

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3864210号  
(P3864210)

(45) 発行日 平成18年12月27日(2006.12.27)

(24) 登録日 平成18年10月13日(2006.10.13)

(51) Int. Cl.		F I
<b>CO8G 59/50</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 59/50
<b>CO8J 3/20</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J 3/20
<b>CO8J 5/24</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J 5/24

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平9-512682	(73) 特許権者	スリーエム カンパニー
(86) (22) 出願日	平成8年7月29日(1996.7.29)		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(65) 公表番号	特表平11-511503		1000, セント ポール, スリーエム
(43) 公表日	平成11年10月5日(1999.10.5)		センター
(86) 国際出願番号	PCT/US1996/012427	(74) 代理人	弁理士 石田 敬
(87) 国際公開番号	W01997/011112	(74) 代理人	弁理士 吉田 維夫
(87) 国際公開日	平成9年3月27日(1997.3.27)	(74) 代理人	弁理士 戸田 利雄
審査請求日	平成15年7月29日(2003.7.29)	(74) 代理人	弁理士 西山 雅也
(31) 優先権主張番号	08/532,941		
(32) 優先日	平成7年9月22日(1995.9.22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、硬化複合材料、およびこれらの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a)少なくとも1つの芳香族ポリエポキシドと、  
 (b)少なくとも1つの9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンアミン硬化剤とを含有し、  
 そのフェニルおよびフルオレン基は未置換であっても、又は、エポキシド基との反応に不活性な一つ以上の原子あるいは基で置換されていてもよく、ここで  
 (1)前記フルオレンアミン硬化剤のうち10～90重量パーセントは前記芳香族ポリエポキシド中に熔融溶解し、さらに  
 (2)前記フルオレンアミン硬化剤の残部は固体として分散し、  
 (c)必要に応じて少なくとも一つのアジュバントと、  
 を含有し、  
 ここで(a)と(b)(1)の組み合わせは15以下の初期樹脂ガラス転移温度を持つ、均一な単相樹脂を形成する、硬化性エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記フルオレンアミン硬化剤のうち30～80重量パーセントは前記芳香族ポリエポキシド中に熔融溶解している、請求項1に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 3】

請求項1又は2の硬化性樹脂組成物で含浸した繊維補強材を含有するプリプレグ。

## 【請求項 4】

10

20

前記硬化性エポキシ樹脂組成物が溶媒を含まない、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物またはプリプレグ。

【請求項 5】

少なくとも一つのアジユバントが存在し、少なくとも一つの追加のガラス転移温度を硬化性エポキシ樹脂組成物に提供する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物またはプリプレグ。

【請求項 6】

請求項 3 に記載の硬化プリプレグを含有する硬化複合材料。

【請求項 7】

(a)少なくとも 1 つの芳香族ポリエポキシドを供給するステップと、  
(b)少なくとも 1 つのフルオレンアミン硬化剤を供給するステップと、  
(c)(a)の中に(b)の一部を溶融溶解して均一な单相を形成するステップと、  
(d)均一で单相の(c)の中に(b)の残部を固体で分散して、樹脂マトリックスを形成するステップと、  
(e)繊維補強材を供給するステップと、  
(f)ステップ(d)の樹脂マトリックスで(e)を含浸するステップと、  
を含む、溶媒を使用しない請求項 3 に記載のプリプレグの製造方法。

10

【請求項 8】

(a)少なくとも 1 つの芳香族ポリエポキシドを供給するステップと、  
(b)少なくとも 1 つのフルオレンアミン硬化剤を供給するステップと、  
(c)(a)の一部の中に(b)の一部を溶融溶解して均一な单相を形成するステップと、  
(d)(a)の残部の中に(b)の残部を固体で分散して均一なブレンドを形成するステップと、  
(e)均一で单相の(c)を均一なブレンドの(d)と混合して樹脂マトリックスを形成するステップと、  
(f)繊維補強材を供給するステップと、  
(g)ステップ(e)の樹脂マトリックスで(f)を含浸するステップと、  
を含む、溶媒を使用しない請求項 3 に記載のプリプレグの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は一般的にエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、硬化複合材料およびこれらの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は芳香族ポリエポキシドとフルオレンアミン硬化剤から製造される硬化性エポキシ樹脂組成物に関する。フルオレンアミン硬化剤は芳香族ポリエポキシド中に一部は溶融溶解し、一部は固体として分散している。好ましくは、硬化性エポキシ樹脂組成物は溶媒を含有していない。硬化性エポキシ樹脂組成物から製造されるプリプレグは硬化可能な状態で、粘着力を示し、驚くほど良好な貯蔵特性を持つという利点がある。さらに、本発明のプリプレグから製造される複合材料は最小の樹脂移動で一様に硬化し、そして対応する硬化ニート樹脂に相当するガラス転移温度(Tg)を示すという利点がある。

30

発明の背景

繊維強化複合材料は航空機部品の製造など、高性能が要求される用途で使われる主要な材料として急速に台頭してきた。繊維強化複合材料は金属構造物と比較すると、より低密度で構造的な効率を提供するため、軽量で高強度の部品の製造が可能である。繊維強化複合材料はいろいろな技法、例えば、手動あるいは自動のプリプレグレイアップ法、フィラメント巻き取り、圧縮成形および樹脂トランスファー成形などを用いて製造できる。これらの技法のなかでは、手動あるいは自動でプリプレグをレイアップする方法が最も普通である。

40

プリプレグは未硬化、あるいは部分的に硬化した樹脂マトリックスで含浸された繊維補強材を含有する。プリプレグは繊維補強材の形状に応じて様々な形式で入手できる。例えば、繊維補強材がファイバーバンドル(あるいはトウ)からなる場合、プリプレグは特に「トウプレグ」と呼ばれる。もう1つの例をあげると、繊維補強材が平行な一連のファイバーバ

50

ンドルからなる時、プリプレグは特に「プリプレグテープ」と呼ばれる。

プリプレグは典型的には熱と圧力を用いて樹脂を硬化し、材料を硬化複合部品に変換する部品製造機に供給される。例えば、プリプレグがテープの形である時、部品製造機はこのテープをある長さにかットし、所望のプライの向きでツールの表面に並べる。この作業は手作業で、あるいは自動的に行われ、そして一般に「レイアップ」と呼ばれる。ツールが複雑な、あるいはカーブした、あるいは垂直の形状である時、レイアップが完了するまでプライを一つにまとめてツール上に保持する、良好な粘着力をプリプレグが持っていることが好ましい。プリプレグはまた良好なドレープ性あるいは適合性を持ち、ツールの形に適合できることが好ましい。プリプレグは、高いガラス転移温度を持つ複合材料部分を供給するために一様に硬化することが好ましい。それにより、硬化複合材料は構造的な完全性を失うことなくさまざまなストレス(高温、力学的応力、溶媒にさらされる事など)に耐えることができる。

10

エポキシ樹脂組成物はプリプレグ用樹脂マトリクスとして使用される。いくつかの参考文献がフルオレンアミン硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物を記載している。米国特許第5,276,106号(Portelli他)には熱可塑性の粒子、硬化剤(curatives)、硬化剤(hardeners)、触媒、および変成剤を熱硬化性樹脂が液体である、通常約30 から60 において、エポキシ樹脂に分散させることによって製造した熱硬化性エポキシ樹脂組成物が記載されている。米国特許第4,684,678号(Schultz他)には芳香族ポリエポキシドと一つまたはそれ以上の硬化剤および/または触媒を混合することによって実質的に均一な混合物を製造した熱硬化性エポキシ樹脂が記載されている。W095/05411(Hardy他)には、ポリエポキシ、ポリ

