(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5576789号
(P5576789)

(45)発行日　平成26年8月20日(2014.8.20)　(24)登録日　平成26年7月11日(2014.7.11)

(51)Int.Cl.　　F I
C08J 5/24 (2006.01)　　C08J 5/24 CFC
C08G 59/50 (2006.01)　　C08G 59/50

請求項の数 3　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2010-512133(P2010-512133)
(86)(22)出願日　平成19年10月24日(2007.10.24)
(65)公表番号　特表2010-530022(P2010-530022A)
(43)公表日　平成22年9月2日(2010.9.2)
(86)国際出願番号　PCT/US2007/022541
(87)国際公開番号　WO2008/153542
(87)国際公開日　平成20年12月18日(2008.12.18)
審査請求日　平成22年9月30日(2010.9.30)
(31)優先権主張番号　60/934,756
(32)優先日　平成19年6月15日(2007.6.15)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　502141050
ダウ　グローバル　テクノロジーズ　エルエルシー
アメリカ合衆国　ミシガン州　４８６７４，ミッドランド，ダウ　センター　２０４０
(74)代理人　100092783
弁理士　小林　浩
(74)代理人　100095360
弁理士　片山　英二
(74)代理人　100120134
弁理士　大森　規雄
(74)代理人　100104282
弁理士　鈴木　康仁

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エポキシ樹脂組成物を用いるコンポジット製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１０ｋｇのエポキシ樹脂組成物および強化材を成形型に導入すること、および該強化材の存在下において成形型内で前記エポキシ樹脂組成物を該ポリマー相が少なくとも１２０℃のガラス転移温度を備えるようになるまで硬化させることを含む、成形された強化コンポジットの製造方法であって、
前記エポキシ樹脂組成物が、少なくとも１種のエポキシ樹脂、少なくとも１種の硬化剤および少なくとも１種の促進剤化合物を含み、
前記エポキシ樹脂がフェノールのジグリシジルエーテルを含み、該ジグリシジルエーテルが１分子当たり平均で０．１から５個のヒドロキシル基を含み、
前記硬化剤が、ビス－（３－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタンまたはこれらの混合物を含み、該ビス－（３－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタンまたはこれらの混合物がエポキシ樹脂組成物中に存在する唯一の硬化剤であり、
前記促進剤が、少なくとも１種の第３級アミン置換フェノール系化合物を含み、該第３級アミン置換フェノール系化合物がエポキシ樹脂組成物中に存在する唯一の促進剤であり、
前記ビス－（３－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタンまたはこれらの混合物と、前記第３級アミン置換フェノール系化合物との重量比が、９４：６から８０：２０であり、そして、

前記方法が、樹脂トランスファー成形（ＲＴＭ）、真空アシスト樹脂トランスファー成形（ＶＡＲＴＭ）、シーマンコンポジット社の樹脂注入成形法（ＳＣＲＩＭＰ）または反応射出成形（ＲＩＭ）法である、成形された強化コンポジットの製造方法。

【請求項２】

強化材が繊維である、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

エポキシ樹脂組成物が５重量％未満の溶媒を含む、請求項２に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本出願は、２００７年６月１５日に出願された米国特許仮出願第６０／９３４，７５６号の利益を主張する。

【０００２】

本発明は、エポキシ樹脂配合物（formulations）を用いる、コンポジット（composites）の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００３】

エポキシ樹脂配合物は、強化コンポジットを形成するための、かなりの数の方法に用いられる。これらの方法には、例えば、樹脂トランスファー成形（resin transfer molding）（ＲＴＭ）、真空アシスト樹脂トランスファー成形（vacuum-assisted resin transfer molding）（ＶＡＲＴＭ）、シーマンコンポジット社の樹脂注入成形法（Seeman Composites Resin Infusion Molding Process）（ＳＣＲＩＭＰ）および反応射出成形（reaction injection molding）（ＲＩＭ）法として知られるもののような成形方法が含まれる。これらの方法が共通して有するのは、エポキシ樹脂配合物が強化材（reinforcing agent）に適用され、強化材の存在下において硬化されることである。強化材がその中に分散しているポリマー連続相（硬化したエポキシ樹脂から形成される）を有するコンポジットが形成される。

【０００４】

様々な方法が広範な製品を製造するために用いられ得る。成形方法（例えば、ＲＴＭ、ＶＡＲＴＭ、ＳＣＲＩＭＰおよびＲＩＭ）は、例えば、椅子の張り皮（seating）、自動車の車体パネルおよび航空機部品に使用される高強度パーツを製造するために用いられる。ＲＴＭ、ＶＡＲＴＭ、ＦＲＩおよびＳＣＲＩＭＰ法では、織られた、またはマット状の繊維パーフォーム（perform）が成形型キャビティに挿入される。成形型は閉じられ、樹脂が成形型に注入される。樹脂は、コンポジットを形成するように成形型内で硬化し、次いで、脱型される。ＲＩＭ法では、強化材は、上記のように前もって成形型に挿入されてもよい、あるいは、エポキシ樹脂組成物と一緒に成形型に射出できる。

【０００５】

多くの他の製造方法がそうであるように、これらのコンポジット製造方法の経済性は、操業速度（operating rates）に大いに依存する。成形プロセスでは、操業速度は、しばしば、「サイクルタイム（cycle time）」によって表される。「サイクルタイム」は、成形型で１つのパーツを製造し、次のパーツを製造するために成形型を準備するのに要する時間を表す。サイクルタイムは、単位時間当たりに成形型で製造できるパーツの数に直接影響を及ぼす。より長いサイクルタイムは、製造される１つのパーツ当たりの間接費（overhead cost）（特に、設備および労力）がより大きいという理由で、製造コストを増加させる。より大きな生産能力が必要とされる場合、より多くの成形型および他の処理設備が必要であるため、資本コストもまた増加する。これらの理由で、可能である場合、サイクルタイムを短縮することが、かなり頻繁に求められる。

【０００６】

エポキシ樹脂が、前記の成形プロセスに用いられるときに、サイクルタイムの支配的な要素は、樹脂が硬化するのに要する時間の長さである。特に、パーツが大きい、または複

雑である場合、長い硬化時間がしばしば必要である。したがって、サイクルタイムおよび製造コストは、樹脂が硬化するのに要する時間が短縮できれば低減できる。

【０００７】

より速い硬化は、触媒と、いくつかの場合には、非常に反応性の高い硬化剤（hardner）との使用を通じて促進され得る。これらのような、比較的速い硬化系に付随する別の問題が存在する。触媒および特殊な硬化剤は原材料の残りの部分に比べて価格が高い傾向があるので、１つの問題は単純にコストである。さらに、より迅速に硬化する系は、短い「オープンタイム（open time）」を有する傾向がある。「オープンタイム」は、ポリマー系が十分な分子量および架橋密度を確立し、それが液体としてもはや容易に流動できなくなる、成分が混合された後の時間を大まかに表し、その時間で、それは、合理的な条件では、もはや処理できない。オープンタイムは、２つの主な理由で、コンポジットの製造プロセスにおいて重要である。第１に、混合された成分は、成形型またはダイに移されなければならない。これは、増大するポリマーの分子量および架橋密度と共に粘度が増加するにつれて、困難または不可能になる。第２に、混合された成分は、それらが強化繊維または粒子の周りまたは間で容易に流動できるだけ十分に粘度が低くなければならない。ポリマー系の粘度が高すぎると、それは、強化材の周りで容易に流動できず、その結果得られるコンポジットは空隙（ボイド、voids）または他の欠陥を有するであろう。

