、アクリレートおよび／またはメタクリレートおよび／またはスチレンからなるコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリエーテル、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、非晶質ポリ- α -オレフィンもしくは部分結晶性ポリ- α -オレフィン、EPDM、EPM、水素化ポリブタジエンもしくは水素化されていないポリブタジエン、ABS、SBR、ポリシロキサンであり、および／または前記ポリマーのブロックコポリマー、櫛型コポリマー、星型コポリマーもしくはハイパーブランチコポリマーであることを特徴とする、請求項4記載のキット。

【請求項 6】

コンポジット材料または半製品であって、これらのコンポジット材料または半製品が請求項1から5までのいずれか1項に記載のキットを用いて製造されたものであることを特徴とする、前記のコンポジット材料または半製品。

【請求項 7】

コンポジット半製品を製造しかつ当該コンポジット半製品を成形品にさらに加工する方法であつて、次の方法の工程

I. 請求項1記載の基材A)を任意に成形する工程、

I I . 請求項 1 記載の成分 B) と C) とからなる反応性組成物を製造する工程、
I I I . I I . からの組成物で繊維状基材 A) を直接含浸する工程、
I V . 架橋温度 T_1 で前記組成物を硬化させる工程、
V . 脱架橋温度 T_2 へ加熱する工程、
V I . 改めて成形する工程および
V I I . 架橋温度 T_1 で前記組成物を改めて硬化させる工程
を特徴とする、前記方法。

【請求項 8】

前記方法の工程 I V . および V I I . における架橋の架橋温度 T_1 は、 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 、有利に $10 \sim 40^\circ\text{C}$ であることを特徴とする、請求項 7 記載の方法。

10

【請求項 9】

前記方法の工程 I V . および V I I . における架橋を、室温で行い、前記方法の工程 V . において脱架橋温度 T_2 の際に、当該架橋部位の少なくとも 50% をレトロディールスアルダー反応またはレトロヘテロディールスアルダー反応により再び切り離し、および脱架橋温度 T_2 は、架橋温度 T_1 を $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 上回ることを特徴とする、請求項 7 または 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記方法の工程 I V . における架橋を、前記方法の工程 I I . における成分 B と C との混合後に室温で 2 分以内で行い、および前記方法の工程 I I I . を、前記方法の工程 I I . の遅くとも 30 秒後に実施することを特徴とする、請求項 7 記載の方法。

20

【請求項 11】

前記方法の工程 I I . を、架橋温度 T_1 を少なくとも 40°C 上回る温度 T_3 で実施し、および前記方法の工程 I V . を、架橋温度 T_1 への冷却によって行うことを特徴とする、請求項 7 記載の方法。

【請求項 12】

前記方法の工程 V . ～ V I I . を 1 回以上繰り返すことを特徴とする、請求項 7 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記方法の工程 V I I I . において、コンポジット半製品から、裁断、フライス加工、研磨および／または塗装または被覆により成形体を製造することを特徴とする、請求項 7 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 14】

方法の工程 V I I I . において、請求項 6 から 11 までのいずれか 1 項に記載のコンポジット半製品または請求項 13 に記載の当該コンポジット半製品から製造された成形体を温度 T_4 でリサイクルし、その際に、この温度 T_4 は、少なくとも脱架橋温度 T_2 と同程度の高さであることを特徴とする、請求項 7 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

ボート建造または船舶建造において、航空宇宙技術において、自動車の組立において、二輪車、有利にオートバイまたは自転車のために、自動車、建設、医療技術、スポーツ、電気産業または電子産業の分野において、エネルギー発生装置において、例えば風力発電装置の場合の回転翼のための、コンポジットを製造するための、請求項 7 から 12 までのいずれか 1 項の記載により製造されたコンポジット半製品または請求項 13 の記載により製造された成形体の使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、貯蔵安定性のプリプレグの製造法およびそれから製造された成形体（コンポジット構造部材）に関する。

【0002】

本発明による方法において、例えば PMMA ポリマーの、ヘテロディールスアルダー反

50

応（HDA）により、可逆的架橋性コンポジットまたは貯蔵安定性のプリプレグが製造される。少し高めに調節された温度の場合には、前記プリプレグは可逆的に、レトロヘテロディールスアルダー反応によって、その限りでは再び脱架橋されうるので、当該プリプレグは成形可能になる。その後、再び架橋された生成物または高分子量生成物への逆反応は、室温で行われる。

【背景技術】

【0003】

プリプレグの形の繊維補強材料は、既に多数の工業的用途において、代替のウェットレイアップ法と比べて当該の材料の取扱いのよさおよび加工の際の高められた効率のために使用されている。

10

【0004】

当該システムの産業的使用者は、より短いサイクル時間および室温でもより高い貯蔵安定性の他に、個々のプリプレグ層を自動的に裁断しかつレイアップする際に刃物がしばしば粘着性のマトリックス材料で汚染されることなく、プリプレグを裁断できることを求めている。

【0005】

様々な成形方法、例えば反応トランスファー成形（Reaction-Transfer-Moulding）（RTM）法は、型内への補強繊維の導入、前記型の閉鎖、前記型内への架橋性樹脂配合物の導入および典型的には熱供給による前記樹脂の引き続く架橋を含む。しかし、当該方法は、費用が掛かり、およびプリプレグ自体が貯蔵不可能である。

20

【0006】

ポリエステル、ビニルエステルおよびエポキシ系の他に、架橋性マトリックス系の分野には、一連の特化された樹脂が存在する。これにはポリウレタン樹脂も含まれ、当該ポリウレタン樹脂の靱性、損傷許容性および強度のために、殊に引抜成形法によるコンポジット異形材の製造に使用される。使用されるイソシアネートの毒性は、しばしば、欠点として挙げられる。しかし、エポキシ系およびそこで使用される硬化剤成分の毒性も、重大であるとみなすことができる。このことは、殊に公知の感作性およびアレルギーに当てはまる。

【0007】

さらに、コンポジット用プリプレグを製造するためのたいていのマトリックス材料は、当該マトリックス材料が繊維材料上への適用の際に、固体の形で、例えば粉末として、または高粘稠な液体または融液として存在するという欠点をもっている。双方の場合に、前記繊維材料に、マトリックス材料がわずかに浸潤されるにすぎず、このことは、他方で、プリプレグまたは前記コンポジット構造部材の最適でない安定性をまねきうる。

30

【0008】

プリプレグおよびそれから製造される、エポキシ系に基づくコンポジットは、例えば、WO 98/50211、欧州特許第309221号明細書、欧州特許第297674号明細書、WO 89/04335および米国特許第4377657号明細書中に記載されている。WO 2006/043019には、エポキシ樹脂ポリウレタン粉末に基づくプリプレグの製造法が記載されている。さらに、マトリックスとしての粉末状熱可塑性樹脂に基づくプリプレグは、公知である。

40

【0009】

WO 99/64216には、プリプレグおよびコンポジット、およびこれらを製造する方法が記載されており、この方法の場合には、個々の繊維の被覆を可能にする程度に小さなポリマー粒子を有する乳濁液が使用される。前記粒子のポリマーは、少なくとも5000センチポアズの粘度をもちかつ熱可塑性樹脂であるかまたは架橋性ポリウレタンポリマーである。

【0010】

欧州特許第0590702号明細書には、プリプレグを製造するための、粉末含浸加工

50

が記載されており、この粉末は、熱可塑性樹脂と反応性モノマーまたはプレポリマーとの混合物からなる。WO 2005/091715には、同様に、プリプレグを製造するための熱可塑性樹脂の使用が記載されている。

【0011】

ディールスアルダー反応および潜在的に活性化可能なレトロディールスアルダー反応を使用して製造されたプリプレグは、同様に公知である。A. M. Petersonら (ACS Applied Materials & Interfaces (2009), 1(5), 992-995) の場合には、エポキシ系における相応する基が記載されている。前記変性によって、構造部材の自己治癒性が得られる。エポキシマトリックスに基づかない類似の系は、とりわけ、J. S. Parkら (Composite Science and Technology (2010), 70(15), 2154-2159) の場合またはA. M. Petersonら (ACS Applied Materials & Interfaces (2010), 2(4), 1141-1149) の場合にも見出せる。しかし、記載された系のいずれも、前記コンポジットを、自己治癒を超えて事後に変性することができない。古典的なディールスアルダー反応は、考えられうる条件下で不十分にのみ戻ることができ、その結果、ここでは、損傷を受けた構造部材の自己治癒に十分でありうるような、僅かな効果だけが可能である。

