

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-2003

(P2007-2003A)

(43) 公開日 平成19年1月11日(2007.1.11)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00		4FO72
CO8J 5/24	(2006.01)	CO8J 5/24	CFC	4J002
CO8K 7/06	(2006.01)	CO8K 7/06		
CO8L 63/00	(2006.01)	CO8L 63/00	Z	
CO8L 71/02	(2006.01)	CO8L 71/02		
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 19 頁)				

(21) 出願番号	特願2005-180451 (P2005-180451)	(71) 出願人	000003159
(22) 出願日	平成17年6月21日 (2005.6.21)		東レ株式会社
(出願人による申告) 平成16年度、経済産業省、「次世代構造部材創製・加工技術開発」委託研究、産業再生法第30条の適用を受ける特許出願		(72) 発明者	荒井 信之
			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
		(72) 発明者	富岡 伸之
			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
		(72) 発明者	夏目 憲光
			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
		(72) 発明者	吉岡 健一
			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
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物および繊維強化複合材料中間体

(57) 【要約】

【課題】

高コストなオートクレーブなどによる加熱工程を必要とせず、活性エネルギー線で硬化可能でありながら、マトリックス樹脂と強化繊維との接着性を強固なものとし、それを硬化させてなる成形体にショートビーム強度などの優れた機械特性を付与することが出来る繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物および繊維強化複合材料中間体を提供することにある。

【解決手段】

少なくとも次の構成要素(A)、(B)、(C)を含み、構成要素(A)と構成要素(B)との溶解性パラメーターSP値の差の絶対値が5を超えないことを特徴とする繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物。

(A) カチオン重合性化合物

(B) 熱可塑性樹脂

(C) カチオン重合開始剤

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも次の構成要素（A）、（B）、（C）を含み、構成要素（A）と構成要素（B）との溶解性パラメーター S P 値の差の絶対値が 5 を超えないことを特徴とする繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物。

（A）カチオン重合性化合物

（B）熱可塑性樹脂

（C）カチオン重合開始剤

【請求項 2】

構成要素（A）と構成要素（B）との溶解性パラメーター S P 値の差の絶対値が 3 を超えない請求項 1 に記載の繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物。 10

【請求項 3】

構成要素（B）が、次の一般式（1）～（5）より選ばれる部分構造を 1 個以上有する請求項 1～2 に記載の繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物。

【化 1】



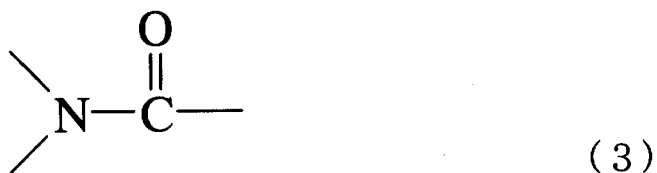
【化 2】

20



【化 3】

30

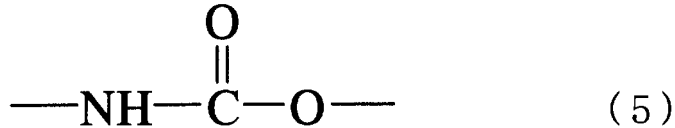


【化 4】

40



【化 5】



10

【請求項 4】

構成要素 (B) が、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリフェニルスルホンおよびポリウレタンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1～3 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物。

【請求項 5】

構成要素 (B) は、そのガラス転移温度 (T_g) が少なくとも 150°C であり、かつ構成要素 (A) と反応しうる末端官能基を有する請求項 1～4 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物。

20

【請求項 6】

構成要素 (B) が、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホンおよびポリフェニルスルホンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 5 に記載の繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物。

【請求項 7】

構成要素 (A) が、エポキシ樹脂および／またはオキセタン樹脂である請求項 1～6 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物。

【請求項 8】

構成要素 (A) が、次の一般式 (6) で示される部分構造を有する請求項 1～7 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物。

30

【化 6】



40

【請求項 9】

構成要素 (A) 100 重量部に対して、構成要素 (B) を 0.5～50 重量部配合してなる請求項 1～8 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物を強化繊維に含浸させてなる繊維強化複合材料中間体。

【請求項 11】

強化繊維が、炭素繊維である請求項 10 に記載の繊維強化複合材料中間体。

【請求項 12】

繊維強化複合材料中間体がプリプレグである請求項 10 に記載の繊維強化複合材料中間

50

体。

【請求項 1 3】

構成要素 (B) と強化繊維とを含んでなるプリフォームに、構成要素 (A) と構成要素 (C) とを含む樹脂組成物を含浸させてなる繊維強化複合材料中間体。

(A) カチオン重合性化合物

(B) 熱可塑性樹脂

(C) カチオン重合開始剤

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、カチオン重合で硬化可能でありながら、マトリックス樹脂と強化繊維との接着性を強固なものとし、それを硬化させてなる成形体にショートビーム強度などの優れた機械特性を付与することが出来る繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物および繊維強化複合材料中間体に関するものであり、かかる樹脂組成物および繊維強化複合材料中間体は特に航空機部材、衛星、ロケット、宇宙往還機などの宇宙機部材および自動車部材などに好適に用いられる。

