

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5620679号
(P5620679)

(45) 発行日 平成26年11月5日(2014. 11. 5)

(24) 登録日 平成26年9月26日(2014. 9. 26)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 5/28 (2006.01)

B 3 2 B 5/28

Z

請求項の数 14 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2009-541324 (P2009-541324)
 (86) (22) 出願日 平成19年12月10日(2007. 12. 10)
 (65) 公表番号 特表2010-513057 (P2010-513057A)
 (43) 公表日 平成22年4月30日(2010. 4. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/025227
 (87) 国際公開番号 W02008/076244
 (87) 国際公開日 平成20年6月26日(2008. 6. 26)
 審査請求日 平成22年12月6日(2010. 12. 6)
 (31) 優先権主張番号 11/609, 975
 (32) 優先日 平成18年12月13日(2006. 12. 13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500538520
 ヘンケル コーポレーション
 HENKEL CORPORATION
 アメリカ合衆国 06067 コネチカッ
 ト州 ロッキー ヒル ワン ヘンケル
 ウェイ
 (74) 代理人 100106297
 弁理士 伊藤 克博
 (74) 代理人 100129610
 弁理士 小野 暁子
 (72) 発明者 レーマン、 スタンレイ エル.
 アメリカ合衆国 94553 カリフォル
 ニア州 マルチネス ビスタ オークス
 ドライブ ナンバー230 3420

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリブレグ積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 第1プリブレグ、

(b) 第2プリブレグ、および

(c) 前記第1プリブレグと前記第2プリブレグの間の熱可塑性層を含み、

ここで、前記第1プリブレグまたは前記第2プリブレグの少なくとも1つは、ベンゾキサ
 ジン含有組成物を含むマトリックス樹脂から製造され、

前記熱可塑性層が、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポ
 リアミド、ポリアミドイミド、ポリシロキサン、ポリエーテルイミド、ポリエチレン、ポ
 リプロピレン、ポリブチレン、これらのコポリマーおよびこれらの組合せからなる群より
 選択され、

前記ベンゾキサジン含有組成物が、ヒドロキシ含有化合物、イソシアネート含有化合物
 、および第1フェノール性化合物から製造される第1付加物；前記第1付加物、エポキシ
 含有化合物および第2フェノール性化合物から製造される付加物；ならびにこれらの組合
 せからなる群より選択される1つ以上の強化材を含む、プリブレグ積層体。

【請求項 2】

前記第2プリブレグが前記第1プリブレグとは異なる材料から構成されている、請求項
 1に記載のプリブレグ積層体。

【請求項 3】

前記第1プリブレグが、炭素、ガラス、アラミド、ボロン、ポリアルキレン、ポリベン

10

20

ズイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリ p - フェニレンベンゾビスオキサゾール、シリコンカーバイド、フェノールホルムアルデヒド、フタレート、ポリエチレンおよびナフテノエートからなる群より選択される繊維で繊維強化されている、請求項 1 または 2 に記載のプリプレグ積層体。

【請求項 4】

前記第 2 プリプレグが、炭素、ガラス、アラミド、ボロン、ポリアルキレン、ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリ p - フェニレンベンゾビスオキサゾール、シリコンカーバイド、フェノールホルムアルデヒド、フタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンおよびナフテノエートからなる群より選択される繊維で繊維強化されている、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプリプレグ積層体。

10

【請求項 5】

前記ガラスが、S ガラス、S 2 ガラス、E ガラス、R ガラス、A ガラス、AR ガラス、C ガラス、D ガラス、ECR ガラス、ガラスフィラメント、ステーブルガラス、T ガラスおよびジルコニウムオキシドガラスからなる群より選択されるものである、請求項 3 または 4 に記載のプリプレグ積層体。

【請求項 6】

前記炭素が、ポリアクリロニトリル、ピッチおよびアクリルからなる群より選択されるものである、請求項 3 または 4 に記載のプリプレグ積層体。

【請求項 7】

20

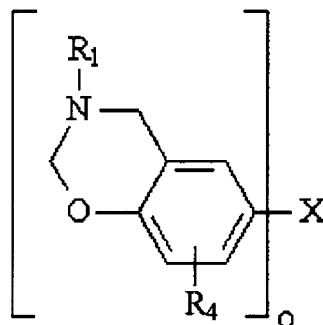
前記ベンゾキサジン含有組成物が、1, 3 - ブタジエン / アクリロニトリル ; 1, 3 - ブタジエン / (メタ) アクリル酸エステル ; 1, 3 - ブタジエン / メタクリル酸エステル ; 1, 3 - ブタジエン / アクリロニトリル / スチレングラフトコポリマー ; 1, 3 - ブタジエン / メチルメタクリレート / スチレングラフトコポリマー ; 1, 3 - ブタジエン / アクリロニトリルコポリマー ; コア - シェルポリマー ; ポリエーテルスルホン ; ポリアミドイミド ; ポリスルホン ; ポリエーテルケトン ; 第 2 級アミン末端基を有するアクリロニトリル - ブタジエンコポリマー ; カルボキシル末端基を有するアクリロニトリル - ブタジエンコポリマー ; ポリ(プロピレン)オキシド ; アミン末端ポリエチレン ; ポリプロピレン ; ポリブチレンスルフィド ; ポリエーテルイミド ; ポリシロキサン ; ポリアミド ; ポリフェニレンオキシドおよびこれらの組合せからなる群より選択される 1 つ以上の強化材を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のプリプレグ積層体。

30

【請求項 8】

前記ベンゾキサジン成分が、

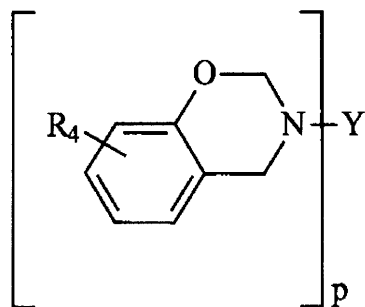
【化 1】



40

[式中、o は、1 - 4 であり、X は、直接結合 (o が 2 である場合)、アルキル (o が 1 である場合)、アルキレン (o が 2 - 4 である場合)、カルボニル (o が 2 である場合)、チオール (o が 1 である場合)、チオエーテル (o が 2 である場合)、スルホキシド (o が 2 である場合)、およびスルホン (o が 2 の場合) から選択され、R₁ は、水素、アルキル、アルケニルおよびアリールから選択され、R₄ は、水素、ハロゲン、アルキルおよびアルケニルから選択される]、または

【化 2】



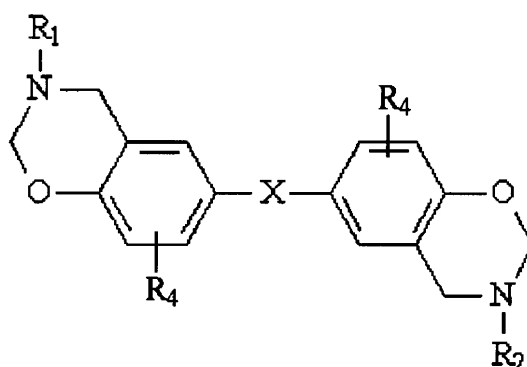
10

[式中、 p は、2 であり、 Y は、ビフェニル (p が 2 である場合)、ジフェニルメタン (p が 2 である場合)、ジフェニルイソプロパン (p が 2 である場合)、ジフェニルスルフィド (p が 2 である場合)、ジフェニルスルホキシド (p が 2 である場合)、ジフェニルスルホン (p が 2 である場合)、およびジフェニルケトン (p が 2 である場合) から選択され、 R_4 は、水素、ハロゲン、アルキルおよびアルケニルから選択される] の 1 つ以上を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のブリブレッグ積層体。

【請求項 9】

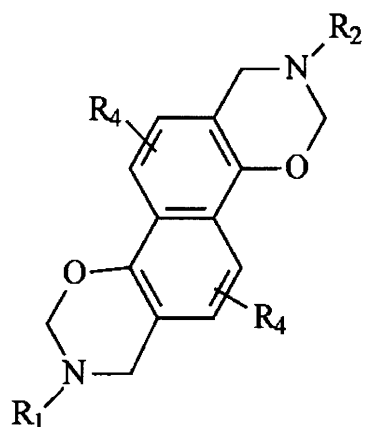
前記ベンゾキサジン成分が、

【化 3】



20

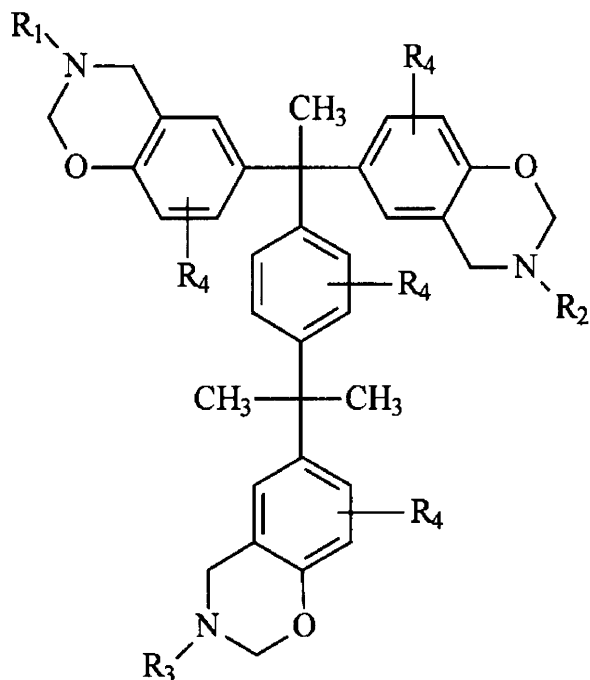
【化 4】



30

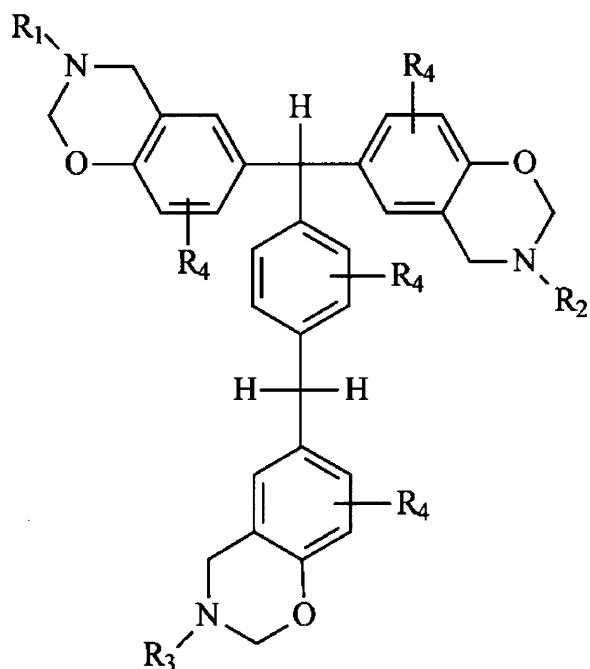
40

【化 5】



10

【化 6】



20

30

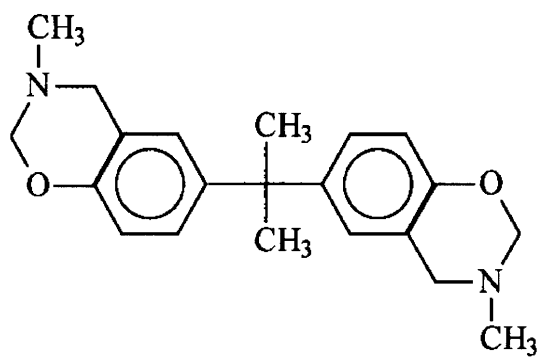
[式中、X は、直接結合、 CH_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 S 、 $\text{S}=\text{O}$ および $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ から選択され、 R_1 、 R_2 および R_3 は、同じであるかまたは異なっており、水素、メチル、エチル、プロピルおよびブチルのようなアルキル、アリルのようなアルケニルおよびアリールから選択され、 R_4 は、同じであるかまたは異なっており、水素、アルキル、アルケニルおよびアリールから選択される] の 1 つ以上を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のプリプレグ積層体。

