

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6845141号  
(P6845141)

(45) 発行日 令和3年3月17日(2021.3.17)

(24) 登録日 令和3年3月1日(2021.3.1)

(51) Int. Cl.

F 1

<b>C08G 59/24</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G 59/24
<b>C08L 63/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C08L 63/02
<b>C08L 101/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08L 101/00
<b>C08J 5/24</b>	<b>(2006.01)</b>	C08J 5/24
<b>B64C 1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B64C 1/00

C F C

請求項の数 16 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2017-533611 (P2017-533611)  
 (86) (22) 出願日 平成27年12月20日 (2015.12.20)  
 (65) 公表番号 特表2018-502195 (P2018-502195A)  
 (43) 公表日 平成30年1月25日 (2018.1.25)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2015/080700  
 (87) 國際公開番号 WO2016/102411  
 (87) 國際公開日 平成28年6月30日 (2016.6.30)  
 審査請求日 平成30年12月19日 (2018.12.19)  
 (31) 優先権主張番号 1423157.5  
 (32) 優先日 平成26年12月23日 (2014.12.23)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 英国(GB)

(73) 特許権者 504132032  
 ヘクセル コンポジツ、リミテッド  
 イギリス国 シービー22 4キューディ  
 ケンブリッジシャー、ダックスフォード、イクレトン ロード  
 (74) 代理人 110000855  
 特許業務法人浅村特許事務所  
 (72) 発明者 シモンズ、マーティン  
 イギリス国、ダックスフォード カムス、  
 イクルトン ロード、ヘクセル コンポジツ リミテッド 気付  
 (72) 発明者 トンプソン、スコット  
 イギリス国、ダックスフォード カムス、  
 イクルトン ロード、ヘクセル コンポジツ リミテッド 気付

最終頁に続く

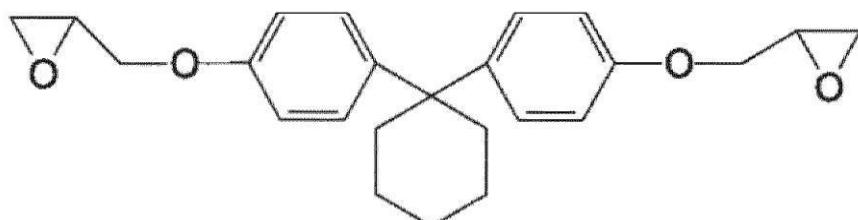
(54) 【発明の名称】樹脂組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複合体を製造するための樹脂組成物であつて、  
 前記組成物が：

(a) 下式を有するビスフェノールZジグリシジルエーテル  
 【化1】



10

；及び

(b) アミン硬化剤  
 を含み、

前記アミン硬化剤が、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(4,4'-DDS)、  
 及び3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)、9,9'-ビス(3  
 -クロロ-4-アミノフェニル)フルオレン(CAF)、4,4'-メチレンビス(2,

20

6 - ジエチルアニリン) (M - D E A)、又はそれらの組合せのいずれかを含む、樹脂組成物。

**【請求項 2】**

前記組成物が、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアナートエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂又はそれらの組合せから選択される、前記ビスフェノールZジグリシジルエーテル以外の追加的な樹脂成分を含む、請求項1に記載の組成物。

**【請求項 3】**

前記追加的な樹脂成分が、ビスフェノールAエポキシ樹脂若しくはビスフェノールFエポキシ樹脂又はそれらの組合せを含む、請求項2に記載の組成物。

**【請求項 4】**

前記ビスフェノールZジグリシジルエーテル及び前記追加的な樹脂成分以外の少なくとも1種の更なる熱硬化性樹脂を更に含む、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 5】**

前記更なる熱硬化性樹脂が、シアナートエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、4,4'-ジアミノジフェニルメタンのテトラグリシジル誘導体(TGDDM)、アミノフェノールのトリグリシジル誘導体(TGAP)、エポキシノボラック及びそれらの誘導体、又はそれらの組合せから選択される、請求項4に記載の組成物。

**【請求項 6】**

前記組成物に存在する前記ビスフェノールZジグリシジルエーテルの量が、5重量%から50重量%の範囲である、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 7】**

前記組成物に存在する前記アミン硬化剤の量が、2重量%から50重量%の範囲である、請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 8】**

前記ビスフェノールZジグリシジルエーテルの量の追加的な樹脂成分の量に対する比が、8:1から2:1である、請求項2または請求項3に記載の組成物。

**【請求項 9】**

可撓性付与剤、強靭化剤/粒子、促進剤、コアシェルゴム、難燃剤、湿潤剤、顔料/染料、難燃剤、可塑剤、UV吸収剤、粘度調整剤、安定剤、阻害剤、又はそれらの任意の組合せから選択される少なくとも1種の追加的な成分を更に含む、請求項1から8のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項10】**

前記組成物が、ビスフェノール樹脂に分散されたコアシェルゴム粒子(CSP)を、更に含む、請求項1から9のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項11】**

前記組成物に存在する前記コアシェルゴム粒子(CSP)の量が、前記組成物の全重量に基づいて、2.5重量%から7.5重量%の範囲にある、請求項10に記載の組成物。

**【請求項12】**

前記組成物を、170と190の間の温度で、1から3時間、硬化させた場合、前記組成物が以下の特性の1つ以上を有する、請求項1から11のいずれか一項に記載の組成物：

i ) 圧縮弾性率が、3.0から3.8 GPaの範囲内であり、これは、ASTM D 790に基づいて測定される；

ii ) ウェットTgが、130から190の範囲内であり、これはASTM D 7028に基づいて測定される；

iii ) ドライTgが、150から200の範囲内であり、これはASTM D 7028に基づいて測定される；

iv ) 臨界歪エネルギー開放率G<sub>1c</sub>が、150から1000 J m<sup>-2</sup>の範囲内であり

10

20

30

40

50

、これはASTM D 5045に基づいて測定される；

v) 臨界応力拡大係数  $K_{1c}$  が、0.75から2.00 MPa·m<sup>0.5</sup> の範囲内であり、これはASTM D 5045に基づいて測定される。

【請求項13】

請求項1から12のいずれか一項に記載の樹脂組成物を硬化する方法であって、

前記方法が：

(a) 前記ビスフェノールEジグリシジルエーテルと前記アミン硬化剤とを混合するステップ；及び

(b) 前記混合物を、前記組成物を硬化させるのに十分な時間と温度で加熱するステップ、

を含む、方法。

【請求項14】

航空宇宙用構成部材を形成するための、請求項13に記載の方法によって得られた硬化複合体の使用。

【請求項15】

複合体を製造するための、請求項1から12のいずれか一項に記載の樹脂組成物の使用。

【請求項16】

繊維強化材と、請求項1から12のいずれか一項に記載の組成物とを含むプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合体を製造するための樹脂組成物（樹脂マトリクス組成物又は樹脂マトリクスとも称する）、前記樹脂組成物を硬化する方法、それから得られる複合体、前記複合体の使用、前記樹脂組成物の前記樹脂成分の使用、及び前記樹脂組成物を含むプリプレグに関する。本発明は、具体的には、非排他的に、繊維強化材料を含有する複合材料用の熱硬化性樹脂（マトリクス）組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

液体成形等のプロセスによって製造される複合材料は、典型的に、韌性レベルが低い。複合材料の韌性を改善する従来の試みには、液体樹脂を型に射出（injection）する前に、強靭化剤を液体樹脂に添加することが含まれる。高分子量の熱可塑性強靭化剤を樹脂に添加することにより、粘度が上昇する。この樹脂の粘度の上昇により、プリフォームを樹脂で完全に充填する前に、樹脂が硬化し始めるので、樹脂を型に射出することが困難になるか又は不可能になる場合さえある。

