

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4397970号
(P4397970)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010. 1. 13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009. 10. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 63/00 (2006. 01)

C O 8 L 63/00 A

C O 8 G 59/40 (2006. 01)

C O 8 G 59/40

C O 8 L 21/00 (2006. 01)

C O 8 L 21/00

請求項の数 19 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平8-500561
 (86) (22) 出願日 平成7年6月6日(1995. 6. 6)
 (65) 公表番号 特表平10-501020
 (43) 公表日 平成10年1月27日(1998. 1. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB1995/001303
 (87) 国際公開番号 W01995/033785
 (87) 国際公開日 平成7年12月14日(1995. 12. 14)
 審査請求日 平成14年6月5日(2002. 6. 5)
 (31) 優先権主張番号 9411367. 7
 (32) 優先日 平成6年6月7日(1994. 6. 7)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 501475549
 サイテック テクノロジー コーポレーシ
 ョン
 アメリカ合衆国 19801 デラウェア
 州 ウイルミントン デラウェア アベニ
 ュー 300 スート 903
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100071124
 弁理士 今井 庄亮
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠武
 (74) 代理人 100075236
 弁理士 栗田 忠彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化可能な組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 芳香族ジアミン、芳香族モノ第1級アミン及びアミノフェノールから選択される少なくとも1つの化合物のポリグリシジル誘導体又はポリグリシジル誘導体のオリゴマーであり、4以上のエポキシ官能価を持ち、かつオリゴマーエポキシ種を少なくとも0.05重量%(エポキシ樹脂を基準にして)有するモノマーからなる、少なくとも1つの第1のエポキシ樹脂成分；

(b) 1を越え、しかも3以下であるエポキシ官能価を有するモノマーからなる、1つ以上の第2のエポキシ樹脂成分；

(c) 触媒；

(d) 上記エポキシ樹脂用の少なくとも1つの硬化剤；

(e) 5 μm未満の粒子径を持つカルボキシル基含有固体ゴム(少なくとも1.0重量%の反応性基を有し、かつ反応生成物がその中に形成される反応混合物に可溶性であるか又は膨潤性である)と、第1のエポキシ樹脂成分に含まれるオリゴマーの少なくとも一部との予備反応(当該ゴムと当該第1のエポキシ樹脂成分との重量比が1:1~1:20)により、その場で形成される反応生成物；

の各成分を含み、反応性オリゴマーとしてポリエポキシド成分及び/あるいは組成のアミン硬化剤との反応性のある官能基類を有するものを除く硬化性組成物。

【請求項 2】

前記第2のエポキシ樹脂成分が、

10

20

芳香族ジアミン類、
芳香族モノ第1級アミン類、
アミノフェノール類、
多価フェノール類、
多価アルコール類、及び
多価カルボン酸類、

の1又は2以上のグリシジル誘導体を含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】

前記第1のエポキシ樹脂成分が、N, N, N', N' - テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N' - テトラグリシジル - ビス(4 - アミノフェニル) - 1, 4 - ジイソプロピルベンゼン、N, N, N', N' - テトラグリシジル - ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 1, 4 - ジイソプロピルベンゼン、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル類、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル類からなる群より選択される、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

10

【請求項4】

前記第1のエポキシ樹脂成分が、N, N, N', N' - テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンである請求項1～3のいずれかの項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】

前記第2のエポキシ樹脂成分が、ビスフェノールA基体物質のジグリシジルエーテル類、4 - アミノフェノールのトリグリシジルエーテル類、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ジグリシジル1, 2 - フタレートからなる群より選択される、請求項1～4のいずれかの項に記載の硬化性組成物。

20

【請求項6】

ゴムが前記エポキシ樹脂に可溶性である、請求項1～5のいずれかの項に記載の硬化性組成物。

【請求項7】

ゴムが、オレフィンゴム、ジエンゴムおよびニトリルゴム、及び、ペンダント反応性基を有するそれらのコポリマー類およびターポリマー類からなる群より選択される、請求項1～6のいずれかの項に記載の硬化性組成物。

【請求項8】

前記固体ゴムが少なくとも2 . 5重量%の反応性基を有する、請求項1～7のいずれかの項に記載の硬化性組成物。

30

【請求項9】

前記固体ゴムが、反応性カルボキシル基を有する、請求項1～8のいずれかの項に記載の硬化性組成物。

【請求項10】

前記ゴムが、カルボキシル基を有するジエン - ニトリルコポリマーである、請求項1～9のいずれかの項に記載の硬化性組成物。

【請求項11】

前記ゴムが、カルボキシル基を有するアクリロニトリル/ブタジエンゴムである、請求項1～10のいずれかの項に記載の硬化性組成物。

40

【請求項12】

前記反応性基が、カルボキシル基であり、メタクリル酸ターモノマーによって与えられる、請求項1～11のいずれかの項に記載の硬化性組成物。

【請求項13】

前記触媒が、アルキル・トリフェニル・フォスフォニウム・ヨード、アルキル・トリフェニル・フォスフォニウム・ブロマイド、又はアルキル・トリフェニル・フォスフォニウム・クロライド、オクタン酸第一スズ、及びオクタン酸クロムからなる群から選択される、請求項1～12のいずれかの項に記載の硬化性組成物。

【請求項14】

50

請求項 1 ~ 13 のいずれかの項に記載の硬化性組成物と、連続繊維強化材とを含むプレプレグ。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 13 のいずれかの項に記載の硬化性組成物又は請求項 14 に記載のプレプレグを含む成型品において、当該組成物が硬化され、硬化されたマトリックスの形態学的特徴が均質又は粒状であり、ゴムが 5 μ 未満平均寸法を有する粒子として存在する成型品。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 13 のいずれかの項に記載された硬化性組成物を製造する方法であって、ゴムと 1 種または複数のエポキシ樹脂成分と触媒とが反応混合物の 25 ~ 75 重量%を占めるような量で、ゴム、2 種以上のエポキシ樹脂成分の少なくとも一部、エポキシ基とゴムの反応性基との間の反応を促進することのできる触媒、及び極性溶剤を含む反応混合物を形成し；その混合物を加熱して反応を行い；得られた混合物を実質的に周囲温度まで冷却し；存在する場合には、前記 2 種以上のエポキシ樹脂成分の残る部分と第 1 および第 2 の硬化剤とをその混合物に加え；そして溶剤を実質的に除去する；各工程を含む方法。

【請求項 17】

前記触媒が、アルキル・トリフェニル・フォスフォニウム・ヨードライド、ブロマイド、又はクロライド、オクタン酸第一スズ、及びオクタン酸クロムからなる群から選択される、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記触媒のアルキル基が、メチル、エチル、プロピル、n - ブチル、イソブチル、n - ペンチル及び n - デシルからなる群から選択される、請求項 16 又は 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記触媒が、エチルトリフェニルホスホニウムヨードライドである、請求項 16 ~ 18 のいずれかの項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、硬化可能な組成物に関する。

強化されたり、強化されていなかったりする硬化可能な組成物、例えば、エポキシ、シアネート、フェノール性および同様な樹脂の使用は、多種多様な商業的および軍事的用途において、長期間知られている。航空宇宙飛行体の部品、例えば、航空機尾翼のアセンブリおよび翼の構造体のような構造的用途に対して、一方向および織られた連続繊維で強化されたこのような樹脂の使用は特に重要である。多くのこのような用途は、多官能性のエポキシ樹脂、例えば、ジアミン硬化剤を使用して硬化されるテトラグリシジル化合物の使用を含む。

しかし、これら樹脂より製造される複合材料は、比較的高いモジュラスと Tg とを有するものの、これらは、通常、脆い。バルク樹脂システムにおいても、積層された繊維強化複合材料の層間領域においても、樹脂システムの機械的性質を改良するために多くのアプローチが使用されてきた。典型的には、靱性を改良するために、例えば、これらは、ゴム類、熱可塑性樹脂、粒状充填剤、層間靱性強化剤等の添加含み、これらは、組み合わせて添加されることも多い。

強靱化された樹脂システムの例は、US-A-4482660、US-A-4500660、US-A-4680076、US-A-4783506、US-A-4863787、US-A-4977215、US-A-4977218、EP-A-71197 および EP-A-559437 において見ることができる。これら文献の開示の簡単な詳細を以下に説明する。

US-A-4482660 および US-A-4500660 は、ともに、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂とカルボキシル基を有するブタジエン/アクリロニトリルコポリマーとの反応生成物および硬化剤、例えば、ジシアンジアミドまたは 4,4' - ジアミノジフェニルスルホンより誘導されるエポキシ樹脂システムを開示している。特に詳細な開示はないものの、両文献とも、エポキシ樹脂と固体ゴムとの反応生成物を使用しても硬化可能な組成物においてもそれより製造される硬化された物品においても有用な性質を生じないことを示唆している。硬化可能な組成物の粘度は、固体のゴム粒子、例えば、カルボキシル基を有するニトリルゴム類をそ

10

20

30

40

50

れに添加することによって調節することができることが示唆されている。

US-A-4680076は、ポリエポキシ樹脂、芳香族オリゴマー（すなわち、熱可塑性樹脂）、芳香族ジアミン硬化剤および反応性液体ゴムより誘導される転相形態学的特徴を有する靱性の硬化された樹脂システムを開示している。

