

⑫特許公報(B2)

昭57-20325

⑤ Int.Cl.³

C 08 F 299/00

C 08 K 7/14

C 08 L 63/10

67/06

識別記号

CAM

庁内整理番号

8118-4J

6911-4J

②④公告 昭和57年(1982)4月28日

発明の数 1

(全8頁)

1

2

④超低温用強化プラスチック組成物

②特 願 昭54-158318

②出 願 昭54(1979)12月6日

公 開 昭56-81329

③昭56(1981)7月3日

⑦発 明 者 上村晃

調布市深大寺町1870-34

①出 願 人 運輸省船舶技術研究所長

⑥特許請求の範囲

1 [A]エチレン性不飽和結合1個当りの平均分子量が500~1000である不飽和エポキシ化合物及び/または不飽和ポリエステル化合物55~85重量%と重合性単量体45~15重量%よりなる樹脂成分と[B]ガラス繊維とを含み、かつ[B]の含有率が[A]+[B]の50~80重量%であることを特徴とする超低温用強化プラスチック組成物。

発明の詳細な説明

本発明は超低温用強化プラスチック組成物に関する。更に詳しくは超低温下で使用してもひび割れを生ずることがなく、しかも超低温下で高い強度を有する成形品が得られる強化プラスチック組成物を提供しようとするものである。

従来、液化天然ガス(LNG沸点-162℃)等の超低温の液体、気体等の貯蔵や輸送のための機器に用いる材料としては、9%ニッケル鋼、ステンレス鋼、アルミニウム合金等のような特殊な金属材料が知られているが、これらの材料ではその熔接や形状加工等に高度の技術や精度が要求され、製作工程やガス漏れ検査も繁雑になる欠点があった。

一方、強化プラスチックは加工が容易であるが、超低温下においては実用上問題となるようなひび割れを生じ易く、これに耐え得るようなものは常温においては剛性等の不足により変形し易いという欠点を生じ、超低温用材料として満足な材

料を見出すことは困難であつた。

本発明は、このような欠点のない超低温用プラスチック材料について鋭意研究の結果、特定の組成の樹脂成分に、特定割合のガラス繊維を含有せしめた組成物を成形硬化せしめて得たプラスチック成形品が、液体窒素と接触させるという超低温下での使用においても全くひび割れを生じないのみならず高い強度を有し、常温においても実用上十分な剛性を有することを見出し、本発明に到達した。

10 即ち本発明は、[A]エチレン性不飽和結合1個当りの平均分子量が500~1000である不飽和エポキシ化合物及び/または不飽和ポリエステル化合物55~85重量%と重合性単量体45~15重量%よりなる樹脂成分と[B]ガラス繊維とを含み、かつ[B]の含有率が[A]+[B]の50~80重量%であることを特徴とする超低温用強化プラスチック組成物である。

本発明でいう超低温は-100℃以下の温度を指す。

本発明の組成物に用いる不飽和エポキシ化合物とは、分子内にエポキシ基とエチレン性不飽和結合を有する化合物を意味し、いわゆるビニルエステル樹脂、エポキシアクリレート樹脂等を包含するものである。通常、該不飽和エポキシ化合物は、

(a) 分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物

(b) 不飽和モノカルボン酸

(c) 飽和もしくは不飽和ジカルボン酸、または該ジカルボン酸をグリコールと反応させて得られるオリゴ二塩基酸

のうち(a)と(b)或は(a)と(b)と(c)とを適宜エステル化反応させて得られる。

前記(a)の化合物としては、例えば、エピクロロヒドリンとビスフェノールAまたはビスフェノールFとの反応で得られる実質的に1分子中に2個

3

以上のエポキシ基を有するグリシジルエーテル型のエポキシ化合物、メチルエピクロルヒドリンとビスフェノールAまたはビスフェノールFとの反応で得られるジメチルグリシジルエーテル型のエポキシ化合物、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物と(メチル)エピクロルヒドリンとから得られるエポキシ化合物、或はテトラブROMビスフェノールA・フェノールノボラツク・クレゾールノボラツク等をベースとしたエポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物、無水フタル酸、無水フタル酸誘導体・無水ヘキサヒドロフタル酸等をベースとしたエポキシ化合物等が挙げられる。これらの化合物は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

前記(b)のモノカルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、メチルマレエート、2-エチルヘキシルマレエート等を挙げることができる。これらの一塩基酸は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

前記(c)のジカルボン酸としてはマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、ポリブタジエンジカルボン酸、カルボキシ末端ブタジエンアクリルニトリル共重合体等が例示される。これらの二塩基酸と同様にその酸無水物(例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等)を用いることもできる。これらの化合物は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