【0003】

別の方法は、熱可塑性又はゴムの強靭化剤を不溶性粒子の形態で樹脂組成物に分散させることであった。しかしながら、粒子が非常に小さく（サブミクロン）なければ、粒子は繊維強化材によってうまく濾過されて、その結果、粒子の分散は不均一になり、そして強靭化剤の濃度が偏る。ある場合には、この濾過作用により、型が完全に閉塞されて、樹脂の更なる射出又は注入（infusion）ができなくなることがある。

【0004】

サブミクロンスケールの強靭化粒子を、高いガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が典型的に要求される（>140 ウェット）典型的な航空宇宙用マトリクス樹脂と共に使用することが検討されてきた。これらのタイプの粒子は、これらの高いガラス転移マトリクスにおいては効果がないことが判明した。従って、本発明は、従来の試みと比べて、韌性が改善された複合材料を提供するのに使用することができる樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

欧州特許第2276808号には、ナフタレンジエポキシ樹脂を組成物に使用して、150 を超えるガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を得ることが開示されている。当該組成物中、3

10

20

30

40

50

5重量%を越えるエポキシ成分が、ナフタレンジエポキシ樹脂である。

【0006】

更に、日本国特許第3631543号には、ナフタレンジエポキシ樹脂を組成物に使用して、高いガラス転移温度( $T_g$ )を得ることが開示されおり、当該組成物中、33から71重量%のエポキシ成分がナフタレンジエポキシ樹脂である。

【0007】

しかしながら、上記の樹脂のいずれも、高い韌性を含む優れた機械的特性と共に、少なくとも130の所望の高いウェット $T_g$ を有する複合部品を製造する樹脂注入成形法には適しておらず、更に、大きい複合部品の製造を可能にする適切に長いプロセシングウインドウ(processing window)の提供にも適していない。

【0008】

国際公開第20140494028号には、ビスフェノールF又はビスフェノールAグリシジルエーテルエポキシ樹脂成分とアミノフェニルフルオレン硬化剤とを含む複合部品を製造するための樹脂組成物が開示されている。米国特許第4882330号には、フルオレン骨格エポキシ樹脂の使用が開示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記の問題を回避又は少なくとも緩和すること、及び/又は熱酸化安定性、樹脂マトリクスを強靭化するより良好な能力、注入法への適合性、より高い圧縮弾性率、並びにより良好な $T_g$ 及び耐水性等の特性を総体的に改善することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に従って、添付の特許請求の範囲の請求項のいずれかに規定された組成物、方法、使用及びプリプレグを提供する。

【0011】

本発明は、複合体を製造するための樹脂組成物を提供し、前記組成物は：

- (a) グリシジルビスフェノールZエポキシ樹脂を含む第1樹脂成分；及び
- (b) 硬化剤

を含む。

【0012】

更に、本発明は、いずれかの先行する請求項に記載の樹脂組成物を硬化する方法を提供し、前記方法は：

- (a) 前記樹脂成分と前記硬化剤とを混合するステップ；及び
- (b) 前記混合物を、前記組成物を硬化するのに十分な時間及び温度で加熱するステップを含む。

【0013】

更に、本発明は、本発明に係る前記方法によって得られる硬化複合体を提供する。

【0014】

更に、本発明は、航空宇宙用構成部材を形成するための前記硬化複合体の使用を提供する。

【0015】

更に、本発明は、複合体を製造するための、好ましくは、航空宇宙用構成部材を形成するための、本発明の前記樹脂組成物に係る第1樹脂成分の使用を提供する。

【0016】

本発明の一態様では、前記組成物は、樹脂トランスファー成形(RTM)法において、繊維強化材を注入するための注入樹脂として適している。

【0017】

更に、本発明は、前記樹脂組成物を含むプリプレグを提供する。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

## 【0018】

## 発明の詳細な説明

## 第1樹脂成分

本出願で使用される「樹脂」の用語は、モノマー、ダイマー、トリマーのいずれかを含む種々の鎖長を有する樹脂の混合物、又は3より大きい鎖長を有するポリマー性樹脂を指す。本明細書の全体を通して、特定の樹脂への言及は、特に明記しない限り、結果として得られる樹脂を形成するのに使用されるモノマー成分に対するものである。

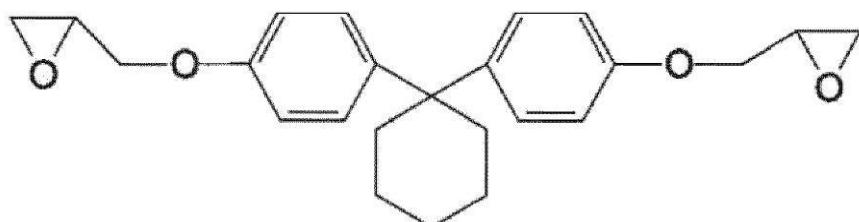
## 【0019】

本発明に従って、第1樹脂成分は、グリシジルビスフェノールZエポキシ樹脂を含む。これは、少なくとも1つのグリシジル基を含むビスフェノールZ系エポキシ樹脂又はそれらの誘導体である。グリシジル樹脂は、例えば、塩基性触媒の存在下で、ビスフェノールZ前駆体とエピクロロヒドリンとを反応させることにより形成することができる。

## 【0020】

本発明の好ましい樹脂成分は、以下の構造に従うビスフェノールZジグリシジルエーテルを含む。

## 【化1】



10

20

本発明に係る他の第1樹脂成分には、シクロヘキシル基の炭素に結合した任意の1つ以上の水素が、1つ以上の置換基R<sub>1</sub>及び/又はR<sub>2</sub>により置換された上記構造が含まれ得る。R<sub>1</sub>及び/又はR<sub>2</sub>は、n-アルキル、好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル又はヘキシル基から選択することができる。更に、R<sub>1</sub>及び/又はR<sub>2</sub>は、芳香族、脂肪族若しくはハロゲン又はリン若しくは硫黄置換基から選択することができる。

## 【0021】

30

置換基は特に限定されず、そして任意の有機基及び/又は周期表のIIIA、IVA、VA、VIA又はVIIA族のいずれかから選択される1種以上の原子、例えば、B、Si、N、P、O、若しくはS原子又はハロゲン原子（例えば、F、Cl、Br又はI）が含まれ得る。

## 【0022】

置換基に有機基が含まれる場合、その有機基には、好ましくは炭化水素基が含まれる。その炭化水素基には、直鎖、分岐鎖又は環状の基が含まれ得る。独立的に、その炭化水素基には、脂肪族基又は芳香族基が含まれ得る。更に、独立的に、その炭化水素基には、飽和基又は不飽和基が含まれ得る。

## 【0023】

40

炭化水素に不飽和基が含まれる場合、それには、1種以上のアルケン官能基及び/又は1種以上のアルキン官能基が含まれ得る。炭化水素に、直鎖基又は分枝鎖基が含まれる場合、それには、1種以上の第一級、第二級及び/又は第三級アルキル基が含まれ得る。炭化水素に、環状基が含まれる場合、それには、芳香族環、脂肪族環、複素環状基、及び/又はこれらの基の縮合環誘導体が含まれ得る。従って、環状基には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、インデン、フルオレン、ピリジン、キノリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ピロール、インドール、イミダゾール、チアゾール及び/又はオキサゾール基、並びに上記の基の位置異性体が含まれ得る。

## 【0024】

炭化水素基の炭素原子の数は、特に限定されないが、好ましくは、炭化水素基には、1

50

~ 40 個の C 原子が含まれる。従って、炭化水素基は、低級炭化水素 (1 ~ 6 個の C 原子) 又は高級炭化水素 (7 個以上の C 原子、例えば 7 ~ 40 個の C 原子) であり得る。環状基の環の原子数は、特に限定されないが、好ましくは、環状基の環には、3 ~ 10 個の原子、例えば 3、4、5、6 又は 7 個の原子が含まれる。