US-A-4783506およびUS-A-4863787は、ポリエポキシ樹脂、芳香族オリゴマー、エポキシ樹脂用のジアミン硬化剤および反応性（例えば、カルボキシル官能性）固体ゴムの基体とし、固体ゴムが $10\mu\sim75\mu$ のメジアン寸法を有する不融性粒子として存在する硬化可能な組成物を開示している。ゴムの不融性の粒子への転化は、好ましくは、エポキシオリゴマー/ゴム混合物を加熱しながらそれより溶剤を除去することによってin situで達成される。繊維強化複合材料を形成するために組成物を使用する際には、大部分の粒子は、繊維によって▲濾▼過され、プレプレグ表面上に残り、層間強靱化剤として機能する。これとは別に、粒子は、恐らくは、予備形成され、直接プレプレグ表面に適用することができる。

10

US-A-4977215およびUS-A-4977218は、US-A-4783506およびUS-A-4863787と類似の樹脂システムを開示しているが、この場合には、不融性ゴム粒子は、 15 以上のTg、 $1\mu\sim75\mu$ の範囲の寸法を有するように予備形成され、架橋カルボキシル化されたジエンゴム類またはカルボキシル化されたアクリル系ゴム類を含む。また、繊維強化複合材料を形成するために組成物を使用する際には、全部とは言わないまでも大部分の粒子は、プレプレグ表面上に残り、層間強靱化剤として機能する。

EP-A-71197は、主として、硬化可能な組成物のための新規なジアミン硬化剤に関するが、言わば、柔軟剤または弾性化合物、例えば、ゴム類および熱可塑性樹脂の使用を開示している。

20

EP-A-559437は、樹脂含浸布帛で覆われたハネカム強化構造物を製造する時に生ずる特定の問題、すなわち、布帛の多孔性に関し、それは、含浸された布帛を圧潰してその中で定義されている一定のカバーファクター K_p を達成することによって解決されている。EP-A-559437は、添加されるか、もしくは、反応生成物としてか、または、単独、あるいは、固体ゴムまたは固体ゴムシステムとともに存在する液体ゴムシステムが多孔性の問題を適当には克服しないことを開示している。EP-A-559437は、エポキシ樹脂、予備硬化剤および反応性基を有するか有しない固体ゴムの組成物を含浸させた布帛を圧潰することを開示している。好ましい組成物は、軽く架橋された状態で固体ゴスを添加する。

30

これら公知の樹脂システムにおいて、強靱化効果は、その相が硬化の間にエポキシ樹脂より分離した比較的大きな不融性のゴム粒子の発生によって達成される。例えば、US-A-4977215およびUS-A-4977218におけるように、予備形成されたゴム粒子を有する硬化可能な組成物を使用してプレプレグ材料を製造する時、繊維は、複合材料の層間領域に対するゴムの強靱化効果を有効に制限する粒子についての▲濾▼過効果（filtering effect）を有する。したがって、このような複合材料の層間性質は、ゴム強靱化剤が存在しても、あまり改良されない。

さらに、EP-A-559437に関連して考察されるように、ハネカムおよび同等な耐荷構造物の製造は、特別な困難を生ずる。ハネカム構造物の1つのこのような提案される用途としては、航空飛行体コンポーネント、例えば、航空機尾翼が挙げられるが、この場合、プレプレグを使用して、ハネカム強化部材を覆う連続被膜を形成する。このような構造コンポーネントは、とりわけ、高度の低温引っ張り強さを有することが要求される。上記考察したように、EP-A-559437は、布帛を圧潰することによって多孔性の問題を克服することを提案している。しかし、いずれの例においても、ハネカム材料を圧潰しないように、比較的低い成形圧力、例えば、ほぼ 0.3MPa を使用することが必要とされる。

40

したがって、このような使用に対して考えられる硬化可能な組成物の流動学的性質は、粘度が高すぎると、適用される圧力下で、樹脂流がエアポケットに入るのを妨げ、かくして、気孔を形成するための核となる揮発性蒸気を取り込み、粘度が低すぎると、適用される適度の圧力下においてさえ、樹脂を繊維から流出させるので、重要である。

上記考察した公知の提案されている硬化可能な組成物は、このような適用を考える時、重

50

大な欠陥を有する。例えば、熱可塑性強靱化剤 (thermoplastic toughner) の使用は、組成物の粘度の著しい増大を生じ、したがって、組成物の弾性の著しい増大を生ずる。液体ゴム類単独の使用は、それらを含む組成物の粘度に著しい影響を生ぜず、したがって、それらを含む組成物の弾性に著しい影響を生じない。不融性粒子単独の使用は、組成物の粘度について著しい影響を有さず、かくして、弾性は、低くなりすぎる。架橋することのできる固体ゴム類の使用は、すなわち、不融性の粒子が *in situ* で形成される時、組成物がゴムに対して反応するに十分な程加熱されるので、比較的高粘度を生ずる。軽く架橋された固体ゴム類の使用は、例えば、EP-A-559437にあるように、やはり、高粘度組成物を生じ、したがって、高被覆面積を達成するために、高压下で布帛を圧潰する必要を生ずる。また、EP-A-559437においては、非反応性固体ゴム類の使用は、特に緻密に織られた布帛の使用を必要とし、したがって、やはり、含浸を達成するために布帛を圧潰する必要がある。さらに、EP-A-559437の圧潰された布帛においては、低い圧力は、ハネカム壁との接着すみ肉を形成するための組成物の十分な流動を妨げることによって布帛のハネカム構造物への結合を悪くする。

10

本発明の主要な目的は、固体ゴムを使用する硬化可能な組成物であり、該組成物が、ゴム類がそれ全体に実質的に分散して均一または微細な粒状形態学的特徴を与える硬化されたポリマーマトリックスを生ずる組成物を提供することである。

本発明の目的は、また、要求される流動学的性質が選択された用途に対して生ずるこのような硬化可能な組成物を提供することである。

本発明の目的は、固体ゴムが組成物中に存在するエポキシ樹脂の少なくとも一部と *in situ* でプレ反応した硬化可能な組成物を提供することによって達成される。

20

特に、本発明に従えば、硬化可能な組成物は、(エポキシ樹脂基準で、)オリゴマーエポキシ種を少なくとも 0.05 重量%有するエポキシ樹脂、前記エポキシ樹脂に対する少なくとも 1 種の硬化剤および固体ゴムとの間で *in situ* に形成される反応生成物を含み、それが、少なくとも 1 重量%の反応性基を有し、かつ、それが、前記反応生成物が形成される反応得混合物中で膨潤可能かまたは反応混合物に可溶であり、ゴム中に前記オリゴマー種を含む前記エポキシ樹脂の少なくとも一部対エポキシ樹脂の比が 1:1 ~ 1:20 であり、前記エポキシ樹脂が：

(a) エポキシ官能価 3 より大、好ましくは、少なくとも 4 を有する少なくとも 1 種の第 1 のエポキシ樹脂モノマー成分と；

30

(b) エポキシ官能価 1 より大であるが 3 以下であるを有する少なくとも 1 種の第 2 のエポキシ樹脂モノマー成分とを含む。

硬化可能な組成物の残りの成分を添加する前に、ゴムをエポキシ樹脂成分と反応させることによって、生成する硬化可能な組成物が外観上実質的に均一となり、すなわち、ゴムが目視検知不能となることが判明した。本発明に従う組成物を硬化することによって得られるマトリックスにおいて、形態学的特徴は、概して、均一であるが、ゴムが検知可能である場合、すなわち、粒状形態学的特徴を有する場合、それは、極めて微細な粒子、すなわち、実質的に、5 μ 未満、さらに特に、1 μ 以下である。

また、以下に詳細に考察するように、硬化可能な組成物の粘弾性は、含浸および続く構造物、例えば、繊維強化ハネカム構造物の製造を生じさせるために調節可能である。

40

反応生成物を生成する反応が主としてゴムとエポキシ樹脂中に存在するオリゴマーエポキシ種との間で生ずることが判明した。このようなオリゴマー種が存在する限り、反応生成物は、前記エポキシ樹脂成分の両方の混合物の少なくとも一部と反応したゴム、または、前記エポキシ樹脂成分の一方または他方の少なくとも一部と反応したゴムを含む。本発明の特に好ましい形態においては、反応生成物は、前記第 1 のエポキシ樹脂成分の少なくとも一部とのみ反応したゴムを含む。

エポキシ樹脂中に存在するこのようなオリゴマー種の量は、少なくとも 0.05 重量%、好ましくは、少なくとも 0.5 % である。しかし、実際には、エポキシ樹脂システムは、前記樹脂の製造の間に生ずる有意な量のオリゴマー種を含有する。上記したこのようなオリゴマー種の最小量は、可能性のある反応機構に基づく化学量論的な要件を考察すること

50

によって誘導される。しかし、エポキシ樹脂中に存在するオリゴマー種のタイプは、樹脂によって異なり、製造ルートに依存するので、したがって、（適当な反応性種が十分な量存在するように、）より多量のオリゴマー種が必要とされるかも知れない。かくして、実際には、市販されているエポキシ樹脂に基づき、エポキシ樹脂は、少なくとも5重量%、好ましくは、少なくとも7.5重量%、特に、少なくとも15重量%のオリゴマー種を有することが好ましい。