【０００８】

適切なオープンタイムの必要性は、より大きなパーツを製造するときに、これらの場合には成形型を充填するのに数分かかり得るので、益々重要になる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

これらの問題の結果として、適切なオープンタイムを保ちながら硬化時間が短縮され、また良好な品質のコンポジットが形成される、エポキシ樹脂を用いるコンポジットの製造方法を開発することが求められている。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明は、成形された強化コンポジットの製造方法であり、この方法は、エポキシ樹脂組成物および強化材を成形型に導入すること、および強化材の存在下において成形型内でエポキシ樹脂組成物を硬化させることを含み、ここで、エポキシ樹脂組成物は、少なくとも１種のエポキシ樹脂、少なくとも１種の硬化剤および少なくとも１種の促進剤化合物を含み、硬化剤は、ｇｅｍ－ジ（シクロヘキシルアミン）置換アルカンを含み、促進剤は、第３級アミン化合物、熱活性化触媒、またはこれらの混合物を含む。

【００１１】

本発明の好ましい方法は、ＲＴＭ、ＶＡＲＴＭ、ＲＦＩ、ＳＣＲＩＭＰおよびＲＩＭ法である。

【００１２】

本発明の好ましい方法において、エポキシ樹脂は、１分子当たり平均で少なくとも０．１個のヒドロキシル基を含む。

【００１３】

本発明の方法は、様々なタイプのコンポジット製品を形成するのに有用であり、いくつかの利点をもたらす。硬化時間は非常に短い傾向があり、T_gのようなポリマーの性質は良好に発現する。このために、より短縮された脱型時間、およびより短いサイクルタイムが見込まれる。硬化の最初の段階において、反応混合物は、粘度が十分に低い傾向にあるので、それを成形型または樹脂槽に容易に移すことができ、そこで、それは強化粒子または繊維の周りで容易に流動して、空隙のほとんどない製品を製造する。粘度の比較的ゆっくりとした増加のために、用いられる操業圧力を比較的低くすることができる。いくつかの場合において、硬化の初期段階の間の比較的低い粘度のために、用いられる注入重量（shot weight）をより少なくすることができ、その結果、原材料コストが節減され、また

結果的にコンポジットの表面特性が改善できる。これらの利点のために、本発明の方法は、広範なコンポジット製品の製造に有用であり、自動車および航空機の部品は、これらの製品の注目すべき例である。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

本発明において用いられるエポキシ樹脂は、１分子当たり少なくとも平均２．０個のエポキシド基官能基数を有する少なくとも１種の化合物または化合物の混合物を含む。エポキシ樹脂またはこれらの混合物は、１分子当たり平均４．０個までのエポキシド基を有し得る。それは、好ましくは、１分子当たり平均で２．０から３．０個のエポキシド基を有する。

【００１５】

エポキシ樹脂は、約１５０から約１，０００、好ましくは約１６０から約３００、より好ましくは約１７０から約２５０のエポキシ当量を有し得る。エポキシ樹脂がハロゲン化されている場合、当量はいくらか大きくなり得る。

【００１６】

エポキシ樹脂は、８０℃以下、好ましくは５０℃以下の融点を有するべきである。エポキシ樹脂は室温（約２３℃）で液体であり得る。

【００１７】

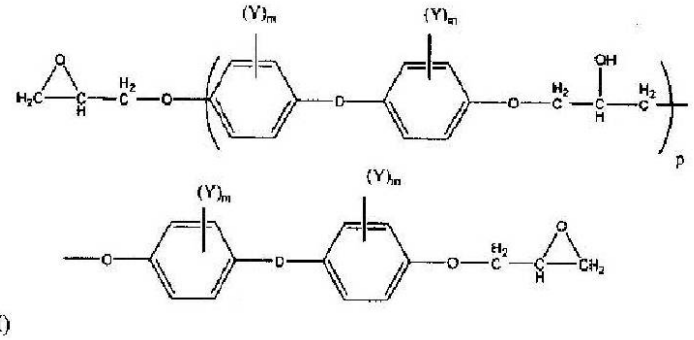
適切なエポキシ樹脂には、例えば、レソルシノール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡＰ（１，１－ビス（４－ヒドロキシルフェニル）－１－フェニルエタン）、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＫおよびテトラメチルビスフェノールのような多価フェノール化合物のジグリシジルエーテル；脂肪族グリコールおよびポリエーテルグリコールのジグリシジルエーテル、例えば、$C_{2\sim24}$アルキレングリコール、およびポリ（エチレンオキシド）またはポリ（プロピレンオキシド）グリコールのジグリシジルエーテル；フェノール－ホルムアルデヒドノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル；アルキル置換フェノール－ホルムアルデヒド樹脂（エポキシノボラック樹脂）；フェノールヒドロキシベンズアルデヒド樹脂；クレゾール－ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂；ジシクロペンタジエン－フェノール樹脂およびジシクロペンタジエン置換フェノール樹脂、ならびにこれらの任意の組合せが含まれる。

【００１８】

多価フェノールの適切なジグリシジルエーテルには、構造（Ｉ）によって表されるものが含まれる。

【００１９】

【化１】



(I)

式中、各Ｙは、独立に、ハロゲン原子であり、各Ｄは、－Ｓ－、－Ｓ－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－CO_3－、－ＣＯ－、－Ｏ－、または、１から約１０、好ましくは１から約５、より好ましくは１から約３個の炭素原子を適切には有する２価の炭化水素基である。各ｍは、０、１、２、３または４であってよく、ｐは、０から５の数である。ｐは、構造Ｉのエポキシ樹脂の１分子当たりに存在するヒドロキシル基の平均数に相当する。適切な

エポキシ樹脂の例には、２価フェノール（例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＫ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳおよびビスフェノールＡＤ、ならびにこれらの混合物）のジグリシジルエーテルが含まれる。このタイプの好ましいエポキシ樹脂は、ｐが少なくとも０．１であるもの、特に、ｐが０．１から２．５であるものであり、理由は、これらのタイプは、硬化の間に迅速に分子量および架橋が確立されることに寄与すると考えられる反応性ヒドロキシル基を含むためである。このタイプのエポキシ樹脂は市販されており、Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙによって、Ｄ．Ｅ．Ｒ．（商標）３１７、Ｄ．Ｅ．Ｒ．（商標）３３１、Ｄ．Ｅ．Ｒ．（商標）３６４、Ｄ．Ｅ．Ｒ．（商標）３８３、Ｄ．Ｅ．Ｒ．（商標）６６１、Ｄ．Ｅ．Ｒ．（商標）６６２、Ｄ．Ｅ．Ｒ．（商標）６６４およびＤ．Ｅ．Ｒ．（商標）６６７樹脂の商用名で販売されているような、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル樹脂が含まれる。