【0025】

上記のヘテロ原子を含む基、及び上記で定義した他の基のいずれかには、周期表の I I I A、I V A、V A、V I I A 又は V I I I A 族のいずれかからの 1 種以上のヘテロ原子、例えば、B、Si、N、P、O、若しくは S 原子又はハロゲン原子 (例えば、F、Cl、Br 又は I) が含まれ得る。

【0026】

従って、置換基には、1 種以上の、有機化学における一般的な官能基のいずれか、例えば、ヒドロキシ基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、アミン基、アミド基、イミン基、チオール基、チオエーテル基、スルファート基、スルホン酸基、及びホスファート基等が含まれ得る。更に、置換基には、これらの基の誘導体、例えば、カルボン酸無水物及びカルボン酸ハロゲン化物が含まれ得る。

【0027】

加えて、任意の置換基には、上記で定義した置換基及び / 又は官能基の 2 種以上の組合せが含まれ得る。

【0028】

樹脂組成物に存在する第 1 樹脂成分の全含量は、任意の適切な量であり得るが、好ましくは、組成物の重量に基づいて、5 重量 % ~ 90 重量 %、より好ましくは 80 重量 % ~ 80 重量 %、更により好ましくは 10 重量 % ~ 70 重量 %、及び更により好ましくは 15 重量 % ~ 60 重量 % の範囲、及び / 又は前記範囲の組合せにある。

【0029】

硬化剤

樹脂組成物には、少なくとも 1 種の硬化剤が含まれる。適切な硬化剤は、本発明の樹脂の硬化を促進するものである。1 種以上の硬化剤を使用することができる。

【0030】

適切な硬化剤には、シアノグアニジン、芳香族、脂肪族及び脂環式アミン、酸無水物、ルイス酸、置換尿素及びウロン (urones)、イミダゾール、ヒドラジン及びシリコーンが含まれる。例示的な好ましい硬化剤には、芳香族、脂肪族、脂環式アミン、ポリアミドアミン、シリコーンエラストマー又はそれらの任意の組合せが含まれる。

【0031】

適切な硬化剤は、無水物、特にポリカルボン酸無水物、例えば、ナジック酸無水物 (NA)、メチルナジック酸無水物、無水フタル酸、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、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ピロメリット酸二無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、クロロエンデック (chloroendic) 酸無水物、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、又はトリメリット酸無水物から選択することができる。

【0032】

更に適切な硬化剤は、芳香族アミン、例えば、1,3-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンゼンジアミン (BDA)；脂肪族アミン、例えば、エチレンジアミン (EDA)、4,4'-メチレンビス (2,6-ジエチルアニリン) (M-DEA)、m-キシレンジアミン (mXDA)、ジエチレントリアミン (DETA)、トリエチレンテトラミン (TETA)、トリオキサトリデカンジアミン (TTDA)、ポリオキシプロピレンジアミン、及び更なる同属体；脂環式アミン、例えば、ジアミノシクロヘキサン (DACH)、イソホロンジアミン (IPDA)、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン (PACM)、ビスアミノプロピルピペラジン (BAPP)、N-アミノエチルピペラジン (N-AEP)；ポリアミノスルホン、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (4,4'-DDS)、及び 3,3'-ジ

10

20

30

40

50

アミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)並びにポリアミド、ポリアミン、アミドアミン、ポリアミドアミン、ポリ脂環式ポリアミン、ポリエーテルアミド、イミダゾール、ジシアンジアミドを包含する、アミン類である。

【0033】

4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(4,4'-DDS)、9,9'-ビス(3-クロロ-4-アミノフェニル)フルオレン(CAF)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジイソプロピルアニリン)(M-DIPA)、4,4'-メチレンビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)(M-MIPA)、ビス(4-アミノ-2-クロロ-3,5-ジエチルフェニル)メタン(M-CDEA)及び3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルアニリン)(M-DEA)から選択される硬化剤は、最低の吸水率、最高の韌性特性及び最高のウェット及びドライTgを達成するために特に好ましい。10

硬化剤は、複合材料の樹脂組成物と混合した場合、その樹脂組成物が適切な温度で硬化するように選択される。樹脂組成物の適切な硬化を得るために必要な硬化剤の量は、硬化される樹脂のタイプ、所望の硬化温度及び硬化時間を含む多くの要因に応じて変化するであろう。各具体的な状況に必要とされる硬化剤の具体的な量は、十分に確立された慣例的な実験によって決定することができる。硬化剤は、単独で、又は1種以上の他の硬化剤とのいずれかの組合せで使用することができる。

【0034】

硬化剤は、全量として、樹脂組成物の1重量%から60重量%の範囲で存在してよい。20より好ましくは、硬化剤は、2重量%から50重量%の範囲で存在することができる。最も好ましくは、硬化剤は、20重量%から30重量%の範囲で存在することができる。

【0035】

追加的な樹脂成分

更に、ビスフェノールZ樹脂のグリシジルエーテル以外の追加的な樹脂は、マトリクス、例えばエポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂、シアナートエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂又はそれらの組合せ中に含まれ得る。好ましくは、追加的な樹脂はエポキシ樹脂である。

【0036】

適切なエポキシ樹脂には、グリシジルエポキシ及び非グリシジルエポキシ樹脂をベースとするものが単独で又は組合せて含まれ得る。グリシジルエポキシは、適切なジヒドロキシ化合物、二塩基酸又はジアミン及びエピクロロヒドリンの縮合反応によって調製されるものであることが理解されるであろう。非グリシジルエポキシは、典型的には、オレフィン二重結合の過酸化により形成される。30

【0037】

更に、グリシジルエポキシ樹脂は、グリシジルエーテル系樹脂、グリシジルエステル系樹脂及びグリシジルアミン系樹脂から選択することができる。非グリシジルエポキシ樹脂は、脂肪族又は脂環式エポキシ樹脂のいずれかから選択することができる。グリシジルエーテルエポキシ樹脂が特に好ましい。適切な例には、ビスフェノールA(BPA)ジグリシジルエーテル及び/又はビスフェノールF(BPF)ジグリシジルエーテル並びにそれらの誘導体；4,4'-ジアミノジフェニルメタンのテトラグリシジル誘導体(TGDDM)；アミノフェノールのトリグリシジル誘導体(TGAP)、エポキシノボラック及びその誘導体、当技術分野で周知の他のグリシジルエーテル及びグリシジルアミンの少なくとも1種、又はそれらの任意の組合せを含む樹脂が含まれる。40

【0038】

樹脂が誘導されるモノマー単位に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂が特に好ましく、典型的には二官能性エポキシ樹脂と称される。これには、2つのエポキシ官能基を有する任意の適切なエポキシ樹脂が含まれることが理解されるであろう。二官能性エポキシ樹脂には、例えば、ビスフェノールF、ビスフェノールA(任意選択的に臭素化)、フェノール及びクレゾールエポキシノボラックのジグリシジルエーテル；フェノールアルデヒ50

ド付加物のグリシジルエーテル、脂肪族ジオールのグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、芳香族エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシジルエーテル、エポキシ化オレフィン、臭素化樹脂、芳香族グリシジルアミン、複素環式グリシジルイミジン及びアミド、グリシジルエーテル、フッ素化工エポキシ樹脂、又はそれらの任意の組合せに基づくものが含まれる。

【0039】

二官能性エポキシ樹脂は、好ましくは、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルをベースとする樹脂から単独で又は組合せて選択することができる。