反応生成物を製造する際に、ゴム対エポキシ樹脂の比は、1:1 ~ 1:20、好ましくは、1:2.5 ~ 1:17、特に、1:2.5 ~ 1:16.5である。

好ましくは、エポキシ樹脂成分は、1種以上の：

芳香族ジアミン類、

芳香族モノ第1級アミン類、

アミノフェノール類、

多価フェノール類、

多価アルコール類、

多価カルボン酸類、

のグリシジル誘導体を含む。

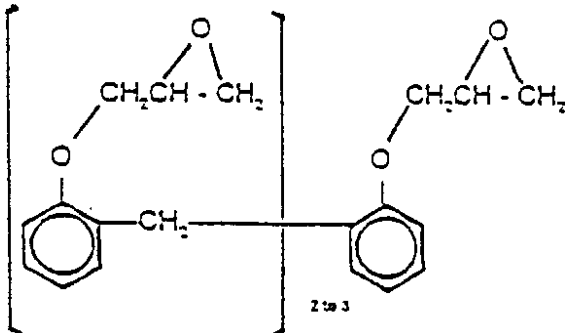
前記第1のエポキシ樹脂成分として有用なこのような化合物の例は、以下のように：

- N, N, N', N' - テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、例えば、Ciba-Geigyによって販売されている“MY 9663”；

- N, N, N', N' - テトラグリシジル - ビス(4 - アミノフェニル) - 1, 4 - ジイソプロピルベンゼン、例えば、Shell Chemical Co.によって販売されているEpon 1071、110における粘度18 ~ 22ポアズ；

- N, N, N', N' - テトラグリシジル - ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 1, 4 - ジイソプロピルベンゼン、例えば、Shell Chemical Co.によって販売されているEpon 1072、110における粘度30 ~ 40ポアズ；

- フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル類、例えば、Dowによって販売されている“DEN 438”、その低粘度類における多様性は、本発明に従う組成物を製造するのに好ましく、それは、典型的には、式：



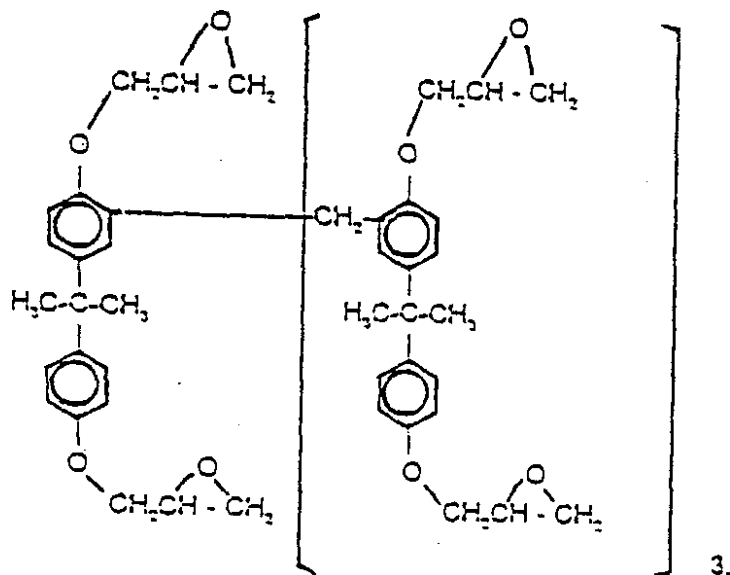
で表される；

- 典型的には、式：

10

20

30



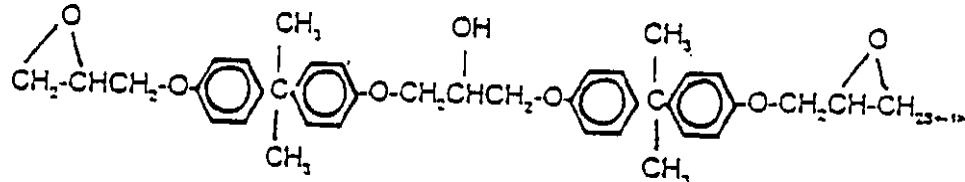
10

であるビスフェノール A ノボラック樹脂のグリシジルエーテル類。

エポキシ当量 112 ~ 125.5 を有する N, N, N', N' - テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンが前記第 1 のエポキシ成分について特に好ましい。

前記第 2 のエポキシ樹脂成分として有用であるグリシジル誘導体の例は、以下のように：

- 式：



20

を有するビスフェノール A 基体物質のジグリシジルエーテル類、例えば、Dow によって販売されている DER 661；

- 4 - アミノフェノールのトリグリシジルエーテル類（例えば、Ciba-geigy によって販売されている “MY 0510”）、25 における粘度 0.55 ~ 2.0 Pa s；

- 25 における粘度 8 ~ 2.0 Pa s を有するビスフェノール A のジグリシジルエーテル（例えば、Shell によって販売されている “Epikote 828”）；

30

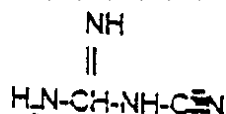
- ジグリシジル 1, 2 - フタレート、例えば、GLY CEL A - 100。
先行するパラグラフで与えた式を有し、エポキシ当量 188 ~ 500 を有するビスフェノール A 基体物質のジグリシジルエーテル類が前記第 2 のエポキシ成分について特に好ましい。

好ましくは、少なくとも 2 種の硬化剤が使用され、第 1 の硬化剤は、エポキシ基と反応することができる、ヒドロキシル基とエポキシ基との間の反応を促進することができる。

この硬化剤は、好ましくは、アミノ基当たり 500 までの分子量を有するアミノ化合物、例えば、芳香族アミンまたはグアニジン誘導体である。第 2 の硬化剤として使用するのに適した具体的な例は：

40

- ジシアノジアミド、すなわち、



であり、Pacific Anchor Chemical より Amicure CG 1200 として入手可能；

- 4 - クロロフェニル - N, N - ジメチルウレア、例えば、Monuron であり；

- 3, 4 - ジクロロフェニル - N, N - ジメチルウレア、例えば、Diuron である。

好ましくは、前記第 2 の硬化剤は、ジシアノジアミドである。

第 1 の硬化剤として使用するのに適した具体的な例は：

- 3, 3' - および 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン；

50

- メチレンジアニリン ;
- Shell Chemical Co.よりE P O N 1 0 6 2として入手可能なビス(4 - アミノ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 1 , 4 - ジイソプロピルベンゼン ; および、
- Shell Chemical Co.よりE P O N 1 0 6 1として入手可能なビス(4 - アミノフェニル) - 1 , 4 - ジイソプロピルベンゼンがある。

好ましくは、前記第1の硬化剤は、4 , 4' - ジアミノジフェニルスルホンである。

硬化剤の合計アミン含量は、エポキシ樹脂成分の化学量論的要求量の70 ~ 110 %の範囲である

所望される場合には、エポキシ樹脂成分 / 硬化剤反応に対する触媒も、また、使用される。このような触媒が使用される場合、それは、典型的には、ルイス酸、例えば、ボロントリフルオライドであり、便宜上、アミン、例えば、ピペリジンまたはメチルエチルアミンとの誘導体として使用される。これとは別に、それは、塩基性であってもよく、例えば、イミダゾールまたはアミンであってもよい。

反応生成物を生成するために使用されるゴムは、オレフィン、ジエンおよびニトリルゴム類、ならびに、ペンダントな反応性基、特に、カルボキシル基を有するそれらのコポリマー類およびターポリマー類より選択される。カルボキシル基を有するジエン - ニトリルコポリマー類が特に好ましい。特に好ましいゴムは、カルボキシル基を有するアクリロニトリル / ブタジエンゴムである。好ましくは、カルボキシル基は、ターモノマー、例えば、メタクリル酸によって提供される。好ましくは、ゴムは、少なくとも1重量%、好ましくは、少なくとも2重量%、さらに特に、少なくとも2 . 25重量%のカルボキシル基を含有し ; 好ましくは、5重量%までのカルボキシル基を含有する。カルボキシル基含量は、カルボキシル基の分子量割る百分率として表されるそれが結合したポリマー鎖の長さの分子量より誘導される重量%として表される。これは、以下のように言い換えられる : 1重量%は、4500 M_w (M_w = ポリマー鎖の重量平均分子量) 当たり1カルボキシル基に対する当量であり ; 2重量%は、2250 M_w 当たり1にカルボキシル基に対する当量であり ; 2 . 25重量%は、2000 M_w 当たり1カルボキシル基に対する当量である。特に好ましいゴム類は、日本ゼオンより商標名Hycar、特に、Hycar 1472 (現在、商標名NIPOL 1472の下に入手可能) の下に入手可能なカルボキシル基3 . 75重量% (すなわち、1200 M_w 当たり1) を有するアクリロニトリル / ブタジエン / メタクリル酸ゴム類である。

好ましくは、ゴムは、 M_w 少なくとも30000、好ましくは、少なくとも100000、および、特に、少なくとも150000を有する。

好ましくは、ゴムは、エポキシ樹脂に可溶かまたはエポキシ樹脂中で少なくとも非常に膨潤可能である。

好ましくは、硬化可能な組成物は、前記組成物中のエポキシ樹脂、硬化剤および反応生成物の合計重量基準で、1 ~ 20重量%、好ましくは、1 ~ 10重量%、さらに特に、3 ~ 6重量%のゴムを含む。