【0012】

欧州特許第2174975号明細書および欧州特許第2346935号明細書には、熱的にリサイクルされうる、ビスマレイニミド基およびフラン基を有する、ラミネートとして使用可能なコンポジット材料がそれぞれ記載されている。当該系が比較的高い温度でのみ、再び活性化されることができ、すなわち少なくとも大部分が再び脱架橋されうることは、当業者にはすぐに明らかである。しかし、当該温度の場合には、急速にさらなる副反応を生じ、したがってこの機構は、前記の記載と同様に、リサイクルだけに適しているが、しかし、前記コンポジットの変性には不適當である。

【0013】

しかし、記載された系のいずれも、前記複合材への加工およびそれと結び付いた最終的な硬化の後に、簡単な方法で再び成形することができない。一度硬化された系の後処理は、さらに、裁断または別の不可逆的な方法によってのみ可能である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】WO 98/50211

【特許文献2】欧州特許第309221号明細書

【特許文献3】欧州特許第297674号明細書

【特許文献4】WO 89/04335

【特許文献5】米国特許第4377657号明細書

【特許文献6】WO 2006/043019

【特許文献7】WO 99/64216

【特許文献8】欧州特許第0590702号明細書

【特許文献9】WO 2005/091715

【特許文献10】欧州特許第2174975号明細書

【特許文献11】欧州特許第2346935号明細書

【特許文献12】欧州特許第669353号明細書

【特許文献13】ドイツ連邦共和国特許出願第102010002987. 9号 (国際特許出願PCT/EP2011/050043)

【特許文献14】WO 2012/007213

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】A. M. Petersonら, ACS Applied Materi

10

20

30

40

50

als & Interfaces (2009), 1 (5), 992-995

【非特許文献2】J. S. Parkら, Composite Science and Technology (2010), 70 (15), 2154-2159

【非特許文献3】A. M. Petersonら, ACS Applied Materials & Interfaces (2010), 2 (4), 1141-1149

【非特許文献4】”Composites Technologien, Paolo Ermanni (Version 4), Script zur Vorlesung ETH Zuerich, August 2007, Kapitel 7”

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0016】

本発明の課題は、公知技術水準の背景に対して、問題なしに取り扱うことができるプリプレグ系を製造する、より簡単な方法を可能にする新規プリプレグ技術を提供することによってあった。

殊に、本発明の課題は、公知技術水準に比べて明らかに延長された貯蔵安定性および／または加工時間（作業時間、ポットライフ）を可能にする、プリプレグを製造する方法を提供することであった。そのうえ、前記プリプレグの取扱いは、公知技術水準に比べて改善されているかまたは少なくとも同等であるべきである。

さらに、コンポジット構造部材を製造する方法が提供されるべきであり、この方法によって当該コンポジットは、完成後にさらに変性可能であるかまたはそれどころかリサイクル可能であるべきである。

20

【課題を解決するための手段】

【0017】

これらの課題は、コンポジット半製品を製造するための新規キットによって解決された。この新規キットは、

A) 繊維状基材、

B) 少なくとも2個のジエノフィル二重結合を有する第1の反応成分、ここで、ジエノフィル二重結合は、炭素硫黄二重結合であり、および

C) 少なくとも2個のジエン官能基を有する第2の反応成分

を含む。

30

【0018】

その際に、成分BまたはCの少なくとも1つは、それぞれの官能基を2個より多く含む。記載された官能基により、第1の反応成分および第2の反応成分は、互いにディールスアルダー反応またはヘテロディールスアルダー反応により架橋されうる。

【0019】

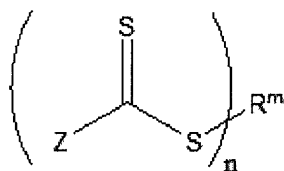
コンポジット半製品の概念は、本発明の範囲内でプリプレグおよびオルガノシート（Organoblech）の概念と同義に使用される。プリプレグは、たいてい、熱硬化性コンポジット構造部材のための前駆体である。オルガノシートは、通常、熱可塑性コンポジット構造部材のための相応する前駆体である。

【0020】

40

ジエノフィル二重結合は、殊に、構造

【化1】



〔式中、Zは、2-ピリジル基、ホスホリル基またはスルホニル基であり、R^mは、多価有機基またはポリマーであり、およびnは、2～20の数である〕を有する基中の二重結

50

合である。

【0021】

本発明の特別な実施態様において、成分Aおよび／またはBは、1つ以上のポリマーである。前記ポリマーは、有利にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、アクリレートおよび／またはメタクリレートおよび／またはスチレンからなるコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリエーテル、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、非晶質ポリ- α -オレフィンもしくは部分結晶性ポリ- α -オレフィン、EPDM、EPM、水素化ポリブタジエンもしくは水素化されていないポリブタジエン、ABS、SBR、ポリシロキサンおよび／またはこれらのポリマーのブロックコポリマー、櫛型コポリマー、星型コポリマーもしくはハイパーブランチコポリマーである。

10

【0022】

本発明により使用可能な反応性組成物は、環境にやさしく、安価であり、良好な機械的性質を有し、簡単に加工することができ、かつ硬化後に良好な耐候性によって優れ、ならびに硬さと可撓性との間のバランスのとれた関係によって優れている。

【0023】

前記原理は、記載されたポリマーに制限されるのではなく、基盤技術として別のポリマータイプにも拡張されうる。すなわち、例えばRAFT重合から合成されたタイプBまたはCの二官能性ポリマー構成単位と、相応する相補的タイプCまたはBの多官能性架橋剤とを室温で架橋した系を得ることができ、この系は、これらの成分を選択することによって調節可能な脱架橋温度に到達した際に、再び当該系の当初の成分に可逆的に分解される。

20

【0024】

本発明の大きな利点は、とりわけ、本発明により使用される硬化機構により、公知技術水準に比べて、すなわち既成のコンポジットに比べて、はるかに多数の原料または原料の組合せが使用可能であることである。それによって、完全に新規の性質プロファイルを有する新規コンポジットが入手可能である。

【0025】

成分A、BおよびCに加えて、コンポジット半製品は、なおさらなる添加剤を有することができる。すなわち、例えば光安定剤、例えば立体障害アミン、または別の助剤、例えば欧州特許第669353号明細書の記載と同様のものが0.05～5質量%の全体量で添加されうる。充填剤および顔料、例えば二酸化チタンは、全組成に対して30質量%までの量で添加されうる。

30

【0026】

さらに、本発明による反応性ポリウレタン組成物の製造に対して、添加剤、例えばレベリング剤、例えばポリシリコンまたは接着促進剤、例えばアクリレートベースのものが添加されうる。

【0027】

基材A

記載された繊維状基材A)は、殊に、大部分がガラス、炭素、プラスチック、例えばポリアミド(アラミド)もしくはポリエステル、天然繊維、または鉱物質繊維材料、例えばバサルト繊維またはセラミック繊維からなる基材である。その際に、前記繊維は、殊に、ウェブ(Vlies)からなるシート状繊維構造体(textile Flächengebilde)、編物、たておよびよこ編物(Gewirke und Gestricke)、ノンメッシュ構造物(nicht maschige Gebinde)、例えば織物、スクリム(Gellege)または組み紐として、長繊維材料として、または短繊維材料として存在する。

40

【0028】

詳細には、次の態様がある：本発明の繊維状基材は、繊維状材料(しばしば、補強繊維とも呼称される)からなる。一般に、あらゆる材料からなる繊維が適しているが、しかし

50

、好ましくは、ガラス、炭素、プラスチック、例えばポリアミド（アラミド）もしくはポリエステル、天然繊維もしくは鉱物質繊維材料、例えばバサルト繊維またはセラミック繊維（酸化アルミニウムおよび／または酸化ケイ素に基づく酸化物繊維）からなる繊維状材料が使用される。また、繊維タイプの混合物、例えばアラミド繊維とガラス繊維とからなる織物、または炭素繊維とガラス繊維とからなる織物の組合せが使用されてよい。同様に、様々な繊維状基材からなるプリプレグを有するハイブリッドコンポジット構造部材が製造可能である。