【背景技術】

【0002】

ガラス繊維、炭素繊維およびアラミド繊維などの強化繊維と、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネート樹脂およびビスマレイミド樹脂などの樹脂硬化物からなる繊維強化複合材料は、軽量でありながら、強度や剛性や耐衝撃性などの機械物性に優れるため、航空機部材、宇宙機部材、人工衛星部材、自動車部材、鉄道車両部材、船舶部材およびスポーツ用具部材などの数多くの分野に応用されてきた。これらの分野のうち、航空機部材と宇宙機部材では、特に優れた機械物性や耐熱性が要求されるため、強化繊維としては炭素繊維が最もよく用いられ、マトリックス樹脂としては熱硬化性樹脂のうち、優れた耐熱性、弾性率および耐薬品性を有し、かつ硬化収縮が小さいエポキシ樹脂とポリアミンとの組み合わせが最もよく用いられている。これらの繊維強化複合材料の製造方法には、オートクレーブなどによる加熱・加圧成形が主流であるが、これが成形の高コスト化、成形設備の大型化、設備による成形サイズの制限、複雑形状成形の難しさの問題、成形物中の残留熱応力による強度低下やクラックの発生などを招いてしまう（例えば、特許文献 1 参照）。

20

30

【0003】

前述の問題点を考慮して近年、加熱工程を必要としない繊維強化複合材料の成形方法の確立が重要視されている。その代表例が電子線、紫外線あるいは可視光など活性エネルギー線による硬化である。

【0004】

炭素繊維に含浸させたマトリックス樹脂に活性エネルギー線を照射して内部まで硬化させるには、硬化の開始反応が活性エネルギー線に対し高い感度をもち、かつ停止反応の起こりにくいマトリックス樹脂が必要になる。特許文献 2 では、このようなマトリックス樹脂として重合性不飽和化合物、有機ホウ素化合物および酸性化合物からなる重合開始剤を含有する組成物を炭素繊維に含浸し、光照射して炭素繊維強化複合材料を成形することが記載されている。しかし、ここで記載されているマトリックス樹脂は重合性不飽和化合物を用いたラジカル重合性の樹脂組成物であり、1) 酸素による重合阻害を受け易い、2) 硬化時の体積収縮が大きい、3) 臭気、皮膚刺激性が強い、4) 耐熱性および機械物性があまり高くないなどの問題点を有しており、適用できる用途が限定される。

40

【0005】

これらの課題を解決する手段としては、カチオン重合性のマトリックス樹脂を用いた組成物を用いる方法がある。カチオン重合性樹脂組成物は、ラジカル重合性樹脂組成物に比べて、一般に酸素による重合阻害をうけにくく、成分の揮発性が少ないため低臭気、低刺

50

激性であり、特にエポキシ樹脂を用いたカチオン重合性樹脂組成物は硬化時の体積収縮が小さく、耐熱性、機械特性に優れる。

【0006】

しかしながら、カチオン重合性のマトリックス樹脂は、その硬化物がポリエーテル構造主体の骨格となるため、硬化物がポリオール構造主体の骨格となるアミン硬化性のマトリックス樹脂に比べて、極性官能基が少ないために炭素繊維との接着性が悪く、成形体のショートビーム強度などの機械特性が劣るものであった（例えば、非特許文献1参照）。

【特許文献1】特開2004-050574号公報

【特許文献2】特開平9-296016号公報

【非特許文献1】第29回複合材料シンポジウム（2004）講演要旨集P87-88

【特許文献3】特表2004-506789号公報

【特許文献4】米国特許第4231951号明細書

【特許文献5】米国特許第4256828号明細書

【特許文献6】特開平10-24496号公報

【特許文献7】特開平11-263804号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的はこうした現状に鑑み、高コストなオートクレーブなどによる加熱工程を必要とせず、活性エネルギー線で硬化可能でありながら、マトリックス樹脂と強化繊維との接着性を強固なものとし、それを硬化させてなる成形体にショートビーム強度などの優れた機械特性を付与することが出来る繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物および繊維強化複合材料中間体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物は、前記課題を解決するために、次の構成を有する。すなわち、少なくとも次の構成要素（A）、（B）、（C）を含み、構成要素（A）と構成要素（B）との溶解性パラメーターSP値の差の絶対値が5を超えないことを特徴とする繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物である。

【0009】

（A）カチオン重合性化合物

（B）熱可塑性樹脂

（C）カチオン重合開始剤

また、本発明の繊維強化複合材料中間体は、前記課題を解決するために、次の構成を有する。すなわち、前記繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物を強化繊維に含浸させてなる繊維強化複合材料中間体、または、前記構成要素（B）と強化繊維とを含んでなるプリフォームに、前記構成要素（A）と構成要素（C）とを含む樹脂組成物を含浸させてなる繊維強化複合材料中間体である。

【発明の効果】

【0010】

本発明は、高コストなオートクレーブなどによる加熱工程を必要とせず、活性エネルギー線で硬化可能でありながら、マトリックス樹脂と強化繊維との接着性を強固なものとし、それを硬化させてなる成形体にショートビーム強度などの優れた機械特性を付与する繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物および繊維強化複合材料中間体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物は、構成要素（A）、構成要素（B）および構成要素（C）を含むものである。

【0012】

本発明において構成要素（A）としては、一般に知られているカチオン重合性基を有するモノマー、オリゴマーやポリマーであれば特に限定されないが、例えば、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ビシクロオルソエステル樹脂、スピロオルソカーボネート樹脂、チイラン樹脂、オキセタン樹脂などを挙げることができる。

【0013】

なかでも、耐熱性および活性エネルギー線硬化性をより有する点からエポキシ樹脂またはオキセタン樹脂、あるいはその混合物が好ましく用いられる。

【0014】

エポキシ樹脂としては、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1,2-ブチレンオキサイド、1,3-ブタジエンモノオキサイド、1,2-ドデシレンオキサイド、エピクロロヒドリン、1,2-エポキシデカン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、リモネンオキサイド、 α -ピネンオキサイド、3-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-ビニルシクロヘキセンオキサイドなどの単官能のモノマー、1,1,3-テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンジオキサイド、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レート、3,4-エポキシシクロヘキシルペンチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ジ(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、o-, m-, p-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン環含有エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル、信越シリコン社製のK-62-722や東芝シリコン社製のUV9300などのエポキシシリコンのような多官能エポキシ樹脂などを挙げることができる。

【0015】

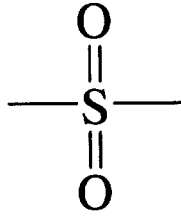
オキセタン樹脂としては、3,3-ジメチルオキセタン、3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン、2-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、1,4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、レゾルシノールビス(3-メチル-3-オキセタニルエチル)エーテル、m-キシリレンビス(3-エチル-3-オキセタニルエチルエーテル)、ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-{[3-(トリエトキシシリル)プロポキシ]メチル}オキセタン、オキセタニルシルセスキオキサン、フェノールノボラック型オキセタンなどを挙げることができる。これらエポキシ樹脂およびオキセタン樹脂は、単独もしくは2種以上を併用して用いても差し支えない。

【0016】

かかる構成要素（A）として、強化繊維との接着性、カチオン重合性、構成要素（B）の熱可塑性樹脂との相溶性が極めて優れる点から極性官能基である一般式（6）よりなる部分構造を有する化合物が好ましく用いられる。また、一般式（6）は剛直骨格でもあるため、それを含む化合物を用いた樹脂組成物は、高耐熱、高弾性率を有する硬化物となる。

【0017】

【化 1】



(6)

10

【0018】

かかる化合物としては、具体的には、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂である“エピクロン”（登録商標）EXA-1514、変性ビスフェノール S 型エポキシ樹脂である“エピクロン”（登録商標）EXA-4004、ビスフェノール S 骨格とクレゾール骨格を有するエポキシ樹脂である“エピクロン”（登録商標）EXA-4800（以上、大日本インキ（株）製）などが挙げられる。

【0019】

本発明において、一般式（6）よりなる部分構造を有する化合物を、構成要素（A）の重量あたり、好ましくは 5～80 重量％、より好ましくは 10～60 重量％配合する。かかる配合量が少なすぎるとマトリックス樹脂と強化繊維との接着性の効果が十分でない場合があり、多すぎると繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物の粘度が過剰に上昇し作業性が低下する場合がある。

20

【0020】

本発明において、構成要素（B）である熱可塑性樹脂を配合することにより、マトリックス樹脂と強化繊維との接着性向上が可能となる。加えて、マトリックス樹脂の粘度制御、マトリックス樹脂の靱性向上、マトリックス樹脂の耐衝撃性向上、ならびにプリプレグの取扱性向上の効果が発現される。本発明では、構成要素（B）として、1 種類の熱可塑性樹脂を用いても良いし、複数種の熱可塑性樹脂を併用することもできる。

【0021】

構成要素（B）が、前述のような効果を発現する機構は、カチオン重合性化合物に溶解した熱可塑性樹脂の分子鎖の絡み合いによるものと考えられる。したがって、熱可塑性樹脂はカチオン重合性化合物に可溶であることが好ましい。また、熱可塑性樹脂がカチオン重合性化合物に可溶であっても、両者の相溶性が低いと、熱可塑性樹脂の分子鎖が十分に広がらず絡み合いの効果が得られないため、十分な改良効果を得にくい。

30

【0022】

これらの溶解性および相溶性の指標として、分子構造から計算できる溶解性パラメーター SP 値を用いることができる。十分な溶解性および相溶性を得るためには、用いられる熱可塑性樹脂の SP 値と、用いられるカチオン重合性化合物の SP 値の差の絶対値が、5 を超えないこと、好ましくは 3 を超えないこと、より好ましくは 1.5 を超えないことが必要である。SP 値の差の絶対値が 5 を超えてしまうと、カチオン重合性化合物に熱可塑性樹脂が必要な程度まで溶解せず、マトリックス樹脂と強化繊維との接着性向上効果が発揮されない。SP 値の差の絶対値を小さくするには、カチオン重合性化合物の原料の選択と配合比の最適化、熱可塑性樹脂の構造の選択等の手段を適宜講じることによって行なうことができる。なお、カチオン重合性化合物が混合物である場合には、各原料の SP 値に重量分率を掛け合わせた値の総和として計算された平均値が用いられる。

40

【0023】

構成要素（B）として、極性の高い官能基、特に一般式（1）～（5）より選ばれる部分構造を有する熱可塑性樹脂を用いると、マトリックス樹脂と強化繊維との接着性が更に改善される。

【0024】

50

【化 2】



【0 0 2 5】

【化 3】



10

【0 0 2 6】

【化 4】



20

【0 0 2 7】

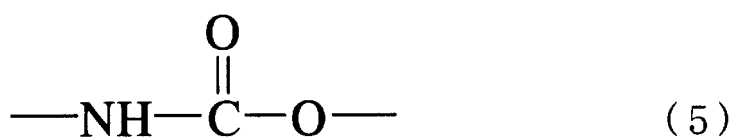
【化 5】



30

【0 0 2 8】

【化 6】



40

【0 0 2 9】

具体的には、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリウレタンなどを挙げることが出来る。また、市販品としては、例えば、ポリビニルブチラールおよびポリビニルホルマールとして、“デンカブ

50

チラール”（登録商標）および“デンカホルマール”（登録商標）（電気化学工業（株）製）、“ビニレック”（登録商標）（チッソ（株）製）、ポリアミドとして“マクロメルト”（登録商標）（ヘンケル白水（株）製）、“アミラン”（登録商標）CM4000（東レ（株）製）、ポリイミドおよびポリエーテルイミドとして“メルディン”（登録商標）（三井化学（株））および“ウルテム”（登録商標）（ジェネラル・エレクトリック社製）、“Matrimid”5218（チバ社製）、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンとして、“UDEL”（登録商標）（帝人アモコ（株）製）および“スミカエクセル”（登録商標）（住友化学（株）製）、“RADEL”（登録商標）（帝人アモコ（株）製）、ポリウレタンとして“レザミン”（登録商標）（大日精化工業（株））などを使用することができる。

10

【0030】

なかでも、良好な耐熱性を得るためには、構成要素（B）のガラス転移温度（ T_g ）が少なくとも 150°C 必要であり、好ましくは 170°C 以上必要である。ガラス転移温度が、 150°C 未満であると、成形体として用いた時に熱による変形を起こしやすくなる場合がある。さらに、この熱可塑性樹脂の末端官能基としては、第1級アミン、第2級アミン、水酸基、カルボキシ基、チオール基、酸無水物などのものがカチオン重合性化合物と反応することが出来、好ましく用いられる。具体的には、末端官能基が水酸基のものとして、ポリエーテルスルホンの市販品である“スミカエクセル”（登録商標）5003P（住友化学（株）製）、末端官能基がアミンのものとして、上記特許文献3に記載されるようなポリエーテルスルホンとポリエーテルエーテルスルホンの共重合体オリゴマー、末端官能基がアミンと酸無水物の両方を含むものとして、ポリエーテルイミドの市販品である“ウルテム”1000、“ウルテム”1010、“ウルテム”1040（以上ジェネラル・エレクトリック社製）などが挙げられる。

20

【0031】

なお、ガラス転移温度は、熱可塑性樹脂を約10mg精秤し、JIS K7121に従い、温度範囲 $25^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件下で昇温し示差走査熱量分析装置にてガラス転移温度測定を行う。具体的には、得られた曲線の階段状変化を示す部分において、各ベースラインの延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる点の温度をガラス転移温度とし、得られたガラス転移温度を耐熱性の指標とする。

30

【0032】

本発明において、カチオン重合性化合物100重量部に対して、構成要素（B）を、好ましくは0.5～50重量部、より好ましくは1～30重量部配合する。構成要素（B）の配合量が0.5重量部未満であるとマトリックス樹脂と強化繊維との接着性の効果が十分でない場合があり、50重量部を超えると繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物の粘度が過剰に上昇し作業性が低下したり、あるいは硬化物中で粗大分離して強度を低下させる場合がある。

【0033】

本発明において用いられる構成要素（C）としては、光、電子線、X線等の活性エネルギー線あるいは熱の作用によってルイス酸またはプロトン酸を発生しうるものなら特に限定されるものではないが、例えば、ルイス酸のジアゾニウム塩、ルイス酸のヨードニウム塩、ルイス酸のスルホニウム塩、ルイス酸のセレノニウム塩、スルホン酸エステル、鉄-アレーン化合物、シラノール-アルミニウム錯体等の各種化合物が挙げられ、好ましくは、ルイス酸のヨードニウム塩化合物および／またはルイス酸のスルホニウム塩化合物が用いられる。

40

【0034】

ルイス酸のヨードニウム塩化合物および／またはルイス酸のスルホニウム塩化合物としては、例えば、上記特許文献4に記載されたようなアリアルスルホニウム錯塩；上記特許文献5に記載されたような芳香族ヨードニウム錯塩及び芳香族スルホニウム錯塩；上記特許文献6に記載されたような芳香族スルホニウム錯塩；上記特許文献7に記載されたよう

50

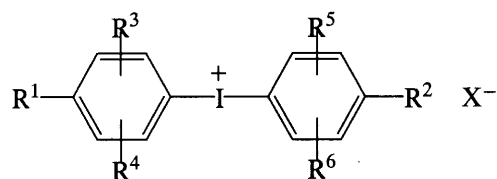
な芳香族ヨードニウム錯塩などをあげることが出来、本発明では、これらを単独または複数種併用して使用することが出来る。

【0035】

なかでも、一般式(7)で表されるルイス酸のヨードニウム塩化合物が好ましく用いられる。

【0036】

【化7】



(7)

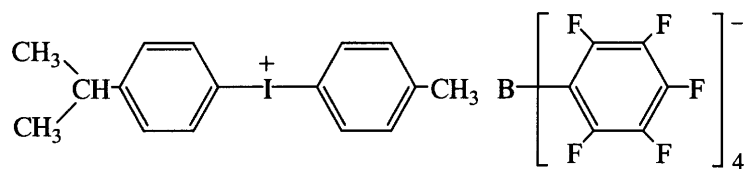
10

【0037】

一般式(7)で表されるルイス酸のヨードニウム塩化合物の具体例としては、下記の化合物などをあげることが出来、本発明では、これらを単独または複数種併用して使用することができる。

【0038】

【化8】

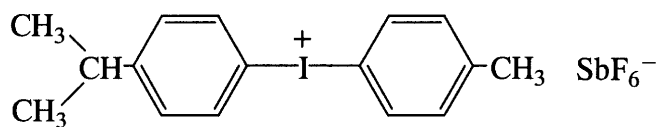


(8)

20

【0039】

【化9】

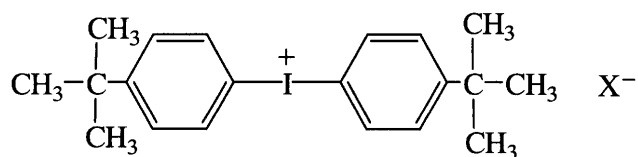


(9)

30

【0040】

【化10】

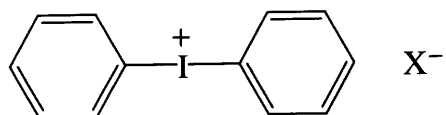


(10)

40

【0041】

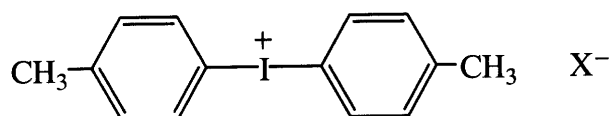
【化 1 1】



(1 1)

【0 0 4 2】

【化 1 2】

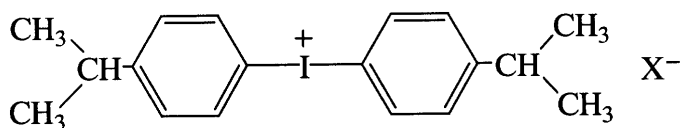


(1 2)

10

【0 0 4 3】

【化 1 3】

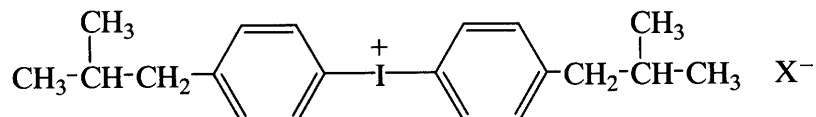


(1 3)

20

【0 0 4 4】

【化 1 4】

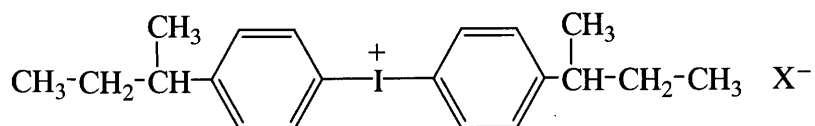


(1 4)

30

【0 0 4 5】

【化 1 5】

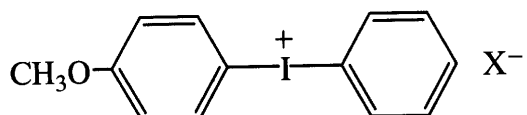


(1 5)

40

【0 0 4 6】

【化 1 6】



(1 6)

【0 0 4 7】

(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基のいずれかを示し、それぞれ 50

の R^1 、 R^2 は互いに同一であっても異なってもよく、また、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、アルキル基のいずれかを示し、それぞれの R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は互いに同一であっても異なってもよく、さらに、 X は $B(C_6F_5)_4$ 、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 、 CF_3SO_3 、 FSO_3 、 ClO_4 、 F_2PO_2 のいずれかを示す。)

本発明において、構成要素 (A) 100 重量部に対して、構成要素 (C) を、好ましくは 0.01 ~ 20 重量部、より好ましくは 0.1 ~ 10 重量部配合する。構成要素 (C) の配合量が上記範囲より少ないと繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物の活性エネルギー線による硬化性が低下する場合があります、逆に上記範囲を上回ると繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物の硬化物の機械特性が低下する場合があります。

10

【0048】

本発明において、構成要素 (C) のカチオン重合開始反応を促進する目的で、光増感剤を用いることが出来る。光増感剤としては、例えば、アクリジンオレンジ、アクリジンイエロー、ベンゾフラビン、セトフラビン T、フォスフィン R などの色素、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、チオキサントンの誘導体、アントラキノン、アントラキノンの誘導体、アントラセン、1,2-ベンズアントラセン、アントラセンの誘導体、ペリレン、ペリレンの誘導体、ベンゾフェノン、ベンゾフェノンの誘導体、ピレン、ピレンの誘導体、フェノチアジン、2-クロロフェノチアジン、2-メトキシフェノチアジン、フェノチアジンの誘導体、コロネン、コロネンの誘導体、ベンゾフェノン、ベンゾフェノンの誘導体、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、9,10-アントラキノン、アントラキノンの誘導体、フルオレノン、9-フルオレノン、フルオレノンの誘導体、テトラセン、テトラセンの誘導体などをあげることが出来、本発明では、これらを単独または複数種併用して使用することが出来る。

20

【0049】

本発明において、繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物に、任意の成分として、重合促進剤、有機粒子、無機粒子などの他成分を配合することもできる。

【0050】

上記の重合促進剤としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリビニルアルコール、ベンジルアルコール、ピペロニルアルコール、 ϵ -カプロラクトンポリオールなどのアルコール類が好ましく用いられる。このような重合促進剤を配合することにより、活性エネルギー線硬化性の向上効果がある。

30

【0051】

本発明において、繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物に配合する有機粒子としては、ゴム粒子及び熱可塑性樹脂粒子が好ましい。これらの粒子は、マトリックス樹脂の韌性向上、繊維強化複合材料の耐衝撃性向上の効果を有する。

【0052】

かかるゴム粒子としては、架橋ゴム粒子、及び架橋ゴム粒子の表面に異種ポリマーをグラフト重合したコアシェルゴム粒子が好ましく用いられる。市販の架橋ゴム粒子としては、カルボキシル変性のブタジエン-アクリロニトリル共重合体の架橋物からなる FX-501、FX-602 (日本合成ゴム (株) 製)、アクリルゴム微粒子からなる CX-MN シリーズ (日本触媒 (株) 製)、YR-500 シリーズ (東都化成 (株) 製) などを使用することができる。また、市販のコアシェルゴム粒子としては、例えば、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体からなる“パラロイド” (登録商標) EXL-2655 (呉羽化学工業 (株) 製)、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体からなる“スタフィロイド” (登録商標) AC-3355、TR-2122 (武田薬品工業 (株) 製)、アクリル酸ブチル・メタクリル酸メチル共重合体からなる“PARALOID” (登録商標) EXL-2611、EXL-3387 (Rohm & Haas 社製) な

40

50

どを使用することができる。

【0053】

また、熱可塑性樹脂粒子としては、ポリアミド又はポリイミドの粒子が好ましく用いられる。市販のポリアミド粒子として、SP-500（東レ（株）製），“オルガソール”（登録商標）（ATOCHEM社製）などを使用することができる。

【0054】

本発明において、繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物に配合する無機粒子としては、シリカ、アルミナ、スメクタイト、合成マイカ、炭酸カルシウム、タルク、クレー、ガラス粉、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化バリウムなどが好ましい。これらの無機粒子は、主として樹脂組成物の増粘などのレオロジー制御、揺変性付与の効果を有する。 10

【0055】

本発明において用いられる強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、あるいはこれらを組合せたものなどが使用される。なかでも、軽量化と高強度化が求められる用途（例えば、航空機や宇宙機部材など）においては、優れた比強度と比弾性率を有する炭素繊維が好ましく使用される。

【0056】

強化繊維の形態や配列については、特に限定されず、一方向に引き揃えた長繊維、トウ、織物、不織布、マット、ニット、組み紐、ロービング、チョップド等から適宜選択できるが、軽量、耐久性がより高い水準にある繊維強化複合材料を得るためには、強化繊維が、一方向に引き揃えた長繊維、織物、トウ、ロービング等連続繊維の形態であるのが好ましい。 20

【0057】

また、強化繊維の形態としてはプリフォームを適用することができる。ここで、プリフォームとは通常、長繊維の強化繊維からなる織物基布を積層したもの、またはこれをステッチ系により縫合一体化したもの、あるいは立体織物・編組物などの繊維構造物を意味する。

【0058】

本発明の繊維強化複合材料中間体は、ハンドレイアップ法、FW法（フィラメントワインディング法）、プルトルージョン法、RTM法（レジン・トランスファー・モールドイング法）、レジン・フィルム・インフュージョンなどの方法によって製造することができる。 30

【0059】

ハンドレイアップ法は、強化繊維に樹脂を含浸させ、所定の枚数積層して中間体を得る方法である。FW法は、マンドレル等に樹脂を含浸せしめた繊維束を所定の方向に巻き付けて中間体を得る方法である。プルトルージョン法は、強化繊維に樹脂を浸漬後、金型より強化繊維を引き抜きながら金型中で含浸させて中間体を得る方法である。RTM法は、型枠内に強化繊維を予め配置しておき、その後樹脂を注入して中間体を得る方法である。レジン・フィルム・インフュージョンは、予め強化繊維に樹脂を付着させたプリフォームを配置させて中間体を得る方法である。特に、型枠内に強化繊維を予め配置しておき、その後樹脂を注入して含浸させるRTM法は、比較的、形状が複雑な繊維強化複合材料を、短時間で大量生産することが出来ることから、好ましく用いられる。 40

【0060】

本発明による複合材料成形用中間体は、強化繊維に未硬化のマトリックス樹脂を繊維を一方向に引き揃えたシート、リボン、クロス、テープなどの状態として含浸して得られる中間体である、いわゆるプリプレグとしても使用できる。このプリプレグは、繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物をメチルエチルケトン、メタノールなどの溶媒に溶解して低粘度化し、強化繊維に含浸させるウェット法や、繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物を加熱により低粘度化し、強化繊維に含浸させるホットメルト法（ドライ法 50

）などの方法により製造される。

【0061】

まず、ウェット法は、強化繊維を繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物の溶液に浸漬した後引き上げ、オープンなどを用いて溶媒を蒸発させてプリプレグを得る方法である。一方、ホットメルト法は、加熱により低粘度化した繊維強化複合材料用カチオン重合性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、繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物を離型紙などの上にコーティングしたフィルムをまず作製し、次いで、強化繊維の両側或いは片側から該フィルムを重ね、加熱加圧することにより、樹脂を含浸させてプリプレグを得る方法である。これらの中でも、ホットメルト法がプリプレグ中に残留する溶媒がないため好ましい方法である。

10

【0062】

また、本発明の繊維強化複合材料中間体は、構成要素（B）と強化繊維とを含むプリフォームに、構成要素（A）と構成要素（C）とを含む樹脂組成物を含浸させる方法で作製することもできる。例えば、この繊維強化複合材料中間体を作製するためには、型枠内に熱可塑性樹脂をバインダーとして強化繊維を固定したプリフォームを予め配置しておき、カチオン重合性化合物とカチオン重合開始剤からなる樹脂組成物を注入して含浸させるRTM法が好ましく用いられる。

得られる繊維強化複合材料の強度と弾性率は、強化繊維量に大きく依存する。つまり一定量の強化繊維を含有する場合、組合せる樹脂の量を少なくするほど、繊維強化複合材料や最終製品の性能をほぼ一定に維持したままで、製品重量を軽量化することができる。このような目的等のため、本発明における繊維強化複合材料中間体および繊維強化複合材料全重量に対する強化繊維の含有量は、好ましくは40～90重量%であり、より好ましくは50～80重量%であり、さらに好ましくは50～70重量%である。強化繊維の含有量が40重量%未満の場合は、軽量化効果が十分でない場合があり、90重量%を超えると樹脂量が少ないため複合材料中にボイドが残存し、機械特性が低下する場合がある。

20

【0063】

繊維強化複合材料中間体に使用される強化繊維の目付は、好ましくは10～400 g/m²であり、より好ましくは100～300 g/m²である。強化繊維の目付が10 g/m²に満たないと、繊維強化複合材料中間体に割れが発生しやすく、取扱性が著しく悪化する。また、強化繊維の目付が400 g/m²を超えると、含浸時に樹脂が厚み方向の中央部まで到達せず、未含浸部を有する繊維強化複合材料中間体となり、硬化時にボイドが残存し、成形体の物性低下を招く可能性がある。

30

【実施例】

【0064】

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。実施例で用いた樹脂原料、また、プリプレグの作製、溶解性パラメーターの評価、ショートビーム強度の測定、プリプレグの取扱性の評価方法を以下に示す。各実施例で用いた繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物の組成、溶解性パラメーターの評価、ショートビーム強度の結果は、表1に纏めて示した。

【0065】

40

<樹脂原料>

カチオン重合性樹脂組成物の調製には次の市販品および試薬から選択した。

（1）カチオン重合性化合物

- ・“エポトート”（登録商標）YD128（東都化成（株）製）：ビスフェノールA型エポキシ樹脂
- ・“エピクロン”（登録商標）EXA-1514（大日本インキ（株）製）：ビスフェノールS型エポキシ樹脂
- ・NC-3000（日本化薬（株）製）：ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂

（2）熱可塑性樹脂

- ・“スミカエクセル”（登録商標）5003P（住友化学（株）製）：ポリエーテルスル

50

ホン

- ・ “ウルテム”（登録商標）1010（ジェネラル・エレクトリック社製）：ポリエーテルイミド
 - ・ “ビニレック”（登録商標）K（チッソ（株）製）：ポリビニルホルマール
 - ・ “ゴーセナール”（登録商標）NL05（日本合成（株）製）：ポリビニルアルコール
- （3）カチオン重合開始剤
- ・ “ロードシル”（登録商標）2074（ローディアジャパン（株）製）：一般式（8）
- ）で表されるヨードニウム塩化合物。

【0066】

＜プリプレグの作製＞

10

[実施例1～6]

表1に示す所定の比率で混合した構成要素（A）であるカチオン重合性化合物を100℃の温度で加温した状態で均一になるまで良く攪拌し、カチオン重合性化合物の混合物を得た。次に、150℃の温度まで加温し、構成要素（B）である熱可塑性樹脂を加え均一に溶解するまで良く攪拌した。続いて、80℃の温度まで降温し、構成要素（C）である“ロードシル”2074を加え均一に溶解するまで良く攪拌し繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物を得た。

【0067】

つぎに、繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物をナイフコーターを用いてフィルム化し、このフィルム上に炭素繊維“トレカ”（登録商標）T700G（東レ（株）製、引張弾性率：240GPa、引張強度：4.9GPa、フィラメント数：24000）を並べ、加熱、含浸させて得られた炭素繊維目付190g/cm²、樹脂含有率40重量%の一方向プリプレグを作製した。

20

[比較例1～3]

表1に示す所定の比率で混合した構成要素（A）であるカチオン重合性化合物を100℃の温度で加温した状態で均一になるまで良く攪拌し、カチオン重合性化合物の混合物を得た。続いて、構成要素（C）である“ロードシル”2074を加え、80℃の温度で加温した状態で均一になるまで良く攪拌し繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物を得た。

【0068】

30

つぎに、繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物をナイフコーターを用いてフィルム化し、このフィルム上に炭素繊維“トレカ”（登録商標）T700G（東レ（株）製、引張弾性率：240GPa、引張強度：4.9GPa、フィラメント数：24000）を並べ、加熱、含浸させて得られた炭素繊維目付190g/cm²、樹脂含有率40重量%の一方向プリプレグを作製した。

[比較例4]

表1に示す所定の比率で混合した構成要素（A）であるカチオン重合性化合物を100℃の温度で加温した状態で良く攪拌した。次に、150℃の温度まで加温し、“ゴーセナール”（登録商標）NL05を加え、均一になるまで良く攪拌した。続いて、構成要素（C）である“ロードシル”2074を加え、80℃の温度で加温した状態で均一になるまで良く攪拌し繊維強化複合材料用カチオン重合性樹脂組成物を得た。しかし、カチオン重合性化合物に“ゴーセナール”（登録商標）NL05が可溶せず使用することが出来なかった。

40

【0069】

＜溶解性パラメーターの評価＞

Polym. Eng. Sci., Vol. 14 (2), P147～P154 (1974)に記載の、Fedorsの方法に従って、溶解性パラメーターSP値を求めた。

【0070】

＜ショートビーム強度（SBS）の測定＞

一方向プリプレグを12枚積層し、180℃で2時間、0.59MPaで成形し得られ

50

た一方向繊維強化複合材料から、ASTM D 2344 に従い幅 6.4 mm、長さ 14 mm の試験片を作製し、3 点曲げ試験を行い、ショートビーム強度を測定した。

【0071】

＜プリプレグの取扱性の評価方法＞

プリプレグにおいては、タック性（粘着性）がプリプレグの取扱性に大きく影響を与えることから主要な品質物性として挙げられる。タック性が小さすぎると、積層されたプリプレグが剥離し易くなり、積層の作業に支障をきたす。逆に、プリプレグのタック性が大き過ぎると、剥離させて修正することが困難であったり、プリプレグの積層作業が煩雑になる。プリプレグのタック評価方法は、触感で行い、適度であり非常に扱いやすいタックで有れば◎、タックがやや強め（べたつき気味）、あるいはやや弱め（ドライ気味）ではあるが取扱には支障のないタックであれば○、タックがきつすぎ、あるいは弱すぎて扱いづらいタックであれば×とした。

10

【0072】

表 1 に示すとおり、実施例 1～5 は、比較例 1～3 と比較していずれもショートビーム強度が高く、マトリックス樹脂と炭素繊維との接着性が強固なものであることがわかる。また、実施例 1～5 は比較例 1～3 と比較していずれもタックの評価が優れており、プリプレグの取扱性においても優れていることが分かる。特に、実施例 1 は、ショートビーム強度もプリプレグの取扱性も非常に優れていることが分かる。

【0073】

比較例 4 は、カチオン重合性化合物に熱可塑性樹脂が溶解せず、使用することが出来なかった。

20

【0074】

【表 1】

項目	単位	実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
カチオン重合性化合物 (構成要素A) “エポトート”YD128 “エビクロン”EXA-1514 NC-3000	(部)	50	50	50	50	50	100	50	50	100	100
	(部)	50	50	50	50	50		50	50		
	(部)										
熱可塑性樹脂 (構成要素B) “スミカエクセル”5003P “ウルテム”1010 “ビニレック”K “ゴーセノール”NL05	(部)	10.0	10.0	10.0	30.0	10.0	10.0				10.0
	(部)										
	(部)										
カチオン重合開始剤 (構成要素C) “ロードシル”2074	(部)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	(部)										
	(部)										
溶解性パラメーター	($\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$)	0.2	2.5	0.4	0.2	2.6	2.7	—	—	—	8.3
SBS	(MPa)	93	88	91	84	85	84	72	65	68	—
タック(触感)	(MPa)	◎	○	◎	○	○	○	×	×	×	—

【産業上の利用可能性】

【0075】

10

20

30

40

50

本発明に係る樹脂組成物および繊維強化複合材料中間体は、特に航空機部材、衛星、ロケット、宇宙往還機などの宇宙機部材および自動車部材などに好適に用いられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB10 AB22 AD08 AD26 AD27 AD28 AD32 AD43
AD44 AD45 AD46 AG06 AG17 AH04 AH52 AJ04 AK05 AL02
AL05
4J002 AA00W AA00X BE06X CD01W CD02W CD03W CD04W CD05W CD06W CD07W
CD08W CD11W CD19W CH01W CH03W CH04W CK02X CL00X CL06Y CM04X
CN03X DA016 DA026 DE146 DJ006 DK006 DL006 FA04Y FA046 FD01Y
FD016 GC00 GN00