前記反応生成物が前記第1のエポキシ成分と反応したゴムである本発明に従う好ましい硬化可能な組成物において、硬化可能な組成物は、合計重量ゴム基準で、4 . 0 ~ 8 . 0重量%、さらに特に、4 . 5 ~ 7 . 0重量%のゴムと、前記第1のエポキシ樹脂成分とを含む。この例においては、前記反応生成物は、前記第1のエポキシ樹脂の全部を含有してもよく ; あるいは、前記反応生成物は、前記第1のエポキシ樹脂の一部のみを含有してもよい。

ゴムの前記エポキシ樹脂の少なくとも一部とのin situでのプレ反応は、生成する硬化可能な組成物の粘弾性全体にわたって有意な程度の調節を行うことを可能とする。粘弾性は、ゴム対エポキシ樹脂の比を変化させることによって変えることができる。前述したように、1 : 1 ~ 1 : 20、好ましくは、1 : 2 . 5 ~ 1 : 17、特に、1 : 2 . 5 ~ 1 : 16 . 5のゴム対エポキシ樹脂の比が使用される。驚くべきことに、ゴム対エポキシ樹脂の比の小さな変化が生成する硬化可能な組成物の粘弾性に有意な影響を有する。

硬化可能な組成物の粘弾性の測定は、組成物の流動学的性質、特に、貯蔵または弾性モジ

10

20

30

40

50

ュラスG'を測定することによって可能である。これは、実施例で以下に説明するようにして測定される。著しく高い成形圧力を使用することのできない用途に対して使用される硬化可能な組成物において、硬化可能な組成物のG'最小は、20Pa~200Paの範囲内、好ましくは、40Pa~160Paの範囲内、さらに特に、80Pa~110Paの範囲内で調節される。

本発明に従う硬化可能な組成物は、また、その他の強靱化剤、場合によっては、反応性基を有する熱可塑性樹脂；その他の充填剤、例えば、ヒュームドシリカ；凝集体、例えば、ガラスビーズ；ポリテトラフルオロエチレン；グラファイト；ボロンナイトライド；雲母；タルク；ひる石；核剤；および、安定剤を含有することもできる。しかし、このような追加の成分は、反応生成物を配合する時に考慮する必要のある組成物の粘弾性に影響を及ぼす。

10

好ましくは、本発明は、本発明に従う硬化可能な組成物と、繊維強化材とを含む複合材料を含む。繊維は、いずれの適当な繊維、例えば、ガラス、カーボンまたは有機ポリマー類であってもよいが、好ましくは、繊維は、カーボン繊維、特に、グラファイト繊維である。本発明で特に有用であることが判明しているグラファイト繊維は、Amocoによって、商標名T650-35、T650-42およびT300の下に供給されているもの；東レによって商標名T800-HBの下に供給されているもの；および、Herculesによって商標名AS4、AU4、IM8およびIM7の下に供給されているものがある。

繊維は、短繊維であってもチョップトファイバーであってもよく、典型的には、平均繊維長さ20mm以下、例えば、約6mmを有する。これとは別に、好ましくは、繊維は、連続であり、例えば、一方向に配列された繊維または織られた布帛であってもよく、すなわち、複合材料は、プレプレグを含む。短繊維および/またはチョップトファイバーと連続繊維との組み合わせを使用することもできる。繊維は、同じサイズであっても、異なるサイズであってもよい。

20

前記硬化可能な組成物を含むいずれの複合材料の硬化可能な組成物および繊維強化材中の前述のその他の強靱化剤、充填剤、凝集体等の合計は、硬化可能な組成物または複合材料がこのような材料および/または強化繊維の少なくとも20体積%を含有する程度である必要がある。繊維およびこのような他の材料のパーセンテージは、硬化後の合計組成物について計算される。

本発明は、また、硬化可能な組成物の硬化温度以上の温度で、熱および圧力、例えば、オートクレーブ、圧縮成形または加熱されたローラによって互いに積層された本発明に従うプレプレグを含む複合材料を含む。

30

強化材の繊維が連続かつ一方向性である時、生ずる多層積層複合材料は、繊維が本質的に互いに平行に配向される異方性であるか、または、その各層において、繊維がある角度、大部分の準等方性ラミネートにおけるように、便宜的には、45°、上方および下方の層のものに対しては、恐らく、例えば、30°もしくは60°または90°あるいは中間の角度で配向される準等方性であってもよい。異方性と準等方性との間の配向および組み合わせラミネートを使用することができる。適当な積層複合材料は、少なくとも4層、好ましくは、少なくとも8層を含む。層の数は、積層された複合材料の用途、例えば、要求される強度に依存し、32以上、例えば、数百もの層を含む積層された複合材料が望ましい。層間領域には、上記したように、凝集体が存在してもよい。

40

プレプレグが織られた布帛を含む時、構造物は、準等方性であっても、異方性と準等方性との間であってもよい。

本発明は、また、場合によっては、プレプレグとハネカムコンポーネントとの間に介在する接着層を有する、ハネカム強化コンポーネント、例えば、Hexelより入手可能なノメックスハネカム(Nomex honeycomb)の少なくとも1つの側、好ましくは、対向する両側にレイアップされた本発明に従うプレプレグを含む複合材料を含む。

また、本発明に従えば、前述定義した硬化可能な組成物を製造するための方法は、ゴムとエポキシ樹脂成分と触媒とが反応混合物の25~75重量%、好ましくは、35~65重量%、さらに特に、40~50重量%を占める、ゴムとエポキシ樹脂成分の少なくとも

50

一部とエポキシ基とゴムの反応性基との間の反応を促進することのできる触媒と極性溶剤との反応混合物を形成し、反応を行うためにその混合物を加熱し、得られた混合物を実質的に周囲温度まで冷却し、存在する場合には、エポキシ樹脂成分の残る部分、ならびに、第1および第2の硬化剤をその混合物に加え、それより溶剤を実質的に除去することを含む。

好ましくは、混合物は、還流下、温度40 ~ 80 の範囲に加熱される。

触媒は、好ましくは、アルキルホスホニウムヨーダイド、プロマイドまたはクロライド[ここで、アルキルは、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、n-ペンチルまたはn-デシルである。]、トリフェニルホスフィン、スタナスオクトエート、クロムオクトエート、ボロントリフルオライド、ボロントリフルオライドモノアルキル(例えば、モノエチル)アミンからなる群より選択され、特に、エチルトリフェニルホスホニウムヨーダイドである。

連続繊維を含む本発明に従う複合材料は、プレプレグを形成するために溶剤を除去する前に、連続繊維を硬化可能な組成物に予め含浸し、プレプレグより溶剤を除去することによって製造され、前記プレプレグは、場合によっては、ニップローラの間で圧縮される。さて、添付の図面および以下の実施例を参照することによって本発明を例示する。添付の図面において、

図1は、数個のエポキシ樹脂試料についての樹脂粘度のグラフ表示であり；

図2は、図1に示した樹脂を使用する配合物の樹脂粘度に対するG'最小のグラフ表示であり；

図3は、プレプレグを製造するために使用されるドラム巻き取り機構の概略図であり；

図4は、試験用の圧縮された試料を製造するために使用されるレイアップおよび成形用具の概略断面図であり；

図5は、プレプレグを製造するために使用されるプレプレグ装置の概略図であり；

図6は、試験用の圧縮されたハネカム強化試料を製造するために使用されるレイアップの概略斜視図であり；および、

図7は、図6に示した試料を製造するために使用されるレイアップおよび成形用具の概略断面図である。

実施例 1

以下の成分と配合とを使用して硬化可能な組成物を製造した(pbw = 重量部)。

第1のエポキシ樹脂成分—Ciba-Geigyによって 76.53 pbw

販売されているMY9663としてのN, N, N', N' —

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

第2のエポキシ樹脂成分—DER 661としてのビスフェ 12.72 pbw

ノールAのジグリシジルエーテル

硬化剤—ジシアノジアミド(“DICY”) 6.0 pbw

ゴム—日本ゼオンよりのHYCAR 1472としてのアクリロ pbwを変更—

ニトリル／ブタジエン／メタクリル酸ゴム。Mn=50000 以下の表参照

〜53000、Mw=156000、Tg=-18℃。アクリロニトリル

含量=29%、ブタジエン含量=67%、および、メタクリル

酸含量=4%。

触媒—エチルトリフェニルホスホニウムヨーダイド(“ETPI”) 0.5 pbw

- (a) ゴムと第 1 のエポキシ樹脂成分全部 (反応ルート A) ;
(b) ゴムと第 2 のエポキシ樹脂成分全部 (反応ルート B) ; または、
(c) ゴムと第 1 および第 2 のエポキシ樹脂成分全部 (反応ルート C) ;
を含有する反応混合物より *in situ* で反応生成物を製造し、続いて、残りの成分を添加することによって硬化可能な組成物を製造した。本方法は、以下のようであり：
(a) それぞれのエポキシ樹脂を E T P I およびゴムとともにアセトンに予め溶解させ；
(b) 溶液を還流下 2 時間加熱撹拌し；
(c) ついで、溶液を < 40 に冷却し、残りの第 1 のエポキシ樹脂成分を、存在する場合には、第 2 のエポキシ樹脂成分とともに添加し、撹拌しつつ、30 分間可溶化させ；
(d) ついで、混合物に D I C Y を加え、それをさらに 30 分間撹拌し；
(e) ついで、溶液を減圧オープン中に 50 および < 10 mmHg で 30 分間入れることによって溶剤を除去した。