【0029】

主に、ガラス繊維は、その比較的安い価格のために、もっとも頻繁に使用される繊維タイプである。ここで、原則として、全ての種類のガラスベースの補強繊維が適している（Eガラス繊維、Sガラス繊維、Rガラス繊維、Mガラス繊維、Cガラス繊維、ECRガラス繊維、Dガラス繊維、ARガラス繊維または中空ガラス繊維）。炭素繊維は、一般に、高性能複合材において使用され、ここで、ガラス繊維に比べてより低い密度は、高い強度と同時に重要なファクターである。炭素繊維（カーボン繊維とも呼称される）は、炭素含有出発材料から工業的に製造される繊維であり、この繊維は、熱分解によって黒鉛状に配列された炭素に変換される。等方性タイプと異方性タイプとは、区別される：等方性繊維は、僅かな強度およびより僅かな技術的重要性を有するにすぎず、異方性繊維は、高い強度および高い剛性を僅かな破断点と同時に示す。ここで、植物性材料および動物性材料から取得される、全ての紡織繊維および繊維材料は、天然繊維と呼称される（例えば、木材繊維、セルロース繊維、木綿繊維、麻繊維、ジュート繊維、亜麻繊維、サイザル繊維、タケ繊維）。アラミド繊維は、炭素繊維と同様に、負の熱膨張係数を示し、すなわち加熱の際により短くなる。前記アラミド繊維の比強度および弾性率は、炭素繊維の場合よりも明らかに低い。前記マトリックス樹脂の正の膨張係数と組み合わせ、高度に寸法安定性の構造部材が製造されうる。炭素繊維強化プラスチックに比べて、アラミド繊維複合材の圧縮強さは、明らかにより低い。アラミド繊維の公知の商品名は、DuPont社のNomex（登録商標）およびKevlar（登録商標）、またはTeijin社のTeijinconex（登録商標）、Twaron（登録商標）およびTechnora（登録商標）である。ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維またはセラミック繊維からなる基材は、特に好適でありかつ好ましい。繊維状材料は、シート状繊維構造体である。ウェブからなるシート状繊維構造体、同様にいわゆる編物、例えばたておよびよこ編物が適しているが、しかし、ノンメッシュ構造物、例えば織物、スクリムまたは組み紐も適している。

【0030】

さらに、長繊維材料と短繊維材料とは、基材として区別される。同様に、本発明によれば、ロービングおよびヤーンも適している。全ての記載された材料は、本発明の範囲内で繊維状基材として適している。”Composites Technologien, Paolo Ermanni (Version 4), Script zur Vorlesung ETH Zuerich, August 2007, Kapitel 7”は、補強繊維に関する概要を含む。

【0031】

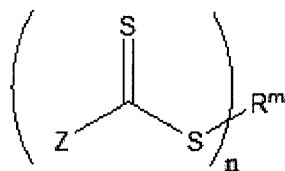
成分B

成分Bは、炭素硫黄二重結合を有する少なくとも2個のジエノフィル基を有する、化合物、任意にポリマーである。

【0032】

一般に、化合物Aは、次の形を有する：

【化 2】



【0033】

Zは、電子吸引基であり、R^mは、多価有機基であるかまたはポリマーであり、およびnは、2～20の数である。前記基およびそれに属するジエンを選択する場合に、ヘテロディールスアルダー反応が80℃以下の温度、本発明の場合に架橋温度T₁で、活性化可能であり、脱架橋温度T₂であるより高い温度でレトロヘテロディールスアルダー反応によって再び元に戻すことができ、および前記のより高い温度が、粉末材料中に含まれる成分の分解温度をできる限り下回ることだけが、重要である。

10

【0034】

特に有利には、この場合のジエノフィルは、ジチオエステルであるかまたはトリチオカーボネートである。

【0035】

好ましい実施態様において、基Zは、2-ピリジル基、ホスホリル基またはスルホニル基である。さらに、シアノ基またはトリフルオロメチル基が、ならびにC=S二重結合の電子密度を極めて強く減少させ、ひいては迅速なディールスアルダー反応を可能にする、他のあらゆる基Zが、当てはまる。

20

【0036】

(レトロ)ヘテロディールスアルダー反応の前記実施態様のためのジエノフィル基の詳細な説明は、ドイツ連邦共和国特許出願第102010002987.9号(または国際特許出願PCT/EP2011/050043)中に見出せる。この刊行物中には、実施例につき、前記反応の実施可能性も示されている。

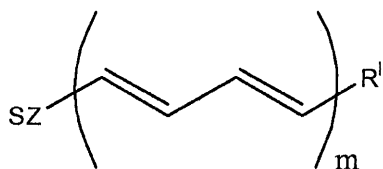
【0037】

成分C

成分Cは、ジエンである。このジエンは、一般式：

30

【化 3】



を有する。

【0038】

その際に、SZは、むしろ電子供与性基であり、この場合には、単に水素であることもできるかまたは単純なアルキル基であることができる。R^lは、多価有機基であるかまたはポリマーであり、およびmは、2～20の数である。さらに、前記二重結合の炭素原子は、別の基をさらに有することができる。

40

【0039】

特に良好にジエンとして適している、公知の基は、例えばフルフリル基、ソルビンアルコールのアダクトまたはシクロペンタジエニル基である。

【0040】

方法

さらに、コンポジット半製品を製造しかつ当該コンポジット半製品を成形品にさらに加工する新規方法は、本発明の一部である。この方法は、次の方法の工程：

50

I. 基材 A) を任意に成形する工程、
II. 成分 B) と C) とからなる反応性組成物を製造する工程、
III. II. からの組成物で繊維状基材 A) を直接含浸する工程、
IV. 架橋温度 T_1 で前記組成物を硬化させる工程、
V. 脱架橋温度 T_2 へ加熱する工程、
VI. 成形する工程および
VII. 架橋温度 T_1 で前記組成物を硬化させる工程
によって特徴付けられている。

【0041】

前記方法の工程 IV および VII における架橋の架橋温度 T_1 は、有利に $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 、特に有利に $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 、殊に有利に室温である。方法の工程 V における脱架橋温度 T_2 は、当該架橋部位の少なくとも 50% 、有利に少なくとも 70% がレトロディールスアルダー反応またはレトロヘテロディールスアルダー反応により再び切り離される温度であって、有利に、架橋温度 T_1 を $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、特に有利に $70 \sim 120^\circ\text{C}$ 上回る温度である。

【0042】

方法の工程 II は、特に有利に、架橋温度 T_1 を少なくとも 40°C 上回る温度 T_3 で実施される。方法の工程 IV は、架橋温度 T_1 への冷却によって行われる。

【0043】

方法の工程 III、含浸、は、方法の工程 II において製造された配合物での繊維、織物またはスクリムの浸漬によって行われる。好ましくは、この含浸は、方法の工程 II と同じ温度で行われる。方法の工程 III における織物／スクリムの前記の施与および浸漬は、殊に、方法の工程 II からの組成物の薄液状態で行われる。この特別の多大な利点は、ここで使用される組成物に応じて、結合されずに同時に存在する低分子量構成成分の粘度が熱可塑性樹脂に比べて極めて低下されうることである。

【0044】

代替的に、前記含浸は、溶液を用いて行うこともできる。この場合には、含浸後に、方法の工程 III a において溶剤を除去するための乾燥が行われる。溶剤として、前記組成物に適した全ての溶剤、例えば芳香族化合物、例えばトルエン、酢酸エステル、例えば酢酸プロピル、ケトン、例えばアセトン、脂肪族化合物、例えばヘプタン、アルコール、例えばプロパノールまたは塩素化脂肪族化合物、例えばクロロホルムが適している。

【0045】

成分 B と C とからなる本発明による組成物を使用することによって、繊維状基材 A は、成分 B と C とからなる液状組成物が基材 A を極めて良好に湿潤させるために極めて良好に含浸され、その際に十分に高い温度の場合には、湿潤中に早期の架橋反応が回避される。さらに、公知技術水準のコンポジット材料の場合にしばしば必要されるような、個々の粒度画分への粉碎および篩別のプロセス工程が省略され、その結果、含浸された繊維状基材のより高い歩留まりが達成されうる。

【0046】

前記コンポジット半製品は、方法の工程 II の後に、例えばプレス機中で圧力によって、有利に脱架橋温度 T_2 に相当するが、しかしやむを得ず当該脱架橋温度から最大で 20°C 外れた温度で型内に導入されうる。その際に、平面の「オルガノシート」の製造のためにベルトプレス機を使用することは、特に好適である。その際に、方法の工程 IV の架橋は、有利にプレスに使用される成形型内で行われる。好ましくは、あとで、温度 T_1 に冷却された成形型からの離型が行われる。