40

【請求項 10】

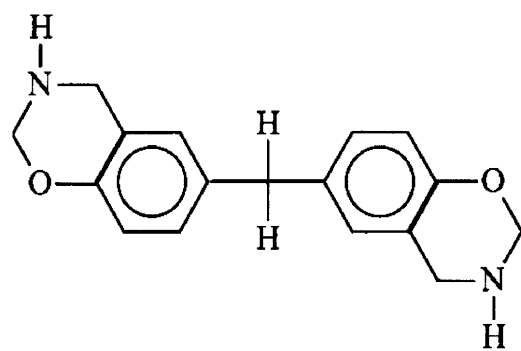
前記ベンゾキサジン成分が、

【化 7】



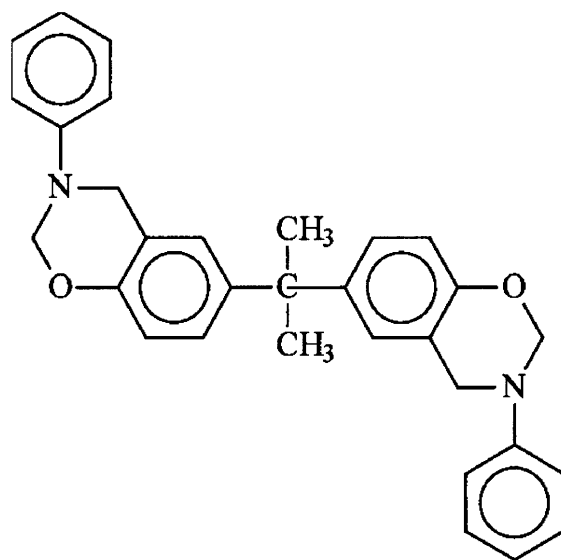
10

【化 8】



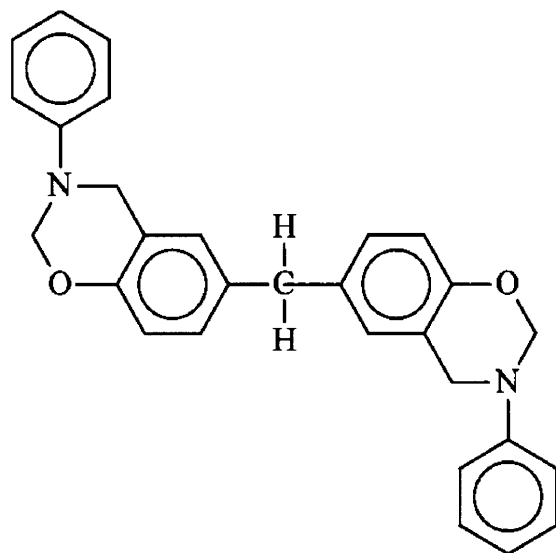
20

【化 9】



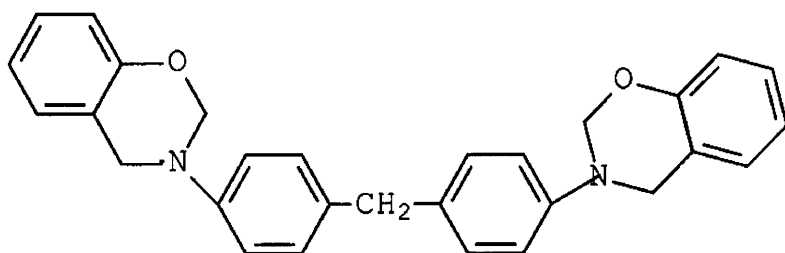
30

【化 1 0】



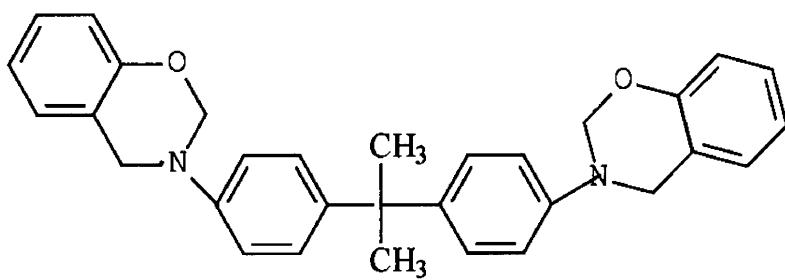
10

【化 1 1】



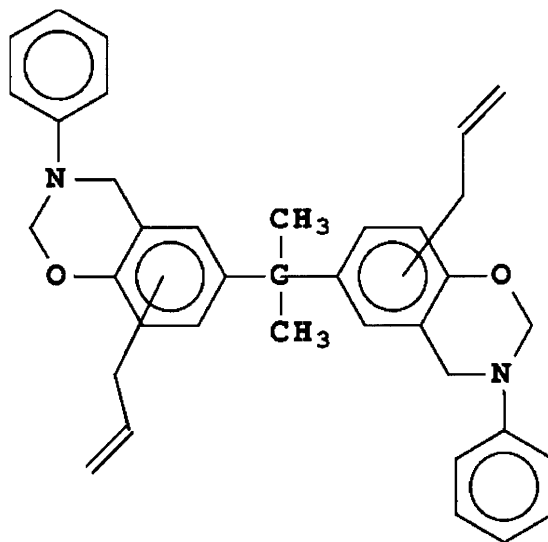
20

【化 1 2】



30

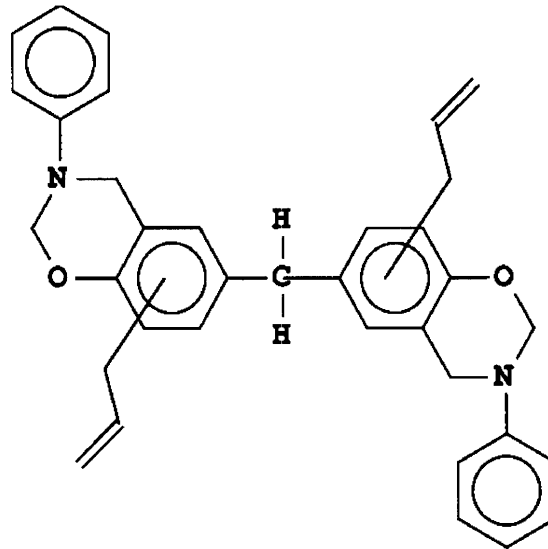
【化 1 3】



40

50

【化 1 4】



10

の 1 つ以上を含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のプリプレグ積層体。

【請求項 1 1】

さらに、ナノスケールの範囲の粒径を有するシリカである、無機充填材成分を含む、請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載のプリプレグ積層体。

20

【請求項 1 2】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載のプリプレグ積層体の硬化反応生成物。

【請求項 1 3】

A) 第 1 プリプレグを提供するステップ；

B) 第 2 プリプレグを提供するステップ；ここで前記第 1 プリプレグまたは前記第 2 プリプレグの少なくとも 1 つは、強化されたベンゾキサジン含有組成物を含むマトリックス樹脂から製造され、前記強化されたベンゾキサジン含有組成物が、ヒドロキシ含有化合物、イソシアネート含有化合物、および第 1 フェノール性化合物から製造される第 1 付加物；前記第 1 付加物、エポキシ含有化合物および第 2 フェノール性化合物から製造される付加物；ならびにこれらの組合せからなる群より選択される 1 つ以上の強化材を含み、および

30

C) ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリシロキサン、ポリエーテルイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、これらのコポリマーおよびこれらの組合せからなる群より選択される熱可塑性中間層を提供するステップ；および

D) 前記第 1 プリプレグおよび前記第 2 プリプレグの間に、前記熱可塑性中間層を接続してプリプレグ積層体組立てを形成するステップ；
ならびに

E) プリプレグ積層体を形成するのに十分に高い温度と圧力条件に、生成した前記プリプレグ積層体組立てを暴露するステップ
を含む、プリプレグ積層体を製造する方法。

40

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の方法によって製造されたプリプレグ積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、第 1 プリプレグ、第 2 プリプレグ、ならびに前記第 1 および第 2 プリプレグの間の熱可塑性樹脂層から構成される、プリプレグ積層体に関する。本発明の積層体では、前記第 1 プリプレグまたは前記第 2 プリプレグの内の少なくとも 1 つは、ベンゾキサジン含有組成物を含むマトリックス樹脂から製造される。

50

【背景技術】

【0002】

プリプレグおよびプリプレグ積層体は公知である。通常、プリプレグは、1種以上のエポキシ樹脂をベースとするマトリックス樹脂から製造される。

【0003】

従来、エポキシ樹脂は、頑強な性能特性を付与するために強化されてきた。例えば、エポキシ樹脂とフェノールキャップされたポリウレタンとの混合物が知られている。ポリウレタンは、通常、イソシアネートとヒドロキシ含有化合物とを反応させることによって得られる。得られたポリウレタン生成物は、もはや未反応のフェノール性ヒドロキシル基を含んでいてはいけな

10

【0004】

また、エポキシ樹脂は、ブタジエンとアクリロニトリルをベースとするコポリマーと混合して、硬化生成物の衝撃強度および/または柔軟性を増強することができる。しかしながら、このようなコポリマーは、通常、得られる硬化生成物の引張剪断強度およびガラス転移温度を低下させる。

【0005】

米国特許第5,278,257号(Malhaupt)は、少なくとも1種の1,3-ジエンおよび少なくとも1種の極性エチレン系不飽和モノマーをベースとするコポリマー、特定の式のフェノール末端ポリウレタン、ポリ尿素またはポリ尿素ウレタンを含む組成物に言及し、クレームしている。ここで、前記ポリウレタン、ポリ尿素またはポリ尿素ウレタンは、末端イソシアネート、アミノまたはヒドロキシル基を除いた後、エポキシ樹脂への可溶性または分散性があり、これらの基の少なくとも1つは第3級アミンであることが必要であり、ポリウレタン、ポリ尿素またはポリ尿素ウレタンに対するモノマーの重量比は、5:1から1:5であり、かつエポキシ樹脂は分子当たり少なくとも2つの1,2-エポキシド基を有する。

20

【0006】

米国特許出願公開第2005/0070634号公報は、a)1種以上のエポキシ樹脂; b)1種以上のゴム変性エポキシ樹脂; c)1種以上のイソシアネート末端プレポリマーと1種以上のビスフェノール部分、フェノール部分、ベンジルアルコール部分、アミノフェニル部分またはベンジラミノ部分を有する1種以上のキャッピング化合物との反応生成物を含む1種以上の強化組成物; ここで、前記反応生成物は、前記キャッピング化合物で末端停止されており、d)エポキシ樹脂のための、約100以上の温度で硬化を開始する1種以上の硬化剤および1種以上の触媒; およびe)任意に、エポキシ接着剤組成物において有用な充填材、接着促進剤、湿潤剤およびレオロジー添加剤、を含む組成物を開示している。得られる接着剤組成物は、粘度が45で約20Pa・sから約400Pa・sであると報告されている。

30

【0007】

また、ベンゾキサジンとブレンドされたエポキシ樹脂は公知である。米国特許第4,607,091号(Schreiber)、同5,021,484号(Schreiber)、同5,200,452号(Schreiber)、および同5,445,911号(Schreiber)各公報を参照されたし。報告されたこれらの組成物は、商業上、役に立つ可能性があるように思われるが、なぜならこのエポキシ樹脂が、ベンゾキサジンの溶解粘度を下げることができ、加工が可能な粘度を維持しながらも充填材の充填量を高めることができるからである。しかしながら、エポキシ樹脂は、しばしばベンゾキサジンが重合する温度を高めるので望ましくない。

40

【0008】

また、エポキシ樹脂、ベンゾキサジンおよびフェノール樹脂の組成物も公知である。米

50

国特許第6,207,786号(Ishida)公報、およびS.RimduisitとH.Ishidaの「ベンゾキサジン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂3元系をベースとする新種の電子部品実装の開発」(Development of new class of electronic packaging materials based on ternary system of benzoxazine, epoxy, and phenolic resin), Polymer, 41, 7941-49(2000)を参照されたし。

【0009】

ベンゾキサジンおよびエポキシ以外の硬化性材料および/またはフェノール系の組成物も公知である。そのために、米国特許第6,620,905号(Musa)公報は、ベンゾキサジン以外の反応性官能基がない特定のベンゾキサジン化合物(開示されているがクレームされていないアリルおよびプロパギルは除いて)ならびにビニルエーテル、ビニルシラン、ビニルまたはアリル官能基を含有する化合物または樹脂、チオールエン、シンナミルまたはスチレン官能基を含有する化合物または樹脂、フマレート、マレエート、アクリレート、マレイミド、シアネートエステル、およびビニルシランとシンナミル、スチレン、アクリレートまたはマレイミドの両方の官能基を含有するハイブリッド樹脂、から選択される硬化性化合物または樹脂を含む、硬化性組成物を志向し、クレームしている。

【0010】

さらに、米国特許第6,743,852号(Dershem)公報は、異なった熱膨張係数を有する接着剤材料として、液体ベンゾキサジンおよび熱硬化性樹脂組成物の組合せを開示しており、これは、a)液体形態のベンゾキサジン化合物、b)エポキシ、シアネートエステル、マレイミド、アクリレート、メタクリレート、ビニルエーテル、スチレン系、ビニルエステル、プロパギルエーテル、ジアリルアミド、芳香族アセチレン、ベンゾシクロブテン、チオレン、マレエート、オキサゾリン、およびイタコネートを含む熱硬化性化合物、c)任意に、1種以上の抗酸化剤、ブリード制御剤、充填材、希釈剤、カップリング剤、接着促進剤、軟化剤、染料および顔料、ならびにd)硬化開始剤、を含んでいる。

【0011】

Y.Cuiらは、ポリウレタン/ポリベンゾオキサジンをベースとする相互貫入ポリマーネットワークの合成とキャラクタリゼーションに関して報告している。Y.Cuiらの「ポリウレタン/ポリベンゾオキサジンをベースとする相互貫入ポリマーネットワークの合成とキャラクタリゼーション」(Synthesis and Characterization of Polyurethane/Polybenzoxazine-Based Interpenetrating Polymer Networks (IPNs)), School of Chemistry and Chemical Technology, Polymer International, 52:1246-1248(2003)を参照されたし。