20

アミンおよび硬化促進剤を固形分が均一に分散するまで混合することによって配合製造した熱硬化性芳香族アミン - エポキシ組成物が記載されている。これらの組成物はいろいろな用途に役立つことが示されているものの、老化後でも粘着力と適度な粘性特性を持ち、一様に硬化し、対応する硬化ニート樹脂(すなわち、繊維補強剤を使用せずに製造された樹脂)に相当するガラス転移温度を示す硬化複合材料を供給するプリプレグを作るのに使用することができるフルオレンアミン硬化剤含有エポキシ樹脂組成物が依然として必要とされている。このようなエポキシ樹脂組成物は環境上の理由と、硬化中に多孔性を生じさせ、性能特性の劣化をひき起こすことになりかねない揮発物の残留をさけるために溶媒を含有していないことが好ましい。

#### 発明の概要

30

本発明は、少なくとも1つの芳香族ポリエポキシドと少なくとも1つのフルオレンアミン硬化剤を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物を供給する。好ましくは、硬化性エポキシ樹脂組成物は溶媒を含有していない。フルオレンアミン硬化剤の一部は芳香族ポリエポキシド中に熔融溶解され、残りは芳香族ポリエポキシド中に固体で分散している。ここで使用される用語「熔融溶解」とはフルオレンアミン硬化剤と芳香族ポリエポキシドが十分に加熱され、フルオレンアミン硬化剤が溶解して均一な、単層樹脂となることを意味する。

ここで使用される用語「分散した」とはフルオレンアミン硬化剤が芳香族ポリエポキシド中に分散し、溶解されていない、粉のような固体として存在することを意味する。

本発明はまた、上に記載した硬化性エポキシ樹脂組成物で含浸された繊維補強材を含有するプリプレグを提供する。熔融溶解されたフルオレンアミン硬化剤と分散されたフルオレンアミン硬化剤の両方を含むエポキシ樹脂組成物を含有するプリプレグは、室温(21-25 )において粘着力を持つという利点がある。粘着性は実施例に記載する手順を使って定性的に評価した。手短かに述べると、2つのプリプレグを重ね合わせて圧力を加え、それを分離する際の抵抗を定性的に評価した。

40

粘着力を持つことに加え、本発明のプリプレグは熔融溶解しているフルオレンアミン硬化剤の存在が、時間とともにエポキシ樹脂を早期促進させ、樹脂粘性の増加をもたらさるうとの予測に反し、驚くべきことに優れた貯蔵特性を示す。本発明の目的のために、新たに製造したエポキシ樹脂組成物の粘性プロファイルを温度の関数として室温(21-25 )で老化させた組成物のものと比較することによって貯蔵寿命を評価した。好ましいことに、粘性プロファイルは老化によりほとんど変化を示さなかった。さらに好ましいことに、

50

老化組成物の粘性プロファイルの最小粘度は0.3から30ポアズの範囲にとどまった。これによりプリプレグの準備をツール上にレイアップした後、硬化するまでにある一定の期間(例えば、60日間)特別な貯蔵状態におかずに室温で放置することができる。

好ましくは、室温において粘着性である、すなわち初期樹脂ガラス転移温度(Tg)が15以下である、プリプレグを供給するために十分な量のフルオレンアミン硬化剤が熔融溶解される。より好ましくは、プリプレグは-5 から10 の、最も好ましくは0 から10 の範囲の初期樹脂Tgを持つ。さらにまた熔融溶解されるフルオレンアミン硬化剤の量が、樹脂移動の見られない均一な硬化を行わせるのに十分であることが好ましい。硬化化学量論が混乱しそれによって組成物の一部が不十分に硬化する程度にまで、分散したフルオレンアミン固形分が繊維補強材によって捕捉されあるいは濾し取られると樹脂移動が生じる。組成物の不十分な硬化部分は硬化複合材料のTgを上回る温度に曝されると硬化複合材料の表面に移動する。樹脂移動を示す硬化複合材料は高性能な用途(すなわち、複合材料が高温にさらされる用途)に対してはより構造的な完全性が低く、また溶媒の攻撃をより受けやすいと考えられている。

10

同時に、熔融溶解したフルオレンアミン硬化剤の量はプリプレグがもろくなり、粘着特性を失い、ツール治具やマンドレルの形に合致しなくてはならない、殆どのプリプレグの用途において使用できなくなるほど多くないことが好ましい。

上にあげた幅広い事柄を考慮すると、芳香族ポリエポキシド中に熔融溶解されるフルオレンアミン硬化剤の量は好ましくはフルオレンアミン硬化剤全量の10から90重量パーセントの範囲である。より好ましい範囲は選択される特定の芳香族ポリエポキシドに応じて異なるが、しかし一般に30から80重量パーセント、最も好ましくは40から70重量パーセントの範囲である。残りのフルオレンアミン硬化剤は芳香族ポリエポキシド中に固体、好ましくは粉体、として分散している。

20

本発明はまた少なくとも1つの芳香族ポリエポキシドを供給するステップと、少なくとも1つのフルオレンアミン硬化剤を供給するステップと、芳香族ポリエポキシド中にフルオレンアミン硬化剤の一部を熔融溶解するステップと、樹脂マトリクスを形成するために、芳香族ポリエポキシド中にフルオレンアミン硬化剤の残部を分散するステップと、繊維補強材を供給するステップと、そして樹脂マトリクスで繊維補強材を含浸するステップとを含むプリプレグの製造方法を提供する。

本発明はさらに本発明のプリプレグから製造する硬化複合材料を供給する。本発明の硬化複合材料の利点は、対応する硬化ニート樹脂に相当する(すなわち、10 以内である)Tgと均一な硬化とを示すことである。ここに使用する用語「対応する硬化ニート樹脂」とは補強材を用いずに製造した同一の硬化樹脂を意味する。硬化複合材料は航空機の構造部材、ならびに非構造部材、宇宙構造物、耐圧容器、タンク、パイプ、回路基盤などのエレクトロニクス用複合材料ならびに自動車のボデーやエンジンパーツなどに使用できる。

30

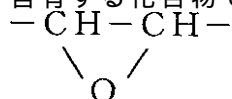
本発明の詳細な説明

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は少なくとも一つの芳香族ポリエポキシドおよび少なくとも1つのフルオレンアミン硬化剤を含有する。好ましくは、硬化性エポキシ樹脂組成物は溶媒を含有しない。フルオレンアミン硬化剤の一部は芳香族ポリエポキシドで熔融溶解され、残部は芳香族ポリエポキシド中に固体として分散される。本発明のプリプレグは硬化性エポキシ樹脂組成物で含浸された繊維補強材を含有する。次に本発明で使用するのに適した芳香族ポリエポキシド、フルオレンアミン硬化剤および繊維補強材について考察する。

40

芳香族ポリエポキシド

ポリエポキシドは少なくとも2つの1,2-エポキシド基、すなわち、下記の構造を持つ基を含有する化合物である：



芳香族ポリエポキシドは硬化複合材料に高温性能特性(例えば、高いガラス転移温度)を与

50

え、また構造特性を付与することができるため必要とされる。

本発明のプリブレグで使用するのに適した芳香族ポリエポキシドの例をあげると例えば、ピロカテコール、レゾルシノールなどの多価フェノールのポリグリシジルエーテル類、ヒドロキノン；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メタン；1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン；4,4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン；2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン；トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン；9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンおよび、米国特許第4,707,534号に開示されているようなそのオルト置換類縁体が含まれる。適した芳香族ポリエポキシドにはまた上記の多価フェノールのハロゲン化(例えば、塩素化および臭素化)物のポリグリシジルエーテル類が含まれる。

10

他の適した芳香族ポリエポキシドには芳香族アミンとエピハロヒドリンの間の反応から得られた芳香族のアミンのポリグリシジル誘導体(すなわち、グリシジリアミン)が含まれる。このようなグリシジリアミン類にはN,N'-ジグリシジリアニン；N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン；N,N'-ジグリシジリアルナフタレンアミン(ケミカルアブストラクト9th Coll 8505F(1979-1982))によりN-1ナフタレニル-N-(オキシラニルメチル)オキシランメタナミンと命名されている)；N,N,N',N'-テトラグリシジル-1,4-ビス[ - (4-アミノフェニル) - -メチルエチル]ベンゼン；およびN,N,N',N'-テトラグリシジル-1,4-ビス[ - (4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル) - -メチルエチル]ベンゼンなどがある。米国特許第2,951,825号に記載されているような芳香族アミノフェノール類のポリグリシジル誘導体(例えばグリシジリアミノ-グリシジリオキシベンゼン)もまた適している。これらの化合物の例としてはN,N'-ジグリシジル-4-グリシジリオキシベンゼンアミンがある。