【0047】

再び可撓化可能または成形可能なコンポジット半製品の製造は、方法の工程 IV において、架橋温度 T_1 、有利に室温へ冷却されることによって終結され、前記温度でマトリックスが共有結合架橋された状態へ移行する。前記冷却の場合、前記マトリックスは、コンポジット半製品の内部でだけ架橋するのではなく、任意に、前もって積み重ねた複数のブ

10

20

30

40

50

リプレグ層の間で当該層の境界を超えて架橋する。したがって、前記の全コンポジット構造部材内部での架橋は、当該複合構造部材が複数の含浸された部材から積み重ねられた場合でも、行われる。

【0048】

本発明の特に好ましい実施態様において、方法の工程 I V における架橋は、方法の工程 I I における成分 B と C との混合後に室温で 2 分以内で行われる。この実施態様において、方法の工程 I I I は、特に有利に方法の工程 I I の遅くとも 30 秒後に実施される。同じ実施態様において、方法の工程 V I I における架橋は、方法の工程 V および V I の温度から架橋温度 T_1 、殊に室温への冷却中に自発的に行われる。

【0049】

室温で起こる共有結合架橋は、例えば、熱可塑性で部分結晶性でもあるコンポジットの場合により頻繁に観察することができるような、機械的負荷下での「クリープ」が起こらないという利点を提供する。

【0050】

任意に、前記コンポジット半製品は、方法の工程 I I I と I V との間で、プレス成形により、例えば加圧下で、または真空を適用することによっても、予備成形されうる。

【0051】

方法の工程 I ~ I V における再び可撓化可能／成形可能なコンポジット半製品の製造後に、任意に、前記コンポジット半製品は、方法の工程 V ~ V I I において改めて成形するために、再活性化される。

【0052】

本発明の特別な利点は、方法の工程 V ~ V I I が一回または数回繰り返されうることである。それによって、本発明により製造されたコンポジット半製品は、当該コンポジット半製品が数回新たに成形されうることによってだけでなく、コンポジット半製品またはこれから製造された完成した成形品がリサイクルされうることによっても優れている。

【0053】

方法の工程 V I における成形は、様々な成形法により行うことができる。引抜成形法、殊に熱可塑性樹脂の引抜成形法の場合には、含浸された半製品は、様々なダイ (D u e s e n) の配置を経て引き抜かれる。その際に、横断面は、徐々に細くなり所望の異形材の幾何学的形状になる。

【0054】

熱硬化性樹脂ワインディング技術または湿式ワインディング技術の場合、含浸された半製品は、マンドレル上に巻き付けられる。前記方法を用いて、殊に測地線 (g e o d a e t i s c h e) または凹面形の成形品を実現せうる。ワインディングプロセス中の適当な温度制御により、個々の繊維間の特に良好な付着を実現せうる。

【0055】

別の幾何学的形状、殊に大面積のワークピースは、テーププレースメント (T a p e l e g e n) により製造されうる。前記テーププレースメントの場合、含浸された半製品は一方方向テープとして、たいてい供給スプールから、プレースメントヘッドを用いて、平らな、または造形された製造手段 (F e r t i g u n g s m i t t e l) 上へ置かれる。さらに、当該工具は、とりわけ裁断装置を装備している。

【0056】

オルガノシートの熱成形法は、プレス法である。その際に、様々な変法が公知である。金属押型を用いるスタンピング成形の場合、金属からなる 2 個の工具部分がプレス機として使用される。この変法において、2 つの工具面が成形する。殊に、小ロット生産のためには、エラストマーブロックを用いて可撓性で使用可能な成形法が使用される。この変法の場合、一方の工具面は、可撓性の交換可能なエラストマーブロックを有するのに対し、他方の工具面が成形する。このための 1 つの変法は、シリコン押型である。ハイドロフォーミングの場合、第 1 の工具面は、エラストマーブロックの代わりに、液体、例えば圧媒油で充填されかつ弾性膜で閉鎖されたチャンバーを有する。ダイヤフラム成形の場合、

10

20

30

40

50

成形しない工具面は、高弾性膜であり、当該膜は、実際のプレス工程中に、工具の閉鎖後に、導入されたガスまたは液体およびこれらから形成された圧力により成形する作用を有する。

【0057】

成形法のさらなる例は、別のワインディング技術およびローリング成形法、殊に異形ロール成形（Walzenprofilieren）、曲げ加工または押出プレス法（Fließpressverfahren）である。例示的に記載された全ての方法は、当業者に公知でありかつ本発明による半製品に対して簡単に適用することができる。

【0058】

第1の成形法は、クイックテンプ（Quicktemp）成形法または直接含浸法による本発明による方法の変法を用いて行うこともできる。これらの方法の場合、含浸および第1の成形は、同じ成形型内で行われる。2つの方法は、他の点ではオルガノシートの記載された熱成形法に似ている。

10

【0059】

さらに、本発明による方法において、さらなる方法の工程V I I Iで、成形されたコンポジット半製品から、さらなるプレス加工、裁断、フライス加工、研磨および／または塗装または被覆により成形体を製造することができる。また、複数のコンポジット半製品から、例えば接着または縫合せにより、成形品が組み立てられてもよい。

【0060】

前記の方法の工程V I I Iは、方法の工程I Vの後、または方法の工程V I Iの後に行うことができる。いつ方法の工程V I I Iが実施されるのかとは無関係に、その後に、方法の工程V～V I Iのさらなるサイクルが続けられてもよい。

20

【0061】

方法の工程I Xにおいて、本発明によるコンポジット半製品またはこれから製造された成形体は、温度 T_4 でリサイクルされてよい。その際に、この温度 T_4 は、少なくとも脱架橋温度 T_2 と同程度の高さである。方法の工程I Xは、どのような製造段階でリサイクルすべきであるのかに応じて、方法の工程I V、V I IまたはV I I Iの後に行うことができる。

【0062】

本発明によるコンポジット半製品または本発明により製造された成形体は、さまざまに使用されうる。殊に、これらの本発明によるコンポジット半製品または本発明により製造された成形体は、ボート建造または船舶建造において、航空宇宙技術において、自動車の組立において、二輪車、有利にオートバイまたは自転車のために、自動車、建設、医療技術、スポーツ、電気産業または電子産業の分野において、ならびにエネルギー発生装置において、例えば風力発電装置の場合の回転翼のための、コンポジットの製造に使用される。

30

【実施例】

【0063】

前駆体1～5において、フルフリル基を有する化合物を合成した。

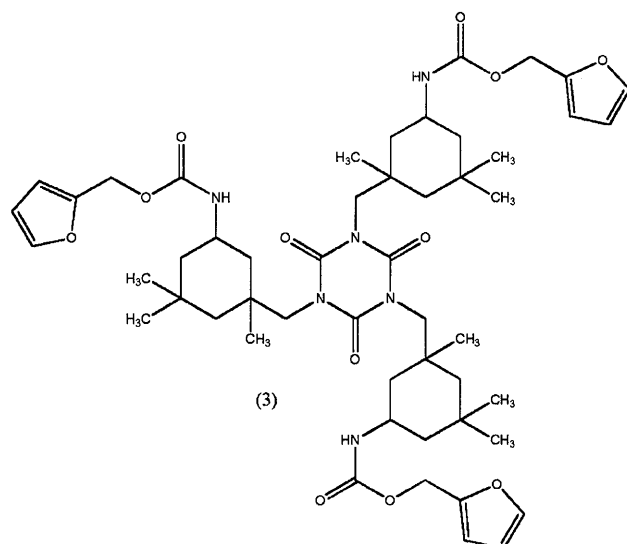
【0064】

40

前駆体1：トリイソホロントリフルフリル（T-I P D I-F u）（3）

トリイソホロントリフルフリル（T-I P D I-F u）の合成のために、フルフリルアルコール（2）を三量体のイソホロンジイソシアネート（T-I P D I）（1）と触媒としてのD B T L（ジブチル錫ラウレート）の存在下にアセトン中で反応させる。