【0040】

最も好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、例えば、Huntsman Advanced Materialsから商品名Araldite LY3581及びGY285で市販されているものである。好ましいビスフェノールAエポキシ樹脂には、Huntsmanによって供給されるようなLY1556が含まれる。エポキシ樹脂は、単独で、又は非エポキシ樹脂との任意の適切な組合せで、樹脂組成物ブレンドの形態で使用することができる。あるいは、エポキシ樹脂は、任意の適切な非エポキシ樹脂と共に重合させることができる。

【0041】

好ましくは、第1樹脂成分の追加的な樹脂成分に対する比は、最良のニートな(neat) 韧性特性を達成するために、7:2を含む8:1から2:1、より好ましくは4:1から3:1であり、追加的な樹脂成分がビスフェノールF樹脂の場合に最も好ましい。

樹脂組成物には、追加的に、少なくとも1種の更なる熱硬化性樹脂が含まれ得る。好ましくは、更なる熱硬化性樹脂は、シアナートエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂、又は、それらの任意の組合せから選択することができる。

【0042】

更なる熱硬化性樹脂は、任意の適切な量で存在することができる。

【0043】

追加的な成分

更に、本発明の樹脂組成物には、性能向上剤又は改質剤等の少なくとも1種の追加的な成分が含まれ得る。性能向上剤又は改質剤は、例えば、可撓性付与剤、強靭化剤/粒子、促進剤、コアシェルゴム、難燃剤、湿潤剤、顔料/染料、難燃剤、可塑剤、UV吸収剤、粘度調整剤、安定剤、阻害剤、又はそれらの任意の組合せから選択することができる。強靭化粒子/強靭化剤(toughening particles/agents)には、例えば、以下のいずれかが単独で又は組合せて含まれ得る: 即ち、ポリアミド、コポリアミド、ポリイミド、アラミド、ポリケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリーレンエーテル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、高性能炭化水素ポリマー、液晶ポリマー、PTFE、エラストマー、セグメント化したエラストマー、例えば、アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン、シクロペンタジエン、アクリラートのホモ又はコポリマーに基づく反応性液体ゴム、又は、ポリウレタンゴムである。

【0044】

強靭化粒子/強靭化剤は、ポリエーテルスルホン(PES)又はコアシェルゴム粒子から選択することができる。コアシェルゴム粒子(CSP)が最も好ましい。例としては、Dow Chemical CompanyのParaloid粒子又はKanekaのKane-Ace粒子であり、これらはある範囲のエポキシ樹脂に予め分散されている。具体的な例としては、MX136(ビスフェノールFエポキシ樹脂に分散されている)及びMX411(MY721に分散されている)が挙げられる。

【0045】

強靭化粒子/強靭化剤が存在する場合は、樹脂組成物の0.1重量%から35重量%の

10

20

30

40

50

範囲で存在することができる。より好ましくは、強靭化粒子 / 樹脂は、2重量%から25重量%の範囲で存在することができる。更に好ましくは、強靭化粒子 / 強靭化剤は、最良のニートな靭性特性を達成するために、5.0重量%を含めて、2から20重量%、好ましくは2.5重量%から7.5重量%、そして最も好ましくは3から6重量%で存在することができる。

適切な強靭化粒子 / 強靭化剤には、例えば、Sumitomo Chemicals から市販されている Sumikaexcel 5003P が含まれる。5003P の代替品は、Solvay の Virantage VW10200 RP と VW10700 RP である。強靭化粒子 / 強靭化剤は、直径が5ミクロン以下、より好ましくは1ミクロン以下の粒子の形態であり得る。強靭化剤 / 粒子のサイズは、それらが繊維強化材によって濾過されないように選択することができる。

#### 【0046】

更に、任意選択的に、組成物には、充填剤等の油吸着剤が含まれ得る。これらは、接着を促進し、耐腐食性を改善し、レオロジー特性を制御し、及び / 又は硬化中の収縮を低減するために添加することができる。充填剤には、シリカゲル、ケイ酸カルシウム、リン酸塩、モリブデン酸塩、ヒュームドシリカ、非晶質シリカ、非晶質溶融シリカ、ベントナイト等の粘土、有機粘土、アルミニウム三水和物、中空ガラス微小球、中空高分子微小球、及び炭酸カルシウムが含まれ得る。好ましい油吸着剤は、 $\text{CaCO}_3$  である。更に、組成物には、グルーライン厚み制御を可能にする充填剤粒子が含有され得る。これらの粒子は、ガラスビーズ、シリカ酸化物 (silica oxide) 又はミクロバルーンであり得る。粒径は、50ミクロンから500ミクロン、好ましくは100から200ミクロンの範囲であり得る。好ましくは、油吸着剤は、組成物中に、組成物の全重量の5から20重量%、より好ましくは8から12重量%の量で存在する。

#### 【0047】

更に、組成物には、1種以上の腐食防止剤が含まれ得る。典型的に、腐食防止剤は、可能性のある将来の環境規制に適合するように Cr を実質的に含まない。好ましい腐食防止剤は、ストロンチウムアルミニウムポリホスファート水和物である。好ましくは、腐食防止剤は、組成物中に、組成物の全重量の5から20重量%、より好ましくは8から12重量%の量で存在する。

#### 【0048】

更に、ウロン促進剤が、組成物中に存在し得る。ウロン促進剤として尿素系促進剤を使用することが好ましい。好ましい尿素系材料は、Alzchem の商標で、DYHARD (登録商標) の商品名の下で入手可能な材料、そして UR200、UR300、UR400、UR600 及び UR700 として市販されているもの等の尿素誘導体の範囲である。ウロン促進剤として最も好ましくは、4,4-メチレンジフェニレンビス (N,N-ジメチル尿素) (Omnicure から U52M として入手可能) が挙げられる。好ましくは、ウロン促進剤は、組成物中に、組成物の全重量の1から20重量%、そして最も好ましくは2から12重量%の量で存在する。

#### 【0049】

更に、組成物には、最終的に得られる成分が電気経路を有するように導電性粒子が含有され得る。導電性粒子の例には、国際公開第 2011/027160 号、国際公開第 2011/114140 号及び国際公開第 2010/150022 号に記載されているものが含まれる。

#### 【0050】

##### 硬化方法

本発明に従う方法には、(1)樹脂成分 (単数又は複数) 及び硬化剤 (単数又は複数) を混合して、実質的に均一な混合物を形成するステップ、並びに (2) 前記混合物を、前記組成物を硬化するのに十分な時間及び温度で加熱するステップが含まれる。当該硬化反応は室温でゆっくり起こり得るが、混合物を 120 から約 250 、好ましくは 170 から 190 で約 1 時間から約 18 時間以上、好ましくは、1 から 3 時間加熱すること

10

20

30

40

50

により生じさせることができる。硬化は、この期間にわたり一定温度により、若しくはこの期間にわたり当該温度範囲内で変動する温度により、又は、当該混合物を周期的に加熱することにより生じさせることができる。

#### 【0051】

本発明の樹脂組成物は、170と190の間で、好ましくは180で、1から3時間、好ましくは2時間、硬化された場合、以下の特性の1つ以上を有することができる：

i) 圧縮弾性率が3.0から3.8 GPa、好ましくは3.3から3.5 GPaの範囲内であり、これは、ASTM D790に基づいて測定される；

ii) ウェットTgが130から190、好ましくは145から185、より好ましくは174から185の範囲内であり、これはASTM D7028に基づいて測定される；

iii) ドライTgが150から200、好ましくは180から195、より好ましくは184から195の範囲内であり、これはASTM D7028に基づいて測定される；

iv) 臨界歪エネルギー開放率  $G_{1c}$  が150から1000 Jm<sup>-2</sup>、好ましくは450から1000 Jm<sup>-2</sup>、より好ましくは700から1000 Jm<sup>-2</sup>の範囲内であり、これはASTM D5045に基づいて測定される；

v) 臨界応力拡大係数 (critical strain energy release rate)  $K_{1c}$  が0.75から2.00 MPa·m<sup>0.5</sup>、好ましくは1.31から2.00 MPa·m<sup>0.5</sup>、より好ましくは1.60から1.80 MPa·m<sup>0.5</sup>の範囲内であり、これはASTM D5045に基づいて測定される。