20

芳香族ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル、例えば、フタル酸、イソフタル酸、あるいはテレフタル酸などのジグリシジルエステルも同じく有用である。

好ましい芳香族ポリエポキシドとしては4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン(ビスフェノールF)、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9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンのポリグリシジルエーテルがあげられる。市販されている芳香族ポリエポキシドの例としては、

30

MY-720,721,722,050および0500またPY-306および307などのAraldite(商標)シリーズ、(すべてニューヨーク州、ホーソーンのチバガイギーから市販されている)、DPL-862およびHPT-1079のようなEPON(商標)シリーズ(テキサス州、ヒュートンのShell Chemical Co.,)およびD.E.R.(商標)、D.E.N.(商標)とQUATREX(商標)ファミリー(ミシガン州ミッドランドのダウケミカル)がある。

固体の芳香族ポリエポキシド樹脂を使用することも可能であるが、ポリエポキシドあるいはポリエポキシド混合物は本質的に室温において、液体であることが好ましい。この意味は、ポリエポキシドあるいはポリエポキシド混合物が室温で、あるいは硬化剤の早期反応のリスクをおかすことのない温度まで(例えば室温から約110℃まで)穏やかに加熱することによって、混合とその後の塗布(例えば被覆)が可能である粘度を持つということである。液体の芳香族ポリエポキシドは硬化剤を活性化しない低い温度において樹脂組成物の混合、塗布、あるいは被覆を容易にする。

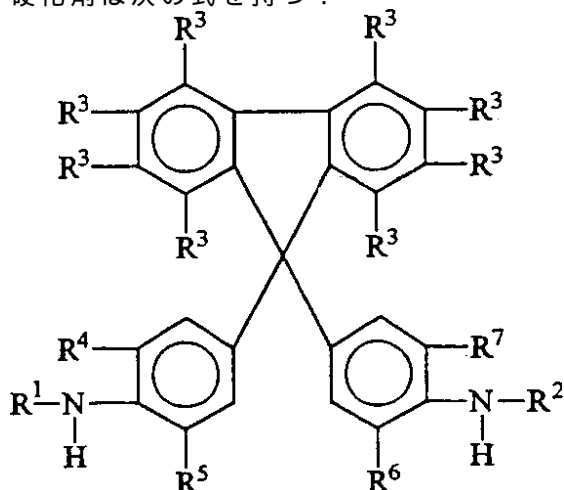
40

好ましくは芳香族ポリエポキシド(あるいはポリエポキシド混合物)は平均2から4官能性、より好ましくは平均2から3官能性である。これにより、熱活性化硬化剤の早期反応を行わずに混合塗布できるエポキシ樹脂組成物と、十分架橋された最終硬化複合材料を提供することが容易になる。また芳香族ポリエポキシド(あるいはポリエポキシド混合物)が約80から200グラム/当量の平均エポキシ当量を持っていることが同様に好ましい。これは効率的な混合と塗布のできる粘度を持つエポキシ樹脂組成物と、許容可能な高いガラス転移温度を持つ最終硬化複合材料の形成を促進する。

フルオレンアミン硬化剤

50

この硬化剤は、そのフェニルおよびフルオレン基が1つあるいはそれ以上のエポキシド基との反応に不活性である原子あるいは置換基で置換された、または未置換の、少なくとも1つの9,9 - ビス(アミノフェニル)フルオレンを含有する。好ましくは、フルオレンアミン硬化剤は次の式を持つ：



R³はそれぞれ水素およびエポキシド基含有化合物の重合に不活発な基から独立して選択される。好ましくはR³は水素、ハロゲン、直鎖あるいは分岐状の炭素数1から6のアルキル基、芳香族基、ニトロ基、アセチル基、あるいはトリメチルシリル基である。R¹とR²は水素と直鎖あるいは分岐状の炭素数1から6のアルキル基独立して選択される。R⁴、R⁵、R⁶とR⁷はそれぞれ、水素、芳香族基、ハロゲン、直鎖あるいは分岐状の炭素数1から6のアルキル基から独立して選択される。

上記の一般式を満足する硬化剤の例としては：

9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 4 - メチル - 9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 4 - クロロ - 9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 2 - エチル - 9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 2 - イオド - 9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 3 - ブロモ - 9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 9 - (4 - メチルアミノフェニル) - 9 - (4 - エチルアミノフェニル)フルオレン ,  
 1 - クロロ - 9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 2 - メチル - 9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 2 - フルオロ - 9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 1,2,3,4,5,6,7,8 - オクタフルオロ - 9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 2,7 - ジニトロ - 9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 2 - クロロ - 4 - メチル - 9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 2,7 - ジクロロ - 9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 2 - アセチル - 9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 2 - メチル - 9,9 - ビス(4 - メチルアミノフェニル)フルオレン ,  
 2 - クロロ - 9,9 - ビス(4 - エチルアミノフェニル)フルオレン , および  
 2 - t - Butyl - 9,9 - ビス(4 - メチルアミノフェニル)フルオレンがあげられる。

さらに好ましいフルオレンアミン硬化剤としては、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶とR⁷がすべて上記に規程したものであり、少なくともR¹とR²のうちの一つが直鎖あるいは分岐状の炭素数1から6のアルキル基であるものがあげられる。そのような硬化剤の例としては下記のもの

9,9 - ビス(4 - メチルアミノフェニル)フルオレン ,  
 9 - (4 - メチルアミノフェニル) - 9 - (4 - アミノフェニル)フルオレン ,  
 9,9 - ビス(4 - エチルアミノフェニル)フルオレン ,  
 9 - (4 - エチルアミノフェニル) - 9 - (4 - アミノフェニル)フルオレン ,

9,9 - ビス(4 - プロピルアミノフェニル)フルオレン ,  
 9,9 - ビス(4 - イソプロピルアミノフェニル)フルオレン ,  
 9,9 - ビス(4 - ブチルアミノフェニル)フルオレン ,  
 9,9 - ビス(3 - メチル - 4 - メチルアミノフェニル)フルオレン ,  
 9,9 - ビス(3 - クロロ - 4 - メチルアミノフェニル)フルオレン ,  
 9 - (4 - メチルアミノフェニル) - 9 - (4 - エチルアミノフェニル)フルオレン ,  
 9,9 - ビス(3,5 - ジメチル - 4 - メチルアミノフェニル)フルオレン ,  
 9 - (3,5 - ジメチル - 4 - メチルアミノフェニル) - 9 - (4 - メチルアミノフェニル)フルオ  
 レン ,

1,5 - ジメチル - 9,9 - ビス(3,5 - ジメチル - 4 - メチルアミノフェニル)フルオレン

10

4 - メチル - 9,9 - ビス(4 - メチルアミノフェニル)フルオレン ,

4 - クロロ - 9,9 - ビス(4 - メチルアミノフェニル)フルオレン , および

9,9 - ビス(3,5 - ジエチル - 4 - メチルアミノフェニル)フルオレン .