【0012】

T.Takeichiらは、新しいタイプのポリウレタン/フェノール樹脂複合材としてのポリ(ウレタン・ベンゾキサジン)フィルムの合成とキャラクタリゼーションに関して報告している。T.Takeichiらの「新しいタイプのポリウレタン/フェノール樹脂複合材としてのポリ(ウレタン・ベンゾキサジン)フィルムの合成とキャラクタリゼーション」(Synthesis and Characterization of Poly(urethane-benzoxazine) Films as Novel Type of Polyurethane/Phenolic Resin Composites), School of Material Science, Toyohashi University of Technology, 4165-4176(2000)を参照されたし。

【0013】

しかしながら、今までに、少なくとも2つのプリプレグの間にある熱可塑性材料の中間

10

20

30

40

50

層で製造されるプリプレグ積層体において、特に、これらのプリプレグの少なくとも1つは、ベンゾキサジンによって配合されたマトリックス樹脂から製造されているという報告があるとは考えられない。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、第1プリプレグ、第2プリプレグ、およびこれらの間の熱可塑性層から構成されているプリプレグ積層体に関する。本発明の積層体では、前記第1プリプレグまたは第2プリプレグの少なくとも1つは、ベンゾキサジン含有組成物を含むマトリックス樹脂から製造される。

10

【0015】

このベンゾキサジン含有組成物は、強化されていてもよく、この点で、ベンゾキサジン成分、強化材成分、および任意に、エポキシ樹脂を含んでいる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明に従って製造されるプリプレグ積層体の断面の分解図を示す。

【0017】

【図2】ベンゾキサジン含有組成物における強化材として使われるヒドロキシ含有化合物、イソシアネート含有化合物およびフェノール性化合物の付加物（「第1付加物」）ならびに前記第1付加物、エポキシ含有化合物およびフェノール性化合物の付加物（「第2付加物」）を製造することができる合成スキームを示す。図2で、用語「ポリオール」は、A部分での第1反応体として示されたポリブチレンオキシドジオール；用語「PU」は、ポリウレタン結合；用語「EP」は、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルまたはエポキシ化フェノール；および用語「BPA」は、E部分での第2反応体として示されたビスフェノールAを意味する。

20

【発明を実施するための形態】

【0018】

上記のように、本発明は、第1プリプレグ、第2プリプレグ、およびこれらの間の熱可塑性層から構成されているプリプレグ積層体に関する。本発明の積層体では、前記第1プリプレグまたは第2プリプレグの少なくとも1つは、ベンゾキサジン含有組成物を含むマトリックス樹脂から製造される。

30

【0019】

図1には、プリプレグ積層体10の構造の断面図が示されている。第一プリプレグ12および第二プリプレグ14間には熱可塑性層16が配置されている。熱硬化工程（昇温条件に暴露することによる）において、熱可塑性層は軟化し、第一プリプレグと第二プリプレグの2層の間で融解して分離したり、または部分的にドメインに分離したりしてもよい。これらのドメインは、製造して得られるプリプレグ積層体に強化した靱性を提供すると考えられる。熱可塑性層として、硬化温度の範囲に融点または軟化点を有する材料を選択しなければならない。加えて、熱可塑性層に選択された材料は、マトリックス樹脂にある程度、溶解しなければならない。熱可塑性フィルムは、マトリックス樹脂の硬化温度より低い温度でマトリックス樹脂に溶解することが好ましい。このようにして、積層体の硬化工程の間、この積層体を傾斜加熱して熱可塑性層をマトリックス樹脂に溶解できる温度に上げ、この温度で保持し、次いで、さらに高い温度に加熱して積層体を架橋することができる。架橋硬化ステップの間に、溶解した熱可塑性相は分離し、積層体の靱性を増強する形態を形成する。また、熱可塑性層に選択された材料は、T_gが高いものでなければならない。従って、マトリックス樹脂にこれを付加しても、積層体のT_gの低下は大きくならない。

40

【0020】

プリプレグの少なくとも1つ、多くの場合、2つは、ベンゾキサジン含有組成物から形成されたマトリックス樹脂から製造する。これらの組成物の成分については、以下で考察

50

する。

【 0 0 2 1 】

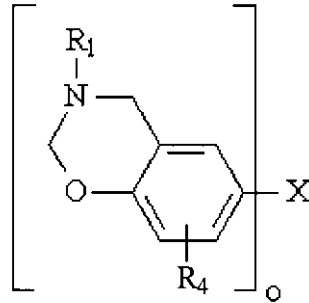
<マトリックス樹脂>

<ベンゾキサジン>

ベンゾキサジンは、下記の構造：

【 0 0 2 2 】

【化 1】



10

に包含されてもよく、上式中、 o は、1 - 4 であり、 X は、直接結合（ o が 2 である場合）、アルキル（ o が 1 である場合）、アルキレン（ o が 2 - 4 である場合）、カルボニル（ o が 2 である場合）、チオール（ o が 1 である場合）、チオエーテル（ o が 2 である場合）、スルホキシド（ o が 2 である場合）、およびスルホン（ o が 2 の場合）から選択され、 R_1 は、水素、アルキル、アルケニルおよびアリールから選択され、 R_4 は、水素、ハロゲン、アルキルおよびアルケニルから選択されるものである。

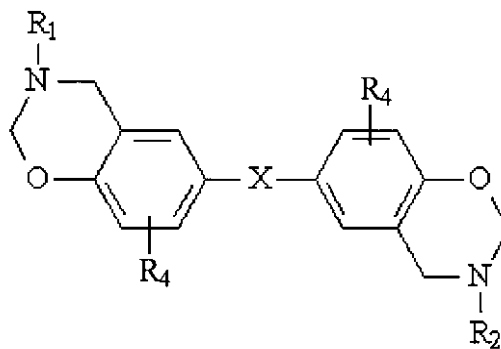
20

【 0 0 2 3 】

より具体的には、構造 I の内、ベンゾキサジンは、下記の構造：

【 0 0 2 4 】

【化 2】



II

30

に包含されてもよく、上式中、 X は、直接結合、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C=O$ 、 S 、 $S=O$ および $O=S=O$ から選択され、 R_1 および R_2 は、同じであるかまたは異なっており、水素、メチル、エチル、プロピルおよびブチルのようなアルキル、アリールのようなアルケニルおよびアリールから選択され、 R_4 は、同じであるかまたは異なっており、水素またはアリールのようなアルケニルから選択されるものである。

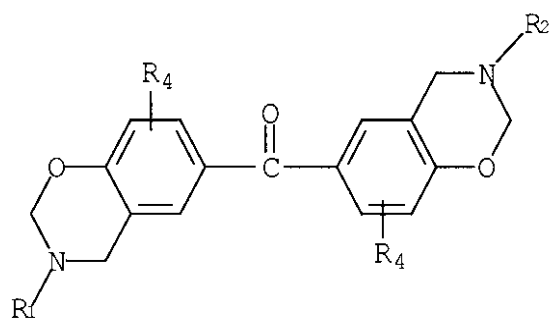
40

【 0 0 2 5 】

構造 II の内、代表的なベンゾキサジンとしては、

【 0 0 2 6 】

【化 3】

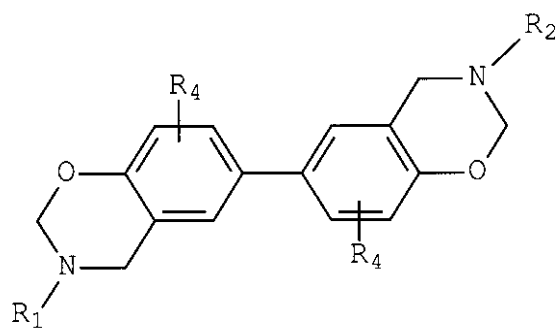


I I I

10

【 0 0 2 7 】

【化 4】

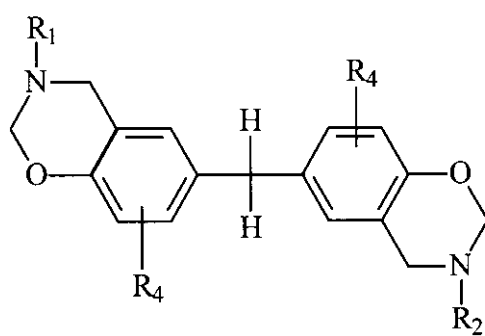


I V

20

【 0 0 2 8 】

【化 5】

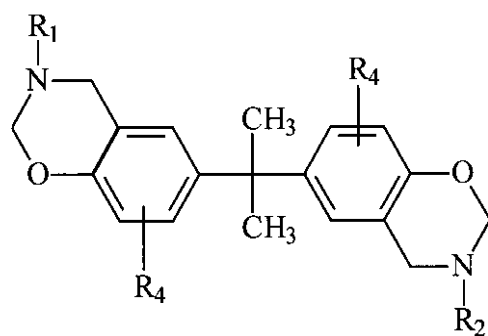


V

30

【 0 0 2 9 】

【化 6】



V I

40

50

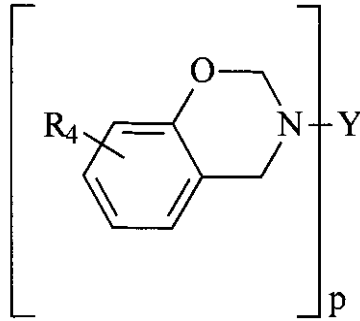
が挙げられ、上式中、 R_1 、 R_2 、および R_4 は、上記の定義と同じである。

【0030】

あるいは、ベンゾキサジンには以下の構造：

【0031】

【化7】



VII

10

に包含されてもよく、上式中、 p は、2であり、 Y は、ビフェニル（ p が2である場合）、ジフェニルメタン（ p が2である場合）、ジフェニルイソプロパン（ p が2である場合）、ジフェニルスルフィド（ p が2である場合）、ジフェニルスルホキシド（ p が2である場合）、ジフェニルスルホン（ p が2である場合）、およびジフェニルケトン（ p が2である場合）から選択され、 R_4 は、水素、ハロゲン、アルキルおよびアルケニルから選択されるものである。

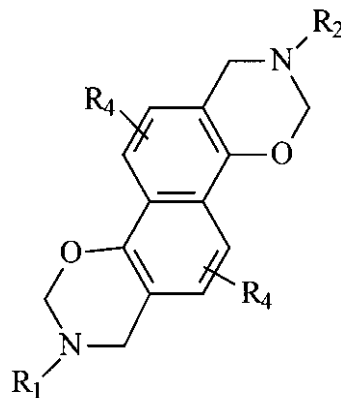
20

【0032】

構造IまたはVIIには包含されないが、追加のベンゾキサジンは、下記の構造：

【0033】

【化8】



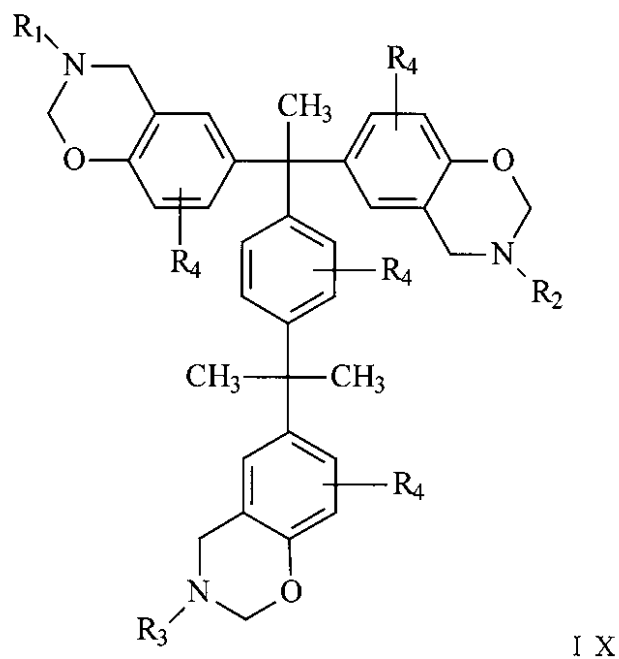
VIII

30

40

【0034】

【化 9】

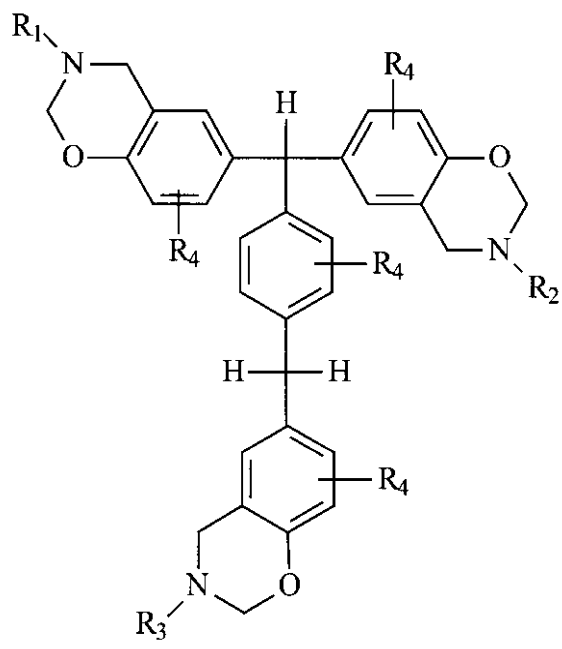


10

20

【 0 0 3 5 】

【化 1 0】



30

40

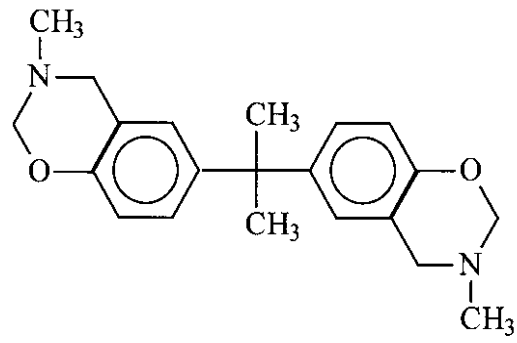
に含まれ、上式中、 R_1 、 R_2 および R_4 は、上記定義と同じであり、 R_3 は、 R_1 、 R_2 または R_4 として定義される。