#### 【0052】

本発明の改善された複合材料は、多数の一次及び二次航空宇宙用構造物（翼、胴体、隔壁等）等の航空宇宙用構成部材を形成する際に用途が見出されるが、更に、高い圧縮強度、及び耐衝撃損傷性が必要とされる自動車、鉄道及び船舶の用途を含む多くの他の高性能複合材料の用途において有用であろう。

#### 【0053】

##### プリプレグ

更に、本発明は、纖維強化材及び樹脂組成物を含むプリプレグを提供する。プリプレグは、未硬化又は硬化に備えて部分的に硬化された状態の樹脂に含浸した纖維を説明するために使用される用語である。本発明のプリプレグで利用される構造纖維は、任意の適切な材料とすることができる、例えば、ガラス纖維、炭素纖維、天然纖維（例えば、玄武岩、麻、海草、干し草、亜麻、麦わら、ココナッツ）であり、そしてアラミド（商標）が特に好ましい。これらは、トウ又は布とすることができます、そしてランダムな、編んだ、不織の、多軸の又は任意の他の適切なパターンの形態とすることができます。

#### 【0054】

構造的な用途の場合、一般的に、纖維は、一方向に配向していると好ましい。一方向纖維層を使用する場合、纖維の配向は、プリプレグスタック全体では変えることができる。しかしながら、これは、一方向纖維層のスタックに対する多くの可能な配向の一つに過ぎない。例えば、隣接する層における一方向性纖維は、互いに直角に、所謂、0/90配置に配置することができるが、これは、隣接する纖維層間の角を示している。多くの他の配置の中で、0/+45/-45/90等の他の配置も勿論可能である。

#### 【0055】

構造纖維には、クラックのある（即ち、引張破断した）、選択的に不連続な纖維、又は連続纖維が含まれ得る。構造纖維は、多種多様な材料、例えば、炭素、グラファイト、ガラス、金属化ポリマー、アラミド及びこれらの混合物から作成することができる。構造纖維は、多数の個々の纖維から作成される個々のトウとすることができます、そしてそれらは、織布又は不織布とすることができます。纖維は、最終的な積層体に要求される特性に応じて、一方向、二方向又は多方向とすることができます。典型的に、纖維は、円形又は略円形の断面を有し、好ましくは、5から19 pmの範囲の直径を有する。硬化積層体を製造する

10

20

30

40

50

のに使用される異なるプリプレグにおいて、異なる纖維を使用することができる。一方の構造纖維の例示的な層は、HexTow (登録商標) 炭素纖維から作成され、それは、Hexcel Corporation から入手可能である。一方向纖維層を作成する際に使用するための適切な HexTow (登録商標) 炭素纖維には：IMA 炭素纖維（これは 6,000 又は 12,000 のフィラメントを含有し、そして重さがそれぞれ 0.223 g / m と 0.446 g / m である纖維として入手できる。）；IM8 又は IM10 炭素纖維（これは 12,000 のフィラメントを含有し、そして重さが 0.446 g / m から 0.324 g / m である纖維として入手できる。）；及び AS7 炭素纖維（これは 12,000 のフィラメントを含有し、そして重さが 0.800 g / m である纖維で入手できる。）が含まれる。

10

#### 【0056】

プリプレグの構造纖維は、実質的に、エポキシ樹脂で含浸され、そして全プリプレグ重量の 20 から 85 重量 % の樹脂含量を有するプリプレグが好ましく、より好ましくは、プリプレグの重量に基づいて 30 から 50 重量 % の樹脂を有するものである。

#### 【0057】

本発明のプリプレグは、纖維材料に樹脂を含浸させることによって生成することができる。含浸速度を上げるために、プロセスは、樹脂の粘度が低下するように、高められた温度で行われると好ましい。しかしながら、十分な長さの時間にわたり非常に高温であることで樹脂の早期硬化が起きるようあってはいけない。従って、含浸プロセスは、20 から 90 の範囲の温度で行われると好ましい。樹脂は、この範囲の温度で纖維材料に適用され、そして 1 対以上のニップローラーを通過することにより加えられるような圧力により纖維材料中に入って圧密化することができる。

20

#### 【0058】

本発明のプリプレグは、諸成分を、均一な混合物を形成する連続的な混合器に供給することにより調製することができる。典型的に、混合は、35 から 80 の範囲の温度で行う。次いで混合物を冷却し、貯蔵のためにペレット化又はフレーク化することができる。あるいは、混合物を、連続的な混合器からプリプレグのラインに直接的に供給することができ、そこで、混合物は、移動している纖維層上に堆積されて、通常はニップローラーを通過することにより、纖維層中に入って圧密化される。その後、プリプレグは、巻き取られ、そして貯蔵されるか、又はそれが使用される場所に移送される。本発明の組成物をベースとするプリプレグの追加的な利点は、組成物が周囲温度での接触に対して粘着性がないので、プリプレグ用の裏当てシートは必要としなくてよいことである。

30

#### 【0059】

##### 液体成形

好ましくは、樹脂組成物は、樹脂トランスファー成形 (RTM) 用樹脂組成物として適切である。樹脂組成物は、樹脂組成物の粘度を下げるために、レイアップを注入する前に、20 から 150 、好ましくは 50 から 140 、より好ましくは 80 から 145 、そして最も好ましくは 90 から 130 及び / 又は前述の範囲の組合せの温度に加熱することができる。

「液体成形プロセス」の用語は、型を用いて硬化された複合材料を得る方法に関することを理解されたい。好ましくは、このような液体成形プロセスは、樹脂を、纖維プリフォームを含む型に射出する液体複合成形、又は樹脂を注入して纖維プリフォームに浸透させる樹脂注入プロセスを指す。樹脂組成物は、加圧下で乾燥したプリフォームに射出 (injection) することができるが、一方、注入 (infusion) は、樹脂フィルムではなく、液体樹脂を用いる注入を指す。

40

#### 【0060】

特に、本発明が適用できる適切な液体成形プロセスには、樹脂トランスファー成形 (RTM) 、真空補助樹脂トランスファー成形 (VARTM) 、シーマン複合樹脂注入成形プロセス (SCRIMP) 、フレキシブルツーリング下の樹脂注入 (RIFT) 又は液体樹脂注入 (LRI) が含まれる。本発明の樹脂組成物は、RTM 及び LRI プロセスに特に

50

適している。

【0061】

樹脂組成物を処理するために使用される液体成形プロセスには、纖維強化材を型に配置するステップ、及び、樹脂組成物を型に射出するステップが含まれる。その後、型の内容物を硬化させ、そして硬化された複合材料を除去する。

【0062】

液体成形プロセスは、複合材料の両面を形成する二側 (two-sided) の型セットを使用することができる。型の下側は硬質の型とすることができます。上側は、硬質又は可撓性の型とすることができます。適切な可撓性の型には、例えば、複合材料、シリコーン、又はナイロン等の押出ポリマーフィルムから作成されたものが含まれる。型の二側は、一緒に嵌合して、型キャビティを作り、その型内に纖維強化材を配置することができる。その後、樹脂組成物の導入前に、型を閉じることができる。

【0063】

樹脂組成物は、任意の適切な方法を使用して、型に導入することができる。適切な方法には、例えば、真空注入、樹脂注入、及び真空補助樹脂トランスファーが含まれる。樹脂の導入は、高められた温度で行うことができる。樹脂組成物を完全に導入した後、型を封止することができる。その後、その型を、その中で樹脂組成物の硬化を行うために必要な条件に供することができる。