【化 4】



10

【0065】

前記合成のために、T-HDI 0.490モル(355.78g)を2000mlの三口フラスコ中でアセトン500gに溶解し、かつジブチル錫ラウレート(DBTL) 0.01質量%の添加後に60℃に加熱する。引続き、滴下漏斗を介して30分以内にフルフリルアルコール1.478モル(145.02g)を前記アセトン性溶液に滴加する。反応溶液のNCO含量は、合成の開始時に6.07%である。

20

【0066】

60℃で2.5時間の反応時間後に、反応の進行を追跡するために、前記反応溶液のNCO含量を測定する。このNCO含量は、約0.35%である。さらなる2.25時間後に、NCO含量を改めて測定する。このNCO含量は、今や0.14%である。反応をこのNCO含量の際に終結させる。前記溶剤を真空乾燥キャビネット内で25℃で一晩中、除去する。 $T_m = 123^\circ\text{C}$ の融点を有する、結晶性の淡い帯黄色の固体が残留する。前記生成物の一義的なキャラクタリゼーションは、赤外分光法により、ならびに ^1H NMR分光法および ^{13}C NMR分光法により行われた。

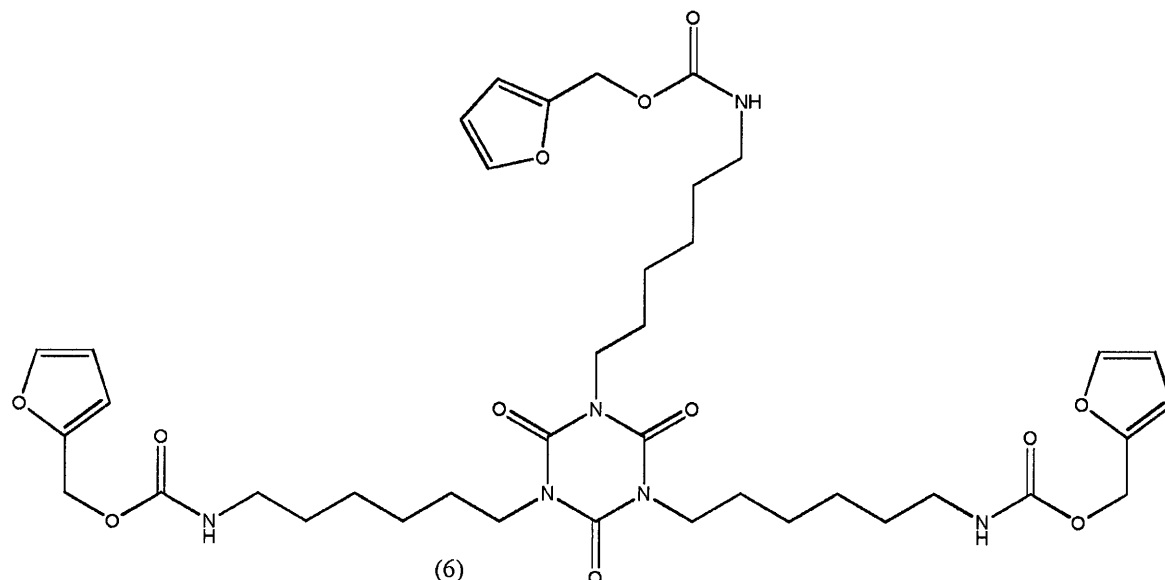
30

【0067】

前駆体2：トリヘキサメチレントリフルフリル(T-HDI-Fu)

第2の前駆体において、三量体のヘキサメチレンジイソシアネート(T-HDI)(4)をフルフリルアルコール(5)とウレタン反応において反応させ、トリヘキサメチレントリフルフリル(T-HDI-Fu)(6)にする。T-HDIの使用の背景は、前記架橋成分が当該成分の長いアルキル鎖のために網状構造におけるより多くの可撓性を提供し、ひいてはプリプレグの製造のために可撓性マトリックスの製造をさらに改善することにある。

【化 5】



10

【0068】

前記合成のために、澄明で、油状～粘稠な T-HDI 0.574 モル (331.42 g) を 2000 ml の三口フラスコ中にはかり入れ、アセトン 500 g に溶解し、かつ DBTL 触媒 0.01 質量% を混合した。引続き、この溶液を還流下に 60℃ に加熱し、その際にフルフリルアルコール 1.724 モル (169.0 g) を 60 分以内で滴下漏斗を介して滴加する。反応溶液の NCO 含量は、前記合成の開始時に 7.22% である。

20

【0069】

前記反応の経過中に、NCO 含量を算出しかつ前記反応の進行を検査するために、60℃ で 3.5 時間の反応時間後に試料を取り出す。この NCO 含量は、0.055% である。さらに 1 時間の反応時間後に、この反応は、0.050% の NCO 含量で終結される。引続き、溶剤および未反応の出発物質を 100℃ および約 5×10^{-1} ミリバールで除去する。淡い帯黄色の、室温で固体の生成物が残留する。前記生成物の一義的なキャラクターゼーションは、赤外分光法により、ならびに $^1\text{H-NMR}$ 分光法および $^{13}\text{C-NMR}$ 分光法により行われた。

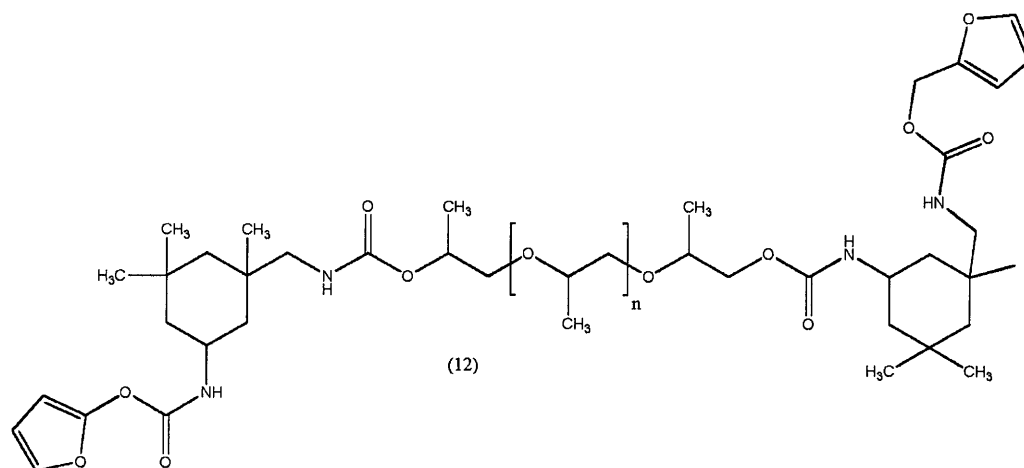
30

【0070】

前駆体 3: Fu-IPDI-ボラノール (Voranol) (12)

第 3 の化合物として、3 対 2 の比のモノマーのイソホロンジイソシアネート (IPDI) (7) と二官能性のポリエーテルオール (8) とをアセトン中で反応させ、中間生成物 (9) にする。引続き、第 2 の反応工程において中間生成物のなお遊離のイソシアネート基をフルフリルアルコール (11) と反応させる。前記分子は、可撓化に使用されかつ化合物 (3) と組み合わせてマトリックス成分として使用される。

【化 6】



10

【0071】

前記合成のために、ボラノール（Voranol）2000L（8）0.321モル（691.91g）を2000mlの三口フラスコ中にはかり入れ、かつアセトン500gに溶解する。DBTL触媒0.01質量%の添加後に、この溶液を還流下に60℃に加熱し、その際にIPDI 0.484モル（108.96g）を45分以内に滴下漏斗を介して前記反応溶液に滴加する。前記反応溶液のNCO含量は、合成の開始時に2.69%である。

20

【0072】

60℃で2.5時間の反応時間後に、前記溶液のNCO含量を測定する。このNCO含量は、0.91%である。理論的に算出された最終NCO値は、0.897%であるので、反応は、継続している。さらなる1.5時間の反応時間後に、NCO含量が0.896%と測定され、それに続いて反応は終結される。溶剤および未反応の出発物質を100℃および 5×10^{-1} ミリバールで留去する。澄明で帯褐色の粘稠な油が残留する。前記生成物の一義的なキャラクタリゼーションは、赤外分光法により、ならびに $^1\text{H-NMR}$ 分光法および $^{13}\text{C-NMR}$ 分光法により行われた。