最も好ましいフルオレンアミン硬化剤において、 $R^3$ は上記に定義の通りであり、 $R^1$ と $R^2$ がともに水素であり、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ と $R^7$ が水素、ハロゲン、芳香族基および直鎖あるいは分岐状の炭素数1から6のアルキル基から独立して選択されるのであるが、さらに少なくとも $R^4$ と $R^5$ のうちの1つと少なくとも $R^6$ と $R^7$ のうちの1つが直鎖あるいは分岐状の炭素数1から6のアルキル基、ハロゲンあるいは芳香族基から選ばれる。

最も好ましい硬化剤の例は下記の通りである :

9,9 - ビス(3 - メチル - 4 - アミノフェニル)フルオレン ,

20

9,9 - ビス(3 - エチル - 4 - アミノフェニル)フルオレン ,

9,9 - ビス(3 - フェニル - 4 - アミノフェニル)フルオレン ,

9,9 - ビス(3,5 - ジメチル - 4 - アミノフェニル)フルオレン ,

9 - (3,5 - ジエチル - 4 - アミノフェニル) - 9 - (3 - メチル - 4 - アミノフェニル)フルオ  
 レン ,

9 - (3 - メチル - 4 - アミノフェニル) - 9 - (3 - クロロ - 4 - アミノフェニル)フルオレン ,

9,9 - ビス(3,5 - ジイソプロピル - 4 - アミノフェニル)フルオレンおよび

9,9 - ビス(3 - クロロ - 4 - アミノフェニル)フルオレン。

好ましい硬化剤はまた潜在的な熱反応性を示す、すなわちこれらはより高温(好ましくは少なくとも150 )で主に反応する。これによりエポキシ樹脂組成物は室温で(約21から25 )または穏やかに暖めることにより、硬化剤が早期反応を起こすことなく、容易に混合され塗布することができる。

30

硬化剤は硬化複合材料において所望の高温性能特性を提供するのに効果的な量で使用される。実際に使用される硬化剤の量は混合物中の他の成分の種類と量により影響を受ける。フルオレンアミン硬化剤は典型的にはエポキシド基1モルあたり1.0から2.0モルのアミノ水素基(NH)を供給するのに十分な量で存在する。より好ましくは、フルオレンアミン硬化剤はエポキシド基1モルあたり1.2から1.65モルのNH基を供給するのに十分な量で存在する。硬化剤の量がこれらの範囲から大きくはずれる場合、最終硬化複合材料は低いガラス転移温度、高い熱膨張係数、低下した耐溶媒性を示し、湿気を吸収しすぎるか、あるいはもろくなるであろう。

40

フルオレンアミン硬化剤を補足するために従来のエポキシ樹脂硬化剤を使用することができる。そのような補足硬化剤の中には脂肪族と芳香族の第一、第二アミンが含まれる。例を挙げると、4,4 - ジアミノジフェニルスルホン、4,4 - ジアミノジフェニルエーテル、2、2 - ビス(4 - アミノフェニル)プロパン ; ジメチルアミノプロピルアミンとピリジンなどの脂肪族と芳香族の第三級アミン ; 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、アジボジヒドラジドなどのヒドラジド類、テトラメチルグアニジンやジシアンジアミドのようなグアニジン類およびベンジルジメチルアミンなどがある。

追加補足剤として有用なものにはまたアルミニウム塩化物、アルミニウム臭化物、三フッ化ホウ素、五フッ化アンチモン、五フッ化リン、四フッ化チタンなどのルイス酸がある。

時にはこれらのルイス酸をブロックしておきそれらを含む組成物の潜在性を増加すること

50

も望ましい。ブロックされたルイス酸の代表例としては $\text{BF}_3$  - ジエチルエーテル、 $\text{BF}_3$  - モノエタノールアミン、 $\text{BF}_3$  - モノエチルアミンなどの三フッ化ホウ素錯体や $\text{HSbF}_5\text{X}$ とアニリン官能性材料あるいはヒンダードアミンとの付加物があげられるが、ここで、 $\text{X}$ は $\text{OH}$ 、ハロゲン、あるいは $\text{OR}^8$ であり( $\text{R}^8$ は脂肪族または芳香族の基である)。さらに、W095/05411に記載されているような触媒を使用してもよい。

#### 繊維補強材

繊維補強材の目的は硬化複合材料に強度を提供することである。繊維補強材の繊維にはガラスファイバー、炭素繊維、ポリ(p - フェニレンテレフタルアミド)繊維のようなポリアミド繊維(例えば、デラウエア州ウィルミントンのE.I. duPont de Nemours Co., Inc., から市販されているケブラー繊維(商標))およびセラミック繊維を初めとする様々な異なる材料が含まれる。炭素繊維は進歩した航空宇宙構造複合材料の補強繊維として典型的に用いられている。

10

繊維補強材にはいろいろな形状のものが含まれる。例えば、繊維補強材はプレーン、ハーネスサテンやからみ織のようなパターンを形成するようにヤーン、ファイバーあるいはフィラメントを織り合わせて形成した織構造を含有してもよい。あるいは別形としては、この繊維補強材はファイバーやヤーンなどを緩やかに圧縮することによって作られる不織構造や平面織布構造を含有してもよい。繊維補強材はまたトウ(すなわち、連続繊維の撚りがけしていない束)あるいは粗紡系(すなわち、撚りがけを行わずあるいは少しだけ行った多数のヤーン、ストランド、トウあるいはエンドを平行した束に集めたもの)を含んでもよい。

20

補強材の繊維はサイズ処理をしなくてもよく、あるいはサイズ剤で被覆してもよい。好ましくは、繊維にはサイズ処理を行わない。しかしながら、サイズ処理を行う場合、サイズ処理により例えば $T_g$ が大きく減少するなど最終的なプリプレグあるいは硬化複合材料の性能に実質的な影響を生じない物が好ましい。

#### エポキシ樹脂組成物

硬化性エポキシ樹脂組成物は、芳香族ポリエポキシドの一部あるいは全部を用いてフルオレンアミン硬化剤の一部を溶融溶解し、均質な単一相のブレンドを形成することによって製造することができる。これは、例えば、押出機あるいは熱ミキサーを使用して行うことができる。典型的にはこのステップの間に、エポキシ樹脂組成物は溶解が生じるのに十分な時間(通常約15分)であり、またエポキシ樹脂組成物の実質的な硬化が起こるほど長くない時間の間約149 (300 °F)まで加熱される。

30

均質な、単相ブレンドをその後典型的にはゆっくりと冷却し、あるいは急冷して、通常ポリエポキシドが残っている場合にはそのポリエポキシドとアジュバントとを添加する。フルオレンアミン硬化剤の残量を固体、好ましくは粉体の形で、典型的には約49 (120 °F)未満の温度で高剪断ミキサーあるいは押し出し機を用いて、分散する。

上記の手順の変形として、芳香族ポリエポキシドの第一の部分にフルオレンアミン硬化剤の一部を溶融溶解し、残りのフルオレンアミン硬化剤を芳香族ポリエポキシドの第二の部分に均一に分散し、最終的にこの第一と第二の同一の部分を含わせて均質な樹脂組成物を形成することも可能である。

多数のゾーンを持つ押出機を使用して、硬化剤の溶融溶解と、芳香族ポリエポキシド中への分散を行うこともできる。

40

好ましくは、室温において粘着性である、すなわち約15 未満の初期 $T_g$ を持つプリプレグを供給するのに十分な量のフルオレンアミン硬化剤を溶融溶解する。プリプレグはより好ましくは、- 5から10 の範囲、最も好ましくは、0から10 の範囲の初期 $T_g$ を持つ。溶融溶解されるフルオレンアミン硬化剤の量は硬化複合材料の表面に不十分に硬化した組成物が樹脂移動するのを避けるに十分であることもまた好ましい。

と同時に、プリプレグがもろくなり、粘着力を失い、そしてはやツール治具やマンドレルの形に適合しなくてはならない、殆どのプリプレグ用途で使用できなくなるほど溶融溶解するフルオレンアミン硬化剤の量が多くないことが好ましい。

これらのパラメーターの中で、エポキシと溶融溶解されるフルオレンアミン硬化剤の量は

50



フルオレンアミン硬化剤全量に対する重量パーセントで、好ましくは10から90パーセントの範囲である。いっそう好ましい範囲は選択される特定の芳香族ポリエポキシドに応じて変わるが、しかし一般に30から80重量パーセント、最も好ましくは40から70重量パーセントの範囲である。フルオレンアミン硬化剤の残量は固体で芳香族ポリエポキシド中に分散される。