【0064】

液体成形プロセスの硬化ステップにより、結果的に、本発明の樹脂組成物を、任意の適切な温度、圧力、及び時間の条件を使用して、型内で完全に又は部分的に硬化させることができる。

【0065】

注入プロセスには、乾燥した纖維プリフォームを配置する、固体ベース（例えば、金属製のもの）を有する型が含まれる。液体の形態の樹脂組成物を、乾燥したプリフォームの頂部に配置する。型には、可撓性の袋である頂面が有り、これにより、加圧下で乾燥したプリフォームに樹脂を流し入れ、結果的に、纖維に注入することができる。

【0066】

次に、本発明を、以下の例を参照して説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0067】

樹脂及び硬化剤を 80 から 90 でブレンドした。その後、材料を 180 の温度の型で 2 時間硬化させた。

【0068】

圧縮弾性率を、ASTM D790 及びインストロン (Instron) 機械試験機を使用して、両端を平行に加工したニートな樹脂管について測定した。

【0069】

エンタルピーを、TA Q100 DSC を使用して、これを 25 から 350 まで 10 / 分の上昇速度で運転して測定した。

【0070】

吸水率を、予め秤量したニートな樹脂サンプル (40 mm × 8 mm × 3 mm) を 70 の温度の水中に浸漬することにより測定した。サンプルを、2 週間後に取出した。余分な水をペーパータオルで除去し、そしてサンプルを秤量し、その後、どれくらいの量の水を吸い上げたかを測定した。

【0071】

Tg は、ASTM D7028 に基づいて、TA Q800 DMA を使用して、これを 25 から 275 まで 5 / 分の上昇速度で運転し、1 Hz の周波数及び 30 ミクロノンの振幅を使用して測定した。使用した固定具は、単一のカンチレバーであり、多周波数歪法 (multi frequency strain method) を使用した。

10

20

30

40

50

## 【0072】

ニートな樹脂の韌性をASTM D5045に基づいて測定した。

## 【0073】

## 例1から3

比較例1は、4,4'-DDSを用いて硬化されたビスフェノールAエポキシ樹脂(Huntsmanによって供給されるLY1556)であった。比較例2は、4,4'-DDSを用いて硬化されたビスフェノールFエポキシ樹脂(Huntsmanによって供給されるLY3581)であった。本発明に係る例3は、4,4'-DDSを用いて硬化されたビスフェノールZジグリシジルエーテル(Bis-Z)であった。樹脂(20.0g)と4,4'-DDS(6.1g)とを、100mlの高速混合ポットに入れた。その混合物を60の空気循環オーブンで加温し、そしてその後、ブレンドのためにHauschieldから入手される高速混合器に入れた。混合条件は、2,500rpmで30秒間であった。その後、内容物を、離型剤で予め被覆した型に注ぎ入れ、そして硬化のためにプログラム可能なファンオーブンに入れた。硬化サイクルは、180で2時間であり、周囲温度から2/分の上昇速度を使用した。

結果を以下の表1に示す。圧縮性能は、4,4'-DDSを用いて硬化された場合、ビスフェノールZ樹脂の方が、ビスフェノールA樹脂又はビスフェノールF樹脂よりも僅かに高い。

## 【表1】

例	エポキシ樹脂	硬化剤	圧縮弾性率(GPa)
1	LY1556	4,4'-DDS	3.05
2	LY3581	4,4'-DDS	3.40
3	Bis-Z	4,4'-DDS	3.40

表1-4, 4'-DDSを用いて硬化されたエポキシ樹脂の圧縮弾性率特性

## 【0074】

## 例4から6

本発明に係る例4から6は、異なる芳香族硬化剤を用いて硬化されたビスフェノールZジグリシジルエーテル(Bis-Z)であった。Bis-Z(20.0g)とその硬化剤とを、100mlの高速混合ポットに入れた。その混合物を60の空気循環オーブンで加温し、そしてその後、ブレンドのためにHauschieldから入手される高速混合器に入れた。混合条件は2,500rpmで30秒間であった。その後、内容物を、離型剤で予め被覆した型に注ぎ入れ、そして硬化のためにプログラム可能なファンオーブンに入れた。硬化サイクルは、180で2時間であり、周囲温度から2/分の上昇速度を使用した。例4の硬化剤は、4,4'-DDS(6.1g)であった。例5の硬化剤は3,3'-DDS(6.1g)であった。例6の硬化剤はM-DEA(7.6g)であった。

## 【0075】

## 例7から12

比較例7から12は、芳香族硬化剤を用いて硬化されたエポキシ樹脂、即ち、ビスフェノールAエポキシ樹脂(LY1556)及びビスフェノールFエポキシ樹脂(LY3581)であった。

## 【0076】

比較例7では、LY3581(20.0g)と3,3'-DDS(7.5g)とを、100mlの高速混合ポットに入れた。その混合物を、60の空気循環オーブンで加温し、そしてその後、混合のためにHauschieldから入手される高速混合器に入れた。混合条件は、2,500rpmで30秒間であった。その後、内容物を、離型剤で予め被覆した型に注ぎ入れ、そして硬化のためにプログラム可能なファンオーブンに入れた。硬

10

20

30

40

50

化サイクルは、180で2時間であり、周囲温度から2/分の上昇速度を使用した。

#### 【0077】

比較例8では、硬化剤として4,4'-DDS(6.1g)を用いた以外は、例7と同じ実験手順を使用した。

#### 【0078】

比較例9では、LY3581(20.0g)とM-DEA(9.4g)とを、100m1の高速混合ポットに入れた。その混合物を110の空気循環オーブンで30分かけて、又はアミンがエポキシ樹脂に溶解するまで、加温した。その後、内容物を、離型剤で予め被覆した型に注ぎ入れ、硬化のためにプログラム可能なファンオーブンに入れた。硬化サイクルは、180で2時間であり、周囲温度から2/分の上昇速度を使用した。

10

#### 【0079】

比較例10では、LY1556(20.0g)と3,3'-DDS(6.5g)とを、100m1の高速混合ポットに入れた。この混合物を、60の空気循環オーブンで加温し、その後、混合のためにHauschilldから入手される高速混合器に入れた。混合条件は、2,500rpmで30秒間であった。その後、内容物を、離型剤で予め被覆した型に注ぎ入れ、硬化のためにプログラム可能なファンオーブンに入れた。硬化サイクルは、180で2時間であり、周囲温度から2/分の上昇速度を使用した。

#### 【0080】

比較例11では、硬化剤として4,4'-DDS(6.5g)を用いた以外は、比較例10と同じ実験手順を使用した。

20

#### 【0081】

比較例12では、LY1556(20.0g)とM-DEA(8.2g)とを、100m1の高速混合ポットに入れた。その混合物を110の空気循環オーブンで30分かけて、又はアミンがエポキシ樹脂に溶解するまで、加温した。その後、内容物を、離型剤で予め被覆した型に注ぎ入れ、そして硬化のためにプログラム可能なファンオーブンに入れた。硬化サイクルは、180で2時間であり、周囲温度から2/分の上昇速度を使用した。

#### 【0082】

実施例4から12の結果を、以下の表2に示す。

#### 【0083】

30

4,4'-DDSを用いて硬化された場合(例4、比較例8及び比較例11)、ビスフェノールZ樹脂は、ビスフェノールA及びビスフェノールFエポキシ樹脂と比べて、より高いエンタルピー、より低い吸水率及びより高いTgを示した。3,3'-DDSを用いて硬化された場合(例5、比較例7及び比較例10)、ビスフェノールZ樹脂は、ビスフェノールA及びF樹脂と比べて、より高いエンタルピー、より低い吸水率及びより高いTgを示した。M-DEAで硬化された場合(例6、比較例9及び比較例12)、ビスフェノールZ樹脂は、ビスフェノールA及びビスフェノールF樹脂と比べて、より高いエンタルピー及びTgを示し、並びに低い吸水率を示した。