10

この方法を使用し、反応ルートを変更し、幾つかの反応ルート内においてゴム含量を変更して、硬化可能な組成物の試料を製造した。

硬化可能な組成物の試料の粘弾性を流動学的に評価した。Rheometrics Limited によて製造された RMS 800 レオメータを使用し、2 ml の試料を評価するために使用した典型的な条件は：

プレート寸法	40 mm
空隙	1.6 mm
初期温度	70
最終温度	170
加熱速度	2.0 / 分
歪速度	10.0 %
振動	10 rads/秒
データ点	30 秒ごとに 1 つ

20

であった。

硬化可能な組成物の試料および粘弾性の詳細は、以下の表 1 に示す。

表 1

試料	1	2	3	4	5	6	7	8	
1/1	A	5	76.53	15.31	5	75	13	130-150	
2/1	A	4.75	76.53	16.11	4.76	60	8	130-150	
3/1	A	4.25	76.53	18.01	4.28	40	5.5	130-150	
4/1	A	4	76.53	19.13	4.04	30	5	130-150	10
5/1	A	3.75	76.53	20.41	3.79	13	3.1	130-150	
6/1	A	3	76.53	25.51	3.06	3.5	1.5	130-150	
7/1	B	4.75	12.72	2.68	4.76	200	22	100-140	
8/1	C	5	89.25	17.85	5	15	-	140	
9/1	C	4.75	89.25	18.79	4.76	6	-	140	
10/1	C	4.25	89.25	21	4.28	5	-	140	20

1 欄 反応ルート

2 欄 ゴム含量-pbw

3 欄 ゴムとプレ反応させたエポキシ樹脂成分の量-pbw

4 欄 2 欄 : 3 欄の比

5 欄 ゴム含量-E T P I を除く全ての成分に基づく%

6 欄 G' 最小-Pa

7 欄 η' -コンプレックス粘度-Pa.s

8 欄 G' 最小が達成される温度 (°C)

実施例 2

以下の成分および配合を使用して、硬化可能な組成物を製造した：

第1のエポキシ樹脂成分—Ciba-Geigyによって 販売されているMY9663としてのN, N, N', N' — テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン	63.75 pbw	
第2のエポキシ樹脂成分—EPON 291(Shell Chemical Co によって販売されているEPON 1001F&EPON 828との50:50 混合物)としてのビスフェノールAのジグリシジルエーテル	12.0 pbw	10
第1の硬化剤—ジシアノジアミド(“DICY”)	2.5 pbw	
第2の硬化剤—4, 4' —ジアミノジフェニルスルホン (“DDS”)	17.5 pbw	
ゴム—日本ゼオンよりのHYCAR 1472としてのアクリロ ニトリル／ブタジエン／メタクリル酸ゴム。Mn=50000 ～53000、Mw=156000、Tg=-18℃。アクリロニトリル 含量=29%、ブタジエン含量=67%、および、メタクリル 酸含量=4%。	pbwを変更- 以下の表参照	20
触媒—エチルトリフェニルホスホニウムヨーダイド(“ETPI”)	0.5 pbw	
実施例1に記載した方法を使用し、ゴムを第1のエポキシ樹脂成分の全部または一部とブ レ反応させることによって硬化可能な組成物を製造した[DDSおよびDICYとも工程 (d)で添加した。]。		
この方法を使用し、ゴム含量を変更し；第1のエポキシ樹脂成分の量を変更し；および、 ゴムと第1のエポキシ樹脂成分を変更するが、それらの間の比を一定に保ち、硬化可能な 組成物の試料を製造した。		30
硬化可能な組成物の試料の粘弾性は、実施例1に記載したように、流動学的に評価した。 硬化可能な組成物の試料および粘弾性の詳細は、以下の表2に示す。		

表2

試料	1	2	3	4	5	6	7	8
1/2	4.75	63.75	13.42	4.75	6.9	150	18	100-130
2/2	4.5	63.75	14.17	4.51	6.59	100	8	100-130
3/2	4.25	63.75	15	4.27	6.25	65	-	130-150
4/2	4	63.75	15.94	4.03	5.9	40	2.5	130-150
5/2	3.75	63.75	17	3.79	5.55	22	2	130-150
6/2	3.5	63.75	18.21	3.54	5.2	15	1.5	130-150
7/2	3.25	63.75	19.62	3.3	4.85	8	1	130-150
8/2	3.25	53.63	16.5	3.3	5.71	33	3.5	130-150
9/2	3.25	43.5	13.38	3.3	6.95	62	5	120-140
10/2	3.25	36	11.08	3.3	8.28	120	5	100-130
11/2	3.25	30	9.23	3.3	9.77	180	10	100-130
12/2	3.75	50	13.33	3.3	5.55	90	10	100-130

10

20

1 欄 ゴム含量-pbw

2 欄 ゴムとプレ反応させたエポキシ樹脂成分の量-pbw

3 欄 2 欄 : 3 欄の比

4 欄 ゴム含量-E T P I を除く全ての成分に基づく%

5 欄 ゴム含量-ゴム+第1のエポキシ樹脂成分の合計量に基づく%

6 欄 G' 最小-Pa

7 欄 η' -コンプレックス粘度-Pa.s

8 欄 G' 最小が達成される温度(℃)

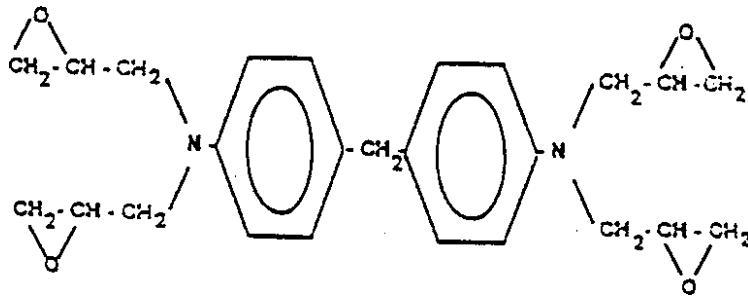
30

実施例 3

エポキシ樹脂のオリゴマー含量の効果を以下のようにして調べた。

40

剪断速度 0.5 を用いて、50 においてCARIMED粘度計を使用して、Ciba-Geigyより入手可能な種々のMYエポキシ樹脂等級の粘度を測定し、その結果を図1に示す。エポキシ樹脂の粘度は、樹脂中に存在するモノマー物質のより高級なオリゴマー種、すなわち、純粋なグリシジルメチレンジアニリンのオリゴマー類(エポキシド当量=125.5)、すなわち、



のレベルに直接起因すると考えられる。これは、高圧液体クロマトグラフィー（HPLC）を使用して確認された。

ついで、幾つかの樹脂の 63.75 pbw をアセトン中の 5.0 pbw の NIPOL 1472（ $M_w = 170000$ ）および 0.5 pbw の ETP I と反応させ、混合物は、プレ反応固形物含量 45% を有した。ついで、反応混合物を加熱し、2 時間還流させ、室温まで冷却した。この混合物に 17.0 pbw の DDS、2.5 pbw の DIC Y、6.0 pbw の EPN

828（Dow Chemicals によって供給されているビスフェノール A を基体とする 2 官能性エポキシ樹脂 - エポキシド当量 = 344）、6.0 pbw の EPN 1001 F（Dow Chemicals によって供給されているビスフェノール A を基体とする 2 官能性エポキシ樹脂 - エポキシド当量 = 500；これは、EPN 828 のより高分子量の類縁体である。）および十分なアセトンを加えると、固形物含量 50 重量% を有するプレブレグ溶液を与えた。流動学的検査のための樹脂試料を採取し、60 の減圧オープンに 30 分間入れ、アセトンを除去した。ついで、試料を流動学的に試験し、 G' 最小を測定した。

この検査により、“より純粋な（purer）”樹脂 MY721 は、すなわち、オリゴマー含量が低く、反応生成物が形成された後、他の樹脂よりも有意に低い流動学的な応答、すなわち、 G' 最小を生ずることが明らかとなった。これは、（分子量を変えて）NIPOL 1472 の数バッチについて繰り返しても、同様の結果を与えた。この結果を図 2 においてプロットすると、（分子量の変更によって生ずる）高/低数値を与える。図 2 において、樹脂粘度が引用され、かくして、樹脂は、以下の表 3 より同定可能である：

表 3

樹脂	粘度(Pa.s)
MY721	4.4
MY9655	9.4
MY9512	11.39
MY9634	15.5

MY9663 19.2

HPLC は、ゴムとの反応の前後に幾つかの樹脂を検査するために使用した。結果は、表 4 に示す。

表 4 において、列の数値は、樹脂の種々の成分に対して HPLC を使用して得られたピーク面積であり、これらは、存在する樹脂成分の量に比例する。大きな数値、例えば、68.4 等は、存在するモノマーの量を示し；モノマー列より上方の列の数値は、それよりモノマーが生成する残余出発物質より誘導され；モノマー列より下方の列の数値は、存在するオリゴマー種より誘導される。