硬化組成物の特性を変えるために本発明の組成物に種々のアジュバントを加えることができる。有用なアジュバントとしてはヒュームドシリカなどのチキソトロップ剤、顔料または染料、シリカ、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウムおよびベリリウムアルミニウムケイ酸塩などの充填剤、難燃剤、熱伝導性の粒子、電気伝導性の粒子、粘着性付与剤、ペントナイトのようなクレー、ガラス、セラミック、あるいは重合体の材料などからなる固体あるいは中空粒子などがある。エポキシ樹脂組成物の100部に対し、約200部までのアジュバントを使用することができる。アジュバントは単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。

10

もう1つのアジュバントはエポキシ樹脂組成物に導入されるゴムヘテロ相である。エポキシ樹脂中にゴムヘテロ相を使用することの詳細な考察に対しては、1984年、ワシントンのアメリカ化学会のC.K. RiewとJ.K. Gillhamにより編集された「ゴム変成された熱硬化性樹脂」という題のアドバンスズ・イン・ケミストリー・シリーズのNO.208を参照されたい。一般に100部のエポキシ樹脂組成物に対して約25部以下のゴム相が使用できる。

もう1つの有用なアジュバントは流れ調整剤である。流れ調整剤の目的は硬化中の流れによる樹脂の損失を防ぐことである。

20

適当な流れ調整剤としては、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリアリールスルホン、ポリエステル、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアミド、あるいはポリエーテル樹脂のような熱可塑性樹脂が樹脂マトリクス中に微粒子として存在する、あるいは、溶解しているものがあげられる。熱可塑性流れ調整剤は樹脂組成物の全量に対し典型的に1から15重量パーセントの量で存在する。

#### プリプレグの製造

硬化性エポキシ樹脂組成物はトウ(すなわち、繊維の束)あるいは織構造物などのさまざまな繊維補強材を含浸するのに使用できる。含浸は、例えば、エポキシ樹脂組成物をそれが流動する温度(典型的には110以下)まで加熱し、それを繊維補強材上に堆積することによって達成できる。また例えば、流動エポキシ樹脂の浴を設け、その浴に繊維補強材(トウのような)を浸漬することも可能である。

30

繊維補強材の含浸は、リリースライナーの上にエポキシ樹脂組成物のフィルムを形成し、ついで圧力および/または熱を用いてこのフィルムを転写ラミネートすることによってもまた達成することができる。このラミネーション工程に際し、硬化性エポキシ樹脂組成物は加工を容易にし、樹脂の硬化を開始せずに強化繊維を十分に浸潤させるために、110未満の温度で10から30ポアズの粘度を持つことが好ましい。別法として、繊維補強材をツール上に置き、ついで熱、圧力、および真空、あるいはこれらを組み合わせて加えることにより樹脂組成物で含浸することもできる。プリプレグの製造方法には環境上の理由から、および硬化中に多孔性を生じさせ、性能特性の劣化をひき起こすことになりかねない揮発物の残留をさけるために溶媒を使用しない加工法を使用している。

40

本発明のプリプレグは粘着力と驚くほど良好な貯蔵寿命性を提供する。粘着性は実施例に記載の手順を使って定性的に評価した。簡単に述べると2つのプリプレグを重ね合わせて圧力を加え、ひきはがす際の抵抗を定性的に評価した。

本発明の目的のために、新たに製造したエポキシ樹脂組成物の粘性プロフィールを室温(21-25)で老化させた組成物のものと温度の関数として比較することによって貯蔵寿命を評価した。組成物は最高65日間老化させた。好ましいことに、粘性プロフィールは老化による変化をほとんど示さなかった。いっそう好ましいことに、老化組成物の粘性プロフィールの最小粘度は0.3から30ポアズの範囲にとどまった。これによりプリプレグの準備をツール上にレイアップした後、硬化するまでにある一定の期間(例えば、60日間)特別な貯

50

蔵状態におかずに室温で放置することができる。プリプレグはついでオートクレーブあるいはプレス加硫により提供される熱と圧力を用いて硬化される。

本発明の樹脂組成物は引抜成形、フィラメント巻き取り、自動繊維配置、樹脂トランスファー成形、連続樹脂トランスファー成形(CRTM(商標))、樹脂フィルム浸剤、自動トウ配置、自動および手動のテーブルレイアップ、減圧バググラミネーション、プレスラミネーション、ロールラミネーションなどの様々な工程を用いて、硬化複合材料を供給するために使用することができる。

本発明の硬化複合材料は樹脂移動を全くあるいは殆ど示さず、対応するニート樹脂に匹敵するTgを持つという利点がある。これらの特徴により硬化複合材料は構造的な完全性を失うことなく、各種(高温、力学的応力、溶媒へ曝されることなど)のストレスに耐えることができる。

10

本発明の目的と利点はさらに下記の実施例によって示されるが、これらの実施例中で示される特定の材料とその量は本発明を不当に制限すると解釈されるべきではない。実施例において、特に断りのない場合、すべての部とパーセントは重量部および重量パーセントであり、温度は摂氏である。

#### 実施例

##### 一般的製造方法

##### 樹脂組成物の一般的製造方法

芳香族ポリエポキシド成分を1.9リットル(0.5ガロン)の金属缶へ秤量して入れ、三つ又混合羽根をはめこんだオーバーヘッドエアスターを用いて攪拌しながらホットプレートで

20

149 (300 °F)まで加熱し、硬化性樹脂組成物を製造した。  
フルオレンアミン硬化剤粉の一部を149 (300 °F)で一度に加え、すべての硬化剤が溶解し、均一な単相液体樹脂となるまで攪拌した。この液体樹脂を(まだ熱いうちに)室温(およそ21 (70 °F))で遊星形ミキサー(Premier Mill Mixerの名称でペンシルバニア州テンプルのPremier Mill Corporationから市販されている)に装填した。ポリエポキシド/溶解フルオレンアミン混合物はミキサーの速度設定を3にして混合しながら49 (120 °F)まで冷却した。フルオレンアミン硬化剤粉の残量を49 (120 °F)で70cm(27インチ)Hgの真空下で一度に加えた。目に見える「固まり」あるいは粉末材料の凝集がなくなり、すべての粉末フルオレンアミン硬化剤が一様に分散したと判断されるまで上記の条件下で混合を継続した。

30

##### 樹脂トランスファーフィルムの一般的な製造方法

この樹脂組成物を幅35.6cm(14インチ)のリリースライナー上に塗布することによって本発明の樹脂トランスファーフィルムを製造した。さらに詳しくは、この樹脂組成物は102 μm(0.004インチ)の坪量33kg/279m<sup>2</sup>(721b/3000ft<sup>2</sup>)の半漂白、シリコン - コート紙リリースライナー(イリノイ州シカゴのRelease Internationalから「Stick-Not」の名称で市販されている)に加熱リバーススリーロールコーターを使用して塗布した。樹脂組成物を最大にセットした1200ワットの電子レンジ(ゼネラル・エレクトリックからModel Spacemaker2という名称で市販されている)で15秒間加熱し、取り出し、木の舌圧子で手早く攪拌した。樹脂組成物をこのようにして4から6回加熱し、トランスファーを容易にするために流動可能な粘度にしたが、決して71 (160 °F)を上回る温度を使用しなかった。加熱ローラー間の間隙をすきまゲージを用いて127 μm(0.005インチ)に設定し、2個の加熱ローラーの温度を71 (160 °F)に設定した。樹脂を0.01047g/cm<sup>2</sup>の塗布量と33.0cm(13インチ)の塗布幅で塗布した。得られた塗布樹脂トランスファーフィルムは幅35.6cm(14インチ)と厚み76 μm(0.003インチ)のポリエチレンライナー(ウイスコンシン州、チペワフォールのConsolidated ThermoplasticからProduct No.GF-10Rの名称で市販されている)で覆い、直径7.6cm(3インチ)の厚紙芯上に巻きとった。