【 0 0 3 6 】

これらのベンゾキサジンの具体例としては：

【 0 0 3 7 】

【化 1 1】

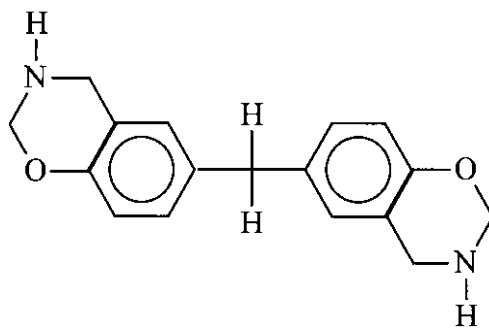


X I

10

【 0 0 3 8】

【化 1 2】

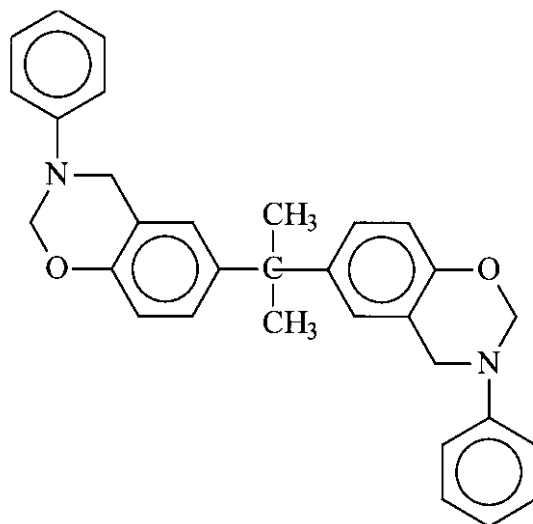


X I I

20

【 0 0 3 9】

【化 1 3】



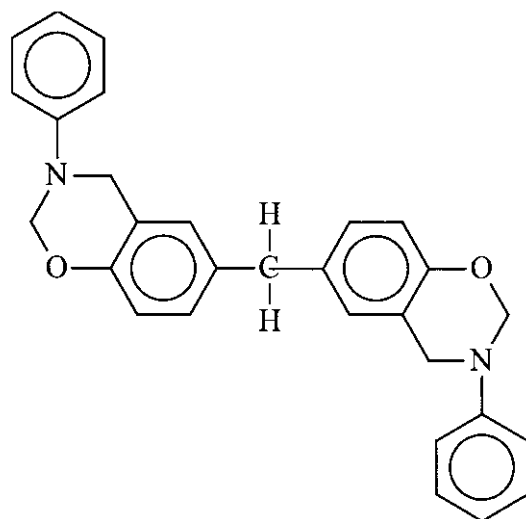
X I I I

30

40

【 0 0 4 0】

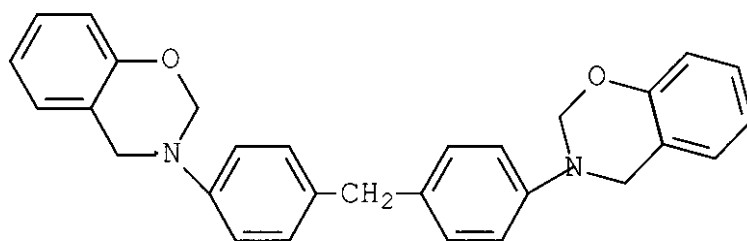
【化 1 4】



XIV

【 0 0 4 1】

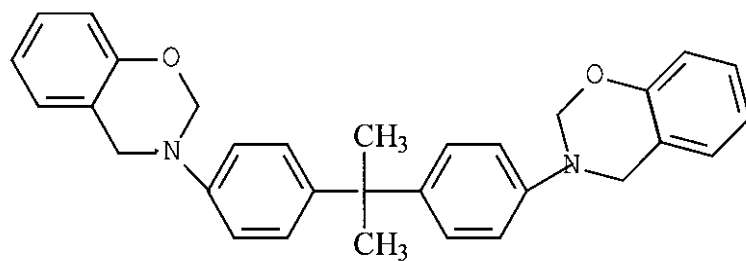
【化 1 5】



XV

【 0 0 4 2】

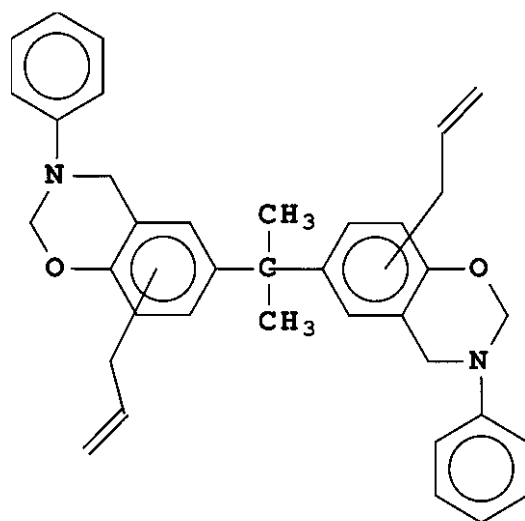
【化 1 6】



XVI

【 0 0 4 3】

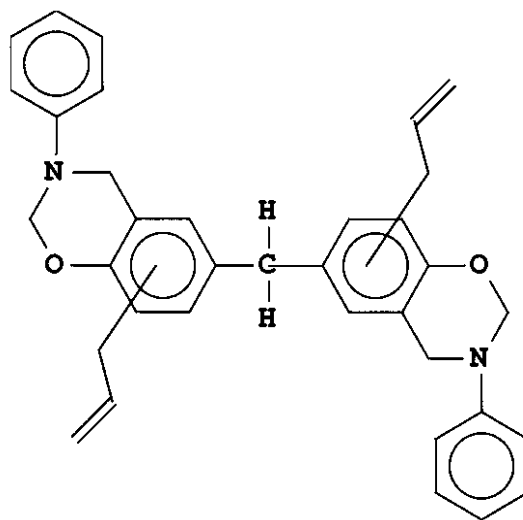
【化 17】



XVII I

【 0 0 4 4 】

【化 18】



XVII I I

が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

ベンゾキサジン成分としては、多官能ベンゾキサジンと単官能ベンゾキサジンとの組合せ、1つ以上の多官能ベンゾキサジンまたは1つ以上の単官能ベンゾキサジンの組合せを挙げることができる。

【 0 0 4 6 】

単官能ベンゾキサジンの例としては、下記の構造：

【 0 0 4 7 】

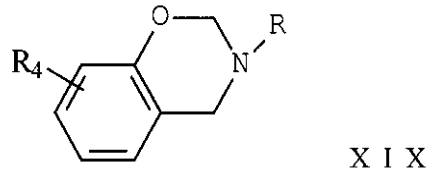
10

20

30

40

【化 19】



10

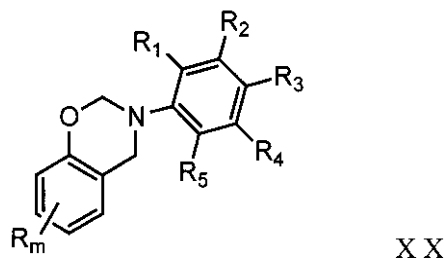
のものを挙げることができ、上式中、Rは、メチル、エチル、プロピルおよびブチルのようなアルキル、または置換されていないかもしくは置換基が付くことのできる位置の1つで、いくつかで、または全てで置換されているアリールであり、R₄は、水素、ハロゲン、アルキルおよびアルケニルから選択されるものである。

【0048】

例えば、単官能ベンゾキサジンとしては、構造：

【0049】

【化 20】



20

に包含されてもよく、上式中、Rは、アルキル、アルケニル（これらの各々は、任意に、1つ以上のO、N、S、C=O、COO、およびNHCOで置換または割込まれている）、およびアリールから選択され、mは、0 - 4であり、R₁からR₅は、独立して、水素、アルキル、アルケニル（これらの各々は、任意に、1つ以上のO、N、S、C=O、COOH、およびNHCOで置換または割込まれている）、およびアリールから選択されるものである。

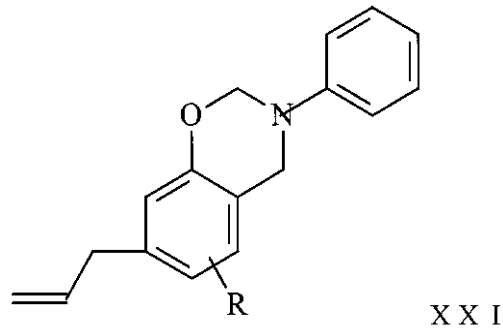
30

【0050】

このような単官能ベンゾキサジンのより具体的な例は：

【0051】

【化 2 1】

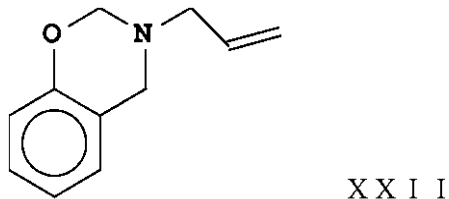


10

または、

【0052】

【化 2 2】



20

であり、上式中、R は、上記の定義と同じである。

【0053】

現在、いくつかのベンゾキサジンは、Huntsman Advanced Materials 社、Georgia-Pacific Resins 社および四国化成社（千葉、日本）を含むいくつかの商業的供給源から入手でき、これらの内、最後の会社は、B-a、B-m、F-a、C-a、Pd および F-a ベンゾキサジン樹脂を提供している。

30

【0054】

しかしながら、所望であれば本発明のベンゾキサジンは、市販の供給源を利用する代わりに、典型的には、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S またはチオジフェノールのようなフェノール性化合物とアルデヒドおよびアルキルもしくはアリールアミンとを反応させて製造することができる。参照により本明細書に明示的に含まれる米国特許第 5,543,516 号公報は、ベンゾキサジンを形成する方法を開示しており、この反応時間は、反応体濃度、反応性および温度によって数分から数時間まで変化し得る。また、BurkeらのJ. Org. Chem., 30(10), 3423(1965)、一般的には、米国特許第 4,607,091号(Schreiber)、同 5,021,484号(Schreiber)、同 5,200,452号(Schreiber)、および同 5,443,911号(Schreiber)各公報を参照されたい。

40

【0055】

本発明の組成物中にベンゾキサジンが存在する量は、組成物の全重量を基準として、約 10 から約 99 重量%、例えば、約 25 から約 75 重量%、好ましくは、約 35 から約 65 重量%の範囲でなければならない。

【0056】

ベンゾキサジン重合は、高い温度条件下および、また、ルイス酸のようなカチオン性開始剤、およびメタルハライド；有機金属誘導体；アルミニウムフタロシアニン塩化物のよ

50

うなメタロポリフィリン化合物；メチルトシレート、メチルトリフレートおよびトリフリン酸；ならびにオキシハロゲン化合物のような他のカチオン性開始剤によって自ら開始することができる。同様に、イミダゾールのような塩基性物質を使って、重合を開始することができる。

【0057】

<強化材>

マトリックス樹脂を強化したい場合は、この樹脂中で様々な強化材を使うことができる。任意であるが、使用する場合の具体的な強化材としては、ブタジエン/アクリロニトリル、ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステルをベースとするコポリマー、ブタジエン/アクリロニトリル/スチレングラフトコポリマー(「ABS」)、特にABS粉末、およびブタジエン/メチルメタクリレート/スチレングラフトコポリマー(「MBS」)が挙げられる。

10

【0058】

追加の強化材としては、ポリ(プロピレン)オキシド；住友化学社(日本)から入手できるPES5003Pのようなアミン末端ポリエチレンスルフィド；Union Carbide社(Danbury, Connecticut)から入手できるPS1700のようなコア-シェルポリマー；General Electric社から入手できるBLENDEX338、SILTEM STM1500およびULTEM2000が挙げられる。ULTEM2000(CAS登録番号第61128-46-9)は、分子量(「Mw」)が約30,000±10,000のポリエーテルイミドである。