【表2】

例	エポキシ樹脂	硬化剤	開始温度 (°C)	エンタルピー (J/g)	吸水率 (%)	ドライTg (°C)	ウェットTg (°C)
4	Bis-Z	4,4'-DDS	174	410	2.1	193	155
5	Bis-Z	3,3'-DDS	162	414	2.1	183	149
6	Bis-Z	M-DEA	182	377	1.5	155	146
7	LY3581	3,3'-DDS	163	444	-	144	-
8	LY3581	4,4'-DDS	170	330	-	165-170	-
9	LY3581	M-DEA	166	350	-	130	-
10	LY1556	3,3'-DDS	167	415	2.6	150	115
11	LY1556	4,4'-DDS	165	350	2.7	190	150
12	LY1556	M-DEA	166	359	1.5	142	127

表2—芳香族硬化剤を用いて硬化されたエポキシ樹脂の特性

10

20

## 【0084】

## 例13から18

本発明に係る例13は、4,4'-DDSを用いて硬化されたビスフェノールZジグリシジルエーテル(Bis-Z)であった。更に、本発明に係る例14から16には、Kaneka Corporation Japanから入手される、25重量%の装填量(loading)でビスフェノールF樹脂に予め分散したコアシェル粒子(CSP)(MX136)を伴うビスフェノールF樹脂(Huntsmanによって供給されるLY3581)が含まれていた。比較例17及び18は、4,4'-DDSを用いて硬化されたビスフェノールF樹脂(LY3581、MX136)であった。

30

## 【0085】

例13では、Bis-Z(20.0g)と4,4'-DDS(6.1g)とを、100m1の高速混合ポットに入れた。その混合物を、60°の空気循環オーブンで加温し、その後、混合のためにHauschmidから入手される高速混合器に入れた。混合条件は、2,500rpmで30秒間であった。その後、内容物を、離型剤で予め被覆した型に注ぎ入れ、硬化のためにプログラム可能なファンオーブンに入れた。硬化サイクルは、180°で2時間であり、周囲温度から2°/分の昇温速度を使用した。

## 【0086】

例14では、Bis-Z(20.0g)、LY3581(Bis-Z:LY3581の比は8:1まで)、MX136(2.7g)及び4,4'-DDS(6.2g)を、100m1の高速混合ポットに入れた。例13と同じ手順を使用して、配合物を混合し、そして硬化させた。

40

## 【0087】

例15では、Bis-Z(20.0g)、LY3581(Bis-Z:LY3581の比は7:2まで)、MX136(5.6g)及び4,4'-DDS(6.3g)を、100m1の高速混合ポットに入れた。例13と同じ手順を使用して、配合物を混合し、そして硬化させた。

## 【0088】

例16では、Bis-Z(20.0g)、LY3581(Bis-Z:LY3581の比は2:1まで)、MX136(8.4g)及び4,4'-DDS(6.5g)を、100m1の高速混合ポットに入れた。例13と同じ手順を使用して、配合物を混合し、そして硬化させた。

50

0 m l の高速混合ポットに入れた。例 1 3 と同じ手順を使用して、配合物を混合し、そして硬化させた。

【 0 0 8 9 】

比較例 1 7 では、 L Y 3 5 8 1 ( 1 5 . 7 g )、 M X 1 3 6 ( 5 . 8 g ) 及び 4 , 4 ' - D D S ( 7 . 5 g ) を、 1 0 0 m l の高速混合ポットに入れた。その混合物を 6 0 の空気循環オーブンで加温し、その後、混合のために H a u s c h i l d から入手される高速混合器に入れた。混合条件は 2 , 5 0 0 r p m で 3 0 秒間であった。その後、内容物を、離型剤で予め被覆した型に注ぎ入れ、硬化のためにプログラム可能なファンオーブンに入れた。硬化サイクルは、 1 8 0 で 2 時間であり、周囲温度から 2 / 分の昇温速度を使用した。

10

【 0 0 9 0 】

比較例 1 8 では、 L Y 3 5 8 1 ( 1 0 . 8 g )、 M X 1 3 6 ( 1 2 . 2 g ) 及び 4 , 4 ' - D D S ( 7 . 5 g ) を、 1 0 0 m l の高速混合ポットに入れた。この混合物を 6 0 の空気循環オーブンで加温し、その後、混合のために H a u s c h i l d から入手される高速混合器に入れた。混合条件は 2 , 5 0 0 r p m で 3 0 秒間であった。その後、内容物を、離型剤で予め被覆した型に注ぎ入れ、硬化のためにプログラム可能なファンオーブンに入れた。硬化サイクルは、 1 8 0 で 2 時間であり、周囲温度から 2 / 分の昇温速度を使用した。

20

【 0 0 9 1 】

結果を、以下の表 3 に示す。

【 0 0 9 2 】

4 , 4 ' - D D S を用いて硬化された全てのビスフェノール Z 樹脂の場合（例 1 3 から 1 6 ）、より高い T g の値が観察された。ビスフェノール Z 樹脂：ビスフェノール F 樹脂の比が 7 : 2 の場合（例 1 5 ）、最も高いニートな韌性測定値が観察された。

30

【 表 3 】

例	Bis-Z: LY3581	硬化剤	CSP (%)	Tg (°C)	G <sub>IC</sub> (Jm <sup>-2</sup> )	K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>0.5</sup> )
13	1:0	4,4'-DDS	-	191	170	0.79
14	8:1	4,4'-DDS	2.5	184	494	1.31
15	7:2	4,4'-DDS	5.0	182	981	1.73
16	2:1	4,4'-DDS	7.5	177	728	1.64
17	0:1	4,4'-DDS	5.0	170	400	1.15
18	0:1	4,4'-DDS	10.0	170	630	1.30

表3-エポキシ樹脂配合物の韌化特性

【 0 0 9 3 】

例 1 9 から 2 3

本発明に係る例 1 9 は、 9 , 9 ' - ビス ( 3 - クロロ - 4 - アミノフェニル ) フルオレン ( C A F ) を用いて硬化されたビスフェノール Z 樹脂 ( B i s - Z ) であった。本発明に係る例 2 0 には、ビスフェノール F 樹脂 ( M X 1 3 6 ) が更に含まれ、一方、例 2 1 には、ビスフェノール A 樹脂 ( M Y 7 2 1 ) が更に含まれていた。比較例 2 2 及び 2 3 は、シリコーンエラストマーを用いて硬化されたビスフェノール A ( H u n t s m a n によって供給される L Y 1 5 5 6 ) 樹脂及びビスフェノール F ( H u n t s m a n によって供給される G Y 2 8 5 ) 樹脂であった。

40

【 0 0 9 4 】

結果を、以下の表 4 に示す。

50

【表4】

成分	例19	例20	例21	例22	例23
Bis-Z	63.70 g	54.00 g	25.00 g	-	-
MY721	-	-	7.50 g	12.70 g	-
MY816	-	-	-	-	13.13 g
MX136	-	10.00 g	30.00 g	40.00 g	-
GY285	-	-	-	8.10 g	37.91 g
CAF	36.30 g	36.00 g	37.50 g	39.20 g	37.57 g
ドライTg(℃)	192	187	188	182	177
ウェットTg(℃)	183	178	174	170	161

10

表4. CAFを用いて硬化されたエポキシ樹脂のTg特性

〔 0 0 9 5 〕

ビスフェノールZ樹脂が、CAFを用いて硬化された場合、より高いTgの値が記録され、そしてビスフェノールA及びビスフェノールFが存在しない場合、最も高いTgが記録された。