更に(c)のジカルボン酸として、不飽和または飽和二塩基酸(例えば(c)の二塩基酸として例示したもの)とグリコール(例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等)とのエステル化反応により得られるオリゴ二塩基酸を用いることもできる。該オリゴ二塩基酸も1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物に用いる不飽和ポリエステル化合物は、多価アルコール、不飽和多価カルボン酸、飽和多価カルボン酸等を適宜組合せて不活性雰囲気

4

中で加熱縮合させて得ることのできる化合物を意味する。

前記多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が例示される。

前記不飽和多価カルボン酸としてはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が例示される。これらの多価カルボン酸の無水物(例えば無水マレイン酸)も同様に使用することができる。

前記飽和多価カルボン酸としてはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、ヘソト酸等が例示される。これらの多価カルボン酸の無水物(例えば無水フタル酸)も同様に使用することができる。

前記の、多価アルコール、不飽和多価カルボン酸、飽和多価カルボン酸の何れについても、1種類の化合物のみを用いても2種類以上の化合物を併用してもよい。

本発明の組成物に用いる重合性単量体はビニル重合が可能な化合物を指す。該化合物は常温で液状のものを選択するのが好ましい。このような化合物として、スチレン、ビニルトルエン、 t -ブチルスチレン、クロルスチレン、ジアリルフタレート、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリレート(例えばメチルアクリレート)、アルキルメタクリレート(例えばメチルメタクリレート)等が例示される。

本発明の組成物に用いる不飽和エポキシ化合物や不飽和ポリエステル化合物はその分子内に有するエチレン性不飽和結合1個当りの平均分子量が500~1000のものである。該平均分子量が500未満のものを用いた場合には、成形品の超低温下における引張り強度が劣り、しかも、該平均分子量が500に近い場合を除いては成形品を液体窒素に接触させると実用上問題になるようなひび割れを生ずるので好ましくない。また該平均分子量が500未満であるが500に近い場合にも成形品を液体窒素に接触させると、液体や気体が洩れる程度ではないにせよ微細なひび割れが観察される場合がある。また該平均分子量が1000をこえるものを用いた場合には成形品を液体窒素

5

に接触させてもひび割れを生じないが、超低温下での引張り強度が劣り、その上常温での剛性が低下するので好ましくない。

本発明の組成物では、前記不飽和エポキシ化合物や前記不飽和ポリエステル化合物を重合性単量体と混合して樹脂成分として用いる。不飽和エポキシ化合物や不飽和ポリエステル化合物は樹脂成分のうち55～85重量%（従つて重合性単量体が45～15重量%）を占めるようにする。不飽和エポキシ化合物や不飽和ポリエステル化合物が55重量%よりも少いと、成形品に脆さが増し、成形品を液体窒素に反復接触させるとひび割れを生ずる恐れがあるので好ましくない。また不飽和エポキシ化合物や不飽和ポリエステル化合物が85重量%よりも多いと、樹脂成分の粘度が高くなつて成形の際の取扱いが難しくなるので好ましくない。

本発明の組成物では、前記不飽和エポキシ化合物と前記不飽和ポリエステル化合物のうち、一方のみを用いても、両者を併用してもよく、併用する場合は両者の合計が樹脂成分の55～85重量%を占めるようにすればよい。

本発明の組成物では、前記樹脂成分にガラス繊維を加える。該ガラス繊維の割合は(A)前記樹脂成分と(B)ガラス繊維の合計の50～80重量%にする。ガラス繊維の割合が50重量%よりも少いと成形品を液体窒素に接触させた際にひび割れを生ずる恐れがあるので好ましくない。一方、ガラス繊維の割合が80重量%よりも多いと成形が困難になるので好ましくない。

本発明で用いるガラス繊維は、通常の強化プラスチックに用いられるように、カツプリング剤（例えばシラン系のもの）等の処理剤で表面処理されたもので充分であるが、表面処理されていないものも使用できる。ガラス繊維の形状はロービングクロス、ガラスクロス（例えば平織、朱子織、綾織等）、或はロービングが好ましい。それは、このような形状であるとガラス繊維含有率が高くても成形が容易だからである。

本発明の組成物には必要に応じて、重合禁止剤、硬化触媒、安定剤等の添加剤を添加できることは言うまでもない。更に、必要に応じて本発明の組成物には他の樹脂、充填剤（例えば炭酸カルシウム粉末）、撈変性付与剤（例えばエアロジル）等

6

の添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加できる。無機粉末の場合は、組成物の成形が可能な範囲で添加することができる。

本発明の組成物を成形するに際しては、繊維強化された熱硬化性樹脂に適用される公知の成形法、例えば手積み積層法、ゴールドプレス法、各種バツク法、マツチドダイ法、フィラメントワインディング法等、を目的に応じ適宜選択し採用すればよい。