40

##### プリプレグの一般的製造方法

この塗布した樹脂トランスファーフィルムを使用して「プリプレグ」も呼ばれる樹脂含浸 - カーボンファブリック材料を製造した。さらに詳しくは、ホットメルトプリプレグガー(カリフォルニア州コロナのCalifornia Grraphite Machinesから市販されている)を使っ

50

て被覆樹脂トランスファーフィルムからプリプレグ材料を作成した。ポリエチレンライナーを塗布した樹脂トランスファーフィルムの2本のロールから除去した。2枚の露出した樹脂フィルムを同時にG30-500-EP01と指定されている繊維を含有する、8ハーネス縐子織で、 $370\text{g/m}^2$ の面積重量を持つカーボンファブリック(ペンシルバニア州ハットボロのTextile Technologies Inc.,からProduct No.G105, Celion 3Kの名称で市販されている)の生地両面にラミネートした。ニップロールは、温度 $95\text{ }(^{\circ}\text{F})$ 、圧力 $17.5\text{kg/cm}$ ( $981\text{b/in}$ )で操作した。ライン速度は $3\text{m/min}$ ( $9.8\text{ft/min}$ )であった。

#### 硬化複合材料の一般的製造

本発明のプリプレグ材料を使用し、硬化カーボンファイバー複合材料を製造した。さらに詳しくは、 $15.2\text{cm} \times 15.2\text{cm}$ (6インチ $\times$  6インチ)の一層のカーボンファブリックプリプレグを別のプリプレグの上に置き、この二層のレイアップをリリースライナーで覆った真空テーブルの上において、5分間 $25\text{ }(^{\circ}\text{F})$ で $71\text{cm}$ (28インチ)Hgの真空状態において、二つの層の間に捕らわれている空気を除去し、圧密化を行った。このような二層のレイアップを別の二層レイアップの上に置き、上記の様に圧密化して四層のレイアップを作った。最後に、このような四層のレイアップを別の四層のレイアップの上に置き、上記の様に圧密化して八層のレイアップを作った。この八層のレイアップを $0.01\text{cm}$ ( $0.004$ インチ)の厚さのテフロン(商標)リリースフィルム(ロードアイランド州ソーナダースタウンのDewal Industries, Inc.,から市販されている)でくるまれた金属板 [ $20\text{cm} \times 20\text{cm} \times 0.3\text{cm}$ (8インチ $\times$  8インチ $\times$   $0.12$ インチ)]の真ん中に置いた。2本の $25\text{cm}$ (10インチ)の長さのガラス繊維ブリーダーストリングズをついで八層レイアップの上部表面上に、それぞれ八層レイアップの両端から $2.5\text{cm}$ (1インチ)の場所に置いた。ブリーダーストリングズはレイアップの両端からそれぞれ $5\text{cm}$ (2インチ)延びていた。接着剤を裏に塗った、幅 $0.64\text{cm}$ ( $0.25$ インチ)厚み $0.32\text{cm}$ ( $0.13$ インチ)のコルクダムを八層レイアップの周りに配置し、底板に接着してブリーダーストリングスがコルクリボンを超えて延びるようにした。第二の金属板 [ $15.2\text{cm} \times 15.2\text{cm} \times 0.16\text{cm}$ (6インチ $\times$  6インチ $\times$   $0.06$ インチ)]を上述の同じ $0.01$ センチ( $0.004$ インチ)の厚みのテフロン(商標)リリースフィルムでくるみ、八層レイアップの上にのせ、コルクダムによって作られた縁の内部におさめた。上部金属板の端は幅 $50.8\text{mm}$ (2インチ)厚さ $0.005\text{cm}$ ( $0.002$ インチ)のスリーエム スコッチマークポリエステルコンボジットボンディングテープ(商標)でシールした。八層レイアップをオートクレーブツール上に置き、減圧バッグで覆い、従来法によってオートクレーブ内で硬化させた。

$25\text{ }(^{\circ}\text{F})$ で、 $76\text{cm}$ (30インチ)Hgの真空状態に15分保った。 $0.59\text{Mpa}$ ( $85\text{psi}$ )の圧力をその後加えた。圧力が上昇し、 $0.28\text{MPa}$ ( $40\text{psi}$ )に達した時、真空を解除した。最終圧力に達した後、温度を $2\text{ }/^{\circ}\text{min}$ ( $3.6\text{ }/^{\circ}\text{F/min}$ )の速度で $177\text{ }(^{\circ}\text{F})$ まで上昇させた。この温度でレイアップを4時間硬化し、その後に蒸気と冷たい水道水の混合物でオートクレーブ内部を $5\text{ }/^{\circ}\text{min}$ ( $9\text{ }/^{\circ}\text{F/min}$ )の速度で $25\text{ }(^{\circ}\text{F})$ まで冷却した。

#### テスト方法

##### 初期樹脂ガラス転移温度(Tg)

Thermal Analyst 2000を備えたModel 912デュアルセル示差走査熱量計(DSC)(共にデラウェア州、ニューキャッスルのTA Instruments, Inc.,から市販されている)を使用して硬化性樹脂組成物のTgを測定した。熱量計はインジウム標準液を使用し、 $156.6$ で較正した。約4から12ミリグラムの硬化性樹脂組成物をDSCパンに置き、密封し閉じてDSCの試料セルの中に入れた。密封した空のパンと蓋を比較セルの中に入れた。サンプルを液体窒素で $-50$ まで冷却し、窒素パージの元で $-50$ から $50$ まで $10$ /分の速度で走査した。観察された転移の midpoint 値をTgとした。報告値は四捨五入により得た最も近い整数値である。手作業あるいは機械による複雑な部分のレイアップを容易にするために十分な粘着力をプリプレグ材料に提供するためには $15$ 以下のTgが望ましい。

##### プリプレグ粘着力

長さ $7.6\text{cm}$ (3インチ)幅 $2.5\text{cm}$ (1インチ)の2このファブリックプリプレグをそれぞれの長さ方向に $2.5\text{cm}$ (1インチ)重ね合わせ、プリプレグ材料の粘着特性を評価した。重ね合わせた部分に160グラムのゴムローラを4回転がして、これら二つの小片を押し付けた。

重ね合わせた2層のレイアップの重なりあってない方の端をそれぞれ手で持って、長さ方向に引き離した(剪断モード)。分離抵抗を定性的に測定し、次の尺度で相対的評価を与えた。

良好 2小片はくっついており、分離の際相当な抵抗を示した。

やや良好 2小片はくっついており、分離の際若干の抵抗を示した。

不良 2小片はくっついていたが、分離の際殆ど抵抗を示さなかった。

なし 2小片は互いにまったくくっつかなかった。

「良好」あるいは「やや良好」と評価されたプリプレグは自動化された、あるいは手作業による複合部品のレイアップに適していると考えられる。「良好」と評価されたプリプレグは、複雑な形を持っている複合材料(例えば非線形の形)が求められるようなプロセスを含め、自動化されたプロセスにとりわけ適している。「不良」と評価されたプリプレグは、部品の手作業によるレイアップにのみ適していると考えられる。「なし」と評価されたプリプレグは自動化されたプロセスや複雑な形を持っている複合材料の部品の手作業によるレイアップには適していないと考えられるが、しかし非常に単純な、線形の、あるいはフラットな部品の手作業によるレイアップを行うためには恐らく使用できるであろう。

10

#### 硬化性樹脂最小粘度

Rheometrics RDA-II Dynamic Mechanical Analyzer(ニュージャージー州のピスカタウェイにあるRheometrics Inc.により市販されている)を平行板モードで用いて、硬化性樹脂組成物の最小粘度を測定した。3から5グラムの硬化性樹脂組成物を平行板(底板直径 = 50ミリメートル、上板直径 = 40ミリメートル)の間に置いた。