【００２０】

構造Ｉに対応する臭素置換エポキシ樹脂（ＹがＢｒであり、少なくとも１つのｍが少なくとも１である場合）は、Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙから、Ｄ．Ｅ．Ｒ．（商標）５４２およびＤ．Ｅ．Ｒ．（商標）５６０の商用名で市販されている。他の適切なハロゲン化エポキシ樹脂は、例えば、米国特許第４，２５１，５９４号、米国特許第４，６６１，５６８号、米国特許第４，７１０，４２９号、米国特許第４，７１３，１３７号、および米国特許第４，８６８，０５９号、ならびに、Ｈ．　ＬｅｅとＫ．　Ｎｅｖｉｌｌｅによる、「Ｔｈｅ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ　ｏｆ　Ｅｐｏｘｙ　Ｒｅｓｉｎｓ」（１９６７年出版、ＭｃＧｒａｗ－Ｈｉｌｌ、ニューヨーク）に記載されており、これらの全ては、参照によって本明細書に組み込まれる。

【００２１】

適切なエポキシ樹脂には、また、構造Ｉに対応する、ビスフェノールのジグリシジルエーテルの混合物（１分子当たり少なくとも３つのエポキシ基を含む少量の１種または複数の化合物を含む）も含まれる。この混合物は、２．１から２．５の平均エポキシド官能基数を有し得る。このタイプの市販の混合物の例は、Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能なＤ．Ｅ．Ｒ．３２９である。

【００２２】

本明細書において有用である、市販の、ポリグリコールのジグリシジルエーテルには、Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙによって、Ｄ．Ｅ．Ｒ．（商標）７３２およびＤ．Ｅ．Ｒ．（商標）７３６として販売されているものが含まれる。

【００２３】

適切なエポキシノボラック樹脂には、クレゾール－ホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂、フェノール－ホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂、およびビスフェノールＡノボラックエポキシ樹脂が含まれ、Ｄ．Ｅ．Ｎ．（商標）３５４、Ｄ．Ｅ．Ｎ．（商標）４３１、Ｄ．Ｅ．Ｎ．（商標）４３８、およびＤ．Ｅ．Ｎ．（商標）４３９として、全てＴｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙから市販されているものが含まれる。

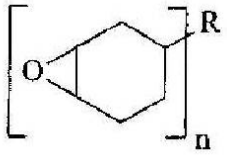
【００２４】

適切な他のエポキシ樹脂は脂環式エポキシドである。脂環式エポキシドは、次の構造ＩＩによって示されるように、炭素環における２つの隣接原子に結合したエポキシ酸素を有する飽和炭素環を含む。

【００２５】

【化２】

(II)



式中、Ｒは、脂肪族、脂環式および／または芳香族の基であり、ｎは１から１０、好ましくは２から４の数である。ｎが１である場合、脂環式エポキシドはモノエポキシドである。ジ－またはポリエポキシドは、ｎが２以上である場合に形成される。モノ－、ジ－および／またはポリエポキシドの混合物が使用され得る。米国特許第３，６８６，３５９号（参照によって本明細書に組み込まれる）に記載されている脂環式エポキシ樹脂は、本発明において使用され得る。特に重要な脂環式エポキシ樹脂は、（３，４－エポキシシクロヘキシル－メチル）－３，４－エポキシ－シクロヘキサンカルボキシラート、ビス－（３，４－エポキシシクロヘキシル）アジパート、ビニルシクロヘキセンモノオキシドおよびこれらの混合物である。

【００２６】

適切な他のエポキシ樹脂には、トリス（グリシジルオキシフェニル）メタン、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンおよびこれらの混合物が含まれる。

【００２７】

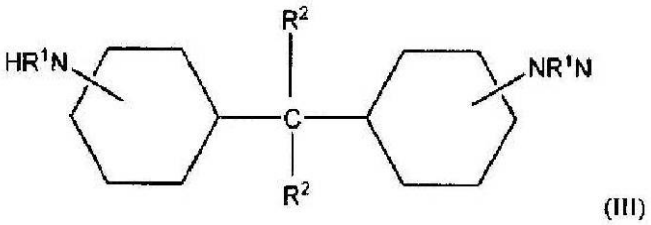
適切な他のエポキシ樹脂には、米国特許第５，１１２，９３２号に記載されているオキサゾリドン含有化合物が含まれる。さらに、Ｄ．Ｅ．Ｒ．（商標）５９２およびＤ．Ｅ．Ｒ．（商標）６５０８（Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ）として市販されているもののような、新型の（advanced）エポキシ－イソシアナートコポリマーが使用され得る。

【００２８】

硬化剤は、少なくとも１種のｇｅｍ－ジ（シクロヘキシルアミン）置換アルカン、すなわち、１つの炭素原子において２つのシクロヘキシルアミン基により置換されているアルカンまたは置換アルカンを含む。シクロヘキシル基は、好ましくは、３－または４－アミノシクロヘキシル基であり、シクロヘキシル基は、好ましくは、他の置換を含まない。このタイプの好ましい硬化剤は、構造ＩＩＩによって表すことができる。

【００２９】

【化３】



(III)

式中、各Ｒ^{2}は、独立に、水素、線状または分岐状アルキル（例えば、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{30}$アルキル、特に、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{2}$アルキル）、アリール（例えば、フェニルまたは置換フェニル）、あるいは、置換アルキルであり、各Ｒ^{1}は、独立に、水素、アルキルまたはフェニルである。２つのＲ^{2}基は、一緒に環を形成していてもよい。適切な置換基には、不活性な原子および基、例えば、ハロゲン（特に、塩素または臭素）、ニトロ、エーテル、エステル、アリール、アルキル（Ｒ^{2}がフェニルである場合）などが含まれる。このような置換基のいずれも、好ましくは、エポキシ樹脂との反応性がない。各Ｒ^{2}は、好ましくは水素またはＣ$_{1}$～Ｃ$_{2}$アルキルである。各Ｒ^{2}は、最も好ましくは水素である。各Ｒ^{1}は、好ましくは、水素である。

【００３０】

構造ＩＩＩにおいて、－ＮＲ^{1}Ｈ基は、３または４位で、好ましくは４位でシクロヘキサン環に好ましくは結合している。シクロヘキサン環は、－ＮＲ^{1}Ｈ基が付いている炭素原子に隣接する２つの位置において、好ましくは置換されていない。

【００３１】

好ましい硬化剤は、ビス－（３－アミノシクロヘキシル）メタンであり、最も好ましい硬化剤は、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタンである。

【００３２】

さらなる硬化剤が、ｇｅｍ－ジ（シクロヘキシルアミン）置換アルカンと一緒に使用され得るが、仮に存在する場合、これらは、好ましくは少量で用いられる。例えば、さらなる硬化剤は、全硬化剤の５０モルパーセントまで、より好ましくは全硬化剤の２５モルパーセントまで、より一層好ましくは全硬化剤の１０モルパーセントまでの量で使用され得る。適切なさらなる硬化剤は、１分子当たり平均で少なくとも２．０個のエポキシド反応性基を有する化合物、または化合物の混合物である。さらなる硬化剤は、１分子当たり、２．０から４．０、またはこれを超えるエポキシド反応性基を有し得る。さらなる硬化剤は、好ましくは、３０から１０００、より好ましくは３０から２５０、特に３０から１５０の、エポキシド反応性基１個当たりの当量を有する。