本発明の組成物は、エチレン性不飽和結合1個当りの平均分子量が500～1000の不飽和エポキシ或は不飽和ポリエステル化合物を重合性単量体と前記特定割合で混合して得た樹脂成分を用い、かつガラス繊維を前記特定割合で配合したものである。この組成物から製造された成形品は、液体窒素と接触させるというような超低温下での使用においても、全くひび割れを生じないのみならず高い強度を有し、常温においても実用上充分な剛性を有するという優れた性質を有する。従つて、本発明の組成物は、液化天然ガス、液体窒素等の如き超低温の液体や気体等の貯蔵用タンク、或はこのような超低温の液体、気体等の輸送用配管等の如き超低温用強化プラスチック成形品を製造するための材料として特に有用である。

以下、具体例により本発明を詳述するが、本発明の技術的範囲はこれらの具体例により限定されるものではない。

参考例 1

不飽和エポキシ樹脂の製造

温度計、攪拌器、及び冷却器を具備した三ツ口フラスコに、別表1に示す種類及び量の原料、並びに原料1Kg当り0.4gのヒドロキノン（重合禁止剤）及び原料1Kg当り0.025モルの第三級アミン（触媒）を加え、100℃で5時間反応させた。生成物（不飽和エポキシ化合物）のエチレン性不飽和結合1個当りの平均分子量を別表1に示す。該生成物70重量部をスチレン・モノマー30重量部に完全に溶解させると別表1に示すような酸価と粘度を有する樹脂を得た。

生成物のエチレン性不飽和結合1個当りの平均分子量の算出法の一例として実験番号aの場合を示すと、この場合は「エポキシ当量214のエポキシ化合物」3エポキシ当量とメタクリル酸3モルとを反応させているから

$$(214 \times 3 + 86 \times 3) \div 3 = 300$$

として、エチレン性不飽和結合1個当りの平均分子量300が算出される。

参考例 2

不飽和ポリエステル系樹脂の製造

温度計、攪拌装置、グリコール回収装置及び窒素導入管を具備した、容量1ℓの四ツ口フラスコに別表2に示す種類及び量の原料を仕込み、窒素ガスを導入しつつ200~210℃でエステル化反応させ、反応生成物のスチレン溶液(固形分66重量%)の25℃における粘度がガードナー気泡粘度計で測定してU~Vになった時点で、ハイドロキノンを仕込量に対し100ppmの割合で添加して反応を停止させた。生成物(不飽和ポリエステル化合物)のエステル性不飽和結合1個当りの平均分子量を別表2に示す。該生成物66重量部をスチレン・モノマー34重量部に完全に溶解させると別表2に示すような酸価と粘度を有する樹脂を得た。

実施例 1

参考例1に従って製造した樹脂(不飽和エポキシ系)を用い、ガラス繊維の種類、プライ数、ガラス繊維含有率を変えて、手積み積層法により直径30cm、高さ15cm、肉厚約3mmの丸型モデルタンクを作製した。成形に際しては、硬化剤として樹脂に対して1重量%のメチルエチルケトンパーオキサイドと0.3重量%の「6%ナフテン酸コ

バルト」を用い、室温で一晩放置することにより硬化させた。翌朝50℃で2時間アフターキュア処理を行ない、更に一週間室温で放置した後、タンクを試験体として用いた。該モデルタンクには液体窒素(沸点-196℃)を充填し、熱収縮率の測定及び液体窒素充填による損傷状況を観察した。

また前記丸型モデルタンクを作製したと全く同じ条件でFRP積層板を作製し、引張り強度を測定した。該測定は、試験片を液体窒素中に10分間浸漬した後取り出して直ちに実施した。

結果を別表3に示す。

実施例 2

参考例2に従って製造した樹脂(不飽和ポリエステル系)を用い、ガラス繊維はRC(570g/M²のもの)を5プライとし、その含有率を60.0%として、実施例1の場合と同様のタンク及び他の試験片を作製し、実施例1の場合と同様にして各種試験を行なった。結果を別表4に示す。

実施例1~2の結果から本発明の成形品は液体窒素と接触させてもクラックを生ずることがなく、しかもこのような超低温下における強度が大で成形品の肉厚を薄くできる等の長所を有することが判る。本発明の範囲外でも、液体窒素と接触させてクラックを生じない成形品を得ることができるが、常温下で剛性が不足し、また変形し易い等の欠点があることが判る。