各例において明らかなように、ポスト反応オリゴマーレベルは、プレ反応レベルと比較して有意に降下した。

表 4

MY 9663		MY 9512		MY 721	
プレ反応前	プレ反応後	プレ反応前	プレ反応後	プレ反応前	プレ反応後
0.4	0.2	0.4	0.2	1.7	1.1
2.3	1.9	0.3	0.3	1.8	1.2
68.4	74.9	1.5	1.3	1	1.5
6.2	5.3	75.4	80.1	86.6	89.1
0.4	0.2	6.3	4.7	4	3.4
17.8	14.8	2	0.8	1.1	0.6
3.9	2.5				

10

実施例 4

20

実施例 3 に記載した処理法を使用して、異なる分子量の NIPOL 1472 の重量を変えて製造される試料についての G' 最小を測定した（溶剤相としてテトラヒドロフランを使用し、40 で、ポリスチレン検量曲線を使用するゲル透過クロマトグラフィーを使用して測定される）。結果は、以下の表 5 に掲示する。

実施例 5

実施例 2 で使用したが、5.0 pbw のゴムを使用する配合物試料 1/5 を、そのうち 1 つの試料は、試料 2/5 であり、触媒 E T P I が省かれており、そのうち他の 1 つの試料は、試料 3/5 であり、成分はともにブレンドされているだけであり、触媒 E T P I もまた省かれている、2 つのさらなる試料とともに製造した。配合物の流動学的性質を評価し、表 6 に示した。

30

表 5

NIPOL 1472	NIPOL1472	G' 最小	G' 最小	G' 最小
バッチ	バッチの M_w	(Pa)-4.25pbw	(Pa)-5.0pbw	(Pa)-5.25pbw
1	155600	55.5	360	515
2	164000	46	130	200
3	170000	9.3	100	202
4	171000	38.5	-	136
5	178000	16	90	183
6	184000	17.5	86.5	136.5
7	185000	12	75	128

40

表 6

試料	G' 最小 (Pa)	η' (Pa.s)
1/5	130	13
2/5	2	0.6
3/5	6	1.3

10

実施例 6

一方向の繊維を含浸させるために種々の配合物（表 7 参照）を使用して、プレプレグを製造し、これらは、レイアップされ、圧縮され、機械的な性質の評価に賦された。それによる結果は、表 8 に示す（これは、実施例 8 において得られる - 75 ° F (- 60) の引っ張り結果を含むが、便宜上、表 8 に再現した。）。

カルボキシル基をブロックするための方法

撹形攪拌機、温度計、窒素導入口およびコンデンサを備えた 1,000 ml の反応フラスコに、NIPOL 1472 ゴム (128.20 g, 0.000706 mol, この重量は、6.4 重量%のタルクを含む。)と、950 ml のメチルエチルケトン (MEK) を装填した。溶解が完了したら、フェニルグリシジルエーテル (32.00 g, 0.2131 mol) と ETP I (5.36 g, 0.0128 mol) とを NIPOL 1472 ゴム溶液に加えた。オイルバスによって反応温度を上昇させ、MEK を緩やかに還流させた。反応温度は、2 時間維持し、ついで、室温まで冷却した。

20

表7

試料	配合	G' 最小 (Pa)	η' (Pa.s)	
1/6	試料1/5として(すなわち、本発明に従う)	100	12	
2/6	試料2/5として(すなわち、EPTIなし)	2	0.7	
3/6	試料3/5として(すなわち、ブレンドして)	6	1.5	10
4/6	試料1/6として、ただしNIPOL1472存在せず	*	*	
5/6	試料1/6として、ただし20%のカルボキシル 基がブロックされたNIPOL1472を使用して**	70	8	
6/6	試料1/6として、ただし40%のカルボキシル 基がブロックされたNIPOL1472を使用して**	3	1	
7/6	試料1/6として、ただし55%のカルボキシル 基がブロックされたNIPOL1472を使用して**	2	0.8	20
8/6	試料1/6として、ただし100%のカルボキシル 基がブロックされたNIPOL1472を使用して**	2	0.6	
9/6	試料1/6として、ただしNIPOL1472の代わりに NIPOLDN300W45(日本ゼオンより入手可能; Mw= 240000; 反応性官能基を有しないアクリロニト リル/ブタジエンゴム)を使用して	0.4	0.2	30
10/6	試料1/6として、ただし50重量%のNIPOL1472を CTBN 1300x13(日本ゼオンより入手可能; Mw= 13700; アクリロニトリル/ブタジエン/アク リル酸ゴム)で代替して	0.1	0.3	
11/6	試料1/6として、ただしNIPOL1472の代わりに CTBN1300x13(日本ゼオンより入手可能; Mw= 13700; アクリロニトリル/ブタジエン/アク リル酸ゴム)を使用して	0.2	0.2	40

表 7 (続 き)

試料	配合	G' 最小	η'
		(Pa)	(Pa.s)
12/6	試料1/6として、ただしNIPOL1472の代わりに E2016(ICI Acrylicsより入手可能;Mw=13700; 0.6重量%のカルボキシル基を含有するアクリ ル系ポリマー)を使用して	1	0.35
13/6	試料1/6として、ただしNIPOL1472の代わりに E2016(ICI Acrylicsより入手可能;Mw=13700; 20重量%のカルボキシル基を含有するアクリ ル系ポリマー)を使用して	2	0.35

10

20

*一極めて低い粘度のために測定不能。

**一以下のカルボキシル基をブロックするための方法を参照。

反応の間、5mlの試料を種々の間隔で取り出した。ついで、これら試料を0.01N水酸化カリウムで滴定して、反応度を確認した。

反応溶液は、室温までの冷却の際に、大きな結晶皿に注ぎ、大量のMEKを蒸発させた。得られるブロックされたゴムは、ついで、プロパン-2-オールで浸出し、過剰のフェニルグリシジルエーテルを除去した。最後に、ブロックされたゴムは、減圧オープン中60で20時間乾燥させた。反応度(この場合100%)は、上記のように滴定により、また、FTIRにより評価した。

30

同様の処理法によって、20%、40%および55%ブロックされたゴム類が得られた。

プレプレグ溶液の配合(試料1/6、3/6および5/6~13/6)

金属攪拌機、窒素導入口およびコンデンサを備えた700mlの反応フラスコに、250gのアセトンに溶解させた、MY 9663(255.00g)、ETPI(2.00g)およびNIPOL 1472(20.00g)を装填した。ついで、さらに80gのアセトンを加えて、反応混合物の固形物含量45%w/wまでとした。

アセトンを還流させるために、オイルバスによって、反応フラスコの温度を上昇させた。ついで、この温度を2時間維持し、それに続いて、加熱を切り、温度を40まで降下させた。ついで、Epon 1001F/Epon 828(50:50)エポキシ混合物(48.00g)を加えた。ついで、反応フラスコの温度を室温まで冷却し、その時点で、DDS(68.00g)およびDICY(10.00g)を加えた。

40

反応混合物(DICYはアセトンに不溶性である)を、さらに10~15分またはDDSの全てが溶液となるまで攪拌した。最後に、さらなる量のアセトンを加え、樹脂固形物含量が、樹脂の密度に応じ、54%w/w~60%w/wと測定された。

プレプレグ溶液の配合(試料2/6および4/6)

金属攪拌機、窒素導入口およびコンデンサを備えた700mlの反応フラスコに、280gのアセトンに溶解させた、MY 9663(255.00g)、NIPOL 1472(20.00g)、および、EPON 1001F/EPON 828(50:50)エポキシ混合物(48.00g)を装填した。ついで、さらに50.00gのアセトンを加えて、固形物含量45%w/wまでとした。

50

MY 9663 および EPON エポキシ混合物のアセトンへの溶解性を助けるために、反応混合物の温度を 50 に上昇させた。溶解が完了したら、加熱を止めた。ついで、DDS (68.00g) および DICY (10.00g) を加えた。反応混合物を、室温で、1/2 時間または全ての DDS が溶液になるまで攪拌した。ついで、アセトンを加え、プレプレグに対して必要とされる樹脂固形物含量 (55 %w/w ~ 60 %w/w) を与えた。

ドラム巻き取りによる一方向カーボン繊維の含浸 (Wilton)

配合した樹脂溶液 (1 リットル) をドラム巻き取り機の樹脂ポンプ (図 3 参照) に注入した。ドラム巻き取り機上のドラムを温度 55 に設定して、溶剤を完全に気化させた。ドラム巻き取り機上での各試験は、1 m² のプレプレグを生成した。配合した試料 1/6 ~ 13/6 の各々について、2 回の試験を行った。以下のプロセス条件を使用して、プレプレグの樹脂含量 35 %w/w ~ 42 %w/w (重量分析的に測定して) を達成した：

繊維	Amoco T300 (12K)
ドラム温度	55
ドラム速度	10rpm
ポンプ速度	5.2rpm

一方向複合体の製造

プレプレグより適当な数の層を寸法に切断し、レイアップした。層の数およびそれらの寸法は、行う機械的試験のタイプに依存した。トランスフレクシュアル強さ (TFS)、モジュラス、Tg 測定、短梁剪断 (SBS) および形態学は、試験パネル 16 層 ([O]₁₆) および寸法 6 インチ × 4 インチ (152.4 mm × 101.6 mm) を必要とした。靱性 (G_{1c}) 測定は、寸法 14 インチ × 6 インチ (355.6 mm × 152.4 mm) を有する試験パネル 20 層 ([O]₂₀) を必要とした。層は、アイロン設定 50 でそれらを逐次アイロン掛けすることによってレイアップした。