【００３３】

エポキシド反応性基は、近接したエポキシドと反応して共有結合を形成する官能基である。これらの基には、フェノール、無水物、イソシアナート、カルボン酸、アミノまたはカルボナート基が含まれる。第１級または第２級アミノ基が好ましい。アミノ基は、脂肪族または芳香族であり得る。芳香族アミンは特に好ましい。

【００３４】

適切な芳香族アミン硬化剤には、ジシアンジアミド、フェニレンジアミン（特に、メタ－異性体）、メチレンジアニリン、メチレンジアニリンとポリメチレンポリアニリン化合物の混合物（時に、ＰＭＤＡと呼ばれ、Ａｉｒ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓ　ａｎｄ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓによる ＤＬ－５０のような市販の製品が含まれる）、ジエチルトルエンジイソシアナート、およびジアミノジフェニルスルホンが含まれる。

【００３５】

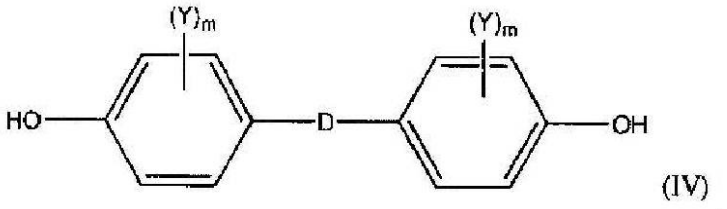
適切な脂肪族アミン硬化剤には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタミン、アミノエチルピペラジン、および、Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　ＣｏｍｐａｎｙからＤ．Ｅ．Ｈ．（商標）５２として市販されているようなアミン－エポキシ樹脂アダクトが含まれる。

【００３６】

適切なフェノール系硬化剤には、構造（ＩＶ）によって表されるものが含まれる。

【００３７】

【化４】



(IV)

ここで、各Ｙ、ｍ、およびＤは、それぞれ、構造Ｉに関して上で記載された通りである。Ｄは、好ましくは、上で構造Ｉに関して記載された２価の炭化水素基である。適切なフェノール系硬化剤の例には、２価のフェノール、例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＫ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳおよびビスフェノールＡＤ、ならびにこれらの混合物、ならびに、これらのモノ－、ジ－、トリ－およびテトラ－臭素化相当物が含まれる。

【００３８】

３個以上のフェノール基を有するフェノール系硬化剤、例えば、テトラフェノールエタン、フェノールノボラックまたはビスフェノールＡノボラックもまた使用され得る。

【００３９】

別の有用な硬化剤の種類には、アミノ官能性ポリアミドが含まれる。これらは、Ｈｅｎ

ｋｅｌから、Ｖｅｒｓａｍｉｄｅ（登録商標）１００、１１５、１２５および１４０として、また、Ａｉｒ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ ａｎｄ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓから、Ａｎｃａｍｉｄｅ（登録商標）１００、２２０、２６０Ａおよび３５０Ａとして市販されている。

【００４０】

適切な無水物硬化剤には、例えば、スチレン－無水マレイン酸コポリマー、メチルナジック酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、トリメリト酸無水物、ドデシルコハク酸無水物、フタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物およびテトラヒドロフタル酸無水物が含まれる。

【００４１】

適切なイソシアナート硬化剤には、トルエンジイソシアナート、メチレンジフェニルジイソシアナート、水素化トルエンジイソシアナート、水素化メチレンジフェニルジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアナート（および、これらとメチレンジフェニルジイソシアナートとの混合物、一般に「ポリメリックＭＤＩとして知られている」）、イソホロンジイソシアナートなどが含まれる。

【００４２】

ｇｅｍ－ジ）シクロヘキシルアミン）置換アルカンと組み合わせて使用され得る他の硬化剤は、米国特許出願公開第２００４／０１０１６８９号（参照によって本明細書に組み込まれる）に記載されている。

【００４３】

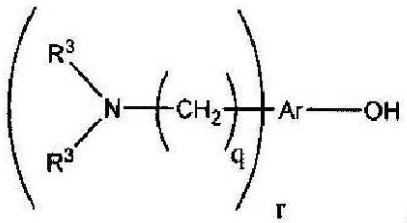
エポキシ樹脂組成物は促進剤（accelerator）を含む。促進剤には、第３級アミン化合物、熱活性化触媒、またはこれらの混合物が含まれる。他の促進剤は存在し得るが、通常、必要ではなく、無しで済ますことができる。

【００４４】

第３級アミン促進剤は、好ましくは、アミンの水素をもっていない。適切な第３級アミン促進剤には、例えば、トリアルキルアミン（例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミンおよびトリブチルアミン）、さらには、１つまたは複数のＮ，Ｎ－ジアルキルアミノアルキル基により置換されている芳香族化合物が含まれる。特に好ましい促進剤の１つのタイプは、第３級アミン置換フェノール系化合物である。このような化合物は、エポキシドと反応できる、フェノール性ヒドロキシル基を有することが注目される。この理由で、これらの材料は、硬化剤と触媒の両方として機能し得る。適切な第３級アミノ置換フェノール系化合物は、構造Ｖによって表すことができる。

【００４５】

【化５】



(V)

式中、Ａｒは、アリール基、好ましくはフェニル基を表し；各Ｒ^{3}は、独立に、アルキルまたは不活性置換されたアルキル基であり、ｑは、１から１２の数であり、ｒは１から５の数である。各Ｒ^{3}は、好ましくはエチルまたはメチル、最も好ましくはメチルである。ｑは、好ましくは１、２または３、特に１または２であり、ｒは、好ましくは１、２、または３、特に２または３、最も好ましくは３である。構造Ｖの範囲内に入る化合物の例には、モノ－ ビス－、またはトリス（ジメチルアミノメチル）フェノールが含まれる。トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールは、特に好ましい触媒である。

【００４６】

熱活性化触媒（heat-activated catalyst）は、第３級アミン触媒の代替として、また

はそれに加えて使用され得る。熱活性化触媒は、室温（約２３℃）では、ほとんど、または全く触媒活性を有さないが、いくらかより高い温度で分解または崩壊（degrades or decomposes）して触媒化学種を生成する物質である。熱活性化触媒は、好ましくは、３５℃から１５０℃の温度で、より好ましくは５０℃から１００℃の温度で、より一層好ましくは５０℃から９０℃の温度で活性化状態になる。このような熱活性化触媒の例には、例えば、エチル－４－トルエンスルホナートおよびプロピル－４－トルエンスルホナートが含まれる。