別 表 1

実験番号	a	b	c	d	e	f
(I) エポキシ基 を有する化 合物	ビスフエノールAと β-メチルエピクロ ルヒドリンの反応に よるエポキシ当量 214の生成物 642g	ビスフエノールAと β-メチルエピクロ ルヒドリンの反応に よるエポキシ当量 364の生成物 728g	ビスフエノールAと β-メチルエピクロ ルヒドリンの反応に よるエポキシ当量 459の生成物 918g	ビスフエノールAと β-メチルエピクロ ルヒドリンの反応に よるエポキシ当量 616の生成物 1228g	ビスフエノールAと β-メチルエピクロ ルヒドリンの反応に よるエポキシ当量 829の生成物 1658g	ビスフエノールAと β-メチルエピクロ ルヒドリンの反応に よるエポキシ当量 1105の生成物 2210g
(II) 不飽和一塩 基	メタクリル酸 3モル (258g)	メタクリル酸 2モル (172g)	メタクリル酸 2モル (172g)	メタクリル酸 2モル (172g)	メタクリル酸 2モル (172g)	メタクリル酸 2モル (172g)
(III) 二塩基酸	な し	な し	な し	両末端にカルボキシ 基を有するブタジエ ンアクリルニトリル コポリマー 1330g	アジピン酸4モルと ジプロピレングリコ ール3モルとの反応 で得た酸価127の オリゴ二塩基酸 1886g	セバチン酸5モルと ジプロピレングリコ ール4モルとの反応 で得た酸価80のオ リゴ二塩基酸 3884g
生成物	300	450	545	700	901	1191
樹脂	3.6 T~U	4.4 S~T	4.4 S~T	3.7 I~J	4.3 O~P	4.9 J~K

11

12

別 表 2

実験番号	原 料			生 成 物 エチレン性不飽和結合1個当りの平均分子量	樹 脂	
	(I) 多価アルコール	(II) 不飽和ジカルボン酸	(III) 飽和ジカルボン酸		酸 価	粘 度
g	プロピレングリコール 2.04モル (155g)	マレイン酸 1モル (98g)	フタル酸 1モル (148g)	362	25	U~V
h	ジエチレングリコール 9.6モル (1017g)	マレイン酸 3モル (294g)	アジピン酸 2モル (292g) イソフタル酸 4モル (664g)	666	10	S~T

別表 3

区分	比較						本発明	比較	本発明	比較						
	1	2	3	4	5	6					7	8	9	10	11	12
実験番号	1	a	a	b	c	c	c	c	c	c	c	c	d	e	f	
使用樹脂 (注1)																
形状 (注2)	MAT	GC	RC	RC	GC	GC	GC	RC	RC	RC	RC	RC	RC	RC	RC	
ガラス繊維	5	12	5	5	12	12	12	5	5	5	5	5	5	5	5	
含有率 (%) (注3)	28.6	60.0	70.0	70.0	45.0	50.0	60.0	85.0	80.0	70.0	60.0	45.0	60.0	70.0	60.0	
液体窒素充填によるタンクの損傷状況 (注4)	×	×	×	△	×	○	○	成形不能	○	○	○	×	○	○	○	
熱収縮率 (注5)	0.55	0.35	0.31	0.30	0.40	0.38	0.35		0.26	0.28	0.36	0.42	0.36	0.29	0.35	
引張り強度 (kg/mm ²)	12	32	34	36	23	40	42		51	49	45	26	45	41	26	
備考																常温で剛性が不足しタンクが変形しやすい

注1) 使用樹脂の種類は別表1の実験番号により表示

注2) 形状

GC: 目抜き平織りガラスクロス 200g/M²

RC: ロービングクロス 570g/M²

MAT: チョップストランドマツト 450g/M²

注3) 含有率

樹脂とガラス繊維の合計重量のうちガラス繊維の占める割合 (単位: 重量%)

注4) 液体窒素充填によるタンクの損傷状況

×: 液体窒素が漏れるようなクラックを生ずる。

△: 液体窒素は漏れないがヘアークラックを生ずる。

○: クラックを生じない。

注5) 熱収縮率

前記丸型モデルタンクの、液体窒素充填前の常態におけるタンク直径を ℓ 、該タンクを液体窒素中に浸漬した状態で

のタンク直径を ℓ' とした時の $\frac{\ell - \ell'}{\ell} \times 100$ (単位%)

別 表 4

区 分	実験番号	使用樹脂 *	ガ ラ ス 繊 維			液体窒素充填による タンクの損傷状況 *	熱収縮 率(%) *	引張り 強 度 (kg/mm ²)
			形 状 *	プ ラ イ 数	含有率 (%) *			
比 較	1 6	g	R C	5	6 0.0	×	0.3 4	3 1
本発明	1 7	h	R C	5	6 0.0	○	0.3 8	4 2

* 使用樹脂、ガラス繊維の形状・含有率、タンクの損傷状況、及び熱収縮率に関する表示は別表3の場合と同じ。