レイアップされた層は、ついで、プレスクレーブ (pressclave) に挿入し、図 4 に示した配列に従いバグアップした (bagged up)。この研究における複合パネルは、以下に概説する BMS 8 256 成形サイクルに従いプレスクレーブした：

1. 室温スタート。
2. 2 / 分で 180 までランプ。
3. 180 に 120 分間保持。
4. 2 / 分で室温までランプ。

レイアップを圧縮するために、スタート時に減圧を適用し、ついで、解除して、パネルを開放し排気する。また、スタート時に、圧力 45 psi (0.31 MPa) を適用し、成形サイクルの間を通してこの圧力に保持する。

トランスフレクシュアル強さは、 呼称厚さ 2 mm を有する [O]₁₆ より得られた試験標品を使用して測定した。使用した標品の寸法は、10 mm × 70 mm であり、これらは、ダイヤモンドソーを使用して切断した。試験は、サポートスパン 50 mm を有する標準 3 点曲げ配列を使用してインストロン 6022 機械上で行い、速度 1 mm / 分で試験した。破損を生ずる応力を記録した。平均 8 試料を採り、研究した各複合システムについて最終 TFS 値を示した。繊維のミス配向 (mis-orientation) についてチェックするために、目視と SEM とによって破損表面を調べ、破損性を発見した。

フレクシュアルモジュラスは、 呼称厚さ 2 mm を有するパネルを [O]₁₆ より切断した試験標品を使用して測定した。標品の寸法は、140 mm × 10 mm であった。試験は、サポートスパン 100 mm を有する 3 点曲げモードに調整されたインストロン 6022 機械上で行い、かくして、スパン対深さの比 50 : 1 を与えた。試験は、速度 1 mm / 分で行った。試験は、中心の撓みが標品の厚さ (ほぼ 2 mm) に等しくなった時に、手動で停止した。4 標品の平均を最終の結果として採用した。

DMTA による Tg 測定 - 窒素下、加熱速度 2 / 分でパワーヘッド P1 DMTA について試料を試験した。単純片持ちばり法を使用し、試料を 1 端でクランプし、他端で振動数 10 Hz で振動させた。

短梁剪断は、 呼称厚さ 3 mm を有する [O]₂₄ パネルより機械加工された試験標品を使用し

10

20

30

40

50

て測定した。使用した標品寸法は、25mm×10mm(25mm方向において0°)であり、これらは、ダイヤモンドソーを使用して切断した。試験は、スパン対深さ比5:1を与えるサポートスパン15mmを使用して、3点曲げ調整を有するインストロン6022機械で行った。使用した試験速度は、1mm/分であり、8つの試料の平均を採り、最終結果を示した。破損のモードもまた記録した。

G_{1c}試験 G_{1c}試験は、層10と11との間に置いたクラックスターター(FEP-0.02mm厚さ)3インチ×6インチ(76.2mm×152.4mm)を有する[O]₂₀6インチ×14インチ(152.4mm×101.6mm)であるこの試験に使用されるパネルを使用して測定した。試験前に、パネルをC-スキャンさせ、ついで、二重片持ちばり試験(double cantilever beam testing)用に、試料を寸法1"×14"に切断した。標品は、クラックがFEPクラックスターターを越えて長さ1インチに到達するまで、クロスヘッド速度0.05インチ/分でそれらを負荷することによってプレクラックした。ついで、速度0.05インチ/分で引っ張って標品を試験した。引用した結果は、成長反応のG_{1c}である。

形態学は、[O]₁₆一方向パネルを使用して測定した。複合体の小さな試料を切断し、常温硬化エポキシ樹脂に取り付けた。これら試料は、ついで、ベラー-メトセルブ(Buehler-Metserv)自動研磨機を使用して微細な仕上げに研磨した。形態学的構造を明らかにするために、試料を1%w/vKMnO₄“超酸(super acid)”(これは、それぞれ、濃硫酸:リン酸:蒸留水の5:5:2体積の混合物である。)溶液中でエッチングした。試料をこの溶液で10分間エッチングし、ついで、流水下で30分間洗浄した。ついで、試料を取り付けエポキシ樹脂より切断し、SEM分析用のスタブに結合した。SEM試料は、分析前に金で被覆した。

実施例 7

以下に記載する方法を使用して、実施例6で使用した一定の配合を繰り返し、便宜上、同一の試料符号を使用した。

プレレギング溶液の配合

使用するゴムは、アセトンに溶媒和した。ゴム溶液、MY9663およびETPIを、均一になるまで、10分間混合した。ついで、この混合物を還流するまで(ほぼ57°)加熱し、2時間保持した。還流の間、溶液は、ほぼ45%の樹脂固形物を有した。2時間還流後、加熱装置を取り除き、Epon 828およびEpon 1001Fを直ちに溶液に添加した。これは、固体の1001Fが溶液に完全に溶解するまで混合した。溶液を十分に混合し、室温に近づくまで冷却して、DDSおよびDICYを混合物に添加した。0.01重量%のAerosil 974(De Gussaより入手可能なヒュームドシリカ)もまたこの時点で加え、均一になるまで混合した。溶液への全ての添加は、アセトンで洗浄した。最終溶液は、ほぼ55%の樹脂固形物含量を有した。これは、(必要とあらば)含浸の間に調整した。

試料1/6、3/6および5/6~7/6は、この方法を使用して製造した。

試料2/6および8/6は、ゴム溶液とMY9663エポキシとを還流しない以外は、上記した方法を使用して製造した。成分は、全て、単に容器に加え、室温で混合した。

試料4/6は、混合物にゴムを添加しない以外は、試料2/6および8/6と同様に製造した。各成分のパーセント量は、以下のようにゴムよりの5%のロスを補償するために幾分異なった:MY-66.32;Epon 828-6.32;Epon 1001F-6.32;DDS-17.89;DICY-2.63;ETPI-0.531 Aerosil 974-0.05。

表8

試料	TFS (MPa)	SBS (MPa)	モジュラス (MPa)	Tg(℃)	G _{ic} (KJm ²)	形態学	-75°F 引張強さ
1/6	82.32 (9.20)	56.6 (2.10)	44.90 (0.98)	152.81	0.228 (0.026)	均一	579.3
2/6	151.90 (6.00)	66.33 (4.40)	70.50 (0.87)	206.52	0.177 (0.019)	2相微細 粒状	533.9
3/6	97.24 (5.23)	87.11 (2.40)	77.00 (0.40)	204.26	0.191 (0.013)	2相比較的 粗い粒状	なし
4/6	90.88 (8.90)	53.66 (7.10)	87.90 (0.62)	187.83	0.371' (0.093)	均一	498.8
5/6	110.9 (4.90)	107 (6.20)	63.20 (0.57)	201.59	0.329 (0.014)	粗い不規則 粒状	586.2
6/6	83.02 (5.20)	50.39 (2.10)	70.40 (0.91)	191.47	0.203 (0.023)	粗い不規則 粒状	570.3
7/6	83.23 (6.54)	51.22 (3.10)	69.60 (0.21)	201.52	0.337 (0.033)	粗い不規則 粒状	517.4*
8/6	110.8 (6.24)	59.6 (2.40)	81.90 (0.90)	176.19	0.212 (0.046)	大きな粒状	482.9
9/6	74.71 (0.89)	46.60 (6.80)	58.34 (0.30)	179.36	0.298' (0.056)	粗い不規則 粒状	494.7 (80.5)
10/6	84.23 (6.10)	49.77 (3.20)	43.90 (0.90)	174.29	0.694' (0.120)	なし	なし
11/6	103.1 (7.40)	74.21 (0.10)	90.69 (0.57)	181.99	0.236 (0.039)	大きな粒状	なし

10

20

30

40

表8 (続き)

試料	TFS (MPa)	SBS (MPa)	モジュラス (MPa)	Tg(℃)	G _{1c} (KJm ²)	形態学	-75°F 引張強さ
12/6	105.6 (16.9)	77.41 (2.10)	85.80 (0.80)	184.25	0.277 (0.034)	アクリル系 ポリマーの エポキシ樹 脂への不混 和性／不溶 性ゆえにグ ロス相分離	なし
13/6	75.2 (3.7)	72.3 (3.10)	80.70 (0.20)	166.16	0.229 (0.044)	アクリル系 ポリマーの エポキシ樹 脂への不混 和性／不溶 性ゆえにグ ロス相分離	なし

10

20

30

標準偏差は、括弧ない。

*85%ブロックされたHycar 1472を使用した。

’ パネルは、劣悪なC-スキャン結果を与えた。

布帛含浸

図5に概略を示すような溶液含浸セミテクニカルユニット内に含まれる含浸浴に、配合した試料(2~5リットル)を注いだ。

プレプレグ上の最終樹脂固形物含量40%+2%を達成するために、以下のプロセス条件を使用した：

40

布帛 W-322/70C、Amoco T300、3K、平織り

幅 30インチ(762mm)

線速度 10インチ/分(7.62mm/秒)

樹脂濃度 アセトン中50%w/w

樹脂比重 1.000~1.005

オープンベイ温度 ベイ1および2は、60 に設定し、ベイ3は、116 に設定した。

含浸した布帛は、ついで、テープラインに移し、以下の設定条件下で圧縮した：

線速度 35インチ/分(14.8mm/秒)