【００４７】

エポキシ樹脂組成物に１種または複数のさらなる促進剤を含めることは可能であるが、通常、好ましさは劣る。適切なさらなる促進剤には、例えば、米国特許第３，３０６，８７２号、米国特許第３，３４１，５８０号、米国特許第３，３７９，６８４号、米国特許第３，４７７，９９０号、米国特許第３，５４７，８８１号、米国特許第３，６３７，５９０号、米国特許第３，８４３，６０５号、米国特許第３，９４８，８５５号、米国特許第３，９５６，２３７号、米国特許第４，０４８，１４１号、米国特許第４，０９３，６５０号、米国特許第４，１３１，６３３号、米国特許第４，１３２，７０６号、米国特許第４，１７１，４２０号、米国特許第４，１７７，２１６号、米国特許第４，３０２，５７４号、米国特許第４，３２０，２２２号、米国特許第４，３５８，５７８号、米国特許第４，３６６，２９５号、および米国特許第４，３８９，５２０号（全て、参照によって本明細書に組み込まれる）に記載されているもののような、よく知られているエポキシ硬化触媒が含まれる。適切なさらなる促進剤の例は、イミダゾール、例えば、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾールおよび２－フェニルイミダゾール；ホスホニウム塩、例えば、エチルトリフェニルホスホニウムクロリド、エチルトリフェニルホスホニウムブロミドおよびエチルトリフェニル－ホスホニウムアセタート；アンモニウム塩、例えば、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリドおよびベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド；ならびにこれらの混合物である。さらなる促進剤が用いられる場合、用いられるその量は、通常、エポキシ樹脂の重量に対して、約０．００１から約２重量パーセントの範囲であるが、好ましくは、約０．５重量パーセント以下である。

【００４８】

エポキシ樹脂組成物の好ましい一実施形態は、少なくとも１種の、フェノールのジグリシジルエーテル（このジグリシジルエーテルは、１分子当たり平均で０．１から５個のヒドロキシル基を含む）、ビス－（３－アミノシクロヘキシル）メタンおよび／またはビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ならびに、少なくとも１種の第３級アミン置換フェノール系化合物を含む。別の好ましい実施形態において、エポキシ樹脂組成物は、少なくとも１種の、ビスフェノールのジグリシジルエーテル（このジグリシジルエーテルは、１分子当たり平均で０．１から５個のヒドロキシル基を含む）、ビス－（３－アミノシクロヘキシル）メタンおよび／またはビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ならびに、少なくとも１種の第３級アミン置換フェノール系化合物を含み、この組成物において、ビス－（３－アミノシクロヘキシル）メタンおよび／またはビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタンと、（１種または複数の）第３級アミン置換フェノール系化合物との重量比は、約９４：６から８０：２０である。特に好ましい実施形態において、エポキシ樹脂は、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル（これは、１分子当たり平均で０．１から２．５個のヒドロキシル基を含む）、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ならびに、モノ－、ジ－またはトリ（ジメチルアミノメチル）フェノールを含み、ここで、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタンと、モノ－、ビス－またはトリス（ジメチルアミノメチル）フェノール化合物との重量比は、約９４．９：５．１から８０：２０である。

【００４９】

エポキシ樹脂組成物の別の好ましい実施形態は、少なくとも１種の、フェノールのジグリシジルエーテル（このジグリシジルエーテルは、１分子当たり平均で０．１から５個のヒドロキシル基を含む）、ビス－（３－アミノシクロヘキシル）メタンおよび／またはビ

スー（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ならびにエチル－４－トルエンスルホナートまたはプロピル－４－トルエンスルホナートを含む。特に好ましい実施形態において、エポキシ樹脂は、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル（これは、１分子当たり平均で０．１から２．５個のヒドロキシル基を含む）、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタン、およびエチル－４－トルエンスルホナートを含む。

【００５０】

エポキシ樹脂組成物における別の好ましいが任意選択の成分は、内部離型剤（internal mold release agent）である。内部離型剤の組成は特に重要でなく、エポキシ樹脂組成物に有用であるどのような内部離型剤も、原則として、本発明において使用できる。内部離型剤の好ましいタイプには、様々なアミン塩、および脂肪酸のエステルが含まれる。エポキシ樹脂用途用に設計された内部離型剤には、ＫＶＳ　Ｅｃｋｅｒｔ　＆　Ｗｏｅｌｋ　ＧｍｂＨ（Ｗｅｌｇｅｓｈｅｉｍ、ドイツ）によって、また、Ａｘｅｌ　Ｐｌａｓｔｉｃｓ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ，Ｉｎｃ．（Ｗｏｏｄｓｉｄｅ、ニューヨーク、米国）によって販売されているものが含まれる。

【００５１】

様々な任意選択の成分が、反応混合物に添加され得る。これらには、例えば、１種または複数の溶媒または希釈剤、無機フィラー、顔料、酸化防止剤、保存剤、耐衝撃改質剤（impact modifiers）、湿潤剤などが含まれる。

【００５２】

溶媒もまた使用され得るが、やはり、これを無しで済ますことが好ましい。溶媒は、エポキシ樹脂、または硬化剤、あるいは両方が、エポキシ樹脂および樹脂硬化剤が混合される温度で、可溶である物質である。溶媒は、重合反応条件下に、（１種または複数の）エポキシ樹脂あるいは硬化剤とは反応性がない。溶媒（または、混合物が用いられる場合、溶媒の混合物）は、好ましくは、重合を実施するのに用いられる温度に、少なくとも等しく、好ましくはより高い沸点を有する。例えば、適切な溶媒には、グルコールエーテル、例えば、エチレングリコールメチルエーテルおよびプロピレングルコールモノメチルエーテル；グリコールエーテルエステル、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタートおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート；ポリ（エチレンオキシド）エーテルおよびポリ（プロピレンオキシド）エーテル；ポリエチレンオキシドエーテルエステルおよびポリプロピレンオキシドエーテルエステル；アミド、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホロムアミド；芳香族炭化水素　トルエンおよびキシレン；脂肪族炭化水素；環状エーテル；ハロゲン化炭化水素；ならびにこれらの混合物が含まれる。用いられる場合、溶媒は、反応混合物の重量の７５％まで、より好ましくは、反応混合物の重量の３０％までをなし得る。より一層好ましくは、反応混合物は、５重量％以下の溶媒を含み、最も好ましくは、１重量％以下の溶媒を含む。

【００５３】

適切な耐衝撃改質剤には、－４０℃より低いT_gを有する、天然または合成のポリマーが含まれる。これらには、天然ゴム、スチレン－ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、イソプレンゴム、コアーシェル型ゴムなどが含まれる。好ましくは、ゴムは、コンポジットのポリマー相に分散している小さな粒子の状態で存在する。ゴム粒子は、エポキシ樹脂または硬化剤の中に分散させ、高温の反応混合物を形成させる前に、エポキシ樹脂または硬化剤と一緒に予熱することができる。

【００５４】

本発明の方法において、エポキシ樹脂、硬化剤および促進剤、さらには前記の任意選択の任意の成分は、エポキシ樹脂組成物を形成するように混合され、次いで、この組成物は、強化材の存在下において反応して、コンポジットを形成する。望まれる場合、様々な成分は、全ての成分が一緒にされ、混合物を成形型に導入する前に、予備混合され得る。例えば、エポキシ樹脂および促進剤（特に、熱活性化タイプ）は、前もって一緒に配合され、次いで、使用時に硬化剤と混合され得る。