20

【0059】

他の強化材としては、ゴム変性エポキシ樹脂、例えば、エポキシ樹脂とジエンゴムまたは共役ジエン/ニトリルゴムとのエポキシ末端付加物が挙げられる。このエポキシ末端付加物は、本明細書における前記のように、ポリエポキシド(平均、1つより多いエポキシ基を有する化合物)とカルボキシ官能性共役ジエンゴムまたは共役ジエン/ニトリルゴムとの反応で適切に製造される。このジエンゴムは、ブタジエンおよびイソプレンのような共役ジエンモノマーのポリマーである。ブタジエンゴムは好ましい。共役ジエン/ニトリルゴムは、共役ジエンとエチレン性不飽和ニトリルモノマーのコポリマーであり、ニトリルモノマーとしてはアクリロニトリルが好ましい。共役ジエン/ニトリルゴムを使用する場合は、組成物中に存在するこのようなゴムの少なくとも1種は、約30重量%未満の不飽和ニトリル重合物を含んでおり、好ましくは、約26重量%以下の不飽和ニトリル重合物を含んでいる。また、このゴムは、エポキシドと反応して共有結合を形成すると考えられる末端基を含んでいる。好ましくは、このゴムは、分子当たり平均して、約1.5個から、より好ましくは約1.8個から、約2.5個の末端基を、より好ましくは約2.2個の末端基を含む。カルボキシル末端ゴムは好ましい。このゴムは、室温で液体であることが好ましく、ガラス転移温度は約-25 未満が好ましく、約-30から-90 であることが好ましい。ゴムのMwは、約2,000から約6,000が適切であり、約3,000から約5,000がより好ましい。適したカルボキシル官能性ブタジエンおよびブタジエン/アクリロニトリルゴムは、Novelty社からHYCAR商標名で、HYCAR2000X162カルボキシル末端ブタジエンホモポリマーおよびHYCAR1300X31カルボキシル末端ブタジエン/アクリロニトリルコポリマーなどが市販されている。適したアミン末端ブタジエン/アクリロニトリルコポリマーは、商品名HYCAR300X21が市販されている。ニトリルゴムの他の例としては、HYCAR1300X8、HYCAR1300X13、HYCARX9、HYCARX18およびHYCARX31カルボキシル末端ブタジエン/アクリロニトリルコポリマーが挙げられ、これらはすべて、Novelty社から市販されている。

30

40

【0060】

共役ジエンまたは共役ジエン/ニトリルゴムは、過剰量のポリエポキシドとの反応によってエポキシ末端付加物に形成される。様々なポリエポキシド化合物、例えば、脂環式エポキシド、エポキシ化ノボラック樹脂、エポキシ化ビスフェノールAまたはビスフェノー

50

ルF樹脂、ブタンジオールポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールポリグリシジルエーテルまたは軟質エポキシ樹脂を使用することができるが、経費および入手可能性を基準にすると、概して好ましいものは、ビスフェノールAまたはビスフェノールFのようなビスフェノールの液体もしくは固体のグリシジルエーテルである。所望であれば、ハロゲン化、特に臭素化樹脂を使用して難燃特性を与えることができる。前記付加物を形成するために、液体エポキシ樹脂（例えば、Dow Chemical社から入手できるビスフェノールAエポキシ樹脂、DER331）は、付加物の製造において取扱いが容易であるので特に好ましい。典型的には、ゴムと過剰量のポリエポキシドを置換尿素またはホスフィン触媒のような重合触媒とともに混合し、約100から250の温度に加熱して付加物を形成する。好ましい触媒にはフェニルジメチル尿素およびトリフェニルホスフィンが含まれる。十分な量のポリエポキシド化合物を使うことが好ましく、得られた生成物は付加物と未反応ポリエポキシド化合物との混合物である。

10

【0061】

コア-シェル構造を有するゴム粒子は、有用な強化材または衝撃改質剤の他の例である。このような粒子は、一般的に、弾性またはゴム特性（すなわち、ガラス転移温度が約0未満、例えば、約-30未満）を有するポリマー材料から成るコアと、このコアを取り囲む非弾性ポリマー材料（すなわち、環境温度、例えば、約50より高いガラス転移温度を有する熱可塑性または熱硬化性/架橋ポリマー）から成るシェルとを含む。例えば、このコアは、ジエンホモポリマーまたはコポリマー（例えばブタジエンまたはイソプレンのホモポリマー、ブタジエンまたはイソプレンと1種以上のエチレン系不飽和モノマー、例えば、ビニル芳香族モノマー、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリレート、または類似物とのコポリマー）から成っていても良く、一方、シェルは、1種以上のモノマー、例えば、（メタ）アクリレート（例えば、メチルメタクリレート）、ビニル芳香族モノマー（例えば、スチレン）、ビニルシアニド（例えば、アクリロニトリル）、不飽和酸および無水物（例えば、アクリル酸）、（メタ）アクリルアミドのポリマーまたはコポリマー、および適切にガラス転移温度が高い類似物を含有していても良い。また、他のゴム状ポリマーは、適切にコアとして使用することができ、ポリブチルアクリレートまたはポリシロキサンエラストマー（例えば、ポリジメチルシロキサン、特に架橋ポリジメチルシロキサン）が挙げられる。ゴム粒子は、2層を超える層（例えば、1つのゴム状材料の中心コアが異なったゴム状材料の第2のコアに囲まれていてもよく、またはこのゴム状コアが異なった組成の2つのシェルによって囲まれていてもよく、またはこのゴム粒子が軟質コア、硬質シェル、軟質シェル、硬質シェルの構造であってもよい）を含有していてもよい。本発明の1つの態様では、使用するゴム粒子は、コアと異なった化学組成物および/または特性を有する少なくとも2つの同心のシェルとから成る。コアまたはシェルのいずれかもしくはコアおよびシェルの両方は、架橋（例えば、イオンのまたは共有結合的に）していてもよい。シェルはコアにグラフトされていてもよい。シェルを構成するポリマーは、本発明の硬化接着剤の他の成分と相互作用ができる1種以上の異なったタイプの官能基（例えば、エポキシ基）を持っていたてもよい。

20

30

【0062】

典型的には、コアはゴム粒子の約50から約95重量%を占め、一方、シェルはゴム粒子の約5から約50重量%を占めることができる。

40

【0063】

このゴム粒子は、比較的小さいのが好ましい。例えば、平均径が約0.03から約2ミクロン、または約0.05から約1ミクロンであってもよい。本発明の特定の態様では、ゴム粒子は、平均径が約500未満である。他の態様では、平均径が約200nm未満である。例えば、コア-シェルゴム粒子の平均径は、約25から約200nmの範囲であってもよい。

【0064】

コア-シェル構造を有するゴム粒子を製造する方法は、当該技術分野において公知であり、例えば、米国特許第4,419,496号、同4,778,851号、同5,981

50

、659号、同6、111、015号、同6、147、142号および同6、180、693号各公報に開示されており、各々はその全部を、参照して本明細書に明示的に含まれる。

【0065】

コア-シェル構造を有するゴム粒子は、マスターバッチとして製造することができ、このゴム粒子は、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルのような1種以上のエポキシ樹脂に分散されている。例えば、ゴム粒子は、典型的には、水性分散体またはエマルジョンとして製造される。このような分散体またはエマルジョンは、所望のエポキシ樹脂またはエポキシ樹脂の混合物と混ぜ合わせることができ、

水および他の揮発物物質を蒸留などによって除去することができる。このマスターバッチを製造するための1つの方法は、国際特許公開WO2004/108825号公報に詳細に開示されており、その全部は参照して本明細書に明示的に含まれる。例えば、ゴム粒子の水性ラテックスを、水への部分的な溶解度を有する有機媒体と接触させ、次いで、この有機媒体よりも水への部分的な溶解度が低い第2の有機媒体と接触させ、水を分離し、この第2の有機媒体のゴム粒子分散体を提供することができる。

次いで、この分散体は所望のエポキシ樹脂（複数の樹脂）と混合し、揮発性物質を蒸留などで除去し、マスターバッチを提供することができる。

【0066】

エポキシ樹脂マトリックスでの、特に適したコア-シェル構造を有するゴム粒子の分散体は、Kaneka社から市販の製品名MX-120およびMX-156が入手できる。エポキシ樹脂中にコア-シェルゴム粒子が分散する他の市販の入手可能なマスターバッチは、GENIOPEARL M23A（ビスフェノールAジグリシジルエーテルをベースとする芳香族エポキシ樹脂中に、30重量%のコア-シェル粒子の分散体であり、このコア-シェル粒子は約100nmの平均径を有し、エポキシ官能性アクリレートコポリマーがグラフトされた架橋シリコンエラストマーコアを含み、このシリコンエラストマーコアは、コア-シェル粒子の約65重量%を表す）であり、Wacker Chemie社から入手できる。

【0067】

さらに、以下で考察するように付加物の組合せを使用することができる。

【0068】

<付加物>

<第1付加物>

図2を参照することで、本発明において有用な第1付加物がどのように製造されるかについて理解するのに役立つと考えられる。

【0069】

この第1付加物は、ヒドロキシ含有化合物、イソシアネート含有化合物およびフェノール性化合物から製造する。図1のA部分は、ヒドロキシ含有化合物とイソシアネート含有化合物との反応を示し、B部分が示すようにイソシアネート末端基を有するポリウレタンを生成する。イソシアネート末端基を有するポリウレタンは、次いで、フェノール性化合物、ここではヒドロキシルアミンのp-アミノフェノールと反応させ、D部分が示すように、第1付加物であるヒドロキシ末端ポリウレタンプレポリマーを生成する。この反応は、図2のC部分に示されている。

【0070】

これらの反応体に対しては、ヒドロキシ末端ポリアルキレンエーテルのようなヒドロキシ含有化合物とジイソシアネートのようなイソシアネート含有化合物とを、イソシアネートでヒドロキシ末端ポリアルキレンエーテルをキャッピングするのに十分な時間、量で反応させることができる。従って、ヒドロキシ末端ポリアルキレンエーテルはジイソシアネートと混合し、約50 から80 の範囲の温度で、約0.5から2.5時間、好ましくは、窒素ブランケットのような不活性ガス雰囲気下で反応させて、イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーを形成することができ、このプレポリマーとヒドロキシルアミン

のようなフェノール性化合物とを反応させ、ヒドロキシル末端ポリウレタンプレポリマーを形成することができる（図2のC部分およびD部分を参照されたし）。

【0071】

図2に示されているにもかかわらず、第1付加物として形成されたヒドロキシ末端ポリウレタン付加物は、出発反応体の性質によって決まる代替ルートで製造することができる。

【0072】

例えば、図2には示されていないが、最初に、プレポリマーとホスゲンとを反応させることができ、次いで、得られたクロロカルボニルオキシ誘導体とフェノールまたはアミノフェノールのようなヒドロキシ含有化合物とを反応させることができる。

10

【0073】

図2の一般的な参照ではあるが、より概略的に言えば、任意に、ヒドロキシル基とイソシアネート基との反応を触媒するのに適した縮合触媒のような触媒の存在下、ヒドロキシ含有化合物、例えばヒドロキシル化ポリアルキレンエーテルと、イソシアネート含有化合物、例えばポリイソシアネートとを反応させる。ヒドロキシ含有化合物とイソシアネート含有化合物とは、ウレタンプレポリマーが形成されるまで反応させることができ、このプレポリマーはイソシアネート基および実質的にポリアルキレンエーテルで末端停止しており、ヒドロキシル化された基に由来するヒドロキシル基は残っていない。

【0074】

上記のように、この反応は、縮合触媒の存在下で実施することができる。このような触媒の例としては、第一錫のカルボン酸塩、例えば、第一錫オクトエート、第一錫オレエート、第一錫アセテート、および第一錫ラウレート；ジアルキル錫ジカルボキシレート、例えば、ジブチル錫ジラウレートおよびジブチル錫ジアセテート；第3級アミンおよび錫メルカプチドが挙げられる。使用する場合、触媒の使用量は、反応体の性質によって決まり、一般的に、触媒する反応体の重量の約0.00025から約5重量パーセントの間である。

20

【0075】

ポリウレタンプレポリマーの製造に使用するヒドロキシ含有化合物の分子量（数平均分子量、「 M_n 」）は、1,500から3,000、イソシアネート含有化合物の分子量は、単量体のイソシアネート含有化合物に対して150から400 M_n 、重合イソシアネート含有化合物に対して最高、2,000 M_n でなければならない、これらの分子量は、較正目的で標準としてポリエチレングリコールを使ったゲルパーミエーションクロマトグラフィー（「GPC」）によって測定した。

30

【0076】

従って、この第1付加物の分子量は、前記と同様にGPCで測定して、55,000から90,000 M_n の範囲、例えば、65,000から75,000 M_n の範囲になければならない。