30

【0073】

第2の反応工程において、生成物（10）0.119モル（678.25g）を2000mlの三口フラスコ中にはかり入れ、かつアセトン700gに溶解する。DBTL 0.01質量%の添加後に、前記溶液を還流下に60℃に加熱し、その際にフルフリルアルコール0.241モル（23.61g）を60分以内に滴下漏斗を介して滴加する。この反応溶液のNCO含量は、合成の開始時に0.716%と測定される。この反応の制御のために、NCO含量を1時間の反応時間後に測定する。このNCO含量は、0.184%に達する。さらなる4.5時間の反応時間後に、溶液中のNCO含量は、なお0.045%だけであり、このことは、殆ど完全な変換を示している。

【0074】

後処理のために、アセトンを60℃および 5×10^{-1} ミリバールでロータリーエバポレーター中で除去する。帯黄色の油が残留し、この油をキャラクタリゼーションのために、 $^1\text{H-NMR}$ 分光法および $^{13}\text{C-NMR}$ 分光法、ならびに赤外分光法により調査する。

40

【0075】

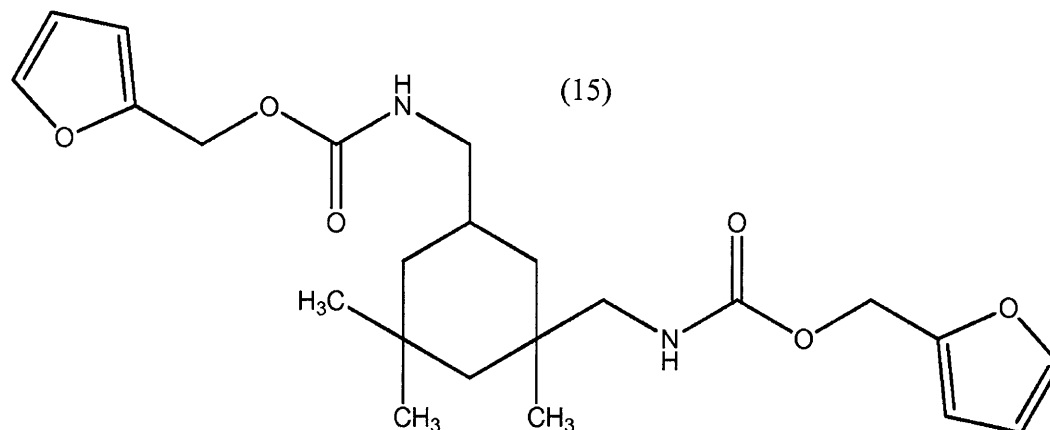
前駆体4：イソホロンジフルフリル（IPDI-Fu）

第4の化合物として、イソホロンジイソシアネート（IPDI）（13）とフルフリルアルコール（14）とからイソホロンジフルフリル（IPDI-Fu）（15）をアセトン中で合成する。生成物は、例えば架橋成分として、マレエートで官能化されたポリ（メチルメタクリレート）コポリマーの可逆的なDA/rDA反応のために使用されうる。さ

50

らに、前記生成物は、例えば、架橋密度を低下させ、ひいてはマトリックスの可撓性を高めるために、三官能性架橋剤と組み合わせて、使用されうる。

【化 7】



10

【0076】

前記合成のために、IPDI 1.092モル(267.77g)を2000mlの三口フラスコ中にはかり入れ、かつ引続きアセトン300gに溶解する。DBTL 0.01質量%の添加後に、この溶液を60℃に加熱し、その際にフルフリルアルコール2.377モル(233.25g)を60分以内で滴加する。反応溶液のNCO含量は、合成の開始時に12.45%である。4.5時間の反応時間後に、この反応の進行を測定するために、NCO含量を測定する。このNCO含量は、0.506%である。さらに1時間後に、この反応は、0.20%のNCO含量で終結される。溶剤を100℃および 5×10^{-1} ミリバールでロータリーエバポレーター中で除去し、その際に室温で極めて高粘稠な帯褐色の油が残留する。前記生成物の一義的なキャラクタリゼーションは、赤外分光法により、ならびに ^1H -NMR分光法および ^{13}C -NMR分光法により行われた。

20

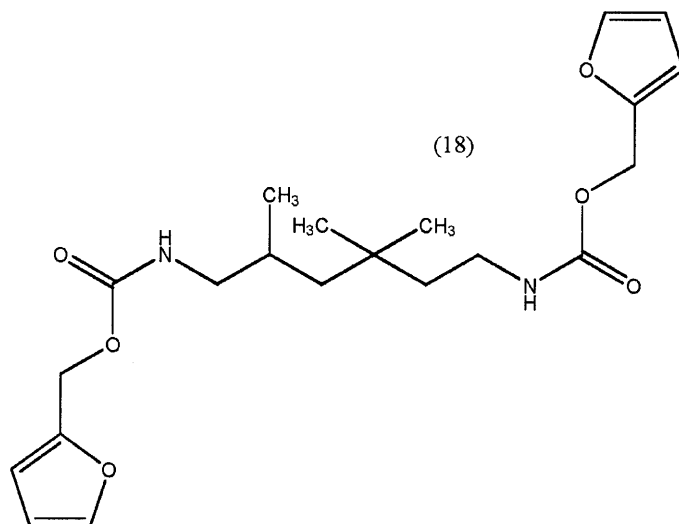
【0077】

前駆体5：トリメチルヘキサメチレンジフルフリル(TMDI-Fu)

第5のフルフリルで官能化された化合物として、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)(16)とフルフリルアルコール(17)とからトリメチルヘキサメチレンジフルフリル(TMDI-Fu)(18)をアセトン中で還流下に製造する。

30

【化 8】



40

【0078】

50

前記合成のために、TMDI 1.210モル(262.64g)を2000mlの三口フラスコ中にはかり入れ、かつ引き続きアセトン500gに溶解する。DBTL 0.01質量%の添加後に、この溶液を60℃に加熱し、その際にフルフリルアルコール2.470モル(242.38g)を60分以内で滴加する。この反応溶液のNCO含量は、合成の開始時に10.16%である。7.5時間の反応時間後に、反応の進行を測定するために、NCO含量を測定する。この含量は、0.43%に低下している。さらなる7.5時間後に、NCO含量は、0.30%と測定される。9.5時間後に、この反応は、0.08%のNCO含量で終結される。溶剤および未反応のフルフリルアルコールを90℃および 5×10^{-1} ミリバールでロータリーエバポレーター中で留去する。褐色の室温で液状ないし低粘稠な油が残留する。前記生成物の一義的なキャラクタリゼーションは、¹H-NMR分光法および¹³C-NMR分光法により行われた。

10

【0079】

前駆体6：フルフリルで変性されたポリメタクリレート

前駆体6において、フルフリルで変性されたポリメタクリレートを例示的に合成した。そのために、ブチルメタクリレートとメチルメタクリレートとフルフリルメタクリレートとからなるコポリマーを、フリーラジカル溶液重合とATRP重合によるラジカル溶液重合によって製造した。

【0080】

代替的に、所望のポリマーを、溶液重合、懸濁重合または乳化重合、ならびに塊状重合および所望のモノマー混合物と適合性の、全ての制御された、ラジカル重合、イオン重合または配位重合の関連している公知技術によって製造することができる。

20

【0081】

さらなる目的のために、例示的に、フルフリル基をそれぞれ6.5モル%および13モル%有する2つのポリマーを合成した。

【0082】

前駆体6a ATRPを用いるフルフリルで官能化されたポリメタクリレートの合成
n-ブチルメタクリレート(nBA)($66-x/2$)質量部、メチルメタクリレートアクリレート($34-x/2$)質量部、フルフリルメタクリレートx質量部、1,4-ビス(プロモイソブチルオキシ)ブタン0.5質量部、臭化銅(I)0.05質量部、臭化銅(II)0.006質量部およびPMDETA 0.125質量部を、電磁攪拌機、窒素供給管および還流冷却器を備えた、1リットルの三口フラスコ中に予め装入する。それぞれの結果における、対応するx値は、第3表中に記載されている。アセトンを混合物に、50体積%の溶液500mlが存在するように添加する。窒素を40分間通すことによって、存在する酸素を除去する。その後、この混合物を窒素下で油浴中で60℃に加熱する。4時間の重合後に、この重合を室温への冷却および空気酸素の導入によって中断する。銅触媒を、亜鉛末上への電気化学的析出によってWO 2012/007213に記載された方法に相応して除去する。ポリマーを溶剤の蒸発によって取得する。このポリマーの組成を¹H-NMR分光法により測定した。