【００５５】

反応は成形型内で実施される。好ましい方法は、樹脂トランスファー成形法（真空アシスト樹脂トランスファー成形（ＶＡＲＴＭ）法を含めて）、シーマンコンポジット社の樹脂注入成形法（ＳＣＲＩＭＰ）および反応射出成形法である。

【００５６】

エポキシ樹脂組成物の混合物は、成形型が充填される前に反応混合物が高粘度にならない、または著しくゲルを形成しないように十分に迅速に、成形型に導入される。成形型への反応混合物のトランスファーは、エポキシ樹脂および硬化剤が最初に接触した時点から４分以内に終えることが通常好ましいが、任意のより短い時間が用いられてもよい。

【００５７】

本発明の利点は、エポキシ樹脂組成物が、しばしば、かなりの「オープンタイム」（すなわち、全ての成分を一緒に混合した後、処理するには混合物があまりに高粘度になるまでの時間間隔）を有することである。オープンタイム内では、エポキシ樹脂組成物は、容易に処理されるのに、特に、プリフォームのフィラメントまたは他の繊維強化材の周りおよび間を流動する能力を保っているのに十分なだけ流動性がある状態に留まる。本発明でのオープンタイムは、通常、１００から５００秒の程度、またはこれを超える。

【００５８】

粘度が最初にゆっくり増加することは、非常に大きな注入重量（例えば、＞１０ｋｇ）が必要であるときには特に、非常に重要な利点である。非常に大きな成形型が充填されているときには、成形型に樹脂組成物をトランスファーさせるのに数分を要することがある。組成物があまりに迅速に粘度を増大させる場合、樹脂組成物は、成形型充填過程の終わり近くに、非常に高粘度になる。結果的に、樹脂組成物を成形型に押し込むために、また成形型内の強化材の周りでそれが流動するようにするために、より大きな操業圧力が必要とされる。成形型充填過程を完了させるためには、しばしば、一定量のオーバーパッキング（overpacking）が必要とされる。本発明では、オープンタイムが通常、３～４分程度、またはさらに長く、これは、非常に大きな成形型でさえ充填されることを可能にするのに十分である。この時間の間の低い粘度は、より低い操業圧力が用いられ得るということを意味する。いくつかの場合において、注入重量は、減らすことができる。

【００５９】

長いオープンタイムのさらに別の利点は、成形型コンポジットが、やはり成形型充填過程の間の低い粘度のため（このために、樹脂組成物は、成形型の全ての区画により均一に流動し、それが硬化される前に、成形型の表面をより均一にウェットアウト（wet-out）する）、非常に良好な表面特性を有する傾向があるということである。

【００６０】

エポキシ樹脂組成物は、成形型に組成物をトランスファーさせる前に、加熱され得る。これは、その粘度をいくらか低くするという利点を有し、このことは、強化材（reinforcement）の十分なウェットアウトに有利であるが、オープンタイムを短くする傾向があり得る。個々の成分（エポキシ樹脂、硬化剤など）は、完全な混合物を形成する前に、個別に、または部分的組合せとして加熱されてもよい。あるいは、完全に配合されたエポキシ樹脂組成物が、トランスファーの前に加熱されてもよい。この加熱が実施される場合、適切な温度は、３５℃から１６０℃、特に５０から９０℃である。

【００６１】

混合およびトランスファーの装置は、エポキシ樹脂、硬化剤および促進剤（ならびに、この時にやはり混合される任意選択の任意の成分）の非常に均質な混合物を生成し得る、どのようなタイプのものであってもよい。様々なタイプの機械的ミキサーおよび撹拌機が使用され得る。ミキサーの好ましい２つのタイプは、スタティックミキサーおよび衝突（impingement）ミキサーである。衝突混合（impingement mixing）は、エポキシ樹脂と硬化剤を混合する別のやり方である。配合されたエポキシ樹脂組成物は、様々なポンプおよびトランスファー装置を用いて、成形型または樹脂槽にトランスファーできる。あるいは、エポキシ樹脂組成物は、成形型にスプレーされてもよい。

【００６２】

成形型は通常、金属の成形型であるが、それは、その成形型が成形プロセスの圧力および温度条件に耐えることができるという条件で、セラミックまたはポリマーコンポジットであってもよい。成形型は、（１つまたは複数の）ミキサーと液体連通し、反応混合物がそれを通して導入される、１つまたは複数の入口を含む。成形型は、反応混合物が注入されるにつれて、ガスが逃げられる排気口を含み得る。真空アシストプロセスでは、エポキシ樹脂組成物を注入する前に、成形型は真空に引かれる。

【００６３】

成形型は通常、それが開閉されることを可能にし、充填および硬化作業の間、成形型が閉じられた状態を維持するように、それに圧力を加えることができるプレスまたは別の装置に保持される。

【００６４】

強化材は、特定の方法および製品に応じて、いくつかの形態のいずれかを取り得る。連続した平行繊維、織られた、もしくはマット状の繊維プリフォーム、短繊維が、また低アスペクト比の強化材さえ、本発明の様々な実施形態において使用され得る。成形プロセスにおいて、特に適切な強化材は、繊維プリフォームである。あるいは、連続繊維ロービング、カットファイバーまたはチョップトファイバーを含めて、他の様々なタイプの繊維強化材が使用されてもよい。非繊維強化材もまた使用できるが、それらは通常、クラスＡの自動車表面を生成することが望まれるいくつかの事例を除いて、好ましさは劣る。

【００６５】

強化材は熱的に安定であり、高い融点を有するので、強化材は成形プロセスの間に分解または溶融しない。適切な繊維材料には、例えば、ガラス、石英、ポリアミド樹脂、ボロン、カーボンおよびゲル紡糸ポリエチレン繊維が含まれる。非繊維強化材には、重合条件下に固体のままである粒子材料が含まれる。それらには、例えば、ガラスフレーク、アラミド粒子、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、様々なクレー（例えば、モンモリロナイト）、および他の無機フィラー（例えば、ウォラストナイト、タルク、マイカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、フリント粉末、カーボランダム、ケイ酸モリブデン、砂など）が含まれる。ウォラストナイトおよびマイカは、クラスＡの自動車表面を必要とする自動車の車体パーツのような、高い鮮映性（distictness of image、ＤＯＩ）を有するパーツの製造するときに、それらだけでも、または、繊維強化材と一緒にしても、好ましい強化材である。

【００６６】

いくつかのフィラーは、いくらか導電性であり、コンポジット中にそれらが存在すると、コンポジットの電気伝導度が増大し得る。いくつかの用途、特に自動車用途では、いわゆる「ｅ－コート（e-coat）」法（この方法では、コンポジットが荷電され、コーティングがコンポジットに静電的に引き付けられるようになっている）を用い、コンポジットにコーティングが付けられ得るように十分に、コンポジットが導電性であることが好ましい。このタイプの導電性フィラーには、金属の粒子（例えば、アルミニウムおよび銅）ならびに繊維、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、炭素繊維、グラファイトなどが含まれる。