【0077】

好ましくは、第1付加物の軟化点は、120より低くなければならない。

【0078】

第1付加物の使用量は、0.05から20重量%、例えば、0.5から10重量%であってもよい。

40

【0079】

<ヒドロキシ含有化合物>

ヒドロキシル化ポリアルキレンエーテルのようなヒドロキシ含有化合物は、イソシアネート含有化合物とともにポリウレタンプレポリマーを形成する。このポリアルキレンエーテルは、酸素原子で隔てられ、ヒドロキシルで末端停止された一連の炭化水素基を含む。この炭化水素基は、直鎖または分岐鎖のアルキレン基で、かつ2個から約6個の炭素、例えば、約2個から4個の炭素原子、好ましくは、約3個から約4個の炭素原子を有していなければならない。

50

【 0 0 8 0 】

従って、このアルキレン基は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドまたはテトラヒドロフランから誘導することができる。好ましくは、ポリエーテルポリオールを使って、官能価が約 2 から約 6、例えば、約 2 から約 4、好ましくは、約 2 から約 3 のプレポリマーを製造する。従って、ヒドロキシル化ポリアルキレンエーテルの分子量は、約 4 0 0 から約 8 , 0 0 0 M n、例えば、約 1 , 0 0 0 から約 3 , 0 0 0 M n でなければならない。

【 0 0 8 1 】

また、ヒドロキシ含有化合物は、例えば、ポリエーテル - アミド、ポリエーテル - ウレタンおよびポリエーテル - 尿素のようなポリエーテルセグメントを含むセグメント化プレポリマーであってもよい。これに関連して、使用するポリアルキレンは、直鎖または分岐鎖アルキレン基を含む繰返し単位を有するポリエーテルを意味する。

10

【 0 0 8 2 】

ヒドロキシ含有化合物の他の例としては、ポリアルキレンチオエーテルポリオール、例えば、チオジグリコール間およびチオジグリコールとジオールおよび / またはポリオール、例えば 1 , 6 - ヘキサンジオール、トリエチレングリコール、2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオールまたは 1 , 1 , 1 - トリメチロールプロパンとの重縮合生成物が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

さらに他の例としては、ヒドロキシル末端ポリブタジエンまたはポリアルキレンオキシドジオール、例えば、Bayer AG 社から商標名 ACCCLAIM、Lyondell Chemical 社 (Houston, TX) から商標名 POLYMEG で市販されているポリプロピレンオキシドジオールが挙げられる。例えば、ACCCLAIM 2200 および POLYMEG 2000 は、本発明で非常に有用な市販のポリ (プロピレンエーテル) ジオールである。さらに、また、ポリ (ブチレンエーテル) ジオールである TERATHANE 2000 は、特に本発明において有用である。

20

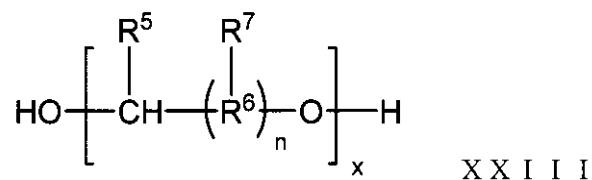
【 0 0 8 4 】

ヒドロキシ含有化合物は、構造 XXIII :

【 0 0 8 5 】

【 化 2 3 】

30



に一致してもよく、上式中、R⁵ は、H であり、R⁶ は、CH₂ であり、R⁷ は、H であり、n は、2 - 6、例えば、3 - 4 であり、x は、12 - 45、例えば、20 - 35 である。

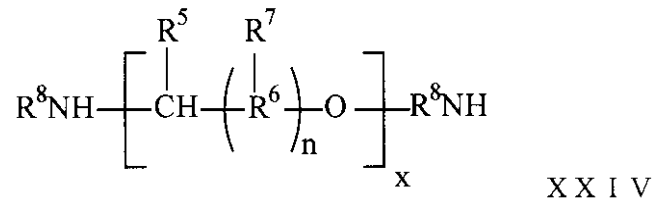
40

【 0 0 8 6 】

さらに、アミノ末端ポリアルキレンエーテルは、ヒドロキシル末端ポリアルキレンエーテルの代わりに、またはこれに関連して使用することができ、構造 XXIV :

【 0 0 8 7 】

【化 2 4】



10

に包含されてもよく、上式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 n および x は、構造XXIIIで定義されたのと同様であり、 R^8 は、アルキレンである。

【0088】

さらに、ヒドロキシ含有化合物は、ヒドロキシ末端ポリエステルであってもよい。

【0089】

ヒドロキシ末端ポリエステルとしては、ポリエチレンおよびポリプロピレングリコールエステルのようなポリアルキレングリコールエステルを含む広範囲の様々な材料が挙げられる。

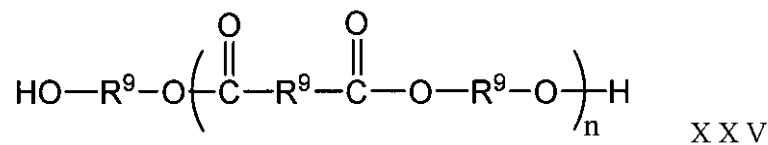
【0090】

有用なポリエステルジオールとしては、ポリ脂肪族およびポリ芳香族エステルが含まれる。より好ましいエステルとしては、構造XXV：

20

【0091】

【化 2 5】



30

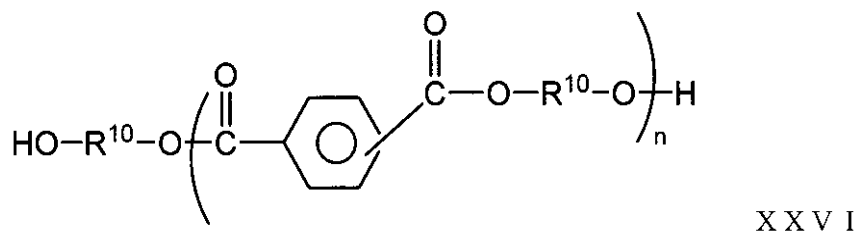
に一致するような芳香族エステルが含まれ、上式中、 R^9 は、ポリ(アルキレン)またはポリ(アリーレン)基であり、 n は、1 - 100である。

【0092】

また、構造XXVI：

【0093】

【化 2 6】



40

を有するようなポリ芳香族エステルは有用であり、上式中、 R^{10} は、 C_{2-10} ポリア

50

ルキレンオキシドであり、好ましくは、ジ - 、トリ - またはテトラ - メチレンオキシドである。

【 0 0 9 4 】

ヒドロキシ含有化合物は、この項目の下で考察されてきたが、本発明で使用する代わりのものとしては、これらのヒドロキシがアミノおよびチオールに置換わったものが挙げられる。当然ながら、これらの化合物の組合せも本発明で使うことができる。

【 0 0 9 5 】

ヒドロキシ含有化合物は、イソシアネート含有化合物に対する重量比で、1 : 10 から 1 : 2、例えば、1 : 8 から 1 : 4 の範囲、例えば、1 : 6 の割合で使わなければならない。

10

【 0 0 9 6 】

< イソシアネート含有化合物 >

イソシアネート末端ポリウレタンを製造するために使用するイソシアネート含有化合物は、ジイソシアネート（例えば、脂肪族、脂環式、芳香族または芳香脂肪族ジイソシアネート）またはトリイソシアネートのようなポリイソシアネートでなければならず、これは前記のようにヒドロキシル含有化合物との反応性があり、所望であれば、鎖延長剤（短鎖ポリヒドロキシル、ポリスルフヒドリルまたはポリアミン化合物）、またはプレポリマーポリエーテルアミンのようなプレポリマーポリアミンから誘導されたポリイソシアネートプレポリマーと組合せてヒドロキシル含有化合物との反応性がある。

【 0 0 9 7 】

20

この点で、様々なジイソシアネートは反応に有用であり、特定のジイソシアネートの選択は、当業者に任せることができると考えられるが、ある程度は商品としての入手可能性、部分的には所望の最終使用においての特性に影響される可能性がある。

【 0 0 9 8 】

有用なジイソシアネートとしては、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、ヘキサデカメチレンジイソシアネート、オクタデカメチレンジイソシアネート、エイコサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘプタレンジイソシアネート、もしくはシクロペンタレンジイソシアネート、またはビス - シクロヘキサレン、シクロヘキシルメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、フェニルジイソシアネート、トルエンジイソシアネート（例えば、2, 4 - ジイソシアネートトルエンおよび 2, 6 - ジイソシアネートトルエン）、4, 4' - ジフェニルジイソシアネート、4, 4' - ジフェニレンメタンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルエーテルジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 3 - ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、シクロヘキシレンジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、2, 6 - ジエチル - p - フェニレンジイソシアネート、3, 5 - ジエチル - 4, 4' - ジイソシアネートジフェニルメタン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、オクタデカメチレンジイソシアネート、2 - クロロプロパンジイソシアネート、2, 2' - ジエチルエーテルジイソシアネート、3 - （ジメチルアミン）ペンタンジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート - 1, 4, 3 - ヘプタンジイソシアネートおよびトランスビニレンジイソシアネートが挙げられる。

30

40

【 0 0 9 9 】

適したイソシアネートの追加の例としては、ウレタン化 4, 4' - ジイソシアネートジフェニルメタン、カルボジイミド化 4, 4' - ジイソシアネートジフェニルメタン、2,

50

4 - ジイソシアネートトルエンのウレトジオン、トリイソシアネートトリフェニルメタン、ジイソシアネートトルエンとトリメチロールプロパンから形成された付加物、ジイソシアネートトルエンから形成された3量体、ジイソシアネート - m - キシレン、N, N' - ジ(4 - メチル - 3 - イソシアネートフェニル)尿素、ジイソシアネートトルエンおよび1, 6 - ジイソシアネートヘキサメチレンの混合3量化生成物、1, 6 - ジイソシアネートヘキサン、3, 5, 5 - トリメチル - 1 - イソシアノ - 3 - イソシアネートメチルシクロヘキサン(イソホレンジイソシアネート)、N, N', N'' - トリ(6 - イソシアネートヘキシル)ピュレット、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ジイソシアネートヘキサン、1 - メチル - 2, 4 - ジイソシアネートシクロヘキサン、ジイソシアネート、4, 4' - ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン、3量化イソホレンジイソシアネート、3
10 量化ヘキサンジイソシアネートおよびメチル2, 6 - ジイソシアネートヘキサノエートが挙げられる。

【0100】

上記のように、鎖延長剤を同様に使用することができ、この例としては、1, 4 - ブタンジオール、1, 1, 1 - トリメチロールプロパンまたはヒドロキノン2 - ヒドロキシエチルエーテルのようなジオールおよびポリオール、またはジアミノエタン、1, 6 - ジアミノヘキサン、ピペラジン、2, 5 - ジメチルピペラジン、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン、4, 4' - ジアミノシクロヘキシルメタン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサンおよび1, 2 - プロピレンジアミン、またはヒドラジンのようなジアミン、アミノ酸ヒドラジド、セミカルバジドカルボン酸のヒドラジド、ビス - ヒドラジドおよびビス - セミカルバジドが挙げられる。
20

【0101】

<キャッピング剤>

図2のC部分で、イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーのイソシアネート末端基との反応に使用するキャッピング剤は、図1に示されているアミノフェノールのような様々な物質から選択できるヒドロキシルアミン化合物である。

【0102】

より一般的には、この有用なキャッピング剤は、イソシアネートとの反応性がある任意のヒドロキシル含有化合物であり、官能基化脂肪族アルコールおよびフェノールのような芳香族アルコールを含み、この化合物は、適切な反応条件下ではイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーのイソシアネート基と反応する。
30

【0103】

イソシアネート基とキャッピング剤のアミノ基との反応を起こさせるのに十分な時間、適当な温度でキャッピング剤とイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーとを反応させることができる。この反応は、50から100の範囲の温度で約20分から約120分続けることが好ましい。触媒として上記で考察された任意の縮合触媒を使用して、前記の第1付加物の製造での反応を速くすることができる。

【0104】

当然ながら、本発明では、このような化合物を組合せて使用することができる。

【0105】

イソシアネート含有化合物のいずれもキャッピング剤と反応させるので、適切な量のキャッピング剤を使ってこの反応を容易にすることができる。当然ながら、正確な量は、第1付加物を形成するのに使う反応体の性質、識別および残存量によって決まり、そういうものとして当業者の判断に任されていると考えられる。

【0106】

<第2付加物>

ヒドロキシで末端キャップされたポリウレタン化合物、エポキシ含有化合物およびフェノール性化合物の付加物は、下の別々の表題の下で記載された成分から製造することができる。

【0107】

10

20

30

40

50

図2の参照は、本発明で第2付加物がどのようにして製造できるかを理解するのに役立つことができる。

【0108】

この第2付加物の使用量は、組成物の全量を基準にして、0.5から10重量%、1から5重量%程度、例えば、2から4重量%であってもよい。

【0109】

<ヒドロキシで末端キャップされたポリウレタン化合物>

上記の第1付加物の使用量は、下記の成分とともに第2付加物を形成するために使用する成分の0.05から10重量%、0.1から5重量%程度、例えば、0.25から1重量%であってもよい。