20

樹脂の装填は実施例1 - 4、9 - 11と比較例C1およびC4では25 (77 °F)で、実施例5、6と12では40 において、また実施例7、8と13と比較例C2とC3では50 で行った。板を閉じて1.0ミリのギャップを樹脂で満たした。余分な樹脂はカミソリの刃で端からそぎ落とした。

各サンプルは32 (90 °F)の温度で100ラジアン/秒のトルク周波数と10%の歪みを加えて15分間平衡させた。それぞれのサンプルをそれから2 /分(3.6 °F/分)で179 (354 °F)まで加熱し、そして、粘度の増加が観察されるまで、その温度において保った。粘度を温度の関数として二本のy軸上に毎分記録した。プロットの左のy軸はポアズで表した粘度を、プロットの右のy軸は温度を示し、そしてx軸は時間を表す。最小粘度(すなわち、プロフィール中で最も低い粘度点)を記録した。好ましいことに、老化組成物の粘度プロフィールの最小粘度は0.3から30ポアズの範囲にとどまった。これによりプリプレグの準備をツール上にレイアップした後、硬化複合材料を形成するために硬化を行うまでに、ある時間の間は特別な貯蔵状態におかなくても室温で放置することができる。

30

#### 硬化複合材料ラミネートガラス転移温度(Tg)

上に記載した同じRheometrics RDA-II Dynamic Mechanical Analyzerを用いて硬化複合材料ラミネートのTgを測定した。幅約1.3cm、長さ約5.1cm、厚み(約0.16から0.48cm)(0.5 x 2.0 x(0.06-0.19)インチ)の長方形のサンプルを硬化複合材料から切り出し、そして分析機の下部のグリップの間に置いた。分析機にはオープンが備えられ、それによりサンプルを50 (122 °F)から220 (428 °F)まで5 ずつ加熱した。データを記録する前にサンプルを所望の温度に1分間保った。10ラジアン/秒の周波数の正弦波のトルクを下部グリップに加えることにより、歪みがサンプルに加えられた。その結果生じるストレスは上部グリップでモニターされて、5 ごとに記録された。記録されたデータを用いて貯蔵弾性率( $G'$ )と損失弾性率( $G''$ )の両方を珪酸した。 $G'$ の観察された転移の開始、すなわち、変曲点をTgとした。報告値は四捨五入して最も近い整数とした。

40

#### 硬化ニート樹脂ガラス転移温度(Tg)

硬化ニート樹脂のTgを上に記載した同じRheometrics RDA-II Dynamic Mechanical Analyzerを用いて測定した。2枚のアルミニウム板[長さ15.2cm、幅11.4cm(6 x 4.5インチ)]をメチルエチルケトン(MEK)を染みこませたスコッチブライトパッド(商標)(ミネソタ州、セントポールのスリーエム社から市販されている)で清拭し、つづいてMEKで拭いた。板を次にRAM225離型剤(オハイオ州アレクサンドリアのLilly-Ram Industriesから市販されている)で拭いた。これら二枚の板の間にテフロン(商標)スペーサー[厚さ0.3cm(1/8インチ)]

50

」をはさみ、金型を作った。テフロン(商標)スペーサーはこのアセンブリの3辺に置かれ、2.5cm(1インチ)のテフロンのボーダーを供給した。このアセンブリ全体を177 (350 ° F)で30分間オープンに入れRAM 225離型剤を硬化した。

樹脂50 gを0.2リットル(0.5ポイント)の金属缶にいれ、樹脂が不透明から透明に変化するまで149 (300 ° F)で攪拌した。それから缶を121 (250 ° F)に加熱した真空オープンに入れた。バブリングと発泡が止まることにより示される、樹脂の空気の除去が生じるまで、71cm(28インチ)Hgの真空中においた。それから樹脂を加熱金型に注ぎ、オープンに入れ、177 で4時間硬化させた。金型装置をオープンから取り出し冷やしてから、硬化樹脂を金型から取り出した。この硬化ニート樹脂を用いて硬化複合ラミネートの所で記載した手順によりTgの試験を行った。

10

#### 硬化複合材料中での樹脂移動

硬化複合材料のTgを上に記載したように測定した後、樹脂移動のサインであると考えられている「光る」斑点があるかどうかサンプルを肉眼で検査した。次のような相対的な評価を行った。

なし 光る斑点は表面にも切断端にも見られなかった。

低度 光る斑点が表面にだけ観察された

高度 光る斑点が表面にも切断端にも観察された。

「なし」の評価を与えられたサンプルは、航空宇宙産業における構造的な用途のための硬化複合材料として特に有用であると考えられる。「低度」の評価を与えられたサンプルは、非構造的な航空機部品、耐圧容器、タンク、パイプなどの要求度の低い他の用途における硬化複合材料や回路基盤などのエレクトロニクスのための複合材料および自動車ボデーとエンジンパーツなどとしての使用が期待されている。「高度」の評価を与えられた硬化複合材料は、構造的な完全性がより低く、溶媒の攻撃をより受けやすいと考えられるため、より好ましくない。

20

#### 用語解説

下記の実施例においては種々の略語が使用されている。これらの略語は次の表に従って定義されている：

CAF - 9,9 - ビス(3 - クロロ - 4 - アミノフェニル)フルオレン

FEP - 9,9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレンのジグリシジルエーテル(EPON HPT1079(商標)としてテキサス州ヒューストンのShell Chemical Co.から市販されている。)

30

D.E.R. 332(商標) - ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(ミシガン州ミッドランドのDow Chemical Co.から市販されている。)

EPON DPL-862-ビスフェノールFのジグリシジルエーテル(Shell Chemical Coから市販されている。)

#### 実施例1 - 8

一連の硬化性樹脂組成物、樹脂トランスファーフィルム、プリプレグおよび硬化複合材料を、表1に示した種類と量の硬化剤とポリエポキシドを使い、「一般的合成方法」の項で上に記載した方法で製造した。ただし実施例2、4、6および8では、0.2リットル(0.5ポイント)金属缶を使用してフルオレンアミン硬化剤粉の溶解を行い、樹脂組成物のみが製造された。サンプルは上記の手順を使ってテストされた。テスト結果を表1に示す。

40

#### 実施例9

硬化性樹脂組成物、樹脂トランスファーフィルム、プリプレグおよび硬化複合材料を、表1に示した種類と量の硬化剤とポリエポキシドを使い、「一般的製造方法」の項で上に記載した方法で製造した。ただし、3.8リットル(1.0ガロン)缶を使用してフルオレンアミン硬化剤の溶解を行った。これらの材料は、上に記載したようにテストされた。結果を表1に示す。

#### 比較例1：溶融溶解0%

表1に示した種類と量の硬化剤とポリエポキシドを使って、上記の「一般的製造方法」により、樹脂組成物と樹脂トランスファーフィルムを、今回は粉末フルオレンアミンを全くポリエポキシド成分に溶解せずに製造した。樹脂組成物の構造的完全性は低すぎてテスト

50

用に硬化性プリプレグ材料を作ることができず、あるいは硬化複合材料への変換ができなかった。その結果、表1に示すように、初期樹脂Tg値だけを測定した。

比較例2：溶融溶解100%

硬化性樹脂組成物、樹脂トランスファーフィルム、プリプレグおよび硬化複合材料を、表1に示した種類と量の硬化剤とポリエポキシドを使って、上記「一般的製造方法」により製造した。但しここでは粉末フルオレンアミンの全量をポリエポキシド成分に溶解した。サンプルは上に記載する手続きを使ってテストされた。結果を表1に示す。

比較例3：溶融溶解100%

表1に示した種類と量の硬化剤とポリエポキシドを使って、上記「一般的製造方法」により樹脂組成物を製造した。ただし0.4リットル(1パイント)の金属缶を使用してフルオレンアミン硬化剤粉の溶解を行い、樹脂組成物のみが製造された。テスト結果を表1に示す。