30

【0083】

前駆体6b フリーラジカル溶液重合による、フルフリルで官能化されたポリメタクリレートの合成

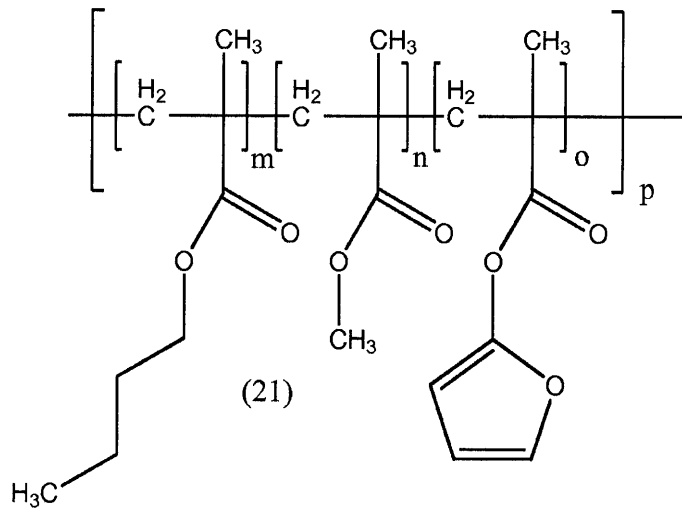
40

前記コポリマーの合成のために、ガラス容器中でn-ブチルメタクリレート($66-x/2$)質量部とメチルメタクリレート($24-x/2$)質量部とフルフリルメタクリレートx質量部とからなる混合物をキシレン35質量部に溶解し、メルカプトエタノール4質量部を混合し、かつ窒素を通すことにより脱気する。それぞれの結果における、対応するx値は、第3表中に記載されている。別の容器中で、 α 、 α' -アゾビス-(イソ酪酸-2-ヒドロキシエチルアミド)(3質量部)の10質量%の溶液を製造する。2つの装入物を一定の割合で5時間に亘って、サーモスタットを備えた、110℃に温度調節されたガラス製二重ジャケット反応器中に窒素下で供給し、かつ重合させる。この計量供給の経過後に、さらなる1時間で後加熱し(110℃)、生じたポリマー溶液を冷却し、かつ搬

50

出する。高粘稠な（z a e h v i s k o s e）澄明のポリマー溶液が得られ、この溶液の組成を¹H-NMR分光法により測定する。

【化 9】



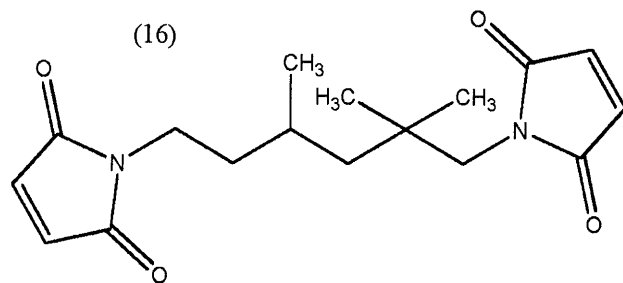
10

【 0 0 8 4 】

1, 6-ビスマレインイミド-2, 2, 4-トリメチルヘキサン (TMD-BMI)

20

【化 1 0】



30

【 0 0 8 5 】

このTMD-BMIをEvonik Industries AG/TechnoChemie社 Dossenheim在から購入した。

【 0 0 8 6 】

例：プリプレグおよびラミネートを製造するための一般的な規定

ラミネートは、加熱可能な液圧プレス中で製造される。このラミネートは、プリプレグから層状に構成され、その際にたいいてい、9～15枚のプリプレグが、約2mmの厚さのラミネートにプレス加工される。

【 0 0 8 7 】

この作業において製造された繊維複合材用の補強材料として、商品番号7628で販売されている、WE LA社の標準織物が使用される。この織物は、202g/m²の単位面積当たりの質量を有しかつより良好なさらなる加工のために、サイズ剤および詳説されていない仕上げ剤名TF 970を備えている。この仕上げ剤は一般に、マトリックスと織物との間に共有結合を形成させることにより、繊維とマトリックスとの良好な付着を提供する。

40

【 0 0 8 8 】

前記プリプレグの製造のために、ディールスアルダー出発物質からなる、約55質量%アセトン性溶液を製造して、前記出発物質をDA官能基のモル等量と一緒に混合する。これに関連して、ディールスアルダー出発物質は、例1～6からのジエンおよびジエノフィルとしての1, 6-ビスマレインイミド-2, 2, 4-トリメチルヘキサンを意味する。

50

ポリマー溶液は、有利にそれぞれの浸漬工程に対して新たに製造される。それというのも、前記出発物質は、溶液であっても室温で数時間または数日後に架橋するからである。

【0089】

裁断されたガラス繊維織物は、目下、個々にポリマー溶液中で浸漬される。

【0090】

引続き、前記織物は、65℃で1時間、乾燥キャビネット中で乾燥され、その際にDA反応が開始しかつ溶剤が蒸発する。こうして生じるプリプレグ材料は、当該プリプレグの完全に架橋されたマトリックスの結果として貯蔵安定性であるが、しかし、依然として十分に高い可撓性を示すので、巻取られた形で貯蔵される。

【0091】

プレス機中で、前記プリプレグを、レトロディールスアルダー温度を超えて約150℃および150バールで1時間プレス加工する。この温度で個々のプリプレグのマトリックスは、熱可塑性になる。それというのも、ディールスアルダーアダクトは、可逆的に分解して元に戻るからである。冷却の際に、前記マトリックスは、前記ディールスアルダーアダクトを改めて形成しながら架橋し、硬質複合材になる。

【0092】

マトリックス、プリプレグおよびラミネートのキャラクタリゼーション

異なる複数のマトリックス、プリプレグおよびラミネートのキャラクタリゼーションは、機械的分析によって、かつ当該マトリックスのガラス転移温度を算出するために使用される示差走査熱量測定(DSC)によって行われる。

【0093】

機械的分析は、例えば引張試験において、DIN EN ISO 527による、ラミネートの応力ひずみ挙動、弾性率ならびに最大引張強さ σ_{max} および最大破断点伸び ϵ_{max} を示す。

【0094】

DIN EN 2563による三点曲げ試験によって、前記ラミネートの層間剪断強さ(ILSF)が測定され、この層間剪断強さは、同様に繊維とマトリックスとの結合に関する情報を与える。それによって、個々の層と平行に作用する、層間剪断応力に対するラミネートの耐性が測定される。

【0095】

DIN ISO 179-1/1eUによる前記ラミネートのシャルピー衝撃強さの測定は、破壊なしに、衝撃エネルギーを吸収および散逸させる前記ラミネートの能力を説明する。

【0096】

前記コンポジット材料の上記されかつ絶えず実施される分析につき、機械的性質、熱的性質および光学的性質に関連してエポキシをベースとする常用の繊維複合材と競合しうる、ディールスアルダーをベースとする繊維複合材を製造することが試みられる。

10

20

30

【表 1】

第 1 表：フルフリル－マレインイミドをベースとする 9 枚のプリプレグ
からなる 様々なラミネート（厚さ 2mm）の弾性率

組成物	混合物 [当量]	プレス加工 直後の弾性率 [MPa]	150℃で 1 時間後 の弾性率 [MPa]	繊維の割合 [体積 %]
前駆体 2 (TMD-BMI)	1.0 / 1.0	19 900	16 700	44
前駆体 2 前駆体 4 (TMD-BMI)	0.85 / 0.15 / 1.0	19 800	17 800	40
前駆体 2 前駆体 4 (TMD-BMI)	0.7 / 0.3 / 1.0	20 900	20 000	44
前駆体 1 前駆体 3 (TMD-BMI)	0.98 / 0.02 / 1.0	14 600	11 000	36

10

20

（DIN EN ISO 527 による引張試験）、引張試験からの弾性率の測定

【 0 0 9 7 】

【表 2】

第 2 表：フルフリル－マレインイミドをベースとする 9 枚のプリプレグ
からなる 様々なラミネート（厚さ 2mm）の剪断強さ

30

組成物	混合物 [当量]	層間剪断強さ [MPa]	150℃で 1 時間後 の層間剪断強さ [MPa]	繊維の割合 [体積 %]
前駆体 2 (TMD-BMI)	1.0 / 1.0	23.6	43.4	37
前駆体 2 前駆体 4 (TMD-BMI)	0.85 / 0.15 / 1.0	22.3	23.9	45
前駆体 2 前駆体 4 (TMD-BMI)	0.7 / 0.3 / 1.0	11.4	14.2	43