【００６７】

好ましいタイプの強化材は、繊維プリフォーム、すなわち、繊維のウェッブまたはマットである。繊維プリフォームは、連続フィラメントマットから作り上げることができ、このマットでは、連続フィラメントは、互いに、織られている、絡み合わされている、または接着させられて、最終のコンポジット物品（または、強化を必要とするその一部分）の大きさおよび形状に近いプリフォームを形成する。あるいは、より短い繊維が、絡み合いまたは接着法を通じてプリフォームに形成されてもよい。連続繊維またはより短い繊維の複数のマットが、必要である場合、通常、タッキファイヤ（粘着付与剤、tackifier）の助けにより、一緒に積み重ねられ、プレスされて、様々な厚さのプリフォームを形成し得る。

【００６８】

プリフォームを調製する（連続繊維またはより短い繊維のいずれかから）のに適する接着剤（「タッキファイヤ（tackifiers）」として知られていることもある）には、例えば、米国特許第４９９２２２８号、米国特許第５０８０８５１号および米国特許第５６９８３１８号に記載されているような熱軟化性（heat-softenable）ポリマーが含まれる。タッキファイヤは、ポリマーと強化繊維との間に良好な接着性があるように、コンポジットのポリマー相と、相溶性（compatible）、および／または反応性（react）でなければならない。米国特許第５６９８３１８号に記載されているように、熱軟化性エポキシ樹脂、または硬化剤とこれの混合物は特に適している。タッキファイヤは、他の成分、例えば、１種または複数の触媒、熱可塑性ポリマー、ゴム、または他の改質剤（modifiers）を含み得る。

【００６９】

繊維プリフォームは通常、エポキシ樹脂組成物を導入する前に、成形型に入れられる。エポキシ樹脂組成物は、成形型に混合物を注入することによって、プリフォームの入った閉じられた成形型に導入でき、そこで、組成物はプリフォームの繊維の間に浸透し、次いで、硬化されてコンポジット製品を形成する。反応射出成形および／または樹脂トランスファー成形装置は、このような場合に適する。あるいは、プリフォームが、開いた成形型に置かれ、高温の反応混合物がプリフォーム上に、また成形型内にスプレーされてもよい。成形型がこのように充填された後、成形型は閉じられ、反応混合物が硬化される。いずれの手法においても、前記のように反応混合物の温度を保つために、成形型およびプリフォームは、それらを反応混合物に接触させる前に、好ましくは加熱される。

【００７０】

短繊維は、繊維プリフォームの代わりに、またはそれに加えて、使用され得る。短繊維（長さ約６インチまで、好ましくは長さ２インチまで、より好ましくは長さ約１／２インチまで）は、エポキシ樹脂組成物にブレンドでき、高温反応混合物と共に成形型に注入できる。このような短繊維は、反応混合物を形成する前に、例えば、エポキシ樹脂または硬化剤（あるいは両方）とブレンドされ得る。あるいは、短繊維は、エポキシおよび硬化剤が混合されると同時に、あるいは、その後であるが成形型に混合物を導入する前に、反応混合物に添加されてもよい。

【００７１】

短繊維は、成形型内にスプレーされ得る。このような場合には、短繊維がスプレーされると同時に、またはその後で、エポキシ樹脂組成物もまた成形型内にスプレーされ得る。繊維およびエポキシ樹脂組成物が同時にスプレーされる時には、それらは、スプレーする前に、一緒に混合されてもよい。あるいは、繊維およびエポキシ樹脂組成物は、成形型内に、別々にであるが同時に、スプレーされてもよい。特に重要なプロセスでは、長繊維が、短い長さに切断され、これらのチョップトファイバーが、エポキシ樹脂組成物がスプレーされると同時に、またはその直前に、成形型にスプレーされる。

【００７２】

他の粒子フィラーは、短繊維に関して記載されたと同様に、反応混合物に組み入れられ得る。

【００７３】

様々なタイプのコンポジットパーツが、エポキシ樹脂組成物を導入する前に成形型に他の成分を組み入れることによって製造できる。例えば、様々なタイプのインモールド（in-mold）コーティングが、特定の所望の表面特性（例えば、色および／または光沢）をもたせるために、成形型表面の一方または両方に配置され得る。このようなインモールドコーティングの例には、様々なタイプのポリエステル、エポキシおよび／またはポリウレタンのインモールドコーティングが含まれる。さらに、合成皮革、ビニルおよび／または布が、別のタイプの表示表面を提供するために、成形型に挿入され得る。金属プレートまたは棒のような強化材が、コンポジットの物理的性質を向上させるために、成形型に挿入され得る。様々なタイプのポリマー発泡体が、用途に特異的な目的のために、成形型に挿入され得る。例えば、輸送業界では、このような発泡体により、断熱および／または防音性

が提供され得る。ポリマー発泡体は、熱可塑性（例えば、ポリオレフィン）または熱硬化性（例えば、エポキシもしくはポリウレタン）タイプであり得るし、連続気泡または独立気泡であり得る。ポリマー発泡体は、特定の用途に応じて、硬質、半硬質、または軟質タイプであり得る。

【００７４】

硬化は、コンポジットのポリマー相が十分に硬化して、恒久的にコンポジットを変形させることなく脱型できるコンポジットが形成されるまで、成形型内で実施される。好ましくは、硬化は、ポリマー相が少なくとも１２０℃、好ましくは少なくとも１３５℃のＴ$_g$に達するまで続けられる。成形型内でＴ$_g$を直接測定することは難しいので、ほとんどの場合、特定の反応系、装置および硬化の条件に関して、必要とされる成形型内滞留時間が経験的に確立されるであろう。硬化したポリマーは、コンポジットを脱型する前に、そのガラス転移温度より低く、特に、ガラス転移温度より少なくとも２５℃低い温度に、好ましくは冷却される。

【００７５】

成形型の内容物は、硬化をより迅速にするために、加熱され得る。７０℃から２００℃またはこれを超える温度が用いられ得る。好ましい温度は、特定の用途にいくらか依存するが、多くの用途にとって好ましい成形型温度は、７５から１６０℃、より好ましくは８０から１２０℃である。

【００７６】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、いくらか長くなったオープンタイム、その後の迅速な硬化を有することが見出された。オープンタイムが長くなったにも拘らず、全体としての硬化時間は、例えばアミノエチルピペラジン／イソホロンジアミン硬化系を用いる類似の系よりかなり短い傾向がある。特定の用途での硬化時間は、言うまでもなく、様々な要因、例えば、パーツの大きさ、成形型の温度、存在する強化材の量などに応じて決まるであろう。しかし、通常、硬化時間は、アミノエチルピペラジン／イソホロンジアミン硬化系により得られるものに比べて、本発明により２０～４０％短縮される。

【００７７】

本発明の方法は、様々なタイプの自動車パーツを含めて、広範なコンポジット製品を製造するのに有用である。これらの自動車パーツの例には、垂直および水平車体パネル、自動車およびトラックの車台部品、およびいわゆる「ボディーインーホワイト（body-in-white）」構造部品が含まれる。他の例には、トラックの工具箱、トラックのトップースリーパー（top-sleeper）などが含まれる。

【００７８】

車体パネル用途には、フェンダー、ドアスキン、フード、ルーフスキン、デッキリッド、テールゲート（tailgate）、ウィンドディフレクターなどが含まれる。車体パネルは、高い鮮映性（ＤＯＩ）を有する表面をしばしば必要とする。本発明の別の利点は、脱型されたパーツが、しばしば、優れた表面品質を有し、再加工（rework）をほとんど必要としないことである。これは、これらの車体パネル用途では、特に重要である。多くの車体パネル用途におけるフィラーには、マイカ（mica）またはウォラストナイト（wollastonite）のような材料が含まれるであろう。さらに、これらのパーツは、しばしば、いわゆる「ｅ－コート」法でコーティングされ、この理由で、いくらか導電性でなければならない。したがって、前記導電性フィラーが、パーツの電気伝導性を増すために、車体パネル用途に使用され得る。前記補強剤は、パーツを強靭にするために、車体パネル用途に使用され得る。

【００７９】

本発明により製造される、自動車およびトラックの車台（chassis）部品は、スチールに比べて、かなりの重量減をもたらす。この利点は、大きなトラック用途において最も重要であり、この用途では、重量の切り詰めは、車両のより大きな最大積載量（payload）に転換される。自動車の車台部品は構造強度をもたらすだけでなく、多くの場合において（例えば、フロアモジュール）、振動および音の軽減をもたらす。スチールのフロアモジ

ュールおよび他の車台パーツに、パーツを通しての音および振動の伝達を減らすために、減衰材料の層を付けることが一般的である。このような減衰材料は、本発明により製造されるコンポジットフロアモジュールに同じ様にして付けることができる。

【００８０】

記載されたように、本発明は、注入時間が１分程度またはこれを超える傾向があり、しばしば、２～４分の範囲にある、大きな成形体の製造に特に利点をもたらす。これらの場合において、注入重量は、しばしば、１０ｋｇを超え、１５～５０ｋｇの範囲にあり得る。

【００８１】

以下の実施例は、本発明を例示するために記載されるが、その範囲を限定しない。全ての部数およびパーセンテージは、特に断わらなければ、重量による。

【実施例１】

【００８２】

１００部のビスフェノールＡジグリシジルエーテル（ｎが約０．１５であり、各ｍがゼロである前記の構造Ｉに対応する）を、３部の灰色顔料、および０．８部の内部離型剤とブレンドする。この混合物を樹脂槽に投入し、撹拌しながら７０℃に加熱する。

【００８３】

９０部のビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタン、および１０部の２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールの混合物を槽に投入し、撹拌しながら３０℃に加熱する。

【００８４】

約２５ミクロンの不飽和ポリエステルゲル－コート（ＢＵＦＡによるＯｌｄｏｐａｌ－ｏｒｔｈｏ／ＮＰＧ　７１７－７８３８）を、トラックのウィンドディフレクターの排気口付き成形型の上面側に手動でスプレーし、約２分間乾燥させる。次いで、４５０ｇ／ｍ^{2}の重量を有するガラス繊維強化材マットプリフォームを、手動で、成形型の中に配置し、成形型を閉じる。

【００８５】

スタティックミキサーの分液装置を通じて、エポキシ樹脂混合物および硬化剤を成形型に注入する。空気は、成形型の上側排気口から取り除く。エポキシ樹脂混合物と硬化剤の比は、１００／３０である。注入時間は１８０秒である。成形型は８０℃に予熱し、硬化過程の間、その温度に保つ。脱型時間は、注入の終了から約２２分である。脱型されたパーツは、パーツ自体または硬化したゲル－コートの収縮をほとんど示さない。パーツは優れた表面特性を有する。このようにして製造された典型的なパーツのポリマー相のT_gは約１４０℃である。パーツの厚さは約４ｍｍである。

【００８６】

エポキシ樹脂組成物を、異なる様式のトラックウィンドディフレクターを製造するために用いたとき、類似の結果になる。この場合、１０ｍｍのポリウレタン発泡体コア、および２つの層の前記ガラス強化マットを成形型に入れ、樹脂組成物を注入し、前記のように硬化させる。

【００８７】

比較のために、さらなるパーツを、異なるエポキシ樹脂組成物を用いて製造する。この場合のエポキシ樹脂は、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテルであり、これは、ｎが０．１未満であり、各ｍがゼロである上の構造Ｉに対応する。それを、前記のように、内部離型剤および顔料とブレンドする。このブレンドを、アミノエチルピペラジンとイソホロンジアミンの重量で５０／５０の混合物により、硬化させる。この系は、３２分より短い時間には脱型できない。これらのパーツの典型的なT_gは１３４℃であり、表面品質はいくらか劣る。

【実施例２】

【００８８】

この実施例では、トラックのトップ－スリーパーユニットを、反応射出成形法で形成す

る。Ａ－側は、実施例１に記載の、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテルである。この混合物は、樹脂槽に投入され、撹拌しながら７０℃に加熱する。Ｂ－側は、９０部のビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタン、および１０部の２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールの混合物であり、この混合物は撹拌しながら３０℃に予熱する。

【００８９】

ガラス繊維強化材マットを、トラックのトップ－スリーパー成形型に、手動で配置し、成形型を閉じる。エポキシ樹脂混合物および硬化剤を、ＲＩＭ機を用いて、成形型に注入する。注入重量は約３５ｋｇである。充填された成形型の上面側を８８℃に加熱し、底面側を８４℃に加熱する。脱型時間は、注入終了後、２３分である。脱型されたパーツは、ほとんど収縮を示さず、優れた表面特性を有する。脱型時のパーツのショアＤ硬度は、８４～８７であり、このことは、完全な架橋および良好な硬化を示している。

【００９０】

比較のために、さらなるパーツを、アミノエチルピペラジンおよびイソホロンジアミンまたは１，２－ジアミノシクロヘキサン、アミノエチルピペラジンおよび１，３－シクロヘキサンジメタンアミンの様々な混合物により硬化させるエポキシ樹脂を用いて、製造する。いくつかの場合に、エポキシ樹脂組成物は、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールを含む。これらの系は全て、促進剤が存在するかどうかに関らず、それらを脱型できる前に、約３５分の硬化時間を必要とする。さらに、これらの系は全て、これらの組成物が、成形型充填過程の間に急速に粘度を増大させ、繊維および成形型の表面を完全にウェットアウトするのに、より多くの樹脂を成形型に押し込まなければならないので、より大きな注入重量（約１５００～１８００グラムの差）を必要とする。これらのパーツの表面特性は、本発明のものより明らかに劣り、結果的に、塗装の前に、パーツのより多くの再加工（rework）を必要とする。

フロントページの続き

(72)発明者　ファンゲット，アライン
スイス国　ツェーハー－８８３２　ヴォレラウ，ハウプトシュトラーセ　４８シー

審査官　川端　康之

(56)参考文献　特開２００２－１８７９３６（ＪＰ，Ａ）
特表平０９－５０７２６２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０１／０９２３６８（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ５／０４－５／１０，５／２４
Ｂ２９Ｃ３９／００－４５／８４
Ｃ０８Ｇ５９／５０