20

〔 0 0 9 6 〕

全体として、ビスフェノールZ樹脂について、最高のドライTgは、4,4'-DDSを用いて硬化された場合に観察され(例4)、そして、最高のウェットTgは、CAFを用いて硬化された場合に観察された(例19)。最低の吸水率は、ビスフェノールZ樹脂がM-DEAで硬化された場合に観察された(例6)。韌性についての最良の結果は、ビスフェノールZ樹脂:ビスフェノールF樹脂の比が7:2の場合に得られた(例15)。

本発明に包含され得る諸態様は、以下のとおり要約される。

「熊様1」

30

複合体を製造するための樹脂組成物であって、

## 前記組成物が・

( a ) フェノールとシクロヘキサンとの酸触媒反応生成物を含む第 1 樹脂成分；及び  
( b ) 硬化剤

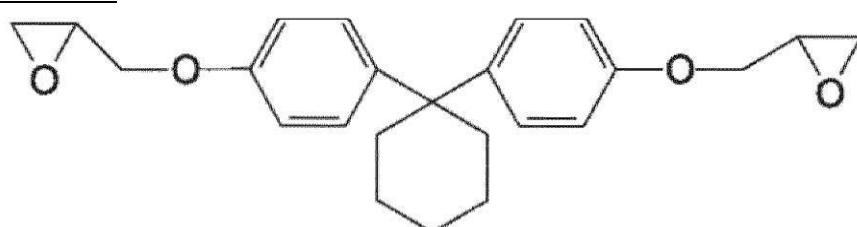
### （二）液化用

「熊様2」

前記第1樹脂成分が、下式を有するビスフェノールZジグリシジルエーテルを含む、上記熊様1に記載の組成物：

[化 1 ]

49



### 「態樣 3」

前記硬化剤が、アミン硬化剤若しくはa又はそれらの組合せを含む、上記態様1又は2に記載の組成物。

50

[ 態様 4 ]

前記硬化剤が、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(4,4'-DDS)、及び3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルアニリン)(M-DEA)、又はそれらの組合せのいずれかを含む、上記態様3に記載の組成物。

[ 態様 5 ]

前記組成物が、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアナートエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂又はそれらの組合せから選択される追加的な樹脂成分を含む、上記態様1から4のいずれか一項に記載の組成物。

[ 態様 6 ]

前記追加的な樹脂成分が、ビスフェノールAエポキシ樹脂若しくはビスフェノールFエポキシ樹脂又はそれらの組合せを含む、上記態様5に記載の組成物。

10

[ 態様 7 ]

少なくとも1種の更なる熱硬化性樹脂を更に含む、上記態様1から6のいずれか一項に記載の組成物。

[ 態様 8 ]

前記更なる熱硬化性樹脂が、シアナートエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シアナートエステル樹脂、4,4'-ジアミノジフェニルメタンのテトラグリシジル誘導体(TGDDM)、アミノフェノールのトリグリシジル誘導体(TGAP)、エポキシノボラック及びそれらの誘導体、又はそれらの組合せから選択される、上記態様7に記載の組成物。

20

[ 態様 9 ]

前記組成物に存在する前記第1樹脂成分の量が、5重量%から8重量%、好ましくは、8重量%から50重量%の範囲である、上記態様1から8のいずれか一項に記載の組成物。

[ 態様 10 ]

前記組成物に存在する前記硬化剤の量が、2重量%から50重量%、好ましくは、20重量%から30重量%の範囲である、上記態様1から9のいずれか一項に記載の組成物。

30

[ 態様 11 ]

第1樹脂成分の量の追加的な樹脂成分の量に対する比が、8:1から2:1、好ましくは4:1から3:1である、上記態様5から10のいずれか一項に記載の組成物。

[ 態様 12 ]

少なくとも1種の追加的な成分が、可撓性付与剤、強靭化剤/粒子、促進剤、コアシェルゴム、難燃剤、湿潤剤、顔料/染料、難燃剤、可塑剤、UV吸収剤、粘度調整剤、安定剤、阻害剤、又はそれらの任意の組合せから選択される、上記態様1から11のいずれか一項に記載の組成物。

[ 態様 13 ]

前記組成物が、ビスフェノール樹脂に分散されたコアシェルゴム粒子(CSP)を、更に含む、上記態様1から12のいずれか一項に記載の組成物。

40

[ 態様 14 ]

前記組成物に存在する前記コアゴム粒子(CSP)の量が、前記組成物の全重量に基づいて、2.5重量%から7.5重量%、好ましくは3重量%から6重量%、又はより好ましくは15から8重量%の範囲及び/又は前記範囲の組合せにある、上記態様13に記載の組成物。

[ 態様 15 ]

前記組成物を、170と190の間の温度、好ましくは180で、1から3時間、好ましくは2時間、硬化させた場合、前記組成物が以下の特性の1つ以上を有する、上記態様1から14のいずれか一項に記載の組成物：

i) 圧縮弾性率が、3.0から3.8GPa、好ましくは3.3から3.5GPaの範

50

圏内であり、これは、ASTM D790に準拠して測定される；

i i ) ウェットTgが、130から190、好ましくは145から185、より好ましくは174から185の範囲内であり、これはASTM D7028に準拠して測定される；

i i i ) ドライTgが、150から200、好ましくは180から195、より好ましくは184から195の範囲内であり、これはASTM D7028に準拠して測定される；

i v ) 臨界歪エネルギー開放率G<sub>1c</sub>が、150から1000Jm<sup>-2</sup>、好ましくは450から1000Jm<sup>-2</sup>、より好ましくは700から1000Jm<sup>-2</sup>の範囲内であり、これはASTM D5045に準拠して測定される；

v ) 臨界応力拡大係数K<sub>1c</sub>が、0.75から2.00MPa·m<sup>0.5</sup>、好ましくは1.31から2.00MPa·m<sup>0.5</sup>、より好ましくは1.60から1.80の範囲内であり、これはASTM D5045に準拠して測定される。

[ 態様 16 ]

シクロヘキシル基の炭素に結合した水素の1つ以上が、1つ以上の置換基R<sub>1</sub>及び/又はR<sub>2</sub>で置換され、R<sub>1</sub>及び/又はR<sub>2</sub>は、n-アルキル、好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル又はヘキシル基；又は芳香族、脂肪族若しくはハロゲン又はリン若しくは硫黄置換基から選択される、上記態様1から15のいずれか一項に記載の組成物。

[ 態様 17 ]

上記態様1から16のいずれか一項に記載の樹脂組成物を硬化する方法であって、

前記方法が：

( a ) 前記樹脂成分と前記硬化剤とを混合するステップ；及び

( b ) 前記混合物を、前記組成物を硬化させるのに十分な時間と温度で、好ましくは、前記時間が1から3時間、前記温度が170から190の範囲で、加熱するステップ、を含む、方法。

[ 態様 18 ]

上記態様17に記載の方法によって得られる硬化複合体。

[ 態様 19 ]

航空宇宙用構成部材を形成するための、上記態様17に記載の硬化複合体の使用。

[ 態様 20 ]

複合体を製造するための、好ましくは航空宇宙用構成部材を形成するための、上記態様1から16のいずれか一項に記載の第1樹脂成分の使用。

[ 態様 21 ]

纖維強化材と、上記態様1から16のいずれか一項に記載の組成物とを含むプリプレグ

。

10

20

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 モーティマー、スティーブ

イギリス国、ダックスフォード カムス、イクルトン ロード、ヘクセル コンポジツ リミテ  
ッド 気付

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開2003-082061(JP, A)

特開2007-254579(JP, A)

国際公開第2014/125044(WO, A1)

特開平05-097948(JP, A)

特開平02-229181(JP, A)

特開平08-325394(JP, A)

特表平11-511503(JP, A)

米国特許第03298998(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00 - 59/72

C08L 1/00 - 101/14

C08J 5/24

B64C 1/00 - 1/24

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )