

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月22日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/148175 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/20 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058271
- (22) 国際出願日: 2016年3月16日(16.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-053132 2015年3月17日(17.03.2015) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 青木 惇一(AOKI, Junichi); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 新井 厚仁(ARAI, Atsuhito); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 坂田 宏明(SAKATA, Hiroaki); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 越智 隆志(OCHI, Takashi); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP).

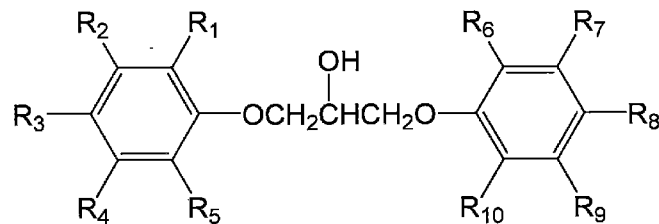
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION, PREPREG, AND CARBON FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび炭素繊維強化複合材料



...[1]

(57) Abstract: Provided is an epoxy resin composition for giving a carbon fiber-reinforced composite material that simultaneously achieves tensile strength and compressive strength. An epoxy resin composition containing at least the following constituent elements [A]-[D] wherein the epoxy resin composition contains 5-50 mass% of constituent element [A] and 20-95 mass% of constituent element [B] relative to 100 mass% of total epoxy resin weight. [A]: at least one epoxy resin selected from the group comprising 1,2-bis(glycidyloxy)benzene, 1,3-bis(glycidyloxy)benzene, 1,4-bis(glycidyloxy)benzene, derivatives of these, and epoxy resins having a structure represented by general formula [1] (in general formula [1], at least one of R₁-R₅ and at least one of R₆-R₁₀ is a glycidyl ether group, and the other R₁-R₁₀ represent any of a hydrogen atom, halogen atom, or aliphatic hydrocarbon group having four or fewer carbon atoms.); [B]: glycidylamine epoxy resin having three or more glycidyl groups per molecule; [C]: thermoplastic resin soluble in epoxy resin; [D]: epoxy resin curing agent

(57) 要約: 引張強度、圧縮強度を同時に達成する炭素繊維強化複合材料を与えるエポキシ樹脂組成物を提供する。少なくとも次の構成要素 [A] ~ [D] を含むエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂総量 100 質量% に対して構成要素 [A] を 5 ~ 50 質量% と構成要素 [B] を 20 ~ 95 質量% 含むエポキシ樹脂組成物である。 [A]: 1, 2-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼン、それらの誘導体、一般式 [1] で表される構造を有するエポキシ樹脂、からなる群から選ばれる少なくとも一つのエポキシ樹脂 (ただし一般式 [1] 中、R₁ ~ R₅ のうちの少なくとも一つ、R₆ ~ R₁₀ のうちの少なくとも一つがグリシジールエーテル基であり、それ以外の R₁ ~ R₁₀ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 4 以下の脂肪族炭化水素基のいずれかを表す。) [B]: 分子内に 3 個以上のグリシジル基を有するグリシジールアミン型エポキシ樹脂 [C]: エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂 [D]: エポキシ樹脂硬化剤

WO 2016/148175 A1

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび炭素繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、炭素繊維強化複合材料、および、それに好適に用いられるエポキシ樹脂組成物に関する。より詳しくは、引張強度、圧縮強度等の機械特性に優れた炭素繊維強化複合材料を与えるエポキシ樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年炭素繊維強化複合材料（以下複合材料と略すことがある）は、その高い比強度、比弾性率を生かし、航空機、自動車、スポーツ用具、釣り用具、風力発電用ブレード、パソコン筐体等の多岐にわたる用途へ利用が拡大している。これら構造体の形状は複雑な形態であることも多く、シート状でしなやかさと薄肉化しつつ材料の等方性を出すことができる、炭素繊維強化繊維織物プリプレグを積層して用いられることが多い。

[0003] このプリプレグに用いられる樹脂組成物としては、機械特性、耐熱性、プロセス上の取り扱い性に優れる熱硬化性樹脂、中でもエポキシ樹脂組成物が広く用いられている。近年、航空機や自動車といった構造体として用いられる用途向けは、軽量化に向けて求められる機械特性はさらに高まり、重要特性である引張強度や圧縮強度の更なる高強度化が要求されている。エポキシ樹脂組成物を用いた複合材料の引張強度は基材となる炭素繊維の引張強度向上の他、エポキシ樹脂組成物の硬化物（以下硬化物と略す）の架橋密度を低くすることも有効である。しかし、架橋密度を低くすることは硬化物の耐熱性が低下するという問題があった。一方で複合材料の圧縮強度の向上には硬化物の弾性率が高いことが有効である。しかし、硬化物の弾性率を向上させるためには、架橋密度を高めることが有効である。そのため、複合材料の引張強度と複合材料の圧縮強度の両立は非常に難しい課題であった。

[0004] 先行例として、例えば特許文献 1 に記載されているように、エポキシ樹脂

の硬化剤としてジアミノジフェニルスルホン、中でも3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンを用いることで、硬化物の弾性率向上を示しているが、複合材料としての強度向上は何ら示されていない。また、特許文献2には3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンや3, 4'-ジアミノジフェニルスルホンを用いることで、硬化物の弾性率向上による複合材料の圧縮強度向上について述べているが、複合材料の引張強度向上に関する言及はない。複合材料の引張強度向上に対しては架橋密度を低くするため、エポキシ官能基数を少なくすることが有効である。一方、複合材料の圧縮強度向上に対しては架橋密度を高くするため、エポキシ官能基数を多くすることが有効である。さらに硬化物の弾性率向上には、屈曲構造や分子鎖の相互作用が得られやすい構造を持つ分子の導入が有効であると考えられる。例えば、エポキシ基が少なく分子鎖の相互作用が得られやすい構造を持つ分子であり、さらに水素結合の形成が期待できるヒドロキシル基を有すt-ブチルカテコール型エポキシ樹脂を含む樹脂組成物が開示されている（特許文献3）。また、特許文献4には、t-ブチルヒドロキノン構造を有するエポキシ樹脂が開示され、特許文献5ではレゾルシノール構造を有するエポキシ樹脂組成物が開示されている。しかし、特許文献3～5では必要な複合材料の強度、耐熱性は得られなかった。特許文献6では、塗料用樹脂としてt-ブチルカテコール型エポキシ樹脂を用いた組成物が例示されている。しかし、そのまま複合材料用の樹脂組成物として用いた場合、十分な機械的特性が得られなかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平5-214075号公報

特許文献2：特開2002-363253号公報

特許文献3：特開平11-217422号公報

特許文献4：特開平6-145293号公報

特許文献5：特許第5763065号公報

特許文献6：特許第5814828号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、本発明は、引張強度と圧縮強度に優れる炭素繊維強化複合材料を与えるエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

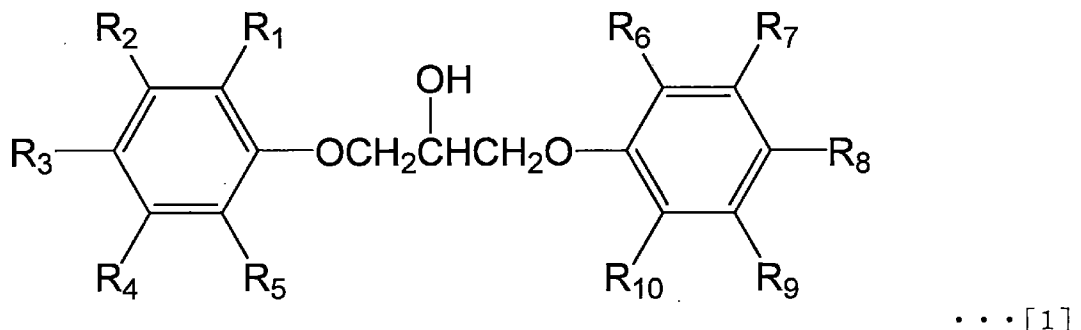
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討し、特定の複数のエポキシ樹脂成分を特定範囲で混合させることにより、かかる課題を解決できることを明らかにし、本発明に達したものである。

[0008] すなわち、本発明のエポキシ樹脂組成物は、少なくとも下記の構成要素 [A] ～ [D] を含み、エポキシ樹脂総量 100 質量% に対して構成要素 [A] を 5 ～ 50 質量% と構成要素 [B] を 20 ～ 95 質量% 含むものである。

[A] : 1, 2-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼン、それらの誘導体、一般式 [1] で表される構造を有するエポキシ樹脂、からなる群から選ばれる少なくとも一つのエポキシ樹脂

[0009] [化1]



[0010] (ただし一般式 [1] 中、 $R_1 \sim R_5$ のうちの少なくとも 1 つ、 $R_6 \sim R_{10}$ のうちの少なくとも 1 つがグリシジルエーテル基であり、それ以外の $R_1 \sim R_{10}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 4 以下の脂肪族炭化水素基のいずれかを表す。)

[B] : 分子内に 3 個以上のグリシジル基を有するグリシジルアミン型エポキシ樹脂

[C] : エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂

[D] : エポキシ樹脂硬化剤

また、本発明のプリプレグは、上記エポキシ樹脂組成物を炭素繊維に含浸させてなるものである。

[0011] また、本発明の炭素繊維強化複合材料は、上記エポキシ樹脂組成物および炭素繊維を含むものである。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高い引張強度、圧縮強度に優れた炭素繊維強化複合材料を与えるエポキシ樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明のエポキシ樹脂組成物について詳細に説明する。本発明は少なくとも次の構成要素 [A] ~ [D] を含むエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂総量 100 質量%に対して構成要素 [A] を 5 ~ 50 質量%と構成要素 [B] を 20 ~ 95 質量%含むエポキシ樹脂組成物である。

[A] : 1, 2-ビス (グリシジルオキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (グリシジルオキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (グリシジルオキシ) ベンゼン、それらの誘導体、上述の一般式 [1] で表される構造を有するエポキシ樹脂、からなる群から選ばれる少なくとも一つのエポキシ樹脂

[B] : 分子内に 3 個以上のグリシジル基を有するグリシジルアミン型エポキシ樹脂

[C] : エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂

[D] : エポキシ樹脂硬化剤

本発明に用いるエポキシ樹脂 [A] は、ベンゼン環に 2 つ以上のグリシジルーエーテル基が結合している、1, 2-ビス (グリシジルオキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (グリシジルオキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (グリシジルオキシ) ベンゼン、それらの誘導体、上述の一般式 [1] で表される構造を

有するエポキシ樹脂、からなる群から選ばれる少なくとも一つのエポキシ樹脂である。1, 2-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼンは2つのグリシジルエーテル基がオルト位の位置関係であり、カテコール型である。1, 3-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼンは2つのグリシジルエーテル基がメタ位の位置関係であり、レゾルシノール型である。1, 4-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼンは2つのグリシジルエーテル基がパラ位の位置関係であり、ヒドロキノン型である。分子の屈曲構造を利用し分子鎖間の隙間である自由体積を埋めることで硬化物の弾性率向上をはかる観点からは、分子の屈曲性の大きな、カテコール型、レゾルシノール型を用いることが好ましく、より好ましくはカテコール型である。さらに、上記、自由体積を埋める観点から、嵩高い置換基を有する事も有効であり、例えば3級ブチル(t-ブチル)基等を置換基として導入する事が好ましい。

[0014] また、上述の一般式[1]で示されるエポキシ樹脂は、ベンゼン環に2つ以上のグリシジルエーテル基が結合している、1, 2-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼン、それらの誘導体の二量体の形であり、 $R_1 \sim R_5$ のうちの少なくとも1つ、 $R_6 \sim R_{10}$ のうちの少なくとも1つがグリシジルエーテル基であり、それ以外の $R_1 \sim R_{10}$ は各々が水素原子、ハロゲン原子、炭素数4以下の脂肪族炭化水素基である。具体的には、2つのユニットをつなぐ脂肪族鎖の両端の酸素原子に対しオルト位の R_1 および R_6 のオルト位にグリシジルエーテル基を有するカテコール型、 R_2 および R_7 のメタ位にグリシジルエーテル基を有するレゾルシノール型、 R_3 および R_8 のパラ位にグリシジルエーテル基を有するヒドロキノン型の異性体が挙げられる。二量体でも、分子鎖の屈曲性を利用した硬化物の自由体積減少による弾性率向上効果の観点から、カテコール型、レゾルシノール型が好ましく、より好ましくはカテコール型である。また、二量体ではユニット間連結部分に水酸基を有するため、分子鎖間相互作用が強く、硬化物の弾性率向上のためには、より好ましい。さらに、それぞれのユニットの芳香環の各置換基 $R_1 \sim R_{10}$ に対し

、ハロゲン、水素、脂肪族炭化水素基いずれの置換基を有するものでもよいが、脂肪族炭化水素基の場合、他の成分との相溶性を保ち、高い機械特性を得るため炭素数4以下であることが好ましい。

[0015] エポキシ樹脂[A]は、例えば以下のような製法で得る事ができる。まず、ジヒドロキシベンゼン類に、エピクロルヒドリン、イソプロピルアルコールを溶解、加熱し水酸化ナトリウム水溶液を滴下する。次いで食塩水を分液除去し、過剰のエピクロルヒドリン、イソプロピルアルコール、水を蒸留回収し粗樹脂が得られる。さらにこれをトルエンに溶解し、塩基性水溶液を加え加熱攪拌する。その後、水洗により生成した塩、及びアルカリを油水分離させて除去し、脱水、濾過を経てトルエンを蒸留回収し得ることができる。

[0016] エポキシ樹脂[A]の市販品としては、“エピクロン（登録商標）”HP-820（DIC（株）製）、“デナコール（登録商標）”Ex-201、“デナコール（登録商標）”Ex-203（以上、ナガセケムテックス（株）製）、YDC-1312（新日鉄住金化学（株）製）等が挙げられる。

[0017] エポキシ樹脂[A]を、エポキシ樹脂総量に対し5～50質量%、好ましくは5～40質量%含むことで、高い機械物性やガラス転移温度（以下 T_g と略すことがある）を得ることができる。なお、ここでのエポキシ樹脂[A]の含有量は、1,2-ビス（グリシジルオキシ）ベンゼン、1,3-ビス（グリシジルオキシ）ベンゼン、1,4-ビス（グリシジルオキシ）ベンゼン、それらの誘導体、上述の一般式[1]で表される構造を有するエポキシ樹脂の含有量の合計を意味するものとする。

[0018] 本発明に用いるエポキシ樹脂[B]は、分子内に3個以上のグリシジル基を有するグリシジルアミン型エポキシ樹脂である。分子内のグリシジル基は3個または4個であると複合材料の機械的特性や耐熱性のバランスが取れるため好ましい。[B]としては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、キシレンジアミン、アミノフェノールや、それらの構造異性体、ハロゲンや炭素数3以下のアルキル置換基を有する誘導体を前駆体とし、グリシジル化したものが好ましく用いら

れる。より具体的には、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、キシレンジアミンのグリシジル化合物、トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホン、テトラグリシジルジアミノジフェニルエーテルなどが挙げられる。

[0019] エポキシ樹脂[B]の市販品としては次のものが例示される。

[0020] テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンの市販品としては、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434（住友化学（株）製）や、“ARALDITE（登録商標）” MY720、“ARALDITE（登録商標）” MY721、“ARALDITE（登録商標）” MY9512、“ARALDITE（登録商標）” MY9612、“ARALDITE（登録商標）” MY9634、“ARALDITE（登録商標）” MY9663（以上、ハンツマンアドバンストマテリアル社製）などが挙げられる。

[0021] キシレンジアミンのグリシジル化合物の市販品としてはTETRAD-X（三菱瓦斯化学（株）製）が挙げられる。

[0022] トリグリシジルアミノフェノールの市販品としては、p-アミノフェノールを前駆体としてもつ“ARALDITE（登録商標）” MY0500、“ARALDITE（登録商標）” MY0510（以上、ハンツマンアドバンストマテリアル社製）や“JER（登録商標）” 630（三菱化学（株）製）、m-アミノフェノールを前駆体としてもつ“ARALDITE（登録商標）” MY0600、“ARALDITE（登録商標）” MY0610（以上、ハンツマンアドバンストマテリアル社製）などが挙げられる。

[0023] エポキシ樹脂[B]の配合量は、機械特性を高いレベルでバランスさせるため、エポキシ樹脂総量に対し20～95質量%、好ましくは40～90質量%である。

[0024] 本発明に用いる熱可塑性樹脂[C]は、エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂であり、高い耐熱性を付与するという観点から、T_gは200℃以上のものが好ましく、分子内に芳香環を有することが好ましい。具体的にはポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポ

リフェニレンオキシド、ポリスルホンが好ましく用いられ。硬化時における均一溶解性の観点から、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリスルホンがさらに好ましい。

[0025] 熱可塑性樹脂 [C] の市販品として、ポリエーテルスルホンとしては末端に水酸基を有する“スミカエクスル（登録商標）” PES5003P（住友化学（株）製）や、“Virantage（登録商標）” VW10700（Solvay Advanced Polymers社製）、末端が塩素化された“スミカエクスル（登録商標）” PES7600P（住友化学（株）製）、ポリエーテルイミドとしては末端に酸無水物やアミノ基を有する“ULTEM（登録商標）” 1010（Sabicイノベティブプラスチック（株）製）、ポリスルホンとしては“Virantage（登録商標）” VW30500（Solvay Advanced Polymers（株）製）などが挙げられる。

[0026] 熱可塑性樹脂 [C] の配合量は、エポキシ樹脂組成物の総量100質量％に対して1～20質量部であることが好ましい。この範囲であると、タック、ドレープ性での取り扱い性に優れるとともに、エポキシ樹脂組成物の粘度調整を適切な範囲とすることができる。

[0027] また、複合材料のプリプレグ化工程において繊維基材への含浸性が良好でボイドの形成が抑制できることからエポキシ樹脂組成物の粘度は80℃において0.01～200Pa・sであることが好ましい。エポキシ樹脂組成物の粘度測定は動的粘弾性装置ARES-G2（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いて測定した。直径40mmの平板の平行プレートを用い、上部と下部のプレート間距離が1mmとなるように該エポキシ樹脂組成物をセット後、測定温度に到達を確認後、ねじりモード（角周波数：3.14rad/s）で測定した。

[0028] 本発明に用いるエポキシ樹脂硬化剤 [D] は、エポキシ樹脂と反応しうる活性基を有する化合物であれば良い。エポキシ樹脂と反応しうる活性基としては例えばアミノ基、酸無水基を有するものを用いることができる。エポキ

シ樹脂組成物は保存安定性が高いほど好ましいが、液状硬化剤は反応性が高いため、室温で固形であることが好ましい。

[0029] エポキシ樹脂硬化剤〔D〕は芳香族アミンであることが好ましく、耐熱性、および機械特性の観点から、分子内に1～4個のフェニル基を有することが好ましい。さらに、分子骨格の屈曲性を付与することで樹脂弾性率が向上し機械特性向上に寄与できることから、エポキシ樹脂硬化剤の骨格に含まれる少なくとも1個のフェニル基がオルト位またはメタ位にアミノ基を有するフェニル基である芳香族ポリアミン化合物であることがさらに好ましい。芳香族ポリアミン類の具体例をあげると、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタキシリレンジアミン、ジフェニル-p-ジアニリンやこれらのアルキル置換体などの各種誘導体やアミノ基の位置の異なる異性体などが挙げられる。これらの硬化剤は単独もしくは2種類以上を併用することができる。中でも、組成物により耐熱性を与える面からジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンが望ましい。

[0030] 芳香族ポリアミン硬化剤の市販品としては、セイカキュアS（和歌山精化工業（株）製）、MDA-220（三井化学（株）製）、“JERキュア（登録商標）”（三菱化学（株）製）、および3,3'-DAS（三井化学ファイン（株）製）、“Lonzacure（登録商標）”M-DEA（Lonza（株）製）、“Lonzacure（登録商標）”M-DIPA（Lonza（株）製）、“Lonzacure（登録商標）”M-MIPA（Lonza（株）製）および“Lonzacure（登録商標）”DETDA 80（Lonza（株）製）などが挙げられる。

[0031] エポキシ樹脂硬化剤〔D〕の添加量は、エポキシ樹脂との組み合わせにより異なる。エポキシ樹脂のエポキシ基に対するエポキシ樹脂硬化剤〔D〕の活性水素量の比が0.5～1.4とすることで、硬化を十分に進めるとともに過剰な硬化剤による機械特性への悪影響を低減することができるため好ましく、より好ましくは0.6～1.4である。

[0032] 本発明には、構成要素 [A] ~ [D] に加え、さらに構成要素 [E] の2官能のエポキシ樹脂を用いてもよい。構成要素 [E] を加えることで、さらなる機械特性や耐熱性を向上させることが可能である。構成要素 [E] としては、2官能のエポキシ樹脂であればよく、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、ピナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂を好ましく例示される。なお、構成要素 [E] を含む場合は、エポキシ樹脂である構成要素 [A]、構成要素 [B]、構成要素 [E] を足した質量が合計100質量%となるよう配合する。

[0033] エポキシ樹脂 [E] のビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、“j E R (登録商標)” 825、“j E R (登録商標)” 826、“j E R (登録商標)” 827、“j E R (登録商標)” 828、“j E R (登録商標)” 834、“j E R (登録商標)” 1001、“j E R (登録商標)” 1002、“j E R (登録商標)” 1003、“j E R (登録商標)” 1004、“j E R (登録商標)” 1004AF、“j E R (登録商標)” 1007、“j E R (登録商標)” 1009 (以上、三菱化学 (株) 製)、“エピクロン (登録商標)” 850 (DIC (株) 製)、“エポトート (登録商標)” YD-128 (新日鉄住金化学 (株) 製)、DER-331、DER-332 (以上、ダウケミカル社製)、などが挙げられる。ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては“j E R (登録商標)” 806、“j E R (登録商標)” 807、“j E R (登録商標)” 1750、“j E R (登録商標)” 4002、“j E R (登録商標)” 4004P、“j E R (登録商標)” 4007P、“j E R (登録商標)” 4009P (以上、三菱化学 (株) 製)、“エピクロン (登録商標)” 830 (DIC (株) 製)、“エポトート (登録商標)” YD-170、“エポトート (登録商標)” YD-175、“エポトート (登録商標)” YDF2001、“エポトート (登録商標)” YDF2004 (以上、新日鉄住金化学 (株) 製)、などが挙げられる。

[0034] エポキシ樹脂[E]の配合量は、エポキシ樹脂総量に対し0.5～40質量%とすることで高い機械特性の複合材料が得られるため好ましい。

[0035] 本発明のエポキシ樹脂組成物の調製は、一般にエポキシ樹脂の調製に使用されるものであれば、特に限定されないが、液状成分に固形成分を溶解させたり、分散させたりする目的で、液状樹脂にせん断力を掛ける方法が好ましく用いられる。具体的にはニーダーやプラネタリーミキサー、3本ロールミル、自公転式ミキサーなどが好適に用いられる。構成要素[C]を構成要素[A]、構成要素[B]またはそれらの混合物に溶解させる場合、70～200℃の温度で上記の装置によりせん断力をかけつつ混練することで、溶解した構成要素[C]が均一に拡散することで、エポキシ樹脂組成物の粘度ムラが生じにくくなるため好ましい。ここで溶解したとは、目視で構成要素[C]の塊が確認できなくなればよい。

[0036] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、熱可塑性樹脂を主成分とする粒子を配合してもよい。熱可塑性樹脂を主成分とする粒子は、本発明で得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性を付加するために配合される。一般的に繊維強化複合材料は積層構造をとっており、これに衝撃が加わると層間に高い応力が発生し、剥離損傷が生じる。よって、外部からの衝撃に対する耐衝撃性を向上させる場合は、繊維強化複合材料の強化繊維からなる層と層の間に形成される樹脂層（以降、「層間樹脂層」と表すこともある）の靱性を向上すればよい。本発明において、構成要素[C]を配合しているが、さらに、本発明で得られる繊維強化複合材料の層間樹脂層を選択的に高靱性化するためである。なお、当該粒子の主成分である熱可塑性樹脂は、構成要素[C]に用いられる熱可塑性樹脂と同じであってもよいし、異なってもよい。

[0037] かかる粒子の成分である熱可塑性樹脂としてはポリアミドやポリイミドを好ましく用いることができ、中でも、優れた靱性のため耐衝撃性を大きく向上できる、ポリアミドは最も好ましい。ポリアミドとしてはポリアミド12、ポリアミド11、ポリアミド6、ポリアミド66やポリアミド6/12共重合体、特開平1-104624号公報の実施例1記載のエポキシ化合物に

てセミIPN（高分子相互侵入網目構造）化されたポリアミド（セミIPNポリアミド）などを好適に用いることができる。この熱可塑性樹脂粒子の形状としては、球状粒子でも非球状粒子でも、また多孔質粒子でもよいが、球状の方が樹脂の流動特性を低下させないため粘弾性に優れ、また応力集中の起点がなく、高い耐衝撃性を与えるという点で好ましい態様である。

[0038] ポリアミド粒子の市販品としては、SP-500、SP-10、TR-1、TR-2、842P-48、842P-80（以上、東レ（株）製）、“オルガソール（登録商標）”1002D、2001UD、2001EXD、2002D、3202D、3501D、3502D、（以上、アルケマ（株）製）、“グリルアミド（登録商標）”TR90、TR55（以上、エムスケミ社製）、“TROGAMID（登録商標）”CX7323、CX9701、CX9704、（以上、デグサ（株）社製）等を使用することができる。これらのポリアミド粒子は、単独で使用しても複数を併用してもよい。

[0039] 本発明で得られる繊維強化複合材料の層間樹脂層を選択的に高靱性化するためには、熱可塑性樹脂を主成分とする粒子を層間樹脂層に留めておくのが望ましい。層間樹脂層に粒子を留めておく手法として、繊維表面上またはエポキシ樹脂組成物中に粒子を配置させたプリプレグを積層する手法が好適に用いられる。熱可塑性樹脂を主成分とする粒子の数平均粒径は5～50 μm の範囲であるとして、好ましくは7～40 μm の範囲、より好ましくは10～30 μm の範囲である。数平均粒径を5 μm 以上とすることで、粒子が強化繊維の束の中に侵入せず得られる繊維強化複合材料の炭素繊維表面上またはエポキシ樹脂組成物中に留まることができ、数平均粒径を50 μm 以下とすることでプリプレグ表面のマトリックス樹脂層の厚みを適正化し、さらには得られる繊維強化複合材料において、繊維質量含有率を適正化することができる。

[0040] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、炭素繊維と組み合わせて複合材料として用いることができる。炭素繊維としては、既知の炭素繊維であれば、いずれのものでも用いることができるが、ストランド引張試験におけるストランド

強度が3000MPa以上7500MPa以下であり、かつ弾性率が200GPa以上450GPa以下であるものが好ましく用いられる。なお、ストランド引張試験とは、束状の炭素繊維に下記組成のマトリックス樹脂を含浸させ、130℃の温度で35分間硬化させた後、JIS R7601（1986）に基づいて行う試験をいう。

[0041] ・3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（例えば、セロキサイド2021P、株式会社ダイセル社製）：100質量部

・3フッ化ホウ素モノエチルアミン（例えば、ステラケミファ株式会社製）：3質量部

・アセトン（例えば、和光純薬工業株式会社製）：4質量部。

[0042] 炭素繊維のフィラメント数は1000～100000本が好ましく、より好ましくは、3000～50000本である。炭素繊維フィラメント数が1000未満であると、プリプレグ化する際の作業が繁雑となり、100000本より多いとフィラメント間に樹脂を含浸させることが困難になり、含浸不良が起きることがある。

[0043] 炭素繊維の形態は、10mm以上の長さを有する連続繊維を一方向に配列させて用いることや、平織り、朱子織、綾織などの織物の形態で用いることが好ましく、かかる炭素繊維により層を形成されるものであることが好ましい。

[0044] 本発明のエポキシ樹脂組成物を複合材料用として用いる場合、事前に繊維基材に樹脂を含浸させてAステージ、もしくはBステージ化させたプリプレグとし、それを後述の方法で成形して使用してもよい。

[0045] 本発明のプリプレグは、連続した炭素繊維を一方向に並べシート状にしたものや、炭素繊維織物などの炭素繊維から成る基材にエポキシ樹脂組成物を含浸させたもの、もしくは炭素繊維基材の少なくとも片方の表面にエポキシ樹脂組成物からなる樹脂層を配置したもの、またはエポキシ樹脂組成物の一部を含浸させ、残りの部分を少なくとも片方の表面に配置したものである。

含浸もしくは配置した時点でのエポキシ樹脂組成物が流動性を有することは、所定の形に成形する際に作業性が向上するため好ましい。

[0046] プリプレグは以下に説明するウェット法、ホットメルト法などにより製造することができる。ウェット法とは、強化繊維基材をエポキシ樹脂組成物と溶媒からなる溶液に浸漬した後、引き上げ、オープン等を用いて溶媒を蒸発させる方法であり、ホットメルト法とは、加熱により低粘度化したエポキシ樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させる方法、または一旦エポキシ樹脂組成物を離型紙やフィルム等の上にコーティングし薄膜化したものを作製しておき、次いで強化繊維からなる層の両側または片側から前記エポキシ樹脂組成物の薄膜を重ね、加熱加圧することにより強化繊維に転写しエポキシ樹脂組成物を含浸させる方法である。ホットメルト法によれば、プリプレグ中に残留する溶媒が実質上皆無となるため好ましい。

[0047] プリプレグの単位面積あたりの炭素繊維質量が $70 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。かかる炭素繊維質量が 70 g/m^2 未満では、炭素繊維強化複合材料成形の際に、所定の厚みを得るために積層枚数を多くする必要があり、作業が繁雑になることがある。一方で、炭素繊維質量が 1000 g/m^2 を超えると、プリプレグのドレープ性が悪くなる傾向にある。また、プリプレグ中の炭素繊維含有率は、好ましくは $30 \sim 90$ 質量%であり、より好ましくは $35 \sim 85$ 質量%であり、さらに好ましくは $40 \sim 80$ 質量%である。炭素繊維含有率が 30 質量%以上であれば、炭素繊維強化複合材料の特徴である高い比強度や比弾性率が有効に活用でき、 90 質量%以下であれば、均一な成形物が得やすくなるため好ましい。

[0048] 繊維基材として炭素繊維織物を使用する場合、炭素繊維織物の経糸、緯糸の交絡部に生じる目隙部はプリプレグを製造した時点で 5% 以下であることが好ましい。織物プリプレグの裏面側から、光を当てながら織物プリプレグの表面を実態顕微鏡で写真撮影する。織糸部分は黒く、目隙部分は白く、織物の透過光パターンが撮影される。画像処理により全体の面積 S_1 と、白い部分（目隙部分）の面積 S_2 としたときに、 S_2/S_1 により目隙部の割合

を計測することができる。

[0049] 上述のプリプレグを積層した後、その積層体に圧力を付与しながら樹脂を加熱硬化させる方法等により、本発明に係る複合材料が作製される。ここで、熱および圧力を付与する方法には、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バッキング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等が挙げられる。ラッピングテープ法は、マンドレル等の芯金にプリプレグを捲回して、複合材料製の管状体を成形する方法であり、ゴルフシャフト、釣り竿等の棒状体を作製する際に好適な方法である。より具体的には、マンドレルにプリプレグを捲回し、プリプレグの固定および圧力付与のため、プリプレグの外側に熱可塑性樹脂フィルムからなるラッピングテープを捲回し、オーブン中で樹脂を加熱硬化させた後、芯金を抜き取って管状体を得る方法である。また、内圧成形法は、熱可塑性樹脂製のチューブ等の内圧付与体にプリプレグを捲回したプリフォームを金型中にセットし、次いで内圧付与体に高圧の気体を導入して圧力を付与すると同時に金型を加熱せしめ、成形する方法である。本方法は、ゴルフシャフト、バッド、テニスやバドミントン等のラケットの如き複雑な形状物を成形する際に好ましく用いられる。

[0050] 本発明の複合材料をオートクレーブやオーブン内で成形する場合の硬化温度、時間としては、選択した硬化剤や硬化触媒の種類と量により最適な温度、時間が異なるが、130℃以上の耐熱性が必要な用途では、120～220℃の温度で、0.5～8時間かけて硬化させることが好ましい。昇温速度は、0.1～10℃/分昇温が好ましく用いられる。昇温速度が0.1℃/分未満では、目標とする硬化温度までの到達時間が非常に長くなり作業性が低下することがある。また、昇温速度が10℃/分を超えると、気流や内部発熱の影響で強化繊維各所での温度差が生じてしまうため、均一な硬化物が得られなくなることがある。

[0051] 本発明の複合材料を成形する際は、加減圧は必須ではないが、必要に応じて加減圧してもよい。加減圧することで、表面の品位向上や、内部ボイドの抑制、硬化時に接着させる金属やプラスチック、複合材料製の部品との密着

性向上などの効果が得られる場合がある。

[0052] 本発明の複合材料は、航空機構造部材、風車羽根、自動車外板およびＩＣトレイやノートパソコンの筐体（ハウジング）などのコンピューター用途さらにはゴルフシャフトやテニスラケットなどスポーツ用途に好ましく用いられる。

実施例

[0053] 以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。各種物性の測定は次の方法により行った。特に断りのない限り、温度２３℃、相対湿度５０％の環境で測定した。

[0054] 構成要素〔Ａ〕

構成要素〔Ａ〕は以下の市販品を用いた。

“エピクロン（登録商標）” ＨＰ－８２０（ｔ－ブチルカテコール型エポキシ、ＤＩＣ（株）製、エポキシ当量：２１６）。なお、“エピクロン” ＨＰ－８２０は、特開２０１３－４９７８１号公報記載によると、二量体を含んでいる。

“デナコール（登録商標）” Ｅｘ－２０１（レゾルシノール型エポキシ、ナガセケムテックス（株）製、エポキシ当量：１１７）

“デナコール（登録商標）” Ｅｘ－２０３（ヒドロキノン型エポキシ、ナガセケムテックス（株）製、エポキシ当量：１１５）

ＹＤＣ－１３１２（２，５－ｔ－ブチルヒドロキノン型エポキシ、新日鉄住金化学（株）製、エポキシ当量：１７７）。

[0055] また、以下のとおり合成したものも用いた。

・ “ｔ－ブチルカテコール型エポキシ樹脂（以下ＴＢＣと略す）”

温度計、適下ロート、冷却管、攪拌機、邪魔板を備えた、下部に分液コック付きの２リットルのセパラブルフラスコに、４－ｔ－チルカテコール２００ｇ、エピクロルヒドリン５６０ｇ、イソプロピルアルコール１５０ｇを仕込み、攪拌、溶解し、４０℃に加熱した。その後適下ロートより、２０％水酸化ナトリウム水溶液の５３０ｇを３時間かけて適下した。適下終了後３０

分間攪拌を続け、反応を完結させた。その後攪拌を停止し静置し、下層の食塩水を分液し除いた。次に、過剰のエピクロルヒドリン、イソプロピルアルコール、水を蒸留回収した。得られた粗樹脂をトルエン 335 g で溶解させ、5 % 水酸化ナトリウム水溶液を 50 g 加え、80℃、3 時間攪拌した。その後水洗により生成した塩、及びアルカリを油水分離させて、除去し、脱水、濾過を経てトルエンを蒸留回収し TBC を得た。エポキシ樹脂当量は 216 であった。

[0056] 構成要素 [B]

- ・ “ARALDITE (登録商標)” MY721 (テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ハンツマンアドバンスドマテリアル社製、エポキシ当量：112)
- ・ TGDDS (テトラグリシジルジミノジフェニルスルホン、小西化学(株)製、エポキシ当量：112)
- ・ “ARALDITE (登録商標)” (登録商標) MY0510 (トリグリシジルー p - アミノフェノール、ハンツマンアドバンスドマテリアル社製、エポキシ当量：100)
- ・ “ARALDITE (登録商標)” 登録商標) MY0600 (トリグリシジルー m - アミノフェノール、ハンツマンアドバンスドマテリアル社製、エポキシ当量：105)。

[0057] 構成要素 [C]

- ・ “スミカエクスル (登録商標)” PES5003P (水酸基末端ポリエーテルスルホン、住友化学(株)製、 $T_g = 225^{\circ}\text{C}$)
- ・ “Virantage (登録商標)” VW-10700RP (水酸基末端ポリエーテルスルホン、Solvay Advanced Polymers (株)製、 $T_g = 220^{\circ}\text{C}$)
- ・ “スミカエクスル (登録商標)” PES7600P (塩素末端ポリエーテルスルホン、住友化学(株)製、 $T_g = 225^{\circ}\text{C}$)
- ・ “Virantage (登録商標)” VW-30500RP (ポリスルホ

ン、Solway Advanced Polymers (株) 製、 $T_g = 205^\circ\text{C}$)

- ・“ULTEM (登録商標)” 1010 (ポリエーテルイミド、Sabic Innovative Plastics (株) 製、 $T_g = 215^\circ\text{C}$)。

[0058] 構成要素 [D]

- ・3, 3'-DAS (3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン (株) 製、活性水素当量：62、室温で固形)
- ・セイカキュア S (4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、和歌山精化工業 (株) 製、活性水素当量：62、室温で固形)
- ・“Lonzacure (登録商標)” MIPA (4, 4'-メチレンビス(2-メチルー6-イソプロピル)ベンゼンアミン、Lonza (株) 製、活性水素当量：78、室温で固体)。

[0059] 構成要素 [E]

- ・“JER (登録商標)” 807 (ビスフェノール F 型エポキシ、三菱化学 (株) 製、エポキシ当量：170)
- ・“JER (登録商標)” 825 (ビスフェノール A 型エポキシ、三菱化学 (株) 製、エポキシ当量：175)。

[0060] 熱可塑性樹脂粒子

“グリルアミド (登録商標)” TR55 (エムスケミ社製) を衝撃式粉砕機により粉砕分級することにより数平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の粒径の微粒子とした。

[0061] (1) エポキシ樹脂組成物の調製

ニーダー中に、構成要素 [A] のエポキシ樹脂、構成要素 [B] のエポキシ樹脂、構成要素 [C] の熱可塑樹脂、構成要素 [E] のエポキシ樹脂を混練しつつ、 150°C まで昇温し、 150°C 、混練することで透明な粘調液を得た。構成要素 [D] の硬化剤を添加し、混練し、エポキシ樹脂組成物を得た。各実施例、比較例の成分配合比は表 1～6 に示すとおりであった。

[0062] (2) 織物プリプレグの作製

上記（１）で調製したエポキシ樹脂組成物を離型紙上にコーティングし、所定の樹脂目付の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをプリプレグ作製機にセットし、強化繊維織物の両面から重ね、加熱加圧して熱硬化性樹脂組成物を含浸させ、繊維目付 193 g/m^2 、樹脂含有率が $38\text{ 質量\%}$ の織物プリプレグを作製した。なお、強化繊維織物は“トレカ（登録商標）” T400H-3K（繊維数 3000 本、引張強度 4410 MPa 、引張弾性率 250 MPa 、引張伸度 1.8% ）からなる平織織物を用いた。

[0063] （３）硬化物の曲げ試験

未硬化の樹脂組成物を真空中で脱泡した後、 2 mm 厚の“テフロン（登録商標）”製のスペーサーを用い、厚み 2 mm になるよう設定したモールド中で、 180°C の温度で 2 時間硬化させた。得られた厚み 2 mm の硬化物を幅 $10 \pm 0.1\text{ mm}$ 、長さ $60 \pm 1\text{ mm}$ でカットし、試験片を得た。インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い JIS-K7171（1994）に従い、スパン間 32 mm の 3 点曲げを実施し、弾性率を測定した。測定数は $N=6$ とし、その平均値を求めた。

[0064] （４）硬化物の T_g

上記（２）で得られた硬化物のガラス転移温度は示差走査熱量計（DSC）を用いて、JIS-K7121（1987）に基づいてもとめた中間点温度を T_g とした。

[0065] （５）樹脂組成物の粘度測定

エポキシ樹脂組成物の粘度測定は動的粘弾性装置 ARES-G2（テイ・エイ・インスツルメント社製）を用いて測定した。直径 40 mm の平板の平行プレートを用い、上部と下部のプレート間距離が 1 mm となるように該エポキシ樹脂組成物をセット後、測定温度に到達を確認後、ねじりモード（角周波数： 3.14 rad/s ）で測定した。

[0066] （６）繊維強化複合材料の引張試験

織物プリプレグの経糸方向を揃え枚積層してオートクレーブ中で温度 180°C 、圧力 $6.10\text{ kgf/cm}^2\text{ Pa}$ で 2 時間加熱加圧して硬化し、複合材

料を作製した。得た複合材料から、幅 25 ± 0.5 mm、長さ 250 ± 1.0 mm、タブ間スパン 130 ± 1.0 mm の試験片を作製し、EN 2597 B に従い、経糸引張強度を測定した。

[0067] (7) 繊維強化複合材料の圧縮試験

織物プリプレグの経糸方向を揃え 9 枚積層して、上記 (6) の成形条件で成形した複合材料から、幅 12.5 ± 0.2 mm、長さ 75 ~ 80 mm、タブ間スパン 5.25 ± 0.25 mm の試験片を作製し、EN 2850 B に従い、経糸圧縮強度を測定した。

[0068] (8) 繊維強化複合材料の耐衝撃性試験

織物プリプレグ 24 枚を経糸方向を 0° として $[45^\circ / 0^\circ / -45^\circ / 90^\circ]_3$ 。(記号 s は、鏡面对称を示す) で疑似等方的に積層し、上記 (6) の成形条件で成形した複合材料から、幅 100 ± 0.2 mm、長さ 150 ± 0.2 mm の試験片を作製した。この中央に落下高さ 468 mm で 5.4 kg の落錘衝撃を与えた後 SACMA SRM 2R-94 が示す圧縮治具用治具を用い、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min で圧縮し、圧縮強度を求めた。測定数は $N = 6$ とし、その平均値を求めた。

[0069]

[表1]

【表1】		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
構成要素[A]									
HP-820		20	40						
Ex-201				20	40	20	20		
Ex-203								10	20
YDC-1312									
構成要素[B]									
MY721		80	60	80					80
TGDS									
MY0510					60	80	80		
MY0600								90	
構成要素[C]									
PES5003P		10		10			10		10
VW-10700RP									
PES7600P					10				
VW-30500RP			10					10	
"ULTEM®"1010						10			
構成要素[D]									
3,3'-DAS		50	50			50			
セイカキュアス				50	50		60		50
"Lonzacure®"MIPA								50	
構成要素[E]									
"JER®"807									
"JER®"825									
[A]～[E]の合計100質量部に 対する[C]の配合量		6	6	6	6	6	6	6	6
[A]+[B]+[E]の合計100質量 部に対する[D]の割合		50	50	50	50	50	60	50	50
[A]+[B]+[E]の合計100質量 部に対する[E]の割合		0	0	0	0	0	0	0	0
樹脂硬化物の弾性率[GPa]		4.6	4.7	4.2	4.3	4.8	4.3	4.5	4.2
樹脂硬化物のT _g [°C]		199	169	185	171	179	196	191	185
経糸引張強度[MPa]		791	884	835	878	853	800	816	835
経糸圧縮強度[MPa]		904	912	870	878	921	878	895	870

表中の構成要素[A]～[E]の欄に記載の数字は、質量部を示す。

[0070]

[表2]

【表2】		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
構成要素[A]									
HP-820					20				
Ex-201						20	20		20
Ex-203		20		20					
YDC-1312			20					20	
構成要素[B]									
MY721				80		60	60	60	
TGDS			80		80				40
MY0510									
MY0600		80							
構成要素[C]									
PES5003P									
VW-10700RP			10			10			
PES7600P							10		
VW-30500RP		10		10				10	
"ULTEM®1010					10				10
構成要素[D]									
3,3'-DAS			35			50	50		
セイカキュアS		50		45	50			50	
"Lonzacure®/MIPA									50
構成要素[E]									
"JER®807						20			
"JER®825							20	20	40
[A]～[E]の合計100質量部に 対する[C]の配合量		6	7	6	6	6	6	6	6
[A]+[B]+[E]の合計100質量 部に対する[D]の割合		50	35	45	50	50	50	50	50
[A]+[B]+[E]の合計100質量 部に対する[E]の割合		0	0	0	0	20	20	20	40
樹脂硬化物の弾性率[GPa]		4.4	5.3	4.2	4.6	4.5	4.4	4.1	4.2
樹脂硬化物のTg[℃]		166	160	185	203	178	186	195	168
経糸引張強度[MPa]		894	912	835	779	856	831	803	887
経糸圧縮強度[MPa]		887	963	870	904	895	887	861	870

表中の構成要素[A]～[E]の欄に記載の数字は、質量部を示す。

[表3]

【表3】	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
構成要素[A]								
HP-820	10	30				10	50	
Ex-201			20					
Ex-203				20				50
YDC-1312					20			
構成要素[B]								
MY721	90	70	80	80	80	90		
TGDDS								
MY0510								
MY0600							40	40
構成要素[C]								
PES5003P	10	10	10	10	10	10		
VW-10700RP							10	10
PES7600P								
VW-30500RP								
"ULTEM®"1010								
構成要素[D]								
3, 3'-DAS	50	50	50	50	50			
セイカキュアス						50		
"Lonzacure®"MIPA							50	50
構成要素[E]								
"JER®"807							10	10
"JER®"825								
[A]～[E]の合計100質量部に 対する[C]の配合量	6	6	6	6	6	6	6	6
[A]+[B]+[E]の合計100質量 部に対する[D]の割合	50	50	50	50	50	50	50	50
[A]+[B]+[E]の合計100質量 部に対する[E]の割合	0	0	0	0	0	0	10	10
樹脂硬化物の弾性率[GPa]	4.4	4.6	4.4	4.2	4.3	4.1	4.3	4.2
樹脂硬化物のTg[°C]	212	184	189	194	191	220	164	159
経糸引張強度[MPa]	751	838	822	807	816	750	900	915
経糸圧縮強度[MPa]	887	904	887	870	878	861	874	870

表中の構成要素[A]～[E]の欄に記載の数字は、質量部を示す。

[0072]

[表4]

【表4】		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
構成要素[A]								
HP-820						100		37
Ex-201								
Ex-203			50					
YDC-1312					100		100	
構成要素[B]								
MY721		100						
TGDDS				100				
MY0510								
MY0600								
構成要素[C]								
PES5003P								
VW-10700RP		10						
PES7600P								
VW-30500RP			10					
“ULTEM®”1010								
構成要素[D]								
3,3'-DAS		50		50		50		
セイカキュア7S					50		50	
“Lonzacure®”MIPA			50					50
構成要素[E]								
“JER®”807			50					
“JER®”825								63
[A]～[E]の合計100質量部に 対する[C]の配合量		6	6	0	0	0	0	0
[A]+[B]+[E]の合計100質量 部に対する[D]の割合		50	50	50	50	50	50	50
[A]+[B]+[E]の合計100質量 部に対する[E]の割合		0	50	0	0	0	0	63
樹脂硬化物の弾性率[GPa]		4.5	4.0	5.3	4.4	5.0	2.9	4.0
樹脂硬化物のTg[℃]		228	141	212	96	80	122	152
経糸引張強度[MPa]		701	971	676	1000	1161	1031	937
経糸圧縮強度[MPa]		895	853	963	886	938	759	853

表中の構成要素[A]～[E]の欄に記載の数字は、質量部を示す。

[0073]

[表5]

【表5】

	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
構成要素[A]					
TBC	10	20	40	10	
HP-820				10	10
Ex-201					10
構成要素[B]					
MY721	90	80	60	80	80
TGDDS					
MY0510					
MY0600					
構成要素[C]					
PES5003P	10	10		10	10
VW-10700RP					
PES7600P					
VW-30500RP			10		
“ULTEM®”1010					
構成要素[D]					
3, 3'-DAS	50	50	50	50	50
セイカキュアS					
“Lonzacure®”MIPA					
構成要素[E]					
“jER®”807					
“jER®”825					
[A]～[E]の合計100質量部に対する[C]の配合量	6	6	6	6	6
[A]+[B]+[E]の合計100質量部に対する[D]の割合	50	50	50	50	50
[A]+[B]+[E]の合計100質量部に対する[E]の割合	0	0	0	0	0
樹脂硬化物の弾性率[GPa]	4.3	4.5	4.6	4.4	4.3
樹脂硬化物のTg[°C]	220	210	185	216	196
経糸引張強度[MPa]	750	757	835	750	800
経糸圧縮強度[MPa]	878	895	904	887	878

表中の構成要素[A]～[E]の欄に記載の数字は、質量部を示す。

[0074]

[表6]

【表6】

	実施例17	実施例30
構成要素[A]		
HP-820	10	10
構成要素[B]		
MY721	90	90
TGDDS		
MY0510		
MY0600		
構成要素[C]		
PES5003P	10	10
VW-10700RP		
PES7600P		
VW-30500RP		
“ULTEM®”1010		
構成要素[D]		
3, 3'-DAS	50	50
セイカキュアS		
“Lonzacure®”MIPA		
構成要素[E]		
“jER®”807		
“jER®”825		
[A]～[E]の合計100質量部に対する[C]の配合量	6	6
[A]+[B]+[E]の合計100質量部に対する[D]の割合	50	50
[A]+[B]+[E]の合計100質量部に対する[E]の割合	0	0
熱可塑性粒子		
“グリルアミド®”TR55微粒子	0	10
樹脂硬化物の弾性率[GPa]	4.4	4.1
樹脂硬化物のTg[°C]	212	200
経系引張強度[MPa]	751	788
経系圧縮強度[MPa]	887	861
耐衝撃性[Mpa]	230	250

表中の構成要素[A]～[E]の欄に記載の数字は、質量部を示す。

[0075] 本発明においては、硬化物の弾性率が4.1 GPa以上、硬化物のTgが150℃以上、経系引張強度が750 MPa以上、経系圧縮強度が860 MPa以上を合格とした。

[0076] また、比較例 8 を除く、すべての実施例および比較例において粘度調整範囲が 80℃において 0.01～200 Pa・s 以内にあり、プリプレグ作製時のエポキシ樹脂組成物の含浸性が良好であることを確認し、得られたプリプレグは、プリプレグどうしの貼り付き性・金属板への貼り付き性（タック性）が良好であることを確認した。

[0077] <実施例 1～12、17、18、25～29>

実施例 1～12、17、18、25～29 では、各構成要素 [A]、[B]、[C]、[D] を表 1～3、5 に示すとおり、各構成要素から各成分を選択し、各成分の範囲を満たすよう配合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。得られた硬化物および繊維強化複合材料の試験を行い、各物性とも優れた弾性率、Tg、経糸引張強度および経糸圧縮強度が得られた。

[0078] <実施例 13～16、23、24>

構成要素 [A]、[B]、[C]、[D] に、さらに構成要素 [E] を加えた以外は実施例 1～12 と同様にして、表 2～3 に示すとおり配合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。得られた硬化物および繊維強化複合材料の試験を行い、構成要素 [E] を 40 質量%以内で配合した場合も優れた物性が得られた。

[0079] <実施例 1、19～21>

構成要素 [A]、[B]、[C]、[D] の配合比を固定し、構成要素 [A] を HP-820（カテコール型）、EX-201（レゾルシノール型）、EX-203（ヒドロキノン型）、YDC-1312（ヒドロキノン型）に変えて配合し、得られた硬化物および繊維強化複合材料の試験を行い、目標とする弾性率、Tg、経糸引張強度および経糸圧縮強度が得られた。中でもオルト位の構造を有するカテコール型が最も経糸引張強度および経糸圧縮強度が高く、次いでメタ位のレゾルシノール型、次いでパラ位のヒドロキノン型の序列となった。

[0080] <実施例 17、22>

実施例 17 の構成要素 [D] をセイカキュア S に変えた以外は同様に配合

し、得られた硬化物および繊維強化複合材料の試験を行い、目標とする弾性率、T_g、経糸引張強度および経糸圧縮強度が得られた。3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンを用いた実施例17のほうが、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンを用いた実施例22に比べ、高い樹脂弾性率および経糸圧縮強度が得られた。

[0081] <比較例1～7>

表4に示すとおり、比較例1のように構成要素[A]を含まない場合、硬化物の弾性率および経糸圧縮強度が低下した。比較例2のように構成要素[B]を含まない場合、硬化物の弾性率、T_gおよび経糸圧縮強度が低下した。比較例3のように構成要素[A]および[C]を含まない場合、経糸引張強度が低下した。比較例4～6のように構成要素[B]および[C]を含まない場合、硬化物のT_gが低下し、比較例6ではさらに弾性率および経糸圧縮強度が低下した。

[0082] <実施例17、30>

エポキシ樹脂組成物の調製時に熱可塑性樹脂粒子を入れた以外は、実施例17と同様に織物プリプレグを作製し、繊維強化複合材料の層間樹脂層を形成し、繊維強化複合材料の耐衝撃性を実施例17の場合と比較した。熱可塑性樹脂粒子を付与した実施例30では、実施例17に比べ、耐衝撃性が向上している事が確認できた。

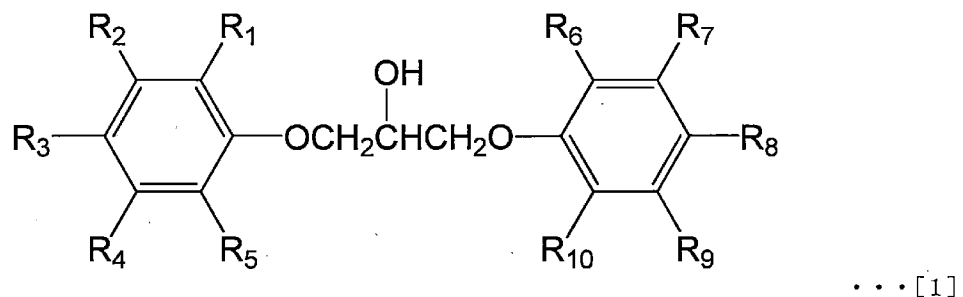
産業上の利用可能性

[0083] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、炭素繊維強化複合材料としたとき、これまでなし得なかった引張強度、圧縮強度を与えるエポキシ樹脂組成物であり、これにより得られる炭素繊維強化複合材料は、これまで適用が困難であった航空機や自動車等の構造部材として好適に用いられ有用である。

請求の範囲

【請求項1】 少なくとも次の構成要素 [A] ～ [D] を含むエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂総量 100 質量％に対して構成要素 [A] を 5 ～ 50 質量％と構成要素 [B] を 20 ～ 95 質量％含むエポキシ樹脂組成物。

[A] : 1, 2-ビス (グリシジルオキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (グリシジルオキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (グリシジルオキシ) ベンゼン、それらの誘導体、一般式 [1] で表される構造を有するエポキシ樹脂、からなる群から選ばれる少なくとも一つのエポキシ樹脂 [化1]



(ただし一般式 [1] 中、 $R_1 \sim R_5$ のうちの少なくとも 1 つ、 $R_6 \sim R_{10}$ のうちの少なくとも 1 つがグリシジルエーテル基であり、それ以外の $R_1 \sim R_{10}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 4 以下の脂肪族炭化水素基のいずれかを表す。)

[B] : 分子内に 3 個以上のグリシジル基を有するグリシジルアミン型エポキシ樹脂

[C] : エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂

[D] : エポキシ樹脂硬化剤

【請求項2】 エポキシ樹脂 [A] がカテコール型である請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 構成要素 [C] の T_g が、 200°C 以上である請求項 1 または 2 に

記載のエポキシ樹脂組成物。

- [請求項4] 構成要素 [C] が、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホンからなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項1～3のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項5] エポキシ樹脂組成物の総量100質量%に対して、構成要素 [C] の配合量が1～20質量%である請求項1～4のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項6] 構成要素 [D] が、室温で固形である請求項1～5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項7] 構成要素 [D] が、芳香族アミンである請求項1～6のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項8] 構成要素 [D] が、分子内に1～4個のフェニル基を有し、そのうち少なくとも1個のフェニル基がオルト位またはメタ位にアミノ基を有する芳香族ポリアミンである請求項1～7のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項9] さらに構成要素 [E] : 2官能エポキシ樹脂を含む請求項1～8のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項10] 構成要素 [E] がビスフェノールA型エポキシ樹脂またはビスフェノールF型エポキシ樹脂である請求項9に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項11] エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂総量100質量%に対して、構成要素 [E] を40質量%以下含む請求項9または10に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を炭素繊維に含浸させてなるプリプレグ。
- [請求項13] 炭素繊維表面上またはエポキシ樹脂組成物中に数平均粒径が5～50 μm の熱可塑性樹脂粒子が配置されてなる請求項12記載のプリプレグ。

レグ。

[請求項14] 請求項1～11のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物および炭素繊維を含む炭素繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058271

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/20(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/20, C08J5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-298713 A (Toray Industries, Inc.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims; paragraphs [0036], [0039], [0052] to [0059]; example 2 (Family: none)	1, 3-14 2
A	WO 2012/111764 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 23 August 2012 (23.08.2012), claims; examples & US 2013/0330478 A1 claims; examples & EP 2676984 A1 & CA 2827464 A & CN 103380161 A	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 April 2016 (27.04.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058271

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-162619 A (Toray Industries, Inc.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2004-269861 A (Toray Industries, Inc.), 30 September 2004 (30.09.2004), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2001-31783 A (Toray Industries, Inc.), 06 February 2001 (06.02.2001), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2000-86742 A (Hitachi, Ltd.), 28 March 2000 (28.03.2000), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 10-202814 A (Somar Corp.), 04 August 1998 (04.08.1998), claims; examples (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/20(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/20, C08J5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2005-298713 A (東レ株式会社) 2005. 10. 27, 特許請求の範囲、[0036][0039][0052]-[0059]、実施例 2 (ファミリーなし)	1、3-14 2
A	WO 2012/111764 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2012. 08. 23, 特許請求の範囲、実施例 & US 2013/0330478 A1、特許請求の範囲、実施例 & EP 2676984 A1 & CA 2827464 A & CN 103380161 A	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 04. 2016

国際調査報告の発送日

17. 05. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保 道弘

4 J

4514

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-162619 A (東レ株式会社) 2011. 08. 25, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2004-269861 A (東レ株式会社) 2004. 09. 30, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2001-31783 A (東レ株式会社) 2001. 02. 06, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2000-86742 A (株式会社日立製作所) 2000. 03. 28, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 10-202814 A (ソマール株式会社) 1998. 08. 04, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14