10

20

30

40

表 1

実施例	D. E. R. 332 (g)	EPON DPL-862 (g)	溶解 CAF (g)	溶解 CAF (全 分散 CAF に対する 重量%)	分散 CAF (g)	DSC 初期樹脂 Tg (°C)	プリプレグ 粘着性	RDA 硬化複合体 Tg (°C)	樹脂移動
C1	554.9	0	0	0	445.2	-16.4	N/M*	N/M*	N/M*
1	554.9	0	89.0	20	356.1	-12.5	なし	176	低度
2	55.5	0	13.4	30	31.2	-9.6	N/M	N/M	N/M
3	554.9	0	178.1	40	267.1	-5.0	不良	184	低度
4	55.5	0	22.3	50	22.3	-0.7	N/M	N/M	N/M
5	554.9	0	267.1	60	178.1	3.2	良好	183	なし
6	55.5	0	31.2	70	13.4	7.1	N/M	N/M	N/M
7	554.9	0	356.1	80	89.0	10.7	良好	182	なし
8	55.5	0	40.1	90	4.5	14.6	N/M	N/M	N/M
C2	554.9	0	445.1	100	0	17.5	なし	188	なし
9	0	1098.3	450.9	50	450.9	-3.3	やや良好	149	高度
C3	0	109.8	90.2	100	0	18.1	N/M	N/M	N/M

N/M：測定せず(プリプレグは製造されなかった)

\* サンプルの構造的な完全性は低すぎてプリプレグ製造不能

注：実施例 1-8、C1 および C2 に対応する硬化ニート樹脂の RDA Tg は 186°C であり、実施例 9 と C3 に対応する硬化ニート樹脂の RDA Tg は 156°C であった。

表1の結果の考察

表1の結果はフルオレンアミン硬化剤が部分的に熔融溶解され、ポリエポキシド中に部分的に分散される時、プリプレグと硬化複合材料の特性は硬化剤すべてが分散あるいは熔融

50

溶解した系と比べて驚くほど良くなることを示している。C1(溶融溶解0%)の樹脂組成物はテスト可能な、または硬化複合材料に変換可能なプリプレグを製造するのに十分な構造的な完全性を持っていなかった。C2はもろいプリプレグを供給した。さらに、C2とC3に対応しているデータは、フルオレンアミンが完全に溶解していると、15 を上回るガラス転移温度が示すように、プリプレグの粘着特性が許容できないものになることを示している。

溶融溶解した硬化剤の量が増加するにつれて、C1関連の問題は克服され、ガラス転移点が15 未満である、粘着力の改善されたプリプレグが供給される。さらに、このプリプレグは樹脂移動評価が「低度」から「なし」であり、硬化ニート樹脂ガラス転移温度に匹敵する(すなわち、10 以内)ガラス転移温度を持つ硬化複合材料を供給する。

10

このデータから、エポキシ樹脂組成物がD.E.R. 332(商標)とCAFを含有する場合、粘着力、硬化ラミネートTgおよび樹脂移動特性の望ましい組み合わせを達成するために好ましい溶解硬化剤量は、40%から80%の範囲であると結論できる。

#### 実施例10 - 13

一連の硬化樹脂複合材料、樹脂トランスファーフィルム、プリプレグおよび硬化樹脂ラミネートを表2に示した種類と量の硬化剤とポリエポキシドを用いて製造した。表2からわかるように、これらの実施例のポリエポキシドはD.E.R.332(商標)とFEP(固体ポリエポキシド)の混合物を含有した。この材料は次のように製造された。

フルオレンアミン硬化剤粉を溶解する前に、FEPをまずD.E.R. 332(商標)に溶解した。これは、2つのポリエポキシド成分を3.8リットル(1.0ガロン)の金属缶に秤量して入れ、三つ又混合ブレードをはめ込んだオーバーヘッドエアスタラーで搅拌しながら、ホットプレートを用いて107 (225 °F)に加熱することによっておこなった。均一な単相の液体樹脂が得られるまで、加熱搅拌を続けた。続けて搅拌しながら、D.E.R.332(商標)/FEP混合物の温度を149 (300 °F)まで上げ、絶え間なくかきまぜながらフルオレンアミン硬化剤粉の一部を、一度に加えた。すべての硬化剤が溶解し、均一な単相液体樹脂が得られるまで搅拌を続けた。「一般的製造方法、樹脂組成物の一般的な製造方法」で上に記載したと同じやり方でフルオレンアミン硬化剤の残量を加えて分散した。樹脂トランスファーフィルム、プリプレグおよび硬化複合材料もまた上記の「一般的製造方法」で記載した手順を用いて製造した。これらの樹脂、プリプレグおよび複合材料の組成とテスト結果を表2に示す。

20

30

#### 比較例4：溶融溶解0%

硬化性樹脂組成物、樹脂トランスファーフィルム、プリプレグおよび硬化複合材料を、フルオレンアミン硬化剤粉を全く溶解しなかったことを除き、実施例10 - 13で上に記載したように製造した。組成物とテスト結果を表2に示す。



表 2

実施例	D. E. R. 332 (g)	FEP (g)	溶解 CAF (g)	溶解CAF (全CAFに対 する重量%)	分散 CAF (g)	DSC 初期 樹脂 Tg (°C)	プリプレグ 粘着性	RDA 硬化複合体 Tg (°C)	樹脂移動
C4	861.0	287.0	0	0	852.0	-5.7	不良	187	高度
10	861.0	287.0	85.2	10	766.8	-5.5	やや良好	190	高度
11	861.0	287.0	170.4	20	681.6	-0.3	やや良好	188	低度
12	861.0	287.0	255.6	30	596.4	5.4	良好	186	低度
13	861.0	287.0	340.8	40	511.2	9.4	良好	190	低度

注：実施例 10-13 と C4 に対応している硬化ニート樹脂の RDA Tg は 187°C であった。

#### 表2の結果の考察

表2の結果はフルオレンアミンの一部が樹脂組成物中に予備溶解されていると、粘着力、硬化ラミネートTg、および樹脂移動特性の望ましい組み合わせが得られることを示している。さらに詳しくは、熔融溶解した硬化剤の量が0%から10%へさらに30%へと増加するにつれて「不良」から「やや良好」を経て「良好」へとプリプレグ粘着力が向上する。データはまたエポキシ樹脂組成物がD.E.R.332(商標)、FEPおよびCAFを含有する時、粘着力

10

20

30

40

50

、硬化ラミネートTgおよび樹脂移動特性を望ましいバランスで達成するために好ましい溶融溶解硬化剤の量は30から40%であることを示している。

#### 老化特性

実施例3、6、9および13の硬化樹脂組成物の室温での安定性すなわち老化特性を評価するために、その最小粘度を、上記の手順を用いて、製造時と、数週間後に測定した。結果を表3に示す。

表 3

実施例 (番号)	時間 (日数)	最小粘度 (ポアズ)
3	0	0.3
3	65	0.4
6	0	0.8
6	28	2.2
9	0	0.4
9	46	2.8
13	0	0.4
13	35	0.8

表3の結果は40から70%のフルオレンアミン硬化剤粉が樹脂組成物に予備溶解されると、粘性特性が室温において65日後でさえを保たれることを示している。これにより、プリプレグの準備をツール上にレイアップした後、硬化するまでにある一定の期間(例えば、60日)特別な貯蔵状態におかなくても室温で放置する事ができる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ウェイゲル, マーク ディー .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ピー.オー.ボックス 3  
3427
- (72)発明者 ハケット, スティーブン シー .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ピー.オー.ボックス 3  
3427
- (72)発明者 クレメンズ, ティモシー ジェイ .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ピー.オー.ボックス 3  
3427

審査官 加賀 直人

- (56)参考文献 特開2002-322242(JP, A)  
特開2002-053646(JP, A)  
特開2003-268073(JP, A)  
特開平10-036484(JP, A)  
特開平10-077331(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 59/00 - 59/72  
C08J 3/20 - 3/22  
C08J 5/24