40

【 0 0 9 8 】

引張試験からの弾性率の測定、DIN EN ISO 14130 によるショートビームを用いる三点法による見掛け層間剪断強さ）

要約すれば、耐久性がありかつプリプレグ層間で剪断安定性のラミネートを製造することができることだけでも、架橋の可逆性を直接に証明するものである。それというのも、

50

このためには、架橋された構造の解消（Aufbrechung）が必要であるからである。

【表 3】

第3表：ポリアクリレート－フルフルル／ビスマレインイミドをベースとする14枚のプリプレグからなる
ラミネート(2mm)の機械的性質

組成物	混合物 [当量]	弾性率 [MPa]	層間剪断強さ [MPa]	衝撃強さ [%]	繊維の割合 [体積%]	マトリックスのT _g [°C]	未架橋樹脂の T _g [°C]
前駆体 6a (6.55 質量%) (TMD-BMI)	1.0 / 1.0	22 700	22.1	58.4	54	58	43
前駆体 6b (13.1 質量%) (TMD-BMI)	1.0 / 1.0	21 500	33.4	96.0	49	68	43
前駆体 6b (13.1 質量%) (TMD-BMI) ¹	1.0 / 1.0	19 700	35.2	118.4	46	61	43

¹ 乾燥キャビネット内で 80°C で 7 時間のコンポジットの熱的後処理

【0099】

DIN EN ISO 14130 によるショートビームを用いる三点法による見掛け

10

20

30

40

50

層間剪断強さ、D I N I S O 1 7 9 - 1 / 1 e Uによるシャルピー衝撃強さ、D I N E N I S O 5 2 7による引張試験

前記材料の架橋によってマトリックス材料のT gが明らかに上昇することは、同様にマトリックスの架橋を証明している。

【0100】

〔発明の実施の形態〕

1. コンポジット半製品を製造するためのキットであって、

A) 繊維状基材、

B) 少なくとも2個のジエノフィル二重結合を有する第1の反応成分、ここで、ジエノフィル二重結合は、炭素硫黄二重結合であり、および

C) 少なくとも2個のジエン官能基を有する第2の反応成分

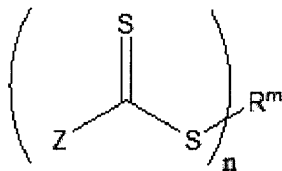
を含み、

その際に前記成分BまたはCの少なくとも一方が、それぞれの官能基を2個より多く含み、および第1の反応成分および第2の反応成分が、互いにディールスアルダー反応またはヘテロディールスアルダー反応により架橋可能である、前記キット。

2. 前記の繊維状基材A)は、大部分がガラス、炭素、プラスチック、例えばポリアミド(アラミド)もしくはポリエステル、天然繊維、または鉱物質繊維材料、例えばバサル繊維またはセラミック繊維からなり、その際に、前記繊維は、ウェブからなるシート状繊維構造体、編物、たておよびよこ編物、ノンメッシュ構造物、例えば織物、スクリムまたは組み紐として、長繊維材料として、または短繊維材料として存在することを特徴とする、前記1記載のキット。

3. ジエノフィル二重結合は、構造

【化11】



〔式中、Zは、2-ピリジル基、ホスホリル基またはスルホニル基であり、R^mは、多価有機基であるかまたはポリマーであり、およびnは、2~20の数である〕を有する基であることを特徴とする、前記1記載のキット。

4. 成分Aおよび/またはBは、1つ以上のポリマーであることを特徴とする、前記1記載のキット。

5. 前記ポリマーは、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、アクリレートおよび/またはメタクリレートおよび/またはスチレンからなるコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリエーテル、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、非晶質ポリ-α-オレフィンもしくは部分結晶性ポリ-α-オレフィン、EPDM、EPM、水素化ポリブタジエンもしくは水素化されていないポリブタジエン、ABS、SBR、ポリシロキサンであり、および/または前記ポリマーのブロックコポリマー、楕型コポリマー、星型コポリマーもしくはハイパーブランチコポリマーであることを特徴とする、前記4記載のキット。

6. コンポジット材料または半製品であって、これらのコンポジット材料または半製品が前記1から5までのいずれか1に記載のキットを用いて製造されたものであることを特徴とする、前記のコンポジット材料または半製品。

7. コンポジット半製品を製造しかつ当該コンポジット半製品を成形品にさらに加工する方法であって、次の方法の工程

I. 前記1記載の基材A)を任意に成形する工程、

II. 前記1記載の成分B)とC)とからなる反応性組成物を製造する工程、

III. II.からの組成物で繊維状基材A)を直接含浸する工程、

10

20

30

40

50

I V. 架橋温度 T_1 で前記組成物を硬化させる工程、
V. 脱架橋温度 T_2 へ加熱する工程、
V I. 改めて成形する工程および
V I I. 架橋温度 T_1 で前記組成物を改めて硬化させる工程
を特徴とする、前記方法。

8. 前記方法の工程 I V. および V I I. における架橋の架橋温度 T_1 は、 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 、有利に $10 \sim 40^\circ\text{C}$ であることを特徴とする、前記 7 記載の方法。

9. 前記方法の工程 I V. および V I I. における架橋を、室温で行い、前記方法の工程 V. において脱架橋温度 T_2 の際に、当該架橋部位の少なくとも 50% をレトロディールスアルダー反応またはレトロヘテロディールスアルダー反応により再び切り離し、および脱架橋温度 T_2 は、架橋温度 T_1 を $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 上回ることを特徴とする、前記 7 または 8 記載の方法。

10. 前記方法の工程 I V. における架橋を、前記方法の工程 I I. における成分 B と C との混合後に室温で 2 分以内で行い、および前記方法の工程 I I I. を、前記方法の工程 I I. の遅くとも 30 秒後に実施することを特徴とする、前記 7 記載の方法。

11. 前記方法の工程 I I. を、架橋温度 T_1 を少なくとも 40°C 上回る温度 T_3 で実施し、および前記方法の工程 I V. を、架橋温度 T_1 への冷却によって行うことを特徴とする、前記 7 記載の方法。

12. 前記方法の工程 V. ～ V I I. を 1 回以上繰り返すことを特徴とする、前記 7 から 11 までのいずれか 1 に記載の方法。

13. 前記方法の工程 V I I I. において、コンポジット半製品から、裁断、フライス加工、研磨および／または塗装または被覆により成形体を製造することを特徴とする、前記 7 から 12 までのいずれか 1 に記載の方法。

14. 方法の工程 V I I I. において、前記 6 から 11 までのいずれか 1 に記載のコンポジット半製品または前記 13 に記載の当該コンポジット半製品から製造された成形体を温度 T_4 でリサイクルし、その際に、この温度 T_4 は、少なくとも脱架橋温度 T_2 と同程度の高さであることを特徴とする、前記 7 から 12 までのいずれか 1 に記載の方法。

15. ポート建造または船舶建造において、航空宇宙技術において、自動車の組立において、二輪車、有利にオートバイまたは自転車のために、自動車、建設、医療技術、スポーツ、電気産業または電子産業の分野において、エネルギー発生装置において、例えば風力発電装置の場合の回転翼のための、コンポジットを製造するための、前記 7 から 12 までのいずれか 1 の記載により製造されたコンポジット半製品または前記 13 の記載により製造された成形体の使用。

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 フリードリヒ ゲオルク シュミット

ドイツ連邦共和国 ハルタン・アム・ゼー ブルクテラー シュトラーセ 4 6

(72)発明者 シュテファン ヒルフ

ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ ブルネンシュトラーセ 1 8

F ターム(参考) 4F072 AA02 AA04 AA07 AB03 AB05 AB06 AB08 AB09 AB10 AB28

AB29 AB30 AC05 AD04 AD05 AD09 AD37 AD41 AD42 AD43

AD44 AD47 AD52 AE01 AF23 AF29 AG03 AG17 AH02 AH12

AH31 AJ04 AK05 AK14 AL02 AL04

4F205 AA03 AA13 AA21 AA24 AA28 AA29 AA31 AB03 AC03 AD16

HA19 HA34 HA45 HB01 HF01