第1のニップ温度 室温

第1のニップ圧力 5psi(0.034MPa)

50

ホットプレート温度 88

第2のニップ温度 88

第2のニップ圧力 20psi (0.14MPa)

層をプレプレグより切断し、 -75°F (-60°C) の引っ張り試験を試験するための12インチ×12インチ (304.8mm×304.8mm) 平方を使用して、 $[0.90]_8$ を製造し、実施例6で製造した試験複合体と同様に成形した。この試験は、9インチ (228.2mm) の引っ張りバーを使用して行い、すなわち、ウエステッドし (waisted)、負荷速度1.27mm/分で標準試験機上に -75°F (-60°C) で保持した。この試験の結果は、先の表8に引用されている。明らかなように、本発明に従う組成物は、航空宇宙産業において特に重要であると考えられるこの試験において驚くほど十分に役割を果たす。何故ならば、航空機は、飛行中ごく低温に晒されることが多いからである。

10

図6に示したレイアップを使用してハネカム構造物に布帛を結合した多孔性パネルもまた製造した。パネルは、図7に示したようなバッグに入れ、オートクレブすることによって圧縮した。パネルは、二等分し、ついで、それより、1インチ (25.4mm) 幅のストリップを切断し、エポキシ樹脂に取り付けた。ついで、標品を研磨して高度の表面仕上げとし、光学顕微鏡を使用して、パネルの長さ方向に沿う孔の数を数える。有意な孔が観測される場合には、そのパネルは不合格である。結果は、表9に示す。

表9

試料	エッジバンド	バッグ側	成形用具側	合格／不合格
1/6	良好、面チップ 近傍に若干の小 さな多孔性	面-良好 3層部分-良好 2層部分-良好	3層部分-界面に 1メジウム気孔	合格
2/6	良好	面-数個の小さ な気孔 3層部分-2個 の大きな気孔 2層部分-2個 の大きな気孔	3層部分-1個の 大きな気孔+6 メジウム気孔 2層部分-劣悪- 繰り返し孔	不合格
4/6	繰り返し気孔	面、3相およ び2層部分- 繰り返し気孔	3層部分および2層 部分-繰り返し孔	不合格
5/6	8メジウム 気孔	面-4気孔 3層部分-0K 2層部分-4メ ジウム気孔	3層部分->8メジ ウム／大きな気 孔 2層部分-良好	不合格
6/6	2メジウム 気孔	面-1気孔 3層部分および 2層部分-繰り 返し孔	3層部分->10繰 り返し気孔 2層部分->5メジ ウム／小気孔	不合格

10

20

30

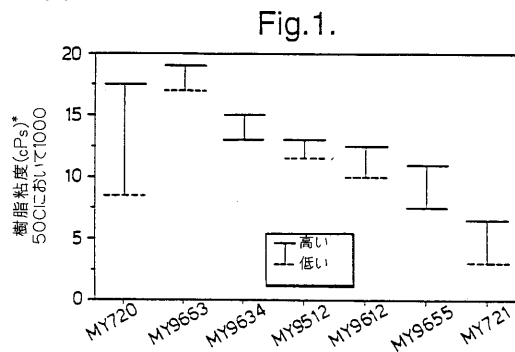
表9 (続き)

試料	エッジバンド	バッグ側	成形用具側	合格/不合格
7/6-た だし0.8 5ブロッ ク	>15気孔 悪い	面-悪い 3層部分およ び2層部分- 悪い	3層部分および 2層部分-悪い	不合格
8/6	悪い	面-OK 3層部分-2小 気孔 2層部分-良好	3層部分および 2層部分-悪い	不合格
9/6	悪い-大きな 気孔	面、3層およ び2層部分-繰 り返し気孔	3層部分-7個の 大きな気孔およ び2層部分-6個の 小気孔	不合格

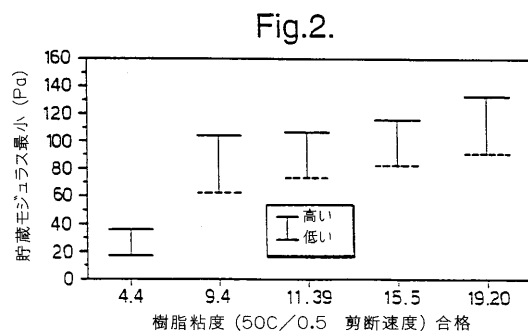
10

20

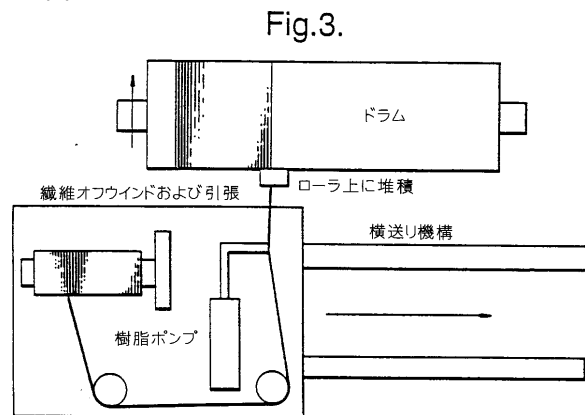
【図1】



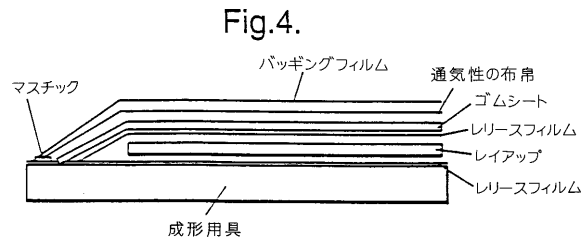
【図2】



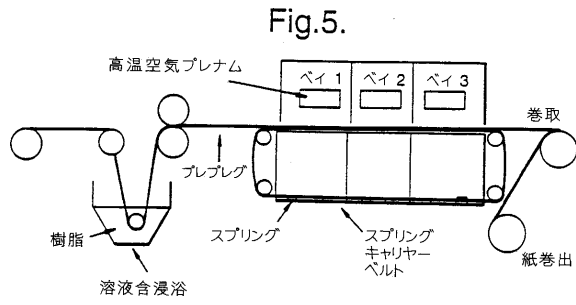
【図3】



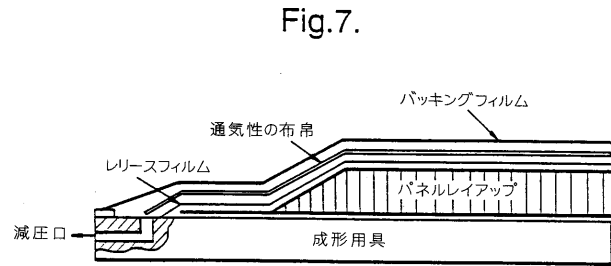
【図4】



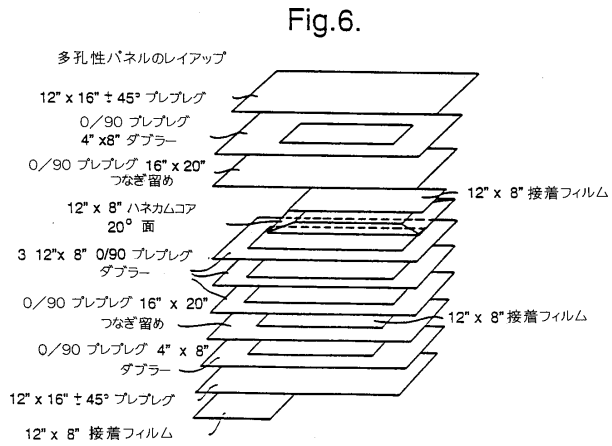
【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

(74)代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(72)発明者 マクグレイル, パトリック・テレンス

イギリス国クリーヴランド ティーエス 1 3 5 エルエックス, ソルトバーン - バイ - ザ - スィー,
ミックルバイ, ホワイトホール・ファーム (番地なし)

(72)発明者 ジェンキンス, スティーヴン・デレク

イギリス国クリーヴランド ティーエス 9 5 ピーエヌ, ミドルズブロー, ストケスリー, ザ・ペ
ドック 7 1

(72)発明者 カーター, ジェフリー・トーマス

イギリス国クリーヴランド ティーエス 8 9 オーアール, ミドルズブロー, プラス・キャッスル
・レーン, イーグル・パーク 3 2 9

(72)発明者 シリスシオリ, ピーター・ロバート

アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 0 4 4, フィーニクス, グラナイト・ビュー・ドライブ 3 4 4 7
イースト

(72)発明者 ルーカス, スコット・ダグラス

アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 2 5 7, スコッツデイル, ルイス・アベニュー 8 7 1 2 イースト

(72)発明者 マスケル, ロバート・ケルヴィン

アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 2 2 4, チャンドラー, ウェスト・マッジョ・ウェイ 1 5 8 6,
1 - 2 0 0 7

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特開平 0 1 - 1 1 8 5 6 5 (J P , A)

特開平 0 2 - 1 1 3 0 3 1 (J P , A)

特開昭 5 8 - 1 8 3 7 2 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C08G 59/00 - 59/72

C08L 63/00 - 63/10