【0110】

<エポキシ含有化合物>

付加物の製造で使う市販のエポキシ含有化合物は、下に例示されている。

【0111】

付加物を形成するために、ヒドロキシで末端キャップされたポリウレタンおよびフェノール性化合物とともに使うエポキシ含有化合物としては、次の多官能エポキシ含有化合物が挙げられる。例えば、 $C_1 - C_{28}$ アルキル-、ポリ-フェノールグリシジルエーテル；ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン（または、Nippon Kayaku社（日本）から入手できる市販のRE-303-SまたはRE-404-SのようなビスフェノールF）、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン（またはビスフェノールA）、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメチルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルプロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、およびトリス（4-ヒドロキシフェニル）メタンのポリグリシジルエーテル；遷移金属錯体のポリグリシジルエーテル；上記のジフェノールの塩素化および臭素化生成物；ノボラックのポリグリシジルエーテル；芳香族ヒドロキシカルボン酸の塩をジハロアルカンまたはジハロゲンジアルキルエーテルでエステル化して得られたジフェノールのエーテルをエステル化によって得られるジフェノールのポリグリシジルエーテル；フェノールおよび少なくとも2個のハロゲン原子を含む長鎖ハロゲンパラフィンを縮合させることによって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル；フェノールノボラックエポキシ；クレゾールノボラックエポキシ；およびこれらの組合せである。

【0112】

本発明で使用するのに適した市販のエポキシ含有化合物としては、Hexion社から入手可能な商標名EPON825、EPON826、EPON828、EPON1001、EPON1007およびEPON1009または水系分散体である商標名EPI-REZ3510、EPI-REZ3515、EPI-REZ3520、EPI-REZ3522、EPI-REZ3540またはEPI-REZ3546；Dow Chemical社からのDER331、DER332、DER383、DER354、およびDER542；Huntsman社からのGY285；および日本化薬社（日本）からのBREN-S、のようなフェノール性化合物のポリグリシジル誘導体がある。他の適したエポキシ含有化合物としては、ポリオールおよび類似物ならびにフェノール-ホルムアルデヒドノボラックのポリグリシジル誘導体から製造されるポリエポキシドが挙げられ、後者（ノボラック利用の場合）としてDow Chemical社から市販の商標名DEN431、DEN438、およびDEN439、ならびにHuntsman社から水系分散体、ARALDITE PZ323が入手可能である。

【0113】

また、クレゾール類似物は、例えば、Huntsman社から入手できるECN1273、ECN1280、ECN1285、およびECN1299または水系分散体であるARALDITE ECN1400である。SU-8およびEPI-REZ5003は、

10

20

30

40

50

Hexion社から入手可能なビスフェノールA型エポキシノボラックである。エポキシまたはフェノキシ官能変性剤は、接着性、柔軟性、靱性を改良するためのものであり、例えば、HELOXY商標のエポキシ変性剤である67、71、84、および505がある。エポキシまたはフェノキシ官能変性剤を使う場合、使用量は熱硬化性樹脂に対して約1：1から約5：1であってもよい。

【0114】

また、当然ながら異なったエポキシの組合せは、本発明で使うのに好ましい。

【0115】

エポキシ含有化合物は、第1付加物およびフェノール性化合物とともに重量比、4：3：3から7：0.5：2.5、例えば、6：1：3の割合で用いて第2付加物を形成することができる。従って、エポキシ含有化合物は、他の成分よりもかなり過剰な量であることが分かる。

【0116】

<フェノール性化合物>

フェノール性化合物は、エポキシ含有化合物およびヒドロキシ末端ポリウレタン第1付加物とともに反応させ、第2付加物を形成することができる。図2のE部分が示すように、第2付加物（図2のF部分に示されている）は、第1付加物およびフェノール性化合物およびエポキシ含有化合物から形成することができる。具体的には、図2でエポキシ含有化合物としてビスフェノールAのグリシジルエーテル、フェノール性化合物としてビスフェノールAを使う。

【0117】

一方、本発明では、任意のジ-またはポリ-フェノール性化合物を有効に使うことができ、フェノール性化合物は、A、FまたはSのようなビスフェノール化合物であることが好ましい。

【0118】

フェノール性化合物は、エポキシ含有化合物の一部と反応させ、次いで、第1付加物と反応させて第2付加物を形成する。

【0119】

強化材成分を使用する場合、これは組成物の全重量を基準にして、約1から約90重量%、例えば、約10から約70重量%、好ましくは、約15から約30重量%の範囲で存在しなければならない。強化材成分はこの量で、動的負荷を受けた本発明の組成物の性能を改良することができる。

【0120】

<エポキシ樹脂>

エポキシ樹脂は、形成する付加物との関連で上記の任意のエポキシ含有化合物から選択することができる。

【0121】

フェノール性化合物と反応させないエポキシ含有化合物の一部は、形成される第2付加物の担体として使ってもよい。

【0122】

また、本発明の組成物は硬化剤を含んでいてもよく、硬化剤は当業者に公知である。

【0123】

例えば、この硬化剤は、熱活性化硬化剤であってもよく、特定の「閾値」温度（通常、少なくとも約80、好ましくは少なくとも約100またはこれ以上である）より下ではエポキシ樹脂に対して不活性であるが、境界温度を超えると直ちに硬化効果を生じる。

【0124】

硬化剤の例としては、一般的に、脂肪族、脂環式、芳香族および複素環式アミン、例えば、ビス-（4-アミノフェニル）-メタン、アニリン/ホルムアルデヒド樹脂、ビス-（4-アミノフェニル）スルホン、プロパン-1,3-ジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、2,2,4-トリメチルヘキサン

10

20

30

40

50

- 1, 6 - ジアミン、m - キシリレンジアミン、ビス - (4 - アミノシクロヘキシル) メタン、2, 2 - ビス - (4 - アミノシクロヘキシル) - プロパンおよび 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルアミン (イソホロンジアミン) ; ポリアミノアミド、例えば、脂肪族ポリアミンおよび 2 量化または 3 量化脂肪酸から形成されるもの ; ポリフェノール、例えば、レゾルシノール、ヒドロキノン、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン (ビスフェノール A) およびフェノール / アルデヒド樹脂 ; ポリチオール ; ポリカルボン酸およびこれらの無水物、例えば、フタル酸無水物、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、ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、ピロメリット二無水物、ベンゾフェノン - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン二無水物、上記の無水物の酸、また、イソフタル酸およびテレフタル酸が挙げられる。

10

【 0 1 2 5 】

硬化剤は、触媒作用を有することができ、この作用を有するものの例としては、第 3 級アミン、例えば、2, 4, 6 - トリス - (ジメチルアミノエチル) - フェノール ; イミダゾールまたはマンニヒ塩基 ; アルカリ金属アルコレート、例えば、2, 4 - ジヒドロキシ - 3 - ヒドロキシメチルペンタンの Na アルコレート ; 錫のアルカン酸塩、例えば、錫オクタノエート ; フリーデル - クラフト触媒、例えば、三フッ化ボロンおよび三塩化ボロンならびに三フッ化ボロンと、例えば、1, 3 - ジケトンとを反応させて得られる前記ボロンの錯体およびキレート ; およびアミジン、好ましくはジシアンジアミドが挙げられる。

20

【 0 1 2 6 】

他の例としては、三塩化ボロン / アミン錯体および三フッ化ボロン / アミン錯体、ジシアンジアミド、メラミン、ジアリルメラミン、グアナミン、例えば、アセトグアナミンおよびベンゾグアナミン、アミノトリアゾール、例えば、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、ヒドラジド、例えば、アジピン酸ジヒドラジド、ステアリン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セミカルバジド、シアノアセトアミド、および芳香族ポリアミン、例えば、ジアミノジフェニルスルホンが挙げられる。ジシアンジアミド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドおよび 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホンを使うことは、特に好ましい。

【 0 1 2 7 】

硬化剤を使用する場合、これは組成物を硬化するのに十分な量で存在し、例えば、硬化性組成物当たり約 3 から約 15 %、例えば、約 5 から約 10 % である。

30

【 0 1 2 8 】

p - クロロフェニル - N, N - ジメチル尿素 (MONURON)、3 - フェニル - 1, 1 - ジメチル尿素 (PHENURON)、3, 4 - ジクロロフェニル - N, N - ジメチル尿素 (DIURON)、N - (3 - クロロ - 4 - メチルフェニル) - N', N' - ジメチル尿素 (CHLORTOLURON)、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、のような第 3 級アクリル - またはアルキレンアミン、ピペリジンまたはこれらの誘導体、イミダゾール誘導体、2 - エチル - 2 - メチルイミダゾールのような一般に C₁₋₁₂ アルキレンイミダゾールまたは N - アリールイミダゾール、6 - カプロラクタム、好ましい触媒は、ポリ (p - ビニルフェノール) マトリックスに溶解させた 2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノールである (欧州特許第 0 1 9 7 8 9 2 号に記載されている)。

40

【 0 1 2 9 】

所望であれば、反応性希釈剤、例えば、スチレンオキシド、ブチルグリシジルエーテル、2, 2, 4 - トリメチルペンチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレシルグリシジルエーテルまたは合成された高度な分岐鎖の主に第 3 級脂肪族モノカルボン酸のグリシジルエステルを硬化性組成物に添加して粘度を低下させることができる。

【 0 1 3 0 】

本発明の組成物に含めることができる他の添加物としては、可塑剤、増量剤、微小球、

50

充填材および強化剤、例えば、コールタール、ピチューメン、織物繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維、ボロン繊維、炭素繊維、ケイ酸金属塩、雲母、粉末石英、水和アルミニウムオキシド、ベントナイト、珪灰石、カオリン、シリカ、エアロゲルまたは金属粉末、例えば、アルミニウム粉末または鉄粉末、ならびに、また、カーボンブラック、オキシド色および二酸化チタンのような顔料および色素、難燃剤、チクソ剤、流動性制御剤、例えば、シリコン、ワックスおよびステアリン酸塩を挙げることができる。また、これらは一部、離型剤、接着促進剤、抗酸化剤および光安定剤として使用することができ、これらの多くは、粒径および粒径分布を制御して、本発明の組成物の物理的特性および性能を変化させることができる。

【0131】

充填材を使用する場合、所望のレオロジー特性を提供するために十分な量で充填材を使用する。充填材の使用量は、最高、約50重量%、例えば、約5から約32重量%、例えば、約10から約25重量%であってもよい。

【0132】

充填材は、シリカのような無機充填材であってもよい。例えば、シリカ充填材は、シリカナノ粒子であってもよい。このシリカナノ粒子は、前もってエポキシ樹脂に分散することができ、Hanse Chemie社(ドイツ)から市販の商標名NANOPOX、例えば、NANOPOX XP0314、XP0516、XP0525、およびXP F360から選択してもよい。これらのNANOPOX製品は、エポキシ樹脂中に最高、約50重量%濃度のシリカナノ粒子分散体である。これらのNANOPOX製品は、約5nmから約80nmの粒径を有すると考えられる。NANOPOX XP0314は、脂環式エポキシ樹脂中に直径50nm未満の粒径を有するシリカ粒子を40重量%含むことが製造業者によって報告されている。

【0133】

<熱可塑性層>

熱可塑性層は、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリシロキサン、ポリエーテルイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、これらのコポリマーおよびこれらの組合せを含む多数の材料から選択され、これらの内のいくつかの物理的特性を下表Aに示している。特に好ましい層として有用な熱可塑性材料は、例えば、住友化学社から商品として入手できるポリエーテルスルホンである。熱可塑性層は、調節された工程段階においてマトリックス樹脂に溶解し、次いで、硬化の段階で相分離する。

【0134】

【表1】

表A

熱可塑性材料	T _g ℃	降伏強度 MPa	曲げ強度 MPa	曲げ 弾性率 MPa
ポリエーテルイミド	213	105	83	1920
ポリエーテルスルホン	224	84	130	2600
ポリエーテルエーテルケトン	143	100	—	3800
ポリアミド	167	—	145	3300

10

20

30

40

50

【 0 1 3 5 】

一般に、組成物の硬化温度は、約 3 0 分から 4 時間、8 0 から 2 5 0 、例えば、1 0 0 から 1 8 0 である。従って、比較的穏やかな温度で組成物を使い、非常に良好な生産性を達成することができる。所望であれば、

硬化は 2 ステージで実施することができ、例えば、硬化工程を途中で中断し、または高い温度で硬化するための硬化剤を使用する場合は、硬化性組成物をもっと低い温度で部分的に硬化させる。こうして得られた製品は、B - ステージ樹脂と呼ばれ、例えば、下でより詳細に考察されるプリプレグまたはトウプレグ用途に適している。

【 0 1 3 6 】

プリプレグからプリプレグ積層体が製造され、このプリプレグを形成するために使用する繊維層は、一方向繊維、繊維織物、短繊維、繊維不織布または長い不連続繊維から構成することができる。

10

【 0 1 3 7 】

選択される繊維は、炭素、ガラス、アラミド、ボロン、ポリアルキレンポリベンズイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリ p - フェニレンベンゾビスオキサゾール、シリコンカーバイド、フェノールホルムアルデヒド、フタレート、ポリエチレンおよびナフテノエートから選んでもよい。

【 0 1 3 8 】

炭素は、ポリアクリロニトリル、ピッチおよびアクリルから選択され、およびガラスは、S ガラス、S 2 ガラス、E ガラス、R ガラス、A ガラス、A R ガラス、C ガラス、D ガラス、E C R ガラス、ガラスフィラメント、ステーブルガラス、T ガラスおよびジルコニウムオキシドガラスから選択される。

20

【 0 1 3 9 】

本発明は、プリプレグ積層体を製造する方法に関する。このような方法の 1 つとしては、以下のステップ、第 1 プリプレグを提供するステップ；第 2 プリプレグを提供するステップ；ここで前記第 1 プリプレグまたは前記第 2 プリプレグの少なくとも 1 つは、強化されたベンゾキサジン含有組成物を含むマトリックス樹脂から製造され；および熱可塑性中間層を提供するステップ；前記第 1 プリプレグおよび前記第 2 プリプレグの間に、前記熱可塑性中間層を接続してプリプレグ積層体組立てを形成するステップ；

ならびにプリプレグ積層体を形成するのに十分に高い温度と圧力条件に、生成した前記プリプレグ積層体組立てを暴露するステップを含む。

30

【 0 1 4 0 】

トウプレグ積層体も、本発明に従って製造することができる。

【 0 1 4 1 】

本発明のプリプレグ積層体は、特に、航空宇宙および産業上の最終用途のための複合材部品の製造ならびに組立、複合材および金属部品の結合、サンドイッチ構造のためのコアおよびコア充填材、および複合材表面仕上げにおいて有用である。

【 実施例 】

【 0 1 4 2 】

実施例 1

40

付加物の合成

第 1 付加物

第 1 付加物を以下のように形成した：

(1) 正圧の乾燥窒素ガスの供給、加熱および冷却、攪拌ならびに温度モニターの機能を有する反応器を組立てる。

(2) 5 0 部の D E R 3 3 2 エポキシ樹脂を反応器に添加する。

(3) 4 2 . 8 6 部の T E R A T H A N E 2 0 0 0 ポリエーテルグリコールを反応器に添加する。

(4) 反応器の内容物を、7 1 . 1 c m (2 8 インチ) / H g の減圧下で 6 0 分間攪拌しながら 1 0 7 (2 2 5 ° F) に加熱する。

50

- (5) 反応器の減圧源を切り、反応器の上部にできた空間に乾燥窒素を排出する。
- (6) 反応器の内容物を 76.7 (170 °F) に冷却する。
- (7) 混合中に、0.0005 部の 95% ジブチル錫ジラウレート触媒を注意深く添加する。
- (8) 6.57 部の MONDUR M (4, 4' - メチレンジイソシアネート) を添加する。
- (9) 反応器の混合と温度設定点を調節して 82.2 (180 °F) の温度を維持し、正圧の乾燥窒素の流通を維持する。
- (10) 形成している第 1 付加物の分子量の増大を GPC を使ってモニターする。
- (11) 分子量が 62,000 に到達した場合、0.57 部の p - アミノフェノールを添加し、正圧の乾燥窒素を流通しながら、82.2 (180 °F) で混合を続ける。 10
- (12) すべてのイソシアネートが反応するまで、IR を使って反応器内の混合物のイソシアネート含量をモニターする。
- (13) エポキシ樹脂中のヒドロキシル末端ポリウレタンプレポリマーと第 1 付加物との混合物を貯蔵容器に移す。

【0143】

第 2 付加物

第 2 付加物を以下のように形成した。

- (1) 加熱および冷却、攪拌ならびに温度モニターの機能を有する反応器を組立てる。
- (2) 29.61 部の EPON 826 / BLENDEX 338 の混合物 (22.78 部の EPON 826 および 6.83 部の BLENDEX 338)、1.82 部の EPON 828 および 8.89 部の第 1 付加物を反応器に添加し、180 °F で混合する。 20
- (3) 15.22 部のビスフェノール A を添加し、反応器の内容物が均一になるまで 110 (230 °F) に加熱し、次いで 76.7 (170 °F) に冷却する。
- (4) 0.015 部のトリフェニルホスフィンエチルヨウ化物を添加し、121 (250 °F) での粘度が 4,000 ポイズより大きくなるまで反応器の内容物を 135 (275 °F) の温度に混合、加熱する。
- (5) 27.78 部の EPON 826 / BLENDEX 338 の混合物 (21.37 部の EPON 826 および 6.41 部の BLENDEX 338) を添加し、63.5 cm (25 インチ) / Hg より大きい減圧下で混合する。 30
- (6) 10 部の EPON 828 および 6.67 部の第 1 付加物を添加し、63.5 cm (25 インチ) / Hg より大きい減圧下で混合する。
- (7) エポキシ樹脂中の第 1 と第 2 付加物との混合物を貯蔵容器に移す。

【0144】

実施例 2

組成物配合

下表 1 に列挙されている量で示された成分から組成物を配合した。

【0145】

【表 2】

表 1

成分		試料番号/量 (重量%)	
タイプ	識別	1	2
ベンゾキサジン	XV	80	80
強化材	第1付加物/第2付加物	9.44	--
	Malhaupt付加物*	--	9.44

* 米国特許第5, 278, 257号 (Malhaupt) 公報に従って製造した。

【0146】

試料の成分は、以下のように添加した：

【0147】

ベンゾキサジンを脱気し、約15から20分間、104 (220 °F) の温度に温め、硬化を起こすことなく流動性にした。

【0148】

試料番号1に対しては、均一な混合物が形成されるまで、第1付加物および第2付加物で構成される強化材とベンゾキサジンとを混合した。

【0149】

試料番号2に対しては、均一で透明な混合物が観察されるまで、Malhaupt付加物とベンゾキサジンとを混合した。

【0150】

試料番号1および2の各々を、温められたモールド内に分散した。それぞれのモールド内で試料を冷却すると、試料番号2のMalhaupt付加物は、成型本体内に乳白色スワールを形成して分離し、試料の表面上に集まることを目視で観察した。試料番号1では、このようなものを観察しなかった。

【0151】

試料は各々、オートクレーブ中、圧力6.3 kgf/cm² (90 psi) で硬化した。2.8 /分 (5 °F/min) で180 (350 °F) まで昇温し、この温度で3時間保持し、その後、60分で32 (90 °F) に冷却した。こうした硬化プロファイルを完了することで、各々の試料は、それぞれのモールド内でパネルに「成形」されたと考えた。

【0152】

硬化後、試料番号2からの成形パネルの上部/外部は、粘着性 (未硬化) が観察され、パネルの底部には分離があった。

【0153】

典型的には、パネルを下記の方法の1つ以上で評価した：1. 動的機械熱分析 (「DMTA」)；Tg - 乾燥および湿潤、2. %水吸収、3. 引張り強度および弾性率、4. %伸び、5. %揮発物。

【0154】

硬化試料に関して、ダブルカンチレバー固定具を使ってDMTAを実施した。硬化試料は、オープン中、温度40 で等温平衡化し、5 /分の昇温速度で250 に温度を上げた。Tg値は、このDMTA評価の開始時G'である貯蔵せん断弾性率から得た。

【0155】

また、硬化試料は沸騰水に3日間漬け、重量の増加を記録した。これらの試料の T_g 値は、DMTA評価から得た。

【0156】

引張り強度、伸びおよび弾性率は、硬化試料に対して以下の試験片寸法： $0.32 \times 1.3 \times 10.2 \text{ cm}$ ($0.125 \times 0.5 \times 4 \text{ in.}$)、固定長 5.1 cm (2 in.)、試験速度： 1.26 mm/分 (0.05 in/min.)で決定した。

【0157】

ここで、%揮発物は、 0.41% であることを決定した。このパーセント揮発物は、 130°C の強制空気オーブ中、30分間という条件で、アルミニウム皿の中の2から3グラム試料の重量損失によって決定した。

【0158】

このパネルは、残りの4つの方法での試験に受け入れられなかった。

【0159】

試料番号2から成形したパネルとは違って、試料番号1から成形したパネルは、ベンゾキサジンマトリックスから強化材が分離することなく、硬く、乾燥した架橋材料であることが分かった。試料番号1から製造したパネルの性能を下表2に示している。

【0160】

【表3】

表2

T_g 、DMTA乾燥、 E' 開始、 $^\circ\text{C}$	194
T_g 、DMTA湿潤、 E' 開始、 $^\circ\text{C}$	165
水吸収、% 沸騰水で3日後	1.32
引張り強度、 23°C 、MPa	68.6
引張り弾性率、 23°C 、GPa	3.9
破断伸び、%	2.1

【0161】

プリプレグ積層体は、図1を参照することでよく理解することができる。図1に、分解図における擬似等方性プリプレグ積層体を示す。図1に、図の右側の矢印で示す1つおきの層としてプリプレグを示している。熱可塑性樹脂層は、図1の各プリプレグ層の間に現れており、これを図の左側の矢印で示す。このプリプレグ層は、図の右側に示すように、中心から外れた度数を基準にした向きで配置されている。

【0162】

75%ベンゾキサジンおよび25%エポキシ樹脂をベースとするマトリックス樹脂を使って、プリプレグ積層体を製造するためのプリプレグを形成した。RADEL704（ポリエーテルスルホン）は、マトリックス樹脂と炭素繊維から形成するプリプレグ間の熱可塑性フィルムとして使用した。図1に関する構成をベースとした組み立てプリプレグ積層体は、オートクレーブ中、圧力 6.3 kgf/cm^2 (90 psi)で、 2.8°F/min. で 198°C (230°F)まで温度を上昇、30分間の保持、次いで、 180°C (350°F)へ温度を上昇、この温度で2時間保持することで硬化を起こさせた。硬化した後、プリプレグ積層体を60分間で 32°C (90°F)に冷却した。この硬化プロファイルの完結で、プリプレグ積層体は、モールド内でパネルに「成形」されたと考えた。

このようにして製造した、図 1 に示すような硬化プリプレグ積層体を評価し、225.5 Mpa の CAI を示した。対照的に、熱可塑性フィルムを使わずに製造したプリプレグ積層体は、187.8 Mpa の DAI を示した。従って、本発明による熱可塑性中間層を使って製造したプリプレグ積層体は、CAI が 20 % 増加することが分かった。

$$\begin{array}{c}
 \text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\
 \downarrow + \text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO} \\
 \left. \begin{array}{c}
 \text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO} \\
 \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\
 \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\
 \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\
 \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\
 \text{N} \quad \text{O} \quad \text{N} \quad \text{O} \\
 \text{---} \text{polyol} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NCO}
 \end{array} \right\} \text{B} \\
 \downarrow + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\
 \left. \begin{array}{c}
 \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \\
 \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\
 \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\
 \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\
 \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\
 \text{N} \quad \text{O} \quad \text{N} \quad \text{O} \\
 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \\
 \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\
 \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\
 \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\
 \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\
 \text{N} \quad \text{O} \quad \text{N} \quad \text{O} \\
 \text{---} \text{polyol} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \\
 \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\
 \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\
 \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\
 \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\
 \text{N} \quad \text{O} \quad \text{N} \quad \text{O}
 \end{array} \right\} \text{D} \\
 \downarrow + \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array} \\
 \left. \begin{array}{c}
 \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \\
 \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\
 \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\
 \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\
 \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\
 \text{N} \quad \text{O} \quad \text{N} \quad \text{O} \\
 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \\
 \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\
 \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\
 \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\
 \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\
 \text{N} \quad \text{O} \quad \text{N} \quad \text{O} \\
 \text{---} \text{polyol} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \\
 \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\
 \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\
 \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\
 \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\
 \text{N} \quad \text{O} \quad \text{N} \quad \text{O}
 \end{array} \right\} \text{E} \\
 \downarrow + \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array} \\
 \left. \begin{array}{c}
 \text{OH} \quad \text{OH} \\
 | \quad | \\
 \text{EP}(\text{BPA})_n\text{---} \text{EP} \text{---} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{PU}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{EP}(\text{BPA})_n\text{---} \text{EP}
 \end{array} \right\} \text{F}
 \end{array}$$

FIG. 2

フロントページの続き

(72)発明者 リ、 ウェイ ヘレン

アメリカ合衆国 9 4 5 8 3 カリフォルニア州 サン レイモン ハーネス ドライブ ナンバ
ー 1 0 7 1 1 4 0

(72)発明者 ウォン、 レイモンド エス.

アメリカ合衆国 9 4 5 8 3 カリフォルニア州 サン レイモン アパッチ コート 4 4

審査官 深谷 陽子

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 5 / 0 0 0 9 5 5 (W O , A 1)

特開平 0 4 - 2 5 1 7 1 4 (J P , A)

特開平 0 9 - 3 1 3 6 5 0 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 1 0 5 2 2 3 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 3 4 5 1 5 7 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 2 3 3 1 8 8 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 1 4 7 1 6 5 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 2 2 5 9 0 8 (J P , A)

特開昭 6 4 - 0 6 9 3 4 0 (J P , A)

特開平 0 2 - 0 8 4 3 2 9 (J P , A)

特開平 0 2 - 1 6 9 6 3 3 (J P , A)

実開昭 6 3 - 1 7 0 1 2 4 (J P , U)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

B 2 9 C 7 0 / 0 0 - 7 0 / 8 8